

## 最高性能値を達成した高効率熱電変換材料の開発とデバイス応用

～独自技術により排熱回収へ貢献～

### 発表のポイント

- p 型  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  (CZTSSe)単結晶<sup>2)</sup>を開発し、多元系硫化物ベースの新規材料において、**熱を電気に変える性能を示す指標  $ZT$  で最高値 1.9 を達成**
- Single-leg 熱電デバイスを開発し、**温度差 500 °C で変換効率 10.4% と 1000 時間以上の安定性**を実現
- 希少元素を使用しない**低コスト・高信頼性の熱電発電デバイス**を日本から世界へ発信
- 身の回りの生活から**原子力発電所数十基分に相当する未利用排熱**が年間発生しており、その“捨てられているエネルギー”の回収技術に貢献

### 概要

宮崎大学工学部工学科電気電子システムプログラム (GX 研究センター兼任) の永岡章准教授を中心とした研究グループは、身の回りの熱を効率よく電気に変換する p 型  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  (CZTSSe)単結晶の開発に成功しました。

本研究は国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)の佐藤直大博士とシドニー大学の Keita Nomoto 博士との共同研究です。本研究成果は、2月19日付で材料工学分野の主要国際学術誌「Journal of Materials Chemistry A」のオンライン版に掲載され、同誌 Inside front cover 論文に選出されました。この材料を利用する事によって、例えば車のエンジンで利用されずに大気中に放出される高温の熱を電気に変換する技術への展開も期待されます。独自の熱電変換材料からカーボンニュートラルや SDGs 実現へ貢献していきます。

#### 【研究背景】

我々の身の回りに存在し、生活で利用している熱エネルギーについて考えてみると、車のエンジン(排ガス)温度は、アイドリング時や全開時で様々だが 200~800 °C 程度、ガスコンロの火炎温度は 1700 °C 程度です。車のエンジンの効率は 40%程度であり、ガスコンロを利用して 100 °C のお湯を沸かすことを考えると、熱エネルギーが未利用のまま環境中に放出されていることが実感できます。こうした日本中で発生している年間の排熱量は原子力発電所数十基分の発電量に相当すると試算されています。

熱電変換技術は、工場や自動車から排出される廃熱を再資源化する技術として注目されています。これま



ROYAL SOCIETY  
OF CHEMISTRY

PAPER  
Akira Nishioke et al.,  
Equal-legs thermoelectric conversion efficiency of 30% with  
long-term stability in a kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  single-leg  
device

論文誌の Inside front cover として掲載

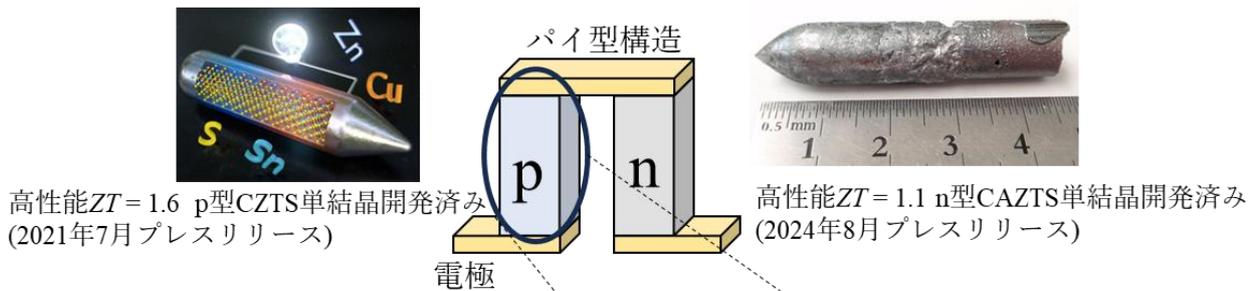
<https://doi.org/10.1039/D6TA90065H>

で熱電材料として、PbTe や Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> が知られていますが、希少元素や有害元素を含んでいます。さらに実用化するための指標として、1 以上の熱電性能指数  $ZT$  が求められますが、達成できている材料は限られてきました。再生可能エネルギーの代表格である太陽電池と熱電発電を比較してみると、太陽電池の変換効率が 20% であるのに対して熱電発電では 10% 以下であり、世の中に普及させるためには変換効率が低い点が研究課題となっています。

## 【研究成果】

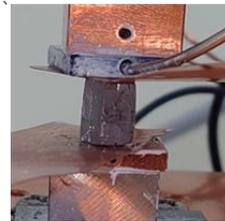
### これまでの成果

#### 同一材料で高い熱電性能をpn両伝導で実現

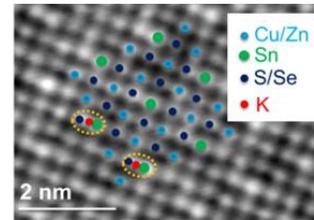


### 今回の成果

国際的な共同研究を通して、  
 $ZT = 1.9$  K-doped CZTSSe 単結晶の開発  
 変換効率 10% の p 型 single-leg の開発



実際の p 型 single-leg



最先端測定による元素の観察

### 低コスト・高信頼性の熱電発電デバイスの実現へ前進

### 今後の研究

n 型 CAZTS 単結晶を利用した高効率 single-leg の開発  
 → p 型 CZTSSe デバイスとの組み合わせによる高出力パイ型熱電デバイスの実現

### 宮崎から世界へ研究発信

図 1 本研究成果の概略

基本的な熱電発電デバイス構造は図 1 に示すように柱状に切り出された p 型と n 型<sup>1)</sup>の熱電材料部 (single-leg デバイス) の両端を金属電極と接続するパイ型構造を基本構造としています。そして、それらを直列に接続することで大出力の熱電発電デバイスとなります。材料毎にそれぞれ異なった  $ZT$  の温度依存性、熱膨張率、融点といった特性を有するため、熱電特性や安定温度が大きく異なった p 型材料と n 型材料を用いた熱電デバイスは、変換効率の低下や長期安定性が期待できません。これまで pn 両伝導を有し、それぞれが高い熱電性能を示す材料はほとんどありませんでした。

研究グループは、地殻中に豊富に存在し、毒性の低い元素で構成された環境調和型  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) に注目しました。この材料は、もともと永岡准教授が本学博士課程在学時から研究を続けてきた経緯があります。永岡准教授は博士課程時に大型で高品質な CZTS 単結晶成長に世界で初めて成功しました。構成元素組成などをチューニングすることで環境調和した p 型硫化物熱電材料において世界最高値の性能指数  $ZT=1.6$  を達成しています (2021 年 7 月 28 日プレスリリース)。さらに CZTS に Ag を混晶した  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  (CAZTS) 単結晶において、 $x > 0.4$  の組成で n 型化に成功し、最適な組成制御を行うこ

とで、最終的に n 型硫化物熱電材料において世界最高値の  $ZT=1.1$  を達成しています (2024 年 8 月 22 日プレスリリース)。

本研究では、これまでのデータの蓄積により CZTS に Se 元素混晶と K 元素ドーピング<sup>3)</sup>の戦略から熱電特性の高性能化へアプローチしました。永岡准教授が開発した高品質な CZTSSe 単結晶を用いて、最先端の観測技術 (シドニー大学 Nomoto 博士) から K 元素は Sn 近傍の格子間位置に存在することを確認し、詳細な局所構造を明らかにしました。さらに原子レベルの構造を取り入れた理論計算 (NIMS 佐藤博士) により、電子のエネルギー構造が整えられ、利用可能な電子の数が増えることが、高い熱電変換性能の鍵であることを解明しました。結果として、多元系硫化物ベースの材料において**最高値である熱電性能指数  $ZT=1.9@500\text{ }^\circ\text{C}$**  を実現しました。

実験的に得られた熱電特性を用いたシミュレーションからデバイス構造を最適化し、これまでの研究で得られた電極形成技術も用いながら、温度差  $500\text{ }^\circ\text{C}$  程度で**変換効率 10.4%を示す p 型 CZTSSe single-leg の開発**に成功しました。さらに 1000 時間以上の高温動作試験においても性能劣化が 10%以内と、極めて高い長期安定性を確認し、本材料が中温域 ( $\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ ) 排熱回収向けの実用熱電材料として有望であることを示しました。

### 【今後への期待】

宮崎大学独自の技術により、レコード熱電性能指数を示す p 型 CZTSSe 材料の開発と高性能・長期安定性 single-leg デバイスを実現しました。本成果で得られた技術的アドバンテージを活かしながら、長期安定性・高効率な熱電デバイスの開発を着実に進めています。今後は、n 型 CAZTS single-leg の開発に取り組み、p 型 CZTSSe デバイスとの組み合わせによる高出力パイ型熱電デバイスの実現を目指します。さらなる研究開発を通じて、従来技術を凌駕する高性能熱電デバイスを創出することができれば、熱電変換技術が汎用的なエネルギー源として社会実装されることが期待されます。

### 【論文情報】

論文名 : **Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 10% with long-term stability in a kesterite  $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$  single-leg device**  
掲載誌 : Journal of Materials Chemistry A  
著者 : Akira Nagaoka, Shoma Miura, Keita Nomoto, Kangwei Chen, Naoki Sato, Kenji Yoshino, and Kensuke Nishioka  
DOI : 10.1039/d5ta08640j  
URL : <https://doi.org/10.1039/D5TA08640J>

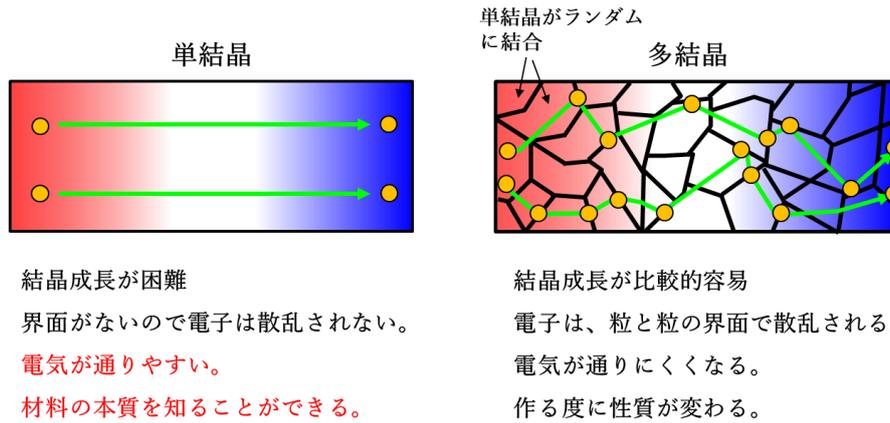
### 【研究支援】

本研究は、科学研究補助金 (基盤研究 B : 課題番号 23K26603) および公益財団法人東電記念財団研究助成 (基礎研究 : 課題番号 23-006) の支援を受けて実施しました。

### 【用語説明】

- 1) p 型伝導と n 型伝導・・・材料中の電荷を運ぶキャリアがプラスの電荷を持つホールである場合を p 型伝導、マイナスの電荷を持つ電子である場合を n 型伝導と呼ぶ。

- 2) 単結晶・・・構成元素が規則正しく、周期的に並んでいる材料。単結晶が多数集まってランダムに結合している材料を多結晶と言う。



- 3) ドーピング・・・材料にほんの少量の別元素を加えて、電気の流れやすさを調整する技術。

(研究に関すること)

宮崎大学工学教育研究部 工学科 電気電子システムプログラム

准教授 永岡 章

TEL: 0985-58-7368

E-mail: nagaoka.akira.m0@miyazaki-u.ac.jp

(広報に関すること)

宮崎大学 企画総務部総務広報課

TEL: 0985-58-7114

E-mail: kouhou@of.miyazaki-u.ac.jp