

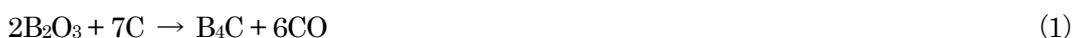
プロジェクト名：

有機化合物を用いた前駆体の構造形態制御による炭化ホウ素微粉末の低温合成
プロジェクト代表者：

撻上 将規 (理工学研究科・助教)

1 研究の背景と目的

ホウ素の炭化物である炭化ホウ素 (B_4C) は黒色を呈する半導性の物質であり、優れた物性 (低密度、高融点、高硬度、耐摩耗性) および機能性 (中性子吸収能) を兼ね備えた非酸化セラミックスである。 B_4C 粉末の工業的製法として、低コストで粗粉末から微粉末までの製造が可能な「無水ホウ酸の熱炭素還元法」が最も広く用いられている。この製法では、出発原料のホウ素源 (ホウ酸 (H_3BO_3) や酸化ホウ素 (B_2O_3)) と炭素源 (活性炭や石油コークスなど) を直接混合し、高温加熱して得られたインゴットを粉砕、精製、整粒することで B_4C 粉末を得ている。この際の熱炭素還元反応は式 (1) で表される。



この反応は吸熱反応であり、通常は $2000^\circ C$ 以上の高温で行われる。

近年、 B_4C 粉末の低温合成法の一つとして、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熱炭素還元法における前駆体とする方法が提案されている。この合成法の最大の欠点は、有機化合物由来の炭素が生成物中にフリーカーボンとして残存することである。申請者は、調製した縮合物に対して、 Ar ガス流通下での焼成前に大気中での熱処理操作を導入することで、フリーカーボンを含まない B_4C 粉末の低温合成を検討している。本研究では、縮合物を大気中で熱分解させて得られる前駆体 (B_2O_3 - 炭素構造体) の微細構造制御による B_4C 粉末の低温合成を実現するため、前駆体の構造形態 (分散性や均質性) と B_4C 生成反応の相関関係に着目した。

2 実験結果と考察

申請者は、ホウ酸とグリセリン、マンニトール、ポリビニルアルコール (PVA) の縮合物に対して、大気中での熱処理操作を導入することで、 Ar ガス流通下、 $1100\sim 1150^\circ C$ の焼成で B_4C の生成が開始し、 $1250^\circ C$ - 5 時間の焼成で残存フリーカーボンをほとんど含まない B_4C 粉末の低温合成に成功した (図 1)。ここで注目すべきは、これまでに報告されているポリオールを用いた縮合物からの B_4C 合成ではその合成温度が $1500\sim 1600^\circ C$ であったのに対して、 $1250^\circ C$ の低温合成を実現している点である。さらに、大気中での熱処理操作によって前駆体の C/B_2O_3 比を熱炭素還元反応の化学量論比に調整することで、残存フリーカーボンをほとんど含まない B_4C 粉末の合成に成功している。これらのことから、申請者の大気中での熱処理操作を導入した手法は、縮合物を用いた B_4C 粉末の合成における本来の特長である「低温合成」を活かし、欠点であるフリーカーボンの残存を抑制することができるといえる。

この大気中での熱処理操作は、前駆体 (B_2O_3 - 炭素構造体) の構造形成にも大きく寄与している。図 2 に (a) ホウ酸 - グリセリン縮合物および (b) ホウ酸 - PVA 縮

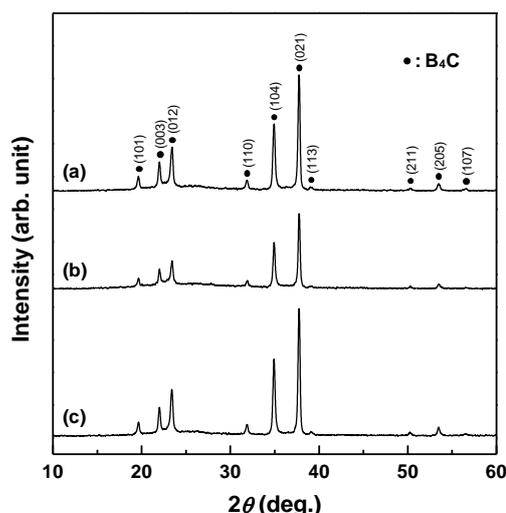


Fig. 1 XRD patterns of products obtained by heat treatment of thermally decomposed products obtained using (a) glycerin, (b) mannitol, and (c) PVA at $1250^\circ C$ for 5 h in an Ar flow.

化合物を大気中で多段階熱処理して得られた前駆体粉末の温水洗浄後の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。温水洗浄によって前駆体中の B_2O_3 が除去されることから、炭素の形態を観察したものである。ホウ酸 - グリセリン縮合物の大気中での熱処理条件は $250^\circ C - 2$ 時間、 $350^\circ C - 2$ 時間、 $550^\circ C - 2$ 時間、ホウ酸 - PVA 縮合物は $250^\circ C - 2$ 時間、 $600^\circ C - 2$ 時間である。ホウ酸 - グリセリン縮合物から得られた前駆体は共連続構造 (図 2(a)) を、ホウ酸 - PVA 縮合物から得られた前駆体は球状構造 (図 2(b)) を形成しており、両者とも B_2O_3 と炭素がナノオーダーで均質に分散していることがわかる。このマイクロレベルの均質分散によって B_2O_3 と炭素の反応表面が拡大し、低温での B_4C 生成反応が促進されたと考えられる。

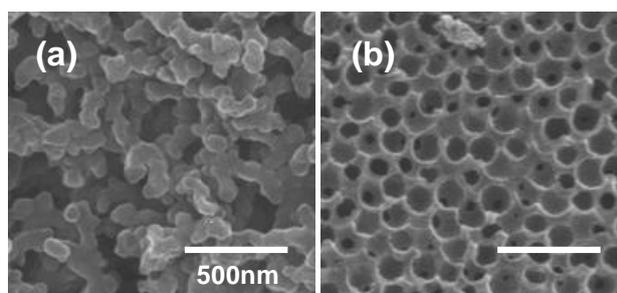


Fig. 2 SEM images of precursors (thermally decomposed products) obtained using (a) glycerin and (b) PVA.

3 まとめ

前駆体中の B_2O_3 と炭素の分散性を向上させることで B_4C の生成温度が低温化し、均質性を向上させることで反応性の均質化により短時間での合成が可能である。ホウ酸とポリオール脱水縮合による B-O-C 結合の形成を利用することで、ホウ素源と炭素源が分子レベルで分散する。この縮合物から得られた前駆体では B_2O_3 と炭素の反応表面積が増大し、一般的な熱炭素還元法 ($>2000^\circ C$) に比べて低温 ($1500 \sim 1600^\circ C$) で B_4C 粉末を合成することができる。さらに申請者は、大気中での熱処理操作を導入することで、ホウ素源と炭素源のナノオーダーでの均質分散と C/ B_2O_3 比の制御を両立させた。前駆体である B_2O_3 - 炭素構造体の均質化によりその反応表面が拡大し、フリーカーボンを含まない B_4C 粉末の低温合成 ($1250^\circ C$) に成功した。すなわち、 B_4C 粉末の合成温度の低温化には C/ B_2O_3 比の制御とともに、前駆体構造の分散性と均質性が要求されるといえる。

この知見は、この合成手法を単に熱炭素還元法の発展的応用として捉えるのではなく、新しい合成プロセスとして展開していく上でブレイクスルーとなり得ることを期待している。

4 研究成果の発表

1. M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi, *Powder Technol.*, 221, 257-263 (2012).
2. M. Kakiage, N. Tahara, Y. Tominaga, S. Yanagidani, I. Yanase, H. Kobayashi, *Key Eng. Mater.*, submitted.
3. 攪上、小林、*耐火物*, 63, 372-384 (2011).
4. 攪上、小林、*J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 19, 117-125 (2012).
5. M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi, 3rd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE 2011), P13 (December, 2011).
6. N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase, H. Kobayashi, 3rd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering (AMDE 2011), P14 (December, 2011).
7. 田原、攪上、柳瀬、小林、第 27 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、1B04、(平成 23 年 9 月)
8. 田原、渡辺、攪上、柳瀬、小林、セラミックス基礎科学討論会第 50 回記念大会、1H19、(平成 24 年 1 月)