

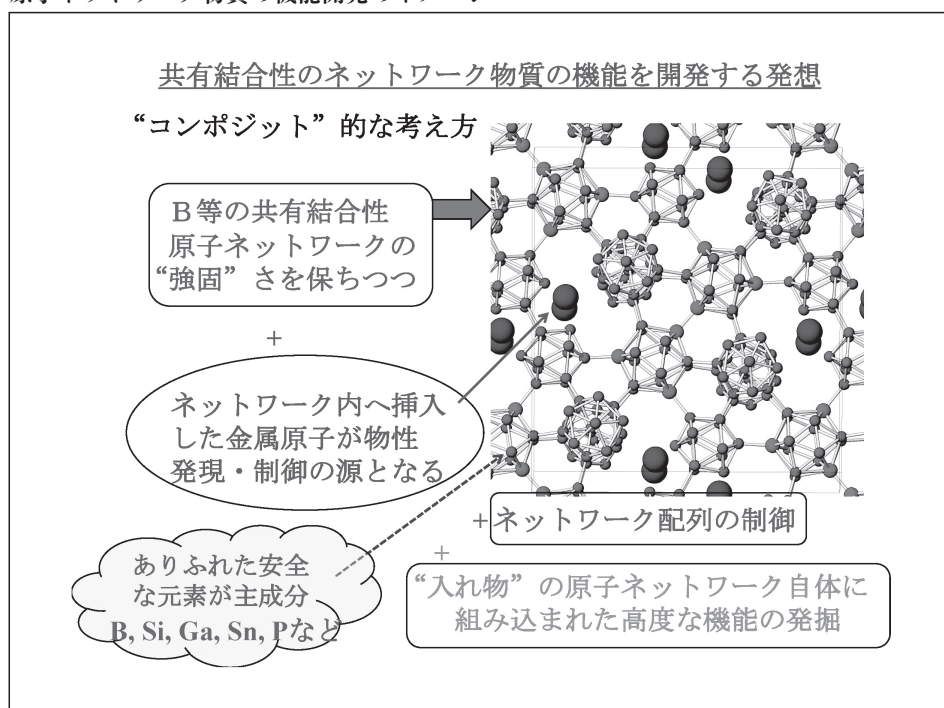
新規な機能性を発現させる共有結合性のネットワーク状物質の研究動向

原子がネットワーク状の構造を持つ代表的な物質として、クラスター化合物、カゴ状化合物、ネット状の層状物質などが挙げられる。これらにおいては、原子が「ネットワークを成す」という新しい考え方をマテリアルデザイン戦略に持ち込むことで、新しい発想が生まれ、新しい機能性の発見にもつながる。炭素系のネットワーク物質は従来から盛んに研究されてきたが、より共有結合性の強固なネットワークを組むホウ素などの元素系では、例えば、熱伝導率が非常に低い、というような興味深い性質が見出されているが、それらはまだ機能性材料として十分に活かされていない。

最近、ネットワーク母体への金属原子の挿入や母元素自体の置換などによって、より魅力的な電氣的・熱的・磁氣的性質などを付与また制御することができることが明らかになってきた。またネットワークのトポロジーに由来する興味深い物性も見つかってきた。化学的に安定で毒性が少なく、ありふれた元素を主成分にしなが、今までになかったような機能や性質が見出されている点は魅力である。

例えば、電気は通すのに熱は通さない、というような原子ネットワーク物質のマテリアルデザインが成功すると、未利用エネルギーであった排熱利用など熱電変換応用への新しい可能性が拓ける。また、丈夫さのみを買われていたネットワーク状物質が磁気媒介体としても機能し得ることの発見なども注目されている。

原子ネットワーク物質の機能開発のイメージ



科学技術動向研究センターにて作成

新規な機能性を発現させる共有結合性のネットワーク状物質の研究動向

森 孝雄
客員研究官

1 はじめに

原子がネットワーク状の構造を持つ代表的な物質として、クラスター化合物、カゴ状化合物、ネット状の層状物質などが挙げられる。本稿では、まだ未解明の部分が多いこれらのネットワーク状の物質の類似の点に着目して、炭素ネットワーク物質・ホウ素系ネットワーク物質などの個々の呼び名に

対してそれらを包括する意味で、“原子ネットワーク物質”と呼ぶことにする。

原子が「ネットワークを成す」という新しい考え方をマテリアルデザイン戦略に持ち込むことで、新しい発想が生まれ、新しい機能性の発見にもつながる。新たな機能性としては、例えば、電気は通す

のに熱は通さないというようなネットワーク状物質のマテリアルデザインが成功し、熱電変換応用への新しい可能性が拓かれ、注目が集まっている。本稿では、機能性材料を与える共通の優れた特徴や開発戦略にフォーカスして、それらの研究動向を紹介する。

2 原子ネットワーク物質が持つ可能性

2-1

原子ネットワーク物質という考え方

クラスター化合物とは、原子が図表1の上段のように多面体(例えばホウ素正二十面体、ホウ素八面体など)のクラスターを形成し、そのクラスターが結晶構造の主な構成要素となっている化合物である。分かりやすい例として、炭素のC₆₀フラーレンが挙げられる。一方、カゴ状化合物は、文字通り面を共有したようなカゴ状の構造を原子が形成している。例としては、図

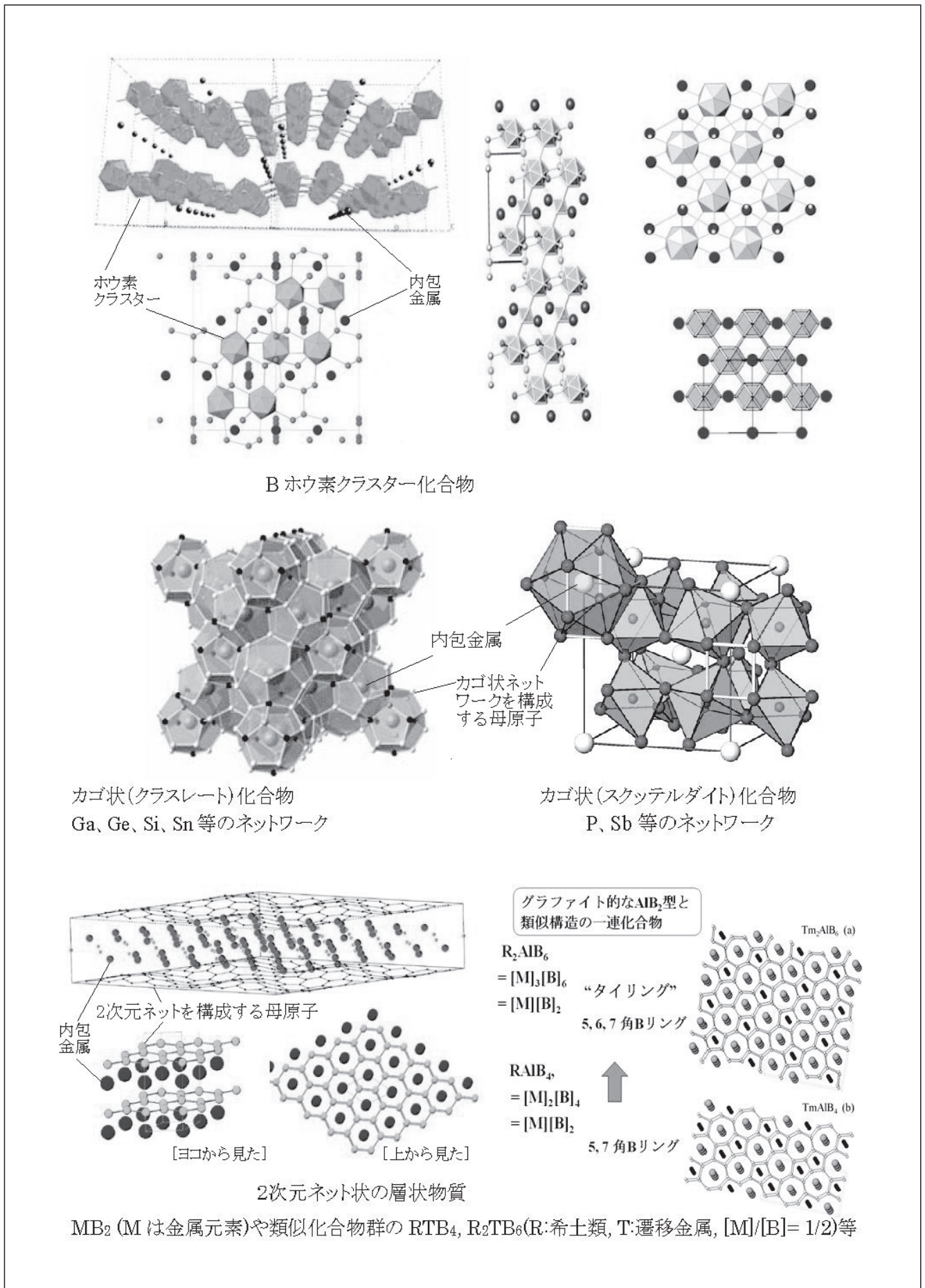
表1の中段のようなクラスレート化合物やスクッテルダイト化合物がある。また、ネット状の層状物質とは、図表1の下段のように、原子が形成する無限の2次元的なネット構造を含んでいるような層状物質である。分かりやすい例として炭素のグラファイト関連物質が挙げられる。

これまで、こうしたネットワーク状の化合物は、特に炭素系物質(C₆₀フラーレン、グラファイト関連物質)について盛んに研究が行われてきた。しかし、図表2の周期律表にあるように、炭素を中心とする第13族、第14族、第15族のほかの元素もこのようなネット

ワーク状の物質を形成する。炭素系とは違って、クラスターなどの基本ユニットが共有結合性の強固なネットワークを組むものもあり、そのために発現する長所もあるが、まだまだ炭素に比べて研究例が少なく、ポテンシャルが十分に活かされていない。炭素ネットワーク物質・ホウ素系ネットワーク物質などの個々の呼び名に対してそれらを包括する意味で、“原子ネットワーク物質”と呼ぶことで、より系統的な見方が可能になり、新たな発想を生むことができる。

これらの物質の構造を簡単に系統的に捉える見方として、図表1の下段の原子の2次元ネットを

図表1 共有結合性のネットワーク物質の例



参考文献 1, 2, 3, 27, 29) を基に科学技術動向センターにて作成

3 原子ネットワーク物質の機能性材料としてのポテンシャルを活かす開発戦略

3-1

中高温域での有利性

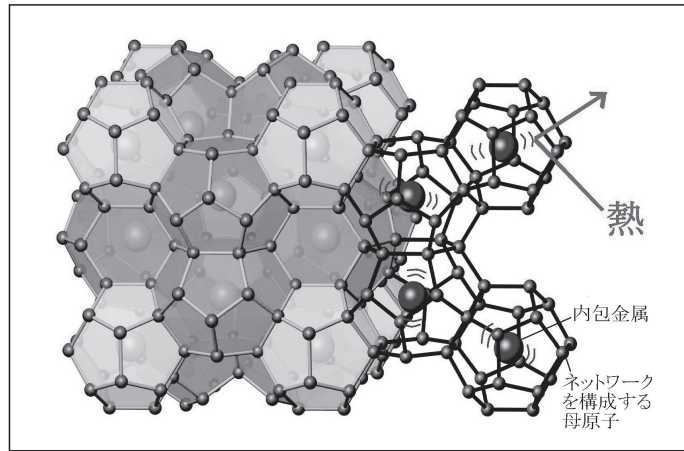
強固な共有結合を組んだネットワークで形成されている原子ネットワーク物質は概して、中高温域での機械的安定性・化学的安定性(耐酸性など)・低圧縮率など、魅力的な機械的・化学的性質を有する。特にホウ素系ネットワーク物質は軽量で、硬いという特色も持っており、ダイヤモンドの次に硬い物質もある。以下に列挙するような方法で高度な機能を付与すれば、中高温域や酸性雰囲気などの厳しい環境で使用できる機能性材料を生み出すことができる^{1, 2)}。

3-2

金属原子の挿入やその選択などによる機能の創生・制御

ここで取り上げている原子ネットワークは、基本的に半導体的な母体を形成する。原子ネットワークへの金属原子の挿入、つまり内包金属原子の存在により、電荷移動が起こり、p型半導体およびn型半導体などを含めて電子的な性質の制御が可能であり、半導体的性質を金属化することや超伝導性の発現を得ることもできる。クラスレート化合物やスクッテルダイト化合物(図表1中段)においては金属原子の挿入によって超伝導を誘起することに成功している。ホウ素の2次元グラファイト面を持つMB₂型の物質(図表1下段、Mは金属元素、Bはホウ素)も、挟んだ形で内包する金属原子の選択によって、比較的高温の超伝導性が

図表4 ラトリングのイメージ



参考文献⁷⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

見出されて世界で大きな反響を呼んだ(4-2で詳述)。また、内包金属原子によって発現する磁性や発光特性の制御についても注目されている。

内包金属原子は、一般的なカゴ状化合物では原子のカゴの中に入るのに対して、ホウ素などのクラスレート化合物では、金属原子が原子のクラスターの間隙に入り、2次元の網状の化合物では面で金属原子を挟み込んでいるような形態をとる。

新機能の創生の顕著な例としては、熱伝導率の制御が挙げられる。クラスレート化合物やスクッテルダイト化合物において、大きなカゴ空間に内包された金属原子が“ラトリング(rattling=がたがた動く)”を起こして、熱を伝播するフォノンを散乱し、熱伝導率の低減を可能にすることが見出されている^{3~6)}。そもそも1994年から米国のSlackがPhonon Glass Electron Crystal (PGEC)という新規な概念で、仮想物質を提唱した⁷⁾。その仮想物質は、熱を伝えるフォノンから見るとガラスのような物質(熱が伝わらない物質)だが、電子から見ると結晶のように電子(電気)が伝わりやすい物質である。クラスレート

化合物やスクッテルダイト化合物においては、カゴ状ネットワークの中の大きな間隙を利用して金属原子を内包させると、金属原子と周りのカゴを形成する原子との結合が弱いために“ラトリング”を起こし、低い周波数のEinstein振動子となって、熱伝導率に最も寄与する音響フォノンを共鳴散乱して熱伝導率が低減される。一方で、電気伝導の方は、共有結合性のカゴ状ネットワークがバンドを形成するために、電子(電気)が伝わりやすい。こうして金属を内包したクラスレート化合物やスクッテルダイト化合物のカゴ状物質によって、このPGECの仮想物質を実現することが成功し、熱電変換材料として囑望される“電気は通す”のに“熱は通さない”機能をもつ化合物の存在が初めて実証された。このような熱電機能性材料の応用については4章で詳述する。

3-3

原子ネットワークの制御の柔軟性

原子ネットワーク物質において、

ネットワークを形成する元素の原子を周期律表で近隣の元素の原子で置換することは比較的容易であり、それによる電荷の変化によって電子的性質の柔軟な制御が可能である。例えば、ボロンカーバイドにおいては、炭素とホウ素の入れ替えによって特殊な電荷キャリアである small polaron が発生し、電気的性質を大きく変化させることに成功し^{8, 9)}、後述するような熱電変換材料としての可能性を拓いた。ボロンカーバイドは、広い組成範囲でホウ素と炭素の入れ替えが可能で、組成として $B_{12+x}C_{3-x}$ ($0.06 \leq x \leq 1.7$)、書き直すと $B_{41}C$ から $B_{105}C$ までの合金でない結晶としては非常に幅の広い組成をとる。こうした原子ネットワーク物質の柔軟性は有用である。また、ホウ素クラスター化合物においては、少量の第3元素、C、N、Siの添加により、それらの原子がホウ素クラスターを結びつけるブリッジの役割を果たし、新規なクラスター配列、すなわち新規な結晶構造を作り出すことができる^{1, 2)}。クラスター配列の変化により、クラスター間隙を占有する希土類原子も特徴的な配列を形成し、それが多次元の磁性現象など興味深い物性につながっている¹⁰⁾。

3-4

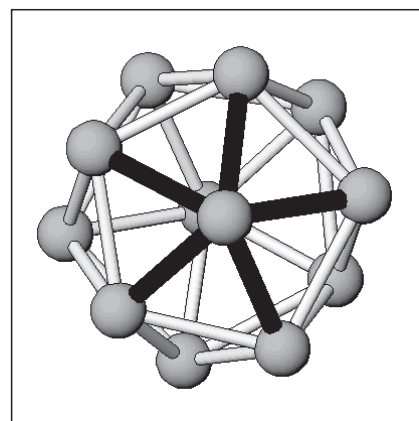
ネットワーク自体が内在する 高機能性

原子ネットワーク物質においては、ネットワーク自身が高機能性を内在する。特にホウ素のクラスター化合物については、熱伝導率の制御性と新規磁気媒介体としての機能性が注目される。これらは、原子ネットワーク物質の特徴的なトポロジーが新機能を付与している。

まず、熱伝導率については、ホウ素のクラスター化合物は一般的に硬い材料であるにもかかわらず、低熱伝導率を有する。一般的には硬い材料ほど熱伝導率は高くなることが期待されるため、これは興味深い性質である。このような性質の起源としては、結晶構造の複雑性¹¹⁾、アモルファス限界への接近¹²⁾、単位胞の原子数の多さ、などが挙げられる。これに加えて、最近、ネットワークに潜む乱れが熱伝導率に予想以上に強い作用を及ぼしていることも示唆された^{1, 13)}。今後、このネットワークの乱れの影響がより詳細に分析できれば、電気的性質を損なわずに熱伝導率をより大きく制御する手法につながる可能性がある。このような乱れに加えて、ネットワーク構造の基本構成のユニットであるホウ素正二十面体(図表5)の5回対称性が結晶全体の対称性と一致しないことも低熱伝導率に寄与すると考えられる。そういう意味で、低い熱伝導率はホウ素原子ネットワーク自体に組み込まれた機能であると言える。この領域での研究成果には、日本の果たしている役割が大きい。

また、磁性的に希薄な局在 f 電子絶縁体系であるために、以前は磁性が期待されていなかったホウ素正二十面体(B_{12})クラスターを含む化合物において、近年、予想を大きく超える強い磁気的なカップリングが観測された。その磁性は、三次元の長距離秩序、二次元的なスピングラス系、一次的にペアを組むダイマー的な転移等と、多彩な形態や次元性で発現した。これらの磁性において、構造の骨子構成要素であるホウ素正二十面体クラスターが、磁気相互作用の新しい媒介体として作用していることが見出された。つまり、ネットワーク構造の骨子構成要素である

図表5 ホウ素正二十面体の5回対称軸



科学技術動向研究センターにて作成

ホウ素クラスターは、化合物に丈夫さを与えているだけでなく、新規な磁気媒介体としての高度な機能を付与している^{1, 10)}。メカニズムは未解明であるが、ホウ素八面体クラスターにはこの機能がみられないため、正二十面体クラスターの独特の対称性が必須であることが示唆されている¹⁴⁾。メカニズムがより明らかになれば、ホウ素化合物に限らず、既存の磁性材料の性能を向上する手がかりも期待される。

3-5

安全性と豊富な資源

ここで取り上げている原子ネットワーク物質の主成分元素は、B、Si、Ge、Pなどで比較的ありふれていて、毒性の弱い元素である。内包金属原子などには希少であったり毒性の考えられるものもあるが、“隠し味”程度の量であって主成分ではないため、材料としては資源の枯渇や毒性の心配はほとんどない。また、磁性以外の用途においては、内包金属原子の希土類元素も置き換えが自由であり、比較的豊富に存在し安全なイットリウム(Y)などを使用すれば良い。

4 原子ネットワーク物質の応用展開

ここでは原子ネットワーク物質のうち、機能性材料として芽が出つつある応用例を挙げる。これらの例は、種々の原子ネットワーク物質のそれぞれ異なる側面の機能性を利用したもので、応用可能性の裾野は広いと考えられる。

4-1

中高温熱電変換材料

現代社会では、いかに効率的にエネルギーを使用するかが大きな課題となっており、排熱を有用な電気に変換することができる熱電変換材料には大きな魅力がある。工場や焼却炉の排熱、発電プラントの配管の放熱など、500℃から1000℃の中高温域には莫大なエネルギーが未利用で残されている。また、自動車も使用するエネルギーの20%程度しか有効に使われていないため、その排熱の一部でも電気に有効に変換できる材料を開発できれば社会に膨大な恩恵がある¹⁵⁾。例えば、日本の全部の自動車に熱電発電効率が20%の排熱利用システムが導入されれば、年間約4千万トンのCO₂低減が可能になると試算されるが、これは、それだけで日本の年間の温室効果ガス削減目標(1990年比25%削減)の約12%を達成できるに相当する量である¹⁵⁾。

ところで、熱電変換材料の性能指数は、以下の(1)式で与えられる。

$$ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot \kappa^{-1} T \quad (1)$$

(α = ゼーベック係数、 σ = 電気伝導、 κ = 熱伝導度)

(1)式から、優れた熱電材料の条件は、“電気は通す”のに“熱は通さない”材料、そしてゼーベック係数の大きな材料であると言える。従来

から実用化されているBiTeなどの熱電材料のZT値は1程度であり、ZTの値がこれ以上であることが実用化を考える上でひとつの目安とされてきた。また、排熱材料の用途が中高温域であることを考えると、この温度域で、丈夫でかつ高い熱電変換性能を有する材料を開発する必要がある。

これらの条件を満たす可能性のある原子ネットワーク物質が最近見つかっており、以下に紹介する^{3~6, 16~18)}。

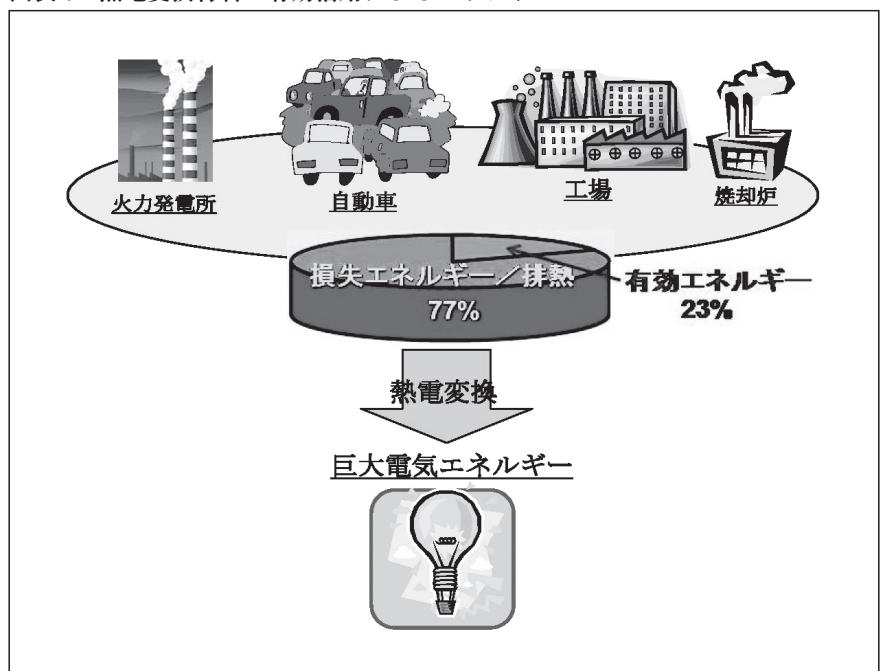
4-1-1 ホウ素系ネットワーク物質

ホウ素の特色は、同じようにクラスターや層状のネットワークを組みたがる炭素(フラーレンやグラファイト関連物質等)に比べると、電子が不足している点である。例えば、クラスター固体として結合しているB₁₂ホウ素正二十面体は、電子が2個不足の状態である。なぜなら、電子軌道としてはクラスター内の結合に電子26個、クラスター間に12個で、合計38個の電

子を含むしうるのに、ホウ素は外殻に3個の電子を持つことから、クラスター内では12×3=36個であるため、電子が2個不足している状態である。したがって、電子を供給して局在してクラスター間隙に入り込む希土類原子との相性が特に良く、多彩な希土類ホウ素化合物を形成する¹⁾。

また、ホウ素は、原子ネットワークのユニットであるホウ素の正二十面体クラスターにおいて、クラスター内の結合だけでなく、クラスター同士をつなぐ結合も強く、その結果、極めて丈夫な原子ネットワーク物質を形成する。さらに、ネットワーク自身に由来する低熱伝導率という特徴も持つ。こうしたホウ素系ネットワーク物質の特色は、高温の熱電変換材料としての期待を高めている。すでに四半世紀前にはボロンカーバイド(“B₄C”)が良好なp型高温熱電変換材料であることが見出され、米国のHi-Z社はボロンカーバイドをp型半導体材料として製品化し

図表6 熱電変換材料の有効活用によるメリット



科学技術動向研究センターにて作成

た。しかし、熱電モジュールを作製するためには、p型とn型の類似材料が必要であるが、ボロンカーバイドと整合性の良いn型で対となり得る化合物は、世界中で検討されたにもかかわらず、長い間、見つからなかった。

ところが、ごく最近、希土類を含むホウ素クラスター化合物において、原子ネットワークのbridging siteとして作用するCやNの少量添加により新規なネットワークが形成され、 $RB_{15.5}CN$ 、 $RB_{22}C_2N$ 、 $RB_{28.5}C_4$ (Rは希土類金属)などの新規化合物群が合成され、新たな展開を見せている。この新規なホウ素ネットワークに内包された希土類金属原子は特徴的な配列構造を取っていた。そしてセレンディピティーではあったけれども、これらの化合物は、この配列構造のために、ホウ素正二十面体クラスター化合物として、初めての本質的なn型を示すことが見出され、待ち望まれたボロンカーバイドのn型カウンターパートが見出されたのである^{1, 16~18)}。

また、別途、新規に見つかったホウ素クラスター化合物のうち、特に $RB_{44}Si_2$ は優れたp型の熱電

性質を示し、ボロンカーバイドほど融点が高くないために合成上もメリットがあり、将来的にボロンカーバイドの代替材料になり得るとも考えられている。しかも、 $700^{\circ}C$ を超える高い温度においてもゼーベック係数が $200\mu V/K$ を超える値を有しており、この高い温度域でも性能指数が高温に向かって急激に上昇していくという稀で、魅力的な温度依存性を有している。古くから知られている多ホウ化物 RB_{66} と比較すると、新規化合物 $RB_{44}Si_2$ はホウ素クラスターネットワークの低熱伝導率を維持しつつ、電気的性質の改良を実現した系であると言える。異種原子ドーピングや母原子のホウ素置換を施していない状態でも、物性パラメータの測定値を $1000^{\circ}C$ に外挿して得られる性能指数が $ZT \sim 0.2$ と見積もられ、高温域で同じように丈夫な化合物がほとんどないことを考えると、今後、研究を進めるべき系であると考えられる^{16~18)}。

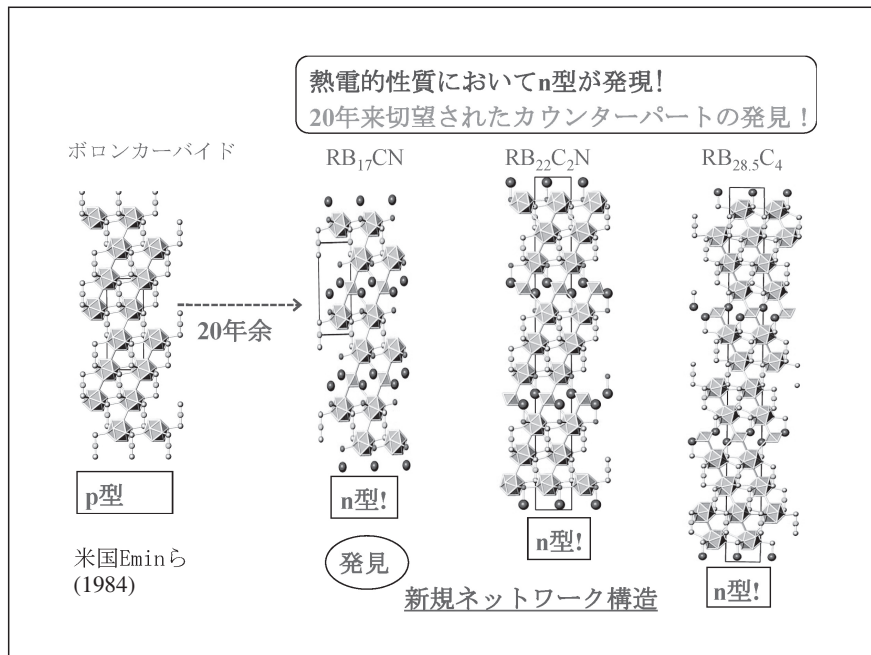
これらの新規化合物、 $RB_{15.5}CN$ 、 $RB_{22}C_2N$ 、 $RB_{28.5}C_4$ や $RB_{44}Si_2$ は、高温域の莫大な未利用エネルギーにおける熱電変換用途に有望である。まだ、発見されて間もない化合物

であるが、今後、前章で述べたような機能性材料としての長所を活かし、物質設計の戦略を立てて更なる研究開発が進んでいくと考えられる^{16~18)}。

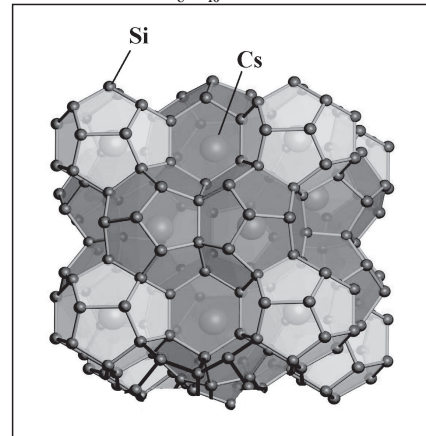
4-1-2 クラスレート化合物 (Si, Ge, Ga, Sn)

クラスレート化合物の最大の特徴は、Si, Ge, Ga, Snが形成するカゴ状の構造の中に金属原子を内包している点である(カゴの中が空の場合も一部存在する)。内包金属原子はゲストとも呼ばれ、前述のラトリング(図表4)、すなわち原子のカゴの中でがたがた動くことによって熱を伝播するフォノンを散乱して熱伝導率を低下させる作用や、電荷移動による電子状態・電子的性質の制御を可能にする作用を及ぼし、これらの作用が高い機能性の発現に大きな役割を果たす。クラスレート化合物の構造を A_8W_{46} を例に図表8に示す。化学式中Aはアルカリ金属やアルカリ土類金属、Wは骨格を形成するSi, Ge, GaやSnなどの原子である。図表8のように面を共有してカゴを形成する W_{20} の12面体、 W_{24} の14面体、 W_{28} の16面体などを基本ユニットとしている。クラスレート化合物の中で、前記(1)式の熱電性能指数において、ゼーベック効果が比較的大きくて、“電気は通す”

図表7 ボロンカーバイドのn型カウンターパート



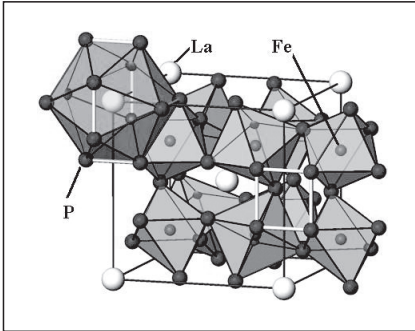
図表8 クラスレート化合物の構造例、 Cs_8Si_{46}



参考文献^{19, 26)}を基に科学技術動向研究センターにて作成

参考文献¹⁸⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

図表 9 スクッテルダイト化合物の構造例、 MFe_4P_{12}



参考文献²⁷⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

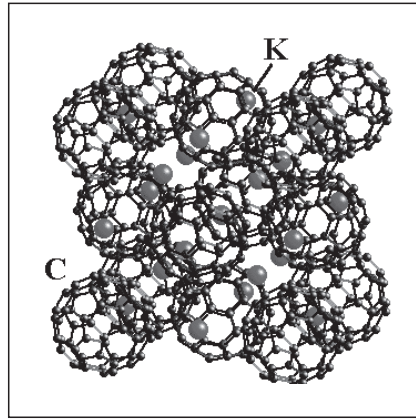
のに“熱は通さない”ような熱電変換材料として見出された有望な物質としては、 $A_8Ga_{16}W_{30}$ (Aはアルカリ金属やアルカリ土類金属、WはGeやSi)や $A_8Zn_4W_{42}$ (WはSn)等がある³⁾。

内包する金属はその電荷だけでなく大きさもラトリグに作用し、これによって性質を制御しやすい。したがって、金属原子の選択は重要である。カゴのネットワークを形成する母元素もかなり自由に置換することができ、例えば、上記の $A_8Ga_{16}W_{30}$ ではGeやSiをGaに一部置換したり、 $A_8Zn_4Sn_{42}$ ではSnをZnに一部置き換えることができる。こうした母元素の置換によって所望する性質が得られ、例えば、この場合は熱電変換性能を目指してチューニングすることができる。

それぞれの構成元素にも拠るが、クラスレート化合物の使用できる温度域は、共有結合性のネットワークのために耐熱性も高く、約600℃までの中温域の熱電材料として特に期待されている。この温度は、上記のホウ素クラスター化合物よりは劣るものの、市販されている熱電材料のピスマステルなどの使用温度域に比べれば高い。

最近では、新しい合成方法によって、これ以外の新規なクラスレート構造も見つかっており¹⁹⁾、今後は、今まで検討されていない元素を含めてマテリアルデザインされることが研究課題と言える。

図表 10 超伝導材料 K_3C_{60} の構造



科学技術動向研究センターにて作成

4-1-3 スクッテルダイト化合物

スクッテルダイト化合物は、図表9のように、リン(P)やアンチモン(Sb)が頂点を共有するような八面体が構造のフレームワークを作っている。前小節のクラスレート化合物と同様に、八面体状の構造の中に内包金属原子を含むが、さらにホウ素クラスター化合物と同様に、クラスター状の構造の間隙にも金属原子を格納できることが特徴的である。

この二系統の内包金属によって、スクッテルダイト化合物の物性を大きく制御することができるため、熱電変換材料としても有望な手がかりが得られている⁶⁾。内包金属原子の無いスクッテルダイト化合物は絶縁体であるが、金属原子の挿入によって大きく電気抵抗を下げるることができる。通常物質はキャリア数が大きくなって金属に近づくともゼーベック係数は著しく減少するが、スクッテルダイト化合物は内包金属原子とカゴを形成する原子の間の混成によって大きな有効質量を持つために、比較的大きなゼーベック係数を保つことができる。また、クラスレート化合物と同様に、内包金属原子のラトリグ効果があるため、低熱伝導率が得られる。使用できる温度域もクラスレート化合物と同程度で、約600℃までの中温域である。

最近では、性能指数が約1の化合物も報告されており、今後のさ

らなる研究に期待がかかる。また、前述のようにp型とn型が良い対となっていることが熱電変換モジュールには必要であるため、スクッテルダイト化合物について、これらの制御手法の研究を進めることも必要である。

4-2

超伝導材料

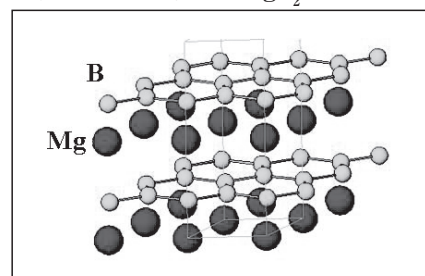
超伝導とはある臨界温度で電気抵抗がゼロになる現象であり、エネルギー問題解決の観点からも超伝導材料の研究開発が盛んに行われている。ここでは、原子ネットワーク物質の超伝導性についても触れておく。

原子ネットワーク物質は、主にホウ素などの比較的軽元素で構成されているために、一般的にフォノンによる相互作用が強い点で、超伝導性の発現においては大きな魅力である。しかも、前述したように、原子ネットワーク物質は、ネットワークの内包金属原子やネットワーク母元素置換などで電子的性質の優れた操作性を持つ。

例えば、炭素のクラスター固体である C_{60} フラーレンにアルカリ金属を挿入した K_3C_{60} (図表10)などにおいて超伝導性が出現することが見出されており²⁰⁾、内包金属の組み合わせによっては33 Kという比較的高い超伝導転移温度の化合物が得られている^{21, 22)}。次節で取り上げる炭素の2次元ネット状のグラファイト層間化合物においても、構成元素は非超伝導体であるが、炭素の2次元面の間に金属を内包することで超伝導性が得られる²³⁾。

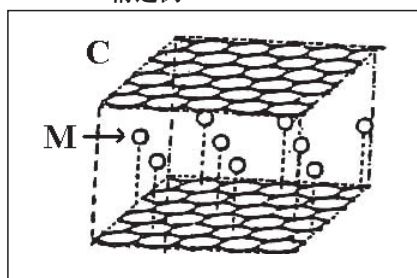
炭素以外の原子ネットワーク物質の検討がもっと行われるべきと思わせる最も顕著な例が、2001年に見つかった MgB_2 の39 Kにおける超伝導性の発見であろう^{24, 25)}。

図表 11 超伝導材料 MgB_2 の構造



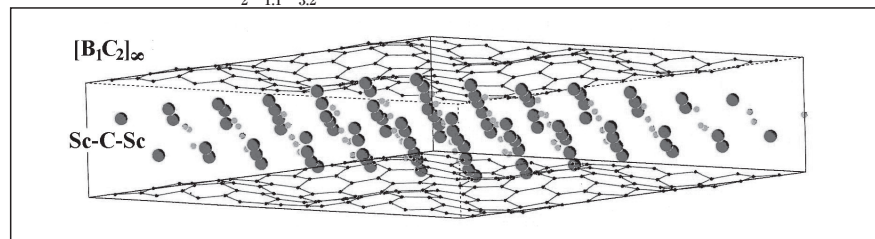
科学技術動向研究センターにて作成

図表 12 グラファイト層間化合物の構造例



科学技術動向研究センターにて作成

図表 13 ホウ素と炭素の規則正しいグラファイト的な面をもつグラファイト層間化合物 $Sc_2B_{1.1}C_{3.2}$



参考文献²⁹⁾を基に科学技術動向研究センターにて作成

MgB_2 はホウ素化合物においてグラファイト的な2次元ネットワーク構造を持つ化合物(図表 11)である。50年前から知られていた化合物であったが、超伝導性については見落とされていた。2001年に発表された MgB_2 の超伝導性を報告する論文は2000以上の被引用数を誇り、世界中で注目されている。スクッテルダイト化合物やクラスレート化合物についても、ネットワークの母体は絶縁体的/半導体的であるけれども、内包金属原子の制御などによる物性制御で超伝導性を誘起することに成功している^{26, 27)}。

MgB_2 での超伝導の発見が物語るように、炭素以外の原子ネットワーク物質の超伝導性については、まだ十分研究し尽くされていないため、より広い探索が望まれる。3-3

で述べたように、原子ネットワーク物質はネットワーク自体の新規な変態を誘起することによっても新規化合物の創生・探索の可能性が大きく広がるが、闇雲に探索するよりは系統的な研究が行われる必要があると考えられる。

4-3

電池用の電極材料

炭素系のネットワーク層状物質については、特にグラファイトに異種原子を面間に挿入することで新しい化合物を創生するグラファイト層間化合物が、1980年代ごろから日本を中心に盛んに研究された。例えば、一部のリチウム電池では電極材料 LiC_6 が使用されている。

一方、炭素系に比べてホウ素系化合物の研究は遅れており、グラファイト層間化合物と同じような構造を取る MgB_2 も、前節のように電気的特性の研究は進んでいなかった。炭素と比べて電子が不足しているホウ素のグラファイト構造の2次元面は、炭素系グラファイトとは違って単独には存在しないが、内包金属原子との組み合わせで、グラファイトもしくはグラファイトと類似したような構造をとる。この場合は無限2次元面で挟むような形になり、図表1の下段にあるように、ホウ素の2次元面がグラファイト的な六角形に限らず5角形や7角形の多彩なタイルのような模様を形成し、そのタイリング模様依存した興味深い物性を示す化合物を得ることが可能²⁾。

さらに、2次元面内でホウ素と炭素が規則正しく混合したグラファイト的な面を持つ新規な化合物(図表 13)も発見され²⁹⁾、グラファイト層間化合物のような大きな異方性を持ち、酸化剤により面間の原子層を抜くことができることがわかった。一般の炭素系グラファイト層間化合物よりも面間の原子数が多い点が興味深く、スカンジウム³⁰⁾の代替研究などを進めることで、このような物質も電池材料となる可能性がある。炭素のみのグラファイト層間化合物はかつて何百種類も検討されたが、このような混合化合物には新しい可能性がある。

5 今後の展望

4章で述べたように、原子ネットワーク物質の重要な応用領域のひとつとして、熱電変換が挙げられる。エネルギーの有効利用が求

められる中で、中高温熱電変換材料開発は世界的な競争が激化しており、この領域で有効な材料を開発し、排熱の有効利用を可能にす

れば、社会に対して極めて大きなインパクトを与えることができる。このため、欧州・米国などでは、大きな研究開発費が投じられてい

る。例えば米国では、すでに動いていたプロジェクトに加えて、エネルギー省(DoE)が今年採択したエネルギー研究開発拠点(期間:5年以上、予算:2~5億円/年)にも、熱電変換材料研究に関連するものが4つ入っている。自動車製造企業でも、BMW社やフォルクスワーゲン社は、すでに熱電変換材料搭載のプロトタイプの自動車を試作し、発表しはじめている。前述したように、使用エネルギーの20%程度しか有効に動力に使えない自動車では、特に排熱の有効利用の恩恵が大きい。自動車用の熱電変換材料の開発競争は特に激しさを増している。熱電材料に関する国際会議(International Conference on Thermoelectrics)も毎年開催されているが、ドイツで行われた2009年の会議では、参加者がこれまでの約2倍に跳ね上がり、熱電変換材料への最近の関心の高まりがうかがえる。

バルクの熱電変換材料で高い性能を示す従来材料の多くはテルル(Te)や鉛(Pb)などをベースにしており^{30, 31)}、今後の幅広い用途を考えた時には希少性や毒性に懸念がある。安全でありふれた元素を主成分とする原子ネットワーク物質は、出発物質としてより好ましいと考えられる。また、原子ネットワーク物質は、前述のように中高温安定性や熱伝導率の制御可能性という有利性を持っている。将来有望で強力な手がかりが日本を中心とした研究でも得られはじめて

おり、その面で原子ネットワーク物質の中高温熱電変換材料としての研究開発が、日本でさらに進んでいくことも期待される。

現状では、熱電変換材料としての応用の面では、原子ネットワーク物質の熱伝導率を低減する研究がおもにクローズアップされている。しかし、熱伝導率の制御性のみならず、基本的に原子ネットワーク物質は半導体骨子を有し、バンドギャップなど電気的性質の制御性の豊富さやほかのメリットも有する材料系である。その点で次世代半導体や中高温半導体としてのポテンシャルを活かす研究はまだ不十分である。

一方、多くの機器でエネルギー効率を追求するならば、中高温域での使用が求められるのが自然である。また、機器の集積化や高密度化が進むにつれ、より高温に耐え、高温で動作可能な機能性材料が必要とされる。原子ネットワーク物質には、基本的に中高温安定性が組み込まれており、特に半導体的な用途で、原子ネットワーク物質の新規な中高温熱電変換材料としてのポテンシャルももっと研究されるべきであろう。

原子ネットワーク物質の大きな魅力は、異種原子添加などにより、新しいネットワーク配列を生み出すことができ、新規な化合物を創生できる点である。また、内包金属の柔軟性と強力な役割に加えて、ネットワークの特徴的なトポロジーが物性に強く作用する点も魅

力である。例えば、ホウ素の正二十面体クラスターは新規な磁気媒体としても機能することが見出されている。今後の基礎的な研究課題は、ネットワーク配列の形成過程を、理論的に、より詳細に解析・理解することにより、原子ネットワーク物質のより自由な設計を可能にすることである。また、物性の解明研究により、structure-property relationshipが極めて強いこれらの系で、その関係をより明解に理解することも重要であると考えられる。これらの研究成果により、所望する性質に対応する特徴的なトポロジーの原子ネットワーク物質を創生することができ、機能性材料をオーダーメイドに設計できると考えられる。総合的には、従来から盛んであった炭素系材料の研究に限らず、有望な原子ネットワーク物質を形成する各元素ごとに、体系だった戦略的な研究開発が求められる。

世界に目をむけると、全世界の70%以上のホウ素埋蔵量を誇るトルコで、ホウ素の研究に特化した国立研究所(The National Boron Research Institute)が最近設立され、ホウ素の応用研究が推進されている。特に、日本が先端的に手がかりを見出しているホウ素系ネットワーク物質については、機能性材料としての研究開発をさらに進め、研究としての強い立場の確立と特許取得などの成果を基にして、このような資源国とも連携していくべきであろう。

参考文献

- 1) Takao Mori, "Higher Borides", in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earth, Vol. 38, ed. K. A. Gschneidner Jr., J.-C. Bunzli, and V. Pecharsky (North-Holland, Amsterdam), pp. 105-173 (2008)
- 2) 森孝雄「トポロジーデザイン—新しい幾何学からはじめる物質・材料設計—」"ホウ素系ネットワーク物質の物性制御" エヌ・ティー・エス出版 pp. 297-311 (2009)
- 3) G.S. Nolas, G.A. Slack, and S.B. Schujman, in "Semiconductors and Semimetals" Vol. 69, ed. T.M. Tritt, Academic Press, New York, NY, 2000, p 255

- 4) K. A. Kovnir, A. V. Shevelkov, Russ. Chem. Rev. 73, 923 (2004)
- 5) 阿武宏明「クラスレート化合物の高温特性」[熱電変換技術ハンドブック] エヌ・ティー・エス出版 pp. 107-122 (2008)
- 6) Ctirad Uher, "Skutterudite-Based Thermoelectrics", in "Thermoelectrics Handbook Macro to Nano" ed. D. M. Rowe, CRC Press, Boca Raton (2006)
- 7) G. A. Slack and V. G. Tsoukala, J. Appl. Phys. 76, 1635 (1994)
- 8) C. Wood and D. Emin, Phys. Rev. B, 29, 4582 (1984)
- 9) D. Emin, Physics Today, 35, 34 (1982)
- 10) 森孝雄 "ホウ化物の磁性" [ホウ素・ホウ化物および関連物質の基礎と応用] シー・エム・シー出版 pp.77-96 (2008)
- 11) G. A. Slack, in Semiconductors and Semimetals, Vol. 34, ed. F. Seitz, D. Turnbull, and H. Ehrenreich, Academic Press, New York, 1979, p.p1
- 12) O. A. Golikova, Phys. Stat. Sol. A101, 277 (1987)
- 13) T. Mori, J. Martin, G. Nolas, J. Appl. Phys., 102, 073510 (2007)
- 14) T. Mori and A. Leithe-Jasper, Phys. Rev. B 66, 214419 (2002)
- 15) 河本洋 科学技術動向 2008年9月号 pp.20
- 16) 森孝雄 "希土類ホウ化物" [熱電変換技術ハンドブック] エヌ・ティー・エス出版 pp. 184-190 (2008)
- 17) Takao Mori, "High Temperature Boron-based Thermoelectric Materials", Material Matters 4, 37-39 (2009)
http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Brochure/al_material_matters_v4n2.pdf
- 18) T. Mori and T. Nishimura, J. Solid State Chem. 179, 2908 (2006)
- 19) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, Nature 443, 3230 (2006)
- 20) A. F. Hebard M. J. Rosseinsky R. C. Haddon D. W. Murphy S. H. Glarum T. T. M. Palstra A. P. Ramirez and A. R. Kortan, Nature 350, 600 (1991)
- 21) K. Tanigaki, T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J.-S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima Nature, 352, 222 (1991)
- 22) S. Saito, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Solid State Commun. 142, 186 (2007)
- 23) 上村洗、大野隆央「エキゾチックメタル GIC」、物理学最前線 7 巻、共立出版 (1984)
- 24) J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, and J. Akimitsu, Nature 410, 63 (2001)
- 25) 名嘉節 科学技術動向 2001年7月号
- 26) S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, M. Yasukawa, Inorg. Chem. 39, 56 (2000)
- 27) R. Gumeniuk, W. Schnelle, H. Rosner, M. Nicklas, A. Leithe-Jasper, and Yu. Grin, Phys. Rev. Lett. 100, 017002 (2008)
- 28) E. Bauer, A. Grytsiv, X. Chen, N. Melnychenko-Koblyuk, G. Hilscher, H. Kaldarar, H. Michor, E. Royanian, G. Giester, M. Rotter, R. Podloucky, P. Rogl, Phys. Rev. Lett., 99, 217001 (2007)
- 29) T. Mori, M. Tansho, Y. Onoda, Y. Shi, T. Tanaka, Phys. Rev. B 62, 7587 (2000)
- 30) B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. C. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. M. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. F. Ren, Science 320, 634 (2008)
- 31) J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Science 321, 554 (2008)

執筆者プロフィール



森 孝雄

科学技術動向研究センター 客員研究官
 独立行政法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
<http://www.nims.go.jp/>
 理学博士

専門は固体物性。今まで存在しなかった新規物質の合成やその物性開発に興味を持っている。「役に立つ」視点での基礎研究に努めており、ホウ素などのありふれた安全な元素でできた物質での高付加価値の機能発現を目指している。