



IoT 用独立電源のための環境調和型熱電材料の高性能化

宮崎大学 工学部 環境・エネルギー工学研究センター

電気電子工学プログラム

永岡 章 AKIRA Nagaoka

概要 カーボンニュートラルを実現するためには今後ますます熱エネルギーの積極的な利用が求められる。特に身の回りの廃熱を電気エネルギーとして再利用する熱電発電が注目されている。本研究では、IoT 用独立電源を視野に入れ、高い熱電性能指数を示す環境調和型熱電材料 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) とそれをベースとしたデバイスの開発を実施した。

1. はじめに

近年、様々なデータを活用する超スマート社会やカーボンニュートラルの実現に向けてネットワークを通じて相互に情報交換する IoT (モノのインターネット) 機器の爆発的な増加が予測されており、多数の IoT 機器に電力を安定して供給する小型独立電源の開発が求められている。環境中の「温度差」を利用する熱電発電は IoT 用独立電源として期待されている。しかし、これまでの熱電材料は、希少元素や毒性元素が含まれており、将来普及を目指すためには、低コストかつ環境調和した高性能な熱電発電デバイス開発が望まれる。

熱電発電によるエネルギー変換は、可動部が無くメンテナンスを要さないという特徴がある。具体的な熱電変換の利用として、放射性同位体の崩壊熱を熱電材料で電気に換える装置である原子力電池は、宇宙空間や僻地での発電に利用されてきた歴史がある。特に木星以遠の太陽光エネルギー密度の低い宇宙では代替のきかない技術として確固たる地位を確立している¹⁾。1977 年に打ち上げられたボイジャー1 号とボイジャー2 号に原子力電池は搭載され 40 年以上も稼動しており、長期的な信頼性も証明している。

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。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²⁾、ガスコンロの火炎温度は 1700 °C 程度である。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る。

具体的な排熱量を考えてみると、2019 年 3 月に国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合(TherMAT)が熱利用量の多い 15 業種を対象に未利用熱の排出・活用状況に関する報告書を公表した³⁾。報告書によると、未利用熱量(排ガス熱量)は、743000 TJ/year であり、そのうちの 76%は 200 °C 未満の排ガス熱量で占められている。この排熱量を原子力発電所 1 基あたりの発電量 50 万~100 万 kW として換算するとだいたい 20~45 基分に相当する。楽観的ではあるが、このうち 10% を電気エネルギーに変換する事ができれば、日本から原子力発電所が 2~4 基不要になり、熱エネルギーのポテンシャルを実感できる。

熱電発電を社会に普及させるために、再生可能エネルギーの代表格である太陽電池の現状と比較してみる。現在単接合太陽電池モジュールレベルで変換効率は 12~25% であり⁴⁾、熱電発電素子の変換効率は、10% 以下で太陽電池の現状半分程度であり⁵⁾、変換効率の向上が急務となっている。しかしながら熱電発電は太陽電池と異なり、エネル

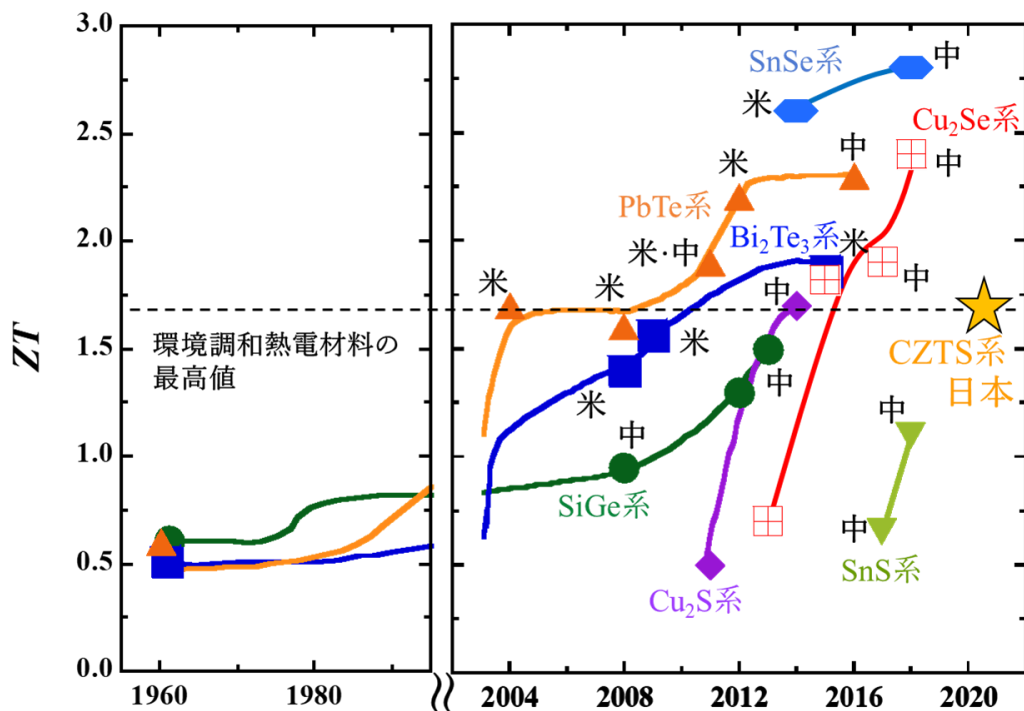


図1 熱電材料の ZT 値の推移

ギー源がいつでもどこでもあることが魅力である。本研究では、将来的な熱電発電の IoT 用独立電源としての社会実装を目標とし、高効率環境調和型熱電発電デバイスの開発を行った。

2. 熱電材料の現状

熱を電気に変換する熱電発電の原理は非常にシンプルであり、温かいところと冷たいところがあれば発電する。これは、電荷キャリアである負の電荷をもった電子もしくは正の電荷をもった正孔が高温側から低温側へ拡散し、分布に偏りが生じることで熱起電力が生じるからである。例えば電子の場合を考えてみる。高温側は電子が出ていくことでキャリアと反対の正の電荷となり、低温側は電子が移動してきた事で負の電荷となり、高温部と低温部の間に電圧が生じる。これをゼーベック効果といい、これによって発電出来る材料を熱電変換材料という。温度差をいかにして作り出すかが熱電発電において重要になる。

現在実用化されている熱電変換材料は、高価で有毒な元素が主構成元素として含有されており、大規模な熱電発電の普及の妨げになっている。こ

の問題は、熱電材料に携わる多くの研究者や技術者に理解されており、安価で環境に優しい高性能熱電材料の開発が進められている。その中で、デバイス化の指標でもある高い無次元性能指数 ZT 値 (1 以上が必要)を持つ熱電材料開発競争が世界中で行われている。ここで $ZT = (\text{ゼーベック係数})^2 \times (\text{電気伝導率}) \times (\text{絶対温度}) \div (\text{熱伝導率})$ で表現される。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る。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。これは、電気伝導を担う電荷キャリアと熱伝導を担う格子振動の量子であるフォノンの制御という熱電材料開発の主要課題を意味している。

図1は、主な熱電材料と新規環境調和型熱電材料の ZT 推移を表す。有毒な鉛やレアメタルであるテルルを含んでいる PbTe や Bi₂Te₃ の主要な熱電材料は 1950 年代から開発が始まり、現在高い ZT >2 を達成している系も報告されている。これらの熱電材料は、室温～300°C で動作し、変換効率は

10%程度である。近年、環境調和した Cu_2S 系や SnS 系材料の開発も活発に行われているが、まだまだ発展途中である。さらに大部分のレコード ZT はアメリカと中国の研究グループから報告されている。

3. 高い ZT を示す環境調和型熱電材料の開発

本研究では、環境調和した元素から構成される多元系化合物 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(\text{CZTS})$ 材料に注目した⁶⁾。この CZTS 材料は、もともとレアメタルフリーの太陽電池材料として研究されてきた経緯がある。2008 年に変換効率 6.7% が報告され、世界的に流行りの太陽電池材料となったが 2022 年現在 CZTS 太陽電池の最高変換効率は 11% で停滞している⁷⁾。これは、元素周期表で隣同士である Cu と Zn 元素が正方晶ケステライト構造の CZTS 結晶中に入れ替わりしやすいため不規則性 (図 2) が増し、結晶欠陥が多量に存在するためバルクや pn 接合界面における再結合が変換効率向上のロードブロックとなっている。太陽電池には不利な Cu/Zn 不規則構造が格子振動を乱し、すなわち効果的にフォノンを散乱することで低い熱伝導率に有利と考え、CZTS を熱電材料へ応用した。さらにケステライト化合物 CZTS は正方晶であるが、格子定数比 c/a が 2 に近ければ、構造の対称性から“擬立方晶”と扱うことができる。この場合、結晶場分裂が小さくなり、価電子帯に縮退が生じることで高いゼーベック係数 (= 高い出力因子) が期待出来る。

図 3 に示す様に一般的に熱電材料は、低い熱伝

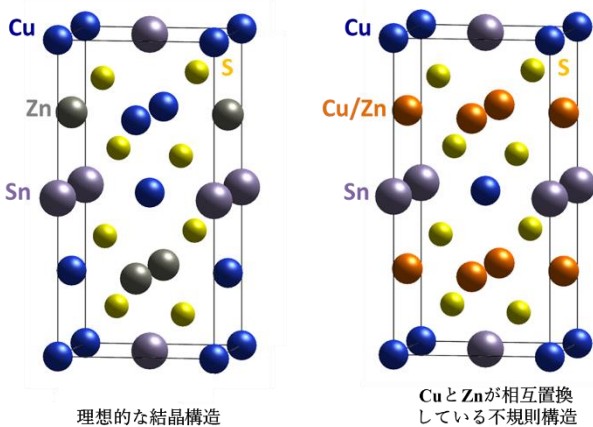


図 2 CZTS の理想的な結晶構造と不規則構造

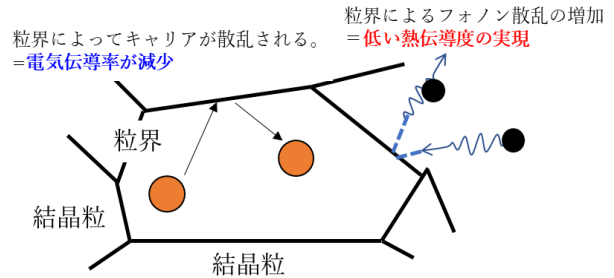


図 3 熱電材料における粒界の役割

導率のために、フォノンを粒界で効果的に散乱する多結晶材料が用いられる。しかしながら、粒界は電荷キャリアも散乱してしまうため電気伝導率も減少してしまう。不規則性に起因する固有の低い熱伝導率が期待出来る CZTS には粒界が不要と考えた。単結晶を用いることで高い電気伝導率も同時に達成する事が可能である。本研究では、多元系材料特有の不規則性に起因する低い熱伝導率、擬立方晶構造によるバンドチューニングに起因する高い熱電特性、そして高品質な単結晶による高い電気特性という戦略に沿って環境調和型熱電材料開発を実行した。

3 種類以上の元素で構成される多元系化合物は、融点以上で相転移や冷却過程において複雑な成長反応を示すため、Si 単結晶のように融液からの冷却による単結晶成長は困難である。CZTS も例にもれず融液からの冷却中に ZnS 相と液相が反応する包晶反応によって CZTS が形成されるため、ZnS 相が異相として多く存在する。そこで、融点以下で十分に結晶成長させるために構成元素である Sn を溶媒として溶液成長の一つである移動ヒーター法 (Traveling Heater Method: THM) を用いて融点以下で単結晶成長を行った。図 4 に THM 成長の原理を示す。20~40 $^{\circ}\text{C}/\text{cm}^{-1}$ の温度勾配のついた結晶成長炉内を高温から低温側に CZTS 種結晶 (多結晶) と Sn 溶媒を真空封入した石英アンプルを移動させることで過飽和状態となり、CZTS が溶けている Sn 液相から CZTS が析出し、単結晶を成長させる。大きな利点として液相から析出する単結晶と供給される種結晶の割合は同じなので液相は常に濃度が一定に保たれるため、インゴット全体において

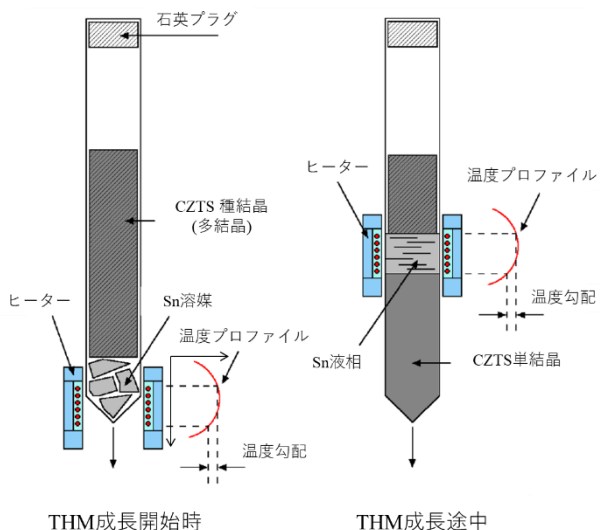


図4 溶液成長 THM の原理



図5 CZTS 単結晶インゴット

均一な組成の単結晶が得られる。溶液成長において重要なのは溶媒の選択であり、(1)高い溶解度、(2)低い融点、(3)目的の結晶のみを析出する、(4)結晶中に不純物として取り込まれない、(5)毒性が低い等が求められる。これらの点を踏まえ構成元素の一つである Sn を溶媒として選択した。図5に THM 成長から得られた CZTS 単結晶を示す。直径 10 mm×長さ 30 mm の CZTS 単結晶インゴットを用いて熱電特性評価を行った。

CZTS 単結晶の電気特性と熱電特性を最適化するためにドーピングと組成制御を行った。Na を 0.1 mol% ドーピング、化学量論組成から 5% Cu-poor 組成にすることで、発電性能を表すパワーファクター (ゼーベック係数の二乗×電気伝導率) が 500 °C 付近で最大の $1.9 \times 10^{-3} \text{ WmK}^{-2}$ を達成した。これは、現在記録 $ZT=2.6$ を 600 °C 付近で示す Cu_2Se 多結晶より 1.5 倍大きな値となっている⁸⁾。粒界の

存在しない単結晶サンプルの高い電気伝導率を端的に表した結果となっている。熱伝導率は、500 °C 付近で 0.94 WmK^{-1} と単結晶材料としては低い値を達成した。これらの結果は、CZTS の不規則構造による前述した戦略の有効性を実証している。最終的に Na ドーピング、Cu-poor 組成の CZTS 単結晶で 500 °C の環境下において $ZT=1.6$ を達成した。

4. 環境調和型熱電デバイスの開発

ゼーベック効果を用いた基本的な熱電素子は図6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オーミック接触することで熱が導線を伝わり負荷部が破損することを防ぐパイ型素子が一般的である。実際には、これらの素子が二枚のセラミックス基板の間に保持されている。熱的には並列に、電気的には直列になるように電極で接続されている。上端の金属部を加熱し温度 T_h に、下部の温度を T_c に保ち、負荷抵抗 R_L を接続することで電流 I が流れ、電力 $I^2 R_L$ が得られる。またキャリアは高温部から低温部へ移動するため、p 型部と n 型部における電流の向きは図6に示す通りとなる。一般的に熱電材料に 1 °C の温度差を与えたときに発生する電圧 (熱起電圧) は数十~数百 μV 程度であるため、一つの熱電材料から得られる電圧は微小である。そのため、p 型と n 型材料を交互に多数直列に接続する事で

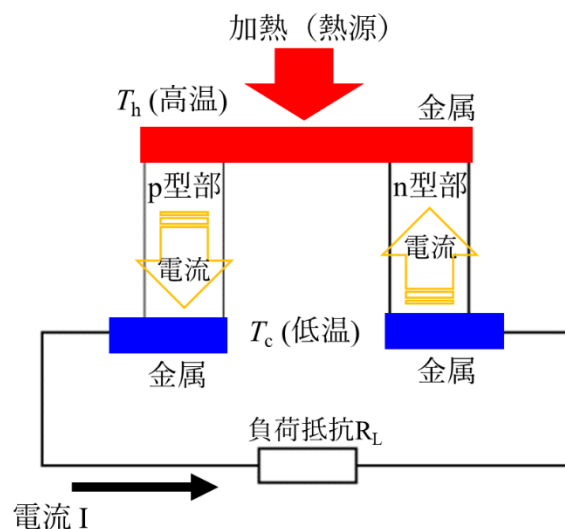


図6 基本的な熱電素子パイ型構造

モジュールとして大きな電圧を得ている。

将来的なモジュール化のために、図 6 中に示す環境調和型 p 型熱電デバイスを開発した。熱電材料として先述した高い ZT を示す CZTS 単結晶、コンタクト層として Au 薄膜 (~1 μm)、接合電極として Ag ペースト、そして接続電極として Cu プレートを用いたデバイス構造となっている (図 7)。低温部 $T_c=300$ K (室温) に保ちながら、高温部 T_h を変化させることで発電特性を評価し、温度差 473 K において最大出力 96 mW、最大変換効率 $\eta=4\%$

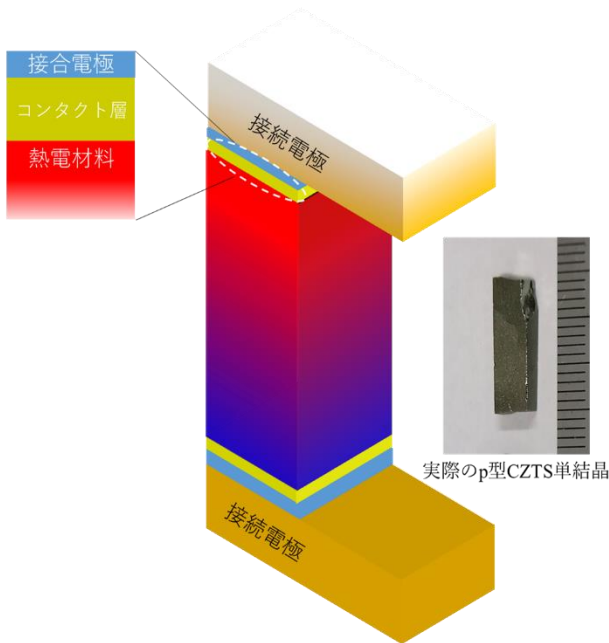


図 7 p 型 CZTS 熱電デバイス構造

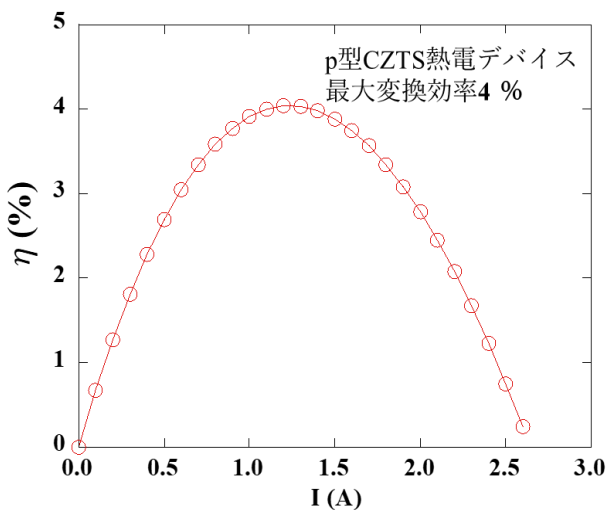
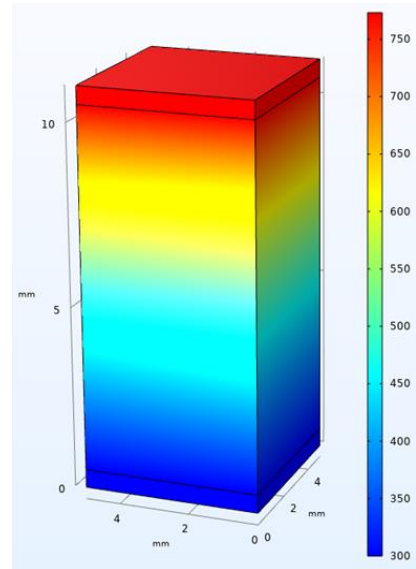


図 8 p 型 CZTS 熱電デバイスの変換効率 (温度差 473 K)



シミュレーションによる CZTS 内の温度分布 (温度差 473 K)

図 9 デバイス内の温度分布シミュレーション

を達成した (図 8)。CZTS 内の温度分布は図 9 に示すように COMSOL を用いたシミュレーションを行い、図 7 のデバイス構造において発電に必要な温度勾配を確認した。硫化物のような環境調和型材料においてデバイス化の報告はほとんどない。これは、単純に高い ZT を有する材料が少ない事に加えて、高温で動作させることで構成元素である S が気化し、材料として長期安定性を保持することが難しいためである。CZTS と同様の p 型デバイスとして SnS⁹⁾、Cu₁₂Sb₄S₁₃¹⁰⁾ や Cu₂₆Nb₂Ge₆S₃₂¹¹⁾ の報告があるが、変換効率は数百度の温度差において 3~6% である。CZTS デバイスは、300°C 以上の高温における動作は安定しており、現状 500 時間動作後でも発電特性はほぼ変化しない。

熱電デバイスにおいて、コンタクト層との接触抵抗を最小限に抑え、内部抵抗を低くすることで最適化できる。ここで Bi₂Te₃-Ni コンタクト層における接触抵抗 1~5 μΩ cm² をベンチマークとして¹²⁾、CZTS-Au コンタクト層における接触抵抗は 100 μΩ cm² 程度と高い値であった。CZTS 熱電デバイスの高効率化のためには、電極との接触抵抗の改善も求められる。

CZTS をベースとした環境調和型熱電モジュールを開発するためには、先述の通り n 型材料が必要になる。当たり前であるが、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。そのため、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ない。したがって、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する。CZTS において Cu 空孔 (V_{Cu}) と Zn サイト Cu (Cu_{Zn}) アクセプター欠陥は、ドナー欠陥の形成エネルギーよりも低く、支配的であるため p 型伝導を示す。そのため、組成制御および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 は報告されていない¹³⁾。CZTS の Cu 元素を同じ I 族元素である Ag 元素で置換された Ag_2ZnSnS_4 (AZTS) では、第一計算原理より Ag サイト Zn (Zn_{Ag}) 欠陥が浅いドナー欠陥となることで n 型半導体を示すとされている¹⁴⁾。

CZTS に Ag を混晶した $(Cu_{1-x}Ag_x)_2ZnSnS_4$ (CAZTS) において、 $x > 0.4$ の組成で n 型化に成功した¹⁵⁾。しかしながら p 型 CZTS と比較して電気伝導率が 100 分の 1 程度といった低い熱電特性という課題がある。今後は、成長条件や組成制御によって熱電特性を改善させる必要がある。

5. まとめ

本研究では、IoT 用独立電源の実現に向けた環境調和型熱電材料とそのデバイス化の開発を実施した。擬立方晶構造を持つ Na ドーピング、Cu-poor 組成の CZTS 単結晶を用いる事で高い電気的特性と多結晶サンプルと同程度の熱伝導率を示し、 $ZT=1.6$ を達成した。高い ZT を示す p 型 CZTS 単結晶を用いて熱電デバイスを開発した。度差 473 K において最大出力 96 mW、最大変換効率 $\eta = 4\%$ を示し、300 °C 以上の高温において 500 時間以上の動作安定性を確認した。

カーボンニュートラルの実現に向けたシナリオ

は、環境省や資源エネルギー庁が議論を続けているが、まだまだ不明瞭なため、2050 年まで時間的余裕はあまりないはずである。直近の 2030 年におけるエネルギー需給の電源構成は、再生可能エネルギー、水素・アンモニア、原子力、液化天然ガス (LNG)、石油・石炭等である¹⁶⁾。特に再生可能エネルギーの割合は 25%程度と高く、太陽光発電や風力発電、そして熱電発電は今後ますますの研究開発が必要となる。熱電発電におけるコストの低減、性能の向上、用途の拡大、要素技術の確立、利用環境の整備について研究開発と議論を進めていくことで、熱エネルギーからカーボンニュートラルへ貢献できるはずである。

6. 謝辞

本研究は、公益財団法人高柳健次郎財団の助成によるものであり、関係各位に謝意を表す。

参考文献

- 1) C. Wood, Rep. Prog. Phys., **51**, 459-530 (1988).
- 2) A. Carstensen, A. Horn, J. Klammer, and J. Gockel, MTZ worldwide **80**, 50-57 (2019).
- 3) 産業分野の排熱実態調査報告書 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、未利用熱エネルギー革新的活用技術研究組合(TherMAT) 2019年3月.
- 4) M. A. Green, E. D. Dunlop, G. Siefert, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, and X. Hao, Prog. Photovolt. Res. Appl. **31**, 3-16 (2023).
- 5) X. L. Shi, J. Zou, and Z. G. Chen, Chem. Rev. **120**, 7399-7515 (2020).
- 6) A. Nagaoka, K. Yoshino, T. Masuda, T. D. Sparks, M. A. Scarpulla, and K. Nishioka, J. Mater. Chem. A **9**, 15595-15604 (2021).
- 7) C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J. M. Cairney, N. J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J. A. Stride, S. Chen, M. A. Green, and X. Hao, Nat. Energy **3**, 764-772 (2018).

- 8) A. A. Olvera, N. A. Moroz, P. Sahoo, P. Ren, T. P. Bailey, A. A. Page, C. Uher, and P. F. P. Poudeu, *Energy Environ. Sci.* **10**, 1668–1676 (2017).
- 9) W. He, D. Wang, H. Wu, Y. Xial, Y. Zhang, D. He, Y. Feng, Y. -J. Hao, J. F. Dong, R. Chetty, L. Hao, D. Chen, J. Qin, Q. Yang, X. Li, J. M. Song, Y. Zhu, W. Wu, C. Niu, X. Li, G. Wang, C. Liu, M. Ohta, S. J. Pennycook, J. He, J. F. Li, and L. D. Zhao, *Science* **365**, 1418–1424 (2019).
- 10) H. Hu, H. L. Zhuang, Y. Jiang, J. Shi, J. W. Li, B. Cai, Z. Han, J. Pei, B. Su, Z. -H. Ge, B. P. Zhang, and J. F. Li, *Adv. Mater.* **33**, 2103633 (pp. 1-10) (2021).
- 11) R. Chetty, Y. Kikuchi, Y. Bouyrie, P. Jood, A. Yamamoto, K. Suekuni, and M. Ohta, *J. Mater. Chem. C* **7**, 5184-5192 (2019).
- 12) S. P. Feng, Y. -H. Chang, J. Yang, B. Poudel, B. yu, Z. Ren, and G. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 6757–6762 (2013).
- 13) S. Chen, A. Walsh, X. G. Gong, and S. H. Wei, *Adv. Mater.* **25**, 1522-1539 (2013).
- 14) Z. K. Yuan, S. Chen, H. Xiang, X. G. Gong, A. Walsh, J. S. Park, I. Repins, and S. H. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6733-6743 (2015).
- 15) K. Okamoto, A. Nagaoka, K. Nagatomo, K. Yoshino, Y. Ota, and K. Nishioka, *J. Phys. Chem. Solids* **171**, 111016 (pp. 1-5) (2022).
- 16) 令和 3 年 8 月資源エネルギー庁総合資源エネルギー調査課基本政策分科会資料.