

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 14 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究 B

研究期間：2010～2011

課題番号：22760158

研究課題名（和文） 希土類ドーピングによる近赤外ふく射機能性釉薬の開発と
高効率熱光起電力発電への展開研究課題名（英文） Development of Ceramic Glaze with Specific Near-infrared Radiation
by Doping of Rare-earth Elements for effective Thermophotovoltaic
Generation of Electricity

研究代表者

熊野 智之 (KUMANO TOMOYUKI)

神戸市立工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号：80435437

研究成果の概要（和文）：

熱光起電力発電への展開を念頭に置き、セラミックスの近赤外領域における放射率を希土類元素を用いて選択的に向上させる実用的な技術の開発を行った。具体的には、多結晶アルミナ基板上に、エルビウムをドーピングした釉薬を形成させ、1000℃での放射特性を実験的に明らかにした。本研究は、釉薬を応用し、また塗布方法として基板埋没法を提案し、かつ釉薬の薄膜化について検討したという点で独自性に富んでおり、従来にない興味深い結果が数多く得られた。

研究成果の概要（英文）：

Ceramic glaze contained erbium was coated on polycrystalline alumina to enhance emittance of the alumina in the wavelength around 1.5 μm by means of submerged-substrate method proposed in this study. Spectral distribution of normal emittance of the coated alumina was measured under the condition of the temperature 1273 K. It was revealed that the emittance in the emissive band around 1.5 μm increases with the film thickness and content of Er, and then, approaching to the almost maximum value. Furthermore, we succeeded in coating Er-doped ceramic glaze with thickness of 0.05 mm by means of blade coating method.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2011年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：ふく射、希土類元素、釉薬

1. 研究開始当初の背景

次世代型の小型分散型発電として目される熱光起電力 (TPV) 発電であるが、発電効率が僅か数%と低いことが実用化への大きな障壁となっていた。高効率化に向けては、発

電に有用な波長のふく射を選択的に放射する「波長選択エミッター」の開発が不可欠である。このような背景から、これまで様々なエミッターが研究されてきたが、コストや耐久性といった実用面での問題から、研究段階

を脱していなかった。

2. 研究の目的

本研究では、実用性に優れた波長選択エミッターを開発することを目的とする。そこで、セラミックス表面に希土類元素をドーブした釉薬（希土類ドーブ釉薬）をコーティングすることを提案する。本研究期間においては、コーティング条件と高温加熱時における近赤外放射率との関係を実験的に解明し、TPV 発電への応用に最適な条件を探ることを目標とした。

3. 研究の方法

(1) 試料の作成方法の検討

まず、アルミナ基板上に釉薬をコーティングするための基本プロセスについて検討を行った。特に、石灰釉-水のエマルジョン（懸濁液）を基板に塗布する際、いかに均一性や再現性を高めるかを検討した。

(2) 放射率計測装置の製作

アルミナ系セラミックスは、可視～近赤外において半透過性を有することから、高温時の放射率を精確に計測することは一般的に難しい。本研究では、1000℃での計測が可能な独自の計測装置を製作した。

(3) コーティング条件の最適化の検討

様々な条件（膜厚、ドーブ濃度など）で作成した試料について高温時の近赤外放射率を計測することにより、放射ピークの放射率が最大となる条件について検討した。

(4) 薄膜化の検討

希土類元素の希少性や膜内厚み方向の温度分布の問題から、一般的な釉薬よりも薄い膜を形成する方法について検討した。

4. 研究成果

(1) 基板埋没法の考案

エマルジョンを基板に塗布する手法においては、再現性および均一性に優れ、かつ焼成後の膜厚を定量的に調整可能であることが求められる。そこで本研究では、エマルジョン中にアルミナ基板を埋没させ、自由表面からの埋没深さを変えることにより厚みを調節する方法（基板埋没法）を考案した。基板埋没法の概要を図1に、コーティング時の様子を図2に示す。大掛かりな装置を必要としないことから、学会発表後には問い合わせがあるなど反響があった。

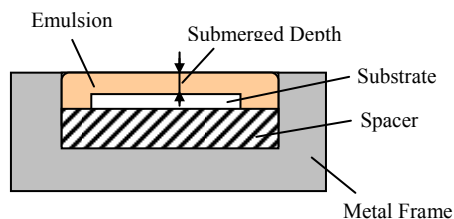


図1. 基板埋没法の概要

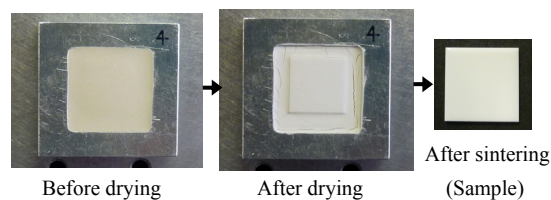


図2. コーティング時の様子（石灰釉）

(2) Er ドープ石灰釉の形成に成功

Er（エルビウム）をドーブした石灰釉をアルミナ基板上に安定して形成し、従来の Er 系酸化物膜よりも付着力に優れていることを確認した。図3に、エマルジョン中にドーブする Er のモル濃度を変えて作成した試料の様子を示す。石灰釉自体は無色透明で光沢のあるガラス質の膜であるが、Er がドーブされることでピンク色に発色する。ドーブ濃度の低い場合（a および b）には、“Er を含有した石灰釉”が形成されている。一方、ドーブ濃度が高くなる（e および f）と、“石灰釉とは異なる希土類酸化物膜”へと推移することが明らかとなった。したがって、石灰釉として許容できる Er の含有濃度には限界があることが示唆された。ドーブ濃度がその中間の試料（c および d）では、透明感が失われているものの石灰釉特有の光沢は残っており、この領域に最適なドーブ濃度が存在するものと考えられる。このような Er のドーブ濃度による膜性状の変化は、学術的にも大変興味深く、今後は物理化学的なメカニズムについてより詳細に解明していく予定である。

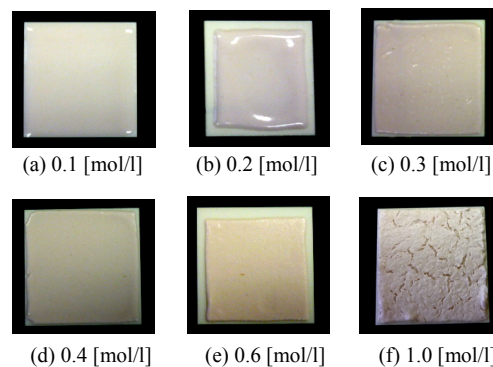


図3. Er のドーブ濃度と膜性状の関係

(3) Er ドープ石灰釉の放射率計測

本研究で製作した放射率計測装置を用いて、1000℃に加熱した試料の1~2μmにおける垂直放射率スペクトルを計測した。その結果を図4に示す。また、アルミナ基板および石灰釉のみの場合についても併せて示す。Er を用いることで1.5μm付近での放射率が選択的に上昇しており、TPV 発電への応用に向けて良好な結果が得られた。エマルジョン中の Er のモル濃度を変えた場合、0.1~0.5mol/l

の範囲では、ドーブ濃度の増加とともに放射ピークである $1.5\mu\text{m}$ 付近の放射率が単調に増加している。しかし、 0.5 mol/l よりも濃度が高い 0.8 および 1.0 mol/l の場合には、放射率の増加がみられない。これは、試料の加熱が一方向からのみ行われていることが主な原因と考えられる。つまり、Er の含有量が 0.5 mol/l よりも多い場合には、膜から $1.5\mu\text{m}$ 放射帯のふく射エネルギーが放射されやすいため、 0.5 mol/l 以下の場合と比べ膜自体の温度が低くなっている可能性がある。また、膜厚の増加や亀裂による表面積の増加についても、同様に膜温度の低下に繋がるものと考えられる。今後は、このような膜温度の低下を抑制するような工夫の検討、もしくは膜温度の低下による影響の定量的評価を行い、より正確な放射特性の解明に繋げる予定である。

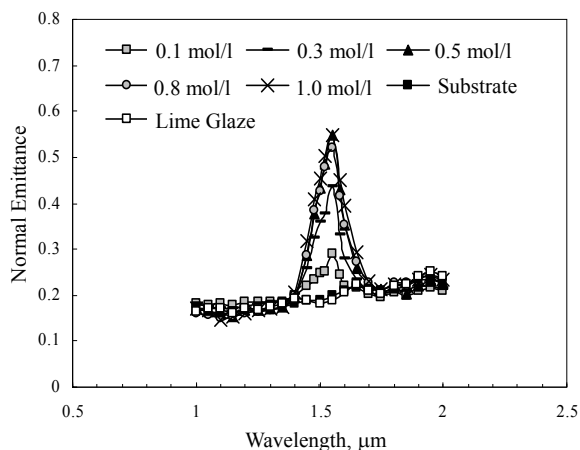


図 4. Er のドーブ濃度と近赤外垂直放射率の関係 (基板埋没法で作成した試料について)

(4) Er ドープ石灰釉の薄膜化に成功

基板埋没法において形成可能な釉薬の最小厚みは $0.1\sim 0.15\text{ mm}$ である。本研究では、より薄い釉薬を形成するために、別途ブレードコーティングによる塗布装置を製作した。図 5 にブレードコーティングの概要を示す。ペーストは、エマルジョンを予め乾燥させた後に粒子径が $25\mu\text{m}$ 以下になるよう粉碎し、水分と硝酸エルビウム水和物を加えたものである。このブレードコーティングにより、 0.05 mm の膜厚の Er ドープ石灰釉を形成することに成功した。このような薄さの釉薬自体殆ど例がないことから、本結果のインパクトは大きい。ただし、Er の含有量を増やした場合には、ブレード高さを 0.05 mm に調整した場合でも、焼成後には膜性状の変化により厚みが増す傾向が見られた。

ブレードコーティングにより作製した試料における 1000°C での垂直放射率スペクトルを図 6 に示す。ここでは、Er ドープ量 0.05 g 、

膜厚 0.05 mm を基準に、ドーブ量および膜厚どちらかを約 2 倍に変化させて放射率を比較した。その結果、ドーブ量および膜厚による変化は確認できなかった。しかし、膜厚が非常に薄い場合においても、僅かではあるものの $1.5\mu\text{m}$ 放射帯における放射率の上昇が認められた。今後は、十分な選択放射性と薄さという、相反する要求を満たすため、最適な Er のドーブ量を検討する予定である。

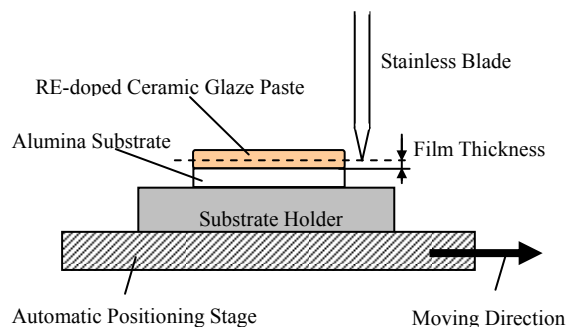


図 5. ブレードコーティング法の概要

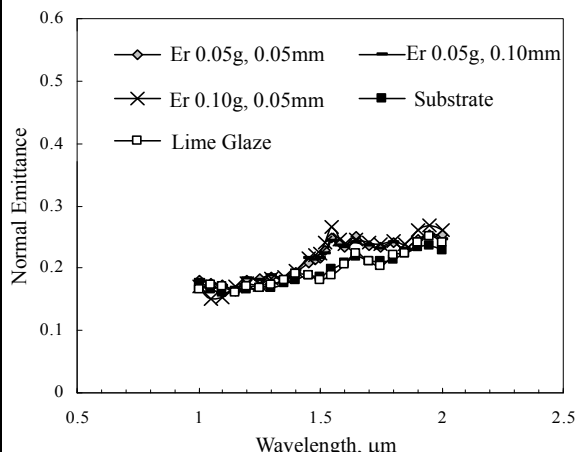


図 6. Er のドーブ濃度と近赤外垂直放射率の関係 (ブレードコーティングで作成した試料について)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

(1) T.Kumano, K.Hanamura: Control of Spectral Emittance using a Rare-earth Oxide Film coated on a Ceramic Plate, Heat Transfer Asian Research (査読有), Vol.39, No.4, (2010)pp.209-221.

[学会発表] (計 2 件)

(1) 熊野智之, 花村克悟: ふく射機能性釉薬によるセラミックスの放射率制御, 第 32 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (2011

年 11 月 22 日、慶應義塾大学)

(2) 熊野智之, 花村克悟: 希土類ドーブによる近赤外ふく射機能性釉薬の開発, 第 31 回日本熱物性シンポジウム講演論文集 (2010 年 11 月 18 日、九州大学)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

熊野 智之 (KUMANO TOMOYUKI)

神戸市立工業高等専門学校・機械工学科・准教授

研究者番号: 80435437

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

花村克悟 (HANAMURA KATSUNORI)

東京工業大学・大学院・理工学研究科・教授

研究者番号: 20172950