

## 最高性能値を有する高効率 n 型熱電変換材料の開発

～独自技術を用いて高効率熱電発電デバイスの実現へ前進～

### 発表のポイント

- 高効率 p 型  ${}^1\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) の n 型  ${}^2$ 伝導制御を実現
- n 型  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  (CAZTS) 単結晶  ${}^3$ を開発し、n 型多元系硫化物熱電材料において、最高である熱電性能指数  $ZT = 1.1$  を達成
- 同一の高性能熱電材料で pn 両伝導型が得られたことにより高効率熱電発電デバイスの実現へ前進

### 概要

宮崎大学工学部電気電子工学プログラム (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 n 型  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  (CAZTS) 単結晶の開発に成功しました。これまで高い熱電性能指数  $ZT$  を有する材料は、p 型伝導がほとんどであり、ペアとなる高性能 n 型材料の開発が急務です。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 n 型多元系硫化物材料 (環境調和した材料) における最高値の  $ZT=1.1$  を  $500^\circ\text{C}$  付近で達成しました。

本研究成果は、8 月 12 日付で米国物理学協会の速報誌「Applied Physics Letters」のオンライン版に掲載されました。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 SDG s 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  $200\sim 800^\circ\text{C}$  程度、ガスコンロの火炎温度は  $1700^\circ\text{C}$  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  $100^\circ\text{C}$  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廃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。

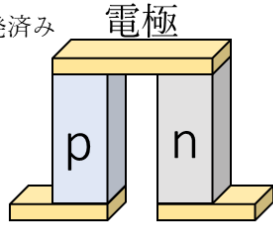
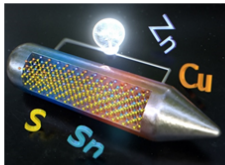
熱電変換技術は、工場や自動車から排出される廃熱を再資源化する技術として注目されています。これまで熱電材料として、PbTe や  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が知られていますが、有毒元素やレアメタルを含んでいます。さらに実用化するための指標として、1 以上の熱電性能指数  $ZT$  が求められますが、達成できている材料は限られてきました。再生可能エネルギーの代表格である太陽電池と熱電発電を比較してみると、太陽電池のエネルギー変換効率が  $10\sim 15\%$  であるのに対して熱電発電では  $5\sim 10\%$  であり、世の中に普及させるためには変換効率が低い点が研究課題となっています。

### 【研究成果】

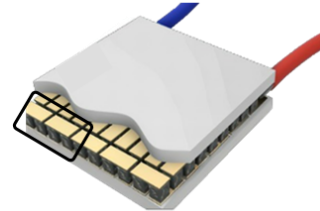
基本的な熱電発電デバイス構造は図 1 に示すように柱状に切り出された p 型と n 型の熱電材料の両端

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事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。現在高い  $ZT > 1$  を達成している材料はほとんど p 型材料であり、高性能な n 型材料が求められています。さらにほとんどの材料は、pn 伝導制御が困難であり、伝導型が制御できる材料はデバイス化に向けて大きなアドバンテージを有します。

高性能  $ZT = 1.6$  p 型 CZTS 開発済み  
(2021年7月プレスリリース)



パイ型構造



熱電発電デバイス

最高性能指数  $ZT = 1.1$   
n 型  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  (CAZTS) を開発

同一材料で pn 制御を確立したため、  
高効率熱電発電デバイス実現へ前進

図 1 基本的な熱電発電デバイスの構造

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)。

CZTS においてアクセプター欠陥<sup>4)</sup>は、ドナー欠陥<sup>5)</sup>よりも形成されやすいため、p 型伝導のみを示します。そのため、組成制御および不純物ドーピング技術を用いた伝導型制御は難しく、信頼性のある n 型 CZTS は報告されていません。

CZTS の n 型化のために理論計算からアプローチを行い、Cu 元素を同じ I 族元素である Ag 元素で置換することで、アクセプター欠陥を抑制し、効率よくドナー欠陥を形成することが分かりました。結果として、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  $ZT = 1.1$  を達成しました。さらに、n 型 CAZTS 単結晶において、熱電変換効率 3.4% を示し、数百度の温度差でミリワットの電力を出力することに成功しました。

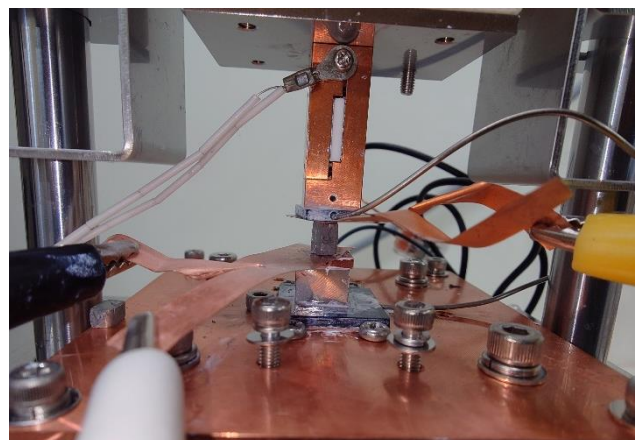


図 2 CAZTS 単結晶インゴットと熱電変換効率測定の様子

## 【今後への期待】

宮崎大学独自の技術から環境調和した材料を基盤として、高い熱電性能指数を示す p 型と n 型両伝導を実現しました。このアドバンテージを活かしながら、長期安定性・高効率な環境調和した熱電デバイスの開発を進めています。更なる研究開発により、従来の特性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、熱電変換が汎用的なエネルギー源として普及していくことが期待されます。

## 【論文情報】

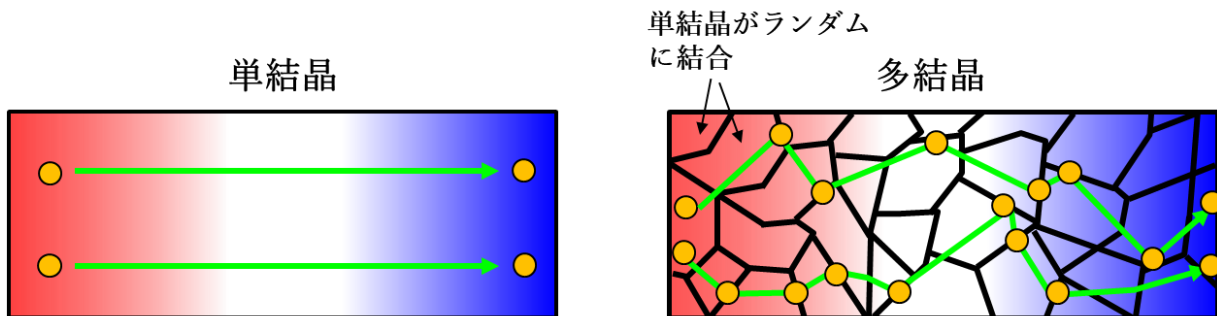
論文名 : n-type kesterite thermoelectric  $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_2\text{ZnSnS}_4$  single crystals exceeding dimensionless figure of merit value of 1.0  
掲載誌 : Applied Physics Letters (APL)  
著者 : Akira Nagaoka, Shoma Miura, Koki Nakashima, Yuichi Hirai, Tomohiro Higashi, Kenji Yoshino, and Kensuke Nishioka  
DOI : 10.1063/5.0220909  
URL : <https://doi.org/10.1063/5.0220909>

## 【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 2024 年度研究助成（基礎研究）の支援を受けて実施しました。

## 【用語説明】

- 1) p 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、p 型伝導を示す。
- 2) n 型伝導・・・材料中の電荷を運ぶキャリアがマイナスの電荷を持つ電子である場合、n 型伝導を示す。
- 3) 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。



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。

- 4) アクセプター欠陥・・・原子が規則正しく並んだ結晶において、その配列が乱れると格子欠陥が生じる。例えば、Cu が存在する位置に Ag が置換することを置換欠陥、Cu が存在すべき位置にないことを空孔欠陥とよぶ。材料中で、電子を受け取ってホールを作り、p 型伝導性を表す格子欠陥をアクセプターとよぶ。
- 5) ドナー欠陥・・・材料中で、電子を供給し、n 型伝導性を表す格子欠陥をドナーとよぶ。

(研究に関すること)

宮崎大学工学教育研究部 工学科 電気電子工学プログラム  
准教授 永岡 章

TEL: 0985-58-7368

E-mail: nagaoka.akira.m0@cc.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