

ガスコージェネレーション装置の システム効率向上を可能にする熱電変換技術

プロジェクト名： 未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発

プロジェクト実施者： 株式会社日立製作所、東北大学

プロジェクト実施期間： 2013年10月～2022年3月

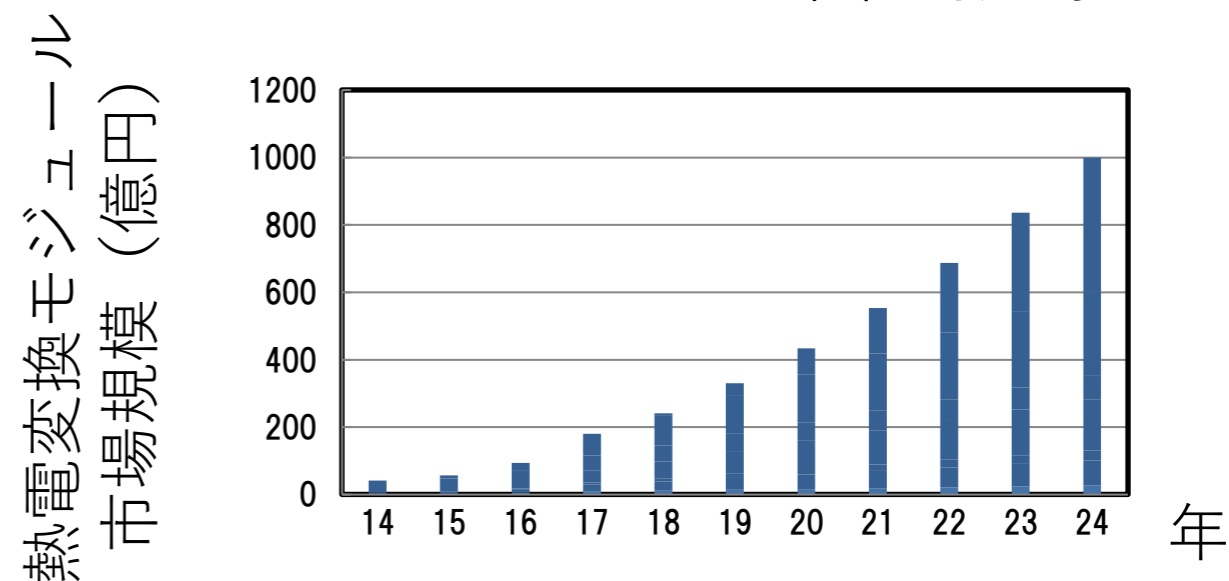
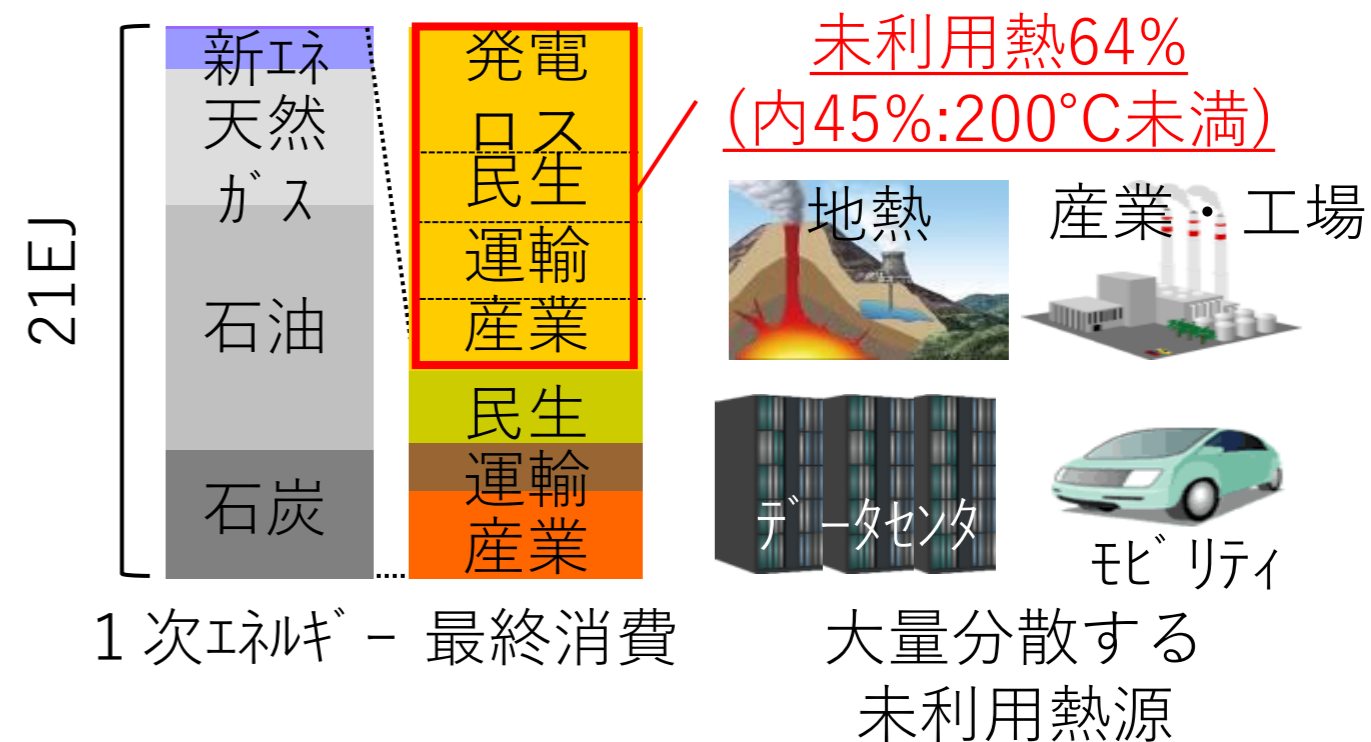


< 位置付け、必要性、重要性 >

- ・ 国内の1次エネルギーの約6割が未利用熱として廃棄
- ・ 熱電変換により未利用熱の1%の電力回収は500万kW相当の発電所新規建設の価値を創出

< 国内外の市場動向・技術動向 >

- ・ 2025年以降1000億円の市場が期待
- ・ 自動車や産業機器の排ガス活用による 燃費、電力効率改善
- ・ 排熱発電によるセンサー通信無線機器向け電源活用による省エネIoT社会実現



熱電変換モジュールの市場規模予測

IDTechEx report 'Thermoelectric Energy Harvesting 2014-2024'を基に作成

分散電源と普及が期待されるガスコージェネレーション装置における 広い温度域のガスエンジン排熱の熱電変換利活用によるシステム総合効率の向上

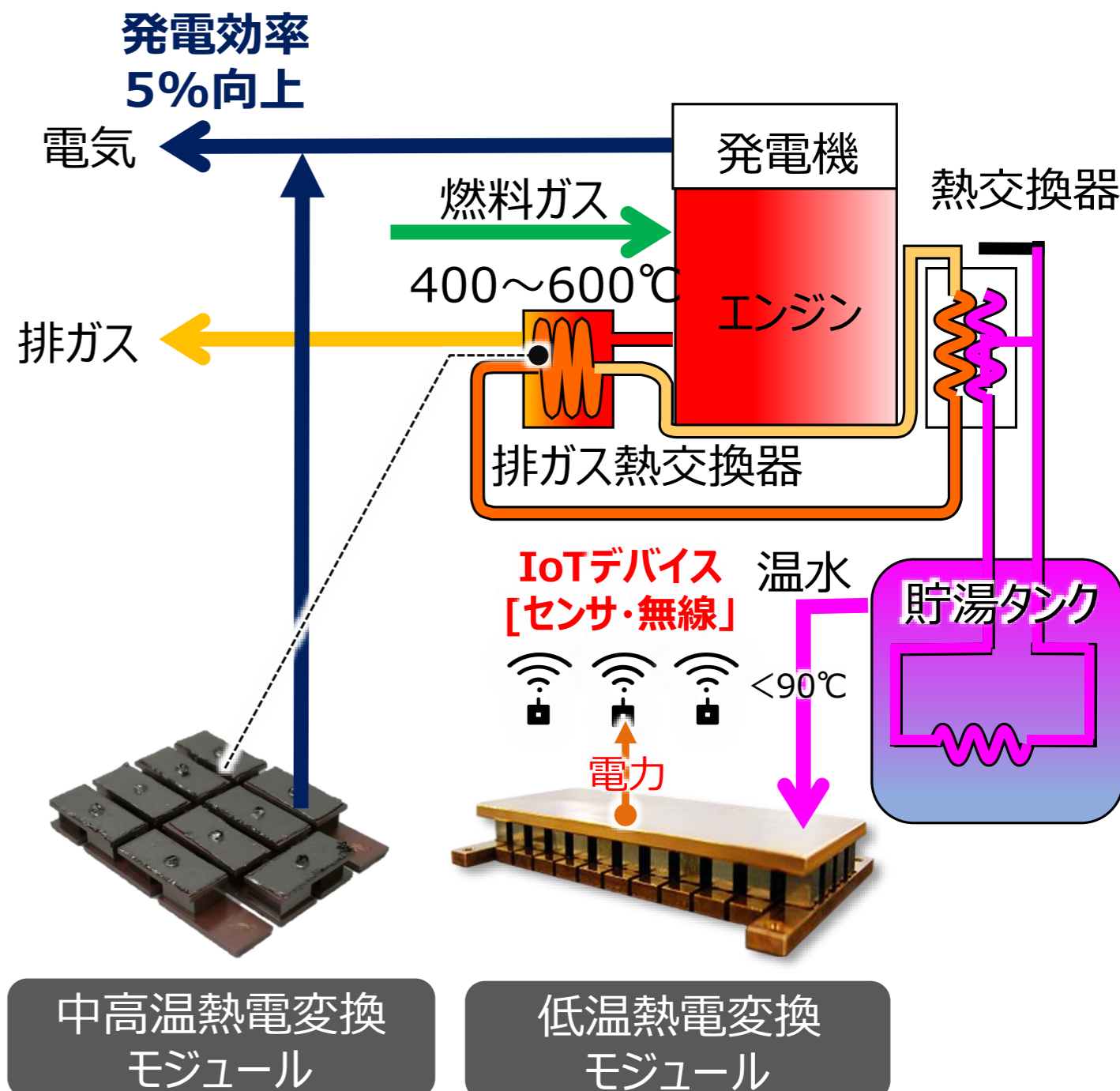
<目的、目標>

[1]ガスコージェネレーション装置システム効率の向上

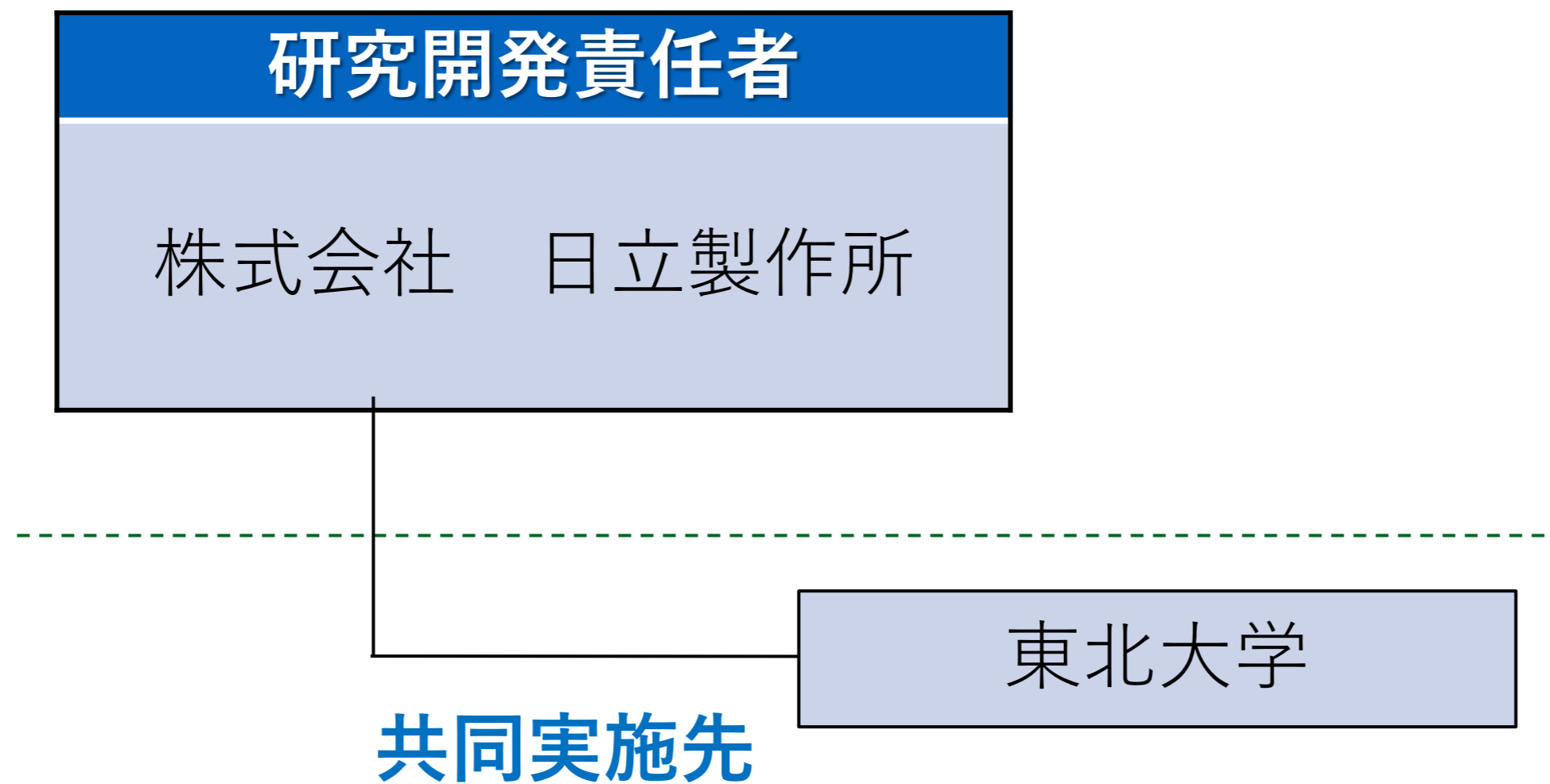
【目標】 ガスエンジン排熱活用による電力効率
5%向上仕様

[2]ガスコージェネ装置の中高温エンジン排熱 活用による電力効率向上

【目標】 環境低負荷、低コストシリコンをベースにしたZ=1級の新熱電変換材料と熱電変換モジュール開発



日立：シリサイドモジュール開発、ガスエンジン排熱活用実証
東北大学：マンガンシリサイド材料



p型マンガンシリサイドの性能向上と、シリサイドモジュールの高出力化（世界トップ） 中高温ガスエンジン排熱による熱電変換出力検証、電力効率5%向上仕様

3章 P型MnSi_{1.7}材料

- P型：Re、Ge添加MnSi
- 性能指数ZT=0.7(世界トップ)



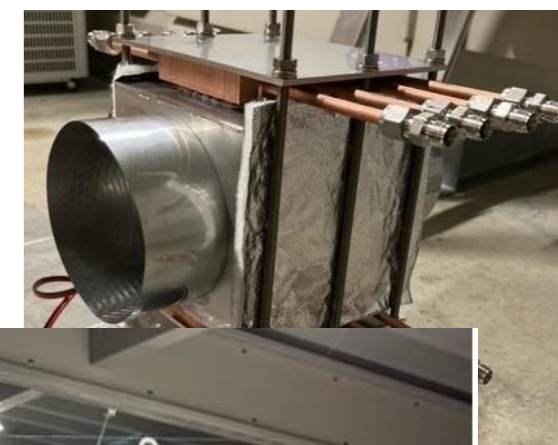
4章 シリサイドモジュール

- 9対熱電変換モジュール
- P型:Mn-Re-Si-Ge
- N型：MgSi系(安永様ご提供)
- 出力14.3kW/m²(世界トップ)

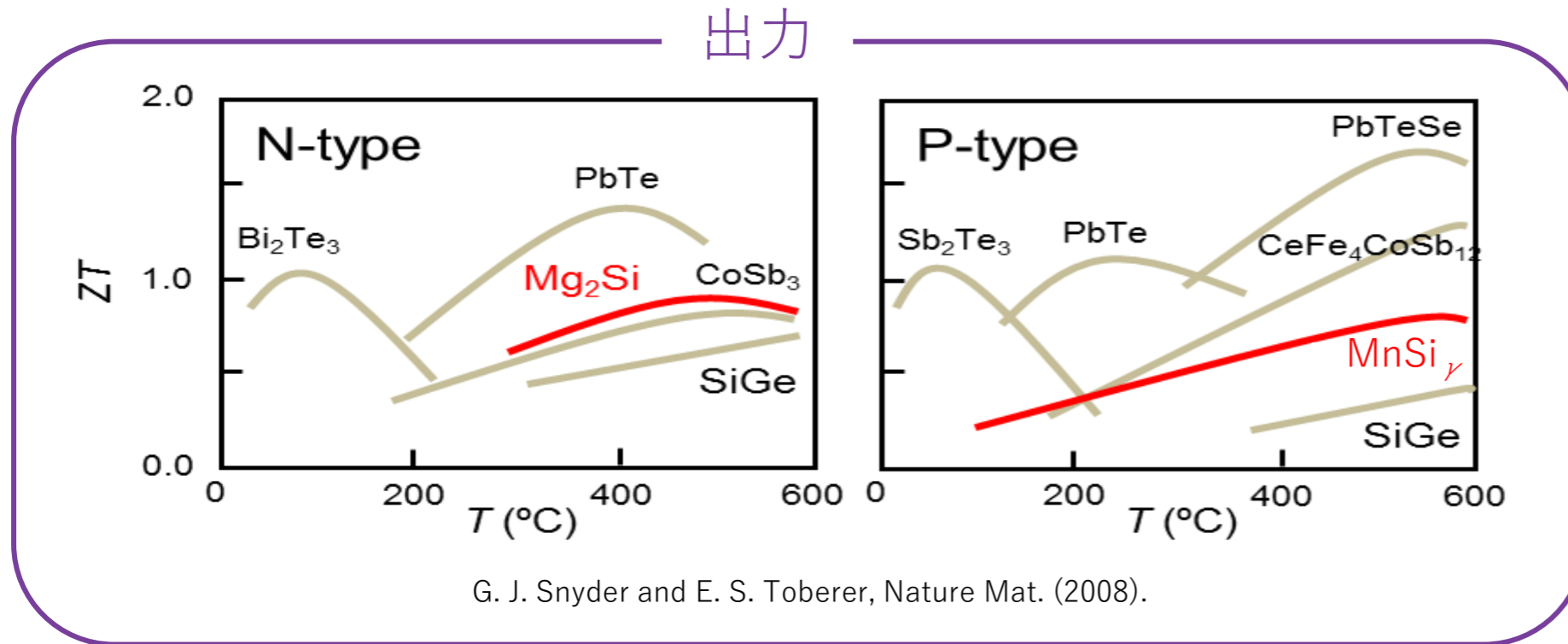


5章 ガスエンジン排熱活用実証

- 熱電変換ユニット試作
- 35kWガスエンジン排熱による出力検証
- エンジン電力5%向上仕様評価



■ 実用化に向けた熱電変換材料の選択

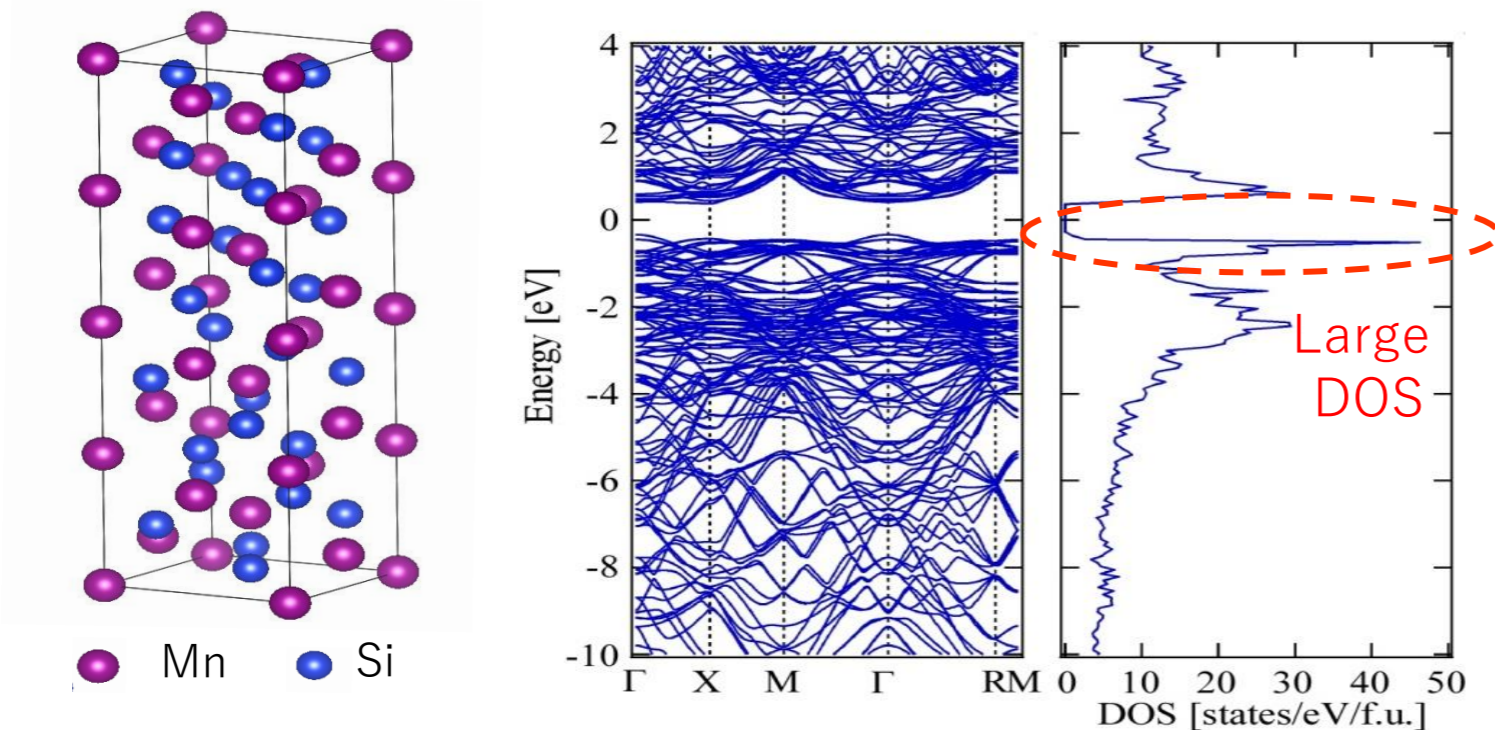


原料コスト

Material	Cost (\$/kg)
MnSi _γ	1.5
Mg ₂ Si	4.0
Bi ₂ Te ₃	110
SiGe	679
CoSb ₃	24

S. LeBlanc et al.,
Renew. Sustain. Energy Rev. (2014).

■ マンガンシリサイド (MnSi_γ)

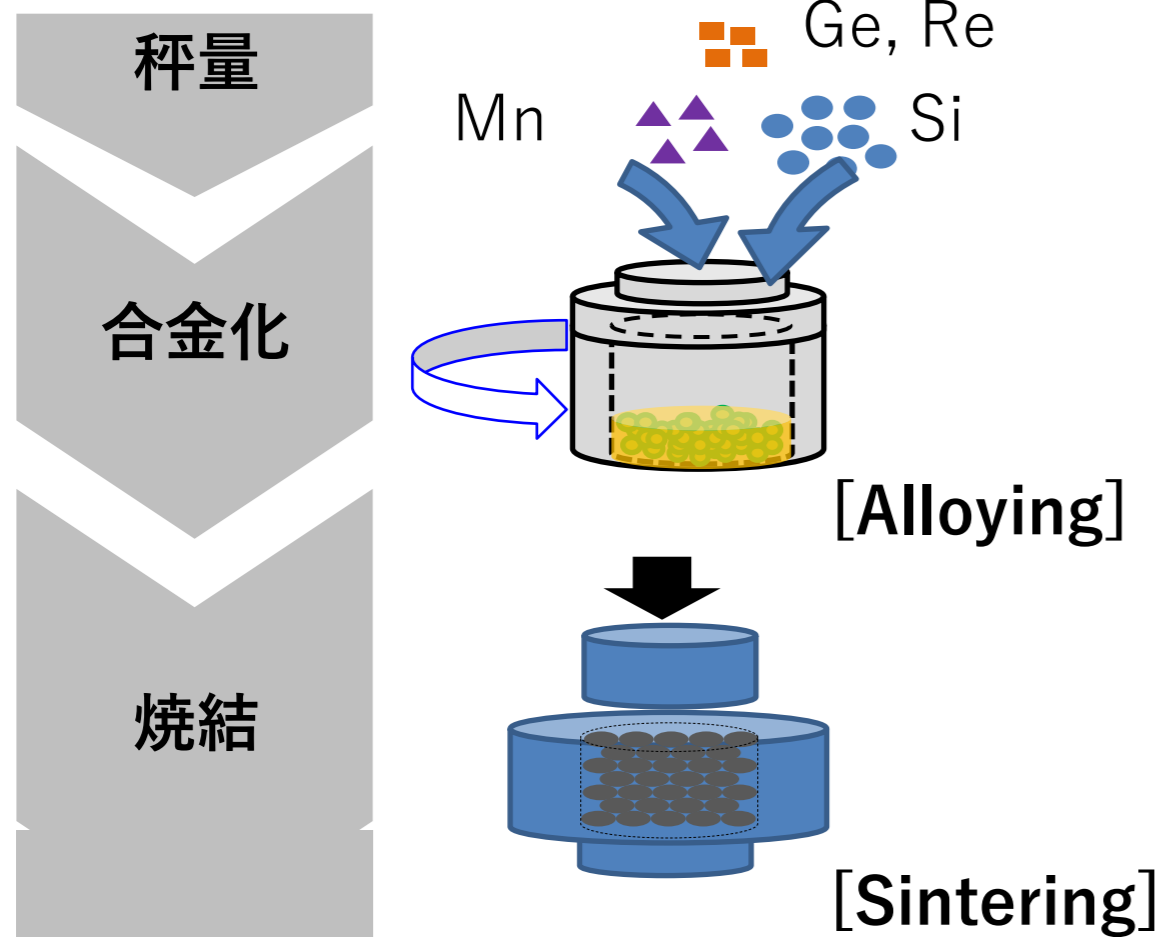


- 低 κ の実現に適した複雑な結晶構造
 $\Rightarrow \kappa = 2.5-3.0 \text{ W/Km @} 500^\circ\text{C}$
- 高 S の実現に適したバンド構造
 $\Rightarrow S = 200-250 \mu\text{V/K @} 500^\circ\text{C}$

Rowe (Eds.), *Thermoelectrics Handbook* (CRC Press 2006)

Koumoto and Mori (Eds.), *Thermoelectric Nanomaterials* (Springer 2013)

MnSi_{1.7} : 固相拡散法



<原料粉>

- ・粉末総量: 15 g
- ・原料比 (at.比) :
 $Mn : Si : Ge = 1.00 : 1.77-g : g$
 $Mn : Re : Si : Ge = 1.00-r : r : 1.77-g : g$
 ($g = 0.00-0.03, r = 0.00-0.15$)

<メカニカルアロイング>

- ・回転数: 400 rpm.
- ・実施時間: 20 hours

<プラズマ焼結(SPS)>

- ・焼結条件: 850°C、10 min.
- ・印加圧力: 32 MPa

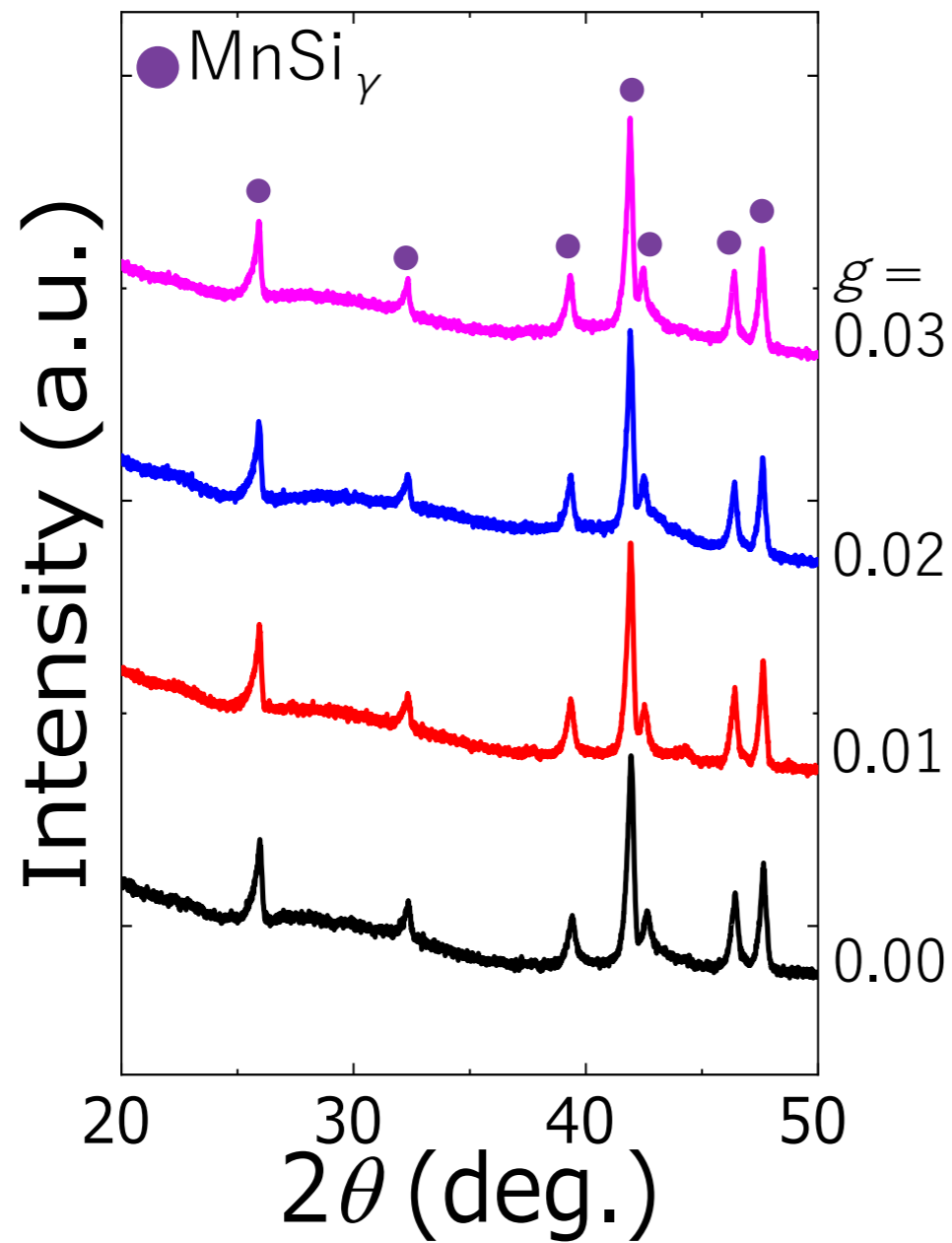
熱電特性評価

- ◆結晶構造: XRD、TEM
- ◆ゼーベック係数と電気抵抗率: 2, 4 端子法(ZEM3)
- ◆熱伝導率: レーザーフラッシュ法

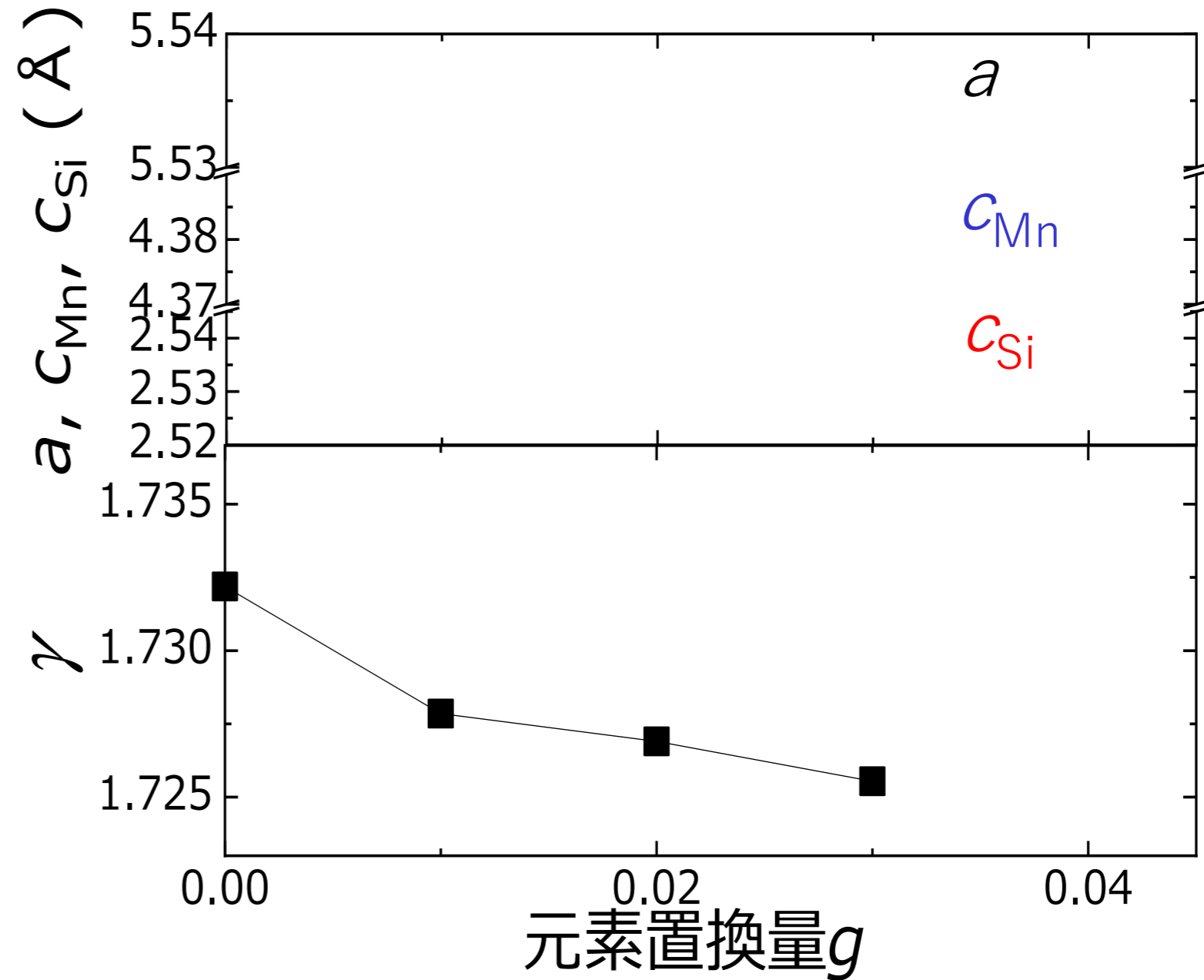
3-3. Ge置換による結晶構造変化

Mn : Si : Ge = 1.0 : 1.77- g : g

XRDパターン



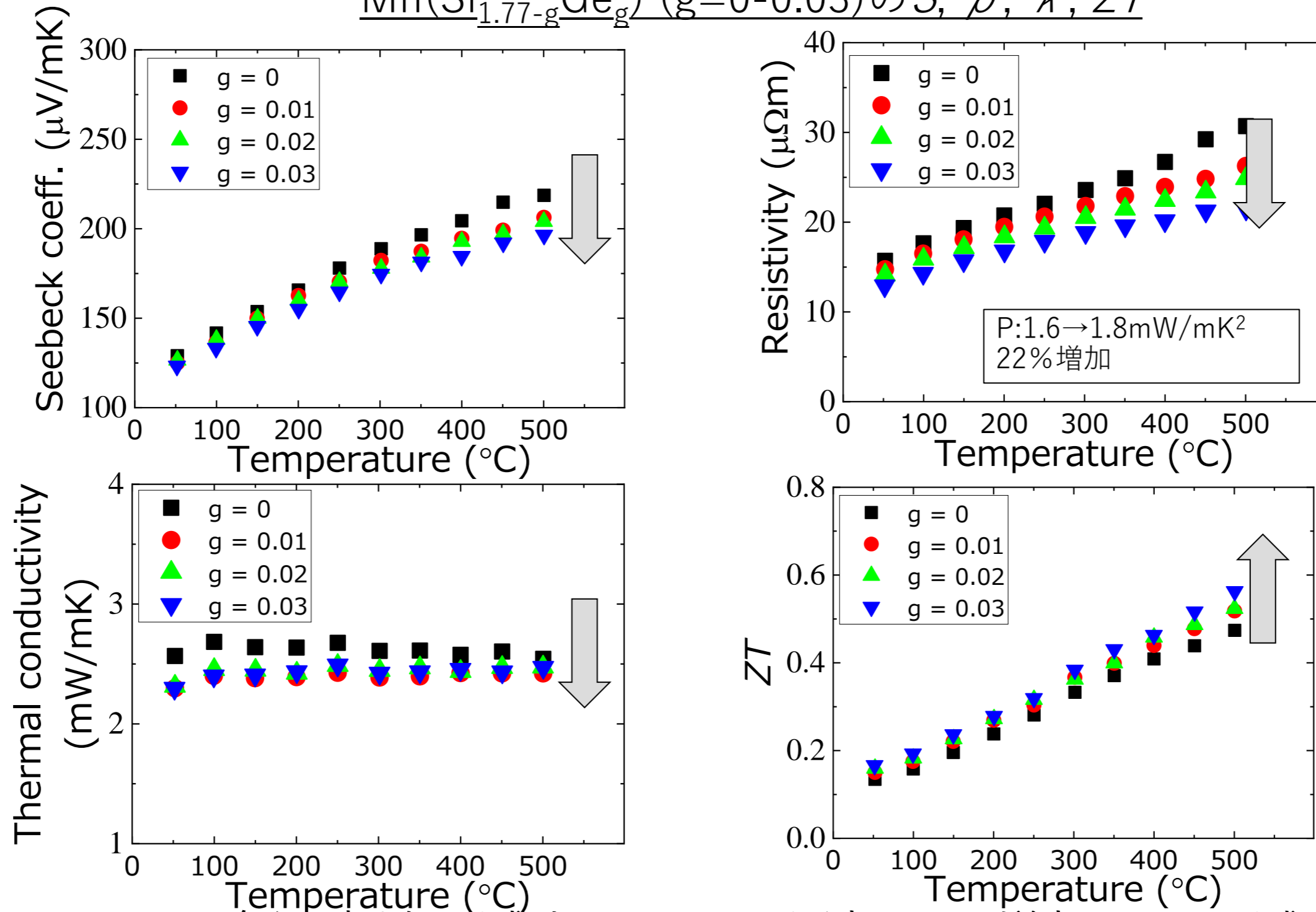
格子定数 a , c_{Mn} , c_{Si} と γ



- SiをGeで置換しても、異相はみられない。
- Ge添加により、各 c 軸長が伸長し、 γ は減少する傾向。

3-4. Ge置換における熱電特性

$\text{Mn}(\text{Si}_{1.77-g}\text{Ge}_g)$ ($g=0-0.03$) の S , ρ , κ , ZT

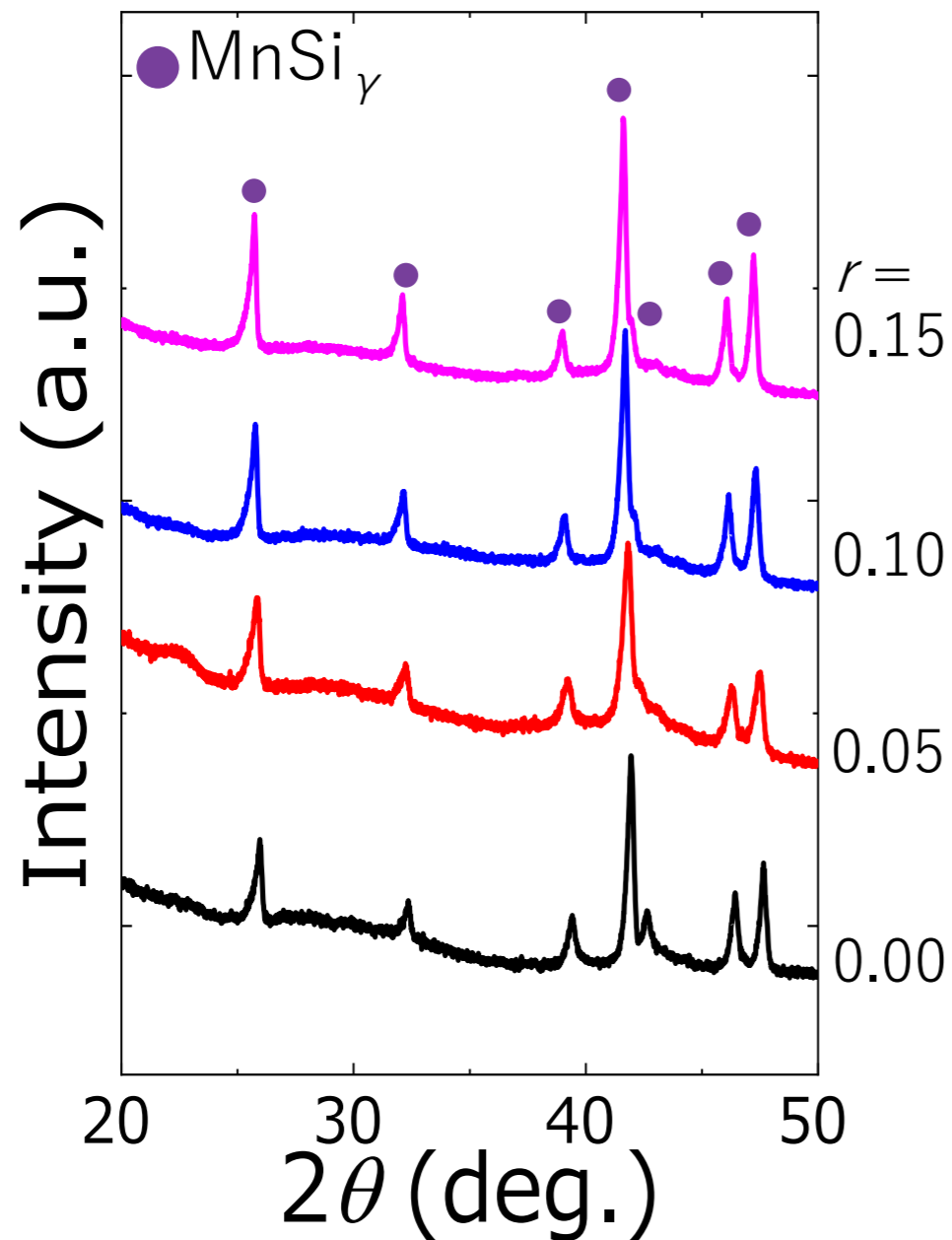


- S と ρ は全温度域で減少し、 κ は添加量の増加により減少した。
- Ge置換により ZT は 0.47 から 0.56 まで増加。

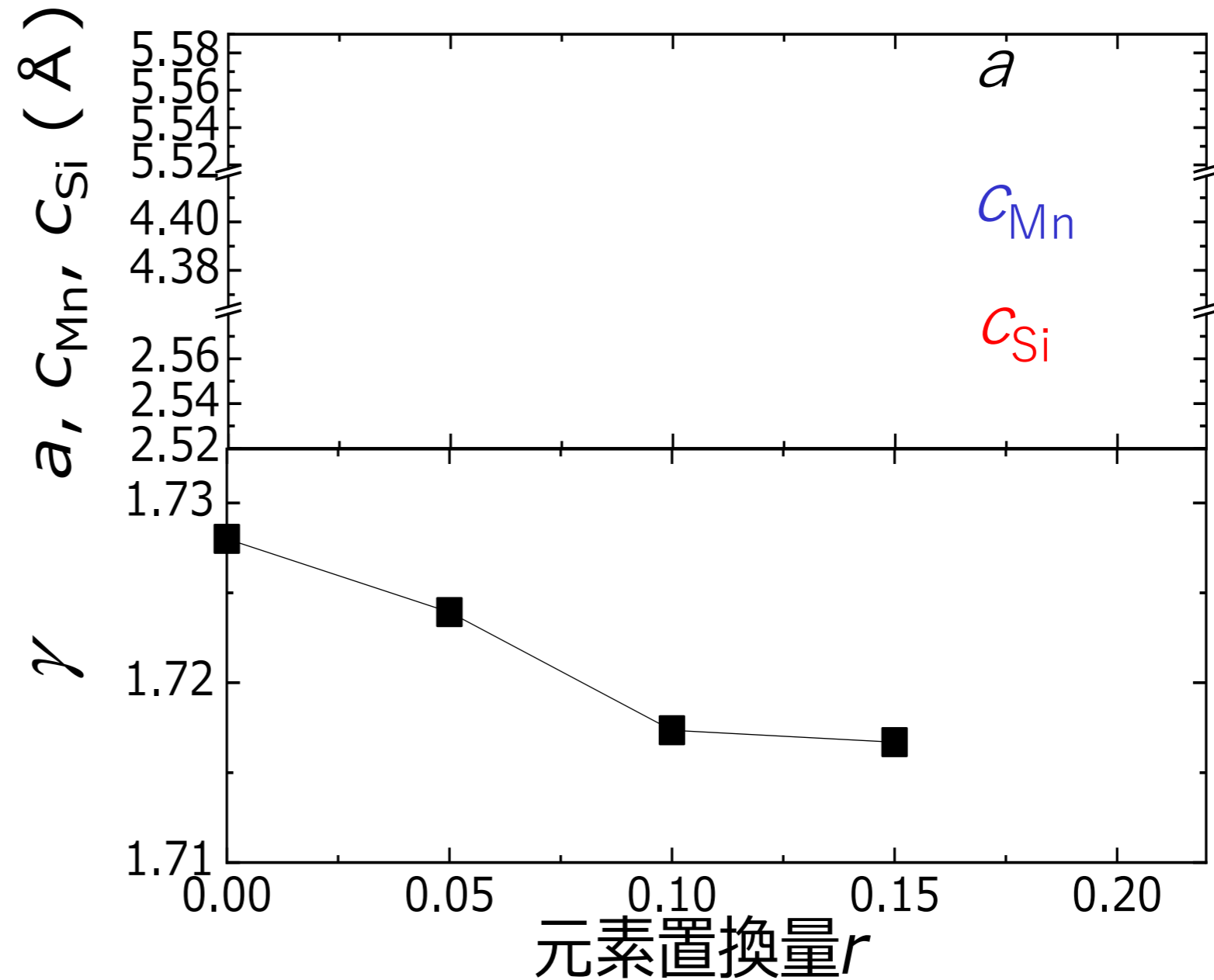
3-5. Re、Ge共置換による結晶構造変化

Mn : Re : Si : Ge = 1.0- r : r : 1.74 : 0.03

XRDパターン



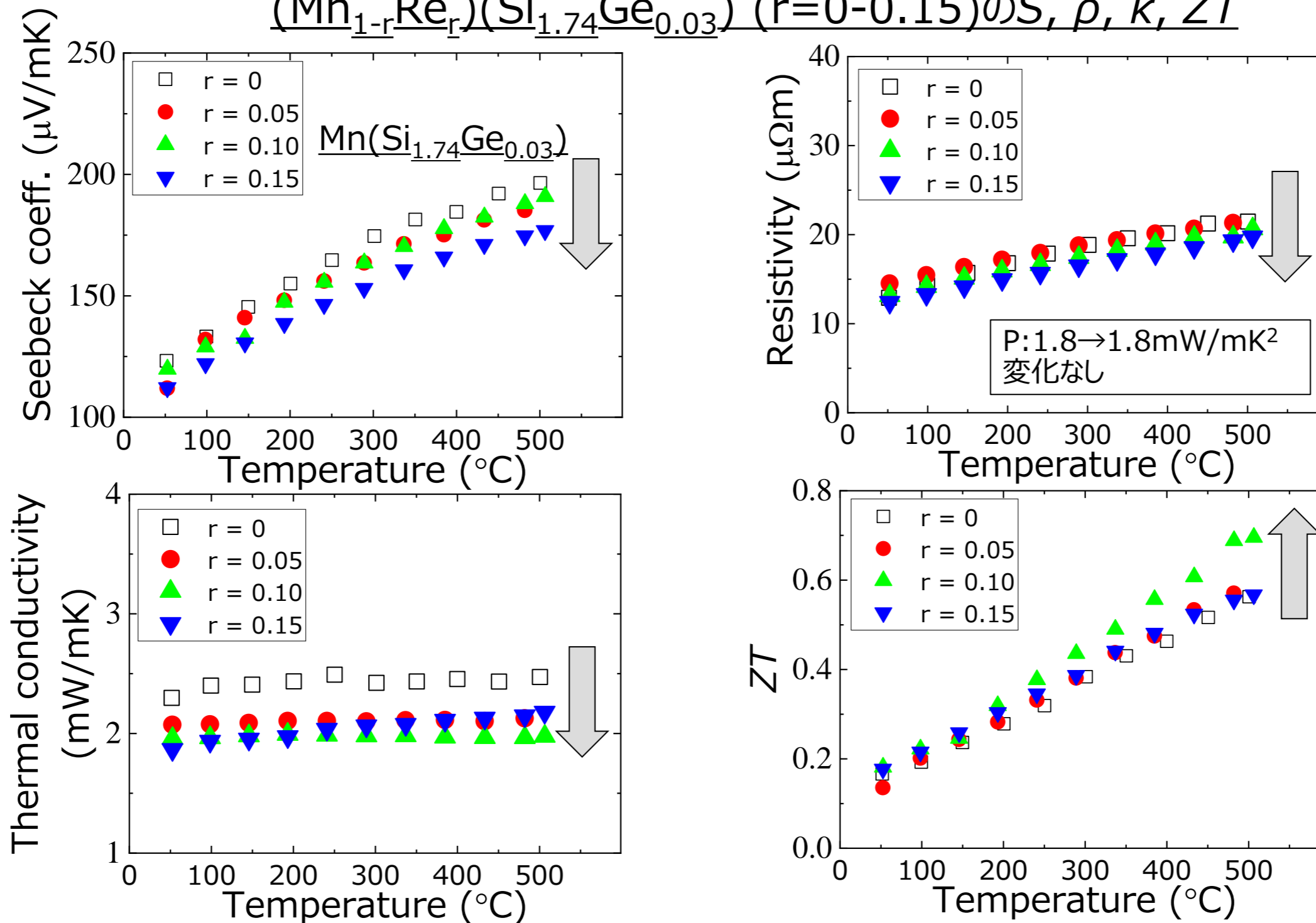
格子定数 a , c_{Mn} , c_{Si} と γ



- Re、Ge共置換においても、異相はみられない。
- Re置換により、各 c 軸長が伸長し、 γ は減少する傾向。

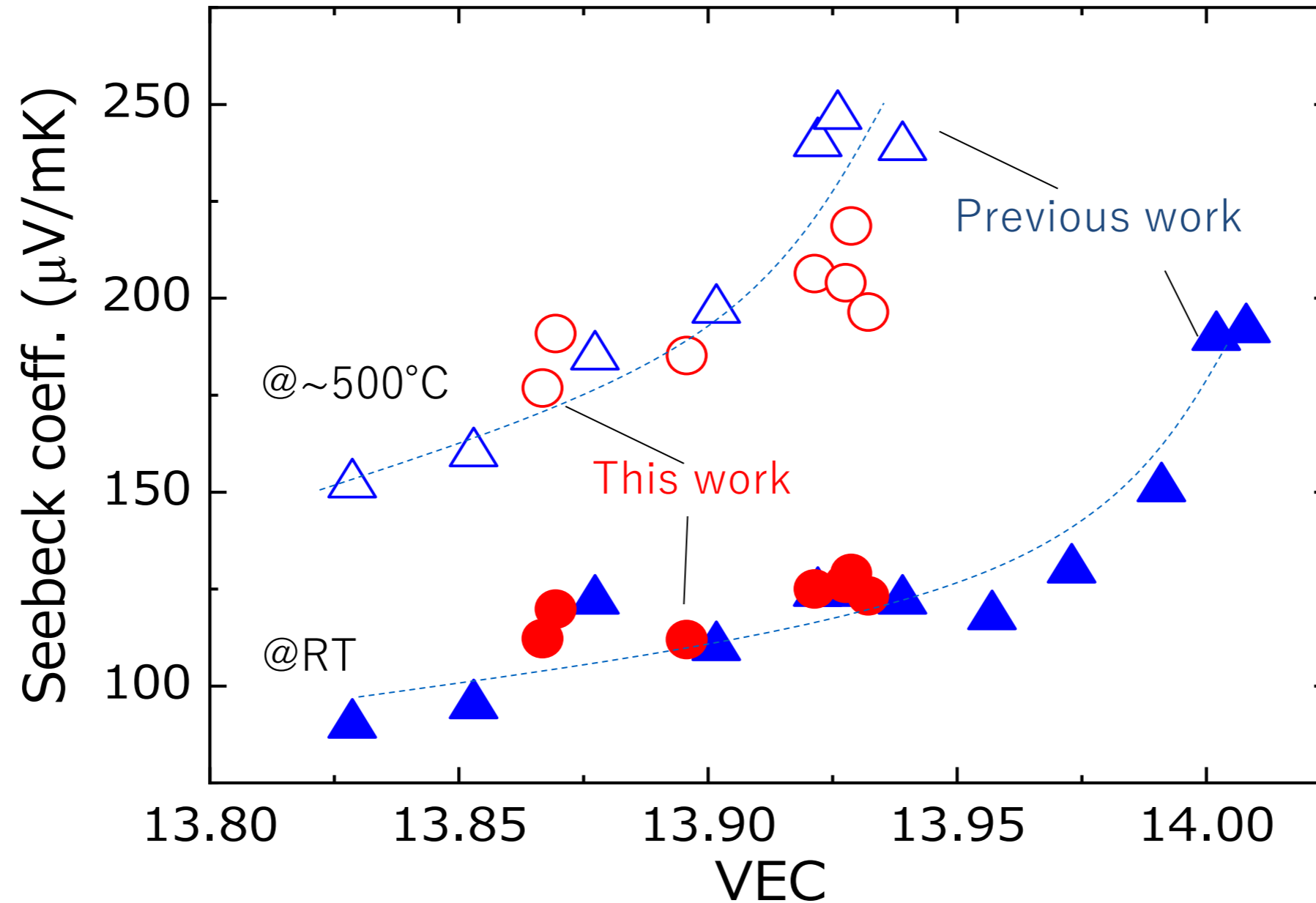
3-6. Re、Ge共置換による熱電特性

$(\text{Mn}_{1-r}\text{Re}_r)(\text{Si}_{1.74}\text{Ge}_{0.03})$ ($r=0-0.15$)の S, ρ, κ, ZT



- S と ρ は全温度域で減少し、 κ は添加量の増加により減少した。
- 結果として、最大 $ZT=0.7@500^{\circ}\text{C}$ が得られた。

SのVEC依存性

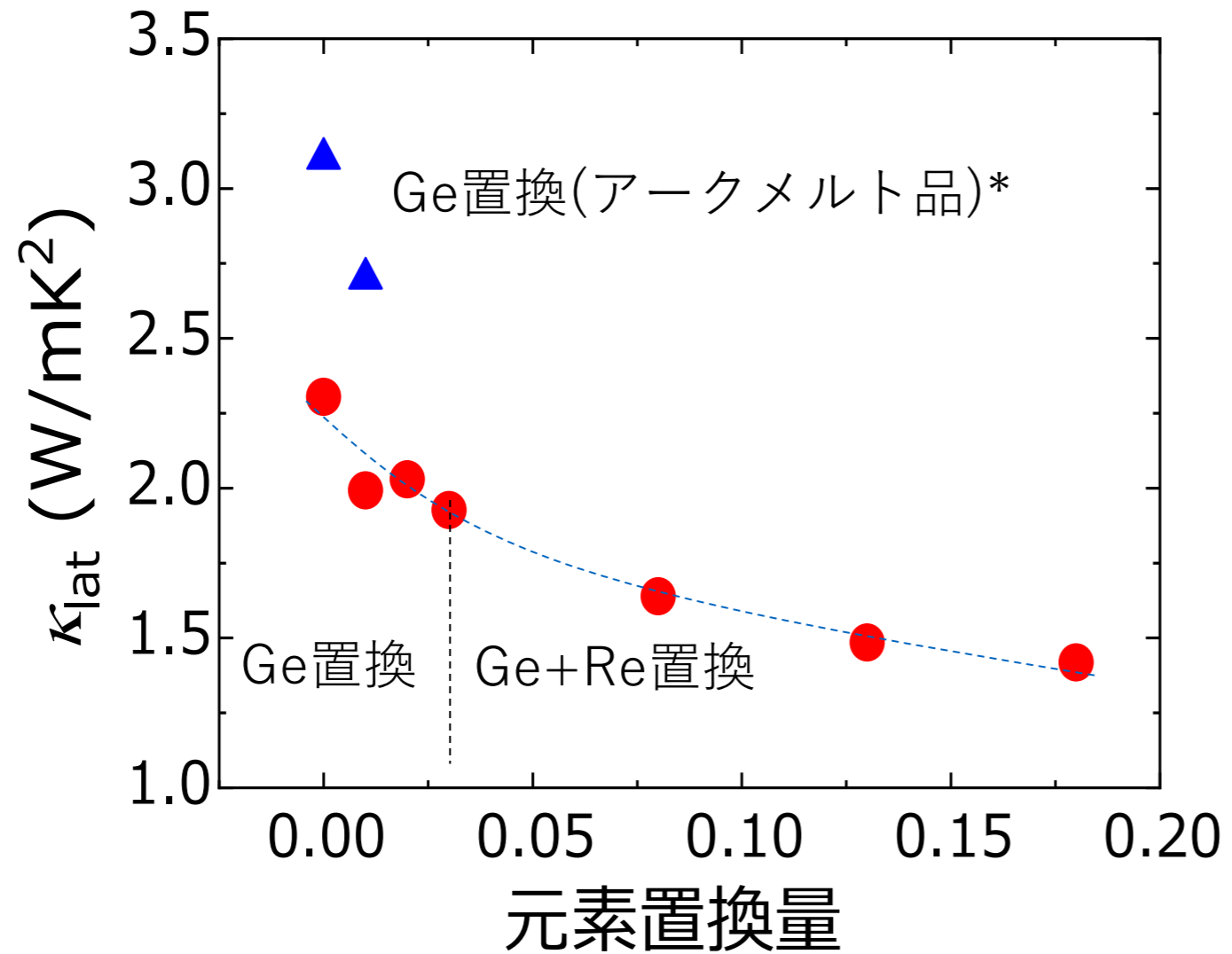


*参照用のVEC依存性は、 $Mn_{1-x}Cr_xSi_\gamma$ および
 $Mn_{1-x}Fe_xSi_\gamma$ の先行研究結果を使用。

Y. Miyazaki et al., JJAP (2011)
 Y. Kikuchi et al., JJAP (2012)

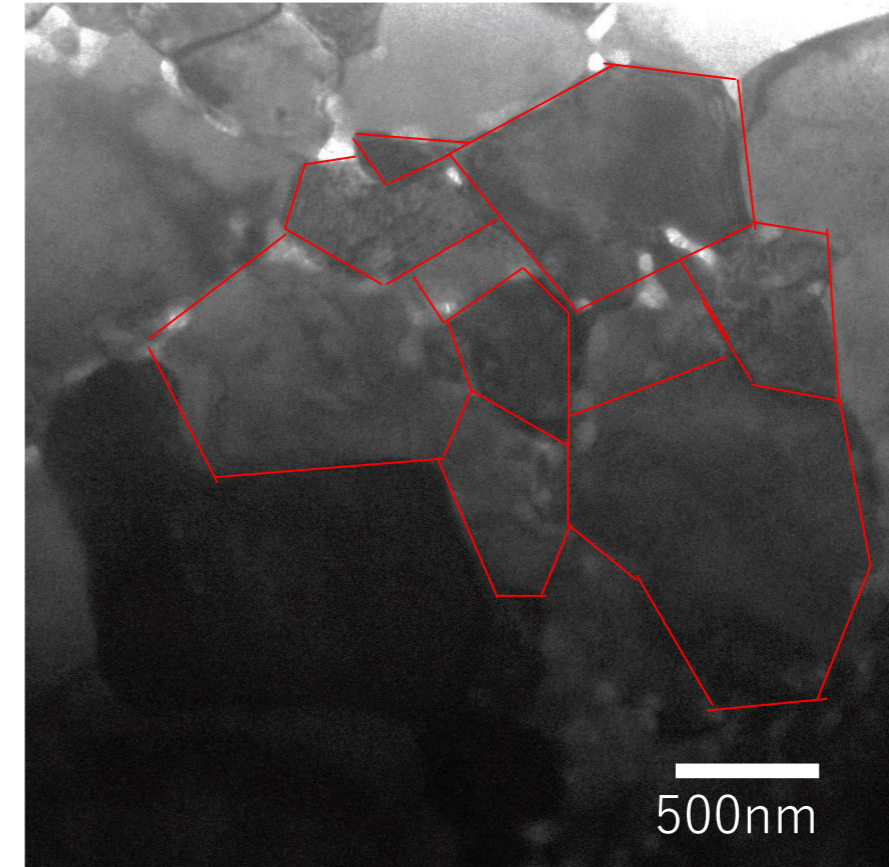
- SはVECに依存して系統的に変化、 γ によるVEC制御を示している。

格子熱伝導率と元素置換量の関係



* Y. Miyazaki et al., Materials (2018)

焼結体のTEM像
(Mn_{0.9}Re_{0.1})(Si_{1.74}Ge_{0.03})



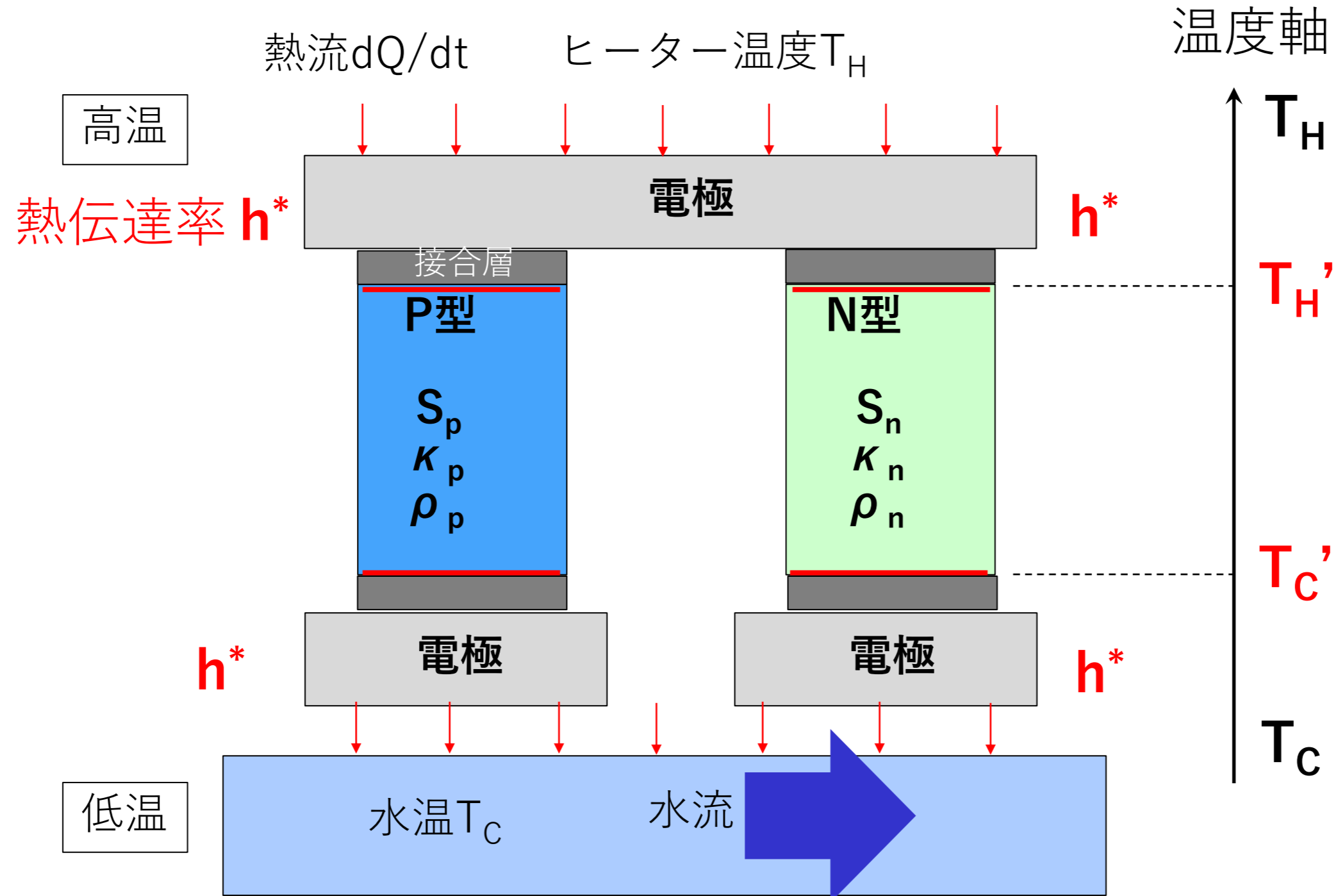
母材の粒径
300nm-1 μm

- κ_{lat} は元素置換量の増加に伴い大きく減少。
- 粒の微細化による κ_{lat} の減少も示唆。

4-1. 熱電変換モジュールの設計

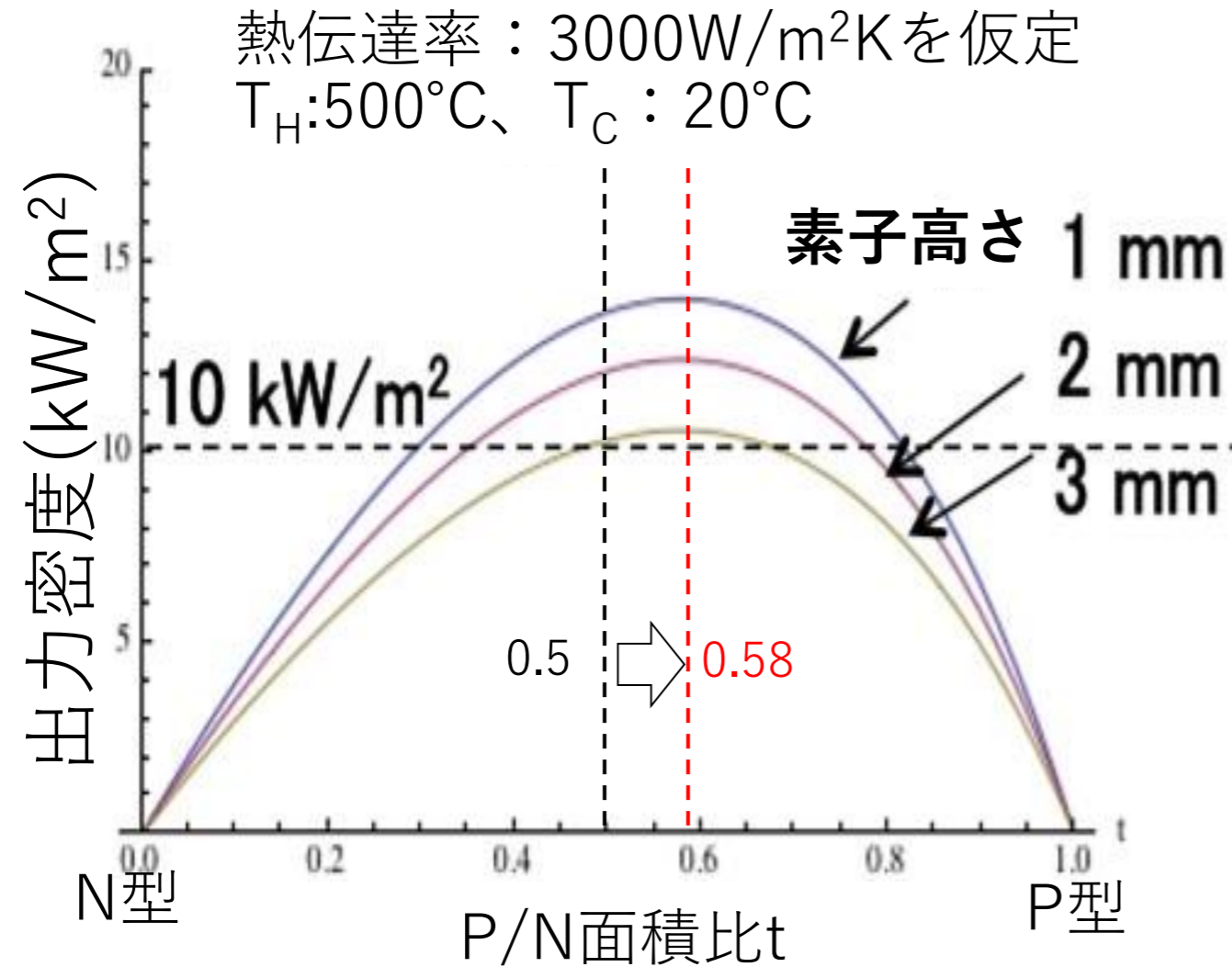
■ シリサイドモジュールの高出力密度設計

(P型：(Mn_{0.9}Re_{0.1})(Si_{1.74}Ge_{0.03})、N型：Mg-Si((株)安永様ご提供))

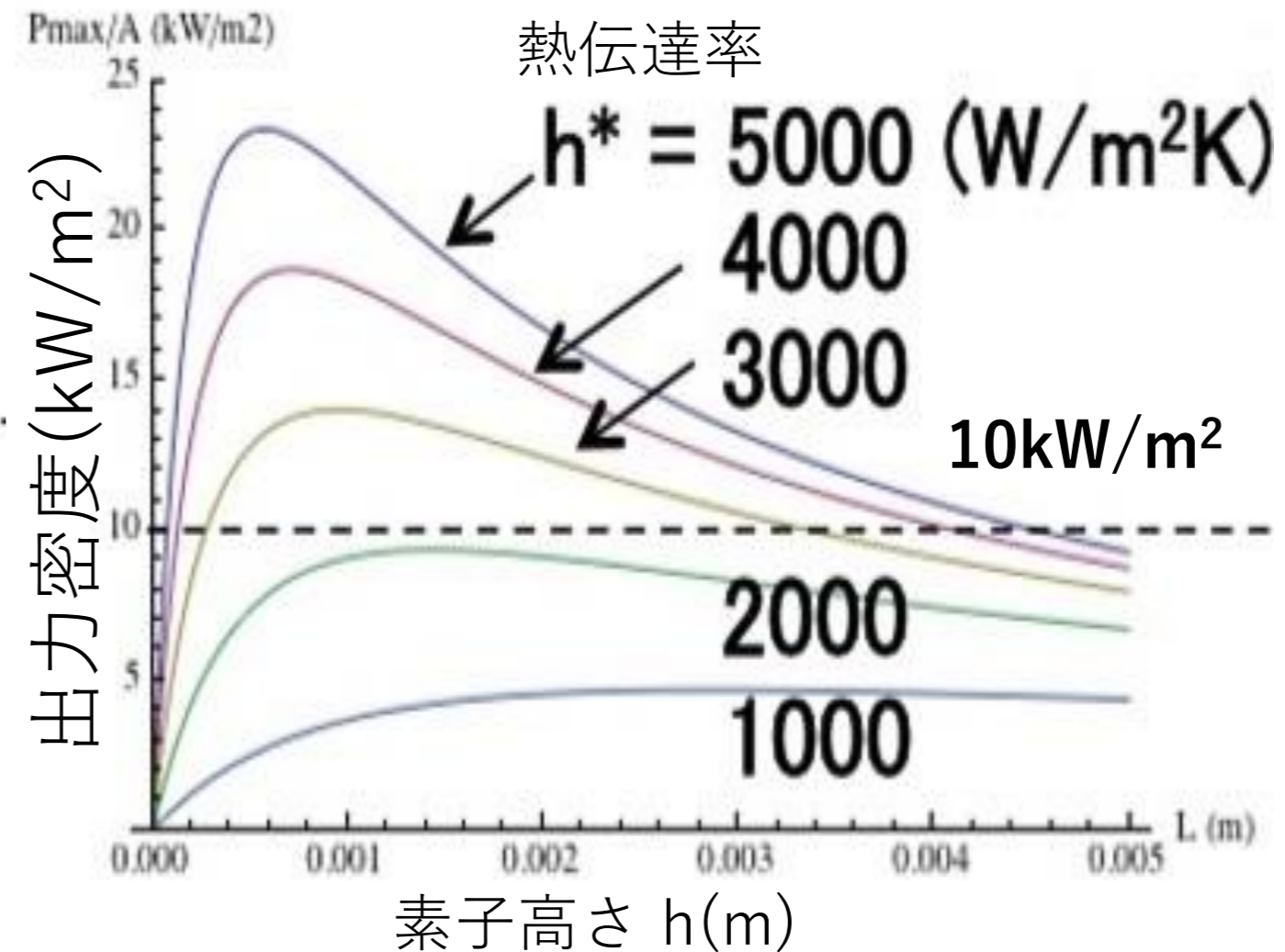


- 熱環境による温度変動を熱伝達率を仮定してシミュレート。

P、N型素子断面積比依存性



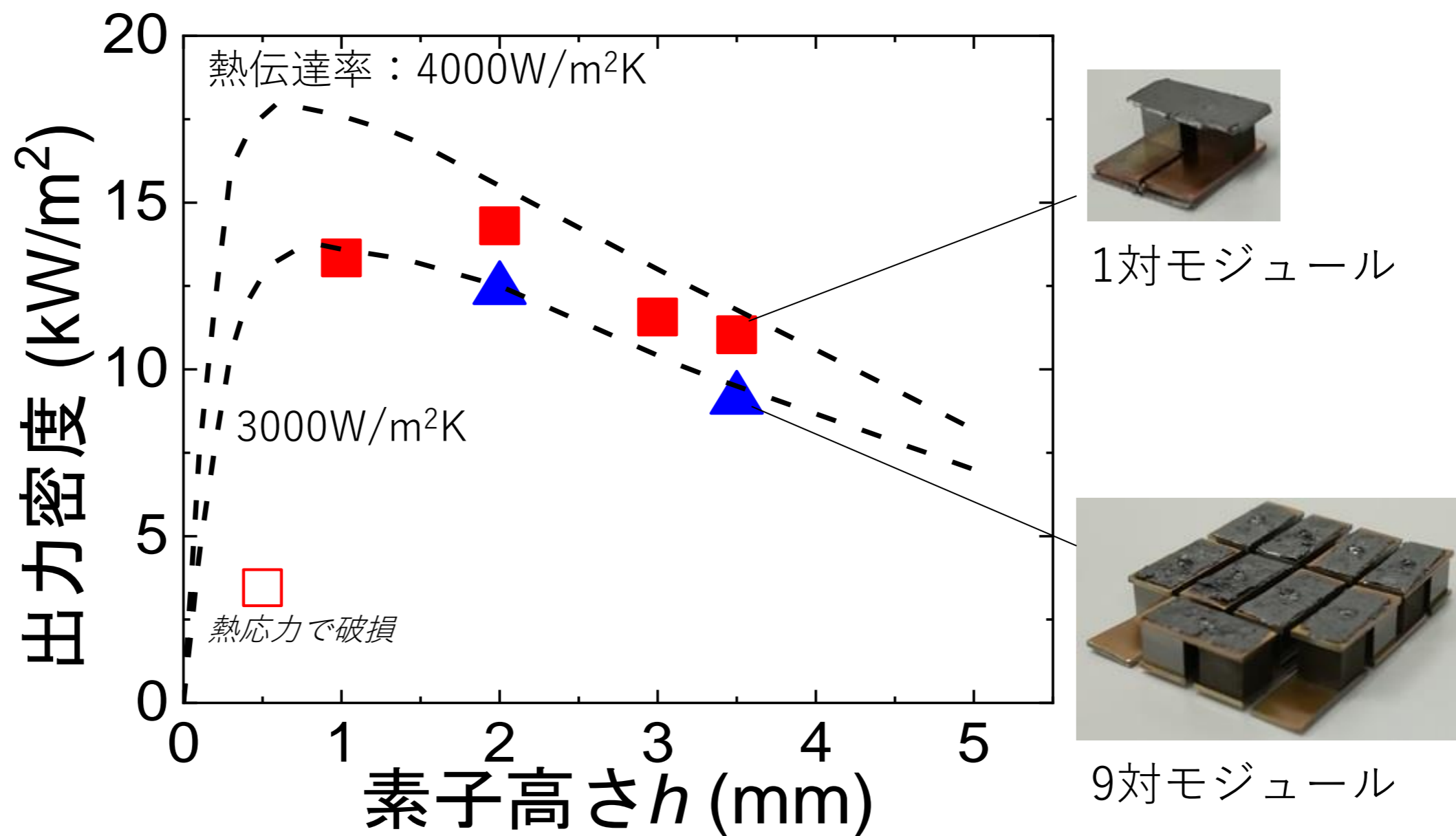
素子高さ依存性



- P型、N型の熱抵抗に近い条件で出力密度が極大。
- 高熱伝達率環境では素子高さが小さいほど出力密度は増加。

4-3. 出力密度と素子サイズ

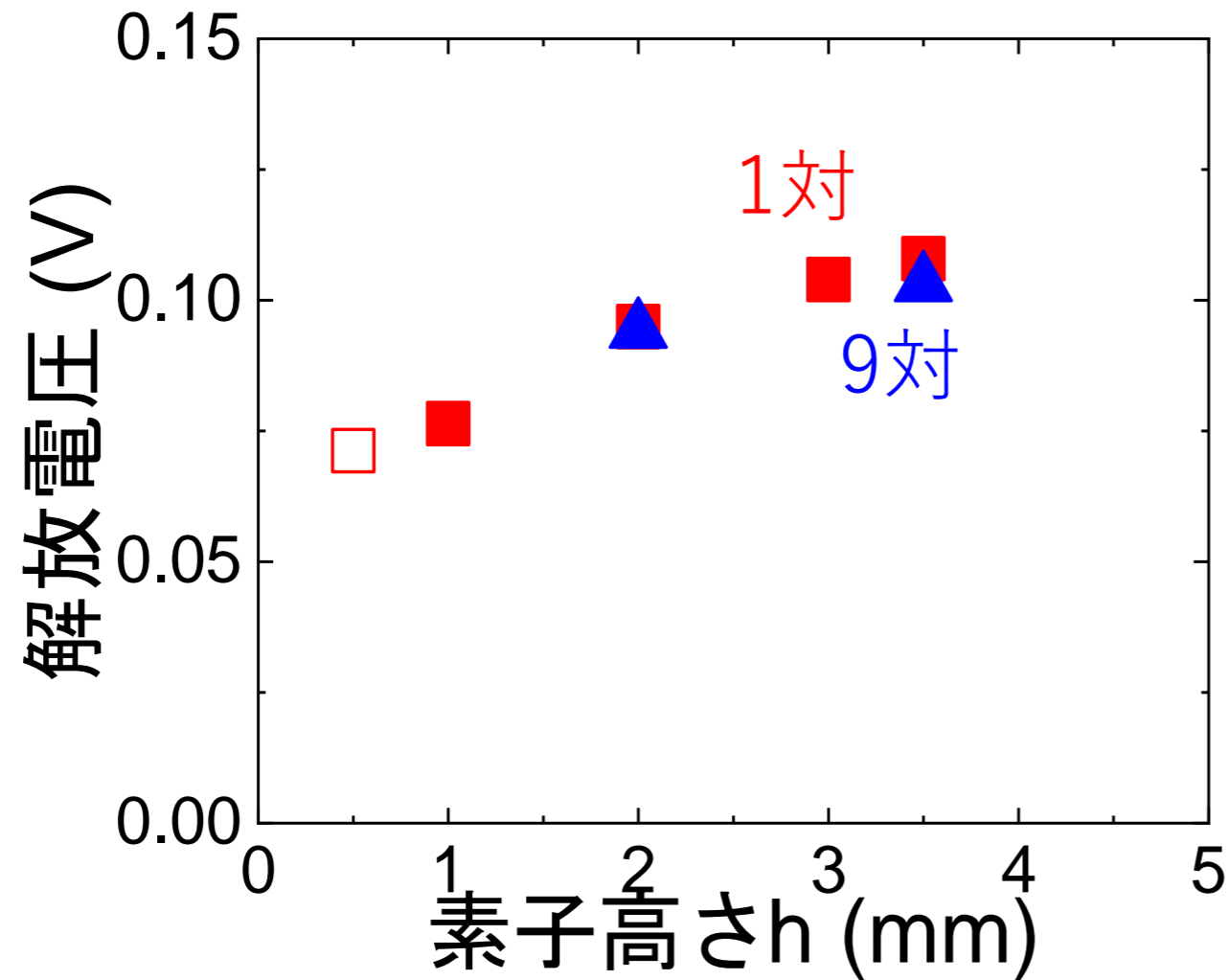
1対、9対熱電変換モジュールの素子高さとう出力密度の関係



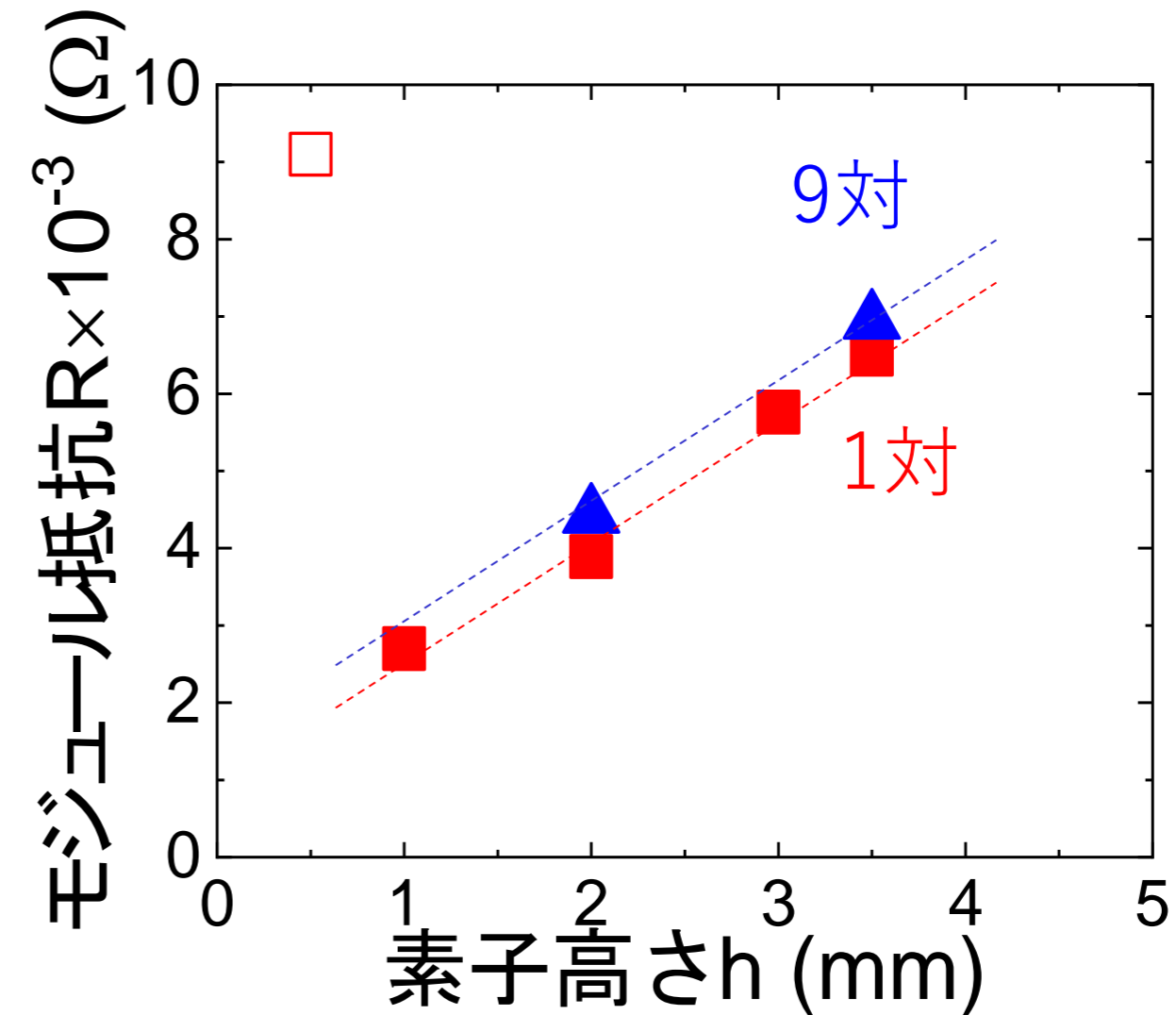
- 素子高さの減少に伴い出力密度が増加、最大で14.3kW/m²。
- 1対と比較して、9対ではやや出力密度が減少。

4-4. 1対素子、9対モジュールの特性比較

1対当たりの解放電圧



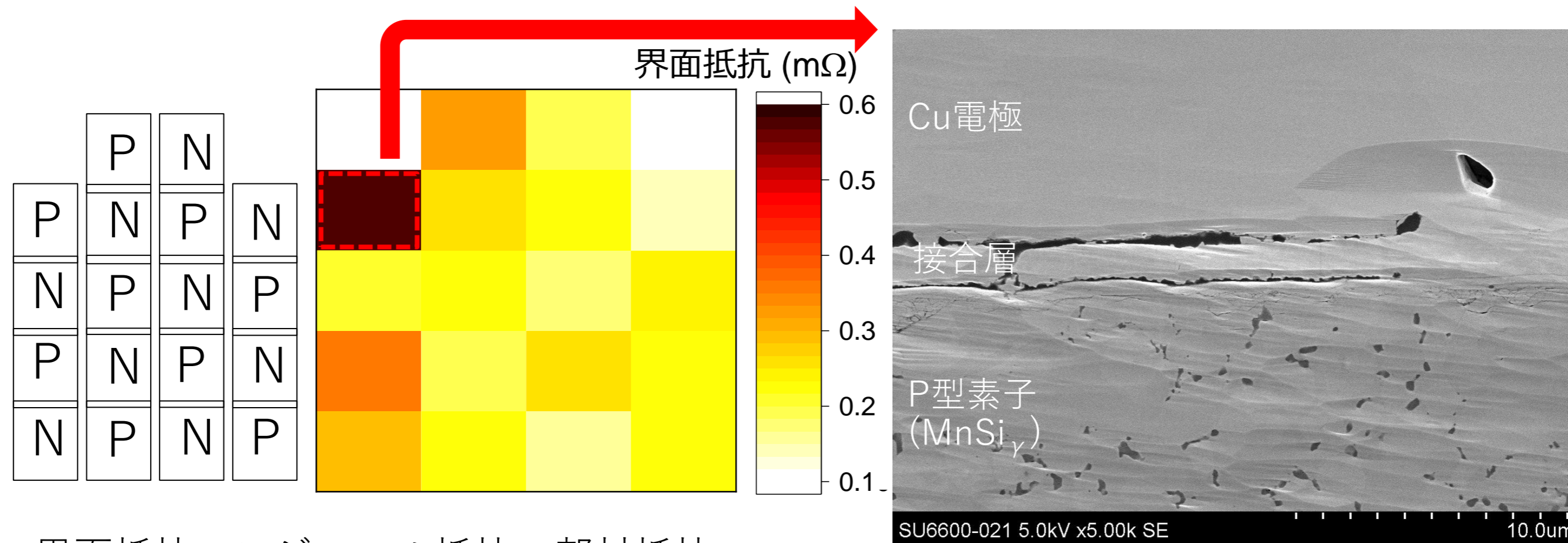
1対当たりのモジュール抵抗



- 解放電圧は素子高さの減少に伴い減少、1対、9対ともに同程度。
- モジュール抵抗は9対でわずかに増加している傾向。

9対モジュールにおける界面抵抗マッピング

断面SEM像

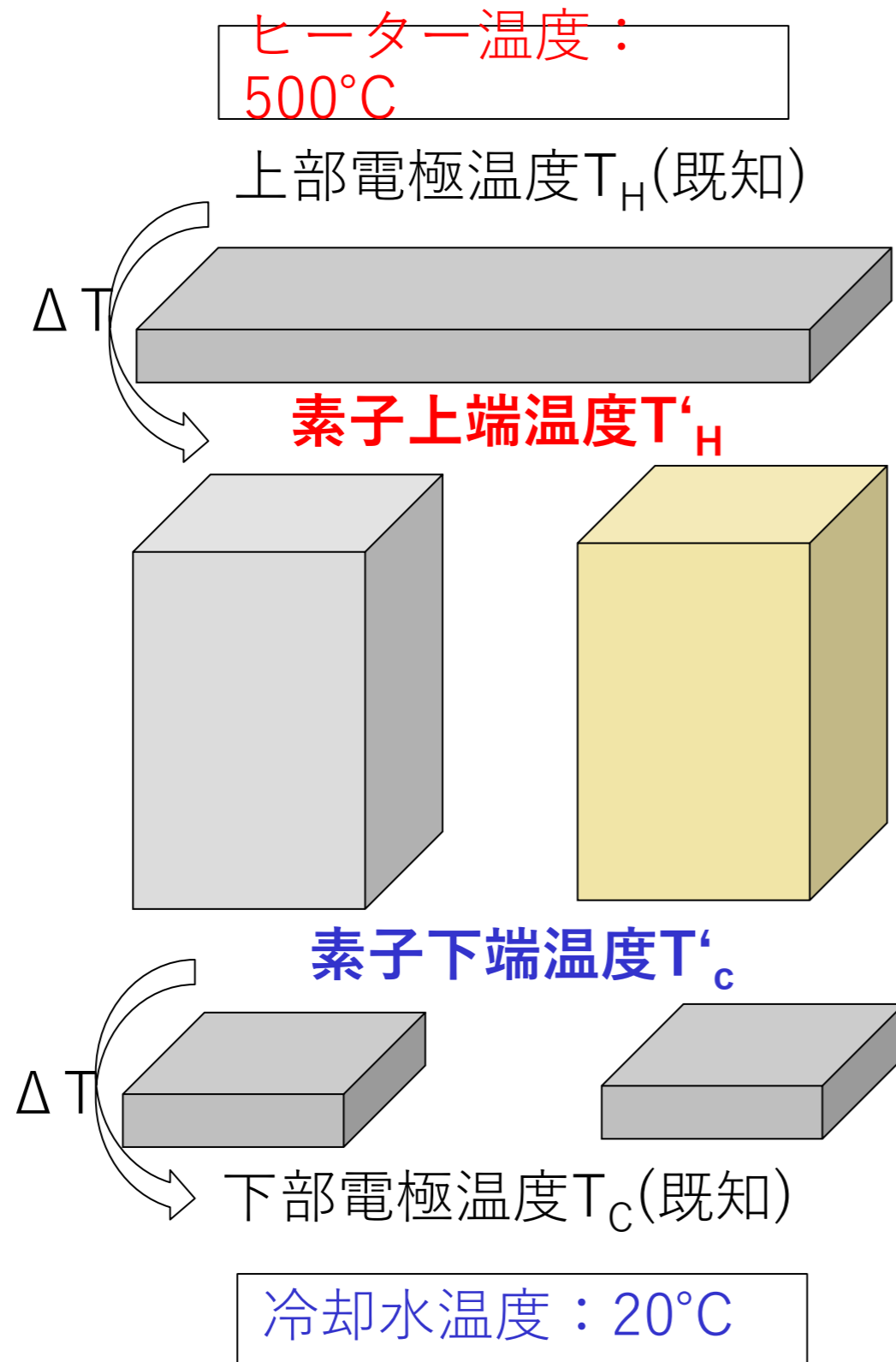


界面抵抗 = モジュール抵抗 - 部材抵抗
(部材抵抗：素子・電極抵抗)

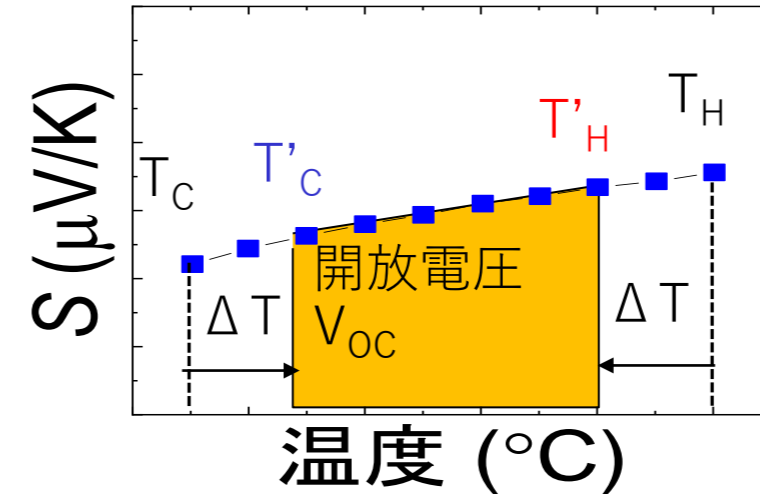
- 界面抵抗が不均一に分布しており、接合むらを示唆。
- 素子と電極の接合界面で部分的に接合不良が存在。

4-6. 発電時における界面抵抗の算出

非線形温度勾配を有する素子抵抗、界面抵抗の算出

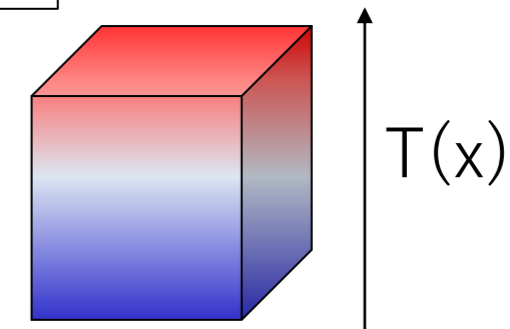


① T'_H 、 T'_C → 解放電圧、 $S(T)$ から算出



$$V_{OC} = n \int_{T_C + \Delta T}^{T_H - \Delta T} (S_P(T) - S_N(T)) dT$$

② 素子内の温度分布 $T(x)$
→ 素子の $\kappa(T)$ から算出



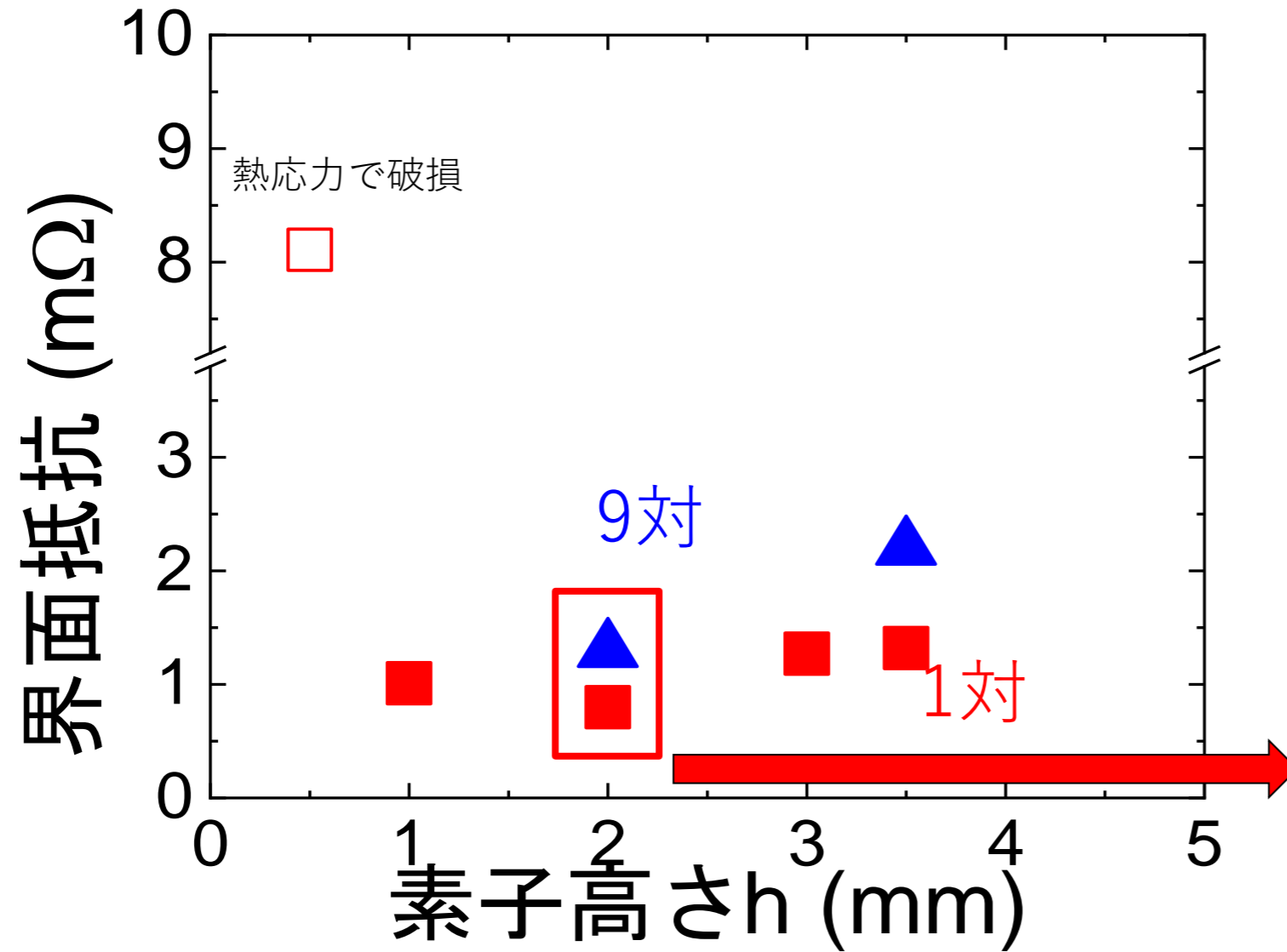
③ 素子の抵抗 R
→ 素子温度分布と $\rho(T)$ から算出

④ 界面抵抗
⇒ モジュール抵抗 - 素子抵抗・電極抵抗

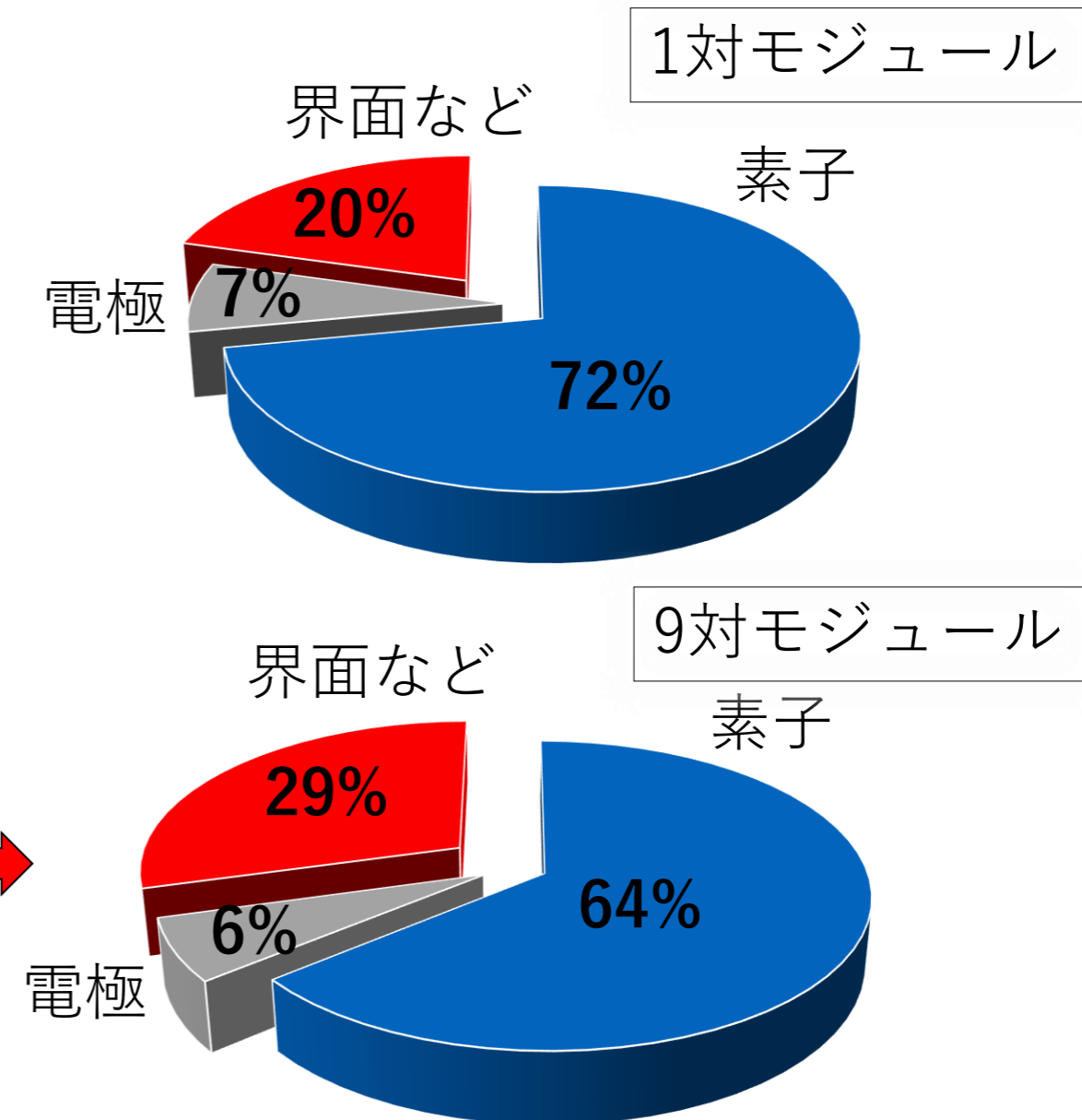
※ 素子酸化による抵抗増など他の要因も含む

4-7. モジュールにおける界面抵抗

1対、9対モジュールの界面抵抗

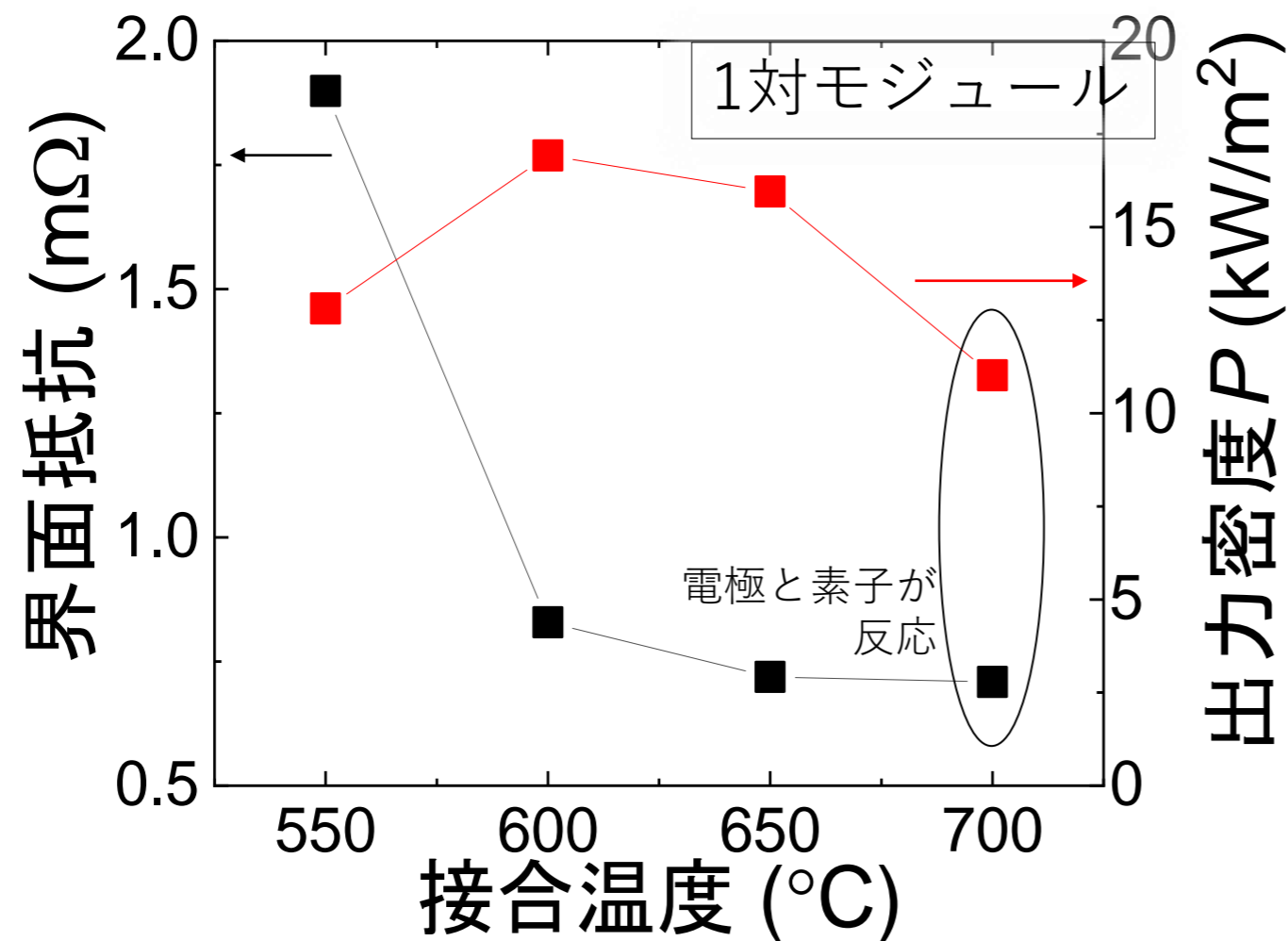


モジュール抵抗中の抵抗比率

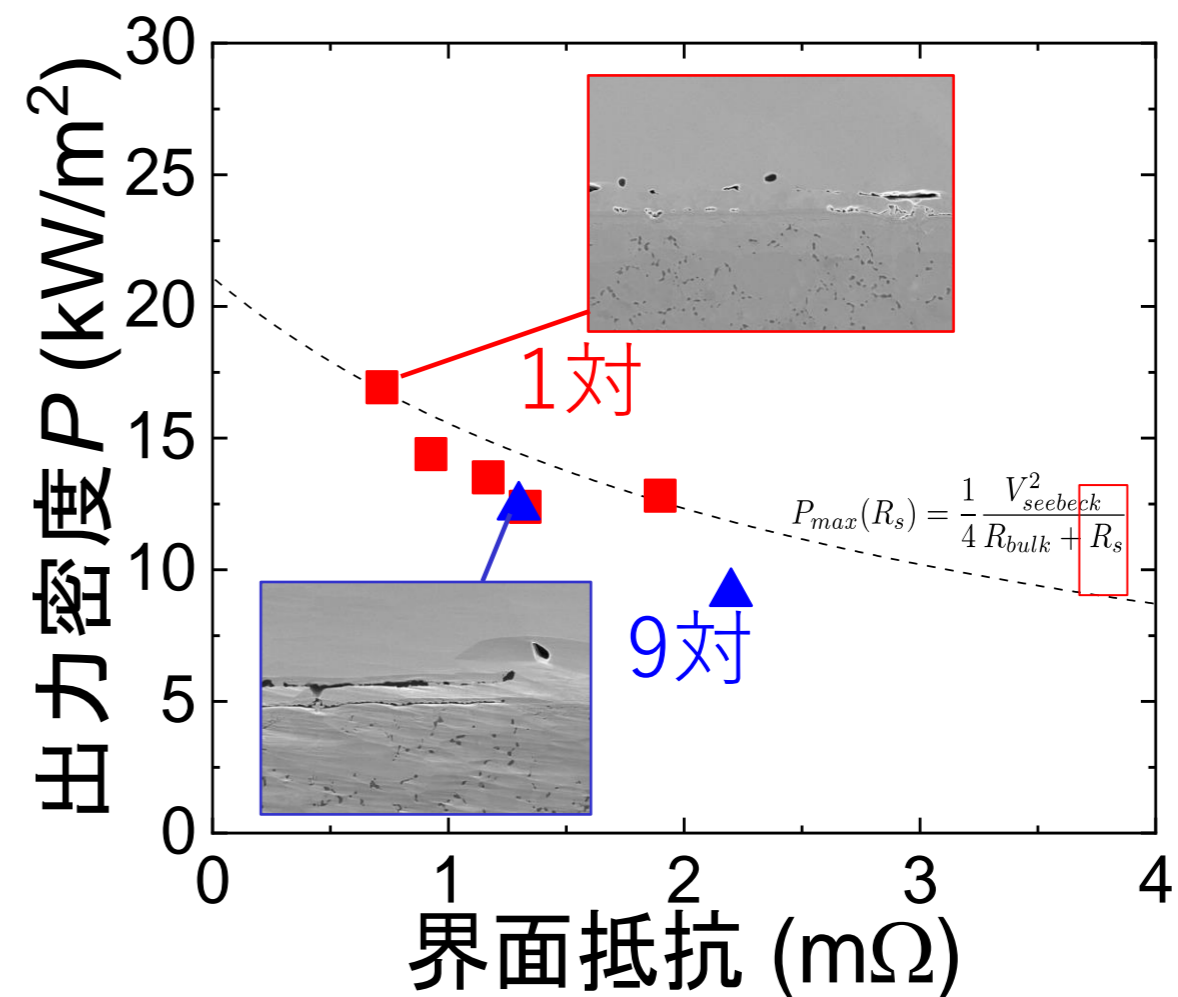


- 9対では界面などの抵抗が増加傾向。 ※界面など：素子酸化による抵抗増など
- 接合時の加圧の均一性や温度不足が考えられる。 他の要因も含む

界面抵抗、出力密度 vs 接合温度



出力密度 vs 界面抵抗

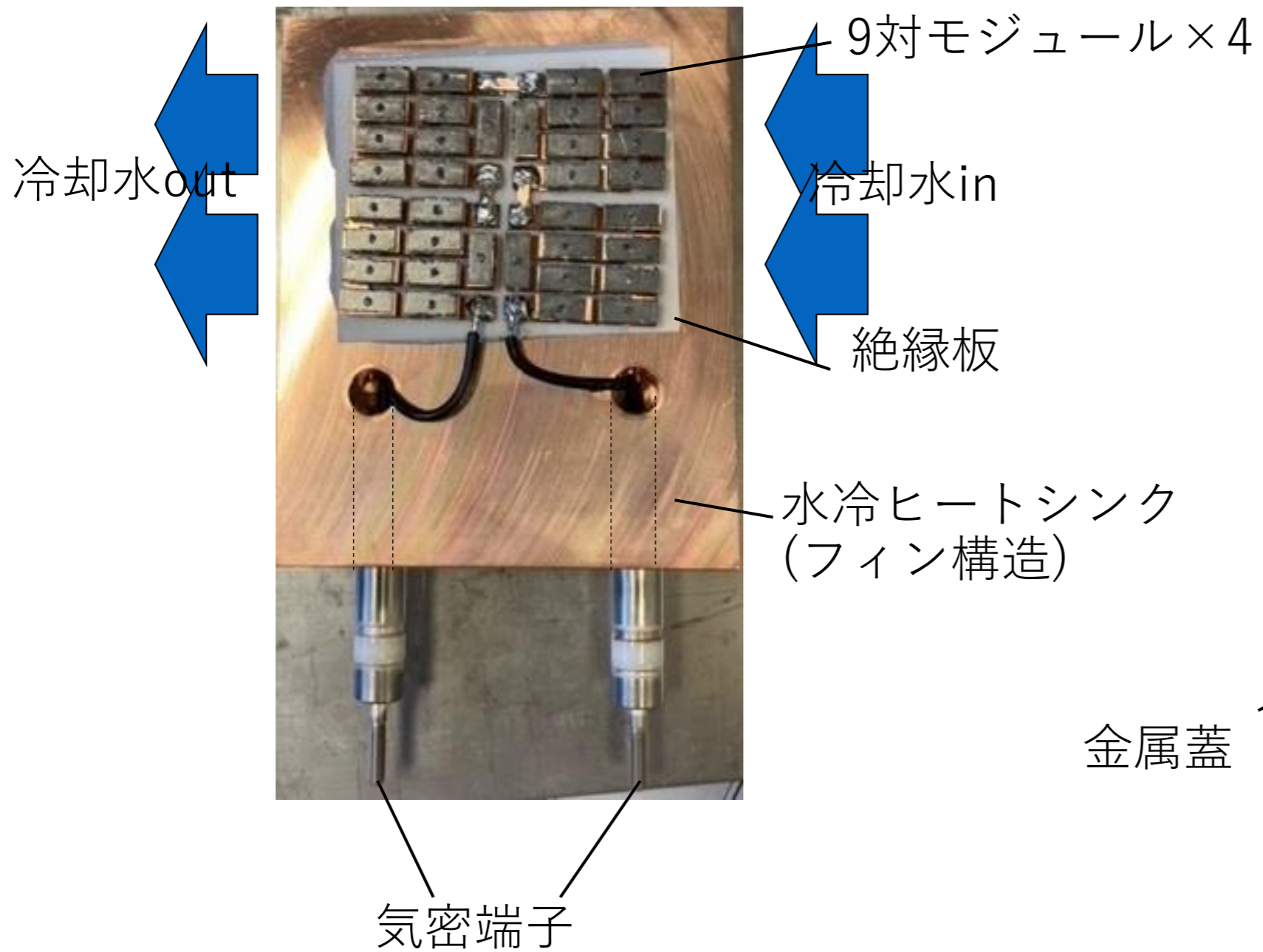


- 接合温度600°Cで出力密度が極大値17kW/m²。
- 接合条件、接合部材の改良により理想的にはP~20kW/m²も実現可能。

	フィールド実証エンジン出力規格		
	5kW級	30kW級	1000kW級
利用用途	家庭用発電機	民生用電熱源	産業用非常電源
排熱温度	~600°C	~400°C	~400°C
排気量	20 m ³ N/h	130 m ³ N/h	5000 m ³ N/h
発電量5%向上 出力概算	250W	1.5kW※	50kW※
熱電モジュール 必要設置面積	~0.2m ²	~0.5m ²	~10m ²

※高温部の一部に熱電モジュールを取り付けシミュレーションと組み合わせることで、発電量5%向上の可能性とその仕様、設計を明らかにする。

シリサイドTEGの構成



気密溶接後の外観

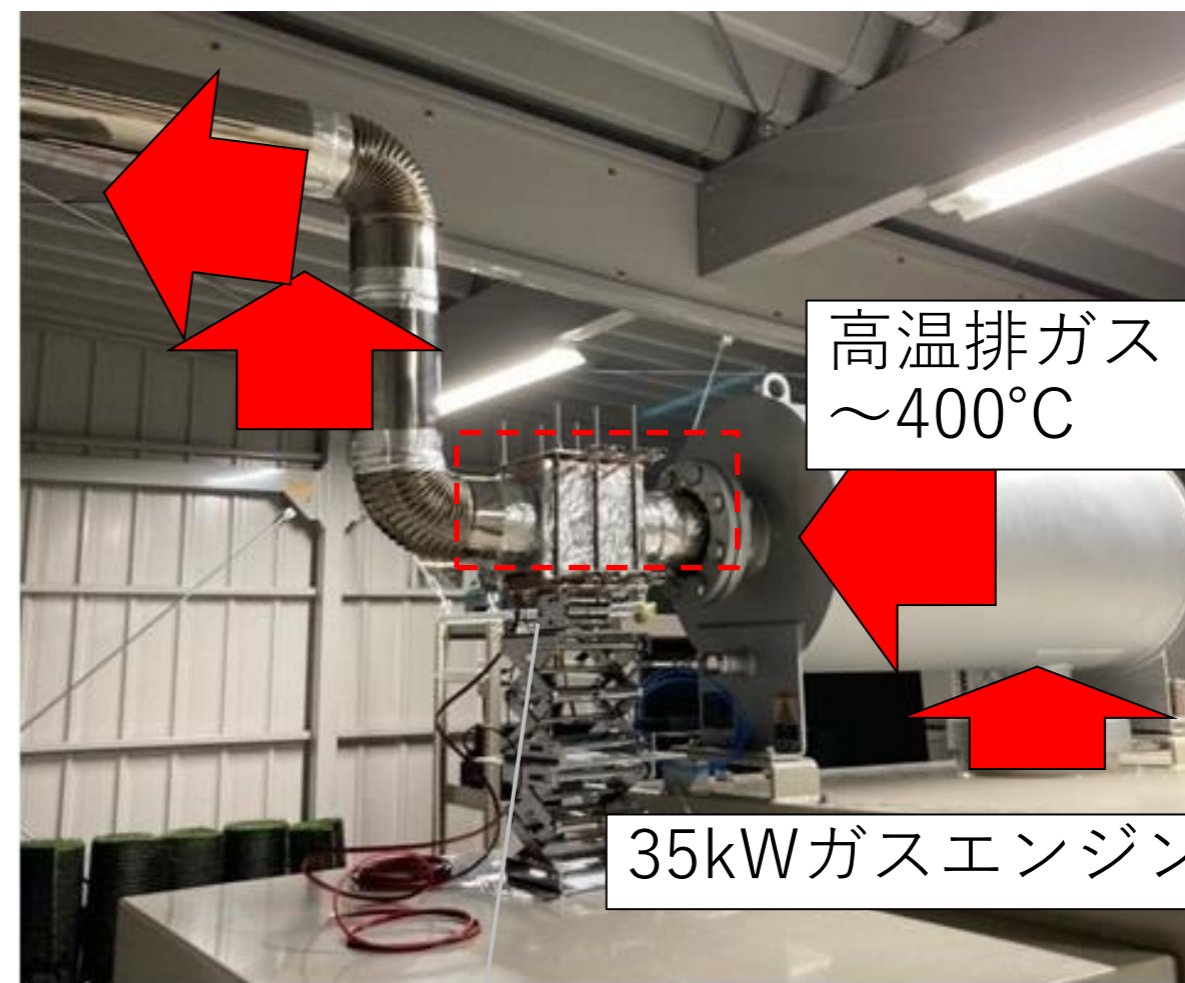


熱交換器 + 熱電モジュール外観



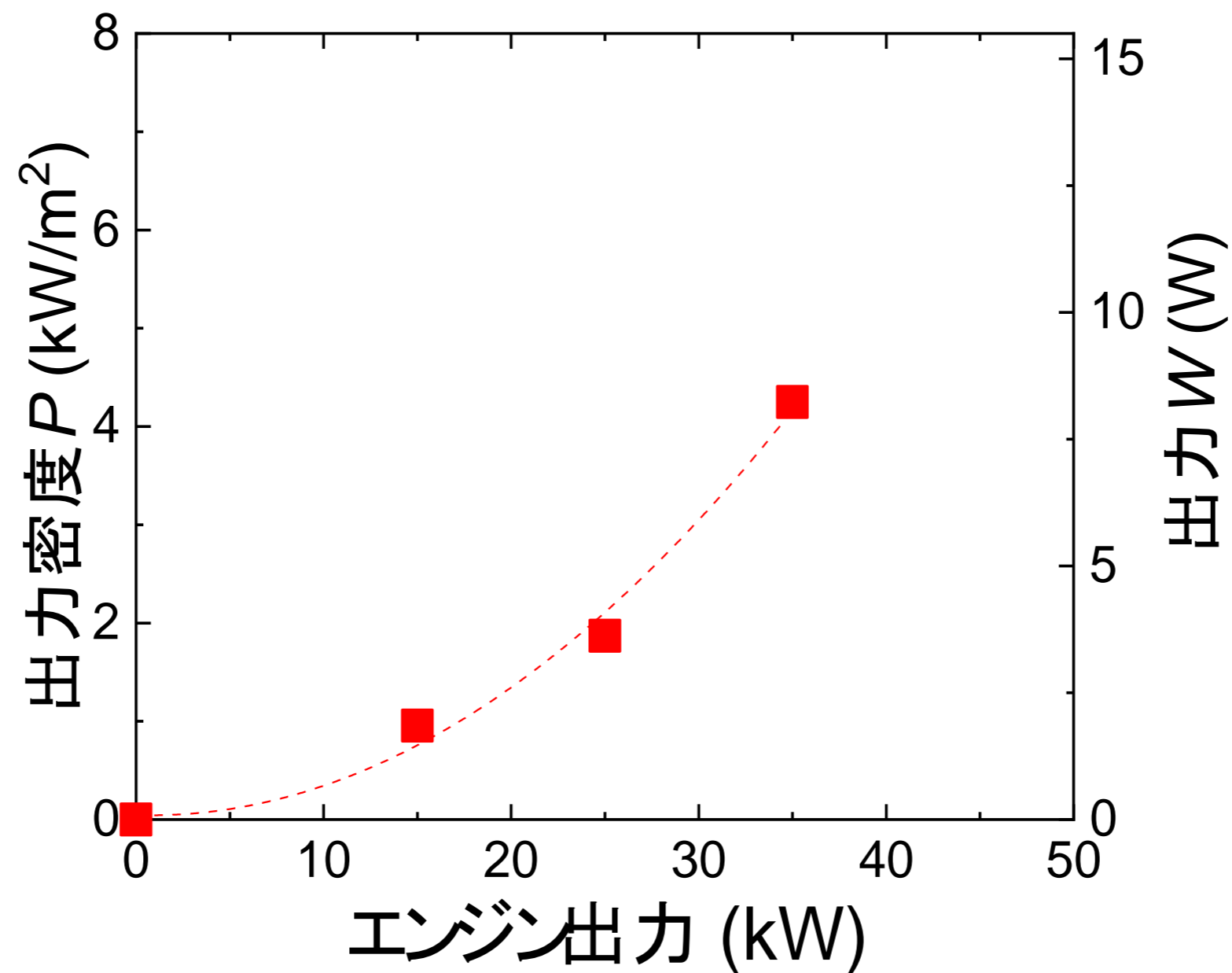
熱交換器 シリサイドTEG

高温排熱部への取り付け



熱交換器 + シリサイドTEG

シリサイドTEGの発電評価



エンジン出力を5%向上させるにはシリサイドTEGを0.5m²分、約200個搭載することが必要となる

- 世界トップZT性能=0.7の、P型シリサイド $\text{MnSi}_{1.7}$ /SiGe系ナノ複合材料を開発
- 開発シリサイドを使った9対モジュールを試作、500°Cの熱源において世界トップの14kW/m²の出力密度を観測
- 開発モジュールを使った熱電変換ユニットを試作、ガスエンジンシステムへ組み込み、最大5 kW/m²を観測

2030年：15億kWh／年
39万kL／年

2030年度の省エネ効果：大型タンクローリー19,
500台分