

環境調和材料工学概論

第6回

環境調和材料: 未利用熱エネルギー活用材料

Thermal Management Materials

エネルギーハーベスティング

Energy Harvesting

希土類材料研究センター

亀川 厚則

Atsunori Kamegawa



環境調和材料工学概論

講義計画（亀川担当分）

1. エネルギー概論
 - ・一次エネルギー、二次エネルギー
 - ・国内外で顕在化するエネルギー問題
 - ・カーボンニュートラル
2. 再生可能エネルギー、機能性材料、
環境調和材料工学に対する社会的要求、水素エネルギー
3. 水素エネルギーとサプライチェーン技術
4. 環境調和材料①：水素吸蔵合金
5. 環境調和材料②：磁石材料
環境調和材料③：誘電体材料
6. 環境調和材料④：未利用熱エネルギー活用材料
エネルギーハーベスティング

TODAY'S TOPICS

1. 未利用熱エネルギー活用材料

➤ 蓄熱

➤ 断熱と遮熱

➤ 熱電発電

- 直接発電

- 各種熱電発電

- ゼーベック効果による熱電発電

2. エネルギーハーベスティング

未利用熱エネルギー活用材料

石炭ガス化複合発電

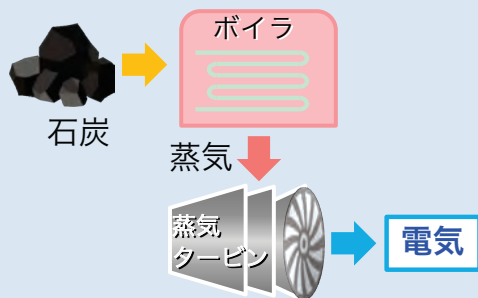
- 石炭 →
- ・化石燃料のなかでも可採年数が大きい。未利用の石炭種もある。
 - ・従来法による発電で発熱量当たりのCO2排出量大きい。

石炭ガス化複合発電 (IGCC)

Integrated coal Gasification Combined Cycle

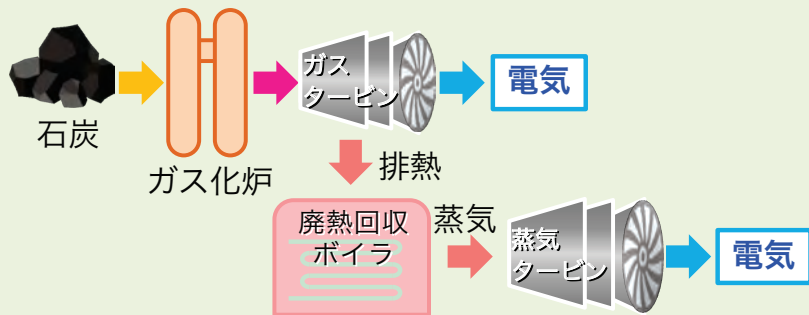
微粉炭火力 (亜臨界(Sub),
超臨界(SC), 超々臨界(USC))

石炭を燃焼し、発生した蒸気を蒸気タービンで発電する方式で現在の石炭火力発電の主流



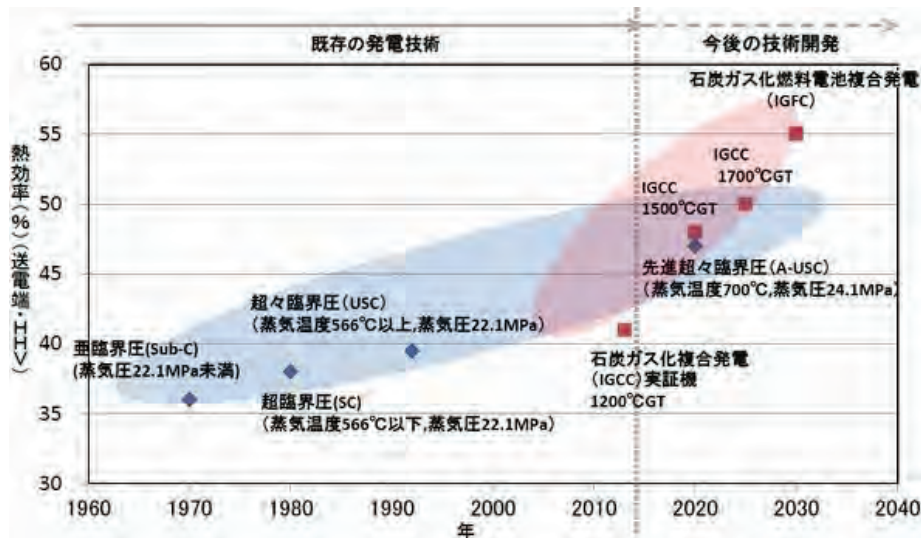
石炭ガス化複合発電(IGCC)

石炭をガス化し、そのガスをガスタービンに供給して発電を行い、熱を回収し、蒸気タービンでも発電を行うもの



従来の石炭火力発電とIGCCの違い

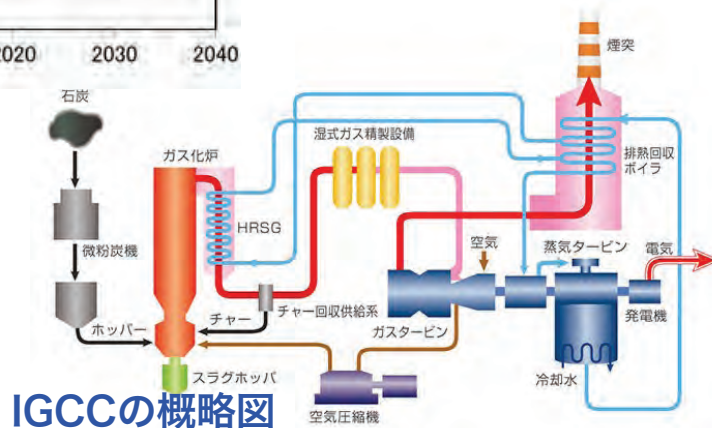
高効率なIGCC



IGCCの課題

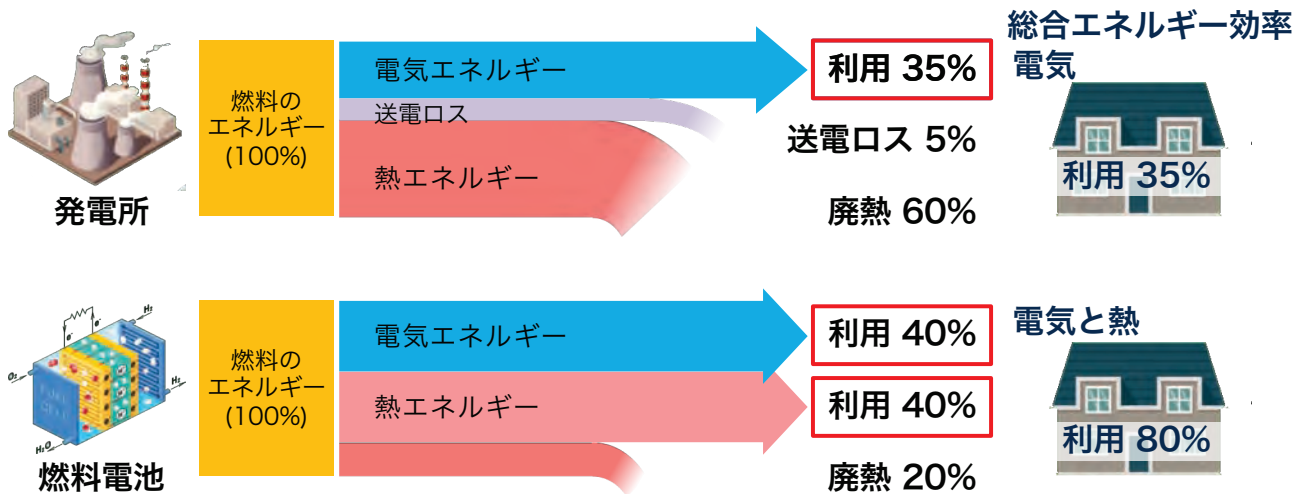
- 建設技術が複雑
- 高コスト
- CO2排出量
→ CCSとの組合せ

石炭火力発電における従来法とIGCCの効率



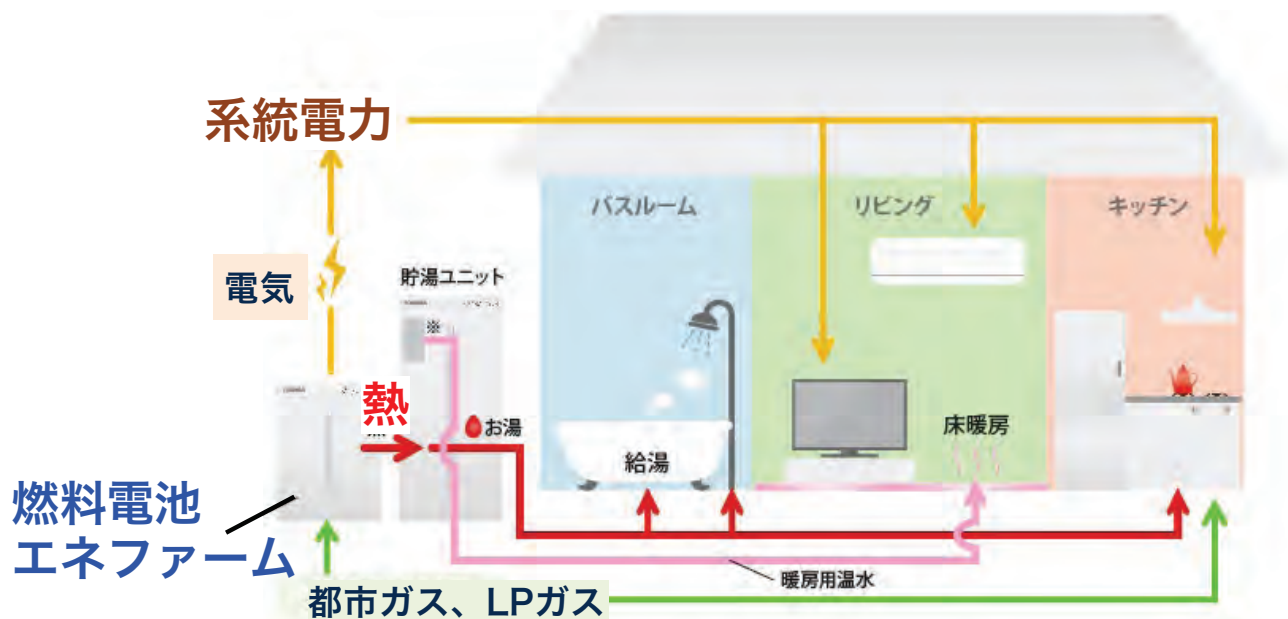
IGCCの概略図

燃料電池の総合効率率は80%以上



エネルギー変換は単一利用からマルチ利用へ

家庭用エネファーム



貯湯ユニットのバックアップ熱源機による熱供給

既存のインフラを利用するため、家庭用は水素でなく都市ガスなどの直接変換が普及

現行の普及技術では、天然ガス
からのエネルギー利用効率

→電気40%
→熱 57%

エネルギー利用率
97%

熱マネジメント

排熱を廃熱にしない

熱エネルギー（排熱）を、

逃さず、

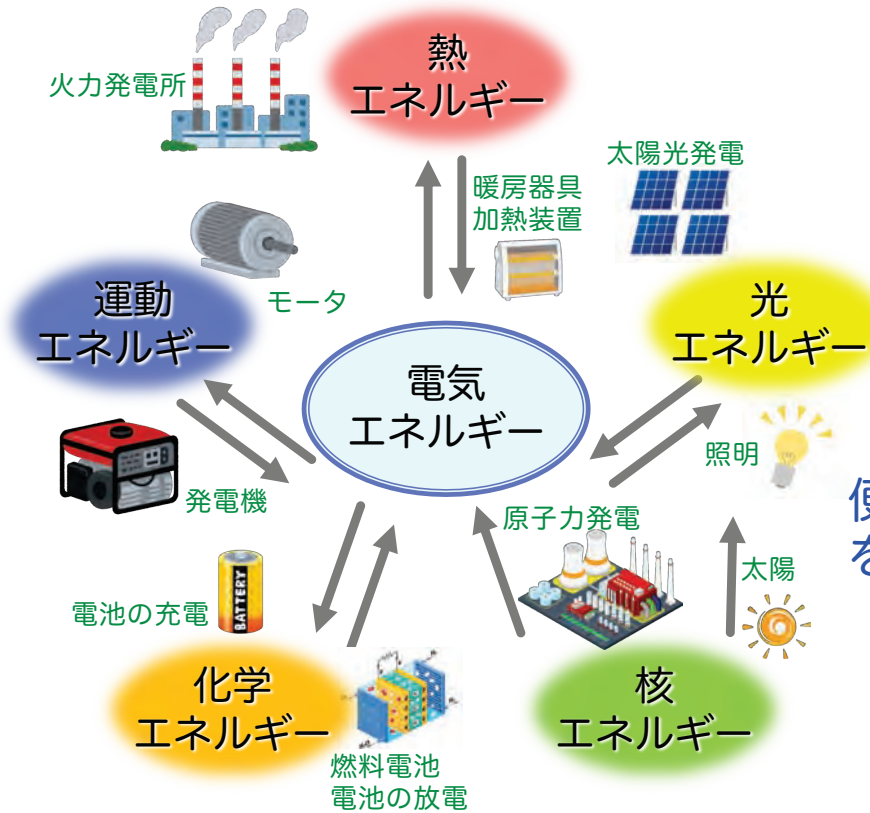
貯めて、

使う

ことがエネルギーの

総合利用効率を高める

エネルギーの変換 energy conversion

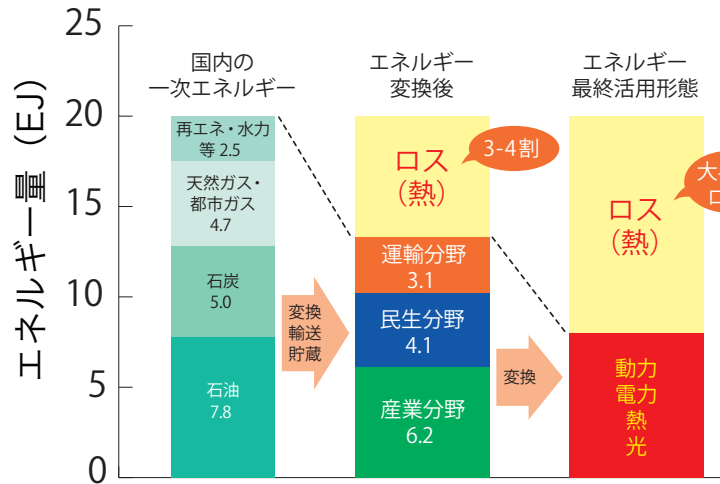


エネルギー変換効率

火力発電	約50%
ガソリンエンジン	約30%
太陽電池	約30%
熱電発電	約15%

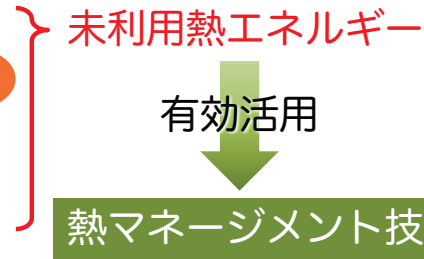
便利な「電気エネルギー」
を効率良く得たい

熱マネージメント thermal management



※EJ=10¹⁸ ジュール

国内の一次エネルギー活用状況
(2017, 資源エネルギー庁)



1. 熱の使用量を減らす技術
→蓄熱、遮熱、断熱
2. 熱を再利用する技術
→ヒートポンプ
3. 熱を変換して利用する技術
→熱電変換、廃熱発電

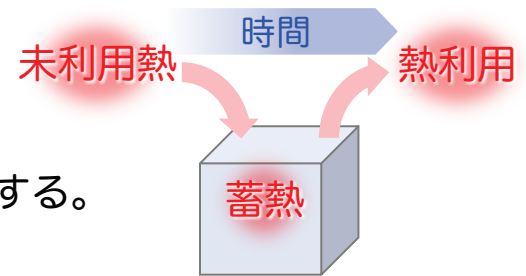
環境調和材料材料： 蓄熱材料

蓄熱

thermal energy storage

蓄熱（技術）：物質に熱を蓄えこと
必要に応じてその熱を取り出す技術

様々なエネルギーを熱に換えて蓄えて再利用する。
→ 省エネルギー化



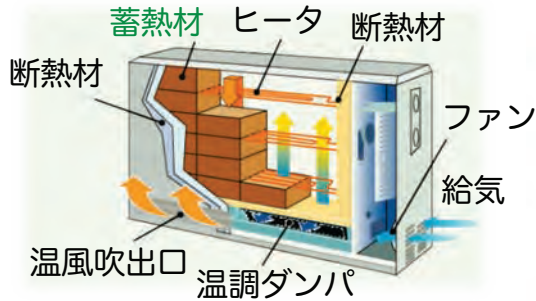
蓄熱技術を利用する物理化学現象

	蓄熱量	蓄熱密度	安定、安全、価格、 容易さ、耐久性	水の例
顕熱蓄熱	比熱×温度差	△	◎	167kJ/g (60→20°C温度差)
潜熱蓄熱	潜熱	○	◎	336kJ/kg (0°C融解潜熱)
化学蓄熱	反応熱	◎	△	2454kJ/kg (20°C蒸発潜熱)

これらの方式と用いられる材料(蓄熱材)によって、それぞれの蓄熱技術の特色が決定される。

蓄熱技術の応用例

蓄熱材料の応用例



蓄熱式電気暖房機

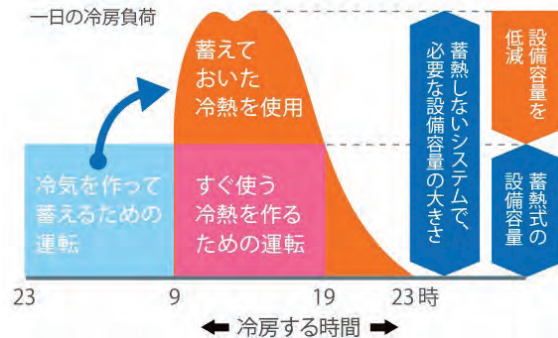


保冷剤



繰り返し使用できるカイロ

蓄熱式システムの例



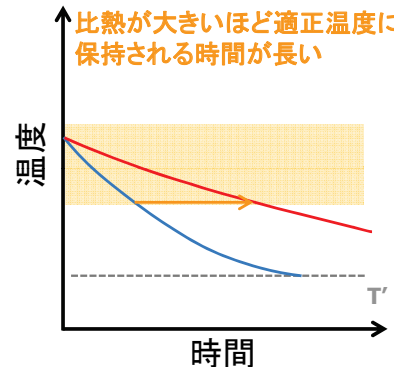
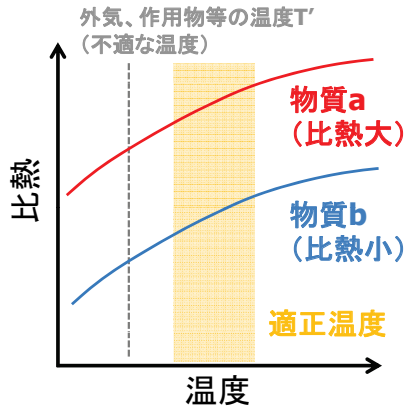
蓄熱式空調システムの冷房運転のイメージ図

3つの主要な蓄熱方式 - 顕熱蓄熱 -

顕熱蓄熱：物質の比熱を利用したもの。
物質の温度を上昇・下降させるために必要な熱エネルギーを蓄え、利用する。

用いられる材料の特性として、**比熱が大きいことが最重要で**、広い温度範囲で安定であること等が求められる。

例：湯たんぽ内の熱水（水の大きな比熱を利用）
快適な室温を保つ壁材としてのレンガ



3つの主要な蓄熱方式 - 潜熱蓄熱 -

潜熱蓄熱：物質の相変化、転移に伴う転移熱（潜熱）を利用したもので、転移熱を熱エネルギーとして蓄え、利用する技術。蓄熱密度が大きく、出力温度が一定

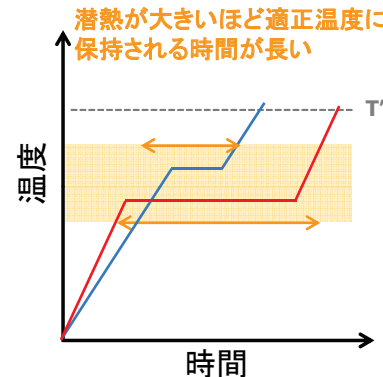
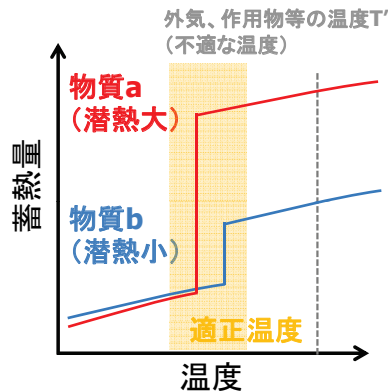
用いられる材料の特性として、**転移熱が大きいことが最重要**

例：夜間電力を使用した蓄冷に用いられる氷

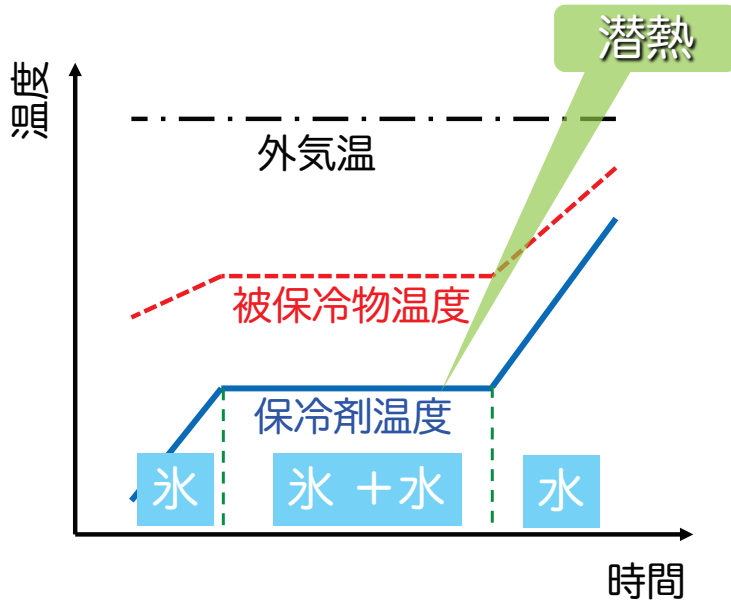
携帯できる保冷・保熱材

床暖房・給湯の蓄熱に用いられるパラフィン等有機物

無機水和塩、高温域でも用いられる各種融解塩や金属



氷などの保冷剤

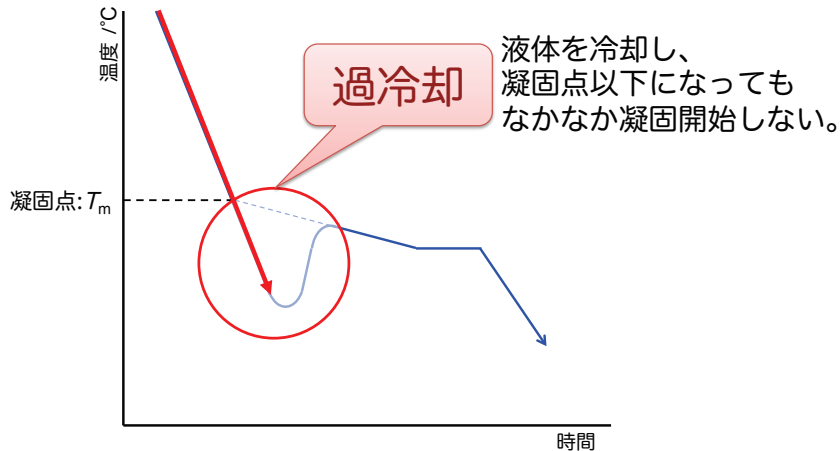


水の過冷却

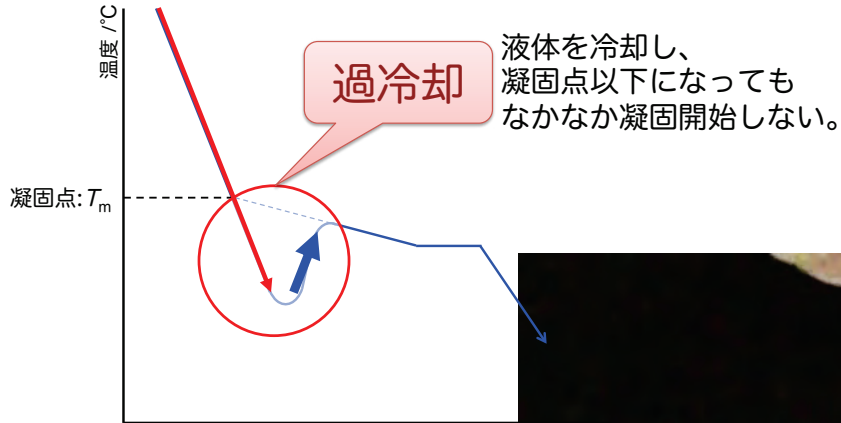
過冷却 (supercooling, undercooling)

物質の相変化において、変化するべき温度以下でもその状態が変化しないでいる状態を指す。たとえば液体が凝固点（転移点）を過ぎて冷却されても固体化せず、液体の状態を保持する現象。

水であれば摂氏零度以下でもなお凍結しない状態を指す。相転移でいう準安定状態にあたる。



水の過冷却

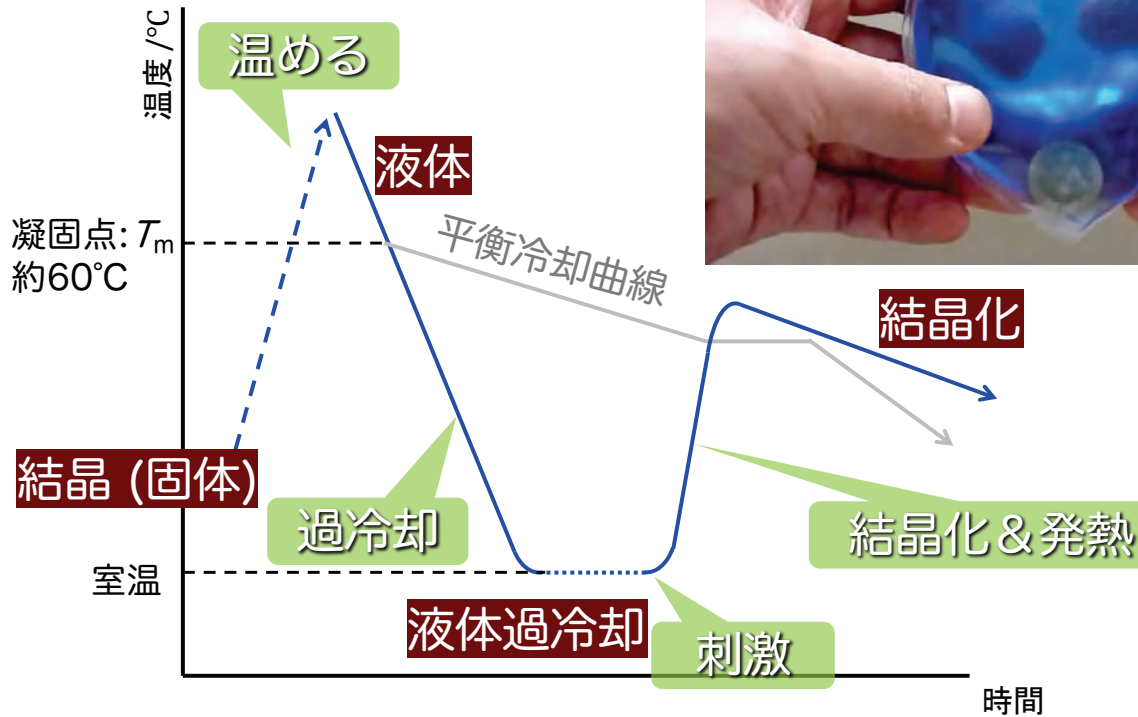


過冷却ブレーク



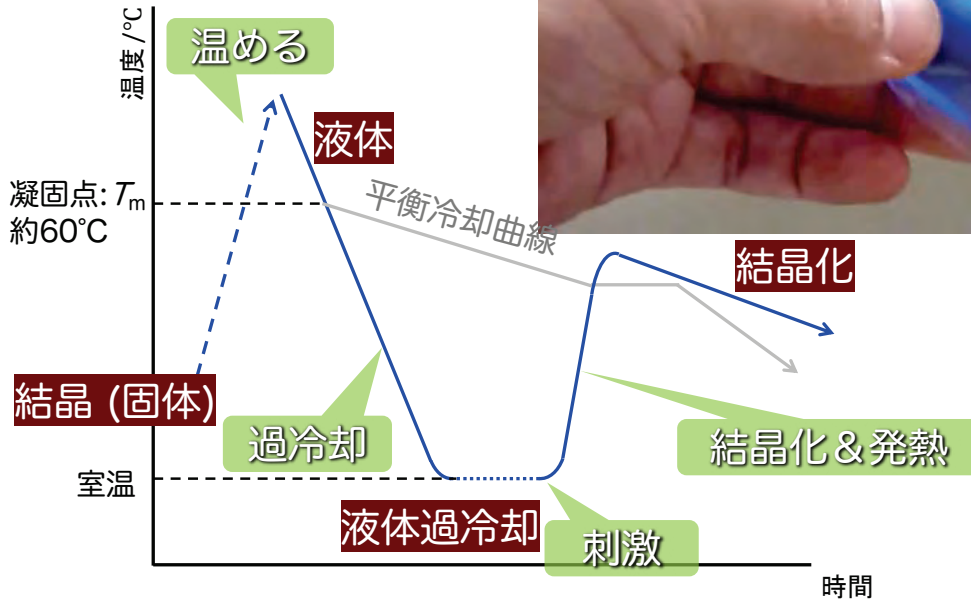
過冷却を利用したエコカイロ

酢酸ナトリウム三水和物



過冷却を利用したエコカイロ

酢酸ナトリウム三水和物



潜熱蓄熱材の種類

蓄熱材	材料の種類	成分	熱源
氷-水	H ₂ O	単一	固-液相転移
アルカリおよびアルカリ土類水酸化物・硝酸塩等、 各種塩、酢酸ナトリウム3水和物等水和物	無機塩、無機水和塩	単一	固-液相転移
各種パラフィン、脂肪酸	有機化合物	単一	固-液相転移
アルミニウム、銅等	金属	単一	固-液相転移
硝酸マグネシウム6水和物 +塩化マグネシウム6水和物等	無機塩、無機水和塩	複数	固-液相転移
ラウリン酸-カプリン酸 混合物	有機化合物	複数	固-液相転移
Al-12wt%Si	合金	複数	固-液相転移
硝酸アンモニウム-尿素 混合物	無機塩-有機化合物	複数	固-液相転移
ポリエチレングリコール共重合架橋結合体等	有機化合物	単一	固-固相転移
Fe-Co合金	合金	単一	固-固相転移

潜熱蓄熱材の圧倒的大部分が固-液相転移を利用している

潜熱蓄熱材に必要とされる特性

蓄熱材としての必須特性

- ✓ 転移温度と利用温度の一致
- ✓ 大きな潜熱(単位容量当たり)

蓄熱特性作動時に必要となる特性

- ✓ 熱伝導率が高く熱応答性が良い
- ✓ 体積膨張・収縮が小
- ✓ 格納する容器への耐腐食性、容器との共存性
- ✓ 安全性：熱安定性、高温耐性、非可燃性、非爆発性、低蒸気圧
- ✓ 過冷却が小
- ✓ 繰り返し使用できる、利用時に相分離・分解がない

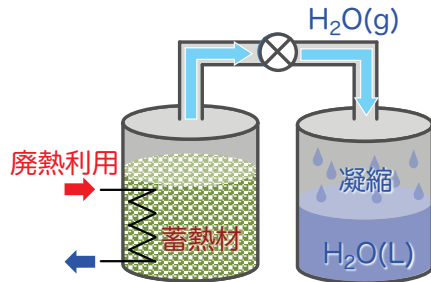
一般的に材料として必要となる特性

- ✓ 安価
- ✓ 材料として長寿命、自然劣化しない
- ✓ 毒性・環境汚染性が小

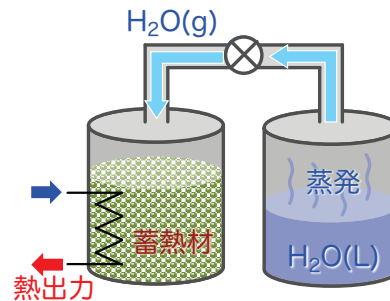
3つの主要な蓄熱方式 - 化学蓄熱 -

化学蓄熱：化学反応（吸収・混合・水和）時の吸熱・発熱を利用したもの。大きな蓄熱密度、数百度での使用、吸・放熱での特性の違い、要反応制御

例：吸収反応 $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{MgCO}_3$
 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{FeCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ 、 $\text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$
 混合反応 $\text{FeCl}_3 \cdot (m-n)\text{CH}_3\text{OH} + n\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{FeCl}_3 \cdot m\text{CH}_3\text{OH}$
 水和反応 $\text{CaCl}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$



脱水（吸熱）反応過程
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$



水和（発熱）反応過程
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

化学蓄熱システムの概略

環境調和材料材料： 断熱・遮熱材料

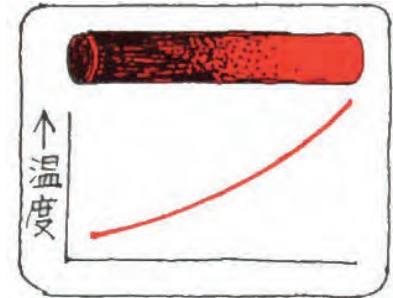
熱の伝わり方

伝熱の3要素

熱伝導：

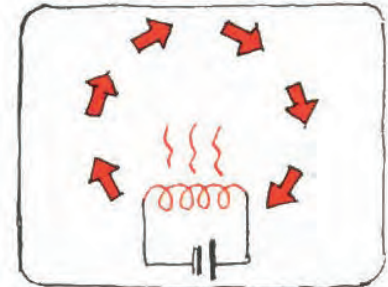
物質の移動を伴わずに高温側から低温側へ熱が伝わる移動現象

熱伝導率の単位は[$W/m \cdot K$]



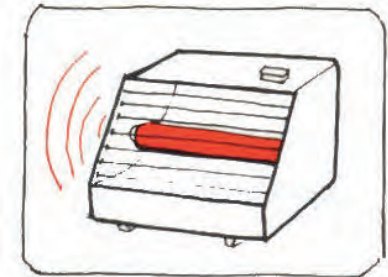
熱対流：

物質（流体）の流れや凝縮や蒸発など、他の物理現象を伴った熱移動



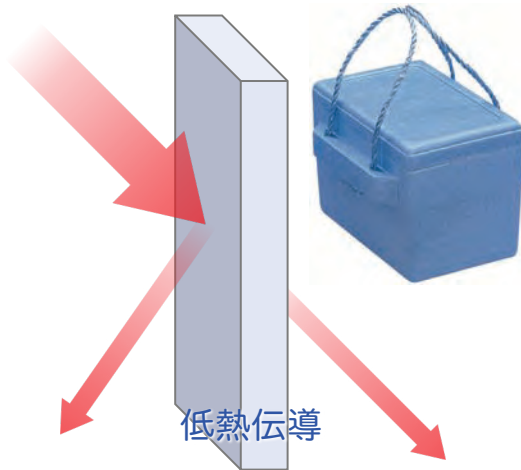
熱輻射：

物質から熱を電磁波として放出し、熱が電磁波として運ばれる現象

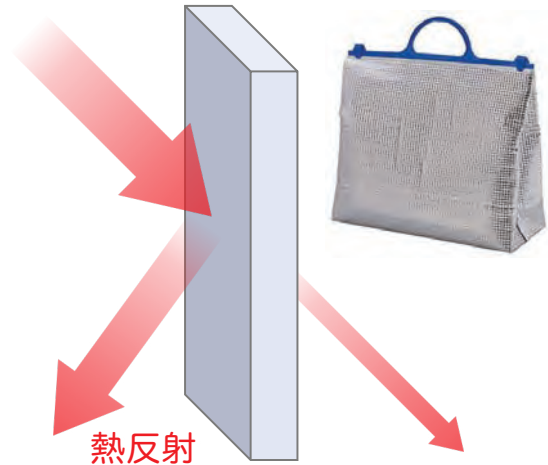


断熱と遮熱

断熱：物質への入熱の熱移動を遮断し、内部に伝わる熱の量を抑える



遮熱：熱輻射を反射し、熱の吸収を抑えて熱の放射を防ぐ

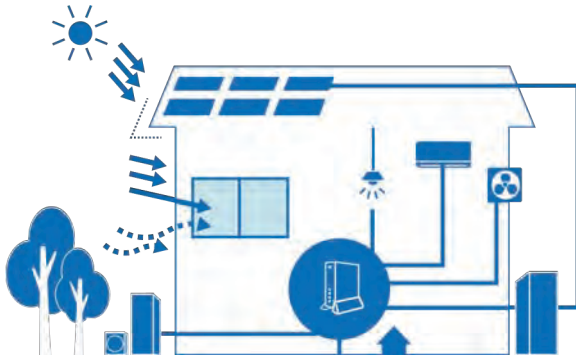
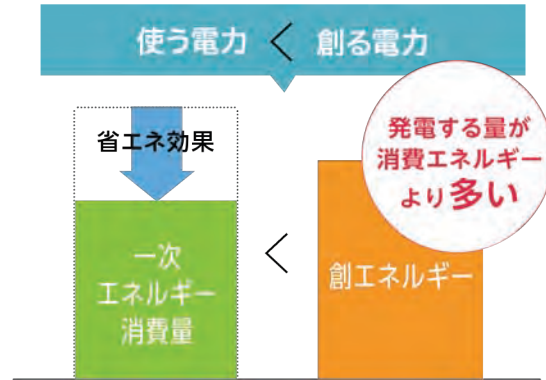


建材への応用拡大、高機能化に大きな期待
住宅の熱の出入りの9割は躯体から
住宅・ビルのゼロエネルギー化 (ex. ZEH, ZEB)

ゼッチ ZEH (net Zero Energy House)

ゼッチ

ZEH：住まいの断熱性・省エネ性能を上げること、そして太陽光発電などでエネルギーを創ることにより、年間の一次消費エネルギー量（空調・給湯・照明・換気）の収支をプラスマイナス「ゼロ」にする住宅



住宅の高断熱性能、省エネ設備機器、HEMS、太陽光発電システム等を組み合わせ、エネルギー消費を上回るエネルギーを自宅で発電し、**エネルギー収支をゼロまたはプラスにする住まいのこと。**

断熱ガラスと遮熱ガラス

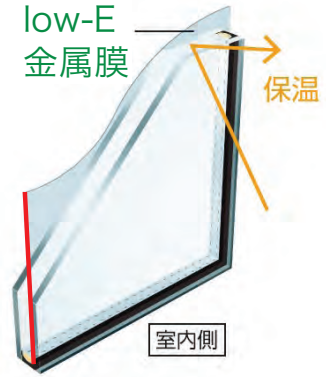
窓ガラスからの入熱の6割は放射による

複層ガラス
断熱性が約2倍向上

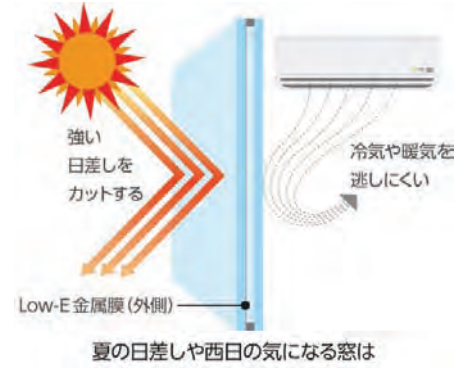
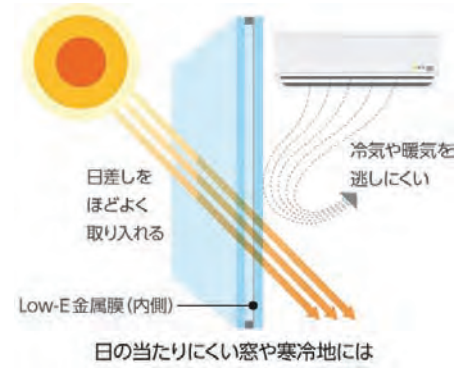
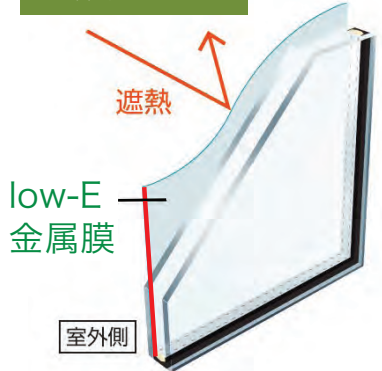


low-Eガラス
(Low Emissivity)
更に約2倍向上

断熱ガラス



遮熱ガラス



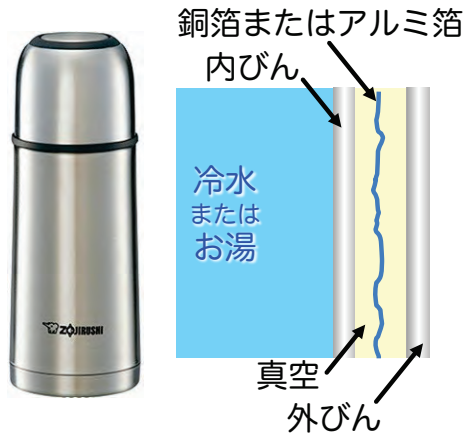
遮熱とlow-E材料

高効率な保温・保冷には断熱だけでなく遮熱も必要

放射による熱伝達はlow-E材料の選択で軽減される。

low-E (low-emissivity; 低放射)

黒体の放射率 (emissivity) は1, 完全反射体は0。



魔法瓶の保温構造

- 真空で断熱
- 金属箔で遮熱

材料表面	放射率
アルミホイル	0.03
アスファルト	0.88
ガラス (非コート)	0.91
銀 (鏡面)	0.02

環境調和材料材料： 熱電発電材料

直接発電

direct electrical power generation

直接発電：ある状態のエネルギーから回転発電機などによって運動エネルギーを経て電気エネルギーを得るのではなく、**直接電気エネルギーを取り出す発電方法**。

直接発電の例



機械的回転発電機を介した発電



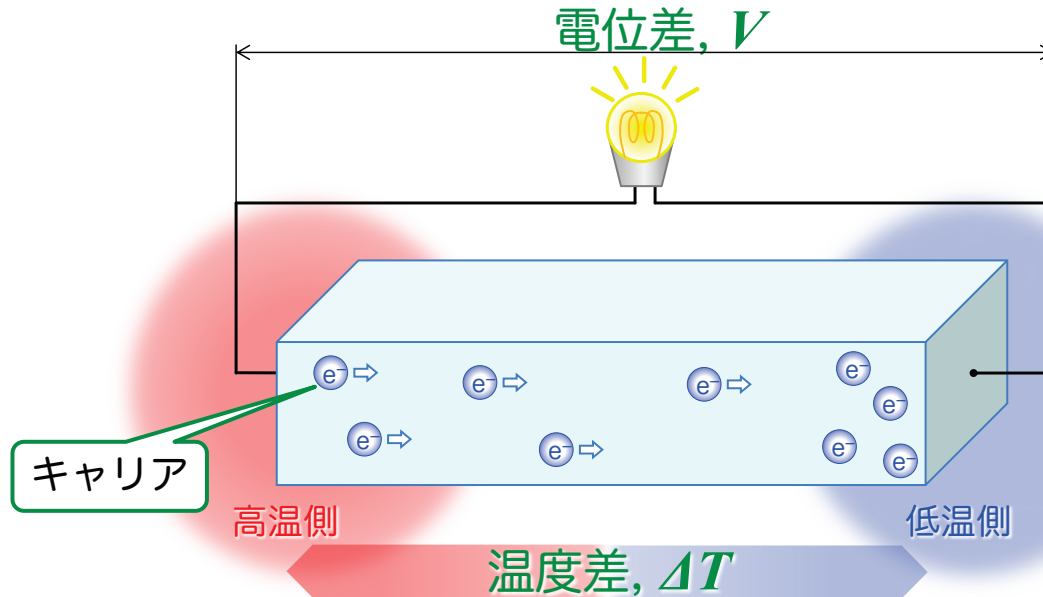
主な熱電発電

thermoelectric generation

（ゼーベック効果による） 熱電発電	金属や半導体における温度差を利用したゼーベック効果による発電
熱磁気発電	ネルンスト効果(電流が熱流束と磁場に垂直に流れ、電流の発生により熱流束が発生する現象)による発電
熱電子発電 (TIC)	熱により金属などの表面から熱励起された電子が飛び出す現象(熱電子放電)による発電
熱光発電 (TPV)	高温の固体素子(エミッタ)から出る輻射光をフィルタリングしてPVセルに入射して発電
アルカリ金属熱電発電 (AMTEC)	高温状態のナトリウム流体を循環させることで、熱から電気化学的に発電
焦電発電	時間的な温度ゆらぎで焦電体のナノ構造を利用した発電

ゼーベック効果

Zeebeck effect



ゼーベック効果の概略図 (n型の場合)

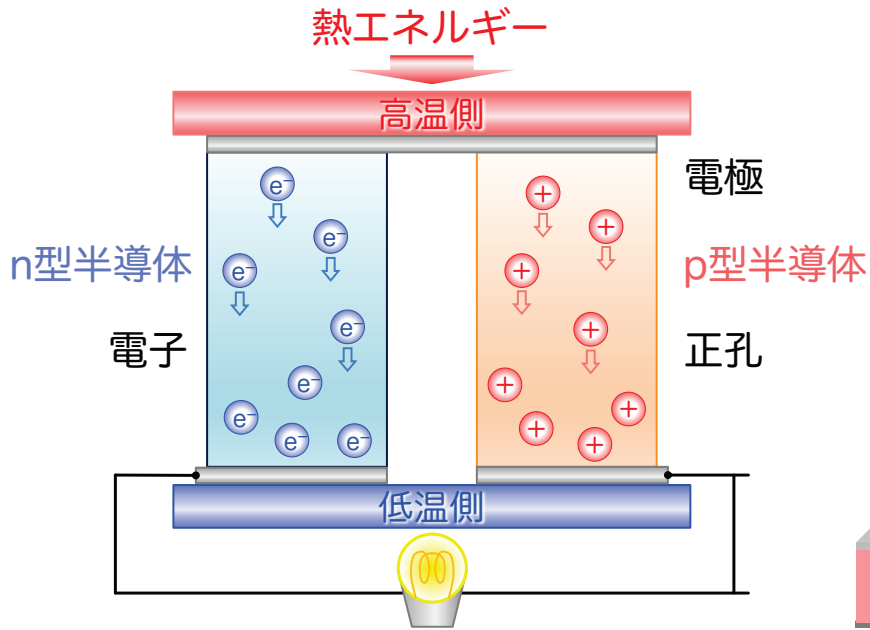
$$V = S \Delta T$$

ゼーベック系数, S

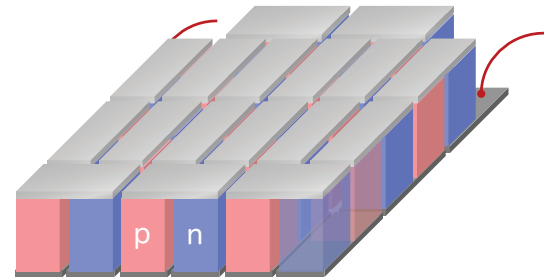
キャリアが電子の場合 ; $S < 0$

キャリアがホールの場合 ; $S > 0$

熱電変換素子とモジュール



熱電変換の原理
(ゼーベック効果)



熱電モジュール

熱電材料の性能指数, ZT

性能指数, ZT

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

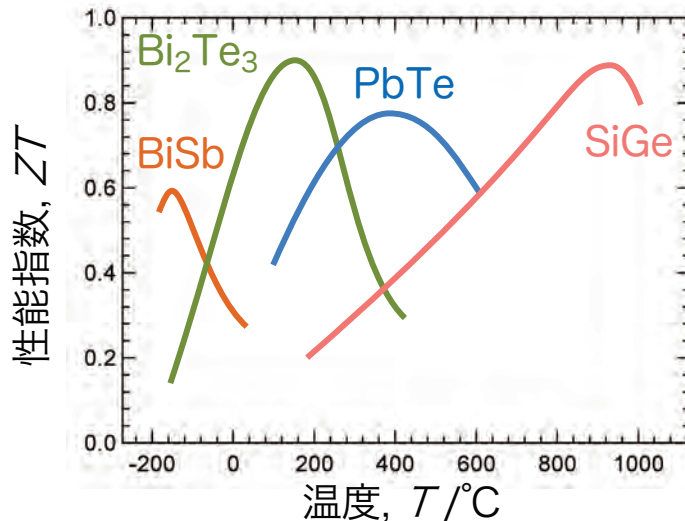
S : ゼーベック係数 (VK⁻¹)

σ : 電気伝導率 (W⁻¹m⁻¹)

κ : 熱伝導率 (W⁻¹m⁻¹K⁻¹)

T : 絶対温度 (K)

如何に大きな ZT を持つ熱電変換材料を開発するかが課題



主な熱電材料の性能指数 ZT

材料高性能化の指針

- 高ゼーベック係数
- 高熱伝導率
- 低熱伝導率

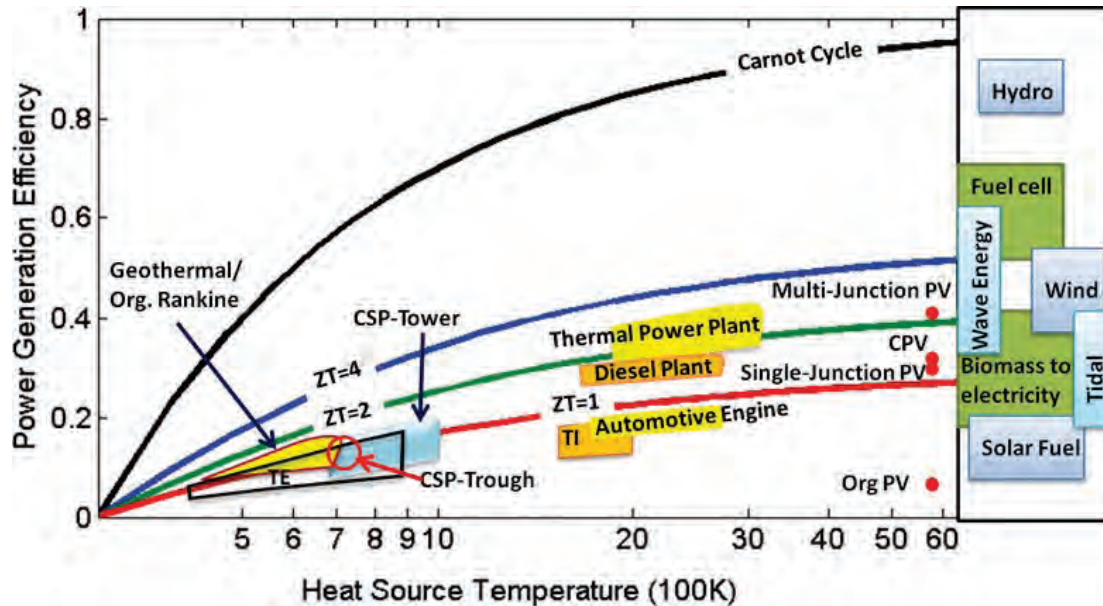
熱電材料の現状

主な熱電変換材料

Bi₂Te₃, PbTe, SiGe

- × 毒性
- × 高コスト
- × 希少元素
- ✓ $ZT=1$ を越えていない

ZT値と発電効率



- ◆ 実用化の目安は $ZT=1$ 程度以上
- ◆ 高い ZT は高い変換効率をもたらす($ZT=1$, 800°C で7~8%)

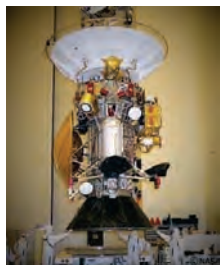
モジュール化とシステム化技術の重要性

熱電変換素子の実用化の現状

- 実用化成功例は人工衛星など特殊用途のみ
- モジュール化され応用例あるが普及展開は不十分
- 根本的に発電効率が悪く、コスト面でも障害

熱電変換システムを実用化する上で重要な課題

- 熱電変換材料の性能向上 (高 S , 高 σ , 低 κ)
- 熱電変換素子を電極と接合させモジュールを作成
- 熱電変換モジュールと熱源との間の熱抵抗の低減



土星探査機カッシーニの原子力電池

宇宙空間 -270°C (極低温)

Puの α 崩壊 (超高温)

熱電変換材料



腕時計; エコドライブサーモ

エネルギーハーベスティング

エネルギーハーベスティング

energy harvesting

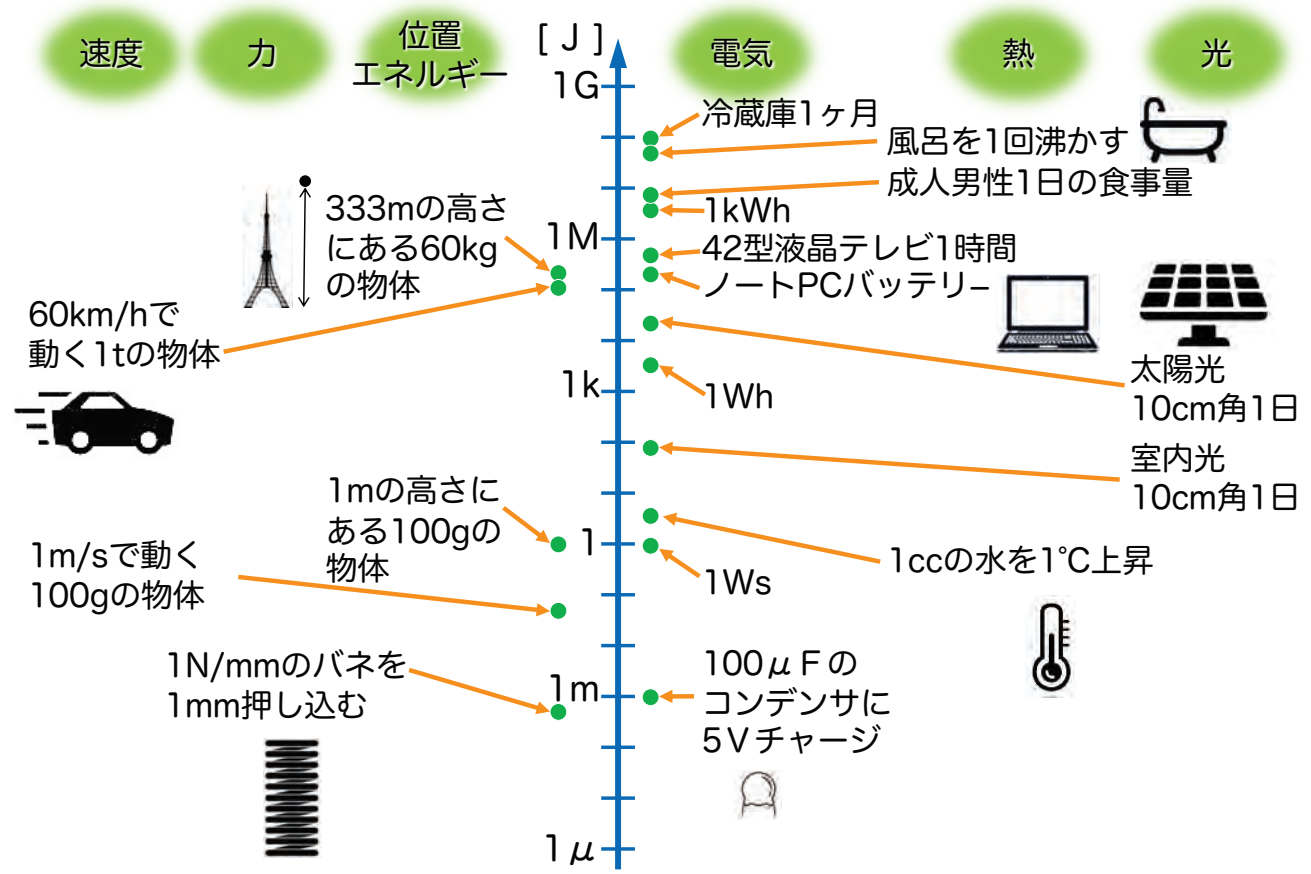
40

エネルギーハーベスティング：光・熱（温度差）・振動・電波など様々な形態で環境中に存在する（微少な）エネルギーを電力に変換する。環境発電とも呼ばれる。



近年では、IoT技術活用の有効手段として注目されている。
(例) 電池の要らないインターネットデバイス

エネルギーの比較



エナジーハーベスティングの 主なエネルギー源

光エネルギー（光発電）

太陽光だけでなく、室内など人が生活する範囲で、太陽電池などで光エネルギーを採取する。

発電能力：100mW/cm²（太陽光）、100μW/cm²（室内）

熱エネルギー（熱電発電）

機械やビル、向上の廃熱を利用した熱電発電が主であるが、今後は半導体素子や生体からの発熱のエネルギーを採取する技術が注目されている。

発電能力：60μW/cm²（人体）、～1-10mW/cm²（工場）

振動エネルギー（振動発電）

モーター、エンジン、その他の機械の発する振動、橋や道路等の建造物が発する振動を採取する。振動発電または音力発電と呼ばれる。

発電能力：～4μW/cm³（人体）、～800μW/cm³（機械:～kHz）

電磁波エネルギー（電磁波発電）

テレビ、ラジオ、携帯電話、無線LAN等の電波エネルギーを採取し電力を得る。レクテナを使用して電波のエネルギーを直流電流に変換する。

発電能力：0.1μW/cm²（GSM;900MHz）、0.001μW/cm²（WiFi）

様々なハーベスタ

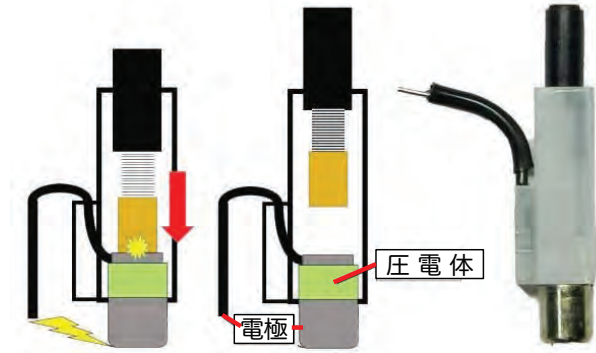
ハーベスタ：環境エネルギーを電気エネルギーに変換する発電機（システム、デバイス、素子、材料）

収穫するエネルギー	ハーベスタの原理	実用化事例
光エネルギー（太陽光、室内光など）	各種太陽電池（アモルファス・シリコン太陽電池、色素増感型太陽電池、化合物半導体太陽電池、有機薄膜太陽電池など）	電卓、腕時計、雑貨、電飾、スマートゴミ箱、屋外・屋内環境モニタリング、室内用BLEビーコンなど
熱エネルギー	熱電発電、熱磁気発電、熱電子発電、熱光発電、熱音響発電、焦電発電、熱機関など	腕時計、発電鍋、産業機械モニタリング、油井・製油所設備モニタリング、暖房ラジエータ自動制御、カセット・ガスヒーター、下水道氾濫検知など
振動（力学）エネルギー	電磁誘導、静電誘導（エレクトレット、電気活性ポリマー、摩擦帯電など）、圧電発電、逆磁歪発電	腕時計、トイレ自動水栓、テニスラケット、照明などの無線スイッチ、防火シャッター、産業機械モニタリング、など
電磁波（電波）エネルギー	レクテナ	鉱石ラジオ、携帯ストラップ、空気汚染センサーなど

これもエネルギーハーベスティング⁴⁴



自転車のライトとダイナモ
ハーベスタ=ダイナモ



電子ライターと着火素子
ハーベスタ=圧電材料

振動発電 (振動力発電)



発電に利用できる振動や動き

自動車のWSN

Power cable



タイヤの空気圧モニタシステム

米国では装着を義務化


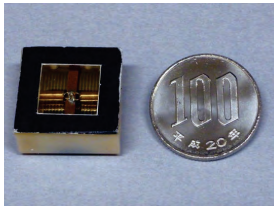


(市場規模 7000万台)

発生する振動は400Hz ~ 500Hz

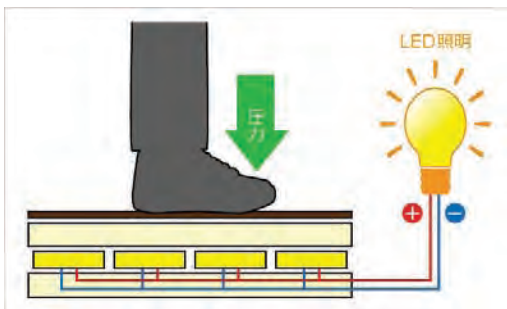
→振動発電→ボタン電池不要

→ケーブル不要

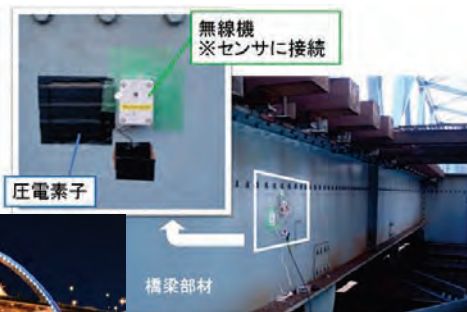
振動発電のハーベスト

	圧電素子	エレクトレット	永久磁石可動	磁歪
原理	圧電効果	静電効果	電磁誘導	磁歪効果
発生電圧	高 数10~数100V	高 数10~数100V	低 ~数V	低 ~数V
共振周波数	高 ~数100 Hz	低 ~20 Hz	低 ~10 Hz	高 ~数100 Hz
内部抵抗	大	大	小	小
耐久性	×	×	○	○
温度特性	△	×	○	○
コスト	○	△	△	△~○
	 <p>発電床 (JR東京駅)</p>	 <p>エレクトレット 発電機(OMRON)</p>	 <p>乾電池型発電機 (ブラザー工業)</p>	 <p>小型試作機 (上野@金沢大)</p>

圧電素子を使った振動発電



JR東京駅 改札口の発電床

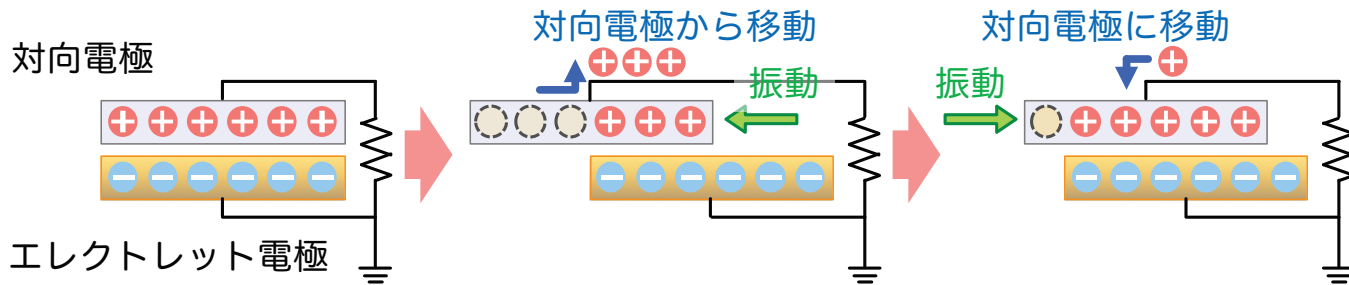


都高速中央環状線
『五色桜大橋』
のライトアップ

圧電式発電の特徴：

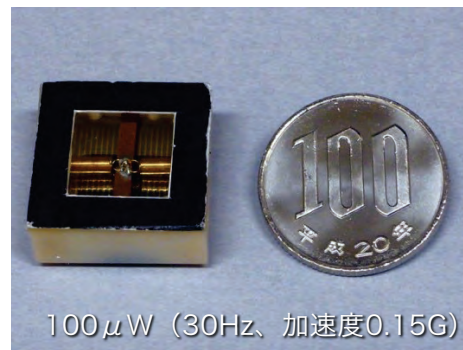
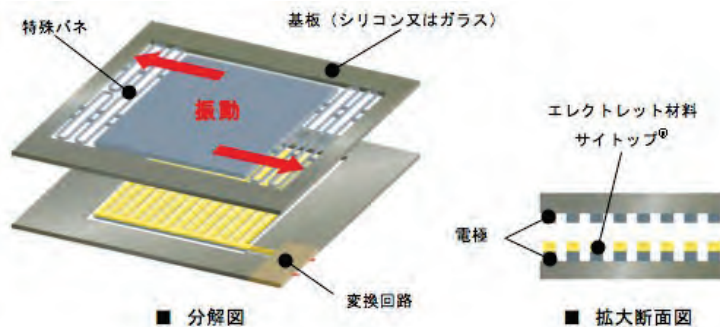
- ◆ 仕組み・構成が簡単
- ◆ 比較的高い電圧は出力するが、電流は小さい
(高圧の為、整流が容易)
- ◆ 圧電体単位体積あたりのエネルギー密度は高くない。(～30mJ/cm³)

エレクトレットを使った振動発電



静電式振動発電の原理

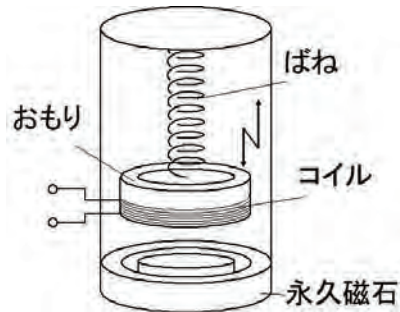
対向電極とエレクトレット電極を左右に振動させて発電



振動発電器の構造

エレクトレット発電機 (OMRON)

電磁誘導型の振動発電



電磁誘導型発電機の構成

コイルと永久磁石の相対運動によりコイルに誘導電圧を発生する。

装置サイズを大きくすると、出力は大きくなるが共振周波数が小さくなるなど、設計が難しい。

ある程度の大きさで、エネルギー密度は400 mJ/cm³程度が得られる。

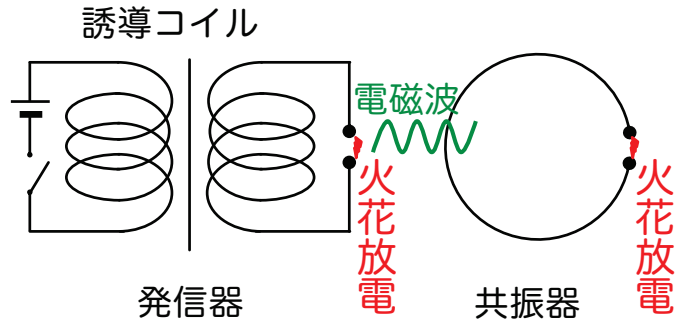


応用例：nPower PEG



クォーツ時計の発電機（セイコー）

電磁波エネルギーによる発電



ヘルツの電磁波実験

レクテナ：電波から直流電流を作る装置のことで、アンテナと整流回路で構成される。

- ◆ テレビ放送波の利用
 - ◆ 電子レンジの洩れ電波の利用
- IoT機器への給電



宇宙太陽発電所（京都大学HP）