

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630069

研究課題名(和文) 金属有機化合物分解法による波長選択的吸収膜の創成

研究課題名(英文) Cermet-based solar selective absorber prepared by Metal organic decomposition method

研究代表者

宮崎 康次 (Miyazaki, Koji)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70315159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：太陽熱吸収膜として、金属微粒子に銀、酸化物にアルミナを用いてサーメットを金属有機化合物分解法(MOD法)により作製した。金属微粒子の体積分率を原材料生成時に調整し、Agの体積分率を10から60%として生成し、その波長選択的ふく射特性を測定した。その結果、2マイクロメートルの波長を区切りとして、可視光側で0.9の吸収率、赤外側で0.08となる膜を生成でき、その性能指数は0.8となった。大気中で簡便な手法で設計通りのサーメットを生成できることを示した。2層サーメットなどさらなる特性向上については、表面研磨や微粒子の溶液中での分散技術向上のなど、技術的な問題を浮き彫りとできた。

研究成果の概要(英文)：We made a cermet thin film with Ag nano-particles in Alumina by using metal organic decomposition method for solar thermal utilization. The starting solvent with both metal organic material and metal nano-particles in controlled volume concentration is prepared for the cermet thin film fabrication. The spin-coated materials are annealed at 737K for 1 hour. The spectral absorptance of the sample was measured for the evaluation. The averaged absorptance in visible range was 0.9, and the averaged emittance in infrared range was 0.08. The measured results were agreed well with the analytical solution. We showed that the designed cermet can be made by low costs fabrication process with MOD method.

研究分野：熱工学

キーワード：ふく射 メタマテリアル 太陽熱利用 サーメット 金属有機化合物分解法

1. 研究開始当初の背景

太陽熱利用プラントを始めとして、熱光発電や熱ふく射冷却促進など様々な場面で波長選択的ふく射特性をもつ表面の創成が期待されている。この課題に対し、特殊な特性をもつ新材料創成もしくはフォトニック結晶やメタマテリアル設計と作製といった研究が進められている。このような状況において、太陽熱利用プラントの集熱器コーティングでは、吸収率 95% と極めて高いハードルが設定され、これに 600 の耐熱温度、大面積、低コスト化が要求される。

そのような背景のもと、サーメット二層薄膜構造は、高い吸収率 95% と耐熱性の両方を有する数少ない技術である⁽¹⁾。欠点は、厚さ 100nm 程度の二層構造が共蒸着で生成され、高コストかつ大面積化が容易でないところにある。ここ 15 年の間に金属酸化物を大気中で合成できる MOD 法の開発が進み、SiO₂ や Al₂O₃ 薄膜生成ノウハウは既に構築されている。必要な金属有機化合物については数 10 種類以上もの多岐にわたって市販されている。しかし、MOD 法が比較的新しい技術であるため、金属ナノ粒子を上記溶液に溶かし金属ナノ粒子を添加させたセラミックスであるサーメットを生成した研究は国内外含め未だに例を見ない。本手法によれば金属有機化合物に金属微粒子を必要量添加させればよいだけなので、従来手法と比較し、その制御は極めて容易であり、新たな手法でコストを抑え、大面積にサーメットを生成できる。

2. 研究の目的

効率よく太陽熱吸収できるサーメット薄膜を低コストな金属有機化合物分解法 (MOD 法) によって生成し、その波長選択的ふく射特性を評価し、提案する手法によって必要とするサーメット構造が生成できることを示す。これまでもサーメットの最適設計は提案されており、簡易的かつ低コストな手法で、どこまで設計した波長選択的ふく射特性を得られるのか、一方で薄膜生成上の技術的な問題を明確にすることで、本手法の可能性を明確にすることを目的とする。

3. 研究の方法

サーメット構造の概略を図 1 に示す。金属微粒子が酸化物内に固定されて薄膜となっているセラミックス - メタル混合物である。この構造物を MOD 法により生成する。MOD 法の原料となる金属有機化合物を溶媒に溶かし、体積分率として必要な量の金属を原料に加え、十分に攪拌した後スピコーティングで金属薄膜上に塗布した。その後、大気中 120 でサンプルを乾燥させ、500 で 1 時

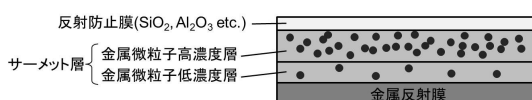


図 1 サーマット概略図

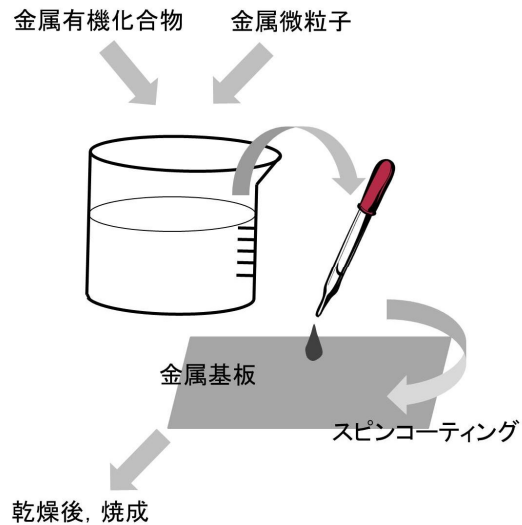


図 2 MOD 法を用いたサンプル作製

間加熱して、サーメットを生成した。

生成したサーメットを走査型電子顕微鏡 SEM で観察し、金属微粒子の酸化物内での様子(直径、分散の程度)を確認するとともに、EPMA 元素分析も実施した。さらに可視 - 赤外分光光度計により生成したサンプルの反射スペクトルを測定して、波長選択的ふく射特性を評価した。

4. 研究成果

金属微粒子に Ag、酸化物に Al₂O₃ として生成したサーメットの SEM 像を図 3 に示す。金属微粒子の体積分率を原材料生成時に調整したが、一例として、Ag の体積分率を 10, 20, 60% としたサンプルを示している。金属微粒子の濃度を高めると、溶媒の粘度が高まるため、スピコーティングで薄い膜を生成することが難しくなり、膜厚 1μm 程度が限界だった。2 層サーメット構造では、100nm 程度が最適膜厚であるため⁽²⁾、技術的な課題が浮き彫りとなった。EPMA による元素分析も行ったところ、Ag、Al が薄膜全体に観測され、十分に攪拌し塗布する技術で均一に材料を

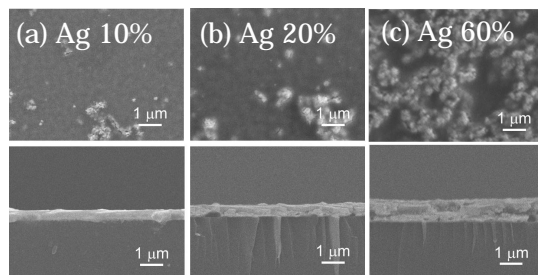


図 3 生成したサーメット SEM 像

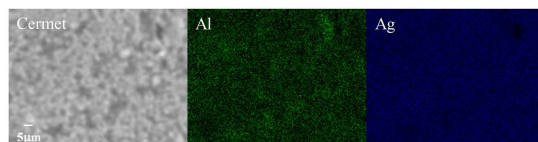


図 4 元素分析マッピング

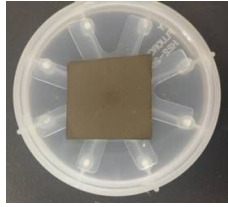


図5 Ag-Al₂O₃ サーマット

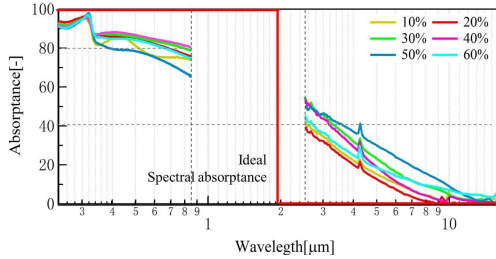


図6 Ag-Al₂O₃ サーマット吸収スペクトル

塗布できることがわかった。薄膜 X 線回折も行い、大気中でサンプルを熱処理したが、Ag は酸化されていないことも確認した。

生成したサンプルの外観を図5に示す。太陽熱を効率よく吸収する面の作製であるため、可視光域では黒く見える必要がある。さらに本研究が目指す太陽熱吸収膜であることを確認するため、赤外域まで放射スペクトルを測定した結果を図6に示す。850nm から 2.6μm は装置の測定範囲外でプロットしていないが、測定領域を内挿すれば、おおその様子は予測できる。2μm を境にして吸収率が1から0になるラインが太陽熱吸収膜として理想的な面であり、図中赤でプロットしている。Ag のどの体積分率においても吸収率は90%程度であり、目標の95%よりも低いものの可視域として黒い表面を作ることができた。一方で2μm以上の赤外では、徐々に吸収率が低下する表面を生成できており、単層サーメットとしては、設計通りの面が生成できた。特にAgの体積分率が20%と60%の時に理想的な特性に近づいている傾向は、体積分率で有効屈折率を求めて、薄膜干渉により特性を計算した結果と定性的に一致している。他、金属にW、酸化物にSiO₂を用いてサーメットを作製したが、セラミックス中に均一に金属微粒子が分散して、設計通りの波長選択的ふく射特性が測定できたのは、Ag-Al₂O₃の組み合わせのみだった。W-Al₂O₃サーメット生成を試みたサンプル像を図7に示す。金属有機化合物とW微粒子からなる塗布原料を生成した時点で直径100nm程度のW微粒子の凝集が始まっており、スピンコーティングして熱処理した後では、図7に示すようにWがナノ粒子の形態をとっておらず、設計通りの波長選択的ふく射特性を取らなかった。図7左上にあるように可視域では吸収率が0.9程度となり、黒い表面となったが、長波長側でも0.4程度の吸収率と低く抑えることができなかったため、太陽熱吸収膜としては特性が低かった。将来的にタングステン



図7 W-Al₂O₃ サーマット SEM 像

でサーメットを生成する際には、金属ナノ微粒子を溶媒中で凝集させずに維持する技術も必須となる。

太陽からの入力光強度を I として、集光度を C 、 $2\mu\text{m}$ 以下の吸収率を $\bar{\alpha}$ 、 $2\mu\text{m}$ 以上の放射率を ε 、ステファンボルツマン定数 σ 、サンプル温度を T として、次に示す性能指数 η でサーメットを定量的に評価できる。

$$\eta = \bar{\alpha}\beta - \frac{\varepsilon\sigma T^4}{CI} \quad (1)$$

ここでは $I=1\text{kW}/\text{m}^2$ 、 $C=600$ 、 $\beta=0.91$ を仮定した⁽³⁾。その結果、Agの体積分率が20%のときのサーメットで $\eta=0.79$ となり、大気中の簡便な生成手法であるにも関わらず、比較的高いサーメット特性が得られた。

次に高濃度層をAg50%、低濃度層を20%として、2層サーメットを作製し、熱ふく射スペクトルを測定した結果を図8に示す。特性を高めるため、最表面に光反射防止膜を製膜したが、あまりその効果は見られなかった (anti: 光反射防止膜付、no: 光反射防止膜無)、a、bの違いは膜厚でaがbの倍の膜厚である。赤外域で膜厚の厚いaのほうがやや高い吸収率を示しているが、可視光ではaの膜厚でも十分な吸収率を示している。赤外域では、 $2\mu\text{m}$ ではなく、 $4\sim 5\mu\text{m}$ あたりで急峻な減少がみられた。2層目は既に1層目にサーメット作製されているため凹凸が激しく、薄い膜をスピンコーティングで作製することが技術的に難しかった。吸収率としては、少しだけ増加しており0.9だった。ただし前述のように赤外域の吸収率も高くなってしまったため、性能指数 η は0.76が最大だった。

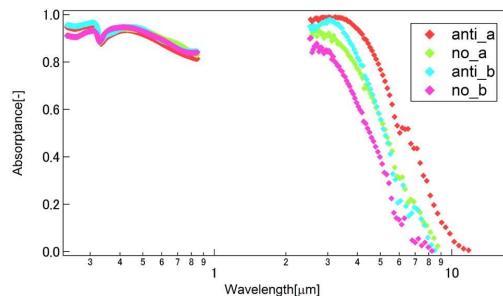


図8 2層サーメット吸収スペクトル

上記のように、塗布によって生成する太陽熱吸収膜サーメットの可能性について調べ、大気中の簡便な膜生成によっても性能指数が0.8程度の比較的特性の高い膜が生成できることが示された。本手法は、高真空や高温とといったプロセスを必要としないため、低コストかつ大面積に容易に生成できる特徴を持つ。さらに特性の高い2層サーメットについては、スピンコーティングの技術的な問題で特性を高めることができなかったが、1層目を生成後に表面研磨するなどの工夫で対応できると考えている。

金属の複素誘電率の実部は、長波長側で負の値をとり、このことが長波長側で高い反射率を持つことの原因となっている。材料内に電磁波で捉えきることができないナノ微細構造を入れ、材料の有効誘電率を制御して、その誘電率が負になる波長を長波長側にシフトさせたことがサーメットによる特性を高めたメカニズムである。設計通りの波長選択的ふく射特性を得るには、金属ナノ粒子の分散が技術的なネックである。目的通りに分散溶液を生成できたW-Al₂O₃サーメットでは設計通りの特性が得られ、太陽熱吸収膜の低コストな生成手法の可能性を示すことができた。

<引用文献>

Q.C. Zhang, Recent progress in high-temperature solar selective coatings, *Solar Energy Mater. & Solar Cells*, Vol.62, 2000, 63-74.

A. Sakurai et al., Computational design for a wide-angle cermet-based solar selective absorber for high temperature applications, Vol. 132, 2014, 80-89.

Q. C. Zhang, High efficiency Al-N cermet solar coatings with double cermet layer film structures, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 32, 1999, 1398-1344.

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

Zhuoya Zheng, Tomohide Yabuki, Laurent Tranchant, Atsushi Sakurai, Koji Miyazaki, Thermal Radiation of Spectrally Selective Solar Absorber Based on MOD Method, *Proceedings of the 4th International Forum on Heat Transfer*, 2016, 1937(6 pages), 査読有.

Atsushi Sakurai, Tomoaki Kawamata, Electromagnetic resonances of solar-selective absorbers with nanoparticle arrays embedded in a dielectric layer, *JQRST*, Vol. 184, 2016, 353-359, 査読有.

Atsushi Sakurai, Bo Zhao, Zhuomin M. Zhang, Effect of polarization on dual-band infrared metamaterial emitters or absorbers, *JQRST*, Vol. 158, 2015, 111-118, 査読有.

Atsushi Sakurai, Bo Zhao, Zhuomin M. Zhang, Resonant frequency and bandwidth of metamaterial emitters and absorbers predicted by an RLC circuit model, *JQRST*, Vol.149, 2014, 33-40, 査読有.

[学会発表](計3件)

鄭卓亜、矢吹智英、Laurent Tranchant、櫻井 篤、宮崎康次、銀サーメットによる波長選択的太陽熱吸収膜の生成、第37回日本熱物性シンポジウム、2016年11月28日、岡山国際交流センター(岡山)

鄭卓亜、伊東明莉、矢吹智英、トランシャン ローラン、櫻井 篤、清水陽一、宮崎康次、金属有機化学物分解法による太陽光吸収膜の生成、第53回日本伝熱シンポジウム、2016年5月24日、グランキューブ大阪(大阪)

鄭卓亜、伊東明莉、Laurent Tranchant、宮崎 康次、金属ナノ粒子混合セラミックスによる波長選択的輻射特性制御、粉体工学会 西日本談話会、2015年12月21日、九州工業大学(北九州)

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.kyutech.ac.jp/tld/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

宮崎 康次 (MIYAZAKI, Koji)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70315159

(2)研究分担者

松本 要 (MATSUMOTO, Kaname)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10324659

(2)研究分担者

櫻井 篤 (SAKURAI, Atsushi)

新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号：20529614