

## 有機化合物を用いた前駆体構造制御による ホウ化物粉末の低温合成

### Low-temperature synthesis of boride powders by controlling microstructure in precursor using organic compounds

理工学研究科物質科学部門 小林 秀彦

Graduate School of Science and Engineering

Hidehiko Kobayashi

信州大学先鋭領域融合研究群 国際ファイバー工学研究所 攪上 将規

Institute for Fiber Engineering, Shinshu University (IFES),

Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research (ICCER) Shinshu University

Masaki Kakiage

#### Abstract

As a low-temperature synthesis route for boron carbide ( $B_4C$ ) powder by carbothermal reduction of boron oxide ( $B_2O_3$ ), we focused on an approach using a condensed product prepared from boric acid ( $H_3BO_3$ ) and a polyol. The thermal decomposition of a condensed  $H_3BO_3$ -polyol product in air was performed to control the amount of carbon to the stoichiometric  $C/B_2O_3$  ratio required for carbothermal reduction. Within the thermally decomposed product consisting of  $B_2O_3$  and carbon components ( $B_4C$  precursor), a  $B_2O_3$ /carbon structure at the nanometer scale was formed. The improved dispersibility and homogeneity of the  $B_2O_3$ /carbon microstructure accelerated the  $B_4C$  formation at a lower temperature. Consequently, crystalline  $B_4C$  powder with little free carbon was synthesized by heat treatment at a low temperature of 1200 °C in an Ar flow. This low-temperature synthesis approach was applied to the low-temperature synthesis of other boride powders.

#### 1. はじめに

既存の無機材料はマイクロおよびマクロレベルでの構造・形態制御によって新規な特性が付与されることで新素材化できる。そこで、①無機材料のマイクロレベルでの構造・形態制御と、②無機材料のマクロレベルでの構造・形態制御の観点から研究を実施してきた。

①のマイクロレベルでの構造・形態制御では、結晶構造内のナノ空間を利用する方法と高分子化合物の形成するマトリックス空間を利用する方法を研究してきた。前者では、ゼオライト関連化合物の一つであるポルーサイト( $CsAlSi_2O_6$ )を、後者では高分散な金属ナノ粒子とそれらの複合化(合金化)を研究対象に選んだ。一方、②のマクロレベルでの構造・形態制御としては、有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成法と無機物質の分散・凝集を利用する塗布・熱分解による表面形態制御を研究してきた。前者では非酸化物セラミックスである炭化ホウ素( $B_4C$ )を、後者では工業電解用の金属(Pt)および金属酸化物( $IrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ )被覆電極を研究対

象とした。これらの研究成果については、既に本センター機関誌の CACS FORUM で紹介している<sup>1</sup>。なお、②の工業電解用の金属および金属酸化物被覆電極の研究では、2016 年度に電気化学会電解科学技術委員会から「工業電解業績賞」を受賞した。

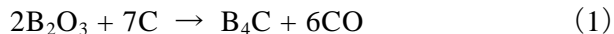
本稿は、共同研究者で現在、信州大学先鋭領域融合研究群国際ファイバー工学研究所・助教の攪上将規との研究成果である、②の有機化合物を利用する前駆体の形態制御によるセラミックス微粉末の低温合成法を中心に紹介する。攪上は本研究成果で 2017 年度日本セラミックス協会進歩賞を受賞している。

本研究のゴールは、高分子化学の合成と物性評価・解析手法を非酸化物セラミックスの合成に応用し、有機化合物をテンプレートに用いた前駆体の構造制御による熱炭素還元法でのホウ化物粉末の低温合成を試み、新規な合成法を提案することである。また、本研究手法の特色は、結合形成と相分離による構造形成を総合的に捉え、反応空間を設計・制御している点にある。

具体的な成果として、熱炭素還元法における炭素源にポリオールを用い、ホウ酸との縮合反応による結合形成とともに大気中での熱分解操作による構造形成を導入することによって、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) と炭素からなる制御された  $B_4C$  前駆体を形成させ、この前駆体構造が  $B_4C$  合成温度の低温化の支配因子であることを明らかにした。

## 2. 有機化合物を利用した熱炭素還元法での $B_4C$ 粉末の低温合成のアプローチ

炭化ホウ素 ( $B_4C$ ) は機械的、化学的、物理的、および電氣的に優れた非酸化物セラミックスで、切削工具、耐摩耗材料、中性子吸収材料などに用いられる非常に重要な工業用セラミックスである<sup>2</sup>。この  $B_4C$  粉末の一般的な製法としては、酸化ホウ素 ( $B_2O_3$ ) の熱炭素還元法 (式 (1)) が工業的に最も多く用いられている<sup>2,3</sup>。



用いる原料は安価かつ取り扱いやすい物質で、低コストである。その一方で、合成温度が約 2000°C と高温を必要とする問題がある。これを解決するために、近年、有機分子を前駆体として用いる手法が注目されてきている<sup>3-6</sup>。この前駆体法の特長は、分子レベルでの均一な分散が実現でき、さらに系内の拡散速度が向上することから従来の方法と比べて低温での合成が可能であるという点である。

$B_4C$  粉末の合成における有機前駆体法は主に以下の 2 つに大別される。

(1) ボラン系の有機分子を用いて B-C 結合を有する前駆体を調製する方法。

例えば、ポリビニルペンタボラン前駆体から 1000°C の低温で非晶質の  $B_4C$  粉末の合成に成功している。

(2) 複数のヒドロキシ基をもつ有機分子 (ポリオール) とホウ酸との脱水縮合によるホウ酸エステル結合 (B-O-C 結合) を利用する方法 (縮合物前駆体法)。

この方法は B-C 結合を有するボラン系前駆体とは異なり、有機分子を炭素源とした熱炭素還元法に位置づけできる。そのため、1500~1600°C とボラン系の前駆体の場合と比べて高い合成温度を必要とするものの、原料のホウ酸とポリオールは安価で安全な物質であるため、より工業的な大量合成に適した方法であると言える。これまで、ポリオールとしてクエン酸やグリセリン、ポリビニルアルコール (PVA) などが検討されてきたが、いずれの場合も残留フリーカーボンの除去が困難であり、1500°C 以下の低温では単一相の結晶性  $B_4C$  粉末の合成には成功していない。

我々は、ホウ酸とポリオールを用いた縮合物調製に加え、縮合物への大気中での熱処理操作の導入、およびその過程で形成される反応因子 ( $B_2O_3$  および炭素) からなる  $B_2O_3$ -炭素構造体 ( $B_4C$  前駆体) の分散形態を制御することで、ポリオールを用いた  $B_4C$  粉末の低温合成をさらに発展させることができると期待している。

このプロセスによる前駆体の形態制御の魅力としては、

- ① 大気中での熱処理による不要成分の除去、
- ② 炭素骨格の形成とナノオーダーでのホウ素成分と炭素成分の高分散化、
- ③ 前駆体構造の分散微細化による合成温度の低温化、

が挙げられる。

本稿では、ポリオールを用いた  $B_4C$  粉末の低温合成に上述した①～③の制御因子を取り入れた我々の研究成果<sup>4-14</sup>を紹介する。

### 3. 大気中での熱処理による不要成分の除去

ホウ酸-ポリオール縮合物の調製において、縮合反応の化学量論比で調製した縮合物は本質的に熱炭素還元反応(式(1))に必要な炭素量に対して過剰な炭素をもつ。したがって、必然的に生成物にはポリオール由来のフリーカーボンが残存することになる。そのため、これまでホウ酸を過剰に添加する手法が検討されてきたが、この手法ではB-O-C結合を形成しないホウ素成分が増えるためにホウ素源と炭素源の分散性が低下し、低温合成という観点からは矛盾を含んでいる。

そこで我々は、縮合反応の化学量論比で調製した縮合物に対してArガス流通下での焼成( $B_4C$ 生成反応)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。この熱処理操作の魅力は、縮合物を大気中で熱分解することでホウ素源と炭素源の高分散性を維持したまま過剰な炭素を効率よく除去し、縮合物の  $C/B_2O_3$  比に関係なく前駆体の  $C/B_2O_3$  比を制御することが可能となることである。

図1に、ホウ酸-グリセリン縮合物を大気中で熱分解することで得られた  $B_4C$  前駆体の  $C/B_2O_3$  比の変化を示す<sup>8)</sup>。熱分解温度の上昇とともに  $C/B_2O_3$  比が減少し、 $550^\circ C$ での熱分解で熱炭素還元反応(式(1))の化学量論比( $C/B_2O_3=3.5$ , 図1中の点線)に最も近い  $C/B_2O_3$  をもつ前駆体を得られた。このように、大気中での熱分解操作によって前駆体の  $C/B_2O_3$  比を制御することが可能となった。

図2に、ホウ酸-マンニトール縮合物に対して(a)最適な大気中での熱分解操作を導入して得られた生成粉末および(b)同じ縮合物を直接焼成して得られた生成粉末のXRDパターンをそれぞれ示す(焼成条件:Arガス流通下,  $1250^\circ C$ -5時間)<sup>10</sup>。大気中での熱分解操作によって  $C/B_2O_3$  比を制御することで、 $1250^\circ C$ の低温で残存フリーカーボンの少ない  $B_4C$  粉末を合成できた。

このように、縮合物への大気中での熱分解操作の導入により結合形成による高分散性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  $B_4C$  粉末の低温合成を実現している。

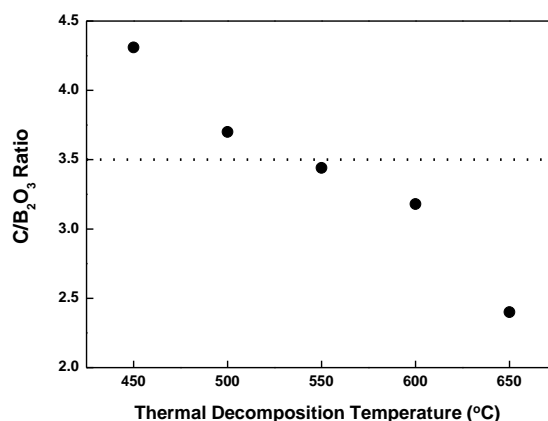


図1 ホウ酸-グリセリン縮合物を異なる温度にて大気中で熱分解することで得られた前駆体の  $C/B_2O_3$  比の変化<sup>8)</sup>。

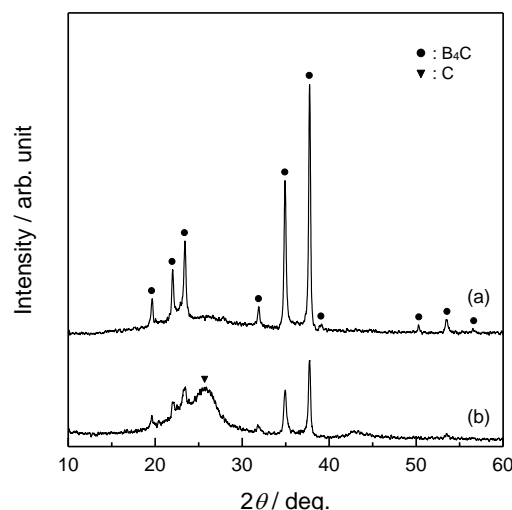


図2 ホウ酸-マンニトール縮合物から得られた生成粉末のXRDパターン。(a)大気中での熱分解あり、(b)なし。焼成条件:Arガス流通下,  $1250^\circ C$ -5時間<sup>10,14)</sup>。

この手法で得られる  $B_4C$  の特長として、粉末で得られることが挙げられる。これにより、インゴットで得られるこれまでの熱炭素還元法とは異なり、後粉砕工程を必要としない。 $B_4C$  は非常に高硬度であり、粉砕による微粉末化には大量のエネルギーを必要とし、さらにコンタミネーションの問題も考慮する必要がある。

図 3 に、ポリオールとしてグリセリン、マンニトール、および PVA を用いて合成した  $B_4C$  粉末の SEM 写真を示す(焼成条件: Ar ガス流通下,  $1250^{\circ}C$ -5 時間)<sup>11</sup>。いずれのポリオールを用いた場合でも粉砕工程なしで  $B_4C$  粉末が得られ、特にグリセリンやマンニトールではサブミクロンサイズの微粒子を得ることができた。

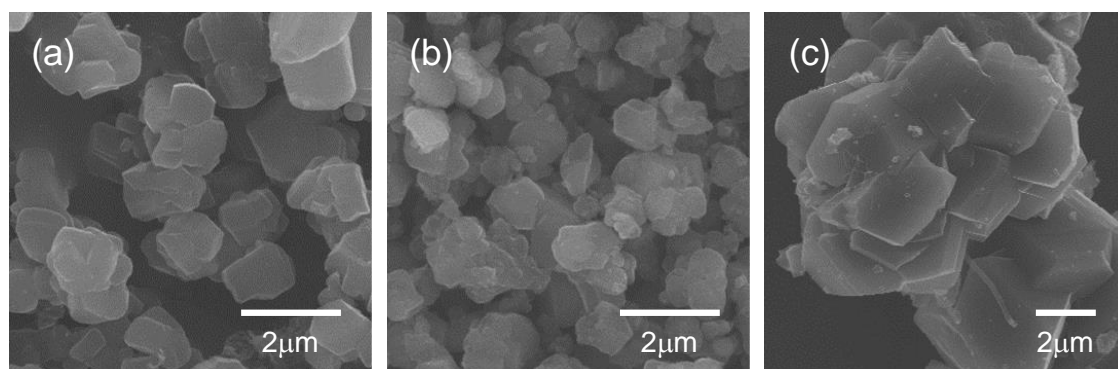


図3 ホウ酸-ポリオール縮合物から得られた  $B_4C$  粉末の SEM 写真. (a)グリセリン, (b)マンニトール, (c)PVA. 焼成条件: Ar ガス流通下,  $1250^{\circ}C$ -5 時間<sup>11</sup>.

#### 4. 炭素骨格の形成とナノオーダーでのホウ素成分と炭素成分の高分散化

縮合物前駆体法における  $B_4C$  生成反応は熱炭素還元反応(式(1))であり,  $B_2O_3$  と炭素の固相反応である。したがって, 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り, 前駆体中の  $B_2O_3$  と炭素の存在形態が合成温度に大きく寄与することになる。

図 4 に, ホウ酸-グリセリン縮合物<sup>8</sup> およびホウ酸-PVA 縮合物<sup>9</sup> を大気中で熱分解して得られた  $B_2O_3$  と炭素からなる  $B_4C$  前駆体 ( $B_2O_3$ -炭素構造体)の温水洗浄後の 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るので, この SEM 写真は炭素の構造を観察したものである。空孔部分が  $B_2O_3$  に対応する。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(a)), 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(b))を形成している。両者とも  $B_2O_3$  と炭素がナノオーダーで均質に高分散していることがわかる。このような  $B_2O_3$ -炭素構造体の形成は,  $B_2O_3$  と炭素を効率よく接触させて, 低温での  $B_4C$  生成反応を促進している。ホウ酸とポリオールの縮合状態が不十分な場合には, この  $B_2O_3$ -炭素構造体の分散性および均質性が低下するので,  $B_4C$  粉末の合成温度は高くなっていた<sup>9,10</sup>。

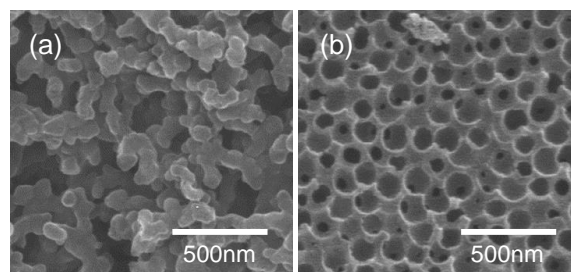


図4 前駆体 ( $B_2O_3$ -炭素構造体)の温水洗浄後の SEM 写真. (a)ホウ酸-グリセリン縮合物<sup>8</sup>, (b)ホウ酸-PVA 縮合物<sup>9</sup>.

以上のことから, 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, この  $B_2O_3$ -炭素構造体の分散形態にあると言える。すなわち,  $B_2O_3$  と炭素の高分散微細化により反応表面積が拡大し, 均質化により系全体の拡散距離が短縮することで, より低温・短時間での  $B_4C$  粉末の合成が実現できる。そこで,  $B_4C$  粉末の合成温度のさらなる低温化を目指して,  $B_2O_3$ -炭素構造体の高分散微細化に取り組んだ。

## 5. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素前駆体構造の高分散微細化による合成温度の低温化

特徴的な B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素分散形態をもつホウ酸-グリセリン縮合物およびホウ酸-PVA 縮合物を用いて、高分散微細化による B<sub>4</sub>C 合成温度の低温化を検討した。

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ヒドロキシ酸である酒石酸を添加することで、有機分子ネットワーク形成による前駆体構造の微細化を検討した<sup>13</sup>。

図 5 に、ホウ酸-グリセリン縮合物およびホウ酸-グリセリン-酒石酸縮合物を大気中で熱分解して得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を示す<sup>13</sup>。酒石酸を添加することで B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。これらの微細な分散形態をもつ前駆体を Ar ガス流通下、1250°C-3 時間の条件で焼成したところ、単一相の B<sub>4</sub>C 粉末を合成することができた(図 5, XRD パターン<sup>13</sup>)。

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とともに前駆体構造の微細化を検討した<sup>12</sup>。

図 6 に、PVA モル比を変化させて調製したホウ酸-PVA 縮合物を大気中で熱分解して得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真を示す<sup>12</sup>。PVA モル比を増加させることで炭素マトリックス中の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子サイズが微小化していた。これらの分散微細化した前駆体を Ar ガス流通下、1200°C-5 時間の条件で焼成したところ、1200°C の低温で残存フリーカーボンの少ない単一相の B<sub>4</sub>C 微粉末の合成に成功した(図 6, XRD パターン<sup>12</sup>)。この合成条件は、報告されている熱炭素還元法による B<sub>4</sub>C 粉末合成の中で最も低温である。

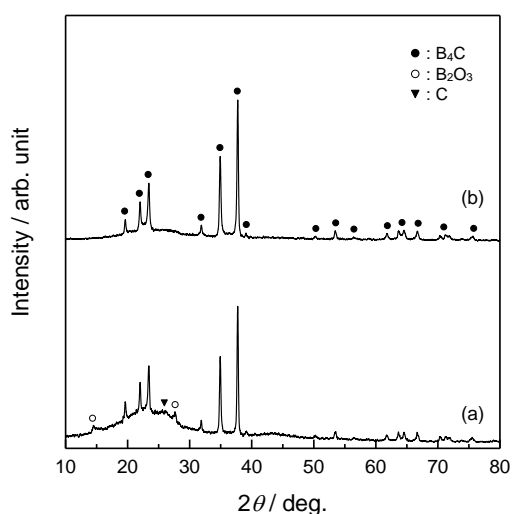
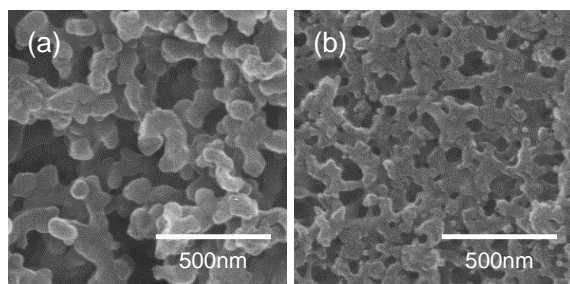


図5 (a)ホウ酸-グリセリン縮合物および(b)ホウ酸-グリセリン-酒石酸縮合物から得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真, およびそれぞれの前駆体から得られた生成粉末の XRD パターン. 焼成条件: Ar ガス流通下, 1250°C-3 時間<sup>13,19</sup>.

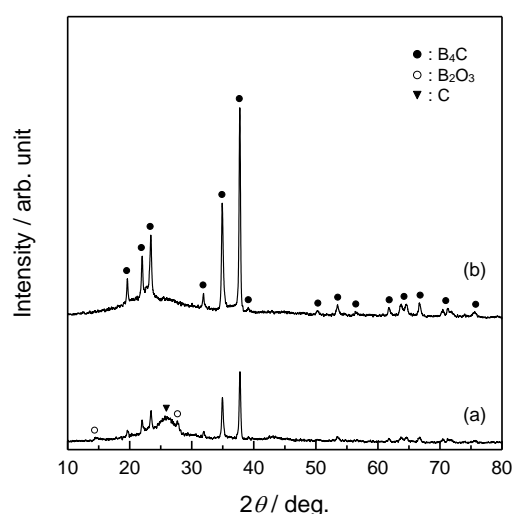
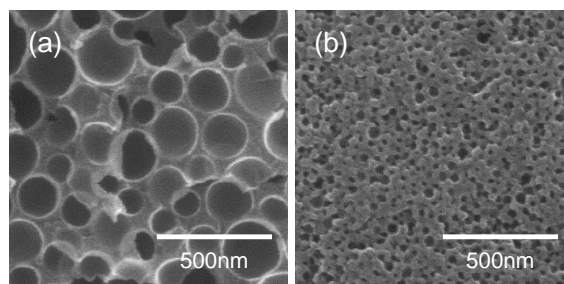


図6 PVA モル比が(a)低いおよび(b)高いホウ酸-PVA 縮合物から得られた前駆体の温水洗浄後の SEM 写真, およびそれぞれの前駆体から得られた生成粉末の XRD パターン. 焼成条件: Ar ガス流通下, 1200°C-5 時間<sup>12,19</sup>.

## 6. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素前駆体構造を用いたホウ化物粉末の低温合成の展開

ホウ酸-ポリオール縮合物を用いた B<sub>4</sub>C 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窒化ホウ素 (BN) 粉末の低温合成<sup>15</sup> および B<sub>4</sub>C 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<sub>6</sub>) 粉末の低温合成<sup>16-18</sup> を検討している。

BN 粉末の合成法として N<sub>2</sub> ガスを窒素源とした熱炭素還元窒化法がある。我々は B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素前駆体構造 (以下、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体とする) を用いた熱炭素還元窒化法により、BN 粉末の合成温度の低温化を検討した<sup>15</sup>。

図 7 に、ホウ酸-PVA 縮合物から得られた B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を N<sub>2</sub> ガス流通下で焼成して得られた生成粉末の XRD パターンを示す (焼成条件: 1200°C-10 時間)<sup>15</sup>。比較として、原料粉末 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および活性炭) を直接混合した粉末を焼成して得られた生成粉末の XRD パターンも併せて示す。熱炭素還元窒化法において B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を用いることで、低温での BN 生成が促進されていることがわかった。

CaB<sub>6</sub> 粉末の合成法として B<sub>4</sub>C を原料に用いる B<sub>4</sub>C 法がある。これに対して、B<sub>4</sub>C を原料に用いない熱炭素還元法ではより高温 (1700°C 以上) の合成温度を必要とする。そこで我々は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を用いた熱炭素還元法による CaB<sub>6</sub> 粉末の低温合成を検討している<sup>16-18</sup>。

図 8 に、ホウ酸-PVA 縮合物から得られた B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体にカルシウム源として炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) 粉末を加えた前駆体粉末を焼成することで得られた生成粉末の XRD パターンを示す (焼成条件: Ar ガス流通下, 1400°C-5 時間)<sup>16</sup>。比較として、原料粉末 (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 活性炭, および CaCO<sub>3</sub> 粉末) を直接混合した粉末を焼成して得られた生成粉末の XRD パターンも併せて示す。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を用いて CaB<sub>6</sub> の反応過程に B<sub>4</sub>C の過渡的な生成を経由させることで、これまでより低温の 1400°C の焼成で CaB<sub>6</sub> の生成が確認された。なお B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を用いると、過渡的な B<sub>4</sub>C の生成温度は 1200°C に低温化 (これまでの熱炭素還元法では 1500°C) していた。

これまでに、ポリオールとしてグリセリン、マンニトール、および PVA を用いて 1400°C の焼成で CaB<sub>6</sub> 粉末の低温合成に成功している<sup>16-18</sup>。また、得られる CaB<sub>6</sub> の粒子形態・サイズは原料 CaCO<sub>3</sub> 粉末の粒子サイズ<sup>17</sup> やポリオールの種類<sup>18</sup> によって異なることも明らかにしている。

以上のように、ホウ酸-ポリオール縮合物を大気中で熱分解して得られる B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体を用いることで、熱炭素還元法によるホウ化物粉末の低温合成に成功した。

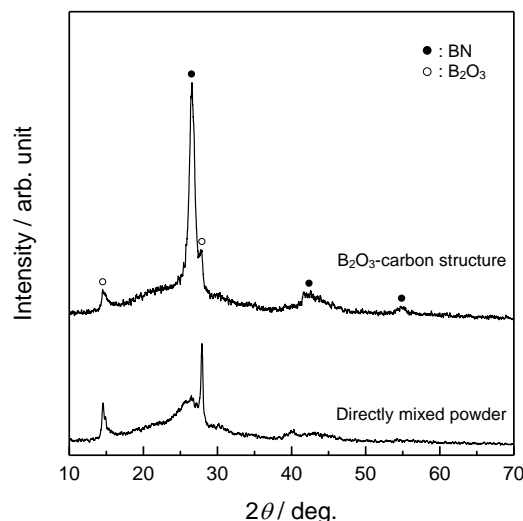


図7 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体および原料直接混合粉末を用いた BN 合成により得られた生成粉末の XRD パターン. 焼成条件: N<sub>2</sub> ガス流通下, 1200°C-10 時間<sup>15,19</sup>.

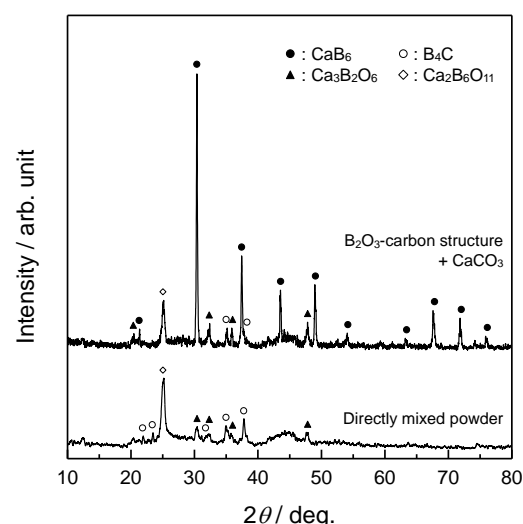


図8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-炭素構造体および原料直接混合粉末を用いた CaB<sub>6</sub> 合成により得られた生成粉末の XRD パターン. 焼成条件: Ar ガス流通下, 1400°C-5 時間<sup>16</sup>.

## 7. まとめ

本稿では、有機化合物を利用した熱炭素還元法による  $B_4C$  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。

熱炭素還元法において炭素源にポリオールを用い、ホウ酸との縮合反応による結合形成とともに大気中での熱分解操作を導入することで組成制御された前駆体を調製することができた。さらに、 $B_2O_3$  と炭素からなる形態制御された前駆体 ( $B_2O_3$ -炭素構造体) の形成に成功し、この構造が  $B_4C$  合成温度の低温化の支配因子であることを明らかにした。これにより、熱炭素還元法による  $B_4C$  粉末合成の中で最も低温 ( $1200^\circ\text{C}$ ) での微粒子合成に成功した。さらに、本手法を応用して  $BN$  粉末および  $CaB_6$  粉末の低温合成を実証した。我々のアプローチが熱炭素還元法によるホウ素系非酸化物セラミックス粉末の低温合成においてブレイクスルーとなり得ることを期待している<sup>19</sup>。

## 8. 謝辞

本研究は、科学分析支援センター内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。

## 9. 参考文献

1. 小林秀彦, *CACS FORUM*, 1, 10-18 (2010).
2. F. Thevenot, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 6, 205-225 (1990).
3. A. K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, *Int. Mater. Rev.*, 55, 4-40 (2010).
4. 攪上将規, 小林秀彦, *耐火物*, 63, 372-384 (2011).
5. 攪上将規, 小林秀彦, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 19, 117-125 (2012).
6. M. Kakiage, H. Kobayashi, *J. Tech. Assoc. Refract. Jpn.*, 33, 155-167 (2013).
7. I. Yanase, R. Ogawara, H. Kobayashi, *Mater. Lett.*, 63, 91-93 (2009).
8. M. Kakiage, N. Tahara, I. Yanase, H. Kobayashi, *Mater. Lett.*, 65, 1839-1841 (2011).
9. M. Kakiage, N. Tahara, S. Yanagidani, I. Yanase, H. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119, 422-425 (2011).
10. M. Kakiage, Y. Tominaga, I. Yanase, H. Kobayashi, *Powder Technol.*, 221, 257-263 (2012).
11. M. Kakiage, N. Tahara, Y. Tominaga, S. Yanagidani, I. Yanase, H. Kobayashi, *Key Eng. Mat.*, 534, 61-65 (2013).
12. M. Kakiage, N. Tahara, R. Watanabe, I. Yanase, H. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 40-44 (2013).
13. N. Tahara, M. Kakiage, I. Yanase, H. Kobayashi, *J. Alloy. Compd.*, 573, 58-64 (2013).
14. 攪上将規, 小林秀彦, *CACS FORUM*, 6, 22-25 (2015).
15. M. Kakiage, T. Shoji, H. Kobayashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 124, 13-17 (2016).
16. M. Kakiage, S. Shiomi, I. Yanase, H. Kobayashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98, 2724-2727 (2015).
17. M. Kakiage, S. Shiomi, T. Ohashi, H. Kobayashi, *Adv. Powder Technol.*, 29, 36-42 (2018).
18. M. Kakiage, T. Ohashi, S. Shiomi, H. Kobayashi, submitted.
19. M. Kakiage, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 126, 602-608 (2018).