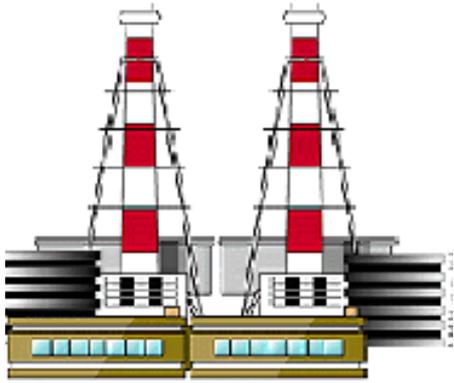


**各種システムから排出される廃熱を
利用した熱電発電のための研究開発**

**名古屋大学大学院工学研究科
化学システム工学専攻
准教授 伊藤孝至**

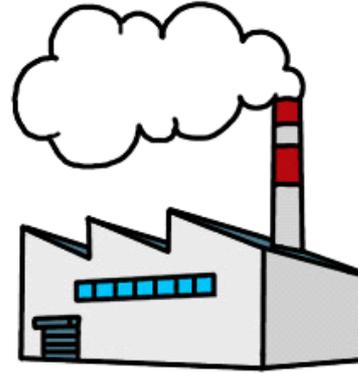
熱が捨てられている現状

火力発電所



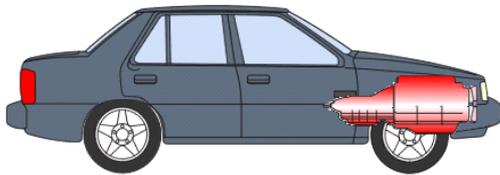
50%程度が
廃熱に

産業炉, 焼却炉



発生した熱その
ものが廃熱に

自動車



エンジンで
燃焼して得
た熱の70%
程度が廃熱
に

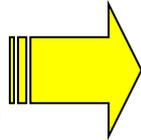
小型分散電源



原動機で発生した
熱の60%以上が
廃熱に

廃熱を利用した熱電発電システム

- ・地球温暖化
- ・化石燃料の枯渇
(エネルギー不足)



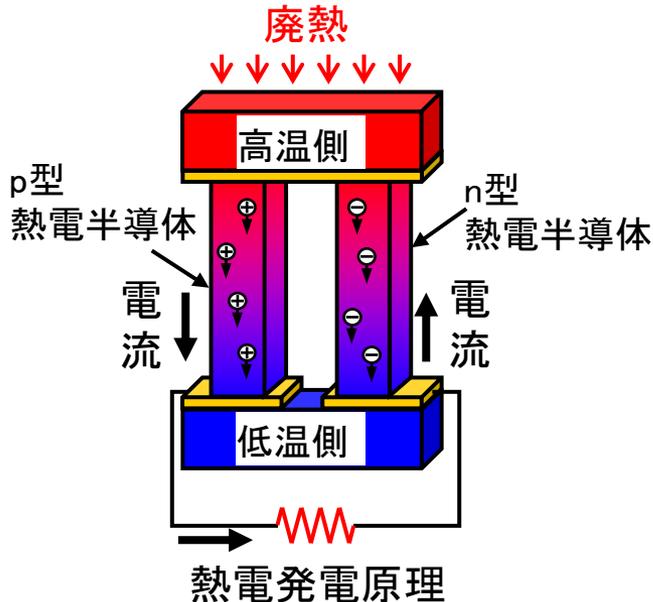
クリーンな熱電発電

廃熱を電気エネルギーとして回収



化石燃料使用量の削減
温室効果ガスの削減

一次供給エネルギー
60%以上が廃熱

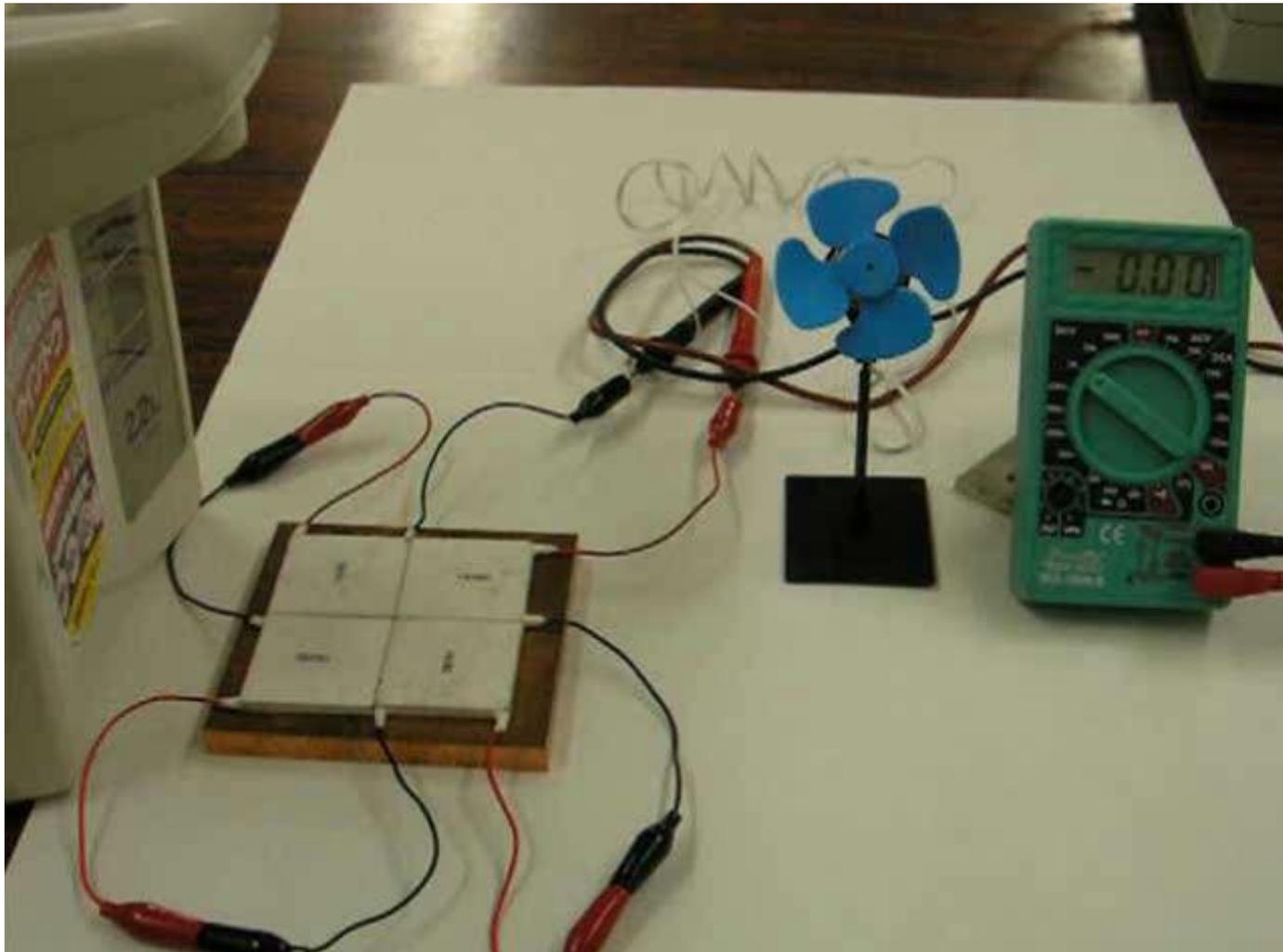


利点

- 構造が単純 → 信頼性の高い製品
- 駆動部無い → 長寿命、メンテナンスフリー、無騒音
- スケール効果が少ない

→ 小規模から大規模の発電に対応

熱電発電の実際例



熱電発電の例



温泉を利用した熱電発電



惑星探査機のRI熱電発電



自動車排ガス利用熱電発電



体温/光発電
スマートウォッチ

性能指数と変換効率

性能指数Z

$$Z \equiv \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa}$$

Z: 性能指数 (K⁻¹)

α : ゼーベック係数 (V/K)

ρ : 電気抵抗率 ($\Omega \cdot \text{m}$)

κ : 熱伝導率 (W/mK)

性能指数Zと最大変換効率 η_{\max} との関係

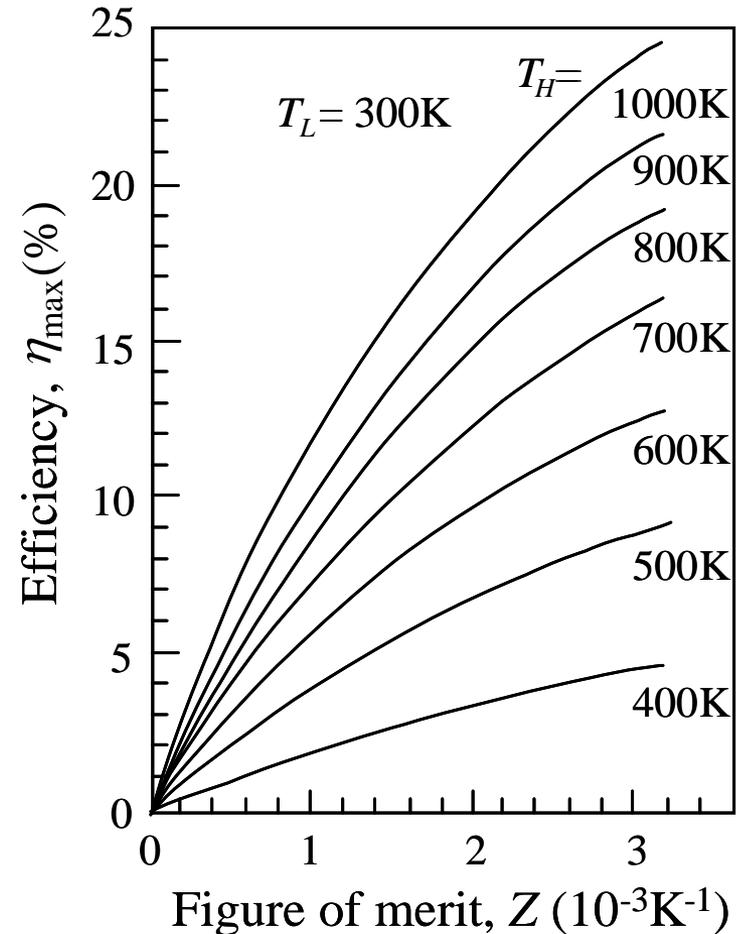
$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + T_L/T_H}, \quad \bar{T} = \frac{T_H + T_L}{2}$$

カルノーサイクルにおける変換効率

η_{\max} : 最大変換効率

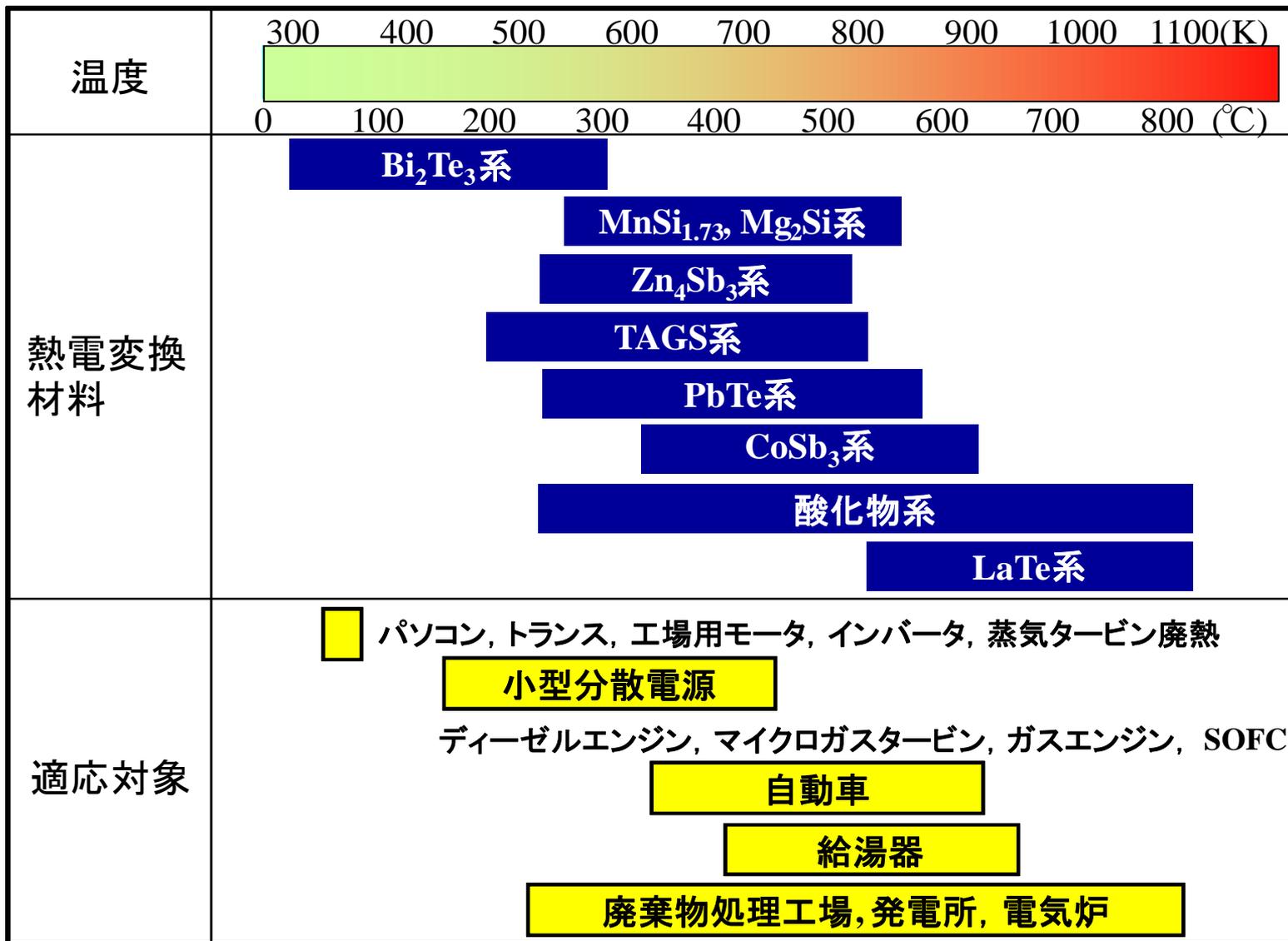
T_H : 高温端の温度 (K)

T_L : 低温端の温度 (K)



Z と ΔT の増大 \rightarrow 変換効率 η_{\max} の増加

熱電発電システムと熱電材料の最適な温度域



環境共生型熱電化合物半導体とは

非毒性元素から構成される環境にやさしい化合物で、廃熱を利用したクリーンな発電に適した熱電化合物半導体

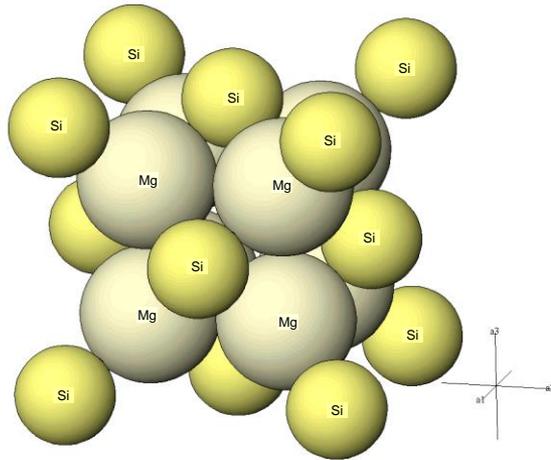
有望な環境共生型熱電材料

☆ 高マンガンシリサイド(HMS) p型

☆ マグネシウムシリサイド(Mg₂Si) n型

- ・毒性がなく、環境にやさしい
- ・資源が豊富で入手し易く、原材料が安価である

マグネシウムシリサイド (Mg₂Si)



逆蛍石型結晶構造

特徴

- ◆ 中温域で有望なn型半導体
- ◆ 毒性がなく、環境にやさしい
- ◆ Mg, Siともに地殻に豊富に存在する
- ◆ 他のシリサイド系に比べ比重が小さい

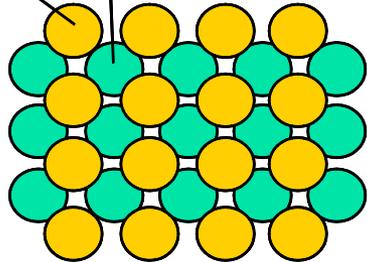
課題

★ Mgの沸点 < Siの融点
(1095°C) (1414°C)

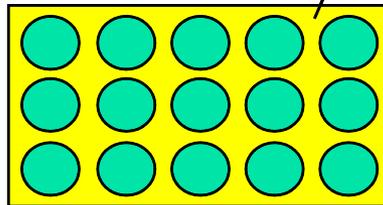
→ 溶融合成が困難

材料作製方法 (LSPR-PDS法)

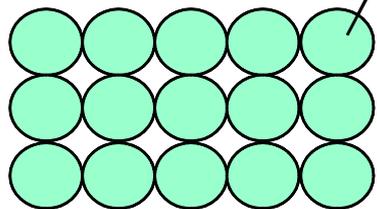
低融点材料(例えば、Bi, Zn, Mg)
高融点材料(例えば、Sb, Si)



加熱
液相



温度保持
合成した化合物

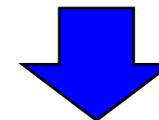


液相一固相反応(LSPR)法の概略図

680°C・1hour
Ar flow

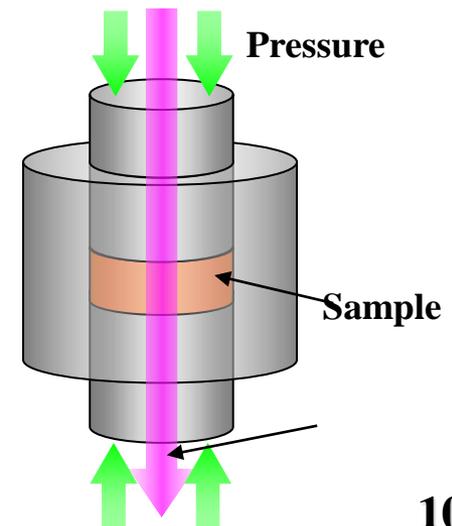


LSPR用の装置と合成後の Mg_2Si

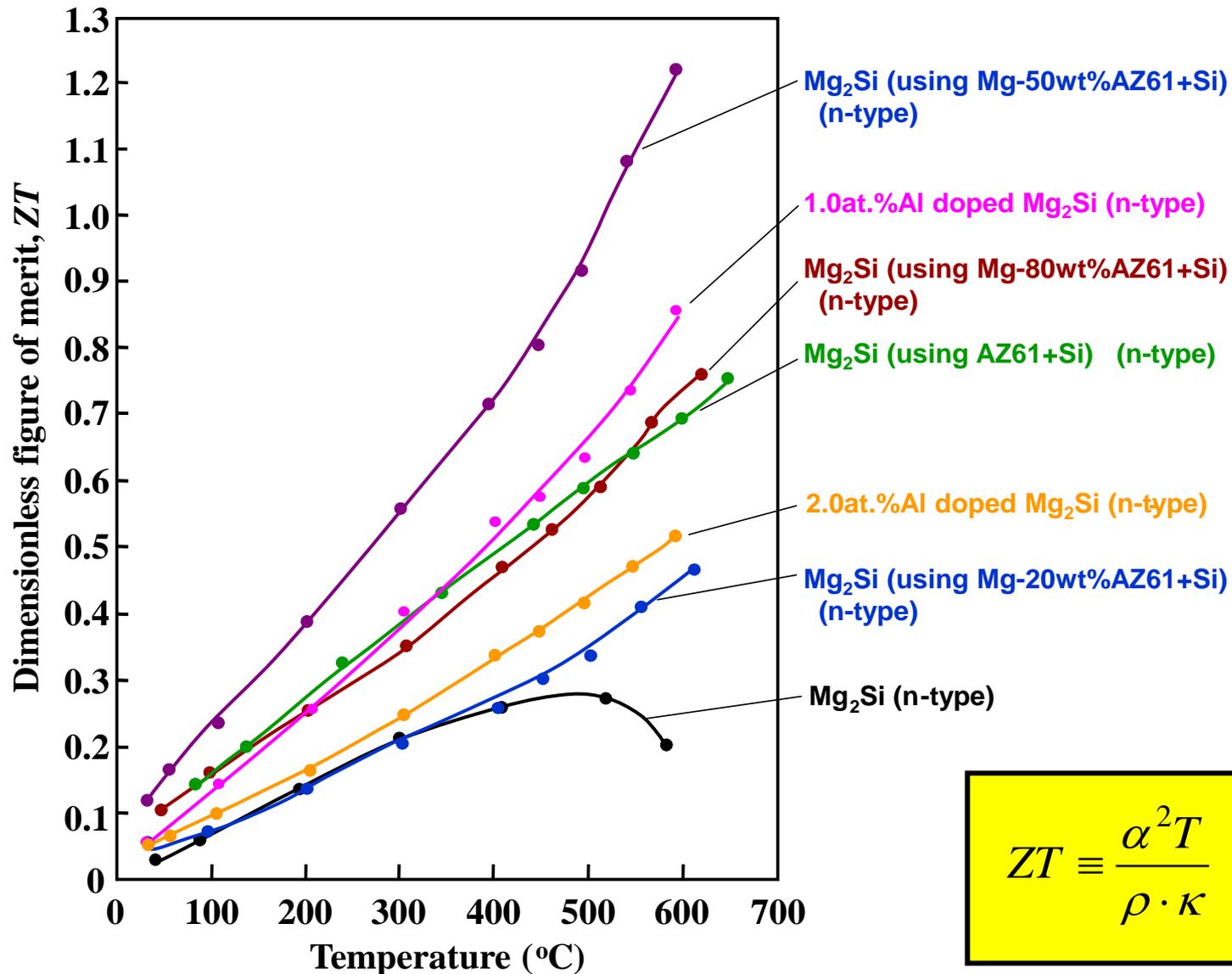


パルス放電焼結
(PDS)

温度 : 730°C
保持時間 : 30min
加圧力 : 60MPa



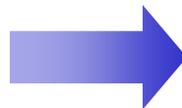
作製したMg₂Si系材料の熱電特性



高マンガンシリサイド (HMS)

$\text{MnSi}_{1.70} \sim \text{MnSi}_{1.75}$ (Si濃度が47[wt%]付近)で高い熱電特性を持つ

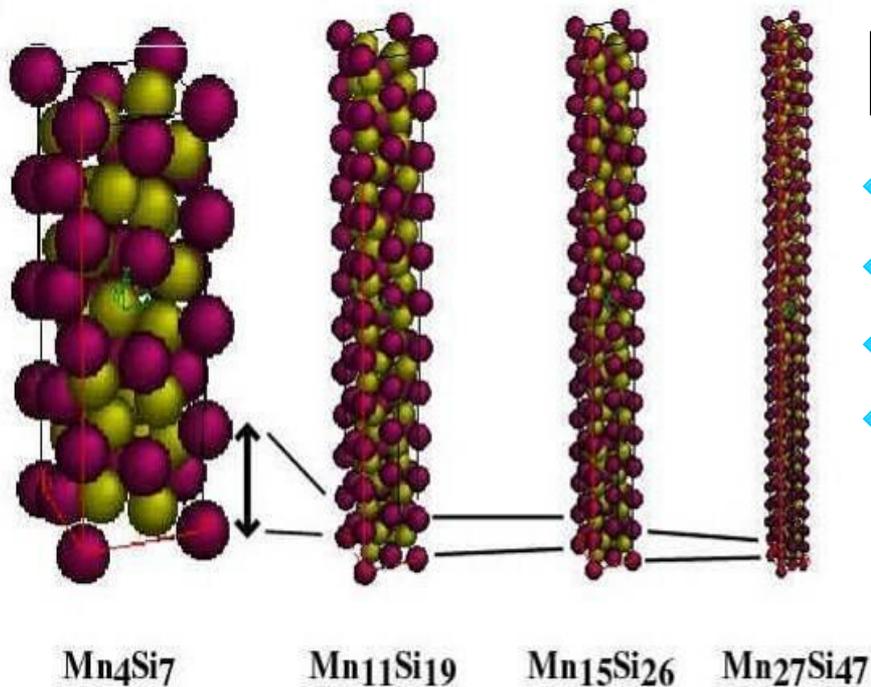
Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$, $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$



HMS
(Higher Manganese Silicide)

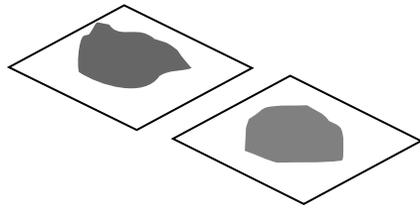
特徴

- ◆ 中温域で有望なp型半導体
- ◆ 耐熱、耐酸化性に富み、化学的にも安定
- ◆ 熱電特性の異方性が非常に大きい
- ◆ Mn, Siともに地殻に豊富に存在し、毒性も少ない



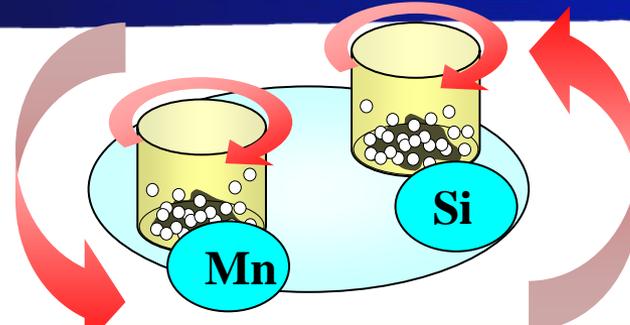
チムニーラダー型結晶構造

材料作製方法 (MG-PDS法)



素粉末

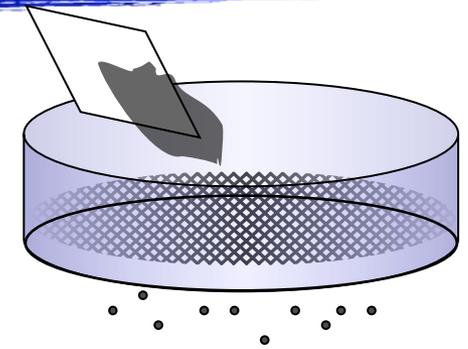
Mn: 純度 99.9%
Si : 純度99.9%
粒径: <75 μ m



メカニカルグラインディング (MG)

容器、ボール: ZrO_2
回転速度 : 400rpm
時間 : 3h

PDSは真空下、それ以外はAr雰囲気下

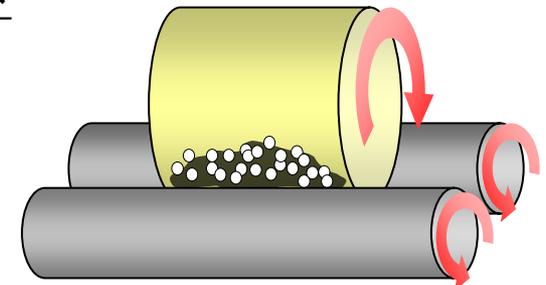
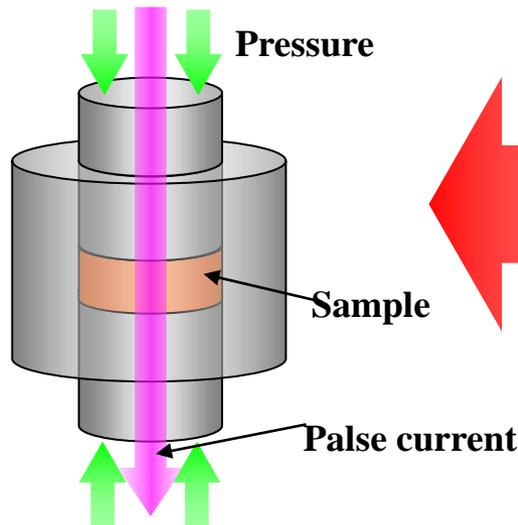


分級

目開き: 44 μ m

パルス放電焼結 (PDS)

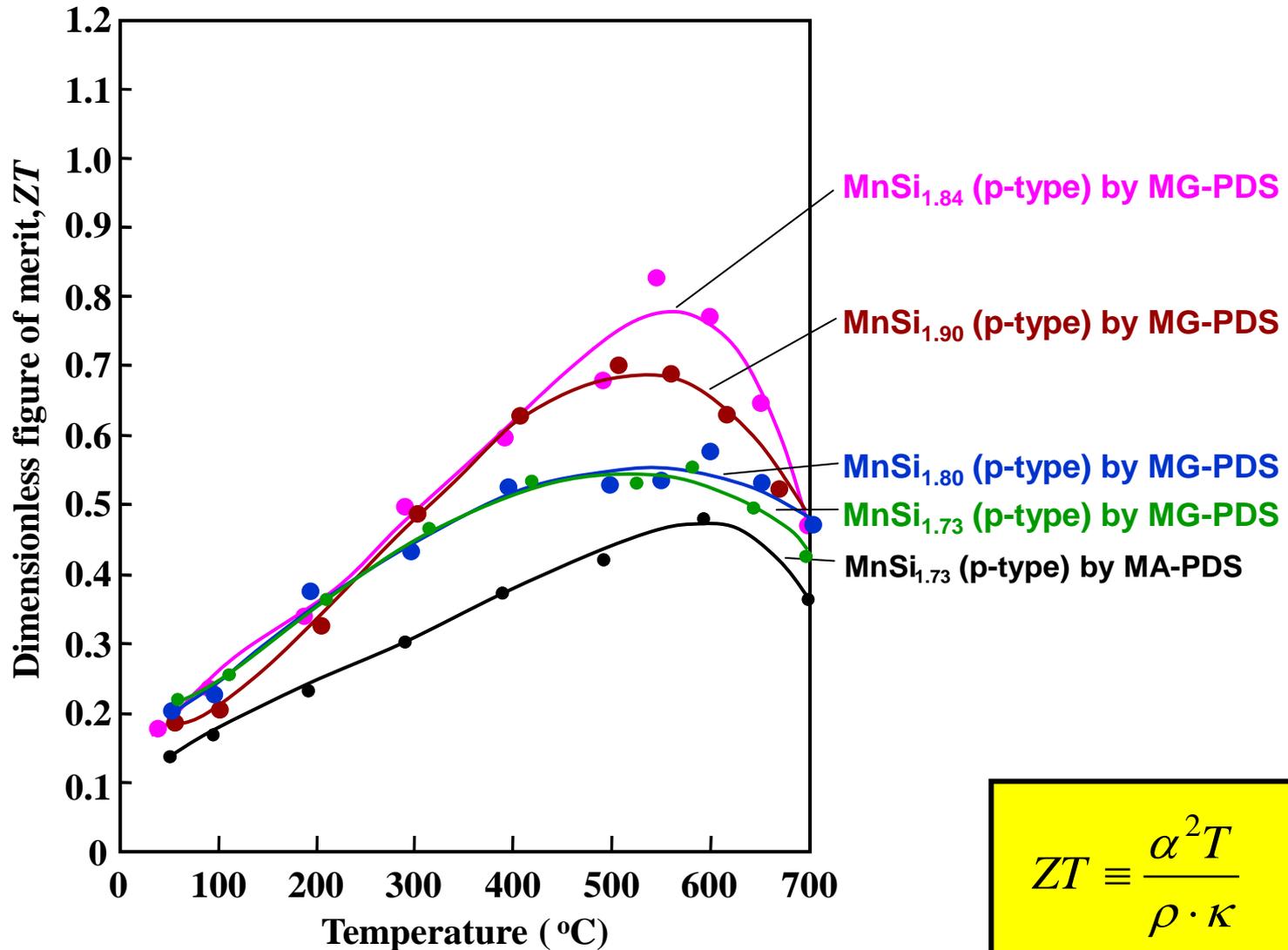
温度 : 900 $^{\circ}$ C
保持時間: 15min
加圧力 : 60MPa



秤量・混合 (回転ボールミル)

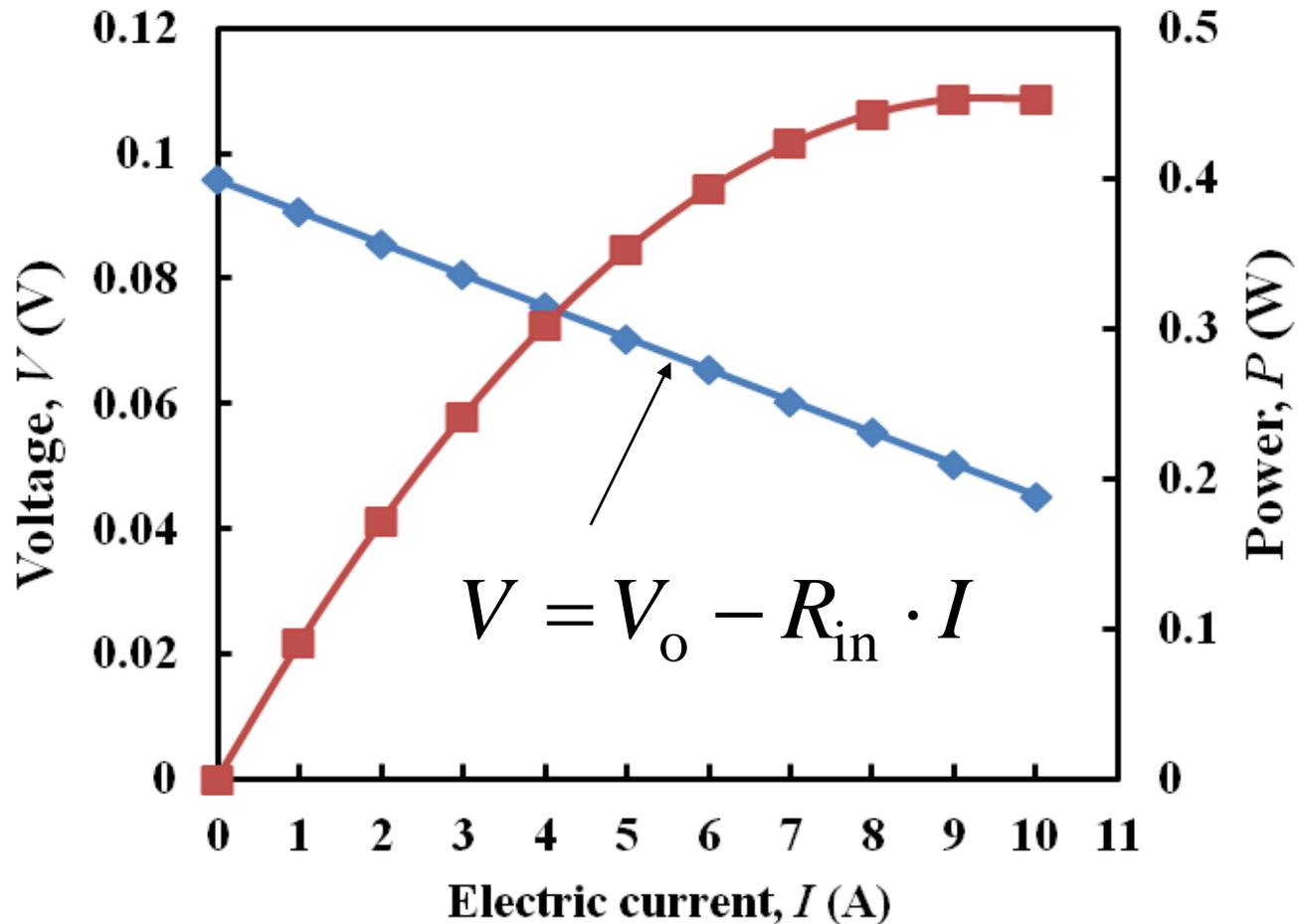
60rpm、1h

作製したHMSの熱電性能



$$ZT \equiv \frac{\alpha^2 T}{\rho \cdot K}$$

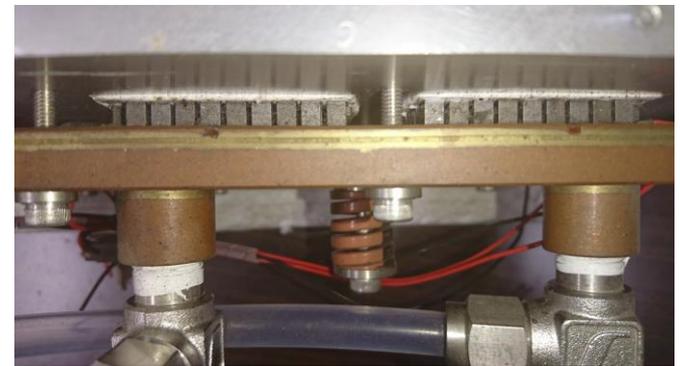
熱電モジュールの発電基本特性



V_0 : 開放起電力[V]

R_{in} : 熱電モジュールの内部抵抗[Ω]

廃熱利用熱電発電システムの実例



200°Cの熱流体(気体)から最大100Wの発電が可能(ECO21製), 低温側水冷 Bi-Te系モジュール(素子数98個使用)を16枚使用, 受熱フィンがアルミニウム製 スプリングによってモジュールと高温側・低温側との密着性を確保

温泉による熱電発電システム

熱電材料: Bi-Te系

熱源: 温泉水 (冷水との温度差85°C)

モジュール数: 320

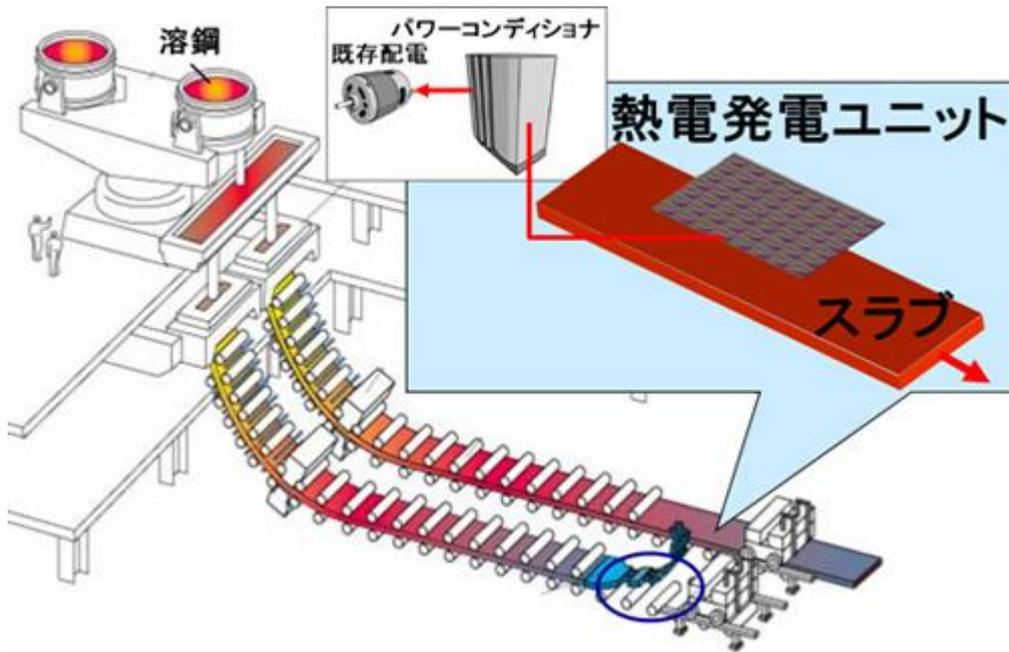
総出力: 150W ($T_h=368\text{K}$, $T_c=283\text{K}$)



温泉利用熱電発電システム
(東芝, 草津温泉)

連続鋳造設備における熱電発電システム

熱電材料: Bi-Te系(モジュール:KELK製)
熱源:スラブからの輻射熱(200°C前後)
総出力:10kW($T_h=473\text{K}$, $T_c=293\text{K}$) \Rightarrow 100kW(目標値)



連続鋳造設備へ設置した熱電発電システムの外観

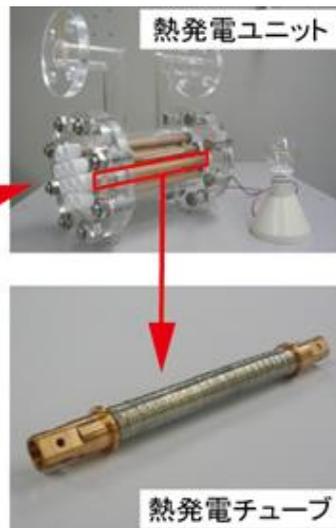
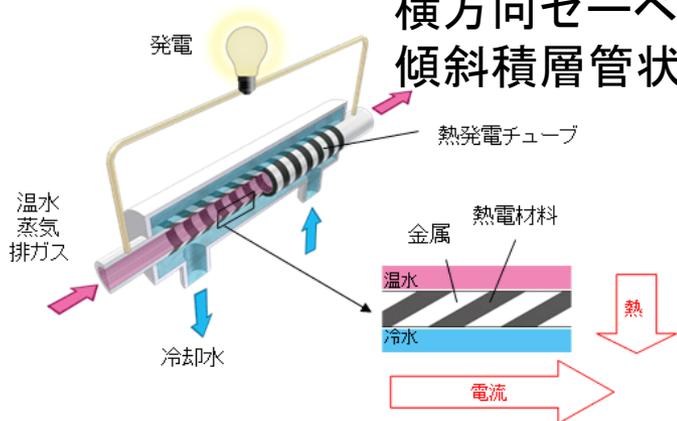


熱電発電システム

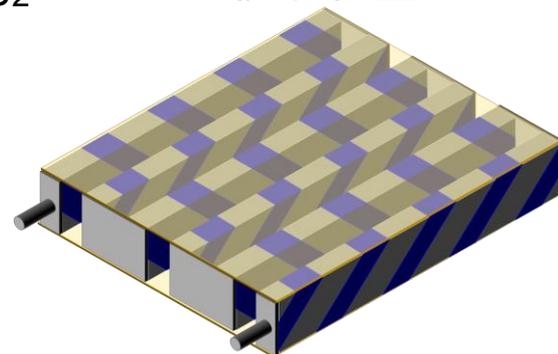
JFEスチール東日本製鉄所(京浜地区)の連続鋳造設備

横方向ゼーベック効果に基づく熱電モジュール

横方向ゼーベック効果による 傾斜積層管状型モジュール



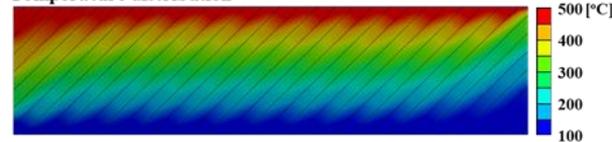
横方向ゼーベック効果による Mg₂Si/Ni傾斜積層板型モジュール



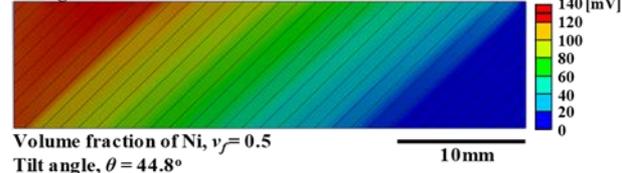
(a) Model of tiled multilayer composite



(b) Temperature distribution



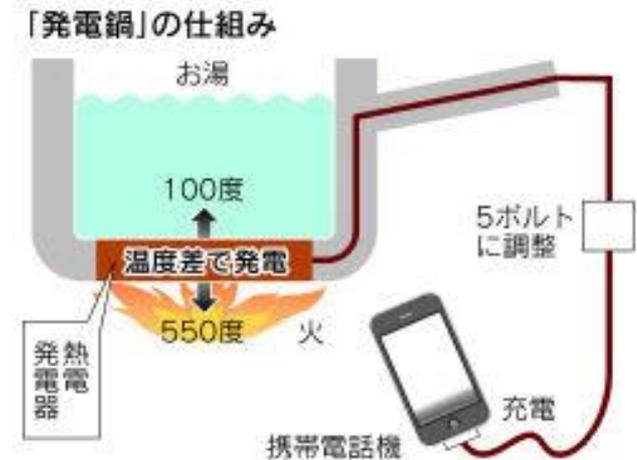
(c) Voltage distribution



100°C以下の温水排熱用熱発電チューブ (Bi-Te系/Ni傾斜積層複合管)
平均出力: 246W, 820W/m³ (温度差91°C), 開発: パナソニック

炎/沸騰水の温度差を利用した熱電発電システム

熱電材料: 詳細不明(産総研開発の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (p型), CaMnO_3 (n型)使用か)
熱源: 炎(550°C前後) ⇒ アウトドア・非常用電源
鍋の2重底にモジュールを内蔵し内側(100°C)と外側(500°C)の温度差で発電
総出力: 7W, 出力電流1400mA ($T_h=823\text{K}$, $T_c=373\text{K}$)



TESニューエナジー製の発電鍋「ワンダーポット」(7~30W発電のバリエーションあり)

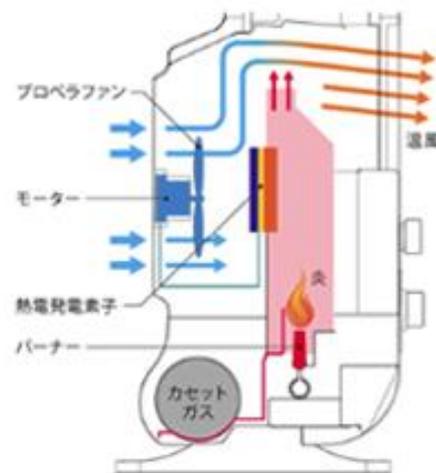
カセットガスファンヒーターの熱電発電システム

熱電材料：詳細不明(Bi-Te系使用か)

熱源：バーナー炎の熱

受熱部(発熱量:2kW)とファンによる空冷部との温度差で発電しファン駆動に利用

発電出力：不明

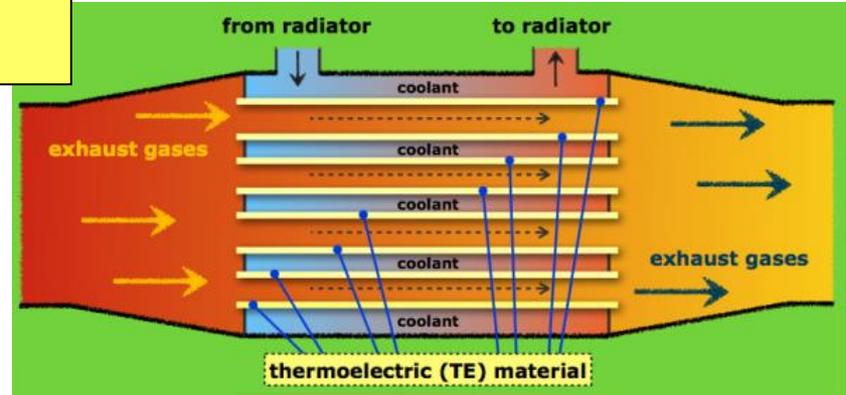
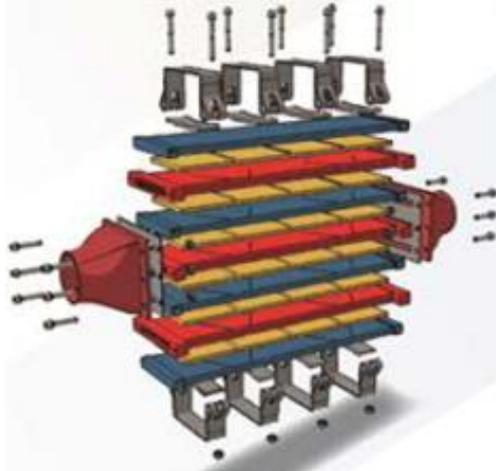


- ①バーナーの炎で加熱される部分と加熱されない部分の間に高性能な熱電発電素子を配置。
- ②バーナーに点火されると燃焼熱によって熱電発電素子の加熱面側の温度が上昇して起電力が発生し、ファンを回し始めます。
- ③ファンが回り始めると、その空冷効果によって熱電発電素子の片面は冷やされ、加熱面側との間に大きな温度差が継続して生じます。
- ④大きな温度差が継続することで安定した発電が行われ、安定した回転ファンによって十分な温風が出ます。

イワタニ製のカセットガスコードレスファンヒーター「風暖」CB-FH-1

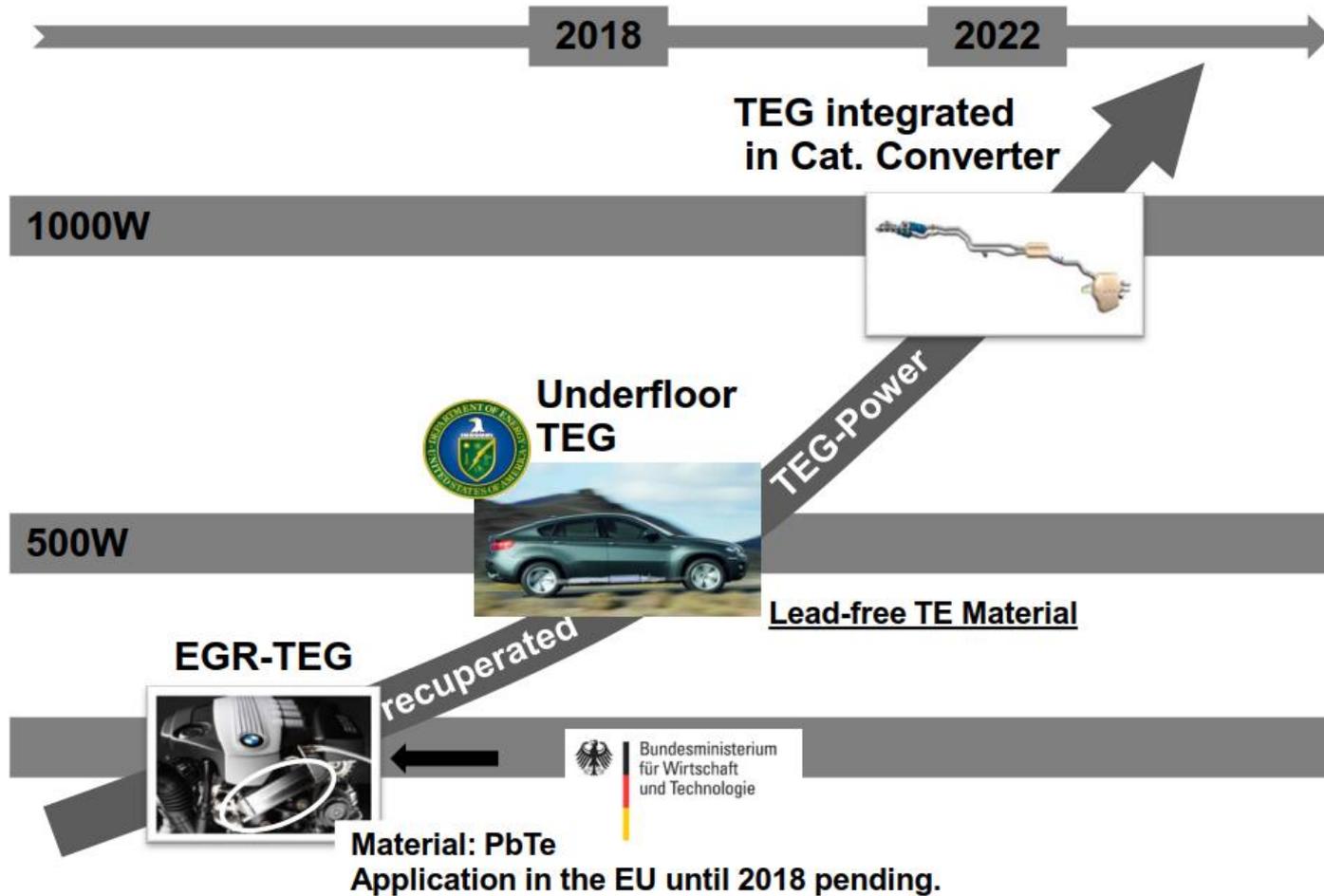
自動車廃熱による熱電発電システム

熱電材料: Bi-Te系/ハーフ・ホイスラー系セグメント素子
熱源: 排気ガス(300-650°C)
(さらに高温排ガスの場合は, バイパスに逃がす)
モジュール数: 24(素子計500個以上)
総出力: 712W ($T_h=893\text{K}$, $T_c=293\text{K}$)



エンジン廃熱発電システム
(BMW)

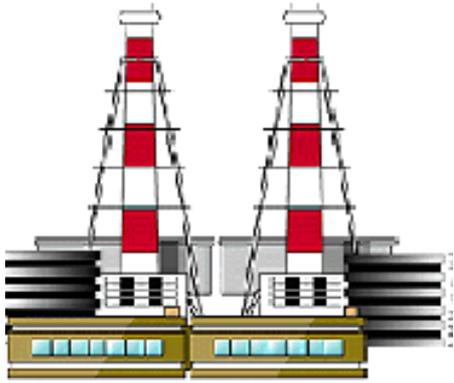
BMWにおける熱電発電システム



2012 Boris Mazar State of the Art Prototype Vehicle with a Thermoelectric Generator

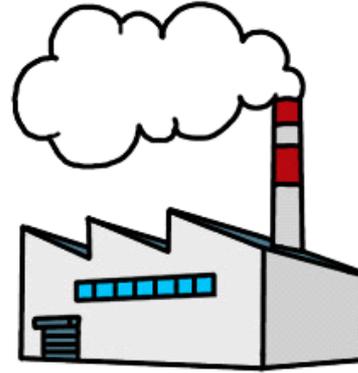
熱が捨てられている現状

火力発電所



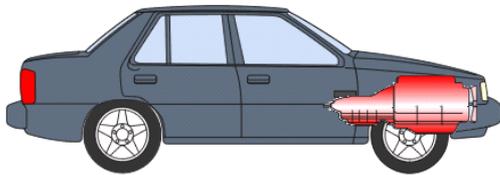
50%程度が
廃熱に

産業炉, 焼却炉



発生した熱その
ものが廃熱に

自動車



エンジンで
燃焼して得
た熱の70%
程度が廃熱
に

小型分散電源



原動機で発生した
熱の60%以上が
廃熱に

廃熱利用による省エネルギー効果の試算①

自動車

国内の現状から試算(坂田亮ら編「熱電変換工学」(リアライズ社)より)

自動車の廃熱の60%を入力熱エネルギーとして熱電発電システムに活用できると仮定
(乗用車とトラックの登録台数から試算)

→ 石油換算省エネルギー効果: 570万kl/年 (22,511GWh/年)

CO₂排出量換算: 12.49Mt/年

コージェネレーションシステム

ガスエンジン, ガスタービン, ディーゼルエンジンの廃熱の50%を入力熱エネルギーとして熱電発電システムに活用できると仮定

→ 石油換算省エネルギー効果: 77万kl/年 (3,041GWh/年)

CO₂排出量換算: 1.69Mt/年

廃棄物処理システム

小型焼却炉の廃熱の25%, 大型焼却炉の廃熱の50%を入力熱エネルギーとして熱電発電システムに活用できると仮定

→ 石油換算省エネルギー効果: 183.5万kl/年 (7,247GWh/年)

CO₂排出量換算: 4.02Mt/年

廃熱利用による省エネルギー効果の試算②

産業用プロセス

国内の現状から試算(坂田亮ら編「熱電変換工学」(リアライズ社)より)

100~200°Cの廃熱: 62,000GWh/年, 200°C以上の廃熱: 110,000GWh/年

これらの廃熱に対して熱電発電システムを活用できると仮定

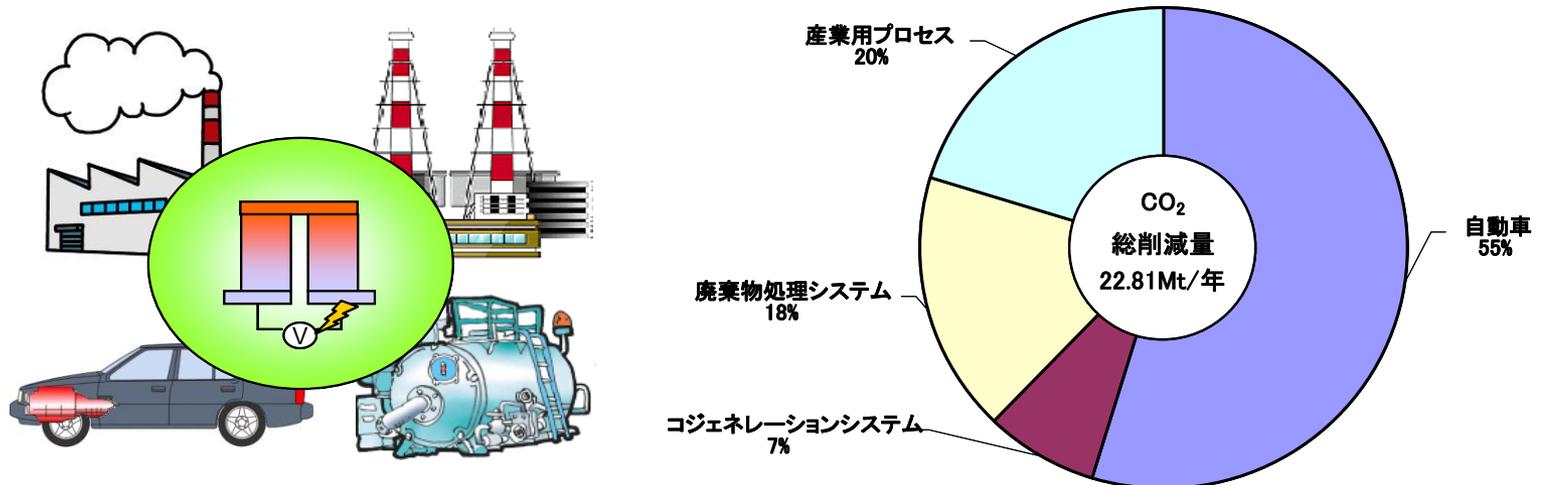
→ 石油換算省エネルギー効果: 210.5万kl/年 (8,313GWh/年)

CO₂排出量換算: 4.61Mt/年

総合計

→ 石油換算省エネルギー効果: 1042万kl/年 (41,112GWh/年)

CO₂排出量換算: 22.81Mt/年 (日本の総CO₂排出量(1990年)基準で約2%相当分の削減)



ご静聴有難うございました

