

## 酸化ホウ素-炭素構造体が拓く低温熱炭素還元法

### Low-temperature carbothermal reduction induced by boron oxide-carbon microstructure

理工学研究科物質科学部門 攪上 将規, 小林 秀彦

Graduate School of Science and Engineering

Masaki Kakiage, Hidehiko Kobayashi

#### Abstract

The carbothermal reduction of boron oxide ( $B_2O_3$ ) is the most common industrial manufacturing method for boron carbide ( $B_4C$ ) powder. As a low-temperature synthesis method for  $B_4C$  powder, there is an approach using a condensed product prepared from boric acid ( $H_3BO_3$ ) and an organic compound with a number of hydroxyl (-OH) groups (a polyol) such as glycerin, mannitol, and poly(vinyl alcohol) (PVA). A borate ester (B-O-C) bond was formed by the dehydration condensation of  $H_3BO_3$  and a polyol, leading to the homogeneous dispersion of the boron and carbon sources at the molecular level. We performed the thermal decomposition of a condensed  $H_3BO_3$ -polyol product in air to control the amount of carbon to the stoichiometric C/ $B_2O_3$  ratio required for the carbothermal reduction. Within the thermal decomposed product consisting of  $B_2O_3$  and carbon components ( $B_4C$  precursor), the  $B_2O_3$ -carbon microstructure at the nanometer scale was formed. The improvement of the dispersibility and homogeneity of the  $B_2O_3$ -carbon microstructure was conducive to the acceleration of the  $B_4C$  formation at low temperature.

#### 1. はじめに

ホウ素系非酸化物セラミックス粉末の合成法として、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) の熱炭素還元法がある。例として、ホウ素の炭化物である炭化ホウ素 ( $B_4C$ )、窒化物である窒化ホウ素 (BN)、およびホウ化物である六ホウ化ランタン ( $LaB_6$ ) の熱炭素還元反応をそれぞれ式(1)～式(3)に示す。



これらの熱炭素還元法はホウ素系非酸化物セラミックス粉末の工業的製法として広く用いられている。これらの反応は固相反応であり、かつ吸熱反応であることから高温(2000℃程度)を必要とする。また、 $B_2O_3$  は蒸気圧が高く、高温でのホウ素成分の揮発損失が大きいことから、生成物中にフリーカーボンが残存する原因となる。さらに、生成物はインゴットで得られるため、特に高硬度の  $B_4C$  やホウ化物の微粉末化には大量のエネルギーを必要とするうえ、粉碎中に混入する不純物の除去、精製が必要となる。よって、熱炭素還元法を用いた粉末合成においては合成温度の低温化が要求されている。

熱炭素還元法における合成(反応)温度の低温化には、まず、固相のホウ素源と炭素源の接触、および物質移動が起こる接触界面の増大が必要となる。さらに、吸熱反応である熱炭素還元反応の進行には副生成物であるCOガスの系内からの除去が重要になる。熱炭素還元法において一般的に用いられる固

相原料粉末の粉碎・圧粉充填による焼成では、接触界面は増大する。しかし、圧粉試料からのCOガスの脱離は困難となるため、反応は進行しにくくなる。また、融点の低い(450℃)B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の関与する系では、焼成過程で熔融B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が圧粉試料中に拡がる。低温合成においては、この熔融B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がCOガスの放散を妨げることも問題となる。近年、B<sub>4</sub>C粉末の低温合成法として有機化合物を炭素源とする方法が提案されている。その多くはホウ素源と炭素源の物理的な分散性に注目したものであり、ある程度の低温合成(1500~1600℃)には成功している。しかし、より低温では有機化合物由来のフリーカーボンが残存し、B<sub>4</sub>C粉末の合成には成功していない。

本稿では、有機化合物を用いたB<sub>4</sub>C粉末の低温合成に分子的／構造的アプローチを取り入れた我々の研究成果<sup>1)9)</sup>を紹介する。

## 2. 分子的アプローチ:ホウ酸-ポリオール縮合物の形成と組成制御

我々は、炭素源として複数のヒドロキシル(-OH)基をもつ有機化合物であるポリオールに注目した。ポリオールはホウ酸(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)と容易に脱水縮合し、ホウ酸エステル(B-O-C)結合を形成する。図1にホウ酸とグリセリン、マンニトール、およびポリビニルアルコール(PVA)から得られる縮合物の分子構造を示す。この反応を利用して、ホウ素源と炭素源が分子レベルで分散した縮合物を調製できる。この縮合物を焼成することで、より低温からB<sub>4</sub>Cを生成させることができた。しかし、ホウ酸-ポリオール縮合物のC/B(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)比は熱炭素還元反応(式(1))の化学量論比(C/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.5)に対して炭素過剰であり、有機化合物由来のフリーカーボンが残存した。縮合反応に対して過剰量のホウ酸を添加することで残存フリーカーボンは減少するものの、B-O-C結合を形成しないホウ素成分が増加するため、縮合物調製のメリットである分散性の向上と矛盾してしまう。

この矛盾を解決するため、我々は縮合物に対して大気中、400~700℃での熱分解操作を導入した。これにより縮合物からその分散性を維持したまま過剰な炭素を除去し、熱分解条件(温度・時間)によってC/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を制御することが可能となる。また、得られた熱分解物はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と炭素からなるB<sub>4</sub>C

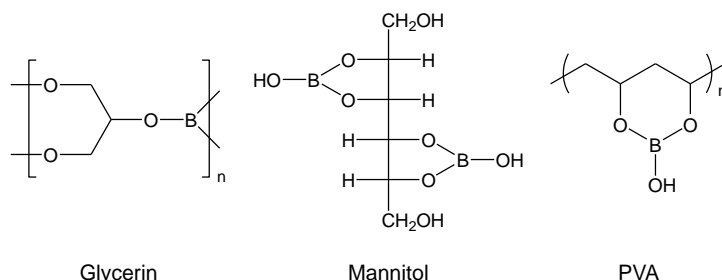


図1 ホウ酸-ポリオール縮合物の分子構造

前駆体(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体)となる。この前駆体を粉碎し粉末とすることで、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素接触界面を維持したままCOガスの拡散を容易にすることができる。

図2に、(a)ホウ酸-マンニトール縮合物に対して最適な大気中での熱分解操作を導入し得られた生成物および(b)同じ縮合物を直接焼成することで得られた生成物のXRDパターンを示す(焼成条件:Arガス流通下、1250℃・5時間)<sup>5)</sup>。大気中での熱分解操作によってC/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比を制御することで、1250℃の低温で残存フリーカーボンの少ないB<sub>4</sub>C粉末を合成できた。これにより、焼成過程でのホウ素成分の揮発損失も最小限に抑えられた。また、焼成過程での粒成長が抑制されるため、微粒子を得ることができる。図3にホウ酸-マンニトール縮合物を大気中で熱分解することで得られた前駆体を焼成して得られた生成物(図2(a))のSEM写真を示す。得られたB<sub>4</sub>C粉末は均一な微粒子でそのメジアン径(D<sub>50</sub>)は0.8μmと小さく、粉碎工程な

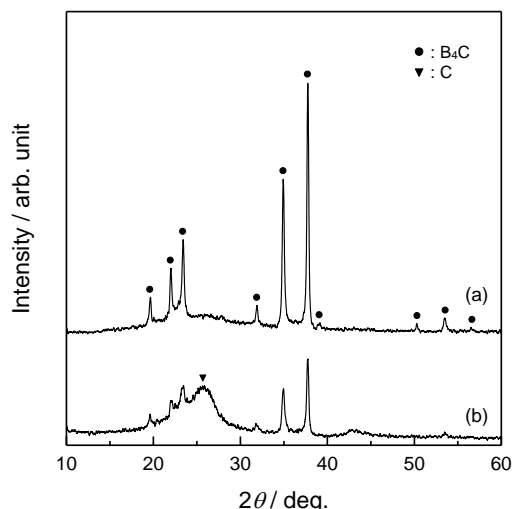


図2 ホウ酸-マンニトール縮合物から得られた生成物のXRDパターン。(a)大気中での熱分解操作あり、(b)なし。焼成条件:Arガス流通下、1250℃・5時間。

しでサブミクロンサイズの粒子が得られた。このように結合形成と組成制御を両立させることで、残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  微粒子の低温合成を実現している。

### 3. 構造的アプローチ： $B_2O_3$ -炭素構造体の形態制御

$B_2O_3$  と炭素の固相反応である熱炭素還元法において、反応性の向上には  $B_2O_3$  と炭素の接触界面の増大が不可欠である。さらに、低温合成においては反応種の拡散距離の短縮が求められる。そのためには、焼成過程において熔融  $B_2O_3$  の分散状態を維持し、かつ  $B_2O_3$  と炭素が微細分散している前駆体構造が必要となる。

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前

駆体 ( $B_2O_3$ -炭素構造体) は特徴的な  $B_2O_3$ -炭素分散形態をもつ。図 4(a,b) にホウ酸-グリセリン縮合物<sup>1)</sup> およびホウ酸-PVA 縮合物<sup>2)</sup> から得られた前駆体の SEM 写真を示す。 $B_2O_3$  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構造を観察したものを図 4(c,d) に示す。ホウ酸-グリセリン縮合物から得られた前駆体では  $B_2O_3$  と炭素の共連続構造(図 4(c))、ホウ酸-PVA 縮合物から得られた前駆体では  $B_2O_3$  粒子が炭素マトリックス中に分散した構造(図 4(d))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。また、分散形態の違いは、縮合物のホウ酸/ポリオール分率および炭素鎖の連続性によるものと考えられる。この  $B_2O_3$ -炭素構造体の形成により  $B_2O_3$  と炭素が効率よく接触し、さらに熔融  $B_2O_3$  の凝集が抑制される。ホウ酸とポリオールの縮合が不十分な場合はこの  $B_2O_3$ -炭素構造体の分散性および均質性が低下し、 $B_4C$  粉末の合成温度は高くなる<sup>2,5)</sup>。このことから、ホウ酸-ポリオール縮合物を用いた熱炭素還元法による  $B_4C$  粉末の低温合成の本質は、 $B_2O_3$ -炭素構造体の形態にある。そこで、 $B_4C$  粉末の合成温度の更なる低温化を目指して、 $B_2O_3$ -炭素構造体の分散微細化および均質化に取り組んだ。

低分子ポリオールであるグリセリンは有機溶媒としての性質をもつことから、分子ブレンドが比較的容易である。そこで、グリセリンおよびホウ酸と反応性を有する低分子有機化合物を添加することで、有機分子ネットワークの形成による前駆体構造の微細化を検討した<sup>8)</sup>。添加する低分子有機化合物として、ヒドロキシ基およびカルボキシ(-COOH)基を有する酒石酸を選択した。ホウ酸-グリセリン-酒石酸縮合物から得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を図 5 に示す。添加なし(図 4(c))と比較すると  $B_2O_3$  および炭素構造のサイズが小さくなり、均質化していることがわかる。SAXS パターンから見積もった長周期は 250nm から 100nm へと減少していた。この前駆体を用いることで、Ar ガス流通下、1250°Cでの焼成においてより短時間で  $B_4C$  粉末が合成できた。

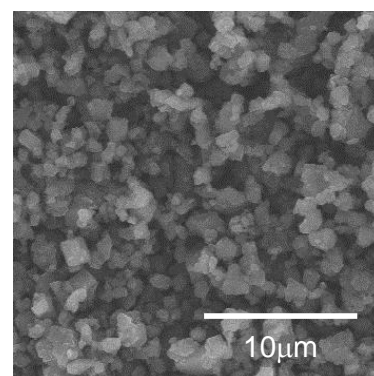


図 3 ホウ酸-マンニトール縮合物から得られた生成物(図 2(a))の SEM 写真

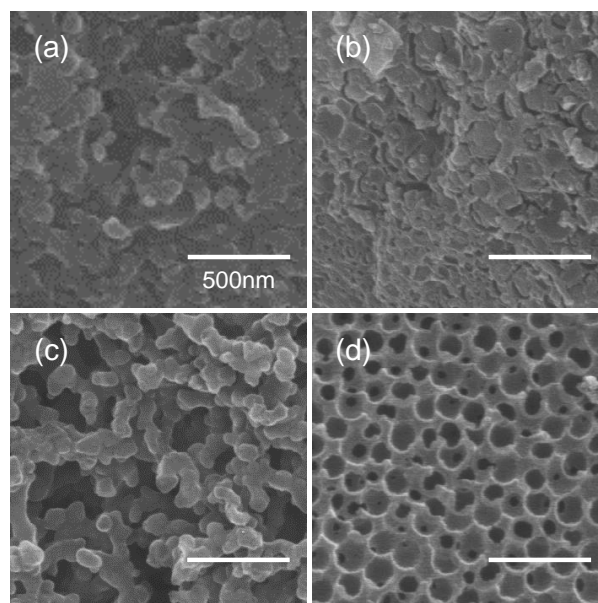


図 4 前駆体の SEM 写真。(a,c)ホウ酸-グリセリン縮合物、(b,d)ホウ酸-PVA 縮合物。(a,b)温水洗浄前、(c,d)温水洗浄後。

高分子ポリオールである PVA は本質的に分子鎖ネットワークをもつ。そこで、ホウ酸-PVA 縮合物における PVA モル比を増加させることで、縮合物中の PVA 分子鎖ネットワークの緻密化による前駆体構造の微細化を検討した<sup>7)</sup>。PVA モル比を図 4(d)の 1.5 倍として調製したホウ酸-PVA 縮合物から得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を図 6 に示す。PVA モル比を増加することで炭

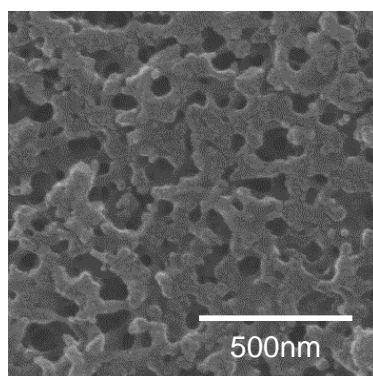


図 5 ホウ酸-グリセリン-酒石酸縮合物から得られた前駆体の SEM 写真

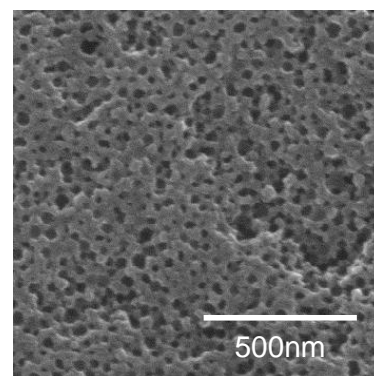


図 6 ホウ酸-PVA 縮合物(PVA モル比増加)から得られた前駆体の SEM 写真

素マトリックス中の  $B_2O_3$  粒子サイズが微小化していた。 $B_2O_3$  粒子サイズ(空孔サイズ)の分布は 20~170nm から 50nm 以下となり、その分布も狭くなっていた。この前駆体を用いることで、Ar ガス流通下、1200°Cでの焼成において  $B_4C$  粉末が合成できた。このことは、 $B_2O_3$ と炭素の分散微細化により反応表面積の増大と均質化により系全体の拡散距離を短縮することができれば、より低温・短時間での  $B_4C$  粉末の合成が実現できることを示している。

#### 4. まとめ

本稿では、有機化合物を利用した熱炭素還元法での  $B_4C$  粉末の低温合成において、ホウ酸-ポリオール縮合物を用いた  $B_2O_3$ -炭素構造体の形成とその形態制御を導入した我々の研究成果を紹介した。これまでのところ、Ar ガス流通下、1200°Cの低温で残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  微粉末の合成に成功している。さらに、この  $B_4C$  粉末の低温合成法を応用して、我々は熱炭素還元窒化法による BN 粉末の低温合成<sup>10)</sup>および  $B_4C$  生成を過渡的に経由する熱炭素還元法での六ホウ化カルシウム( $CaB_6$ )粉末の低温合成<sup>11)</sup>に成功している。このように、本手法はホウ素系非酸化物セラミックス粉末合成における低温熱炭素還元法として展開できると期待している。

#### 謝辞

本研究は、科学分析支援センターの多くの機器を利用して行われました。この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

1. M. Kakiage, et al., *Mater. Lett.*, **65**, 1839–1841 (2011).
2. M. Kakiage, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 422–425 (2011).
3. 攪上将規, 小林秀彦, *耐火物*, **63**, 372–384 (2011).
4. 攪上将規, 小林秀彦, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, **19**, 117–125 (2012).
5. M. Kakiage, et al., *Powder Technol.*, **221**, 257–263 (2012).
6. M. Kakiage, et al., *Key Eng. Mater.*, **534**, 61–65 (2013).
7. M. Kakiage, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**, 40–44 (2013).
8. N. Tahara, et al., *J. Alloy. Comp.*, **573**, 58–64 (2013).
9. M. Kakiage, H. Kobayashi, *J. Tech. Assoc. Refract. Jpn.*, **33**, 155–167 (2013).
10. M. Kakiage, et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, submitted.
11. M. Kakiage, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **98**, 2724–2727 (2015).