

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288105

研究課題名(和文) アルカリ金属を含む多元系ジントル化合物の合成と熱電材料への応用

研究課題名(英文) Synthesis of ternary Zintl compounds including alkali metal elements and characterization of their thermoelectric properties

研究代表者

山田 高広 (Yamada, Takahiro)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：10358260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：Na-Tr-Sn系ジントル化合物( $\text{Tr}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}$ )の焼結体およびインゴットを製作し、それらの熱電特性を評価した。 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x=0.19$ )の焼結体が最も高い熱電特性を示し、その無次元性能指数( $ZT = 0.98, 295 \text{ K}$ )は実用材料である $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系化合物の値に匹敵した。これらの化合物の結晶構造では、主にSnで構成される3次元的な骨格構造内にトンネルが存在し、その中に1から約1/3の占有率のNaサイトが位置している。このトンネル内のNaの大きなディスオーダーによって、格子の熱伝導率が著しく低下し、高い熱電特性が発現していると考えられた。

研究成果の概要(英文)：Ternary Zintl phases in the Na-Tr-Sn system ( $\text{Tr}=\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}$ ) were synthesized, and their thermoelectric properties were characterized. It is revealed that the sintered compacts or ingots of  $\text{Na}_{2+x}\text{Tr}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $\text{Tr} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) and  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  dimorphs, which have similar crystal structures, showed relatively high thermoelectric figures of merit with low thermal conductivities close to or less than  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . A sintered compact of  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.19$ ) with a relative density of 73% showed highest dimensionless figure of merit,  $ZT$ , of 0.98 at 295 K, which is comparable to the performance of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based practical materials. In the crystal structures of the ternary Zintl phases in this study, helical tunnels are formed in a framework structure composed of Tr and Sn atoms, and a Na site with an occupancy of around 1/3 to 1 is located in the tunnels. The low thermal conductivities were probably due to disorder arrangement and large thermal vibration of Na atoms in the tunnels.

研究分野：無機固体材料化学

キーワード：熱電材料 ジントル化合物 トンネル構造

## 1. 研究開始当初の背景

エネルギーの有効利用の観点より熱を電気エネルギーに変換できる熱電材料が注目されている。しかしながら、実用化されている材料は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などごく一部の物質に限られる。熱電材料には大きな熱起電力と高い電気伝導率、低い熱伝導率を併せ持つ物質が必要で、特に室温から  $200^\circ\text{C}$  の廃熱量の多い温度域で高い特性を示す化合物の開拓が求められている。

ジントル化合物は、電気的陽性の高いアルカリまたはアルカリ土類金属元素や希土類金属元素と、13 族から 16 族の元素により構成される化合物で、陽性元素から電子を供与された典型元素が様々なクラスターやネットワークを形成し、それらの空隙に陽性元素が入ることで多彩で複雑な結晶構造を示す。複雑なネットワーク構造と、その中の陽性元素が乱雑に振動すること(ラットリング)でフォノンが強く散乱され、 $1\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  以下のガラス並みに低い熱伝導率を実現されることが知られている。ジントル化合物は多くが半導体で、組成の不定比化等でキャリア濃度を変化させ熱起電力と電気伝導率を制御することが可能であるため、熱電材料の候補物質群とされる。

これまでに、主にアルカリ土類や希土類金属元素を含む多成分系のジントル化合物が研究され、かご状の結晶構造を有する充填スクッテルダイトやクラスレート化合物 ( $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$  や  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ ) が実用材料に匹敵する高い特性を  $200^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  以上で示すことが見出されている。

多元系ジントル化合物の中で、アルカリ金属元素を含む化合物は、既知の化合物であっても熱電材料としての研究例は極めて少ない。アルカリ金属が活性で、合成時の加熱中に蒸発するなど原料としての取扱いが難しいことや、得られる化合物が大気中で不安定であることが多く、熱電特性を評価する環境が整っていないためと考えられる。

本課題遂行者らは、これまでアルカリ金属の Na をフラックスや原料として、既存材料や新規物質の合成を行い、それらの特性を不活性雰囲気下で評価する研究を進めており、それらの技術を活かすことで、アルカリ金属元素を含む多元系ジントル化合物を対象として熱電材料の探索を行う本研究課題を着想した。

## 2. 研究の目的

材料としての探索や評価が十分に行われていないアルカリ金属を含む多元系ジントル化合物を合成し、熱電特性を評価することで優れた性能を有する新規熱電材料の探索を行なうことを目的とした。具体的には、ナトリウム(Na)を含んだ多元系ジントル化合物に焦点を絞り、試料を大気暴露することなく熱電特性を評価できるシステムをグローブボックス内に構築し、新規および既存のジントル化合物の熱電材料としての可能性を探索し、その中から高性能の新規熱電材料を見出すことを試みた。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、Na と 13 族元素(Al, Ga, In) および 14 族元素(Si, Ge, Sn)にて構成される多元系ジントル化合物を主な対象として、各系の化合物を合成するとともに、新規化合物の探索も行い、それらの熱電特性や結晶構造を評価した。

原料元素比、加熱温度を変化させて対象とする化合物の単相試料の合成を試み、得られた試料中の結晶相の同定を、粉末 X 線回折(XRD)測定を用いて行った。

試料から単結晶を取り出し、Ar 雰囲気下でガラスキャピラリー内に封じて単結晶 XRD 測定を行い、ソフトウェア SHELXL-2004 を用いて、生成物の結晶構造を解析した。

最も単相に近い試料は、粉碎した後に圧粉成形体を作製し、適切な温度で加熱することで焼結体を作製した。この焼結体を用いて、電気伝導率とゼーベック係数、熱伝導率を、それぞれ直流四端子法と温度差起電力法、およびホットディスク法を用いて Ar 雰囲気中で測定した。

## 4. 研究成果

本研究において、新規化合物を含む 5 つの Na を含むジントル化合物の単相試料を合成し、それらの結晶構造や熱電特性を明らかにした。その結果、大きなディスオーダーを伴った原子サイトを内在したトンネルを有する結晶構造の化合物は、その構造に由来した低い熱伝導率を示し、熱電材料の新しい候補物質群になり得ることがわかった。以下に、それらの成果を記す。

(1)  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ 

結晶構造内にトンネル状の空隙を有したジントル化合物  $\text{NaGaSn}_2$  に着目し、その合成と熱電特性の評価を行った。この化合物の多結晶焼結体および単結晶試料の作製を試みたところ、得られた試料は六方晶系(空間群  $P6_122$ ,  $a = 6.3471\text{--}6.3150\text{ \AA}$ ,  $c = 6.1341\text{--}6.1718\text{ \AA}$ )の  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$ ,  $0 \leq x \leq 0.25$  と表される化合物であることが X 線回折より明らかになった。これらの結果は、これまでの報告( $\text{NaGaSn}_2$ , 斜方晶系, 空間群  $C222_1$ ,  $a=6.309(3)\text{ \AA}$ ,  $b=10.986(4)\text{ \AA}$ ,  $c=6.162(2)\text{ \AA}$ )とは異なっていた。

$\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  の結晶構造を Fig. 1 と Fig. 2 に示す。Ga/Sn 原子は隣接する Ga/Sn 原子により 4 配位され、c 軸方向に螺旋状鎖を形成

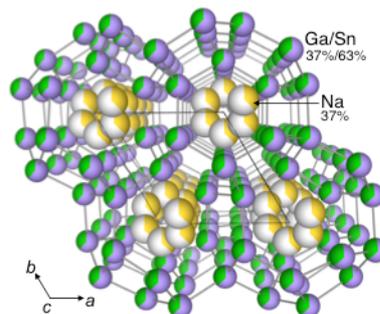


Fig. 1  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.24$ ) の結晶構造。

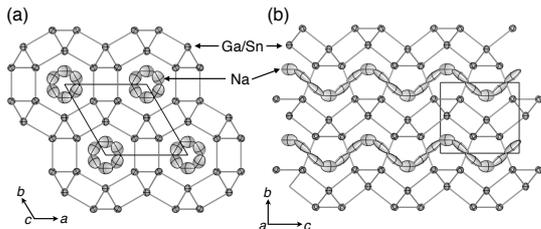


Fig. 2 原子変位パラメータを反映させた楕円で描いた  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.24$ ) の結晶構造. 楕円の存在確率は 75%.

し、この螺旋状鎖が  $a, b$  軸方向に Ga/Sn 原子同士でつながることで 3 次元的な骨格構造が形成されている. この Ga/Sn 骨格構造内のトンネル状の空隙に、Na 原子のサイトが螺旋状に配列し、その占有率は約 1/3 である.

Na 原子の異方性原子変位パラメータを用いて表される回転楕円体は、螺旋トンネルに沿って大きく伸長している (Fig. 2(b)). Ga/Sn の原子変位回転体は球形に近く、等方的である. 303 K における Na サイトの等価等方性の原子変位パラメータ ( $U_{\text{eq}}$ ) の値 (0.084(4) Å) は、Ga/Sn サイトの  $U_{\text{eq}}$  の値 (0.01855(16) Å) より約 4 倍大きい.

303 K から 90 K までの単結晶 XRD から解析された Na および Ga/Sn サイトの  $U_{\text{eq}}$  の値を Fig. 3 に示す. Na の  $U_{\text{eq}}$  の値は、温度の低下とともに大きく減少するものの、外挿される 0 K での値は、Ga/Sn 原子サイトの  $U_{\text{eq}}$  値の 0 K における外挿値よりも有為が大きかった. これらのことは、Na サイトが静的なディスオーダー (統計的な位置の乱れ) と、動的なディスオーダー (大きな熱振動) を有していることを示唆している. 両者のディスオーダーはともにフォノンの散乱源となる可能性があり、特に動的なディスオーダーでは、クラスレート化合物で見られるようなラットリング機構による著しい熱伝導率の低減が期待された.

$\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.0, 0.19$ ) の焼結体試料をそれぞれの組成について複数個作製し、それらの 295 K における熱電特性を評価した. 測定された試料の各特性には大きなばらつきがみられた. Fig. 4 に示すように、各試料の電気伝導率 ( $\sigma$ ) に対して、ゼーベック係数 ( $S$ ) と熱伝

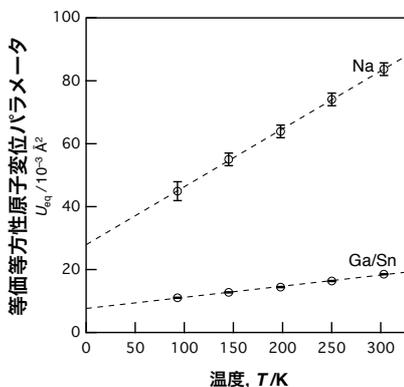


Fig. 3  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.24$ ) の Na および Ga/Sn サイトの等価等方性原子変位パラメータ ( $U_{\text{eq}}$ ) の温度変化.

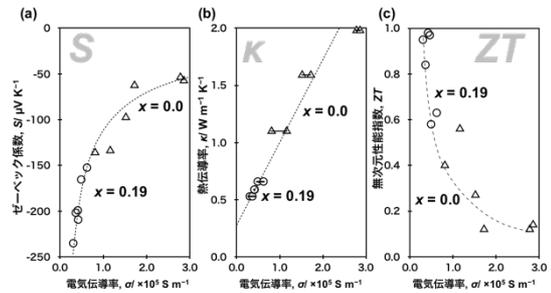


Fig. 4  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = 0.0$  (○) と  $0.19$  (△)) の焼結体試料 (相対密度 73–77%) の電気伝導率  $\sigma$  に対するゼーベック係数  $S$  (a) と熱伝導率  $\kappa$  (b), および無次元性能指数  $ZT$  (c) (温度は 295 K).

導率 ( $\kappa$ ) をプロットしたところ、 $\sigma$  と  $S$  および  $\sigma$  と  $\kappa$  には強い相関があった.  $\sigma$  と  $S$  は、自由電子近似より表される縮退半導体や金属のゼーベック係数と電気伝導率の関係式から導き出される相関関係  $|S| \propto \sigma^{-2/3}$  とよく一致した. また、測定された  $\sigma$  と  $\kappa$  の一次関数近似によって得られる傾きは、自由電子近似での Wiedmann-Franz 則 (ローレンツ数  $L : 2.45 \times 10^{-8} \text{ W } \Omega \text{ K}^{-2}$ ) に近い値を示した.

$x = 0.19$  の一部の試料 (焼結密度 73 %) の熱伝導率は  $0.56 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とガラス並の低い値を示し、その試料のゼーベック係数および電気伝導率は、それぞれ  $-209 \mu\text{V K}^{-1}$  および  $4.3 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$  であった. これらの測定値より求められる無次元性能指数  $ZT$  の値は 0.98 (295 K) で、340 K では 1.28 に達した. これらの値は実用化されている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系熱電材料の  $ZT$  (~1) の値と同等、もしくはそれを上回る.

## (2) $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$

これまで 3 元系化合物の報告例のない Na-Al-Sn 系において物質探索を行ったところ、組成比 Na:Al:Sn = 1:3:6 と 1:6:3 の原料 (Na, Al, および Sn) を加熱融解させたのちに徐冷することで作製された 2 つの試料から、単結晶 (A, B) が採取された. X 線結晶構造解析の結果、各単結晶の結晶構造はいずれも六方晶系、空間群  $P6_322$  で、 $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  表記における組成式と格子定数は、それぞれ  $x = -0.38$  と  $a = 6.4050(6)$ ,  $c = 6.1427(6)$  Å (単結晶 A) および  $x = -0.24$  と  $a = 6.3984(3)$ ,  $c = 6.1529(3)$  Å (単結晶 B) であった.  $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  の結晶構造は  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  と同型構造 (Fig. 2) で、Al/Sn 原子で構成される骨格構造中の螺旋トンネル内に大きな原子変位パラメータを有した Na 原子が占有率約 0.3 で統計的に配置されている.

$\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  のほぼ単一相の焼結体試料は、 $x = -0.24$  に相当するモル比の NaSn, Al および Sn の混合粉末より作製することができた. この試料 (相対密度は約 75%) の 295–471 K における電気伝導率とゼーベック係数はそれぞれ  $3.09 \times 10^3$ – $1.03 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$  と  $-222$  から  $-185 \mu\text{V K}^{-1}$  で、295–371 K における熱伝導率は  $0.29$ – $0.36 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった. これらの測定値から算出される  $ZT$  は 0.15 (295 K) から 0.21 (371 K) と、温度とともに増加した.

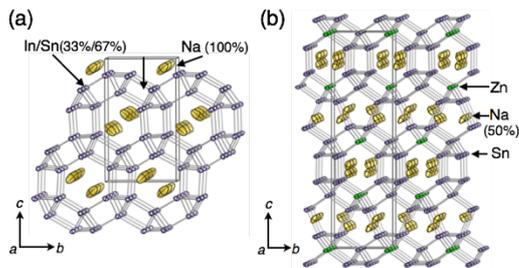


Fig. 5  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$  (a) と  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  (b) の結晶構造. 楕円体の存在確率は 75%.

### (3) $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$

$\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$  と類似した結晶構造を有した  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$  (直方晶系, 空間群  $P2_12_12_1$ ,  $a=6.279(4)$ ,  $b=6.543(2)$ ,  $c=11.396(2)$  Å, Fig. 5(a) 参照) が Blase らにより報告されている. この  $\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$  の単相焼結体試料(相対密度は約 80%)を作製し, これまで明らかにされていなかった熱電特性を評価した.

$\text{Na}_2\text{In}_2\text{Sn}_4$  の焼結体試料(相対密度: 83%)は n 型の熱電特性を示し, それらの 295 K におけるゼーベック係数および電気伝導率, 熱伝導率は, それぞれ  $-67 \mu\text{V K}^{-1}$ ,  $5.85 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ ,  $0.97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった. これらの測定値から求められる  $ZT$  は 0.08 であり, その値は温度上昇とともに増加し, 377 K において 0.25 に達した. 単結晶 X 線構造解析より, トンネル空間内に配置する Na サイト (占有率は 1) は骨格原子の約 6 倍大きな原子変位パラメータを有し, その値の温度依存性から, Na サイトのディスオーダーは動的なものが支配的であると考えられた.

上記(1)–(3)の研究で得られた  $\text{Na}_{2+x}\text{Tr}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $\text{Tr} = \text{Al, Ga, In}$ ) の焼結体試料は, それらの相対密度が 75–83% と比較的低いことを考慮する必要があるが, 一般的な結晶相よりも低い熱伝導率を示している. ただし, 焼結体試料には, 内部の粒界や空隙などの影響があり, 各化合物固有の値とは言えない. 化合物固有の物性値を明らかにするには, 緻密な試料の合成とそれらを用いた特性評価が必要である.

### (4) $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$

$\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  は Stegmaier らにより二つの多形 (準安定相:  $hP\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$ , 安定相:  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$ ) が報告されている.  $hP\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  は  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$  と同型構造 (六方晶系, 空間群  $P6_122$ ,  $a=6.451(1)$ ,  $c=6.237(1)$  Å, Fig. 2) で,  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  (正方晶系, 空間群  $I42d$ ,  $a=6.336(1)$ ,  $c=22.382(1)$  Å, Fig. 5(b)) は  $a$  軸方向と  $b$  軸方向へ延びるトンネルが  $c$  軸方向に交互に重なり, トンネル内の Na サイトの占有率は 0.5 である. また,  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の骨格構造は結晶学的に異なる 1 つの Zn サイトと 2 つ Sn サイトで構成されている.

原料の加熱条件ならびに冷却条件を最適化することで, 各相のインゴット (相対密度 95–99%) を合成することに成功した (Fig. 6). 両相ともに熱電特性は n 型で,  $hP$  相試料の 295

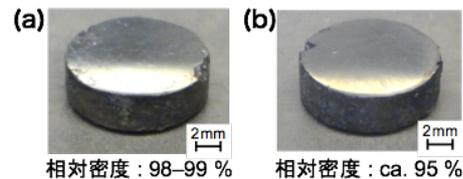


Fig. 6  $hP\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  (a) および  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  (b) のインゴット試料 (直径: 12 mm, 厚み: 4 mm).

K から 450 K における電気伝導率 ( $\sigma$ ), ゼーベック係数 ( $S$ ), および 295 K から 375 K の熱伝導率 ( $\kappa$ ) は, それぞれ  $1.07 \times 10^5$ – $7.56 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ ,  $-111$  から  $-142 \mu\text{V K}^{-1}$ , および  $1.87$ – $2.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  で,  $tI$  相試料の  $\sigma$ ,  $S$ , および  $\kappa$  は,  $2.59 \times 10^2$ – $3.93 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$ ,  $-455$  から  $-464 \mu\text{V K}^{-1}$ , および  $0.61$ – $0.69 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であった. これらの測定値から算出される  $hP$  および  $tI$  相試料の無次元性能指数  $ZT$  (295–371 K) は, それぞれ 0.21–0.28 と  $2.8 \times 10^{-2}$ – $3.2 \times 10^{-2}$  となった.

$hP$  および  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  のインゴットで測定された熱伝導率 ( $\kappa_{\text{total}}$ ) から Wiedmann-Franz 則より求められる各相のキャリアの熱伝導率 ( $\kappa_{\text{carrier}}$ ) を差し引くことで, 格子の熱伝導率 ( $\kappa_{\text{lattice}} = \kappa_{\text{total}} - \kappa_{\text{carrier}}$ ) を算出することができた.  $hP\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の  $\kappa_{\text{lattice}}$  は  $1.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の  $\kappa_{\text{lattice}}$  は  $0.61 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  で, 特に後者はガラス並みに低い値であった.

Fig. 7 に各測定温度における  $hP$ -と  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の各サイトの等価等方性原子変位パラメータ  $U_{\text{eq}}$  の値を示す.  $hP$ -と  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  とともに Na サイトの  $U_{\text{eq}}$  は Zn/Sn サイトの  $U_{\text{eq}}$  よりも約 4 倍大きく,  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2-x}\text{Sn}_{4-x}$  でも観察されたように, Na サイトの  $U_{\text{eq}}$  の値は温度の減少とともに急激に小さくなった.  $hP$  相は 0 K での  $U_{\text{eq}}$  が大きく, 静的なディスオーダーが  $tI$  相よりも大きいものの,  $\kappa_{\text{lattice}}$  は  $hP$  相よりも  $tI$  相の方が小さいことから, 静的なディスオーダーが格子の熱伝導率を低減する効果は小さいものと考えられる.

Na の動的なディスオーダーは, Na 原子がトンネル中で局在した原子振動をしていることを示唆しており, この動的なディスオーダーを伴ってトンネル内に内在する Na がフォノンを強く散乱することで, 低い熱伝導率が実現していると考えられる.

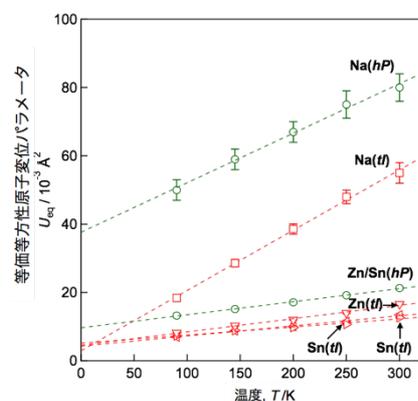


Fig. 7  $hP\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  および  $tI\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の Na および Zn/Sn, Zn, Sn サイトの等価等方性原子変位パラメータ ( $U_{\text{eq}}$ ) の温度変化.

## (5) 結言

本研究課題では、大きなディスオーダーを伴った Na を内在したトンネルを有する結晶構造のジントル化合物を主な対象として、それらの熱電材料としての可能性を探った。

$\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  の焼結体試料が室温において  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系の熱電材料と同等の高い無次元性能指数  $ZT(=0.98)$  を示すこと、インゴットを用いて見積もられた  $t\text{-Na}_2\text{ZnSn}_5$  の格子の熱伝導率  $\kappa_{\text{lattice}}$  が  $0.61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と、ガラス並みに低い値であることが明らかになった。これらのことは、 $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  と同型または類似したトンネル内に原子サイトを内在した構造を有する化合物は、トンネル内の原子の動的なディスオーダーに由来する低い熱伝導率を有し、高い熱電特性を示す可能性があることを強く示唆しており、今後、熱電材料の新しい候補物質群としての研究の展開が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 7 件)

- ① M. Kanno, T. Yamada, T. Ikeda, H. Nagai, H. Yamane, Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  Dimorphs with Na Atoms Disordered in Tunnels, *Chemistry of Materials*, 査読有, 29 巻, 2017 年, 63–66  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04896
- ② 山田高広, 山根久典, トンネル空間に Na を含む金属間化合物の熱電特性, セラミックデータブック, 査読無, 44 巻, 2016 年, 601–607  
[http://www.miyagi.kopas.co.jp/TEKUNOPUR\\_AZA/ceramic/contents/c2016-moku.pdf](http://www.miyagi.kopas.co.jp/TEKUNOPUR_AZA/ceramic/contents/c2016-moku.pdf)
- ③ M. Kanno, T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, Synthesis, Crystal Structure, and Thermoelectric Properties of  $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  ( $x = -0.38, -0.24$ ), *Chemistry of Materials*, 査読有, 28 巻, 2016 年, 601–607  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b04239
- ④ T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, A thermoelectric Zintl phase,  $\text{Na}_{2+x}\text{Ga}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  with disordered Na atoms in helical tunnels, *Advanced Materials*, 査読有, 27 巻, 2015 年, 4708–4713  
DOI: 10.1002/adma.201501970
- ⑤ T. Yamada, R. Ishiyama, H. Yamane, Synthesis of  $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{X}_2$  ( $X = \text{Sn, Pb}$ ) and  $\text{Na}_4\text{Mg}_4\text{Sn}_3$  and their crystal structures and thermoelectric properties, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 54 巻, 2015 年, 07JC04-1–7  
DOI: 10.7567/JJAP.54.07JC04
- ⑥ M. Imai, S. K. Singh, M. Nishio, T. Yamada, H. Yamane, Synthesis of ternary Si clathrates in the  $A\text{-Al-Si}$  ( $A = \text{Na and K}$ ) system, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有, 54 巻, 2015 年, 07JC02-1–6  
DOI: 10.7567/JJAP.54.07JC02
- ⑦ T. Hashimoto, H. Yamane, T. Yamada, T. Sekiguchi, Synthesis and crystal structures of  $\text{BaLaSi}_2$  with cis- trans Si chains and  $\text{Ba}_5\text{LaSi}_6$  with pentagonal Si rings, *Inorganic chemistry*, 査読有, 54 巻, 2015 年, 9188–9194  
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01604

〔学会発表〕(計 28 件)

- ① 山田高広, トンネル空間に着目したジントル化合物系熱電材料の開拓, 日本セラミックス協会年会サテライト第 7 回エネルギー変換の材料科学研究会, 2017 年 3 月 18 日, 日本大学駿河台キャンパス (東京)
- ② T. Yamada, Thermoelectric Zintl Phases with Disordered Na atoms in Tunnel Frameworks, The 18th International Symposium on Eco-Materials Processing and Design (ISEPD 2017), 2017 年 2 月 18 日, 沖縄自治会館, (沖縄県 那覇市)
- ③ 山田高広, 金属ナトリウムを活用した物質合成と材料開拓, 日本セラミックス協会マテリアル・フアブリケーション・デザイン研究会, 2017 年 1 月 20 日, 東北大学 (宮城県, 仙台市)
- ④ 山田高広, 菅野雅博, 永井秀明, 山根久典, Na を内在したトンネル構造を有するジントル化合物の結晶構造と熱電特性, 第 55 回セラミックス基礎科学討論会, 2017 年 1 月 12 日, 岡山コンベンションセンター (岡山県, 岡山市)
- ⑤ 山田高広, 山根久典, トンネル空隙に Na を含む金属間化合物の熱電特性, 粉体粉末冶金協会 平成 28 年度秋季大会 (第 118 回講演大会), 2016 年 11 月 10 日, 東北大学 (宮城県, 仙台市)
- ⑥ T. Yamada, M. Kamamoto, M. Kanno, H. Nagai, H. Yamane, Thermoelectric properties of a sodium indium tin compound, 14th European Conference on Thermoelectrics, 2016 年 9 月 22 日, Lisbon (Portugal)
- ⑦ 山田高広, 竈本倫丈, 菅野雅博, 永井秀明, 山根久典, Na-In-Sn 系金属間化合物の結晶構造と熱電特性, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2016 年 9 月 9 日, 広島大学 (広島県, 東広島市)
- ⑧ 山田高広, 菅野雅博, 山根久典, Na をトンネル空間に含む金属間化合物の熱電特性, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, 2016 年 9 月 7 日, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京)
- ⑨ 菅野雅博, 山田高広, 山根久典, 金属間化合物  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  の結晶構造と熱電特性, 第 13 回日本熱電学会学術講演会, 2016 年 9 月 6 日, 東京理科大学葛飾キャンパス (東京)
- ⑩ T. Yamada, M. Kanno, M. Kamamoto, H. Nagai, H. Yamane, Crystal structures and thermoelectric properties of Na-*Tr*-Sn ( $Tr = \text{Al, Ga, In}$ ) compounds, 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2016 年 8 月 3 日, 京都国際会議会館 (京都府, 京都市)
- ⑪ M. Kanno, T. Yamada, H. Yamane, Thermoelectric properties of  $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$  ingots,

- 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, 2016年8月3日, 京都国際会議会館(京都府, 京都市)
- ⑬ 山田高広, 菅野雅博, 竈本倫丈, 永井秀明, 山根久典, Na-In-Sn系金属間化合物の結晶構造と熱電特性, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月21日, 東京工業大学(東京)
- ⑭ 菅野雅博, 山田高広, 山根久典, トンネル構造を有する $\text{Na}_2\text{ZnSn}_5$ の熱電特性, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月21日, 東京工業大学(東京)
- ⑮ M. Kanno, T. Yamada, H. Yamane, H. Nagai, Crystal structure and thermoelectric properties of a novel compound synthesized in the Na-Al-Sn system, 3rd International Conference of Powder Metallurgy in Asia, 2015年11月9日, 京都大学, (京都府, 京都市)
- ⑯ T. Yamada, H. Nagai, H. Yamane, Crystal structure and thermoelectric properties of sodium-gallium-tin intermetallic solid solutions, The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2015年10月20日, エポカルつくば(茨城県, つくば市)
- ⑰ M. Kanno, T. Yamada, H. Nagai, H. Yamane, Crystal structure and thermoelectric properties of a novel compound  $\text{Na}_{1.76}\text{Al}_{1.76}\text{Sn}_{4.24}$ , The 9th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2015年10月20日, エポカルつくば(茨城県, つくば市)
- ⑱ 菅野雅博, 山田高広, 山根久典, 永井秀明, 新規金属間化合物  $\text{Na}_{2+x}\text{Al}_{2+x}\text{Sn}_{4-x}$  の結晶構造と熱電特性, 日本セラミックス協会平成27年度東北北海道支部研究発表会, 2015年10月16日, 米沢市市民文化会館(山形県, 米沢市)
- ⑲ 山田高広, 菅野雅博, 竈本倫丈, 永井秀明, 山根久典, トンネル構造中にNaを含む3元系金属間化合物の熱電特性, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日, 名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市)
- ⑳ 菅野雅博, 山田高広, 山根久典, 永井秀明, Na-Al-Sn系新規化合物の合成と結晶構造および熱電特性, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015年9月13日, 名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市)
- ㉑ T. Yamada, H. Nagai, H. Yamane, Crystal structure and thermoelectric properties of a sodium gallium tin compound, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, 2015年6月30日, Dresden (Germany)
- ㉒ 山田高広, 山根久典, 永井秀明, Na-Ga-Sn3元系金属間化合物の結晶構造と熱電特性, 第12回日本熱電学会学術講演会, 2015年9月8日, 九州大学(福岡県, 春日市)
- ㉓ 山田高広, 山根久典, 永井秀明, Na-Ga-Sn系金属間化合物の結晶構造と熱電特性, 日本セラミックス協会2015年年会, 2015年3月18日, 岡山大学(岡山県, 岡山市)
- ㉔ 菅野雅博, 山田高広, 山根久典, Na-Al-Sn系新規化合物の合成と結晶構造および電気的特性, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月13日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県, 平塚市)
- ㉕ 山田高広, 永井秀明, 山根久典, Na-Ga-Sn系ジントル化合物の結晶構造と熱電特性評価, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月12日, 東海大学湘南キャンパス(神奈川県, 平塚市)
- ㉖ 竈本倫丈, 山田高広, 山根久典, Na-Ga-Sn系化合物の合成と熱電特性評価, 平成26年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2014年11月6日, 秋田市にぎわい交流館(秋田県, 秋田市)
- ㉗ 山田高広, 池田卓史, 山根久典,  $\text{Na}_2\text{MgX}$ ,  $X=\text{Sn}, \text{Pb}$  の結晶構造と熱・電気的特性, 日本金属学会2014年秋期(第155回)大会2014年9月25日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県, 名古屋市)
- ㉘ 竈本倫丈, 山田高広, 山根久典, Na-Ga-Sn系化合物の合成と電気的特性評価, 平成26年度化学系学協会東北大会, 2014年9月25日, 名古屋大学東山キャンパス(愛知県, 名古屋市)
- ㉙ 山田高広, 石山亮, 山根久典, Na-Ag-Sn系化合物の結晶構造と電気的特性, 日本セラミックス協会第27回秋季シンポジウム, 2014年9月11日, 鹿児島大学(鹿児島県, 鹿児島市)
- [産業財産権]  
 ○出願状況(計1件)  
 名称: 熱電材料、並びにそれを用いた熱電変換素子及び熱電変換モジュール  
 発明者: 山田高広, 山根久典  
 権利者: 東北大学  
 種類: 特許  
 番号: 特願2015-26941  
 出願年月日: 平成27年2月13日  
 国内外の別: 国内  
 [その他]  
 東北大多元研新機能無機物質探索研究センター 新物質・新機能データベース  
<http://cenim-db.sakura.ne.jp/new-feature/768/>  
<http://cenim-db.sakura.ne.jp/new-feature/761/>  
<http://cenim-db.sakura.ne.jp/new-material/660/>  
<http://cenim-db.sakura.ne.jp/new-feature/635/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山田 高広 (YAMADA, Takahiro)  
 東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
 研究者番号: 10358260

### (2) 連携研究者

山根 久典 (YAMANE, Hisanori)  
 東北大学・多元物質科学研究所・教授  
 研究者番号: 20191364