

解説

ホウ素の抽出およびホウ化物の合成 —ホウ化物合成面における溶融金属フラックス法の有用性—

穴戸統悦^{1,*}, 岡田 繁², 野村明子¹, 中嶋一雄¹

¹東北大学金属材料研究所, 980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

²国土館大学理工学部, 154-8515 世田谷区世田谷 4-28-1

Extraction of Boron and Synthesis of Borides — Usefulness of Molten Metal Flux Growth Method in Synthesis —

Toetsu SHISHIDO^{1,*}, Shigeru OKADA², Akiko NOMURA¹, Kazuo NAKAJIMA¹

¹Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira-cho, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

²Department of Civil Engineering, Faculty of Science and Engineering, Kokushikan University, 4-28-1 Setagaya, Setagaya-ku, Tokyo 154-8515

Received April 10, 2008; E-mail: shishido@imr.tohoku.ac.jp

Metal borides have excellent properties including high hardness, high melting points, relatively high electrical and thermal conductivities, and high chemical stability. So far, both fundamental research into borides and research into their applications have been conducted. However, as the strong covalency bond of borides indicates that synthesizing borides and obtaining single crystals of desired size is not always straightforward. In this paper, the properties, occurrence, and extraction methods of boron, which is a raw material for the synthesis of borides, are summarized. In addition, we have categorized the various boride synthesis methods that have been reported so far. The effectiveness of the molten metal flux growth method in the synthesis of borides is also mentioned.

Key Words: Boron, Boride, Chemical Synthesis, Single Crystal, Molten Metal Flux Growth Method

1. 緒言

金属ホウ化物は高硬度、高融点、比較的高い電気伝導性と熱伝導性、高い化学的安定性といった様々な優れた特性を有し、これまでに基礎と応用の両面から研究がなされてきた。しかし、共有結合性が強く自己焼結性が低いことから予測されるとおり、目的とするホウ化物の合成や、それらの一定サイズの単結晶を得ることは容易ではない。本解説では、まずホウ化物を合成する際の原料であるホウ素に注目し、その性質、産状、抽出方法をまとめた。次いで、これまでに報告されてきた各種のホウ化物合成法について分類、整理を試みた。また、ホウ化物を合成する際に、フラックス法が極めて有効であることにしても触れる。

2. ホウ素の抽出方法

2.1 ホウ素

ホウ素(B)の元素名の由来はアラビア語のホウ砂(buraq)とされる。ホウ素は周期表の2周期・13族に位置し、原子番号5、原子量10.811、陽子数5、電子配置が $[\text{He}]2s^22p^1$ で価電子数3、非金属元素で半導体である。また、磁化率が $-0.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 、モース硬さが9.3である。ホウ素の同素体の基本となる構造単位は B_{12} の正二十面体であり、 α -三方晶系ホウ素は構造の最も簡単なホウ素同素体として知られ、ほとんど完全な B_{12} の正二十面体がわずかに変形した構造である。熱力学的に最も安定なのは β -三方晶系で、単位胞に105個のホウ素原子を含む。 β -三方晶系の場合、密度は $2.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、融点が2365 Kである[1]。

ホウ素は天然には遊離して存在せず、ホウ砂、ホウ酸、ホウ酸塩の形で産出する。ホウ素を含む鉱物は200種類を超える。これらの鉱物から、「マグネシウム還元法」を始めとする多くの方法でホウ素が製造されている。ホウ素の同位体分離もまた重要な課題であり、「化学交換蒸留法」などによって分離が行われている[2]。

2.2 ホウ素鉱物

ホウ素の地殻における存在割合は10 ppm(= $\text{g} \cdot \text{ton}^{-1}$)である[3,4]。主なホウ素鉱物をTable 1に示す[5]。前述のようにホウ素を含む鉱物は200種類を超える。ホウ酸塩の場合、化合物を構成する錯陰イオンのグループは多様である。例えば、錯陰イオン $(\text{BO}_3)^{3-}$ の三角形と、 $(\text{BO}_4)^-$ の四面体を基本に考えると、 BO_3 同士、あるいは BO_3 と BO_4 が頂点共有することで、 B_2O_5 、 $\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6$ 、 $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4$ 、 $\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4$ といった様々な形の錯陰イオングループの形成が可能となる。ホウ酸塩の一例のコールマナイト(Colemanite)の結晶構造をFig.1に示す。この化合物に対する化学式は、示性式的な意味合いをもたせる工夫から、 $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}[\text{B}_3\text{O}_4(\text{OH})_3]\text{H}_2\text{O}$ などのように表現される。単斜晶系に属し、格子定数は $a = 0.874 \text{ nm}$ 、 $b = 1.126 \text{ nm}$ 、 $c = 0.610 \text{ nm}$ 、 $\beta = 110.11^\circ$ である。斜線の入った三角形(平面)は BO_3 、白抜き四面体(立体)は $\text{BO}_3(\text{OH})$ であり、これら二つの部分構造が頂点共有することによって、この化合物の基本構造が形成される。多々あるホウ素鉱物のうち稼行品位の点で注目されるのは湖成堆積鉱床である。ホウ素が濃集して大規模な湖成堆積鉱床を形成している地域は、米国カリフォルニア州、南米

Table 1 Representative boron ores.

Name of mineral		Chemical formula	B ₂ O ₃ %
Borate	Kernite	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·4H ₂ O	51.0
	Borax	Na ₂ O·2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O	36.6
	Ulexite	Na ₂ O·2CaO·5B ₂ O ₃ ·16H ₂ O	43.8
	Colemanite	2CaO·3B ₂ O ₃ ·5H ₂ O	50.9
	Sassolite	B ₂ O ₃ ·3H ₂ O	56.4
	Boracite	5MgO·MgCl ₂ ·7B ₂ O ₃	62.4
	Pandermite	5CaO·6B ₂ O ₃ ·9H ₂ O	49.0
	Hydroboracite	CaO·MgO·3B ₂ O ₃ ·6H ₂ O	49 ~ 50
	Kotoite	3MgO·B ₂ O ₃	36.5
	Danburite	CaO·B ₂ O ₃	28.4
Borosilicate	Szaibelyte	5MgO·B ₂ O ₃ ·1.5H ₂ O	38.1
	Ludwigite	3MgO·B ₂ O ₃ ·FeO·Fe ₂ O ₃	16.6
	Tourmaline	XY ₃ B ₃ Si ₆ O ₂₇	8 ~ 13
		(X=Ca,Na,K,Mn, Y=Mg,Fe,Al,Cr,Mn,Ti,Li.	
	Axinite	Al ₂ BSi ₄ O ₁₆	5

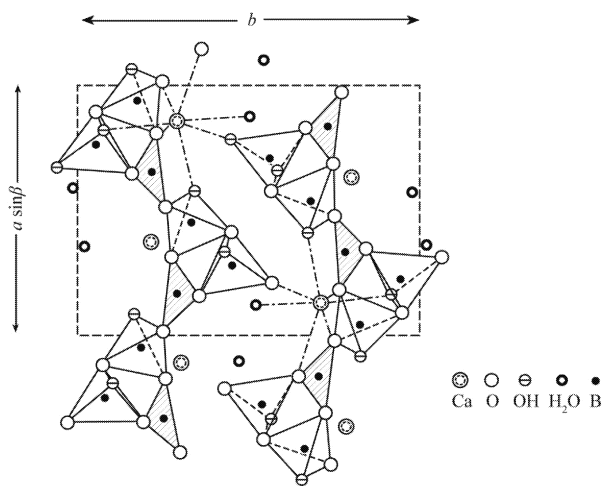


Fig.1 Schematic structural diagram of the Colemanite.

のアンデス山脈、中国のチベットである。他に、トルコや旧ソ連にも資源が埋蔵されている。世界最大の鉱床は米国カリフォルニア州 Boron 地方にあり、幅が 1.5 km、厚さ 20~50 m、総延長 6 km 余、ホウ砂とカーナイト(Kernite)で出来上がっている。このような鉱床が形成される条件としては、火山活動によるホウ素の供給、乾燥気候に基づく濃縮、保存の三つの要素が必要とされる。カーナイト、Na₂O·2B₂O₃·4H₂O(= Na₂[B₄O₆(OH)₂]·3H₂O)の鉱床は、ホウ砂の湖底堆積物が粘土質岩によって覆われ、そこに火成岩の貫入による熱が作用し、溶融され、脱水反応が起こり形成されたものであろうと類推されている[6]。

2.3 各種のホウ素抽出法

1808 年に H. Davy がホウ酸溶液の電解によって単体(無定形)ホウ素を初めて分離し、1892 年には H. Moissan が無水ホ

ウ酸(B₂O₃)を Mg で還元して 95~98 %の純度をもつホウ素を得たとされる。

以下に、現在用いられているホウ素の抽出法を幾例か示す。最初の方法は「マグネシウム還元法」と呼ばれるものである[7]。Fig.2(A)に示すように、先ずホウ素鉱物に HCl を反応させ、ホウ素をホウ酸の形で抽出する。ホウ酸には正ホウ酸(H₃BO₃)、メタホウ酸(HBO₂)、ピロホウ酸(H₂B₄O₇)の3種類がある。正ホウ酸を 373 K に加熱すると脱水反応でメタホウ酸が生成し、413 K に加熱すると脱水反応と共に縮合反応も起こりピロホウ酸が生成する。メタホウ酸、ピロホウ酸を、413 K 以上に加熱すると無水ホウ酸 B₂O₃ が生成する。B₂O₃ に対して Mg を加え、約 1273 K に加熱して還元すると、褐色の無定形ホウ素が得られ、純度は 90~92 %である。

次に挙げられる抽出法は Fig.2(B)に示す「水素還元法」である[7]。「マグネシウム還元法」と同様の工程で B₂O₃ を生成させ、これに C を活性化剤として加え、Cl₂ ガスを作用させて塩素化して三塩化ホウ素を生成させる。水素を流しながら 1273 K 以上に加熱すると黒色の結晶質ホウ素が得られ、その純度は 99 %を超える。

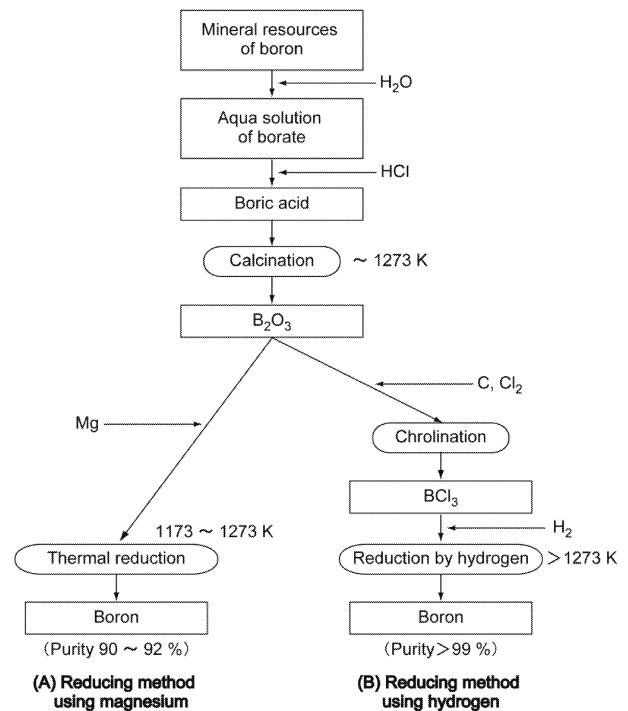


Fig.2 Preparation of the boron: (A) Reduction by magnesium, (B) Reduction by hydrogen.

「化学気相析出 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 法」[8]は化学的に高純度のホウ素が抽出できることで知られる。三臭化ホウ素の蒸気と水素の混合物をタンタルのフィラメント上で 1373~1573 K に加熱することによって、黒色の板状あるいは針状の結晶質ホウ素を得る。成長速度や他の条件を変えることで無定形ホウ素が得られる場合もある。高純度のホウ素棒の上でヨウ化ホウ素を熱分解する方式があるが、この場合には 99.999 %に達する結晶質ホウ素が得られる。CVD 法によって析出させたホウ素をそのまま利用する場合がある。ホウ

素(ボロン)繊維[9]がその例であり、タングステン線や炭素繊維に通電して 1273~1573 K とし、三塩化ホウ素と水素の混合ガスを用いて、CVD 法によってホウ素を堆積させて作られる。芯線の太さは約 10 μm 、芯線の移動速度を変えることによって堆積層の厚みを調節し、通常、直径約 100 μm に仕上げる。反応時の条件にもよるが、ホウ素は一般に粒子径が 2~3 nm のどうもろこし状に析出する。この CVD 系の被覆型連続繊維は高強度を有する人工繊維であり、繊維強化プラスチックや繊維強化金属を作製する素材となる。ホウ素(ボロン)繊維の複合材料は軽量戦闘機の水平尾翼、垂直尾翼、スペースシャトルやロケット部材、スポーツ用品部材などとして実用されている。

「熔融塩電解法」もあり、この方法だと $\text{KBF}_4\text{-B}_2\text{O}_3\text{-KCl}$ 系の混合熔融塩浴を形成させ、約 1273 K で電解を実施してホウ素を取り出す。

2.4 ホウ素同位体の分離抽出

ホウ素の同位体の存在割合は産出される地域によって多少異なる。カリフォルニア産のホウ素には ^{10}B が少なく、トルコ産のものにはそれが多い(このことから、ホウ素の原子量は厳密に決定できない)。 ^{10}B 、 ^{11}B の存在割合は通常、19.9%、80.1%である。 ^{10}B の熱中性子吸収マイクロ断面積は 3840 b(バーン)、熱中性子吸収マクロ断面積は 568 cm^{-1} である[10]。中性子吸収能力の高い ^{10}B は原子炉の臨界制御材、燃料輸送キャスク材、使用済み燃料貯蔵用プール隔壁材、中性子検出器($^{10}\text{BF}_3$ 比例計数管)などに応用される[11,12]。 ^{10}B は放射線場における優秀な機能材料と捉えられる。一方、中性子吸収能力の低い ^{11}B に注目すると、これを用いてホウ化物を合成し、中性子回折を行うことで、軽元素・ホウ素の化合物中における位置を正しく決めることが可能になるし、磁気構造などに関する正確な知見が得られるようになる[13]。このように、ホウ素同位体の分離抽出は基礎と応用の両面に関わってくる重要な課題である。

ホウ素の同位体は天然の同位体を濃縮分離して得られる[14,15]。軽い元素の濃縮に向く「蒸留法」を基本にしており、これを発展させた「化学交換蒸留法」を用いる。ホウ素をフッ化物 BF_3 の形にして、蒸留塔内で錯化剤(有機溶媒)に向流接触させる。錯塩へ移行する割合は ^{10}B の方が ^{11}B よりわずかに大きい。この向流接触を繰り返すことで ^{10}B を濃縮していくと、最終的に約 95% の ^{10}B を得ることができる。

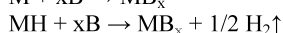
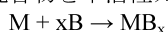
3. ホウ化物の製造方法

ホウ化物を合成する方法としては、金属とホウ素を直接反応させる単純な方法から、複雑な方法まで提唱されている[16,17]。これらを固相反応法、液相を介する法、気相を介する法に分類して整理してみる。

3.1 固相反応によるホウ化物合成法

(1) 元素同士の直接反応

金属または金属水素化合物の粉末とホウ素の粉末とを混合し、混合物を不活性ガス中か真空中で高温に加熱する。



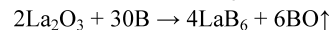
生成物の組成を制御し易い。

次いで以下の(2)~(5)では希土類金属 La の六ホウ化物(LaB_6)の合成を例に話を進める。

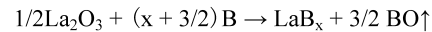
(2) 金属酸化物とホウ素との反応

これはホウ素が原料と還元剤の二つの役割を担う方法である[18]。減圧下、高温(~1973 K)に加熱して反応を進める。生成する酸化ホウ素(BO または B_2O_3)は揮発性であり、反応

過程で蒸発して系外に去る。高価なホウ素が酸化物として損失することを意味する。

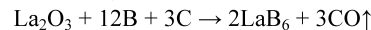


この方法は、ホウ化物の化学不定比の正確な決定にも利用される[19]。例えば LaB_6 の場合、



の反応で x を変化させて合成を行った結果、不定比をとる組成の領域は B 過剰側(B/La = 6~6.5)にあり、不定比性は La の欠陥に起因することが明らかになった。この方法の短所は、一部の酸素が不純物として残る点である。

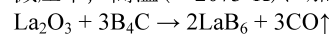
(3) 金属酸化物とホウ素の混合物の炭素共存下による還元
減圧下で、高温(~2173 K)に加熱し、反応を促進させる。



先の(2)の方法では、高価なホウ素が酸化物 BO として損失するが、(3)においては、ホウ素の損失は発生しない[20]。しかし、(3)の場合、目的のホウ化物に炭化物や遊離の炭素が残留する可能性がある。

(4) 真空中における金属酸化物の炭化ホウ素による還元

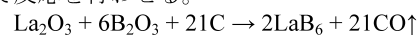
減圧下、高温(~2073 K)に加熱することで反応を行わせる。



大量の合成に向く[21]。目的とするホウ化物に炭化物や遊離の炭素が共存する可能性がある。

(5) 金属酸化物と無水ホウ酸の混合物の炭素による還元

不活性ガスを流しながら高温(~2273 K)まで加熱することで反応を行わせる。



昇温の途中で無水ホウ酸が蒸発し易く、反応を制御しづらい。

(6) メカノケミカル合成と熱処理の組み合わせによる方法

上記(2)の方法の修飾形といえる。例えば、B/Nb₂O₅ = 8~11(モル比)に秤量、混合粉を遊星型ボールミルを用いてアセトン中でメカニカルアロイイングして活性化した後、真空中で 1673 K で 1 h 加熱することによって NbB₂ を得ることができる[22]。低い加熱温度でホウ化物を合成できるが、ボールミルからの不純物に注意する必要がある。メカノケミカル合成と自己燃焼を組み合わせる方法も報告されている[23]。燃焼合成は秒単位の短時間で完了するため、高効率で経済的であるが、目的とする化合物を単相で得るには工夫が必要である。

3.2 液相を介するホウ化物合成法

原料を混合し直接熔融する方法と何らかの溶液場を介在させる方法がある。後段、フラックス法がホウ化物の合成・単結晶化に極めて有効であることについて触れる。

(1) 直接熔融法

金属とホウ素の混合物を直接的に熔融して反応させる方法である。この目的にはアーク熔融反応法の適用が一般的である[24]。目的とする化合物が分解熔融せず、かつ高温において構成元素のうち特定の元素が蒸発して、その組成が発熱時のそれから著しくずれることがない場合にはこの方法は有力である。短時間で結果が出せる利点がある。1900年代の後半には、この方法を用いて新しい多元系ホウ化物の探索が盛んに行われた。著者らは、例えば新しい三元系ホウ化物 RCO_2B_2 (R = 希土類元素)を見出し報告した。このホウ化物は ThCr_2Si_2 型、正方晶系(空間群 $I4/mmm$)の構造をもつ。化合物が得られる R の種類は La, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy と Y である。Fig.3 に格子定数値の R (= La-Dy) 依存性を示す[25]。

著者らは、更にペロブスカイト型、立方晶系(空間群: $Pm3m$)のホウ化物 RRh_3B (R = La-Lu, Y, Sc)をアーク熔融反応法によって合成した(Fig.4)[26]。原料のうち、Rh と B の融点・沸点はそれぞれ、2243 K・3973 K と 2353 K・2823 K で

あるので、これらについては、加熱時の蒸発をほとんど無視できる。一方、残りの希土類元素 R については、Fig.5 の温度-蒸気圧曲線[27]を参考にすると、特に Sm, Eu, Yb の場合に、高温加熱による蒸発量が多いことが予測される。これら三種類の R 元素については、蒸発を見越した量を最初から加えておく等の方策を講じるが、結果として目的のペロブスカイト型ホウ化物を単相化することがなかなか難しい。これに比し、他の R 元素の場合には容易に単相化が達成できる。

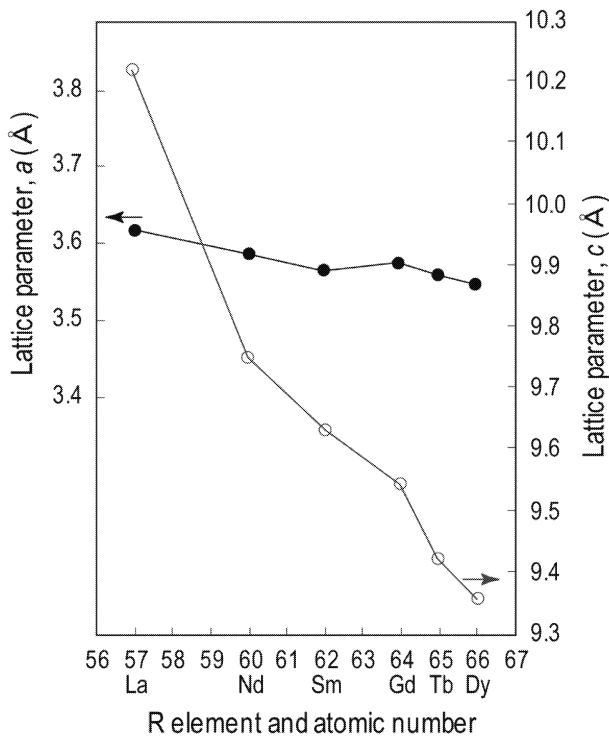


Fig.3 Change of lattice parameters against R(= La-Dy) of RCo₂B₂.

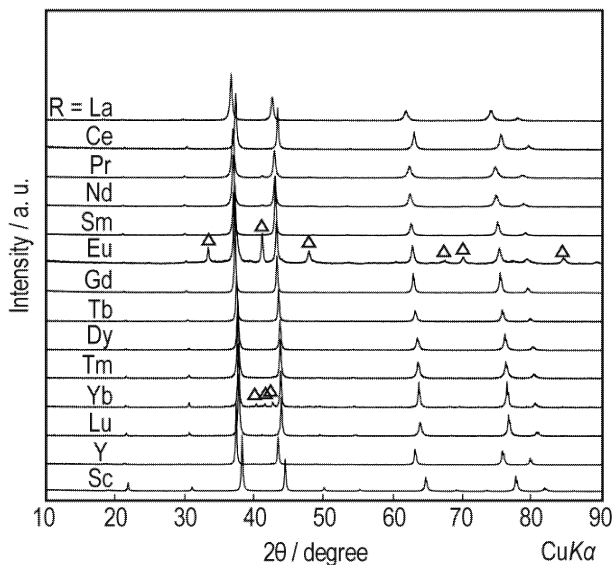


Fig.4 Powder XRD profiles for Perovskite-type RRh₃B (R = rare earth element) synthesized by arc melting method.

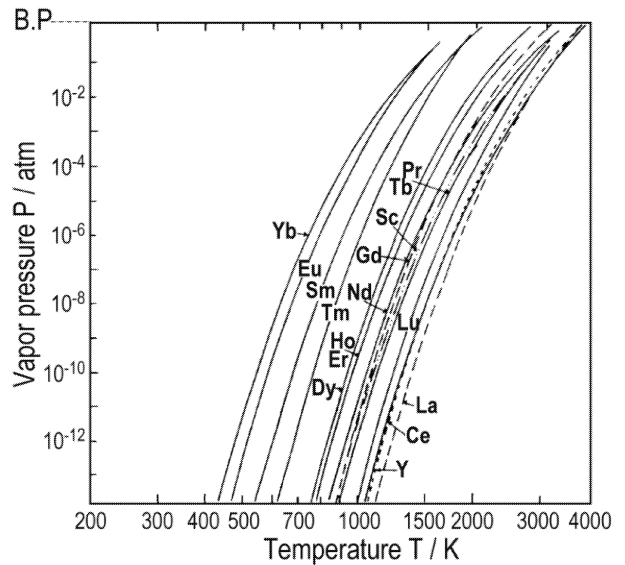


Fig.5 Data on vapour pressure for rare earth elements.

アーク溶融反応法は簡便ではあるが、原料の元素の性質を充分把握した上で利用することが望まれる。尚、化学分析の結果を参考にすると、アーク溶融反応装置の電極 W、ハース Cu に基づく試料の汚染はほとんど無視できた。

荷電粒子放射源の工業化を目指した LaB₆、CeB₆ 等のホウ化物単結晶の調製は、高周波加熱による帯域溶融で行われている[28,29]。磁場存在下で高周波加熱するレビテーション法で原料と容器との接触を避け、化学的に純度の高いホウ化物を溶融合成する方法も報告されている[30,31]。

(2) 溶融塩浴からの電析

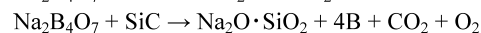
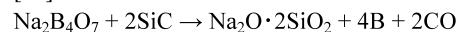
電気的にホウ化物を析出させる方法である[32]。例えば LaB₆ は La₂O₃-CaCl₂-CaB₄O₇ 系、LaCl₃-Li₂B₄O₇-LiCl 系、また CeB₆ は KCl-LiCl-CeCl₃-KBF₄ 系の混合溶融塩から電析させて得ることができる。共融組成に着目して浴の温度を設定するが、通常 973 K~1273 K の範囲である。電極材には一般に黒鉛が用いられる。

(3) 電解ホウ化物被覆法

応用に密接な合成法である。電解でホウ化物を生成させ、被処理材の表面を被覆する[32]。例えば TiB₂ の皮膜は導電性が高く、高硬度、高耐食性であることが知られている。TiB₂ の皮膜形成を目的とする場合には、チタン源として K₂TiBF₆、ホウ素源として KBF₄ を用い電解浴(浴温度: 973~1073 K)を形成させ、そこに被処理体を浸漬する。0.1~1.2 A·cm⁻² の電流密度で電解ホウ化の処理を行う。途中の反応を省略するが、
 $2BF_4^- + TiF_6^{3-} + 9e^- \rightarrow TiB_2 + 14F^-$
 によって TiB₂ を被覆させる。この方法におけるホウ化物層の形成速度は次の(4)で述べる浸ホウ処理の場合に比較すると大きい。

(4) 浸ホウ処理法

本例も応用と不可分な合成法である。この方法により金属の表面にホウ化物を形成させて、耐摩耗性や硬度を向上させる[33]。工具や摺動部品などの作製に应用されている。



混合浴を 973~1073 K に加熱して反応を行わせ、浴に浸漬してある被処理材の表面に B を拡散させる。被処理材の基板金

属と(生成皮膜)の関係を例示すると, W(WB), Mo(MoB), Cr(CrB), Ta(TaB), V(V₂B), Zr(Zr₂B), Ti(TiB, TiB₂), Co(Co₂B), Ni(Ni₂B + Ni₃B₄)である。形成される皮膜の厚さは数 μm から百 μm の範囲である。

(5) 熔融金属フラックス法

熔融した金属をフラックス(溶媒)とする方法, すなわち「熔融金属フラックス法」を用いて, ホウ化物を合成できる[34,35]。合成と同時に単結晶化が達成される。得られる単結晶の結晶性は, 溶液内での自然核発生を経てのゆるやかな成長を反映し, 完全性が高い。単結晶は, 溶液内の自由空間から自形で成長している。この方法は, 以下の(a)~(f)のような場合に効果を発揮するため, ホウ化物の合成には特に適している。(a)対象が極めて高融点を有する化合物で, 通常の熔融-凝固法を適用しにくい, (b)対象が融点差の大きな元素の組み合わせから成る化合物で, 熔融-凝固法を適用しにくい, (c)化合物を構成する元素の中に蒸発しやすいものを含み, 熔融-凝固法を適用しづらい, (d)分解溶解型の化合物であって, 通常の熔融-凝固法が適用できないか適用しづらい, (e)目的化合物と, 生成エネルギーが近接する化合物が同時に生成し, 熔融-凝固法では単相化を達成しづらい, (f)多元系の新化合物の探索, などである。結晶の育成を実施する形態としては, 徐冷法, フラックス蒸発法, 温度差法がある。最も一般的な「徐冷法」についてみると, フラックス金属と溶質を一体となるように溶かした後に, その溶液の徐冷を通じて過飽和分の溶質を(目的化合物の)単結晶として析出させる。

著者らは「熔融金属フラックス法」を用いて, R-Rh-B系の化合物単結晶を育成した。希土類元素(R), ロジウム, ホウ素により形成される化合物には磁性, 超伝導といった物性面で興味のもたれるものが多い。特にR = Erにおける単純正方晶(pt)型のErRh₄B₄は強磁性と超伝導の共存体, re-entrant superconductorとして注目される[36-38]。この化合物の単結晶育成を融解-凝固法で試みると, 目的とは異なる体心正方晶(bct)型の構造のErRh₄B₄[39]が得られ, それは強磁性超伝導体ではなく, 通常の超伝導体である。Fig.6に示す熔融金属フラックス法で, 溶液から比較的低温で結晶を育成することで, 目的のpt型化合物の単結晶(Fig.7)をはじめて得た。

同様に著者らはAlをフラックスにしてFig.8に示す α -AlB₁₂の単結晶を育成した[40-42]。 α -AlB₁₂は正方晶系に属し, 結晶構造内に特徴的なB₁₂正20面体を内包し, 高温構造材料, 熱中性子吸収材料, 耐熱性半導体材料, 硬質材料などへの応用が期待される。 α -AlB₁₂の単結晶育成は化合物を構成する

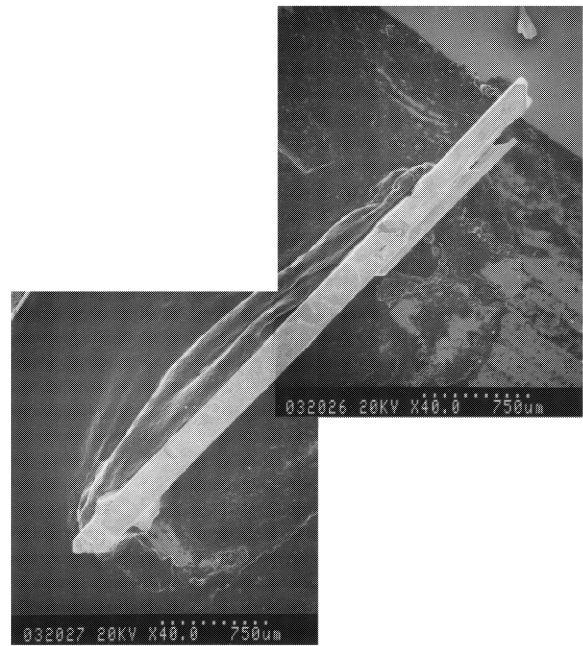


Fig.7 SEM photograph of ErRh₄B₄ single crystal obtained by molten metal flux growth method using Cu as a flux.

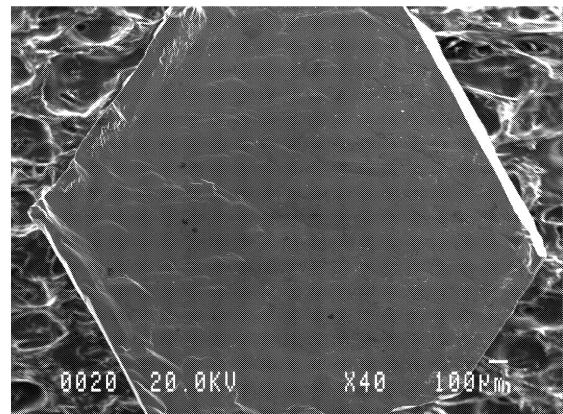


Fig.8 SEM photograph of α -AlB₁₂ single crystal obtained by molten metal flux growth method using Al as a self-flux.

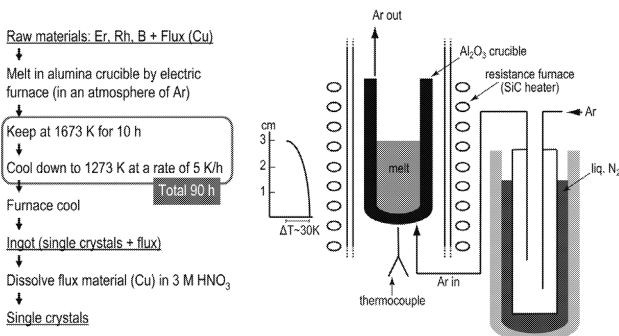


Fig.6 Flowsheet of the growth procedure and schematic arrangement of the growth apparatus.

Alに注目し, Al過剰の溶液を徐冷することで行える。Alは溶質であると同時にフラックスを兼ねる。この方法は「自己フラックス法」と呼ばれ, 「系外フラックス法」と区別される。熔融金属フラックス法を適用する時, 溶質に用いる金属元素が蒸発しやすかったり, 酸化しやすく定量性に欠けるといった場合には, 酸化物(複酸化物を含む)やハライドに代える試みもなされる。著者らの例として, 新規の超硬ホウ化物NaAlB₁₄(斜方晶系)(Fig.9)の単結晶育成が挙げられる[43]。原料に, 化学活性で取り扱いづらいNaの使用を避けてNa₂B₄O₇を用い, それにB, および大過剰のAlを加え, これらの混合物をアルゴン中で高温に加熱して溶液を形成させ, 1573~1073 Kの温度域を徐冷することによって同化合物の単結晶が得られる。Alはフラックス剤と還元剤の役割を担いつつ, 最終目的の化合物の構成元素に加わる, という三つの役

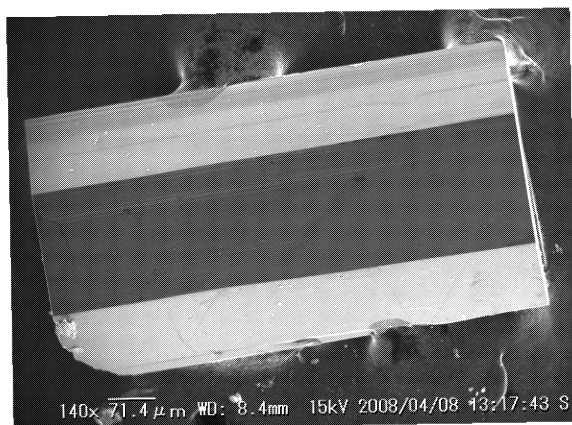


Fig.9 SEM photograph of NaAlB₁₄ single crystal obtained by molten metal flux growth method using Al as a self-flux.

割を果たしている。この場合の Al も「自己フラックス」に区分される。

他の研究者らの例として、Al あるいは Zn をフラックスにして、二ホウ化物の RB₂ (R = Tm, Er), 四ホウ化物の RB₄ (R = La, Sm~Lu), 六ホウ化物の RB₆ (R = La~Nd) の単結晶作製が挙げられる[44,45]。

3.3 気相を介するホウ化物合成法

金属のハロゲン化物とホウ素のハロゲン化物(または水素化合物 BH_x)の混合物を水素雰囲気下で約 1273~1573 K に加熱して熱分解させて、基板上に金属ホウ化物を形成させる方法がある。2.3 節のホウ素の獲得の項でも触れたように、熱分解法の特徴は化学的に高純度の化合物が得られることである。目的物に対して、遊離金属あるいは遊離ホウ素が同時に析出しないよう、組成制御の工夫が必要である。原料の一部に酸化物を用いる場合があり、LaB₆ の単結晶育成の例を次に挙げる。1273 K に加熱した La₂O₃ に対して BCl₃ と H₂ の混合ガスを流し、反応炉の端の温度を 1623~1723 K に設定して、その高温部分に LaB₆ を析出させている。単結晶は立方晶の {100}, {111} の発達面を有している[46]。

4. まとめ

金属ホウ化物は様々な優れた特性を有し、これまでに基礎と応用の両面から研究がなされてきたが、その合成や単結晶化は必ずしも容易でない。本解説では、先ずホウ化物の原料であるホウ素について、その性質、産状、抽出方法をまとめた。次いで、これまでに報告されてきた各種のホウ化物合成法の分類、整理を試みた。特に、ホウ化物を合成する際に、フラックス法が極めて有効であることに関して触れた。

ホウ化物に関しては、超伝導の分野一つとっても、強磁性と超伝導の共存するエキゾチックマテリアル ErRh₄B₄[37,38], ErNi₂B₂C[47], そして典型元素ホウ化物 MgB₂[48]と目覚ましい発見が相次いだ。この例が象徴するように、ホウ化物は可能性を多く秘めた研究対象といえる。ホウ化物に関する研究、とりわけ機能性化合物の設計と具体的合成に興味を抱く研究者が数多く現れることを期待して文章を締めくくりたい。

謝辞

著者らの研究は科学研究費、基盤 C の補助を受けて実施した。著者らの研究成果の多くは、本所金属ガラス総合研究セ

ンターの全国共同利用研究制度を通じて、国内の多くの先生方および所内の先生方と共同研究を行って得た。研究の推進にあたって、本所テクニカルセンター技術職員の方々に随所にわたりご支援を得た。ここに記して感謝申し上げたい。

References

- 1) Ed. by M. Ohki, T. Osawa, M. Tanaka, H. Chihara, *Kagaku-Daijiten*, Tokyo-Kagakudoujin, Tokyo, **1989** [in Japanese].
- 2) H. Mabuchi, *Genso-no-Jiten*, Asakura-Shoten, Tokyo, **1998**, 14 [in Japanese].
- 3) K. Okada, *Ceramic-Kiso-Kouza 5, Ceramics-Genryo-Koubutsu*, Uchidarohkakuho, Tokyo, **2001**, 105 [in Japanese].
- 4) Ed. by The Chemical Society of Japan, *Kaitei-5-han Kagaku-Binran Kiso-hen*, Maruzen, Tokyo, **2003**, p.63 [in Japanese].
- 5) A. Kojima, *Rare-Metal*, Chijin-Shokan, Tokyo, **1957**, 144 [in Japanese].
- 6) N. Morimoto, I. Sunakawa, A. Miyashiro, *Koubutsu-Gaku*, Iwanami, Tokyo, **1984**, 489 [in Japanese].
- 7) Y. Sumimoto, *Kinzoku-Jihyou*, Ho-mat-ad-Shuppan, Tokyo, **1987**, 651 [in Japanese].
- 8) Ed. by The Surface Science Society of Japan, *Hakumaku-Gijutsu*, Baihu-kan, Tokyo, **1999**, 15 [in Japanese].
- 9) Ed. by Shin-Sozai Handbook Hensyu-iinkai, *Shin-Sozai Handbook*, Maruzen, Tokyo, **1988**, 109 [in Japanese].
- 10) N. Yasu, *Genshiryoku-Jiten*, Nikkan-kogyo-Shinbunsha, Tokyo, **1995**, 454 [in Japanese].
- 11) H. Ohno, K. Takaku, S. Yajima, H. Kayano, T. Shishido, *Denryokuchuo-Kenkyusho-Houkoku*, **1978**, 1 [in Japanese].
- 12) H. Taniuchi, K. Yoshimura, H. Akamatsu, *Kobe-Seitetsu-Gihou*, **2003**, 53, 2 [in Japanese].
- 13) J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, L-E. Tergerius, T. Shishido, *Proceedings of the International Conference, Rare Earths-92, Part B*, **1993**, 295.
- 14) K. Tominaga, H. Sano, *Hosha-kagaku-gairon*, Tokyo-Daigaku-Syuppankai, **2005**, 121 [in Japanese].
- 15) H. Taniuchi, J. Shimojo, K. Mantani, *Kobe-Seikou-Gihou*, **2003**, 53, 23 [in Japanese].
- 16) G. Adachi, *Kidorui-no-kagaku*, Kagakudoujin, Kyoto, **1999**, 438 [in Japanese].
- 17) Special issue of development of boron containing compound, *Ceramics*, **2002**, 37(4) [in Japanese].
- 18) P. Peshev, J. Etourneay, R. Naslain, *Mat. Res. Bull.*, **1970**, 5, 319.
- 19) E. Storms, B. Mueller, *J. Phys. Chem.*, **1978**, 82, 51.
- 20) P. Peshev, G. Bliznakov, *J. Less-Common Met.*, **1967**, 4, 289.
- 21) R. Thompson, *Progress in Boron Chemistry 2*, ed. By R. J. Brotherton, H. Steinberg, Pergamon Press, New York, **1970**, p.173.
- 22) K. Iizumi, C. Sekiya, S. Okada, T. Shishido, K. Kudou, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, 26, 635.
- 23) T. Tsuchida, T. Kakuta, *J. Alloys Compds.*, **2005**, 398, 67.
- 24) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, M. Oku, Y. Ishizawa, R. Sahara, V. Kumar, A. Yoshikawa, M. Tanaka, H. Horiuchi, A. Nomura, T. Sugawara, K. Obara, T. Amano, S. Kohiki, Y. Kawazoe, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **2006**, 408, 379.
- 25) K. Niihara, T. Shishido, S. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, 46, 1137.
- 26) A. Nomura, K. Nakajima, T. Shishido, *Gijutsu-Gijutsukenkyu-Houkoku*, **2007**, 22, 15 [in Japanese].
- 27) G. Katayama, I. Maki, T. Iida, *Kidorui, The Rare Earth Society of Japan*, **1994**, 25, 19 [in Japanese].
- 28) T. Tanaka, E. Bannai, S. Kawai, T. Yamane, *J. Cryst. Growth*, **1975**, 30, 193.
- 29) S. Otani, Y. Ishizawa, *Prog. Crystal Growth and Characterization*, **1991**, 23, 2135.

- 30) T. Lundström, *Acta Chem. Scand.*, **1963**, 17, 1166.
- 31) K. Schwetz, A. Lipp, *J. Less-Common Met.*, **1973**, 33, 295.
- 32) J. J. Rameau, *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **1970**, 8, 59.
- 33) Y. Ito, *Youyuen-no-Kagaku*, IPC Publication, **2005** [in Japanese].
- 34) T. Shishido, S. Okada, A. Nomura, J. Ye, K. Nakajima, *Crystal Letters*, **2006**, 163.
- 35) T. Shishido, S. Okada, J. Ye, A. Nomura, K. Nakajima, *J. Flux Growth*, **2007**, 2, 14.
- 36) L. D. Woolf, D. C. Johnston, H. B. MacKay, R. W. McCallum, M. B. Maple, *J. Low Temp. Phys.*, **1979**, 35, 651.
- 37) H. C. Ku, G. P. Meisner, *J. Less-Common Metals.*, **1981**, 78, 99.
- 38) Ed. by M. P. B. Maple, O. Fisher, *Superconductivity in Ternary Compounds, Topics in Current Physics*, Springer, New York, **1982**, 34.
- 39) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, T. Takahashi, K. Obara, R. Note, T. Matsumoto, T. Fukuda, *J. Solid State Chem.*, **1997**, 133, 82.
- 40) S. Okada, T. Atoda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **1980**, 88, 547 [in Japanese].
- 41) I. Higashi, T. Ishi, Y. Iimura, M. Tanaka, T. Sugawara, T. Shishido, *Abstract book of 13th International Conference on Crystal Growth*, **2001**, 180.
- 42) A. Nomura, T. Sugawara, S. Okada, K. Kudou, K. Iizumi, K. Yubuta, K. Nakajima, T. Shishido, *Gijutsukenkyu-Houkoku*, **2006**, 17, 333 [in Japanese].
- 43) S. Okada, T. Mori, K. Kudou, T. Tanaka, T. Shishido, T. Lundström, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, 26, 631.
- 44) S. Muranaka, S. Kawai, *J. Cryst. Growth*, **1975**, 26, 165.
- 45) J. A. Deacin, S. E. R. Hiscoks, *J. Mater. Sci.*, **1971**, 6, 309.
- 46) T. Niemyski, E. Kiergek-Pecold, *J. Cryst. Growth*, **1968**, 3, 162.
- 47) B. K. Cho, M. Xu, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, *Phys. Rev.*, **1995**, B52, 3767.
- 48) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature*, **2001**, 410, 63.