



過去最高の熱電変換性能指数を示す環境調和型熱電材料の実現

～独自の材料開発技術から熱エネルギーの有効利用に貢献～

発表のポイント

- これまで主要な熱電変換材料は有毒な元素や高価なレアメタルを含んでおり、安心安全な環境調和型の材料開発が必要です。
- 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) 単結晶を開発し、硫化物系材料における熱電性能指数の世界最高値 $ZT=1.6$ を達成しました。
- CZTS 単結晶成長は宮崎大学独自の技術であり、今後熱電発電の社会普及のために貢献します。

概要

本学工学部環境・エネルギー工学研究センターの永岡章准教授を中心とした、同センターの西岡賢祐教授および電気電子工学プログラムの吉野賢二教授の研究グループは、身の回りの熱を効率よく電気に変換する環境にやさしい $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 熱電材料の開発に成功しました。熱電変換材料の性能指数である ZT ¹⁾ 値 $[=(\text{熱電能})$ ²⁾の2乗 $\times(\text{電気伝導率})$ ³⁾ $\times(\text{絶対温度})\div(\text{熱伝導率})$ ⁴⁾の向上を目指して世界中の研究者がしのぎを削っています。今回特許も取得している独自の結晶成長技術を用いて、有毒な元素や高価なレアメタルを含まない硫化物材料（環境調和した材料）における最高値の $ZT=1.6$ を 500°C 付近で達成しました。

本研究は、ユタ大学の Taylor Sparks 准教授、Michael Scarpulla 准教授、トヨタ自動車の増田泰造博士との国際的な共同研究です。本研究成果は、7月20日付で英国・王立化学会の材料化学専門誌「Journal of Materials Chemistry A」のオンライン版に掲載され、同誌 back 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直接高効率で変換する技術への展開も期待されます。環境調和した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。

■研究者からのひとこと

熱エネルギーをはじめとした再生可能エネルギー研究において、今後も宮崎から世界へインパクトのある研究成果を発信できるように努力していきます。



永岡准教授

【研究背景】

「熱」は、身近なエネルギーですが実はロスが大きいという現実があります。例えば、ガスコンロの火炎温度は 1700 °C 程度で、その温度を利用して 40~100 °C のお湯を沸かしています。さらに自動車もガソリンを燃焼して動きますが、その熱エネルギー効率は 30% 程度であり、大部分の熱エネルギーは大気中に捨てられています。こうした日本中で発生している年間の廃熱量は原子力発電所数百基分の発電量に相当すると試算されています。

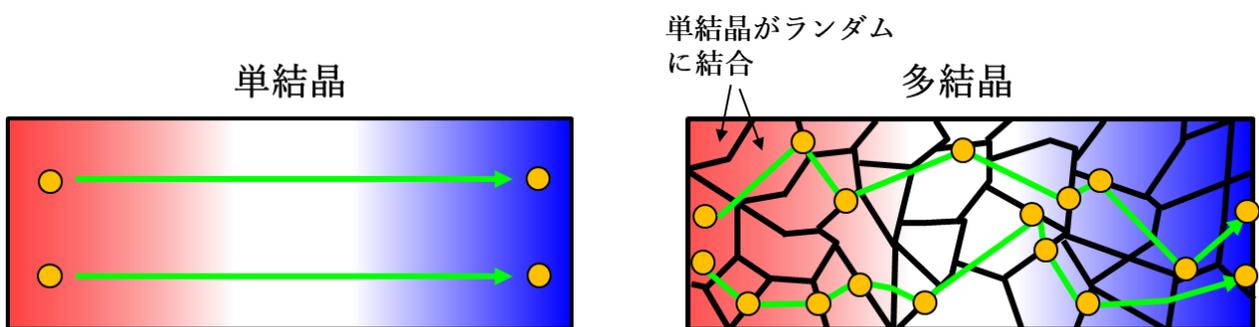
熱電変換技術は、工場や自動車から排出される廃熱を再資源化する技術として注目されています。これまで熱電材料として、PbTe や Bi₂Te₃ が知られていますが、有毒元素やレアメタルを含んでいます。さらに実用化するための指標として、1 以上の熱電性能指数 ZT が求められますが、達成できている材料は限られてきました。再生可能エネルギーの代表格である太陽電池と熱電発電を比較してみると、太陽電池のエネルギー変換効率が 10~15% であるのに対して熱電発電では 5~10% であり、世の中に普及させるためには変換効率が低い点が研究課題となっています。

【研究戦略】

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 Cu₂ZnSnS₄(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次世代“太陽電池”材料として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⁵⁾成長に世界で初めて成功しました。図 1 のように単結晶を用いた信頼性のある基礎研究から太陽電池応用を進めてきましたが、変換効率が 10% 以下であるという問題に突き当たりました。

基礎研究を通して、元素周期表で隣同士である Cu と Zn 元素が CZTS 中で容易に入れ替わってしまい、図 2 のように材料中の元素の並びが不規則になるため電気特性に影響する事が分かりました。この不規則性は、CZTS 材料の固有の特性であり制御する事が困難という壁に当たりましたが、この不規則性が逆に熱を通しにくい特性につながるというアイデアが浮かび、熱伝導率を測定してみると単結晶であっても 1 W/mK 以下と低い値が観測されました。

優れた熱電材料は、高い発電量を得るために電気を良く流すことが、一方で、発電に必要な温度差を維持するために熱を流し難いが求められます。ただ、一般には電気をよく流す金属が熱もよく流す、熱を流しにくいガラスが電気も流しにくいように、同時制御は難しい現実があります。研究グループは、電気を通しやすく、熱を流しにくい CZTS 単結晶を熱電材料として取り扱いました。



結晶成長が困難

界面がないので電子は散乱されない。

電気が通りやすい。

材料の本質を知ることができる。

結晶成長が比較的容易

電子は、粒と粒の界面で散乱される。

電気が通りにくくなる。

作る度に性質が変わる。

図 1 単結晶と多結晶の比較

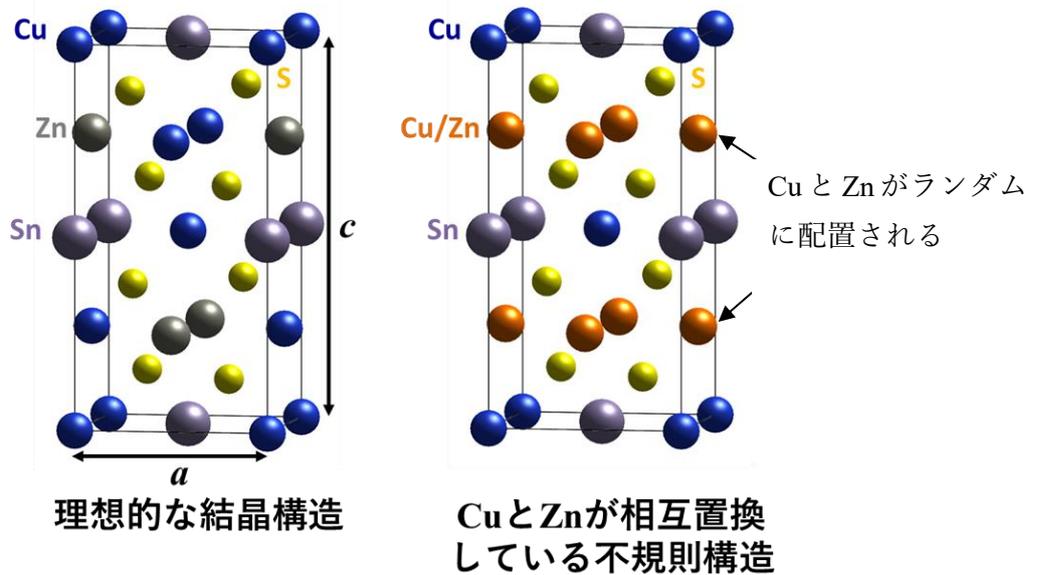


図2 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 熱電変換材料の結晶構造と不規則性



従来の針状結晶



本研究グループの単結晶

図3 本研究グループの $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 単結晶と従来の作製法による針状結晶の比較

【研究成果】

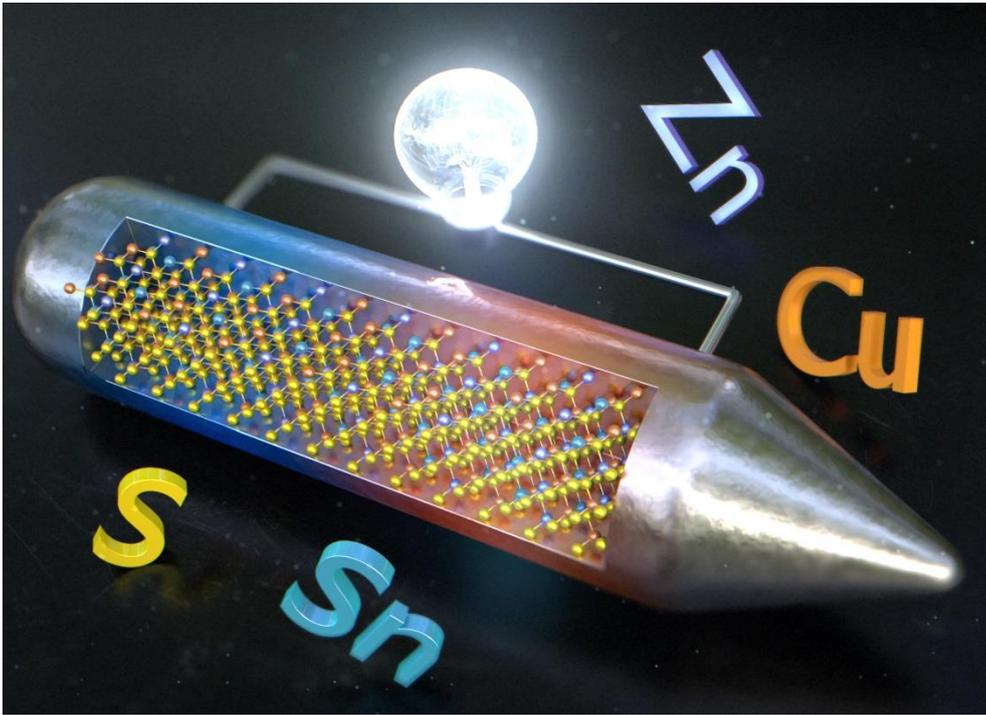
構成元素組成などをチューニングすることで環境調和した硫化物熱電材料において世界最高値の性能指数 $ZT=1.6$ を $500\text{ }^\circ\text{C}$ 付近で達成しました。熱電材料開発において温度差を発生させるためにセンチオーダーのサンプルサイズが必要です。しかしながら3種類以上の元素で構成される材料において、この大きさを均一の単結晶を得ることは困難です。これまで報告されている針状 CZTS 単結晶と本研究の単結晶インゴットを図3に示します。針状結晶では信頼性のある熱電評価が不可能であり、硫化物熱電材料としての世界最高値の無次元性能指数 $ZT=1.6$ は、熱電評価に対応出来る単結晶の存在によって発見されました。

【今後への期待】

環境調和した熱電デバイス応用に向けて研究を進めています。CZTS の高い ZT 値から熱電変換効率は15%以上が期待できます。さらに CZTS の熱電材料としての性能を向上させるために、材料シミュレーションなどの理論計算を駆使して元素チューニングし、最適化する事で将来的には2を超える ZT を目指します。

【論文情報】

- 論文名 : Environmentally friendly thermoelectric sulphide $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ single crystals achieving a 1.6 dimensionless figure of merit ZT
- 掲載誌 : Journal of Materials Chemistry A (IF = 12.732) ※英国王立化学会が刊行するエネルギー分野トップ 1%の国際誌 (SCImago Journal Rank より)
- 著者 : Akira Nagaoka, Kenji Yoshino, Taizo Masuda, Taylor D. Sparks, Michael A. Scarpulla, and Kensuke Nishioka
- DOI : 10.1039/D1TA02978A
- URL : <https://doi.org/10.1039/D1TA02978A>



論文誌の Back cover のデザイン画 (掲載雑誌より引用)

高品質な CZTS 単結晶に温度差が生じることで発電する事を直感的に表現しています。

【研究資金】

本研究は、科学研究補助金（若手研究：課題番号 20K15221）および 2020 年度高柳健次郎研究奨励賞の支援を受けて実施しました。

【用語説明】

- 1) 熱電性能指数 ZT ・・・熱電材料の熱から電気変換効率を示す指標。性能指数 ZT [= (熱電能)の 2 乗 × (電気伝導率) × (絶対温度) ÷ (熱伝導率)] で表される。式から理解できる通り、良い熱電特性のためには、「高い電気伝導率」と「低い熱伝導率」の両立が求められる。
- 2) 熱電能・・・熱電材料に温度差を与えたときに発生する単位温度あたりに発生する熱起電力（電圧）の温度係数。ゼーベック係数とも言う。
- 3) 電気伝導率・・・電気の流れやすさを示す指標。
- 4) 熱伝導率・・・熱の伝わりやすさを示す指標。
- 5) 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。

お問い合わせ

【研究に関する事】

永岡 章（宮崎大学 工学部 環境・エネルギー工学研究センター 准教授）

Tel：0985-58-7368

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

【報道に関する事】

宮崎大学 企画総務部 総務広報課 広報係

Tel：0985-58-7114

E-Mail：kouhou@of.miyazaki-u.ac.jp



宮崎大学
University of Miyazaki

宮崎大学は持続可能な開発目標(SDGs)の
取り組みを推進しています。

