

機関番号：15401

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 Clathrate and Related Compounds

研究代表者

山中 昭司 (YAMANAKA SHOJI)

広島大学・工学研究院・特任教授

研究者番号：90081314

研究成果の概要（和文）：

高温高压条件を用いて、新規シリコンクラスレート系化合物の物質探索を行った。Na-Si 系におけるタイプ II 型クラスレートの単結晶育成と構造解析に成功した。La-Si 2 元系および Ca-Al-Si, Mg-Al-Si 3 元系においても、新規高压相化合物を発見し、構造と超伝導特性を調べた。シリコンクラスレート化合物に類似する炭素クラスレートの実現を目指して、フラーレン C₆₀ の 3 次元重合体を高压合成した。

半導体的クラスレート化合物を合成し、熱電変換機能を高めるとともに、その機能発現機構を解明した。とくに I 型構造の Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ および VIII 型構造の Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ について詳細に調べた。

研究成果の概要（英文）：

New silicon clathrates and related compounds have been developed using high pressure and high temperature (HPHT) conditions. Single crystals of type II silicon clathrate Na_xSi₁₃₆ were obtained, and the structure was successfully determined. New high pressure phases have been developed in binary La-Si and ternary Ca-Al-Si and Mg-Al-Si systems; the structures and superconductivity have been studied. 3D fullerene C₆₀ polymers analogous to Si clathrate compounds have been prepared using HPHT conditions.

Semiconducting clathrate compounds, in particular type-I Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ and type-VIII Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ were prepared, and their high thermoelectric performance was studied in detail.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|------|------------|
| 2007 年度 | 35,300,000 | 0 | 35,300,000 |
| 2008 年度 | 26,600,000 | 0 | 26,600,000 |
| 2009 年度 | 15,200,000 | 0 | 15,200,000 |
| 2010 年度 | 9,000,000 | 0 | 9,000,000 |
| 2011 年度 | 3,700,000 | 0 | 3,700,000 |
| 総計 | 89,800,000 | 0 | 89,800,000 |

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：5402

キーワード：クラスレート, 超伝導, 熱電変換, ユビキタス元素, 超高压合成, 格子振動, 熱伝導, 単結晶育成

1. 研究開始当初の背景

ナトリウム原子を内包するシリコンクラスレートは 1960 年代後半にフランスの研究グループによって初めて合成されている。シリコンのカゴ状構造にアルカリ原子が内包された興味深い構造から、新しい物性が期待されたが、その方面の研究はあまり進展しなかった。当研究者らは、超高圧を用いて、バリウムを内包するシリコンクラスレートを合成し、超伝導体となることを見出した。この発見と時期を同じにして、クラスレート化合物にトラップされたカゴの中の原子が広いケージの中でラットリングと言われるオフセンターの熱振動を行い、フォノンによる熱伝導を抑えることが見出された。この発見により、クラスレートは新しい機構（フォングラス）の熱電変換材料としても脚光を浴びることになった。このように、研究開始当初、クラスレート化合物は、配列ナノ空間を有する代表的な物質群として、物性研究への機運が高まっており、新物質の探索が期待された。

2. 研究の目的

指向性の強い sp^3 混成軌道によって三次元ネットワークをつくり易いユビキタス元素 (C, B, N, Al, Si, P, Ge, Sn など) 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。カゴの中には、種々の原子を閉じこめることができ、原子からネットワークへの電荷移動や、ネットワーク原子の同形置換により、クラスレートは、半導体から、金属、超伝導体におよぶ多彩な物性を発現する。さらに、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熱伝導率を抑制し、高効率の熱電変換材料とすることができる。ユビキタス軽元素からなるクラスレートは、ダイヤモンドに匹敵する超硬材料となるばかりでなく、強い電子-フォノン相互作用により、新規高温超伝導体の出現も予言されている。本研究では、このように、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、分子設計・合成と物性探索の両面から総合的に研究を推進する。

3. 研究の方法

(1) クラスレート系化合物の高圧合成 (山中)

本研究で取り上げるユビキタス系元素の組み合わせで合成される 2 元系および 3 元系化合物は、Zintl 相と呼ばれるオクテットを満足する物質が一般的であり、超伝導を期待する場合には、電子が過剰なインターカレーション系物質を目指す必要がある。その一例として、先に合成した Ba_8Si_{46} クラスレート超

伝導体は、超高圧の利用が不可欠である。本研究では、超高圧、高温条件を用いた新規クラスレート化合物の合成を行った。

(2) クラスレート化合物の熱電変換機能の創出とその機構解明 (高島)

K, Ba, Ga, Sn などの安全な元素からなる半導体的クラスレート化合物の単結晶をフラックス法で育成した。フラックス量の調整によって p 型と n 型の結晶を作り分け、更に元素置換によって熱電変換性能の向上を目指した。特に、ゲストの非中心ラットリングが熱伝導率をどのようにして抑制するかを調べた。

(3) 配列ナノ空間を有する層状窒化物超伝導体の開発 (山中)

層状結晶の“すきま”に配列ナノ空間を有する金属窒化塩化物 $MNCl$ ($M = Zr, Hf, Ti$) への電子ドーピングにより新規高温超伝導体の開発を目指した。クラスレート超伝導体では、3 次元ネットワークへの電子ドーピングが行われるが、層状窒化物もインターカレーションを利用して超伝導体を誘導できる。

4. 研究成果

(1) クラスレート系化合物の高圧合成 (山中)

① 過剰に Na を含むタイプ II 型シリコンクラスレート単結晶 Na_xSi_{136} の高圧合成と構造評価:

高温高圧 (5 GPa, 750-1000°C) を用いることにより、タイプ I (Na_8Si_{46}) およびタイプ II (Na_xSi_{136}) クラスレート化合物の単結晶合成に成功した。 Na_xSi_{136} 結晶の組成分析、構造解析の結果、 $x = 30$ であり、タイプ II 型を構成する大きい 16 面体シリコンケージには 2 個の Na 原子が含まれており、室温付近では、図 1 に示すように、2 種類の 32e サイトに disorder してトラップされていることが分かった。液体窒素温度以下の低温では、Na-Na 対が特定の向きに配列し、結晶の空間群は $Fd-3m$ から $P2_13$ に変化することが分かった。

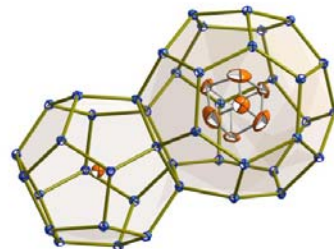


図 1. タイプ II 型クラスレート $Na_{30}Si_{136}$ の多面体ケージに含まれる Na 原子の配列

② La-Si 2 元系クラスレート類似化合物の高圧合成:

La-Si 2 元素系では、常圧下では、 LaSi_2 が最も Si 含有量の多い化合物である。高压 (5 GPa-13 GPa) を用いることにより、 LaSi_5 および LaSi_{10} が得られることを見出した。構造解析により、 LaSi_{10} には La 原子を内包するピヤ樽型の多面体 $\text{La}@\text{Si}_{18}$ が含まれており、多面体は、図 2 に示すように面を共有してカラム状に連結することを明らかにした。新しい 2 種類の高压相は 11.5 および 6.7 K に転移温度を示す超伝導体である。

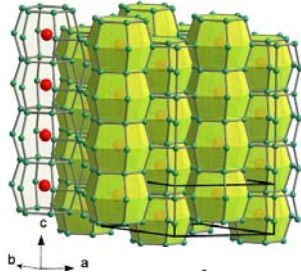


図 2. LaSi_{10} の結晶構造

③ $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_4$ の高压合成と構造

Ca-Al-Si 3 元素系において、 CaAl_2Si_2 は代表的な Zintl 相化合物である。常圧では、 1000°C 以上で調和溶解することが知られているが、高压下では $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_4$ に分解溶解することを見出した。この化合物の構造解析から、Ca は黒リンと同形の層状副格子を形成し、 $[\text{Al}_3\text{Si}_4]$ 骨格に陥入して存在することを明らかにした。この化合物も $T_c = 6.4$ K の超伝導体である。

④ Mg-Al-Si 3 元素系の高压合成と超伝導

常圧下では、 Mg-Al-Si 3 元素化合物は殆ど知られていないが、5 GPa, 1000°C において、 TiNiSi と同形の固溶体 $\text{Mg}(\text{Ma}_{1-x}\text{Al}_x)\text{Si}$ が得られることを見出した。X > 0.5 において $T_c = 5.5$ K の超伝導体となった。この他、 Mg_9Si_5 および正方晶 Mg_4AlSi_3 が新たに得られることを見出し、構造解析に成功している。

⑤ フラーレン C_{60} クラスレート合成の試み

炭素クラスレートの合成を目的として、高温高压 (10 GPa, 600°C) を用いて C_{60} 3 次元 (3D) 重合体の合成を行った。立方晶窒化ホウ素 ($c\text{-BN}$) に匹敵するマイクロピッカー硬度を有する 3D 重合体を得られ、構造解析と分子動力学計算を併用して、構造を推定した。モノマー結晶の対称に近い空間群 $R\bar{3}$ の 3D 結晶であり、先に合成した $Im\bar{3}m$ 対称の 3D 結晶に比較して、 C_{60} 分子同士はさらに多くの C-C 共有結合により連結していることが分かった。連結の様式は図 3 に示すように、特徴的な [3 + 3] 付加が含まれる。先の $Im\bar{3}m$ 結晶は金属伝導体であるが、この結晶は絶縁体であることが、電気伝導度測定だけでなく、

バンド計算からも示唆された。

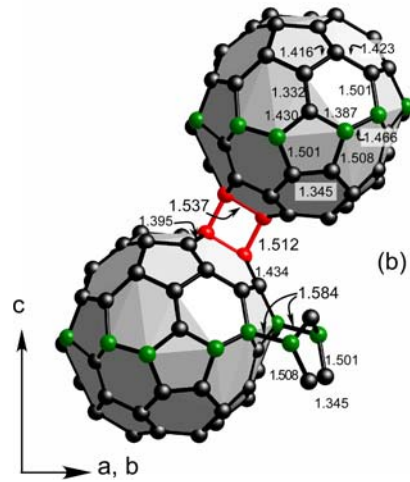


図 3. C_{60} 3 次元重合体 (空間群 $R\bar{3}$) における C_{60} の連結

(2) クラスレート化合物の熱電変換機能の創出とその機構解明 (高島)

① I 型構造の $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の非中心ラットリングによる熱伝導抑制

単結晶 X 線構造解析により 14 面体中で Ba は中心から 0.43 \AA もずれた四つの位置を占めることを明らかにした。低温の格子熱伝導率はタイプ I クラスレートの中で最も小さいだけでなく、低熱伝導の典型物質であるシリカガラスの値よりも小さいことが判った。その原因は、分裂サイト間の Ba ゲストのラットリング/トンネリングがケージフレームの音響フォノンを激しく散乱するためであると結論した。

② II 型構造の $(\text{K}, \text{Ba})_{24}(\text{Ga}, \text{Sn}, \square)_{136}$ の非中心ラットリングと熱伝導抑制

本化合物の単結晶育成に初めて成功し、 K^+ と Ba^{2+} が 16 面体と 12 面体にそれぞれ選択的に入り、前者は非中心の分裂サイトを占めることが判った。この非中心ラットリングのために、格子熱伝導率はガラス的な温度変化を示した。

③ VIII 型構造の $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ のキャリア制御による熱電変換性能の向上

p 型と n 型の単結晶を Ga と Sn のフラックス量を調節して育成した。キャリア密度を制御することで、無次元性能指数 ZT を 450K 付近で p 型では 1.0, n 型では 0.9 まで向上させた。

④ VIII 型構造の $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ のキャリア制御による熱電変換性能の向上

カゴの Ga を Cu で置換した単結晶を Sn フラックス法で育成し、熱電物性を測定した。

Ga_{16-x}Cu_xのxを0.033まで増加すると電気抵抗が2/3に減少し、ZTは540Kで1.35に達した。その結果、熱電材料としての実用性が高まった。

(3) 配列ナノ空間を有する層状窒化物超伝導体の開発 (山中)

① TiNCl への電子ドーピングにより誘導される新規超伝導体の合成:

層状窒化ハロゲン化合物 MNX (M = Ti, Zr, Hf; X = Cl, Br, I) にはα-およびβ-型の多形がある。β-型結晶にインターカレーションにより電子をドーピングすると、超伝導体となることを報告しているが、本研究では、FeOCl と同形のα-型構造を有するTiNClへのインターカレーションを行い、β-型と同様に超伝導体となることを見出した(図4)。TiNClにはα-型構造だけが知られており、α-型で最初の超伝導体である。β-型層状結晶との比較に興味を持たれる。

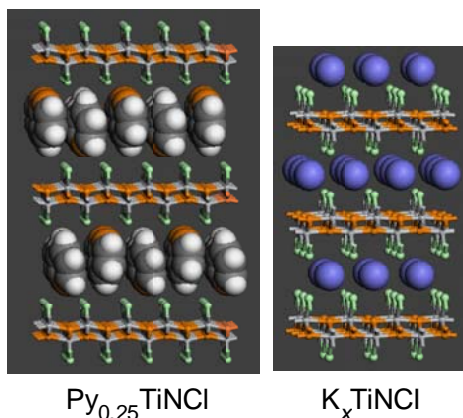


図4. Py および K がインターカレーションした TiNCl 超伝導体の構造

② TiNCl-ジアミン層間化合物の超伝導:

TiNCl の結晶層間に直鎖アルキルジアミン分子をインターカレーションし、アルカリ金属をインターカレーションした化合物に匹敵する約 17 K の高い転移温度を有する超伝導体となることを見出した。アルキル鎖の長さや構造、転移温度の関係について、詳細に調べた。

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 53 件)

1. S. Yamanaka, K. Umemoto, Z. Zheng, Y. Suzuki, H. Matsui, N. Toyota, K. Inumaru, Preparation and superconductivity of intercalation compounds of TiNCl with aliphatic

amines, *J. Mater. Chem.*, **22**, 10752-10762 (2012). (査読有)

2. T. Mori, K. Iwamoto, S. Kushibiki, H. Honda, H. Matsumoto, N. Toyota, M. A. Avila, K. Suekuni, T. Takabatake, "Optical conductivity spectral anomalies in the off-center rattling system β -Ba₈Ga₁₆Sn₃₀", *Phys. Rev. Lett.* **106**, 015501/1-4, (2011). (査読有)

3. S. Deng, Y. Saiga, K. Kajisa, T. Takabatake, "High thermoelectric performance of Cu substituted type-VIII clathrate Ba₈Ga_{16-x}Cu_xSn₃₀ single crystals", *J. Appl. Phys.* **109**, 103704/1-4, (2011). (査読有)

4. S. Mano, T. Onimaru, S. Yamanaka, T. Takabatake, "Off-center rattling and thermoelectric properties of type-II clathrate (K, Ba)₂₄(Ga, Sn, □)₁₃₆ single crystals", *Phys. Rev. B*, **84**, 214101/1-6, (2011). (査読有)

5. S. Yamanaka, Silicon clathrates and carbon analogs, high pressure synthesis, structure and superconductivity. *Dalton Trans.* **39**, 1901-1915 (2010). (査読有)

6. K. Suekuni, Y. Takasu, T. Hasegawa, N. Ogita, M. Udagawa, M. A. Avila, T. Takabatake, "Off-center modes and glasslike thermal conductivity in the type-I clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀", *Phys. Rev. B* **81**, 205207/1-5, (2010). (査読有)

7. H. Horie, T. Kukudome, K. Teramura, S. Yamanaka, Controlled thermal decomposition of NaSi to derive silicon clathrate. *J. Solid State Chem.* **182**, 129-135 (2009). (査読有)

8. S. Yamanaka, Y. Toshihiro, K. Yamaguchi, M. Tagawa, Structure and Superconductivity of the Intercalation Compounds of TiNCl with Pyridine and Alkali Metals as Intercalants, *J. Mater. Chem.* **19**, 2573-2582 (2009). (査読有)

9. S. Yamanaka, S. Izumi, S. Maekawa, K. Umemoto, Phase diagram of the La-Si binary system under high pressure and the structures of superconducting LaSi₅ and LaSi₁₀. *J. Solid State Chem.* **182**, 1991-2003 (2009). (査読有)

10. S. Yamanaka, N. S. Kini, A. Kubo, S. Jida, H. Kuramoto, Topochemical 3D polymerization of C₆₀ under high pressure at elevated temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4303-4309 (2008). (査読有)

11. M. A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, T. Takabatake, "Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ with type-I clathrate structure: Drastic suppression of heat conduction", *Appl. Phys. Lett.* **92**, 041902 /1-3, (2008). (査読有)

[学会発表] (計 110 件)

1. T. Takabatake, Thermoelectric clathrates with off-center rattling ions, ICT2010 (国際熱電学会), 2010年5月31日, 基調講演, 上海, 中国

2. T. Takabatake, Tellurium-free thermoelectric

module based on a clathrate compound
Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ with p-and n-type carriers, 3rd.
Intern. Congress on Ceramics, Osaka, Japan, Nov.
18, 2010 (Invited).

3. S. Yamanaka, Structure and superconductivity
of LaSi₅ prepared under high-pressure, 15th Inter.
Symp. Intercalation Compounds, 2009.5.11-14,
北京, 中国.

4. 山中昭司, 超電導物質の探索, 日本化学会
第 8 9 春季年会, 日本大学理工学部,
2009.3.27

5. T. Takabatake, Thermoelectrics of Kondo
semiconductors and intermetallic clathrates,
ARW Workshop on Properties and Applications
of Thermoelectric Materials, Hvar, Croatia, Sept.
21, 2008. (Oral Invited)

6. S. Yamanaka, High Pressure Synthesis of
Silicon Clathrate Superconductors and Carbon
Analog, フランス化学会 150 周年記念大会,
2007.7.16-18, Paris, France (invited).

[図書] (計 2 件)

1. 高島敏郎, クラスレート化合物, 熱電変換
技術の基礎と応用 (第 4 章), 編纂 日本熱
電学会, CMC 出版 66-71 頁(2011).

2. 田口康二郎, 山中昭司, 超電導ハンドブッ
ク, 朝倉書店, 123-130 頁(2009).

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: クラスレート化合物, 熱電変換材料, およ
びそれらの製造方法

発明者: 河野欽, 田口隆志, 大矢信之, 高島敏
郎, 才賀裕太, デン スーカン

権利者: 国立大学法人広島大学, 株式会社デ
ンソー

番号: 特願 2010-108524

出願年月日: 平成 22 年 5 月 10 日

国内外の別: 国内

名称: クラスレート化合物, 熱電変換材料, およ
びそれらの製造方法

発明者: 河野欽, 田口隆志, 高島敏郎, 才賀裕
太, デン スーカン

権利者: 国立大学法人広島大学, 株式会社デ
ンソー

番号: 特願 2011-86395

出願年月日: 平成 23 年 4 月 8 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山中 昭司 (YAMANAKA SHOJI)

広島大学・大学院工学研究院・特任教授

研究者番号: 90081314

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

高島 敏郎 (TAKABAKAKE TOSHIRO)

広島大学・大学院先端物質科学研究科・
教授

研究者番号: 40171540

(H19: 研究分担者)