太陽集熱と金属表面処理

Metal Finishing of Solar Collector

太陽光エネルギーを熱エネルギーに変換する集熱材料において光選択吸収性の重要性を述べ、その集熱原理を明らかにするとともに、金属表面処理によって得られる金属基盤上のブラック Cu やブラック Cr の光選択吸収性について最近の結果を与えた。

種 村 栄*

Sakae Tanemura

1. 序

昭和49年度からいわゆるエネルギー危機の一つの打開策として通産省工業技術院でサンシャイン計画が発足した。本計画の中では新エネルギー源として原子力（核分裂ならびに核融合）を除く、1)太陽エネルギー、2)新石炭技術（液化およびガス化）、3)地熱エネルギーおよび 4)水素エネルギーが取り上げられた。これらは石油エネルギー時代の中で見過ごされてきたもので、これらの実用化を計ることは厳しい石油制限下、エネルギー資源を多様化させるために重要と考えられた。サンシャイン計画では、基礎研究、材料開発、要素研究などの基礎的研究開発を進め、さらにパイロットプラント、デモンストレーションプラントなどのエンジニアリングを中心とした技術開発を経て実用化までに至るものであ

り、その実用化の最終目標は当初の計画では2000年におかれている。ただし、技術開発の進展に応じて実用化の段階に至ったものから順次実用化を進めることにしている。昭和54年6月の東京サミットでの1985年の日本の石油輸入目標を630～690万バレル／日とする国際公約、ならびにその後のイランをめぐる状況、更には暮のカラカスでのOPEC総会による石油単価の値上げなどの諸要因によって昭和55年度から実用化に向けて一層のサンシャイン計画の加速が予算化された。紙数の都合でこうしたサンシャイン計画の全貌について記述することはできない。興味のある方は工業技術院発行の「工業技術」の今年の9月号を参照されたい。

サンシャイン計画中の太陽エネルギープロジェクトの概要は 1)太陽エネルギーを経済的かつ効率的に電気エネルギーに変換するための熱発電システムの研究開発、2)同上のた

* 名古屋工業技術試験所、主任研究官、工博。
〒462 名古屋市北区平手町1丁目
☎052 (911) 2111

* Solar Res. Lab, Government Industrial Research
Institute, Nagoya.
Hirate-cho 1-chome, Kita-ku, Nagoya 462

めの太陽光発電システム（太陽電池による太陽光——電気直接変換）および3)太陽エネルギーを住宅などの冷暖房給湯用エネルギーに利用するための太陽冷暖房給湯システムの研究開発（ヒートポンプ併用システムは除く）などを行う。その主要研究開発の現状は、54年度までに約380億円の国家資金の投入により基礎的研究段階からパイロットプラント開発の段階に移行しつつある。すなわちソーラーハウス4方式が総て完成しその運転評価に入っているし、太陽熱発電1000kWプラントのタワー集光式、および曲面集光方式の二方式が香川県仁尾町において建設段階に入った。

さて上述の太陽の光エネルギーを熱変換して用いる、太陽熱発電や太陽冷暖房の分野では、光熱エネルギー変換材料が重要な開発課題となってきた。すなわち⁷⁾、その光学特性が優れていること、繰返される熱サイクル*によって光学特性が劣化しない、3)湿度その他の外的要因により材料が変化しないなどの耐候性を有する、および4)コストが安いこと、などが要求される。こうした光熱変換材料に表面処理技術が占める役割はかなり大きいものがある。本稿では光熱変換材料のうちでも特に重要な光選択吸収材料について、その集熱原理および表面処理による光選択吸収材料の我々の研究室での最近の成果などを簡単に述べる。各種金属の表面処理法による光選択吸収材料の詳細については本号の他の著者の解説が参考になろう。また光選択吸収性を生み出す物理的原理の詳細や実例は文献¹⁾⁻³⁾などを参照されたい。また材料の光選択吸収性の評価手法についても触れるべきではあるが、紙数の関係で省略したい。こうしたトピ

ックスや金属、非金属ならびに表面皮膜についての分光学的特性の1970年までの結果を集成した文献⁴⁾が役立つと思われる。

2. 光選択吸収面による太陽集熱

熱放射に関するプランクの式⁵⁾より温度 T にある黒体から放射されるエネルギーの波長分布は図1に示すごとくである。その黒体から放射されるエネルギーのうち波長0から $\lambda(\mu\text{m})$ までのエネルギーと全エネルギーの比をプランク式ならびにステファン-ボルツマン式⁵⁾から計算して表1に示す。ウイーンの法則から求めた極大の黒体放射エネルギーを与える波長 $\lambda_{\text{max}}(\mu\text{m})$ も表1に示した。

太陽光のエネルギー分布は大気圏外で温度 $T=6000\text{K}$ とした黒体放射のそれに相似する曲線を持ち、単位時間当たりのエネルギー密度は太陽常数と呼ばれ現在知られている数値は、 $1.353\text{kW/m}^2 (=0.0323\text{ kcal/cm}^2 \text{ sec})$ である⁶⁾。一方、地上では大気中の H_2O 、 CO_2 、 O および O_2 などの吸収、さらに大気でのレーリー散乱などを受けるので図2のごとく波長分布を持つ⁶⁾。こうしたエネルギー

図1 黒体放射エネルギーの分光分布

* 太陽エネルギーは夜間並びに曇などにより影響を受ける間欠的なエネルギーである。従って光熱変換材料はこうした間欠的なエネルギーに曝露される時、材料の温度が上昇したり、かつ外気温まで下降したりする熱プロセスを持つ。

表1 黒体放射全エネルギー(σT^4)と波長 λ までの黒体放射エネルギー比(%)
および極大の黒体放射エネルギーを与える波長 λ_{max}
波 長 $\lambda(\mu\text{m})$

T (K)	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	9.0	15.0	λ_{max} (μm)
6000	0.2	27.3	73.8	94.5	98.1	100.0	100.0	0.48
太陽光エネルギー エアーマス 2	0.0	13.8	66.8	96.5	100.0	100.0	100.0	0.48
1000	0.0	0.0	0.0	6.7	27.3	89.0	100.0	2.90
400	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	40.2	73.8	7.24
300	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	56.4	9.66

図2 太陽放射エネルギーの分光分布
6000Kの黒体放射は全波長域でのエネルギーが 0.1353 W/cm²になるよう規格化された。

分布を記述する関係式として

$$I_s(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-(C_1 + C_2)m} \dots \dots \dots (2-1)$$

を用いる。ここに $I_0(\lambda)$ は先に述べた大気圏外での太陽光のエネルギーの波長分布, m はエアーマス, C_1 はレーリー散乱およびオゾンによる減衰項, および $C_2 \equiv 0.085/\lambda^{0.66}$ である。通常的气象条件下では m は 1 ~ 2 の範囲に近似することが妥当といわれている。

表1に $m=2^*$ とした時のエネルギーの波長による割合を与えた。この場合に 0.4 μm から 3.0 μm までの可視および近赤外域に太陽エ

ネルギーは分布する。図2には $m=2$ として上記のガスによる吸収を考慮した場合を与えた。

こうした波長分布を持つ太陽光が材料に入射する時、光と電導ならびに価電子との衝突散乱、電子の粗密状態との相互作用、および格子振動との相互作用によって太陽光の一部は吸収され熱エネルギーに変化し材料の温度を上昇させる。いま材料の温度 $T\text{K}$ での全天分光吸収率(hemispherical spectral absorptance; h_{sa} と略する)を $\alpha_{hsa}(\lambda, T)$ とし、太陽光の入射強度を式(2-1)に材料への入射方向を記述する二つの方位角を考慮して $I_s(\lambda, \beta, \theta)$ とする時、全天全波長太陽光吸収率(hemispherical total solar absorptance, $htsa$ と略する) α_s は次式で与えられる。

$$\alpha_s = \int_0^\infty [\alpha_{hsa}(\lambda, T) \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi/2} I_s(\lambda, \beta, \theta) \cos \beta \sin \beta d\beta] d\lambda / \int_0^\infty \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\pi/2} I_s(\lambda, \beta, \theta) \cos \beta \sin \beta d\beta d\lambda \dots \dots \dots (2-2a)$$

いま入射太陽光が角度 β および θ によらず一定であるとする時、式(2-2a)は次式に書き換えられる。

$$\alpha_s = \int_0^\infty [\alpha_{hsa}(\lambda, T) I_s(\lambda) d\lambda]$$

* 太陽入射仰角 30° と仮定した場合で、その時の全エネルギーは 691.2 W/m² である。

$$\int_0^{\infty} I_{\lambda}(\lambda) d\lambda \dots\dots\dots (2-2b)$$

次に TK の温度にある材料から発散する熱放射エネルギーの単位面積および単位時間当たりの量は次式であらわされる。

$$q = \int_0^{\infty} \varepsilon_{hse}(\lambda, T) E_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda \quad (2-3a)$$

ここに $\varepsilon_{hse}(\lambda, T)$ は全天分光放射率 (hemispherical spectral emittance), $E_{\lambda}(\lambda, T)$ は温度 T の黒体の熱放射の分光分布を与えるプランクの式で与えられる。式(2-3)は全天全波長放射率 (hemispherical total emittance) ε を用いる時

$$q = \varepsilon \sigma T^4 \dots\dots\dots (2-3b)$$

に書き換えられる。ここに σ はステファン-ボルツマン定数で $5.669 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ の値である。放射率 ε は、式(2-3a)および(2-3b)により

$$\varepsilon = \frac{1}{\sigma T^4} \int_0^{\infty} \varepsilon_{hse}(\lambda, T) E_{\lambda}(\lambda, T) d\lambda \dots\dots\dots (2-3c)$$

で定義される。

図1および表1から太陽光と温度1000K以下に熱せられた材料からのエネルギー分布および分布の極大を与える波長 λ_{max} が、たがいに分離することがわかる。従ってもし図3に示すような階段関数的な吸収率 (α_{hse}) または放射率 (ε_{hse}) を持つ材料*が存在すれば、式(2-2b) および式(2-3c) から $\alpha_s = 0.98$ および $\varepsilon < 0.15$ と見積られる。すなわち、太陽光をよく吸収して取り込んだ熱エネルギーを逃がさない材料である。こうした性質を光選択吸収性と呼んでいる。低密度の太陽エネルギーの集熱にとって重要である。

図4にモデル平板型コレクターの一枚および二枚の透過ガラス(透過率0.90)を有する構造について集熱板が空焚きの状態で到達する最高温度をコレクターの熱伝達理論⁷⁾に従っ

図3 理想的な選択吸収面の分光特性
不透明体では反射率+吸収率=1の関係
を有するので、反射率が点線で与えら
れる物質では吸収率は実線で与えられる。
キルヒホッフの放射に関する法則から熱
的定常状態の下では吸収率=放射率の関
係が成り立つ。

図4 二つのモデルコレクターにおける集熱板最高到達温度 $(T_p)_{\text{max}}$ と選択吸収性 (α_s/ε) の関係。モデルコレクターでは集熱板とガラス板間の距離は 4 cm, ガラス間距離は 1 cm, およびコレクター背面及び側面熱損失係数は $0.43 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ で与えた。またガラスの全天全波長放射率は 0.86 とし、ガラスの太陽光吸収および赤外線透過は十分小さいとして無視した。

* キルヒホッフの熱放射に関する法則から不透明材料では $\alpha_{hse}(\lambda, T) = \varepsilon_{hse}(\lambda, T)$ が成り立つ。

表2 二つのモデルコレクターが標準気象条件下に集熱板温度 T_p で集熱効率30%で運転されるとき時の集熱板の有すべき光選択吸収性 (α_s/ε) の最小値。

α_s	$\eta=30\%$	$T_p=95^\circ\text{C}$	$\eta=30\%$	$T_p=120^\circ\text{C}$
0.6	×	(×)	×	(×)
0.7	5.6	(5.2)	×	(×)
0.8	2.3	(1.7)	7.8	(9.4)
0.9	1.6	(1.9)	4.1	(3.4)
1.0	1.2	(1.0)	2.8	(1.9)

$T_p=95^\circ\text{C}$ は LiBr 吸収式冷凍機を用いるシステムを想定し、一方、 $T_p=120^\circ\text{C}$ はフロンを用いるランキンサイクル機関を用いるシステムを想定している。
() 中に二枚ガラスコレクターでの結果を示す。

で計算した結果⁸⁾ を選択吸収性のパラメーター (α_s/ε) および吸収率 α_s の関数として示した。シミュレーションでは標準の気象条件として、日射量 1 kW/m^2 、外気温=天空温度= 20°C および風速 $v=3\text{ m/s}$ を設定した。選択吸収性の向上によって到達温度が増大する。また二枚ガラスの場合の選択吸収性の向上による到達温度増大の効果は前者と比較して弱い。

さて表2に上述の標準の気象条件の下で、上述のモデルコレクターを冷暖房給湯システムに用い集熱板温度 T_p の下で集熱効率30%で運転するための α_s/ε 値の最小値を上述のシミュレーション結果⁸⁾ から与えた。図4および表2から選択吸収性は高い集熱温度を必要とするシステム用のコレクターにとって重要であることがわかる。

3. 金属表面処理と光選択吸収性

光選択吸収性を生み出す物理的原理は大別して4つほど考えられる¹⁾。その中でも現実利用される方法としては、近赤外および赤外領域の光をよく反射する金属上に1/4波長干渉皮膜を形成して太陽光波長領域での吸収率を高める方法 (G. Haas⁹⁾ らに始まる) や赤外域で透過し、かつ可視域に吸収帯を持つ吸

収膜層を形成する方法が用いられている。特に金属基盤上に遷移金属ブラックを処理する方法が古くから (H. Tabor¹⁰⁾ に始まる) 用いられている。こうした遷移金属ブラックに対する最近の知見¹¹⁾ を以下に述べる。

銅板を NaOH および NaClO_2 を溶かした温液の中に約4分間浸漬させて銅ブ

ラックを形成した試料(A)および上記の過程の後 NaCrO_2 溶液に数分間浸漬した試料(B)の分光特性を図5に示した。図には二種の試料の垂直方向分光放射率 (N. S. R) と試料Aの 30° 入射光による角度依存全天分光反射率 (H. S. R) の測定データーを示した。式(2-

図5 Cu 基盤上のブラック Cu による反射率曲線。a) は可視域の試料Aによる 30° の入射角をもつ入射光による積分球法から求めた HSR, b) は波長 $0.5 \sim 15.0\mu\text{m}$ の垂直入射光による鏡面反射成分のみの NSR。実線 a は試料A、点線 b は試料B、一点鎖線 c は試料Aを実験室中に4ヵ月放置後得たデーターをそれぞれ示す。こうした試料の表面の走査電子顕微鏡像は写真1に類似し粒径 $0.08\mu\text{m}$ から $1.5\mu\text{m}$ の範囲の結晶粒を示す。結晶粒による可視光の散漫散乱が反射率 NSR と反射率 HSR の差異の一つの原因を与える。

2a) および式(2-3a)に従って α_s および ϵ を上述の分光特性データーから評価するにはいくつかの物理的な仮定を置かねばならない点に注意を要するが、ブラック銅が可視および近赤外の光を吸収し赤外の光をよく反射する光選択吸収性を有することがわかる。X線光電子スペクトルやオーグジュスペクトルを得ると、試料Aの表面上(厚さ数10Å程度の範囲)にはCuO, Cu₂Oおよび金属Cuの粒子結晶が形成され、試料Bではこの他にCr₂O₃の結晶粒が形成されていること、さらにこうした成分の組成は膜の深さ方向の関数であることなどが得られた。こうした材料の光選択吸収性を理論的に説明するためには、膜の光学屈折率を一樣に扱うのではなく、ある深さ(z とする)での屈折率 $n(z)$ を膜の組成や粒子の大きさを考慮して Maxwell-Garnett 理論¹²⁾¹³⁾あるいはMie理論¹³⁾に従って求め、次にそうした屈折率 $n(z)$ を有する多層膜に対して Matrix 法¹²⁾¹³⁾で反射および透過係数を計算することが必要となる。紙数の都合で計算法の詳述および実験との比較は省略する。次に銅、真ちゅう、およびステンレス鋼上に“レイデント”を用いてブラッククロム

を処理した場合を紹介する。この時の膜厚はめっき槽電圧6Vおよび電流密度10A/cm²の条件下に6分間行い0.5μmであった。N.S.R および H.S.R の分光データーを図6に示した。また、その表面の走査電顕像を写真1に示した。再びX線光電子スペクトルやオー

図6 各種金属基盤上のめっき法によるブラックCrの反射率曲線。a)は可視域でのHSR, b)は波長0.5~15.0μmでのNSR。散漫散乱による効果を考慮しても図5aのブラックCuの場合と比較して可視域での吸収率が大きいことがa)図よりわかる。膜厚を0.25μmにした場合には0.9μm~1.5μmの範囲に図5bに類似した副次的な反射率ピークが生じた。

写真1. 金属基盤上のブラッククロムの表面の走査電顕像。a) Cu基盤, b) 真ちゅう基盤およびc)はステンレス鋼303の場合を示す。倍率はc)中に示した矢印が1μmを与える。粒径1μm~0.5μmに分布する。特にa)では各粒結晶が合体する程度まで粒成長が進んでいる。こうした合体したものの表面は比較的滑めらかに見える。こうした滑めらかな面の存在が図6のCu基盤の可視域での反射率NSRと反射率HSRの差異が小さい一つの原因と考えられる。

ジェスベクトルを銅基盤の試料で得る時、ブラッククロム皮膜が Cr_2O_3 、金属 Cr および金属 Cu の粒結晶から成り立ち、金属 Cr は皮膜と基盤の境界に多く分布し、金属 Cu は皮膜の深さに従って多く分布することがわかった。他の金属（極く表面上の Ce（添化物）を除く）や金属酸化物によるスペクトルは認められなかった。150°C に室内で 8 時間加熱し、室温に戻し 16 時間保持する熱サイクルを 3 回繰返した試料での光学特性の変化は認められなかった。こうした熱サイクルによるブラッククロムの耐候性については Ignatiev¹⁴⁾ の文献などが参考となる。

4. ま と め

さて、先に序論で述べた光熱変換材料についての要求をすべて満足するものは正直のところほとんど無い。今後ともこうした良き材料に向かっての開発努力は続けられねばならない。表面処理技術の包含する分野は広く、CVD 法やスパッター法も含んでよいかも知れない。CVD 法によるアモルファス皮膜に関する最近の話題²⁾ や我々も行なっている高周波スパッターによる高融点材料の多層膜¹⁵⁾ などの高温で安定性を有する光選択吸収性についての話題は次の機会に譲りたい。

文 献

- 1) 種村栄; エレクトロセラミクス, **7**, 春号, pp 37-40, **7**, 夏号, pp 34-40(1976)/精密機械, **44**, [1], pp 39-46(1978).
- 2) B.O. Seraphin; Solar Energy Conversion Solid-State Aspects, Springer-Verlag, Berlin, Ch. 2(pp 5-56), (1979).
- 3) A.J. Sievers; ibid, Ch. 3(pp 57-114), (1979).
- 4) Y.S. Touloukian ed.; Thermal Pro-

- erties of Matter (The TPRC Data Series), **7**, **8** & **9**, Plenum Press, N.Y. (1971).
- 5) 例えば R. Siegel & J.R. Howell; Thermal Radiation Heat Transfer, Ch. 2, Mc Graw-Hill, N.Y.(1972).
 - 6) M.P. Thekaekera; Data on Incident Energy, "The Energy Crisis and Energy from the Sun", Inst. for Env. Sciences, U.S.A. (1974).
 - 7) 例えば J.A. Duffie & W.A. Beckman Solar Energy Thermal Process, Wiley and Sons, N.Y. ch. 7 (1974).
 - 8) 種村栄他; 名古屋工業技術試験所第26回研究発表会予稿集, 名古屋, pp 55-60 (1979)/第15回熱測定討論会講演要旨集, 日本熱測定学会, 東京, pp 12-13(1979)/publication in preparation.
 - 9) G. Hass et al; J. Opt. Soc. Amer., **46**, pp 31 (1956).
 - 10) H. Tabor; Bull. Res. Council of Israel, **5A**, [2], pp 10 (1956).
 - 11) S. Tanemura et al; The Extended Abstracts of International Solar Energy Society (ISES) Congress at New-Delhi in Jan. 1978, **2**, pp 859-865 (1978)/種村栄他; 第24回応用物理学関係連合講演会予稿集, **28 PG-5** (1978).
 - 12) 例えば, 金原 榮, 藤原英夫; 薄膜 (応用物理学選書), 裳華房, 東京, 第5章 (1979).
 - 13) 例えば光学の一般的教科書, M. Born & E. Wolf; Principles of Optics (4th edition), Pergamon Press, Oxford, Ch. 1 & 13 (1970).
 - 14) A. Ignatiev; The Proceedings of ISES congress at Atlanta in Jun. 1979. Pergamon Press, N.Y. **2**, pp 1883(1979).
 - 15) S. Tanemura et al; The Abstract of "Colloque International Oxydes Refractaires pour Filieres Energetique de Heute Temperature" at Odeillo (France), 28th July 1977, A8 (1977)/full paper in preparation.