

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАТРАТЫ: ОТ ЭКЗОТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ К МАТЕРИАЛАМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

А. В. ШЕВЕЛЬКОВ

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

SUPRAMOLECULAR CLATHRATES: FROM EXOTIC COMPOUNDS TO ADVANCED MATERIALS

A. V. SHEVELKOV

Clathrates, the long-known exotic supramolecular compounds, are becoming the prospective thermoelectric materials. Composition, structure and properties of semiconducting clathrates are considered. The potential of their application is discussed.

Рассмотрены состав, строение и свойства клатратов, ранее считавшихся не более чем экзотическими супрамолекулярными соединениями. Показаны перспективы применения полупроводниковых клатратов в качестве материалов для термоэлектрического охлаждения.

journal.issep.rssi.ru

ВВЕДЕНИЕ

В 1998 г. “Соросовский Образовательный Журнал” сообщал о необычном классе супрамолекулярных соединений, которые имеют общее название “клатраты” [1]. В статье Ю.А. Дядина “Супрамолекулярная химия: клатратные соединения” подробно обсуждались история открытия клатратов, особенности их строения и стехиометрии, принципы классификации и основные свойства. Лейтмотивом увлекательного повествования Ю.А. Дядина, пожалуй, можно назвать замечание о том, что “клатраты сохраняют определенную долю экзотичности и в наше время”. С тех пор прошло немногим более пяти лет, и мы должны признать, что сегодня клатраты не называют объектами занимательных исследований, сегодня это основа для создания материалов нового типа. В первую очередь речь идет о материалах для активного охлаждения.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Что представляют собой материалы для активного охлаждения? Как они могут использоваться? Какие требования к ним предъявляют? Каковы перспективы использования супрамолекулярных клатратов? Представим себе простейшее устройство, состоящее из двух соединенных полупроводников n- и p-типа (рис. 1). При пропускании электрического тока в направлении от n- к p-полупроводнику носители зарядов — электроны (n) или дырки (p) — удаляются прочь от рабочего контакта, унося с собой тепло. Следовательно, рабочий контакт, называемый также активным элементом, охлаждается. Если создать батарею из соединенных между собой простейших устройств, можно добиться охлаждения почти на 150°. Такие устройства, обычно называемые термоэлектрическими охладителями, созданы и промышленно изготавливаются для использования в качестве охладителей для ИК-приемников, компьютерных процессоров и лазерных устройств, а также холодильных сумок. Этим область применения термоэлектрических охладителей сегодня ограничивается, но

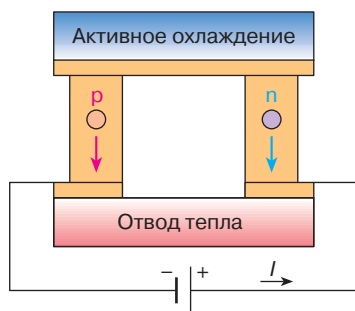


Рис. 1. Устройство для термоэлектрического охлаждения

перспективы их возможного использования впечатляют. Во-первых, если создать материал, который способен работать при низких (порядка 100 К) температурах, то может возникнуть новая область техники – супрамолекулярная электроника, основанная на том, что термоэлектрические охладители будут поддерживать низкую температуру, достаточную для работы сверхпроводников. Во-вторых, при достижении требуемой эффективности термоэлектрические охладители можно будет использовать в промышленных и бытовых холодильниках нового типа, огромное преимущество которых заключается в том, что они не содержат движущихся частей и вредных химических хладагентов – фреонов, а значит, чрезвычайно надежны и экологически безопасны.

Мерой эффективности любого термоэлектрического материала служит безразмерный показатель добротности ZT , выражаемый как $ZT = TS^2\sigma/\kappa$ [2] через абсолютную температуру (T), коэффициент Зеебека (S)¹, теплопроводность (κ) и электропроводность (σ). Уже из самой формулы видно, что хороший термоэлектрик должен быть хорошим проводником электричества и плохим проводником тепла. Эти два требования противоречат друг другу: плохой проводник электричества сильно нагревается из-за сопротивления материала, а хороший проводник электричества одновременно, как правило, хорошо проводит тепло.

КОНЦЕПЦИЯ ФСЭК

Противоречие казалось непреодолимым до тех пор, пока Г.А. Слэк (G.A. Slack) не выдвинул гипотезу о существовании особого типа веществ, который он назвал “фононное стекло – электронный кристалл”

¹ Коэффициент Зеебека по-другому называется удельной термоэлектродвижущей силой. Он служит коэффициентом пропорциональности между электродвижущей силой, возникающей в неравномерно нагретом проводнике, и разностью температур холодного и горячего концов проводника.

(ФСЭК), “Phonon Glass – Electron Crystal” (PGEC) [3]. Такие вещества проводят электрический ток хорошо, как кристаллический проводник, а тепло – плохо, как стекло, причем сочетание свойств достигается благодаря особому строению веществ. Это супрамолекулярные ансамбли, в которых подструктуры гостя и хозяина связаны слабыми связями, решетка хозяина построена из прочных ковалентных связей, а в ее пустотах располагаются подвижные атомы или молекулы гостя, способные колебаться или вращаться внутри предназначенного для них объема. Их быстрое движение рассеивает фононы, которые служат проводниками тепла, поэтому теплопроводность такого супрамолекулярного ансамбля мала, но не влияет на электропроводность, которую обеспечивают электроны, перемещающиеся по ковалентным связям каркаса. Следовательно, появляется возможность независимо оптимизировать электро- и теплопроводность вещества.

Сразу после появления гипотезы Слэка исследователи обратились к двум типам соединений, которые могли бы удовлетворять понятию о ФСЭК исходя из особенностей их строения [4]. Это были наполненные скуттерудиты – производные арсенида кобальта CoAs_3 , встречающегося в природе минерала скуттерудита, и клатраты. Читатели, знакомые с упомянутой статьей Ю.А. Дядина, легко обнаружат, что со структурной точки зрения клатраты несомненно соответствуют понятию о ФСЭК. Но как быть с требованием наличия электропроводящего каркаса хозяина, если сам каркас образован молекулами воды?

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ КЛАТРАТЫ

Химический состав

На самом деле перспективными термоэлектриками являются полупроводниковые клатраты, а вовсе не привычные клатраты – газовые гидраты. На рис. 2 показано кристаллическое строение гексагидрата ксенона, имеющего идеальную формулу $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, и силицида натрия $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Структуры этих соединений очень похожи. В первом молекулы воды (46 в элементарной ячейке) образуют каркас таким образом, что каждый атом кислорода связан с четырьмя атомами водорода двумя ковалентными и двумя водородными связями. В каркасе имеются полости двух типов, меньшего (две в элементарной ячейке) и большего размера (шесть в элементарной ячейке), которые заполняются атомами ксенона. Идеальная структура соответствует формуле $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$, однако небольшое количество меньших пустот оказывается вакантно, что приводит к формуле $7,65\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O} \approx \text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, породившей название “гексагидрат ксенона”.

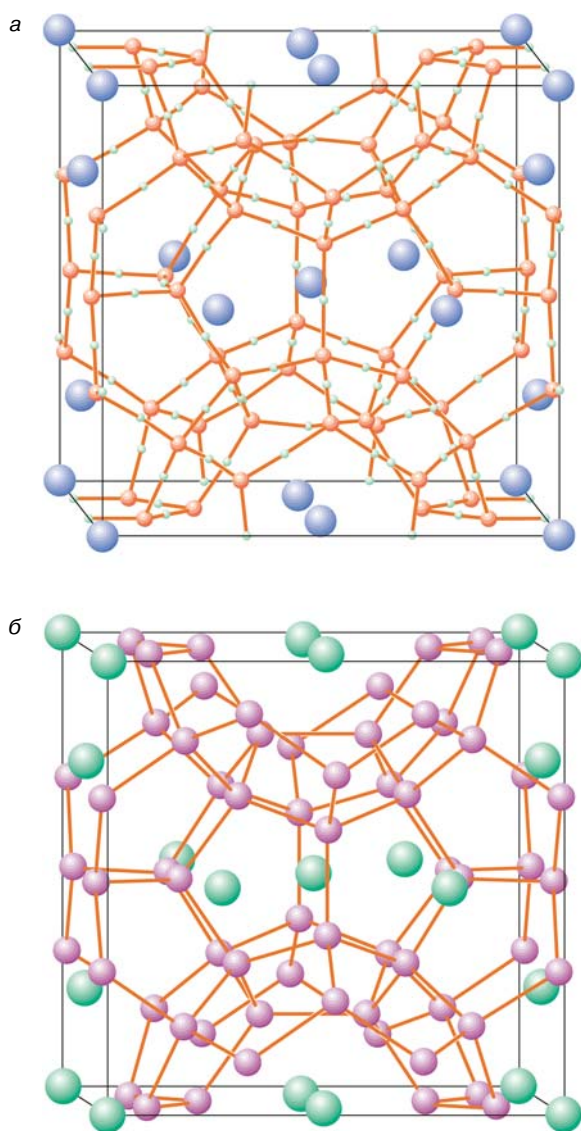


Рис. 2. Строение клатрата-I: *a* – гексагидрат ксенона $8\text{Xe} \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ (синим цветом показан ксенон, красным – кислород, зеленым – водород); *б* – силицид натрия $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ (зеленым цветом показан натрий, сиреневым – кремний)

Сравнивая структуру гексагидрата ксенона со структурой силицида натрия $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$, отметим их удивительное сходство. В последних атомы кремния, образуя четыре тетраэдрически направленные связи, формируют каркас, топология которого совпадает с топологией водного каркаса газового гидрата. В меньших и больших полостях силицидного каркаса расположены атомы натрия. С учетом полного заселения пустот состав силицида соответствует формуле $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$. Несомненно, $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ изоструктурен гексагидрату ксенона, и оба ве-

щества относятся к структурному типу клатрата-I несмотря на то, что эти соединения совсем непохожи по своей химической природе.

Образование клатратов, как и других типов супрамолекулярных ансамблей, определяется не столько химической природой веществ, сколько топологическим, геометрическим и зарядовым соответствием подструктур гостя и хозяина, называемым комплементарностью [5]. Такое соответствие может наблюдаться при комбинации совершенно различных химических объектов. В обычных клатратах каркасы образованы молекулами воды или некоторых органических веществ, например гидрохиноном или мочевиной, а гостями служат разнообразные газы и жидкости. В полупроводниковых клатратах трехмерный каркас образован атомами элементов 4-й группы – Si, Ge, Sn, которые частично могут быть замещены на некоторые непереходные элементы – P, As, Sb, Bi, Al, Ga, In, Te и даже (в небольшом количестве) на переходные металлы 10-й и 11-й групп – Ni, Pd, Pt, Cu, Ag и Au. Особенностью полупроводниковых клатратов является то, что каркас всегда несет на себе электрический заряд. В большинстве соединений этот заряд отрицателен, то есть каркас служит полимерным анионом. Для компенсации заряда необходимо присутствие катионов. Соответственно в качестве атомов-гостей выступают щелочные металлы (кроме Li), а также Sr, Ba и Eu. Если каркас заряжен положительно, то гостями-анионами служат галогены (кроме F).

Строение

Для описания кристаллического строения полупроводниковых клатратов используют подход, принятый для описания клатратов-гидратов. Гидраты газов и жидкостей кристаллизуются в семи структурных типах, их обозначают римскими цифрами: клатрат-I, клатрат-II, ..., клатрат-VII. Полупроводниковые клатраты кристаллизуются только в трех из этих структурных типов: клатрат-I, клатрат-II и клатрат-III. Кроме того, для полупроводниковых клатратов известны еще два структурных типа – клатрат-VIII и клатрат-IX, не встречающиеся у клатратов-гидратов. Описание строения клатратов основано на выделении координационных полиэдров, окружающих атомы гостя, которые называются клатратообразующими полиэдрами. Количество вершин таких полиэдров всегда не меньше 20, а грани этих полиэдров представляют собой правильные пяти- и шестиугольники. Полиэдры обозначают количеством таких граней. Например, обозначение $[5^{12}6^2]$ используется для тетракисдекаэдра, 24-вершинника, имеющего 12 пятиугольных и две шестиугольные грани. В полупроводниковых клатратах присутствуют четыре типа клатратообразующих полиэдров, которые показаны на рис. 3.

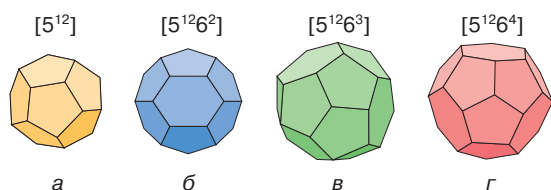


Рис. 3. Клатратообразующие полиэдры: а – пентагональный додекаэдр; б – тетракисдекаэдр; в – пентакисдекаэдр; г – гексакисдекаэдр

Пентагональный додекаэдр – это правильный платонов полиэдр, то есть такое тело, в котором все вершины эквивалентны, а все грани однотипны. Только пентагональный додекаэдр встречается в структуре всех типов клатратов. Он имеет несколько осей симметрии пятого порядка, поэтому, согласно законам кристаллографии, невозможно заполнение пространства только этими полиэдрами, необходима их комбинация с полиэдрами другого типа, которые содержат еще и шестиугольные грани. Разумеется, с увеличением количества шестиугольных граней общий размер полости увеличивается, и все полиэдры, содержащие шестиугольные грани, имеют больший объем, чем пентагональный додекаэдр. Так, в структуре клатрата-I присутствуют два типа полиэдров: пентагональные додекаэдры $[5^{12}]$ и тетракисдекаэдры $[5^{12}6^2]$. Тетракисдекаэдры соединены друг с другом через общие шестиугольные грани, а пентагональные додекаэдры заключены внутри этой системы каналов и изолированы друг от друга.

В структуре клатрата-II наряду с пентагональными додекаэдрами присутствуют гексакисдекаэдры, причем пентагональные додекаэдры соединены через общие грани в слои, которые объединяются в трехмерный каркас через гексакисдекаэдры, которые также связаны между собой через общие шестиугольные грани. Гораздо более сложное строение имеет клатрат-IX. В нем пентагональные додекаэдры объединяются в спирали, которые связываются в каркас. Поскольку такие спирали не могут заполнить все пространство, между ними располагаются дополнительные атомы (рис. 4).

Свойства

Поскольку только клатраты-I имеют замечательные термоэлектрические свойства, мы подробнее обсудим, почему именно они оказываются фоннными стеклами – электронными кристаллами.

Свойство электронного кристалла связано с особенностями кристаллического и электронного строения вещества. В полупроводниковых клатратах атом щелочного или щелочноземельного металла служит донором электронов. Он ионизируется, передавая свои валентные электроны атомам клатратной сетки, которые, в свою очередь, используют все имеющиеся электроны для образования двухцентровых двухэлектронных связей и, если необходимо, локализации неподеленных электронных пар. Так, в соединении Cs_8Sn_{44} атомы цезия передают свои электроны атомам олова клатратной сетки, которая приобретает заряд -8 .

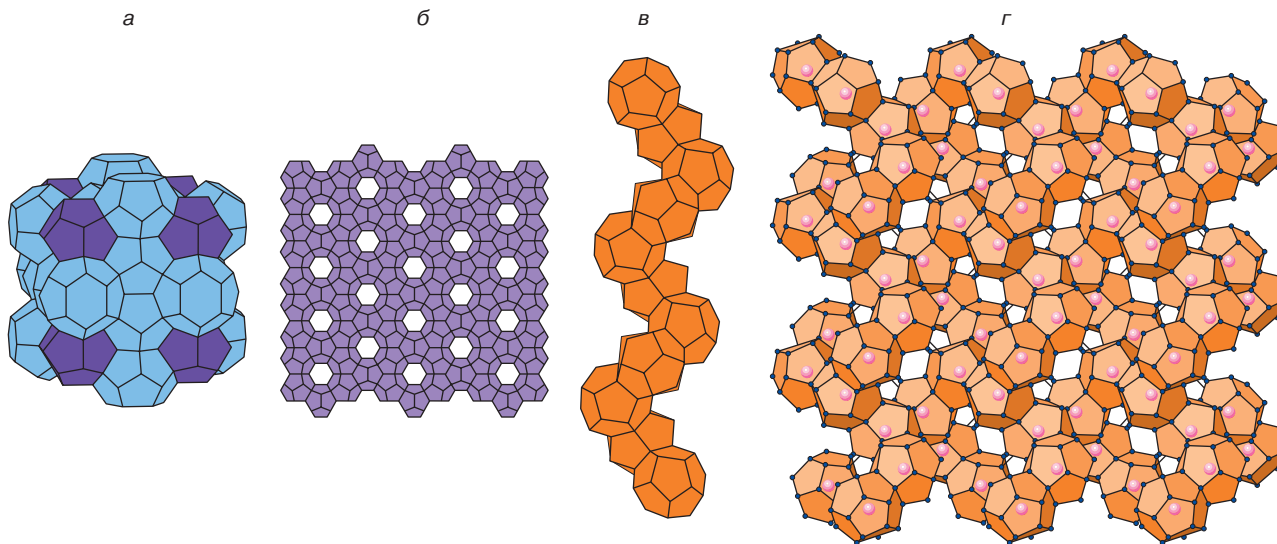


Рис. 4. Полиэдрическое представление структур клатратов: а – клатрат-I (тетракисдекаэдры – синий цвет, пентагональные додекаэдры – фиолетовый); б – слой из пентагональных додекаэдров в структуре клатрата-II; в – спиральная цепь из пентагональных додекаэдров в структуре клатрата-IX; г – структура клатрата-IX

Если бы клатратная сетка состояла из 46 атомов олова, то каждый атом олова с конфигурацией $5s^25p^2$, образуя четыре гомоядерные связи с тетраэдрически расположенными соседями, смог бы реализовать электронный октет без привлечения дополнительных электронов. Однако в сетке имеются только 44 атома олова, что на два атома меньше, чем предусмотрено по типу структуры. Наличие двух вакантных позиций означает, что те атомы олова, которые соседствуют с вакансией, образуют лишь три гомоядерные связи и имеют неподеленную электронную пару, обращенную в сторону вакансии. Каждая вакансия окружена четырьмя атомами олова, следовательно, при наличии двух вакансий на одну формульную единицу восемь атомов олова должны приобрести дополнительный электрон для образования неподеленных пар, что соответствует числу электронов, переданных щелочным металлом. В том случае, когда вакансии в клатрате отсутствуют, компенсация заряда осуществляется атомами элементов, имеющих меньшее число валентных электронов. На-

пример, в соединениях $Rb_8Zn_4Sn_{42}$ и $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ передаваемые атомами рубидия или стронция электроны “принимаются” атомами цинка или галлия, имеющими соответственно два и три валентных электрона, для образования четырех тетраэдрически направленных связей в клатратном каркасе. Соединения, для которых справедливо такое соответствие кристаллического и электронного строений, называются фазами Цинтля. Типичными для фаз Цинтля являются неметаллические свойства, а именно уменьшение сопротивления с увеличением температуры и температурно-независимый диамагнетизм. Именно эти свойства характерны для клатрата-I. А если принять во внимание достаточно высокие значения концентрации (до 10^{18} см^{-3}) и подвижности (до $10^3 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) носителей заряда, то клатрат-I можно несомненно определить как электронный кристалл.

Атомы гостя в клатрате-I размещены в пустотах каркаса хозяина таким образом, что имеют очень много соседей на больших расстояниях. Следовательно, их позиции в центре клатратного полиэдра не слишком хорошо фиксированы, и эти атомы получают возможность двигаться внутри ограниченного объема (см. рис. 5). Колебательное движение происходит с определенной частотой, которая совпадает с частотой распространения фононов – носителей тепла. При этом происходит резонансное рассеяние фононов, и тепло перестает распространяться по кристаллическому твердому телу, как если бы это было стекло. На самом деле, теплопроводность клатратов весьма мала (см. рис. 5), она сравнима с теплопроводностью, например, кварцевого стекла. Следовательно, клатрат-I обладает свойствами фононного стекла.

Перспективы

Супрамолекулярные клатраты как потенциальные материалы для термоэлектрического охлаждения начали исследовать в 1997 г. К настоящему времени наилучшее значение показателя добротности, достигнутое на клатрате состава $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$, составляет $ZT = 0,35$ [3], что почти в три раза ниже показателя добротности коммерчески используемых материалов.

Тем не менее исследователи полагают, что именно на базе супрамолекулярных клатратов будут созданы новые термоэлектрики. Основная проблема в настоящее время заключается в том, что не разработаны пути оптимизации свойств клатратов. Во-первых, неизвестны пути увеличения амплитуды колебания гостевых атомов в полиэдрических пустотах каркаса, что привело бы к еще большему понижению теплопроводности. Во-вторых, коэффициент Зеебека (S), от которого, как уже отмечалось, зависит фактор добротности ZT , изменяется в очень широких пределах при переходе от

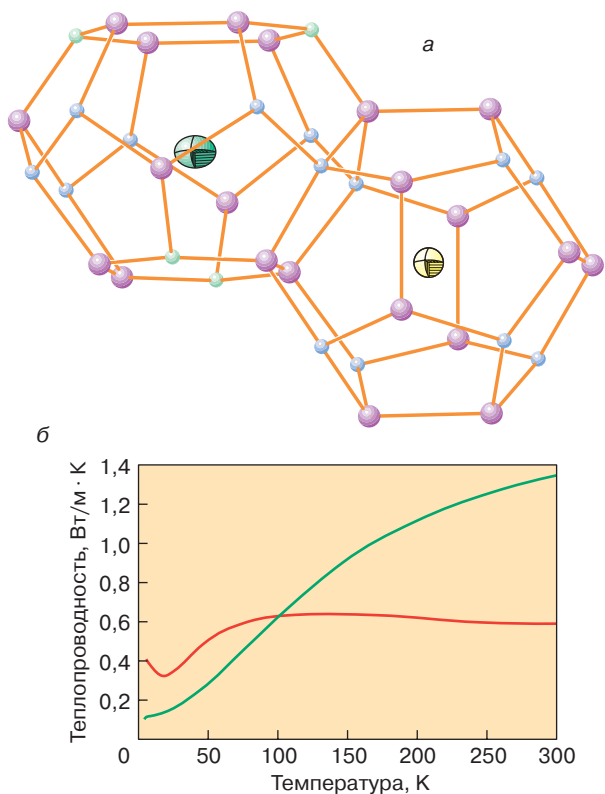


Рис. 5. а – колебания атомов гостя (желтый и зеленый) внутри двух соединенных клеток структуры клатрата-I; б – кривые температурной зависимости теплопроводности клатрата-I состава $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$ (красная) и кварцевого стекла (зеленая)

одного полупроводникового клатрата к другому – от -350 до $+100$ $\mu\text{В}/\text{К}$. И если со знаком понятно – он характеризует тип носителей заряда (плюс для дырок и минус для электронов), то факторы, от которых зависит абсолютная величина, не вполне ясны. В общем случае величина коэффициента Зеебека связана с особенностями электронного строения твердого тела – его зонной структурой, а точнее, с плотностью состояний вблизи уровня Ферми. И хотя электронная структура клатратов в целом известна, ее тонкие особенности остаются предметом современных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на благоприятные прогнозы, никто не возьмется с уверенностью утверждать, что новые и эффективные термоэлектрические материалы будут созданы на основе супрамолекулярных клатратов. Однако даже в случае относительной неудачи время и средства будут потрачены не напрасно. Участие в исследованиях большого количества сильных научных групп разных стран уже обеспечило прорыв в фундаментальных исследованиях некогда экзотического класса соединений. Достаточно отметить, что в клатратных силицидах $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ и $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ обнаружена сверхпроводимость. Сделаны и другие важные открытия,

которые способствуют развитию супрамолекулярной химии, химии твердого тела и физики конденсированного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дядин Ю.А. Супрамолекулярная химия: клатратные соединения // Соросовский Образовательный Журнал. 1998. № 2. С. 79–88.
2. White M.A. Properties of Materials. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1999. 334 p.
3. Nolas G.S., Slack G.A., Schjuman S.B. In: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research / Ed. T.M. Tritt. San Diego: Acad. Press, 2001.
4. Уэллс А.Ф. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1988. Т. 1–3.
5. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы. Новосибирск: Наука, 1998. 332 с.

Рецензент статьи Н.Ф. Степанов

* * *

Андрей Владимирович Шевельков, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Область научных интересов – неорганическая супрамолекулярная химия, кластеры и фазы Цинтля, неорганические материалы. Автор свыше 100 научных и учебно-методических публикаций.