

ホウ酸塩の構造多様性の出現メカニズムの解明

筑波大学 生命環境系地球進化科学学専攻

興野 純

1. はじめに

ホウ素系材料は、ホウケイ酸ガラスやホウ素繊維、窒化ホウ素セラミックスなど、高速光通信技術や航空宇宙産業、自動車産業、医療産業といった現代の高度な科学技術を支える重要な機能性材料であり、高強度、高剛性、超軽量、耐熱性などの多くの優れた特性を持つ。有機ホウ素系のプラスチックやゴムなどの有機ホウ素ポリマーも、有機化学反応を使って自由自在に分子構造を設計できる特性を持ち、様々な機能を有する有機ホウ素ポリマーが開発されている。ホウ酸塩鉱物は、自然の無機化学プロセスで設計された無機結晶であり、環境負荷が低く安定性も高い。主要なホウ酸塩鉱物の一つである硼砂 [ホウ酸ナトリウム 8 水和物 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] は、水の気化熱の約 7 倍の熱量を持ち、加熱・冷却によって 25°C 付近で大きな吸熱・発熱反応を伴って脱水・水和する潜熱蓄熱材である。ホウ酸塩水和物の特徴の一つは、三配位と四配位のホウ酸が極めて多様な幾何学的結合形態を形成することである。ホウ酸塩水和物は、基本構造である三配位と四配位のホウ酸分子が多様な組み合わせで結合することで、これまでに 300 種類以上のホウ酸塩水和物が知られている。しかし、この構造多様性が、どのような環境でどのように形成されるのかはまだ良く分っていない。そこで、本研究では、ホウ酸塩の構造多様性のメカニズムを明らかにすることを目的とする。これによって、ホウ酸塩の三配位と四配位を組み合わせることで自由にホウ酸塩の形態をデザインし、高い熱容量を持つまったく新しいホウ酸塩潜熱蓄熱材の開発につなげる。

2. ホウ酸塩の結晶構造の多様性

ホウ酸塩の結晶構造の多様性について紹介する。第 13 族元素で原子番号 5 のホウ素は、電子配置が $[\text{He}]2s^2 2p^1$ である。ホウ素は、最外殻の 3 つの価電子を失って He と同じ電子配置を獲得し、3 価で安定になる。ホウ素は sp^2 混成軌道を取り、通常は正三角形型の三配位を形成している。ホウ素は空の p 軌道を持つためルイス酸として働き、ルイス塩基と結合（ルイス酸-塩基アダクト）したホウ素は sp^2 混成軌道から sp^3 混成軌道に変化する。これによって、ホウ素には、 sp^3 混成軌道の正四面体型の四配位も出現し、ホウ酸イオンには、正三角形型配位と正四面体型配位の 2 種類が現れる。このように、ホウ酸塩は基本構成単位 (Fundamental Building Units; FBUs) であるホウ酸イオンの $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体が複雑に組み合わせることで、多様な結合形態を形成している。

図 1 に、ホウ酸塩の FBU の記号と記述子による表記法を示す³⁾。ホウ酸イオンの結合形態は、 $\text{B}\phi_3$ 三角形か $\text{B}\phi_4$ 四面体のいずれか、あるいは両方からなる。記号表記では、 $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の酸素原子、水酸基は省略され、ホウ酸イオンの三配位を「▲」、四配位を「■」のみで表す。最も単純な結合形態は、 $\text{B}\phi_3$ 三角形、または $\text{B}\phi_4$ 四面体 1 つからなるものであるが (図 1a、b)、多くの結合形態は 2 つ以上のホウ酸イオンからなり、常に頂点共有することで隣接するホウ酸イオンと重合している。記号では、例えば図 1c のように、共有している架

橋酸素を省略し、B-O-B結合は▲および■を結ぶ1本の線として表す。一方、記述子による表記では、記号による表記と同様、ホウ酸イオンの酸素原子と水酸基は省略され、ホウ酸イオンの三配位を「△」、四配位を「□」で表す。ホウ酸塩の構造では、多くホウ酸イオンの結合形態は3つあるいはそれ以上のホウ酸イオンが連結して環(リング)を構成している。そのため、記述子には環の情報が含まれる。

分子式	FBUの結合形態	記号	記述子	分子式	FBUの結合形態	記号	記述子
a. $[\text{BO}_3]^{3-}$		▲	$1\Delta : \Delta$	i. $[\text{B}_4\text{O}_9]^{6-}$			$2\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$
b. $[\text{BO}_4]^{3-}$		■	$1\Box : \Box$	j. $[\text{B}_5\text{O}_{12}]^{9-}$			$2\Delta 3\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$
c. $[\text{B}_2\text{O}_5]^{6-}$		▲■	$1\Delta 1\Box : \Delta\Box$	k. $[\text{B}_3\text{O}_{10}]^{11-}$			$3\Box : [\Phi]\Box \Box \Box$
d. $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$		■▲■	$1\Delta 2\Box : \Box\Delta\Box$	l. $[\text{B}_5\text{O}_{12}]^{9-}$			$2\Delta 3\Box : [\Phi]\langle \Delta 2\Box \rangle \langle \Delta 2\Box \rangle $
e. $[\text{B}_3\text{O}_9]^{9-}$		▲■■	$1\Delta 2\Box : \Delta\Box\Box$	m. $[\text{B}_6\text{O}_{13}]^{8-}$			$3\Delta 3\Box : [\Phi]\langle \Delta 2\Box \rangle \langle \Delta 2\Box \rangle \langle \Delta 2\Box \rangle $
f. $[\text{B}_3\text{O}_8]^{7-}$			$\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle$	n. $[\text{B}_6\text{O}_{12}]^{6-}$			$3\Delta 3\Box : \langle 3\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle $
g. $[\text{B}_4\text{O}_{10}]^{8-}$			$2\Delta 2\Box : \langle \Delta\Box\Delta\Box \rangle$				
h. $[\text{B}_4\text{O}_{10}]^{8-}$			$2\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle \Delta$				

図 1. ホウ酸塩の FBU の結合形態の記号と記述子による表記法³⁾

記述子は「X:Y」の形で表記する。記号 X は、ホウ酸イオンの結合形態の $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の数を示し「 $i\Delta j\Box$ 」の形で表す。 i と j はそれぞれ $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の数を表している。文字列 Y では、多くの場合は、ホウ酸イオンの結合形態の $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の数を一意的に示すことができるが、大きな結合形態になると、文字列 Y はホウ酸イオンの総数を定義するだけであり、 $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の数の情報は失われる。ホウ酸イオンの結合形態が 1 次元鎖状構造の場合は、記述子では頂点酸素を共有し隣接しているホウ酸イオンを並べて表記する。 $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の 2 種類が出現する場合は、記述子の書き順は、結合形態の連結順に並べる。図 1c のように、1 つの $\text{B}\phi_3$ 三角形と 1 つの $\text{B}\phi_4$ 四面体が頂点酸素を共有している場合は、記号 X は $1\Delta 1\Box$ 、文字列 Y は $\Delta\Box$ のように表し、記述子は $1\Delta 1\Box : \Delta\Box$ となる。図 1d と図 1e は、 $\text{B}\phi_3$ 三角形と $\text{B}\phi_4$ 四面体の数は同じであるが、結合形態が異なる。 $\Box\Delta\Box$ の場合は $\text{B}\phi_4$ 四面体、 $\text{B}\phi_3$ 三角形、 $\text{B}\phi_4$ 四面体の順の繰り返し単位で 1 次元鎖状構造を構成しており (図 2d)、 $\Delta\Box\Box$ の場合は、 $\text{B}\phi_3$ 三角形、 $\text{B}\phi_4$ 四面体、 $\text{B}\phi_4$ 四面体の順の繰り返し単位で 1 次元鎖状構造を構成している (図 1e)。ホウ酸イオンの結合形態が環を構成している場合は、記号 $\langle \rangle$ で区切って表記する。図 1f のように、1 つの $\text{B}\phi_3$ 三角形と 2 つの $\text{B}\phi_4$ 四面体がそれぞれ頂点酸素を共有して 3 員環を形成している場合は、記述子は $1\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle$ と表記する。記述子 $2\Delta 2\Box : \langle \Delta\Box\Delta\Box \rangle$ は、 Δ と \Box が交互に並んだ 4 員環である。ホウ酸イオンの環は、1 つ以上の $\text{B}\phi_3$ 三角形や $\text{B}\phi_4$ 四面体、あるいは他の環と連結していることが多い。図 1g に示すように、 $\langle \Delta 2\Box \rangle$ 環が $\text{B}\phi_3$ 三角形と連結している場合は、記述子は $2\Delta 2\Box :$

<△2□>△と表記する。2つの環が連結している場合は、2つの環が共有するホウ酸イオンの数が1つ、2つ、3つ、4つの場合で、それぞれ、一、=、≡、≡で2つの環を連結して表記する。図1iに示すように、記述子 $2\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$ は、2つの<△2□>環が2つのホウ酸イオンを共有していることを意味している。このとき、図1g~iは、 $B\phi_3$ 三角形と $B\phi_4$ 四面体の数は同じであるが、結合形態はまったく異なっていることに注目して頂きたい。このことは、ホウ酸塩は化学組成が同じでも異なる結合形態を構築することを意味しており、ホウ酸塩がいかに多様な構造を作り出すことができるかが分かる。図1jに示すように、記述子 $2\Delta 3\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ は、2つの<△2□>環が1つのホウ酸イオンを共有し連結していることを意味している。ホウ酸イオンの結合形態では、ほとんどの酸素が2つのホウ酸イオンと結合しているが、稀に3つのホウ酸イオンと結合している三座配位子（例えば、*tunellite* $SrB_6O_9(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ）や、4つのホウ酸イオンと結合している四座配位子（例えば、高温型 *boracite* $Mg_3B_7O_{13}Cl$ ）がある。このような3つ以上のホウ酸イオンや環と結合している酸素や環は、区切り記号[]で囲んで表記する。図1k~mに示す結合形態では、中心の酸素は周囲の3つのホウ酸イオンと結合している。結合形態にこのような酸素が存在する場合は[φ]と表記する。φは酸素を表す。図1nに示す結合形態では、中心にある3つの $B\phi_4$ 四面体が<3□>環を構成しており、それを取り囲みように環が接続している。この場合は、[<3□>]と表記する。そして、この中心単位に連結している $B\phi_3$ 三角形や $B\phi_4$ 四面体や環は、区切り記号[]の後に続けて表記する。 $B\phi_3$ 三角形や $B\phi_4$ 四面体、環などが中心単位となって、それぞれ単独の構成単位とは別々に接続している場合は、その後に記号|を付ける。図1kの結合形態では、中心酸素を共有している3つの $B\phi_4$ 四面体がお互いに接続することなくそれぞれ単独に存在していることから、記述子は、 $3\Box : [\phi] \Box | \Box | \Box$ のように表す。図1lの結合形態では、中心酸素を共有する2つの<△2□>環が存在していることから、記述子は、 $2\Delta 3\Box : [\phi] \langle \Delta 2\Box \rangle | \langle \Delta 2\Box \rangle$ のように表す。図1mの結合形態では、中心酸素を共有する3つの<△2□>環が存在していることから、記述子は、 $3\Delta 3\Box : [\phi] \langle \Delta 2\Box \rangle | \langle \Delta 2\Box \rangle | \langle \Delta 2\Box \rangle$ と表記する。図1nは、図1mと同じく3つの $B\phi_3$ 三角形と3つの $B\phi_4$ 四面体からなる分子クラスターであるが、図1mとは結合形態が異なる。図1nでは、3員環が4つあり、1つが<3□>、残りの3つが<△2□>である。これは、中心の<3□>環が2つのホウ酸イオンを共有して隣接する<△2□>環に接続しているので、記述子は $3\Delta 3\Box : [\langle 3\Box \rangle] = \langle \Delta 2\Box \rangle | = \langle \Delta 2\Box \rangle | = \langle \Delta 2\Box \rangle$ と表記する。

図2に、3~5個のホウ酸イオンからなる幾何学的に形成可能な環状クラスターの構造階層性を、記号と記述子で示す。図2では、記述子の表記をより単純にするために、 $B\phi_3$ 三角形と $B\phi_4$ 四面体の違いは区別せず単にBのみで表記している。図2を見ると、3つのホウ酸イオンからなる<3B>環の場合は4種類の組み合わせが可能である。一方、4つのホウ酸イオンからなる<4B>環では6種類、5つのホウ酸イオンからなる<5B>環では8種類の組み合わせが可能である。ホウ酸イオンが4つ以上になると、環内で向かい合うホウ酸イオン同士の結合が可能になるため、結合形態の多様性が増大する。図2を見ると、3~5個のホウ酸イオンからなる環状クラスターは、全部で127種類あり、このうち $B\phi_3$ 三角形のみからなるものが11種類、 $B\phi_4$ 四面体のみからなるものが10種類、 $B\phi_3$ 三角形と $B\phi_4$ 四面体が混合しているものが106種類である。しかし、図2にはホウ酸塩鉱物や無機ホウ酸塩化合物のホウ酸イオンの結合形態としては、存在が未確認の環状クラスターも含まれている。例えば、<3B>環の場合は、 $3\Box : \langle 3\Box \rangle$ はホウ酸塩鉱物である *nifontovite* のホウ酸イオンの結合形態に見つかっている。また、 $1\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle$ は *meyerhofferite* の中に見つかっている。さらに、 $2\Delta 1\Box : \langle 2\Delta \Box \rangle$ は *ameghinite* の中のホウ酸イオンの結合形態に見つかっている。しかし、 $3\Delta : \langle 3\Delta \rangle$ はホウ酸塩鉱物からはまだ見つかっていない。一方で、無機ホウ酸塩化合物の $NaBO_2$ の中には $3\Delta : \langle 3\Delta \rangle$ が見つか

っている。したがって、将来的には $3\Delta : \langle 3\Delta \rangle$ の結合形態を持つホウ酸塩鉱物が自然界から見つかる可能性がある。

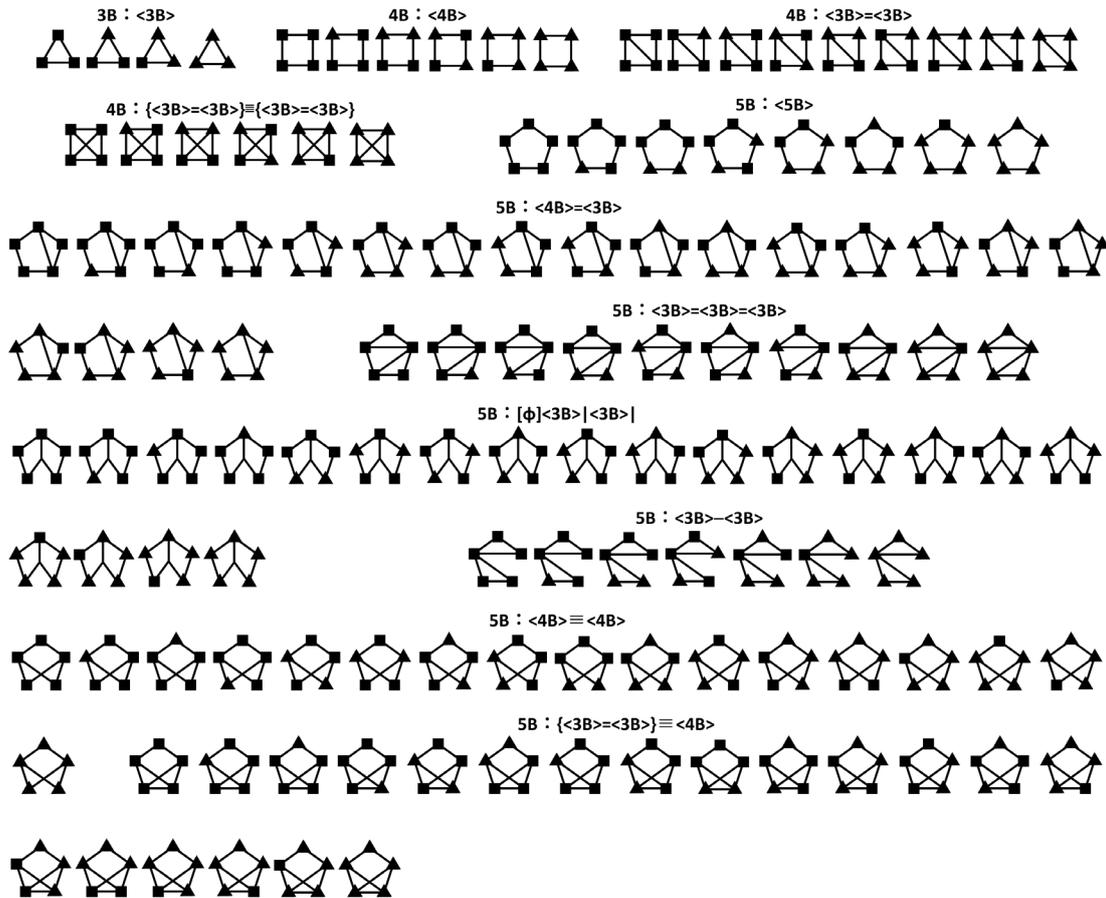


図 2. ホウ酸イオン 3~5 個で構成される環状クラスター

3. 硼砂 $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 8H_2O$ の熱分解過程

著者らは、硼砂の熱分解過程におけるホウ酸イオンの結合形態の変化を調べた⁴⁾。硼砂の熱重量・示差熱分析の結果を図 3 に示す。硼砂の熱重量 (TG) と示差熱 (DTA) の変化は、75°C で非常に大きな吸熱反応があり約 25% の質量損失がある。これは硼砂の結晶水 $8H_2O$ のうち $5H_2O$ が脱水した場合の質量損失量の 23.6% とほぼ一致する。続いて 130°C で再び大きな吸熱反応がありさらに約 10% の質量損失がある。これは残りの結晶水 $3H_2O$ が脱水した質量損失量の 9.4% とほぼ一致する。この段階で、硼砂の結晶水はすべて脱水する。その後ゆるやかな脱水が 500°C 付近まで継続しており、これはホウ酸分子に結合している水酸基の脱水酸基反応に対応している。500°C 付近で硼砂が完全に無水化した質量損失量に到達し、530°C と 630°C で発熱反応があり、670°C で鋭い吸熱反応がある。発熱反応は結晶化、吸熱反応は融解にそれぞれ対応している。硼砂が完全に無水化した後の 700°C 付近に観察される質量損失は、硼砂に微量に含まれる揮発性成分 (塩素) によるものと推察される。

Ex-situ 高温 XRD 測定の結果を図 4 に示す。硼砂は、相対湿度 60%、温度 20-25°C の環境において tinalconite $Na_2B_4O_5(OH)_4 \cdot 3H_2O$ に可逆変化することが知られている⁵⁾。加熱によって硼砂は結晶水 $8H_2O$ のうち $5H_2O$ が脱水し、80°C で完全に tinalconite に変化している。このときの tinalconite の

ホウ酸イオンの結合形態は、硼砂とまったく同じ $2\Delta 2\Box : <\Delta 2\Box> = <\Delta 2\Box>$ であり、tincalconite はホウ酸イオンの結合形態をそのまま引き継いでいる。さらに温度を上げると、120°Cで tincalconite の回折強度が減少し、XRD パターンは非晶質化を示した。

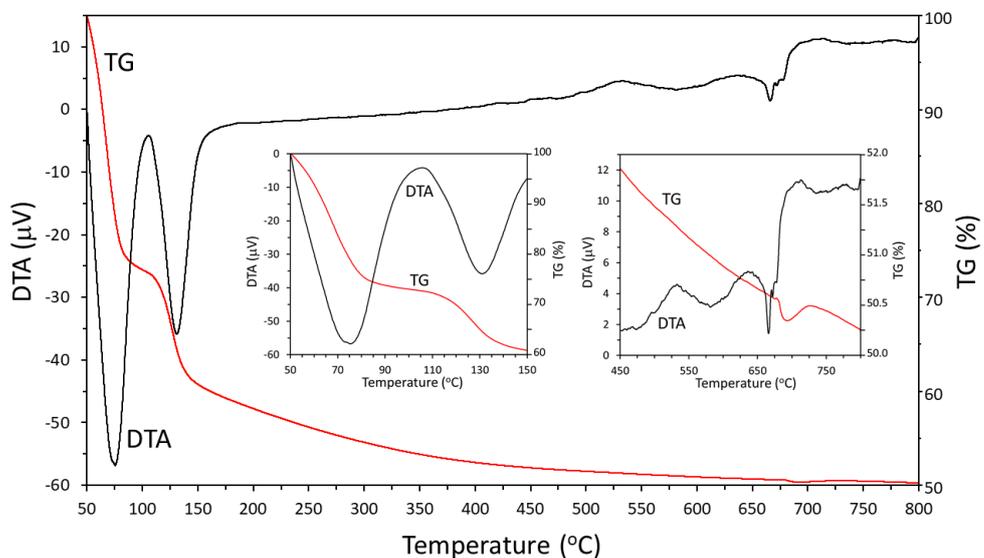


図 3. 硼砂の熱重量・示唆熱分析

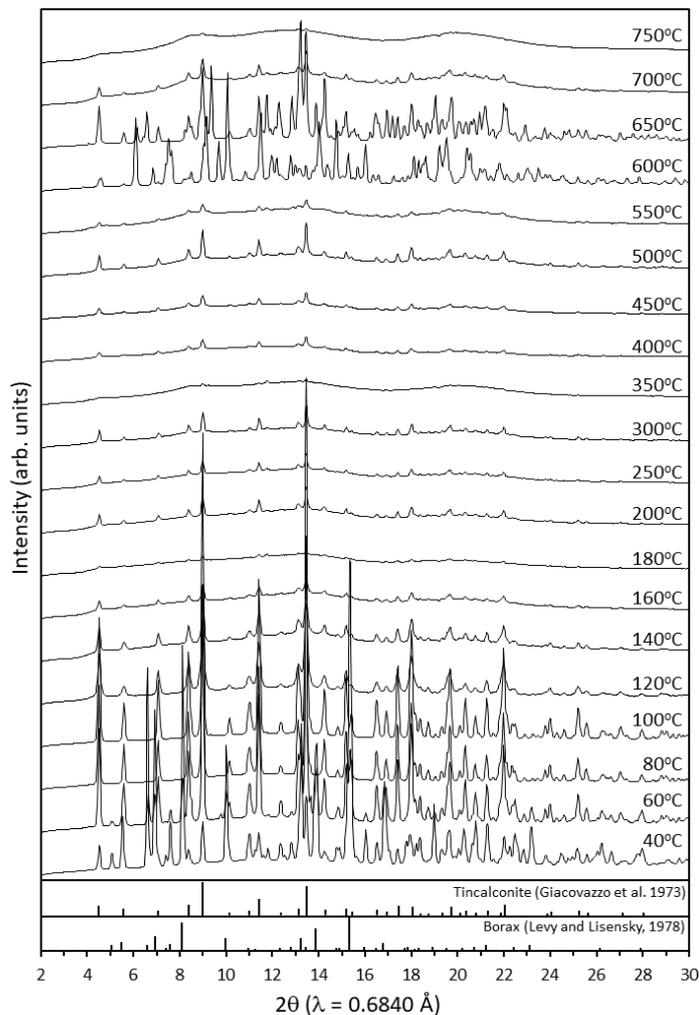


図 4. Ex-situ 高温 XRD 測定結果

これは、tincalconite の結晶水 $3\text{H}_2\text{O}$ 構造水がすべて脱水したことによるものである。その後、 500°C 付近まで XRD パターンに弱い回折がわずかに観察されるが、その回折位置は tincalconite と一致していた。このことから、脱水、脱水酸基によって tincalconite は非晶質化した、tincalconite の基本構造とホウ酸イオンの結合形態 $2\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta \Box \rangle$ は維持していると推察される。無水になった $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は再び結晶化して、 600°C で多形の一つである三斜晶系の $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相になった。 $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態は、 $3\Delta 2\Box : \langle 2\Delta \Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ (図 5a) であり、この結合形態は、tincalconite の結合形態の一部である $\langle \Delta 2\Box \rangle$ 環を引き継いでいる。また、この構造では、脱水酸基してホウ酸イオンから電子が失われたことで、ホウ酸イオンの一部が sp^2 混成軌道に戻り、正三角形型配位が出現している。その後、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が融解する直前の 650°C では、三斜晶系の $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相が現れた。 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態は 2 種類存在し、一つは $2\Delta 1\Box : \langle 2\Delta \Box \rangle$ (図 5b)、もう一つは $3\Delta 2\Box : \langle 2\Delta \Box \rangle - \langle \Delta 2\Box \rangle$ (図 5a) である。前者は $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態の一部である $\langle 2\Delta \Box \rangle$ 環であり、後者は $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態そのものである。したがって、 $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相から $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相への変化でも、変化直前の $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態の引き継ぎが見られた。これらの 2 相は、 600°C と 650°C という 50°C 程度の温度差でまったく異なる結晶構造に変化しているが、ホウ酸イオンの結合形態の本質的な部分は変わっていないことは特筆すべき点である。著者らは別の実験によって、硼砂が結晶化する熱水環境を調べた。実験の結果、 250°C 以下の熱水環境下では、強酸 ($\text{pH} \leq 1$) 以外の環境では、硼砂は容易に溶解し再結晶することを確認した。強酸 ($\text{pH} \leq 1$) では、sassolite (H_3BO_3 ; $1\Delta : \Delta$) に結晶化した。つまり、硼砂は水によく溶ける性質を示すが、一度ホウ酸イオンが $2\Delta 2\Box : \langle \Delta 2\Box \rangle = \langle \Delta 2\Box \rangle$ の結合形態を形成すれば、水に溶解しても水溶液中でその結合形態を保持し、幅広い温度と pH 環境で安定を保ち、硼砂として再び結晶化すると考えられる。著者らの研究で明らかになった、熱分解過程での硼砂のホウ酸イオンの結合形態変化を図 6 にまとめる。熱分解過程における硼砂の FBU の結合形態変化は、硼砂から $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相までの変化の過程において、必ず変化直前の相のホウ酸イオンの結合形態の一部を引き継ぎながら次の相に変化していることが明らかになった。

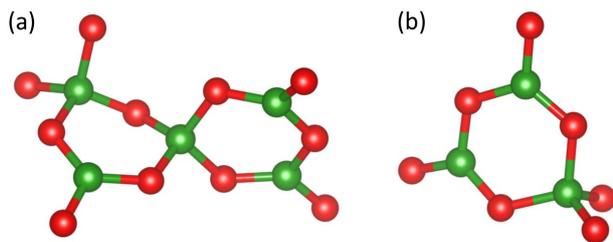


図 5. $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相と $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態。 $\gamma\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相のホウ酸イオンの結合形態は二つが連結した三員環(a)からなる。一方、 $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相は二つが連結した三員環(a)と単独の三員環(b)の二種類を含む。緑の球体と赤い球体はそれぞれホウ素と酸素を表す。

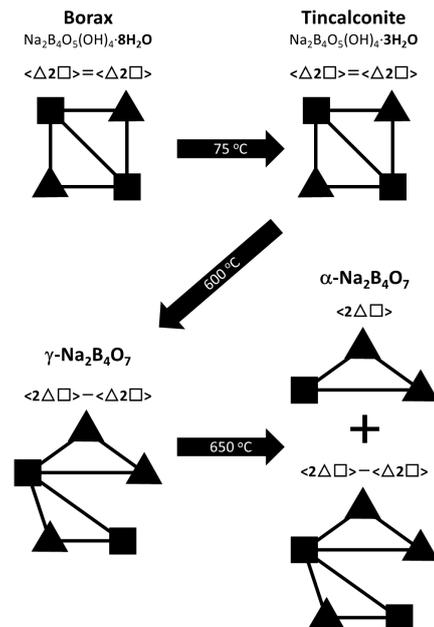


図 6. 硼砂の熱分解過程におけるホウ酸イオンの結合形態変化

4. まとめ

硼砂の熱分解過程で出現する相は、tincalconite、 γ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相、 α - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 相であり、必ず変化直前の相のホウ酸イオンの結合形態の一部を引き継ぐ特性がある。また、すべての出現相に $\langle\Delta 2\Box\rangle$ 環が含まれていた。Burns et al. (1995)は、51種類のホウ酸塩鉱物のホウ酸イオンの結合様式を調べた³⁾。ホウ酸塩鉱物の中で3~5個のホウ酸イオンで構成される環状クラスターのうち、出現頻度の高いものから順に、 $1\Delta 2\Box : \langle\Delta 2\Box\rangle$ が9、 $2\Delta 3\Box : \langle\Delta 2\Box\rangle - \langle\Delta 2\Box\rangle$ が9、 $2\Delta 2\Box : \langle\Delta 2\Box\rangle = \langle\Delta 2\Box\rangle$ が7、 $3\Delta 2\Box : \langle 2\Delta\Box\rangle - \langle\Delta 2\Box\rangle$ が5、 $4\Delta 1\Box : \langle 2\Delta\Box\rangle - \langle 2\Delta\Box\rangle$ が5、 $3\Box : \langle 3\Box\rangle$ が2、 $3\Delta : \langle 3\Delta\rangle$ が2、 $2\Delta 1\Box : \langle 2\Delta\Box\rangle$ が1であった。つまり、ホウ酸塩鉱物のホウ酸イオンのFBUの出現頻度は、 $\langle\Delta 2\Box\rangle$ 環が圧倒的に高い。このことは、硼砂の熱分解過程で出現するホウ酸イオンの結合形態とも非常に良く一致する。さらに、著者らは、第一原理計算によって、ホウ酸塩鉱物のホウ酸イオンの環状クラスター構造の全エネルギーを計算した⁴⁾。その結果、他のホウ酸イオンの結合様式と比べて、 $\langle\Delta 2\Box\rangle$ 環が最も低いエネルギー値を示した。この結果もまた、 $\langle\Delta 2\Box\rangle$ 環がホウ酸塩鉱物のFBUとして出現頻度が最も高いという事実ともよく一致する。本研究によって、ホウ酸塩の構造多様性のメカニズムの一部が明らかになった。本研究の結果を応用することにより、ホウ酸塩の三配位と四配位を組み合わせ自由なホウ酸塩の形態をデザインすることが可能になる。本研究は、ホウ酸塩潜熱蓄熱材開発の基礎研究の重要な研究成果である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Levy, H.A., and Lisensky, G.C., "Crystal structures of sodium sulfate decahydrate (Glauber's salt) and sodium tetraborate decahydrate (borax). Redetermination by neutron diffraction". *Acta Crystallographica*, B34, 3502-3510, 1978.
- 2) Brese, N.E., and O'Keeffe, M., "Bond-valence parameters for solids". *Acta Crystallographica*, B47, 192-197, 1991.
- 3) Burns, P.C., Grice, J.D., and Hawthorne, F.C., "Borate minerals; I, Polyhedral clusters and fundamental building blocks". *Canadian Mineralogist*, 33, 1131-1151, 1995.
- 4) Nishiyasu, W., and Kyono, A., "Crystal structures of anhydrous borax α - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and γ - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and ab initio quantum chemical calculations of structural stability on their fundamental building blocks". *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 118, 230112, 2023.
- 5) Christ, C.L., and Garrels, R.M., "Relations among sodium borate hydrates at the Kramer deposit, Boron, California". *American Journal of Science*, 257, 516-528, 1959.