

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 1日現在

機関番号：11301  
 研究種目：挑戦的萌芽研究  
 研究期間：2011～2012  
 課題番号：23656390  
 研究課題名（和文） 軽元素共有結合性マクロテトラヘドラル化合物による  
 ハイブリッド機能発現  
 研究課題名（英文） Material design for hybrid functionality using covalently  
 bonded macro-tetrahedral compounds composed of light elements  
 研究代表者  
 滝沢 博胤（TAKIZAWA HIROTSUGU）  
 東北大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：90226960

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、高圧合成法により軽元素共有結合マクロテトラヘドラル化合物を合成し、結晶構造内空隙への低濃度イオン・原子挿入によるイオン伝導性の発現や光学的機能設計を目指した。三元系チオボレートの $\text{CaB}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$ の合成に成功し、前者ではEuの導入による緑色発光を観測した。本研究により、超高压力場を反応場とした軽元素共有結合ネットワークの構築および結晶構造内空隙への原子挿入が可能であることが示された。

## 研究成果の概要（英文）：

New covalently bonded “macro-tetrahedral compounds” were synthesized under high-pressure condition and the atom insertion was attempted to promote functionality. Ternary thio-borates,  $\text{CaB}_2\text{S}_4$  and  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$ , were successfully synthesized at 3–5 GPa and 600–1000 °C and their crystal structures were analyzed. Photo-luminescence was observed in Eu-doped  $\text{CaB}_2\text{S}_4$  when excited at 340–460 nm. Structural analysis of  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  strongly suggests that this phase is a candidate material for low-temperature Li-ion conductor.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：高圧合成、共有結合、結晶化学、機能設計、イオン伝導体、発光材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、情報技術分野におけるスピントロニクスなどの新概念や、エネルギー変換材料への関心の高まりから、機能のハイブリッド化が要求されるようになってきた。半導体物質への磁性原子注入による希薄磁性半導体薄膜の形成や、人工格子薄膜によるナノスケールでのハイブリッド材料の構築が盛んに行われているが、モノリシックの物質で機能のハイブリッド化が可能となれば、薄膜に限らず様々な形態のデバイス展開も拓けてくる。

これまでの本申請者の軽元素共有結合性結晶やスクッテルダイト型化合物群などの高圧合成研究により、剛直な結晶骨格内部にある孤立空間は、擬似的な高圧（ポテンシャル）場に匹敵するとの知見があり、長距離秩序をもつ結晶母格子による電気的性質（バンド構造を舞台とした電子機能）を保持した状態で、母格子空隙へのゲスト種挿入によってフォノン散乱因子やスピンの導入が達成されると、新しい材料機能設計への展開が可能となる。

## 2. 研究の目的

電気陰性度差の小さな軽元素同士の化合物は、強固な共有結合ネットワークからなる「隙間」の大きい結晶構造をもつ。これら結晶格子内の空隙は、擬似的な高圧ポテンシャル場に匹敵すると考えられ、超高压力場を反応場とすることでポテンシャル障壁を取除くことが可能となる。

本申請者は、これまでの二元系化合物の高圧合成に関する研究において、1辺が4個の $BS_4$ -四面体からなる macro-tetrahedron (unit 1) と、5個の $BS_4$ -四面体からなる macro-tetrahedron (unit 2) によって構成される新規物質  $B_2S_3$  高圧相を見出した。その結晶構造は、unit 1 と unit 2 をそれぞれ1つの原子とみなすと、閃亜鉛鉱型に結合した "Macro-zincblende 構造" が相互貫入した巨大単位胞として記述できる。このように巨大クラスターの連結を結晶化学的に記述できれば、新規物性の宝庫とも考えられるクラスレート化合物の機能設計、材料設計に資することができる。

本研究では、高圧合成法により軽元素共有結合マクロテトラヘドラルクラスター化合物を合成し、クラスター同士の間隙への低濃度イオン・原子挿入によるイオン伝導性の発現や光学的機能設計、さらにはクラスターとドーパントの相互作用による協奏物性・機能発現 (希薄磁性半導体等) への展開を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、これまでの本申請者の軽元素共有結合性化合物の高圧合成研究で得られた知見、成果をもとに、2年計画にて、電子・スピン・フォノンを独立に操ったハイブリッド機能の発現を目的として、超高压力場を反応場とした、結晶格子内空隙利用による機能設計を検討した。超高压合成法による成分元素の直接反応、母格子への原子挿入反応を駆使して、Macro-tetrahedron 等のクラスターユニットの連結から成る新たな結晶化学、結晶格子内の孤立空隙を利用した機能設計、“超高压力”を駆動力とした結晶格子内空隙への原子挿入、の3点を検討項目とした。

材料合成に関する研究設備としては、本申請者の研究室に既設のベルト型超高压合成装置を用い、合成試料のキャラクタリゼーションには、研究室既設のX線回折装置、熱分析装置、各種分光分析機器、物性評価装置を用いた。

## 4. 研究成果

### (1) Ca-B-S 系発光体の設計

#### ① $CaB_2S_4$ を母体とした機能設計

現在の白色 LED の方式は、青と黄色による擬白色を利用しているが、演色性が悪いため照明には不向きである。そこで、照明用白

色 LED に利用可能な、青色 LED (460 nm) で励起され、かつ高効率な緑・赤蛍光体の開発が求められている。更に、多様化する白色 LED の用途に対応する為、原料組成比の簡単な調整で励起・発光波長が制御できる材料が望ましい。本研究では、母体として超高压合成を利用した BS 系化合物である  $CaB_2S_4$  - I、II に着目した (Fig. 1)。 $CaB_2S_4$  - I は 3~4 GPa で合成でき、macro-tetrahedron 構造ユニットを有している。また  $CaB_2S_4$  - II は 5~6 GPa で合成でき、Ca サイトの配位数が 9 及び 12 と高い状態にある。どちらの構造も、密閉性の高い  $BS_4$ -四面体で構成されており、高効率蛍光体を合成できる可能性が高い。また、発光中心として  $Eu^{2+}$  を選択した。 $Eu^{2+}$  は、結晶場の影響により発光に関与する 5d 電子のエネルギー状態が変化して様々な発光色を示す。その為、母体結晶中のあるサイトの一部をイオン半径の異なる元素で置換し、 $Eu^{2+}$  周りの配位環境を変化させることで発光波長を制御できる。

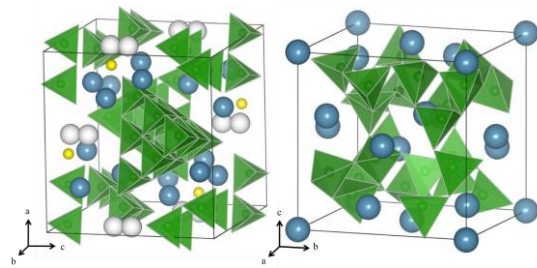


Fig. 1  $CaB_2S_4$  の結晶構造 (左) I 相 (右) II 相

#### ② $(Ca/Mg)B_2S_4:Eu^{2+}$ の合成と評価

原料の CaS/MgS 比を変化させて Ca サイトへの Mg の置換を試みた。合成した試料の XRD 結果を Fig. 2 に示す。これより、MgS 混合比が 40% 以下の試料では I 相のピークが確認されたが、MgS を 60% 以上含む試料では I

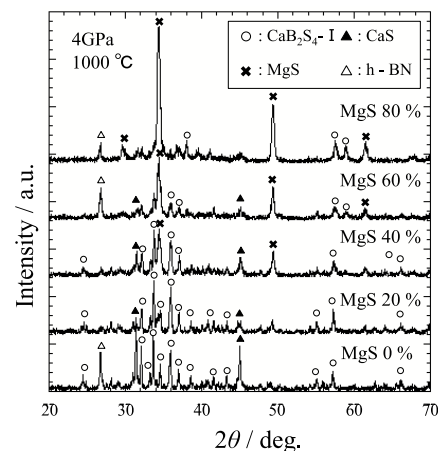


Fig. 2  $(Ca/Mg)B_2S_4:Eu^{2+}$  の XRD パターン

相のピークが確認されず、MgS がほとんど反応せずに残存していた。MgS 混合比 60%以上の組成において、Mg-B-S 系では 4 GPa、1000 °Cにおける高压相が存在しないためであると考えられる。また、I 相を含んだ試料については、MgS 比が多くなるにつれて XRD ピークが高角側にシフトしているため、生成した  $\text{CaB}_2\text{S}_4$ -I の Ca サイトに  $\text{Mg}^{2+}$  が置換されていることが示唆された。

I 相を含んだ試料の蛍光ピーク波長を Table 1 に示す。全ての試料は  $\text{CaB}_2\text{S}_4$ -I :  $\text{Eu}^{2+}$  と同様、450 ~600 nm に渡る緑色領域に  $\text{Eu}^{2+}$  由来のブロードなスペクトルを示した。また、MgS 比が多くなるにつれてピークが僅かに長波長側に移動している傾向が見られるが、微小な変化であるため  $\text{Mg}^{2+}$  の置換による効果であるかは不明である。しかし、XRD の結果から MgS 比の増加に伴い格子定数が減少しているため、 $\text{Mg}^{2+}$  が置換されたことにより結晶場の強度が増し、長波長側にシフトしたと考えられる。蛍光波長の変化が小さい原因としては、 $\text{CaB}_2\text{S}_4$ -I :  $\text{Eu}^{2+}$  の構造中における macro-tetrahedron 骨格の密閉性により、Ca サイトへの置換による影響が小さいためだと考えられる。

Table 1 (Ca/Mg) $\text{B}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  の蛍光ピーク波長

MgS 混合比	蛍光ピーク (nm)
MgS 0 %	520
MgS 20 %	521
MgS 40 %	523

### ③ (Ca/Sr) $\text{B}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ の合成と評価

続いて、原料の CaS/SrS 比を変化させ、Ca サイトへの Sr の置換を試みた。合成した試料の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。SrS を混合した試料は全て CaS のみの場合に I 相が生成する 4 GPa、1000°C の条件において II 相が生成する。その理由として、高压合成による Ca サイト周りの配位数の増加が考えられる。周期表でより下に位置する元素ほど配位数が高い構造をとり易いことから、イオン半径 0.118 nm (9 配位)、0.134 nm (12 配位) の Ca の一つ下の周期に位置する、イオン半径 0.131 nm (9 配位)、0.144 nm (12 配位) の Sr を置換したことで、合成条件が低压側にシフトしている可能性がある SrS 比が増えるにつれて XRD ピークが低角側にシフトしているため、生成した  $\text{CaB}_2\text{S}_4$ -II の Ca サイトに、 $\text{Sr}^{2+}$  が置換されていると考えられる。更に、合成した各試料の蛍光スペクトルを Fig. 4 に、励起・蛍光ピーク波長を Table 2 に示す。どの試料も  $\text{CaB}_2\text{S}_4$ -II :  $\text{Eu}^{2+}$  と同様、350~450 nm の紫外~紫領域、450~600 nm の緑色領域に  $\text{Eu}^{2+}$  由来のブロードなスペクトルを

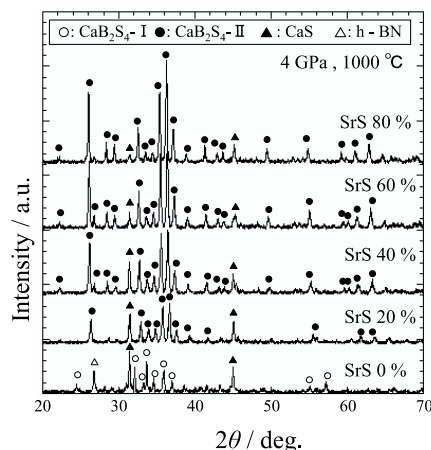


Fig. 3 (Ca/Sr) $\text{B}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  の XRD パターン

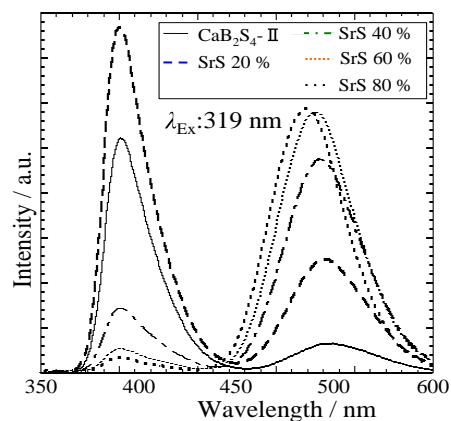


Fig. 4 (Ca/Sr) $\text{B}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  の蛍光スペクトル

Table 2 (Ca/Sr) $\text{B}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  の励起・蛍光波長

SrS 混合比	励起ピーク(nm)	蛍光ピーク(nm)
$\text{CaB}_2\text{S}_4$ -II : $\text{Eu}^{2+}$	310	401, 538
SrS 20 %	262, 317, 377	400, 531
SrS 40 %	266, 316, 376	400, 528
SrS 60 %	266, 314, 376	401, 525
SrS 80 %	266, 312, 372	400, 520

示した。また、SrS 比の増加に伴い 2 つの蛍光ピーク強度が逆転している。 $\text{Eu}^{2+}$  は  $\text{Ca}^{2+}$  よりもイオン半径が大きいため、本来は配位数の大きな 12 配位のサイトに入り易いが、 $\text{Eu}^{2+}$  よりもイオン半径の大きな  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することで、9 配位のサイトの方に  $\text{Eu}^{2+}$  が入り易くなり、発光強度が逆転した可能性が高い。更に SrS 比の増加に伴い、蛍光・励起波長が短波長側にシフトしている傾向が見られ、これは  $\text{Sr}^{2+}$  で置換したことで結晶場の強度が減少したためだと考えられる。

以上の結果から、マクロテトラヘドラル骨格を有する  $\text{CaB}_2\text{S}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$  の Ca サイトの一部を Mg, Sr で置換することで発光波長を制御することが可能となり、新規の緑色蛍光体 (Ca, Mg) $\text{B}_2\text{S}_4$ -I :  $\text{Eu}^{2+}$  及び (Ca, Sr) $\text{B}_2\text{S}_4$ -II :  $\text{Eu}^{2+}$

の照明用白色 LED 向け蛍光体としての有用性が示唆された。

## (2) Li-B-S 系イオン伝導体の設計

### ① マクロテトラヘドロン骨格空隙

近年、電気自動車等大型用途向けの二次電池として、高い出力密度やエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池が注目を集めている。有機系電解液を用いた従来のリチウムイオン二次電池は、過充電や内部短絡などの異常時に電解液が高温となり揮発するため、発火や爆発等の危険性が指摘されている。この問題を克服する蓄電デバイスとして、有機電解液を固体電解質に代替した全固体電池が注目されている。電解質を固体とすることで安全性を大幅に高められるだけでなく、理論上高出力化が可能となる。本研究では、リチウムイオンの伝導経路となり得る大きな空隙を形成する macro-tetrahedron B-S 系化合物 (Fig. 5) に注目し、圧力誘起相転移によって既往のプロセスよりも優位に反応を進行させることができる超高压力反応場を用いて固体電解質材料となりうるリチウムイオン伝導体の合成を試みた。

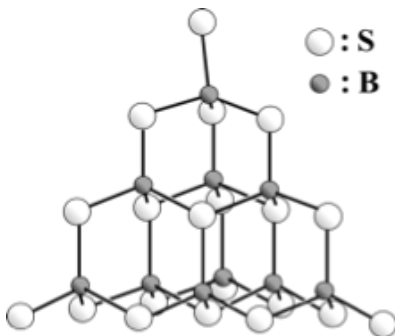


Fig. 5 macro-tetrahedron 構造

### ② $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$ の合成

モル比  $\text{Li}_2\text{S}/\text{B}_2\text{S}_3=1/2\sim 1$  に調製した  $\text{Li}_2\text{S}$ 、B、S の混合物を、直径 6mm  $\phi$  のペレットに成型した後に h-BN カプセルに封入し、ベルト型高压発生装置を用いて 3~6 GPa、600~1200°C にて 30、60、90 min、高压合成を行った。反応後、急冷した後減圧し試料を得た。得られた試料はフーリエ変換赤外分光 (FT-IR)、粉末 X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。

3GPa、800°Cでの高压合成により得られた試料の FT-IR の結果、670~780 $\text{cm}^{-1}$  付近に強い吸収が見られた。これは 4 配位 B 原子による B-S 結合に特有の吸収帯であり、macro-tetrahedron 骨格構造が含まれていることが示唆された。3 GPa、800°C、 $\text{Li}_2\text{S}/\text{B}_2\text{S}_3=1/2$  の条件で合成した試料の XRD 測定結果からは、反応時間 60 min で、macro-tetrahedron 構造を有する  $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$  単一相のピークが確認された。Fig. 6 に作製し

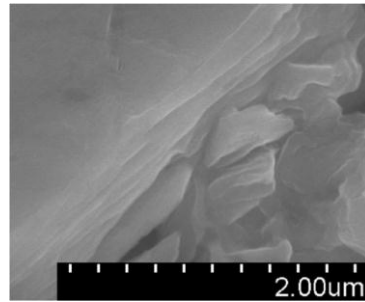


Fig. 6  $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$  結晶の SEM 像

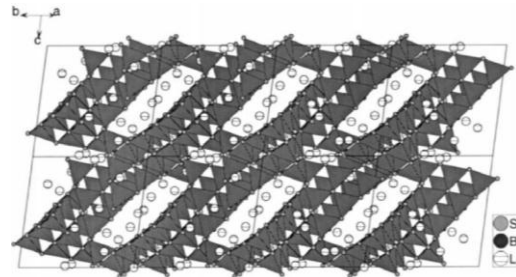


Fig. 7  $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$  の結晶構造

た試料の SEM 像を示す。SEM 像には層状に重なる粒子が確認された。このことから  $\text{Li}_9\text{B}_{19}\text{S}_{33}$  結晶構造 (Fig. 7) がもつ二次元配向的な空隙が存在することが示唆された。

### ③ $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$ の合成

$\text{Li}:\text{B}=1:1$  となるように、原料である  $\text{Li}_2\text{S}$ 、B、S を秤量・混合し、直径 6mm  $\phi$  のペレットに成形した後 h-BN カプセルに封入し、高压セルにセッティングした。これを圧力 5 GPa、温度 600°C、反応時間 30 min で高压合成を行い、その後 6°C/min で徐冷し試料を得た。得られた試料は粉碎した後 XRD を用いて評価した。また、得られた XRD パターンから格子定数を算出し、構造決定を行った。

得られた試料は Li-B-Se 系化合物  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  と非常に類似した XRD パターンを示し、同型の結晶構造を持つことがわかった。この XRD パターンは常圧で合成された既知物質である  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  のそれとは異なるため、新規 Li-B-S 系化合物  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  (高压相) が合成できたことが示された。Fig. 8 に  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  (高压相) の結晶構造を示す。今後は Rietveld 解析により、格子定数の精密化を行う予定である。

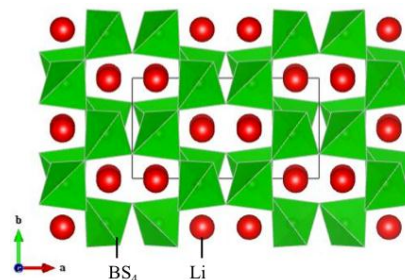


Fig. 8  $\text{Li}_2\text{B}_2\text{S}_5$  (高压相) の結晶構造

(3) まとめ

以上より、本研究では軽元素の組み合わせである $BS_4$ -四面体の連結からなる新規共有結合性フレームワークの形成に成功し、その結晶構造内空隙への発光イオン種の導入や、可動性イオンとしてのLiイオンを配置した固体電解質設計が可能であることを示した。

本研究を通じて、超高压力場を反応場とした軽元素共有結合ネットワークの構築、ならびにその結晶構造内空隙への原子挿入が可能であることが明示され、電子、スピン、フォノンを独立に制御した新規な材料機能設計の萌芽を見いだすことができた。

巨大クラスター同士の間隙への原子挿入によって電子、スピン、フォノンを自在に操ることができれば、電氣的・磁氣的・光学的機能設計、さらにはクラスターと挿入原子の相互作用による協奏物性・機能発現など、これまで非平衡薄膜人工格子のみで実現されているような「機能のハイブリッド化」が、バルク材料でも実現可能になる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計3件)

- ① 佐々木明日香、福島 潤、林 大和、滝沢博胤、Eu 賦活新規カルシウムチオボレート系蛍光体の探索と発光特性評価、第51回セラミックス基礎科学討論会、2013年1月9日、仙台市。
- ② 中谷友哉、林 大和、福島 潤、滝沢博胤、新規Liイオン伝導性無機固体化合物の探索、平成24年度化学系学協会東北大会、2012年9月15日、秋田市。
- ③ 滝沢博胤、超高压力場・マイクロ波電磁場を反応場とした新材料創製の研究、日本セラミックス協会2012年年会、2012年3月20日、京都市。

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

滝沢 博胤 (TAKIZAWA HIROTSUGU)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90226960

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

研究者番号：