

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月23日(23.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/023568 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 35/04 (2006.01) C30B 29/10 (2006.01)
C04B 35/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/068619
- (22) 国際出願日: 2011年8月17日(17.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-183892 2010年8月19日(19.08.2010) JP
特願 2010-183889 2010年8月19日(19.08.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学(TOHO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 森戸 春彦(MORITO Haruhiko) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 山根 久典(YAMANE

Hisanori) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 西澤 利夫(NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

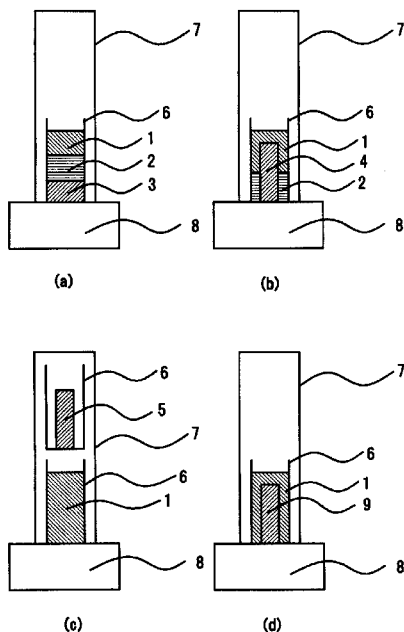
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: BORIDE HAVING CHEMICAL COMPOSITION Na-Si-B, AND POLYCRYSTALLINE REACTION SINTERED PRODUCT OF BORIDE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: Na-Si-B組成を有するホウ化物、ホウ化物の多結晶反応焼結体及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a novel boride which is useful as a highly functional material; and a novel process for producing a polycrystalline sintered product of a boride, which requires reduced energy cost, does not require the use of any sintering aid, enables the molding into a complicated shape, and also enables the production of a multi-component boride. A boride having a chemical composition Na-Si-B, and a polycrystalline reaction sintered product of the boride, wherein a mixed molded article comprising boron and an element M (wherein M represents Si and/or C) is heated together with metal sodium to produce the polycrystalline reaction sintered product.

(57) 要約: 高機能性材料として有用な新しいホウ化物の提供及び、エネルギーコストがかからず焼結助剤を必要とせず、しかも複雑な形状の成形が可能で、さらには多元系ホウ化物への展開も可能とする、ホウ化物の多結晶焼結体の新しい製造方法を提供する。Na-Si-B組成を有するホウ化物及びその多結晶反応焼結体であり、ホウ素と元素: M (MはSi及び/又はCを表す)の混合成形体を金属ナトリウムとともに加熱して多結晶反応焼結体を得る。

WO 2012/023568 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

明 細 書

発明の名称：

Na-Si-B組成を有するホウ化物、ホウ化物の多結晶反応焼結体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Na-Si-B組成を有する新規なホウ化物、ホウ化物の多結晶反応焼結体及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ホウ化物は、一般にボロン原子同士が強固に結合しているため、硬度が高く、融点又は分解温度が高い。そのため、従来から耐熱材料や耐摩耗材料として利用されてきた。また、半導体特性、熱電子放射性及び超電導性等電氣的に特異な特性を示すホウ化物も多く、六ホウ化ランタン (LaB_6) は熱陰極材料として実用化され、二ホウ化マグネシウム (MgB_2) は超電導材料として注目を集めている。

[0003] ホウ化物の電氣的特性は結晶構造に強く依存しており、ホウ素の含有量が少ないホウ化物は電気伝導性を示すのに対し、ホウ素20面体 ($\text{B}_{12}20$ 面体クラスター) の構造を含む結晶は半導体的な電氣的特性を示す。

[0004] これまで、ホウ化物としては前記の LaB_6 や MgB_2 をはじめ、 B_4C 、 BN 等の2成分元素により構成される2元系のホウ化物や、3成分元素による多元系ホウ化物が知られている。また、 $\text{B}_{12}20$ 面体クラスターから構成されるホウ化物として、 M-AI-B (Mはアルカリ金属又はアルカリ土類元素を示す) (例えば特許文献1参照) や、 $\text{RE}_{1-x}\text{B}_{12}\text{Si}_{4-y}$ (REは、Y、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luから選ばれる希土類元素の1種又は2種以上であり、 x 、 y は、 $0 \leq x \leq 0.7$ 、 $0 \leq y \leq 2$ の範囲である) (例えば特許文献2参照) 等多くの物質が発見されている。

[0005] このような既存のホウ化物の用途開発に加え、さらに多彩なホウ化物を研究開発し、各種の用途に使用することができるこれまでにない新しい機能を

有する高機能性材料の開発が重要な課題になっている。

[0006] 一方、一般的にホウ化物あるいはホウ素を含む炭化物は共有結合性が強いために焼結が難しい物質である。現在、 B_4C をはじめ、ホウ化物の焼結体の製法としては、ホットプレス焼結法（HIP法）又はスパークプラズマ焼結法（SPS法）が用いられている。いずれの場合も高温、高圧の条件が必要であり、焼結法で作製できる多結晶体は単純な形状のものに限られてしまう。また、超硬物質であるホウ化物は多結晶体作製後の加工が困難であり、形状の制限は工業的利用の大きな妨げとなっている。

[0007] 上記の加圧焼結法のほか、アルミナや炭化タングステン等の焼結助剤を用いた常圧焼結法が開発が進んでいる（例えば非特許文献1、2参照）。しかし、これらの焼結法に用いる焼結助剤に起因した第2相の析出がホウ化物の機械的挙動に有害な効果を及ぼすことがある。また、これらの常圧焼結法は $2000^{\circ}C$ 近い高温で行われるため、エネルギーコストが高いという問題もある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-104037

特許文献2：特開2003-137535

非特許文献

[0009] 非特許文献1：J. Mater. Sci. Letter, 7(1988)695-696

非特許文献2：J. Mater. Sci., 27(1992)6335-6340

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] この発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものであり、第1の課題は、高機能性材料として有用な新しいホウ化物を提供することにある。第2の課題は、従来の焼結法に比べてエネルギーコストがかからず焼結助剤を必要とせず、しかも複雑な形状の成形が可能で、さらには多元系ホウ化物への

展開も可能とする、ホウ化物の多結晶焼結体の新しい製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明のホウ化物は以下のことを特徴としている。

(1) Na-Si-B組成を有する三元系ホウ化物。

(2) ホウ化物が、一般式、 $Na_x Si_y B_z$ で表される化合物 ($0 < x$ 、 $x < y < 4x$ 、 $8x < z < 20x$) であることを特徴とする(1)に記載のNa-Si-B組成を有するホウ化物。

(3) ホウ化物の結晶構造が、六方晶系又は菱面体晶系であることを特徴とする(1)又は(2)に記載のNa-Si-B組成を有するホウ化物。

[0012] 本発明のホウ化物の多結晶反応焼結体及びその製造方法は以下のことを特徴としている。

(4) Na-M (MはSi及び/又はCを表す) - B組成を有する三元系ホウ化物の多結晶反応焼結体。

(5) 三元系ホウ化物が、一般式、 $Na_x Si_y B_z$ で表される化合物 ($0 < x$ 、 $x < y < 4x$ 、 $8x < z < 20x$) であることを特徴とする(4)に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体。

(6) ホウ素と元素:M (MはSi及び/又はCを表す)の混合成形体を金属ナトリウムとともに加熱することを特徴とする(4)又は(5)に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。

(7) ホウ素の成形体を金属ナトリウム及び元素:M (MはSi及び/又はCを表す)とともに加熱することを特徴とする(4)又は(5)に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。

(8) 加熱温度が800℃以上であることを特徴とする(6)又は(7)に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。

(9) 不活性ガス雰囲気中で加熱することを特徴とする(6)から(8)のいずれかに記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明のホウ化物及びホウ化物の多結晶反応焼結体は、これまでにない新規なものであり、これらのものは、耐熱材料や耐摩耗材料、軽量構造材料、熱電変換材料等としての応用が期待される産業上有用な素材である。

[0014] また、本発明の多結晶反応焼結体の製造方法は、予め成形したホウ素（B）を含む成形体に対してホウ素（B）以外の物質を反応焼結させるだけの簡便な製造方法であり、異種元素を添加することなく複雑な形状のホウ化物の多結晶反応焼結体を容易に製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、Na、Bを含有する、種々の新たな多元系ホウ化物焼結体を簡便に製造できることから、多元系ホウ化物焼結体の研究開発に極めて有利な道筋を与えることとなる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] (a) は実施例1及び実施例2に適用するNa-Si-Bホウ化物を作製するための反応装置の概略図である。(b) は実施例3に適用するNa-Si-Bホウ化物の多結晶反応焼結体を作製するための反応装置の概略図である。(c) は実施例4に適用するNa-Si-Bホウ化物の多結晶反応焼結体を作製するための反応装置の概略図である。(d) は実施例5に適用するNa-C-Bホウ化物の多結晶反応焼結体を作製するための反応装置の概略図である。

[図2] 実施例1で得られたNa-Si-Bホウ化物の結晶試料の走査電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図3] 実施例1で得られたNa-Si-Bホウ化物の結晶試料のX線回折パターンである。

[図4] 実施例2で得られたNa-Si-Bホウ化物の結晶試料のX線回折パターンである。

[図5] 実施例3におけるB成形体（a）と得られた多結晶反応焼結体試料（b）の外観写真である。

[図6] 実施例3で得られた多結晶反応焼結体試料のX線回折パターンである。

[図7] 実施例4におけるBとSiの混形成形体（a）と得られた多結晶反応焼

結体試料 (b) の外観写真である。

[図8]実施例5におけるBとCの混成成形体 (a) と多結晶反応焼結体試料 (b) の外観写真である。

[図9]実施例5で得られた多結晶反応焼結体試料のX線回折パターンである。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る、Na-Si-B組成を有する三元系ホウ化物{(金属ナトリウム(Na)、ケイ素(Si)及びホウ素(B)を含有する三元系ホウ化物)}(以下、Na-Si-Bホウ化物ともいう)について具体的に説明する。もちろん、以下の説明は、発明の趣旨をより良く理解可能とするためのものであり、本発明を限定するものではない。

<Na-Si-Bホウ化物>

本発明のNa-Si-Bホウ化物は、Na、Si、Bを混合して、通常は800℃以上の高温で加熱することにより得られる。なお、本発明のNa-Si-Bホウ化物においては、Na-Si-Bの組成のホウ化物の生成を阻害しない限り原料や反応装置由来の微量の不純物の混入が許容されることは言うまでもない。

[0017] 本発明に用いられるNaは、通常公知のNaであれば特に限定されることなく用いることができる。また、本発明に用いられるSiは、通常公知のSiであれば特に限定されることはなく、塊状又は粉末状のSiを使用することができる。本発明に用いられるBは、通常公知のBであれば特に限定されることはなく、結晶性又は非晶質のものを使用することができる。

[0018] 本発明のNa-Si-Bホウ化物の安定存在領域は、一般式、 $\text{Na}_x\text{Si}_y\text{B}_z$ で表すことができ、xの値は $0 < x$ 、好ましくは $0 < x < 10$ 、yの値は $x < y < 4x$ 、zの値は $8x < z < 20x$ の範囲である。また、結晶構造は、六方晶系又は菱面体晶系に属し、ホウ素20面体($\text{B}_{12}20$ 面体クラスター)の構造を含む。代表的組成の化合物は $x=8$ である $\text{Na}_8\text{Si}_{17.5}\text{B}_{74.5}$ であり、六方晶系の格子定数が $a=1.024 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $c=1.092 \pm 0.008 \text{ nm}$ である。

[0019] 本発明によるNa-Si-Bホウ化物は、従来公知のホウ化物に比べて、同程度の強度及び硬度を有する結晶を低温で合成できる点で優れたものである。

<Na-Si-Bホウ化物の製造>

本発明のNa-Si-Bホウ化物は、通常、上記のNa、Si、Bの各成分を特定の配合量秤量を基準的目安として、これらを不活性ガスとともに反応容器等に密封して加熱することにより得られる。

[0020] Na、Si、Bの各成分の配合量は、Na:Si:Bのモル比として、通常は、1~10:0.1~5:0.1~10の範囲とし、たとえばモル比が5:1:6となる配合量である。上記、反応容器内に封入する不活性ガスとしては、化学反応性の低いガスであれば制限なく用いることができ、これらのものとしては希ガスや窒素ガス等を挙げることができる。本発明では、特にアルゴンガスを好適に用いることができる。

[0021] なお、Naの供給方法は特に限定されることはなく、蒸気供給又は融液供給等の供給方法を用いることができる。

[0022] 加熱条件としては、加熱温度が800℃以上、好ましくは800~1200℃であり、加熱時間が1~48時間、好ましくは24時間である。この加熱条件とすることにより、反応容器内の各成分を十分に反応させることができる。

[0023] なお、上記の加熱時間の条件は、後述する実施例に用いたBの結晶サイズや配合量を基準とした条件であって、Bの結晶サイズや配合量をこれよりも小さくした場合には、加熱時間を上記の条件よりも短くしても十分に反応させることが可能である。

[0024] 反応後の反応容器内には、本発明のNa-Si-Bホウ化物のほか、Na-Si化合物等の残存物が考慮されるが、Na-Si-Bホウ化物以外の物質をエタノール及び蒸留水で洗浄することにより、本発明のNa-Si-Bホウ化物を得ることができる。

[0025] なお、上記本発明のNa-Si-Bホウ化物の結晶構造は、上記の製造条

件に於いて、Bとして非晶質の粉末を用いて1000℃より低い温度で合成する又は結晶質のBを用いることにより六方晶系とすることができ、Bとして非晶質の粉末を用いて1000℃以上で合成すると菱面体晶系とすることができる。

<Na-M (MはSi及び/又はCを表す) - Bホウ化物の多結晶反応焼結体>

本発明のNa-M (Mはケイ素 (Si) 及び/又は炭素 (C) を表す) - Bホウ化物の多結晶反応焼結体 (以下、単に、ホウ化物多結晶体又は多結晶体ともいう) は、上記本発明のNa-Si-Bホウ化物等を焼結させることにより得られ、該ホウ化物と同様の組成を有するものである。本発明のNa-M (MはSi及び/又はCを表す) - Bホウ化物の反応焼結体の製造に当たっては、前駆体として上記Na-Si-Bホウ化物と同様のものを用いることができる。

[0026] ホウ化物として、種々のものを用いることができるが、一般式、 $Na_x Si_y B_z$ で表される化合物 ($0 < x$ 、 $x < y < 4x$ 、 $8x < z < 20x$) であるものを用いることが好ましい。

[0027] 本発明の上記ホウ化物多結晶体の製造方法に用いるNaとしては、通常公知のNaを用いることができる。成形体に対するNaの供給方法としては特に制限はなく、蒸気供給、融液供給等を適宜用いることができる。Bとしては、通常公知の結晶性又は非晶質のものを用いることができる。また、Na、Bとともに多元系ホウ化物を構成する元素：MとしてはSi及び/又はCを用いることができる。

[0028] 本発明のホウ化物多結晶体の製造方法では、Na-M-Bの3成分からなる三元素、そして複数種の元素：Mが組合わされたものまでの多元系ホウ化物の製造方法を可能とする。より具体的には、上記のBとMの混合成形体をNaとともに加熱してホウ化物多結晶体を製造する方法、又は、Bの成形体をNa及びMとともに加熱してホウ化物多結晶体を製造する方法のいずれの方法でもよい。

[0029] 上記本発明のホウ化物多結晶体の製造方法においては、成形体と他の構成材料を不活性ガスとともに反応容器等に密封して加熱することが好ましい。不活性ガスとしては、化学反応性の低いガスであれば制限なく用いることができ、これらのものとしては希ガスや窒素ガス等を挙げることができる。本発明では、特にアルゴンガスを好適に用いることができる。

[0030] 加熱温度は、目安としては800℃以上、好ましくは800～1200℃の範囲内とし、加熱時間は1～48時間、好ましくは20～30時間の範囲内とすることが考慮される。このような加熱条件とすることにより、反応容器内のホウ化物多結晶体の構成成分を十分に化合、焼結させることができ、高品質のホウ化物多結晶体を得ることができる。

[0031] なお、上記の加熱時間の条件は、成形体の寸法を約2.0mm×3.0mm×14.0mmとした場合の条件であり、成形体の寸法をこれよりも小さくした場合には、加熱時間を上記条件より短くしても十分に化合、焼結させることが可能である。

[0032] 反応後の反応容器内には、本発明のホウ化物多結晶体のほか、他の化合物等の残存物が考慮されるが、ホウ化物以外の物質をエタノール及び蒸留水で洗浄することにより、本発明のホウ化物多結晶体を得ることができる。

[0033] 本発明のホウ化物多結晶体の製造方法においては、上記MとしてSi及び/又はCを用いる。Cとしては通常公知のものを用いることができ、これらのものとしてはカーボンブラックやフラーレン等の粉末状のものを挙げることができる。また、Siとしては、通常公知の塊状又は粉末状のSiを用いることができる。

[0034] 以下に、本発明のホウ化物多結晶体の特に好ましい製造方法の形態として、Mとして、Siを用いたホウ化物焼結体及び、Cを用いたホウ化物焼結体の製造方法について詳述する。

<Na-Si-Bホウ化物の多結晶体の製造(1)>

B成形体を用いる製造方法においては、まず、非晶質のBを圧粉してBの成形体を作製する。次に不活性ガス雰囲気中でNa:Si:Bがモル比で基

準目安1～10：0.1～5：0.1～10の範囲で、より好ましくは3：1：1となるようにNa及びSiを秤量し、反応容器に密封して、前記本発明の条件の範囲で加熱した後、冷却してNa-Si-Bホウ化物多結晶体を製造することができる。

<Na-Si-Bホウ化物多結晶体の製造(2)>

BとSiの混合成形体を用いる製造方法においては、非晶質のBとSiをモル比が標準目安として4：x（x=1～4）になるように秤量して混合した後、圧粉してBとSiの混合成形体を作製する。次に、不活性ガス雰囲気中でB、Siの混合成形体と、Naを別々のルツボに入れた後2つのルツボを反応容器に密封して、前記本発明の条件の範囲で加熱した後、冷却する。この方法では、Naを蒸気相より供給し、B、Siの混合成形体と化合させることにより、Na-Si-Bホウ化物多結晶体を製造することができる。

<Na-C-Bホウ化物多結晶体の製造>

BとCの混合成形体を用いる製造方法においては、BとCをモル比が標準目安としてB/C=2～8になるように秤量して混合した後、圧粉してBとCの混合成形体を作製する。次に、不活性ガス雰囲気中でB、Cの混合成形体とNaを反応容器に密封し、前記本発明の条件の範囲で加熱した後、冷却することにより、Na-C-Bホウ化物多結晶体を製造することができる。前記モル比B/C=5とすることで、NaCB₅ホウ化物多結晶体を製造することができる。

[0035] 上記の本発明のホウ化物多結晶体の製造方法によれば、圧粉して作製する成形体の形状を所望の形状とすることにより、これまで焼結法等の方法では非常に困難であった複雑な形状のホウ化物の多結晶反応焼結体を容易に製造することが可能となる。また、この方法によれば、従来の焼結体の製造で採用されているホットプレス焼結法（HIP法）やスパークプラズマ焼結法（SPS法）等のような高温、高圧条件が必要なく、さらに常圧焼結法で用いられる焼結助剤を用いる必要がないため、エネルギーコストを抑えた高品質のホウ化物多結晶体を製造することが可能となる。

実施例

[0036] 次に、本発明に係るNa-Si-Bホウ化物及びNa-M（MはSi及び／又はCを表す）-Bホウ化物の多結晶反応焼結体について、実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1

[0037] 高純度アルゴンガス雰囲気（O₂、H₂O濃度<1ppm）のグローブボックス内で、Na：Si：Bのモル比が5：1：6となるように、0.09gのNa（日本曹達株式会社製、純度99.95%）と、0.02gの粉末状のSi（高純度化学研究所、純度99.999%、粒径<75μm）と、0.05gの非晶質の粉末状B（和光純薬、純度95%）を秤量した。

[0038] 次に、図1（a）に示すように、秤量したNa1、Si2、B3をBNルツボ6に入れた。BNルツボ6は、焼結BNルツボ（昭和電工株式会社製）を用いた。

[0039] 反応容器7（ステンレス製：SUS316）の内部にBNルツボ6を配置し、高純度アルゴン雰囲気中で反応容器7をステンレス製のキャップ8で密封した。反応容器7は、内径が10mm、長さが80mmのものを用いた。その後、反応容器5を電気炉内に設置し、800～1000℃まで2時間で昇温して24時間保持した後、室温まで冷却して反応容器7を取り出した。

[0040] 反応容器7をグローブボックス内で切断して、BNルツボ6を取り出した。ルツボ内部には黒色の粉末状の物質と、銀色の物質の混合体が存在していた。X線回折測定（株式会社リガク製、製品名「Rint」、線源；CuKα）を用いて、得られた銀色の物質について調べたところ、NaSi（組成比1：1）の金属間化合物とNaを主相とするものであると同定された。

[0041] 上記で得られた混合体をエタノール及び蒸留水で洗浄して、NaSi化合物とNaを除去した。洗浄後に残存した黒色の結晶試料を回収した。

[0042] 図2に、Na、Si及び結晶質のBを1000℃で加熱して得られた結晶試料の走査電子顕微鏡（SEM）写真を示す。観察された結晶は六角柱状で

大きさは約数十～200 μm であった。

[0043] 上記の試料中から大きさが約100 μm の単結晶を取り出し、その単結晶についてイメージングプレートを装備した単結晶X線回折装置（株式会社リガク製、製品名「RAPID」、線源；MoK α ）でX線回折を行った。X線回折スポットより、得られた結晶試料の空間群はP6₃/mmc、格子定数は $a = 1.024 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $c = 1.092 \pm 0.008 \text{ nm}$ の六方晶系であることが確認された。

[0044] 結晶中ではホウ素20面体（B₁₂20面体クラスター）が3次元ネットワークを形成している。

[0045] 表1～4に実施例1のNa-Si-Bホウ化物の単結晶X線回折データより得られた結果を示す。

[0046]

[表1]

実施例1のX線回折データ

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I</i> _{obs}
1	0	0	9.963	8.8710	20	2	0	6	54.600	1.6795	1	4	4	0	73.969	1.2804	3
1	0	1	12.862	6.8772	1	4	2	0	54.707	1.8765	2	4	0	7	74.444	1.2734	0
0	0	2	16.269	5.4439	2	4	2	1	55.407	1.6569	3	5	0	6	74.775	1.2686	7
1	1	0	17.300	5.1217	3	3	1	5	56.380	1.6306	0	6	1	3	74.843	1.2676	0
1	0	2	19.113	4.6399	15	3	2	4	56.406	1.6299	39	7	0	0	74.866	1.2673	2
2	0	0	20.002	4.4355	6	3	3	2	56.441	1.6290	0	5	3	0	74.866	1.2673	0
2	0	1	21.617	4.1077	16	4	2	2	57.472	1.6022	2	2	1	8	75.301	1.2610	0
1	1	2	23.835	3.7303	0	2	1	6	57.721	1.5959	12	5	2	4	75.422	1.2593	0
2	0	2	25.890	3.4386	46	5	0	3	57.798	1.5939	1	5	3	1	75.460	1.2588	7
1	0	3	26.514	3.3590	14	5	1	0	57.824	1.5933	1	7	0	1	75.460	1.2588	0
2	1	0	26.564	3.3529	1	4	1	4	58.457	1.5775	2	4	4	2	76.343	1.2464	3
2	1	1	27.819	3.2044	34	5	1	1	58.500	1.5765	11	3	3	6	76.559	1.2434	0
3	0	0	30.200	2.9570	2	4	0	5	59.440	1.5538	2	3	0	8	77.080	1.2363	1
2	1	2	31.307	2.8549	30	3	0	6	59.742	1.5466	9	3	2	7	77.118	1.2358	2
3	0	1	31.321	2.8536	51	1	0	7	60.371	1.5320	0	7	0	2	77.230	1.2343	0
2	0	3	31.834	2.8088	48	5	1	2	60.497	1.5291	1	5	3	2	77.230	1.2343	1
0	0	4	32.878	2.7219	28	4	2	3	60.813	1.5219	3	4	2	6	77.446	1.2314	1
1	0	4	34.437	2.6022	31	3	2	5	62.406	1.4869	1	6	2	0	77.536	1.2302	0
3	0	2	34.489	2.5984	5	5	0	4	62.431	1.4863	0	6	0	5	78.063	1.2232	2
2	2	0	35.011	2.5608	70	2	2	6	62.700	1.4806	1	6	2	1	78.122	1.2224	8
2	1	3	36.453	2.4628	35	6	0	0	62.799	1.4785	17	4	1	7	78.885	1.2125	0
3	1	0	36.490	2.4604	16	2	0	7	63.311	1.4678	0	4	3	5	78.944	1.2117	3
1	1	4	37.384	2.4036	2	6	0	1	63.442	1.4651	2	6	1	4	78.967	1.2114	0
3	1	1	37.444	2.3999	13	3	1	6	63.668	1.4604	4	2	2	8	79.727	1.2018	9
2	0	4	38.785	2.3199	11	5	1	3	63.742	1.4589	4	6	2	2	79.875	1.1999	3
2	2	2	38.831	2.3172	100	4	3	0	63.766	1.4584	1	1	0	9	79.977	1.1987	1
3	0	3	39.269	2.2924	23	4	1	5	64.339	1.4468	3	5	1	6	80.089	1.1973	4
3	1	2	40.189	2.2420	5	3	3	4	64.363	1.4463	21						
4	0	0	40.649	2.2177	9	4	3	1	64.404	1.4455	9						
4	0	1	41.521	2.1731	2	4	2	4	65.318	1.4274	13						
1	0	5	42.723	2.1148	23	6	0	2	65.350	1.4268	0						
2	1	4	42.755	2.1132	2	5	2	0	65.677	1.4205	0						
4	0	2	44.055	2.0539	1	2	1	7	66.177	1.4110	10						
3	1	3	44.450	2.0365	8	4	3	2	66.297	1.4087	1						
3	2	0	44.481	2.0351	64	5	2	1	66.305	1.4086	2						
3	0	4	45.243	2.0027	0	4	0	6	66.526	1.4044	1						
3	2	1	45.294	2.0005	9	3	0	7	68.053	1.3766	1						
2	0	5	46.417	1.9547	29	5	0	5	68.116	1.3755	34						
4	1	0	46.897	1.9358	7	5	1	4	68.140	1.3750	0						
3	2	2	47.667	1.9063	1	5	2	2	68.171	1.3745	0						
4	1	1	47.677	1.9059	2	6	0	3	68.468	1.3692	1						
4	0	3	48.039	1.8924	4	0	0	8	68.943	1.3610	0						
2	2	4	48.787	1.8651	3	3	2	6	69.324	1.3544	0						
2	1	5	49.897	1.8262	36	4	3	3	69.394	1.3532	20						
3	1	4	49.925	1.8252	9	6	1	0	69.418	1.3528	0						
4	1	2	49.964	1.8239	0	1	0	8	69.866	1.3452	6						
0	0	6	50.237	1.8146	2	6	1	1	70.029	1.3425	3						
1	0	6	51.352	1.7778	0	4	2	5	70.884	1.3284	1						
3	2	3	51.437	1.7751	1	4	1	6	71.160	1.3239	0						
5	0	0	51.465	1.7742	1	5	2	3	71.230	1.3228	1						
3	0	5	52.120	1.7534	11	1	1	8	71.696	1.3153	1						
5	0	1	52.194	1.7511	7	3	1	7	71.734	1.3147	3						
4	0	4	53.234	1.7193	1	6	1	2	71.850	1.3129	0						
1	1	6	53.532	1.7104	0	2	0	8	72.603	1.3011	2						
4	1	3	53.614	1.7080	0	6	0	4	72.726	1.2992	1						
3	3	0	53.641	1.7072	26	5	1	5	73.606	1.2858	3						
5	0	2	54.341	1.6869	2	4	3	4	73.629	1.2855	0						

[0047]

[表2]

Crystal data and structure refinement for $\text{Na}_8\text{Si}_{175}\text{B}_{745}$.

Empirical formula	$\text{Na}_8\text{Si}_{175}\text{B}_{745}$		
Temperature	293(2) K		
Wavelength	0.71075 Å		
Crystal system, space group	hexagonal, $P6_3/mmc$		
Unit cell dimensions	a = 10.2392(3) Å	alpha = 90 deg.	
	b = 10.2392(3) Å	beta = 90 deg.	
	c = 10.9215(4) Å	gamma = 120 deg.	
Absorption coefficient	0.690 mm^{-1}		
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -14 ≤ l ≤ 13		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2		
Data / restraints / parameters	467 / 1 / 52		
Goodness-of-fit on F^2	1.139		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0389, wR2 = 0.0938		
R indices (all data)	R1 = 0.0439, wR2 = 0.0965		
Largest diff. peak and hole	0.919 and -0.455 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$		

[0048] [表3]

Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for $\text{Na}_8\text{Si}_{175}\text{B}_{745}$. U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
Na(1)	1665(1)	3331(2)	2500	16(1)
Na(2)	3333	6667	2500	15(1)
B(1)	3763(3)	340(3)	762(2)	11(1)
B(2)	1575(3)	4893(3)	504(2)	11(1)
B(3)	5187(2)	373(4)	6654(3)	7(1)
B(4)	5748(2)	1497(5)	942(3)	13(1)
B(5)	3333	6667	6500(20)	16(2)
Si(1)	3333	6667	6844(6)	16(2)
Si(2)	1300(1)	2600(1)	6421(1)	9(1)
Si(3)	0	0	1053(2)	11(1)

[0049]

[表4-1]

Observed and calculated structure factors for Na₈Si₁₇₅B₇₄₅

h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s						
-1	2	0	127	113	1	0	3	2	250	239	2	-2	5	4	855	884	3	0	7	6	45	37	10	-1	4	9	361	368	2
0	2	0	230	187	1	-2	4	2	1315	1275	6	-1	5	4	142	140	2	-4	8	6	479	469	4	0	4	9	79	68	5
-1	3	0	92	69	1	-1	4	2	224	225	1	0	5	4	67	44	5	-3	8	6	400	404	2	-2	5	9	60	66	3
0	3	0	170	153	2	0	4	2	204	219	2	-3	6	4	990	999	5	-2	8	6	216	215	3	-1	5	9	309	308	2
-2	4	0	1337	1361	9	-2	5	2	123	105	1	-2	6	4	629	643	2	-1	8	6	240	222	3	0	5	9	400	403	4
-1	4	0	482	472	2	-1	5	2	59	40	2	-1	6	4	41	30	5	0	8	6	308	310	5	-2	6	9	18	6	17
0	4	0	531	537	3	0	5	2	237	239	3	0	6	4	314	299	3	-4	9	6	92	102	3	-1	6	9	303	292	2
-2	5	0	1145	1171	5	-3	6	2	75	85	3	-3	7	4	61	64	3	-3	9	6	176	174	5	0	6	9	284	288	4
-1	5	0	349	376	1	-2	6	2	205	231	1	-2	7	4	61	65	4	-2	9	6	336	329	3	-3	7	9	87	84	4
0	5	0	272	284	2	-1	6	2	119	110	2	-1	7	4	160	153	2	-1	9	6	185	183	5	-2	7	9	370	366	3
-3	6	0	1303	1323	10	0	6	2	113	100	4	0	7	4	693	688	5	0	9	6	49	56	14	-1	7	9	208	208	4
-2	6	0	279	277	2	-3	7	2	114	117	2	-4	8	4	82	77	4	-5	10	6	392	372	6	0	7	9	389	364	8
-1	6	0	181	172	2	-2	7	2	106	91	1	-3	8	4	93	84	2	-4	10	6	105	104	4	-3	8	9	521	514	4
0	6	0	1279	1305	10	-1	7	2	39	25	5	-2	8	4	246	235	3	-3	10	6	58	70	8	-2	8	9	445	432	4
-3	7	0	169	160	3	0	7	2	57	63	6	-1	8	4	550	540	3	-2	10	6	260	249	4	-1	8	9	102	117	8
-2	7	0	37	29	5	-4	8	2	418	432	3	0	8	4	871	858	6	-1	10	6	140	146	6	0	8	9	104	118	15
-1	7	0	27	42	9	-3	8	2	248	259	2	-4	9	4	253	249	2	0	10	6	41	30	19	-4	9	9	68	87	9
0	7	0	577	600	4	-2	8	2	375	366	2	-3	9	4	74	77	4	-5	11	6	0	13	1	-3	9	9	38	45	14
-4	8	0	654	632	5	-1	8	2	164	164	3	-2	9	4	0	9	1	-4	11	6	209	212	9	-2	9	9	110	149	10
-3	8	0	34	28	7	0	8	2	99	110	6	-1	9	4	356	346	3	-3	11	6	402	391	5	-1	9	9	40	45	18
-2	8	0	36	22	6	-4	9	2	80	78	3	0	9	4	268	258	5	-2	11	6	258	256	5	-4	10	9	37	16	25
-1	8	0	684	692	3	-3	9	2	23	18	8	-5	10	4	655	678	12	-6	12	6	194	209	17	-3	10	9	441	442	11
0	8	0	773	772	6	-2	9	2	215	213	3	-4	10	4	576	563	3	0	1	7	50	18	3	0	0	10	940	899	25
-4	9	0	256	263	3	-1	9	2	164	163	3	-3	10	4	85	90	5	0	2	7	77	85	2	0	1	10	27	9	27
-3	9	0	54	53	5	0	9	2	45	42	9	-2	10	4	242	233	4	-1	3	7	472	480	2	-1	2	10	335	345	4
-2	9	0	29	18	10	-5	10	2	109	110	4	-1	10	4	0	3	1	0	3	7	211	209	2	0	2	10	512	518	4
-1	9	0	531	528	5	-4	10	2	100	105	3	0	10	4	46	46	14	-1	4	7	291	295	2	-1	3	10	312	311	2
0	9	0	242	235	8	-3	10	2	41	38	8	-5	11	4	462	459	4	0	4	7	37	28	8	0	3	10	565	551	4
-5	10	0	1105	1089	11	-2	10	2	354	343	3	-4	11	4	53	58	7	-2	5	7	257	250	2	-2	4	10	294	286	4
-4	10	0	323	321	4	-1	10	2	73	73	5	-3	11	4	37	24	12	-1	5	7	23	4	9	-1	4	10	229	225	3
-3	10	0	152	157	5	0	10	2	80	95	8	-2	11	4	34	37	14	0	5	7	158	143	3	0	4	10	374	370	4
-2	10	0	85	91	5	-5	11	2	43	45	6	-1	11	4	107	119	6	-2	6	7	118	118	2	-2	5	10	294	290	3
-1	10	0	34	22	22	-4	11	2	129	145	4	0	11	4	58	82	18	-1	6	7	128	124	3	-1	5	10	109	110	4
0	10	0	441	430	8	-3	11	2	230	220	4	-6	12	4	122	103	8	0	6	7	61	73	4	0	5	10	640	642	5
-5	11	0	374	366	4	-2	11	2	133	152	5	-5	12	4	107	116	6	-3	7	7	221	217	2	-3	6	10	51	35	9
-4	11	0	273	262	6	-1	11	2	162	169	7	-4	12	4	32	35	17	-2	7	7	106	89	3	-2	6	10	108	115	4
-3	11	0	94	104	9	0	11	2	40	11	25	-3	12	4	315	304	4	-1	7	7	67	76	4	-1	6	10	453	440	3
-2	11	0	65	66	14	-6	12	2	56	40	13	0	1	5	695	693	3	0	7	7	58	56	8	0	6	10	272	270	4
-1	11	0	455	443	7	-5	12	2	10	6	9	0	2	5	821	832	4	-3	8	7	178	188	4	-3	7	10	152	156	4
0	11	0	347	319	13	-4	12	2	160	184	6	-1	3	5	724	729	2	-2	8	7	0	5	1	-2	7	10	413	407	3
-6	12	0	604	595	9	-3	12	2	192	212	7	0	3	5	532	562	3	-1	8	7	104	109	4	-1	7	10	158	164	4
-5	12	0	49	55	21	-2	12	2	63	56	10	-1	4	5	127	121	1	0	8	7	69	58	9	0	7	10	16	18	16
-4	12	0	144	145	7	-6	13	2	57	62	9	0	4	5	302	316	2	-4	9	7	76	90	5	-4	8	10	276	276	5
-3	12	0	292	293	7	-5	13	2	15	10	15	-2	5	5	139	134	2	-3	9	7	16	4	16	-3	8	10	252	250	5
-2	12	0	309	300	7	0	1	3	315	330	1	-1	5	5	286	286	1	-2	9	7	380	373	4	-2	8	10	349	339	5
-6	13	0	163	192	16	0	2	3	689	689	3	0	5	5	1366	1386	8	-1	9	7	294	280	4	-1	8	10	84	106	8
-5	13	0	104	138	13	-1	3	3	455	468	1	-2	6	5	157	159	1	0	9	7	65	80	12	0	8	10	218	222	18

[0050]

[表4-2]

h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s	h	k	l	10Fo	10Fc	10s
0	2	1	226	235	1	0	3	3	609	600	2	-1	6	5	304	296	2	-4	10	7	102	118	7	-4	9	10	0	8	1
-1	3	1	414	388	1	-1	4	3	351	331	1	0	6	5	396	389	3	-3	10	7	226	234	9	-3	9	10	331	315	5
0	3	1	730	726	3	0	4	3	321	336	2	-3	7	5	345	344	2	-2	10	7	17	16	16	0	1	11	122	123	9
-1	4	1	245	257	1	-2	5	3	153	148	1	-2	7	5	356	359	2	-1	10	7	73	83	8	0	2	11	84	93	6
0	4	1	243	246	2	-1	5	3	56	62	3	-1	7	5	174	165	2	0	10	7	134	153	14	-1	3	11	73	69	4
-2	5	1	310	286	1	0	5	3	164	185	3	0	7	5	36	35	12	-5	11	7	59	86	11	0	3	11	81	91	7
-1	5	1	139	163	1	-2	6	3	232	237	1	-3	8	5	426	434	2	-4	11	7	123	152	11	-1	4	11	68	78	5
0	5	1	502	511	2	-1	6	3	295	316	2	-2	8	5	348	346	3	-3	11	7	78	91	8	0	4	11	190	192	5
-2	6	1	268	267	1	0	6	3	234	234	3	-1	8	5	102	105	4	0	0	8	387	344	12	-2	5	11	193	194	3
-1	6	1	451	455	1	-3	7	3	753	775	2	0	8	5	158	146	5	0	1	8	561	565	3	-1	5	11	45	51	7
0	6	1	339	368	2	-2	7	3	176	176	2	-4	9	5	233	249	3	-1	2	8	107	99	2	0	5	11	82	83	7
-3	7	1	528	536	2	-1	7	3	48	45	4	-3	9	5	178	178	3	0	2	8	325	330	2	-2	6	11	32	18	11
-2	7	1	263	258	1	0	7	3	283	278	4	-2	9	5	385	387	3	-1	3	8	37	21	4	-1	6	11	243	230	3
-1	7	1	290	286	1	-3	8	3	29	16	6	-1	9	5	78	81	5	0	3	8	259	269	3	0	6	11	55	50	15
0	7	1	176	148	3	-2	8	3	23	11	13	0	9	5	29	4	20	-2	4	8	809	806	4	-3	7	11	192	206	6
-3	8	1	502	492	2	-1	8	3	104	98	3	-4	10	5	24	9	23	-1	4	8	241	235	2	-2	7	11	34	26	18
-2	8	1	579	582	2	0	8	3	184	172	5	-3	10	5	415	403	3	0	4	8	119	122	3	-1	7	11	110	116	7
-1	8	1	29	9	8	-4	9	3	114	121	2	-2	10	5	346	334	4	-2	5	8	469	471	2	0	7	11	40	37	23
0	8	1	142	143	3	-3	9	3	127	132	3	-1	10	5	32	20	14	-1	5	8	51	51	5	-3	8	11	209	223	8
-4	9	1	61	60	4	-2	9	3	186	192	3	0	10	5	367	360	5	0	5	8	29	5	12	-2	8	11	124	130	6
-3	9	1	231	230	2	-1	9	3	7	2	7	-5	11	5	479	478	4	-3	6	8	316	316	3	0	0	12	377	317	20
-2	9	1	224	215	3	0	9	3	124	123	6	-4	11	5	163	175	6	-2	6	8	65	55	4	0	1	12	112	130	20
-1	9	1	106	106	3	-4	10	3	0	4	1	-3	11	5	293	291	5	-1	6	8	42	54	4	-1	2	12	92	113	15
0	9	1	44	42	10	-3	10	3	79	82	5	-2	11	5	93	104	7	0	6	8	142	133	3	0	2	12	95	113	15
-4	10	1	292	280	2	-2	10	3	180	179	4	-1	11	5	272	266	4	-3	7	8	126	130	3	-1	3	12	50	61	9
-3	10	1	277	275	2	-1	10	3	97	96	5	-5	12	5	26	6	25	-2	7	8	30	35	8	0	3	12	226	227	12
-2	10	1	304	299	3	0	10	3	320	311	5	-4	12	5	185	195	6	-1	7	8	241	237	3	-2	4	12	222	221	9
-1	10	1	91	98	4	-5	11	3	150	154	5	0	0	6	652	623	16	0	7	8	560	566	6	-1	4	12	47	58	9
0	10	1	705	667	7	-4	11	3	34	42	10	0	1	6	76	66	2	-4	8	8	215	226	9	0	4	12	56	64	12
-5	11	1	32	28	9	-3	11	3	326	317	3	-1	2	6	117	117	3	-3	8	8	154	162	4	-2	5	12	138	164	8
-4	11	1	103	121	3	-2	11	3	53	55	8	0	2	6	141	156	2	-2	8	8	197	198	6	-1	5	12	140	153	8
-3	11	1	234	234	5	-1	11	3	71	71	8	-1	3	6	497	507	2	-1	8	8	241	256	9	0	5	12	165	175	14
-2	11	1	287	289	5	0	11	3	26	31	25	0	3	6	606	612	4	0	8	8	254	253	6	-3	6	12	117	130	9
-1	11	1	191	209	6	-5	12	3	261	253	6	-2	4	6	179	161	2	-4	9	8	199	207	8	-2	6	12	53	65	9
0	11	1	104	88	11	-4	12	3	161	170	7	-1	4	6	324	322	1	-3	9	8	28	13	17	-1	6	12	100	117	6
-5	12	1	339	340	4	-3	12	3	47	64	12	0	4	6	181	166	2	-2	9	8	35	39	15	0	6	12	112	132	10
-4	12	1	205	201	8	-2	12	3	148	159	6	-2	5	6	32	31	5	-1	9	8	80	101	7	-3	7	12	156	172	7
-3	12	1	9	16	9	0	0	4	1335	1267	17	-1	5	6	38	41	3	0	9	8	151	178	15	0	1	13	24	35	24
-2	12	1	17	21	17	0	1	4	639	652	2	0	5	6	689	678	4	-5	10	8	278	277	7	0	2	13	421	389	7
-6	13	1	154	151	8	-1	2	4	87	94	2	-3	6	6	23	15	10	-4	10	8	166	192	15	-1	3	13	325	313	7
-5	13	1	341	339	5	0	2	4	477	470	2	-2	6	6	202	196	2	-3	10	8	0	16	1	0	3	13	252	247	22
0	0	2	188	185	1	-1	3	4	118	104	1	-1	6	6	394	396	2	-2	10	8	160	174	10	-1	4	13	7	23	7
0	1	2	218	222	1	0	3	4	18	5	10	0	6	6	534	540	4	0	1	9	233	242	3	0	4	13	62	73	17
-1	2	2	56	42	1	-2	4	4	287	270	2	-3	7	6	163	168	2	0	2	9	370	374	4	-2	5	13	116	139	10
0	2	2	565	586	2	-1	4	4	354	371	1	-2	7	6	287	286	2	-1	3	9	284	279	2	-1	5	13	214	229	15
-1	3	2	421	400	1	0	4	4	203	191	1	-1	7	6	85	71	4	0	3	9	413	408	3	0	0	14	114	177	102
0	1	14	79	92	14	-1	2	14	366	325	9																		

[0051] また、図3に上記の結晶試料のX線回折パターンを示す。X線回折パター

ンは上記の格子定数で説明することができる。

[0052] 波長分散型X線分析法(WDX)を用いた組成分析の結果、得られた結晶試料はNa、Si、Bで構成されていることが確認された。また、結晶中にはNa、Si、B以外の元素は検出されなかった。これらの結果から、得られた結晶試料はその組成が $\text{Na}_8\text{Si}_{17.5}\text{B}_{74.5}$ の、本発明のNa-Si-Bホウ化物であることが確認された。

[0053] 得られた単結晶のc面に対してマイクロビッカース測定を行った結果、結晶の硬度は $20.4 \pm 0.6 \text{ GPa}$ であった。

実施例 2

[0054] 実施例1の非晶質の粉末状Bを、結晶質のB(和光純薬、純度99.5%)に変更した以外は、実施例1と同様の条件及び方法により結晶試料を得た。

[0055] Na、Si及び非晶質のBを 1000°C で加熱して得られた結晶試料は、菱面体晶系の結晶構造であり、その格子定数は $a=1.020 \pm 0.008 \text{ nm}$ 、 $c=1.661 \pm 0.008 \text{ nm}$ であった。

[0056] 表5に実施例2のNa-Si-Bホウ化物のX線回折データを示す。

[0057]

[表5]

実施例2のX線回折データ

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{obs}</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2θ	<i>d</i>	<i>I_{obs}</i>
1	0	1	11.352	7.7881	2	0	0	9	49.875	1.8269	0	4	3	1	64.272	1.4481	0
0	1	2	14.700	6.0211	2	1	4	-3	50.074	1.8202	0	3	3	-8	64.391	1.4457	4
0	0	3	16.159	5.4808	6	4	1	-3	50.074	1.8202	2	3	3	6	64.391	1.4457	4
1	1	0	17.355	5.1055	1	4	1	3	50.074	1.8202	0	3	2	-8	64.486	1.4438	0
0	2	1	20.787	4.2698	31	1	4	3	50.074	1.8202	2	2	3	8	64.486	1.4438	0
2	0	2	22.818	3.8940	15	2	3	-4	50.102	1.8192	5	3	4	2	65.106	1.4316	0
1	1	-3	23.799	3.7358	2	3	2	4	50.102	1.8192	2	4	3	-2	65.106	1.4316	0
1	1	3	23.799	3.7358	2	0	5	1	51.960	1.7585	1	5	1	-5	65.177	1.4302	0
1	0	4	23.852	3.7276	30	1	2	8	52.205	1.7508	8	1	5	5	65.177	1.4302	0
1	2	-1	27.205	3.2753	0	2	1	-8	52.205	1.7508	8	6	0	3	65.533	1.4233	1
2	1	1	27.205	3.2753	0	5	0	2	52.912	1.7290	3	0	6	3	65.533	1.4233	1
2	1	-2	28.811	3.0962	0	3	2	-5	52.992	1.7266	2	2	0	11	65.910	1.4160	0
1	2	2	28.811	3.0962	0	2	3	5	52.992	1.7266	2	2	5	0	65.912	1.4160	0
0	1	5	28.945	3.0823	37	1	1	-9	53.207	1.7201	0	5	2	0	65.912	1.4160	19
0	2	4	29.650	3.0105	100	1	1	9	53.207	1.7201	0	0	5	7	66.076	1.4129	5
3	0	0	30.297	2.9477	5	3	3	0	53.825	1.7018	6	5	2	-3	68.368	1.3710	0
0	0	6	32.650	2.7404	68	3	1	-7	54.011	1.6964	0	2	5	-3	68.368	1.3710	0
2	0	5	33.946	2.6387	7	1	3	7	54.011	1.6964	0	5	2	3	68.368	1.3710	1
3	0	3	34.522	2.5960	28	4	2	-1	55.202	1.6626	1	2	5	3	68.368	1.3710	0
0	3	3	34.522	2.5960	27	2	4	1	55.202	1.6626	1	4	3	4	68.391	1.3706	0
1	2	-4	34.559	2.5933	1	4	2	2	56.116	1.6377	3	3	4	-4	68.391	1.3706	0
2	1	4	34.559	2.5933	1	2	4	-2	56.116	1.6377	3	0	0	12	68.413	1.3702	2
2	2	0	35.126	2.5527	24	3	3	-3	56.582	1.6253	0	3	1	-10	68.668	1.3657	2
3	1	-1	37.030	2.4258	1	3	3	3	56.582	1.6253	0	1	3	10	68.668	1.3657	6
1	3	1	37.030	2.4258	1	0	5	4	56.607	1.6246	0	1	2	11	68.738	1.3645	0
1	1	-6	37.207	2.4146	0	1	0	10	56.916	1.6165	0	2	1	-11	68.738	1.3645	0
1	1	6	37.208	2.4146	0	4	0	7	57.173	1.6099	2	4	2	-7	68.900	1.3617	4
1	3	-2	38.265	2.3502	0	1	5	-1	58.321	1.5809	0	2	4	7	68.900	1.3617	4
3	1	2	38.265	2.3502	0	5	1	1	58.321	1.5809	0	1	6	1	69.937	1.3440	0
1	2	5	38.369	2.3441	1	4	1	-6	58.447	1.5778	2	6	1	-1	69.937	1.3440	0
2	1	-5	38.369	2.3441	1	1	4	-6	58.447	1.5778	0	5	0	8	70.143	1.3406	7
2	2	-3	38.887	2.3141	0	1	4	6	58.447	1.5778	2						
2	2	3	38.887	2.3141	76	4	1	6	58.447	1.5778	0						
1	0	7	39.670	2.2702	2	1	3	-8	58.548	1.5753	0						
4	0	1	41.167	2.1910	2	3	1	8	58.548	1.5753	0						
0	4	2	42.300	2.1349	16	1	5	2	59.203	1.5594	1						
1	3	4	42.905	2.1062	1	5	1	-2	59.203	1.5594	1						
3	1	-4	42.905	2.1062	1	5	0	5	59.278	1.5576	1						
0	2	7	43.597	2.0744	38	0	3	9	59.478	1.5529	15						
3	2	1	44.987	2.0135	5	3	0	9	59.478	1.5529	5						
2	3	-1	44.987	2.0135	5	4	2	-4	59.679	1.5481	2						
3	0	6	45.138	2.0070	5	2	4	4	59.679	1.5481	2						
0	3	6	45.138	2.0070	0	0	2	10	59.977	1.5411	5						
0	1	8	45.260	2.0019	26	3	2	7	60.226	1.5353	4						
2	3	2	46.044	1.9696	1	2	3	-7	60.226	1.5353	4						
3	2	-2	46.044	1.9696	1	0	4	8	61.559	1.5053	3						
1	3	-5	46.134	1.9660	1	2	4	-5	62.268	1.4898	2						
3	1	5	46.134	1.9660	1	4	2	5	62.268	1.4898	2						
4	0	4	46.610	1.9470	2	2	2	9	62.462	1.4857	7						
4	1	0	47.054	1.9297	1	2	2	-9	62.462	1.4857	7						
1	4	0	47.054	1.9297	1	5	1	4	62.657	1.4815	1						
1	2	-7	47.259	1.9218	1	1	5	-4	62.657	1.4815	1						
2	1	7	47.259	1.9218	1	2	1	10	62.947	1.4754	0						
2	2	-6	48.710	1.8679	0	1	2	-10	62.947	1.4754	0						
2	2	6	48.710	1.8679	0	0	1	11	63.019	1.4739	7						
2	0	8	48.824	1.8638	4	6	0	0	63.020	1.4738	1						
0	4	5	49.650	1.8347	0	3	4	-1	64.272	1.4481	0						

[0058] 図4に上記の結晶試料のX線回折パターンを示す。X線回折パターンは上記の格子定数で説明することができる。

[0059] 波長分散型X線分析法(WDX)を用いた組成分析の結果、実施例1と同様、得られた結晶試料はNa、Si、Bで構成されていることが確認された。また、結晶中にはNa、Si、B以外の元素は検出されなかった。これらの結果から、得られた結晶試料は、本発明のNa-Si-Bホウ化物であることが確認された。

[0060] 次に、本発明に係るNa-Si-Bホウ化物反応焼結体について具体的に説明する。なお、以下の実施例3、4で用いた高純度アルゴンガス、BNルツボ、反応容器は、実施例1、2で用いたものと同様のものである。

実施例 3

[0061] 非晶質の粉末状B(和光純薬、純度95%)0.1gをダイスを用いて圧粉し、Bの成形体(1.9mm×3.0mm×14.0mm)を作製した。高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内でNa:Si:Bがモル比で3:1:1となるようにNa(日本曹達株式会社製、純度99.95%)と粉末状Si(高純度化学研究所製、純度99.999%)を秤量した。

[0062] 図1(b)に示すように、作製したB成形体4とともにNa1及びSi2をBNルツボ6に入れた。次に、反応容器7の内部にBNルツボ6を配置し、高純度アルゴン雰囲気中で反応容器7をキャップ8で密封した。その後、反応容器7を電気炉内に設置し、800~1000℃まで2時間で昇温して24時間保持した後、室温まで冷却して反応容器7を取り出した。

[0063] 反応容器7をグローブボックス内で切断してBNルツボ6を取り出した。成形体のまわりをNa及びNaSiが覆っていた。これらをエタノール及び蒸留水で洗浄して、Na及びNaSiを除去して多結晶試料を得た。

[0064] 図5は原料に用いたB成形体(a)と得られた多結晶試料試料(b)の光学顕微鏡写真である。この多結晶(b)の形状は1.99mm×3.10mm×14.40mmで、加熱前のB成形体(a)に比べて体積が約11%膨張していた。

[0065] 上記の多結晶試料についてX線回折装置(株式会社リガク製、製品名「RINT」、線源;CuK α)でX線回折を行った。図6に多結晶試料の

X線回折パターンを示す。このX線回折パターンより、得られた多結晶体試料は $\text{Na}_8\text{Si}_{17.5}\text{B}_{74.5}$ ($P6_3/mmc$ 、格子定数 $a=1.024\pm0.008\text{ nm}$ 、 $c=1.092\pm0.008\text{ nm}$)であり、本発明の Na-Si-B ホウ化物多結晶体であることが確認された。

[0066] この多結晶反応体試料の密度は 1.88 Mg/m^3 で、 $\text{Na}_8\text{Si}_{17.5}\text{B}_{74.5}$ の理論密度 2.47 Mg/m^3 の約76%であった。

[0067] 得られた多結晶反応焼結体試料に対して室温曲げ試験を行った結果、試料の曲げ強度は 104 MPa であった。

実施例 4

[0068] 非晶質の粉末状B (和光純薬、純度95%)と粉末状Si (高純度化学研究所製、純度99.999%)をモル比で4:x ($x=1, 2$ 及び3)となるように3種類秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合した。その混合粉末約0.16gをダイスを用いて圧粉し、BとSiの混合粉末成形体(2.4~2.5mm×3.0mm×14.0mm)を3種類作製した。高純度アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で約0.5gのNa (日本曹達株式会社製、純度99.95%)と作製した成形体を別々のBNルツボ6の内部に入れた。

[0069] 次に、図1(c)のように、反応容器7の内部に、BとSiの混合粉末成形体5を入れたBNルツボ6と、Na1を入れたBNルツボ6を別々に配置し、高純度アルゴン雰囲気中で反応容器7をキャップ8で密封した。その後、反応容器7を電気炉内に設置し、 900°C まで2時間で昇温して24時間保持した後、室温まで冷却して反応容器7を取り出した。

[0070] 反応容器7をグローブボックス内で切断してBNルツボ6を取り出した。成形体5のまわりをNa及びNaSiが覆っていた。これらをエタノール及び蒸留水で洗浄して、Na及びNaSiを除去して反応焼結体試料を得た。Si組成 $x=1, 2$ 及び3の3種類についてそれぞれ多結晶体試料を得た。

[0071] 図7はSi組成 $x=1$ の条件のNaとSiの混合成形体(a)とその条件で得られた多結晶体試料(b)の光学顕微鏡写真である。加熱前のNaとS

iの混合成形体の形状が2.5mm×3.0mm×14.0mmであったのに対し、得られた多結晶体試料の形状は2.7mm×3.1mm×14.3mmであった。Si組成x=1、2及び3の条件で作製したすべての多結晶体試料が加熱前のNaとSiの混合成形体を保持していた。

[0072] 上記の多結晶体試料についてX線回折装置（株式会社リガク製、製品名「RINT」、線源；CuK α ）でX線回折を測定した。X線回折パターンより、この多結晶反応焼結体試料はすべてNa₈Si_{17.5}B_{74.5}（P6₃/mmc、格子定数a=1.024±0.008nm、c=1.092±0.008nm）であり、本発明のNa-Si-Bホウ化物多結晶体であることが確認された。

[0073] また、Si組成x=1、2及び3の条件で得られた多結晶体試料の密度はそれぞれ1.45、1.24及び0.92Mg/m³で、Na₈Si_{17.5}B_{74.5}の理論密度2.47Mg/m³の約59、50及び37%であった。

実施例 5

[0074] 非晶質の粉末状B（和光純薬、純度95%）と、Cとしてカーボンブラック粉末（三菱化学）をモル比で5：1となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いて混合した。その混合粉末0.12gをダイスを用いて圧粉し、BとCの混合成形体（2.0mm×3.0mm×14.0mm）9を作製した。

[0075] 次に、図1（d）に示すように、成形体9を高純度アルゴンガス雰囲気（O₂、H₂O濃度<1ppm）のグローブボックス内で約0.2gのNaとして金属ナトリウム1（日本曹達株式会社製、純度99.95%）とともにBNルツボ6の内部に入れた。BNルツボ6としては、焼結BNルツボ（昭和電気株式会社製）を用いた。

[0076] 次に、反応容器7（ステンレス製：SUS316）の内部にBNルツボ6を配置し、高純度アルゴンガス雰囲気中で反応容器7をステンレス製のキャップ8で密封した。使用した反応容器7は、内径が10mm、長さが80～100mmである。その後、反応容器7を電気炉内に設置し、800～1000℃まで2時間で昇温して24時間保持した後、室温まで冷却して反応容

器7を取り出した。

[0077] 反応容器7をグローブボックス内で切断してBNルツボ6を取り出した。

BNルツボ内の試料表面はNaで覆われていた。

[0078] 上記で得られた試料をエタノール及び蒸留水で洗浄して、Naを除去して多結晶試料を得た。

[0079] 図8にBとCの混合成形体(a)と得られた多結晶試料(b)の光学顕微鏡写真を示す。この多結晶反応体試料の形状は2.16mm×3.12mm×14.58mmで、加熱前のBとCの混合成形体に比べて体積が約17%膨張していた。

[0080] この多結晶反応体試料についてX線回折装置(株式会社リガク製、製品名「RINT」、線源; CuK α)でX線回折を測定した。図9にX線回折パターンを示す。このX線回折パターンより、得られた多結晶試料はNaCB₅(Pm-3m、格子定数a=0.409±0.008nm)であり、本発明のホウ化物多結晶であることが確認された。

[0081] この多結晶試料の密度は1.61Mg/m³で、NaCB₅の理論密度2.16Mg/m³の約75%であった。

[0082] 得られた多結晶試料に対して室温曲げ試験を行った結果、試料の曲げ強度は92MPaであった。

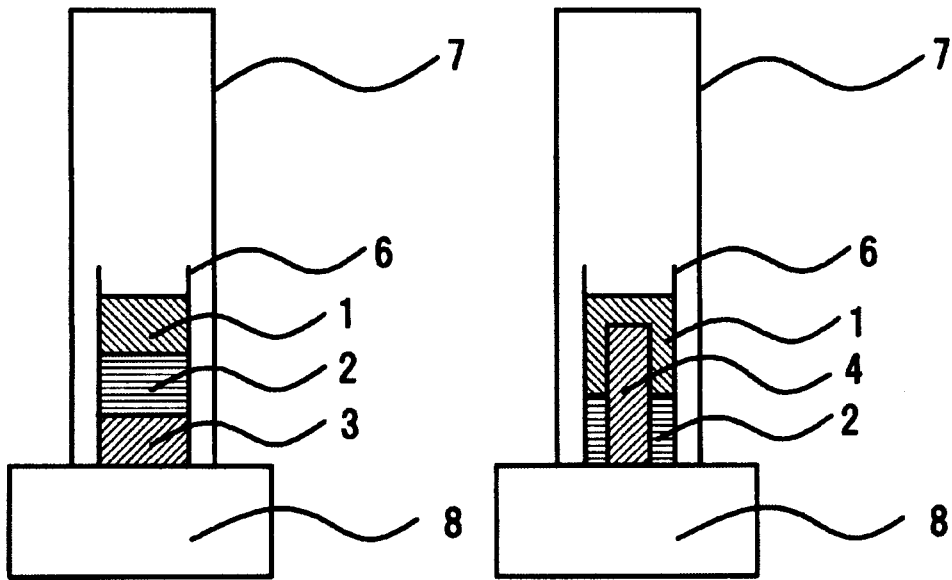
符号の説明

- [0083] 1 金属ナトリウム
2 ケイ素
3 ホウ素
4 ホウ素成形体
5 ホウ素とケイ素の成形体
6 BNルツボ
7 反応器
8 キャップ
9 ホウ素と炭素の成形体

請求の範囲

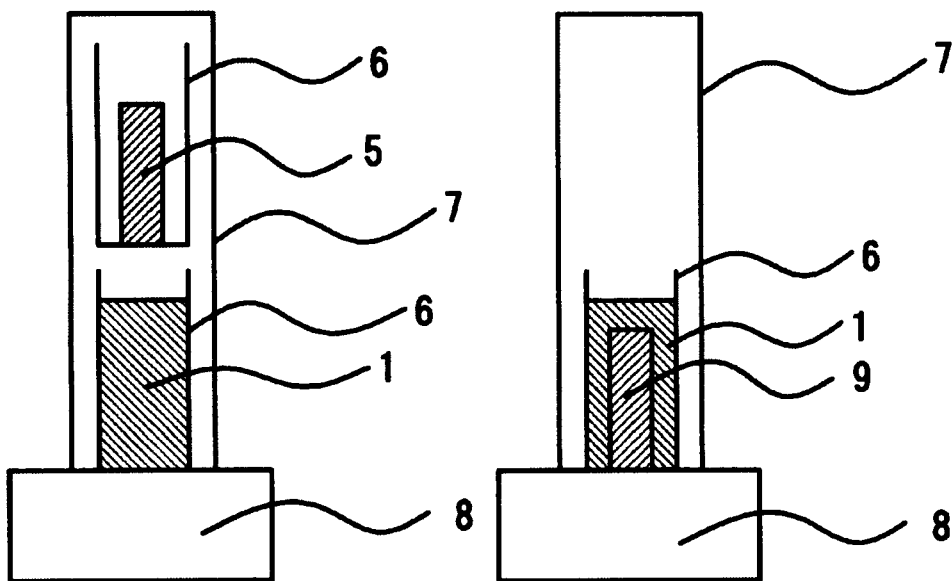
- [請求項1] Na-Si-B組成を有する三元系ホウ化物。
- [請求項2] ホウ化物が、一般式、 $Na_xSi_yB_z$ で表される化合物 ($0 < x$ 、 $x < y < 4x$ 、 $8x < z < 20x$)であることを特徴とする請求項1に記載のNa-Si-B組成を有するホウ化物。
- [請求項3] ホウ化物の結晶構造が、六方晶系又は菱面体晶系であることを特徴とする請求項1又は2に記載のNa-Si-B組成を有するホウ化物。
- [請求項4] Na-M (MはSi及び/又はCを表す) - B組成を有するホウ化物の多結晶反応焼結体。
- [請求項5] ホウ化物が、一般式、 $Na_xSi_yB_z$ で表される化合物 ($0 < x$ 、 $x < y < 4x$ 、 $8x < z < 20x$)であることを特徴とするホウ化物の多結晶反応焼結体。
- [請求項6] ホウ素と元素：M (MはSi及び/又はCを表す) の混合成形体を金属ナトリウムとともに加熱することを特徴とする請求項4又は5に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。
- [請求項7] ホウ素の成形体を金属ナトリウム及び元素：M (MはSi及び/又はCを表す) とともに加熱することを特徴とする請求項4又は5に記載のホウ化物の多結晶反応焼結体の製造方法。
- [請求項8] 加熱温度が800℃以上であることを特徴とする請求項6又は7に記載のホウ化物の多結晶焼結体の製造方法。
- [請求項9] 不活性ガス雰囲気中で加熱することを特徴とする請求項6から8のいずれか一項に記載のホウ化物多結晶体の製造方法。

[図1]



(a)

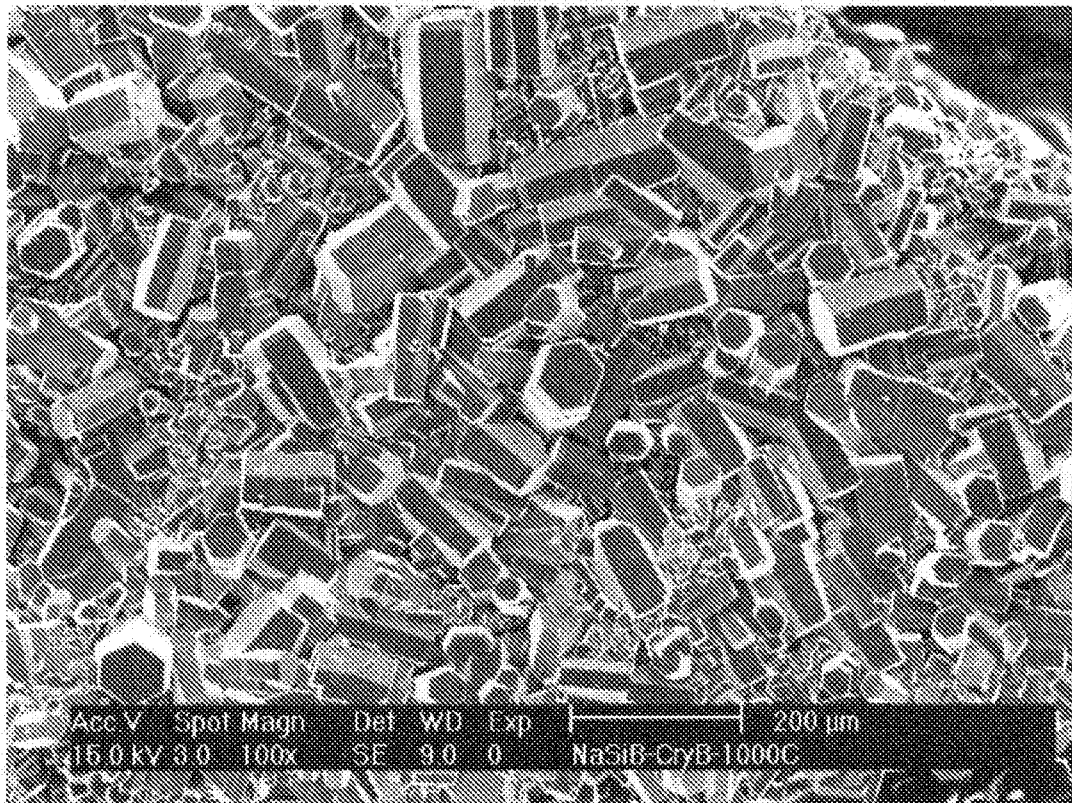
(b)



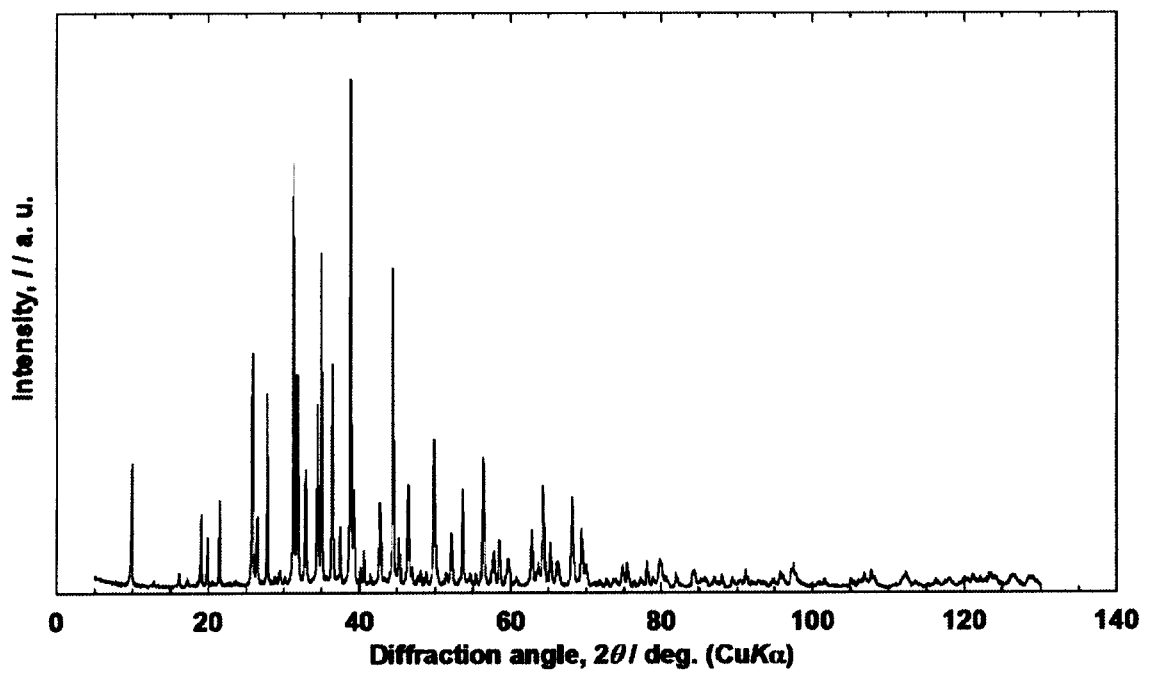
(c)

(d)

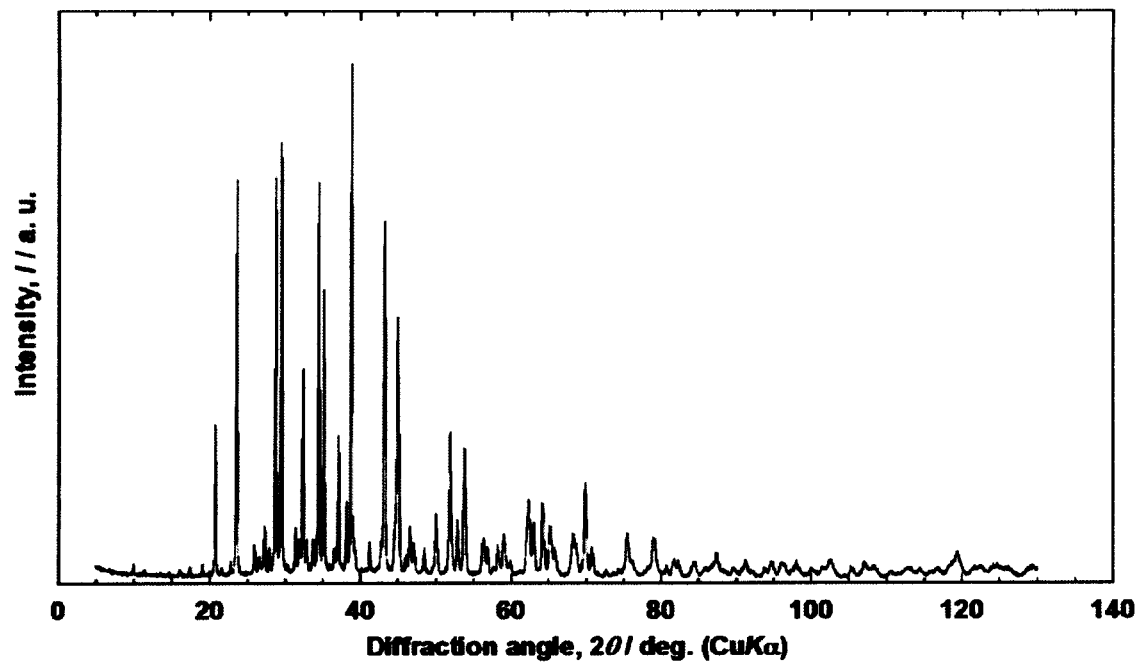
[図2]



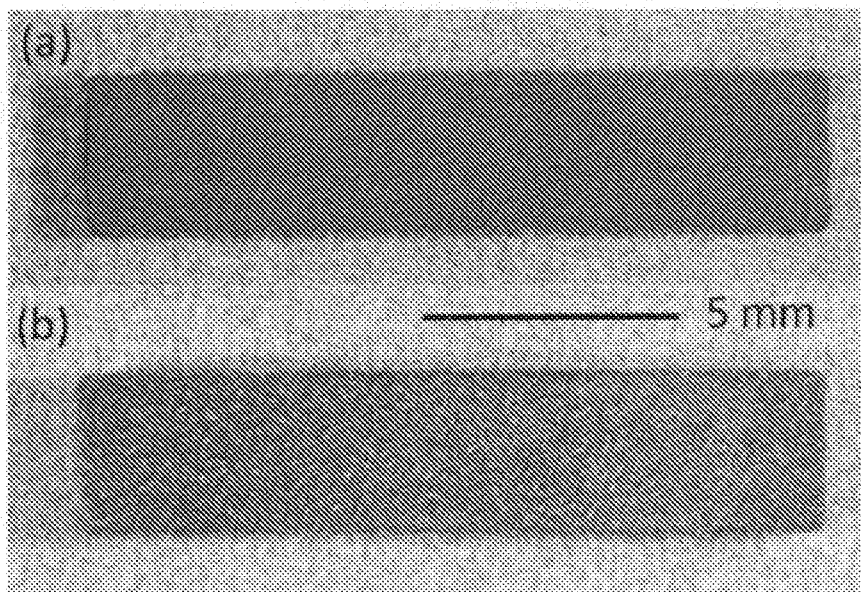
[図3]



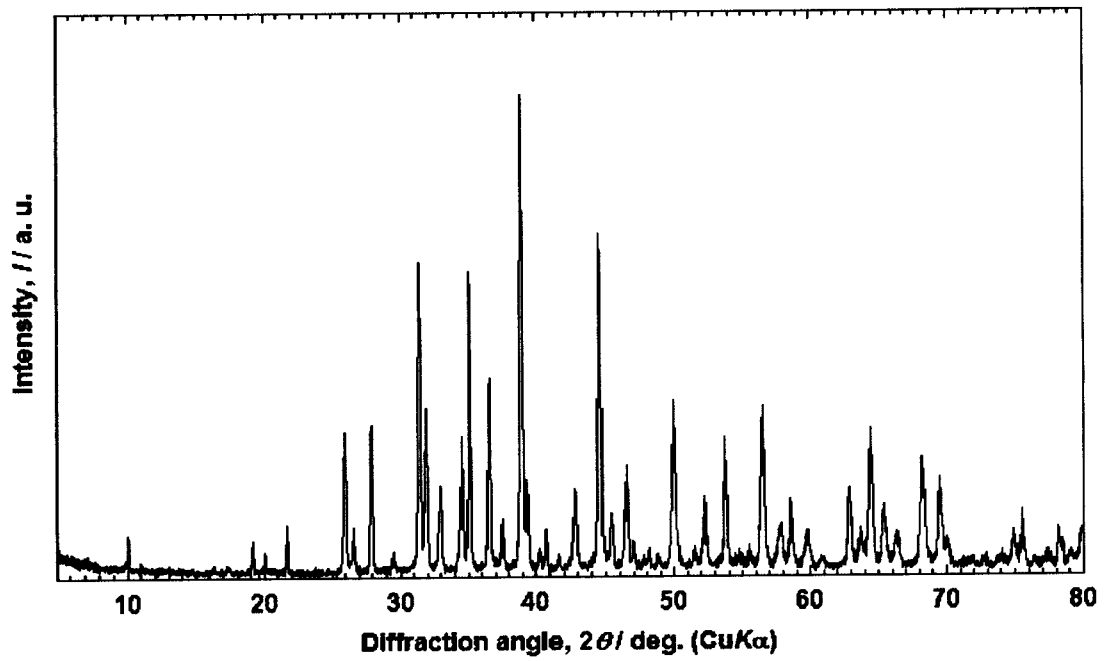
[図4]



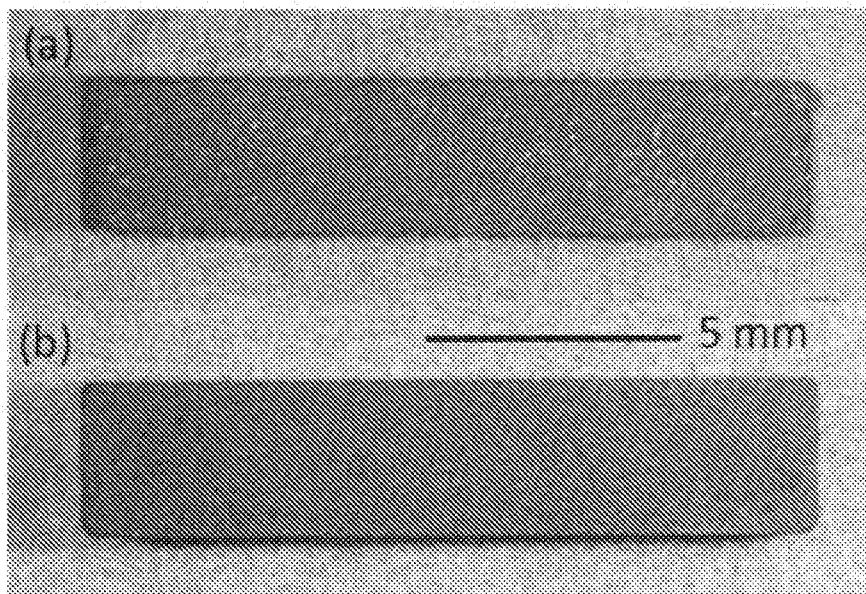
[図5]



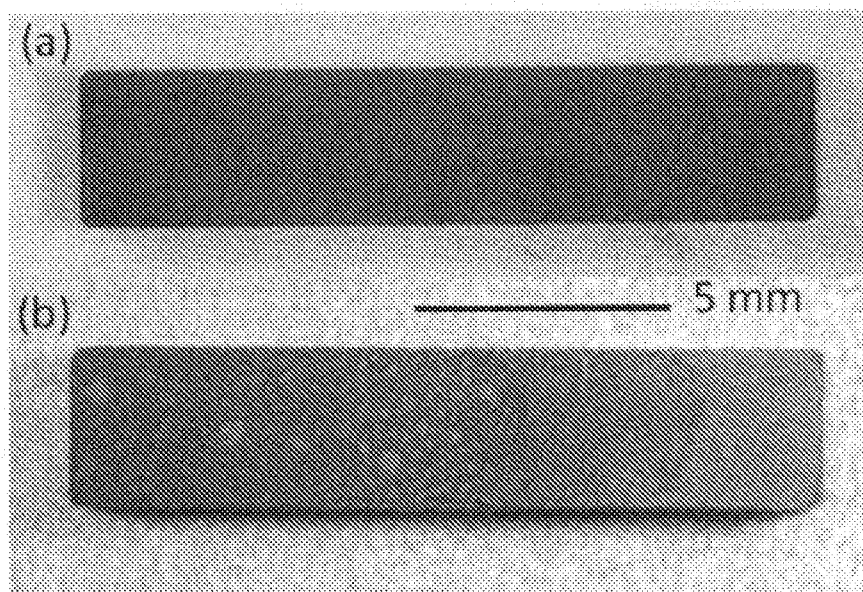
[Fig. 6]



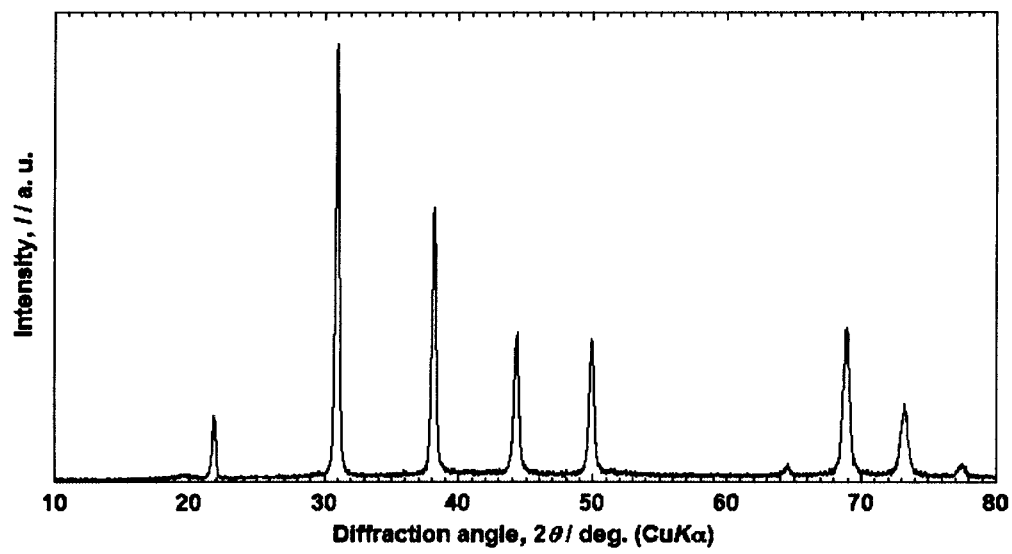
[Fig. 7]



[圖8]



[圖9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/068619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C01B35/04(2006.01) i, C04B35/58(2006.01) i, C30B29/10(2006.01) i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B35/00-35/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	SINGH Prabhakar P, Hole-doped, high-temperature superconductors Li_xBC , Na_xBC and C_x : a coherent-potential-based prediction, Solid State Communications, 2002, pages 25 to 28	4 1-3, 5-9
A	GRUHN Thomas, Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications, The American Physical Society, 2010.09.30, pages 125210/1 to 125210/10	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October, 2011 (14.10.11)		Date of mailing of the international search report 25 October, 2011 (25.10.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B35/04(2006.01)i, C04B35/58(2006.01)i, C30B29/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01B35/00-35/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A A	SINGH Prabhakar P, Hole-doped, high-temperature superconductors LixBC, NaxBC and Cx: a coherent-potential-based prediction, Solid State Communications, 2002, 25 頁-28 頁 GRUHN Thomas, Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications, The American Physical Society, 2010.09.30, 125210/1 頁-125210/10 頁	4 1-3, 5-9 1-9
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14. 10. 2011	国際調査報告の発送日 25. 10. 2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山田 貴之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 4425