

環境配慮型の熱電材料開発と廃熱回収システムへの展開

豊田丈紫*

緒言

エネルギーは社会基盤を形成する上で必要不可欠な存在であり、化石燃料の使用量の急増による枯渇や環境汚染が深刻な社会的問題として認識されている。持続可能な社会を構築するため化石燃料消費の抑制を図ることと同様に、身の回りにある再生可能エネルギーを効率的に利用することが求められている。特に一次エネルギーの約7割が捨てられている熱は、環境・エネルギー問題を解決するための重要な未利用エネルギーとして認知されている。このような中で熱を直接電気として取り出すことが可能な熱電変換技術とそれを実現するエコイノベーション材料の果たす役割は大きい。本稿では高温耐久性に優れ環境にやさしい酸化物系熱電材料の開発やこれらの材料で構成される発電モジュール製造技術の開発、実用化へ向けた取り組みとして水蒸気の温度域で変換効率が高いBiTe系熱電材料を用いた発電システムの開発について紹介する。

酸化物熱電材料の開発

熱電材料とは、熱および電気エネルギーを相互に直接変換する熱電効果を持つ材料を指す。その原理は、ある物質に高温部と低温部の温度差を付与したとき、これに比例した起電力を生じるゼーベック効果にある。熱電材料の性能は、ゼーベック係数 S (V/K)と電気伝導率 σ (S/m)、熱伝導率 κ (W/m・K)という3つの輸送係数を用いて以下の式で表される。

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

この $Z(1/K)$ を性能指数と呼ぶ。また、 Z と温度 T (K)の積である無次元性能指数 ZT が1以上の場合、変換効率で10 %に相当することから実用化の指標とされている。熱電特性の向上には広い温度範囲で化学的安定性に優れ3つの輸送係数を調和させる材料設計技術が求められる。電気伝導の担い手であるキャリアは電子であり、熱伝導のキャリアは電子と格子振動であることからわかるように、一般的にこれらの輸送係数を独立に制御することは困難である。

そこで、筆者らは輸送係数を独立に制御可能な機能調和型のn型酸化物熱電材料の開発を目指し、層状マンガノ酸化物において低熱伝導率を発現する材料設計指針が適用できることを明らかにした。図1に層状ペロブスカイト型マンガノ酸化物($\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_n$) ($n=2$)の結晶構造を示す。この結晶構造においてCaOブロック層と CaMnO_3 ブロック層の2層が交互積層して熱力学的に安定な自然超格子となり、Laドーピングによる導電タイプがホッピング伝導を示すこと、ゼーベック係数は $-50 \sim -200(\mu\text{V/K})$ のn型を示すことが分かった。一方で、レーザーフラッシュ法による熱伝導率の評価から、キャリアの増加に依存せず広い温度範囲($400 \sim 900\text{K}$)にわたって非晶質ガラス($1.3\text{W/m}\cdot\text{K}$)以下となることが分かった。

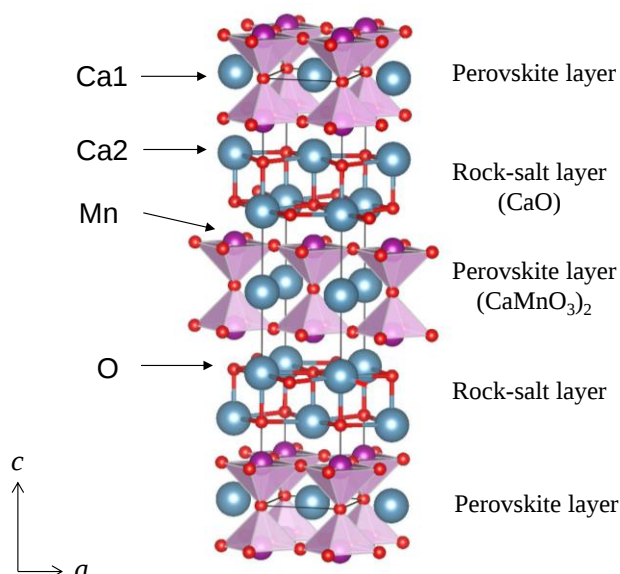


図1 $\text{CaO}(\text{CaMnO}_3)_n$ ($n=2$)の結晶構造

*電子情報部

膜構造熱電モジュールの製造技術開発

ファインセラミックスで培われた印刷技術を利用して電子回路、デバイス等を形成するプリンテッドエレクトロニクスを応用した熱電モジュールの開発を行った。図2にスクリーン印刷法で作製した200対と50対のp-n接合で構成された熱電モジュールの外観を示す。また、図3に各モジュールの電流-電圧特性および発電特性の測定結果を示す。高温側575℃で発電特性を測定したところ、膜厚10 μ mの素子内に最大310℃の温度差が発生することが分かった。これは、素子内に多くの空隙が存在することで低熱伝導化が図られたためと考えられる。

廃蒸気発電システムの開発

処理量が100 t/日を越える一般廃棄物焼却炉と異なり産業廃棄物は小規模で発熱量の変動が大きいため、ボイラ・タービンを用いる発電設備が適用できない。そこで、焼却炉から発生する大気圧水蒸気を利用した熱電発電システムを開発した。図4に開発した1 kWの熱電発電システムの外観を示す。受熱温度と出力特性の関係から8 $\times$ 2列のBi₂Te₃系熱電モジュールで構成される熱交換ユニットをダクト内に40個配置し、これらを電氣的に直列接続した発電システムを作製した。燃焼熱を吸収した水蒸気をダクト内に導入し、水蒸気が液化する際の潜熱を効率良く熱電モジュールに投入することで炉内の温度変動に影響されずに安定した発電を維持した。

結言

熱電材料の開発から実用化へ向けた要素技術の開発について以下の2点の成果が得られた。

- (1) (CaO(CaMnO₃)_n) (n=2)はLaドーピングによる導電タイプがホッピング伝導を、ゼーベック係数は-50~-200(μ V/K)のn型を示した。熱伝導率は400~900 Kにわたって非晶質ガラス(1.3W/m $\cdot$ K)以下となった。
- (2) 8 $\times$ 2列のBi₂Te₃系熱電モジュールで構成される熱交換ユニットをダクト内に40個配置し、直列接続することで安定した発電を観測した。

論文投稿

岩石鉱物科学 2015, vol. 45, no. 1, pp. 1-11.

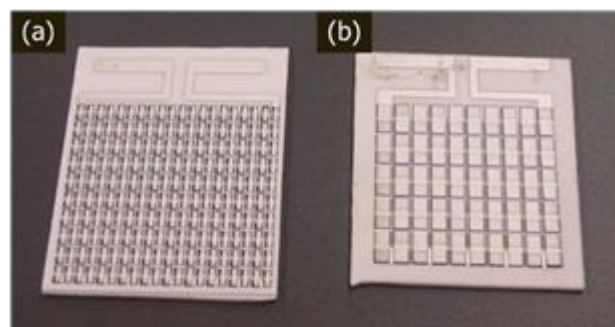


図2 膜構造熱電モジュールの発電特性

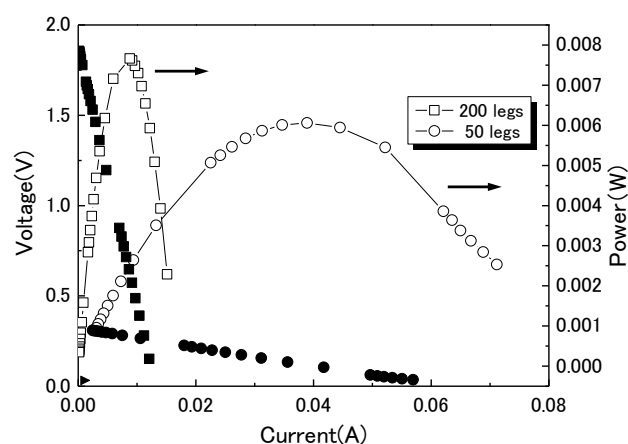


図3 膜構造熱電モジュールの発電特性



図4 廃蒸気発電システムの外観