

棄てる熱から発電

セラミックス材料で実用可能な高温用熱電発電モジュールを実現

空气中、800℃で作動させても全く性能劣化が無いセラミックス製熱電発電モジュールを開発した。これまで800℃の高温、空气中で作動可能な熱電発電モジュールはなく、さらに、このモジュールを構成している材料には、毒性元素や稀少元素が全く使用されていないため、経済性に優れるだけでなく、安全性でも従来より遥かに優れたモジュールを作製することができた。このモジュールをゴミ焼却場や工業炉、自動車などに用いると、大量に廃棄されている未利用熱エネルギーからの発電が可能となる。これは省エネルギーや地球温暖化問題の緩和に貢献するものとして大いに期待できる。さらに出力密度が高いため、熱源しかない災害地での緊急電源や携帯機器用電源としても応用できるものである。

New thermoelectric (TE) modules made of ceramic materials free from toxic substance or precious rare elements which work at 800℃ in the air without degeneration of output power have been developed. The new TE modules can generate electricity with high power density from waste heat of incinerators, industrial furnaces and automobiles. The new modules also can be used as a mobile emergency electric power source in disaster sites where only heat sources are available.

膨大な未利用の廃熱

石油の産出量は2010～2020年頃にピークを迎えると予測されている。そうした状況でわれわれは、経済成長を維持しながら、エネルギーの安定供給と地球環境問題の解決を迫られている。日本では年間に、原油換算で数億klもの一次供給エネルギーを消費しているが、その70%近くが未利用のまま廃熱として棄てられている(図1)。この廃熱エネルギーの総量は莫大であるため、これを回収し、有効利用する技術への関心は非常に高い。しかし、廃熱エネルギーは総量は莫大でも、個々の熱機関(例えば自動車一台)から棄てられる熱量は少量である。このような希薄な廃熱エネ

ルギーを効率良く、しかも安価に回収することは非常に難しい。ここで紹介する熱電発電は廃熱回収を可能にする数少ない技術の一つとして期待されている。

熱電発電の特徴

熱電発電は導体の両端に温度差をつけた時、その温度差に比例した電位差が生じる「ゼーベック効果」を用いた変換システムである。発電を行うには、高温側が高電位になるn型熱電材料と、逆に低電位になるp型熱電材料を交互に接続したモジュール(発電器)(図2)を製造する必要がある。

熱電発電のメリットは以下のようなものだが、中でも

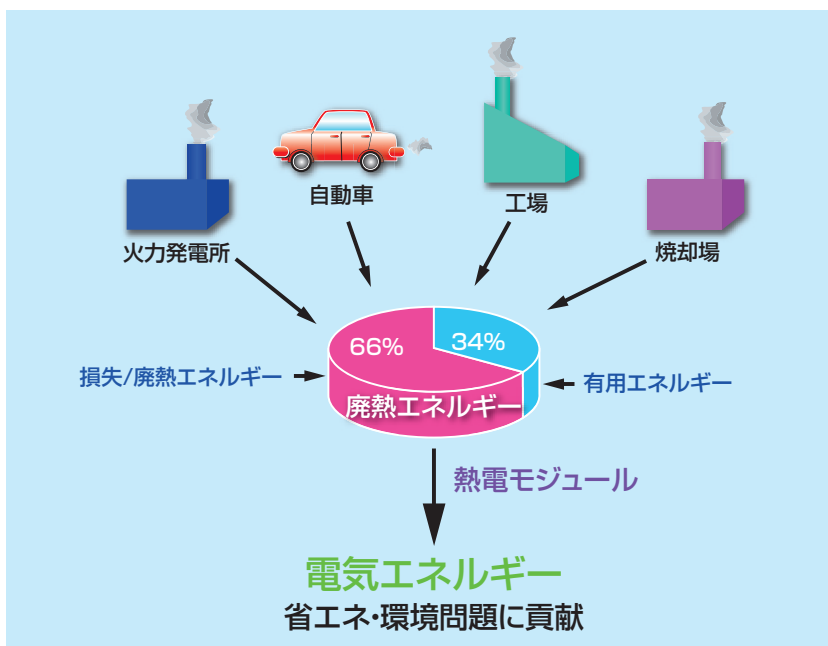


図1 莫大な廃熱エネルギーと熱電発電モジュールの必要性

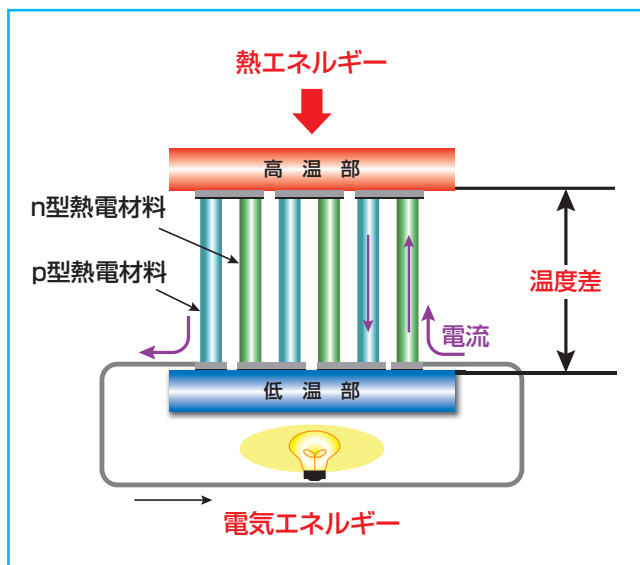


図2 熱電発電のメカニズム

熱電材料両端に温度差をつけることで発電。

スケール効果がないこと、つまりどれだけ少量の熱エネルギーでも、熱電変換効率を乗じた分の電気エネルギーが得られることが希薄に分散した廃熱回収には重要である。

1. スケール効果がない
[少量の熱エネルギーも電気に変換]
2. 可動部がない
[メンテナンスフリー、長寿命]
3. 熱から電気への直接変換
[クリーンな発電、静寂、単純構造]
4. 高出力密度
[小型、軽量]

従来技術

廃熱回収への期待の大きい熱電発電だが、その実用を実感することは少ないのではないかとと思う。なぜこれまで実用化されていないのか？その原因は熱電材料にあった。これまでに開発された熱電材料は、合金や金属間化合物といった金属材料であった。このような材料では高温中や空气中で溶融や酸化による性能劣化が起こるため、低コストが要求される民生応用が実現していなかったのである。また、熱電材料の構成元素として鉛などの毒性元素やゲルマニウムなどの稀少元素を含んでいることも、安全性、経済性の面で民生応用を非常に困難にしていた。そこでわれわれは、まず材料の問題解決に取り組んだ。1998年から、

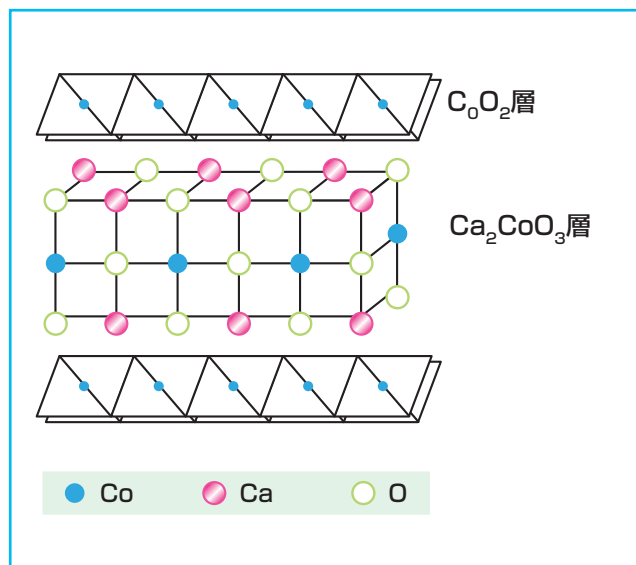


図3 p型コバルト系層状酸化物の結晶構造の模式図

安全で、安価で、信頼性の高い熱電材料の探索を開始し、そのターゲットとして酸化物材料を選んだ。

p型熱電酸化物

熱電材料の評価軸としては、熱電性能指数 Z に作動温度 T （絶対温度）を乗じた無次元性能指数 ZT が用いられるが、発電応用には1以上の ZT が必要といわれている。ここで Z は熱電材料の両端での温度差 1°C あたりの熱起電力であるゼーベック係数(S)、電気抵抗率(ρ)、熱伝導度(κ)により以下の式で定義される。

$$Z = S^2 / \rho \kappa$$

新しい酸化物熱電材料の探索で、我々がとった戦略は層状構造を持つ材料を対象にすることであった。多種多様な材料の合成と評価を行った結果、図3に示すカルシウム(Ca)とコバルト(Co)からなる層状酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349)を発見することができた。この物質はp型の熱電特性を示し、 ZT は 700°C において約1となった。Co-349ではCoの三角格子から成る CoO_2 層が電気伝導性を有し、 Ca_2CoO_3 層が絶縁性を示す。そのため電気抵抗率は二次元的、つまり層に垂直な方向の抵抗率の方が並行な方向の値より二桁以上高い。その結果、Co-349の粉末を単純に焼結した多結晶体の 700°C における ZT は約0.2まで減少してしまう。多結晶体の ZT を改善する一つの方法として、焼結体内の結晶粒

を配向させて電気抵抗率を低減させる方法がある。例えば、ホットプレスのような一軸加圧下での焼結が配向化には有効であり、今回開発した熱電モジュールにはホットプレス焼結体が用いられている。

n型熱電酸化物

p型の熱電酸化物は高い性能を有する物質が見出されているものの、それだけでは効率よく熱電発電を実現することはできない。つまりp型熱電酸化物と同等、あるいはそれ以上の性能を有するn型熱電酸化物が必要である。しかし、良い熱電材料は高いゼーベック係数と、低い電気抵抗率、熱伝導度を同時に実現しなければならない。そのため、優れた材料を見つけることは非常に困難であり、良い材料を早く発見するためには、効率のよい試料合成と物性評価を行う必要がある。

われわれの研究グループでは、ゾル・ゲル合成技術をもとにした高効率探索(コンビナトリアルケミストリー)技術を開発し、高温、空気中においてn型の特性を示す酸化物材料の探索を行ってきた。その結果、n型酸化物としてLaNiO₃ (Ni-113)を開発した。この酸化物の電気抵抗率は1~3 mΩ cmと低いが、ゼーベック係数も-20~-30μV/Kと低いため、ZTは700℃においてさえ0.02程度の低い値であった。今後、特性の高いn型酸化物の開発が急務である。

モジュール作製と熱電発電

上記のようにpおよびn型材料ともに熱電モジュールに使用できる酸化物を独自に見いだせた。次にこれらを用い、モジュールの作製に取り組んだ。熱電モジュールの構造は図2に示すように、p型とn型の熱電材料を交互に直列接続した形となっている。これは1本の熱電材料では、い

くら大きな温度差をつけてもせいぜい100mV程度の電圧しか発生できないためである。モジュール製造の最も困難な問題は、複数の熱電材料をいかに低い電気抵抗でつなげていくかである。例えば、携帯電話の充電に必要な4Vの電気を発電するモジュールでは、少なくとも40本の熱電材料を直列接続する必要がある。つまり80カ所の接合を作らなければならない。そのうちのどこか1カ所でも絶縁することは論外であるが、電気抵抗が高い接合部が存在するだけでモジュールから取り出せる電気エネルギーは少なくなってしまう。また、熱電モジュールは温度差をつけて発電するシステムであるため、熱電材料とそれらをつなぐ電極(金属材料)との間の熱膨張率の違いによる破損も大きな問題である。今回、産総研が開発した熱電モジュールは、800℃の高温でも作動することを目標にしており、その製造にはハンダによる接合といった従来の技術を用いることはできない。そのため接合材料、接合方法で新技術を開発する必要があった。この問題解決のため、産総研の製膜および焼結のエキスパートに参加してもらい、新技術の開発に取り組んだ。

セラミックスモジュールの製造において鍵となった開発技術は接合材料である。われわれは銀ペーストを中心に接合材料の開発を試み、添加剤を加えることで機械特性および電気特性に優れた接合部を形成できる接合体を見出した。上記のp、n材料を接合した熱電モジュールの一例を図4に示す。今回は7~270のp-n対から構成されるモジュールを作製した。長さ35 mm、幅25 mm、厚さ5 mmの7対の熱電モジュールの高温面を1000℃の電気炉を用いて加熱し、低温面を25℃の循環水で冷却しながら空気中で発電を行った。その結果、図5に示すように、開放電圧、内部抵抗及び最大出力はそれぞれ0.4 V、0.06 Ω、0.6 Wとなった。

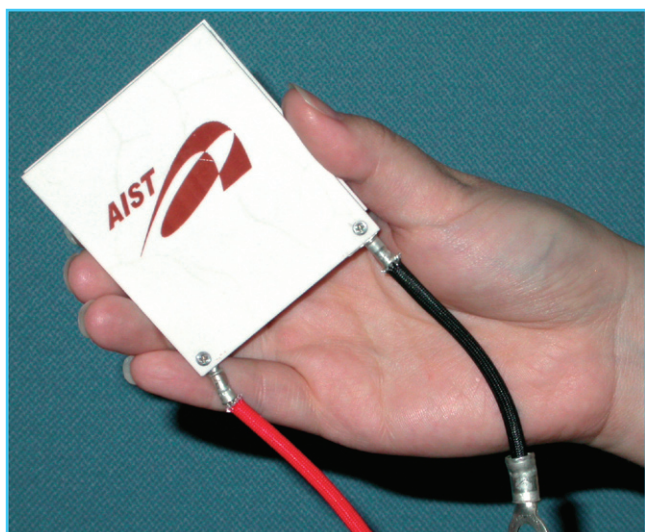


図4 酸化物熱電モジュール
15対の熱電酸化物から構成され、表面はアルミナ板で覆われている。

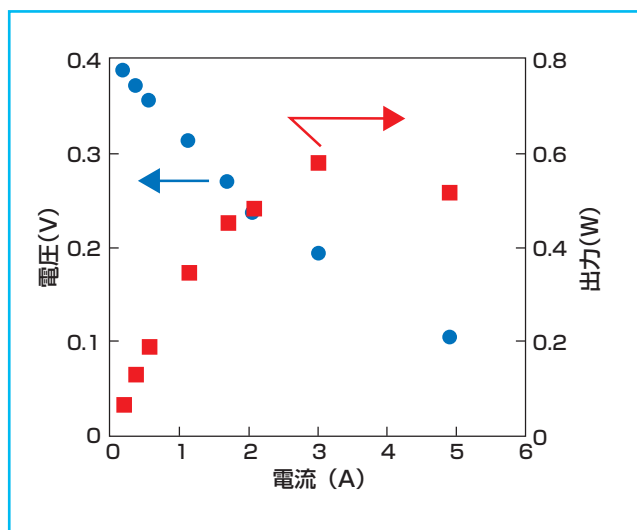


図5 酸化物熱電モジュールの発電特性
高温側電気炉温度 1000℃、低温側冷却水温度 25℃。

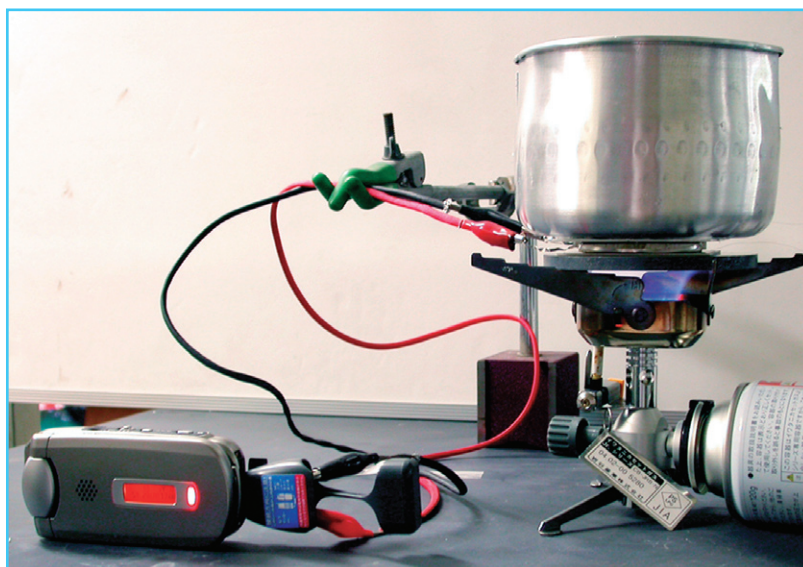


図6 お湯を沸かしながら携帯電話を充電

ここで用いた発電特性評価装置は、高温部での加熱、低温部での冷却が不十分であるため、実際には上記のような大きな温度差がモジュールの両面間でつけることは難しい。高温側を800℃まで加熱し、低温側との温度差を500℃とした場合、このモジュールで2 W程度の発電が見込まれる。

熱電モジュールを小型ガスコンロの炎と水を張った鍋の間に置き、携帯電話に充電している様子を図6に示す。この場合、加熱面が約300℃に達すると充電が始まった。加熱面の温度を800℃まで温めて、発電した後、加熱を止め、室温まで冷却してもモジュールの特性は劣化せず、再加熱により繰り返し充電を行うことができた。

今後の予定

今回製造したのは平板上モジュールである。この形状は最もシンプルで、大量生産向きであるが、熱源がこれに適した形状をしているケースは少ないと考えられる。そのため今後は自動車など搭載する熱機関に合わせた形状でのモジュール開発が必要となる。ユーザーである自動車、工業炉メーカーなどとの協力を通じて熱電発電の開発をすすめていきたい。さらに高効率の熱電酸化物を開発することも重要である。これに関しては科学技術振興機構CREST（戦略的創造研究推進事業）において、名古屋大学・河本邦仁教授を中心にナノレベルでの構造制御による新たな熱電酸化物創製に関する研究が進んでおり、その成果に大きな期待が寄せられている。熱電材料、モジュールに関する課題を早急に解決し、一刻も早く廃熱回収を実現させ、住みよい社会づくりに貢献できればと考えている。

参考資料

- <http://staff.aist.go.jp/funahashi-r/>

用語解説

◆ゼーベック効果

ゼーベック効果のメカニズムは拡散である。温度差のない導体の内部では電子は均等に分布している。ところが導体の一端を加熱することで、加熱された付近にある電子は活性化され（運動エネルギーが増え）、低温側へと拡散していく。これは純水中に墨汁を一滴落とした時と同じで、活性化された電子が広がろう（濃度を薄めよう）という現象（拡散）である。

◆n型熱電材料、p型熱電材料

導体中には電気を流す役割を持つ粒子が二種類ある。一つがマイナスの電荷を持つ電子であり、もう一つがプラスの電荷を持つ正孔である。導体中の電子および正孔の数は物質により異なる。電子の数が正孔より多い物質では、一端を加熱することで電子が低温側へ拡散していく。その結果、高温側が高電位になる。このような材料をn型熱電材料と呼ぶ。一方、正孔の数が電子よりも多い場合、低温側に正孔が拡散で集まってくるため、低温側が高電位となる。このような材料はp型熱電材料と呼ばれる。

● 問い合わせ先

独立行政法人 産業技術総合研究所 関西センター

ユビキタスエネルギー研究部門 分子材料デバイス研究グループ

主任研究員 舟橋 良次

E-mail: funahashi-r@aist.go.jp

〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31

主任研究員 三原 敏行

E-mail: t-mihara@aist.go.jp

〒563-8577 池田市緑丘 1-8-31