

環境調和熱電材料を用いた 発電モジュール・システムの開発

舟橋良次*

1. はじめに

ここまで環境調和性の高い熱電材料の結晶構造と特性、製造技術、さらには斬新な観点からの計算化学を用いた新たな高性能材料の設計について報告がなされた。しかし、熱電発電を実現するためには、熱電材料だけが優れた熱電特性と環境調和性を有していれば良いというわけではない。熱電材料から電気を得るには、熱電モジュールを作製し、それを熱交換器に組み込んで温度差をつけなければ発電はできない。つまり、熱電モジュールを構成する材料、熱交換器に必要な集熱フィン、水冷槽と言った部材も環境調和素材でなければならない。そしてもう一つ重要なことは、製造プロセスの環境調和性である。つまり、ライフサイクルアセスメント(LCA)の検討は非常に重要で、発電器の製造に必要なエネルギーとそれに伴う二酸化炭素排出量が、発電器が生み出す電力や二酸化炭素削減量よりも多くなることは許されない。ここでは酸化物熱電材料を用いた発電システムの環境調和性を毒性、LCA、経済性の観点から考察する。

2. 酸化物熱電モジュール

本研究では筆者が開発した p 型の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (Co-349)⁽¹⁾ と n 型の CaMnO_3 (Mn-113)⁽²⁾ で構成される熱電モジュールを用いる。これらの材料は900°C、空気中でも安定であり、この特長を活かした熱電モジュールを得るためには、モジュールに用いる電極や接合材料にも高温、空気中での耐久性が要求される。そこで、筆者らは銀ペーストを主成分にした接合材料を開発し、銀シートを電極に用いた酸化物熱電モジュールを開発した(図1)⁽³⁾。このモジュールは高温側のみにアルミナ基板を有するハーフスケルトンタイプのモジュールである。アルミナ基板をプレート型電気炉で900°Cまで加熱し、反対面を20°Cの循環水で冷却したとき、アルミナ基板面積当たりの出力密度は4.3 kW/m²となった(図1)。

熱電発電モジュールやシステム製品を利用する場合、原料

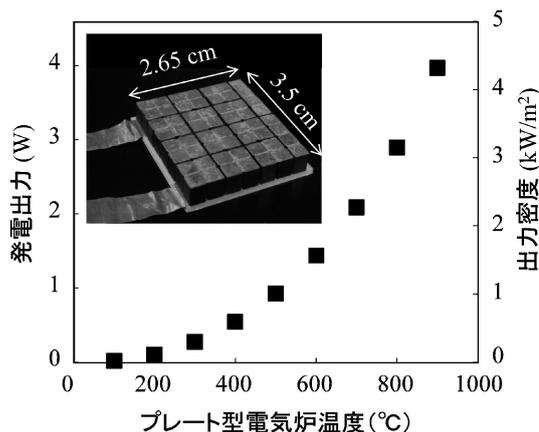


図1 14対の $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ と CaMnO_3 素子を用いた酸化物熱電モジュール(挿入写真)とその発電出力と基板面積に対する出力密度。

採取から製造、使用、廃棄までの各段階で環境負荷が発生する。酸化物熱電モジュールの環境負荷ライフサイクル評価(LCA)が新エネルギー・産業技術総合開発機構の2010(平成22)年度「地域新エネルギー・省エネルギービジョン策定等事業」により、にかほ市が行った「にかほ市地域新エネルギービジョン報告書」に示されている⁽⁴⁾。これらの数値は筆者らが作製した酸化物熱電モジュールの計測値をもとに計算されている。モジュールは64対のCo-349とMn-113素子で構成され、高温側温度を800°Cとしたとき15Wを出力する。表1にこの酸化物熱電モジュールを1枚製造する場合に発生する二酸化炭素量と消費電力をまとめる。これらの数値は流通に起因する分は除き、原料採取から、銀ペーストの脱脂、アルミナ基板、熱電素子およびモジュール製造まで全工程を考慮している。その結果、酸化物熱電モジュール1枚の製造で17.66 kg-CO₂の二酸化炭素発生と、15.76 kWhの電力消費が必要であることが分かった。酸化物熱電モジュールを工業炉や焼却炉など24時間稼働するシステムで利用することを想定すると、1枚のモジュールで15W×24時間＝

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門；上級主任研究員(〒563-8577 池田市緑丘1-8-31) Thermoelectric Module and System Composed of Environment Harmonizing Materials; Ryoji Funahashi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Ikeda)
Keywords: thermoelectric generation, oxide, module, waste heat, life cycle assessment, safety
2016年3月1日受理[doi:10.2320/materia.55.325]

表1 1枚の64対酸化物熱電モジュールの製造で発生する二酸化炭素量と消費電力量⁽⁴⁾.

項目	素材構成	排出CO ₂ 量 kg-CO ₂	消費電力 kWh	消費電力の CO ₂ 換算量 kg-CO ₂
原料	酸化物, 炭酸塩, 銀など	8.76	3.06	1.69
プロセス	樹脂類	0.14		
プロセス	溶剤	0.01		
プロセス	電力		12.70	7.05
合計		8.91	15.76	8.75

0.36 kWh/日の電力が得られる。これは0.2 kg-CO₂/日(0.555 kg-CO₂/kWh換算)の二酸化炭素削減量に相当する。この数値から、電力と二酸化炭素の回収期間はそれぞれ、15.76 kWh/0.36 kWh/日 = 43.8日と17.66 kg-CO₂/0.2 kg-CO₂/日 = 88.3日となる。実際には冷却など使用時のエネルギー消費も必要であるため回収期間はもう少し長くなるのが考えられるが、それを考慮しても、酸化物熱電モジュールは二酸化炭素削減効果、省エネルギー効果の大きな環境調和モジュールであることが分かる。

環境調和性を検討する場合、毒性など安全性の面から熱電材料を評価することも重要である。Ca₃Co₄O₉とCaMnO₃のマウスを用いた急性経口毒性試験を行った。試験方法は、両酸化物の一定量をマウスに経口投与し、14日間の死亡数、症状変化および体重測定からLD50(半数致死量)を推定した。その結果、両酸化物ともに死亡は認められず、LD50は>300 mg/kg(体重1 kg当たりの投与量)であった。この結果からCa₃Co₄O₉およびCaMnO₃は毒物、劇物には相当しないことが分かった。またAmes(エームズ)試験を実施したところ、両酸化物はいずれも陰性であり、変異原性は認められなかった。酸化物熱電モジュールには銀ペーストを用いているが、鉛を含まないRoHS指令適合品である。つまり、酸化物熱電モジュールは急性毒性および変異原性は問題ないと判断できる。

3. カスケード熱電モジュール

熱電材料の評価に用いる無次元性能指数 ZT は材料特性に絶対温度をかけ算した値であるため、全ての熱電材料の発電効率は大きな温度依存性を示す。酸化物熱電材料の場合、600°C以上で優れた特性を示すが、それ以下の温度域では ZT は低く、酸化物熱電モジュールのみで室温~1000°Cの温度域をカバーすることは効率的でない。そこで200°C以下で使用できるBi₂Te₃モジュールを低温側、酸化物熱電モジュールを高温側になるよう積層したカスケード熱電モジュールにより、広い温度域での高出力化を試みた。どちらのモジュールも基板サイズが3 cm角で、酸化物とBi₂Te₃モジュール間に伝熱シートを挿入した。プレート型電気炉を用い、空气中で測定した酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールの発電出力と出力密度の温度依存性を図2に示す。カスケード

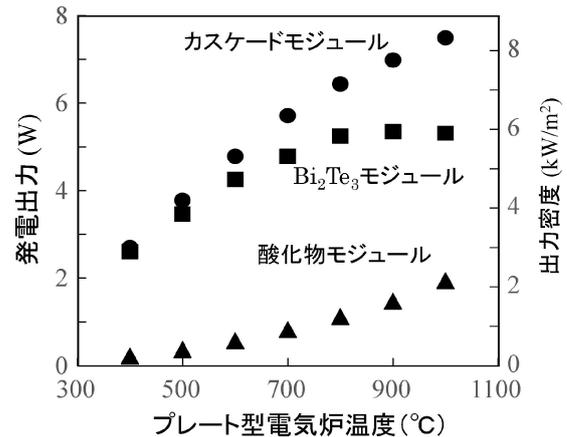


図2 Bi₂Te₃、酸化物熱電モジュールおよびこれらを積層したカスケード熱電モジュールの発電出力と基板面積に対する出力密度。

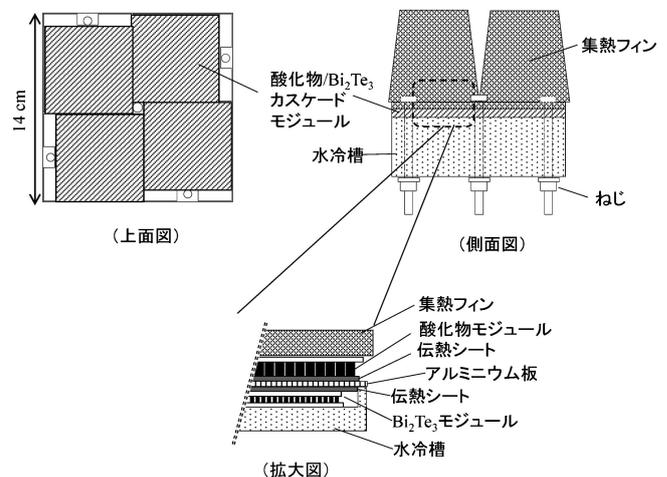


図3 酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電ユニットの構造。集熱フィンを取り除いた上面図、側面図およびカスケード熱電モジュール付近の拡大図。

熱電モジュールの発電出力は高温側のプレート型電気炉の温度と共に増加し、1000°Cの時、7.5 Wとなった。これは基板面積当たり8.3 kW/m²の出力密度に相当する。カスケード熱電モジュールの発電出力は、500°C以下ではBi₂Te₃モジュールと差がなかったが、600°C以上では酸化物熱電モジュールの発電出力増加により、カスケード熱電モジュールの発電出力が高くなった。

4. 発電ユニット

酸化物/Bi₂Te₃カスケード熱電モジュールを4枚用い、集熱フィンと水冷槽を備えた発電ユニットを製造した(図3)。集熱フィンは高温側の熱源温度が650°C程度以下ならばアルミニウムを素材に用いることができるが、それ以上では铸铁など高温でも熔融しない素材を用いなければならない。カス

表2 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電ユニットの天然ガスの燃焼を用いた発電特性.

I	燃焼ガス温度(°C)	1097
II	集熱フィン温度(°C)	690
III	冷却水入口温度(°C)	12.0
IV	冷却水出口温度(°C)	13.8
V	冷却水量(リットル/分)	8.0
VI	冷却水への熱量(W)	1005
VII	発電出力(W)	49.3
VIII	総熱移動量VI + VII (W)	1054
K	発電効率VII/VIII×100(%)	4.68

ケード熱電モジュールの効果は600°C以上で見られることから、今回の発電ユニットには鋳鉄製の集熱フィンを用いた。鋳鉄であるため、重量が重く、熱伝導率が低いことが問題となる。このユニットを天然ガス燃焼を用い加熱することで、発電性能を評価した。その結果を表2に示す。

5. 発電実証

上記の発電ユニットを4個連結した熱電発電システムを建設資材の加工場から出る廃木材の焼却炉に設置し、発電実証を行った(図4)。熱電発電は燃料の種類に依存しないため、木質バイオマスや廃棄物なども燃料として利用できる。特にこれらの燃料は広く分散して発生するため、それを集約化し、大規模発電するよりも、小型設備によるオンサイト発電の方がLCAの観点からも効率が良いと考えられる。熱電発電は小規模発電にも適しているため、このような应用到に有利な技術である。木質バイオマスの場合、間伐材など無加工廃木材であれば40円/kWhほどの価格で売電することができる⁽⁵⁾。一方、建設資材など加工後の廃木材では、売電価格は約13円/kWhになる。また、建設資材は接着剤を用いていることから、燃焼により余分な二酸化炭素が発生するものの、ほとんどはカーボンニュートラルな木質原料由来の二酸化炭素であり、この燃焼熱を用いた熱電発電は環境調和の高い発電システムと言える。

今回の試験は、約8時間/日稼働する建設資材加工場の廃木材用焼却炉を用い、5日間の発電実証を行った。60個の直流ファンを外部負荷抵抗として接続し、そのときの発電出力を測定した。これは、連続発電した場合の耐久性を検証するためである。熱電発電では、外部負荷抵抗値が発電システムの内部抵抗値と一致する場合、最大出力が得られる。本試験の直流ファンの抵抗値は、発電システムの内部抵抗値よりも高いため、最高出力よりも低い発電出力となっている。電子負荷装置を用いた発電出力測定では240Wの最大値を得ているが、連続発電時は100~200Wの発電出力となった(図5)。集熱フィン周辺の温度変化に追従して発電出力が増減した。また日数の経過と共に、発電出力は漸減している。これは発電ユニットの劣化が主な原因ではなく、木材燃焼により生じた灰が集熱フィン上に堆積し、熱回収率が低減

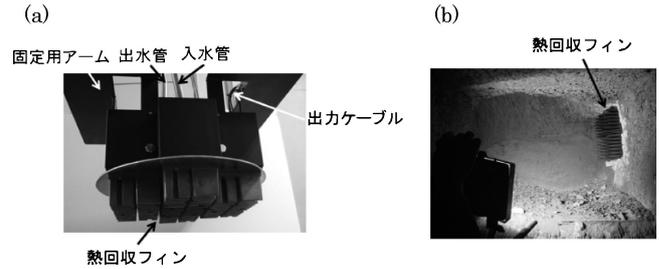


図4 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システム(a)と建設用廃木材の焼却炉に搭載した炉内部の写真(b).

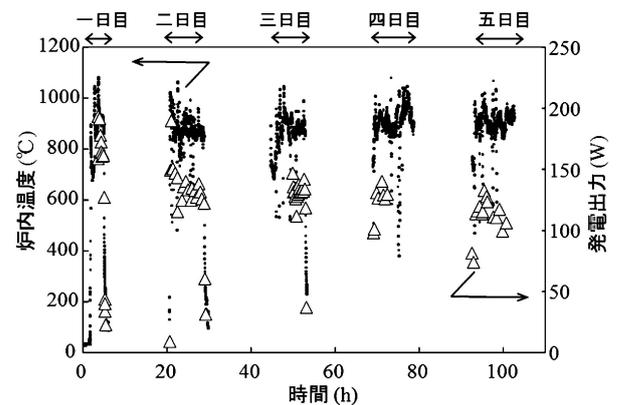


図5 廃木材用焼却炉の炉内温度と酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システムの発電出力の経時変化.

表3 酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを搭載した熱電発電システムの廃木材用焼却炉での実証試験結果.

I	炉内温度(°C)	1000
II	冷却水入口温度(°C)	25
III	冷却水出口温度(°C)	44
IV	冷却水量(リットル/分)	6.0
V	冷却水への熱量(W)	3567
VI	発電出力(W)	240
VII	総熱移動量V + VI (W)	3807
VIII	発電効率VI/VII×100(%)	5.3
K	発電コスト(万円/kWh)	261

しているためである。実用においては、熱電発電ユニットの性能だけでなく、熱回収性能、冷却性能などシステム全体としてのエネルギー効率を考慮しなければならない。

表3に熱電発電システムの実証試験の結果をまとめる。建設資材用木材は絶乾材であり、燃焼による熱はほぼ全て顕熱となる。そのため炉内温度は1000°Cを超え、酸化物/Bi₂Te₃ カスケード熱電モジュールを用いるには良い条件である。また、この加工場での廃木材の焼却量は最大で2トン/日となり、燃焼により9,400 kWh/日のエネルギーが発生している。これを8時間で平均化すると1,200 kW近い熱エネルギーが生成されている。熱電システムの冷却水の温度変化と水

量を用い計算したモジュールを通過した熱量と発電出力により見積もった発電効率は約5%であった。これは酸化物熱電モジュールの効率が低いことが主な原因であり、酸化物熱電素子の高効率化が必要である。ここで用いた発電システムは産業技術総合研究所の技術移転ベンチャーである㈱TES ニューエネルギーで製造された製品で、2011年当時の売価を基準に、1kW 当たりの発電単価を計算すると261万円/kW となった。この金額で本実証試験と同様の温度、24時間/日、300日/年で発電をした場合、5年後の発電コストは74円/kWh となる。これは現在の系統電力の約3倍の金額である。このことから、発電効率が15%程度の熱電発電ユニットの開発が必要であることが分かる。今後、本報告で述べた酸化物材料のように、低コストで環境調和性が高く、長期使用が可能な高効率熱電材料の開発が排熱応用を目指した熱電発電技術の実用化には不可欠である。

6. ま と め

排熱を直接電気に変換する熱電発電は、発電設備の小型化、分散化、メンテナンスフリーの観点から省エネルギー、二酸化炭素削減に大いに貢献する技術と期待されている。しかし、これまでが開発された熱電材料のほとんどは、変換効率の低さに加え、高 ZT 化のため重金属を含む場合が多く、資源性、安全性、コストの観点、さらに酸化など低い耐久性が理由で、排熱発電の応用は実現していなかった。本報告では、酸化物熱電材料が環境へ与える影響を、二酸化炭素およびエネルギーのLCA、毒劇物、発がん性の観点から評価した。また、カーボンニュートラル発電を目指した、木質廃棄

物の焼却炉での発電実証を行った。酸化物熱電材料の環境調和性は非常に高いことが分かったが、変換効率の向上がコスト面から必要であり、新たな材料探索、素子高性能化プロセス技術、熱電発電システムとしての熱回収、冷却の高効率化技術の開発が必要であることが分かった。

文 献

- (1) R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani and S. Sodeoka: Jpn. J. Appl. Phys., **39**(2000), L1127-L1129.
- (2) D. Flahaut, T. Mihara, R. Funahashi, N. Nabeshima, K. Lee, H. Ohta and K. Koumoto: J. Appl. Phys., **100**(2006), 084911.
- (3) S. Urata, R. Funahashi, T. Mihara, A. Kosuga, S. Sodeoka and T. Tanaka: Int. J. Appl. Ceram. Tech., **4**(2007), 535-540.
- (4) にかほ市地域新エネルギービジョン報告書：平成22年度 地域新エネルギー・省エネルギービジョン策定等事業、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (2011).
- (5) 経済産業省、資源エネルギー庁ホームページ：
http://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/saiene/kaitori/kakaku.html



舟橋良次

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1992年 名古屋大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程前期修了
 1992年 通商産業省 工業技術院 大阪工業技術試験所 入所 (現 産業技術総合研究所 関西センター)
 1998年 名古屋大学大学院工学研究科 結晶材料専攻 博士号取得
 2015年4月- 現職
 専門分野：熱電変換、固体化学、固体物理
 ◎新規熱電材料の探索とプロセス技術、発電システムの開発に従事。実学として高効率熱電材料、モジュールおよび発電技術研究の構築を目指し活動中。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★