

$\alpha$ -菱面体ホウ素構造を有する酸化六ホウ素  $B_6O$  の合成と構造岡田 繁<sup>\*1,+</sup>, 宍戸 統悦<sup>\*2</sup>, Torsten Lundström<sup>\*3</sup>Synthesis and Structure of Boron Suboxide  $B_6O$  with  $\alpha$ -rhombohedral Boron StructureShigeru OKADA<sup>\*1,+</sup>, Toetsu SHISHIDO<sup>\*2</sup>, Torsten LUNDSTRÖM<sup>\*3</sup>

Abstract: Boron suboxide ( $B_6O$  ( $B_{12}O_2$ )) was prepared in the borothermic reduction process of compounds such as  $B_2O_3$ , ZnO, CuO,  $In_2O_3$ , MgO,  $Bi_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  or  $Li_2B_4O_7$  and amorphous boron powders as starting materials in the range 1200 to 1450°C for 2 h under an argon atmosphere.  $B_6O$  powders were obtained from the starting materials with the weighted in atomic ratio boron/oxygen=6.0.  $B_6O$  powders were examined by X-ray diffraction method. When starting materials were  $B_2O_3$ ,  $In_2O_3$ , ZnO or  $Li_2B_4O_7$  and boron, the strongest relative X-ray intensities are obtained. The crystal structure of  $B_6O$  obtained by  $B_2O_3$  and B powders has been refined by the Rietveld method applied on X-ray diffraction data. The structure belongs to the  $\alpha$ -boron ( $\alpha$ -rhombohedral boron structure, space group  $R\bar{3}m$ ) family as  $B_4C$  ( $B_{11}C \cdot BC_2$ ),  $B_3Si$ ,  $B_6P$ ,  $B_{13}P_2$ ,  $B_6As$ ,  $B_{12}S_2$  compounds, and is closely related to the  $B_{13}C_2$  ( $B_{12} \cdot BC_2$ )-structure. There are two oxygen atoms in each large hole formed by the icosahedra  $B_{12}$  framework, along the rhombohedra [111] axis. The oxygen atoms are located close to the centre of the boron triangles that are formed by B1 atoms from three  $B_{12}$  icosahedra. The bonding distance between these boron atoms and oxygen atom is 0.1503 (7) nm. The unit cell parameters of  $B_6O$  are as follows: from  $B_2O_3$ :  $a=0.535$  (1) nm,  $c=1.226$  (1) nm  $\sim a=0.536$  (2) nm,  $c=1.227$  (2) nm; from  $In_2O_3$ :  $a=0.534$  (1) nm,  $c=1.235$  (1) nm  $\sim a=0.535$  (1) nm,  $c=1.233$  (1) nm; from ZnO:  $a=0.536$  (1) nm,  $c=1.235$  (1) nm  $\sim a=0.536$  (1) nm,  $c=1.233$  (1) nm; from  $Li_2B_4O_7$ :  $a=0.530$  (1) nm,  $c=1.231$  (1) nm  $\sim a=0.532$  (1) nm,  $c=1.237$  (1) nm.

Keywords : Boron suboxide  $B_6O$  ( $B_{12}O_2$ ), oxides, amorphous boron, borothermic reduction process, crystal structure, unit cell parameters

## 1. 緒 言

高ホウ化物の中で、 $\alpha$ -菱面体ホウ素 (空間群  $R\bar{3}m$ ) はホウ素正 20 面体 ( $B_{12}$  icosahedron) だけのホウ素原子骨格で結晶構造ができあがっている。この構造の中心にホウ素、炭素、酸素、ケイ素、イオウ、ヒ素およびリンの各原子が侵入し、 $B_4C$  ( $B_{11}C \cdot BC_2$ ),  $B_{13}C_2$  ( $B_{12} \cdot BC_2$ ),  $B_6O$  ( $B_{12}O_2$ ),  $B_3Si$ ,  $B_{12}S_2$ ,  $B_{12}As_2$ ,  $B_{12}P_2$  などの高ホウ化物が存在する<sup>1-2)</sup>。それらは高硬度、低い密度で、高い熱的安定性で、耐薬品性に優れた特徴を有している。また、一般的に無機ホウ素化合物に比べてホウ素含有量が多いために、耐熱性の高強度材や中性子吸収材などの

用途があることから原子炉用の特殊な分野に利用されている。しかしながら、これらの化合物の中で、炭化ホウ素  $B_4C$  以外は合成の困難さのために、詳細な物理化学的な性質についての研究が少ない。著者らは、高ホウ化物の合成と物性評価の研究<sup>3-6)</sup>を行っているが、本報告では、 $\alpha$ -菱面体ホウ素の中心に酸素原子が侵入した酸化六ホウ素  $B_6O$  の合成に関して検討した。ホウ素一酸素二成分系には  $B_6O$  ( $B_{12}O_2$ ),  $B_2O$ ,  $(BO)_x$ ,  $B_2O_3$ ,  $BO_2$  および  $B_{22}O$  などの多数の化合物が知られている<sup>1)</sup>。これらの中で、 $B_6O$  はダイヤモンド、立方晶窒化ホウ素 cBN,  $B_4C$  に次ぐ高硬度を有することが報告されている<sup>1, 7)</sup>。先に、著者らは、三酸化二ホウ素  $B_2O_3$  と非晶質ホウ素のホウ素熱還元法から作製した  $B_6O$  粉末の結晶構造について報告した<sup>2)</sup>。この合成方法は  $B_6O$  粉末を得るためには最も一般的な方法である<sup>8)</sup>。この方法では、原料の  $B_2O_3$  の融点が 450°C と比較的低温であるために、 $B_2O_3$  とホウ素の反応が均一反応として起こり難く、 $B_6O$  の単相を合成するために困難さが生じる。そこで著者らは酸化物と非晶質ホウ素粉末のホウ素熱還元法から  $B_6O$  粉末の合成を行うことにした。その合成方法は、研究報告が少なく、詳細には検討されていない。実

<sup>\*1</sup> 理工学部理工学科 教授, 工学博士  
Faculty of Science and Engineering, Professor, Dr. of Engineering  
<sup>+</sup> Corresponding author, Tel/fax: +81-3-5481-3292  
E-mail address: sokada@kokushikan.ac.jp

<sup>\*2</sup> 東北大学金属材料研究所 准教授, 工学博士  
Institute for Materials Research, Tohoku University, Associate  
Professor, Dr. of Engineering

<sup>\*3</sup> スウェーデン国ウプサラ大学オングストローム研究所  
教授, 理学博士  
The Ångström Laboratory, Inorganic Chemistry, Uppsala  
University, Professor, Dr. of Science

験に使用した酸化物は、金属と酸素間の結合エネルギーが比較的小さくて<sup>9)</sup>、B<sub>6</sub>O の合成後に生成した金属が揮発するか、あるいは金属が残存しても酸性あるいは塩基性水溶液で、金属を除去することが可能である化合物を選んだ。ただし、B<sub>6</sub>O は薄い酸性あるいは塩基性水溶液に対して安定であることが予備実験から明らかにしている。以上より、出発原料の酸化物は、三酸化二ホウ素 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化亜鉛 ZnO、酸化銅 (II) CuO、酸化インジウム (III) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化マグネシウム MgO、酸化ビスマス (III) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化ガリウム (III) Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、四ホウ酸リチウム Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の粉末状を用いた。原料の配合比は酸化物に対してホウ素が 6.0 (B<sub>6</sub>O の化学量論組成) の一定条件で行った。その場合、加熱温度による生成相および得られた B<sub>6</sub>O は、粒子の大きさ、色調と形態、格子定数、組成比の変化を検討した。更に、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とホウ素から得られた B<sub>6</sub>O 粉末を用いて、リートベルト解析による B<sub>6</sub>O の結晶構造を決定した。

## 2. 実験方法

### 2.1. B<sub>6</sub>O の合成方法

出発原料として、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、CuO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> の 8 種類の粉末状酸化物 (純度 99% 以上の試薬) と非晶質ホウ素 (純度 99%) 粉末を用いた。原料の配合比は酸化物とホウ素が化学反応式に従って B<sub>6</sub>O になるように調製した。配合粉末はアルミナ製乳鉢を用いてエタノール中で湿式混合した。乾燥後、混合粉末は約 29.4 MPa の圧力で φ20×4 mm 程度のペレット状に成形し、蓋付きのアルミナタンマン管中に入れた。炉内はジルコニア式酸素ポンプを用いて、微量の酸素を除去した乾燥アルゴンガス雰囲気中で加熱した。アルゴンガスは 50 ml/min の一定流量で、試料の加熱は縦型管状電気炉を用いた。昇温速度 300°C/h、所定の加熱温度 (1200~1450°C) で、2 時間保持した後、炉内で放冷した。冷却後、合成した試料の一部は生成した金属あるいは未反応物質を除去するために 3 mol/dm<sup>3</sup> 塩酸あるいは 3 mol/dm<sup>3</sup> 塩酸とエタノールの混合溶液で 1 週間程度、室温で処理した。

### 2.2. X 線回折計

得られた化合物の相の同定と格子定数は粉末 X 線回折計 (XRD) と Guinier-Hägg 集中法カメラを用いた。XRD は X 線の管電圧と管電流を 40kV、80-100mA、スリット系では 1°-1°-0.15 mm-0.45 mm の条件で測定した。Guinier-Hägg 集中法カメラは石英モノクロメーターで単色化した CuKα1 で測定し、内部標準試料として高純度の金属シリコンを使用した。X 線回折強度と格子定数の測定は Guinier-Hägg フィルムを用いて Line Scanner 装置によってデータを収集した。格子定数値の精密化は B<sub>6</sub>O の 2θ 値をケイ素の 2θ 値で補正し、それを最小二乗法の計算から求めた。ただし、格子定数値は

合成試料を酸処理したものについて測定した。

### 2.3. 粒子の大きさ、形態と不純物の確認

B<sub>6</sub>O 粉末の大きさと形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、B<sub>6</sub>O の組成変化と不純物の確認はエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) と表面分析計 (ESCA) で調べた。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1. ホウ素熱還元法から B<sub>6</sub>O の合成

加熱温度 1400°C、2 時間保持で、原料の配合比は酸化物の酸素に対してホウ素が 6.0 (B<sub>6</sub>O の化学量論) になるように調製した。酸化物から得られた生成相の XRD 結果を表 1 に示す。ただし、これらの試料は酸処理を行っていない時の結果である。これから、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、B<sub>6</sub>O の生成割合が高いが、B<sub>6</sub>O 以外に未反応の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および非晶質ホウ素が加熱処理で結晶化したと思われる β-ホウ素 (β-rhombohedral boron) が確認できた。ZnO では、B<sub>6</sub>O の回折線ピークが主体で、これ以外に金属亜鉛が同定できたが、β-ホウ素あるいは ZnO の回折線は確認できなかった。CuO では、金属銅が主体で、B<sub>6</sub>O が僅かに生成している。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からでは、B<sub>6</sub>O の回折線が主体で、それ以外に金属インジウムの回折線が確認できた。MgO では、B<sub>6</sub>O の回折線は確認できなく、未確認の回折線が見られる。これは MgO と非晶質ホウ素をホットプレス焼結して得られた B<sub>6</sub>O の場合と異なっている<sup>10)</sup>。本報告ではホットプレスを用いていないために、加熱処理中に MgO の酸素とホウ素原子との接触面積が小さいか、あるいは MgO の Mg と酸素との結合エネルギーが比較的大きい<sup>9)</sup>ために、高温で MgO の分解から遊離酸素を生成するよりも MgO とホウ素との化学的親和力の方が大きいために、Mg-B-O 系化合物が優先的に生成し、B<sub>6</sub>O が生成しなかったと思われる。EDX からこの系は Mg-B-O 系化合物であることが理解できたが、XRD カードからは確認できなかった。この相について

**Table 1** Preparation of B<sub>6</sub>O powders by oxide and boron powders heated at 1400°C for 2 h.

Starting materials	Phases identified
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>6</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , β-boron
ZnO	B <sub>6</sub> O, Zn
CuO	Cu, B <sub>6</sub> O
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>6</sub> O, In
MgO	unknown
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>6</sub> O
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>6</sub> O, unknown
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	B <sub>6</sub> O

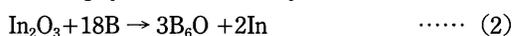
は現在検討中である。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、B<sub>6</sub>Oの回折線が主体で、それ以外の回折線は確認できないが、2θ=30°から50°付近にバックグラウンドの高まりが起きている。このことからB<sub>6</sub>Oと一緒に非晶質の化合物が存在していることを示唆している。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、B<sub>6</sub>Oの回折線が主体で、それ以外に未知の小さな回折線が確認できた。それについては現在検討中である。Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>では、B<sub>6</sub>Oの回折線だけが確認できた。以上の結果から、酸化物とホウ素の熱還元反応からB<sub>6</sub>Oを合成するためにはB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の酸化物が最適である。尚、本実験で生成したB<sub>6</sub>O以外の金属は3mol/dm<sup>3</sup>塩酸処理によって取り除くことが可能であった。更に、これら酸化物のうちで、B<sub>6</sub>Oの回折線ピークの強度比が高く得られる化合物を選んで、加熱温度(1200~1450℃)を変化させてB<sub>6</sub>Oを合成するための条件を詳細に検討した。その結果、酸化物はB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOおよびLi<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>の4種類の化合物を用いることにした。

### 3.1.1. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とホウ素からB<sub>6</sub>Oの合成



上記の反応式(1)に従って混合し、加熱処理を行った。その結果、加熱温度1200~1450℃ではB<sub>6</sub>OとB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合相で得られるが、1400℃ではB<sub>6</sub>Oの回折線ピークが最も大きくなった。また、1000~1100℃の加熱温度では、B<sub>6</sub>Oの生成量が少なく、未反応のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とβ-ホウ素が確認できた。生成したβ-ホウ素は塩酸処理によっても取り除くことができなかった。また、未反応のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は3mol/dm<sup>3</sup>塩酸とエタノールの混合溶液で取り除くことができた。得られたB<sub>6</sub>O粉末は赤茶色で0.5~2.0μmの球状の大きさである。以上よりB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と非晶質ホウ素からのB<sub>6</sub>Oの合成は1200~1400℃が最適であると言える。また、これらの試料のうちで、加熱温度1400℃で得られたB<sub>6</sub>O粉末を用いて、B<sub>6</sub>Oの結晶構造を調べた。

### 3.1.2. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とホウ素からB<sub>6</sub>Oの合成



上記の反応式(2)に従って混合し、加熱処理を行った。その結果、1200~1250℃ではB<sub>6</sub>Oの生成は確認できなく、非晶質ホウ素が加熱処理で結晶化したβ-ホウ素、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と金属インジウムとが同定できた。B<sub>6</sub>Oは1300~1350℃で認められるが、それ以外に金属インジウムと少量のB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が同定できた。さらに、1400~1450℃ではB<sub>6</sub>Oが主体で、それ以外に金属インジウムが生成することが、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は確認できなかった。この加熱温度ではB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が確認できなかったのは、合成条件がB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の沸点(約1500℃)近くであることから揮発したか、あるいはB<sub>6</sub>Oの合成に寄与したかのいずれかであると思われる。1350~1450℃で得られた試料を酸性水溶液処理してXRDで調べた結果、B<sub>6</sub>OのXRDパターンしか確認できなかった。加熱温度1400℃で得られたB<sub>6</sub>O粉末は、0.05μmの粒子が凝集して1~2μm程度の大きさになった球状で、

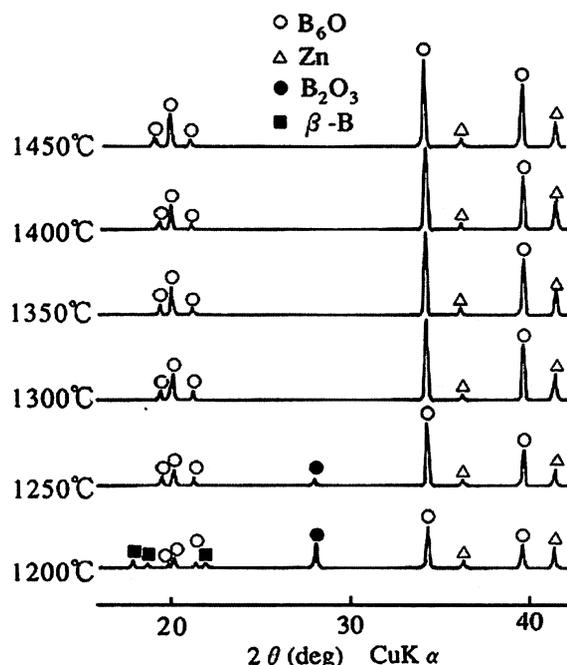


Fig. 1 Powder XRD patterns of the products obtained from ZnO-boron mixtures at several reaction temperatures.

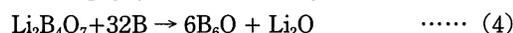
赤茶色である。

### 3.1.3. ZnOとホウ素からB<sub>6</sub>Oの合成



上記の反応式(3)に従って混合し、加熱処理を行った。加熱温度(1200~1450℃)に対するXRDから得られた生成相の変化を図1に示す。これから、1200℃ではB<sub>6</sub>Oの生成が見られるが、それ以外にβ-ホウ素、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と金属亜鉛が同定できた。1250℃ではB<sub>6</sub>Oが主体で、それ以外にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と金属亜鉛が同定できた。1300~1450℃ではB<sub>6</sub>Oが主体で、それ以外に金属亜鉛が同定できた。このことよりZnOとホウ素からB<sub>6</sub>Oの生成過程は、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とホウ素からB<sub>6</sub>Oの合成する場合と同様な反応過程で進行していることが理解できる。これらの試料を酸処理して、XRDで生成相の同定を行った所、1250℃からB<sub>6</sub>Oの単相だけとなった。また、ZnOから得られたB<sub>6</sub>O粉末はIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から得られたB<sub>6</sub>O粉末と同様に赤茶色で、球状の形態で、大きさは0.05μm以下の粒子が集まって0.5~2μm程度の大きさに凝集している。

### 3.1.4. Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>とホウ素からB<sub>6</sub>Oの合成



上記の反応式(4)に従って混合し、加熱処理を行った。その結果、1200~1250℃ではB<sub>6</sub>Oの生成が主体として確認されたが、それ以外にβ-ホウ素が同定された。1300~1350℃ではB<sub>6</sub>Oだけが同定されたが、1400℃以上になるとB<sub>6</sub>O以外に2θ=26°付近に最大の回折線ピークを持つ未知物質が同定された。また、これら試料を酸処理してXRDで相の確認を行ったが、それらの回折線ピークにほとんど変化が見られなかった。このことより

**Table 2** The unit cell parameters of  $B_6O$  obtained from oxide and boron powders

Starting materials	soaking temperature (°C)	Unit cell parameters (nm)	
		a	c
$B_2O_3$	1200	0.535(1)	1.226(1)
	1400	0.536(2)	1.227(2)
$In_2O_3$	1400	0.534(1)	1.235(1)
	1450	0.535(1)	1.233(1)
ZnO	1300	0.536(1)	1.235(1)
	1450	0.536(1)	1.233(1)
$Li_2B_4O_7$	1300	0.530(1)	1.231(1)
	1350	0.532(1)	1.237(1)

未知物質は酸処理によっても処理できないことが理解できた。それ以外に  $Li_2O$  の存在も予測されるが本実験では確認できなかった。それは  $Li_2O$  の融点が  $1570^\circ\text{C}$  であるために高温で揮発したか、未反応の  $Li_2B_4O_7$  と反応して非晶質相を形成したためか、または  $Li_2O$  の生成量が少なかったために XRD で同定ができなかったものと推察される。以上より、 $Li_2B_4O_7$  から  $B_6O$  を合成するためには加熱温度は  $1300\sim 1350^\circ\text{C}$  が必要であることがわかった。また、酸処理した試料のうちで、 $1350^\circ\text{C}$  で得られた  $B_6O$  は、 $1\sim 2\mu\text{m}$  程度の大きさで、黒色を呈したコンペイ糖状の形態をしている。これは、 $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$  と ZnO から得られた  $B_6O$  の場合と  $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  の場合とは粒子の形態と大きさおよび色調が異なっている。多分、 $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  は反応に対する生成メカニズムが異なっているのかもしれない。

### 3.2. $B_6O$ の格子定数と組成比

$B_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、ZnO および  $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  の加熱温度に対する格子定数の変化を表 2 に示す。これから  $B_6O$  の格子定数は、 $B_2O_3$  では  $a=0.535(1)\text{nm}$ 、 $c=1.226(1)\text{nm}\sim a=0.536(2)\text{nm}$ 、 $c=1.227(2)\text{nm}$  で、 $In_2O_3$  では  $a=0.534(1)\text{nm}$ 、 $c=1.235(1)\text{nm}\sim a=0.535(1)\text{nm}$ 、 $c=1.233(1)\text{nm}$  で、ZnO では  $a=0.536(1)\text{nm}$ 、 $c=1.235(1)\text{nm}\sim a=0.536(1)\text{nm}$ 、 $c=1.233(1)\text{nm}$  でほぼ一定の値である。以上より  $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$  と ZnO から得られた  $B_6O$  の格子定数は、加熱温度を高くしても、それらの値に変化がなく、同程度の値であることが理解できた。一方、 $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  の格子定数は  $a=0.530(1)\text{nm}$ 、 $c=1.231(1)\text{nm}\sim a=0.532(1)\text{nm}$ 、 $c=1.237(1)\text{nm}$  の範囲内で、加熱温度の上昇とともに格子定数值 ( $a$ ,  $c$ ) が直線的に大きくなる傾向を示している。これらの結果と文献値を比較すると次のことが言える。 $B_6O$  の格子定数は、Placaら<sup>10)</sup> は  $a=0.537\text{nm}$ 、 $c=1.231\text{nm}$ 、Higashiら<sup>12)</sup> は  $a=0.5374(2)\text{nm}$ 、 $c=1.2331(3)\text{nm}$  の値を報告してい

る。これらの値は  $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$  と ZnO から得られた  $B_6O$  の格子定数に比較的近い値である。また、定性的に  $B_6O$  の酸素含有量を求めて、残りをホウ素含有量として計算した結果では、 $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  はやや酸素欠損側で得られ、 $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$  と ZnO から得られた  $B_6O$  はややホウ素欠損側で得られることが判った。このことは、Billsら<sup>13)</sup>が報告している  $B_6O$  の組成比との関係および本実験から得られた結果とは矛盾していない。著者らが得られた  $B_6O$  の格子定数と Bills らの報告した値を比較すると  $B_6O$  の組成比は次の通りである。 $B_6O$  の組成は、 $B_2O_3$  では  $B_{5.88}O\sim B_{5.94}O$  で、 $In_2O_3$  では  $B_{5.97}O\sim B_{5.94}O$  で、ZnO では  $B_{5.92}O\sim B_{5.89}O$  で、それぞれホウ素欠損側で存在している。一方、 $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  の組成は、 $B_6O_{0.93}\sim B_6O_{0.98}$  で、酸素欠損側で存在していることが判った。このことは、 $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、ZnO および  $Li_2B_4O_7$  から得られた  $B_6O$  粉末の色の違いからも推察できる。また、Higashiら<sup>12)</sup> は ZnO から得られた  $B_6O$  の格子定数と組成比 ( $B_{5.4}O$ ) を報告しているが、本実験の  $B_2O_3$ 、 $In_2O_3$  と ZnO から得られた  $B_6O$  の場合と同様にホウ素欠損側である。更に、各合成した試料は、塩酸とエタノールの混合溶液で、過剰の金属あるいは遊離の  $B_2O_3$  を取り除いた後、EDX と ESCA で不純物の確認を行ったが確認できなかった。従って、 $B_6O$  の結晶中には金属原子が固溶しないことが理解できた。このことは 3.3 項で述べる  $B_6O$  の結晶構造からも推定できる。本実験で  $B_6O$  の生成と同時に生成する遊離の金属原子は、イオン半径、原子半径あるいは酸素-ホウ素原子間距離 ( $0.1503(7)\text{nm}$ )<sup>14)</sup> から考えて、 $\alpha$ -菱面体ホウ素型構造を有する  $B_6O$  中には存在することは不可能であることが推察される。

### 3.3. $B_6O$ の結晶構造

反応式 (1) から得られた  $B_6O$  を用いて結晶構造を調べた。 $B_6O$  粉末試料をリートベルト解析によって構造を

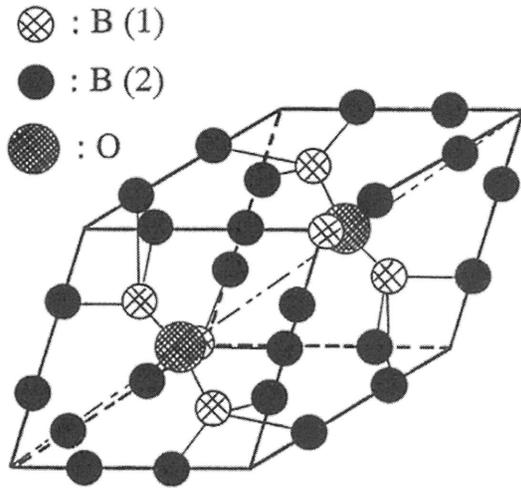


Fig. 2 The structure of  $B_6O$

Table 3 Interatomic distances in  $B_6O$   $<0.20$  nm, EDS's in parentheses.

Atoms		distance (nm)
B1	- O1	0.1503(7)
	- 2 B1	0.1738(9)
	- 2 B2	0.182(1)
	- B2	0.184(1)
B2	- B2	0.156(2)
	- 2 B1	0.182(1)
	- B1	0.184(1)
	- 2 B2	0.857(4)
O1	- 3 B1	0.1503(7)

決定した。リートベルト法によるデータ分析はプログラム LHPMI を用いて構造の精密化を行った。尚、 $B_6O$  の構造データは  $B_{13}C_2$  ( $B_{12} \cdot BC_2$ ) 構造の中心部の炭素-ホウ素-炭素 (C-B-C) 鎖を酸素-酸素 (O-O) 位置に置き換えて構造の精密化を行い、空間群  $R\bar{3}m$  (No. 166),  $a=0.5367(2)$  nm,  $c=1.2325(3)$  nm,  $R(Rw)=0.042$  (0.192) を得た。図 2 には  $B_6O$  の構造を、また、表 3 には  $0.20$  nm より短い原子間距離を示す。 $B_6O$  の結晶構造は  $B_{13}C_2$  ( $B_{12} \cdot BC_2$ ) と同型の  $\alpha$ -菱面体ホウ素型構造を構成しているが、 $\alpha$ -菱面体ホウ素型構造中に存在する酸素原子は 2 個で、2 個の酸素原子は菱面体ホウ素中の [111] 軸に沿った大きな隙間の中に存在している。酸素原子の 1 個は 3 個の  $B_{12}$  正 20 面体中のホウ素原子 (B1) が形成するホウ素三角形の大きな隙間の中心に存在し、その反対側にもう 1 個の酸素原子が存在する。また、酸素-酸素の原子間距離は  $0.3006(2)$  nm で、酸素-ホウ素 (B1)

の原子間距離は  $0.1503(7)$  nm である。これは四面体  $BO_4$  ユニットを有する化合物の酸素-ホウ素の原子間距離の  $0.142$  nm から  $0.154$  nm の範囲内に存在している。

#### 4. 結 論

アルゴンガス雰囲気中で、加熱温度  $1200 \sim 1450^\circ C$ 、2 時間保持で、 $B_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $CuO$ 、 $In_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $Li_2B_4O_7$  の酸化物と非晶質ホウ素粉末を用いてホウ素熱還元法から  $B_6O$  を合成する条件と格子定数を調べた。また、 $B_2O_3$  から得られた  $B_6O$  粉末はリートベルト解析による結晶構造を決定した。その結果、以下の結論を得ることができた。

- 1) 酸化物とホウ素の熱還元反応から  $B_6O$  を合成するためには  $B_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $In_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$  および  $Li_2B_4O_7$  の酸化物が最適である。
- 2)  $B_6O$  の合成は、 $B_2O_3$  では  $1200 \sim 1400^\circ C$ 、 $In_2O_3$  では  $1400 \sim 1450^\circ C$ 、 $ZnO$  では  $1300 \sim 1450^\circ C$ 、 $Li_2B_4O_7$  では  $1300 \sim 1350^\circ C$  が最適の加熱温度である。
- 3)  $B_6O$  の格子定数は、 $B_2O_3$  では  $a=0.535(1)$  nm,  $c=1.226(1)$  nm  $\sim a=0.536(2)$  nm,  $c=1.227(2)$  nm,  $In_2O_3$  では  $a=0.534(1)$  nm,  $c=1.235(1)$  nm  $\sim a=0.535(1)$  nm,  $c=1.233(1)$  nm,  $ZnO$  では  $a=0.536(1)$  nm,  $c=1.235(1)$  nm  $\sim a=0.536(1)$  nm,  $c=1.233(1)$  nm,  $Li_2B_4O_7$  では  $a=0.530(1)$  nm,  $c=1.231(1)$  nm  $\sim a=0.532(1)$  nm,  $c=1.237(1)$  nm の値である。
- 4)  $B_6O$  はリートベルト解析によって結晶構造を決定した。空間群は  $R\bar{3}m$  である。 $\alpha$ -菱面体ホウ素型構造中に存在する酸素原子は 2 個で、その 1 個は 3 個の  $B_{12}$  正 20 面体中のホウ素原子 (B1) が形成するホウ素三角形の大きな隙間の中心に存在する。また、酸素-酸素の原子間距離は  $0.3006(2)$  nm であり、酸素-ホウ素 (B1) の原子間距離は  $0.1503(7)$  nm である。

#### 謝 辞

実験にはスウェーデン国ウプサラ大学オングストローム研究所の L.-E. Tergerius と H. Bolmgren 両博士および神奈川大学工学部の工藤邦男博士のご協力を得ました。ここに感謝の意を表します。

#### 参 考 文 献

- 1) V. I. Matkovich, "Boron and Refractory Borides" Springer-Verlag New York (1977) pp. 331.
- 2) H. Bolmgren, T. Lundström, S. Okada, *Am. Inst. Phys.*, **231** (1991) 197.
- 3) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Iizumi, K. Kudou, K. Nakajima, *J. Alloys Compds.*, **458** (2008) 297.
- 4) S. Okada, T. Mori, K. Kudou, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Phys.*, **176** (2009) 012008.
- 5) S. Okada, T. Shishido, T. Mori, *Pacific Science Review*, vol. **10**, No. 2, (2009) 207.

- 6) K. Yubuta, T. Mori, A. Leithe-Jasper, Y. Grin, S. Okada, T. Shishido, *Materials Research Bulletin*, **44** (2009) 1743.
- 7) 高木研一, 伊藤秀章, 宍戸統悦, 岡田 繁ら, 新材料・新素材シリーズ “ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用”, シーエムシー出版, 2008年3月, pp. 140.
- 8) V. I. Matkovich, *J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 1804.
- 9) R. Weast ed., “Handbook of Chemistry and Physics”, 55<sup>th</sup> CRC press, Cleveland, Ohio (1974) pp. F-205.
- 10) C. E. Holcombe, O. J. Horne, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972) 106.
- 11) S.-La Placa, B. Post, *Planseeber Pulvermet.*, **9** (1961) 109.
- 12) I. Higashi, M. Kobayashi, J. Bernhard, C. Brodhag, F. Thevenot, *Am. Inst. Phys.*, **231** (1991) 201.
- 13) P. M. Bills, D. Lewis, *J. Less-Common Met.*, **45** (1976) 343.
- 14) S. Okada, K. Kudou, K. Hamano, T. Lundström, *Nippon Kagaku Kaishi*, **6** (1993) 107.