熱ふく射の分光選択放射機能をもつ表面の開発*

牧野俊郎^{*1}, 若林英信^{*2}Development of a Functional Surface for Emitting
Spectrally-Selective Thermal RadiationToshiro MAKINO^{*3} and Hidenobu WAKABAYASHI^{*3} Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University, Kyoto, 606-8501 Japan

For the development of a better thermophotovoltaic (TPV) power generation system, it is important to develop a spectrally-selective functional emitter which emits an infrared radiation spectrum to match the spectrally-selective absorption spectrum of the adopted photovoltaic element. In this work, we first present an idea of a coefficient for evaluating the matching performance of such an emitter. The index compares the electric power gain for the case of the functional emitter with that for the case of a gray surface to which the same thermal energy as that to the functional surface is input. The ratio is noted as $(COP)_{spec}$. Second, we choose a high-temperature air-oxidized nickel surface as an emitter candidate. This film system has a spectrally-selective emission function based on the radiation interference. We present a spectral experiment technique to determine the condition for fabricating the optimum film system. Third, we make the optimum film system experimentally to clarify the reality of the excellent result of $(COP)_{spec}=6$. It is concluded that this film system is excellent in spectral performance, and that the system has a simple structure for the spectral characteristics to be controlled easily. This surface can be produced in a m^2 -scale large area, and it is prospective for the thermal energy engineering application.

Key Words: Thermal Radiation, Emission, Interference, Spectral-Selectivity, Functional Surface, Thin Film, TPV Power Generation

1. 緒 言

熱工学の分野では、エネルギーの有効利用の観点から、熱光起電力(TPV, thermophotovoltaic)発電が注目されている。この方式は、熱エネルギーから電力を得るにあたって、(熱エネルギー)→(ふく射エネルギー)→(電気エネルギー)というエネルギー変換過程を経るものであり、力学的エネルギーへの変換を経ないという意味で直接発電的なものである。実際には、あまり温度の低い低質の熱源からおもに赤外域のふく射を得て、それをその波長のふく射に対して機能する光電変換素子で電気に変換することにより、エネルギーの有効利用を図ることが多い。

この場合、熱エネルギーをふく射(radiation)のエネルギーに変換して放射(emission)するエミッターのふく射放射特性と、そのふく射を電気に変換する光電変換素子のふく射吸収特性の波長マッチングが重要になる。すなわち、有効に電力になるふく射だけを放射させることによって、結果的にむだになる熱エネ

ギーを減少させる。ここで、光電変換素子の分光特性の開発・制御はやさしくないので、よい分光選択放射機能性をもつエミッターの開発がまず期待される。

そのようなエミッターとしては、物質の光学的性質に依存するもの⁽¹⁾のほかに、表面にふく射の波長のオーダーの周期的な微細構造を加工したもの(格子系)⁽²⁾⁽³⁾、表面に薄膜を設けたもの(薄膜系)^{(4)~(6)}などの表面におけるふく射の干渉特性を利用するものがある。さらに、高温場のふく射をフィルタに通して選択的に外部にとり出すもの⁽⁷⁾がある。

著者ら^{(4)~(6)}は、金属の下地上に酸化物の単層薄膜を設けた簡単な系が、放射率スペクトルにシャープな干渉の放射帯をもつことを見出し、その薄膜系が上記の目的のためのエミッターの候補となることを示唆した。その系は、分光選択性に優れるのみならず、構造が簡単で、分光特性の制御が容易であり、大面積のものが容易に作製できるという点で有望である。

本研究では、TPV 発電系のためのエミッターとして、1種の金属酸化表面(薄膜系)に注目し、その分光選択放射機能を評価する考え方を提案する。また、そのような表面の最適設計・製作の手法を示し、そのような表面を試作して、その性能を分光実験によって検証する。

* 原稿受付 2006年3月24日。

^{*1} 正員, フェロー, 京都大学大学院工学研究科(〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。^{*2} 正員, 京都大学大学院工学研究科。

E-mail: a50141@sakura.kudpc.kyoto-u.ac.jp

おもな記号

(COP)_{spec}: TPV 発電システムのための分光成績係数

E : 分光ふく射能 W/m^2

I : 分光ふく射強度 $W/(m^2 \cdot sr)$

i : 光電変換素子の全出力電流 A

i_λ : 光電変換素子の分光出力電流 A/m

q : 熱・ふく射エネルギー流束 W/m^2

R : (分光エネルギー) 反射率

R : 光電変換のための電気回路の負荷抵抗 Ω

S : 光電変換素子の分光感度 A/W

T : 温度 K

t : 時刻 s

ϵ : (分光指向)放射率, (= (分光半球)放射率)

λ : 真空中でのふく射の波長 m

添字

B: 黒体

calc: 計算値

exp: 実験値

g: 灰色表面

N: 垂直 (15° 方向) 放射

NN: 垂直 (15°) 入射鏡面反射方向放射

2. 分光選択放射機能性表面の評価

図1は、TPV 発電システムにおけるエネルギー変換の概要を表すものである。図1は、熱エネルギーの原資が、仮に、化学エネルギーであるとして描いてある。化石燃料の燃焼によって発生した熱エネルギーがエミッターの分光選択放射機能性表面を高温にし、その表面から熱・ふく射が放射される。そのふく射エネルギーが光電変換されて電気エネルギーになる。このようなシステムにおいて、熱エネルギー(入力)がふく射エネルギーを経て電気エネルギー(出力)に変換される過程について、分光機能性表面エミッターの性能を定量的に表す指標を考える。その際、伝導伝熱・対流伝

Fig. 1 Concept for energy conversion in a TPV system

熱、ふく射伝熱における角関係に起因するエネルギー損失などは考えず、エミッターと光電変換素子の分光特性のマッチングに注目する。表面はふく射放射について完全拡散的であるとする。この仮定は、ふく射の反射・吸収について完全拡散的であるとする仮定に比べてはるかに弱いものである。

この状況下で、熱・ふく射変換されるエネルギー流束 q [W/m^2] は、定常状態において、次のように表される。

$$\begin{aligned} q &= (\text{熱エネルギー}) \\ &= (\text{ふく射エネルギー}) \\ &= \int_0^\infty E(\lambda, T) d\lambda \quad \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

ここで、 λ は真空中でのふく射の波長、 T は表面の温度であり、 $E(\lambda, T)$ は表面の分光ふく射能である。分光ふく射強度を $I(\lambda, T)$ として、完全拡散放射表面では、

$$E(\lambda, T) = \pi I(\lambda, T)$$

である。黒体の分光ふく射強度を $I_B(\lambda, T)$ 、表面の分光放射率を $\epsilon(\lambda)$ として、その値は温度によらないとすると、次の式が成立する。

$$\begin{aligned} q &= \pi \int_0^\infty I(\lambda, T) d\lambda \\ &= \pi \int_0^\infty \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) d\lambda \quad \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

分光機能性の評価の基準として、機能性表面と同一の温度にあつて同一のふく射エネルギー q を放射する灰色(gray)の完全拡散放射表面を考える。その灰色表面の放射率を ϵ_g 、分光ふく射強度を $I_g(\lambda, T)$ として、次の式が成立する。

$$\begin{aligned} q &= \pi \int_0^\infty I_g(\lambda, T) d\lambda \\ &= \pi \epsilon_g \int_0^\infty I_B(\lambda, T) d\lambda \\ &= \pi \int_0^\infty \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) d\lambda \quad \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

図2は、エミッターとして機能性表面を選ぶ場合と灰色表面を選ぶ場合のTPV 発電システムの性能を比較するものである。図2(a)は、両表面の放射率スペクトルを表す。図2(b)の分光ふく射強度 $I(\lambda, T)$ と $I_g(\lambda, T)$ のスペクトルにおいて影部の面積はたがいに等しい。図2(c)の $S(\lambda)$ は光電変換素子の分光感度 [A/W] であり、左右の図に同じものが描いてある。その分光感度は、光電変換素子の短絡電流についてのもので代表する。図2(d)の $i_\lambda(\lambda, T)$ は、素子に入射するふく射に応じて素子が出力する単位波長域あたりの電流 [A/m] であり、

$$i_\lambda(\lambda, T) \propto \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) S(\lambda) \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$i_{ig}(\lambda, T) \propto \epsilon_g I_B(\lambda, T) S(\lambda) \dots\dots\dots (5)$$

である。この段階での全出力電流 i は、図 2(d) の影部の面積に対応する。光電変換回路の負荷抵抗を R として、出力電力は $i^2 R$ [W] であるので、機能性表面と灰色表面の場合の出力電力は、それぞれ、

$$\left\{ \pi \int_0^\infty \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) S(\lambda) d\lambda \right\}^2 R$$

$$\left\{ \pi \epsilon_g \int_0^\infty I_B(\lambda, T) S(\lambda) d\lambda \right\}^2 R$$

に比例する。そこで、機能性表面の分光選択放射機能を評価する一種の成績係数として次の量を考える。

$$(COP)_{\text{spec}} = \frac{\left\{ \int_0^\infty \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) S(\lambda) d\lambda \right\}^2}{\left\{ \epsilon_g \int_0^\infty I_B(\lambda, T) S(\lambda) d\lambda \right\}^2} \dots (6)$$

この量 $(COP)_{\text{spec}}$ は、機能性表面による TPV 系の出力電力ゲインを灰色表面の場合のそれと比較する指標となる。

3. 分光実験の方法とシステム性能の評価

3・1 最適な表面の選定のための実験 1 まず、薄膜系における薄膜成長とふく射干渉現象の関係を調べる。薄膜系の試料の素材は、 $15 \times 50 \times 2$ mm のニッケル(純度 99.99%, 多結晶)の表面をバフ研磨して光

Fig. 2 Spectral characteristics of TPV elements

学鏡面に仕上げたものである。その表面の初期の最大あらさは 30 nm 以下である。この表面を大気中で 1 K/s の速さで 1100 K まで加熱し、その後 1100 K に約 1 h 保持する。この過程でニッケル表面には酸化ニッケル (NiO) 単層膜が 4 μm 程度の厚さにまで成長する。酸化膜の成長はおもに 800 K 以上の温度で起こる。この薄膜系は自然冷却すると、とりわけ高温域では急冷され、その表面状態は凍結されるので、TPV システムのためには、薄膜成長のどの段階のものを選ぶのがよいかを見積もることができる。図 3 には、この 3・1 節と 3・3 節と 3・4 節の実験でのニッケル薄膜系の作製時の表面温度履歴とその表面についてのスペクトル測定タイミングを示す。

上述の薄膜系作製過程(実験 1)にある表面の 15° 入射鏡面反射方向反射率 R_{NN} と 15° 方向放射率 ϵ_N のスペクトルの推移を、広波長域高速ふく射スペクトル測定法⁽⁴⁾により $\lambda=1.1 \sim 11 \mu\text{m}$ の波長域で同時にスペクトル測定する。図 4 にその測定結果を示す。 t は加熱開始後の時刻である。反射率 R_{NN} のみならず放射率 ϵ_N のスペクトルにも明瞭な干渉の挙動が認められる。

3・2 実験 1 の結果と評価 表面状態の変化に応じて推移する実験 1 の ϵ_N スペクトル(図 4)に基づいて、2 章に示した方法により、 $(COP)_{\text{spec}}$ の時刻変化を計算する。その計算の手順は次のとおりである。すなわち、この機能性表面の使用温度を $T=700$ K と定める。この温度は、作製した薄膜系が大気中で安定である高温の限界に近い温度である。2 章における表面の放射率 $\epsilon(\lambda)$ は表面の温度やふく射の方向にはよらずに、実験 1 で測定された放射率 ϵ_N に等しく、 $\epsilon(\lambda) = \epsilon_N(\lambda)$ であると仮定する。この仮定は、この薄膜系の場合、表面状態に変化がなければ、干渉の波長・方向特性を含めて実質的に妥当なものである。図 4 の各時刻 t について、黒体の分光ふく射強度 $I_B(\lambda, T)$ のスペクトルが計算されるので、灰色表面の放射率 ϵ_g は、式、

$$\epsilon_g = \frac{\int_0^\infty \epsilon(\lambda) I_B(\lambda, T) d\lambda}{\int_0^\infty I_B(\lambda, T) d\lambda} \dots\dots\dots (7)$$

Fig. 3 Temperature scanning of nickel surfaces

Fig. 4 Spectrum transition of reflectance R_{NN} and emittance ϵ_N of nickel surface in a high-temperature air-oxidation process (Experiment 1)

で計算される。光電変換素子としては InAs 素子⁽⁸⁾を想定して、図 7 の中段に示す $S(\lambda)$ スペクトルを仮定する。そのとき、 $(COP)_{spec}$ は薄膜系作製過程の各時刻 t について、式 (6) で計算される。

図 5 にその計算の結果を示す。この薄膜系の $(COP)_{spec}$ は、時刻 t すなわち薄膜の厚さに敏感である。とりわけ薄膜成長の初期には、 $(COP)_{spec}$ は t に応じてなん倍にも変化する。 $(COP)_{spec}$ は $t=636$ s において最大になる。その時刻における反射率を $R_{NN}^{exp_0}(936\text{ K})$ 、放射率を $\epsilon_N^{exp_0}(936\text{ K})$ と記す(図 3)。その時刻における表面薄膜の平均厚さ d は、図 4 の各時刻における R_{NN} スペクトルを解析するスペクトル診断法⁽⁵⁾によれば $d=0.3\text{ }\mu\text{m}$ の程度であった。

3・3 最適な表面の作製のための実験 2 3・1 節の実験 1 と 3・2 節の $(COP)_{spec}$ 計算で最適な薄膜系の作製法がわかったので、3・1 節の実験 1 において同一種の新しいニッケル光学鏡面を同一の方法で $t=636$ s、 $T=936\text{ K}$ まで加熱しすぐに自然冷却して、最適な薄膜系の分光選択放射機能性表面を試作する(実験 2)。この過程でも、広波長域高速ふく射スペクトル測定法⁽⁴⁾により反射率 R_{NN} と放射率 ϵ_N のスペクトルを同時測定する。この過程の冷却開始直前 ($T=936\text{ K}$) における R_{NN} と ϵ_N をそれぞれ $R_{NN}^{exp}(936\text{ K})$ 、 $\epsilon_N^{exp}(936\text{ K})$ と記す(図 3)。表面は急冷され、936 K の状態を凍結して室温にまで冷却される。

3・4 システム性能検証のための実験 3 実験 2 で加熱・冷却を経て作製された薄膜系の表面を 3・1 節において同様にして、使用温度である 700 K まで加熱しその温度に保って(実験 3)、その表面の反射率 R_{NN} と放射率 ϵ_N のスペクトルを広波長域高速ふく射スペクトル測定法⁽⁴⁾により同時測定する。その結果をそれぞれ $R_{NN}^{exp}(700\text{ K})$ と $\epsilon_N^{exp}(700\text{ K})$ と記す(図 3)。

Fig. 5 Time transition of coefficient $(COP)_{spec}$ for a TPV system

図 6 には、実験 1 における反射率 $R_{NN}^{exp_0}(936\text{ K})$ と放射率 $\epsilon_N^{exp_0}(936\text{ K})$ 、実験 2 における反射率 $R_{NN}^{exp}(936\text{ K})$ と放射率 $\epsilon_N^{exp}(936\text{ K})$ 、実験 3 における反射率 $R_{NN}^{exp}(700\text{ K})$ と放射率 $\epsilon_N^{exp}(700\text{ K})$ 、また、参考のために、文献 (9) の示す方法で計算したニッケルの光学鏡面の 700 K における反射率 $R_{NN}^{calc}(\text{Ni}, 700\text{ K})$ と放射率 $\epsilon_N^{calc}(\text{Ni}, 700\text{ K})$ を示す。図 6 の薄膜系の 3 種の反射率と 3 種の放射率のスペクトルの $\lambda=2\text{ }\mu\text{m}$ 域における曲線の不連続は、広波長域高速ふく射スペクトル測定装置⁽⁴⁾における検知系の切換の波長帯域にあたり、測定の正確さに欠ける波長域にあたる。

3 種の反射率 $R_{NN}^{exp_0}(936\text{ K})$ 、 $R_{NN}^{exp}(936\text{ K})$ 、 $R_{NN}^{exp}(700\text{ K})$ と 3 種の放射率 $\epsilon_N^{exp_0}(936\text{ K})$ 、 $\epsilon_N^{exp}(936\text{ K})$ 、 $\epsilon_N^{exp}(700\text{ K})$ のスペクトルは、それぞれたがいによく一致する。すなわち、表面のマイクロ構造は、いったん実験 2 で 936 K で作製された後は、実験 3 で 700 K まで加熱されても安定であったことが確認される。

3・5 最適な表面の評価 実験 3 における放射率 $\epsilon_N^{exp}(700\text{ K})$ のスペクトルは、第 1 次のふく射干渉で特徴づけられるものである。それは実験 2 における放射率 $\epsilon_N^{exp}(936\text{ K})$ のスペクトルに近い。そこで、いく

Fig. 6 Spectra of reflectance R_{NN} and emittance ε_N of the optimum film system (Experiments 1, 2 and 3)

ぶん測定の高精度の高温の $\varepsilon_N^{\text{exp}}(936\text{ K})$ スペクトルを用いて、3・2 節に示した評価を行った。 $\lambda=2\text{ }\mu\text{m}$ 域については、波長等間隔目盛りの図上で直線的に内挿した。量子遷移型の素子の感度 $S(\lambda)$ は長波長側でオーダ的に低いので、また、Planck 分布の分光ふく射強度 $I_B(\lambda, T)$ は短波長側でオーダ的に小さいので、図 6 の $\varepsilon_N^{\text{exp}}(936\text{ K})$ スペクトルの $\lambda=0\sim\infty\text{ }\mu\text{m}$ 域への外挿法の工夫は必要でなかった。

TPV システム性能の評価の過程を図 7 に示す。機能性表面の使用温度 700 K における黒体の分光ふく射強度 $I_B(\lambda, T)$ は $\lambda=4\text{ }\mu\text{m}$ 域で最大値をとる。したがって、灰色表面の分光ふく射強度 $I_g(\lambda, T)$ もその波長域で最大値をとる。いっぽう、分光選択放射機能性表面の場合、放射率 $\varepsilon(\lambda) (= \varepsilon_N)$ が $\lambda=2\text{ }\mu\text{m}$ 域で最大値をとり、その分光ふく射強度、

$$I(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda) I_B(\lambda, T)$$

は $\lambda=2.5\text{ }\mu\text{m}$ 域で最大値をとる。この段階で、機能性表面と灰色表面が同一のふく射エネルギーを放射するように灰色表面の放射率 ε_g を選んでいる。この場合、 $\varepsilon_g=0.17$ の程度である。図 7 の最上段の図で、 $\varepsilon(\lambda) I_B(\lambda, T)$ の曲線(実線)の下部の面積と $I_g(\lambda, T)$ の曲線(破線)の下部の面積はたがいに等しい。光電変換素子として想定する InAs 素子⁽⁸⁾の感度 $S(\lambda)$ は $\lambda=3\text{ }\mu\text{m}$ 域で最大値をとるが、感度はその波長域の短波長側でも強い。その結果、電流 $i_h(\lambda, T)$ について機能性表面(実線)と灰色表面(破線)を比べると、図 7 の曲線の下部の面積の違いは $\lambda=3\text{ }\mu\text{m}$ の短波長側で顕著で

Fig. 7 Spectra of emitted radiation intensity I , PV sensitivity S and PV current i_h

ある。出力電力はその $i_h(\lambda, T)$ の 2 乗に比例するので、式(6)で計算される $(COP)_{\text{spec}}$ は図 7 における i_h の面積比よりはるかに大きく、結果的に、

$$(COP)_{\text{spec}}=6$$

の程度になる。これは熱工学の評価として優れてよい値である。この薄膜系の作製法とその分光システム性能が検証された。

この薄膜系は、分光性能に優れるのみならず、構造が簡単で、光電変換素子の分光特性に応じて波長特性の制御が容易であり、 m^2 のオーダの大面积のものも容易に作製できるので、熱エネルギー工学の目的のために有望である。

ところで、本研究で想定した光電変換素子の InAs をそのまま用いるのは現実的ではない。しかし、赤外の長波長域のふく射に応じる大面积の光電変換素子が開発されれば、それを、本研究の薄膜系とともに用いることにより、より温度の低い低質の熱源にも対応できるよい TPV システムの設計が現実的なものになる。

4. 結 言

本研究では、熱光起電力発電系のためのエミッターとして、熱ふく射の分光選択放射機能をもつ薄膜系表面に注目し、そのシステム性能に関する分光学的な研

究を行った。その結果、以下の結論を得た。

(1) 薄膜系表面の熱光起電力発電系のための性能を評価する $(COP)_{\text{spec}}$ の考え方を提案した。また、その薄膜系表面の最適設計・製作の手法を示した。

(2) 想定した光電変換素子に対して最適な薄膜系を試作してそのシステム性能を実験的に調べ、 $(COP)_{\text{spec}}=6$ というよい結果を得た。

(3) この薄膜系は、分光性能に優れるのみならず、構造が簡単で、波長特性の制御が容易であり、大面積のものが容易に作れるので、熱エネルギー工学の目的のために有望である。

本研究には、京都大学学生・鶴飼賢が参加した。東京工業大学・花村克悟教授、芝浦工業大学・山田純教授、九州工業大学・宮崎康次助教授からは貴重なご議論をいただいた。また、文部科学省科学研究費補助金[基盤研究(A)17206019・若手研究(B)17760165]を受けた。記して感謝する。

文 献

- (1) Sai, H., Yugami, H., Nakamura, K., Nakagawa, N., Ohtsubo, H. and Maruyama, S., Selective Emission of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ Eutectic Composite for Thermophotovoltaic Generation of Electricity, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 39, No. 1 (2000), pp. 1957-1961.
- (2) Hesketh, P. J., Gebhart, B. and Zemel, J. N., Measurements of the Spectral and Directional Emission From Microgrooved Silicon Surfaces, *Journal of Heat Transfer*, Vol. 110 (1988), pp. 680-686.
- (3) Sai, H., Yugami, H., Akiyama, Y., Kanamori, Y. and Hane, K., Spectral Control of Thermal Emission by Periodic Microstructured Surfaces in Near-Infrared Region, *Journal of the Optical Society of America A*, Vol. 78, No. 2 (2001), pp. 1471-1476.
- (4) Wakabayashi, H. and Makino, T., A New Spectrophotometer System for Measuring Thermal Radiation Phenomena in a 0.30-11 μm Wavelength Region, *Measurement Science and Technology*, Vol. 12, No. 12 (2001), pp. 2113-2120.
- (5) Makino, T. and Wakabayashi, H., Thermal Radiation Spectroscopy Diagnosis for Temperature and Microstructure of Surfaces, *JSME International Journal*, Ser. B, Vol. 46, No. 11 (2003), pp. 500-509.
- (6) Makino, T. and Wakabayashi, H., Interference of Spherical Wave of Thermal Radiation Emitted by a Film System, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Ser. B, Vol. 72, No. 721 (2006), pp. 2256-2264, (in Japanese).
- (7) Kumano, T. and Hanamura, K., Spectral Control of Radiant Energy Emitted from Real Surface through Piling Double-Layer Coated Filters, *Thermal Science and Engineering*, Vol. 13, No. 4 (2005), pp. 83-84.
- (8) Hamamatsu Photonics K.K., http://www.hpk.co.jp/Jpn/products/ssd/compound/insb_inas.htm
- (9) Makino, T., Kawasaki, H. and Kunitomo, T., Study of the Radiative Properties of Heat Resisting Metals and Alloys (1st Report, Optical Constants and Emissivities of Nickel, Cobalt and Chromium), *Bulletin of the JSME*, Vol. 25, No. 203 (1982), pp. 804-811.