

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750198

研究課題名(和文) 高分子材料の構造制御手法を用いた前駆体構造の最適化による炭化ホウ素粉末の低温合成

研究課題名(英文) Low-temperature synthesis of boron carbide powder by structural approaches based on morphological control of precursor structure

研究代表者

攪上 将規 (KAKIAGE, Masaki)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90567249

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ホウ酸と有機化合物(ポリオール)から調製された縮合物を大気中で熱分解することによって得られる炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)前駆体(酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)炭素構造体)の分散構造を微細化することができた。このB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>炭素構造体への構造的アプローチにより、残存フリーカーボンの少ないB<sub>4</sub>C粉末の低温合成(Arガス流通下、1200℃)に成功した。B<sub>4</sub>C粉末の工業的製法(熱炭素還元法)では2000℃以上の高温が必要であり、本研究の低温合成法は工業的に有用であるといえる。

研究成果の概要(英文)：The dispersion state of boron oxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and carbon components in a boron carbide (B<sub>4</sub>C) precursor prepared from a condensed boric acid-polyol product by the thermal decomposition in air was developed. Low-temperature synthesis of B<sub>4</sub>C powder with little residual carbon was achieved (1200 °C in an Ar flow) by a structural approach to the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon structure. Since the most common industrial manufacturing method for B<sub>4</sub>C powder (carbothermal reduction) is usually carried out at a high temperature of approximately 2000 °C, this low-temperature synthesis method is expected to have a major industrial impact.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：セラミックス 炭化ホウ素 前駆体構造 ポリオール 熱炭素還元 低温合成 粉末合成

1. 研究開始当初の背景

ホウ素の炭化物である炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) は優れた物性 (高融点、低密度、高硬度、耐摩耗性) および機能性 (中性子吸収能) を有する非酸化セラミックスである。 $B_4C$  は高硬度と低比重を兼ね備えていることから、主に研磨材や構造材料などに用いられている。また、高温条件下においても高い耐摩耗性を示すため、耐摩耗材料や切削工具などに利用されている。さらに、 $B_4C$  は高い中性子吸収能を示しかつ高い化学的安定性と熱的安定性をもつため、原子力工業の分野において中性子吸収材や遮蔽材として使用されている。

$B_4C$  の工業的製法として酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) の熱炭素還元法 ( $2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO$ ) が最も多く用いられるが、この方法は合成温度が約 2000 と高温である。また、粉末化には後粉砕および洗浄工程を必要とする。近年、ホウ酸と複数のヒドロキシ基をもつ有機化合物 (ポリオール) の縮合物を用いた低温合成法 (約 1500 ) が検討されている。この縮合物は熱処理によって  $B_2O_3$  と炭素の複合物となり、熱炭素還元反応に基づいて  $B_4C$  の生成が進行する。しかし、生成物中に有機化合物由来のフリーカーボンが残存するという問題があった。研究代表者は、このホウ酸 ポリオール縮合物に対して不活性雰囲気下での焼成前に大気中での熱分解操作を導入することで反応に余剰な炭素を除去し、1250 の低温で残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  粉末の合成に成功している (*Mater. Lett.*, 65, 1839 (2011); *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119, 422 (2011); *Powder Technol.*, 221, 257 (2012); *耐火物*, 63, 372-384 (2011). )

2. 研究の目的

ホウ酸 ポリオール縮合物を大気中で熱分解することで得られる  $B_2O_3$  炭素構造体は、原料ポリオールの種類によって異なる分散形態のナノ構造を形成する。この  $B_2O_3$  炭素構造体の分散性および均質性は、 $B_4C$  の生成開始温度および合成温度と関連していた。そこで研究代表者は、 $B_4C$  生成反応である熱炭素還元反応を直接的に支配するであろう、 $B_2O_3$  と炭素からなる「活性前駆体」( $B_2O_3$  炭素構造体) のナノ構造に初めて注目した。

本研究では、ホウ酸 ポリオール縮合物に対して高分子材料の構造制御手法を導入することで、前駆体の  $B_2O_3$  炭素分散構造を微細化する。さらに、この前駆体構造と  $B_4C$  生成挙動の相関を明らかにすることで、 $B_4C$  粉末の低温合成を実現する。

(1) 前駆体の  $B_2O_3$  炭素分散構造の微細化

ホウ酸とポリオールは脱水縮合によりホウ酸エステル (B-O-C) 結合を形成する。これにより前駆体中の  $B_2O_3$  と炭素の高分散を可能にしている。これまでの手法では、前駆体の  $B_2O_3$  と炭素の存在形態は原料ポリオールの種類だけで決定されていた。本研究では、共

連続構造を形成するホウ酸 グリセリン縮合物および海島構造を形成するホウ酸 ポリビニルアルコール (PVA) 縮合物について、化学的および物理的手法を新規に導入することで前駆体の  $B_2O_3$  炭素分散構造を微細化する。

(2) 反応温度・速度に対する構造因子の解明

異なるナノ構造を有する前駆体からの  $B_4C$  生成挙動を調査することで、 $B_4C$  生成反応の温度・速度を支配している構造因子を解明する。

(3)  $B_4C$  粉末の低温合成の実現

(1) および (2) の知見をもとに前駆体のナノ構造を  $B_4C$  生成反応に最適化することで、残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  粉末の低温合成 ( $\leq 1200$  ) を実現する。

3. 研究の方法

本研究の基本的な合成フローチャートを図1に示す。ホウ酸とポリオールから得られる縮合物に対して大気中での熱分解操作を導入することで、前駆体中の炭素量の制御を行っている。本研究では大気中熱分解により得られる前駆体の  $B_2O_3$  炭素分散構造を変化させるため、縮合物調製時に化学的手法として (1) 分子ブレンドおよび (2) 縮合モル比の変化、また物理的手法として (3) 縮合物への応力印加を導入し、その効果を検討した。

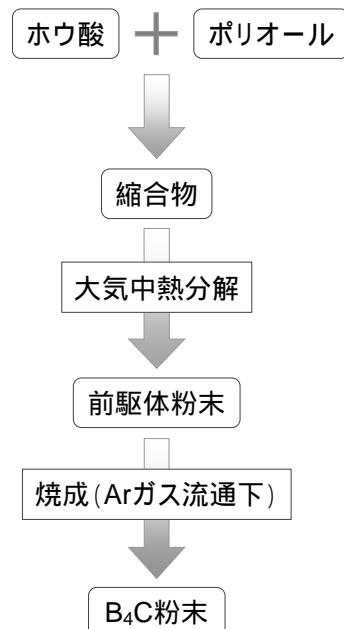


図1 基本的な合成フローチャート。

(1) 分子ブレンドによる前駆体分散構造の変化 (化学的手法・その1)

ポリオールとしてグリセリンを用いた。ブレンドする有機化合物として酒石酸を選択

した。ホウ酸 グリセリン縮合物の調製時に酒石酸を添加することでホウ酸 グリセリン 酒石酸縮合物を調製した。得られた多成分系縮合物に対して、 $B_4C$  生成反応である熱炭素還元反応の化学量論比 ( $C/B_2O_3 = 3.5$ ) となるように大気中で熱分解することで前駆体を調製した。得られた前駆体粉末をグラファイトポートに入れ、Ar ガス流通下で焼成を行った。

(2) 縮合モル比の変化による前駆体分散構造の変化 (化学的手法・その2)

ポリオールとして PVA を用い、縮合モル比の異なるホウ酸 PVA 縮合物を調製した。これを大気中で熱分解することで前駆体を調製した。得られた前駆体粉末をグラファイトポートに入れ、Ar ガス流通下で焼成を行った。

(3) 縮合物への応力印加による前駆体分散構造の変化 (物理的手法)

新規に設計、製作した押出紡糸装置にホウ酸 PVA 縮合物を投入し、紡糸することで縮合物を繊維化した。これを大気中で熱分解することで前駆体を調製した。

4. 研究成果

(1) 分子ブレンドによる前駆体分散構造の変化

出発原料に対して反応性を有する有機化合物の添加が前駆体の分散構造に与える効果を検討した。本研究では、ホウ酸 グリセリン縮合物に対して酒石酸を添加した。ホウ酸とグリセリンは B-O-C 結合によって架橋高分子構造を形成し、その大気中熱分解によって得られる  $B_2O_3$  炭素構造体の形態は共連続構造 (図 2) であることがわかっている。ヒドロキシ酸である酒石酸は複数のヒドロキシ基とカルボキシ基を有する有機化合物であり、ホウ酸およびグリセリンの両方との反応が期待できる。

調製された多成分系縮合物を大気中で熱分解することで前駆体を調製した。得られた前駆体における  $B_2O_3$  と炭素の分散形態は酒石酸添加量の増加とともに細かくなっていた。このことから、ヒドロキシ基とカルボキシ基を有する酒石酸はホウ素源と炭素源両方の分散の促進に効果的であるといえる。酒石酸添加量がグリセリンに対して 25mol% のときに  $B_2O_3$  と炭素が最も微細化した共連続構造を有する前駆体を得ることができた (図 2(b))。この前駆体を用いることで、焼成温度 1250 においてより短時間での  $B_4C$  合成が可能となった (図 3)。このことから、前駆体構造の微細化による反応表面積の増大が合成時間の短時間化に寄与すると考えられる。得られた  $B_4C$  粉末は均一な微粒子でそのメジアン径 ( $D_{50}$ ) は  $0.9\mu m$  と小さく、後粉碎工程なしでサブミクロンサイズの粒子を得ることができた。

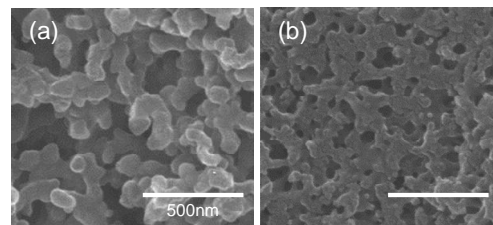


図 2 ホウ酸 グリセリン縮合物 (モル比 1:1) への酒石酸の添加による前駆体分散構造の変化。 $B_2O_3$  は温水洗浄によって除去することができ、温水洗浄後の炭素の形態を SEM 観察したものである。(a) 酒石酸添加なし、(b) 25mol% 添加。

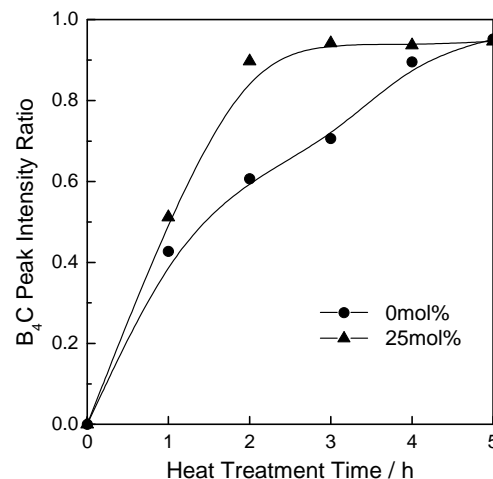


図 3 焼成温度 1250 における焼成保持時間と  $B_4C$  ピーク強度比 (XRD パターンより算出) の関係。

(2) 縮合モル比の変化による前駆体分散構造の変化

縮合におけるホウ酸とポリオールのモル比の変化が前駆体の分散構造に与える効果を検討した。ホウ酸 PVA 縮合物を大気中で熱分解することで得られる前駆体は炭素をマトリックスとして球状の  $B_2O_3$  が分散した海島構造 (図 4) を形成する。そこで、炭素マトリックスとなる高分子成分 (PVA) の体積分率の増加およびヒドロキシ基の増加によるホウ酸の分散性の向上を期待して、ホウ酸に対する PVA の縮合モル比を増加させた縮合物を調製した。

調製された縮合物を大気中で熱分解することで得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を図 4 に示す。いずれのモル比においても前駆体は海島構造を形成していた。PVA 割合の増加とともに分散  $B_2O_3$  粒子のサイズは小さく、その分布は狭くなっていった。このように、ホウ酸 PVA 縮合物において PVA モル比を増加することで分散  $B_2O_3$  粒子が微細化した海島構造を有する前駆体を得ることができた。この前駆体を用いることでより低温 (1100 ) での焼成において  $B_4C$  の生成が開始しており、1200 5 時間の条件で残存フ

リーカーボンの少ない  $B_4C$  粉末を合成することに成功した(図5)

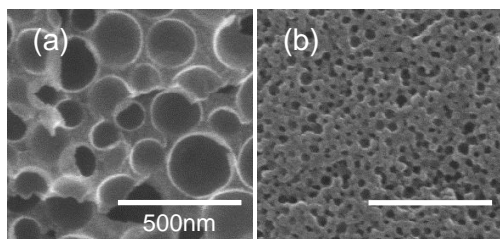


図4 異なる縮合モル比で調製されたホウ酸 PVA 縮合物を大気中で熱分解することで得られた前駆体の SEM 写真(温水洗浄後)。 (a) ホウ酸:PVA (モル比) =1:3、(b) 1:6。

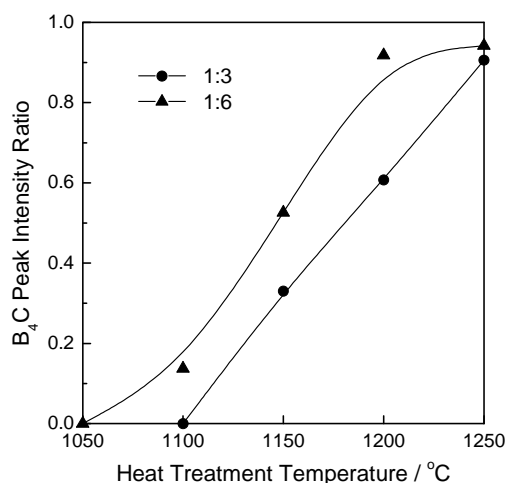


図5 焼成温度と  $B_4C$  ピーク強度比の関係(焼成保持時間:5時間)

### (3) 縮合物への応力印加による前駆体分散構造の変化

高分子に対して応力印加による配向処理を施すと、分子鎖の配向に伴うミクロ構造変化が起こる。そこで本研究では、高分子ポリオールである PVA を用いた縮合物の紡糸による前駆体の  $B_2O_3$  炭素分散構造の変化を検討した。

押出紡糸装置にホウ酸 PVA 縮合物を投入し、紡糸することで縮合物を繊維化した。これを大気中で熱分解することで繊維状の前駆体(直径 50~100 $\mu$ m)を調製することができた。得られた繊維状前駆体を温水洗浄して SEM 観察を行ったところ、通常の手法で調製されたホウ酸 PVA 縮合物から得られた前駆体と同様に海島構造が観察された。しかし、その分散  $B_2O_3$  粒子のサイズは紡糸過程を経由せず調製された前駆体と比べて微細化していた。このことから、縮合物への紡糸による応力印加は前駆体分散構造の微細化に効果があるといえる。この手法を用いて前駆体を調製することで、より短時間での  $B_4C$  粉末の合成が期待される。

### (4) まとめ

本研究により、ホウ酸 ポリオール縮合物の特性を生かした化学的および物理的手法を用いてより微細な分散構造を有する  $B_2O_3$  炭素前駆体を調製することが可能となり、その構造形成因子を理解することができた。さらに、異なる分散構造を有する前駆体からの  $B_4C$  生成挙動を調査することで、 $B_4C$  生成反応を支配している前駆体の構造因子を明らかにした。得られた知見を生かし前駆体構造を最適化することで、Ar ガス流通下、1200 °Cでの焼成において残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  粉末を合成することができた。

$B_4C$  の工業的製法である熱炭素還元法は約 2000 °C の高温を必要とする。さらに、粉末化には後工程を必要とする。本研究の手法は熱炭素還元法の発展的手法であり、前駆体( $B_2O_3$  炭素構造体)への構造的アプローチを導入することで安価で有害性の低い水溶性出発原料(ホウ酸とポリオール)から有機溶媒を使用せずに  $B_4C$  粉末の低温合成(1200 °C)を実現している。このことから、本研究の成果は工業的に有用であるといえる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計3件)

Naoki Tahara, Masaki Kakiage, Ikuo Yanase, Hidehiko Kobayashi, "Effect of addition of tartaric acid on synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid-glycerin product", *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有, Vol.573, 2013, pp.58-64

Masaki Kakiage, Naoki Tahara, Rie Watanabe, Ikuo Yanase, Hidehiko Kobayashi, "Microstructure in precursor formed by controlling composition of condensed boric acid-poly(vinyl alcohol) product for low-temperature synthesis of boron carbide powder", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 査読有, Vol.121, No.1, 2013, pp.40-44

Masaki Kakiage, Naoki Tahara, Yusuke Tominaga, Satomi Yanagidani, Ikuo Yanase, Hidehiko Kobayashi, "Effect of Molecular Structure of Polyols with Different Molecular Characteristics on Synthesis of Boron Carbide Powder", *Key Engineering Materials*, 査読有, Vol.534, 2013, pp.61-65

#### [学会発表](計4件)

攪上将規、柳瀬郁夫、小林秀彦、「ネットワーク炭素構造を利用した非酸化物セラミックス粉末の合成」、第3回日本

セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会、2013年10月19日、(東京理科大学葛飾キャンパス)

中口歩香、攪上将規、柳瀬郁夫、小林秀彦、「炭化ホウ素生成における前駆体炭素マトリックスの形態効果」、第29回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、2013年9月11日、(埼玉大学)

攪上将規、柳瀬郁夫、小林秀彦、「有機化合物から得られる前駆体の構造制御による炭化ホウ素粉末の低温合成」、第2回日本セラミックス協会関東支部若手研究発表交流会、2012年10月13日(早稲田大学西早稲田キャンパス)

攪上将規、田原直樹、渡辺理恵、柳瀬郁夫、小林秀彦、「ポリオール分子特性を利用した前駆体構造制御による炭化ホウ素粉末の低温合成」、日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム、2012年9月19日(名古屋大学東山キャンパス)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

攪上 将規 (KAKIAGE, Masaki)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：90567249