熱電素子を用いた温度変化センサの試作 ならびに水中投入時の応答評価

Development of the Temperature-Change Sensor by Thermoelectric Elements and Response Evaluation on Dropping into Water

田中勝之*, 安野拓也, 東之弘, 奥崎俊一**, 片倉辰男

Katsuyuki TANAKA, Takuya YASUNO, Yukihiro HIGASHI,
Shunichi OKUZAKI, and Tatsuo KATAKURA

p 型と n 型の熱電素子を直接接合した構造の温度変化センサ(熱電温度変化センサ)を提案し, 試作した. 試作したセンサの熱電素子には, 高いゼーベック効果がある放電プラズマ焼結法で作製した β -FeSi₂ 系熱電半導体を用いた. この熱電温度変化センサの特性を評価するため, センサを室温から温度差のある恒温水槽へ投入したときのセンサからの起電力を測定し, 温度差と起電力との相関関係から温度変化センサとして機能することを確認した. このとき, 約 30K の温度差に対して, 約 5mV の最大起電力が得られた. さらに, 熱電温度変化センサの特性を数値解析によって, 熱電素子の長さや直径などの形状の依存性とゼーベック係数や熱伝導率, 密度, 比熱などの物性値の依存性を明らかにした.

The temperature-change sensor by thermoelectric module jointed directly p type element and n type element was developed. β -FeSi₂ thermoelectric semiconductor made by spark plasma sintering method was used for the prototype sensor. Evaluation of this thermoelectric temperature-change sensor was carried out by measuring electromotive force on dropping into the isothermal water bath. It is confirmed that there is a correlation between temperature difference and electromotive force of the sensor, about 5mV of electromotive force was generated by 30 K of temperature difference. Additionally, dependence of electromotive force on size and thermophysical properties of thermoelectric elements was evaluated by FEM analysis.

[Keywords: Temperature-difference sensor, thermoelectric semiconductor, β -FeSi₂]

1. はじめに

熱電素子は, 熱エネルギーを電気エネルギーに, あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換できるものであり, それを用いた熱電モジュールは, 排熱発電機[1]や小型冷却器[2]への応用が進められている. 熱電モジュールの一般的な構造は, 図1に示すように p 型熱電素子と n 型熱電素子が対となって電氣的に直列に接続されたものであり, 熱電モジュールの上面と下面との間に温度差を与えるとゼーベック効果によって起電力が生じ, 逆に熱電モジュールに電流を通

すとペルチェ効果によって熱電モジュールの上面と下面との間に温度差が生じるものである. この特性を利用して, 両端の温度差に対する起電力の関係をあらかじめ校正しておくことで, 熱電モジュールは温度変化センサとしても用いることができる.

Fig.1 Typical structure of thermoelectric module

温度変化センサとして利用が期待されるのは, 空調装置やプラント, 火災報知設備などが挙げられる. 従来の温度変化センサには, サーミスタを用いた抵抗値の変化を検出するタイプ, パイメタルによる物理的な形状変化を利用したタイプ, 密閉した空気の膨張による圧力変化を利用したタイプ, 熱電モジュールと同様にゼーベック効果を利用した熱電対が挙

* いわき明星大学科学技術学部システムデザイン工学科,
〒970-8551 福島県いわき市中央台飯野 5-5-1.
Dept. of Mechanical Systems and Design Engineering, Iwaki Meisei
University, 5-5-1 Iino, Chuodai, Iwaki, Fukushima, 970-8551.
FAX: 0246-29-0577 E-mail: ktanaka@iwakimu.ac.jp

** 沖電気防災株式会社商品開発部,
〒960-1101 福島県福島市大森字日ノ下 9-1.
Dept. of Product-Development, Oki Denki Bohsai, Co., Ltd.,
9-1 Hinoshita, Oomori-aza, Fukushima, 960-1101.
FAX: 024-544-2195 E-mail: okuzaki@okibo.co.jp

げられる。サーミスタを用いたタイプは検出するための複雑な回路を必要とし、バイメタルや空気膨張を用いたタイプは構造が複雑で台風などの物理的影響を受けやすく、熱電対を用いたタイプは起電力が小さく、熱容量が小さいため電氣的ノイズの影響を受けやすいという問題点がある。そこで、高いゼーベック係数を示す $\beta\text{-FeSi}_2$ 系熱電半導体[3]に注目して著者らが開発を進めている $\beta\text{-FeSi}_2$ 系熱電半導体[4]の利用を考えた。この熱電半導体は、原材料の費用が低く、機械的強度に優れるため、市販の熱電モジュールに用いられている素子に比べて大きいサイズで熱容量の大きな安定性のある素子を作製することができ、温度変化センサとしての用途に最適である。しかしながら、図1に示した一般的なモジュール構造では、表面における温度差の検知用に限られ、空調装置や火災感知器のように空間における温度差を検知することが難しい。そこで本研究では、p 型と n 型の熱電素子を直接接合させて接合面がモジュール内部になる構造とし、モジュール周囲の温度変化によって生じるモジュールの内部と周囲との温度差により起電力を発生させる温度変化センサ(熱電温度変化センサ)を提案し、試作とその特性評価を行なった。

2. 熱電温度変化センサの動作原理

図2に熱電温度変化センサの概念図を示す。p 型と n 型の熱電素子を直接接合し、その両端から電極を取り出す構造である。

Fig.2 Principle of the thermoelectric temperature-change sensor

センサが熱平衡状態にあるときには起電力は生じないが、センサ周囲の温度が上昇したとき、センサの内部にある p-n 接合面の温度が相対的に低くなり、センサの周囲と内部の温度差によって p 型と n 型の熱電素子に起電力が生じ、図2に示した矢印の向きに電流が流れる仕組みである。また、センサ周囲の温度が下降したときは、起電力の正負が逆になり、電流も逆向きになる。そこで、あらかじめ温度差に対する起電力の特性を調べておくことにより、温度変化センサとして用いることができる。

3. 熱電温度変化センサの試作

図3に試作した熱電温度変化センサを示す。熱電素子には $\beta\text{-FeSi}_2$ 系熱電半導体を用い、p 型は $\text{FeSi}_{1.996}\text{Cr}$, n 型は $\text{FeSi}_{1.998}\text{Co}$ を放電プラズマ焼結法により温度 750°C 、加圧力 35MPa 、保持時間 10min の焼結条件で作製したもの[4]であり、P 型と N 型共に直径 20mm 、長さ 7mm の円柱である。この熱電半導体を使い、図1に示した1対の構造でのゼーベック係数は、著者らが開発した温度差発生装置[5]を用いて測定した結果、 0.54mV/K であった。電極には、厚さ 1mm 、幅 20mm 、長さ 50mm の銅製の平板を用いた。熱電素子の接合ならびに電極との接合には、熱伝導率が良く、導電体のシルバー両面粘着シート(応研商事社製)を用いた。

Fig.3 Prototype thermoelectric temperature-change sensor

4. 特性評価装置

温度変化センサの特性試験は、室温で熱平衡状態にしたセンサを室温よりも高い温度もしくは低い温度の一定温度場に投入したときのセンサからの起電力を測定し、そのときの温度差に対する起電力の関係を求める。

図4に温度変化センサ特性評価装置を示す。一定温度場として、卓上低温恒温水槽(井内盛栄堂社製、CB-15 型、浴槽容量 $120\text{mm} \times 220\text{mm} \times 150\text{mm}$)を用いた。その恒温水槽の蓋としてアクリル板を用いて電極端子を取り付け、蓋の下側から配線を引き出し、温度変化センサの電極をワニ口クリップで固定し、吊ることができる。温度変化センサからの起電力は、蓋の上側から配線し、デジタルマルチメータ(Keithley, 2000)で測定し、GPIBによりPCへ約 1s のサンプリングタイプで取り込んだ。また、モジュールの真横に温度測定用の熱電対(T 型)を設置し、冷接点を介した起電力を温度変化センサと同様に測定し、記録した。熱電対はいくつかの温度に設定した恒温水槽と付け合せて校正を行った。図5に熱電対の起電力に対する温度の関係を示す。これより、熱電対の起電

力に対する温度を1次式で相関し，最小二乗法により，式(1)を得た．

$$T/^{\circ}\text{C} = 24.997 \times (E/\text{mV}) \quad (1)$$

このときの標準偏差は0.3℃であり，拡張不確かさを2として熱電対の温度測定不確かさを±0.6℃と見積った．

Fig.4 Schematic diagram of an apparatus for evaluation of the temperature-change sensor;

- a: thermoelectric temperature-change sensor,
b: thermocouple for measuring temperature,
c: digital multi-meter, d: computer,
e: isothermal water bath, f: cold junction

Fig.5 Relationship between temperature and electromotive force of thermocouple

5. 熱電温度変化センサの特性

試作した熱電温度変化センサについて前述の特性評価装置を用い，恒温水槽の温度を室温より低い5℃と高い25℃から55℃までの10℃おきに設定し，恒温水槽の温度と室温か

らの温度差に対する温度変化センサからの起電力を測定した．代表的な測定例として恒温水槽を45℃に設定したときのデータを図6に示す．図6の(a)は，温度変化センサを恒温水槽へ投入した後の経過時間に対する熱電対による測定温度である．初期温度の室温は，センサを恒温水槽へ投入前の100s間における平均値とし，19.6℃であった．図6の(b)は，温度変化センサからの起電力であり，恒温水槽へ投入後の約5秒で最大電圧4.39 mVを示し，その後温度変化センサ内部の温度上昇にともない，出力はゆっくりと減衰し，約40秒後には0Vに戻り，その後，負の電圧を示し-0.17mVで安定した．このときの温度差25.4 Kと最大起電力4.39 mVを用いて単位温度差あたりの起電力を求めると0.17 mV/Kとなり，ゼーベック係数の0.54 mV/Kの30%程の値となった．これは，ゼーベック係数の測定が定常状態で行われることにより，温度差が一定に保たれていることに対し，温度変化センサにおいては非定常状態であり，同時に内部の温度が上昇しているからであると考えられる．また，起電力が負の値に収束したことは，センサの内部の方が外側よりも高い温度であることを示し，センサの外側にある電極から恒温水槽の外部への熱損失が原因と考えられる．

Fig.6 Measurement data;

(a) Temperature change, (b) Electromotive-force change

各設定温度の恒温水槽に温度変化センサを投入した際のその起電力の経時変化について断熱なしの場合を図7に示す．また，そのときの恒温水槽の設定温度 T_b と初期温度 T_0 ，温度差 ΔT ，温度変化センサの最大起電力 $E_{\max}$ および最大起電力を示した投入後の経過時間 t_m を表1に示す．温度差が大きくなるにつれて起電力も大きくなり，恒温水槽の温度が室温より低い場合は，負の起電力を示し，動作原理に基づく結果が得られた．また，最大起電力に達する時間や起電力が0に戻る時間は，サンプリング間隔(約1.2秒)内で一致し，温度差に依存しなかった．

Fig.7 Electromotive-force change at each temperature of isothermal bath

Table 1 Experimental result of electromotive force

T_b [°C]	T_0 [°C]	ΔT [K]	E_{max} [mV]	t_m [s]
5	20.4	-15.4	-2.67	5
25	19.6	5.4	1.56	5
35	19.6	15.4	3.01	5
45	19.6	25.4	4.39	5
55	19.2	35.8	5.49	4

図 8 に最大起電力に対する温度差の関係を示す。温度差は最大起電力に対して式(2)に示すように相関することができた。

$$\Delta T_{max}/K = 0.343(E_{max}/mV)^2 + 5.27(E_{max}/mV) - 3.75 \quad (2)$$

このときの標準偏差は 0.3 K であり、拡張不確かさを 2 とし、温度差測定不確かさが ± 0.6 K の熱電温度変化センサとして機能することが確認できた。

Fig.8 Relationship between temperature difference and maximum electromotive force

6. 熱電温度変化センサの数値解析

熱電半導体を用いた熱電温度変化センサの利点として、素子を比較的大きく作製できるため、形状の設定に自由度があ

り、用途に合う特性を持つセンサに設計できる。しかしながら、そのような温度変化センサを模索するにあたり、試行錯誤でセンサを試作することになると非常に手間がかかる。そこで、FEM 解析の汎用ソフトウェアである ANSYS を用いて熱電温度変化センサの特性をシミュレーションし、形状や物性値に対する温度変化センサの特性の変化を数値解析によって明らかにする。

6.1 計算方法

本研究で試作した温度変化センサに用いた円柱型の熱電素子の形状 (p 型と n 型共に直径 20mm, 長さ 7mm), 銅製の電極の厚さ 1mm を基本とし、図 9 に示すように軸対象の 2 次元平面の計算モデルを作成した。計算モデルの各要素には、伝熱と電場の連成場による設定が可能であり、温度変化センサ内の温度分布ならびに電位分布を計算することができる。図 10 および図 11 に最大起電力発生時の温度分布と電位分布の計算例を示す。実験データの起電力と比較するため、計算モデルの起電力は、一方の電極における電位を基準として 0V に設定し、もう一方の電極における電位の値とした。計算に用いた β -FeSi₂ 系熱電半導体ならびに電極で用いた銅の物性値を表 2 に示す。ここで、 β -FeSi₂ 系熱電半導体の物性値について、ゼーベック係数は 1 対での測定値 0.54mV/K を用いて p 型と n 型をそれぞれ 0.27mV/K と -0.27mV/K とした。密度は電子天秤で測定した質量と寸法の測定値から得た値 4g/cm³ を用いた。熱伝導率と電気抵抗率は、文献値を用いた [6]。比熱の値は文献値からも得ることが出来なかったため、その値を逐次変化させてシミュレーションを繰り返し、実験データに合うように決定した値を用いた。また、銅の物性値についてはすべて文献値を用いた [6]。

Fig.9 Model of the thermoelectric temperature-change sensor for FEM analysis

Fig.10 Distribution of the temperature at a peak of electromotive force;

A: 22 °C, B: 24 °C, C: 26 °C, D: 28 °C, E: 30 °C,
F: 32 °C, G: 34 °C

Fig.11 Distribution of the electric potential at a peak of electromotive force;

A: 0.5 mV, B: 1.0 mV, C: 1.5 mV, D: 2.0 mV,
E: 2.5 mV, F: 3.0 mV, G: 3.5 mV, H: 4.0 mV

Table 2 Material properties for FEM analysis

Material properties	FeSi ₂	Cu
Density [kg/m ³]	4×10 ³	8.9×10 ³
Specific heat [J/(kg·K)]	1300	386
Thermal conductivity [W/(m·K)]	12	398
Electrical resistivity [Ω·m]	7.7×10 ⁻⁵	1.6×10 ⁻⁸
Seebeck coefficient [mV/K]	0.27 (P) -0.27 (N)	—

6.2 実験データとの比較

試作したセンサと同じ寸法でモデリングを行い、恒温水槽の温度 45℃に設定した測定データと同じ初期条件の室温 19.6℃で計算を行った。ここで、境界条件である恒温水槽とセンサとの熱伝達係数は未知数であったため、比熱の値と共に熱伝達係数の値を逐次変化させてシミュレーションを繰り返して実験データに合うように決定し、2900W/(m²·K)となった。実験データと数値解析データの起電力の経時変化を図 12 に示す。実験データでは、初めの立ち上がりに遅れが生じており、数値解析データと 2 秒程度の差があったが、実験データには恒温水槽への投入操作による遅れや、データのサンプリング間隔(約 1.2 秒)の影響が生じているためであると考えられる。また、実験データでは起電力が 0 に戻った後、負の値を示しているのに対し、数値解析データでは 0 に収束している。これは、先に述べたように電極から恒温水槽外部への熱損失の影響と考えられるが、微小であるので数値解析では無視した。しかしながら、数値解析データによる起電力の経時変化の挙動は実験データを良く再現しており、熱電素子の形状や物性値を変えた場合の変化を検討するには、十分であると考えられる。

Fig.12 Comparison of electromotive force change between the calculation data and the measurement data

6.3 温度変化センサの形状依存性

試作したセンサに用いた熱電素子の寸法(直径 20mm、長さ 7mm)を基準として、電極や恒温水槽温度、初期条件、境界条件を固定したまま長さのみを 0.5 倍と 2 倍とした場合における起電力の経時変化の計算結果を図 13 に示す。同様にして直径のみを 0.5 倍と 2 倍とした場合における起電力の経時変化の計算結果を図 14 に示す。また、それぞれの計算結果における最大起電力の値の関係を基準寸法と比較して図 15 に示す。熱電素子の長さおよび直径を大きくする程、最大起電力は大きくなるが、図 15 に示したように長さの方が最大起電力に与える影響は大きいことが分かる。ただし、図 16 に示すように熱電素子の体積で比較すると、直径は 2 乗で効いてくるため、起電力を高くしたい場合は、コストの面を考慮すると、長さを大きくする方が良いことが分かる。

Fig.13 Comparison of electromotive force change in different length of thermoelectric element

Fig.14 Comparison of electromotive force change in different diameter of thermoelectric element

Fig.15 Maximum electromotive force against the ratio of length and diameter to the reference value

Fig.16 Maximum electromotive force against the volume of a thermoelectric element

また、素子の長さおよび直径の違いによって最大起電力に達するまでの時間に変化が現れた。図 17 に基準寸法と比較した最大起電力に達するまでの時間の関係を示す。寸法の変化に対する最大起電力に達するまでの時間は、図 15 に示した最大起電力と同様の挙動を示し、最大起電力が大きくなるとそれに達するまでの時間も共に長くなることが分かった。

Fig.17 Elapse time at a peak of electromotive force against the ratio of length and diameter to the reference value

6.4 温度変化センサの熱電素子の物性依存性

温度変化センサを装置などに組込む際に、大きさなどの形状に制限がある場合は、物性の異なる熱電素子で対処することが考えられる。温度変化センサの性能に関する熱電素子の物性値は、熱伝導率、比熱、密度、ゼーベック係数であり、最適な熱電素子を探る際の情報として、それぞれの物性値が温度変化センサの性能に及ぼす影響を明らかにする。そこで、基本形状（熱電素子の長さ 7mm、直径 20mm）と電極や恒温水槽温度、初期条件、境界条件を固定したまま、それぞれの物性値のみを 2 倍、0.5 倍にした場合の計算を行なった。起電力の経時変化について、熱伝導率の依存性を図 18 に、比熱の依存性を図 19 に、密度の依存性を図 20 に、ゼーベック係数の依存性を図 21 に示す。熱伝導率は値が小さい程、その他の物性値は値が大きくなる程、最大起電力は大きくなる。図 22 にそれぞれの物性値の基準値からの比に対する最大起電力の関係を示す。ここで、熱伝導率については他の物性値と比較するため、その逆数を用いた。最大起電力に与える影響は、ゼーベック係数が最も大きく、その値に比例して大きくなる。次に熱伝導率の影響が大きく、比熱と密度はある程度大きくなると、最大起電力はそれ程変わらなくなることが分かる。また、比熱と密度は同じ挙動を示しており、比熱と密度の積である単位体積あたりの熱容量に最大起電力が関係していると考えられる。

Fig.18 Comparison of electromotive force change in different thermal conductivity of thermoelectric element

Fig.19 Comparison of electromotive force change in different specific heat capacity of thermoelectric element

Fig.20 Comparison of electromotive force change in different density of thermoelectric element

Fig.21 Comparison of electromotive force change in different seebeck coefficient of thermoelectric element

Fig.22 Maximum electromotive force against the ratio of material property to reference value

また、それぞれの物性値の基準値からの比に対する最大起電力に達するまでの時間の関係を図 23 示す。ゼーベック係数の依存性はなく、比熱および密度に大きく依存し、次に熱伝導率の逆数の依存性が大きかった。ゼーベック係数以外は、熱拡散係数に関する物性値であり、その中でも特に比熱と密度といった熱容量に関する物性値の影響が大きいことが分かった。

Fig.23 Elapse time at a peak of electromotive force against the ratio of material property to reference value

7. 結 論

本研究では、熱電素子を用いた熱電温度変化センサを提案および試作し、その動作確認と温度差に対する起電力の特性を明らかにした。また、その特性を FEM 解析により、熱電素子の形状や物性値に対する特性の変化について定性的に明らかにした。

【謝辞】

本研究を遂行するにあたり、多くのご助言を戴きました東京理科大学基礎工学部材料工学科飯田努准教授に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 舟橋良次, 浦田さおり; 「廃熱を有効利用する酸化物熱電発電モジュールの開発」, 応用物理, **77** (2007) 45-48.
- [2] 木戸長生, 荒川敏和; 「ペルチェ冷却式冷蔵庫」, 冷凍, **73** (1998) 65-70.
- [3] I. Nishida; "Study of Semiconductor-to-Metal Transition in Mn-Doped FeSi₂", Physical Review B, **7** (1973) 2710-2713.
- [4] 安野拓也, 東之弘, 川原正和, 鵜田正雄; 「FeSi₂系熱電変換材料及びその製造方法」, 特開 2007-324500.
- [5] 田中勝之, 安野拓也, 東之弘; 「FeSi₂系熱電変換モジュールのゼーベック係数の測定」, 日本熱物性シンポジウム講演論文集, **28** (2007), 259-261.
- [6] 日本熱物性学会編; 「熱物性ハンドブック」, (2007), 23, 126-127, 養賢堂, 東京.

[Received Jun.4, 2008, Accepted Nov.13, 2008]