

研究成果報告書

研 究 題 目		溶融クラスレート化合物のクラスター探索－高性能熱電変換物質の創製指針の探求	実 施 年 度	
			平成 29・30 年度	
代 表 研 究 者	所 属	広島大学・大学院総合科学研究科・総合科学専攻		
	氏 名	乾 雅 祝 印		
1. 研究の目的・背景				
化石燃料から取り出される熱エネルギーのうち熱機関が捨て去る割合は70%にも上る。この排熱利用法の中で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電変換材料の開発は、エネルギー環境問題解決の切り札の一つである。高い熱電変換能が期待される物質として金属間クラスレート化合物が知られている。これは、図1に示すように Si などが作るカゴ状のクラスターがアルカリ金属やアルカリ土類金属などを内包し、クラスター同士は面を共有して3次元ネットワークを形成する化合物である。大半の物質は組成 $A_8E_{16}X_{30}$ のI型結晶(a)であり、同一組成で異形のVIII型構造(b)をとる物質は少ない。I型とVIII型、両方の構造になる化学量論的化合物は $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ と $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ に限られる。広島大学・高畠教授の研究グループは、自己フラックス法を用いてI型とVIII型の $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 単結晶を液体母合金から再現よく作り分けることに成功し、200℃付近の高温ではVIII型がより高い熱電変換性能を示すことを見出した。本研究の目標は、溶融母合金中にVIII型結晶が安定化されるメカニズムを解明し、I型に比べ2倍以上高い熱電性能が期待される未報告のVIII型クラスレートを創製して、イノベーションを引き起こすことである。				
本研究はI型とVIII型の両方の結晶が析出する液体 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 及び液体 $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ に対してX線回折と中性子回折の両方の実験を実施し、逆モンテカルロ法を用いて信頼性の高い3次元構造モデルを構築し、液体母合金中に形成されるVIII型結晶の種となるクラスターを探索する。さらに溶融 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ 及び $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ に対して非弾性X線散乱ならびに非弾性中性子散乱実験を行う。これらの実験により得られた動的構造因子には、移行エネルギーゼロ付近の準弾性散乱成分のピーク幅から原子の個別的運動、移行エネルギーが数 meV から十数 meV の付近に現れる非弾性散乱成分からナノメートル程度の波長の縦波音波に関する情報が抽出できる。小さな格子熱伝導は高い熱電変換性能を示す物質の重要な条件であるから、液体中の原子の縦波音波に関する情報は新規物質創製に貴重な手がかりを与えると期待される。				
以上の実験により得られる静的構造因子と動的構造因子の温度依存性から結晶核構造の違いを反映した情報を抽出して、VIII型構造が形成されるメカニズムを解明する。				

(a) I型

(b) VIII型

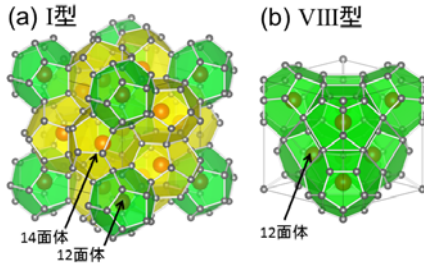


図1 クラスレート構造

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

SPring-8 の放射光を利用して X 線回折ならびに非弾性 X 線散乱実験を行い、600°C から 900°C の温度範囲の液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の静的・動的構造を調べた。X 線回折実験から得られた動径分布関数は、最近接原子間距離を表す第一ピークが 2 つに分裂していた。これは、 $(\text{Ga}, \text{Sn})-(\text{Ga}, \text{Sn})$ 間距離と $\text{Ba}-(\text{Ga}, \text{Sn})$ 間距離の違いを示唆している。前者の距離は、クラスレート化合物中の $(\text{Ga}, \text{Sn})-(\text{Ga}, \text{Sn})$ 間距離よりも長かった。この結果は、この系に対して初めて得られたものであり、液体中では共有結合性が弱められていることを示唆している。非弾性 X 線散乱実験により得られた動的構造因子には、音響モードの励起に対応する非弾性成分が現れていた。その励起エネルギーの温度依存性は極めて小さかった。この結果は、液体中の原子間相互作用における非調和成分が非常に小さいことを示唆している。また、音響モードの励起エネルギーの約半分のエネルギーをもつ非弾性励起も観測された。この液体中の低エネルギー励起は、固化した後のクラスレート化合物の重いゲスト原子（Ba 原子）による大振幅非調和振動（rattling motion）との関りが予想される。rattling motion は、クラスレート化合物が小さな熱伝導を示す鍵となる現象であり、その起源が液体中に見出された意義は大きい。

$\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ は常温・空気中で安定なクラスレート化合物であるが、液体になると強い反応性を示すことがわかった。液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の非弾性 X 線散乱実験に用いたサファイア製試料容器とも反応するため、グラッシーカーボン製のセルを新たに開発して実験を行った。サファイアに比べてグラッシーカーボンのバックグラウンドは非常に大きく、液体試料からの信号を観測できるかどうか危惧されたが、バックグラウンドを差し引いたスペクトルから液体試料の動的構造因子を得ることができた。液体 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の動的構造因子にも音響モードの励起に対応する非弾性成分が現れていたが、液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ で観測された低エネルギー励起は、精度が不十分で確認できなかった。液体 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の音響モードの励起エネルギーは、I 型結晶の音響 phonon の励起エネルギーと似た値を示したが、詳細に比べると結晶よりも少し小さな値を示していた。

逆モンテカルロ法を用いて信頼できる 3 次元構造モデルを構築するためには中性子回折実験を行うことが必要である。2017 年に J-PARC に申請し、液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の課題が採択されたが、施設の都合で実験が先延ばしになり、助成期間内にデータを得ることができなかった。このため、本研究課題のタイトルにも表記した「クラスター探索」はまだ実行されないでいる。今後は中性子回折に加えて、異常分散法を利用した X 線回折の実験計画も並行して進めていく予定である。

以上の結果から、申請時の計画に対して 70% の達成度合いであると総括する。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

助成額 110 万円は、申請した実験を行うためにすべて使用した。

2017 年度は消耗品の申請額 45 万円に対して、224,268 円を使用した。用途は、試料の高温環境をつくるヒーター用アルミナ管、X 線散乱用試料容器を作製するためのグラッシーカーボン（カーボン治具）と中性子回折実験用試料容器に用いるプローブ石英インサート、及び X 線回折実験用に用いる石英ガラスキャピラリーである。また高輝度光科学研究センターで X 線散乱実験を行うため施設利用料（消耗品代）として 190,080 円を使用した。旅費の申請額 10 万円に対しては 135,652 円を使用した。出張先は、X 回折実験や非弾性 X 線散乱実験を行っている SPring-8（高輝度光科学研究センター）と、成果発表と情報収集を行うために岩手大で開催された日本物理学会秋季大会である。これらの経費により、液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の X 線回折と非弾性 X 線散乱実験を行い、液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の中性回折と液体 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の X 線回折と非弾性 X 線散乱実験を行う準備が整った。

2018 年度は消耗品の申請額 35 万円に対して、サファイアロッドやヒーター用アルミナ管の購入に 360,920 円、高輝度光科学研究センターの施設利用料（消耗品代）として 157,080 円を使用した。また旅費申請額 20 万円に対して、高輝度光科学研究センターへの旅費として 32,000 円を使用した。これらの経費により、液体 $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ の動的構造を調べることができた。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

SPring-8 の放射光を利用した X 線回折と非弾性 X 線散乱実験により、液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の構造物性を明らかにすることができた。しかし、J-PARC の都合により、本研究助成期間内に液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の中性子回折実験を行うことができなかったため、信頼性の高い 3 次元構造モデルを構築できていない。近い将来に液体 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ の中性子回折スペクトルを得て、3 次元構造モデルを構築し、液体中のクラスター探索を行う。その結果、液体合金から I 型と VIII 型のクラスレート化合物が選択的に析出する手掛かりが必ず得られると考えている。得られた情報をもとに、未報告の VIII 型クラスレート化合物の創製に繋げたい。

助成金によって実験を滞りなく進め、成果の一部を論文に公表することができた。助成していただいた公益財団法人中国電力技術研究財団に心から感謝する。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

学会発表

1. 高い熱電変換性能を有するクラスレート化合物 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ の液体状態の非弾性 X 線散乱測定, 乾雅祝, 末國晃一郎, 梶原行夫, 細川伸也, 鬼丸孝博, 高畠敏郎, 中島陽一, 松田和博, 尾原幸治, 内山裕士, 筒井智嗣, 日本物理学会 2017 年秋季大会 岩手大学 2017 年 9 月 21 日～24 日 22pA21-10
2. 高い熱電変換性能を有するクラスレート化合物 $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$ の融体の構造とダイナミクス, 乾雅祝, 梶原行夫, 末國晃一郎, 細川伸也, 鬼丸孝博, 高畠敏郎, 中島陽一, 松田和博, 尾原幸治, 内山裕士, 筒井智嗣, 第 31 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム 2018 年 1 月 8 日～10 日 つくば国際会議場 10P008
3. クラスレート化合物 $Eu_8Ga_{16}Ge_{30}$ 融液の非弾性 X 線散乱実験, 乾雅祝, 長谷川巧, 鬼丸孝博, 梶原行夫, 細川伸也, 中島陽一, 松田和博, 高畠敏郎, 内山裕士, 筒井智嗣, 物理学会 第 74 回年次大会 九州大 2019 年 3 月 14 日～17 日 15pE302-6

学術誌発表

1. *Static and dynamic structures of liquid $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$: a melt of the thermoelectric clathrate compounds*, M. Inui, K. Suekuni, Y. Kajihara, S. Hosokawa, T. Takabatake, Y. Nakajima, K. Matsuda, K. Ohara, H. Uchiyama and S. Tsutsui, J. Phys.: Condens. Matter **30**, 455101 (10pp) (2018) [Published 18 October 2018] (doi.org/10.1088/1361-648X/aae3f3)