

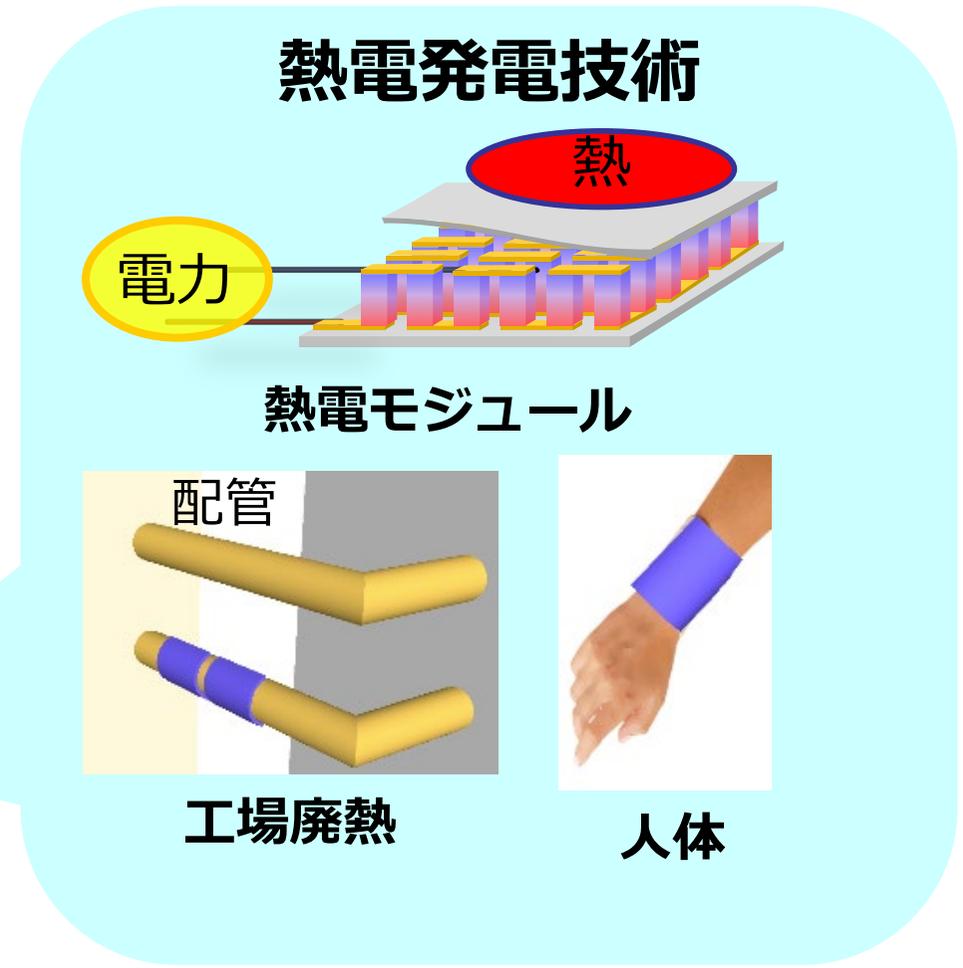
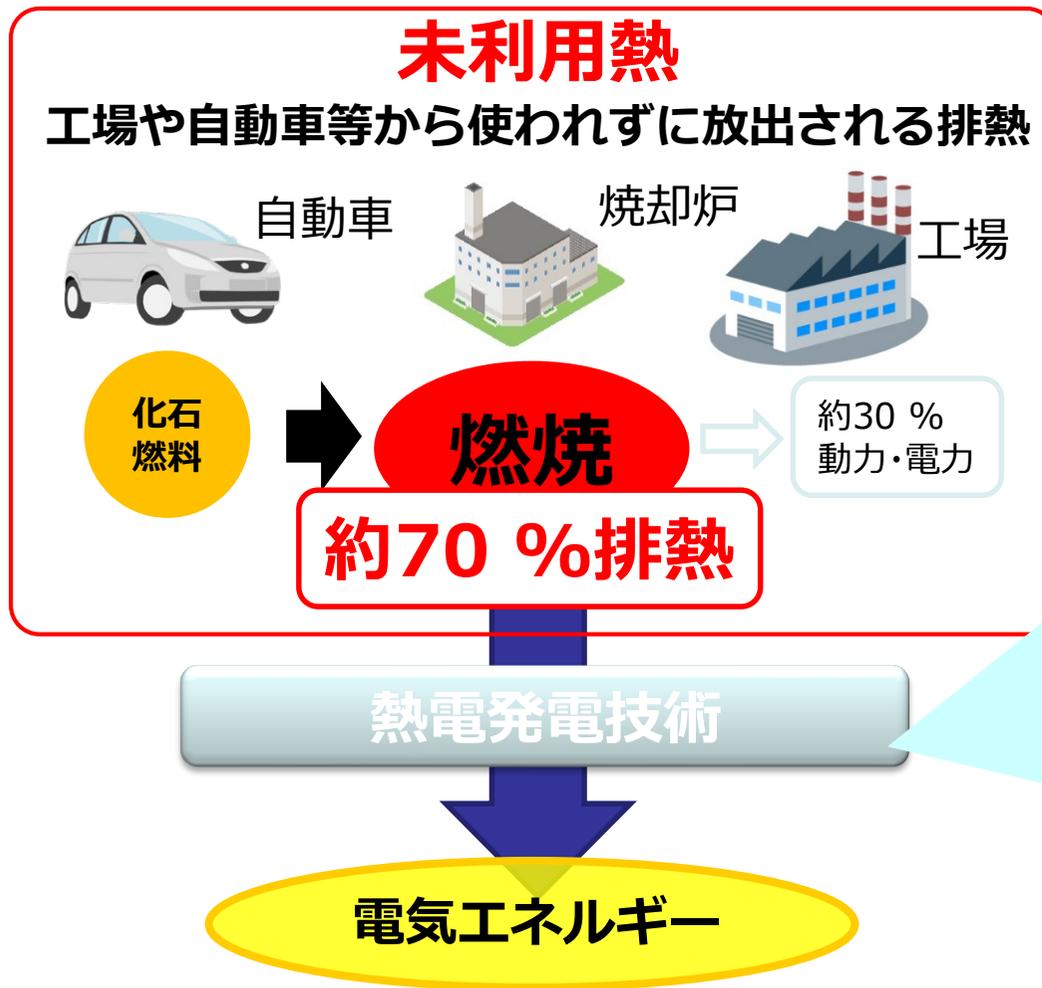
# ゼーベック係数の絶対値を簡便 かつ正確に測定する手法



産業技術総合研究所  
計量標準総合センター  
物理計測標準研究部門  
応用電気標準研究グループ  
主任研究員 天谷康孝

令和2年9月10日

# 熱電発電の社会背景

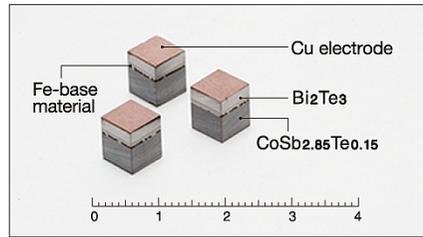


自動車や人体の排熱（未利用熱）を活用できる熱電発電

# 熱電発電の産業構造

## 材料開発

化学系、素材系、  
セラミクス系メーカー



<http://www.material-sys.com/content23/>



## 熱電モジュール開発

電子、機械系メーカー  
電子部品メーカー



JJAP 49 (2010) 096505



JJAP 59 (2020) 046504



## 製品・システム開発

最終製品メーカー  
部品供給メーカー

実用化



スマートウォッチ



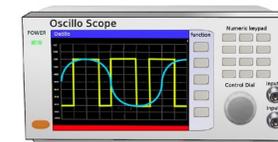
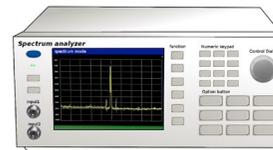
IoTセンサ 電源



車載部品応用

## 材料・モジュール評価

理化学機器  
メーカー



国内外で約10社が市場参入

# 材料計測技術の国際標準化

## 標準物質 (SRM) の供給

- NIST (米国国立標準技術研究所) で標準物質供給を開始  
2009 – ビスマス・テルル  
2020以降 – シリコン・ゲルマニウムを予定 (ICT2017で発表)
- PTB (ドイツ物理工学研究所) で標準物質供給開始  
2013 – 銅ニッケル合金

## 国際比較巡回試験

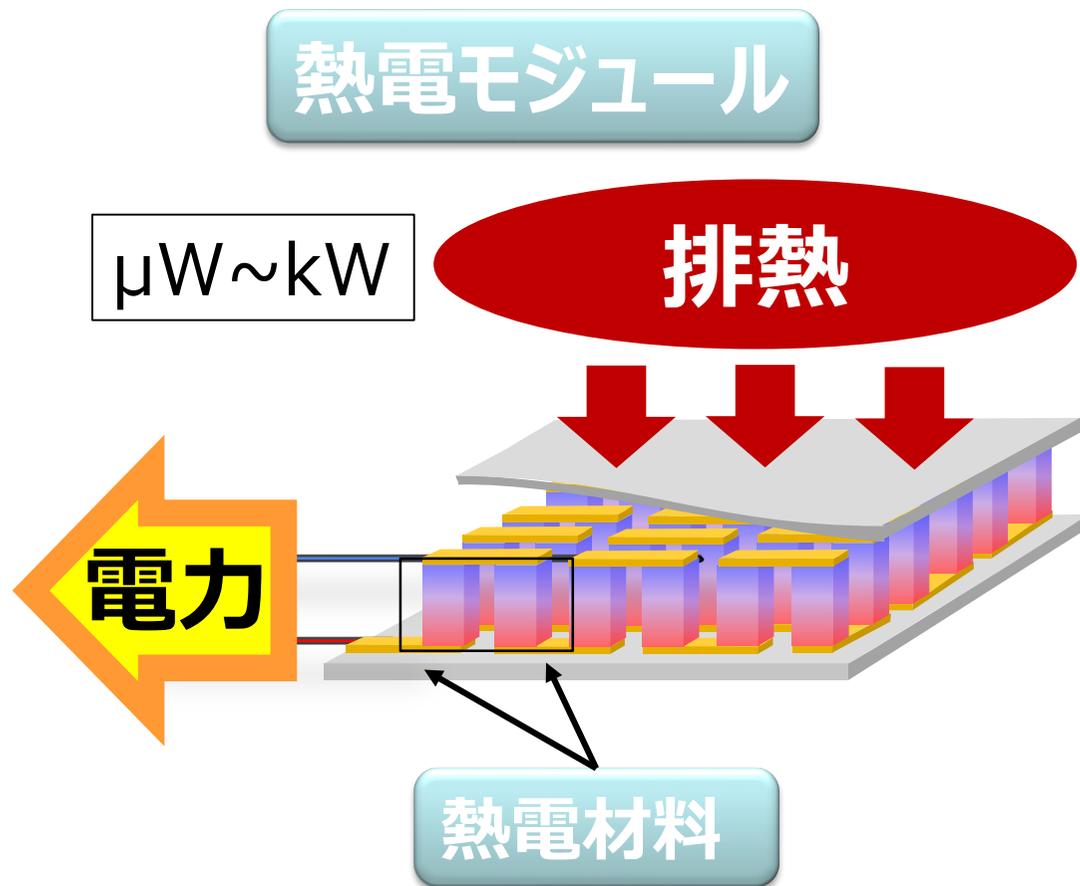
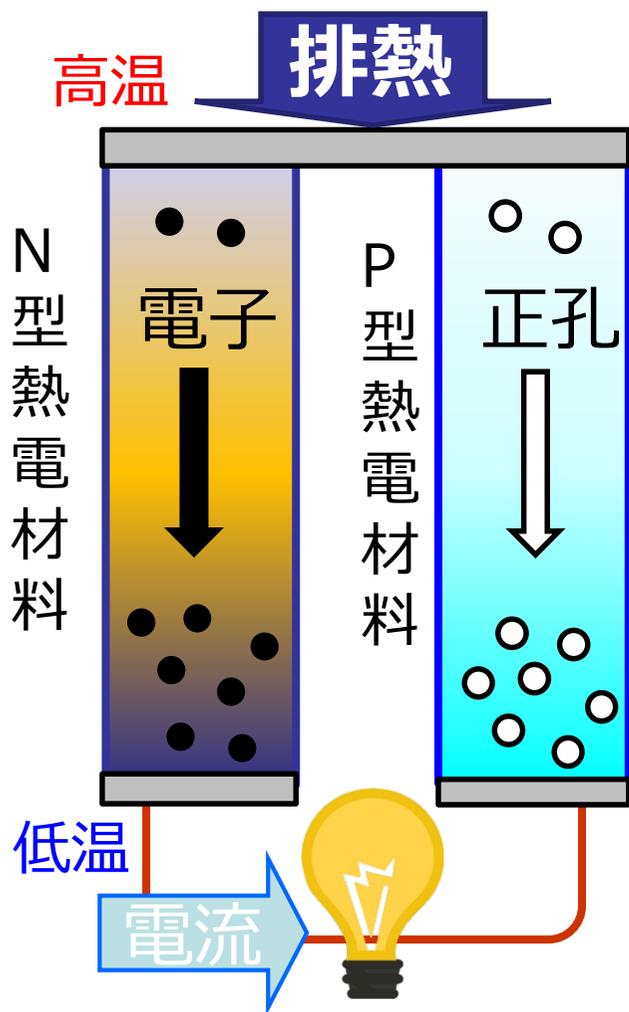
- NIST (米国国立標準技術研究所) での巡回試験 (2007-2009)
- IEA-AMT (国際エネルギー機関) の枠組みでのラウンドロビンテスト
- CNRS (フランス国立科学研究センター) での欧州での試験 (2015)

## 材料の測定方法の標準化 (規格化)

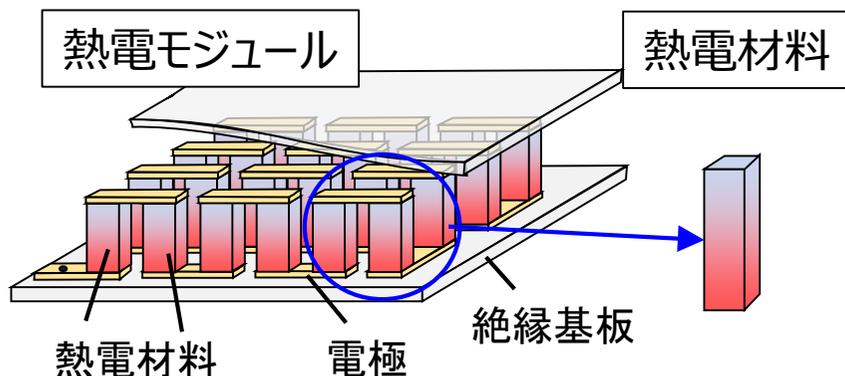
- 日本 : JIS R1659 1-3 (ファインセラミックスの熱物性測定法)
- 海外勢 : IECやISOなどで熱電材料の計測方法の提案あり

# 発電原理

原理：物質の片側を暖め、さらに、片側を冷やすと、電流が流れる。→熱の電池



# 熱電材料の測定原理



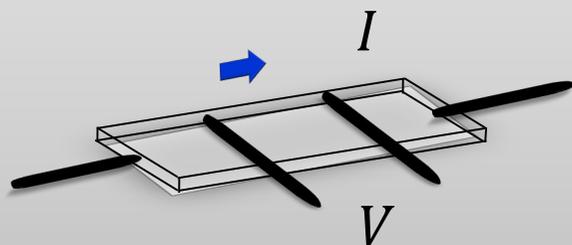
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

熱電性能指数

電気伝導率	$\sigma$	$\sigma = \frac{1}{R A} l$
熱伝導率	$\kappa$	$\kappa = \alpha c \rho$
絶対熱電能	$S$	$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} - S_{Pt}$

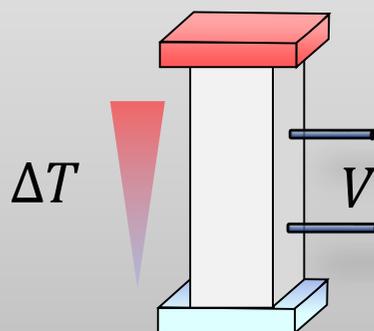
## 電気抵抗測定

$$R = V / I$$



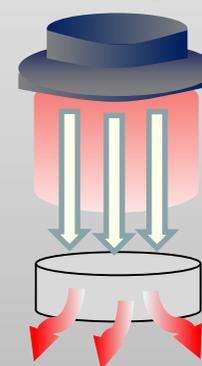
## 相対ゼーベック係数測定

$$S = \Delta V / \Delta T$$

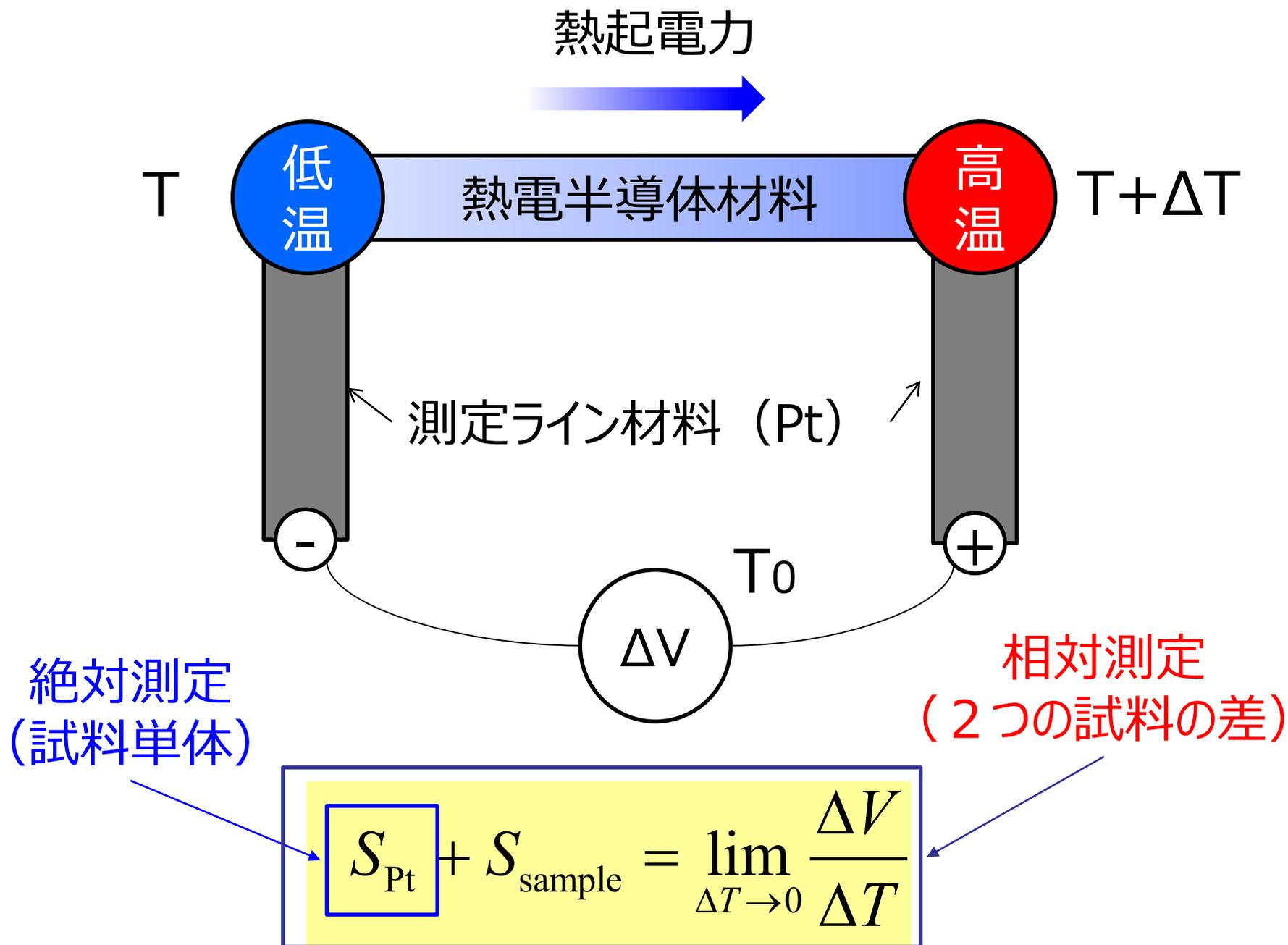


## 熱伝導率測定

$$\kappa = \alpha C_p \rho$$

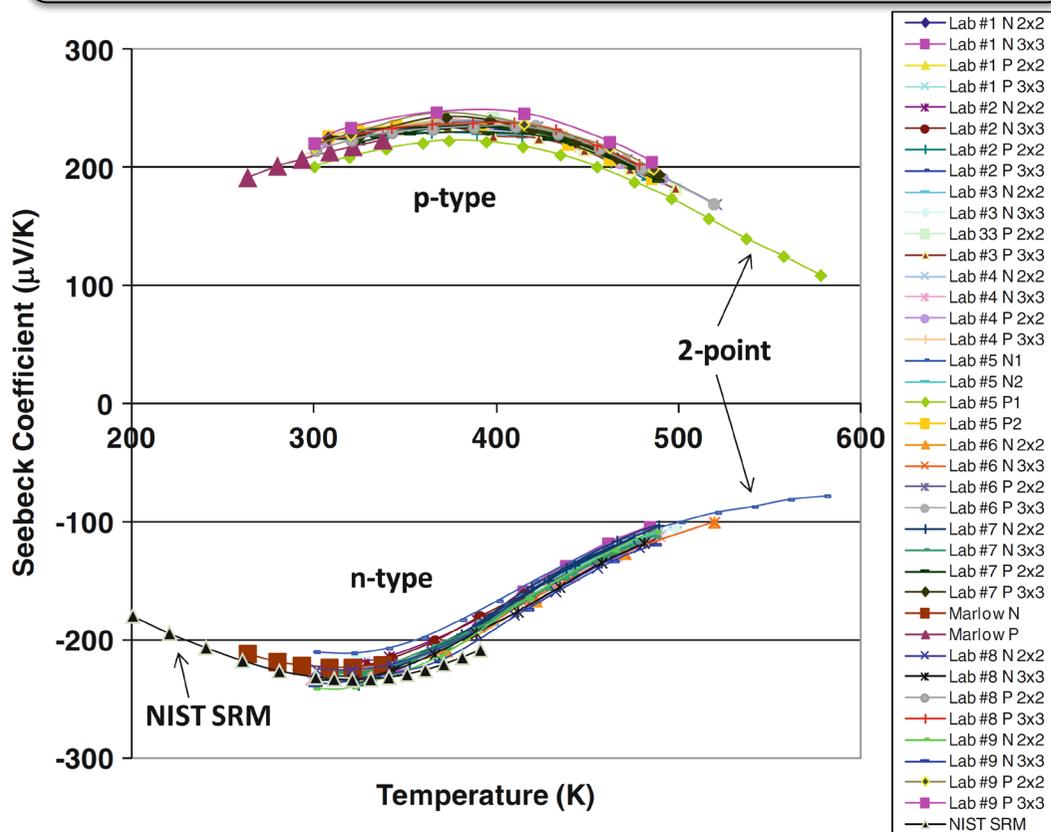


# ゼーベック係数の測定原理



# 従来技術とその問題点

## 従来の熱電材料計測技術の課題



✓ 実用化されたゼーベック係数の測定装置には参照物質に対する熱起電力の差を測定する相対方式がある。

✓ 相対方式のため違う測定装置で測定したデータを直接比較する事は困難であった。

✓ 熱伝導率の正確な測定には、異なる形状の試料を準備し、別の専用装置による測定を余儀なくされた。

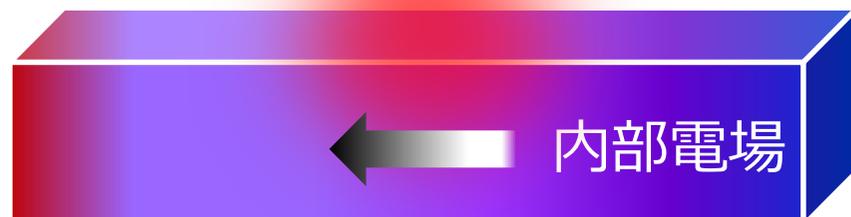
提案する技術

新原理に基づく熱物性の絶対測定手法の開発

# ゼーベック係数の絶対測定の実理

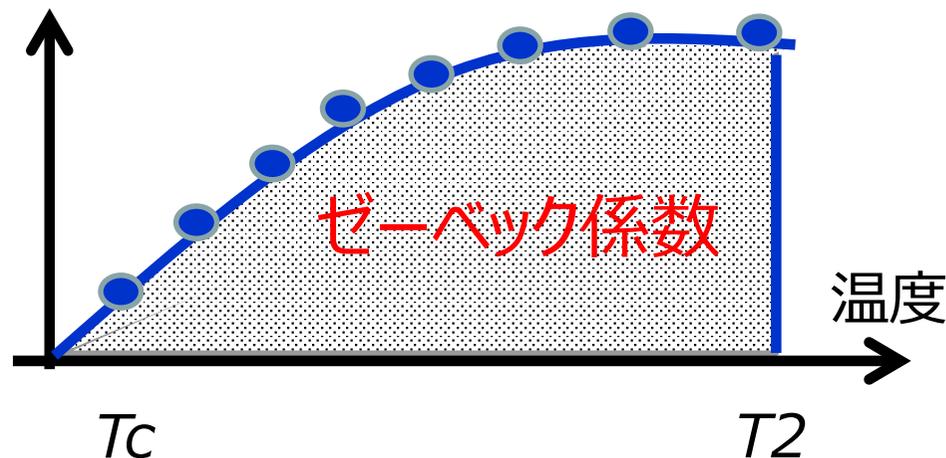
トムソン効果による発熱・吸熱

温度で規格化した  
トムソン係数



温度勾配

電流



$$S(T_1) = S(T_c) + \int_{T_c}^{T_1} \frac{\mu(T)}{T} dT$$

$S$ : ゼーベック係数

$\mu$ : トムソン係数

$T$ : 温度

$T_c$ : 超伝導転移温度

超伝導体（熱起電力ゼロ）との比較測定および  
トムソン係数の温度依存性の測定

# トムソン係数の理論式

H.R. Nettleton, *Proc. Roy. Soc.* (1916)

トムソン係数 $\mu$

$$\mu = \frac{4a\kappa\Delta T_{DC}}{I_{DC}l\Delta T}$$

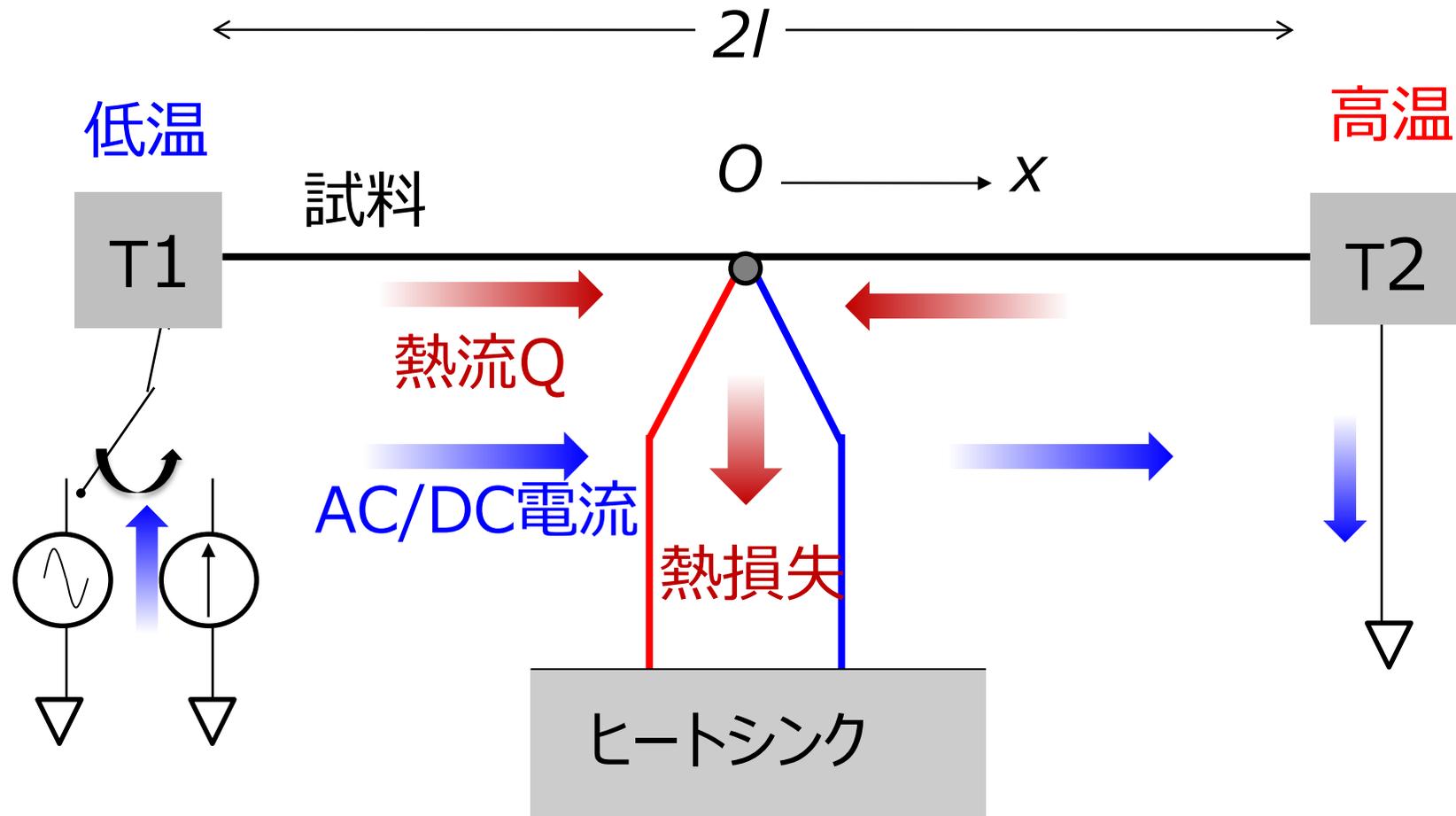
$k$  : 熱伝導率       $a$  : 表面積       $I_{DC}$  : 直流電流

$l$  : 試料長さ       $\Delta T_{DC}$  : 直流電流の温度変化

$\Delta T$  : 試料の温度差

微少なトムソン熱量測定、熱伝導率測定、寸法測定  
→ 複雑な手法で測定が難しいため普及しなかった。

# 熱解析モデル



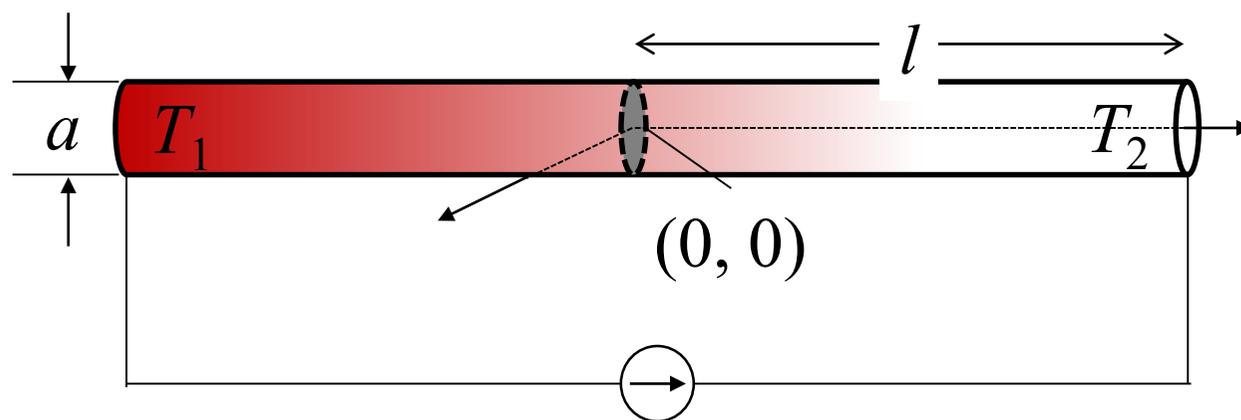
従来、直流のみを考慮した熱応答を交流電流へ拡張し、熱損失の影響を新たに考慮した熱解析モデルを考察した。

# 定常熱方程式

$$a\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - \mu I \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{I^2 \rho}{a} = 0 \quad (0 < x < 2l) \quad (\text{DC印加})$$

$$a\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I(f)^2 \rho}{a} = 0 \quad (t > 0, 0 < x < 2l) \quad (\text{AC印加})$$

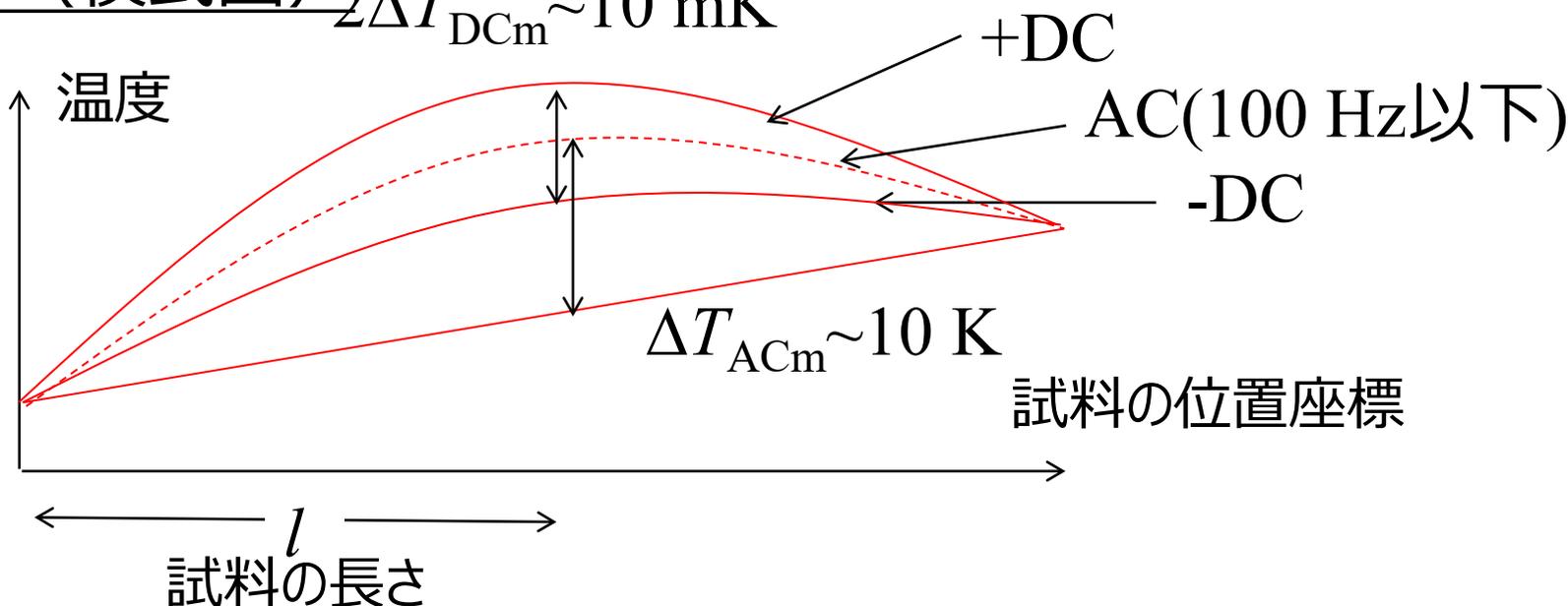
$$T(0, t) = T_1, \quad T(2l, t) = T_2 \quad (\text{境界条件})$$



# トムソン係数の導出

IEEE TIM (2015) 64 1576

温度分布 (模式図)  $2\Delta T_{DCm} \sim 10 \text{ mK}$



従来法

$$\mu = \frac{4\alpha k \Delta T_{DCm}}{(T_2 - T_1) I_{DC} l} \left( 1 + \frac{K_{TC}}{K_{sample}} \right)$$

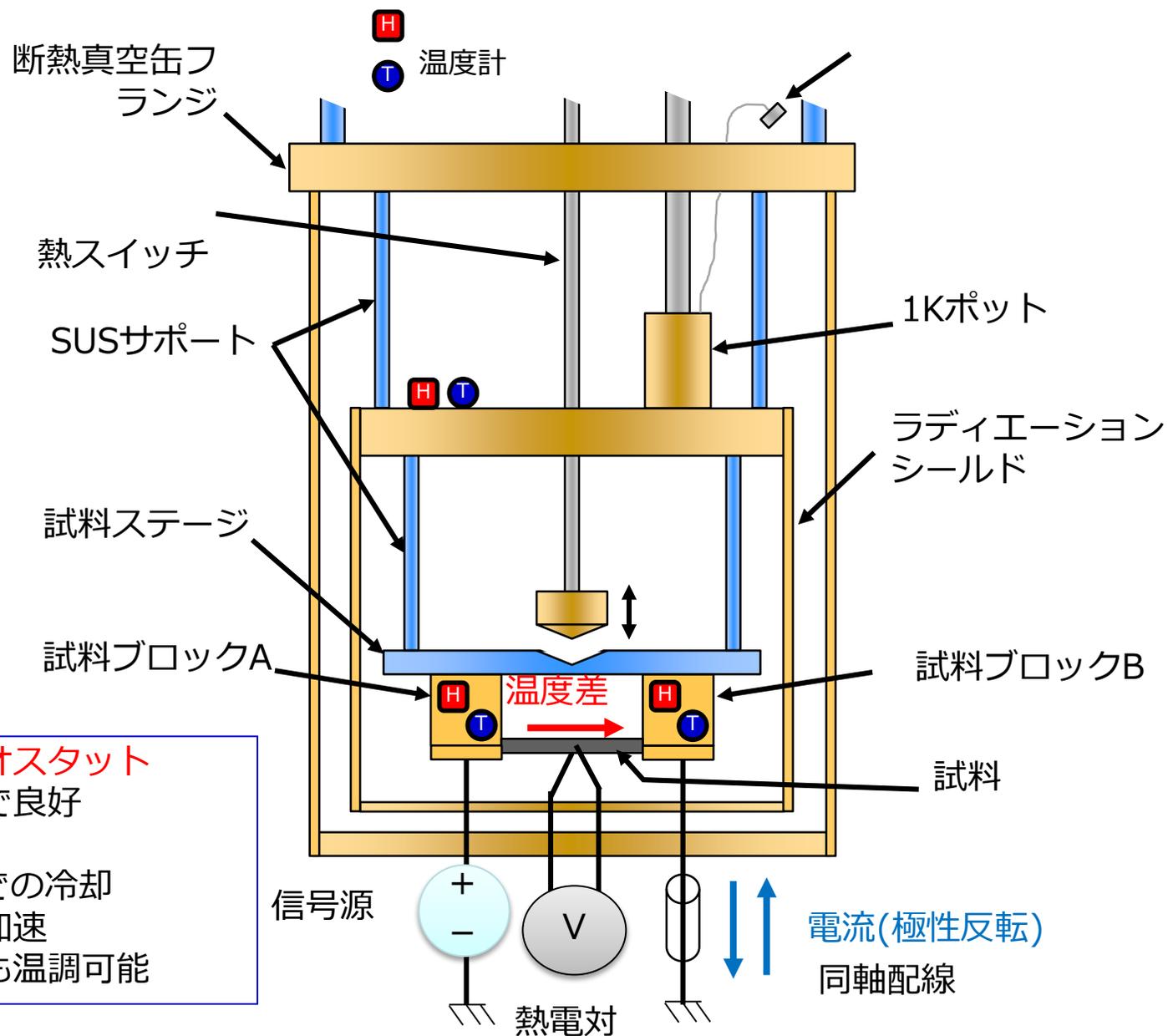
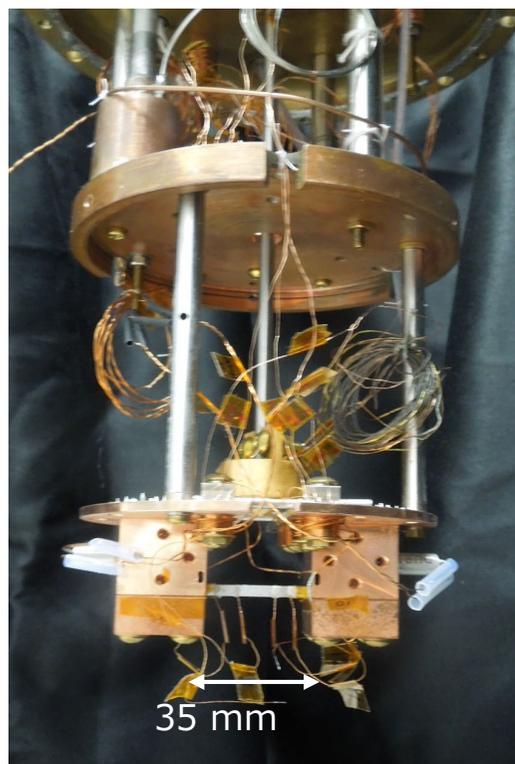
新規 (AC-DC) **世界初**

$$\mu = \frac{I_{AC} R_{AC}}{(T_2 - T_1)} \frac{\Delta T_{DCm}}{\Delta T_{ACm}}$$

熱伝導率測定不要、寸法測定が不要、熱伝導率も同時測定可能

# 測定装置の開発

Rev. Sci. Instrum. (2020) 91 014903



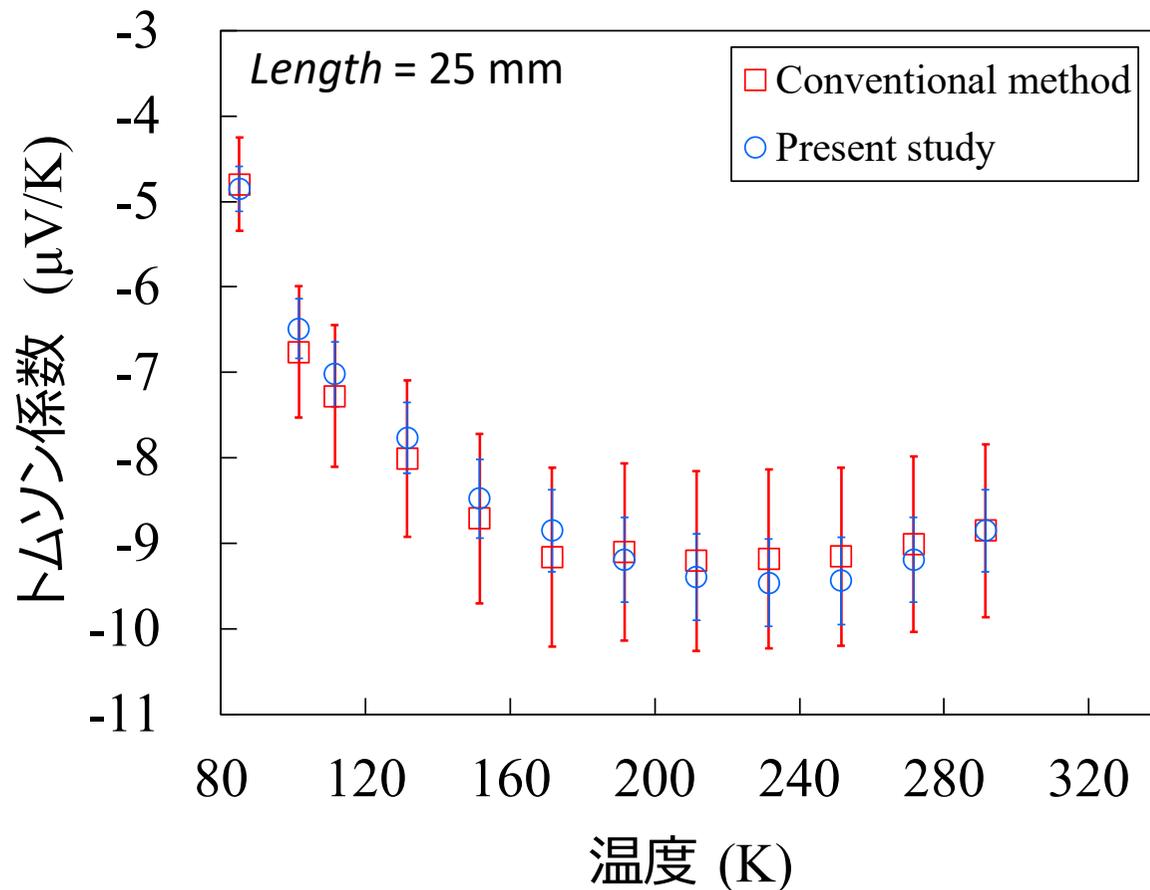
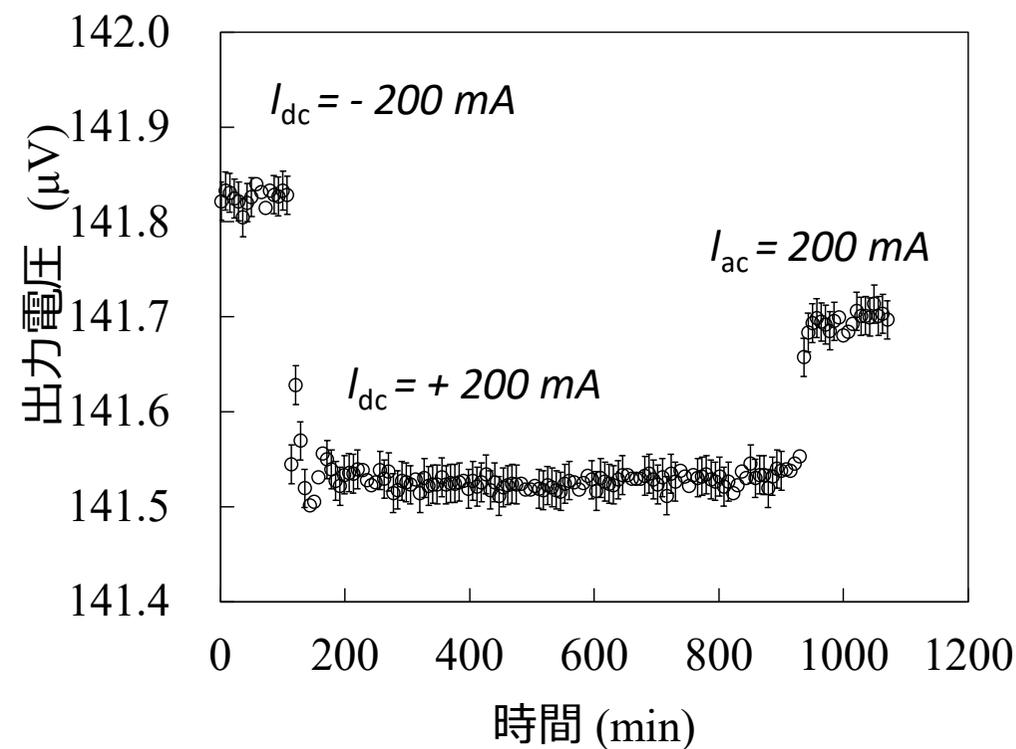
## クライオスタットの特徴

- トムソン熱計測用のクライオスタット
- 試料は三つの温度ステージで良好に断熱
- 1Kポット備え、1 K近傍までの冷却
- 熱スイッチで冷却・昇温を加速
- ラディエーションシールドも温調可能

# トムソン係数の温度依存性の測定結果

AIP Adv. (2019) 9 065312

Pt(白金線)

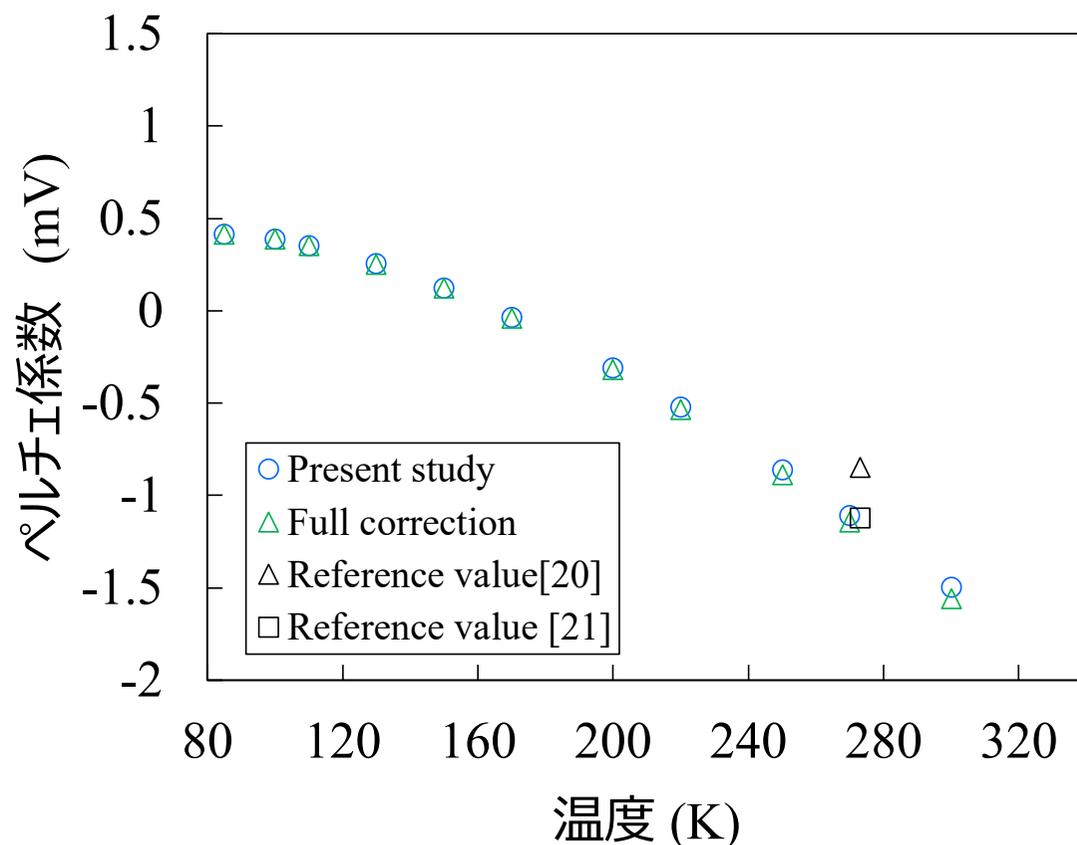
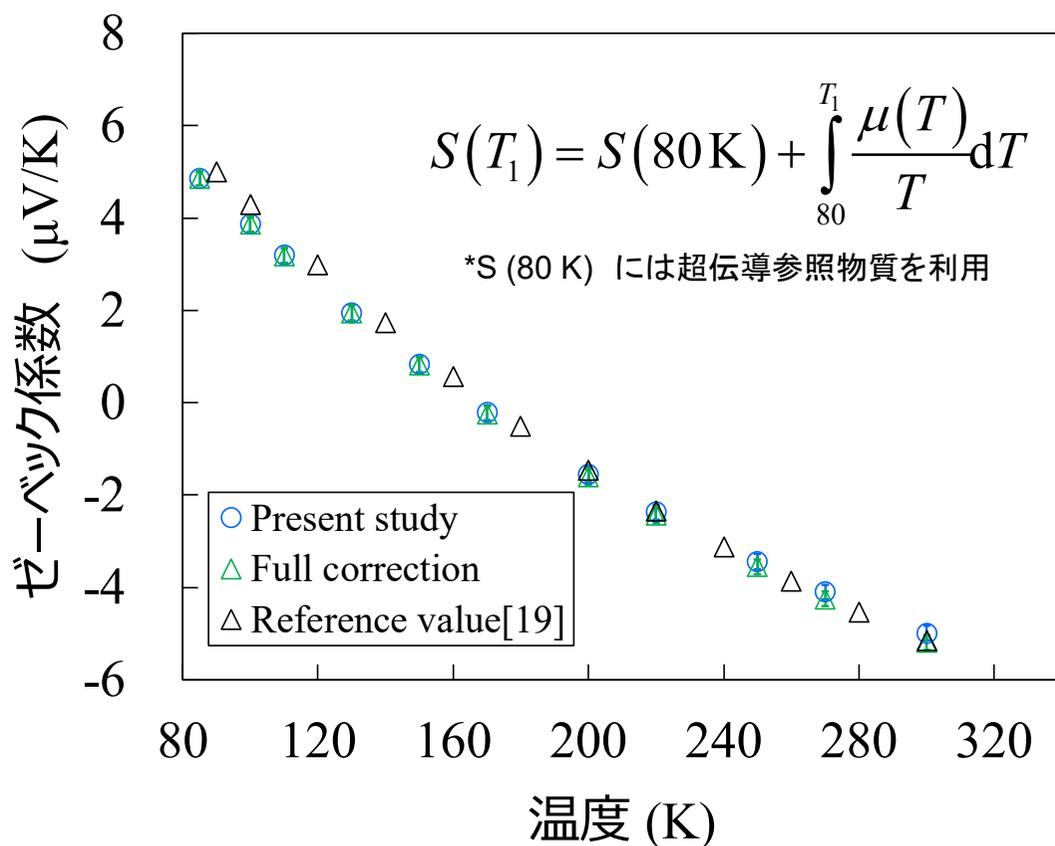


10 mKレベルのトムソン熱の精密測定に成功した

測定精度 (不確かさ) を2倍以上高めることができた

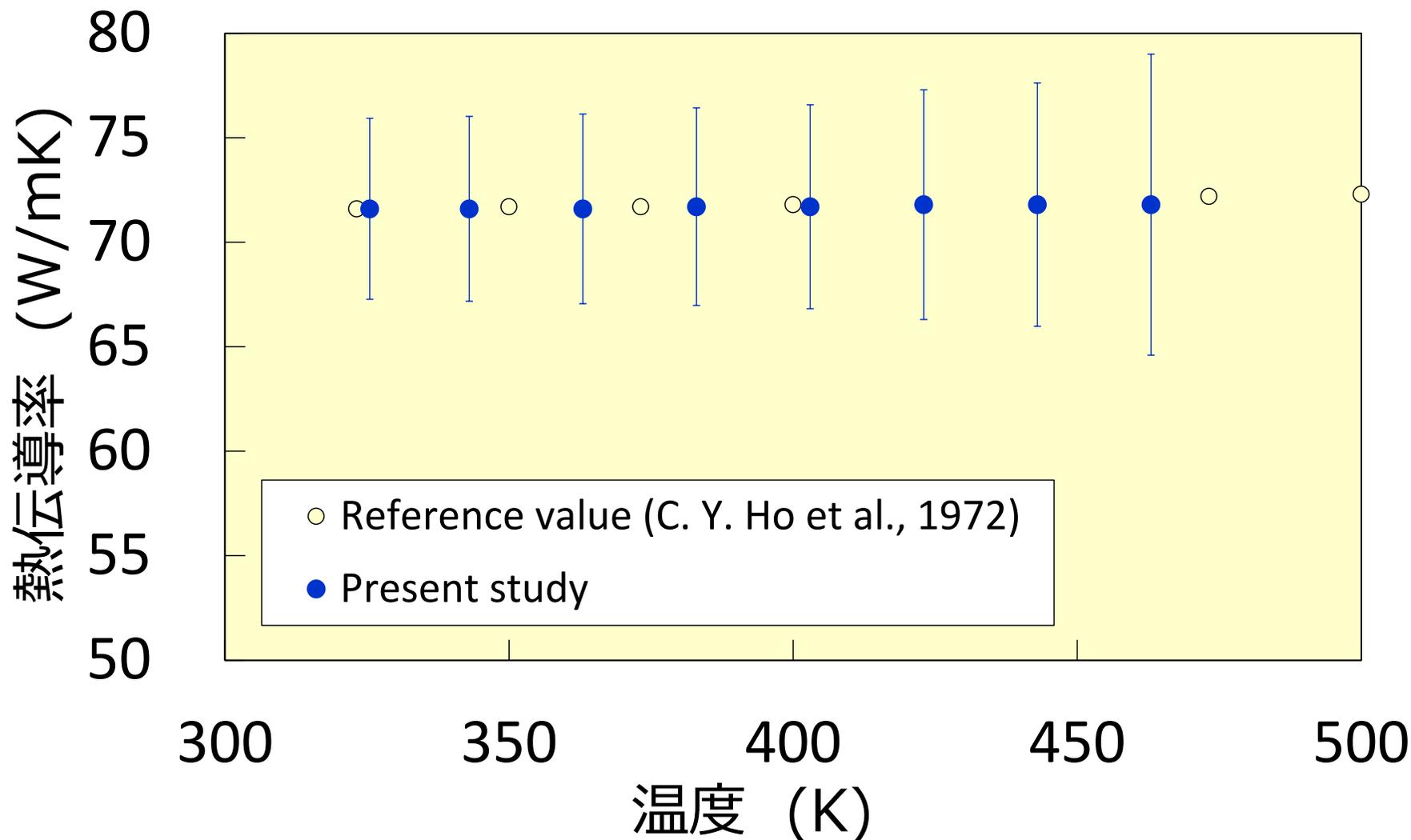
# ゼーベック係数の絶対測定の結果

*Appl. Phys. Lett.* (2020) **117**



アニール処理した白金の文献値とよく一致する結果を得た

# 熱伝導率の測定結果



熱伝導率も同時に測定可能な見込みも得た。しかし、他の測定技術と同じく熱損失に敏感な測定のため検討が必要。

# 技術的な優位性のまとめ

測定方式	従来の評価方法		新規測定法
試料形状	焼結体	焼結体、薄膜	焼結体、線材で実証済み
測定方式	絶対測定	相対測定	絶対測定
測定精度 (ゼーベック係数について)	× 28 % (弊社での解析結果より推定)	△ 5 %から7 % (各社製品仕様抜粋)	○ 3 % (長期安定性を含まない短期的な測定精度)
参照物質 必要性	◎ 不要	× 白金素材等の文献値を利用	◎ 不要
同時測定 可能な 物性値	× ゼーベック係数 <small>複数の装置が必要</small>	△ ゼーベック係数 電気抵抗率	◎ ゼーベック係数 熱伝導率 電気伝導率
製品化	なし	製品化済み	なし

# 新技術の特徴・従来技術との比較

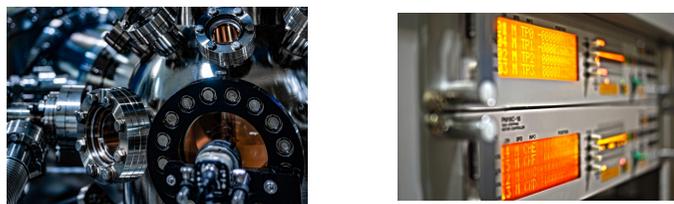
- 従来技術の問題点であった、ゼーベック係数の絶対値の導出に必要なトムソン係数の測定法を改良することに成功した。
- 熱物性値や寸法の測定が不要なため従来よりも簡便かつ正確なゼーベック係数の絶対値の測定が可能となった。また、熱伝導率の測定も同時に可能となった。
- 本技術の適用により、1台で複数の熱物性値の絶対値を正確に測定できるので、コンパクトで使い勝手がよい装置の開発が期待される。

# 想定される用途

- 本技術の特徴を生かせば、新原理にもとづくゼーベック係数の絶対測定装置の開発が期待される。
- 上記以外に、熱電特性を一括して測定できる熱物性統合装置の開発も期待される。
- また、達成されたゼーベック係数の高精度化に着目すると、素材のマクロな欠陥や不純物の非破壊検査など応用も期待できる。

# 熱物性統合測定器の可能性

## 既存の高性能熱物性装置

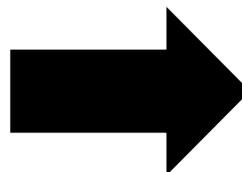


(個々の装置のイメージ図)

温度範囲：約4 K から 約800 K  
 測定対象：焼結体、単結晶、薄膜  
 測定量：ゼーベックの相対値、電気伝導、  
 熱伝導率、比熱、熱拡散率値  
 測定精度：5 ~ 7 %

<https://advance-riko.com/products/zem-3/>など各社HPより抜粋

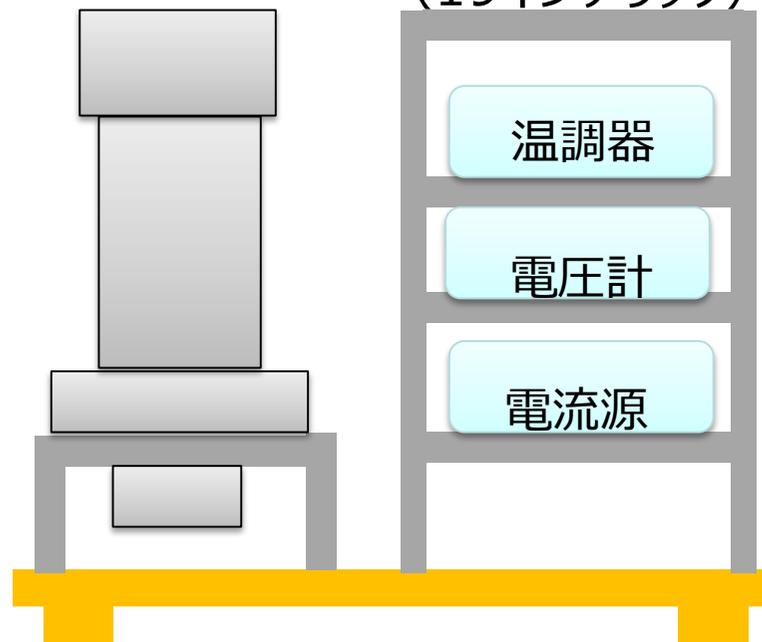
コンパクト  
短時間化  
高精度化



## 熱物性統合測定器の開発

GM冷凍機

計測系  
(19インチラック)



温度範囲：約4 K から 約500 K  
 測定対象：焼結体、線材も可能  
 測定量：さまざまな熱物性値の一括測定  
 ゼーベック、電気伝導、熱伝導などの個  
 別測定を一台に統合  
 測定精度：絶対値測定、高精度

# 実用化に向けた課題

- 現在、金属試料（白金）を用い、ゼーベック係数や熱伝導率測定の実証を終えた。しかし、現在の装置は寒剤を用いて冷却しているため、実用化の障害となっている。
- 今後、利便性を高めるため冷凍機への試料ステージの実装を行い、かつトムソン係数を検出可能な安定な温度環境を実現する必要がある。
- また、金属だけでなく焼結体の半導体試料などさまざまな試料に関する実証実験も必要である。

# 企業への期待

- 未解決の冷却の課題については、冷凍機実装の技術を応用して克服できると考えている。
- 低温冷却技術や熱物性測定技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- 熱電材料評価装置を開発中の企業、熱工学、熱物性分野への展開を考えている理化学機器メーカーには、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 熱物性測定方法及び熱物性測定装置
- 出願番号 : 特願2015-532740
- 登録番号 : 6202580
- 出願人 : 産業技術総合研究所
- 発明者 : 天谷康孝 他

# お問い合わせ先

産業技術総合研究所  
イノベーション推進本部  
知的財産部 技術移転室

T E L 029-862-6158

F A X 029-862-6159

e-mail [aist-tlo-ml@aist.go.jp](mailto:aist-tlo-ml@aist.go.jp)