

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820055

研究課題名(和文)熱放射スペクトル制御素子の高温時赤外放射抑制による高性能エネルギーデバイスの実現

研究課題名(英文)Advanced energy devices based on suppression of thermal radiation in infrared range at high-temperature operation

研究代表者

清水 信 (Shimizu, Makoto)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60706836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は高温下における熱ふく射スペクトル制御デバイスの特に赤外域の放射率に着目し、高温下においても高い波長選択放射性能を持つデバイス作製を目的に研究を行った。具体的な成果としては主に以下の4点である。

(1) 高融点金属材料における高温での酸化状態等を考慮した熱ふく射スペクトル制御デバイスのための基本的知見の体系化、(2) Ni基超合金における波長選択性能低下抑制メカニズム解明、(3) Ni基超合金における知見に基づいた、より高い波長選択性を有する金属誘電体多層膜構造において詳細特性解明および実性能の検証、(4) 金属誘電体多層膜構造において高い熱安定性能を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research, we try to realize high-performance spectrally selective emitter at high-temperature by suppressing emission property in infrared range. Main achievements are shown in followings.

(1) Systematization of fundamental knowledges on the device controlling thermal radiation spectrum with considering oxidization of refractory metals. (2) Understanding of degradation mechanism on spectrally selective property of Ni based superalloys. (3) Detail analysis on high spectrally selective emission properties of metal-dielectric multilayer structure based on the knowledge from Ni-based superalloys, and evaluation of the fabricated multilayer structures. (4) Demonstration of high-temperature stability of the multilayer structures.

研究分野：エネルギー変換工学

キーワード：熱ふく射 高温 Ni基超合金 多層膜 高融点金属

1. 研究開始当初の背景

エネルギーを有効利用するためにはエネルギーシステムの高効率化または省エネルギー化が必要不可欠である。これらの一環として、熱放射の波動特性に注目した熱放射スペクトル制御によるエネルギー有効利用技術がある。熱放射スペクトル制御とは、物体からの放射エネルギー強度スペクトルを任意に変化させるものであり、希土類元素の蛍光、多層薄膜の干渉、光の波長と同程度の微細構造作製等によってスペクトル制御することができる。このようなスペクトル制御技術は、光通信、LED 照明、レーザー発光等の光デバイス応用分野で盛んに研究されているが、エネルギーシステムに取り入れるためには、高温での熱放射スペクトル制御技術が必要である。

高温における熱放射スペクトル制御は太陽エネルギー利用システムのような熱ふく射が主なエネルギー輸送となるシステムにおいて、システム効率を向上させるための重要な技術である。高温での熱放射スペクトル制御に関する研究は近年、盛んに行われており、集光太陽熱発電に用いる太陽光選択吸収材料の研究^[1]や熱光起電力発電に用いる波長選択エミッタの研究^[2]が該当する。それらの材料においては可視～近赤外域において放射率（吸収率）が高く、近赤外より長波長側の赤外域において放射率が低いことが求められる。その放射率の高い領域と低い領域の差を波長選択性とよび、上記文献にも示されるように室温～数百度においては波長選択性が非常に高い素子がこれまでに得られている。しかし、500 度を超える高温状態では表面酸化膜の形成や、金属における電子状態が変化等により材料の光学特性が変化することで赤外域の放射率が上昇し、波長選択性の低下を引き起こすことが知られている^[3]。

2. 研究の目的

エネルギーシステム高効率化に寄与する熱放射スペクトル制御素子では金属の表面酸

化や電子状態変化に起因する高温環境下での赤外放射率上昇によって波長選択性低下が生じる。したがって高温における赤外放射率の考慮は熱放射スペクトル制御素子の設計において重要であるが、室温での放射特性及び材料の耐熱性のみ考慮した設計が行われている。本研究では設計の指針を得るために赤外放射率上昇の複合的要因を解析し、さらに、これまでの研究で示唆されている Ni 基超合金における高温下での赤外放射率上昇抑制の詳細メカニズム解明によって、高温環境下で高波長選択性を有する熱放射スペクトル制御素子の実現を目指す。

3. 研究の方法

初年度は高温での熱放射スペクトル制御素子の高温環境下における熱放射特性を体系的にまとめることを目的とし、数値解析と実験的評価の両面からの詳細分析を実施した。また、Ni 基超合金における高温下での赤外放射抑制メカニズムの詳細分析を実施する。

次年度以降は Ni 基超合金の分析によって得られた知見をもとに Ni 基超合金以外の材料における適用可能性についても検討を行った。以上の研究によって得られた知見をもとに集光太陽熱発電システムや熱光起電力発電システムといった高温作動するエネルギーシステムに適用することを考え、高温においても高波長選択性を有する熱放射スペクトル制御素子を提案し、試料作製及び性能実証試験を実施した。

4. 研究成果

1. 高温環境下における熱放射特性

高温域で室温から熱放射特性が変化する要因としては自由電子の移動度低下に起因する光学定数の変化と表面酸化による影響が主に考えられた。

高温での光学定数変化

高温での屈折率変化は金属を使用している限り避けられないが、どの程度変化するのが解析する必要がある。本研究では高融点金属における光学定数変化を解析した。本報告書

ではタングステン (W) における解析結果を示す。図 1(a)に示すように高温でのエリブソメトリ結果から算出される赤外放射率は温度上昇に伴い単調増加する。ただし、短波長側では放射率の決定要因が自由電子ではないため温度が上昇しても大きく変化しないことが明らかとなった。また図 1(b)に示す熱放射率の実測結果とよく一致していることがわかる。しかしながら Drude モデルにおいて Debye モデルから自由電子緩和時間を求め高温での放射率を算出すると 1000 においても 0.02 程度 (@5 μm) にしかならない。これより、自由電子が放射特性に寄与する場合は、高温において赤外放射を抑制するためには室温においてできる限り自由電子緩和時間の長い、反射率の高い材料が適当であることが示唆された。

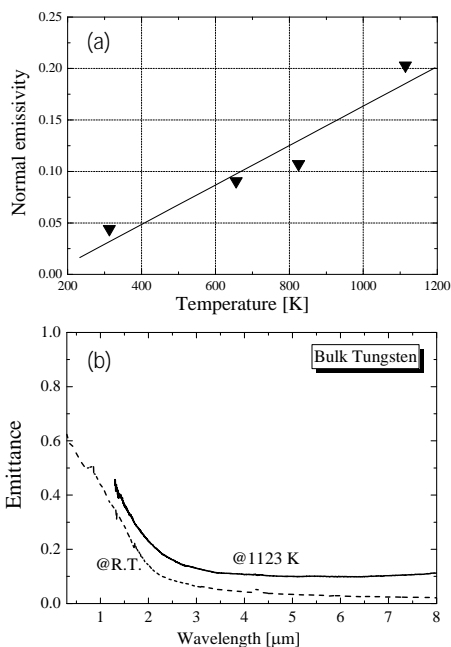


図 1 (a) 高温エリブソメトリ結果から算出した 2 mm における放射率 (b) バルクタングステンの室温および高温放射率スペクトル

表面酸化による影響

高温においては金属 酸素間の結合が容易になり酸化が生じやすくなる。本研究では Materials-oriented Little Thermodynamic Database (MALT2)を用いて各種金属における熱力学的平衡状態の解析を行い高融点金属の酸化特性を評価した。図 2 に示すように

W, Mo 等の高融点金属は酸化しやすい。また, 1500 K 付近で Mo と W の酸化性の逆転が見られる融点だけではなく使用する真空度, 温度等の検討が重要であり, 熱力学的平衡状態の検討が材料選択の一つの因子になることを示した。

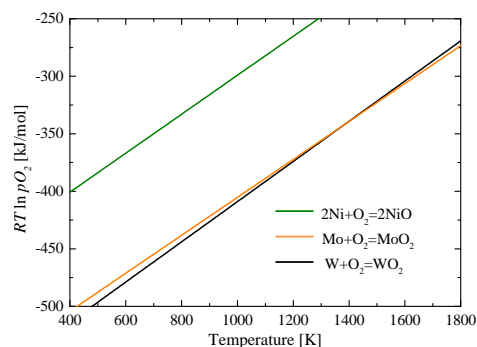


図 2 熱力学平衡計算による Ni, Mo, W の酸化性

2. Ni 基超合金における赤外放射抑制

申請書記載の通り, 本材料では一般的に金属材料で見られる高温時の赤外放射率上昇がほとんど見られなかった。各種解析により, 理由としては以下のことが考えられる。一つは高反射金属の偏析である。図 3 に EDX 撮影結果を示すが, Al の局在化が見られる。

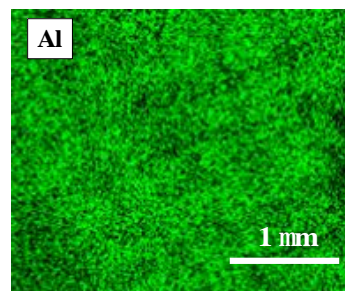


図 3 EDX による Al の空間マッピング

今回の場合, 表面近傍に Al が偏析し, それらが Ni 基超合金スピノーダル分解特有のネットワーク構造を形成することで表面近傍の自由電子緩和時間が増大し, 高温で赤外放射率の変化が抑制されたと考えられる。もう一つの要因としては酸化膜の形成が考えられる。Ni 基超合金には多種の金属元素が含まれており, 高温では W や Mo 等の酸化し易い元素が酸化され, 金属 酸化物界面では放射特性の温度依存性が低い, 高反射率元素が

多く存在するため赤外放射率が大きく変化しなかったと考えられる。加えて酸化膜における干渉特性に起因する吸収が生じ高い波長選択性が得られた。

3. 多層膜構造による高波長選択性の実現

Ni 基超合金の熱放射特性解析結果より, 金属誘電体多層膜構造によって高い波長選択性が実現できることが示唆された。RCWA法を用いたシミュレーション解析によって Mo 金属ナノ薄膜を用いることで図 4 に示すような高い波長選択性を実現できることが示唆され, 実際作製した試料でも一致したスペクトルを得た。シミュレーション解析では高真空化での使用を想定し Mo を用いた構造を検討している。このような高い波長選択性能は半透明の金属ナノ薄膜で分けられた上下の誘電体層における光の局在化に起因しまた, 10^{-2} Pa 程度の雰囲気において 1423 K, 1 時間昇温後もスペクトル特性に大きな変化が見られず, 高い耐熱性を有することが明らかとなった。

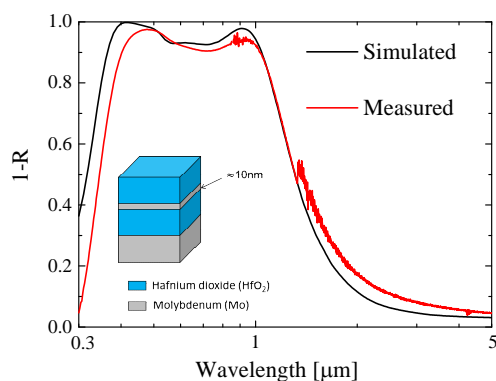


図 4 多層膜構造による高波長選択性の実現

以上, 研究を通して高温環境下における熱放射特性制御のための知見の体系化, Ni 基超合金における赤外放射抑制メカニズムの解析, それら知見に基づく更なる高波長選択性制御デバイスの実現を達成することができた。

< 引用文献 >

Q. C. Zhang, Y. B. Yin, and D. R. Mills, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **40** (1996), 43-53.

M. Shimizu et al., *Appl. Phys. Lett.*, **101**

(2012), 221901.

H. Sai and H. Yugami, *Appl. Phys. Lett.*, **85** (2004), 3399.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計 12 件)

Makoto Shimizu, Hiroki Akutsu, Shinichiro Tsuda, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, “A High-Temperature Solar Selective Absorber Based upon Periodic Shallow Microstructures Coated by Multi-Layers Using Atomic Layer Deposition”, *Photonics*, 査読有, vol. 3, 2016, pp. 13_1-11.

DOI: 10.3390/photonics3020013

Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, “Low-directivity quasi-monochromatic thermal radiation from microcavities covered by thin metal film”, *Proc. ASME*. 49651, 査読有, Vol. 1, 2016, pp. V001T05A013.

DOI: 10.1115/MNHMT2016-6683

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, “Spectral Control of Thermal Radiation Using Metal-Dielectric Multilayers for High-Temperature Usage Over 1000°C”, *Proc. ASME*. 49651, 査読有, Vol. 1, 2016, pp. V001T05A016.

DOI: 10.1115/MNHMT2016-6699

Hiroo Yugami, Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Fumitada Iguchi, “A Solar Thermophotovoltaic System Using Spectrally Controlled Monolithic Planar Thermal Emitter/Absorber”, *Proc. ASME*. 49651, 査読有, Vol. 1, 2016, pp. V001T05A014.

DOI: 10.1115/MNHMT2016-6692

Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Fumitada Iguchi, and Hiroo Yugami, “Narrowband thermal radiation from closed-end microcavities”, *Journal of*

Applied Physics, 査読有, vol. 118, No. 13, 2015, pp. 133102_1-5.

DOI: 10.1063/1.4931375

Makoto Shimizu, T. Yamada, K. Sasaki, A. Takada, H. Nomura, F. Iguchi, and H. Yugami, "Anisotropic multi-step etching for large-area fabrication of surface microstructures on stainless steel to control thermal radiation", Science and Technology of Advanced Materials, 査読有, vol. 16, 2015, pp. 025001_1-5.

DOI: 10.1088/1468-6996/16/2/025001

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, and Hiroo Yugami, "High-efficiency solar thermophotovoltaic system equipped a monolithic planar spectrally selective absorber/emitter", *Journal of Photonics for Energy*, 査読有, vol. 5, 2015, pp. 053099_1-9.

DOI: 10.1117/JPE.5.053099

Asaka Kohiyama, Hiroaki Kobayashi, Makoto Shimizu, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, "Spectrally Controlled Thermal Radiation Based on Surface Microstructures for High-Efficiency Solar Thermophotovoltaic System", *Energy procedia*, 査読有, vol. 57, 2014, pp. 517-523.

DOI:10.1016/j.egypro.2014.10.205

Makoto Shimizu, Kiyotaka Konno, Hiroaki Kobayashi, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, "High-temperature photonics using self-organization of superalloys for solar selective absorbers", *Energy procedia*, 査読有, vol. 57, 2014, pp. 411-417.

DOI: 10.1016/j.egypro.2014.10.194

Makoto Shimizu, Mari Suzuki, Fumitada Iguchi, Hiroo Yugami, "High-temperature solar selective

absorbers using transparent conductive oxide coated metal, *Energy procedia*, 査読有, vol. 57, 2014, pp. 418-426.

DOI:10.1016/j.egypro.2014.10.195

Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu, Hiroaki Kobayashi, Fumitada Iguchi, and Hiroo Yugami, High-Efficiency Thermophotovoltaic System By Quasi-Monochromatic Thermal Radiation", Proc. of ASME 2014 8th International Conference on Energy Sustainability & 12th Fuel Cell Science, 査読有, vol. 1, 2014, pp. V001T09A001.

DOI: 10.1115/ES2014-6743

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama and Hiroo Yugami, "10% efficiency solar thermophotovoltaic systems using spectrally controlled monolithic planar absorber/emitters", Proc. of SPIE, 査読有, vol. 9140, 2014, pp. 91400P.

DOI: 10.1117/12.2057315

DOI: 10.3390/photonics3020013

[学会発表](計 12件)

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, Spectral Control of Thermal Radiation Using Metal-Dielectric Multilayers for High-Temperature Usage Over 1000°C, ASME 2016 5th Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference, Biopolis, Singapore, January 4-6, 2016
Hiroo Yugami, Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu and Fumitada Iguchi, "A Solar Thermophotovoltaic System Using Spectrally Controlled Monolithic Planar Thermal Emitter/Absorber", ASME 2016 5th Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference, Biopolis, Singapore, January 4-6, 2016
Asaka Kohiyama, Makoto Shimizu,

Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, Low-directivity quasi-monochromatic thermal radiation from microcavities covered by thin metal film, ASME 2016 5th Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference, Biopolis, Singapore, January 4-6, 2016
小桧山朝華 清水信 井口史匡 湯上浩雄, 熱ふく射スペクトル制御技術を用いた太陽熱光起電力発電システム, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 名古屋, 2015年9月15日
清水信, 小桧山朝華, 酒井淳, 柳澤邦彦, 井口史匡, 湯上浩雄, 熱放射スペクトル制御材料を用いた高効率ソーラー熱光起電力発電, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 東海大学 湘南キャンパス 神奈川, 2015年3月11日
Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, "High-temperature photonics for effective solar-thermophotovoltaic systems", WCPEC-6, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Nov. 25, 2014.
Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, "Low concentration solar-thermophotovoltaic system using high-temperature photonics", Eurotherm 103, Lyon, France, Oct. 16, 2014.
Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, Low concentration solar-thermophotovoltaic systems using monolithic planar absorber/emitter", 11th World Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity, Amsterdam, Netherlands, Sep. 25, 2014.

清水信 小桧山朝華 井口史匡 湯上浩雄, ソーラー熱光起電力発電における熱放射スペクトル制御材料の高温特性, 第75回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学, 札幌, 2014年9月18日

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Fumitada Iguchi and Hiroo Yugami, "HIGH-TEMPERATURE PHOTONICS FOR ADVANCED SOLAR ENERGY APPLICATIONS", Grand Renewable Energy 2014 International Conference, Tokyo Big Sight, Tokyo, Jul. 29, 2014.

Makoto Shimizu, Asaka Kohiyama, Hiroaki Kobayashi, Mari Suzuki, Fumitada Iguchi, and Hiroo Yugami, "Application of high-temperature photonics for solar energy systems", 2nd International Workshop on Nano-Micro Thermal Radiation: Energy, Manufacturing, Materials, and Sensing, Shanghai, China, Jun. 9, 2014.

清水信 小桧山朝華 井口史匡 湯上浩雄, 高温フォトンクスによるふく射熱輸送の高効率化, マイクロマシン・センサシステム研究会 企画セッション:「メタマテリアル・プラズモニクスおよびマイクロ・ナノ構造のフォトンクス・電子デバイスの応用」, 東京大学生産技術研究所 東京, 2014年5月28日

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.energy.mech.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 信 (Shimizu, Makoto)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60706836

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし