

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871194

研究課題名(和文) 精密低周波交流電圧発生器を用いたゼーベック係数の絶対測定技術の開発

研究課題名(英文) Development of novel technique for absolute Seebeck coefficient measurement using high-precision AC voltage source

研究代表者

天谷 康孝 (Amagai, Yasutaka)

独立行政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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：材料単体の熱電能(絶対熱電能)の新規評価手法を確立するため、トムソン効果を用いた測定技術の開発を実施した。交流信号を試料に印加したときの一次元熱伝導をフーリエの法則に基づき厳密に解析し、トムソン係数の新たな公式を導出した。白金材のトムソン係数を測定した結果、新規手法によって得られたトムソン係数は $-8.3 \pm 0.3 \mu\text{V/K}$ であった。一方、従来法によって得られたトムソン係数は $-8.2 \pm 0.4 \mu\text{V/K}$ であり、両者は標準偏差の範囲内でよく一致した。以上の結果から、新規測定法により熱伝導率や素子寸法情報を必要とせず、トムソン係数を評価可能であることが実証された。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel technique for measuring Thomson coefficient, which can be used for obtaining the absolute Seebeck coefficient. While previous work has focused on DC methods, we analyze the influence of an AC current in order to derive the Thomson coefficient of a thin wire from measurable quantities. Our expression does not require a prior determination of thermal conductivity and sample geometry, unlike conventional DC methods. In order to validate our analysis, the Thomson coefficient of a thin Pt wire has been measured at several frequencies. The measured Thomson coefficients using our method and those by conventional DC method are $-8.3 \pm 0.3 \mu\text{V/K}$, and $-8.2 \pm 0.4 \mu\text{V/K}$, respectively. Our results agree closely with those obtained from a conventional DC method.

研究分野：工学

キーワード：熱電変換 熱電効果 電気標準 トムソン係数 ゼーベック係数 熱電能 交流 直流

1. 研究開始当初の背景

(1) 固体のゼーベック効果を利用した熱電変換技術は、コンパクトな温度差発電システムが構築できることから、近年、注目されている。熱電能(ゼーベック係数) S は試料に温度差 T を与えたときに発生する熱起電力 V から $S = V/T$ と定義される。しかしながら、リード線の影響から測定された熱起電力は試料とリード線の和となる。そこで、ケルビンの関係式 $S = (\mu/T) dT$ を用いて、トムソン係数 μ から、鉛、白金、銅の材料単体の熱電能(絶対熱電能と呼ぶ)が決定されてきた。熱電材料研究体系の最も基礎的データとして認識され、広く活用されている。

(2) このようにトムソン効果を測定すれば、試料の熱起電力を測定する手法では困難な材料単体の熱電能を導出可能なメリットがある。一方、トムソン係数の評価には熱伝導率が必要とされる上、試料形状に厳しい制限がある。正確な測定が困難なため、従来の文献値には乖離が存在する。また、現在では各国の標準研究機関で保有する校正システムが皆無で、度量衡学の観点からも熱電能評価技術の確立は重要な課題であると言える。

(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。これらの測定技術を発展させ、従来のトムソン係数評価にDC電流のみを用いたことによる上記欠点を克服するため、ACとDC信号を組み合わせたトムソン係数の新規測定手法(AC-DC法)を考案した。

(4) 本研究では、厳密な熱伝導解析からAC-DC法によるトムソン係数の新たな公式を導出し、原理実証試験を実施する。簡便で正確な絶対熱電能の評価法を確立する。

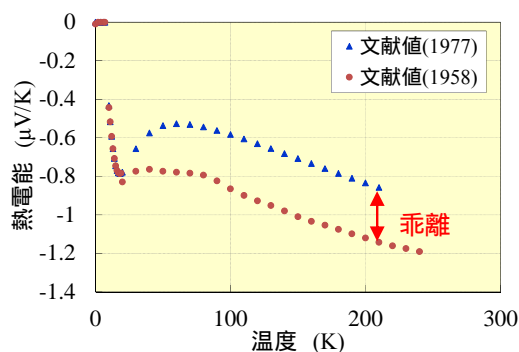


図1 トムソン効果より求めた鉛の熱電能の温度依存性データの乖離

2. 研究の目的

(1) 以上のような背景のもと、本研究では、絶対熱電能の導出に必要なトムソン係数の新規評価法を確立することを目的とする。

(2) そこで、AC電流を試料に印加すると熱電効果が相殺されることに着目し、理論的な解析から、新たにAC電流を印可した際のトムソン係数を導出する。さらに、トムソン係数評価用の試験セルの設計および試作を行い、新規手法の原理実証試験を行う。

3. 研究の方法

本研究では、絶対熱電能の導出に必要なトムソン係数の新規評価法を確立するため、以下の3つの技術課題を設け研究を遂行した。

(1) フーリエの法則により、DCおよびAC電流を印可した擬一次元熱伝導方程式を解析する。理論的な解析から新たなトムソン係数の公式を導出する。

(2) トムソン係数評価用の試験セルの設計および試作を行う。

(3) 新規手法により白金線のトムソン係数を評価し原理実証を行う。

4. 研究成果

(1) フーリエの法則によるトムソン係数の導出

絶対熱電能 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。

図2には、金属細線のトムソン係数の測定原理図を示した。まず試料を断熱状態にして温度勾配を与える。次に試料に実効値が等しいDCとAC電流が印加され、中心の温度変化を測定する。この熱系において熱電効果を考慮した一次元熱伝導方程式は次のように与えられる。

$$a\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \mu I(f) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{I(f)^2 \rho}{a} = asd \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

ここで、 T は温度、 a は試料断面積、 κ は熱伝導率、 μ はトムソン係数、 ρ は電気抵抗率、 s は比熱、 d は質量密度、 f はAC電流周波数、 I は電流実効値を表している。

DC電流を加えた場合、定常状態 ($t \gg ds^2/l$) においては(2)式の厳密な解析解が与えられ、トムソン係数 μ は次のように表される(従来のDC法のトムソン係数)。

$$\mu = \frac{4a\kappa\delta T}{\Delta T I} \quad (3)$$

ここで、 T 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。(3)式を整理して、AC 電流印加したときの解析解を代入すれば、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)。

$$\mu = \frac{IR}{\Delta T} \frac{\delta T}{\Delta T_{AC}} \quad (4)$$

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。

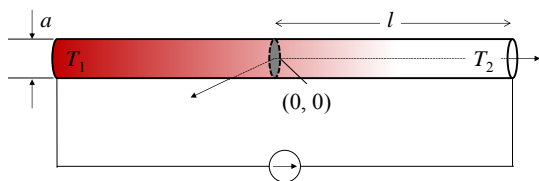
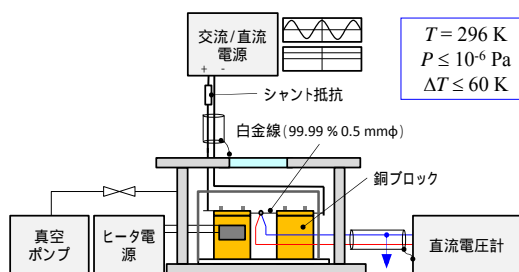


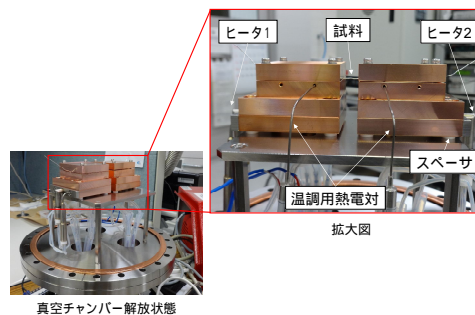
図2 トムソン係数評価原理図

(2) トムソン係数評価用の試験セルの試作

図3には試作した実験装置を図示した。実験装置は真空チャンバ、交流・直流電流源、直流電圧計から構成される。測定試料には純度が99.999%以上、直径0.5mmの白金線を用いた。試料両端の温度を一定に保つため、試料ステ-ジには無酸素銅ブロックを設置し、半導体素子により高速でヒ-タ制御を行った。試料の温度上昇を測定するため、試料中央部には、シリコンの熱伝導ペ-ストを用いて極細熱電対を取り付けた。対流による熱伝達を抑制するため、圧力は1hPa以下に減じた。電流導入端子には電気絶縁型BNC同軸コネクタを用い、熱電対端子には低熱起電力のレモコネクタとケ-ブルを用いた。



(a) トムソン係数評価装置の外観模式図



(b) 試作した試料ステ-ジの写真

図3 トムソン係数評価装置の外観と試料ステ-ジ

(3) 白金線のトムソン係数の測定

トムソン効果は電流と温度勾配に比例するため測定感度を高めるには電流や温度勾配は大きい方がよい。一方、材料定数を温度に対して一定と扱っている理論解析条件を満たすためには、試料の温度分布は小さい方がよいから、最適な実験条件が存在する。はじめに、AC電流を0.5Aから5Aまで変化させて試料中央部の温度上昇を測定した。図4には白金試料の温度上昇の電流依存性を示した。実線は熱伝導方程式により得られた温度上昇曲線である。図4に示すように、電流の2乗に比例して温度が上昇した。この結果より、電流が5Aまでにおいては、輻射や対流による熱流出は小さいことが示された。

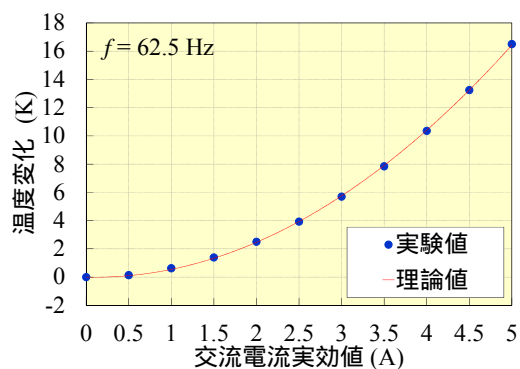


図4 ジュ-ル効果によって生じる白金試料の温度上昇

図5には、60Kの温度勾配を与え、DC電流を入力したときのトムソン効果による吸熱にともなう温度変化の電流依存性を示した。横軸はDC電流、縦軸は $T = (T_+ - T_-) / 2$ である。図の実線は理論曲線を示している。図5に示すように、トムソン効果による吸熱は2.5Aまで電流の増加とともに直線的に増加し、それ以降では、理論値と実験値に系統的な差が観察された。これは、DC電流が増加したことでジュール効果による温度勾配が生じ、材料パラメ-タの温度依存性に起因する熱的非線形性の影響が生じたと考えられ

る。以上の結果より、電流実効値の上限は 2.5 A と決定された。

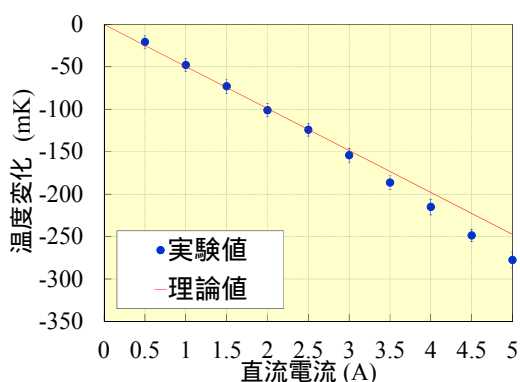


図5 トムソン効果によって生じる白金試料温度変化

最後に、ここまでの検討で決定した実験条件を用いて AC-DC 法によるトムソン係数の評価を行った。実験条件は電流実効値 2.5 A、温度勾配 60 K である。図 6 には、周波数 10 Hz から 10 kHz まで変えて測定を行ったトムソン係数の評価結果を示す。図 6 に示すように、AC - DC 法を用いて得られたトムソン係数は 10 Hz から 10 kHz の範囲で周波数に依存しない一定の値を示した。この結果より、周波数依存性が見られない 10 Hz から 10 kHz の広い周波数範囲でトムソン係数を決定することが可能であることが示された。測定の結果、AC-DC 法によって得られたトムソン係数は $-8.3 \pm 0.3 \mu\text{V/K}$ であった。一方、従来の DC 法によって得られたトムソン係数は $-8.2 \pm 0.4 \mu\text{V/K}$ であり、両者は標準偏差の範囲内でよく一致した。さらに、これまで報告されている 330 K における白金のトムソン係数 $8.5 \mu\text{V/K}$ ともよく一致した。以上の結果から、AC-DC 法を用いることによって、熱伝導率や素子寸法情報を必要とせず、電気測定と温度差測定からトムソン係数を評価可能であることが実証された。

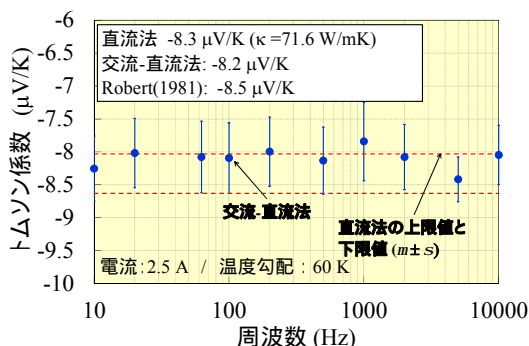


図6 AC-DC 法による白金線の室温におけるトムソン係数の周波数依存性の測定結果

5 . 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計3件)

Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, H. Fujiki, and N.-H. Kaneko, AC/DC transfer Technique for Measuring Thomson Coefficient: Toward Thermoelectric Metrology, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. 64, No.6, pp.1576-1581 (2015) 査読有、DOI: 10.1109/TIM.2014.2381752.

Y. Amagai, and H. Fujiki, Measurement of the Thomson Heat Distribution in a Thin-Wire Metal, Proceeding of Conference on Precision Electromagnetic Measurement Digest 2014, pp. 52-53. 査読有、DOI:10.1109/CPEM.2014.6898254.

Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, and H. Fujiki, Improved Thomson Coefficient Measurements Using an AC Method, Material Research Society Proceedings, Vol. 1642, pp. 1-6 (2014) 査読有、DOI: http://dx.doi.org/10.1557/opl.2014.449

〔学会発表〕(計5件)

Y. Amagai, and H. Fujiki, Measurement of the Thomson Heat Distribution in a Thin-Wire Metal, Conference on Precision Electromagnetic Measurement 2014, Rio de Janeiro (ブラジル) 2014年8月25日

Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, and H. Fujiki, A Method for Measuring Thomson Coefficient Using AC/DC Transfer Technique for Thermoelectric Metrology, EURAMET SCLF, AC-DC Difference and Impedance Experts Meeting, Rio de Janeiro (ブラジル) 2014年8月24日

天谷康孝、山本淳、阿子島めぐみ、藤木弘之、AC-DC 法を用いた金属材料のトムソン係数の評価、2014年 第61回応用物理学会春季学術講演会、青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県) 2014年3月19日

Y. Amagai, A. Yamamoto, M. Akoshima, and H. Fujiki, Improved Thomson Coefficient Measurements Using an AC Method, 2013 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston MA. (米国) 2013年12月19日

天谷康孝、藤木弘之、熱電能の絶対測定を目指した交流法を用いたトムソン係数評価の検討、2013年第74回応用物理学会秋季学術講演会、同志社大学京田辺キャンパス (京都府) 2013年9月20日

〔産業財産権〕

出願状況 (計2件)
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 PCT/JP2014/065040
出願年月日: 2014年6月6日

国内外の別：国外

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：特願 2013-172318

出願年月日：2013年8月22日

国内外の別：国内

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