

アルカリ金属塩化物添加のもとでNb₂O₅と非晶質ホウ素によるNbB₂の合成および磁化率

神津 薫*^{1,+}, 山崎 貴*², 藤ヶ谷 浩太郎*³, 岡田 繁*⁴
 宍戸 統悦*⁵, 湯蓋 邦夫*⁶, 吉川 彰*⁷, 森 孝雄*⁸

Synthesis and magnetic susceptibility of NbB₂ powders by Nb₂O₅ and B with addition of alkali metal chlorides

Kaoru Kouzu*^{1,+}, Takashi Yamasaki*², Koutarou Fujigaya*³, Shigeru Okada*⁴
 Toetsu Shishido*⁵, Kunio Yubuta*⁶, Akira Yoshikawa*⁷, Takao Mori*⁸

Abstract: NbB₂ (hexagonal) powders were prepared by the solid-state reaction between niobium (V⁵⁺) oxide Nb₂O₅, and amorphous boron powders with 5 mass% AECl (AE=Li, Na, K) at reaction temperatures of 873 to 1473 K for 2 h in an argon atmosphere. When the mole ratio B/Nb₂O₅ in the starting materials was 9.0, the single phase of NbB₂ was obtained at reaction temperature of 1023 K, 600 K lower than without the additives. When the AECl was not added, the single phase of NbB₂ formed at up to 1573 K exhibited particles with a grain size of approximately 10 μm in diameter. When AECl was added, the product formed at soaking temperature of 1023 K exhibited particles with a grain size of approximately 0.1 μm in diameter. The lattice parameters of NbB₂ changed $a=0.3111\sim 0.3084$ nm and $c=0.3264\sim 0.3308$ nm. This study processes are available for the production of NbB₂ such as the thermal reduction of the Nb₂O₅ with boron for addition AECl. Magnetic susceptibility of powder samples of NbB₂ was measured by using a SQUID magnetometer in the temperature range of 300 K to 1.8 K.

Key words: NbB₂, Borothermic method, Nb₂O₅, Alkali metal chloride, Magnetic susceptibility

1. 緒 言

ニオブ-ホウ系化合物にはNb₃B₂ (正方晶系), NbB (斜方晶系), Nb₅B₆ (斜方晶系), Nb₃B₄ (斜方晶系), Nb₂B₃ (斜方晶系), NbB₂ (六方晶系)の6種類が知られている^{1,2)}。Nb-B系状態図¹⁾をFig. 1に示す。これから六方晶系に属するNbB₂は広い不定比を有している。また, NbB₂は高温耐熱性を有する超伝導材料として興味を持たれている³⁾。NbB₂の結晶構造はAlB₂タイプに属する六方晶系(空間群P6/mmm)で, その結晶構造⁴⁾をFig. 2(a)と(b)に示す。この構造は, 金属原子が単純

な六方晶格子を形成し, ホウ素原子が作る六員環の層とニオブ原子が作る六員環の層がお互いに層状を成している。また, ホウ素原子は金属原子が構成する三角プリズムの中心に配置されている。NbB₂化合物の合成には種々の方法が報告されている。著者らは金属フラックス法, アークメルト反応法, ホウ素熱還元法或いはメカノケミカルを経由した加熱処理法を報告してきた²⁻⁶⁾。これらの合成方法のうちで, ホウ素熱還元法はNbB₂を多量に得るための工業的な手段として最適である。しかし, NbB₂を単相として得るには1673 K以上の高温度を要することがこの方法の短所といえる。そこで, 本実験ではNb₂O₅と非晶質ホウ素の熱還元法からNbB₂粉末を比較的低温度(1000 K程度)で合成することを目的とした。即ち, Nb₂O₅と非晶質ホウ素に低融点を持っているアルカリ金属塩化物(AECl)(AE=Li, Na, K)を添加し, その効果を検討した。得られたNbB₂粉末の粒径と結晶学データを調べ, 更に分析した非化学量論組成と格子定数を明らかにする。また, 単相で得られたNbB₂粉末は磁化率測定を行った。

*¹ 理工学部理工学科 准教授 +投稿責任者: Tel: +03-5481-3279
 E-mail address: kouzu@kokushikan.ac.jp

*² 理工学部理工学科 教授

*³ 理工学部理工学科 元学生

*⁴ 国士舘大学 名誉教授

*⁵ 東北大学 金属材料研究所 研究支援推進員

*⁶ 東北大学 金属材料研究所 准教授

*⁷ 東北大学 金属材料研究所 教授

*⁸ 独立行政法人 物質・材料研究機構 主管研究員

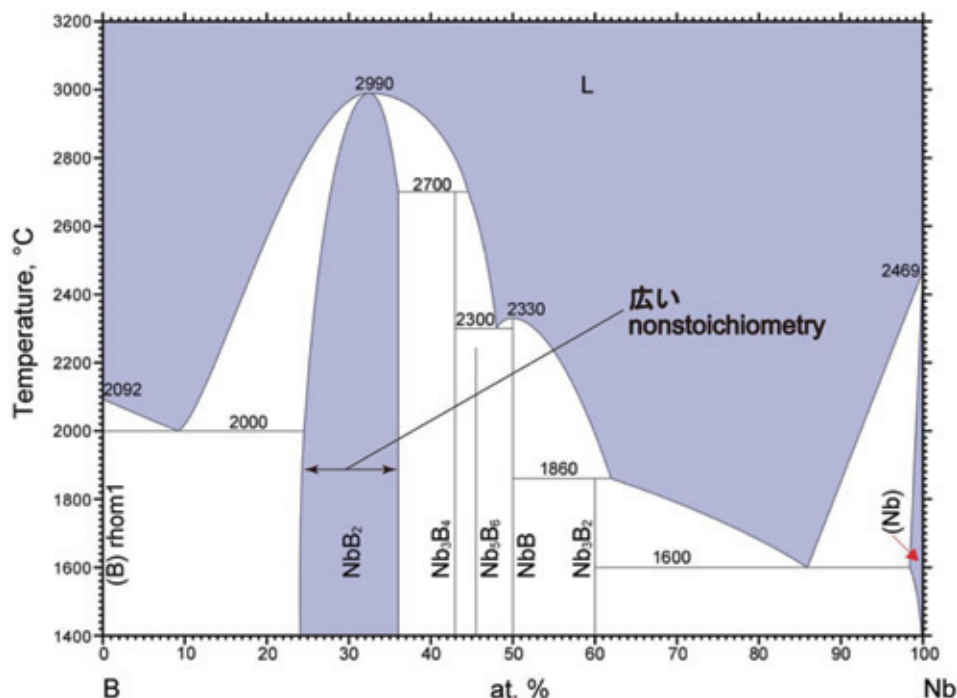


Fig. 1 B-Nb Phase Diagram, H. Okamoto, Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T. B. Massalski, Vol.1, 1990, pp.505-506.

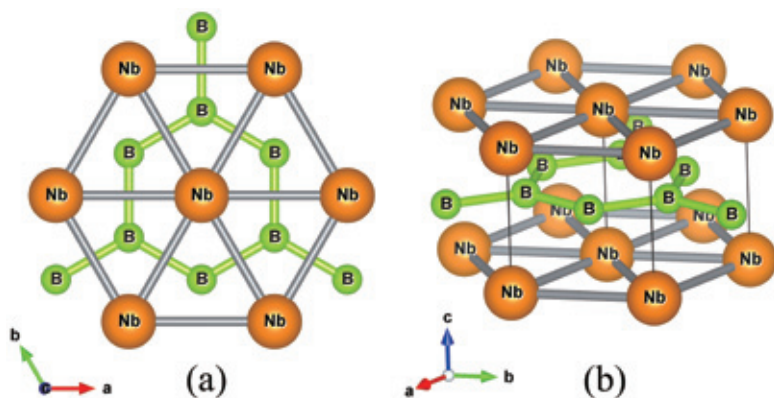


Fig. 2 The crystal structure of NbB₂.

2. 実験方法

出発原料には粉末状の酸化ニオブ (V^{5+}) Nb₂O₅ と非晶質ホウ素Bを用いて、それらを所定の配合モル比 (B/Nb₂O₅=9.0) (Nb₂O₅+9B → 2NbB₂+5BO) に調製した。この配合モル比は先の研究のホウ素熱還元法から得られたNbB₂の生成における最適条件より決定した⁶⁾。これに融点の比較的低いアルカリ金属塩化物 (AECI) (LiCl; 融点883 K, 沸点1656 K, NaCl; 融点1073.7 K, 沸点1738 K, KCl; 融点1050 K, 沸点 不明)⁷⁾ をNb₂O₅と非晶質ホウ素にAECIを5 mass%添加してNbB₂の生成状況を調べた。ここに示すアルカリ金属塩化物の添加量は予備実験の結果に基づき決定した。混合した原料粉末を約100 MPaの圧力でペレット (12 mm径×3 mm厚) に成型

した後、蓋付のhBN製るつぼに入れた。これをアルゴンガス雰囲気中で所定の加熱速度 (300 K/h), 所定温度 (873~1773 K) に加熱した。各温度で所定時間 (2時間) 保持した後、室温まで炉内で放冷した。加熱後、添加したアルカリ金属塩化物は純水で処理して取り除いてから乾燥させた。各反応温度で得られたニオブホウ化物について粉末X線回折計 (XRD) (Rigaku Rint-2000) で相の同定を行い、格子定数を調べた。生成したNbB₂は走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) で粒径と構造を検討した。また、LiCl添加で得られた単相のNbB₂粉末は磁化率測定に用いた。磁化率は、超伝導量子干渉計 (SQUID) 磁力メーターを用いて、室温から1.8 Kまで測定し、磁場では2 kOeで行った。

3. 結果および考察

無添加における反応温度とXRDパターンから得たニオブホウ化物の生成状態を相対強度比の変化で表したのがFig. 3である。これから873 Kではホウ素による熱還元反応が開始しNb₂O₅が還元されてNbO₂が生成している。1073 KからわずかにNbB₂が確認でき、1273 KではわずかであるがNbBが生成し、それ以外にNbO₂, NbB₂およびB₂O₃の混合相となっている。更に1573 KではNbB₂以外にNbO₂とNbBの生成も見られたが、1673 K以上では単相のNbB₂であった。従って、無添加によるホ

ウ素熱還元から単相のNbB₂は1673 K以上が必要である。一方、アルカリ塩化物を添加した試料の反応温度変化によるXRDパターンをFig. 4 (LiCl添加), Fig. 5 (NaCl添加) およびFig. 6 (KCl添加) に示す。これらより、何れも添加した試料は、反応温度873 KではNbB₂の生成が見られないが、Nb₂O₅およびNbO₂の相が確認できた。973 KではNb₂O₅に加えて非晶質物質に伴う $2\theta = 20^\circ, 40^\circ$ と 67° 付近のバックグラウンドの高まりが確認できた。このようにNb₂O₅とBに添加物を加えた試料ではNbO₂を生成し非晶質物質を経由してNbB₂の生成が起こるものと推察した。何れの試料とも1023 K以上ではほぼ単相のNbB₂が得られた。Nb-B系で、添加物を加えてホウ素熱還元法による単相のNbB₂を1023 Kのきわめて低温度で得られたのは初めてである。また、KClを添加して得られた試料のTEM像とEDパターンをFig. 7と8に示す。これらより、EDパターンは、973 Kでは非晶質によるパターンであるが、1073 KではNbB₂によるパターンであることが確認できた。従って、XRDとTEMの結果からNb₂O₅とBにアルカリ金属塩化物を添加した場合、1073 K前後で単相のNbB₂が生成することがわかった。これはアルカリ金属塩化物を添加した場合に、無添加に比べて600 K以上の低温度で目的の化合物NbB₂が得られている。以上より、NbB₂の合成に際して低融点物質AECIの添加が極めて有効であることが分かった。この原因は、Nb₂O₅と非晶質ホウ素粉末からNbB₂の生成に対して添加したアルカリ金属塩化物が反応温度873~973 K付近で液相(非晶質物質)が生成し、それが引き金となってNbB₂が生成したものと推察できる。即ち、第3成分の液相効果によるニオブ2ホウ化物NbB₂の合成に適した方法であることが分かった。また、SEM観察から得られたNbB₂粉末は粒径0.1 μm 以下の微粒子であった。

NbB₂の格子定数は、この化合物の広い非化学量論組成幅を反映して、 $a = 0.3111 \sim 0.3084$ nm, $c = 0.3264 \sim 0.3308$ nmと広い分布を示した。著者ら⁴⁾はAlフラックス法でNbB₂単結晶を合成しているが、化学組成がNbB_{1.90}の時に格子定数は $a = 0.3110$ (1), $c = 0.3284$ (1) nmであり、NbB_{1.96}の時に $a = 0.3102$ (1), $c = 0.3321$ (1) nmであることを報告した。また、飯泉ら⁵⁾は出発原料の配合モル比(B/Nb₂O₅)と生成したNbB₂の格子定数から計算で求めた軸比(c/a)との関係を報告している。これらからNbB₂の軸比は、B/Nb₂O₅ = 8.2では $c/a = 1.049$ で、B/Nb₂O₅ = 9.8では $c/a = 1.072$ で、配合モル比が増えると軸比が高くなっ

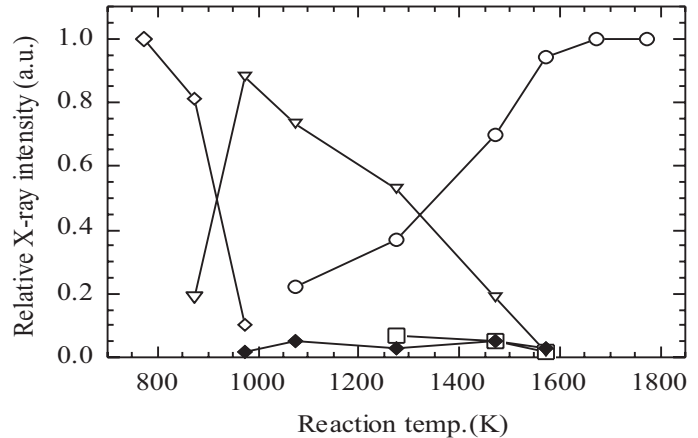


Fig. 3 Relative X-ray intensity of the phases obtained as a function of reaction temperature⁶⁾. Molar ratio B/Nb₂O₅ = 9.0, without AECI. ◆ : B₂O₃, ◇ : Nb₂O₅, ▽ : NbO₂, □ : NbB, ○ : NbB₂

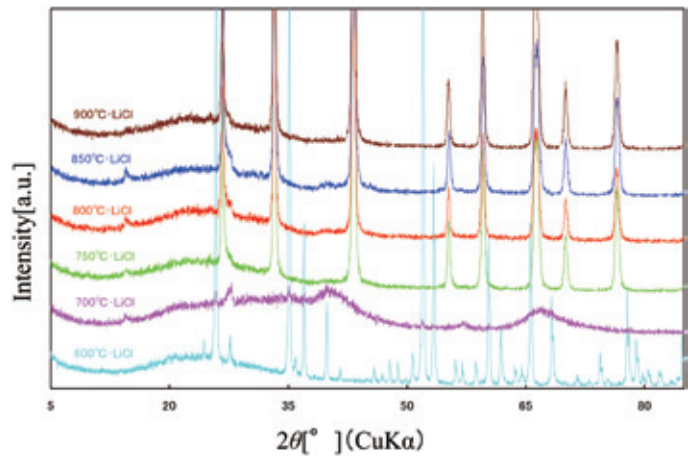


Fig. 4 XRD patterns of each reaction temperature obtained by Nb₂O₅-B system (added LiCl).

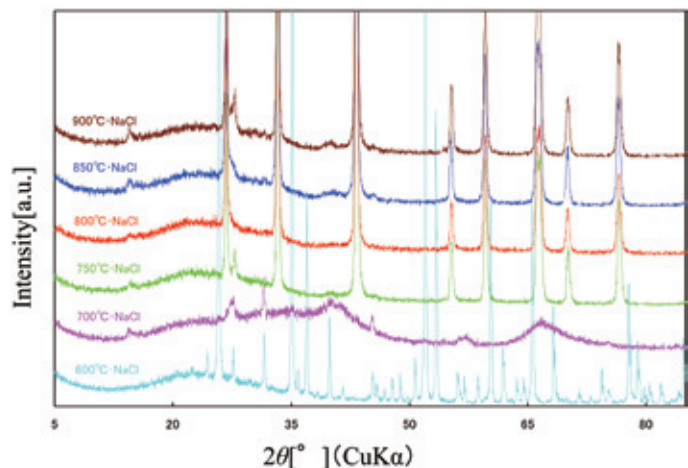


Fig. 5 XRD patterns of each reaction temperature obtained by Nb₂O₅-B system (added NaCl).

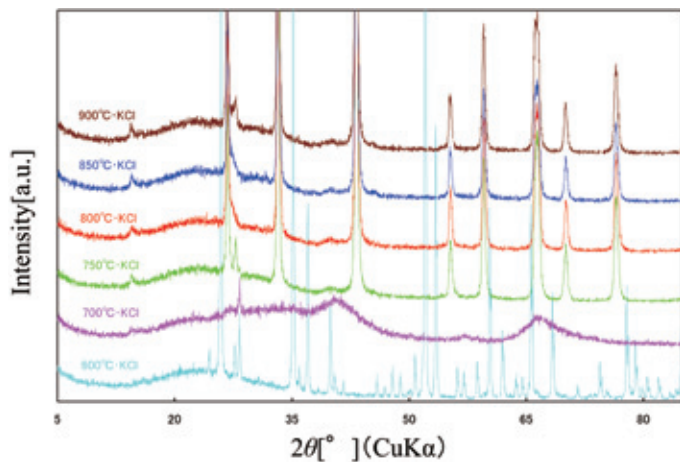


Fig. 6 XRD patterns of each reaction temperature obtained by $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}$ system (added KCl).

ている。それ以上の配合モル比では NbB_2 の軸比は $c/a=1.072$ ではほぼ一定となっていた。以上の結果から本研究で得られた NbB_2 の格子定数と組成の関係は、先の研究結果と比較的良好一致していた。従って今回得られた NbB_2 は格子定数の値から広い組成範囲を有することが理解できた。

NbB_2 の磁化率測定の結果をFig. 9に示す。これから7 K付近で超伝導転移に伴う急激な変化が見られた。

従って、比較的低温度で合成した NbB_2 は超伝導物質であることが確認できた。更に、これら以外の低融点化合物を用いてホウ素熱還元から高融点ホウ化物の合成を試みている。

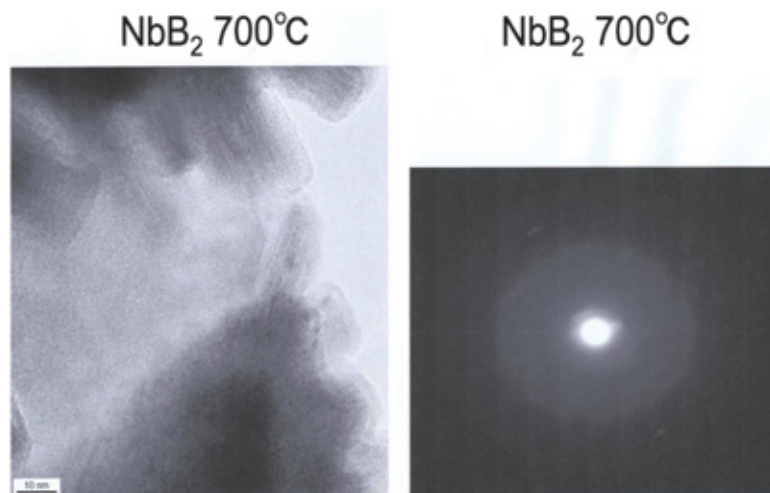


Fig. 7 TEM image and ED pattern of the sample obtained by $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}$ system (added KCl). reaction temperature: 973 K, reaction time: 2 h.

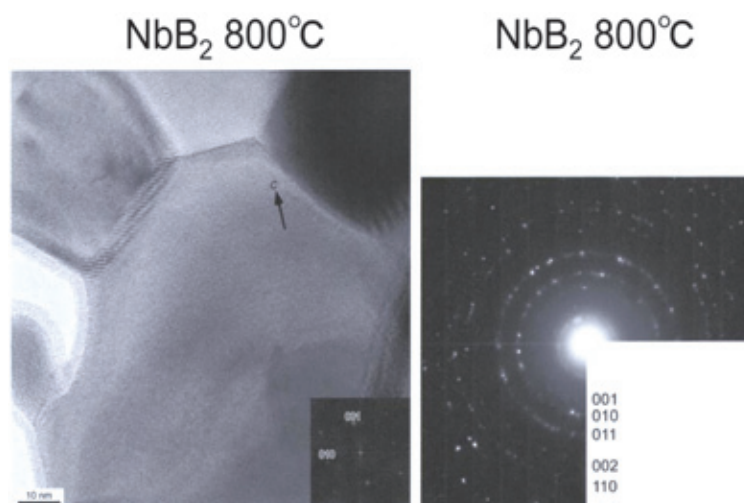


Fig. 8 TEM image and ED pattern of the sample obtained by $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-B}$ system (added KCl). reaction temperature: 1073 K, reaction time: 2 h.

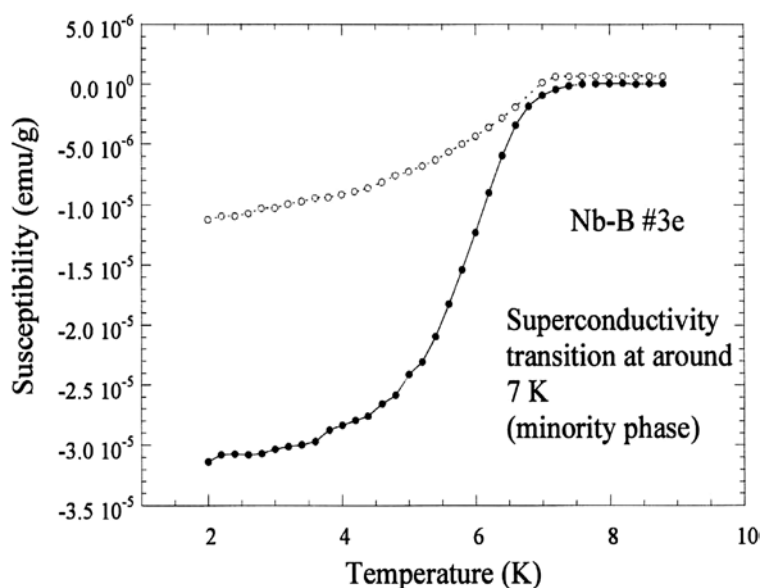


Fig. 9 Magnetic susceptibility of NbB₂ powders obtained by adding LiCl.

4. ま と め

Nb₂O₅と非晶質ホウ素の熱還元法からNbB₂粉末を比較的低温度（1000 K程度）で合成するために、アルカリ金属塩（AECI）（AE=Li, Na, K）を5 mass%添加して検討した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- (1) AECIを添加した試料では反応温度873～973 KではNbB₂の生成が見られずXRDパターンにはNb₂O₅とNbO₂及び非晶質物質に伴う $2\theta = 20^\circ$, 40° と 67° 付近のバックグラウンドの高まりが観察された。
- (2) AECIを添加した試料は反応温度1023 K以上でNbB₂が単相で生成することが確認できた。
- (3) NbB₂の格子定数は、この化合物の広い非化学量論組成幅を反映して、 $a=0.3111\sim 0.3084$ nm, $c=0.3264\sim 0.3308$ nmと広い組成分布を示した。
- (4) NbB₂の磁化率測定は7 K付近で超伝導転移に伴う急激な変化が確認できた。

5. 謝 辞

本研究の一部は東北大学新素材共同研究開発センター共同利用研究の施設をお借りして実験を行った。また、東北大学金属材料研究所の菅原孝昌氏と野村明子氏に多大なるご協力を得ました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) T. B. Massalski Ed., "B-Nb (Boron-Niobium) Diagram" H. Okamoto II Ed., Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, 1990, pp.505～506.
- 2) S. Okada, K. Hamano, T. Lundström, I. Higashi, *AIP Confer. Proc.*, 23, (1991) 456-459.
- 3) K. Kieffer, F. Benesovsky, "Hartstoffe" Springer-Verlag, Wien, (1963) 1-43.
- 4) S. Okada, T. Atoda, Y. Takahashi, *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1985, (1985) 1535-1543.
- 5) 飯泉清賢, 澤田 豊, 岡田 繁, 宍戸統悦, 工藤邦男, 中嶋一雄, 粉末冶金学会誌, Vol. 54, No. 10 (2007) 682-685.
- 6) K. Iizumi, C. Sekiya, S. Okada, K. Kudou, T. Shishido, *J. European Ceramic Society*, 26 (2006) 635-638.
- 7) David R. Lide Editor-in-Chief, Howard T. Evans, Jr., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 1995-1996, 76th Edition, pp.4-67～4-77.