

問題 11 ゼーベック効果とペルティエ効果

(A) 二本の異なる金属線 A と B の両端を図 1 のように接続して輪を作る。上と下の接続点の温度をそれぞれ t, t_0 ($t \neq t_0$) にすると、輪に電流が流れる。これをゼーベック効果という。電流が流れる向きは金属線の材質と温度差 $t - t_0$ に依存する。

この輪に発生している起電力を熱電起電力 (thermoelectric emf) と言い、 $V_{AB}(t, t_0)$ で表す。その符号は、 $t > t_0$ のときに温度 t_0 の接続点で B から A へ電流を流す起電力を正とする。この起電力は、図 2 のように、下の接続点を温度 t_0 のまま切り離れたときに生じる A の下端 X_0 に対する B の下端 X_1 の電位差に等しく、金属線 A と B の長さ・太さには依らず、材質と温度 t, t_0 だけに依存する。このような素子^{ついで}を熱電対 (thermocouple) という。

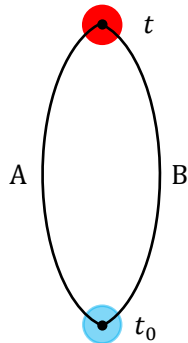


図 1

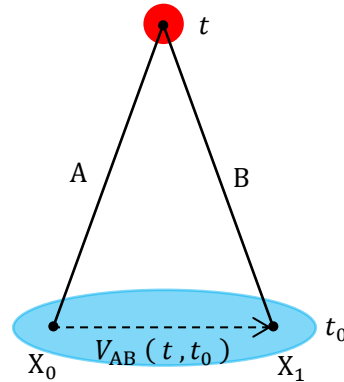


図 2

いま、A を銅線、B を鉄線とし、図 3 のように、それぞれの下端 X_0 と X_1 を $t_0 = 0^\circ\text{C}$ の氷水につける。さらに、同じ材質の二本の導線を用いて X_0 と X_1 を電圧計 (V) につなぐ。A と B の接続点 Y_1 の温度がセルシウス温度で t のとき、 μV 単位で測った熱電起電力 V_{AB} は t の^{べき}冪級数で表されるが、ここでは簡単のために、その初項で表されるとする。すなわち、

$$V_{AB}(t, 0^\circ\text{C}) = a_1 t \tag{1}$$

とする。ただし、 $a_1 = 12.2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 、 $\mu = 10^{-6}$ である。

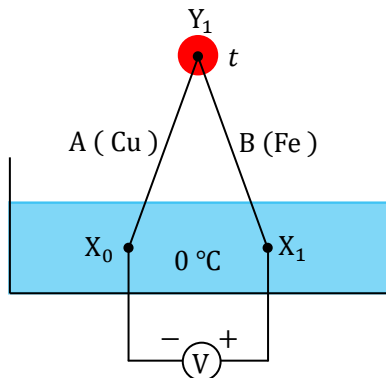


図 3

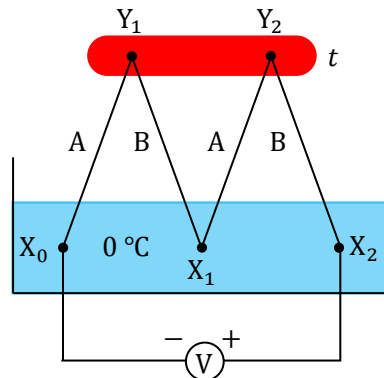


図 4

問1 電圧計の読み V_{AB} が 2.00 mV で、その読み取り誤差が 0.01 mV であれば、接続点 Y_1 の温度 t はいくらか。また、その測定温度の相対誤差は何 % か。

このように電圧 V_{AB} を測定することによって Y_1 の温度を知ることができる。このような温度計も熱電対と呼ばれている。

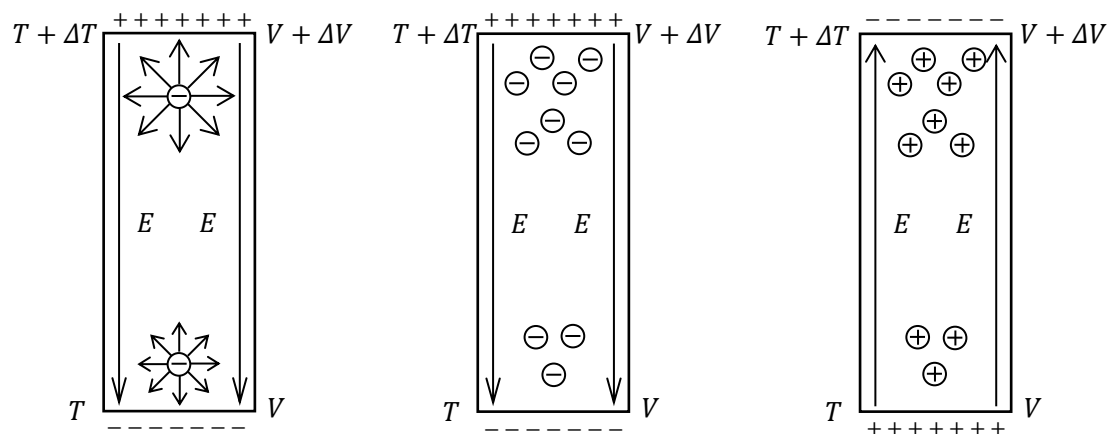
この熱電対と同じ熱電対を図4のように接続し、図3と同じ電圧計につなぐ。

問2 上の接続点 Y_1 と Y_2 の温度が図3の場合と同じであれば、電圧計の読みはいくらになるか。また、測定温度の相対誤差は何 % になるか。

(B) ゼーベック効果の原因は電流の担い手の拡散力である。図5aのように、金属(担い手は自由電子)の下端と上端の温度をそれぞれ $T, T + \Delta T$ ($\Delta T > 0$) とすると、電子の熱運動は上端の方が下端より激しいので、上端から下端へ電子が拡散する。その結果、電子は下端で過剰、上端で不足の状態となり、金属内に下向きの電場 E が生じる。平均的な電子には、この電場による上向きのクーロン力と下向きの拡散力(電子どうしの衝突による力の平均値)がはたらかき、それらがつりあったところで定常状態に達する。このとき上端と下端の温度が時間的に一定であれば、上から下へ熱が定常的に流れる。下端に対する上端の電位差を ΔV としたとき、単位温度差あたりの熱電起電力を熱電能またはゼーベック係数と呼び、

$$S = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

で定義する。負号がついているのは、担い手の電荷が負であることがわかるようにするためである。



担い手の周りの矢印は平均速度ベクトルを表す。

高温側では低温側より担い手の生成数が多いので、高温側の方が担い手の濃度(個数密度)が高くなる。

図 5a 金属

図 5b n型半導体

図 5c p型半導体

図1で $t > t_0$ の場合、金属線 A, B のゼーベック係数をそれぞれ $S_A (< 0)$, $S_B (< 0)$ として、 $-S_A > -S_B$ のときに正の向きに電流が流れる。

図5bに示すように、n型半導体の場合は電流の担い手が伝導帯に励起された自由電子であるから、金属の場合と同様に、 $\Delta T > 0$ のとき $\Delta V > 0$ で、 S は負になる。p型半導体の場合は担い手が正孔(正の電荷と有効質量をもつ粒子)であるから、図5cに示すように、 $\Delta T > 0$ のとき $\Delta V < 0$ となり、 S は正となる。半導体の場合は、熱運動の激しさの差で担い手が拡散するのではなく、温度の高い方が担い手の生成数が大きいので担い手の濃度差が生じ、担い手は濃度の小さい低温側へ拡散する。そのために、半導体のゼーベック係数の大きさは金属より1桁以上大きくなる。

一般的にゼーベック係数 S は絶対温度 T の関数であるが、ここではこれを定数とし、n型半導体 N と p型半導体 P のゼーベック係数をそれぞれ $S_N (< 0)$, $S_P (> 0)$ とする。この N と P および金属板 X_0, X_1, Y_1 を図6のようにつなぎ、 Y_1 には一定温度 T_H の絶縁体 H を、 X_0 と X_1 には一定温度 T_C ($T_C < T_H$) の絶縁体 C を接触させ、N と P の上端の温度を T_H に、下端の温度を T_C に保つ。 X_0 と X_1 を同じ材質の導線で電圧計 (V) につなぐ。

問3 定常状態に達したときの X_0 に対する X_1 の電位差 $V_{0,1}$ を求めよ。

図6のような発電素子を図7のように n 個直列につなげば、 X_0 に対する X_n の電位差 $V_{0,n}$ は $nV_{0,1}$ になる。

問4 いま、 $S_N = -0.2 \text{ mV/K}$ と $S_P = +0.2 \text{ mV/K}$ の半導体を500個ずつ用いて、 $V_{0,500}$ が100Vになるようにするには、HとCの温度差 $T_H - T_C$ をいくらにすればよいか。

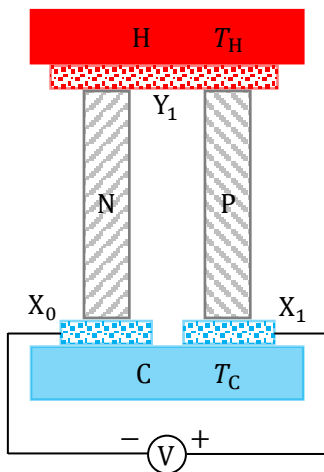


図 6

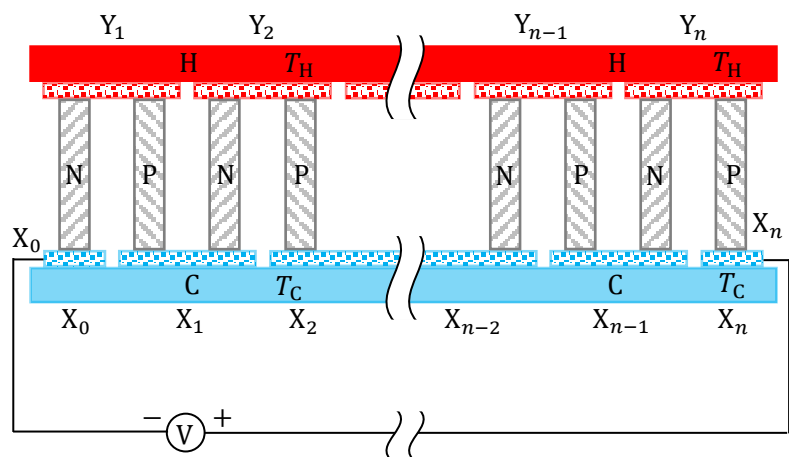
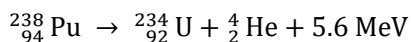


図 7

(C) 図7の熱電発電機は、温度差さえあれば熱を直接電気エネルギーに変換するが、変換効率がよくないので用途は特殊なものに限られる。火星面上の探査車や火星より遠い惑星への探査機では、太陽光発電を採用するとさまざまな困難を伴うので、熱電発電機が用いられている。その熱源はプルトニウム238の α 崩壊：



である。 ${}^{238}_{94}\text{Pu}$ の半減期は87.7年で、 ${}^{234}_{92}\text{U}$ の半減期はこれよりずっと長い。

問5 この α 崩壊によって1 kgのプルトニウム238から発生する熱は何Wか。

ただし、 $1\text{ MeV} = 1.6 \times 10^{-13}\text{ J}$ 、 ${}^{238}_{94}\text{Pu}$ の質量 = $4.0 \times 10^{-25}\text{ kg}$ で、半減期 T に比べて十分短い時間 Δt の間に、 N 個の ${}^{238}_{94}\text{Pu}$ 原子から放出される α 線の数 ΔN は次式で与えられる。

$$\Delta N = 0.69 N \frac{\Delta t}{T}$$

問6 ある惑星探査機にプルトニウム238を用いた熱電発電機が搭載されており、そのエネルギー変換効率は7%である。この惑星探査機をはたらかせるのに300 Wの電力を要するとすれば、何kgのプルトニウム238が必要か。

(D) 図1において、二つの接続点に温度差があり、温度の高い方から低い方へ熱の流れがあると、ゼーベック効果によって輪に電流が流れる。逆に、図8のように、異なる金属線AとBで作られた輪に電流を強制的に流すと、二つの接続点 J_1 と J_2 の間に温度差が生じる。これをペルティエ効果という。電流と熱流を担っているのは自由電子である。接続点で電流は連続的に流れるが、金属線のなかを流れる熱流は不連続となり、周囲との間に熱のやりとりが生じる。接続点で金属線の中を流れる熱の流入量が流出量より多い場合には、接続点の温度が高くなり、周囲に熱が放出される。逆に、流入量が流出量より少ない場合には、接続点の温度が低くなり、周囲から熱を吸収する。

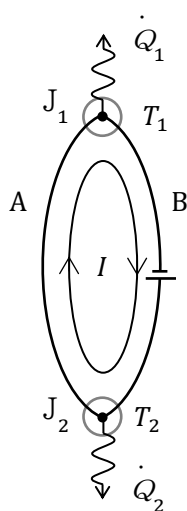


図 8

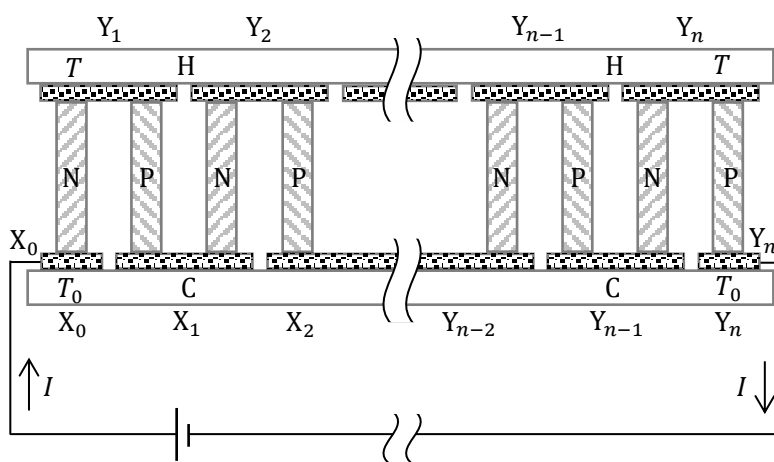


図 9

単位時間あたりに放出または吸収される熱量 \dot{Q} は電流 I に比例する。たとえば接続点 J_1 では、

$$\dot{Q}_1 = (\Pi_A - \Pi_B) I \quad (3)$$

と表される。 Π_A と Π_B はそれぞれ A と B のペルティエ係数と呼ばれ、ゼーベック係数 S_A, S_B と J_1 の絶対温度 T_1 の間に、

$$\Pi_A = S_A T_1, \quad \Pi_B = S_B T_1 \quad (4)$$

が成り立つ。 J_1 において、A から B へ電流が流れるとき $I > 0$ とし、逆向きのときは $I < 0$ とする。また、熱を放出する場合は $\dot{Q}_1 > 0$ 、吸収する場合は $\dot{Q}_1 < 0$ とする。 J_2 においても同様で、 $\Pi_A = S_A T_2$ 、 $\Pi_B = S_B T_2$ として、B から A へ電流が流れるとき $I > 0$ とし、熱を放出するときに $\dot{Q}_2 = (\Pi_B - \Pi_A) I > 0$ とする。

問 7 図 9 のように、図 7 の電圧計を直流電源に取り替え、H の加熱と C の冷却を止める。閉回路に定常電流 I が流れ、絶縁体 H の絶対温度が T になったとき、ペルティエ効果によって、H が 1 秒間あたりに放出または吸収する熱量はいくらになるか。ただし、

$$S_N = -0.2 \text{ mV/K}, \quad S_P = +0.2 \text{ mV/K}, \quad n = 100, \quad T = 280 \text{ K}, \quad I = 5.0 \text{ A}$$

とする。

図 9 の素子を閉じられた箱の側面に取り付け、熱を吸収する絶縁体を箱の内側に、放出する絶縁体を外側になるようにすれば、この箱は冷蔵庫になる。

問 8 このような冷蔵庫の利点としてはどのようなことが考えられるか。

問題 11 の解答と解説

ゼーベック効果とペルティエ効果は高校物理の範囲外であるが、その原理は高校生でも理解できるし、さまざまな分野に応用されて私たちの役に立っているので、ここで取り上げることにした。ほとんどの高校生にとっては初見の物理現象と思われるので、問題文でその原理をできるだけ丁寧に説明し、設問は簡単なものにした。

(A) 問 1 与えられた数値を式 (1) に代入すれば、

$$t = \frac{V_{AB}(t, 0^\circ\text{C})}{a_1} = \frac{2.00 \text{ mV}}{12.2 \times 10^{-3} \text{ mV}/^\circ\text{C}} = \boxed{164^\circ\text{C}}$$

となる。電圧計の読み取り誤差を δV_{AB} 、温度の測定誤差を δt とすれば、 t は V_{AB} に比例するので、相対誤差は次のようになる。

$$\frac{\delta t}{t} = \frac{\delta V_{AB}}{V_{AB}} = \frac{0.01 \text{ mV}}{2.00 \text{ mV}} = \boxed{0.5\%}$$

現在のところ 8 つの基準熱電対が定義されており、それぞれの適用温度範囲を重ねると、 -270°C から $+1820^\circ\text{C}$ までの温度が測定できるようになっている。それぞれの適用範囲内で、 $t_0 = 0^\circ\text{C}$ 、測定温度を $t/^\circ\text{C}$ 、読み取り電圧を $V_{AB}/\mu\text{V}$ として、 V_{AB} と t の関係が冪級数：

$$(V_{AB}/\mu\text{V}) = \sum_{i=1}^n a_i (t/^\circ\text{C})^i \quad \text{①}$$

で表される。熱電対のタイプによるが、 $n = 4 \sim 14$ で、 a_i の値は有効数字 11 ~ 12 桁で与えられている。それらの数値は理科年表に載っている。適用範囲内で式 ① は t の単調増加関数であり、その逆関数は数値表で与えられている。市販されている熱電対は、それを用いて電圧 V_{AB} から測定温度 t へ自動的に変換している。

問 2 各熱電対に同じ熱電起電力が発生し、それらが直列につながっているから、電圧計の読み V'_{AB} は、

$$V'_{AB} = 2 V_{AB} = \boxed{4.00 \text{ mV}}$$

となる。電圧計の読み取り誤差 $\delta V'_{AB}$ は熱電対の数と関係がないから、 $\delta V'_{AB} = 0.01 \text{ mV}$ である。よって、測定温度の相対誤差は次のようになる。

$$\frac{\delta t}{t} = \frac{\delta V'_{AB}}{V'_{AB}} = \frac{\delta V_{AB}}{2 V_{AB}} = \boxed{0.25\%}$$

これからわかるように、多くの同じ熱電対を直列につなげば、読み取り電圧が大きくなって測定しやすくなるうえに、高い精度で温度を測定することが可能となる。このような素子を熱電堆 (thermopile) と言い、わずかな温度差の測定が必要となる場合に使われる。私たちの身の回りには非接触体温計がある。人の身体表面が放射する赤外線を集光して、熱電堆の高温側へ照射すると、その強度に応じて照射点の温度が変化する。そのわずかな変化を捉えられ

るように高い精度で温度を測定すると、赤外線強度が正確にわかる。その強度を身体表面の温度に換算するのである。その換算式は、身体表面を黒体という理想的な放射物体と仮定して、理論計算によって求める。

(B) 問3 X_0 に対する Y_1 の電位差は $V_N = -S_N(T_H - T_C)$ で、 X_1 に対する Y_1 の電位差は $V_P = -S_P(T_H - T_C)$ であるから、 X_0 に対する X_1 の電位差 $V_{0,1}$ は次のようになる。

$$V_{0,1} = V_N + (-V_P) = \boxed{(S_P - S_N)(T_H - T_C)}$$

問4 問題文にあるように、 $V_{0,n} = n V_{0,1} = n(S_P - S_N)(T_H - T_C)$ であるから、

$$\begin{aligned} T_H - T_C &= \frac{V_{0,n}}{n(S_P - S_N)} \\ &= \frac{100 \text{ V}}{500 \{0.2 - (-0.2)\} \text{ mV/K}} = \boxed{500 \text{ K あるいは } 500 \text{ }^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

となる。

(C) 問5 1 kg のプルトニウム 238 に含まれる原子数 N は、

$$N = \frac{1 \text{ kg}}{4.0 \times 10^{-25} \text{ kg}} = 2.5 \times 10^{24}$$

1 kg のプルトニウム 238 から 1 秒間あたりに放出される α 線の数 $\Delta N / \Delta t$ は、

$$\frac{\Delta N}{\Delta t} = 0.69 \frac{N}{T} = \frac{0.69 \times 2.5 \times 10^{24}}{87.7 \times 365 \times 24 \times 3600 \text{ s}} = 6.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

1 kg のプルトニウム 238 から 1 秒間あたりに発生する熱量 \dot{Q} は、

$$\dot{Q} = (5.6 \times 1.6 \times 10^{-13} \text{ J}) \times (6.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}) = \boxed{5.6 \times 10^2 \text{ W}}$$

問6 求める質量を M とすれば、

$$\begin{aligned} M \times (5.6 \times 10^2 \text{ W/kg}) \times 0.07 &= 300 \text{ W}, \\ \text{よって, } M &= \boxed{7.7 \text{ kg}} \end{aligned}$$

となる。この設問で採用した数値は、土星探査機カッシーニのものである。このような放射性元素を用いた熱電発電機を RTG (Radioisotope Thermoelectrical Generator) という。

これまではプルトニウム 238 やストロンチウム 90 を用いた RTG が、惑星探査機や北極圏での灯台などで使用されるだけであったが、近年、自動車や工場などから排出される廃熱を用いた熱電発電機が現れ始めた。しかし、エネルギーの変換効率がよくないという難点があるために、まだ一般には普及していない。変換効率を大きくするためには無次元性能指数(注)の大きい物質が必要であることが理論からわかっているのだが、研究者たちの長年にわたる努力にも拘らず、突破口となるような物質はまだ見つかっていない。

(D) 問7 一对の $N (= A)$ と $P (= B)$ から成る素子の $Y_i (= J_1)$ で放出される単位時間あたりの熱量 \dot{Q}_i は、式 (3) と式 (4) より

$$\dot{Q}_i = (S_N - S_P) T I$$

となる。よって、 n 個の素子から H に放出される単位時間あたりの熱量 \dot{Q}_H は、

$$\dot{Q}_H = \sum_{i=1}^n \dot{Q}_i = n (S_N - S_P) T I$$

$$= 100 \times \{(-0.20) - 0.20\} \text{ mV} / \text{K} \times 280 \text{ K} \times 5.0 \text{ A} = -56 \text{ J} / \text{s}$$

となる。したがって、ペルティエ効果だけを考えたときには、 $\dot{Q}_H < 0$ であるから、 H は 1 秒間あたり、

56 J の熱量を吸収する。

実際の素子では、ペルティエ効果以外に、 Y_i で発生するジュール熱と熱伝導によって N と P から Y_i に流入する熱量を考慮しなければならないので、実際に H が 1 秒間あたりに吸収する熱量は上で求めた値とは異なる。

問8 (i) 熱サイクルを用いた冷蔵庫では作業物質を循環させるポンプが必要であるが、この冷蔵庫はポンプを使わないので、音を発しない。

この利点を生かして、ホテルの客室用小型冷蔵庫に採用されている。

(ii) 小さな半導体で作れるので、小型化が可能であり、冷却部の形を自由に変えることができる。

この利点を生かして、パソコンの CPU を冷却するのに使われているが、もう一方の絶縁体板から放出される熱をパソコンの外へファンなどで排出することが必要となる。

(iii) 式 (3) からわかるように、電流の向きを逆にすると冷却板が放熱板になる。また、電流の大きさを変えることによって、容易に箱の中の温度を変えることができる。

遺伝子工学で DNA を複製して増殖させるとき、一連の化学反応で一定に保つ温度とその持続時間を細かく調節しなければならない。この冷蔵庫を用いれば、自動的に電流を変化させることによってそれが可能となる。

これ以外にも特殊な用途がいろいろある。

(注) 熱電発電機に用いられる金属または半導体のゼーベック係数を S 、電気伝導度を σ 、熱伝導度を κ 、平均温度を $\bar{T} = (T_H + T_C) / 2$ として、無次元性能指数 $Z \bar{T}$ は、

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

で定義される。金属では、同一温度での σ / κ の値が種類によらずほぼ一定で、 S の値は半導体に比べて 1 桁以上に小さいので、突破口となるような物質は特殊な分子構造をもつ半導体で見つかる可能性が高い。

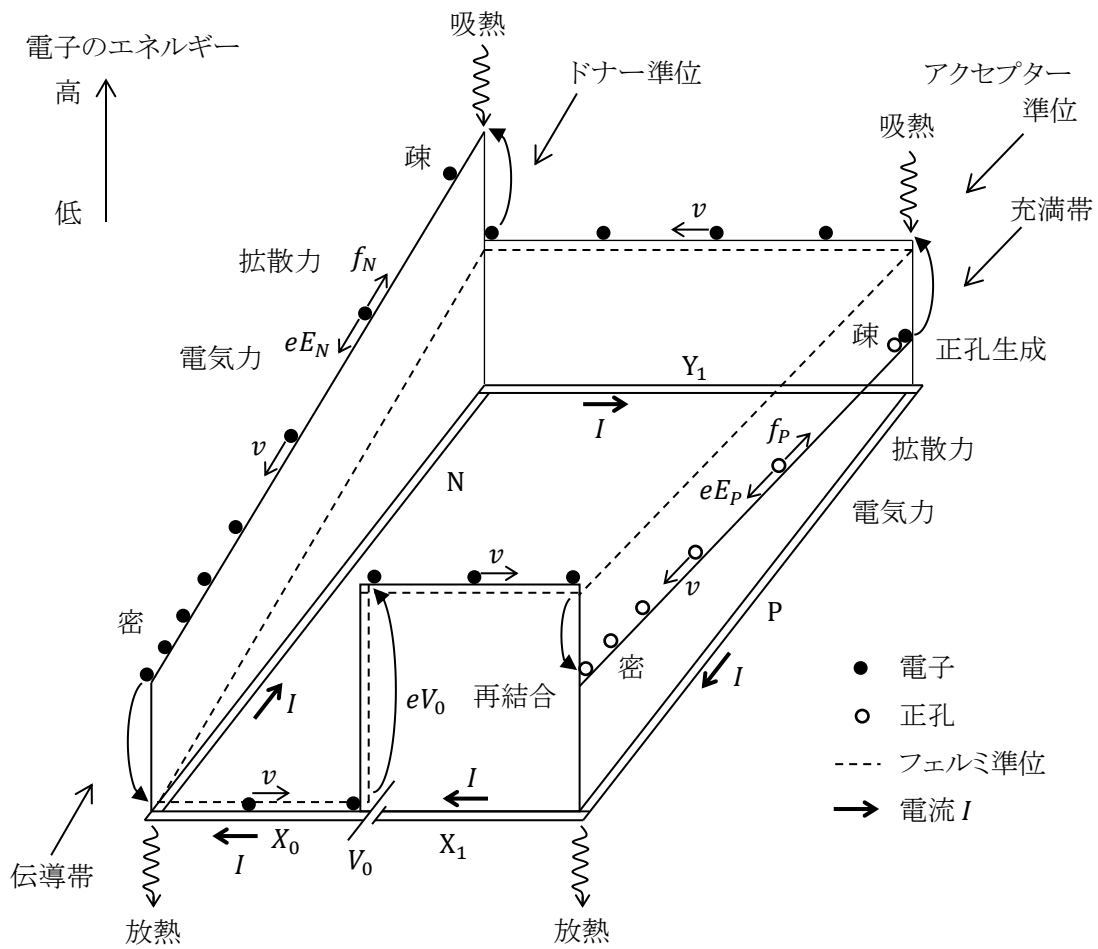
(追加説明) (2023/08/27)

図9で $n = 1$ のとき, 電池 $\rightarrow X_0 \rightarrow N \rightarrow Y_1 \rightarrow P \rightarrow X_1 \rightarrow$ 電池の向きに, 電流が流れる。そのとき, 電流の担い手の流れを図示すると下図のようになる。

回路に沿って, 回路面に垂直で上向きに電子のエネルギーが, 下向きに正孔のエネルギーが描かれている。

n 型半導体 N と金属 Y_1 の接触面で, Y_1 内の電子が周囲から熱エネルギーを吸収して, N の伝導帯に乗り移る。その結果, 接触面で温度が下がる。 N に移った電子は電場による力を受けて Y_1 から X_0 の向きに移動し, X_0 に近くなるほど濃度が大きくなる。その結果, 拡散力が電場による力を打ち消し, 電子は等速運動する。 N と金属 X_0 の接触面に達した電子は, エネルギーの低い X_0 へ落ち, エネルギーを放出する。その結果, 接触面の温度が上がる。 X_0 のなかを電池に向かって移動した電子は, 電池内の非クーロン力によって金属 X_1 へ引き上げられ, エネルギーが高くなる。 X_1 のなかを p 型半導体 P に向かって移動した電子は P の充満帯に落ち, 正孔と再結合する。そのときに放出するエネルギーによって, 接触面近傍の温度が上がる。

一方, p 型半導体 P と Y_1 の接触面では, P の充満帯の電子が周囲からエネルギーを吸収して金属 Y_1 へ乗り移る。その結果, 接触面近傍の温度が下がる。このとき生成された正孔は電場による力を Y_1 から X_1 の向きに受けて移動し, X_1 に近くなるほど濃度が大きくなる。その結果, 正孔にはたらく拡散力が電場による力を打ち消し, 正孔は等速運動する。 P と X_1 の接触面に達した正孔は, 上述のように, X_1 から落ちてきた電子と再結合する。



ペルティエ素子を流れる電子と正孔

他の演習問題へ