

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 20 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26820068

研究課題名(和文) 製鉄排出エネルギーを有効利用するふく射波長変換/発電システムの開発

研究課題名(英文) Development of thermophotovoltaic generation system based on selective radiation heat transfer using radiant energy wasted in iron manufacturing process

研究代表者

熊野 智之 (Kumano, Tomoyuki)

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：80435437

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)：本研究では、製鉄プロセス等で排出される熱ふく射から電力を得る波長変換/発電モジュールの開発を目的とし、波長変換ふく射輸送を担う希土類酸化物膜エミッターについて構造の最適化を検討した。具体的には、アルミナ表面に石灰釉をベースとするEr酸化物膜をコーティングし、膜の組成と1000 nmにおける近赤外放射率との関係を調べた。その結果、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合が50wt%の場合にバルクの石灰釉中に含まれるEr量が最大となり、Erの放射ピークである1.55 μmにおける放射率が最大となることが明らかとなった。また、希土類元素をYbに変更した場合には、反応生成物の違いから最適な組成条件が異なることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Radiative characteristics and structure of rare-earth oxide film coated on C/C composite material was investigated for fundamental study to develop generation module, which converts huge radiant energy discharged through iron manufacturing process into electricity using photovoltaic cells. Normal spectral emittance of alumina plates coated with a lime glaze-based Er oxide film was measured at the temperature of 1000 °C. As a result, it was revealed that the emittance in the wavelength of 1.55 μm, which was the highest peak of emittance of Er, approached to almost the maximum value when compound ratio of Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to a total pigment was 50 wt%. This is because the lime glaze (bulk amorphous film) can contain the maximum amount of Er in the component. In addition, it was shown that reactive products and the optimum coating condition were different for lime a lime glaze-based Yb oxide film.

研究分野：熱工学

キーワード：エネルギー変換 ふく射伝熱 希土類元素 熱光起電力発電

## 1. 研究開始当初の背景

連続鋳造や熱間圧延などの製鉄工程では、膨大な量の熱ふく射が損失となっている。この未利用エネルギーから電力を得る試みとして、熱電(Thermo-electric: TE)発電の応用が検討されている。一方、高温物体から放射されるふく射に対しては、熱光起電力(Thermo-photovoltaic: TPV)発電の方がより直接的に発電でき、有効となる[1, 2]。これまで、TPV 発電の応用は発電素子のコスト面から現実的ではないとされてきたが、1000°C以上の高温固体から放射される波長の長い熱ふく射をより波長の短い 1 $\mu$ m 以下のふく射へと変換することができれば、安価な Si 系 PV セル(太陽電池)を用いた大規模な発電システムが構築できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、製鉄所に応用できる熱光起電力発電モジュールの設計・試作を行うために、ブロードな波長のふく射を吸収し、特定波長のふく射を選択的に放射する波長選択エミッター(ふく射コンバーター)を開発する。具体的には、炭素繊維強化炭素複合材料(C/C コンポジット材)などの耐熱性・熱伝導性に優れた材料の表面に、陶磁器の釉薬をベースとした希土類酸化物をコーティングした構造を想定する。この波長選択エミッターについて、コーティング条件を最適化し、放射特性およびエネルギー変換効率の観点から実用化が可能かどうかを検証することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 基板の選定

研究の開始に当たり、炭素材料メーカーと打ち合わせを行い、基板材料の選定を行った。また、幾つかの C/C コンポジット材および黒鉛を用いてコーティング試験を実施した結果、以下の問題点が浮き彫りになった。

① C/C コンポジット材料には色々な種類があり、その中でも銅に並ぶほど熱伝導性が優れているのはごく一部の特殊材料である

② 高い熱伝導性は炭素の繊維束に平行な方向に限定され、基板の厚み方向に繊維の方向を揃えることは困難である

③ 酸化雰囲気中で焼成させると CO<sub>2</sub> となりガス化するため、コーティングを還元雰囲気で行うか、予め表面に酸化防止膜を施す必要がある

このため、実用性の観点から代替材料として SiC を用いることを検討した。一方で、SiC は非酸化物であるため希土類酸化物膜が付着しにくく、膜自体の性能を評価することが困難であった。そこで、まず代表的な酸化物セラミックスであるアルミナ基板上にコーティングした状態で膜構造および放射特性を明らかにし、最適なコーティング条件を抽出することとした。

### (2) コーティング方法

希土類元素は多結晶 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を原料として用い、これに石灰釉粒子とイオン交換水を混ぜ合わせてスラリーを作製する。石灰釉粒子は SiO<sub>2</sub> が主成分であり、次に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO が多く含まれる。スラリーの組成については、顔料全体(Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子+石灰釉粒子)における Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の質量割合で調整し、塗布のしやすさ(粘性)の観点からイオン交換水は顔料と同じ質量分だけを加えた。このスラリーを多結晶アルミナ基板(15×15mm、厚み 1mm)に塗布し、150°Cの恒温層で 3 時間乾燥させた後、電気炉にて酸化焼成する。焼成は 300°C/hr で昇温し、1250°Cで 1 時間保った後徐冷することで行った。作製した試料のスラリー組成を表 1 に示す。

表 1 顔料の組成比 (x:Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y:glaze)

Sample No.	Composition of slurry	Rate of Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub> component [wt%]
0	x=0 (Lime glaze only)	0
1	x:y=1:20	5
2	x:y=1:10	9
3	x:y=1:5	17
4	x:y=1:3	25
5	x:y=2:3	40
6	x:y=3:3	50
7	x:y=4:3	57
8	x:y=5:3	63
9	x:y=10:3	77
10	x:y=20:3	87
11	y=0 (Erbium Oxide only)	100

### (3) 希土類酸化物膜の放射特性の解明

本研究では、まず GaSb セルを用いた TPV 発電モジュール用波長選択エミッターの開発に向けた基礎研究として、アルミナ表面にコーティングされた Er(選択放射帯: 1.5 $\mu$ m) 酸化物膜の近赤外放射特性を明らかにすることを目的とする。特に、選択放射性および実用性の観点から膜形成条件の最適化を行い、波長選択エミッターとしての性能を評価した。また、Si セルを用いた PV 発電への展開を念頭に置き、希土類元素を Yb(選択放射帯: 1.0 $\mu$ m)に変更した場合についても同様の研究を行い、結果を比較した。

## 4. 研究成果

### (1) 膜の構造

代表的な試料の X 線回折結果を図 1 に示す。焼成した石灰釉は非晶質のためピークが存在しないことが確認できる。(c)~(f)に現れる 2 $\theta$ =29.4° (d=0.304nm) のピークは Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の第 1 ピークである。一方、2 $\theta$ =32.2° (d=0.278nm) に代表されるその他の主なピークは、ハナワルト法に基づいた同定法により Ca、Er、Si の複合酸化物 CaEr<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O によるものと推定される。このことから、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子と石灰釉粒子との反応により CaEr<sub>4</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>O が生成されたことが明らかと

なった。したがって、希土類元素である Er は膜中で元来の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  の 2 種類の形態で存在することが示された。この  $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  は、組成から珪酸塩鉱物であるガーネット ( $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ ) の 1 種と考えられるが、結晶構造は ErAG (エルビウム-アルミナーガーネット) とは大きく異なる [3]。

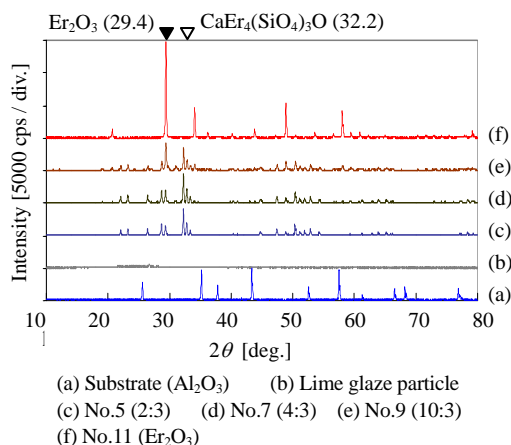


図 1 XRD 回折パターン

図 2 に代表的な膜断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を示す。観察に当たっては、断面観察用に作製した試料をエポキシ樹脂中に埋め込んで成形し、研磨および導電コーティングを行った。研磨は、ダイヤモンド研磨パッドによる粗磨きの後、研磨剤としてダイヤモンドスラリー ( $2.0\mu\text{m}$ )、アルミナ粒子 ( $1.0$ 、 $0.3\mu\text{m}$ ) を順次用いて行った。SEM 観察において、原子番号の大きい元素ほど二次電子量が多くなることから明るく観測される。よって、図 2(a)(b)における斑模様など、膜内部の明るい領域が Er 化合物に対応する。スラリー中の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の割合が 50wt%以下の条件でコーティングを行った図 2(a)(b)の場合は、バルクの石灰釉が形成され、その中に  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子が Er 化合物を形成して散在している。一方、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  が 50wt%を超える図 2(c)の場合には多孔質構造が形成されている。これは、スラリーが乾燥した状態では粒子同士が離れて存在しており、焼成時に溶けて流動する石灰釉が不足するとバルクの膜を形成できなくなるためである。このような多孔質構造のために見かけ上の膜厚が増していることが確認できる。図 2(d)に示す  $\text{Er}_2\text{O}_3$  のみの場合には、バインダーとしての石灰釉が存在しないため、各要素が繋がった多孔質構造ではなく独立した要素の集合体を構成する。これは、スラリーが乾燥し  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子が分散した焼成前の状態に近いものと考えられる。このような  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子の集合体が支配的な構造では、軽くこすった程度で膜が崩れるなど、機械的強度は脆弱となる。

## (2) 垂直放射率スペクトル測定

希土類酸化物膜の選択放射性を評価するため、試料を  $1000^\circ\text{C}$  に加熱し、回折格子型

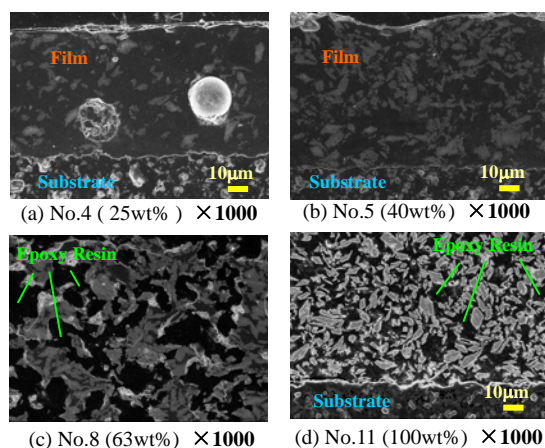


図 2 試料断面の SEM 画像

分光器を用いて近赤外における垂直放射率スペクトルを測定した。図 3 に多結晶アルミナ基板および各試料についての結果を示す。石灰釉のみの場合は、放射ピークがなく、 $1\sim 2\mu\text{m}$  において放射率は 0.3 程度である。石灰釉自体は可視域において透明であり、近赤外域においてもふく射を殆ど放射しないものと考えられる。また、本測定における誤差は最大で 0.05 程度と見積もられる。

一般に、希土類元素は最外殻ではない 4f 軌道の電子配置が不完全である。このため、周囲原子との結合状態に依らず元素固有のエネルギー準位間で遷移が起こる。Er イオンについては、 $1.55\mu\text{m}$  および  $1\mu\text{m}$  を中心に f-f 遷移に対応した放射ピークがある。よって、膜中に Er が含まれる場合にはその化合形態に依らず  $1.55\mu\text{m}$  および  $1\mu\text{m}$  付近において放射率の選択的上昇が確認できる。 $1.55\mu\text{m}$  帯の放射率は、石灰釉が支配的なバルクの膜 (No.0~6) において  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の含有量の増加に伴って上昇し、No.5 (40wt%) および No.6 (50wt%) で最大となる。一方、多孔質構造や  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子の集合体となる No.7 (57wt%) 以降の試料では、基板および石灰釉に比べ、全体的に放射率が低下している。これは、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の含有割合が増すにつれ、基板からのふく射が構造的な散乱により透過しなくなるためである。希土類酸化物膜による選択的なふく射の放射は、基板からの放射に対する付加であるため、膜の存在によって基板からのふく射が大きく減衰する場合は結果として  $1.55\mu\text{m}$  帯の放射率は低下する。本測定で得られた  $1.55\mu\text{m}$  における垂直放射率の最大値 0.75 は、他の Er 系波長選択エミッターの放射率測定における最大値 (0.7~0.8) に匹敵する [4, 5]。ただし、放射率は基板からの放射や温度分布などに大きく依存するため、試料や実験条件が異なる場合には定量的な比較が難しいことは留意する必要がある。放射ピークにおける放射率に影響を及ぼす要素として、主に①Er の含有密度、②散乱性や屈折率などの光学特性、③化合形態の 3 つが挙げられる。①については、投入し

た  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子の質量と焼成後の膜厚から評価できる。特に No.6 (50wt%) と No.11 (100wt%) の Er 密度を比較すると、No.11 に対して No.6 の試料は 0.7 程度 ( $<1$ ) であった。②の観点からは、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  を分散させるマトリックスが、空気よりも屈折率の近い酸化物で透過性の高い石灰釉である方が Er からのふく射が境界において減衰しない。この点は、構造的な散乱がないバルク膜の場合に、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の質量割合に依らず顕著となる。③については、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  と  $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  とで Er の遷移確率に違いがあることが考えられるが、本研究においては不明である。以上のことから、3つの要素の総合的な結果として、50wt%の場合に放射率が最大となったと考えられる。

図3の結果から、プランク分布に基づいてエネルギースペクトルの評価を行った。その結果、本研究で最適化した Er 酸化物膜をコーティングすることにより、無垢のアルミナ板の場合に比べ、 $1\sim 2\mu\text{m}$  の近赤外域におけるふく射エネルギーを 1.4 倍に増加させることが可能であることが明らかとなった。

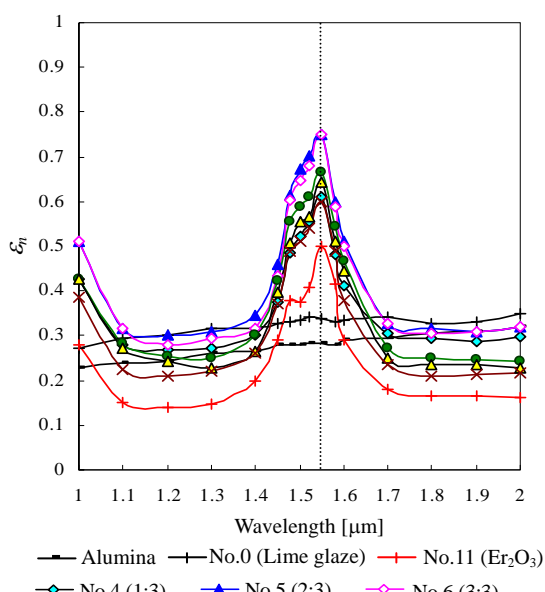


図3 垂直放射率スペクトル (1000°C)

### (3) Yb を用いた場合の結果の比較

本研究で提案する波長変換方法では、希土類元素の種類によって選択的に放射する波長を変更することができる。例えば、Yb のピークは  $1\mu\text{m}$  にあり、Si 系 PV セルの感度波長とマッチする。一般にランタノイドの化学・物理的性質は類似しているが、その中でも Yb は 2 価のイオンになりやすいなど Er とは異なる性質を有する。しかし、安定した酸化物の状態では物性はほぼ同じであるため、当初 Er を Yb に代えても結果に違いは生じないと考えた。これを確認するため、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  を  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  に変更して表 1 に示した条件で試料

を作製し、XRD 測定を行った。その結果、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  の場合には、石灰釉との反応によって生成される化合物が  $\text{CaYb}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$  と  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の 2 種類存在することが明らかとなった。また、SEM 観察により、膜構造がバルクから多孔質へと変化する組成は 40wt% であり、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の場合の 50wt% とは異なることも判明した。

図4に、レーザー散乱・回折法により測定した、石灰釉および  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粒子の粒径分布を示す。石灰釉粒子はピークが2つ存在するなど粒径のばらつきが大きいことが分かる。一方、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  と  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粒子を比較すると、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$  粒子は  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子に比べ粒径が小さいことが分かる。よって、平均粒径がより小さいことで、反応における石灰釉粒子との反応頻度が増し、反応が活性化して  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の場合には見られなかった  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  が生成された可能性が考えられる。このことを検証するために、粒径を  $5\mu\text{m}$  以下に選別した  $\text{Er}_2\text{O}_3$  粒子を用いて同様の試料を作製し、XRD 測定を行った。図5に、スラリー中の  $\text{Er}_2\text{O}_3$  の質量割合に対する各 Er 化合物の最強線強度の推移を示す。図より、 $\text{Er}_2\text{O}_3$  の場合には粒径を細かくしても、 $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  に対応する  $\text{Er}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  の存在は確認できなかった。したがって、上記の結果の違いは元素の違いに起因する可能性が高いことが示された。この結果は物理的にも大変興味深く、今後研究を進めることで希土類元素の放射性を利用する際の新しい材料開発にも繋がる。

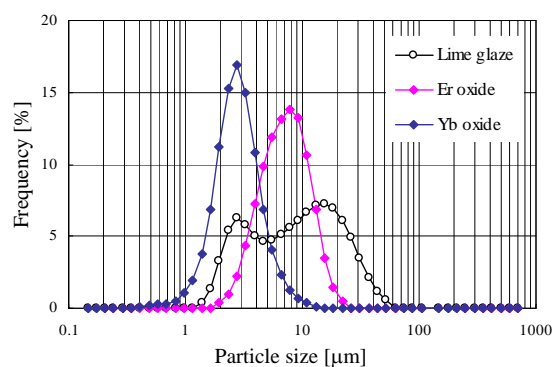


図4 粒度分布

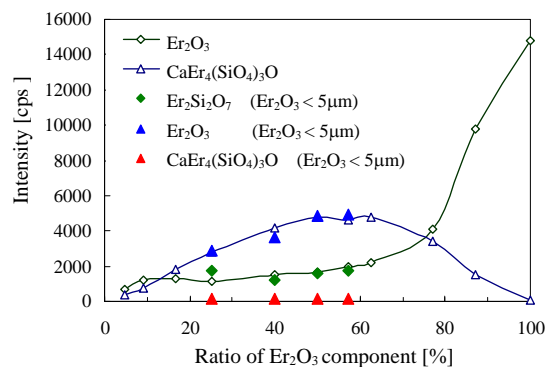


図5 XRD 回折パターンにおける最強線強度の推移

#### (4) まとめ

本研究では、アルミナ基板上に石灰釉をベースにした Er 酸化物膜をコートし、スラリーの組成と膜の物性との関係を系統的に調べた。その結果、石灰釉が母体となった一枚岩のバルク構造が Er 化合物を許容できうる条件 (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の質量割合で 50wt%程度) が選択放射線の観点から最適であることが明らかとなった。この最適化された膜は機械的強度、付着性、耐熱性といった実用面にも優れ、発電モジュール用波長選択エミッターの開発に向けて有用であることが示された。また、基板や希土類元素の種類を変更した場合に、反応生成物の種類や最適な組成条件、放射率などが変化する可能性が示唆された。

#### <引用文献>

- ① T.Kumano, K.Hanamura, Journal of Thermal Science and Technology, 7[4], pp.549-562 (2012).
- ② T.Kumano, K.Hanamura, Journal of Thermal Science and Technology, 6[3], pp.391-405 (2011).
- ③ N.Nakagawa, H.Ohtsubo, Y.Waku, H.Yugami, J. of European Ceramic Society, 25, pp.1285-1291(2005).
- ④ H.J. Wang, H.Ye, Y.Z. Zhang, Science China Technological Science, 57[2], pp.332-338 (2014).
- ⑤ D.Diso, A.Licciulli, A.Bianco, M.Lomascolo, G.Leo, M.Mazzer, S.Tundo, G.Torsello, A.Maffezzoli; Materials Science and Eng., B98, pp.144-149(2003).

#### 5. 主な発表論文等

##### [雑誌論文] (計 1 件)

- ① 熊野智之、花村克悟、釉薬をベースにした希土類酸化物膜コーティングによるセラミックスの近赤外放射率制御、熱物性、査読有、Vol. 30、No. 4、2016、182-191  
[https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jjtp/30/0/\\_contents/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jjtp/30/0/_contents/-char/ja/)

##### [学会発表] (計 4 件)

- ① 角想子、熊野智之、釉薬をベースにした Yb 酸化物膜の構造制御に関する研究、第 22 回高専シンポジウム、2017 年 1 月 28 日、鳥羽商船高等専門学校 (三重県鳥羽市)
- ② 熊野智之、希土類酸化物膜の膜構造制御に関する基礎研究、日本機械学会 2015 年度年次大会、2015 年 9 月 14 日、北海道大学 (北海道札幌市)
- ③ 熊野智之、花村克悟、膜構造制御による希土類酸化物膜の選択放射率向上に関する研究、第 35 回日本熱物性シンポジウム、2014 年 11 月 23 日、東京工業大学 (東京都目黒区)

- ④ 熊野智之、希土類酸化物膜の付着性に関する基礎研究、日本機械学会 2014 年度年次大会、2014 年 9 月 8 日、東京電機大学 (東京都足立区)

#### 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