

論文

## ナノワット検出を目指したマイクロカロリメータの開発

堤 健児, 小林 陽, 萩原清市, 三宅通博

(受取日: 2002年7月31日, 受理日: 2002年12月23日)

### Development of a Microcalorimeter for Detecting the Output Energy of nW

Kenji Tsutsumi, Yo Kobayashi, Seiichi Hagiwara, and Michihiro Miyake

(Received July 31, 2002; Accepted December 23, 2002)

The basic examination has been made for the development of a calorimeter detecting a nano-watt output voltage and an efficiency of a newly constructed calorimeter has been tested.

The representative improvements of the calorimeter are as follows; (1) improvement of the thermomodule for the exclusion of temperature noise incident to atmospheric pressure change, (2) improvement of a circuit regulating the sensibility of the thermomodule for the reduction of the base-line drift, (3) temperature stabilization of a water bath immersing the calorimeter, and (4) elimination for the electrostatic and electromagnetic coupling noise. The precision of the calorimeter was less than  $0.02 \mu\text{V} \cdot 4 \text{K}^{-1} \cdot 24 \text{h}^{-1}$  ( $0.18 \mu\text{W}$ ) for the base line drift in a long time and  $0.016 \mu\text{V}$  ( $0.144 \mu\text{W}$ ) for the noise-level of the base line.

The linear relation of the thermal detection to the step-wise supply of the electric energy by about  $1 \mu\text{W}$  has been found in the devised calorimeter. As an efficiency test of the calorimeter, calorimetric measurement of a Zn/O<sub>2</sub> coin-type cell at low generating power has been carried out, resulting in good effect.

#### 1. 緒言

近年, 研究の世界ではナノの単位に関心が寄せられている。熱量測定分野でも当然の事ながら nW の測定に関心が高まり, 対応できる熱量計の開発が急務となっている。そこで, 従来の双子型伝導熱量計<sup>1)</sup>に超高感度の直流増幅器を用い, nW の測定を試みた結果, 熱量計側で次の様な問題点が明らかになった。

(1) 大気圧の変動による気体の膨張・収縮が, サーモジュール(検出体)の出力に影響を与え, 温度ノイズとして検出される。<sup>2)</sup>

(2) 電気的ノイズの除去とベースラインの安定性を確保したサーモジュールの新しい調整方法が必要である。

(3) 一般の熱量計に用いる恒温槽と温度調節器では, 槽内の僅かな温度変化が熱量計のベースラインに影響を与え, 測定精度の低下を招くためその対策が必要である。

その他, 電気配線においても, 外来ノイズとしての静電的・電磁的カップルを除去する構造をとる事と, ノイズおよびドリフトのより少ないフルスケール  $1 \mu\text{V}$  程度の信号増幅が必要である。

以上のような諸問題に基本的検討を加えて改良を行った結果, 数  $\mu\text{W}$  レベルであるが良好な値が得られたので開発を行った構造, および, その基本的性能について報告する。また, 新たに開発を行ったこの熱量計の高感度特性を活用した適応例として, コイン型亜鉛空気1次電池の低出力負荷時の発生熱量測定について報告する。

## 2. 装置各部の試作と試験

今回用いた装置は、双子型伝導熱量計（東京理工社製マルチマイクロカロリーメータ<sup>1)</sup>）で必要に応じ各部の改良、開発を行った。

### 2.1 サーマジュール改造

今回用いたサーモジュールは、メルコア社製（型式CP1.4-127-10L）でP素子・N素子を1対としたサーモエレメントを127対シリーズに接続したものである。このサーモジュールをそのまま熱量検出体として用い、増幅器感度をフルスケール25  $\mu\text{V}$  程度で用いる場合は、測定上問題は無い。しかし、フルスケール1  $\mu\text{V}$  程度の超高感度測定の場合は、温度ノイズがフルスケールの1/5程度（P-P 0.2  $\mu\text{V}$ ）となりnWの測定は不可能である。この温度ノイズは、大気圧の変動による気体の膨張・収縮が、P素子・N素子の接合点に影響を与えていることが実験の結果明らかになり、ヒートシンク内を気密にすることにより解決をした。<sup>2)</sup> しかし、気密構造の熱量計は利用範囲が狭くバッテリーの無負荷時の発熱測定や放射能測定に限定されるため、開放系で広く利用できる熱量計の開発を行った。そこで、P素子・N

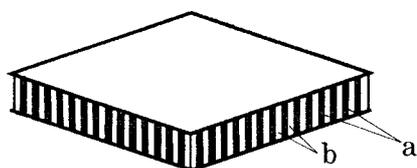


Fig.1 Improvement of thermomodule by filling wax. Model; CP1.4-127-10L. a; Thermoelement, b; Wax.

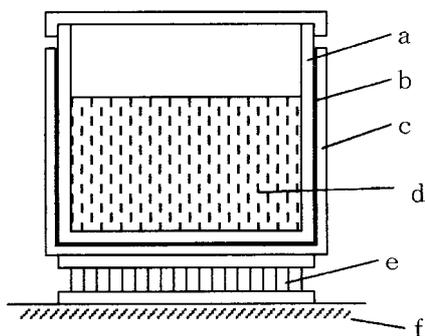


Fig.2 Calorimetric unit. a; Sample cell, b; Liquid paraffin, c; Sample cell holder, d; Liquid paraffin, e; Thermomodule, f; Heat sink.

素子の接合点に大気圧の変動を与えないように市販のローソクを溶かし、その中にサーモジュールを浸漬させてサーモエレメント柱の空間部分に蝟を充填し、冷却後余分な蝟を取り除き、気体の膨張・収縮による影響を受けない構造とした。Fig.1にその構造図を示す。

### 2.2 熱量検出部

内径48 mm $\phi$ 、深さ23 mm、厚み0.5 mm アルミ製の試料容器ホルダーをサーモジュールの熱量検出面にセメダイン社製の接着剤（ハイスーパー-5）を用いて接着を行った。

試料容器はSUS製で、内径46 mm $\phi$ 、深さ23 mm、厚さ0.5 mm（max 38 ml）の中にダミーとして25 mlの流動パラフィンを入れ、試料容器ホルダーと試料容器との僅かな隙間に熱接触を良くするため流動パラフィンを充填した。Fig.2に熱量検出部の構造図を示す。

### 2.3 熱量計と増幅器間の配線

外来の電氣的ノイズ対策は、配線材料を全て規格7/0.12  $\phi$ のビニール被覆線とし、ツイストペアにして網状シールドカバーを施し、静電・電磁のノイズを除去した。

### 2.4 感度調整

従来の感度調整は、感度の高いサーモジュールの出力側にポテンショメータ（200  $\Omega$ ）または、マンガニン線（数10  $\Omega$ ）を抵抗分割して行っていたが、高感度増幅を行うと、何れも電磁ノイズの影響を受ける。この原因は、抵抗が巻線形であることが実験の結果明らかになった。今回は、金属被膜抵抗2本を平行密着して用い、その上に静電シールドを施してノイズ対策とした。また、高感度側のみに負荷抵抗を接続し感度調整を行った場合は、極少のペルチェ効果によるベースラインの乱れが発生するため、無調整側のサーモジュールにも同一抵抗値のダミー抵抗を接続して、ツインのバランスを取った。Fig.3にその回路図を示す。

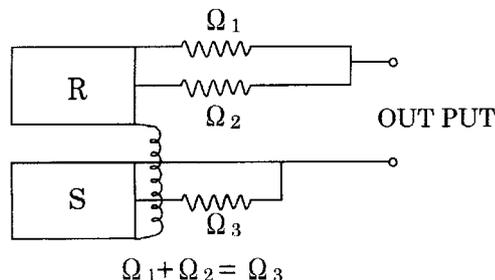


Fig.3 Circuit regulating the sensibility of thermomodule. R, S; Thermomodule,  $\Omega$ ; Resistance.

## 2.5 高感度増幅器

超微小熱量測定には、超高感度増幅器が不可欠である。今回用いた増幅器には、チョッパを用い、入力部は完全な静電・電磁シールドを施した。また、温度ドリフト対策として、入力部に断熱カバーを取り付けた。なお、熱量検出体側からのノイズを除去するために、回路の時定数を大きくし、検出体と増幅器を直接接続とした。

主な仕様は、最高感度フルスケール $1 \mu\text{V}$ 、入力インピーダンス $100 \text{ K}\Omega$ 、ドリフトは入力ショートで電源投入30分後P-P  $0.02 \mu\text{V K}^{-1}$ 、ノイズP-P  $0.014 \mu\text{V}$ 、時定数は0~90%に対し5 secである。なお、ドリフトをより少なく抑えるために、熱量計検出部と同様に、増幅器を恒温槽内に格納して用いた。

## 2.6 空気恒温槽

従来から用いている恒温槽内の風の流れは、槽内の4隅に風道を設け、上部から下部への縦方向に流れを加えた立体攪拌である。<sup>1)</sup> この流れの場合、熱量計上部の僅かな隙間を通してヒートシンク内に対流が発生し、温度ノイズが発生する。これを除去するために、下部から上部への攪拌に変更した。また、槽内の僅かな温度揺らぎによる基線の乱れを解消するために、槽内に角形ボックスを設け、その中に熱量検出部を格納した。

## 2.7 温度調節器

恒温槽の温度調節器には、槽内冷却用の液体制御と、空気槽内の温度制御を組み合わせた2重制御方式を用いた。温度調節器の制御方式は、いずれもON-OFF方式であり、液体制御用、空気制御用共に、ON-OFF間隔を1:1に調整できるように、ヒータに加える電圧を可変できるトライアック回路を付加して調整を行った。その結果、ON-OFF 1:1の間隔は、液体用で約9 sec、空気用では約0.2 secになり、高安定・高精度の制御が可能になった。

## 2.8 その他

(1) 空気恒温槽内の攪拌モータの電磁ノイズがサーモジュールに影響を与えるため、熱量検出部のケース底部に、1.6 tの鉄板を取り付けノイズ対策とした。<sup>1)</sup>

(2) ヒートシンク内の空間部に、対流防止用粒状発泡スチロールを入れた。

(3) ヒートシンク、温度調節器、直流増幅器、熱量計ケース、筐体等は、1点アースとした。

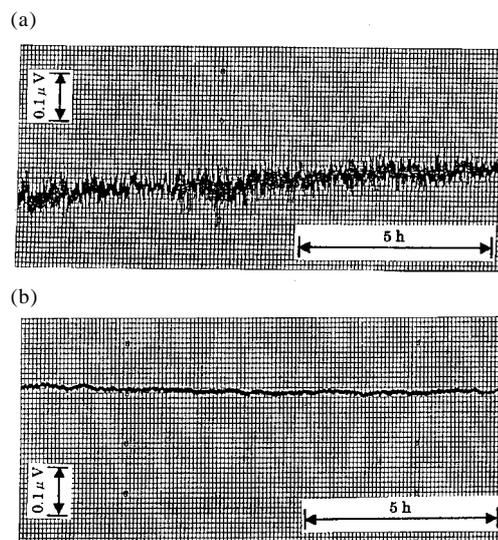


Fig.4 Temperature noise incident to the atmospheric pressure change. (a) Before the improvement of the thermomodule. (b) After the improvement of the thermomodule. Amp. Range; F.S.  $1 \mu\text{V}$ , Recorder Speed;  $20 \text{ mm h}^{-1}$ , Temperature;  $298 \text{ K}$ .

## 3. 結果と考察

### 3.1 装置の基本的性能

#### 3.1.1 大気圧の膨張・収縮熱による温度ノイズ

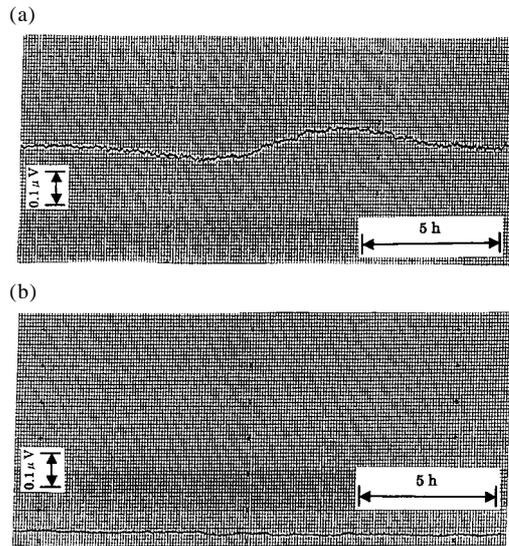
Fig.4に改良前の温度ノイズ、および、サーモジュール柱の空間部に蝋を充填した改良後の温度ノイズの実測結果を示す。改良前の温度ノイズは、約P-P  $0.15 \mu\text{V}$  (温度換算  $3.8 \times 10^{-6} \text{ K}$ ) であったのに対し、改良後は約P-P  $0.016 \mu\text{V}$  (温度換算  $3.7 \times 10^{-7} \text{ K}$ ) で約1桁改善され、参考文献2の気密系の値 ( $0.015 \mu\text{V}$ ) に近い結果が得られた。この理由は、サーモエレメント柱の空間部に蝋を充填したことにより、気密の場合と同様の効果があったものと考えられる。

#### 3.1.2 ベースラインドリフト

Fig.5に改良前のベースラインドリフトと改良後のベースラインドリフトを示す。改良前のドリフトは、P-P  $0.12 \mu\text{V K}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$ に対し、改良後はP-P  $0.02 \mu\text{V K}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$ に改善された。

### 3.2 ジュール熱供給による感度と直線性

熱量計試料容器内に電気的エネルギーを約  $1 \mu\text{W}$  ずつステップアップして8段階に亘り供給した時の供給エネルギー



**Fig.5** Base line drift in the output voltage of the calorimeter. (a) Before the improvement of the circuit regulating the sensibility of the thermomodule. (b) After the improvement of the circuit regulating the sensibility of the thermomodule. Amp. Range; F.S. 1  $\mu\text{V}$ , Recorder speed; 20 mm  $\text{h}^{-1}$ , Temperature; 298 K.

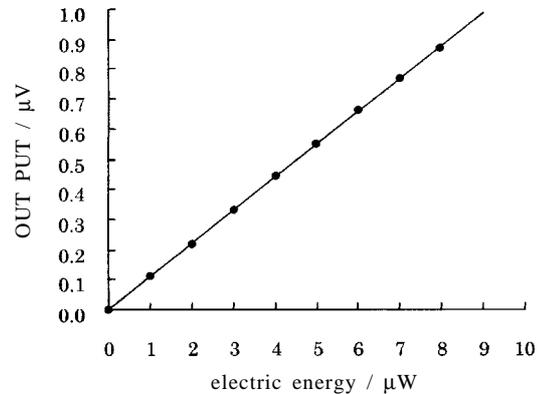
と出力電圧の相関を Fig.6 に示す。供給エネルギーは、最小が 1.004  $\mu\text{W}$  で最大が 7.951  $\mu\text{W}$  である。その時の出力電圧の実測値を、1 次の最小二乗近似を行った結果、 $R^2 = 0.9999$  以上であり、良好な直線性が得られた。なお、熱量検出感度は約 0.11  $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$  であり、この感度は改良前の 0.116  $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$  と比較すると、約 5 % の感度低下である。この原因は、サーモエレメント柱の空間部への蠟の充填により、熱伝達係数 ( $\sigma$ ) が大きくなったためと考えられる。

$$Q = \sigma \Delta T dt \quad (\sigma: \text{熱伝達係数}) \quad (1)$$

熱量は上式で求められるので、感度の低下分は増幅器側で補った。

### 3.3 開発結果の主な仕様

- (1) 測定温度範囲: 278 ~ 313 K
- (2) 熱量感度: 0.11  $\mu\text{V} \mu\text{W}^{-1}$
- (3) 総合ノイズレベル: P-P 0.016  $\mu\text{V}$  (0.144  $\mu\text{W}$ )
- (4) 長時間ドリフト: P-P 0.02  $\mu\text{V} 4 \text{ K}^{-1} 24 \text{ h}^{-1}$   
(0.18  $\mu\text{W}$ )
- (5) 直流増幅器: 1 ~ 500  $\mu\text{V}$  (9 段切換)
- (6) ジュール熱供給: 0.1  $\mu\text{W}$  ~ 0.5 W (任意)



**Fig.6** The output voltage for the step-wise supply of the electric energy at about 1  $\mu\text{W}$ .

以上この基本的性能は、各部の改良と熱量計細部にわたる総合的調整により得られた性能であり、一個所でも調整に不備な点があれば、目的の性能を確保することができない事が明らかになった。

### 3.4 コイン型亜鉛空気1次電池への適応

亜鉛空気電池は、空気中の酸素を正極活物質、金属亜鉛を負極活物質としており、ページャ (ポケットベル)、補聴器等の長時間連続負荷を必要とする時の電源として用いる電池である。<sup>3)</sup> 例えば、ポケットベルの用途では、約 2 ヶ月の連続使用が要求されており、使用される電池の電気容量から換算すると、呼び出し時の高出力負荷を含めた平均通電電流は約 700  $\mu\text{A}$ 、待機時の通電電流は 100  $\mu\text{A}$  以下となることも予想される。このような低負荷における電池反応は、極めて小さい熱出力であるため、その解析には高感度、および高安定性を兼備する装置が必要である。本測定では、コイン型亜鉛空気1次電池 PR2330 (公称容量約 1000 mAh, 直径 23 mm, 高さ 3 mm) について、外部負荷抵抗を変化させることにより電池への通電電流を変化させ、熱出力との相関について検討を行った。

正負極に細いリード線を接続した電池を熱量計試料容器にセットし、約 10 ml の流動パラフィンを注入して、電池の発熱量すべてを熱量計側に伝達させるようにした。リード線は、リード線を介した熱の出入りも抑えられるよう、サーマルアンカーにリード線を密着させた後、熱量計外部に引き出し負荷を可変できる回路と接続した。負荷抵抗には温度係数の小さい 25 ppm/K を用いたので、室温変動及び自己加熱による抵抗値変化は無視した。電流値は、ADVANTEST R6450 DIGITAL MULTIMETER を用いて、負荷の両端に印加される電圧値から求めた。測定温度

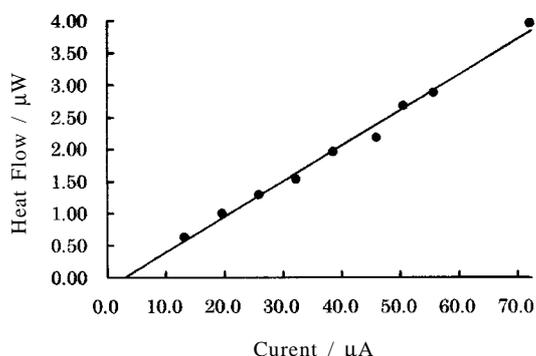


Fig.7 The linear relation of the output signal to the supplied energy of the Zn/O<sub>2</sub> coin-Type (PR2320).

は298 Kである。

通電電流値は13.1 ~ 72.1  $\mu\text{A}$ の9段階ステップアップで、各電流値における通電時間は、発熱曲線が平衡になるために充分な2時間とした。一連の試験によって通電した電気容量の総和は約700  $\mu\text{Ah}$ であり、電池容量に対して1/1000以下と十分に小さいため、電池の充電状態 (State of Charge) の変動による内部抵抗の変化、あるいは、電解液の濃度変化は無視できるほど小さい。

通電時の電流値と電池発熱量の関係をFig.7に示す。本条件では、熱出力は通電電流の1次に比例していることが分かった。実測点について1次の最小二乗近似を行い、電流値をゼロに外挿した切片を求めたところ、 $-0.16 \mu\text{W}$ となり、本熱量計のS/N比を考慮すると、ほぼ原点に近い値となった。

電池作動時に観測される熱としては、電極の化学反応熱、電池反応途上の非平衡状態における分極抵抗による分極発熱、更には通電の有無にかかわらず発生するいわゆる自己放電による熱を考慮する必要がある。ここで化学反応熱は通電電流の1次に、分極発熱は通電電流の2次に比例することが知られている。<sup>4)</sup> 本測定は熱出力は、無負荷時の熱出力を基準点とした差分を測定しているため、自己放電による熱出力は予め差し引かれており考慮しなくてもよい。また、この電池に1 ~ 4 mAの定電流を印加し、電池電圧の低下分から分極抵抗を推定したところ約10  $\Omega$ であった。この値より通電時における分極発熱は、10%程度以下の2 ~ 52 nWと見積もられ、測定値に対して無視できるほど小さな値である。

したがって測定した熱出力は、亜鉛空気電池の化学反応熱のみを観測したものと結論づけることができる。このように、極めて小さな熱量を高感度で測定することは、電池反応解析手段として有効である。

#### 4. おわりに

時代の要求に答えるべく、ナノワットの出力を検出できるカロリメータの開発を試みた。その結果、ノイズは約P-P 0.15  $\mu\text{V}$ からP-P 0.016  $\mu\text{V}$ に改善され、ドリフトは約P-P 0.12  $\mu\text{V} \cdot 4 \text{K}^{-1} \cdot 24 \text{h}^{-1}$ からP-P 0.02  $\mu\text{V}$ に改善された。しかしながら、熱量感度は0.11  $\mu\text{V} \cdot \mu\text{W}^{-1}$ であり、ナノカロリメータとしてはやや抵抗の感がある。名実共にふさわしいナノカロリメータを開発するには、今回用いたサーモジュールの感度の改良が急務である。この点を改良するため、通常1個で使用するサーモジュールを12個シリーズに接続した実験が試みられたが、予想に反して、2倍程度の感度しか得られなかった。<sup>5)</sup> 温度感度は用いたサーモジュールの個数分増加するが、熱伝達係数もそれに伴って増加するため、結果的に2倍程度の熱量感度しか得られなかったと考えられる。また、サーモジュールのP・N素子の断面積の小さいもの(熱伝達係数の小さいもの)を5個シリーズに接続した実験では、3.5倍程度の感度しか得られなかった。<sup>6)</sup> したがって、熱量検出体をサーモジュールに頼る限り、今以上の高感度はあまり期待出来ず、新しい熱量検出体の開発が望まれる。また、気圧変動に伴う気体の膨張・収縮によるサーモジュールの出力変化の検出を阻止するために今回用いた材料は、蝸であり室温以上の温度には適応できない。そのため、温度範囲を広く利用できる樹脂などを用いた開発が必要である。さらに、超高感度直流増幅器(F.S. 1  $\mu\text{V}$ 以上)の開発も望まれるが、熱量検出体と増幅器以外の周辺機器の開発も伴わないと、性能を確保することができない。

以上のことから実用的ナノカロリメータの開発は、まだ検討の余地があると考えられる。しかしながら今回の開発では、 $\mu\text{W}$ レベルでの測定でジュール熱供給による直線性は $R^2 = 0.9999$ 以上であり、また、コイン型亜鉛空気1次電池の低負荷時の発生熱量測定で比較的高い精度の測定が可能である事が明らかになった。したがって、本装置は、生化学・電気化学・薬学の分野等で、諸々の材料の経時変化に伴う熱的挙動の解析に有用な知見を与えるものと期待される。

#### 謝 辞

本研究を行うにあたり、東京電機大学理工学部自然科学系小川英生教授、同大学フロンティア共同研究センター村上山幸夫教授に有益なご助言と、ご協力を頂いたことに対し、感謝いたします。

文 献

- 1) 萩原清市, 「各種熱量計の開発と材料研究への応用」, (株)東京理工熱測定センター発行, p.27 (2001).
- 2) 源河次雄, 岩本清吉, 天谷和夫, 萩原清市, "双子型伝導熱量計のベースラインに及ぼす大気圧変動について", 第22回熱測定討論回講演要旨, p.4-5, (1986); T. Genka and S. Iwamoto, "Effect of atmospheric pressure variation on thermal power measurements with radiometric microcalorimeters", *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research A286*, 395-397 (1990).
- 3) 電池便覧編集委員会編, 「電池便覧」第3版, 丸善株式会社, p.109 (2001).
- 4) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, K. Kumai, K. Takei, T. Iwahori, and I. Uchida, "Precise Calorimetry of LiCoO<sub>2</sub> / Graphite Lithium Ion Cell", *J.Electrochem. Soc.* **149**[8], A978 (2002).
- 5) 天谷和夫, 萩原清市, "サーモモジュールを用いた大容量伝導型熱量計の試作", 第2回熱測定討論会講演要旨, p.1-9 (1966).
- 6) 堤健児, 萩原清市, 小川英生, "高安定超微量熱量計の開発", 第31回熱測定討論会講演要旨, p.94-95 (1995).

要 旨

ナノカロリメータへの基本的検討を行い, 開発を試みた上で性能テストを行った。今回, 試作したカロリメータの代表的改良点は, (1) 大気圧変動に伴う温度ノイズを除去するためサーモモジュールを改良, (2) ベースラインドリフトを軽減させるためサーモモジュールの感度調整回路を改良, (3) 熱量計用恒温水の水温安定性の向上, (4) 静電・電磁ノイズカップル対策, などである。得られた熱量計の性能は, 長時間ベースラインドリフト, P-P 0.02  $\mu\text{V}$   $4\text{ K}^{-1} 24\text{ h}^{-1}$  (0.18  $\mu\text{W}$ ) 以下, ノイズレベル, P-P 0.016  $\mu\text{V}$  (0.144  $\mu\text{W}$ ) であった。改良後の熱量計は, 約1  $\mu\text{W}$  の段階的な電気エネルギー供給に対し, 熱量検出値に良好な直線性 ( $R^2 = 0.9999$ ) を示した。また, 本熱量計の高感度特性の適用例として, コイン型亜鉛空気1次電池の低出力負荷時の発生熱量測定を行い, 大変良好な結果が得られた。

堤 健児 Kenji Tsutsumi  
(株)東京理工 熱測定センター,  
Calorimetry Center, Tokyo Riko Co.,  
Ltd., TEL. 0424-21-4982, FAX. 0424-  
22-8618, e-mail: calorimetry@mx4.  
ttcn.ne.jp  
研究テーマ: 熱測定機器の開発  
趣味: フライフィッシング

小林 陽 Yo Kobayashi  
(財)電力中央研究所 狛江研究所 界面科  
学部, Surface Science Dept., Komae  
Research Lab., Central Research Institute  
of Electric Power Industry, TEL. 03-  
3480-2111, FAX. 03-3488-6697, e-mail:  
kobayo@criepi.denken.or.jp  
研究テーマ: 全固体型リチウム二次電池  
開発  
趣味: 軽音楽演奏, スキー

萩原清市 Seiichi Hagiwara  
東京電機大学フロンティア共同研究セン  
タ, Frontier R&D Center, Tokyo Denki  
Univ., TEL. 0492-96-2911, FAX. 0492-  
96-2960  
研究テーマ: 熱測定機器の開発  
趣味: 陶磁器, 石仏の鑑賞

三宅通博 Michihiro Miyake  
岡山大学環境理工学部, Faculty of  
Environmental Science and Technology  
Okayama Univ., TEL. 086-251-8906,  
FAX. 086-251-8906, e-mail: mmiyake@  
cc.okayama-u.ac.jp  
研究テーマ: 環境無機材料, 無機ソフト  
化学  
趣味: 軽音楽鑑賞