

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21659

研究課題名（和文）新規絶対熱電能計測技術の構築

研究課題名（英文）Development of Novel Measurement Method for Absolute Seebeck Coefficient

研究代表者

天谷 康孝（Amagai, Yasutaka）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物理計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：10549900

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：未利用熱の有効活用のため、熱電材料の熱電変換性能の指標であるゼーベック係数の絶対測定技術の研究開発を行った。交直変換標準の熱電効果の計測技術を応用して新たな絶対測定手法を提案し、その原理実証実験を行った。精密なクライオスタットの製作を行うなど研究開発を進め、金属材料や熱電材料のゼーベック係数の絶対測定に成功した。この成果は、温度サイクルなどで生じる材料の潜在的劣化の早期検出や、高効率新規熱電材料の探索への応用研究が期待される。

研究成果の概要（英文）：We have developed a novel method to measure the absolute Seebeck coefficient of thermoelectric materials toward the waste heat recovery. We have proposed a novel AC-DC technique, and developed a cryostat system to conduct a proof-of-principle experiments. As a result, we have succeeded in measuring the absolute Seebeck coefficient of a metallic material and thermoelectric material. These results would be useful to evaluate degradation of thermoelectric materials operating at high temperature, and to develop a high-efficiency thermoelectric materials.

研究分野：熱電変換工学

キーワード：熱電変換 材料評価 ゼーベック効果 トムソン効果 メトロロジー

1. 研究開始当初の背景

(1) 石油、天然ガス等の燃料の持つエネルギーのうち、動力や発電に活用されるのは約30%であり、残りの70%以上は排熱として捨てられている。この捨てられている熱は「未利用熱」と呼ばれている。近年、新たなエネルギー源として、未利用排熱を利用した熱電発電が注目されている。

(2) 熱電材料の熱を電気に変換する能力はゼーベック係数により評価される。これまでゼーベック係数は、白金のゼーベック係数の相対値として計測されてきたが、物性評価で必要となるのは材料単体の値である。そこで、主に白金の文献データを用い、補正が行われる。しかしながら、文献データには乖離があることが知られ、測定精度の向上が困難となっていた。

(3) 産業技術総合研究所では、交流電圧および交流電流の国家標準整備のため、熱-電気変換素子を用い、AC(交流)を熱パワーへ変換して、DC(直流)と熱比較する方法により、AC信号の実効値を精密に測定する研究を行ってきた。我々は、交直変換素子の熱電効果を計測する技術を応用し、ゼーベック係数の絶対測定法を考案した。

(4) 本研究では、ゼーベック係数の新たな絶対測定法である AC-DC 法の原理実証実験を実施するため、精密なクライオスタットを製作し、金属材料や熱電材料のゼーベック係数の評価を行う。

2. 研究の目的

(1) 独自に考案した AC-DC 法を確立するため、クライオスタットを製作し、原理実証実験を行うため、以下の研究課題を遂行した。

(2) 低温用試験セルの製作：トムソン係数のためクライオスタットを試作する。これまでの検討から試料への熱流入が測定ばらつきの原因であることが分っており、比熱測定技術を応用し、等温壁制御方式を導入した試験セルを試作する。

(3) 超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定：次節で説明するケルビンの関係式に基づき、絶対熱電能を決定するため、第1項の超伝導転移温度 T_0 以下でのゼーベック係数を決定する。従来の金属系の超伝導材料に代わり、工業材料としては、最高の超伝導転移温度を示すピスマス系銅酸化物を用いる。

(4) ゼーベック係数の導出：測定装置を完成させ、金属リード線材料や熱電材料の絶対熱電能を決定する。

3. 研究の方法

(1) ゼーベック係数 S は、トムソン係数 μ

を用いて、ケルビンの関係式としてよく知られる次の式で表すことができる。

$$S(T_1) = S_0(T_0) + \int_{T_0}^{T_1} \frac{\mu(T)}{T} dT \quad (1)$$

ここで、右辺第1項に相当する S_0 は温度 T_0 における絶対熱電能である。 S_0 は超伝導体の熱電能が超伝導転移温度以下ではゼロとなる物理現象を利用して決定される。一方、超伝導転移温度以上では、トムソン係数を測定し第2項から絶対熱電能を決定する。

(2) トムソン効果は、ペルチェ効果、ゼーベック効果のような異種伝導体間で生じる熱電効果と異なり、熱電効果の中では、唯一、物質単体で生じる熱電効果である。したがって、トムソン係数 μ を測定すれば、(1)式より、組み合わせによらない物質固有のゼーベック係数を実験的に決定することが可能である。

(3) ケルビンの関係式に含まれるトムソン係数を測定するため、フーリエの法則に基づく熱伝導方程式を用いた解析により、以下のような実験式が提案されている。

$$\mu = \frac{4\alpha k \delta T}{\Delta T I} \quad (2)$$

ここで、 I は正方向の DC 電流と逆方向の DC 電流を加えた場合の温度変化 T_+ および T_- を用いて $T = (T_+ - T_-)/2$ と定義される。 T は試料両端の温度差である。次に同じ境界条件で AC 電流を加えた場合を考察する。熱電効果のひとつであるトムソン効果は、周波数が試料の熱応答に比べ充分高い場合に相殺される。したがって、AC 電流を加えた温度上昇はジュール効果によるもので厳密な解析解が得られる。AC 電流印加したときの解析解を(2)に代入すればトムソン係数は次のように修正される(AC-DC法のトムソン係数)。

$$\mu = \frac{IR}{\Delta T} \frac{\delta T}{\Delta T_{AC}} \quad (3)$$

ここで、 R は試料の電気抵抗を表している。AC-DC法による(4)式には、DC法の(3)式に含まれる熱伝導率や試料形状が含まれない。よって、AC-DC法では、熱伝導率や試料寸法の情報が不要で、電気測定と温度差測定からトムソン係数を求めることが可能である。

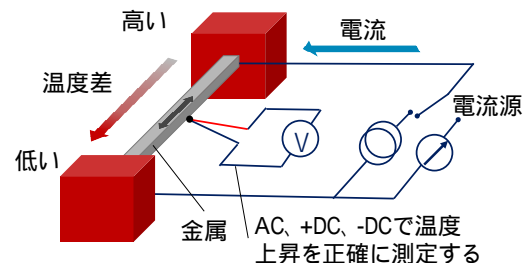


図1 AC-DC法の測定原理図

4. 研究成果

(1) 低温用試験セルの製作

新規熱電材料の性能評価の精度を向上させるため、等温壁型クライオスタットを使用し、低温域から室温域の範囲でドリフトを抑えた精密評価が可能な装置の開発を行った。図2に装置主要部を示す。試料ステージは、断熱真空缶に収められ、液体寒剤を貯えたデュワー内に浸没させる。液体寒剤としては、液体窒素ないしは液体ヘリウムを選択できる。測定が可能な最低温度は、液体窒素を使用する場合は、その沸点である 77 K 程度であり、液体ヘリウム（沸点 4.2 K）を使用する場合は更に低温となる。本装置は 1 K ポットと呼ばれる減圧冷却装置を備えており、これを起動すると 1 K 近傍まで試料ステージの温度を下げられる設計になっている。但し、現段階では液体窒素を使用し、装置の設定もそれに最適化して使用している。

試料ステージは、断熱真空缶フランジから中間ステージを介して熱伝導を抑えたサポートにより懸架されており、試料ブロック A、B 間に設置する評価対象試料のゼーベック係数と抵抗値をほぼ断熱的な環境下で評価することができる。試料ブロック A、B は温度計とヒータを備える。機械式熱スイッチは、試料ステージの冷却と昇温の促進に使用する。

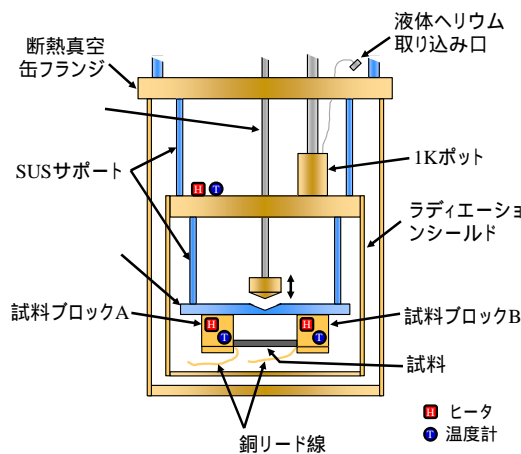


図2 等温壁型クライオスタット装置主要部

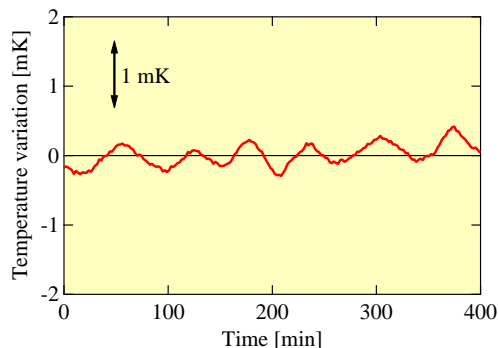


図3 等温壁型クライオスタット装置の試料端ブロック A および B の温度差の制御結果

本装置は Pt など標準物質に対する試料の相対ゼーベック係数に加えて、超伝導体の超伝導転移に伴う熱電効果の消失を利用した絶対ゼーベック係数の測定も可能である。Pt 線と酸化物超伝導体である YBCO 試料とで熱電対を構成した時の、90 K における熱起電力のドリフトレートは、温度差 0.3 K の際、0.7 nV/h 程度、オフセット起電力は 0.6 μ K 程度であった。以上、ゼーベック係数の絶対測定に十分な温度安定度を実現した。

(2) 超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定

物質の熱起電力が消失する超伝導体の性質を巧みに利用すれば、相対計測と同じように、熱起電力と温度差を求めることで、物質単体のゼーベック係数を決定することが可能である。超伝導体を超伝導転移温度 T_c 以下へ冷却すると、電気抵抗と同じように、熱起電力は十分に小さくなる。したがって、試料と超伝導体の熱電対の熱起電力は、試料単体の熱起電力と見做すことができる。本研究では、工業用材料としては最も高い超伝導転移温度を示す、Bi-2223 焼結体を用いて、Pt-Bi-2223 材の熱電対を試作し、その熱起電力と温度差を測定した。温度差と試料の熱起電力子の測定法として、2 端子法を採用した。測定結果に対するオフセット電圧の影響を除くため、温度差と熱起電力の傾きからゼーベック係数を算出し、その切片からオフセットとなる熱起電力を得た。測定は抵抗温度計と試料間の熱抵抗の影響を低減するため、定常法を採用した。図4には、Bi-2223 焼結体の電気抵抗率と熱電対の起電力測定から得られた相対ゼーベック係数の測定結果を示した。比較のため、YBCO の結果も示している。電気抵抗の測定結果から、試料の T_c はゼロ抵抗値から 102 K であることが示された。一方、相対ゼーベック係数は 120 K では負の値を示すが、100 K 付近で大きく反転した。反転温度が Bi-2223 の T_c と一致することから、熱電効果の消失が原因と言える。したがって、100 K 以下のデータは、Pt 単体の絶対ゼーベック係数を示していると言える。

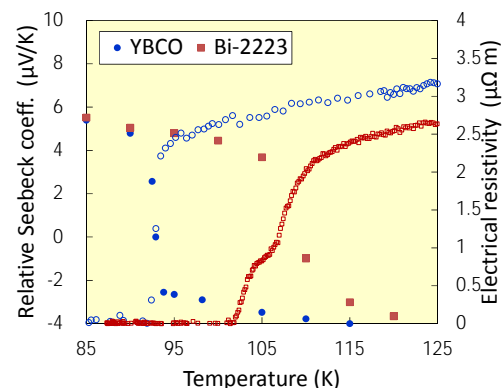


図4 Bi-2223 および YBCO 焼結体の電気抵抗率と熱電対の起電力測定から得られた相対ゼーベック係数の測定結果

図5には、Bi-2223 焼結体を参照物質とする、80 K から 100 K の白金のゼーベック係数の測定結果を示す。T_c 以下では、YBCO を参照物質とした測定値とも標準偏差の範囲で一致する良好な結果を得た。以上のように、Bi-2223 を用いることで、100 K までの白金のゼーベック係数の絶対測定が可能なが示された。

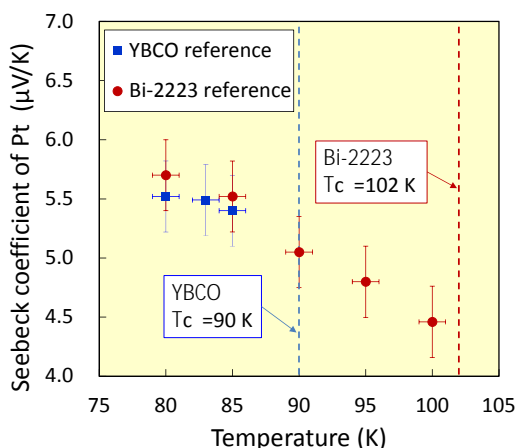


図5 Bi-2223 および YBCO 焼結体を参照物質とする、80 K から 100 K の白金のゼーベック係数の測定結果

以上のように、Bi-2223 を用い 100 K までのゼーベック係数の絶対測定に成功した。図6には、超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定の上限温度の変遷を示した。超伝導体を用いた測定手法としては、今回の結果が、これまでの最高温度となった。本手法は、超伝導のイントリンシックな性質を利用するため、基本的に参照物質のゼーベック係数の校正が必要ないうえ、通常のゼーベック係数の評価と同じように、熱起電力と温度差の測定から絶対ゼーベック係数の決定が可能である。より高い超伝導転移温度の高温超伝導体を用いれば、より高い温度領域の測定が可能である。本手法は、熱電材料のゼーベック係数の精密な評価に有効な方法と言える。

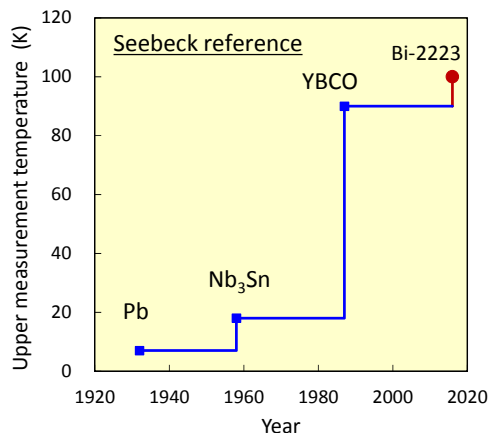


図6 超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定の上限温度の変遷

(4) 絶対熱電能の導出

以上の技術を統合して、白金のゼーベック係数の絶対測定を行った。図7にはトムソン熱から得た白金のゼーベック係数の予備的な評価結果を示す。従来の測定結果と標準偏差の範囲内で一致する良好な結果を得た。

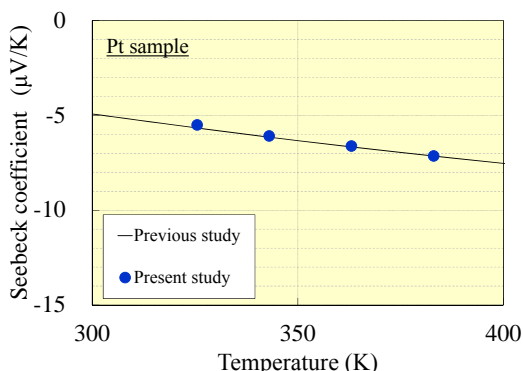


図7 白金試料のゼーベック係数の絶対測定の結果

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

H. Fujiki, Y. Amagai, Extension of AC-DC Transfer Standards from 100 mV down to 2 mV using RVDs, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 66, No.6, pp.1364-1371 (2017) 査読有、DOI: 10.1109/TIM.2017.2653519.

Y. Amagai, T. Shimazaki, H. Fujiki, A. Yamamoto, and N-H. Kaneko, Analysis of Heat Loss for Measurement of Thomson Coefficient Using AC Calorimetric Method, Proceeding of Conference on Precision Electromagnetic Measurement Digest 2016, pp. 1-2. 査読有、DOI: 10.1109/CPEM.2016.7540790

Y. Amagai, M. Maruyama, T. Shimazaki, H. Yamamori, H. Fujiki, and N-H. Kaneko, Characterization of High-Stability AC Source Using AC-Programmable Josephson Voltage Standard System, Proceeding of Conference on Precision Electromagnetic Measurement Digest 2016, pp. 1-2. 査読有、DOI: 10.1109/CPEM.2016.7540720

天谷康孝、太田道広、山本淳、熱電をめぐ
る評価技術とその国際動、熱電変換学会誌、
12巻1号 14頁~19頁 査読無

[学会発表](計8件)

Y. Amagai, T. Shimazaki, T. Kawae, H. Fujiki, A. Yamamoto, and N-H. Kaneko, Measurement of the absolute Seebeck coefficient up to 100 K using a High-Tc Bi2Sr 2Ca2Cu3O8+ Superconductor, International Cryogenic Materials Conference in Asia 2016, Kanazawa (日本) 2016年11月7日

T. Shimazaki, Y. Amagai, T. Kawae, H.

Fujiki, Development of a Cryostat for High-Precision Seebeck Coefficient Measurement, International Cryogenic Materials Conference in Asia 2016, Kanazawa (日本) 2016年11月7日

天谷康孝、島崎毅、河江達也、藤木弘之、金子晋久、高温超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定法の開発、2016年第13回日本熱電学会学術講演会、東京理科大学(東京都) 2016年9月7日

島崎毅、天谷康孝、河江達也、藤木弘之、断熱型クライオスタットを使用した高精度熱電特性評価装置の開発、2016年第13回日本熱電学会学術講演会、東京理科大学(東京都) 2016年9月7日

Y. Amagai, T. Shimazaki, H. Fujiki, A. Yamamoto, and N-H. Kaneko, Analysis of Heat Loss for Measurement of Thomson Coefficient Using AC Calorimetric Method, Conference on Precision Electromagnetic Measurement Digest 2016, Ottawa (カナダ) 2016年7月10日

Y. Amagai, M. Maruyama, T. Shimazaki, H. Yamamori, H. Fujiki, and N-H. Kaneko, Characterization of High-Stability AC Source Using AC-Programmable Josephson Voltage Standard System, Conference on Precision Electromagnetic Measurement Digest 2016, Ottawa (カナダ) 2016年7月10日

Y. Amagai, T. Shimazaki, T. Kawae, H. Fujiki, and A. Yamamoto, Measurement of absolute Seebeck coefficient using Thomson-coefficient-integration technique, 2015 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston MA. (米国) 2015年12月4日

天谷康孝、山本淳、阿子島めぐみ、藤木弘之、金子晋久、絶対熱電能測定における熱電対からの熱損失解析、2015年第76回応用物理学会秋季学術講演会、名古屋国際会議場(愛知県) 2015年9月13日

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称: 熱電能測定方法及び熱電能測定装置
発明者: 天谷康孝
権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: PCT/JP2017/007792

出願年月日: 2017年2月28日

国内外の別: 国外

名称: 熱物性測定方法及び熱物性測定装置
発明者: 天谷康孝
権利者: 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

種類: 特許

番号: 特願 2016-065284

出願年月日: 2016年3月29日

国内外の別: 国内

〔その他〕

第13回日本熱電学会学術講演会優秀講演賞
天谷康孝、高温超伝導体を用いたゼーベック係数の絶対測定法の開発

<http://www.thermoelectrics.jp/commendation.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

天谷 康孝 (Amagai Yasutaka)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・物理計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号: 10549900