

## 熱電変換物質設計の新戦略

～物質の特徴を決める電子状態パラメータのデータベースの構築と利活用～

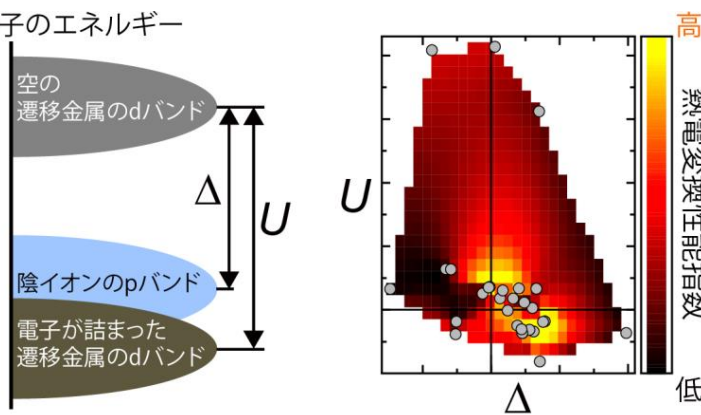
配布日時：2022年2月21日14時

国立研究開発法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) は、物質の特徴を決定する電子状態パラメータのデータベースの構築とその俯瞰的な分析により、熱電変換物質の新しい設計指針を得ることに成功しました。この新しい指針を活用することで、より性能の高い熱電変換物質の開発が期待されます。
2. 低炭素社会に必要なエネルギーハーベスティングへの応用や DX (デジタルトランスフォーメーション) を推進するために必須である IoT 機器へ熱電変換技術を用いるために、より高い熱電変換効率を示す新物質が求められています。温度差のついた固体物質で発現する熱電変換は、古くから知られている物理現象であり、変換効率の高い物質の探索が行われてきました。これまでは、種々の高性能熱電変換物質の電子状態の解析により、それぞれの物質における高い熱電変換特性の起源を解明し、物質開発の指針としてきましたが、その共通点は未解明でした。本研究では、高性能熱電変換物質で見られる電子状態の共通点を発見し、より普遍性の高い物質開発指針を得ることに成功しました。
3. 本研究グループは、遷移金属イオンを含んだ様々な物質群 (有望な熱電変換物質が存在する) の2つの電子状態パラメータ (電荷移動エネルギー  $\Delta$ , 原子内の電子間クーロン反発エネルギー  $U$ , 図左側参照) のデータベースを構築しました。この  $\Delta$  と  $U$  は、物質の性質を決定する重要なパラメータです。このデータベースを用いた俯瞰的な分析により、 $\Delta$  と  $U$  のケミカルトレンド (元素種依存) を明らかにしました。この分析結果を熱電変換物質に適用したところ、特定の範囲の  $\Delta$  と  $U$  の組み合わせを示す物質が、高い熱電変換特性を示すことを発見しました (図右側参照)。

### 電子のエネルギー



図：電子状態パラメータ (電荷移動エネルギー  $\Delta$ , 原子内の電子間クーロン反発エネルギー  $U$ ) の概略図 (左) と、高い熱電変換特性を示す物質が特定の領域に存在することを示す  $\Delta$ - $U$  マップ (右)。

4. この研究結果は、熱電変換物質の新しい設計指針を与えるものであり、より高い性能を示す新しい熱電変換物質の開発に資する研究結果です。また、このデータベースは、熱電変換物質ばかりでなく、リチウムイオン電池材料、触媒、超伝導、磁性材料、イオン伝導体等の様々な研究分野での利用が可能であり、幅広い波及効果が期待されます。
5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (WPI-MANA) の大久保 勇男 主幹研究員、森 孝雄 グループリーダーの研究により行われました。
6. 本研究成果は、2022年2月16日 (米国時刻) に、米国科学誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました (URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12520>)。

## 研究の背景

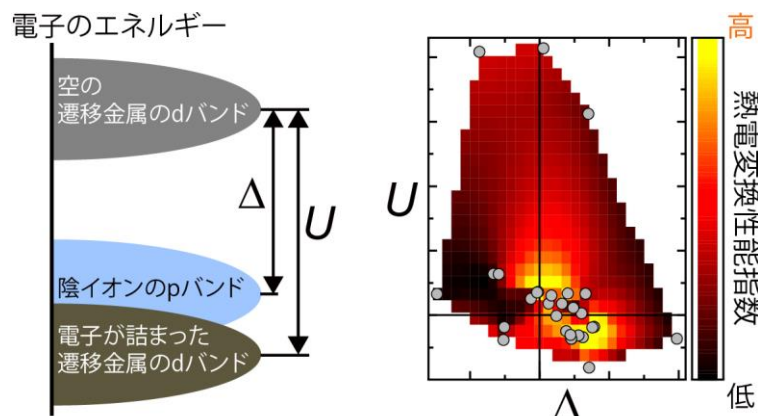
熱電変換<sup>(1)</sup>物質は、エネルギーの利活用を目指すエネルギーハーベスティングや、DX（デジタルトランスフォーメーション）を実現するために必要なIoT（Internet of Things）機器への利用等が期待されています。現在の社会的要求とのマッチングに優れていることから、研究が活発に行われています。そのため、より変換効率の高い熱電変換物質の開発が望まれており、新しい熱電変換物質の探索的・網羅的な物質開発研究が盛んに行われています。目的とする特性・特徴を示すことが期待される候補物質を選択・設計するために、科学的根拠に基づいた指針が必要となり、様々な指針が提案されてきました。これまでは主に、熱電変換性能が高い特定の物質の電子状態の解析により、それぞれの物質における高い熱電変換特性の起源を解明し、物質設計の指針としてきましたが、高性能熱電変換物質に共通する特徴は未解明でした。本研究では、熱電変換現象に深く関わる、物質の特徴や性質を支配する電子状態<sup>(2)</sup>パラメータのデータベースとそれを用いた俯瞰的な分析・解析により、高性能熱電変換物質で見られる共通点を発見し、より普遍性の高い物質設計指針を見出すことに成功しました。

## 研究内容と成果

有望な熱電変換物質が多数存在する、様々な陰イオン（ $N^{3-}$ [窒素],  $P^{3-}$ [リン],  $As^{3-}$ [ヒ素],  $O^{2-}$ [酸素],  $S^{2-}$ [硫黄],  $Se^{2-}$ [セレン],  $Te^{2-}$ [テルル],  $F$ [フッ素],  $Cl$ [塩素],  $Br$ [臭素],  $I$ [ヨウ素], 合計11種類）を含む、2元系・3元系のイオン性遷移金属化合物<sup>(3)</sup>に着目しました。この物質群に属する566種類の物質の2つの電子状態パラメータ（電荷移動エネルギー  $\Delta$ <sup>(4)</sup>, 原子内の電子間クーロン反発エネルギー  $U$ <sup>(5)</sup>, 図左側 参照）をイオンモデル法<sup>(6)</sup>で計算し、データベースを構築しました。この $\Delta$ と $U$ を用いることで、イオン性遷移金属化合物の複雑な電子状態のタイプを区分することが可能であることから、 $\Delta$ と $U$ は物質の特徴や性質を制御する上で重要なパラメータです。これまでに、遷移金属イオンの最外殻d電子<sup>(7)</sup>の数が増えた時の、 $\Delta$ と $U$ の変化とその振舞いは報告されていますが、陰イオン種を変えた時の振舞いは、本研究で初めて明らかになりました。この $\Delta$ を横軸、 $U$ を縦軸とした $\Delta$ - $U$ マップ（図右側 参照）を11種類の異なる陰イオン種の物質群ごとに作成し、俯瞰的な分析・解析・比較を行うことで、系統的に変化する $\Delta$ と $U$ のケミカルトレンド（構成元素種依存）が明確になりました。

この俯瞰的な分析・解析を熱電変換特性が報告されている物質に適用し、詳細な考察を行った結果、高い熱電変換特性が、特定の範囲の $\Delta$ と $U$ の組み合わせを示す物質で実現していることを発見しました（図右側 参照）。この範囲に存在する新しい物質を探索・選定することで、高い変換効率を示す熱電変換物質の開発が期待されます。

イオン性遷移金属化合物は、種々の特徴的な物性を示す機能性物質群で、多くの分野で研究対象となっている物質群です。本研究で構築した $\Delta$ と $U$ のデータベースは、熱電変換物質のみならず、リチウムイオン電池材料、触媒、超伝導、磁性材料、イオン伝導体等々、様々な研究分野での利用が可能であり、幅広い物質・材料研究の各分野での活用が期待されます。



図：電子状態パラメータ（電荷移動エネルギー  $\Delta$ , 原子内の電子間クーロン反発エネルギー  $U$ ）の概略図（左）と、高い熱電変換特性を示す物質が特定の領域に存在することを示す $\Delta$ - $U$ マップ（右）。 $\Delta$ - $U$ マップ中の高い熱電変換性能指数を示す黄色の領域には、 $NaCoO_2$ ,  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $MnGeTe_2$ ,  $CuGaTe_2$ 等の物質が存在しています。

## 今後の展開

本研究で発見した新しい物質設計・選択指針の活用により、性能のより高い熱電変換物質の開発が期待されます。性能の高い熱電変換物質の実現は、エネルギーハーベスティングやIoT社会を形成するキーデバイス開発のために必要とされています。また、学術的にも重要な電子状態パラメータのデータベースを利活用することで、物質・材料研究の様々な分野の発展に寄与すると期待されます。この研究結果は、陰イオン種の違いが及ぼす物質の特性の変化を理解する上で重要な知見を与え、様々な物理・化学現象を電子状態の観点から解明するために必要な情報を含んでいることから、物質・材料に纏わる学術的基礎研究の発展に貢献することが期待されます。

本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点の大久保 勇男 主幹研究員、森 孝雄 グループリーダーの研究により行われました。また、本研究は、科学技術振興機構 (JST) 戦略的創造研究推進事業 さきがけ 研究領域「理論・実験・計算科学とデータ科学が連携・融合した先進的マテリアルズインフォマティクスのための基盤技術の構築」(研究総括: 常行 真司) 研究課題「第一原理計算・インフォマティクス主導型新物質開拓 (研究者: 大久保 勇男)」(No. JPMJPR15N1)、科学技術振興機構 イノベーションハブ構築支援事業「情報統合型物質・材料開発イニシアティブ」、JST 未来社会創造事業 研究課題「磁性を活用した革新的熱電材料・デバイスの開発 (研究開発代表者: 森 孝雄)」(No. JPMJMI19A1)、JST 未来社会創造事業 探索加速型「共通基盤」領域研究開発課題「Materials Foundry のための材料開発システム構築とデータライブラリ作成 (研究開発代表者: 知京 豊裕)」(No. JPMJMI18G5) 等の一環として行われました。

## 掲載論文

題目: Rational Design of 3d Transition-Metal Compounds for Thermoelectric Properties by Using Periodic Trends in Electron-Correlation Modulation

著者: Isao Ohkubo (NIMS) and Takao Mori (NIMS)

雑誌: Journal of the American Chemical Society

掲載日時: 2022年2月16日 オンライン

URL: <https://doi.org/10.1021/jacs.1c12520>

## 用語解説

### (1) 熱電変換

固体物質に温度差をつけることで、電圧(熱起電力)が発生する現象(ゼーベック効果)を利用した電気エネルギーを取り出す技術の総称。熱起電力の大きさは、固体物質の電子状態に深く関係しています。ゼーベック効果は古くから知られている物理現象で、2021年はゼーベック効果発見(1821年)から数えてちょうど200周年となります。

### (2) 電子状態

物質における電子の状態(エネルギー準位、分布、密度等)のこと。固体物質中では、隣接する原子の電子との相互作用によって、電子の取りうるエネルギー準位の幅が広がり、連続的なバンドを形成します。固体物質の特性や性質の多くは、この電子状態が起源となり発現しています。

### (3) イオン性遷移金属化合物

陽イオンである遷移金属(長周期型周期表の第4周期から第7周期の第3族から第11族の元素)イオンと陰イオンで構成される物質群を示します。遷移金属イオンの価数(最外殻d電子の数と関連が深い)は物質ごとに変化することから、同一遷移金属元素を含む物質でも、異なる性質を示すことが知られています。本研究では、第4周期の遷移金属を対象としました。

### (4) 電荷移動エネルギー $\Delta$

固体物質中の電子状態を示す重要なパラメータの一つで、陰イオンのp軌道で構成されるpバンドと、遷移金属のd軌道で構成されるdバンドのエネルギー準位の差を表しています(図左側参照)。

(5) 原子内の電子間クーロン反発エネルギー  $U$

固体物質中の電子状態を示す重要なパラメータの一つで、同じサイト（原子）にある電子間の反発エネルギーを表しています。遷移金属の  $d$  軌道と陰イオンの  $p$  軌道との相互作用により分裂した  $d$  バンド間のエネルギー準位の差に相当します（図左側 参照）。前述の  $\Delta$  と  $U$  の値を比較することで、電子状態のタイプを分類することが可能です。

(6) イオンモデル法

固体物質を構成する元素や結晶構造に関する情報を用いて、固体の電子状態を表すパラメータをはじめとする種々のパラメータを計算する手法。

(7)  $p$  軌道,  $p$  電子,  $d$  軌道,  $d$  電子

原子を構成している電子の軌道の 1 種である  $p$  軌道もしくは  $d$  軌道に存在する電子を、 $p$  電子もしくは  $d$  電子と呼びます。特に  $d$  電子は、遷移金属化合物の特徴や性質を決める重要な電子で、様々な特性発現の起源となっています。

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（WPI-MANA）

ナノマテリアル分野 熱エネルギー変換材料グループ

主幹研究員 大久保 勇男（おおくぼ いさお）

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

TEL: 029-860-4761

E-mail: [OHKUBO.Isao@nims.go.jp](mailto:OHKUBO.Isao@nims.go.jp)

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/ohkubo\\_isao?locale=ja](https://samurai.nims.go.jp/profiles/ohkubo_isao?locale=ja)

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: [pressrelease@ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease@ml.nims.go.jp)