

研究種目：特定領域研究  
研究期間：2007～2011  
課題番号：19051011  
研究課題名（和文）クラスレート系化合物の物質探索

研究課題名（英文）Development of New Functional Materials in Clathrate System

#### 研究代表者

山中 昭司 (YAMANAKA SHOJI)  
広島大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90081314

研究代表者の専門分野：無機材料化学  
科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学  
キーワード：クラスレート，超伝導，熱電変換，14族元素，超高压合成

### 1. 研究計画の概要

(1) ユビキタス元素 (C, B, N, Al, Si, P, Ge, Sn など) は指向性の強い  $sp^3$  混成軌道により三次元ネットワークをつくり易い。この特性を用いて、クラスレートと呼ばれるカゴ状ナノネットワークを構築し、新規機能材料の創製を目指す。

(2) カゴの中に種々の原子を閉じ込めることにより、あるいはネットワーク原子の同形置換により、半導体から、金属、超伝導体におよぶ多彩な物性示す新規クラスレートを設計する。

(3) 内包される原子とカゴの大きさのマッチングを調整することにより、高効率の熱電変換材料を探索する。

(4) 極めて多彩な物性が期待できるユビキタス元素から構成されるクラスレート化合物について、構造設計・合成と物性探索の両面から総合的に研究を推進する。

### 2. 研究の進捗状況

(1) 新規シリコンクラスレートの高温高压合成：15 GPa, 1500°Cまでの高温高压下で新規シリコンクラスレートを探索し、La-Si系において、Siリッチな  $LaSi_5$  および  $LaSi_{10}$  を合成し、単結晶構造解析に成功すると共に、超伝導体となることを見いだした。

(2) フラーレン  $C_{60}$  の3次元重合：炭素クラスレートの合成を目指して、超高压下で、種々の3次元ポリマーの合成に成功している。

(3) Ca-Al-Si系における新規クラスレート探索：高压合成により、新規三元系化合物  $Ca_2Al_3Si_4$  を発見した。 $T_c = 6.5$  Kの超伝導体

であり、カルシウムは黒リンと同形の副格子を形成することを明らかにした。

(4) 熱分解法によるシリコンクラスレート生成機構の解明： $NaSi$ の熱分解過程を詳細に解析し、Na蒸気の有無が、2種類のクラスレート相（タイプIおよびII）の作り分けに重要であることを明らかにした。

(5) 安価で軽い元素のみで構成されるI型クラスレート  $Sr_8Al_{11}Si_{35}$  の単結晶を育成し、熱電物性を調べた。組成が8:16:30という化学量論比からずれているために、キャリア密度が高くなり、室温での熱電変換無次元性能指数  $ZT$  は高々0.1であった。

(6) フラックス量を調整することで、VIII型の  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  単結晶をn型とp型に作り分ける方法を確立した。 $ZT$  は約450Kでそれぞれ0.9と1.0に達し、従来の材料を凌ぐ性能の実用材料となることが判った。

(7)  $K_8Ga_8Sn_{38}$  単結晶の育成に成功した。単結晶構造解析によって、ゲストがカゴの中心で大振幅振動していることを確かめた。静電ポテンシャルの計算ではカゴの中心に最小が確認された。室温での  $ZT$  は高々0.1であった。

### 3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。  
(理由)  
(1) 独自に開発した高温高压合成法を用いて、種々の新規クラスレートの合成に成功した。この中には、超伝導を示すユニークな構造の化合物が数多く含まれている。  
(2) シリコンクラスレートに類似の  $C_{60}$  3次元ポリマーを合成し、X線構造解析に成功した。

(3) これまでの一連の研究は国際的に高い評価を受けており、Dalton Trans.誌に総説を投稿し、掲載号の表紙に取り上げられた。

(4)従来の熱電変換材料で高性能のものが無かった 200°C付近で  $ZT=1.0$  を安全な元素からなるクラスレートで実現した。

#### 4. 今後の研究の推進方策

(1) Ca-Al-Si およびシリコンを含むその他の三元系において、新規クラスレートを探索する。

(2) 金属を内包する炭素クラスレートの高圧合成を試みる。 $C_{60}$ の3次元重合だけでなく、別の炭素源を用いることも検討する。

(3) 単一相の合成に成功したタイプ II 型シリコンクラスレートの熱電特性を評価する。

(4) Ba-Ga-Sn クラスレートに第4番目の元素を加えることで、熱電変換性能を更に高める。

#### 5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計 36 件) 全て査読有

- ① S. Yamanaka, Silicon Clathrates and Carbon Analogs, High Pressure synthesis, Structure and Superconductivity, Dalton Trans., **39**, 1901-1915 (2010).
- ② T. Tanaka, T. Onimaru, K. Suekuni, S. Mano, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, Interplay between thermoelectric and structural properties of type-I clathrate  $K_8Ga_8Sn_{38}$  single crystals; Phys. Rev. B, **81**, 165110 (1-6) (2010)
- ③ S. Yamanaka, S. Izumi, S. Maekawa and K. Umemoto, Phase Diagram of the La-Si Binary System under High Pressure and the Structures of Superconducting  $LaSi_5$  and  $LaSi_{10}$ ; J. Solid State Chem. **182**, 1991-2003 (2009).
- ④ H. Horie, T. Kikudome, K. Teramura and S. Yamanaka, Controlled Thermal Decomposition of NaSi to Derive Silicon Clathrate; J. Solid State Chem. **182**, 129-135 (2009).
- ⑤ S. Yamanaka, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida and H. Kuramoto, Topochemical 3D Polymerization of  $C_{60}$  under High Pressure at Elevated Temperatures; J. Am. Chem. Soc. **130**, 4303-4309 (2008).
- ⑥ F. Zhuge and S. Yamanaka, Ternary Compound  $B_4CN_4$  Prepared by Direct Nitridation of  $B_4C$ ; J. Alloys Compd. **466**, 299-303 (2008).

- ⑦ M. Kozina, F. Bridges, Y. Jiang, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Direct verification of Ga-Ga bond avoidance in the type-I clathrate  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  from its x-ray absorption fine structure; Phys. Rev. B, **80**, 212101 (1-4), 2009.
- ⑧ K. Suekuni, M. A. Avila, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Nakagawa, T. Takabatake, Simultaneous structure and carrier tuning of dimorphic clathrate  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ , Phys. Rev. B, **77**, 235119 (1-8), 2008.
- ⑨ M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake,  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  with type-I clathrate structure: Drastic suppression of heat conduction; Appl. Phys. Lett. **92**, 041902 (1-3), 2008.
- ⑩ Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, Off-center rattling and anisotropic expansion of type-I clathrates studied by Raman scattering; Phys. Rev. Lett. **100**, 165503 (1-4), 2008.

[学会発表] (計 61 件)

- ① 田中佑樹, 山中昭司, 三元系 Ca-Al-Si における高圧相の合成と結晶構造, 日本化学会第 90 春季年会, 2010.3.26, 近畿大学, 大阪
- ② 高島敏郎, Thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, Croatian - Japanese Workshop on Materials Science, Zagreb, Croatia, June 30, 2009. (Invited)
- ③ 高島敏郎, Thermoelectric properties of  $f$ -electron compounds with hybridization gaps, 25th Rare Earth Research Conf., Tuscaloosa, Alabama, USA, June 23, 2008. (Invited)
- ④ S. Yamanaka, High Pressure Synthesis of Silicon Clathrate Superconductors and Carbon Analogs, 2007.7.16-18, フランス化学会 150 周年記念大会, Paris, France (Invited)

[図書] (計 4 件)

- ① 高島敏郎, NTS 出版, 熱電変換技術ハンドブック, 監修 梶川武信, 第 2 章熱電変換材料, 希土類近藤半導体, 2008, 170-175.