



中高温域での熱電変換を実現する 高性能クラスレート焼結体の研究開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発/
熱電変換材料・デバイス高性能高信頼化技術開発/
実用化に適した高性能なクラスレート焼結体の研究開発

プロジェクト実施者： TherMAT (古河電気工業(株))



印刷技術を活用したフレキシブルな 熱電変換モジュールを開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発/
熱電変換材料・デバイス高性能高信頼化技術開発/
フレキシブル有機熱電材料およびモジュールの開発

プロジェクト実施者： TherMAT (富士フイルム(株))
プロジェクト実施期間： 2013~2017年度 <卒業テーマ>

背景

熱を直接電力に変換する熱電変換技術は、工場排熱や自動車エンジンなど、中高温域といわれる200~800℃の未利用熱を有効に利用して省エネルギーに資することが期待されます。しかしながら、現在の熱電モジュールは発電効率が十分でないなど、大規模な実用化には至っていません。そこで、高性能で環境調和性も優れた熱電材料を用いた高発電効率で高温耐性を有する熱電モジュールの実用化が望まれています。

目的

本研究開発では、高発電効率の熱電モジュールの実用化に向けて、熱電材料として、資源性が高く、環境調和性に優れたクラスレート化合物の性能向上を図るとともに、実用化に必要な高発電効率、低コスト、高温耐性に優れた熱電モジュールに関する技術を開発します。これにより、中高温域での未利用熱エネルギーを電力に変換する高効率熱電モジュールを実現し、さらに民生分野など他分野への応用を進め、低炭素社会の実現を目指します。

事業概要



5mm
P型およびN型の
Si系クラスレート焼結体
U字素子



炎にかざすと、
電力が得られる
Si系クラスレート
焼結体U字素子を用いた
熱電モジュール

Youtube
「NEDO Channel」で
動画を公開中



熱電材料の性能向上および熱電モジュールの実用化に資する技術開発を行っています。
熱電材料の性能向上に関する技術開発では、クラスレート化合物について、その結晶構造や組成に着目した熱電材料の高性能化の検討を行うとともに、特徴的な試作方法による性能向上に関する技術検討を行いクラスレート焼結体の熱電特性を高性能化する技術の開発を行っています。
熱電モジュール化に関する技術開発では、熱電材料の性能向上に関する技術開発で得られたシリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)及びスズ(Sn)系の各クラスレート焼結体について、高温耐性が優れたP型およびN型焼結体が一体となった高温電極レスのU字素子(左図参照)など、モジュール化に必要な製造技術の検討を行い、高い発電効率を持つ多接合型熱電モジュール化技術の開発を行っています。
開発中の熱電モジュールは、直火であぶれるほどの高温域の利用が可能であり、工業炉から発生する200~800℃の中高温域の輻射熱等を電力に変換して有効利用できるようになります。

背景

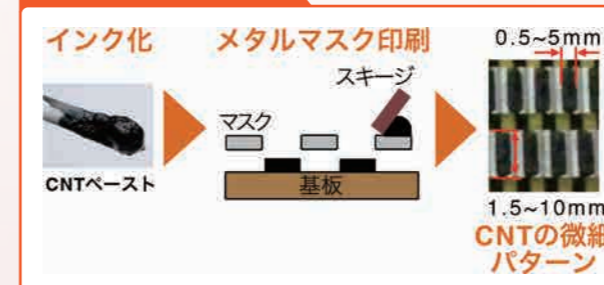
サステナブルな社会の実現に向け、未利用熱の有効利用が注目されています。温度差を電気エネルギーに変換する熱電変換技術は、未利用熱の再資源化に有望であり、発電特性の飛躍的な向上を目指した材料及びモジュール開発を行うことにより省エネルギー・CO₂削減に貢献することが可能です。

目的

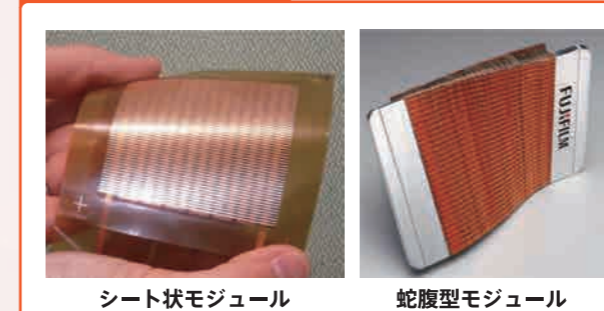
200℃未満の中低温領域の膨大な未利用熱エネルギーの活用を促進するために、従来の固くて重く、希少/毒性元素を含む無機系の熱電変換材料に代わる、柔軟で軽く、ユビキタス元素からなる有機系の熱電変換材料を開発します。印刷プロセスを用いて、様々な形状や規模の熱源に対応できるフレキシブルかつ軽量で加工しやすく、スケラブルな熱電変換モジュールの実現を目指します。

事業概要

モジュール作製フロー



開発したモジュール



有機系の熱電変換材料として、高い導電性をもつ単層カーボンナノチューブ(CNT)に着目し、半導体特性の制御技術、及び分散・印刷技術により、軽量かつフレキシブルな熱電変換モジュールを開発しました。

■CNTを高濃度かつ低欠陥でペースト化する分散技術、及びCNTの半導体特性を制御するドーピング技術を開発し、p型及びn型のCNTインクを実現しました。

■開発したCNTペーストを用いて、熱電変換モジュールに適した微細パターンを実現できる印刷技術を開発しました。

■印刷により形成した数千個の微細パターンの一つ一つが熱電変換素子として機能し、高いフレキシブル性をもつシート状の熱電変換モジュールを実現しました。

■印刷により、CNTのpn接合を形成し、曲面追従性と温度差のつきやすさを両立した蛇腹型の熱電変換モジュールを実現しました。

問い合わせ先

古河電気工業株式会社 研究開発本部
〒220-0073 神奈川県横浜市西区岡野2丁目4番3号
TEL: 045-311-1324 FAX: 045-311-5190 URL: <http://www.furukawa.co.jp>

問い合わせ先

富士フイルム株式会社 R&D統括本部 有機合成化学研究所
TEL: 0465-85-2965
URL: hiroki.sugiura@fujifilm.com



排熱を効率良く回収して電気に変換する 従来比2倍の高効率小型排熱発電技術

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 / 排熱発電技術の研究開発 / 排熱発電技術の研究開発

プロジェクト実施者: TherMAT (パナソニック (株))

背景

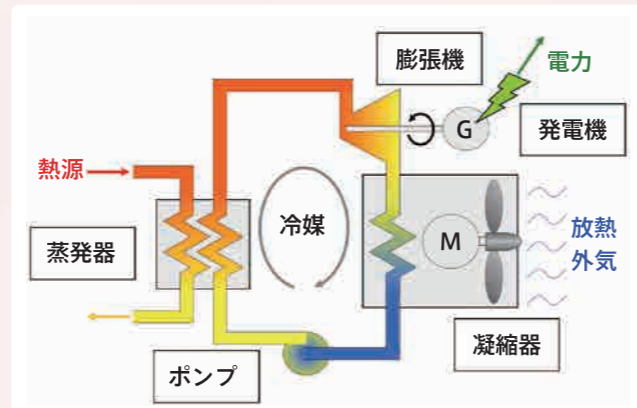
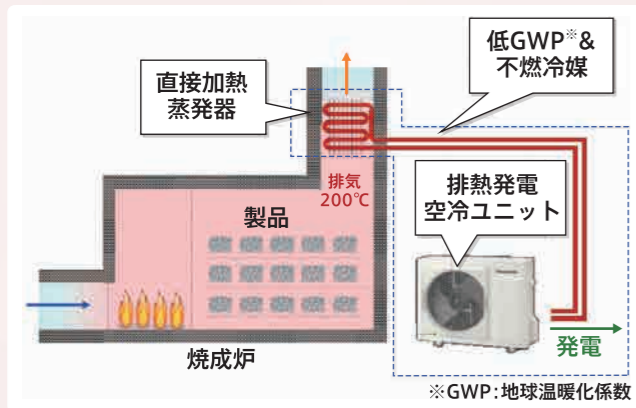
一次エネルギーの約70%は有効に利用されずに排熱(未利用熱)として排出されており、環境中に排出される膨大な未利用熱を効率的に回収・再利用し、省エネルギー化やCO₂排出量の削減が求められています。NEDOが実施した産業分野の排熱実態調査において、①未利用排ガス熱量の約76%を200℃未満の排ガス熱量が占めていること、②未利用熱活用設備の導入可能性に関するニーズ調査から、200℃未満の排熱活用ニーズが多いこと、熱電発電に適用可能な排熱熱量として10kWレベル(発電量として1kWe相当)が最も多いこと、などがわかっています。

目的

従来比2倍の発電効率で投資対効果の高い1kWeクラスの小型高効率排熱発電技術を開発することで、これまで捨てられていた小規模に分散している200℃未満、熱量10kW程度(発電量1kWeに相当)の排熱や排蒸気の一部を電気に変換することで、工場の消費電力量を削減し、省エネルギー化、CO₂排出量の削減に貢献します。

事業概要

200℃程度の中低温排熱を活用する1kWeクラスの高効率小型オーガニックランキンサイクル発電技術(目標発電効率14%)を開発しています。デバイス耐久性の課題に関して、膨張機、冷媒ポンプの解決手段(膨張機構および冷媒ポンプ軸受機構の改善等)を明確化しました。サイクル安定制御の課題に関しては、起動時制御と通常時制御の対策を行いました。また、排熱回収用の蒸発器の構想設計を完了しました。今後、システム実証機の構築に向け、デバイス耐久性設計と排ガスの温度・流量に対応するサイクル自動制御技術の構築を行います。



熱流れの計測解析技術の開発/電気駆動車の計測実施/ 自動車の熱流れモデルの構築

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 / 熱マネジメントの研究開発 / 熱マネジメントの研究開発

プロジェクト実施者: TherMAT (マツダ (株))

背景

地球規模での温暖化対策に貢献していくためには、自動車の電動化による燃費の向上が有効です。しかし、電気駆動車における熱システムの構成や熱エネルギーフローは、従来の内燃機関車と比べて益々複雑化してきています。そのため、実車を使った開発では効率が悪く、今後は、高精度な熱流れモデルを使って熱マネジメントを行なうモデルベース開発が重要となります。

目的

高精度な熱流れモデルの構築にあたっては、伝熱の3つの形態である、「伝導」「対流」「輻射」を分離計測する技術が必要となってきます。また、この技術を用いた電気駆動車の様々なシーンにおけるエンジンルームや車室内等の熱流れ計測が必要です。そこで、本研究開発では、「熱流れの計測解析技術の開発」、「電気駆動車の計測実施」、それらを活用した「自動車の熱流れモデルの構築」に取り組みます。

事業概要

「熱流れの計測解析技術の開発」:熱流れを高精度に計測するために、場を乱さない高分解能な温度計測技術の開発に取り組みました。実現には、少配線で複数点の計測ができる光ファイバが有効です。一方で、機械的な歪みも温度信号として検出するため、流れによる歪みが原因で大きなノイズが発生する問題がありました。このノイズの現象を解明した結果、風とファイバの共振であることが判りました。そこで、共振を回避するためにファイバ剛性を高める技術を開発しました。その結果を図1に示します。風速7m/s(車速100km/h走行時のエンジンルーム内風速に相当)以上で従来品は大きなノイズが発生していますが、今回の開発品はノイズが大きく低減できていることを確認しました。「電気駆動車の計測実施」:上述の光ファイバを用いて、車速100km/h走行時条件下でノイズ発生無く高精度に計測できたことを確認しました。なお本計測は、本組合員であるマレリ(株)と連携して実施しました(図2)。「自動車の熱流れモデルの構築」:自動車の熱流れモデルを構築するために、高分解能な実測結果を適用すると共に、伝熱の3形態に分け年度毎に計算精度を高めます。現在、伝導と強制対流による熱伝達を中心とした熱流れの精度向上に取組み、温度場と流れ場の計算精度を同時に確保するモデルを構築しました。構築したモデルを用いて高風速部における風速の予実の比較を行った代表例を図3に示します。予実差は小さく、高精度なモデルが構築できたことを確認しました。

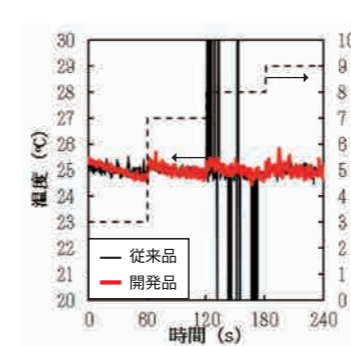


図1. ノイズ低減検証結果



図2. 電気駆動車計測の様子

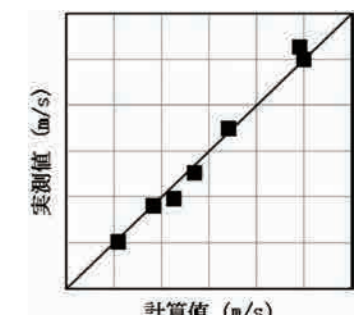


図3. 風速の予実比較

問い合わせ先

パナソニック株式会社 アプライアンス社
〒570-8501 大阪府守口市八雲中町3丁目1-1
TEL:050-3686-2588 E-mail:morimoto.atsushi@jp.panasonic.com

問い合わせ先

マツダ株式会社 技術研究所
〒730-8670 広島県安芸郡府中町新地3-1
TEL:082-252-5502 FAX:082-252-5342 URL:http://www.mazda.co.jp/



自動車排熱を回収し、そのエネルギーで冷房することで燃費を向上する小型吸収冷凍機の開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱マネジメントの研究開発／車両用小型吸収冷凍機の研究開発

プロジェクト実施者： TherMAT (アイシン精機 (株)、(国研) 産業技術総合研究所)

背景

車両の燃費を向上し、エネルギー消費を抑制することが望まれています。現状、エンジン車両では燃料エネルギーの約60%が有効に利用されずに排熱(未利用熱)として排出されています。一方で夏季の冷房時には走行以外に空調のための燃料エネルギーが必要なため、冷房時には非冷房時に比較して燃費が悪化する現象が生じています。

目的

従来捨てていた排ガスや冷却水などの排熱を回収し、冷房するためのエネルギーとして用いることができれば、空調に必要であった燃料エネルギーを減らし、燃費を向上する事が期待できます。このために、熱で冷やすことができる吸収冷凍機に着目しています。吸収冷凍機は、主に燃料の燃焼熱を加熱源とし、空調用としてオフィスビル等に設置されています。本テーマは、車両環境でも安定に動作することができる吸収冷凍機を開発することを目的としています。

事業概要

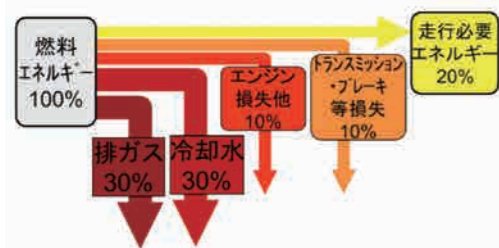


図1. エンジン車エネルギーの流れ

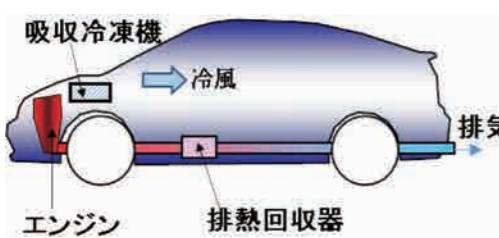


図2. 車載イメージ

現在、自動車の冷房は圧縮式冷凍機を用いているため、冷房時には走行以外に、空調のためにエンジンでコンプレッサを動作させる燃料が必要となっています。この結果、冷房時の燃費は非冷房時に対し5~50%程度悪化すると報告もあります。一方、エンジン車においては図1のように燃料のエネルギーの約60%が排熱として捨てられ、未利用の熱エネルギーとなっています。

従って、排熱を回収して冷房用のエネルギーとして利用することが出来れば燃費の向上が期待できます。熱で動作させる吸収冷凍機を用いることで、車両の排熱を回収して冷房に利用することが可能となれば年間約12%の燃費向上が期待できます。

一般的な吸収冷凍機は、主にオフィスビル等の大型の据置型が中心で、車両に用いる場合、容積、重さあたりの冷房能力をそれぞれ20~40%、130%程度アップする小型軽量化、さらに、走行時での傾斜、振動等の車両特有の環境など、据置型では考慮する必要のない制約条件への対応が必要となります。

これらを踏まえ、図2のように車両排ガス熱を回収し、冷熱を発生する吸収冷凍機を車両に搭載するために小型・軽量化し、車両の揺れや振動などの車両環境に対応するシステムを開発しています。

成果

従来の据置型吸収冷凍機は[1]構造材として鉄や銅などが主に使用されているため重い。[2]重力を利用して作動媒体を熱交換器に滴下する構造のため、水平状態で高い性能を得ることができるが、大型となり、走行中などに傾斜する場合、性能を保持することが困難である。[3]据置して使用することを前提とした構造のため、車両走行中に揺れ、加減速がある場合、作動媒体が混合し動作が困難になる。[4]冷却塔を用いているが、車載は困難なため、環境温度が高くなるなどの課題がありました。

今回、[1]容器の薄肉化や、構造材に腐食対策を施した軽金属を用いることで軽量化。[2]作動媒体を熱交換器に回転塗布体で塗布する新たな構造を採用することで小型化し、傾斜による影響を抑える。[3]作動媒体の混合を防ぐため水蒸気透過膜を用いる構造のメンブレンラッピングアブソーバを新規開発(図3)。[4]通常の作動媒体に水溶性の添加物を加えて40℃以上の高温でも性能を維持できる新媒体を開発しました。これらについてラボ評価、シミュレーションにより車載時の性能を確認しました。商用車に搭載するために、装置をレイアウトしたシステムを開発し、排ガス熱を回収して冷熱を発生するプロトタイプを完成しました。

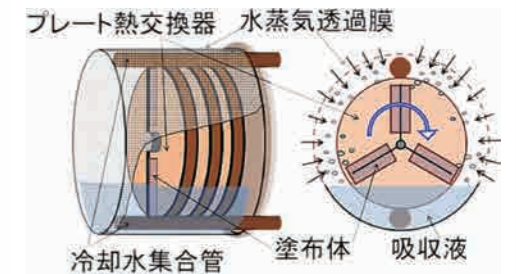


図3. メンブレンラッピングアブソーバ構造



図4. 商用車車載外観

省エネルギー効果

2030年度の省エネ効果：大型タンクローリー 19,050台分

■2030年度：38.1万kL/年



※大型タンクローリーの容量を20kL/台として算出

今後の展望

今後、商用車の排ガスを利用した車室空調の性能評価を行うために、2020年1月から車載した吸収冷凍機システムの車両評価を開始します。開発した車載吸収冷凍機を評価し、車両排ガス、走行風、環境などによる影響や、吸収冷凍機の車両への影響を調べ、吸収冷凍機を車両システムに組み込むための課題を抽出し、改良を行って実用化を目指します。

問い合わせ先

アイシン精機株式会社

〒448-8650 愛知県刈谷市朝日町2-1

TEL: 0566-24-9364 FAX: 0566-24-9090 URL: <http://www.aisin.co.jp/>



高効率熱輸送技術の開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱マネジメントの研究開発／
熱マネジメント材料の研究開発

プロジェクト実施者：TherMAT（トヨタ自動車（株））
プロジェクト実施期間：2013～2018年度 <卒業テーマ>

背景

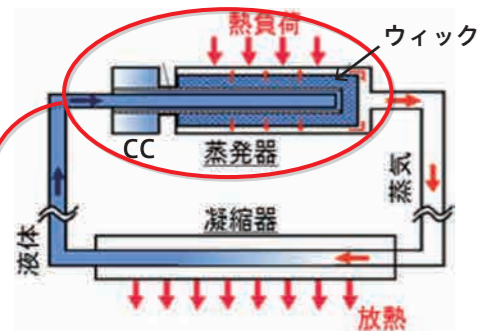
自動車で消費される燃料エネルギーの7割は廃熱として捨てられておりますが、特に冬季には、熱の発生する場所と熱を利用したい場所が違ふ、空間のミスマッチが生じており、熱の有効利用ができておりません。その結果として、車両の燃費悪化、環境へのダメージ増加に繋がっております。そのため、出てきた廃熱を効率的に輸送する熱マネジメント技術の開発が重要です。

目的

熱を効率的に輸送するため、蒸気を利用した熱輸送システムに着目しました。中でも、電気的アクチュエータを必要とせず、熱輸送ポテンシャルの高いループヒートパイプ(LHP)の適用を検討します。従来研究では、輸送できる熱量は高々数百W程度でありましたが、車両の要求に答えるべく数kWオーダーの熱輸送を可能とするLHPの技術開発を目指します。

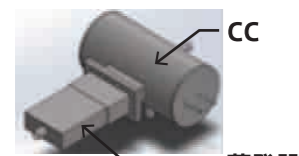
事業概要

【システムコンセプトと構造】



【蒸発器構造】

蒸発器とCCの一体構造を適用



【ウィック構造】

ポーラス構造体を適用



蒸発器+CC:1.9L

ループヒートパイプ(LHP)はウィックの毛管力を駆動源とするため、ポンプで熱輸送ができます。従来では数十～数百Wクラスの報告は成されていたが、車載を見据えた場合、さらなる大熱輸送量を実現する必要があります。本研究では、kWクラスのLHP構築を目指しました。

システム具現化に向けては、蒸発器構造が重要な要素の一つです。本研究では、蒸発器とコンプレッサチャンバ(CC)を一体化させることでスペース効率の高い蒸発器を実現し、また、ウィック構造にポーラス構造体を用いることで、狙いの熱輸送量の確保を目指しました。ポーラス構造体は、気孔径や気孔率を制御しやすく、ウィック構造に適した材料です。

上記構造を適用することで、蒸発器+CCが車載を目指せるレベルの1.9Lまで小型化することができました。

本蒸発器を用いた原理実証ベンチを構築し、熱輸送距離は2m、蒸発器と凝縮器の高低差をゼロと設定して評価を実施しました。また、凝縮器は水冷方式とし、性能律速させないため、余裕を持たせた設計としました。

原理実証の結果、3kWまで熱輸送可能であることを確認できました。また、本システムを設計するにあたり、要求にマッチしたLHP設計を可能とすべく、MBD技術を構築しました。その結果、当初狙っていたkWクラスのLHPの構築/実証に加え、要求性能が変わったとしても、要求に応じたLHPの設計ができるようになりました。



ヒートポンプ技術等の 統合解析シミュレーション技術の構築

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱関連調査・基盤技術の開発／
産業分野の排熱実態調査、ヒートポンプ技術等の統合解析シミュレーション技術の構築

プロジェクト実施者：TherMAT（一財）金属系材料研究開発センター・早稲田大学（共同実施）

背景

15業種の工場設備の排熱実態調査の結果¹⁾、未利用の743PJ/yの排ガス(うち76%が200℃未満)が、2711PJ/yの排温水がそれぞれ排出されていると推定され、これらはヒートポンプの熱源ポテンシャル(省エネポテンシャル)として考えることができます(図1)。従来利用困難であった

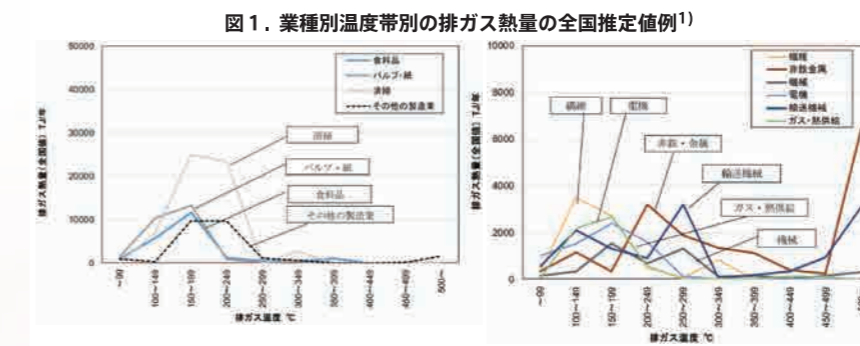


図1. 業種別温度帯別の排ガス熱量の全国推定値例¹⁾

熱源も含めて活用し、化石燃料を用いた蒸気ボイラーの代替等として産業用ヒートポンプが導入されることにより、大幅な一次エネルギー・CO₂の削減、エネルギーコストの削減が見込めます。

その一方で、ヒートポンプ導入効果は一般には実環境で検証することが困難で、コストや導入効果、ヒートポンプシステムの構成などを予め定量的に評価することが難しいことが産業用ヒートポンプの1つの導入障壁となっています。

目的

早稲田大学では、ヒートポンプの成績係数COPを最大とするために、冷媒、サイクル選定から最適設計・制御、システム最適化までを統合して実現できる、マルチフィジックス統合解析シミュレーション技術を構築してきました。開発したヒートポンプ等の導入効果(一次エネルギーの低減率等)を明らかにするために、この技術を応用し、特に汎用性確保の観点から、シミュレーションモデルの基本構成の検討を行い、実際のヒートポンプ適用先を具体的に選定したモデルケース検証を実施し、ヒートポンプを含む工程全体としての年間エネルギー性能や経済性を分析できるシミュレーターを開発します。

適用検討対象業種・工程例：機械器具製造業・塗装乾燥工程、化学工業・乾燥・濃縮・蒸留工程、
食品製造業・加熱・乾燥工程、ゴム製品製造業・混合・加硫工程、他

事業概要

産業用ヒートポンプの導入効果を簡便に評価できるロジック(図2)と導入の基本8パターンを定め(図3)、それらの組合せで様々な工場等の総消費一次エネルギー量や導入後低減率のようなヒートポンプ導入効果を定量的に評価します。システム構成基本パターンは「加熱方式」(循環、非循環)、「ヒートポンプの導入用途」(予熱、置換)、「冷温同時取り出し」(有、無)、これら3つの組合せから導入の基本8パターン、それぞれについてボイラータイプ(従来)とヒートポンプタイプ(新規)の合計16パターンとなり、これら全てのシミュレーションタイプを構築します。

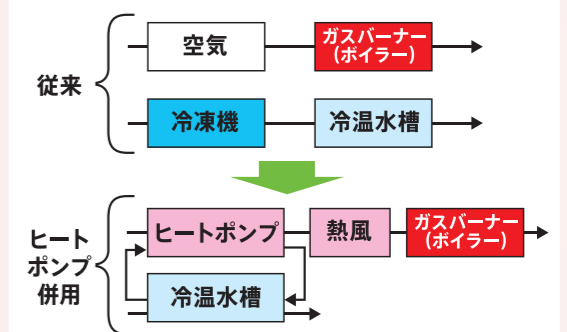
図2. シミュレーション全体の解析ロジック²⁾



参考文献

- 1) TherMAT技術開発センター「産業分野の排熱実態調査報告書」(2019年3月)
https://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_101074.html
- 2) 市川, 鄭, 宮岡, 山口, 齋藤; 2019年日本冷凍空調学会講演論文集, C121-1 ~ 4
「産業ヒートポンプシステムの統合シミュレーション技術の構築第1報」(2019.9.11-13)

図3. シミュレーションモデルの基本パターン例²⁾
(非循環、ヒートポンプ予熱、冷温同時利用の場合)



問い合わせ先

トヨタ自動車株式会社
〒471-8572 愛知県豊田市トヨタ町1番地
TEL: 050-3166-1070 FAX: 0565-75-4133 E-mail: manabu_orihashi@mail.toyota.co.jp

問い合わせ先

一般財団法人 金属系材料研究開発センター (JRCM)
〒105-0003 東京都港区西新橋1-5-11 第11東洋海事ビル6階
TEL: 03-3592-1282 FAX: 03-3592-1285 URL: <http://www.jrcm.or.jp/>



200℃温水出力を可能にする高効率ヒートポンプに適した環境負荷の低い冷媒の開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱関連調査・基盤技術の開発／機械・化学産業分野の高温熱供給ヒートポンプシステムに適した冷媒開発

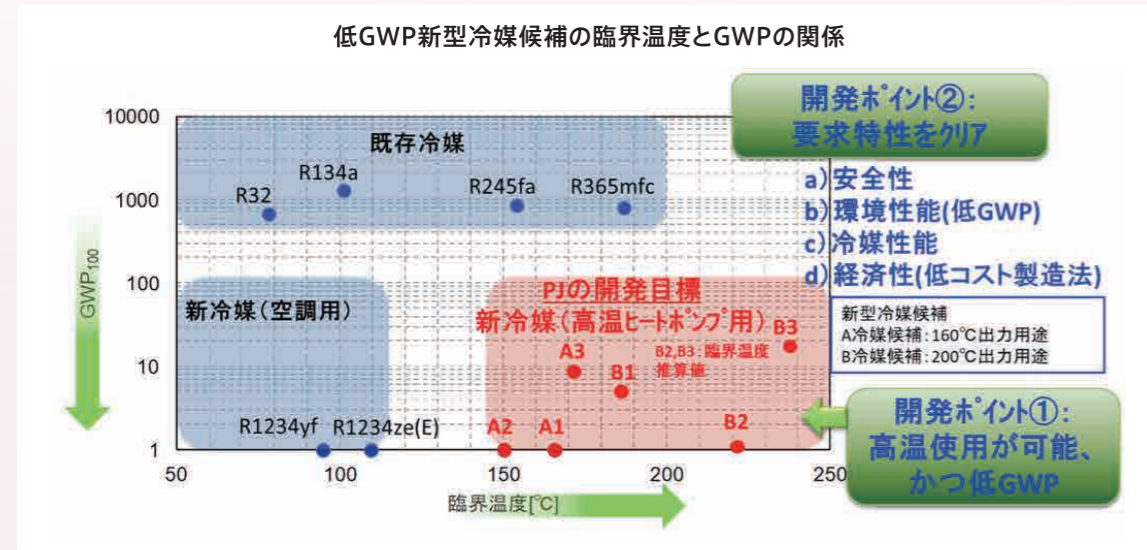
プロジェクト実施者：TherMAT
(三菱重工サーマルシステムズ(株)、三菱重工業(株)、セントラル硝子(株)、(国研)産業技術総合研究所)

背景

機械・化学産業分野の多くのプロセスでは化石燃料を使用した蒸気ボイラにより高温熱媒が供給されており、地球温暖化防止の観点から、その代替として高温熱を供給することが可能なヒートポンプの導入が求められています。一方で、高温熱供給に適した環境負荷の低い冷媒が存在しないなどの理由で、150℃以上の高温水が出力できる、蒸気ボイラの代替が可能なヒートポンプは存在していないのが現状です。

目的

産業用の製造プロセスから未利用熱として捨てられている80～100℃程度の排熱を回収し、160～200℃程度の高温熱媒を供給するヒートポンプシステムに必要な冷媒を開発します。このため、GWP(Global Warming Potential:地球温暖化係数)が小さく、高温域での利用でも、熱伝導性、熱安定性に優れていると共に、ヒートポンプサイクルの設計圧力を低減できる沸点の高い化合物を選択し、冷媒としての適性評価を行っています。これにより、高効率ヒートポンプシステムの開発が可能となり、ガスバーナ燃焼や蒸気ボイラの代替として導入することにより、一次エネルギー使用量の削減およびCO₂排出量の削減に貢献していきます。



低GWP新型冷媒候補での評価物性

| 開発番号 | 160℃出力用新型冷媒候補 (A) | | | 200℃出力用新型冷媒候補 (B) | | | | |
|---------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|----------|
| | A1 | A2 | A3 | B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
| GWP ₁₀₀ | 1 | 3 | 9 | 5 | 1 | 18 | 107 | 20 |
| 毒性 | Ames: 陰性 急性吸入: GHS区分外 | Ames: 陰性 急性吸入: GHS区分外 | Ames: 陰性 急性吸入: GHS区分外 | Ames: 陰性 急性経口: GHS区分5 または区分外 | Ames: 陰性 急性吸入: GHS区分5 または区分外 | Ames: 陰性 急性経口: GHS区分5 | Ames: 陰性 急性経口: GHS区分5 または区分外 | Ames: 陰性 |
| 燃焼性 | Class: 1 | Class: 2L | Class: 1 | Class: 2L | 不燃性 | Class: 2L | Class: 2L | 不燃性 |
| 熱安定性 | 160℃ | 200℃ | 225℃ | 250℃ | 225℃ | 250℃ | 250℃ | 250℃ |
| 物性情報 ・熱力学的性質(熱) ・輸送的性質(輸) | (熱)データ取得済 (輸)データ取得済 | (熱)データ取得済 (輸)データ取得済 | データ開示済 | (熱)データ取得中 (輸)データ取得済 | 未評価 | データ取得中 | 未評価 | 未評価 |

※1: 出典IPCC5thレポート
※2: 推定値

160℃出力機: A3冷媒で選定

200℃出力機: B1, B3冷媒が候補

事業概要

①高温ヒートポンプに適した低GWP冷媒候補の開発および物性情報の構築

160℃温水出力ヒートポンプに適した低GWPの冷媒候補から、熱安定性、毒性評価などの評価試験を実施し、最適な冷媒を選定しました。200℃温水出力ヒートポンプに適した冷媒候補については、GWP、化学構造や標準沸点などの情報を基にスクリーニングを行い、臨界温度の高い冷媒候補として選定し、200℃レベルの化学的特性・熱力学的性質・輸送性質を測定し、冷媒候補のヘルムホルツ型状態方程式を完成させ、ヒートポンプの評価に必要な情報の構築を進めています。また、熱安定性、燃焼性の評価を行いました。現在実施中の毒性試験の評価を加え、冷媒候補の安全性について最終評価を行います。さらに、複数の冷媒候補について、高効率製造法を開発するとともに、評価用サンプルを合成し、ヒートポンプでの実証評価を行います。

②高温ヒートポンプの冷媒候補の適正評価

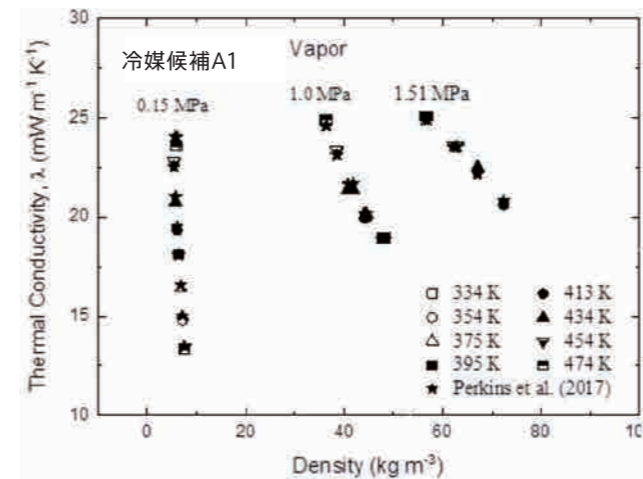
昨年度までに絞り込みを行った新型冷媒候補を対象として、産業用高効率高温ヒートポンプとして可能性のあるヒートポンプサイクルの熱力学的特性解析を行い、伝熱特性予測法を組み合わせたサイクル性能予測法の構築を進めています。また、潤滑油とその油性剤・添加剤を選定し、絶縁材やエラストマー等必要な材料を評価・選定すると共に、新型冷媒候補についても同様な評価を行い、材料を選定しました。併せて、使用材料からみた冷媒適正についての評価を進めています。さらに、新型冷媒候補での熱交換特性評価を行い、最適な熱交換器を選定していきます。

<臨界点測定装置>

可視化窓からメニスカスの挙動と臨界タンパク光を観察し、臨界点を決定します。圧力容器を揺動する機構を備え、飽和密度の測定も可能となります。また、高温仕様の圧力センサを備えており、気液両相において等容法を用いたPVT性質を測定することができます。

<バーネット式PVT性質測定装置>

繰り返し等温膨張法を用いてPVT性質を測定する装置です。高温仕様の精密圧力センサを備え、特に低密度域での高精度測定が可能となります。これまで新冷媒の熱物性においてデータが不足している第2、第3ビリアル係数の評価も可能な装置です。



冷媒候補の密度-動粘度計測結果



臨界点測定装置とバーネット式PVT測定装置外観

問い合わせ先

三菱重工サーマルシステムズ株式会社 大型冷凍機技術部
〒652-8585 兵庫県神戸市兵庫区和田崎町一丁目1番1号
TEL: 050-3826-1502 mail: hiroyuki_yuki@mth.mhi.co.jp



熱電変換素子の高性能化に資する 評価技術の開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱関連調査・基盤技術の開発／
熱マネジメント部材の評価技術開発
(熱電変換素子の高性能化に資する評価技術の開発)

プロジェクト実施者: TherMAT ((国研)産業技術総合研究所)

背景

熱電変換素子の性能を評価するには、電気伝導度、ゼーベック係数(温度差1度あたりの熱起電力)および熱伝導率の三つの物性を測定する必要があります。電気伝導度を正確に測定するには、四つの端子をセットする四端子法を用いなければなりません。ゼーベック係数を正確に測定するには、いくつかの温度差における熱起電力を測定する必要があります。しかし、板状や膜状の材料の厚さ方向では十分な距離がないため、電気伝導度やゼーベック係数の測定は困難でした。

目的

熱電変換素子の高性能化のためには、物性を正確に測定して評価を行い、その結果をフィードバックして材料を開発する必要があります。熱電材料には、構造異方性を有するものが少なくなく、その特性も異方性を有するため、正確な評価には測定する方向を一致させたそれぞれの物性値の測定を行わなければなりません。しかし、板状や膜状の材料の場合、電気伝導度とゼーベック係数は面内方向で測定し、熱伝導率は厚さ(面直)方向で測定するという、方向を混在させた評価を行ってきたため、実際の出力が期待通りとならないことが多いです。この研究開発では、熱電材料の正確な評価のために必要な技術や手法を確立することを目的としています。その中から特に、板状あるいは膜状材料の、厚さ方向の電気伝導度とゼーベック係数の測定技術について紹介します。

事業概要



図1 装置外観と厚さ方向電気伝導度測定原理

厚さ方向の電気伝導度測定では、材料の表と裏にそれぞれリング状電極と中心に針状の電極を配置し、リング電極と中心電極間の距離を変えながら電圧を測定することで、四端子法近似の測定ができることを見出しました。また、表と裏にそれぞれヒーターを配置し、材料中心温度を一定として表裏の温度を1度ずつ変化させることで、厚さ方向のゼーベック係数を高精度で測定できました。

図1の左に、厚さ方向電気伝導度の測定原理を示します。試料上下にリング電極と中心電極があります。電極間距離(b)が小さくなるほど四端子法と同じ測定ができると考え、bをいくつか変えて測定を行い、測定値をb=0に外挿することで値を決定しています。ゼーベック係数は表裏にそれぞれヒーターを配し、試料温度を中心にして温度を同じだけ上下(表側が+1なら裏側は-1度変化)させながら熱起電力を測定して求めています。右に、新たに設計開発した装置の写真を示します。この装置は、本年度より市販されるに至りました。

図2に、導電性高分子や炭素系材料の厚さ方向の電気伝導度とゼーベック係数をこの装置で測定した結果を示します。比較的誤差の少ない測定ができていますが、電気伝導度では3番の、ゼーベック係数では2番の測定値の誤差が大きいです。比較的高電気伝導度の場合には電極間距離をさらに小さくする必要があると考えています。ゼーベック係数では、高精度測定に必要な温度差を精査中です。

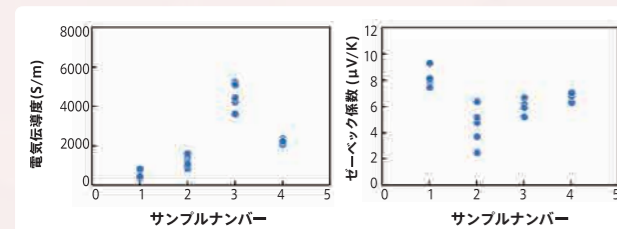


図2 様々な種類の資料の厚さ方向の特性評価

問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第5事業所
e-mail : nmri-info-ml@aist.go.jp



熱電発電モジュールの発電性能の 高精度評価技術・耐久性評価技術を開発

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／熱関連調査・基盤技術の開発／
熱マネジメント部材の評価技術開発
(熱電変換素子の高性能化に資する評価技術の開発)

プロジェクト実施者: TherMAT ((国研)産業技術総合研究所)

背景

近い将来の省エネルギー社会の切り札ともいえる未利用熱を有効活用した熱電発電システムの実現にむけて、低コストで高性能な熱電発電モジュールの開発が世界各国で進められています。熱電発電システムの最小構成部品である熱電発電モジュールは、今後様々な商品の形で市場を流通すると考えられ、その基本発電性能や耐久性等について、正確に評価する技術開発が求められています。

目的

本事業で実施している高性能熱電発電モジュールの研究開発の加速、および近い将来の熱電発電モジュールの市場拡大を見据えて、正確で迅速な熱電発電モジュールの発電性能評価技術を開発し、国際標準化を目指します。特に発電性能の重要な項目である発電出力や発電効率に影響する因子を詳細に検証し、高精度で信頼性のある評価技術を確立します。また熱電発電モジュールの耐久性の評価手法や寿命の推定方法を新たに開発し、長寿命で低コストな発電モジュール、発電システムの実現を目指します。このため高耐久モジュールの開発に必要な、熱膨張率や機械強度など、材料の基本物性値のデータベース化もおこないます。

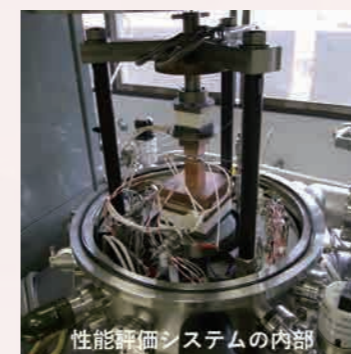
事業概要



性能評価システムの外観

本研究開発では、産総研つくばセンターで運用してきた標準型熱電発電モジュール評価システム(NEDO「高効率熱電発電システムの開発(FY2002-FY2006)」において開発)蓄積した技術を更に高度化して、様々なモジュールの高精度評価ができるように技術開発を進めています。本事業で開発した評価手法を基に発電性能測定法の国際標準化(IEC/TC47)を進めます。

【高速測定】独自の高速熱安定化システムを採用し、温度安定に要する時間の短縮に成功しています。通常の発電モジュールであれば1日で発電出力・発電効率の温度依存性など詳細データを収集し、発電性能を解析することができ、熱電発電モジュールの開発がより効率的になりました。



性能評価システムの内部

【劣化診断】計測中の熱電発電モジュールの形状変化をin-situで計測することができます。このことにより、劣化が開始する温度条件や発電条件を正確に把握することが可能になりました。また大電流を流す劣化加速試験法などを確立し、熱電発電モジュールに使用されている材料の耐久性や寿命の推定が可能となりました。

【熱接合材の影響評価】熱電発電モジュールをシステムに実装するためには熱伝達促進のための熱接合材が必要です。発電性能に対する影響を詳細に把握し、適切な実装方法を提案できるノウハウを確立しました。

問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第2事業所
TEL:029-861-5776 FAX:029-861-5340 URL: https://unit.aist.go.jp/ieco/tec/



先導的に取り組むべき研究開発について 小規模研究開発を実施

未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発／小規模研究開発

プロジェクト実施者：(国研)産業技術総合研究所、京都大学

背景

未利用熱を利用価値の高い電気に変換して再利用する熱電変換材料の探索・育成に向け先導的に取り組むべき研究開発について、小規模な研究開発を行っています。

目的

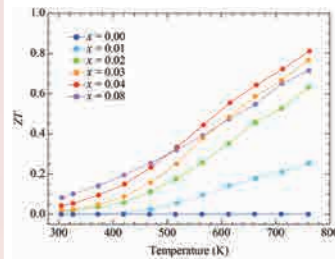
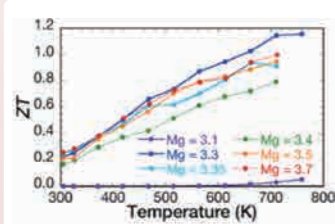
熱電材料のナノ領域の熱(フォノン)の制御技術等、高度な熱マネジメント技術開発や、材料探索やモジュール作成技術、評価技術等、材料の高性能化等に必要技術を開発しています。

小規模研究事業内容

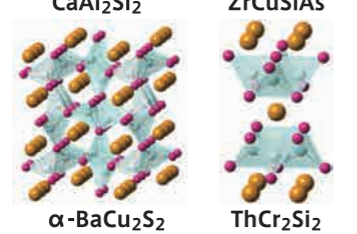
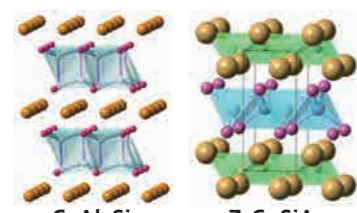
- (1) 無機熱電材料の高性能化の研究開発
- (2) ナノ構造を利用したフォノンとキャリア輸送の同時制御による熱電性能指数の飛躍的向上
- (3) 低温排熱の有効活用に向けたバターニング熱電デバイス
- (4) ワイヤレスセンサネットワーク用電源用高性能有機系熱電材料・素子の研究開発

事業概要(1) 次世代高性能無機熱電材料に関する研究

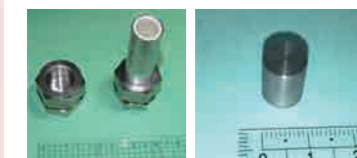
熱電発電の世界では、20世紀後半にBi₂Te₃、PbTe、Si₈₀Ge₂₀といった優れた熱電材料が開発され、今日まで利用されてきました。21世紀に入ると、従来検討されていなかった新しい組成領域において、高性能熱電材料が相次いで発見されるようになりました。本事業では、さらなる熱電性能の向上を目指した新規熱電材料の開発を行っています。



ジントル相化合物の熱電特性



様々なジントル相化合物の結晶構造



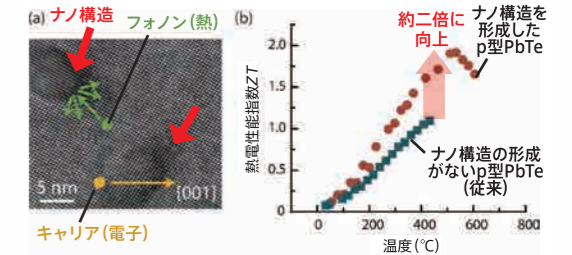
ジントル相化合物作製用
るつぼ及び、焼結体

多様な元素組み合わせが可能で、膨大な数の化合物が合成可能なジントル相化合物に着目した開発を行っています。熱電モジュールに必要なn型、p型どちらも合成可能で、熱電性能指数が1.0以上を示す化合物が複数存在します。

本事業ではp型としてBaCd₂As₂やBaZn₂As₂など、n型としてMg₃Sb₂化合物などを開発しています。これらの材料系は格子熱伝導率が極めて低く、高い熱電性能を示します。また、実用化を見据えた、大量生産に向けた製造方法の検討も行っております。このように、200℃～500℃で使用できる高性能熱電材料の開発を進めています。

事業概要(2) ナノ構造による熱電性能指数の飛躍的向上①

バルク体熱電変換材料において、ナノ構造を利用したフォノンとキャリア輸送の同時制御を実現し、熱電性能指数ZTの飛躍的向上を達成することを目的に、産業技術総合研究所と大阪大学が協力して研究開発を進めています。ナノ構造を利用したフォノン散乱による熱伝導率の低減を基盤技術として、さらに、ナノ構造などを利用したキャリア輸送の制御も同時に実現して、ZT=4の実現可能性を示します。



(a) 電流は良く流すが熱は流しにくいナノ構造を析出形成して、(b) 従来材料を凌駕するZTを達成(p型PbTe)

【p型テルル化鉛(PbTe)：最大ZTの増加】

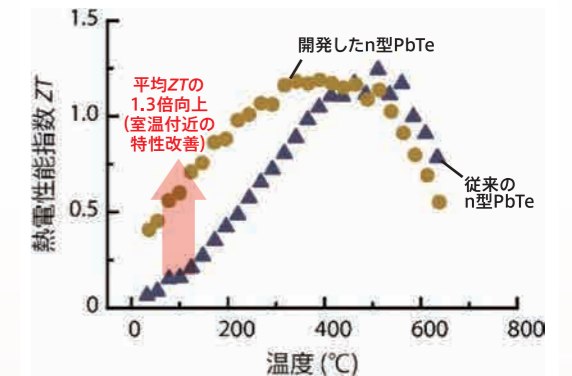
p型PbTeバルク体熱電変換材料に、Geを添加して、電流は良く流すが熱は流しにくいナノ構造を析出形成することに成功しました。その結果、熱伝導率が低減して、510℃で最大ZTが1.9という非常に高い値(世界トップレベル)を達成しました。

【n型テルル化鉛(PbTe)：平均ZTの増加】

n型PbTeバルク体熱電変換材料に、Ge等を添加することで、特に室温付近における電気特性の改善と熱伝導率の低減に成功しました。その結果、使用温度域(室温から600℃)での平均ZTが1.3倍向上しました。平均ZTの向上により、発電効率の上昇が見込まれます。

【代表的な成果】

- ・ Jood, P. Ohta, M. et al., *Joule*, 2018, 2, 1339-1355.
- ・ Tan, G.J.; Ohta, M. et al., *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 2019, 377, 20180450:1-28.
- ・ 2018年5月22日プレス発表 (日刊工業新聞など4紙に掲載)。



Ge等を添加することで、室温付近の電気特性の改善と熱伝導率の低減による平均ZTの向上を達成(n型PbTe)

問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門
〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-2 産総研つくば中央第2事業所
TEL:029-861-5149 FAX:029-861-5149 URL: <https://staff.aist.go.jp/ohta.michihiro/>

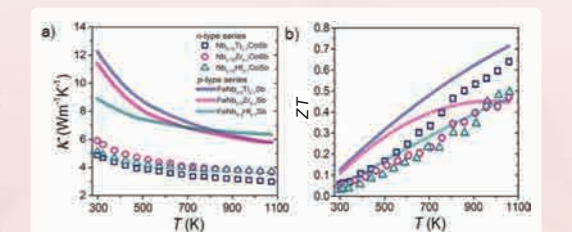
事業概要(2) ナノ構造による熱電性能指数の飛躍的向上②

中高温域で高い熱電変換性能指数を示すハーフホイスラー(HH)化合物に着目しています。従来のHH化合物よりも機械的強度や高温安定性に優れたニオブ(Nb)系HH化合物について、ナノ構造化による熱電性能指数の飛躍的向上をはかるとともに熱電発電モジュールを開発します。

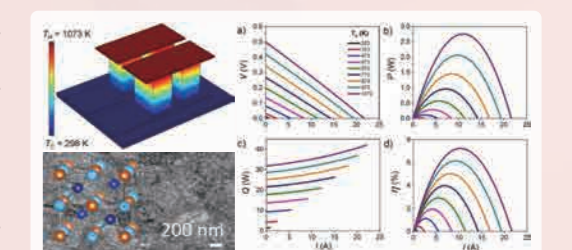
Nb系HH化合物(p型:NbFeSb、n型:Nb_xCoSb)の熱電性能指数を、Nbサイトを第4族元素(Ti、Zr、Hf)で適量置換することで向上することに成功しました。n型とp型のどちらにおいても、NbサイトをTiで置換したときに最大の熱電変換性能指数が得られることが明らかになりました。

n型はNb_{0.75}Ti_{0.1}CoSb、p型はFeNb_{0.9}Ti_{0.1}Sbからなる一対のパイ型熱電発電素子の性能を、実験的に得られた熱電特性の数値データをもとに、有限要素法シミュレーションソフトウェアCOMSOLを用いて評価しました。低温側を室温、高温側を1073Kとしたとき、最大出力密度と最大効率、それぞれ、6.6Wcm⁻²と7.3%となりました。

マルチスピン法を用いて試料の組織をナノ構造化することで、熱伝導率の低減とそれにもなう性能指数の向上を確認しました。ナノ構造Nb系HH化合物の熱電発電素子の具現化をすすめています。



Nb系HH化合物の(左)熱伝導率と(右)ZTの温度依存性



Nb系HH化合物の(左上、右)モジュール特性評価結果と(左下)ナノ組織

問い合わせ先

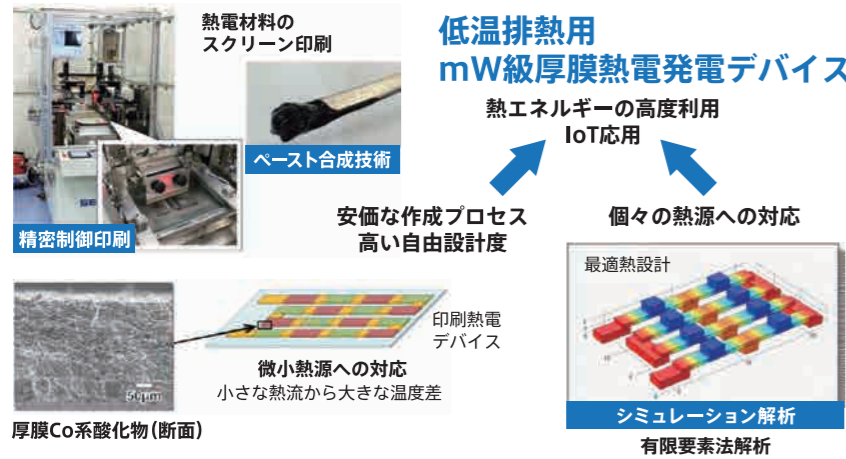
国立研究開発法人 産業技術総合研究所
〒305-8568 茨城県つくば市梅園1-1-1 産総研つくば中央第2事業所
TEL:029-861-5268 FAX:029-861-5340 URL: <https://unit.aist.go.jp/ieco/tec/>

問い合わせ先

国立大学法人京都大学 複合原子力科学研究所
〒590-0494 大阪府泉南郡熊取町朝代西2丁目
TEL:072-451-2491 URL: https://www.rri.kyoto-u.ac.jp/ndp-lab/top_page.html

事業概要 (3) 厚膜印刷によるパターニング熱電デバイス

豊富に存在する低温排熱や身近な温度差を有効活用し、熱エネルギーの高度利用やIoT機器へのエネルギー供給に資する、厚膜熱電発電デバイスの作製技術の開発を行っています。



熱電発電は、発電性能を最大限に発揮するためには、熱源の温度や熱量に対して素子形状を最適化する必要があります。とくに今後の応用展開が期待されている環境発電には、微小熱源への対応が必要不可欠であり、 μm ~ mm スケールの素子作製技術が求められます。本事業では、スクリーン印刷を基盤とするパターニングプロセスを用いて、安価で設計自由度の高い厚膜熱電材料の作製技術の構築を進めています。また、酸化熱電材料を用いることで、環境負荷が小さく耐久性に優れたmW級の発電デバイスの開発を目指しています。

問い合わせ先

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 電子セラミックスグループ
 〒463-8560 愛知県名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞2266-98
 E-mail: webmaster_ifmri-ml@aist.go.jp URL: https://unit.aist.go.jp/ifmri/e-ceram/

事業概要 (4) ワイヤレスセンサネットワーク電源用有機熱電材料素子の研究開発①

分散した熱を有効利用するため、安価で毒性の少ない原料を用いた有機系・炭素系新材料による熱電材料を研究しています。材料自体の特性向上とあわせてモジュール設計の最適化によって、特に近年注目されているワイヤレスセンサネットワーク (WSN) 用の電源をターゲットに、熱電素子とモジュールの開発を行っています。

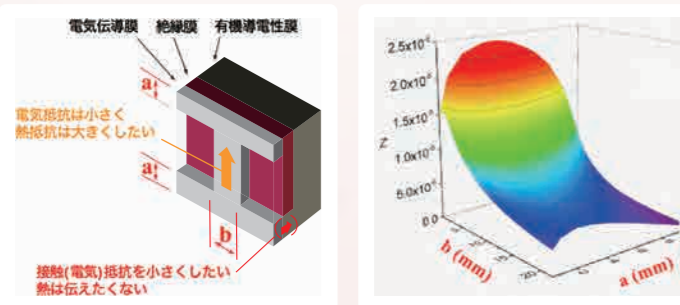


図1 内部構造

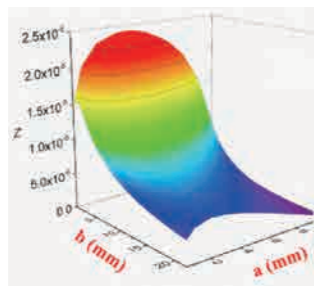


図2 シミュレーション結果

・導電性高分子およびハイブリッド材料素子開発

この研究では、導電性高分子のPEDOT系材料(ハイブリッドを含む)を用いて、材料自体の特性向上とその材料を用いたモジュールの設計を行っています。電気抵抗を増やさず熱抵抗をいかに増やすかという観点から設計した新しい有機熱電モジュールは、 120°C の熱源におくだけで(他端は自然冷却)センサ用電源として、無線信号をスマートフォンに送ることができます。

熱電発電では、発電量は温度差の2乗に比例して大きくなるので熱が伝わりにくい(熱抵抗が大きい)ことが大切ですが、電気抵抗は小さいほど高性能です。図1は、モジュールの基本構造です。熱源に置いたことを想定して下から熱が伝わるとします。電気伝導材(金属)は熱を伝えやすいので、図のaとbをできるだけ小さくしたいのですが、aとbが小さいと電気抵抗が大きくなってしまいます。そこで、熱抵抗を大きくしかつ電気抵抗を小さくするための最適なaとbをシミュレーション解析して(図2*)モジュールを作製し、無線通信用電源として利用できることを実証しました(図3)。

今後は、材料とモジュールの研究を進めて、より低温で十分な発電量が得られるモジュールの開発を目指します。

*1) ACS Appl. Energy Mater., 2019, 2, 10, 6973-6978.



図3 スマートフォンへの無線通信

問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第5事業所 ナノ材料研究部門
 TEL: 029-861-2000 URL: nmri-info-ml@aist.go.jp

事業概要 (4) ワイヤレスセンサネットワーク電源用有機熱電材料素子の研究開発②

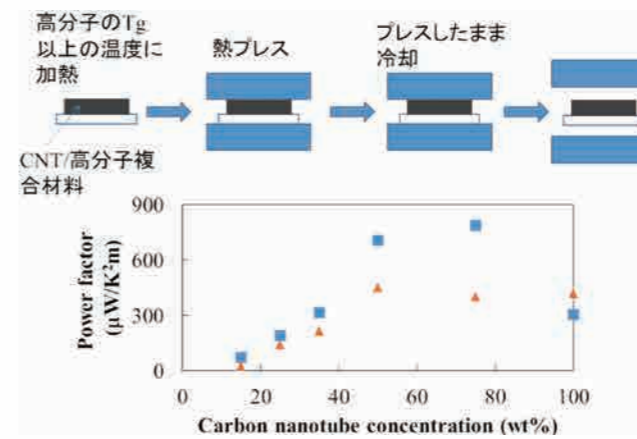


図1 熱プレス処理による材料性能の向上



図2 保冷剤の残量計測システム

安価で毒性の少ない原料を用いた有機系あるいは炭素系熱電変換材料・素子の高性能化に関して研究しています。また、材料自体の特性向上とあわせてワイヤレスセンサネットワーク (WSN) 用の電源など、新たな用途の開発を行っています。

・炭素系熱電変換材料の高性能化

CNT / 熱可塑性高分子複合熱電材料の密度制御を通じたパワーファクタ (PF) の向上を行っています。この手法は高分子のガラス転移温度 (T_g) 以上で材料をプレスし圧縮します。続いて、プレス圧を保持したまま温度を T_g 以下に下げ、高分子を固体化させます。この手法で材料密度を向上しました。図1のグラフのように本手法を用いて大幅な性能向上を実現しています。

・炭素系熱電変換素子の熱流センシング応用

炭素系熱電変換素子はフレキシブルで大面積化が容易であることがその特徴です。熱電変換素子を袋状に成型し、その内容物への熱の出入量を定量的に計測する熱流センサーを開発しました。この袋状フレキシブル熱流センサーに保冷剤を入れ、保冷剤への熱流入量を計測し、外部端末に保温能力の残量や保冷効果が有効に作用する残り時間を表示するシステムを開発しました(図2)。保冷剤の融解の事前予測や熱流入履歴の取得が可能となり、冷蔵品の冷却、氷枕、冷却ベスト等の、保冷剤の用途の利便性向上に貢献することが期待できます。なお、保冷剤以外にも蓄熱材、湯たんぼ等の潜熱を利用する製品にも、本技術は同様に使用することが可能です。

問い合わせ先

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
 〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研つくば中央第5事業所 センシングシステム研究センター
 TEL: 029-861-4407 e-mail: kouji-suemori@aist.go.jp URL: https://unit.aist.go.jp/ssrc/

MEMO