

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ふく射の波長制御と熱光起電力発電への展開に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	熊野智之
Author(English)	tomoyuki kumano
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第4194号, 授与年月日:2023年3月31日, 学位の種別:論文博士, 審査員:花村 克悟,平井 秀一郎,末包 哲也,伏信 一慶,野崎 智洋
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第4194号, Conferred date:2023/3/31, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

令和 4 年度

東京工業大学 学位論文

ふく射の波長制御と熱光起電力発電への展開に関する研究

Spectral Control of Radiation Transfer for Thermophotovoltaic
Generation of Electricity

熊 野 智 之

目次

第1章 緒 論	1
1.1 ふく射輸送の利用と課題.....	1
1.1.1 加熱乾燥.....	1
1.1.2 熱光起電力発電.....	2
1.2 波長選択の種類と特徴	3
1.2.1 選択放射.....	3
1.2.2 選択透過.....	6
1.3 本研究の目的と各章の概要.....	8
 第2章 希土類酸化物粒子分散釉薬膜による波長選択放射	21
2.1 緒言	21
2.2 希土類酸化物粒子分散釉薬膜の基礎特性と近赤外放射率.....	23
2.2.1 サンプルの作製.....	23
2.2.2 膜の特性.....	24
2.2.3 膜内部の構造	28
2.2.4 垂直放射率スペクトル.....	30
2.3 希土類酸化物粒子分散釉薬膜の焼成プロセスの解明および散乱抑制法の検討.....	34
2.3.1 石灰釉の熱物性.....	34
2.3.2 石灰釉と Er_2O_3 の反応.....	37
2.3.3 平衡状態に至る焼成後の膜の内部構造	40
2.3.4 屈折率と散乱特性.....	43
2.3.5 散乱低下に向けた Er 領域サイズの制御	45
2.4 多結晶セラミックス表面にある透明希土類酸化物膜の1次元ふく射伝熱解析.....	48
2.4.1 記号.....	48
2.4.2 解析モデルおよび方程式.....	49
2.4.3 解析結果.....	52
2.5 結言	57
 第3章 多層コート石英ガラスフィルターの積層による半球入射ふく射の波長選択透過	60
3.1 緒言	60
3.2 半球入射に対するバンドパスフィルタリングのコンセプト	61
3.3 積層石英ガラスフィルターの特性に関する1次元数値解析.....	62
3.3.1 記号.....	62

3.3.2	斜入射を対象とした反射防止膜の設計	63
3.3.3	光線追跡法による解析モデルおよび方程式	69
3.3.4	解析結果	71
3.4	積層石英ガラスフィルターの選択透過性に関する実証実験	78
3.4.1	黒体炉およびフィルター保持部の角度特性	78
3.4.2	半球入射-半球透過率スペクトル測定	84
3.5	結言	87
第4章	石英ガラス多孔質体を用いたエネルギー循環型 TPV システムへの展開	91
4.1	緒言	91
4.2	燃焼を利用したエネルギー循環型 TPV システムのコンセプト	92
4.3	1次元数値解析による基礎特性の解明	94
4.3.1	記号	94
4.3.2	解析モデル	95
4.3.3	定常状態における温度分布およびふく射エネルギースペクトル	99
4.3.4	エネルギー収支およびパラメータの最適化	101
4.3.5	エミッター放射率の制御	103
4.4	実験装置の開発と発電実験によるエネルギー収支の検討	107
4.4.1	実験装置および実験手順	107
4.4.2	定常状態における温度分布	108
4.4.3	装置外部に取り出されるふく射のエネルギースペクトル	111
4.4.4	出力電力とエネルギー収支の評価	113
4.5	結言	117
第5章	結 論	122
Appendices		
A	多結晶アルミナの放射率スペクトル測定	126
B	積層ガラス系の分光測定における偏光特性	128
C	往復流動超断熱燃焼に用いたバーナー	134
謝 辞		136
発表論文リスト		137

第1章 緒 論

1.1 ふく射輸送の利用と課題

1.1.1 加熱・乾燥

有機物や溶剤を用いる各種製造プロセスにおいて、加熱・乾燥は品質を左右する重要な工程である。例えば、スラリーの塗布乾燥によって成型されるリチウムイオン電池の電極は、不適切な乾燥条件ではバインダーが膜表面に析出し電池性能が劣化する^[1]。均一性に優れた熱風方式が主流であるが、大規模な被加熱物に対しては加熱容量が不足し、スループットが低下するといった短所がある。一方、ふく射方式は応答性が速い、乾燥時間が短い、粉塵の付着が少ないなどの利点を持つ。加熱・乾燥対象である有機物や溶剤は分子の選択吸収性に起因した複数の吸収帯を有するが、赤外線ヒーターは赤外域においてブロードな放射スペクトルを示す。例えば、ランプヒーターは可視～3 μm 、セラミックヒーターは5～10 μm で放射率が高く灰色体に近い^[2]。また、ランプヒーターではガラス管からもふく射が放射される。このため、有機物が過度に温度上昇し熱による損傷を受けやすいという課題があった。また、発火性や爆発性を有する溶剤を安全に利用するためにも、加熱・乾燥工程の低温化が求められている。そのためには、吸収帯のふく射を選択的に照射することが有効である。

O-H、N-H、C-Hの各伸縮振動モードによる吸収は、それぞれ約2.9、3.0、3.3 μm で生じる^[3, 4]。よって、水や有機溶剤に対しては3 μm 付近のふく射を選択的に放射するエミッター、あるいは選択的に透過（それ以外は反射）するフィルターが必要である。ただし、厚みがある液体では分子による選択吸収性は弱まるため^[5]、薄い形状の製品が対象となる。具体的には、電子部品の表面実装におけるはんだ接合が挙げられる。はんだペーストの厚みは0.1～0.15 mmである。リフロー炉の温度は200～250℃程度にまで上昇するため、電子部品の熱的損傷や熱変形した基板の反りによる接触不良が問題となっている^[6]。3 μm 付近の波長帯は、松脂が主成分のはんだフラックスの他ガラスエポキシ基板も吸収帯を有している^[7]。他の応用例として、インクジェット印刷が挙げられる。商業用のポスター印刷に広く利用されているインクは、主成分（希釈材）が水である染料インクと有機溶剤である顔料インクに分類される。染料インクは顔料インクに比べて沈殿やノズルの詰まりなどがなく高速印刷が可能であるが、乾燥時間がかかるという欠点がある。染料インクを迅速に乾燥させるために水の吸収帯のふく射強度を高めることが有効である。また、顔料インクにおいても、保湿剤であるプロピレングリコール等を選択的に乾燥させることで省エネルギーに繋がる可能性がある。さらに、携帯に便利で水なしでも服用できる厚み0.08～0.1 mmの口腔内崩壊（Orally Disintegrating: OD）フィルム製剤への応用も検討する価値がある。現状では、

基材成分に薬剤等を加えた溶液を塗布した後熱風炉や赤外線イメージ炉による乾燥が行われているが、フィルムをより低温で乾燥できれば使用可能な薬剤の種類が増える。

このように、赤外域のうち特に 3 μm 付近のふく射を選択的に照射する加熱・乾燥法は、従来型の広帯域のふく射加熱とレーザー加熱の中間に位置する技術として、工業的に広く有用であると言える。

1.1.2 熱光起電力発電

熱光起電力 (Thermophotovoltaic : TPV) 発電は、高温物体から放射される熱ふく射を近赤外域の光電変換素子に導いて電力を得る、熱から電気へのふく射を介したエネルギー変換である^[8]。主に熱源、エミッター、フィルター、TPV セルの 4 要素から構成され、化石燃料の燃焼熱や太陽光の集光熱、放射性同位体の崩壊熱など多様な熱源が利用可能である^[9,10]。TPV セルは直接遷移型である III-IV 族の化合物半導体素子であり、様々な種類のものがある。概ね、エネルギーバンドギャップ E_{bg} は 0.50~0.74 eV (カットオフ波長 λ_c は 1.7~2.3 μm)、発電密度は 2 W/cm² 以下、(E_{bg} 以上の全ふく射エネルギーに対する) 発電効率は 15~30% である^[11-14]。約 2 μm 以下の波長のふく射が発電対象であるため、Wien の変位則よりエミッター温度は 1000°C 以上が求められるとともにふく射の波長選択が必須である。理想的な波長選択は、 λ_c 以上の波長成分がなく、かつ λ_c 以下の波長域全体 (広帯域) あるいは λ_c よりも僅かに短い波長域のみ (狭帯域) で黒体に近いふく射スペクトルを達成することである。TPV セルでは E_{bg} 以上の光子のエネルギーは熱損失となる。このため、広帯域型は出力発電密度が高いが変換効率が低い、狭帯域型は変換効率が低いが発電に寄与する光子の数自体が少ないため発電密度が低い、という特徴を持つ。また、狭帯域型ではエミッターの加熱に要する熱エネルギーをより抑制できる。よって、単一の TPV セルを用いる場合は狭帯域型の波長選択が望ましい。システム全体の発電効率 η_{all} は TPV セルの発電効率 η_{cell} が律速となるが、外部量子効率の高い波長帯に限れば 30% 以上の効率で発電することも可能である^[14,15]。

1960 年に MIT の Pierre Aigrain 客員教授により提唱された TPV 発電は、当初米国で宇宙用や軍事用の小型電源の開発を背景に研究が進められた^[16]。70 年代になると、熱電発電が注目されたことや石油危機などから、化石燃料を用いた TPV 発電の研究は下火になった。しかし、90 年代には半導体技術の発展を背景に、レジャー用電源や家庭用暖房器具におけるコジェネレーションなど一般家庭における利用が検討されるようになった^[17,18]。2000 年代に入ると、ポータブルな小型電源として、火炎や触媒を利用した cm サイズの微小な燃焼器 (マイクロコンバスタ) を応用した TPV システムが開発されるようになった^[19-22]。代表的なもので 562 W の入力に対して 8.3 W の出力 ($\eta_{all}=1.5\%$) が報告されている^[22]。マイクロコンバスタは熱電発電への応用がより活発であるが、その場合の η_{all} は 2.9~4.6% である^[23]。また、2000 年代には電磁波と物質との相互作用に関する研究や MEMS 技術の進歩

により、微細構造を利用した波長制御手法が数多く提案され、TPV 発電に応用されるようになった^[24-28]。2010 年代以降は、プラズモニク完全吸収体の応用とエネルギーハーベスティングの観点から太陽光の集光熱を熱源としたソーラーTPV (STPV)が主流となり、プラズモニクスを応用した波長選択アブソーバー/エミッターの研究が本格化した^[29-34]。STPV システムでは理論的には 85%以上の発電効率が期待できるとされている^[35]が、これまでに達成された η_{all} は 10%未満である^[31, 33, 36-38]。湯上らのシステムでは、光学的な損失が 31~48%、TPV セルにおける損失が 28~39%、熱伝導による損失が 11~18%と見積もられている^[36, 38]。STPV は真空中が前提であるが、燃焼を用いる場合など真空断熱のないシステムでは、熱マネジメントが特に大きな課題となる。環境発電である STPV と同様に発電効率の低さがある程度許容される用途として、産業プロセスにおいて未利用のふく射による発電が挙げられる。例えば、24 時間操業の製鉄所における連続鋳造や熱間圧延工程では、高温スラブから大きなふく射エネルギーが放出されている。すでに連続鋳造工程では熱電発電システムの導入が検討されており、1 モジュールでの最大発電出力密度 0.96 W/cm^2 (最大発電効率 7.2%) が達成されている^[39, 40]。一方、波長選択によって TPV セルを空冷で用いることができれば、より効率的なエネルギー回収が期待できる。

1.2 波長選択の種類と特徴

1.2.1 選択放射

ここでは、主に TPV 発電への応用を目的とした波長選択エミッターについて述べる。

(1) 元素由来の光学特性を利用したエミッター

希土類元素の放射は最外殻ではない 4 f 軌道間の遷移に起因するため、波長は結合状態に依らず元素ごとに固有である。このため希土類元素は、ガスマントルをはじめとする照明用蛍光体や CRT ディスプレイ用蛍光体、固体レーザー、光ファイバー増幅器など長年に渡って多方面に応用されてきた^[41, 42]。放射ピークの波長は、Tb の $0.54 \mu\text{m}$ から Dy の $3.02 \mu\text{m}$ までの範囲に及ぶ。よく用いられる元素は Yb, Nd, Pr, Er, Ho であり、主な放射帯はそれぞれ 1.03, 1.06, 1.30, 1.55, $1.85 \mu\text{m}$ である。ピークの半値全幅は元素や波長によって異なるが、概ね数百 nm である^[43]。TPV 用では希土類イオンを高濃度でドーピングした単結晶セラミックス、YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) と同様のガーネット構造を母体とした単結晶体あるいは非晶質体 (ガラス)、希土類酸化物をコーティングした多孔質セラミックスなどに関する研究が行われてきた^[30, 44-50]。このような希土類酸化物エミッターは、高温域でも大気中で利用できることと、温度や結合状態が変化しても放射ピークが安定していることが最大の長所である^[45]。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_2\text{O}_3$ 共結晶は 1700°C での耐熱性が^[48]、Er-YAG 単結晶は 1350°C での耐熱性に加えて STPV において 300 時間の耐久性が確認されている^[43, 51]。多結晶 Yb_2O_3 膜と

多結晶 ErAG 膜は、それぞれ 1462°C, 1452°Cでの耐熱性が確認されている^[46,49]。また、元素の性質が酷似しているため、基本的には同じ手法で全ての希土類元素を利用できる点も長所である。一方で、波長帯や波長幅を任意に選択できない、1つの元素に複数の放射帯が存在する、といった原理上の短所がある。Co や Ni などの遷移金属元素も最外殻ではない 3d 軌道の遷移に起因した選択放射性を有するが、その波長は元素の結合状態に依存する^[43]。このため、TPV 発電にマッチした条件を予め見出す必要がある。Ferguson らによって、MgO を母体として数%のモル分率で NiO や Co₃O₄ を組み込んだ場合に 1300~1400°Cの温度でそれぞれ 1.41, 1.48 μm にピークが現れることが報告されている^[52,53]。ただし、僅かな組成の変化や温度によって変化するため希土類元素に比べて実用性は劣る。

(2) 表面の微細周期構造を利用したエミッター

狭帯域のふく射はエネルギー量が少ないため、高い精度での波長マッチングが求められる。このため、プラズモニクスに基づいた物質の空間的デザイン（多くは、表面に設けられた波長サイズまたはそれ以下の周期微細構造）による波長制御法が注目されている。これらは主に、フォトリソニック結晶とメタマテリアルに分類される^[44]。

フォトリソニック結晶 (Photonic Crystals: PhCs) は、波長オーダーのサイズで屈折率が周期的に変化する構造体である。構造によって Fabry-Pérot 干渉、ブラッグ反射、空洞共振、表面プラズモン共鳴など関連する物理現象は様々であるが、フォトリソニックバンドギャップを形成することが原理的な特徴である^[54]。一般的に、1 から 3 次元へと高次元になるほど製造は困難であるが放射/吸収スペクトルを柔軟に制御できる。1次元構造の代表例は、反射を防止することで吸収率 (Kirchhoff の法則より放射率) を高める誘電体多層膜であるが、Si や Ag, W など誘電体以外の材料が用いられることもある^[55-58]。2次元構造は、W や Ta などの高融点金属の表面に周期的な空洞や突起を形成したものが代表的である^[59-61]。3次元構造には、woodpile 型や inverse opal 型と呼ばれるものがある^[62,63]。PhCs は条件によっては放射ピークにおいて 1 に近い放射率 (指向放射率が半球放射率か明記されていない場合が多い) が実現できる※¹ が、一般的に希土類元素と比較すると放射帯の波長幅は広い^[27, 30, 44, 67]。また、回折格子型をはじめ 2次元構造のものは偏光依存性や指向性を生じやすく、指向性を抑制するためには別途工夫が必要となる^[36,68]。耐熱性については、HfO₂ でコーティングした Ta あるいは W の 2次元 PhCs について 1000°C付近での実験例があり、300 時間の耐久性も確認されている^[30, 69, 70]。しかし、それらは全て真空や不活性ガス雰囲気中である^[30, 44]。また、Al₂O₃ でコーティングした 3次元 PhCs の周期構造が 1400°Cに近づけるにつれて消失した例があり^[63]、構造が複雑であるほど高温での使用には課題がある。近年では、1次元 PhCs と類似の構造であるがサイズがナノレベルである多層膜積層構造の研究も活発に行われている^[31, 71]。Mo と HfO₂ あるいは W と YSZ (Y₂O₃ 安定化 ZrO₂) から成る多層膜積層構造は、真空中で約 1200~1300°Cでの耐熱性が報告されている^[36,38]。しかし、こちらも放射ピークがブロードであるため、実際の STPV システムには長波長カットフィルタが併用されている^[31, 36, 38]。

※1 プランク関数を越える実験結果も幾つか報告されている^[64-66]が、それらは非平衡状態が前提であるため、実際には黒体以上の単色放射能を利用することは困難と考えられる^[44]

メタマテリアル(Meta-materials: MMs)は、サブ波長サイズの構造体によって電磁場を制御し、自然界に存在しない光学特性を発現させた材料の総称である。MMs は PhCs よりも構造体のサイズが小さく、より技巧的に電磁波と物質の相互作用を利用したものと言える。代表的なものは、金属-誘電体-金属 (MIM) の3層から構成されるパッチ型プラズモニック共振器を周期的に配置したメタサーフェスである^[30, 44, 72]。最上層の各金属部がアンテナの役割をするため、広い入射角度に渡って共振波長のふく射のみを完全に吸収することができる^[73]。この最上層の金属部には正方形や十字、円盤型など様々な形状が提案されており、特に U 字や C 字型のものは分割リング共振器として知られている^[44, 72, 74]。これらは、通常の光ではなく、金属内の電子固有振動と電磁波を結合した表面プラズモンポラリトン (Surface Plasmon Polariton: SPP) の共振器である。その原理は磁気共振 (共鳴) であり、MIM 間にループ電流が形成されているとみなせることから LC 共振回路による等価モデルが成り立つ^[75]。MMs は、特定波長域において1に近い放射率/吸収率の実現やスペクトル幅の調整が可能である。さらに、異なるサイズの共振器を混在させることでピークを複数にすることや、偏光状態や指向性を制御することもできる^[76-79]。当初は、金属部に融点^[44, 80-81]が1000°C程度である金や銀が用いられていたため、500°C以上の温度で使用することは想定されていなかった^[44, 80-81]。そのため、エミッターとしてはピークが5~10 μm にあるものが殆どであり、熱処理やパッシブ冷却技術など比較的低温度域での応用が検討されていた^[44, 73, 82-83]。その後、Pt (融点 1768°C) や、W, Ta, Mo といったさらなる高融点金属の適用によって1000°C程度での利用が可能となり、1~3 μm を対象とした波長選択エミッターが研究されるようになった^[84-87]。空気中では750°Cで耐熱性が確認された例 (Pt-SiN-Pt 系) があるが、それ以上の温度域では真空や不活性ガス雰囲気が必要となる^[44]。Pt-Al₂O₃-Pt 系 MMs については、1027°C (Ar 雰囲気) で繰り返し加熱を行った場合、最上層における Pt の形状が劣化することが報告されている^[84]。MMs では形状の変化はスペクトルの変化に繋がるため、表面微細構造の高温での安定性や長時間の耐久性は課題となっている。また、Shemelya らの研究 (Pt-Al₂O₃-Pt 系, 650°C) では対象とした1 μm での吸収率は0.6、半値全幅は約500 nm であり、Woolf らの研究 (Pt-Al₂O₃-Pt 系, 1055°C真空中) では1.8 μm 付近で1に近い放射率が得られているものの波長幅が極めてブロードなため、TPV セルを用いた発電試験時には長波長カットフィルターが併用されている^[85, 86]。このように、1~3 μm においては MMs による理想的なスペクトル制御の実現が難しいことが示されている。また、ナノサイズの物質はバルク時と物性値が異なるため、融点の低下などの物性値の変化についても考慮する必要がある^[30, 86]。一方、横山らは Mo-Al₂O₃-Mo 系について、対象である6 μm の放射ピーク波長が幅広い温度変化 (360~1000°C, 真空中) や放射角度によって変化しないこと、1000°Cでの加熱後も構造に変化がないことを明らかにしている^[83]。ただし、3 μm の放射ピークについては放射角度によってスペクトルが大きく変化するなど、ピークによって特性が異なることも示されている^[83]。

高温域においてプラズモニクスが応用できないという従来の問題は原理的には解決され

たと言えるため、将来的には 1000°C以上で安定的に使用できる PhCs や MMs の開発が期待できる。また、すでに 1 ユニット 16 cm² という大面積の MMs も作製されており、並べて配置すれば m サイズのものも実現可能と考えられる^[82]。加えて、金属層を利用した通電加熱が可能で温度制御しやすいといった長所がある。しかし、表面微細構造を有するエミッターは不活性ガス雰囲気や真空断熱下で動作させる必要がある。このため、実際に使用できる面積や立体角度が制限されるとともに透過窓による反射損失が発生する^{※2} など、大きな制約が生じる。また、製造や導入に必要なコストが高いことも実用化に向けた課題である。

Planck の法則によれば、1.8 μm の単色放射能は 1200 K で放射率 1 の場合よりも、1400 K で 0.5 の場合の方が大きい。このため、波長がマッチしていることを前提とするならば、希土類酸化物は(i)大気中において 1000°C以上で長時間使用できる、(ii)温度や化学変化に対してピーク波長が不変かつ狭帯域で指向性が小さい、(iii)大面積化や様々な形状での製造が容易、などの点から最も実用性に優れた波長選択手法と言える。

1.2.2 選択透過

工業的には SiC のような灰色体や黒体に近いエミッターを扱う場合も多いため、フィルターによるふく射の選択透過は重要な要素となる。TPV 発電におけるフィルターは、透過波長帯のふく射を 100%透過し、それ以外の波長域では 100%反射させることが理想である。これは、不要なふく射をエミッターに戻すことで熱源の熱エネルギーが節約でき、熱からふく射への変換効率が向上するためである^[88]。一方、フィルターによるふく射の吸収は、熱損失となりやすい上にフィルターの温度上昇による性能の劣化やふく射の再放射を招くため、極力小さいことが求められる。フィルターは、そのスペクトル特性から、エッジパスフィルターなどの広帯域型とバンドパスフィルターなどの狭帯域型に分けられる^{※3}。一般的にガラスや半導体の表面に形成されるため、独立した TPV フィルターとしてのみならず TPV セルと一体化して用いることが可能である^{※4}。以下に、主に TPV 発電用の波長選択フィルターについて、構造によって分類して述べる。

(1) 1次元構造のフィルター (1次元 PhCs)

基板に対して屈折率が高い層と低い層が交互に配列された構造を有する誘電体多層膜フィルターが代表的である。膜材料の組み合わせは半導体-誘電体、誘電体-誘電体、金属-誘電体のいずれも可能であり、Si/SiO₂、TiO₂/SiO₂、Ag/SiO₂などの多層膜が研究されている^[90-98]。この種のフィルターは膜の層数が多いほど目的のスペクトル特性に近づけられるが、入射角度に対する依存性が高まるため平行光（通常は垂直方向）が対象となる。このため、拡散光に対して用いる場合は、(i)フィルターへの入射角度を予め限定する、(ii)角度依存性を考慮した膜設計を行う、(iii)他のフィルターと組み合わせる、などの対策が必要となる。(i)には、円柱状のエミッターの周囲を取り囲むようにフィルターを設置するなどして幾何学的に拡散放射を垂直入射に変換する方法がある^[99-101]。(ii)には、Si などの屈折率が高い材料

※2 透過窓によるふく射損失は、参照面との比較で求められた放射率や吸収率には反映されない点に注意が必要である

を用いる方法がある^[92-94]。しかし、低屈折率層が必要であるため効果は限定的であり、Siでは約1.1 μm 以下の波長で吸収が生じるといった問題もある。(iii)については、誘電体多層膜とプラズマフィルターを直列に接続したものがタンデムフィルターとして知られている^[102-105]。プラズマフィルターは高濃度で不純物をドーピングした半導体やTCO (Transparent Conducting Oxides)の薄膜であり、プラズマ周波数以下のふく射を反射する。膜の物性に依存するため柔軟な波長制御が困難であるが、プラズマフィルター単独でTPVへの応用が検討された例もある^[106, 107]。誘電体多層膜では、温度や膜厚などに対するロバスト性や製造コストの観点からも層数は少ないことが望ましいが、一般的には少なくとも10層以上の膜が必要である^[108-110]。SiやYSZなど1種類の高屈折率材料を用い、一部を多孔質にして低屈折率部を形成する方法は膜数の低減に有効である^[111]。ただし、膜数は $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ エアロゲルの場合においても10層(5周期)は必要である^[88]。その他のフィルターとしては、膜中の屈折率を膜厚方向に周期的に変化させたルゲートフィルターがTPV発電用に設計された例がある^[112]。また、角度特性に注目すれば、膜中の屈折率を連続的に変化させたものや SiO_2 や GeO_2 などのReststrahlen反射を示す材料を応用したものが広角度低反射膜として提案されている^[113-115]。しかし、不均質膜は理想の屈折率分布を得ることが難しいとともに波長の50倍程度の厚みが必要であることや、1~2 μm にReststrahlen帯を有する材料がないことからTPVには応用されていない。Fabry-Pérot干渉を利用した単色光に近い狭帯域フィルターについても、透過するふく射エネルギーが小さく入射角度依存性が強いことから、TPVへの利用には不向きである。

(2) 2, 3次元構造のフィルター (2, 3次元PhCs)

誘電体の表面や内部に形成された金属面の2次元周期構造(幾何学パターンのスリットや突起)によって、特定の波長帯で電磁波を透過させるFSS (Frequency Selective Surface)フィルターが代表的である^[104, 116-120]。主な原理は、入射した電磁波によって金属中に微小電流が発生し、その電流によって誘起される電磁場と電磁波との相互作用であり、PhCsの1種である。TPV発電では独立したフィルターとして用いられることが多く、入射角度依存性が小さい、サイズによって透過ピークの波長を柔軟に変更することができる、大面積化が比較的容易といった特徴がある。しかし、透過帯の半値半幅が1 μm 程度とスペクトルはブロードであり、単独では発電に不要な長波長域のふく射を十分にカットすることができない^[27]。さらに、透過帯での吸収(金属のオーム損失)が大きく、吸収を小さくすると長波長域での透過率がさらに高くなるという問題がある^[104, 117]。近年では、同様の構造がCaiらによってRAA (Resonance Antenna Array)あるいはAAA (Annular Aperture Array)フィルターとして研究され、従来のFSSフィルターよりも透過帯幅ならびに吸収を大きく低下(半値半幅は0.1~0.3 μm)できることが数値計算によって示されている^[122, 123]。他の2次元PhCsでは、透過型の回折格子を利用したTPVフィルターが検討されているが、2 μm 以上の波長域において十分にふく射をカットできないという欠点がある^[121, 124]。また、 SiO_2 粒子の自己組織化を利用したものなど3次元PhCsの応用が検討された例があるが^[121, 125]、透

※3 狭帯域型における波長幅は、レーザーと同程度の単色性に優れたものから数 μm の範囲に渡るものまで様々である

※4 TPVセルには、表面のフィルター以外にも背面に n_c 以上の波長のふく射を反射させる反射面が設置されることが多く、それらを総称してCSFR(cold side filters or reflectors)と言う^[89]

過スペクトルを制御することは難しく、TPV への応用に向けては課題が多い。一方、MMs はナノレベルでの共振（共鳴）現象により選択的な完全吸収を発現させるものであるため、アブソーバーとしては利用されるが選択透過には用いることはできない。しかし、MIM 構造に代表される MMs は、THz の領域（波長 0.1~1 mm）において高屈折率低反射サーフェスや平面アンテナなどに応用されており、将来的には 1~3 μm の近赤外域（約 100~300 THz）へ応用される可能性がある^[126]。

2, 3 次元の PhCs を利用したフィルターは、TPV 発電に適合した狭帯域の透過スペクトルが実現されておらず、高コストであることから実用化への障壁が高い。また、文献では測定された透過/反射スペクトルが半球入射-半球透過/反射でない（あるいは指向量か半球量か不明な）ものが多く、ふく射エネルギー輸送の制御という観点でも不明な点がある。したがって、構造がシンプルで製造技術が確立されている均質膜の誘電体多層膜が実用性に優れている。ただし、従来の誘電体多層膜フィルターでは、拡散光に対して直接的に狭帯域での選択透過を実現することは困難であった。これは、基板上に多数の膜を有する構造であることが要因である。本研究では、僅かな層数の膜を有する基板を多数積層するという発想に基づき、実用的で拡散入射に対して準単色的な波長選択が可能な独立型の TPV フィルターを開発することを試みる。

1.3 本研究の目的と各章の概要

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、産業分野における再生可能エネルギーの利用、省エネルギー化、未利用エネルギーの活用がより一層求められている。本研究では、近赤外域における狭帯域でのふく射輸送という点に着目し、加熱・乾燥工程における省エネルギーや、高温物体から放射される未利用のふく射による発電に資する実用的な波長選択手法の確立を目的とする。特に既存の設備への組み込みやすさを重視し、加熱・乾燥では希土類酸化物膜を用いた波長選択セラミックエミッター、製鉄所における高温スラブなどの放射体に対しては選択透過石英ガラスフィルターを提案する。その性能については、放射率や反射率といった光学物性だけでなくふく射エネルギー量によって評価する。TPV 発電を前提として 1.5~1.8 μm の波長域を対象とするが、希土類元素や石英ガラスの光学特性を考慮すると、可視から約 3 μm までは同様の手法での波長選択が可能である。一方、これまでの TPV 研究で明らかなように、エミッターとフィルターのいずれかのみで理想的な波長制御を達成することは困難である。また、微細周期構造によってそれを突き詰めていくと汎用性が失われ、実用化への障壁が高くなるというジレンマもある。本研究で提案するエミッターとフィルターは、2つを組み合わせることでより理想的な波長選択が達成できる。ただし、狭帯域エミッターはふく射熱流束を高めるために高温で、ガラスを基板としたフィルターはガラスからの放射を抑えるため低温で用いる必要がある。そのため、これらを複合化した

システムでは、エミッターを効率よく加熱するとともにフィルター温度を低温に維持するための熱マネジメントが重要となる。そこで、波長選択とエネルギー循環を両立した燃焼駆動による自立型 TPV 発電システムを1つの例として提案する。燃料全般が使用できるこのシステムでは、カーボンニュートラルの観点から(1)各種バイオマス、(2)バイオガスとしての CH_4 ^{※5}、(3) (2)の改質または再生可能エネルギー起源の電気を用いた水の電気分解によって得られる H_2 、(4) (3)を合成した NH_3 、の利用が想定される。(2)では、LNG・天然ガスの既存のサプライチェーンをそのまま利用できる。(3)や(4)では、再生可能エネルギーは偏在する上安定性に欠けることから、貯蔵・輸送のためにバッテリーよりもエネルギー密度が大きい H_2 や NH_3 の利用が有効である。また、マイクロガスタービンやガスエンジンと比較すると、動作部分がない TPV 発電は保守性に優れ、静かであるといった特徴がある。

本論文の構成および概要は以下の通りである。

第2章では、 $1.5\ \mu\text{m}$ 帯のふく射を選択的に放射するエミッターとして、Er 酸化物を分散した釉薬（ゆうやく、うわぐすり）をアルミナ表面に形成した構造を提案し、その有効性について検証する。まず、釉薬と Er_2O_3 粒子の混合比の違いによる膜の構造や放射率スペクトルの変化を明らかにし、TPV 発電への応用の観点から混合比を最適化する。また、従来の多結晶希土類酸化物エミッターと比べて機械的強度が高く実用性に優れていることを示す。次に、高温で釉薬と Er_2O_3 粒子が反応するプロセスを解明し、焼成温度による Er 領域の組成や形状の推移を把握する。さらに、散乱を抑制するための Er 領域のサイズおよびそのサイズの実現方法について検討する。最後に、ナノサイズの Er 酸化物粒子が分散した散乱のない理想膜を考え、1次元数値解析によりこの種のエミッターにおける単色放射率の上限を調べる。

第3章では、 $1.8\ \mu\text{m}$ 帯のふく射を選択的に透過させるフィルターとして、2, 3 層の反射防止膜を有する石英ガラスを多数並べた積層石英ガラスフィルターを提案し、その有効性について検証する。まず、薄膜理論に基づき、半球入射全体を対象とした反射防止膜の設計指針を決定する。そして、光線追跡法による1次元数値解析によって半球透過、反射、吸収スペクトルを計算し、TPV 発電への応用の観点から膜の層数、屈折率、厚みを最適化する。次に、ガラス1枚の厚みと枚数によるフィルター性能の推移を調べ、光源からのふく射エネルギーを最も有効利用できる範囲を明らかにする。また、膜の屈折率や厚みが設計値からずれた場合でも性能は変化しにくく、従来の多層膜フィルターと比べて実用性が高いことを示す。さらに、半球透過率スペクトルを測定するための実験系を構築し、分光器出力の角度特性を把握する。その上でフィルターの半球透過率スペクトルを測定し、数値解析結果の妥当性を確認する。

第4章では、多孔質体による往復流動超断熱燃焼を応用した TPV 発電システムを提案し、各種パラメータの最適化によって達成が見込める発電効率を明らかにする。まず、1次元数値解析により、エネルギー循環によって達成可能なガスおよびエミッターの最高温度を明らかにする。また、積層石英多孔板や発泡セラミックスに関する条件がエネルギー収支

※5 メタネーションによる気体合成燃料としての CH_4 も利用可能である

に及ぼす傾向を分析し，熱から波長選択されたふく射へのエネルギー変換効率が従来のシステムよりも優れていることを示す．次に，燃焼方式の異なる 2 種類の実験装置を製作し，温度分布やふく射エネルギースペクトルからエネルギー循環と波長選択とが両立されていることを確認する．さらに，GaSb セルを用いた発電試験を行って実際の発電効率やエネルギー収支を見積もり，数値解析結果と比較することで理想的なシステムの形を検討する．

第 5 章では，本研究で得られた結論を総括する．

参考文献

- [1] 近藤良夫, “選択波長赤外線を用いた新規熱処理プロセス”, JSME TED Newsletter, No. 83, (2017), pp. 9-14.
- [2] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, Fundamentals of Heat and Mass Transfer 6th Edition, John Wiley & Sons, (2007), Chapter 12.
- [3] M. F. Modest, Radiative Heat Transfer, Academic Press 2nd Edition, (2003), Chapter 10.
- [4] M. H. Riadh, S. A. B. Ahmad, M. H. Marhaban and A. C. Soh, “Infrared Heating in Food Drying: An Overview”, Drying Technology, Vol. 33, (2015), pp. 322-335.
- [5] 西川兼康, 藤田恭伸, 伝熱工学, 理工学社, (1999), 第 11 章
- [6] S. Miyake, K. Ohtani, S. Inoue and T. Namazu, “Importance of Bonding Atmosphere for Mechanical Reliability of Reactively Bonded Solder Joints”, Journal of Engineering Materials and Technology, Vol. 138, (2016), 011006.
- [7] 作山誠樹, 赤外線リフロー技術, エレクトロニクス実装学会誌, Vol. 2, No. 7, (1999), pp. 561-565.
- [8] 熊野智之, 熱光起電力 (TPV) 発電, 日本機械学会誌, Vol. 108, No. 1045, (2005), pp. 904-905.
- [9] S. N. Muthukumar, K. Raja, S. Mahadik, A. Thokal, “Review of the Development of Thermophotovoltaics”, International Research Journal of Engineering and Technology, Vol. 6, No. 4, (2019), pp. 910-914.
- [10] R. E. Nelson, “A Brief History of Thermophotovoltaic Development”, Semiconductor Science and Technology, Vol. 18, (2003), S141-143.

- [11] M. M. A. Gamel, H. J. Lee, W. E. Suliza, W. A. Rashid, P. J. Ker, L. K. Yau, M. A. Hannan and Z. Jamaludin, "A Review on Thermophotovoltaic Cell and Its Applications in Energy Conversion: Issues and Recommendations", *Materials* Vol. 14, (2021), 4944.
- [12] Z. Omair, G. Scranton, L. M. Pazos-Outón, T. P. Xiao, M. A. Steiner, V. Ganapati, P. F. Peterson, J. Holzrichter, H. Atwater and E. Yablonovitch, "Ultraefficient Thermophotovoltaic Power Conversion by Band-edge Spectral Filtering", *PNAS*, Vol. 116, No. 31, (2019), pp. 15356-15361.
- [13] M. G. Mauk and V. M. Andreev, "GaSb-related Materials for TPV Cells", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 18, No. 5, (2003), S191-201.
- [14] O. V. Sulima and A. W. Bett, "Fabrication and Simulation of GaSb Thermophotovoltaic Cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 66, (2001), pp. 533-540.
- [15] L. G. Ferguson and L. M. Fraas, "Theoretical Study of GaSb PV Cell Efficiency as a Function of Temperature", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 39, (1995), pp. 11-18.
- [16] S. N. Muthukumar, K. Raja, S. Mahadik and A. Thokal, "Review of the Development of Thermophotovoltaics", *International Research Journal of Engineering and Technology*, Vol. 06, (2019), pp. 910-914.
- [17] L. M. Fraas, J. E. Avery, H. X. Huang and R. U. Martinelli, "Thermophotovoltaic System Configurations and Spectral Control", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 18, No. 5, (2003), S165-173.
- [18] L. M. Fraas, J. E. Avery and H. X. Huang, "Thermophotovoltaic Furnace-generator for the Home using Low Bandgap GaSb Cells", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 18, No. 5, (2003), S247-253.
- [19] S. K. Chou, W. M. Yang, K. J. Chua, J. Li and K. L. Zhang, "Development of Micro Power Generators – A Review", *Applied Energy*, Vol. 88, (2011), pp. 1-16.
- [20] J. H. Park, J. S. So, H. J. Moon and O. C. Kwon, "Measured and Predicted Performance of a Micro-thermophotovoltaic Device with a Heat-recirculating Micro-emitter", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 54, (2011), pp. 1046-1054.
- [21] D. Kirikae, Y. Suzuki and N. Kasagi, "A Silicon Microcavity Selective Emitter with Smooth Surfaces for Thermophotovoltaic Power Generation", *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 20, (2010), 104006.
- [22] Y.-H. Li, Y.-S. Lien, Y.-C. Chao and D. D.-Rankin, "Performance of a Mesoscale Liquid Fuel-film Combustion-driven TPV Power System", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 17, (2009), pp. 327-336.

- [23] マイクロ・ナノ熱工学の進展編集委員会編, マイクロ・ナノ熱工学の進展, NTS, (2021), 第4編第2章第5節.
- [24] H. Sai, Y. Kanamori, and H. Yugami, “Tuning of the Thermal Radiation Spectrum in the Near-infrared Region by Metallic Surface Microstructures”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 15, (2005), S243-249.
- [25] H. Sai, Y. Kanamori, K. Hane and H. Yugami, “Numerical Study on Spectral Properties of Tungsten One-Dimensional Surface-relief Gratings for Spectrally Selective Devices”, *Journal of the Optical Society of America A*, Vol. 22, Issue 9, (2005), pp. 1805-1813.
- [26] M. U. Pralle, N. Moelders, M. P. McNeal, I. Puscasu, A. C. Greenwald, J. T. Daly, and E. A. Johnson, “Photonic Crystal Enhanced Narrow-band Infrared Emitters”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81(25), (2002), pp. 4685–4687.
- [27] I. Čelanović, N. Jovanić, and J. Kassakian, “Two-dimensional Tungsten Photonic Crystals as Selective Thermal Emitters”, *Applied Physics Letters*, Vol. 92(19), (2008), 193101.
- [28] P. Nagpal, S. E. Han, A. Stein and D. J. Norris, “Efficient Low-temperature Thermophotovoltaic Emitters from Metallic Photonic Crystals”, *Nano Letters* Vol. 8(10), (2008), pp. 3238–3243.
- [29] Y. Xuan, X. Chen, Y. Han, “Design and Analysis of Solar Thermophotovoltaic Systems”, *Renewable Energy*, Vol. 36, (2011), pp. 374-387.
- [30] R. Sakakibara, V. Stelmakh, W. R. Chan, M. Ghebrebrhan, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić and I. Čelanović, “Practical Emitters for Thermophotovoltaics: A Review”, *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 9(3), (2019), 032713.
- [31] R. Bhatt, I. Kravchenko and M. Gupta, “High-efficiency Solar Thermophotovoltaic System using a Nanostructure-based Selective Emitter”, *Solar Energy*, Vol. 197, (2020), pp. 538-545.
- [32] L. Mo, L. Yang, E. H. Lee and S. He, “High-efficiency Plasmonic Metamaterial Selective Emitter Based on an Optimized Spherical Core-shell Nanostructure for Planar Solar Thermophotovoltaics”, *Plasmonics*, Vol. 10, (2015), pp. 529–538.
- [33] A. Lenert, D. M. Bierman, Y. Nam, W. R. Chan, I. Čelanović, M. Soljačić and E. N. Wang, “A Nanophotonic Solar Thermophotovoltaic Device”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 9, (2014), pp. 126-130.
- [34] C. Wu, B. Neuner, J. John, A. Milder, B. Zollars, S. Savoy and G. Shvets, “Metamaterial-based Integrated Plasmonic Absorber/Emitter for Solar Thermophotovoltaic Systems”, *Journal of Optics*, Vol. 14, No. 2, (2012), 024005.
- [35] S. Fan, “An Alternative ‘Sun’ for Solar Cells”, *Nature Nanotechnology*, Vol. 9, (2014), pp. 92-93.

- [36] A. Kohiyama, M. Shimizu and H. Yugami, “Unidirectional Radiative Heat Transfer with a Spectrally Selective Planar Absorber/Emitter for High-efficiency Solar Thermophotovoltaic Systems”, *Applied Physics Express*, Vol.9, No.11, (2016), 112302.
- [37] A. Kohiyama, M. Shimizu, H. Kobayashi, F. Iguchi and H. Yugami, “Spectrally Controlled Thermal Radiation Based on Surface Microstructures for High-efficiency Solar Thermophotovoltaic System”, *Energy Procedia*, Vol.57, (2014), pp.517-523.
- [38] M. Shimizu, A. Kohiyama and H. Yugami, “10% Efficiency Solar Thermophotovoltaic System using Spectrally Controlled Monolithic Planar Absorber/Emitters”, *Proceedings of SPIE*, Vol.9140, (2014), 91400P.
- [39] 黒木高志, 堤康一, 村井亮太, 梶原健, 牧野一也, 八馬弘邦, 鷺見郁宏, “連続铸造プロセスの輻射排熱を活用した熱電発電の性能に及ぼす受熱板構造の影響”, *鉄と鋼*, Vol. 104, No. 10, (2018), pp. 602-611.
- [40] T. Kuroki, K. Kabeya, K. Makino, T. Kajihara, H. Kaibe, H. Hachiuma, H. Matsuno and A. Fujibayashi, “Thermoelectric Generation Using Waste Heat in Steel Works”, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43, No. 6, (2014), pp. 2405-2410.
- [41] 足立吟也監修, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS, (2008), 第1部.
- [42] A. S. Kuznetsov, S. Sadofev, P. Schäfer, S. Kalusniak, and F. Hennebergera, “Single Crystalline Er_2O_3 : Sapphire Films as Potentially High-gain Amplifiers at Telecommunication Wavelength”, *Applied Physics Letters*, Vol. 105(19), (2014), 191111.
- [43] A. Licciulli, D. Diso, G. Torsello, S. Tundo, A. Maffezzoli, M. Lomascolo and M. Mazzer, “The Challenge of High-performance Selective Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 18, No. 5, (2003), S174-183.
- [44] N. A. Pfister and T. E. Vandervelde, “Selective Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Physica Status Solidi A*, Vol. 214, No. 1, (2017), 1600410.
- [45] E. S. Sakr, Z. Zhou and P. Bermel, “High Efficiency Rare-earth Emitter for Thermophotovoltaic Applications”, *Applied Physics Letters*, Vol. 105, (2014), 111107.
- [46] B. Bitnar, W. Durisch and R. Holzner, “Thermophotovoltaics on the Move to Applications”, *Applied Energy*, Vol. 105, (2013), pp. 430-438.
- [47] W. J. Tobler and W. Durisch, “Plasma-spray Coated Rare-earth Oxides on Molybdenum Disilicide – High Temperature Stable Emitters for Thermophotovoltaics”, *Applied Energy*, Vol. 85(5), (2008), pp. 371-383.
- [48] N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku and H. Yugami, “Thermal Emission Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, (2005), pp. 1285-1291.

- [49] A. Licciulli, A. Maffezzoli and D. Diso, “Porous Garnet Coatings Tailoring the Emissivity of Thermostructural Materials”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 32, (2004), pp. 247-251.
- [50] D. Diso, A. Licciulli, A. Bianco, M. Lomascolo, G. Leo, M. Mazzer, S. Tundo, G. Torsello and A. Maffezzoli, “Erbium Containing Ceramic Emitters for Thermophotovoltaic Energy Conversion”, *Materials Science and Engineering*, B98, (2003), pp. 144-149.
- [51] K. W. Stone, D. L. Chubb and D. M. Wilt, “Testing and Modeling of a Solar Thermophotovoltaic Power System”, *AIP Conference Proceedings* Vol. 358, No. 199, (1996), pp. 199-209.
- [52] L. G. Ferguson and F. Dogan, “A highly Efficient NiO-Doped MgO Matched Emitter for Thermophotovoltaic Energy Conversion”, *Materials Science and Engineering; B*, Vol. 83, (2001), pp. 35-41.
- [53] L. G. Ferguson and F. Dogan, “Spectral Analysis of Transition Metal-doped MgO ‘Matched Emitters’ for Thermophotovoltaic Energy Conversion”, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, (2002), pp. 1301-1308.
- [54] 迫田和彰, フォトニック結晶入門, 森北出版, (2004), 第1章.
- [55] A. Datas and C. Algora, “Development and Experimental Evaluation of a Complete Solar Thermophotovoltaic System”, *Progress in Photovoltaics*, Vol. 21(5), (2013), pp. 1025–1039.
- [56] L. Fraas, J. Samaras, J. Avery, L. Minkin, “Antireflection Coated Refractory Metal Matched Emitters for Use with GaSb Thermophotovoltaic Generators”, *Conference Record of the Twenty-Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (2000), CH37036.
- [57] D. M. Bierman, A. Lenert, W. R. Chan, B. Bhatia, I. Celanović, M. Soljačić and E. N. Wang, “Enhanced Photovoltaic Energy Conversion using Thermally Based Spectral Shaping”, *Nature Energy*, Vol. 1, (2016), 16068.
- [58] S. G. Babiker, Y. Shuai, M. O. Sid-Ahmed and M. Xie, “One-Dimensional Multilayer Microstructure Emitter for Thermophotovoltaic Applications”, *International Journal of Energy*, Vol. 5(1), (2014), pp. 9-20.
- [59] N. Jovanović, I. Čelanović and J. Kassakian, “Two-Dimensional Tungsten Photonic Crystals as Thermophotovoltaic Selective Emitters”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 890, No. 47, (2007), pp.47-55.
- [60] V. Rinnerbauer, Y. X. Yeng, W. R. Chan, J. J. Senkevich, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić and I. Celanović, “High-temperature Stability and Selective Thermal Emission of Polycrystalline Tantalum Photonic Crystals”, *Optics Express*, Vol. 21, No. 9, (2013), pp. 11482-11491.

- [61] V. Stelmakh, V. Rinnerbauer, R. D. Geil, P. R. Aimone, J. J. Senkevich, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić and I. Celanović, “High-temperature Tantalum Tungsten Alloy Photonic Crystals: Stability, Optical Properties, and Fabrication”, *Applied Physics Letters*, Vol. 103(12), (2013), 123903.
- [62] P. Nagpal, S. E. Han, A. Stein and D. J. Norris, “Efficient Low-Temperature Thermophotovoltaic Emitters from Metallic Photonic Crystals”, *Nano Letters*, Vol. 8(10), (2008), pp. 3238-3243.
- [63] K. A. Arpin, M. D. Losego and P. V. Braun, “Electrodeposited 3D Tungsten Photonic Crystals with Enhanced Thermal Stability”, *Chemistry of Materials*, Vol. 23(21), (2011), pp. 4783–4788.
- [64] T. Inoue, T. Asano and S. Noda, “Spectral Control of Near-field Thermal Radiation via Photonic Band Engineering of Two-dimensional Photonic Crystal Slabs”, *Optics Express*, Vol. 26, (2018), 32074.
- [65] M.-L. Hsieh, J. Bur, Y.-S. Kim and S.-Y. Lin, “Direct Observation of Quasi-coherent Thermal Emission by a Three-dimensional Metallic Photonic Crystal”, *Optics Letters* Vol. 38(6), (2013), pp. 911-913.
- [66] I. El-Kady, W. W. Chow and J. G. Fleming, “Emission from an Active Photonic Crystal”, *Physical Review B*, Vol. 72, (2005), 195110.
- [67] J. Song, H. Wu, Q. Cheng and J. Zhao, “1D Trilayer Films Grating with W/SiO₂/W Structure as a Wavelength-selective Emitter for Thermophotovoltaic Applications”, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, Vol. 158, (2015), pp. 136-144.
- [68] A. Kohiyama, M. Shimizu, F. Iguchi and H. Yugami, “Narrowband Thermal Radiation from Closed-end Microcavities”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 118, (2015), 133102.
- [69] V. Rinnerbauer, A. Lenert, D. M. Bierman, Y. X. Yeng, W. R. Chan, R. D. Geil, J. J. Senkevich, J. D. Joannopoulos, E. N. Wang, M. Soljačić and I. Celanovic, “Metallic Photonic Crystal Absorber-Emitter for Efficient Spectral Control in HighTemperature Solar Thermophotovoltaics”, *Advanced Energy Materials*, Vol. 4(12), (2014), 1400334.
- [70] X. Wang, W. R. Chan, V. Stelmakh, M. Soljagic, J. D. Joannopoulos, I. Celanovic and P. H. Fisher, “Prototype of Radioisotope Thermophotovoltaic System using Photonic Crystal Spectral Control”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 660, (2015), 012034.
- [71] W. Zhang, B. Wang and C. Zhao, “Selective Thermophotovoltaic Emitter with Aperiodic Multilayer Structures Designed by Machine Learning”, *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 4, (2021), pp. 2004–2013.
- [72] S. Ogawa and M. Kimata, “Metal-Insulator-Metal-Based Plasmonic Metamaterial Absorbers at Visible and Infrared Wavelengths: A Review”, *Materials*, Vol. 11(3), (2018), 458.

- [73] マイクロ・ナノ熱工学の進展編集委員会編, マイクロ・ナノ熱工学の進展, NTS, (2021), 第1編第5章第3節.
- [74] N. A. Pfister, D. F. DeMeo, C. M. Shemela and T. E. Vandervelde, “Thermophotovoltaic Efficiency Enhancement through Metamaterial Selective Emitters”, 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, (2013), pp. 269-273.
- [75] A. Sakurai, B. Zhao and Z. M. Zhang, “Effect of Polarization on Dual-band Infrared Metamaterial Emitters or Absorbers”, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Vol. 158, (2015), pp. 111-118.
- [76] X. Liu, T. Tyler, T. Starr, A. F. Starr, N. M. Jokerst and W. J. Padilla, “Taming the Blackbody with Infrared Metamaterials as Selective Thermal Emitters”, Physical Review Letters, Vol. 107, (2011), pp. 4-7.
- [77] B. Zhang, J. Hendrickson and J. Guo, “Multispectral Near-perfect Metamaterial Absorbers Using Spatially Multiplexed Plasmon Resonance Metal Square Structures”, Journal of the Optical Society of America B, Vol. 30(3), (2013), pp. 656-662.
- [78] J. A. Bossard and D. H. Werner, “Metamaterials with Custom Emissivity Polarization in the Near-infrared”, Optics Express, Vol. 21(3), (2013), pp. 3872-3884.
- [79] J. A. Bossard and D. H. Werner, “Metamaterials with Angle Selective Emissivity in the Near-infrared”, Optics Express, Vol. 21(5), (2013), pp. 5215-5225.
- [80] M. J. Lockyear, A. P. Hibbins, J. R. Sambles, P. A. Hobson and C. R. Lawrence, “Thin Resonant Structures for Angle and Polarization Independent Microwave Absorption”, Applied Physics Letters, Vol. 94(4), (2009), 41913.
- [81] P. Gay-Balmaz and O. J. F. Martin, “Electromagnetic Resonances in Individual and Coupled Split-ring Resonators”, Journal of Applied Physics, Vol. 92, No. 5, (2002), pp. 2929-2936.
- [82] Y. Matsuno and A. Sakurai, “Perfect Infrared Absorber and Emitter Based on a Large-area Metasurface”, Optical Materials Express, Vol. 7, No. 2, (2017), 618.
- [83] 横山喬大, T. D. Dao, K. Chen, 石井智, R. P. Sugavaneshwar, 長尾忠昭, “金属—絶縁体—金属構造を用いた高温波長選択熱輻射体”, 表面科学, Vol. 37, No. 8, (2016), pp. 380-385.
- [84] D. Woolf, J. Hensley, J. G. Cederberg, D. Bethke, A. Grine and E. A. Shaner, “Heterogeneous Metasurface for High Temperature Selective Emission”, Applied Physics Letters, Vol. 105, (2014), 081110.
- [85] D. N. Woolf, E. A. Kadlec, D. Bethke, A. D. Grine, J.J. Nogan, J. G. Cederberg, D. B. Burckel, T. S. Luk, E. A. Shaner and J. M. Hensley, “High-efficiency Thermophotovoltaic Energy Conversion Enabled by a Metamaterial Selective Emitter”, Optica, Vol. 5(2), (2018), pp. 213-218.

- [86] C. Shemelya, D. DeMeo, N. P. Latham, X. Wu, C. Bingham, W. Padilla and T. E. Vandervelde, “Stable High Temperature Metamaterial Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Applied Physics Letters*, Vol. 104, (2014), 201113.
- [87] J. Hao, J. Wang, X. Liu, W. J. Padilla, L. Zhou and M. Qiu, “High Performance Optical Absorber based on a Plasmonic Metamaterial”, *Applied Physics Letters*, Vol. 96(25), (2010), 251104.
- [88] A. Pirvaram, N. Talebzadeh, M. Rostami, S. N. Leung, P. G. O’Brien, “Evaluation of a $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ -aerogel One-dimensional Photonic Crystal as an Optical Filter for Thermophotovoltaic Applications”, *Thermal Science and Engineering Progress*, Vol. 25, 2021, 100968
- [89] A. H. Kazim, M. Asif, K. Nadeem, Z. Shoukat, R. Nazir, M. S. Malik and A. Shabbir, “Efficiency Enhancement of a Thermophotovoltaic System Integrated with a Back Surface Reflector”, *IEEE Access*, Vol. 8, 2020, pp. 153226-153239.
- [90] F. O’Sullivan, I. Celanovic, N. Jovanovic, J. Kassakian, S. Akiyama and K. Wada, “Optical Characteristics of One-dimensional Si/SiO_2 Photonic Crystals for Thermophotovoltaic Applications”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, 2005, 033529
- [91] I. Celanovic, F. O’Sullivan, M. Ilak, J. Kassakian and D. Perreault, “Design and Optimization of One-dimensional Photonic Crystals for Thermophotovoltaic Applications”, *Optics Letters*, Vol. 29, No. 8, 2004, pp. 862-865.
- [92] L. Mao and H. Ye, “New Development of One-dimensional Si/SiO_2 Photonic Crystals Filter for Thermophotovoltaic Applications”, *Renewable Energy*, Vol. 35, 2010, pp. 249-256.
- [93] L. GuangPing, X. YiMin, H. YuGe and L. Qiang, “Investigation of One-dimensional Si/SiO_2 Photonic Crystals for Thermophotovoltaic Filter”, *Science in China Series E: Technological Sciences*, Vol. 51, No. 11, 2008, pp. 2031-2039.
- [94] F. K. Khsroshahi, H. Ertürk, M. P. Mengüç, “Optimization of Spectrally Selective Si/SiO_2 based Filters for Thermophotovoltaic Devices”, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, Vol. 197, 2017, pp. 123-131.
- [95] F. K. Mbakop, A. Tom, A. Dadjé, A. K. C. Vidal, N. Djongyang, “One-dimensional $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Photonic Crystals Filters for Thermophotovoltaic Applications in Visible and Infrared”, *Chinese Journal of Physics*, Vol. 67, 2020, pp. 124-134.
- [96] F. K. Mbakop, N. Djongyang and D. Raïdandi, “One-dimensional $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Photonic Crystal Filter for Thermophotovoltaic Applications”, *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 2016, 12:23.
- [97] F. K. Mbakop, N. Djongyang, G. W. Ejuh, D. Raïdandi, P. Wofo, “Transmission of Light through an Optical Filter of a One-dimensional Photonic Crystal: application to the solar thermophotovoltaic system”, *Physica B*, Vol. 516, 2017, pp. 92-99.

- [98] S. I. Mostafa, N. H. Rafat, S. A. El-Naggar, "One-dimensional Metallic-dielectric (Ag/SiO₂) Photonic Crystals Filter for Thermophotovoltaic Applications", *Renewable Energy*, Vol. 45, 2012, pp. 245-250.
- [99] E. Lindberg and L. Broman, "Fabergé Optics and Edge Filter for a Wood Powder Fuelled Thermophotovoltaic System", *Renewable Energy*, Vol. 28(3), (2003), pp. 373-384.
- [100] J. P. Savicki and S. P. Morgan, "Hemispherical Concentrators and Spectral Filters for Planar Sensors in Diffuse Radiation Fields", *Applied Optics*, Vol. 33, No. 34, 1994, pp. 8057-8061.
- [101] A. Merabti, A. Bensliman, H. Issani and S. Nour, "Design and Optimization of One-dimensional TiO₂/SiO₂ Photonic Crystal for Thermophotovoltaic Filter", *Journal of Ovonic Research*, Vol. 16, No. 5, 2020, pp. 261-265.
- [102] Y. X. Yeng, W. R. Chan, V. Rinnerbauer, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić and I. Celanovic, "Performance Analysis of Experimentally Viable Photonic Crystal Enhanced Thermophotovoltaic Systems", *Optics Express*, Vol. 21, No. S6, 2013, A1036.
- [103] T. J. Coutts, "An Overview of Thermophotovoltaic Generation of Electricity", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 66, 2001, pp.443-452.
- [104] P. M. Fourspring, D. M. DePoy, J. F. Beausang, E. J. Gratrix, R. T. Kristensen, T. D. Rahmlo, P. J. Talamo, J. E. Lazo-Wasem and Bernard Wernsman, "Thermophotovoltaic Spectral Control", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 738, 2004, pp. 171-179.
- [105] T. D. Rahmlo, J. E. Lazo-Wasem and E. J. Gratrix, "New Performance Levels for TPV Front Surface Filters", *AIP Conference Proceedings*, Vol. 738, 2004, pp. 180-188.
- [106] W. Durisch and B. Bitnar, "Novel Thin Film Thermophotovoltaic System", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 94, 2010, pp. 960-965.
- [107] O. Vigil, C. M. Ruiz, D. Seuret, V. Bermúdez and E. Diéguez, "Transparent Conducting Oxides as Selective Filters in Thermophotovoltaic Devices", *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 17, 2005, pp. 6377-6384.
- [108] M. Nenkov and T. Pencheva, "Multilayer Symmetrical Dielectric Stacks for Needs of Near IR Heat Reflector Design", *Bulgarian Journal of Physics*, Vol. 25, 1998, pp. 38-48.
- [109] J. Lowry, M. Thomsen, E. R. Behringer and Z. Wu, "Layer Thickness Fluctuations in Optical Coatings with Non-quarter-wave Design", *Applied Optics*, Vol. 38, No. 10, 1999, pp. 2083-2085.
- [110] H. X. Qiang, L. Y. Jiang, X. Y. Li and W. Jia, "Different Kinds of Band-pass Filters based on One-dimensional Photonic Crystal Heterostructures", *Optik*, Vol. 122, 2011, pp. 1836-1839.

- [111] E. Lorenzo, C. J. Oton, N. E. Capuj, M. Ghulinyan, D. Navarro-Urrios, Z. Gaburro, and L. Paves, “Porous Silicon-based Rugate Filters”, *Applied Optics*, Vol. 44, No. 26, 2005, pp. 5415-5421.
- [112] U. Ortabasi, B. Bovard, “Rugate Technology for Thermophotovoltaic (TPV) Applications: A New Approach to Near Perfect Filter Performance”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 653, 2003, pp. 249-258.
- [113] J. A. Dobrowolski, D. Poitras, P. Ma, H. Vakil and M. Acree, “Toward Perfect Antireflection Coatings: Numerical Investigation”, *Applied Optics*, Vol. 41, No. 16, 2002, pp. 3075-3083.
- [114] D. Poitras and J. A. Dobrowolski, “Toward Perfect Antireflection Coatings. 2. Theory”, *Applied Optics*, Vol. 43, No. 6, 2004, pp. 1286-1295.
- [115] J. A. Dobrowolski, Y. Guo, T. Tiwald, P. Ma and D. Poitras, “Toward Perfect Antireflection Coatings. 3. Experimental Results Obtained with the Use of Reststrahlen Materials”, *Applied Optics*, Vol. 45, No. 7, 2006, pp. 1555-1562.
- [116] W. E. Home, M. D. Morgan and V. S. Sundaram, “IR Filters for TPV Converter Modules”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 358, 1996, pp. 35-51.
- [117] R. T. Kristensen, J. F. Beausang and D. M. DePoy, “Frequency Selective Surface as Near-infrared Electromagnetic Filters for Thermophotovoltaic Spectral Control”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 9, 2004, pp. 4845-4851.
- [118] G. Kiziltas, J. L. Volakis and N. Kikuchi, “Design of a Frequency Selective Structure with Inhomogeneous Substrates as a Thermophotovoltaic Filter”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 53, No. 7, 2005, pp. 2282-2289.
- [119] E. Topsakal and J. L. Volakis, “Frequency Selective Volumes for Optical Spatial Filters”, *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, Vol. 3, 2004, pp. 236-238.
- [120] Z. Jurado, J. Kou, S. M. Kamali, A. Faraon and A. J. Minnich, “Wavelength-selective Thermal Extraction for Higher Efficiency and Power Density Thermophotovoltaics”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 124, 2018, 183105.
- [121] H-Y. Pan, X. Chen, X-L. Xia, “A Review on the Evolvement of Optical-frequency Filtering in Photonic Devices in 2016–2021”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 161, 2022, 112361.
- [122] M. Cai, Z. Chen, Y. Chen, K. Qiu, X. Xu and Y. Hong, “Design of Near-infrared Resonance Antenna Array Filters in Thermophotovoltaic Application”, *Proceedings of SPIE*, Vol. 11427, 11427E.

- [123] M. Cai, Z. Chen, K. Qiu, Y. Wang, H. Chen, Z. Liu, Y. Liu, Y. Hong and J. Qiu, “Efficient Annular Aperture Array (AAA) Filter for Thermophotovoltaic by Sidewall Lithography”, *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 32, 2022, 085008.
- [124] M. V. N. S. Gupta, E. Ameen, S. Unnikrishnakurup, K. Balasubramaniam, A. Veeraragavan and B. Pesalaa, “Spectral Filtering of Sub-bandgap Radiation using All-dielectric Gratings for Thermophotovoltaic Applications”, *Journal of Photonics for Energy*, Vol. 11, No. 1, 2021, 015501.
- [125] R. Kubrin, H. S. Lee, A. Petrov, R. Janssen, G. A. Schneider, J. Bachmann, K. Nielsch and M. Eich, “Towards Ceramic 3DOM-materials as Novel High-temperature Reflective Coatings and Filters for Thermophotovoltaics”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 18, 2011, 182004.
- [126] H. Asada, K. Endo and T. Suzuki, “Reflectionless Metasurface with High Refractive Index in the Terahertz Waveband”, *Optics Express*, Vol. 29, No. 10, 2021, 1451.

第2章 希土類酸化物粒子分散釉薬膜による波長選択放射

2.1 緒言

希土類元素の選択放射性を利用したエミッターは、元素によって波長が限定される一方、目的の波長と合致する場合には高温かつ大気中で安定であるなど実用性が高い^[1]。水分や有機溶剤の加熱・乾燥では $3.0\ \mu\text{m}$ 付近を対象として Dy, TPV 発電では Si, GaSb, InGaAsSb セルに対してそれぞれ Yb, Er, Ho の放射帯 (Kirchhoff の法則より吸収帯) が利用できる^[2]。ただし、吸収係数は帯域ごとに異なる。また、希土類酸化物は体積的にふく射を放射するため、放射率は希土類元素の含有密度や酸化物の厚み、散乱性、温度分布など様々な条件に依存する。したがって、放射率を 1 に近づけるためにどのように希土類元素を利用するかが工学上の課題となる。

レーザーへの応用では、希土類イオンは単結晶 YAG やガラス中にドーパされる。レーザー媒質では光軸長さが原理上無限であるため、マトリクスの構造や透明性の維持、濃度消光の抑制といった観点から濃度は 1 at%あるいは 1 wt%程度と僅かである^[3]。しかし、熱輸送や発電などのエネルギー利用においてはより高濃度が求められる。Lowe らは、Er-YAG (Er: 40at%, 厚み 1.04 mm) について、 $1.55\ \mu\text{m}$ における放射率 $\varepsilon_{1.55}$ が約 0.82 (ベースラインは約 0.22) であることを明らかにした^[4]。サンプルは背面から加熱され、表面および背面温度はそれぞれ 1398 K, 1606 K である^[4]。Chubb らは、より原子数濃度が高い単結晶 ErAG ($\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) について研究を行い、厚み 0.63 mm, 表面および背面 (Pt 箔基板) 温度がそれぞれ 1503 K, 1635 K の場合に、 $\varepsilon_{1.55}$ が約 0.65 (ベースラインは約 0.3) であることを明らかにした^{[5]*1}。また、サンプル内の温度が一定である場合には $\varepsilon_{1.55} \doteq 0.9$ が見込めることが示されている^[5]。単結晶 YAG や ErAG は機械的強度が低く、加熱/冷却により割れが生じやすいため、中川らは強度や熱的安定性の向上を目的として Al_2O_3 /ErAG 共晶セラミックスを開発した。そして、Pt 箔上に設置した試料 (厚み 2 mm) について、 1577°C での $\varepsilon_{1.55}$ が約 0.68 (ベースラインは約 0.25) であり、大気中において 1700°C で 1000 時間加熱した後も構造が保たれていることを明らかにした^[7]。これらの例のように、希土類酸化物膜の厚みは、十分な放射率を得ることと温度分布の抑制の観点から 0.1~数 mm 程度である。

単結晶は高コストで大面積化や形状の多様化が難しいことから、多結晶希土類酸化物についての研究も多く実施されている。渋谷らは、SiC 基板上の多結晶 YbAG 試料 (空隙率 11%, 厚み約 1 mm) について、 912°C で $\varepsilon_{1.55}$ が約 0.75 (ベースラインは約 0.2) であることを示している^[8]。Bitnar らは、多結晶 Yb_2O_3 や Er_2O_3 のマントルエミッターを製作し、 Yb_2O_3 について $\varepsilon_I=0.85$ (1735 K), Er_2O_3 について $\varepsilon_{1.5}=0.82$ (1680 K) であることを明らかにした^[9]。ただし、一般的なガスマントル^{*2}同様に、希土類酸化物粒子の焼結体は熱衝撃に弱く、脆く崩れやすい。そこで、空隙率が高いスポンジ状のセラミック多孔質体 (セラミックフォーム) 表面に Yb_2O_3 や Er_2O_3 をプラズマ熔射法で孔を塞がない程度 (厚み約 $100\ \mu\text{m}$) にコ

*1 ErAG よりも Er の含有率が高い単結晶 Er_2O_3 については、光通信分野において研究例はあるが TPV 発電用に研究された例は見当たらない^[2, 7]

*2 希土類酸化物を含んだ繊維で構成されており、火炎で加熱されると繊維は燃えてなくなり、同様の形の脆い多孔質希土類酸化物となる

ーティングする手法が提案されている^[10-12]。Licciulli らは、ゾルーゲル法によってアルミナや SiC 基板上に形成した厚み 50~400 μm の多結晶 ErAG 膜について、微細な多孔質構造が耐熱および耐熱衝撃性の向上に寄与することを明らかにした^[1,13]。また、ゾルーゲル法でアルミナ繊維に 20 wt% の Er_2O_3 を添加したサンプルについて、1350°C で $\varepsilon_{1.5} \doteq 0.65$ （ベースラインは約 0.2）であることを示した^[14]。多結晶酸化物粒子の焼結体は散乱が強いいため、基板に放射率が高い SiC や MoSi_2 などを用いると、広い波長域に渡ってふく射を減衰させ、希土類元素の放射帯のみ放射率を高くすることができる。Wang らは、プラズマ熔射法で SiC 基板上に Er_2O_3 膜をコーティングし、厚みと 800°C での放射率の関係を調べた^[15]。その結果、厚み 16 μm の場合に $\varepsilon_{1.5} = 0.9$ （ベースラインは約 0.75）、298 μm の場合に $\varepsilon_{1.5} = 0.78$ （ベースラインは約 0.4）であり、膜厚によって放射率スペクトルが制御できることを明らかにした^[15]。Tobler らは、 MoSi_2 基板上に同様の Yb_2O_3 や Er_2O_3 膜を形成し、200 μm の Yb_2O_3 では $\varepsilon_l \doteq 0.8$ （1590°C、ベースラインは約 0.4）、 Er_2O_3 では $\varepsilon_{1.5} \doteq 0.75$ （1490°C、ベースラインは約 0.4）であることを示した^[16]。

多結晶アルミナなど近赤外において放射率が低い基板を用いる場合は、選択的に放射されるふく射を効率よく TPV セルや被加熱物側へ導くために散乱のない膜構造が望ましい。多結晶セラミックス基板上に単結晶希土類酸化物を成長させることは困難であるため、非晶質構造が現実的である。陶磁器における釉薬は、一般的な厚みは 0.1~0.5 mm であり、耐熱性や付着性に優れたガラス膜である。そこで、アルミナ基板に対しては透明の釉薬膜中に多結晶の希土類酸化物粒子を分散させる構造が有効と考えられる。本研究では、この種の膜を特に釉薬ベース希土類酸化物膜^{※3}と称する。ただし、マトリクスである釉薬には気泡や未熔融成分を除けば散乱はないが、粒子内部や粒子と釉薬との境界面では散乱が生じる。しかし、希土類酸化物が従来の空気ではなくガラス中にあるため、境界面での散乱は比較的低減できる。これは、境界面での散乱は屈折率差に起因し、屈折率は一般的に空気<ガラス<希土類酸化物であるためである。さらに、電熱線をアルミナでモールドし、表面に保護や装飾のために釉薬を施したセラミックヒーターは実際に用いられている^{[17]※4}。よって、釉薬ベース希土類酸化物膜によるアルミナへの選択放射率付加は、既存技術との親和性が高い方法と言える。

本章では、Er 酸化物粒子を含んだ釉薬をアルミナ平板上にコーティングし、膜の形成プロセスや基礎的な特性を調べるとともに、構造の最適化によって従来の Er 系エミッターと比較してどの程度の放射率を実現することができるかを明らかにする。

※3 “釉薬ベース”とは、マトリクスが釉薬であることに加え、塗布方法や焼成温度などのコーティング条件を一般的な施釉方法に基づいて設定することを意味する

22 ※4 既存のものは、アルミナの放射率から加熱波長域が 4~10 μm であることとニクロム線の耐熱温度から、使用温度の上限は 700°C 程度となっている。ただし、電熱線の種類によって 1000~1500°C での利用も可能となる

2.2 希土類酸化物粒子分散釉薬膜の基礎特性と近赤外放射率

2.2.1 サンプルの作製

釉薬は、1200～1300℃で焼成する高火度釉であり無色透明な石灰釉を用いる^[18]。基板は純度 99% の多結晶アルミナ板（15×15 mm，厚み 1 mm）とする。希土類元素は多結晶 Er_2O_3 粉末（比重 8.64）を原料として用い、これに 3 号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。スラリーの組成については、 Er_2O_3 粒子：石灰釉粒子を質量比で $x:y$ に調整し、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。ここで、顔料粒子については網目の一辺が 25 μm の篩を用いて予め湿式粉碎した。図 2.1 に、レーザー散乱・回折法により測定した篩通過後における Er_2O_3 粒子および石灰釉粒子の粒度分布を示す。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から、再凝集しやすいことが分かる。粒子の大きさについては、 Er_2O_3 粒子および石灰釉の体積平均径がそれぞれ 7.11, 10.97 μm であることから、同程度であると言える。

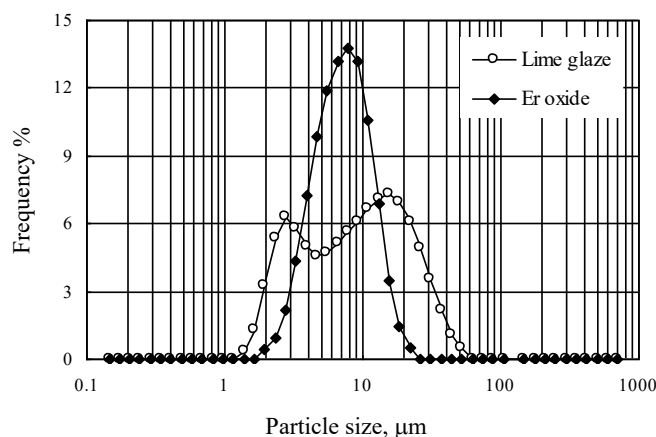


図 2.1 石灰釉粒子と Er_2O_3 粒子の粒度分布

釉薬のような厚膜を形成する場合、スピンコーティングやディップコーティングといった薄膜形成法は不向きである。一方、ブレードコーティングやスプレーコーティングでは、塗布面積の小さいサンプルを少数作製する場合にはスラリーロスが発生しやすく、膜中の Er 量の推定が困難となる。そのため、基板の濡れ性を考慮して、スラリーを予め基板上に多量に盛りスポイトで吸い出すことで所定の量に調整した。一度のコーティングに使用するスラリー量は混合比に依らず一定とし、基板全体に塗布するために必要な最少量を考慮して 0.10 g とした。スラリー塗布後は、150℃の恒温層で 3 時間乾燥させ、電気炉にて酸化焼成する。昇温速度 300℃/hr で 1250℃まで昇温し、1 時間保持した後徐冷した。作製したサンプルのスラリー組成を表 2.1 に示す。

表 2.1 スラリー中における顔料粒子の混合比 (x : Er_2O_3 の質量, y : 石灰釉の質量)

Sample No.	Composition of slurry $x : y$	Rate of Er_2O_3 component, wt%
0	Lime glaze only	0
1	1 : 20	5
2	1 : 10	9
3	1 : 5	17
4	1 : 3	25
5	2 : 3	40
6	3 : 3	50
7	4 : 3	57
8	5 : 3	63
9	10 : 3	77
10	20 : 3	87
11	Er_2O_3 only	100

2.2.2 膜の特性

図 2.2 に、3次元形状測定機 (KEYENCE, VR-3000) を用いて測定した各サンプルにおける膜厚を示す。測定は中央における $3 \times 3 \text{ mm}$ の区間について $25 \text{ }\mu\text{m}$ 間隔で行った。図中、膜厚の平均値と、表面粗さとうねりを総合的に評価する指標として標準偏差 $\pm\sigma$ をエラーバーで示す。基板表面は膜に比べて十分に平らとみなせるため、縦軸は基板表面からの高さとして表した。石灰釉中には、図 2.3 に示すように直径 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 以下の空孔が散在している。これは、石灰釉が溶けて流動し空気が排出される過程で膜中に残留したものである。しかし、空孔を含めて膜厚が平均化されるため、空孔の存在と膜厚分布との相関は小さいことが図 2.2 および図 2.3(b) より分かる。 Er_2O_3 粒子の密度は石灰釉粒子に比べて 3 倍程度大きい (本研究で測定した固めかさ密度比: 2.2, 文献を参考に推定した真密度比: $3.3^{[18]}$)。このため、顔料粒子全体の質量が一定であれば、 Er_2O_3 の割合が増すほど顔料およびスラリーの体積は減少する。よって、膜厚は Er_2O_3 の増加に伴い低下する。しかし、図 2.2 において、 Er_2O_3 の割合が大きいサンプル No. 7~10 は No. 0~6 と比べ膜厚が増加している。これは、後述する膜構造の変化に起因したものである。つまり、石灰釉が支配的な場合には、空孔はあっても空隙のない一枚岩のバルク膜が形成される。この場合、熔融時に粒子間空気の大部分が排出されるため、スラリー乾燥後の状態から全体の厚みは大きく減少する。一方、 Er_2O_3 が 50 wt% (体積割合で約 30%) を超える場合は、石灰釉が不足するため空隙サイズの大き

い多孔質構造を形成する。その結果、焼成による膜厚の縮み率が小さくなり、No. 0～6 と比べると厚い膜が形成される。Er₂O₃ のみの場合には Er₂O₃ 粒子の集合体となるが、焼成による構造の変化は小さいため膜厚は焼成前後で同程度である。

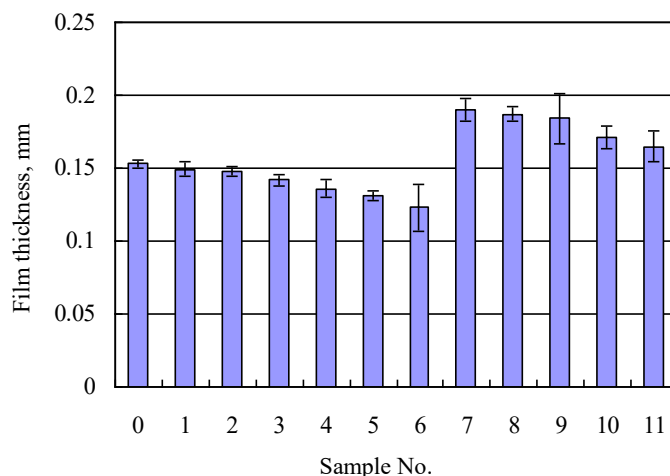


図 2.2 膜厚の比較

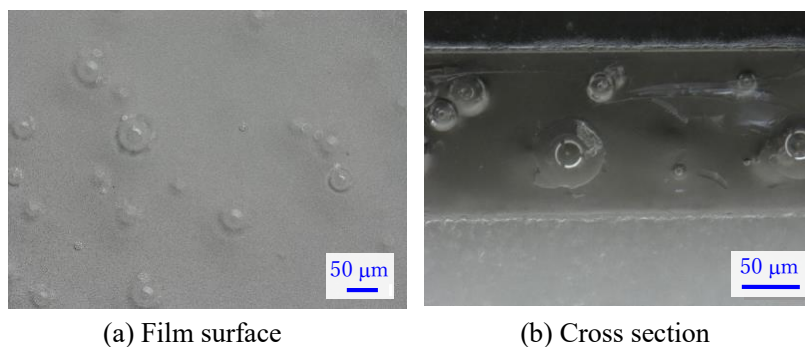


図 2.3 石灰釉の光学顕微鏡画像

マイクロビッカース硬さ試験機により測定した、各サンプルのビッカース硬さ H_v を図 2.4 に示す。測定は荷重 500 gf を 15 s かけて行った。なお、基板であるアルミナについては $H_v = 2.62 \times 10^3 \text{ kgf/mm}^2$ であった。サンプル No. 0～5 については、Er₂O₃ の比率が増すと硬さが増加する傾向が見られる。これは、非晶質の石灰釉は多結晶体と比べると軟らかく、塑性変形を起こし易いが、多結晶領域 (Er 酸化物) の増加に伴ってその性質が低下するためである。一方、No. 6～10 については、圧痕が大きくなり、見かけの硬さが急激に低下する。しかし、圧痕の形状が歪で対角線が不明瞭なことから、脆性破壊が生じたと判断できる。よって、多孔質構造および粒子集合体の場合は脆性材料であると言える。これは、石灰釉主体のバルク膜は強く擦っても破壊や剥離が生じないが、石灰釉が不足する場合には脆く剥がれやすい性質を裏付けている。

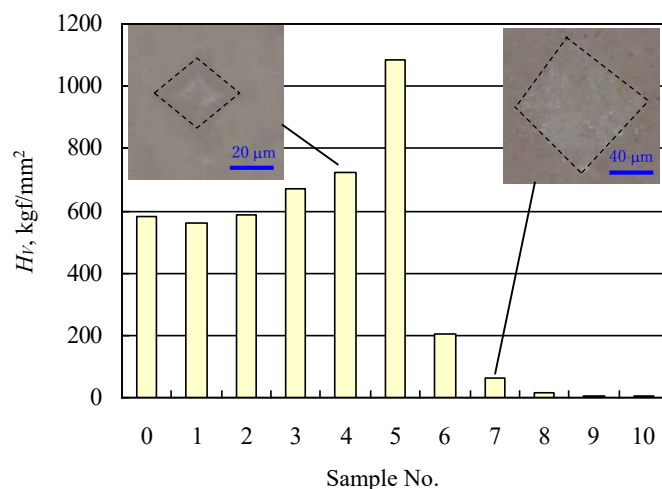


図 2.4 ビッカース硬さの比較

各サンプルの X 線回折結果を図 2.5 に示す. 図中にはアルミナ基板と石灰釉粉末における結果も併せて示す. 基板の回折ピーク(a) は他の結果では見られないことから, (c)~(n) の回折ピークは全て膜に起因する. (b)と(c)の比較から, 石灰釉は粉末状態では SiO_2 を中心とした複合的なピークを示すが, 焼成後は非晶質のためピークが存在しないことが確認できる. (d)~(m)において(b)のピークが含まれないことから, 組成に依らず石灰釉は非晶質である. Er_2O_3 については粉末と膜の場合で結果が同じであり, 焼成による結晶構造の変化は見られない. (e)~(m)に現れる $2\theta=29.4^\circ$ (面間隔 $d=0.304\text{ nm}$) のピークは, (n)との比較から Er_2O_3 の第 1 ピークである. 一方, $2\theta=32.2^\circ$ ($d=0.278\text{ nm}$) に代表されるその他の主なピークは, アパタイト型希土類-珪酸塩酸化物である $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ によるものである. よって, Er は膜中で主に Er_2O_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判明した. $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ および ErAG ($\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) 回折ピークの文献値^[19] (強度を 100 倍で表示) を(o), (p)にそれぞれ示す. 2.3.4 で述べるように $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の結晶構造は六方晶であるが, ガーネット型構造^{*5} の ErAG は立方晶であるため両者の回折線パターンは大きく異なる. 各サンプルには(p)と一致するピークが存在しないことから, 釉薬をベースにした Er 酸化物膜において ErAG は生成されないことが分かる.

図 2.6 に, Er_2O_3 の質量割合 $x/(x+y)$ に対する, Er_2O_3 と $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ それぞれの第 1 ピーク強度の推移を示す. 図中, Er_2O_3 について原点と 100 wt%時の値を直線で結んだ理論値も併せて示す. Er_2O_3 が膜中に均一に分散すると仮定すれば, 理論的にピーク強度は Er_2O_3 の質量割合に比例する. バルク膜が形成される範囲 (Er_2O_3 が約 50 wt%以下) においては, Er_2O_3 の増加に伴い石灰釉との接触面積が増えるため, $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成されやすくなる. よって, この分 Er_2O_3 のピーク強度は理論値を下回る. Er_2O_3 が 50 wt%程度以上になると, 相対的に石灰釉量が減るため $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 量の推移は減少に転じる. 60~90 wt% の領域で Er_2O_3 のピーク強度が理論値を大きく下回っているのは, $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の生成

*5 ガーネットの一般式は $\{\text{A}\}_3\{\text{B}\}_2\{\text{C}\}_3\text{O}_{12}$ である. 陽イオン $\{\text{A}\}\{\text{B}\}\{\text{C}\}$ はそれぞれ酸素と 12, 8, 4 面体的に配位結合する. 珪酸塩鉱物としてのガーネットは $\{\text{A}\}_3\{\text{B}\}_2(\text{SiO}_4)_3$ と表される

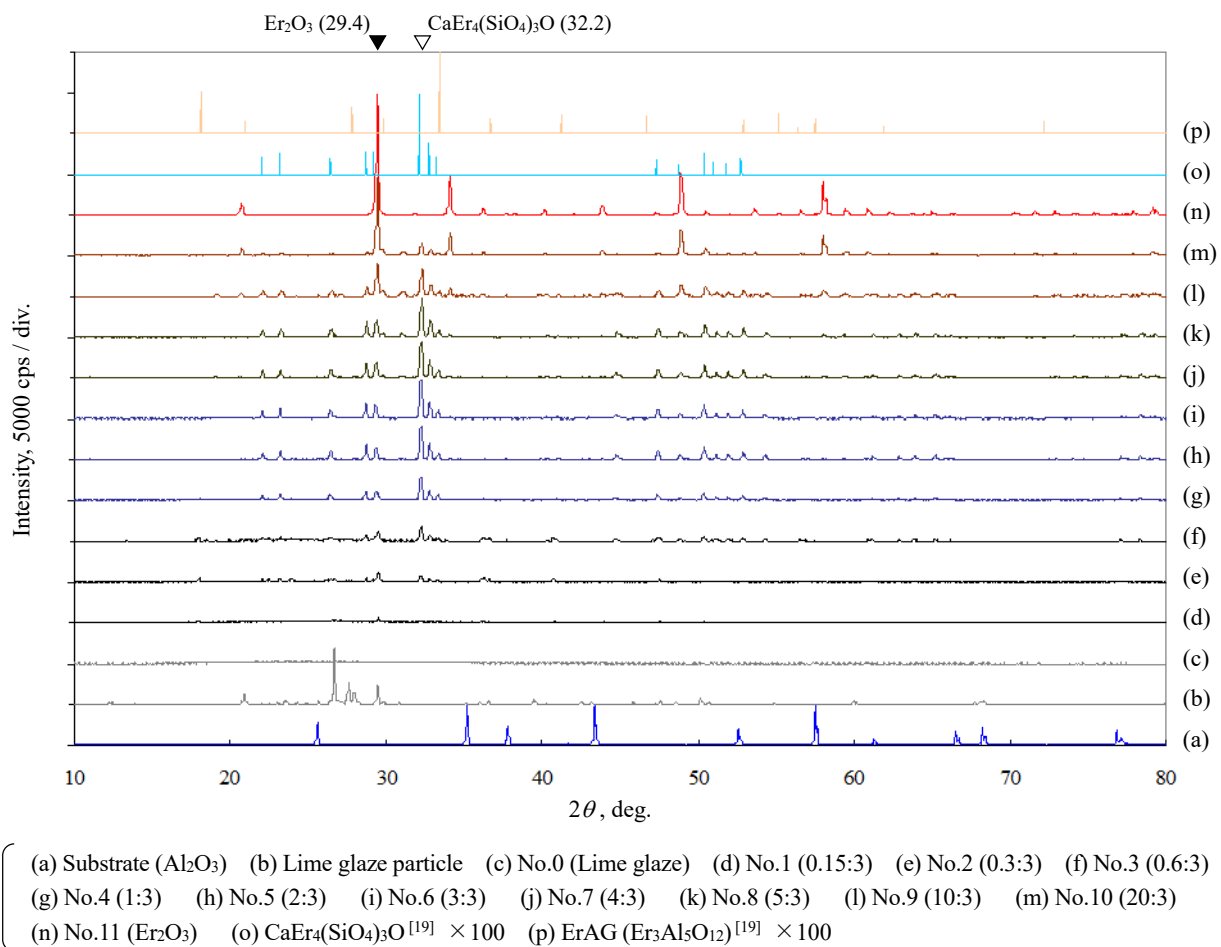


図 2.5 各サンプルにおける X 線回折パターン

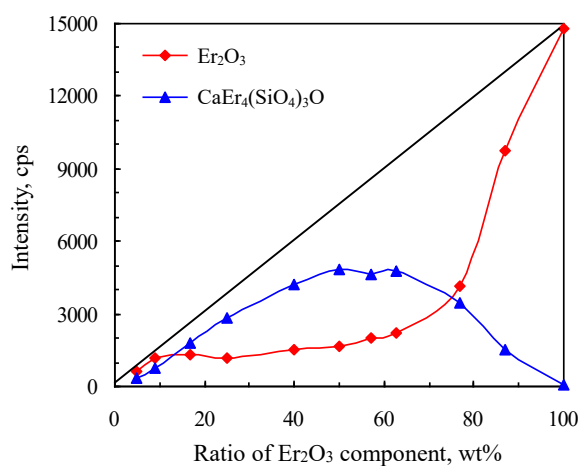


図 2.6 Er_2O_3 含有率に対する回折ピーク最強線強度の推移

に加え、空隙が大きい多孔質膜では Er_2O_3 密度が低く XRD 測定において検出されにくい
ためである。以上より、 Er_2O_3 粒子の割合が 50 wt%程度の場合に、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の生成
量が最大となることが明らかとなった。

2.2.3 膜内部の構造

図 2.7 の(a)～(i)に、膜断面の走査型電子顕微鏡画像を示す。観察に当たっては、断面観
察用に別途作製したサンプルをエポキシ樹脂（直径 25 mm, 高さ 10 mm 程度）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。原子番号の大きい元素ほど 2 次電子
量が多くなることから、膜内部の明るい領域が Er 酸化物に対応する。 Er_2O_3 が 50 wt%以下
の場合はバルクの石灰釉が形成され、その中に Er 酸化物が概ね一様に分散している。また、
石灰釉はアルミナ基板と隙間なく結合し、投錨効果（アンカー効果）によって強固に付着す
る。一方、50 wt%以上の場合には多孔質体が形成されている。これは、スラリー乾燥後は
粒子同士が離れており、焼成時に熔けて流動する石灰釉が不足するとバルク構造を形成で
きないためである。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
(a)(b)と(c)の比較から確認できる。 Er_2O_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、スラリー乾燥後の状態と同様に粒子の集合体のままとなる。 Er_2O_3 粒子の集
合体が支配的な構造では、手で軽くこする程度で膜は崩れる。(e)(f)(g)(h)には、膜中に見
られる Er 領域の拡大画像を示している。 Er_2O_3 のみの場合と比較すると、 Er_2O_3 含有量が減
少（石灰釉量が増加）するに伴って、Er 領域が微粒子化していることが分かる。これは、
熔融石灰釉との反応時に Er_2O_3 粒子が一次粒子レベルにまで分解されやすくなるためであ
る。よって、反応が活発に生じたと考えられる(e)中の Er 酸化物は全て $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ で
ある。一方、50 wt%以上の場合には、(f)のように Er_2O_3 粒子の中心部まで石灰釉との反応
が進行せず、 Er_2O_3 が残留している部分が存在する。ここで、 Er_2O_3 か $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の判
定は、表 2.2 に示す EDS による元素分析結果に基づいて行った。点 A では原子数濃度比
 $\text{Er} : \text{O}$ が 1 : 1.79 であり、理論的な Er_2O_3 の場合 (1 : 1.5) とは異なるが C 点での値 1 :
1.99 と類似しているため Er_2O_3 とみなせる。点 B では、原子数濃度比 $\text{Ca} : \text{Er} : \text{Si} : \text{O}$ は 1 :
3.94 : 2.83 : 13.5 であることから $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (1 : 4 : 3 : 13) である。 Er_2O_3 と $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$
の領域でコントラストが生じているのは、Er の原子数濃度の違いによるものである。

表 2.2 EDS による元素分析結果

Measurement spot in Fig. 2.7	Atomic concentration, %			
	Er	O	Si	Ca
A	35.8	64.2	—	—
B	18.5	63.5	13.3	4.7
C	33.4	66.6	—	—

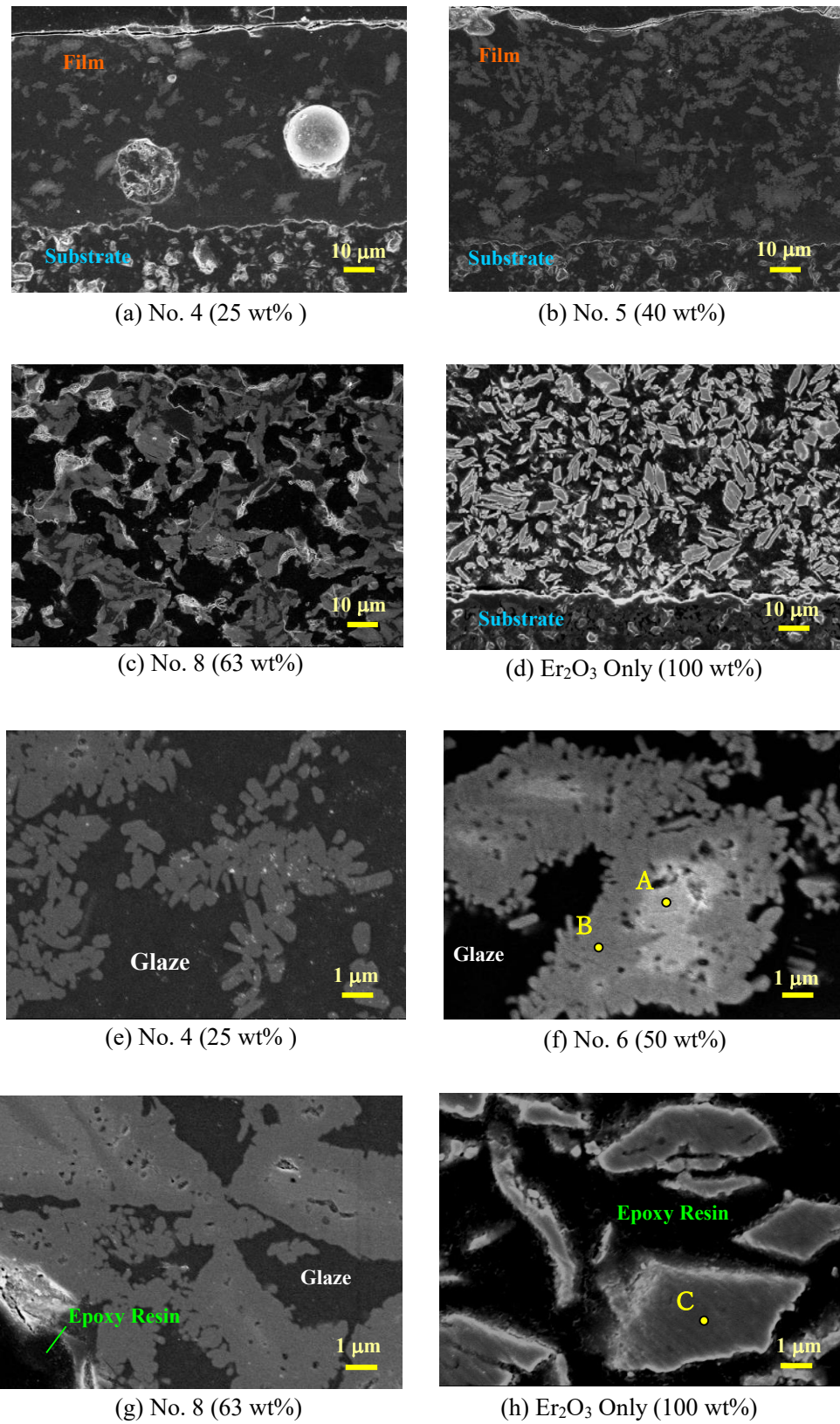


図 2.7 膜断面の SEM 画像 (顔料粒子の混合比による比較)

2.2.4 垂直放射率スペクトル

図 2.8(a)(b)に実験装置の概要を示す。(a)に示すように、サンプルおよび標準黒体炉（ジャパンセンサー，BBZ5-30W1000）から放射されるふく射を2つのアルミニウム凹面鏡によって回折格子型分光器に導く。測定波長領域は1~2 μm とし、熱電堆によってふく射エネルギーに対応した起電力を測定する。サンプル加熱部の詳細を(b)に示す。加熱は、セラミックヒーター（坂口電熱，MS-1000）を背面に押し当てることで行う。測定領域（断熱材の開口部）は、サンプル中央における半径 3 mm の円である。温度は R 型熱電対接点により測定し、膜表面に接着した点を膜の代表温度 T_f ，セラミックヒーター表面（基板側面）の接着点を基板の参照温度 T_s とする。熱電対接点の大きさはサンプルごとに異なるが、直径 0.2~0.5 mm である。ヒーターの出力は T_f が 1000°C になるように制御した。測定中の温度変動は $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内であった。図 2.9 に測定したアルミナ基板および各サンプルの垂直放射率スペクトルを示す。石灰釉のみの場合は放射ピークがなく、1~2 μm において放射率は約 0.3 である。石灰釉の放射率が基板よりも全体的に高くなっているのは、 T_f 一定の条件においては膜の存在により T_s が膜のない場合よりも高くなり、基板からのふく射が増えるためである。石灰釉自体は可視域~4 μm 程度までは透過性が高く、ふく射の放射は僅かと考えられる。後述するように温度差 $\Delta T = T_s - T_f$ は石灰釉のみの場合に最大となるため、石灰釉と基板の放射率の差がサンプル内部における温度差によるものとすれば、測定誤差は最大で 0.05 程度であると言える。希土類元素である Er は、周囲原子との結合状態に依らず 1~2 μm の範囲では 1.55 μm と 1 μm 付近に放射ピークを有する。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 μm および 1 μm 付近において放射率が上昇している。1.55 μm 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 Er_2O_3 の含有量の増加に伴って上昇し、No. 5（40 wt%）および No. 6（50 wt%）で最大となる。

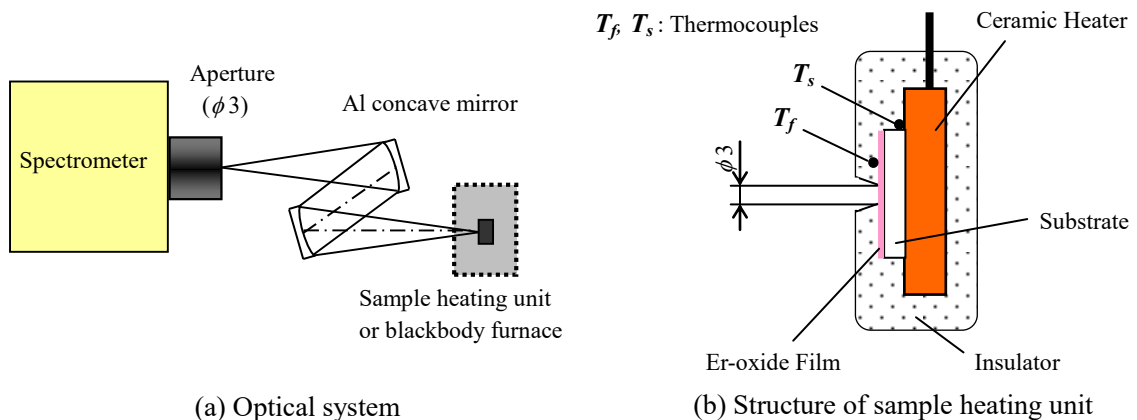


図 2.8 垂直放射率スペクトル測定における実験装置概要

一方、多孔質構造や Er_2O_3 粒子の集合体となる No.7 (57 wt%) 以降のサンプルでは、基板や石灰釉に比べ全体的に放射率が低下している。これは、 Er_2O_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。本測定で得られた $1.55\text{ }\mu\text{m}$ における垂直放射率 $\varepsilon_{n,1.55}$ 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。ただし、半透過性材料の放射率は組成や温度分布に大きく依存するため、サンプルや測定条件が異なる場合には定量的な比較が難しい。

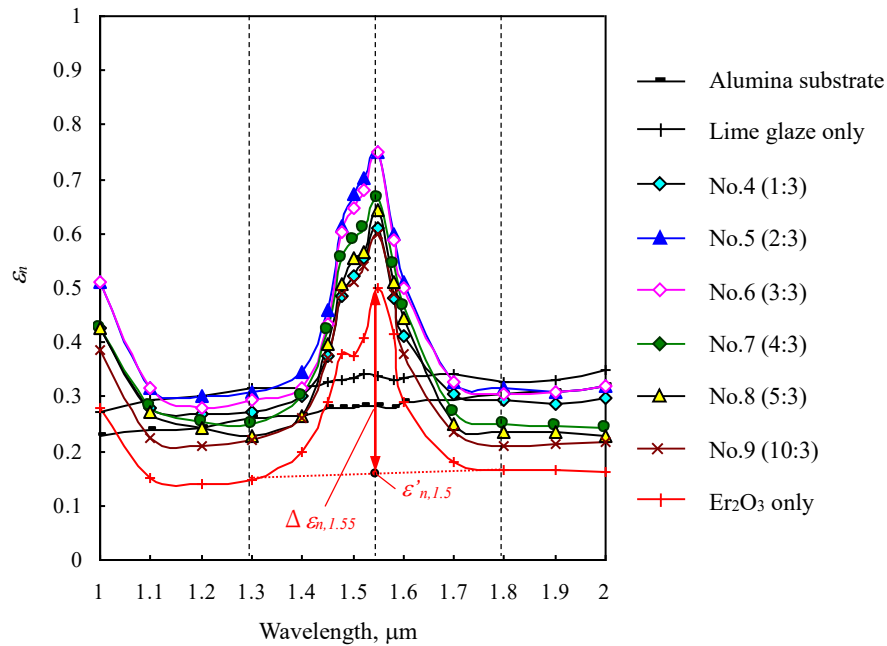


図 2.9 1000°Cにおける垂直放射率スペクトル

次に、選択放射性のみを評価するために Er による選択放射成分 $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ の抽出を試みる。具体的には、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ ピークの波長範囲を $1.3\sim 1.8\text{ }\mu\text{m}$ と仮定し、Er が存在しない場合の $1.55\text{ }\mu\text{m}$ における放射率の値 $\varepsilon'_{n,1.55}$ を線形補間により推定する。Er を含む場合の放射率 $\varepsilon_{n,1.55}$ との差 $\varepsilon_{n,1.55} - \varepsilon'_{n,1.55}$ を $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ とする。例として、図 2.9 中に Er_2O_3 のみの場合の $\varepsilon'_{n,1.55}$ および $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ を示す。図 2.10 に、 Er_2O_3 の質量割合に対する $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ の推移を図 2.10 に示す。 $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ についても 50 wt% 付近で最大となることが分かる。 $\varepsilon_{n,1.55}$ あるいは $\Delta\varepsilon_{n,1.55}$ に影響を及ぼす要素として、(1)Er の含有密度、(2)散乱や屈折率などの光学特性、(3)化合形態の 3 つが考えられる。(1)は Er_2O_3 粒子の質量と焼成後の膜厚 (図 2.2) から推定できる。No. 6 (50 wt%) の Er 密度は Er_2O_3 のみの場合よりも小さく、7 割程度である。この結果は SEM 画像における画像解析によっても裏付けられている。(2)および(3)については、マトリクスが空気よりも石灰釉の場合に Er 領域境界面における散乱が小さくなるため、多孔質構造よりもバルク膜の方が Er からのふく射が外部に取り出しやすい。2.3.4 で述べるように $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は Er_2O_3 に比べて石灰釉との屈折率差が小さいため境界面での減衰は抑え

られるが、Er の原子数濃度は低い。これら 3 つの要素の総合的な結果として、50 wt% の場合に $\Delta \epsilon_{n,1.55}$ が最大となったと考えられる。また、 $\Delta \epsilon_{n,1.55}$ に注目した半値全幅 (FWHM) を推定した結果も併せて図中に示す。FWHM を一定とみなすと、選択放射性の観点から Er_2O_3 の質量割合が 50 wt% 付近の 때가最適であると言える。

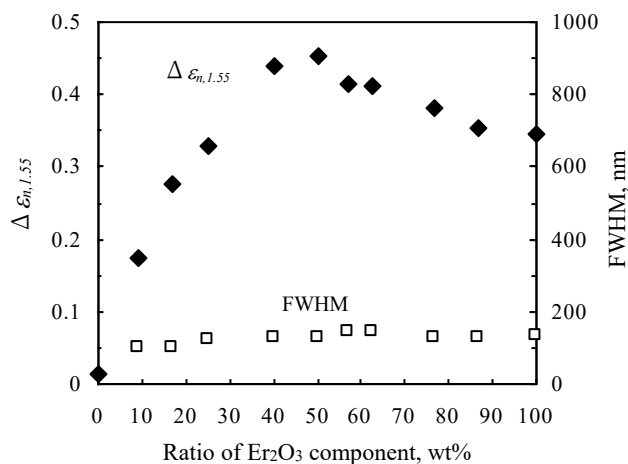


図 2.10 Er_2O_3 含有率に対する $\Delta \epsilon_{n,1.55}$ および半値全幅の推移

図 2.11 に、 Er_2O_3 の質量割合に対する ΔT の推移を示す。多孔質構造や粒子の集合体はバルクの石灰釉のみの場合よりも、非晶質である石灰釉は多結晶アルミナ基板よりも熱伝導性が劣ると考えられる。しかし、石灰釉のみの場合に温度差が最大となっている。これは、半透過性を有する基板の厚みが膜の約 7 倍あるため、温度差 $T_s - T_f$ は主に基板内の温度分布によって生じたと考えられる。つまり、基板が一方向（背面）から加熱されている場合、膜の透過性が高いほど基板内部に温度分布が形成されやすい。一方、膜の散乱が強いほど基

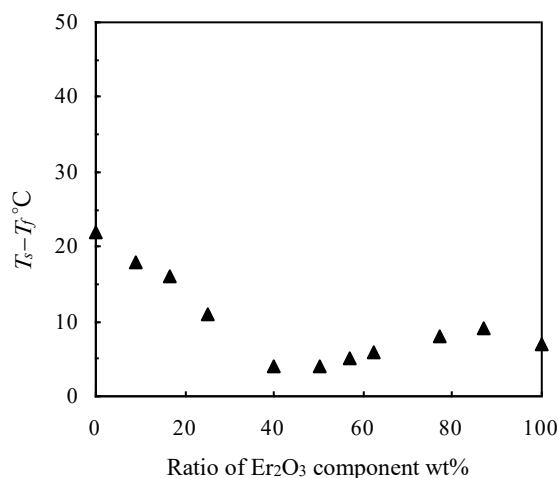


図 2.11 Er_2O_3 含有率に対する ΔT の推移

板からのふく射が外部に到達しにくくなり、ふく射断熱効果により基板内部の温度差は生じにくくなる。よって、 ΔT が最小となる 40~50 wt% の場合に、全ふく射に対する膜の散乱性は最大となると考えられる。

図 2.12(a)(b)に、アルミナ基板およびサンプル No. 6 についてのふく射熱流束スペクトルを示す。(a)は 1000°C、(b)は 1327°C の場合についての結果であり、図 2.9 の垂直放射率が 1000~1327°C の範囲において一定かつ半球放射率とほぼ等しいと仮定し^[20]、プランク分布に掛けて算出した。(a)において、波長 1~2 μm における黒体放射率 $F_{1\sim2}$ は 0.17 である。よって、この波長領域における黒体のふく射熱流束は $E_{b,1\sim2} = F_{1\sim2} \sigma T^4 = 2.5 \times 10^4 \text{ W/m}^2$ である。それに対するふく射熱流束 $E_{e,1\sim2}$ の割合は、アルミナが 28%，サンプル No. 6 が 38% である。よって、釉薬ベース Er 酸化物膜をコーティングすることで、アルミナ板のみの場合に比べ、1~2 μm のふく射エネルギーが 1.4 倍になることが示された。放射率一定の仮定から、この値は(b)についても同じであるが、温度が 1327°C の場合エミッターから放射される 1~2 μm のふく射エネルギー量は 1000°C の場合の 4.4 倍となる。したがって、Planck 分布のピークが 1.55 μm に近い温度域で用いることが求められる。

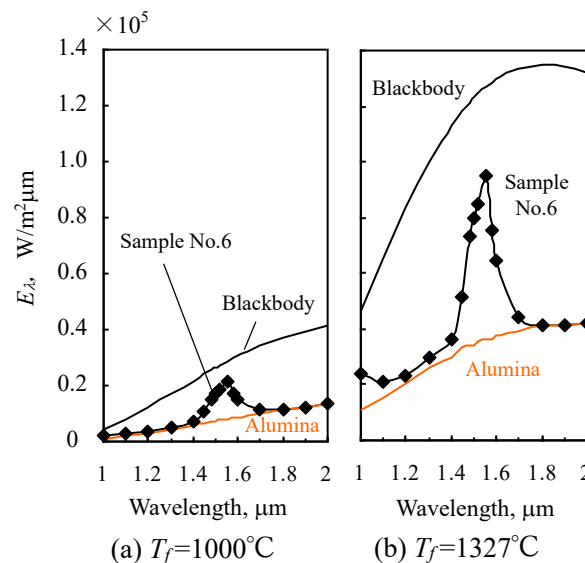


図 2.12 ふく射熱流束スペクトル

全サンプルに関して、1000°Cでの放射率測定後に目立った変化は見られなかったが、No. 0, 4, 5, 6, 8, 9 に対して別途耐熱試験 (1250°Cで 10 時間保持) を行った。その結果、石灰釉が支配的な場合でも熔けによる変形や亀裂の発生などは生じていないなど、いずれのサンプルについても目視では膜性状に変化がないことが確認された。よって、釉薬ベース Er 酸化物膜は、少なくとも焼成温度程度での耐熱性は有していると考えられる。

以上より、選択放射性および耐熱性の観点から、Er 酸化物を多量に含んだバルク膜が最適であることが明らかとなった。一方で、サンプル No. 5 や 6 については散乱が強い (光学

厚さが小さい) ため、膜厚を増やしても放射率が向上しないことも確認されている。したがって、放射率を向上させるためには散乱性の低下が必要となる。

2.3 希土類酸化物粒子分散釉薬膜の焼成プロセスの解明および 散乱抑制法の検討

本節では、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成されるメカニズムならびに滑らかなバルク膜が形成される焼成温度範囲を明らかにする。さらに、 $1.5\ \mu\text{m}$ 帯のふく射における散乱性を評価し、散乱を抑制する方法について検討する。

2.3.1 石灰釉の熱物性

石灰釉は天然の長石（基本原料）、珪石（珪酸質原料）、カオリン石（粘土質原料）、石灰石・木灰（熔媒原料）等の粒子から構成される混合粉体である。長石は、カリ長石（または正長石や微斜長石） KAlSi_3O_8 、曹長石 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 、灰長石 $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ から成る。カリ長石－曹長石、曹長石－灰長石系の混合物をそれぞれアルカリ長石、斜長石と言う。陶磁器原料としての長石は純粋なものは殆どなく、大部分がアルカリ長石と斜長石の混合物である。表 2.3 に 1 号石灰釉と 3 号石灰釉の蛍光 X 線分析結果を示す。1 号/3 号は熔媒原料の分量の違いを表すが、どちらにおいても Ca 分は約 14 wt% 含まれている。一方、3 号石灰釉は Na、K などのアルカリ成分をより多く含んでおり、両者の主な違いは石灰石 CaCO_3 ではなく木灰の添加量であることが分かる。また、石灰釉と同じ高火度透明釉で、主溶媒原料が亜鉛華（酸化亜鉛） ZnO である亜鉛釉についての結果も併せて示す。亜鉛釉にも石灰釉と同程度 Ca 分が含まれていることから、釉薬における Ca 分の多くは石灰石ではなく長石中の灰長

表 2.3 釉薬粉末の組成

Component of Oxides wt%	Glaze Type		
	Lime Glaze		Zinc Glaze
	No.1	No.3	
Si	67.8	64.3	62.1
Al	13.9	15.2	15.4
Ca	13.9	14.0	12.7
K	3.4	4.2	4.2
Na	0.4	1.5	0.3
Others	0.6	0.8	5.3 (Zn 5.0)

石に由来すると言える。実際に Er_2O_3 と亜鉛釉を混ぜて高温で長時間焼成すると、石灰釉の場合と同様にほぼ全ての Er が $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ への反応に供される。よって、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は釉薬の種類に依らず生成すると考えられる。本節では前節同様、1号石灰釉に比べより低温での熔融が可能な3号石灰釉を用いる。

3号石灰釉におけるX線回折パターンの温度変化を図2.13に示す。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、測定時間は1minである。図中、代表的な成分の主要ピークを示す。A₁ および A₂ は珪石ほか珪酸塩鉱物の主成分である SiO_2 の第1および第2回折ピークである。B、C はそれぞれ長石、石灰石の第1回折ピークである。炭酸カルシウムの熱分解 ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) が 825°C 付近で起こるため、 900°C 以上で C のピークは消失している。純物質の融点がある 1710°C である SiO_2 は、釉薬中では固溶体の形成や修飾イオンの存在によって融点が幅広く低下する。そのため、回折ピークは 1200°C 付近から低下し始めるものの 1400°C でもピークが確認できる。B については、常温時に見られる2つのピークのうち右側が斜長石、左側がアルカリ長石と推定される。右側のピークは約 $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ の間で徐々に低下しているが、左側のピークは $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ の間で急に消失している。ピークが消失する温度は昇温速度や保持時間などの測定条件に依存するが、長石は成分によって熔融温度や熔融速度が異なることが分かる。釉薬の熔けはすなわち長石を始めとする珪酸塩鉱物の熔けであることから、一般に石灰釉が高火度釉として 1250°C 以上で焼成される理由が裏付けられた。

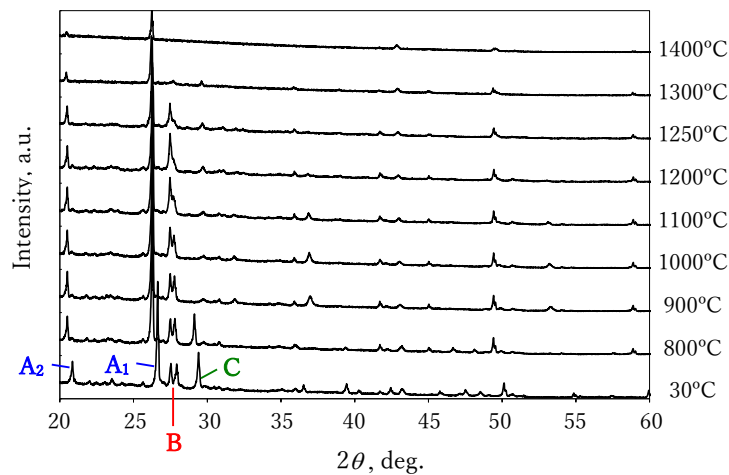


図 2.13 石灰釉の X 線回折パターン

図 2.14 に、3号石灰釉粉体の熱重量－示差熱分析 (TG-DTA) 結果を示す。測定は大気で行い、サンプル量は 10 mg、昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ である。 500°C と 800°C 付近に見られる重量低下を伴う吸熱ピークは、それぞれカオリン石 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5[\text{OH}]_4$ 等に含まれる OH 基の離脱 (脱水) と石灰石の熱分解である。測定後ガラス相となった石灰釉を再測定した際の結果を図中に緑線で示す。比較のため、DTA 曲線については、実線で示した粉体の場合

と初期値が一致するように表示した。石灰釉が予めガラス化されていると TG は変化せず、DTA 曲線はガラス転移特有の滑らかな推移を示すものの 1000°C 以上では平坦な直線となる。この直線を基準にすると、約 1000°C 以上の領域では 2 つの吸熱ピークが存在することが分かる。図 2.13 の結果から、950~1200°C において見られる幅広い吸熱ピークは斜長石の熔融、1240~1320°C に見られる吸熱ピークはアルカリ長石および珪石の熔融にそれぞれ対応する。斜長石は成分や結晶構造が多様なためピークがブロードになっていると考えられる。

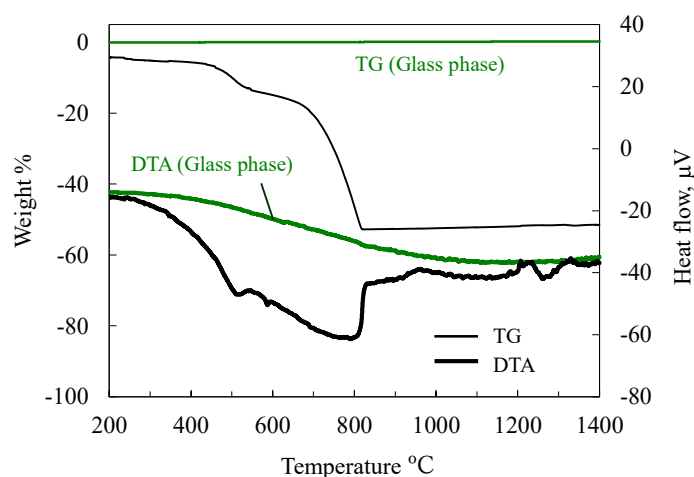


図 2.14 石灰釉の TG-DTA 曲線

アルミナ基板上の石灰釉を所定の温度で十分な時間焼成したサンプルについて、膜断面の SEM 画像を図 2.15(a)~(c)に示す。参考のため、サンプル全体の平面画像ならびに光学顕微鏡画像を上部に示す。温度と共に示した焼成時間は、焼成と XRD 測定を繰り返し行って確認した回折パターンに変化がなくなるまでの延べ時間である。1100°C 以下の場合、膜は焼成前の状態（粉体の凝集体）と同様に白く不透明であり、表面はざらざらしている。1050°C では全体としてバルク膜が形成されているものの、表面は粗く、未熔融成分の粒子が分散するとともに大きな空孔が存在する。このため散乱が大きく白く見える。1100°C で見られないが、未熔融粒子が多く存在するため膜は同様に不透明である。また、熔融時の粘度が比較的高いため表面には島状のうねりが見られる。一方、(c)に示すように 1150°C の場合は無色透明で光沢のあるガラス膜（基板のアルミナは白色）である。1150°C では、表面は滑らかで未熔融粒子も比較的小さい。このことから、一般的なガラス膜とみなせるかどうかは、表面性状と散乱粒子の体積分率によって決まることが分かる。したがって、1050°C でも粒子の充填密度を高め焼成時に脱気を行うことで空孔の除去は可能と考えられるが、無色透明な膜が得られる焼成温度の下限は約 1150°C であることが判明した。なお、1150°C で膜中に存在する粒子は、1250°C で焼成した際には見られなかったことから、図 2.13, 2.14 の結果よりアルカリ長石および珪石であると推定される。

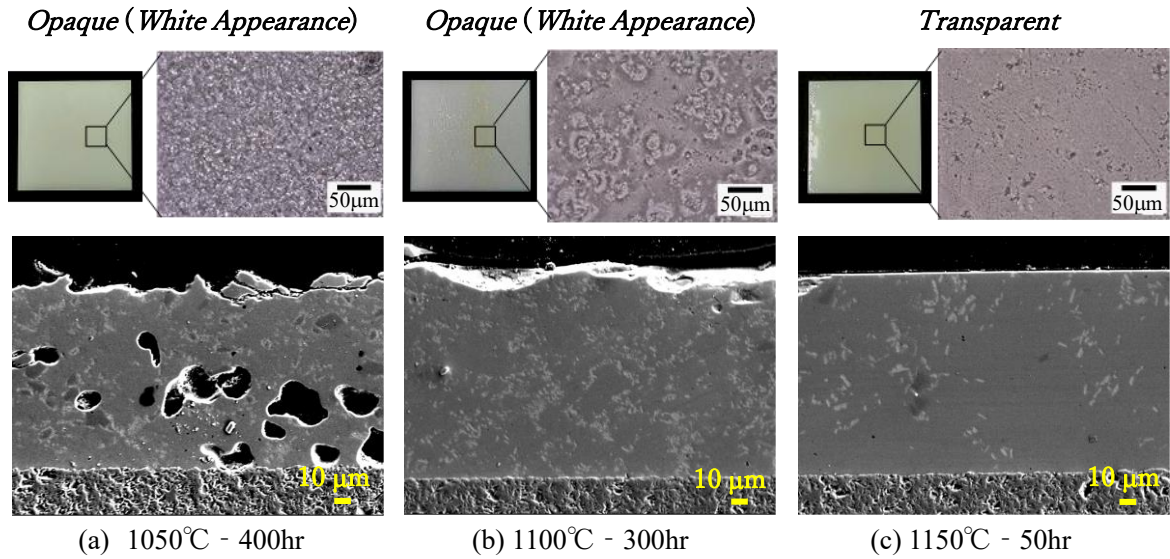


図 2.15 アルミナ表面に施された石灰釉の光学顕微鏡画像

2.3.2 石灰釉と Er_2O_3 の反応

Er_2O_3 と石灰釉を質量比 1 : 1 で混合した粉体における、X 線回折パターンの温度変化を図 2.16 に示す。測定条件は図 2.13 と同様である。 Er_2O_3 と石灰釉の反応生成物は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のみであり、1300°C以上で Er_2O_3 の第 1 回折ピーク強度が顕著に低下し、代わって $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のピークが現れている。この反応温度域は、図 2.13 における斜長石の熔融温度域（約 1000~1200°C）に比べて高い。図 2.15(a)において 1050°Cでは石灰釉の流動に時間がかかることが示されていることから、これは主に熔融と反応の時間差（斜長石が溶けて流動し Er_2O_3 と接触するまでにかかる時間）が原因と考えられる。このことは、1250°Cで 2 時間保持すると $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のピークが現れることから確認できる。よって、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は液相の石灰釉と固相の Er_2O_3 粒子との固相反応（粘性流動焼結）によって生成されることが明らかとなった。

図 2.17 に、質量比 1 : 1 での Er_2O_3 - 石灰釉混合粉体 10 mg の熱分析結果を示す。測定条件は図 2.14 と同じである。比較のため、石灰釉 5 mg の場合の DTA 結果を青線で示す。700°C付近における重量低下を伴う吸熱ピークは、 CaCO_3 の熱分解である。ここで、図 2.14 と比べてピークが小さくかつ低温度側にシフトしているのは、石灰釉が少なくなったことによる熱容量の低下やガス挙動の変化によるものと考えられる。同様に、図 2.14 における 1280°Cを中心とする吸熱ピークについても、5 mg では 1240°Cへシフトし小さくなっている。混合粉体の場合に 1200~1400°Cで確認できる小さくブロードな吸熱ピークは、この石灰釉のピークと開始温度は一致するものの幅や形が異なることから、その一部は図 2.16 で示された $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の生成に対応している可能性がある。

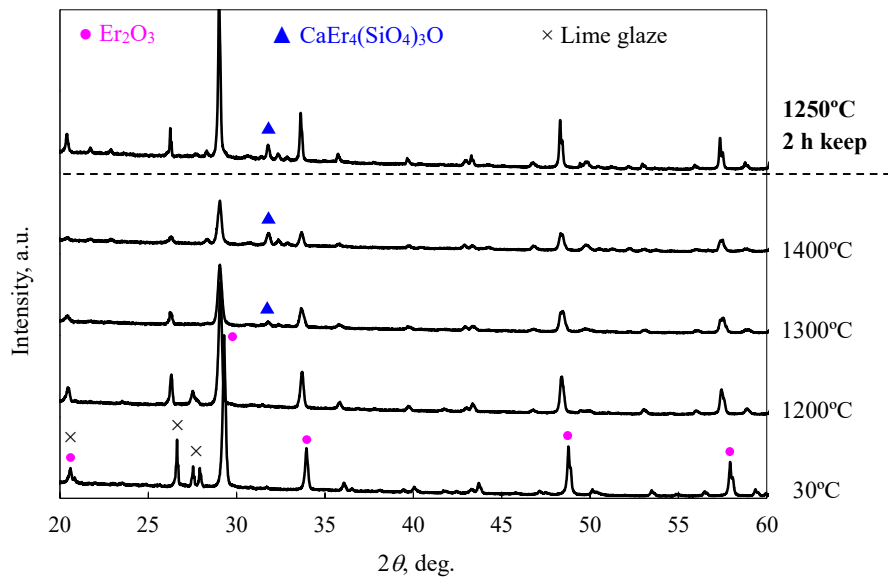


図 2.16 Er_2O_3 －石灰釉混合粉体の X 線回折パターン

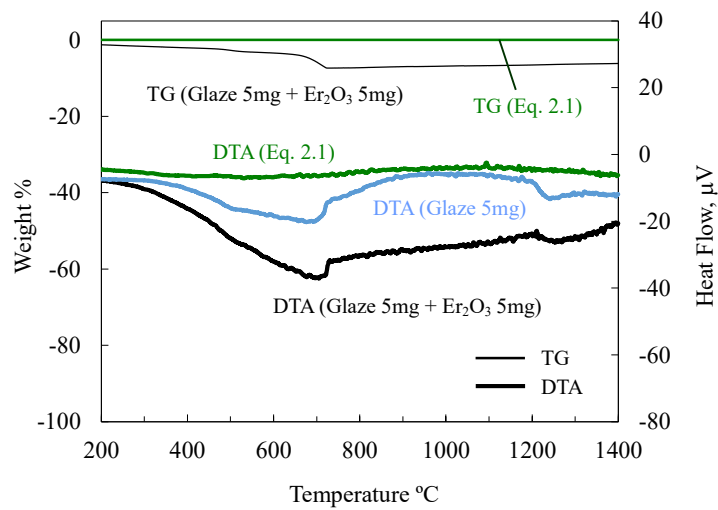
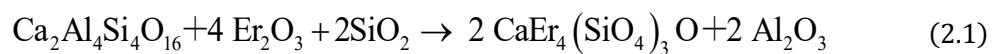
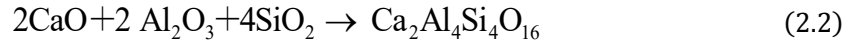


図 2.17 Er_2O_3 －石灰釉混合粉体の TG-DTA 曲線

石灰釉と Er_2O_3 の間では式(2.1)に示す反応が生じると推定される．この仮説の検証には純物質としての灰長石（Anorthite）が必要であるため， CaO ， Al_2O_3 ， SiO_2 粒子を用いた式(2.2)の反応によってアノーサイトを予め合成した．ただし， CaO の代替として常温で安定な CaCO_3 を用い，焼成温度は 1250°C （10 時間保持）とした．





次に、 $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 、 Er_2O_3 、 SiO_2 の混合粉末と、 $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ 、 Er_2O_3 の混合粉末の2種類を作製し、 1250°C で10時間焼成した。アノーサイトの融点は 1550°C であるため、焼成後はどちらも石灰釉のようなガラス質ではなく粉末状であった。焼成後のX線回折結果を図2.18に示す。 SiO_2 を含む場合の方が強度は高いものの、 SiO_2 の有無に依らず $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成されており、反応に必要な SiO_2 は灰長石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)のみからでも供給されることが分かった。さらに、いずれの場合も図2.16の場合と同様に Al_2O_3 は確認できなかった。よって、灰長石と Er_2O_3 との反応で生成される Al_2O_3 は結晶構造を形成しにくいと考えられる。 Al_2O_3 は網目形成成分と修飾成分のいずれにもなり得るため、修飾成分として存在している可能性がある^[18]。以上より、化学量論的組成を考慮すると、式(2.1)は石灰釉と Er_2O_3 の反応式として妥当であると言える。

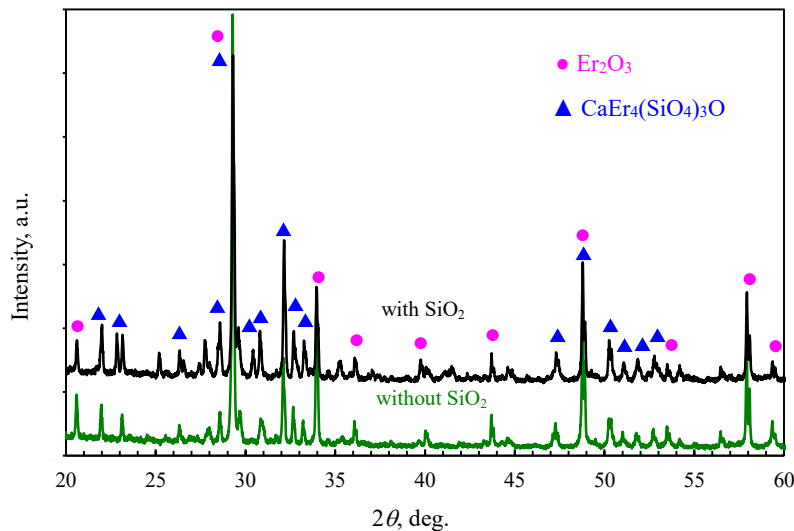


図 2.18 Er_2O_3 －石灰釉混合粉末の TG-DTA 曲線

図 2.17 中に、式(2.1)の左辺に対応した混合粉末の熱分析結果を緑線で示す。測定後には XRD 分析により $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の生成が確認されているが、TG および DTA の値はほぼ一定であり反応に関するピークは見られなかった。よって、式(2.1)の反応に伴う熱量の変化は小さく、熱分析では $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成される温度を特定することは困難であることが判明した。図 2.17 で、釉薬を用いた際の $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$ におけるピークの一部が反応によるものと仮定とすると、灰長石が純物質であっても固体粒子同士では反応が生じにくいことが示唆されている。

2.3.3 平衡状態に至る焼成後の膜の内部構造

ここでは、反応が平衡状態に達するまで焼成した場合の膜内部の状態を調べ、最適な焼成温度を明らかにする。サンプルの仕様や作製手順については、2.2.1 の内容と同じである。膜中の Er_2O_3 と $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の体積分率を、XRD 測定における 2 成分系の定量分析方法に基づき、第 1 回折ピーク強度から推定する^[21]。ただし、 Er_2O_3 について第 1 ピーク ($2\theta=29.31^\circ$) は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の第 4 ピーク (29.18°) と重なるため、第 2 ピーク (33.98°) の強度に文献の強度比を考慮して代用した^[22]。 Er_2O_3 と石灰釉の質量比が 1 : 1 の場合における焼成温度ごとの体積分率を図 2.19(a) に示す。それぞれ一定時間の焼成を体積分率が変化しなくなるまで繰り返し、反応が平衡状態に達したことを確認した。その結果、約 1060°C 以上では最終的にほぼ全ての Er が $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ として存在することが判明した。ただし、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の体積分率が 100% に達するまでの焼成時間は、 1250°C では数時間程度であるが、図 2.19(b) に示すように焼成温度が低くなるにつれ大きく増加する。これは反応速度の違いに加え、石灰釉の流動性が低い（粘度が高い）ため多孔質となり、 Er_2O_3 粒子が石灰釉と接触する面積自体が減少するためである。反応が生じる最低温度については、予め形成したガラス質の石灰釉表面に Er_2O_3 粒子を散布し、 $900, 950, 980^\circ\text{C}$ で各 120 時間焼成した後 XRD 測定を行って別途検証した。その結果、 980°C の場合のみ $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のピークが明確に確認できたため、この温度を $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成される下限として図 2.19(a) 中に破線で示した。これは図 2.13 に示した斜長石の熔融開始温度域と合致することから、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の生成には灰長石の熔融が必要であることを裏付けている。なお、体積分率が未確認の $980\sim1060^\circ\text{C}$ では、構造上釉薬と全く接触しない Er_2O_3 粒子が存在し、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の体積分率が 100% に達しない可能性があるため、図 2.19(a) 中にハッチン

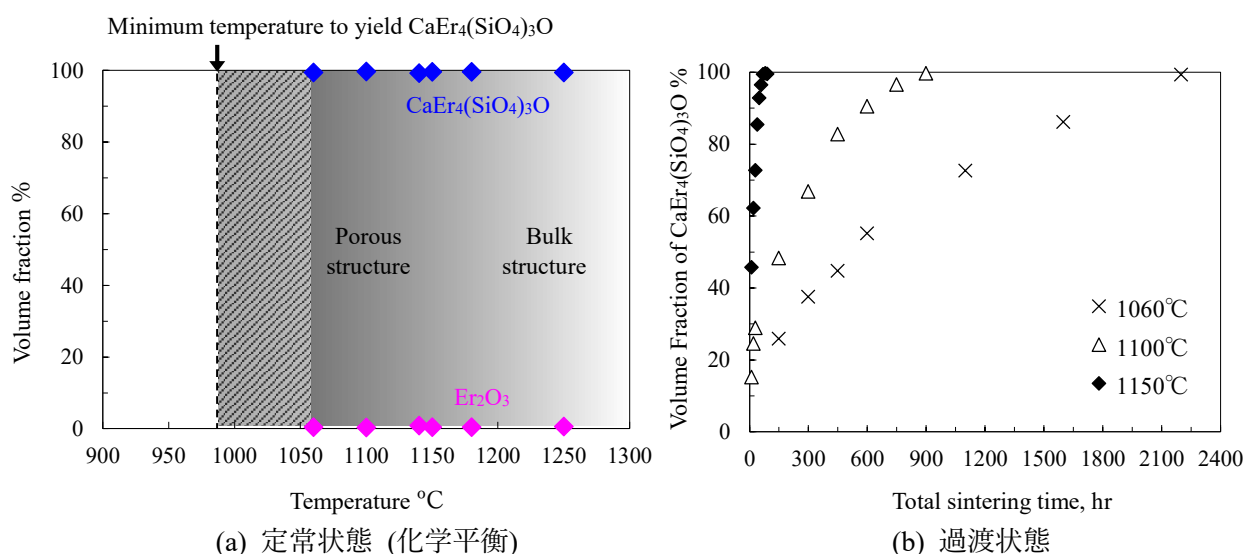
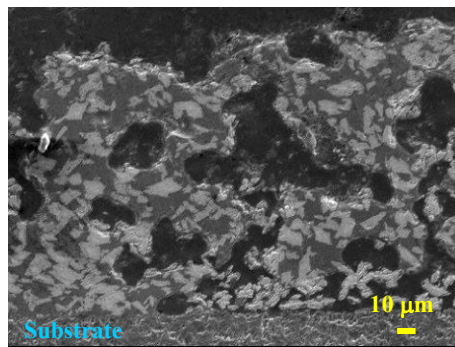


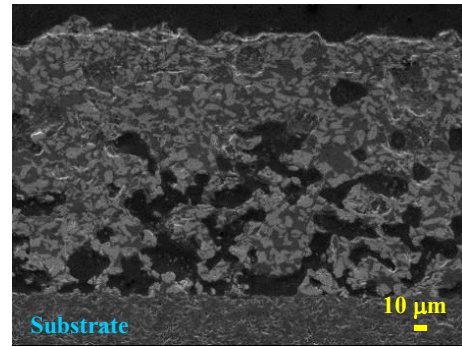
図 2.19 焼成温度ごとの $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 体積分率 (Er_2O_3 : 石灰釉 = 1 : 1 wt%)

グを付けて区別した。

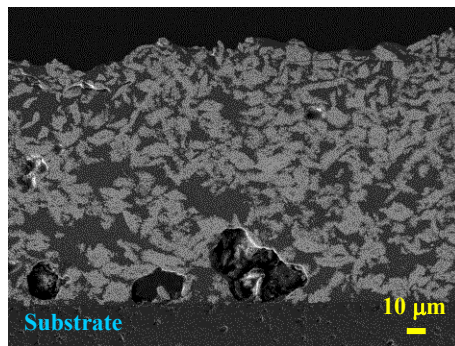
サンプル断面の SEM 画像を図 2.20(a)～(h)に示す。焼成時間は平衡状態に達するまでの延べ時間である。(a)より、石灰釉がバルク膜を形成する温度であっても、 Er_2O_3 が多量に存在する場合は流動が妨げられ多孔質となることが分かる。熔融石灰釉は基板から離れるほど流動しやすくなるため、より温度の高い 1180°C ではまず膜表面が繋がって全体としてバルク構造となる。さらに温度が高くなると空孔は減るが 1250°C でも基板付近には残存することが確認できる。一方で、(d)のように、 1100°C の場合には Er_2O_3 の量を少なくすることでバルク構造になる。このように、多孔質かバルクかは質量比や膜厚にも依存するが、焼成温度によってその割合が連続的に変化する。この傾向を図 2.19(a)中に模式的に示している。アルカリ長石や珪石を熔融させ、Er を多量に含みながらも空孔がなく表面が滑らかなバルク膜を得るために、焼成温度は 1250°C 以上で Er_2O_3 と石灰釉の混合比は 2 : 3 程度が最適な条件であると言える。使用した Er_2O_3 粒子は、図 2.21 に示すように二次粒子が $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の角張った形状を有するが、反応後の $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 領域の形状は焼成温度や質量比等の条件に依存して変化する。質量比 1 : 1 で焼成温度 1100°C である(e)において Er 領域内に空洞が見られるが、これは小さな Er_2O_3 粒子が熔融石灰釉に押されて集まった際に生じた隙間や Er_2O_3 粒子内の割れ目に起因するものと考えられる。(f)より、 1150°C では石灰釉との接触が部分的な場所では $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の領域の形状は元の Er_2O_3 粒子の場合に近いことが確認できる。よって、焼成温度が低く釉薬との接触が不十分な場合、 Er_2O_3 粒子内に灰長石分が拡散することで反応がゆるやかに進行したことが分かる。また、(f)(g)において、周囲を石灰釉に囲まれた場合の $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 領域は、2.2.3 でも述べたように微細化している。微細化の理由は、 Er_2O_3 二次粒子が一次粒子に分解されることや、石灰釉内へ $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の結晶が成長する過程で分裂するためと考えられる。よって、焼成温度が高く石灰釉との接触が十分な場合は、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ への反応が急激に進行する。一方、 1250°C でも Er_2O_3 : 石灰釉 = 1 : 10 の場合は、 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 領域とは別に、(h)のように針状に結晶成長している領域が存在する。これは、Er, Al, O で構成される化合物であることは確認されているが、 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (ErAG) かどうかは不明である。(f)においては、図 2.7(f)と同様に $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 領域内部に Er_2O_3 の領域が存在することが示されている。回折ピークとしては検出されていないに関わらず Er_2O_3 が存在する理由としては、量的な寄与が小さく Er_2O_3 の体積分率がほぼ 0 とみなされるため厳密には平衡状態に到達していないことや、 Er_2O_3 粒子内に熔融石灰釉が浸透する深さは温度や組織の緻密さに応じて限界があることが考えられる。



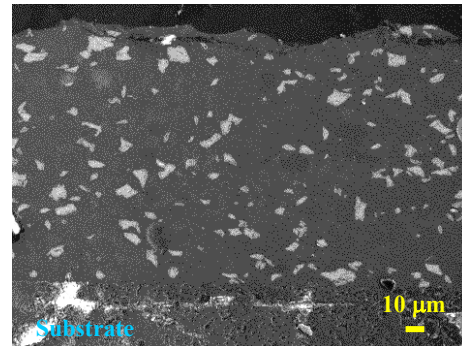
(a) 1150°C-100 h



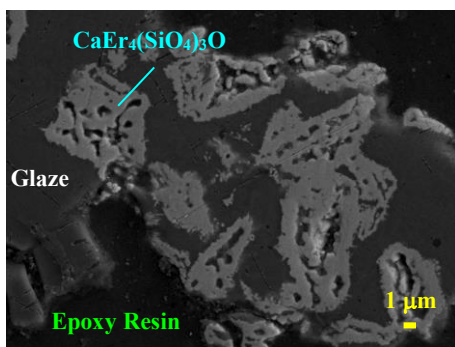
(b) 1180°C-100 h



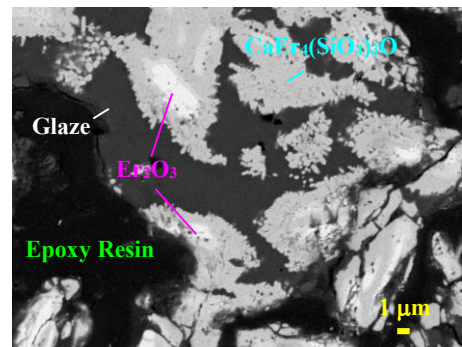
(c) 1250°C-20 h



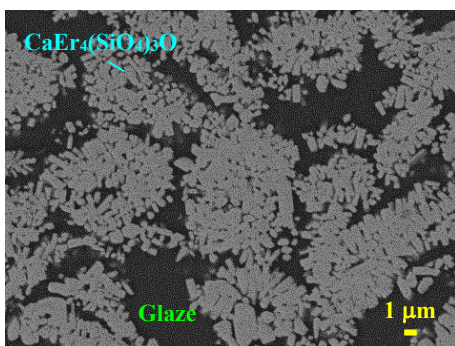
(d) 1100°C-150 h 1 : 5



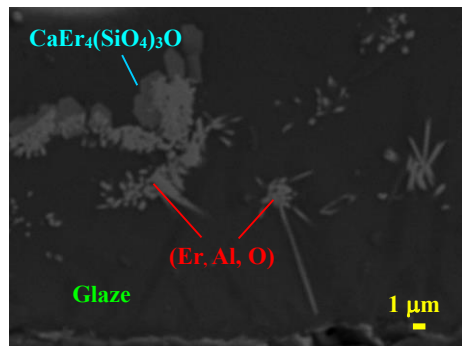
(e) 1100°C-900 h



(f) 1150°C-100 h

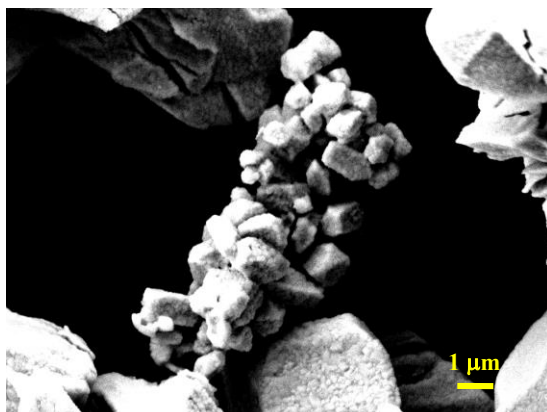


(g) 1250°C-20 h



(h) 1250°C-20 h 1 : 10

図 2.20 各サンプル断面の SEM 画像

図 2.21 Er_2O_3 粒子の SEM 画像

2.3.4 屈折率と散乱特性

$\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の結晶構造を、 $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ および Er_2O_3 と併せて図 2.22 に示す^[23]。血相構造は Er_2O_3 が立方晶， $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ が三斜晶であるのに対し， $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は六方晶である。 $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は，Er や Si が Er_2O_3 や SiO_2 の場合と同様に酸素と 8 面体および 4 面体をそれぞれ形成し， Ca^{2+} と Er^{3+} が等しい占有率で占めるサイトを中心とした多面体がそれらを繋いだ構造を有する。分光エリプソメータを用いて測定した石灰釉， Er_2O_3 ， $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の屈折率 n と吸収係数 k を図 2.23 に示す。測定に当たり，石灰釉はガラス相の塊を板状に切削および研磨し，裏面に黒体塗料を塗布した。 Er_2O_3 は，粉末を放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering：SPS）によって組織が緻密で透光性を有する薄いチップに成型した後研磨した。なお，SPS 装置（シンターランド，LABOX-325R）は Ar 雰囲気

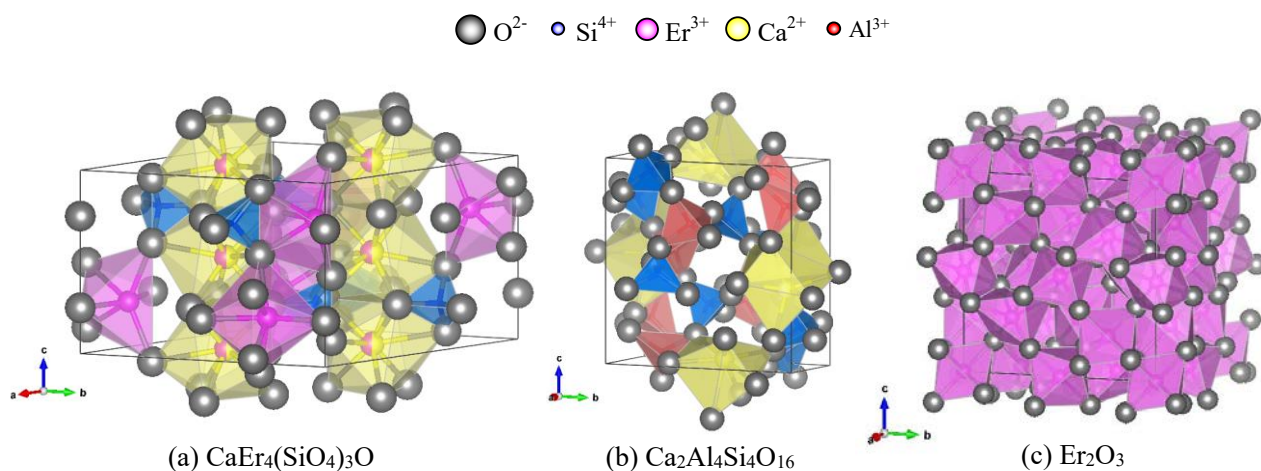


図 2.22 Er 酸化物およびアノーサイトの結晶構造

ダイス側面温度 1200°C，保持時間 10 min，印加面圧 80 MPa の条件で使用した． $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は， Al_2O_3 を含まない純物質を生成するために CaCO_3 を用いて式(2.3)の反応で合成した粉末を用い， Er_2O_3 と同様の方法でサンプルを作製した．ここで，粉末の成分は，圧縮→焼成→粉砕→XRD 測定という行程を繰り返して $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ のみであることを確認した．屈折率 n について，(i)全ての試料で波長依存性が小さい，(ii) Er_2O_3 はガラス石灰釉よりも 0.4 程度高い，(iii) $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は Er_2O_3 よりも 0.05 程小さいことが分かる． n の値は一般に同じ酸化物でも結晶構造によって異なるため，図 2.22 に示す単位結晶構造における物性とみなせる．(ii)は，原子番号が大きく電子を多く含む Er が形成する酸化物構造では，入射ふく射（振動電場）に対する誘電分極の応答が軽元素の酸化物の場合よりも遅いことを示している．この観点から，(iii)は主に Er の原子数濃度の違いに起因すると考えられる．吸収係数 k については，透明な石灰釉および $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の場合はほぼ 0 であり，正確な値は測定できなかった．一方， Er_2O_3 の場合は $k > 0.1$ であり，有意な値とみなせる．ただし，近赤外においては殆ど吸収の波長分布に変化がなく，Er の吸収/放射帯の存在が確認できない点は，エリプソメータでは体積的な吸収/放射についてはその濃度が小さく検知できなかったためと考えられる．

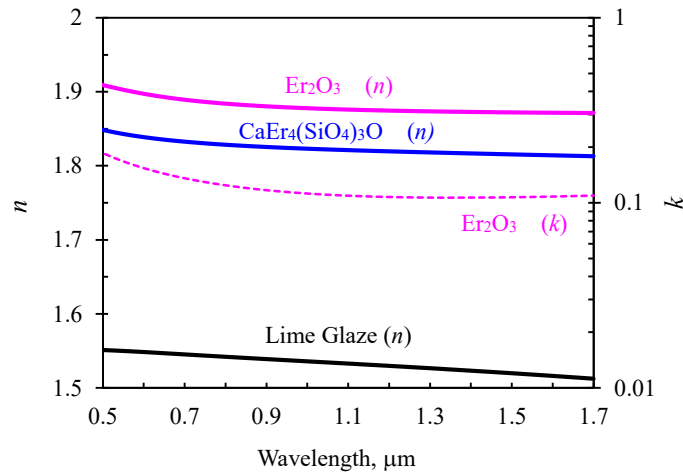
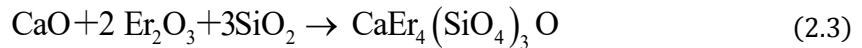


図 2.23 屈折率（複素屈折率の実部）と吸収係数（虚部）



$\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ または Er_2O_3 の粒子が単独で石灰釉中に存在すると仮定し，各物質の物性値 (n , k) に図 2.23 の測定値を用いて Mie 散乱理論により算出した，散乱効率 Q_{sca} およびアルベド ω の粒子径による変化を図 2.24 に示す^[24]．ふく射の波長は 1.5 μm である．粒子は球形を仮定しているが，実際の粒子は図 2.20 で示したように球形ではない．しかし，Er 領

域の粒子は形状が様々でランダムな方向を向いて存在し、またふく射は散乱を経て各粒子に様々な角度で入射するとみなすことができる。そのため、粒子サイズによる膜としての散乱性の変化の傾向を把握するという目的においては、粒子を球形として扱う Mie 散乱理論を適用することに問題はないと考えた。CaEr₄(SiO₄)₃O と Er₂O₃ いずれの場合にも、粒子直径がおおよそ 2~4 μm の範囲で Q_{sca} , ω ともに最大となることが明らかである。さらに、粒子径が 10 μm 以上あるいは 1 μm 以下の場合、 Q_{sca} はピーク値の半分以下になるとともに CaEr₄(SiO₄)₃O と Er₂O₃ とで同程度となることが示された。よって、散乱を抑制するためには、散乱効率がピーク値となる領域以外での粒子径を用いることが有効であるという指針が得られた。

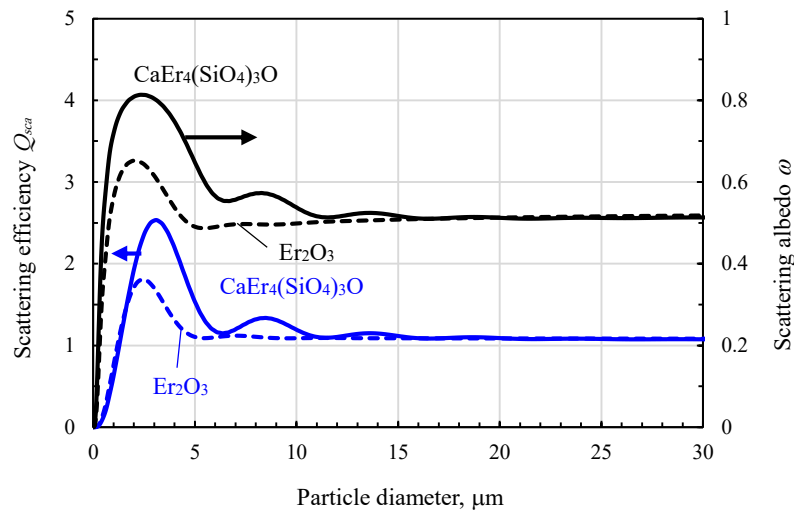


図 2.24 Er 酸化物粒子（石灰釉中）の粒子径に対する散乱効率とアルベドの変化

2.3.5 散乱低下に向けた Er 領域サイズの制御

1250°C以上で焼成すると CaEr₄(SiO₄)₃O 粒子は遍く微細化される。この時、図 2.20(g)に示されるように粒子は数μm のサイズであり、1.5 μm のふく射に対する散乱は強い。そこで、散乱を抑制する方法として、Er 酸化物の粗大化およびナノサイズ化を検討した。

CaEr₄(SiO₄)₃O 領域の微細化を防止するために、Er₂O₃ 粒子内の組織を予め緻密化する。そこで放電プラズマ焼結によって得られた Er₂O₃ 焼結チップを、乳鉢を用いて 25 μm のふるいを通過するまで粉碎した粉末を用いた。質量比は Er₂O₃ : 石灰釉 = 2 : 3 とし、1300°Cで 100 時間焼成した。サンプル断面の SEM 画像を図 2.25 に示す。図 2.20(g)と同様の微細領域と 10 μm 以上の粗大領域の 2 種類が存在することが分かる。これは、SPS 後のチップ内部の緻密さが均一ではなく、Er₂O₃ 粒子内の緻密度が微細化に耐えうるかどうかで二分されたためと考えられる。したがって、SPS と粉碎を繰り返して十分に緻密化された Er₂O₃ 粒子のみを用いることで、微細化は全体的に抑制できる。図 2.25 中に、EDS による元素マップ

ング結果を併せて示す。高温焼成のため原子拡散が進んでいるものの、Caを多く含む微細領域は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、Caを殆ど含まない粗大領域は Er_2O_3 である。よって、微細化の抑制はすなわち $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 生成反応の抑制であると言える。

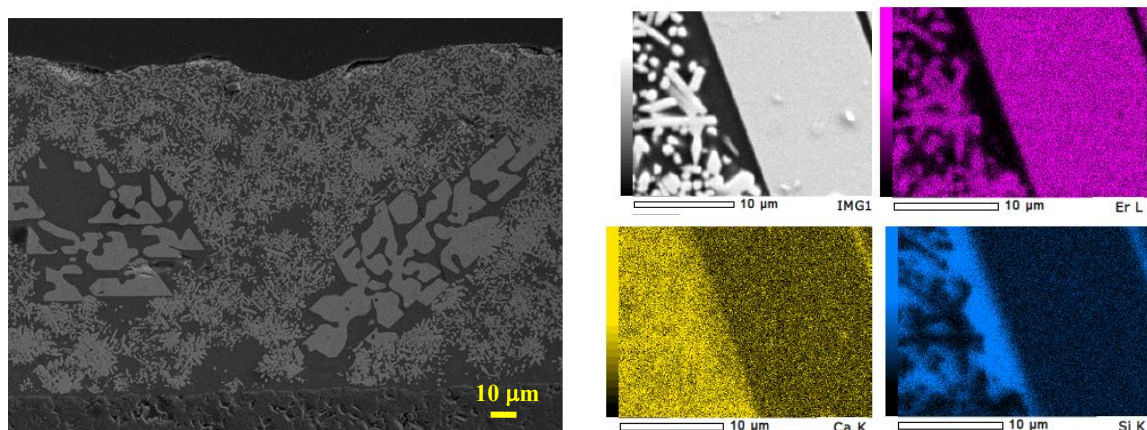
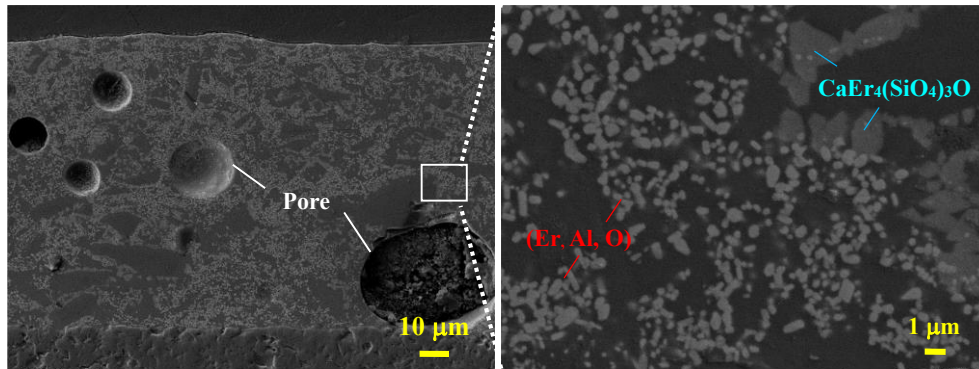
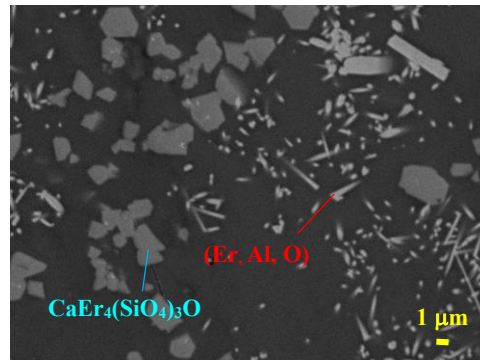


図 2.25 緻密化 Er_2O_3 粒子を用いたサンプル断面の SEM 画像および元素分析結果

次に、Er 酸化物のナノサイズ化を検討する。市販の Er_2O_3 ナノ粒子は、粉末時は凝集し、分散材を含むスラリー中においても攪拌後しばらく経過すると凝集・沈降が顕著に起こるなどハンドリングが困難である。そのため、硝酸 Er 水和物を用い、 Er^{3+} を初期状態として石灰釉と反応させることを試みた。具体的には、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、石灰釉、イオン交換水をそれぞれ 0.04, 0.04, 0.1 g 用いてスラリーを作製し、塗布・乾燥後に 1250°C -10 min の条件で焼成した。これは、釉薬がマトリクスとなる範囲の限界に近いほど Er^{3+} 濃度が高い条件である。サンプル断面の SEM 画像を図 2.26(a) に示す。膜はバルクであるが気泡を含んでおり、気泡混入による膜厚増加を防止するためには脱気行程が必要となる。膜中 Er 領域は 2 種類存在し、元素分析により比較的大きい粒子は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のナノ粒子は Er-Al-O 化合物であることが分かっている。よって、硝酸 Er 水和物を用いた場合、(i) Er^{3+} が酸素と結合し、式(2.1)の反応に基づいて $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成されること、(ii) 式(2.1)とは別の反応によって異なる Er 化合物が生成されること、(iii) Er-Al-O 系化合物はナノ粒子化が可能であること、の 3 点が判明した。ただし、(iii)についてはスラリー時の Er^{3+} 濃度に大きく依存する。例えば、図 2.26(b)のようにより濃度が低い条件では、Er 化合物は針状に結晶成長しやすい。これはフラックス法による結晶成長の一種と考えられるため、結晶が成長しにくい濃度範囲や焼成温度条件を把握しておく必要がある。この針状結晶は Er_2O_3 粒子を用いた場合の図 2.20(h)と同様であるため、Er 領域の種類や形状は基本的に Er の初期状態に依らず、反応過程や結晶成長の仕方によって決まることが示唆された。



(a) $X = 0.04, Y = 0.04, Z = 0.1$



(b) $X = 0.04, Y = 0.08, Z = 0.1$

図 2.26 硝酸 Er 水和物を用いたサンプル断面の SEM 画像
 $(\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} : X[\text{g}], \text{石灰釉} : Y[\text{g}], \text{イオン交換水} : Z[\text{g}])$

2.4 多結晶セラミックス表面にある透明希土類酸化物膜の 1次元ふく射伝熱解析

2.3.5において、硝酸Er水和物を原料として釉薬ベースEr酸化物膜を作製した場合、Er酸化物粒子のサイズを散乱が無視できる $1\mu\text{m}$ 以下にできることが示された。本節では、このような散乱がない理想的なEr酸化物膜が多結晶アルミナ表面にコーティングされている状態を仮定し、一様に加熱された場合における放射率の理論的な上限を明らかにする。

2.4.1 記号

本節で用いる記号を以下に示す。

d	: 厚さ, mm
I	: ふく射強度, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{sr})$
k	: 熱伝導率, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
h	: 熱伝達係数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
n	: 屈折率
q_r	: ふく射熱流束, W/m^2
R	: 反射率
T	: 絶対温度, K
α	: 吸収係数, $1/\text{mm}$
β	: 減衰係数, $1/\text{mm}$
ε	: 放射率
η_s	: スペクトル効率
λ	: 波長, μm
σ	: 散乱係数, $1/\text{mm}$
τ	: 光学厚さ
ω	: アルベド

添え字

f	: 膜
g	: 気体
s	: 基板
λ	: 波長

2.4.2 解析モデルおよび方程式

基板片面に釉薬ベース希土類酸化物膜がある場合についての解析モデルを図 2.27 に示す。エミッターの周囲は温度 T_g の高温ガスが流動し、基板には強制対流により熱供給される。ここで、基板および膜表面は滑らかで基板と膜の接触抵抗はないとする。高温ガスは非ふく射性媒体とし、ふく射の周囲境界条件として 300 K の黒体を仮定する。希土類酸化物膜の内部では散乱はないと仮定する。一方、基板である多結晶アルミナ内部では、多重散乱により非等方散乱の効果はその過程で平均化されると考えられるため、散乱は等方性とみなす^[25]。したがって、放射強度 I が x 方向にのみ変化する 2 流束モデル (Schuster-Schwarzschild 近似) を用いる。

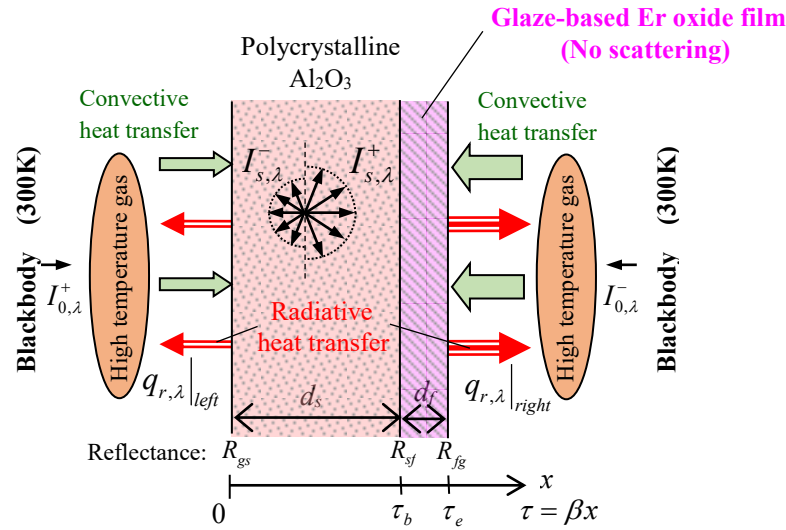


図 2.27 1次元数値解析モデル

固体内部における 1 次元定常エネルギー方程式は、内部発熱をないとすると式(2.4)で与えられる。

$$0 = \nabla \cdot (k \nabla T) - \nabla \cdot \vec{q}_r \quad (2.4)$$

右辺第二項のふく射熱流束の発散項は、次式で求められる。

$$\nabla \cdot \vec{q}_r = \int_0^\infty 4\beta_\lambda (1 - \omega_\lambda) (q_{rb,\lambda} - \pi \bar{I}_\lambda) d\lambda \quad (2.5)$$

ここで、 $\bar{I}_\lambda = (I_\lambda^+ + I_\lambda^-)/2$ であり、 $q_{rb,\lambda}$ は黒体におけるふく射熱流束である。温度分布は式(2.4)から差分法により計算する。エミッター左端の境界要素を o 、右端の境界要素を e とすると、各境界要素の温度 T_o および T_e は以下に示す熱流束の保存式から求められる。

$$h(T_g - T_o) = \left| k_s \frac{dT}{dx} \right|_o + \Delta q_{r,net,o} \quad (2.6a)$$

$$h(T_g - T_e) = \left| k_f \frac{dT}{dx} \right|_e + \Delta q_{r,net,e} \quad (2.6b)$$

ここで、 $\Delta q_{r,net,o}$ は図 2.28 に示すように境界要素 o から外部へ放射される正味のふく射熱流束を表し、 $\Delta q_{r,net,e}$ についても同様である。 $T_g=2000$ K とし、熱伝達係数は一次元平板の強制対流を仮定して $h=100$ W/(m² K) とした^[26]。また、高温での基板および膜の熱伝導率を $k_s=k_f=6$ W/(m K) とした^[26]。

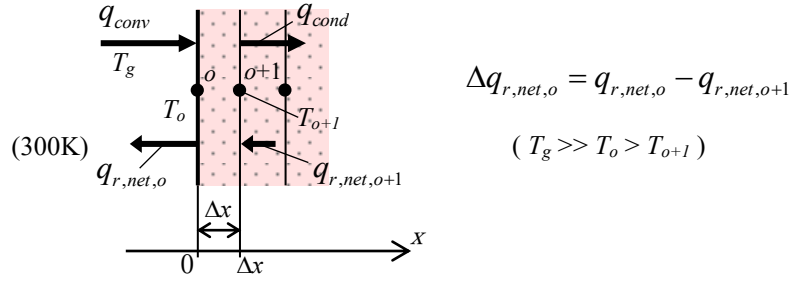


図 2.28 境界要素におけるエネルギーバランス

アルミナ基板内部 $\{ \tau_\lambda = (\alpha_\lambda + \sigma_\lambda)x = \beta_{s,\lambda,x}, \quad 0 < \tau_\lambda \leq \tau_{b,\lambda} \}$ において、ふく射輸送方程式は

$$\frac{1}{2} \frac{dI_{s,\lambda}^+}{d\tau_\lambda} = -I_{s,\lambda}^+ + (1 - \omega_\lambda) I_{b,\lambda} + \omega_\lambda \overline{I_{s,\lambda}} \quad (2.7a)$$

$$-\frac{1}{2} \frac{dI_{s,\lambda}^-}{d\tau_\lambda} = -I_{s,\lambda}^- + (1 - \omega_\lambda) I_{b,\lambda} + \omega_\lambda \overline{I_{s,\lambda}} \quad (2.7b)$$

であり、その解は

$$I_{s,\lambda}^+(\tau_\lambda) = I_{s,\lambda}^+(0)e^{-(2-\omega_\lambda)\tau_\lambda} + 2(1-\omega_\lambda) \int_0^{\tau_\lambda} I_{b,\lambda}(\tau'_\lambda) e^{-(2-\omega_\lambda)(\tau_\lambda - \tau'_\lambda)} d\tau'_\lambda \\ + \omega_\lambda \int_0^{\tau_\lambda} I_{s,\lambda}^-(\tau'_\lambda) e^{-(2-\omega_\lambda)(\tau_\lambda - \tau'_\lambda)} d\tau'_\lambda \quad (2.8a)$$

$$I_{s,\lambda}^-(\tau_\lambda) = I_{s,\lambda}^-(\tau_{b,\lambda}) e^{-(2-\omega_\lambda)(\tau_{b,\lambda} - \tau_\lambda)} + 2(1-\omega_\lambda) \int_{\tau_\lambda}^{\tau_{b,\lambda}} I_{b,\lambda}(\tau'_\lambda) e^{-(2-\omega_\lambda)(\tau'_\lambda - \tau_\lambda)} d\tau'_\lambda \\ + \omega_\lambda \int_{\tau_\lambda}^{\tau_{b,\lambda}} I_{s,\lambda}^+(\tau'_\lambda) e^{-(2-\omega_\lambda)(\tau'_\lambda - \tau_\lambda)} d\tau'_\lambda \quad (2.8b)$$

となる．一方，膜内部($\tau_\lambda = \alpha_\lambda x = \beta_{f,\lambda,x}$, $\tau_{b,\lambda} < \tau_\lambda \leq \tau_{e,\lambda}$)では式(2.7a)と式(2.7b)においてアルベド ω_λ を0とおいたふく射輸送方程式の解は

$$I_{f,\lambda}^+(\tau_\lambda) = I_{f,\lambda}^+(\tau_{b,\lambda})e^{-2(\tau_\lambda - \tau_{b,\lambda})} + 2 \int_{\tau_{b,\lambda}}^{\tau_\lambda} I_{b,\lambda}(\tau'_\lambda) e^{-2(\tau_\lambda - \tau'_\lambda)} d\tau'_\lambda \quad (2.9a)$$

$$I_{f,\lambda}^-(\tau_\lambda) = I_{f,\lambda}^-(\tau_{e,\lambda})e^{-2(\tau_{e,\lambda} - \tau_\lambda)} + 2 \int_{\tau_\lambda}^{\tau_{e,\lambda}} I_{b,\lambda}(\tau'_\lambda) e^{-2(\tau'_\lambda - \tau_\lambda)} d\tau'_\lambda \quad (2.9b)$$

となる．境界条件は，後述する屈折率 $n_g < n_s < n_f$ の関係から生じる全反射を考慮し，以下の通りとした．

$$I_{s,\lambda}^+(0) = \left\{ 1 - (1 - R_{gs}) \frac{n_g^2}{n_s^2} \right\} I_{s,\lambda}^-(0) + (1 - R_{gs}) I_{0,\lambda}^+ \quad (2.10a)$$

$$I_{s,\lambda}^-(\tau_{b,\lambda}) = R_{sf} I_{s,\lambda}^+(\tau_{b,\lambda}) + (1 - R_{sf}) \frac{n_s^2}{n_f^2} I_{f,\lambda}^-(\tau_{b,\lambda}) \quad (2.10b)$$

$$I_{f,\lambda}^+(\tau_{b,\lambda}) = \left\{ 1 - (1 - R_{sf}) \frac{n_s^2}{n_f^2} \right\} I_{f,\lambda}^-(\tau_{b,\lambda}) + (1 - R_{sf}) I_{s,\lambda}^+(\tau_{b,\lambda}) \quad (2.10c)$$

$$I_{f,\lambda}^-(\tau_{e,\lambda}) = \left\{ 1 - (1 - R_{fg}) \frac{n_g^2}{n_f^2} \right\} I_{f,\lambda}^+(\tau_{e,\lambda}) + (1 - R_{fg}) I_{0,\lambda}^- \quad (2.10d)$$

したがって，式(2.8a)，(2.8b)，(2.9a)，(2.9b)をこれらの境界条件において適当な初期値から反復計算することで，ふく射強度分布を求めることができる．

図 2.27 のモデルにおける基板側(左側)および膜側(右側)の単色半球放射率 ε_λ を，それぞれ以下の様に定義する．

$$\varepsilon_\lambda|_{left} = \frac{q_{r,\lambda}|_{left}}{q_{rb,\lambda}} = \frac{(1 - R_{gs})n_g^2}{n_s^2} \frac{q_{r,\lambda}|_{\tau=0}}{q_{rb,\lambda}} \quad (2.11a)$$

$$\varepsilon_\lambda|_{right} = \frac{q_{r,\lambda}|_{right}}{q_{rb,\lambda}} = \frac{(1 - R_{fg})n_g^2}{n_f^2} \frac{q_{r,\lambda}|_{\tau=\tau_e}}{q_{rb,\lambda}} \quad (2.11b)$$

ここで，黒体の単色放射能は T_E をエミッター全体の平均温度として次式で表す．

$$q_{rb,\lambda} = \frac{n_g^2 c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T_E} - 1)} d\lambda \quad (2.12)$$

多結晶アルミナ基板の減衰係数および散乱アルベド、透明 Er 酸化物膜の減衰係数をそれぞれ図 2.29 に示す^{[5][25]}。Er 酸化物膜には、Er-Al-O 化合物として物性が明らかである単結晶 $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の値を用いた。基板および膜の屈折率はそれぞれ $n_s=1.7$, $n_f=1.9$ で波長によらず一定とし^{[25][27]}、高温ガスの屈折率は $n_g=1.0$ とする。膜の屈折率は $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の値を用いているが、これは図 2.23 より Er_2O_3 の値に近いことが分かる。境界における反射率 R については、2 流束法により、入射角が臨界角以下のふく射においては垂直反射率を適用した。なお、基板と膜について放射率の温度依存性はないものと仮定し、各光学物性値は温度によって変化しないものとする。

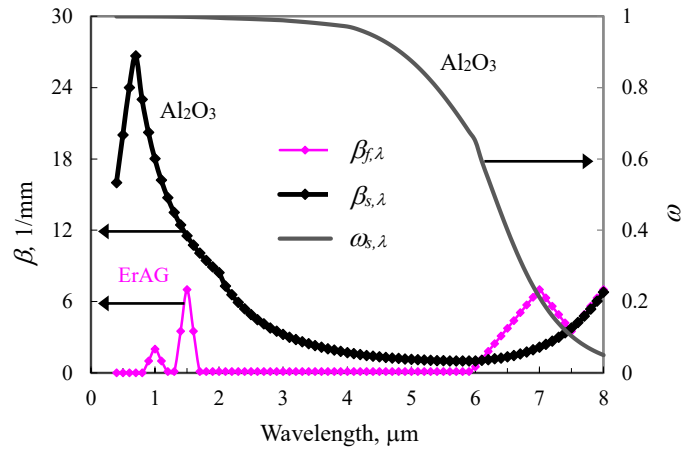


図 2.29 多結晶アルミナ基板と Er 酸化物膜の減衰係数とアルベド

2.4.3 解析結果

膜がない場合について、 $d_s=0.5$, 1 mm における温度分布、ふく射熱流束分布、半球放射率スペクトルを図 2.30, 2.31, 2.32 にそれぞれ示す。図 2.32 中には、 $d_s=2$ mm の結果も併せて示す。図 2.28 より、 $d_s=0.5$, 1 mm の範囲では温度勾配は殆ど形成されず、内部温度はほぼ一定値となることが分かる。したがって、エミッターが左右両面から対称に加熱されている場合、アルミナのような熱伝導率が小さい半透過性材料では顕著な温度勾配は形成されない。 $q_{r,net}$ は、基板が光学的に薄いため、基板中央から両端に向かって絶対値が図 2.31 に示すように線形に増大する。図 2.32 より、厚みが増えると、2~7 μm の波長域において放射率が増加することが分かる。これは、式(2.11)における分子の増加ならびに分母の減少によるものと考えられる。つまり、 $d_s < 2$ mm の厚みでは光学厚さが薄いため、厚みの増加は基板内における放射領域が増えることを意味し、外部に到達するふく射が増加する。これは、図 2.31 において、(a)よりも全体の温度がより低い(b)の方が両端での $q_{r,net}$ が大き

くなっていることに裏付けられる。また、厚みが増すと全体の温度レベルが低下するため、式(2.12)で表される黒体の単色放射能が減少する。一方、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の波長域では散乱が支配的で吸収係数が小さいため、 $d_s < 2\text{ mm}$ の範囲では基板が厚くなっても放射率には殆ど影響しない。

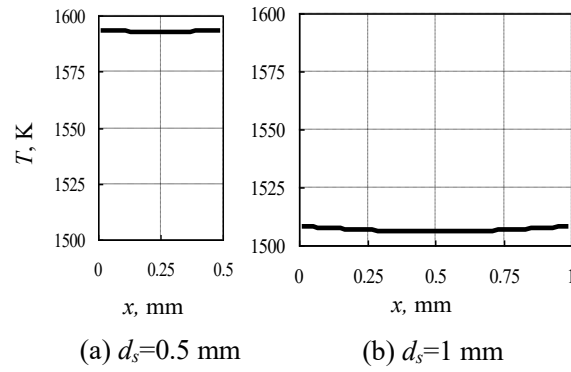


図 2.30 多結晶アルミナ基板（膜なし）の温度分布

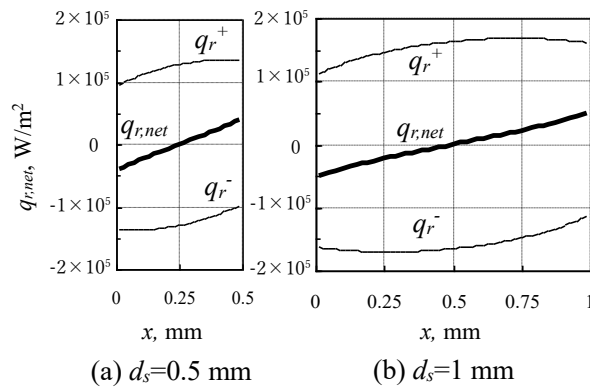


図 2.31 多結晶アルミナ基板（膜なし）のふく射熱流束分布

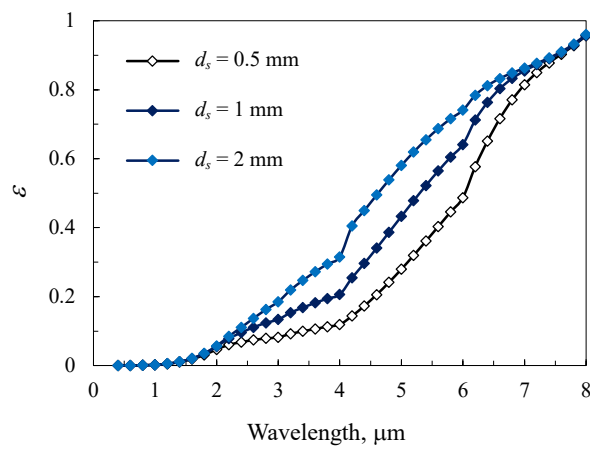


図 2.32 多結晶アルミナ基板（膜なし）の半球放射率スペクトル

$d_s = 0.5, 1 \text{ mm}$ の基板において、釉薬ベース Er 酸化物膜が片面(右側)のみにある場合と両面にある場合の温度分布および半球放射率スペクトルを図 2.33 と図 2.34 にそれぞれ示す。いずれの場合にも $d_f = 0.1 \text{ mm}$ であり、基板のみの場合と同様に温度はほぼ一定であることが分かる。特に片面コーティング時は、ふく射輸送の対称性が崩れるため温度分布が左右非対称となるものの、全体の厚みが薄いため温度差は僅かである。したがって、式(2.11)と式(2.12)で定義された放射率を用いた比較が可能となる。図 2.34(a)において、膜が片面の場合における $\varepsilon_{1.5}$ は左側(基板側)においても基板のみの場合よりも高い。これは、膜から両側に向かって放射される $1.55 \mu\text{m}$ ピーク帯の強いふく射に対して厚み 0.5 mm の基板は光学的に薄いため、ふく射が基板を透過したためである。一方、図 2.34(b)より、 $d_s = 1 \text{ mm}$ の場合にはこのふく射は基板を透過していないことが分かる。したがって、厚み 1 mm 以上

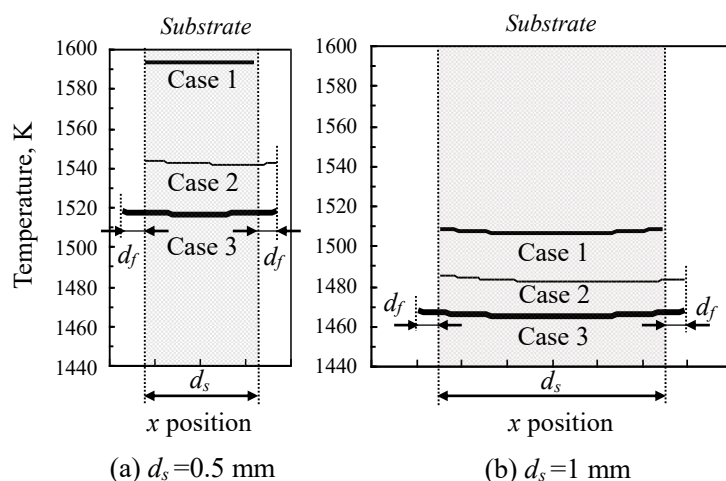


図 2.33 温度分布 (Case 1:基板のみ, Case 2:右側に膜, Case 3:両側に膜)

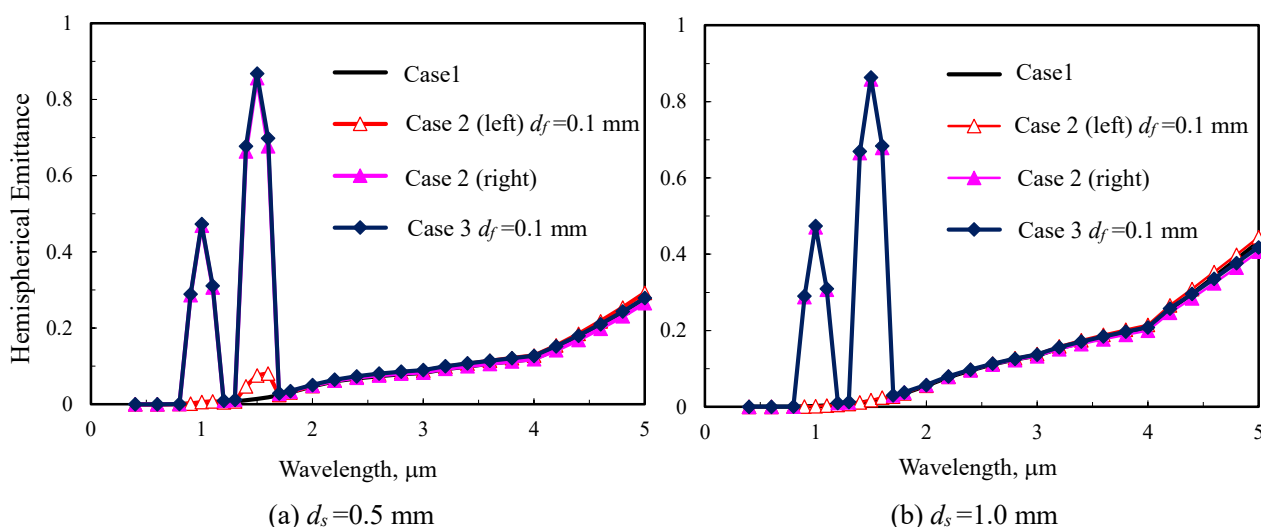


図 2.34 半球放射率スペクトル (Case 1:基板のみ, Case 2:右側に膜, Case 3:両側に膜)

のアルミナ基板は、散乱により金属反射層と同様の働き（不透過でふく射を反射）をすることが示された。

図 2.35 と図 2.36 に、 $d_s=1$ mm の基板両面に $d_f=0.1, 0.2, 0.3, 0.5$ mm の膜がそれぞれコーティングされている場合について、温度分布と半球放射率スペクトルをそれぞれ示す。図 2.33 同様に顕著な温度勾配は形成されないが、膜厚の増加とともに全体的な温度レベルが低下する。これは、 d_f が大きくなると外部へ放射されるふく射エネルギーが増加するためである。図 2.35 では、 ε_l および $\varepsilon_{l.5}$ がともに d_f の増加により上昇する傾向がみられる。しかし、 $d_f \geq 0.2$ mm では $\varepsilon_{l.5}$ はほぼ一定となることから、本モデルにおいて到達可能な $\varepsilon_{l.5}$ は $d_f \geq 0.2$ mm における 0.95 であることが明らかになった。放射率が 1 に到達しない理由は、式 (2.11b) における $1-R_{fg}$ の係数によるものである。つまり、膜内部からガス空間へとふく射が伝播する際に、その境界面で全反射を含めた反射によって必ず透過できない成分（損失）が生じるためである。

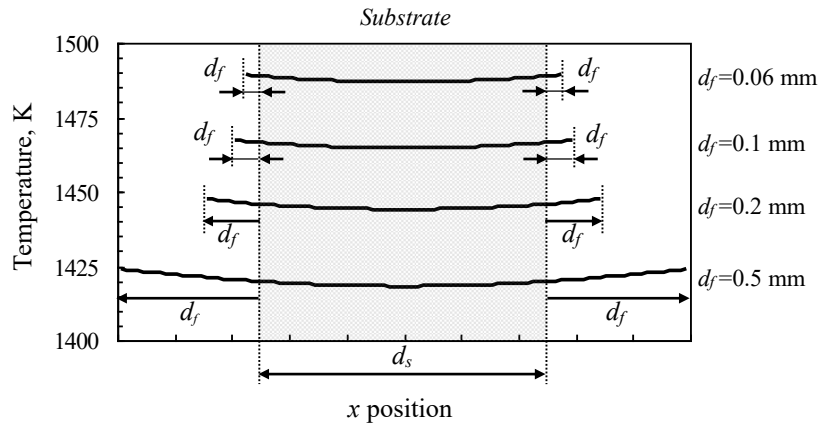


図 2.35 温度分布（両側コーティング， $d_s=1$ mm）

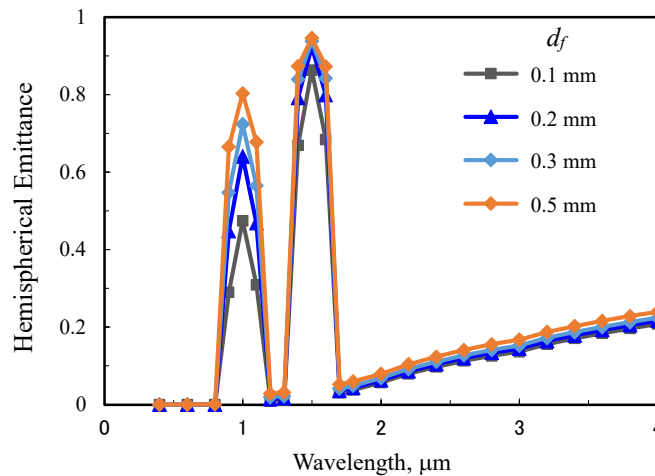


図 2.36 半球放射率スペクトル（両側コーティング， $d_s=1$ mm）

図 2.37 に、 $d_s=1$ mm の基板両面に $d_f=0.2$ mm の釉薬ベース Er 酸化物膜がある場合における放射エネルギースペクトルを示す。1450 K の黒体における Planck 分布と GaSb セルの外部量子効率 (EQE) も併せて示す。EQE は、 E_{bg} 以上のエネルギーを有する光子のエネルギー損失を考慮して表している。1450 K では $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 付近のふく射エネルギーが他の波長領域に比べて突出して大きく、GaSb セルの感度ピークとも一致していることが分かる。この波長領域のふく射を最も効率よく放射する時の d_f を膜厚の最適値とみなすものとし、全波長に対する $1.55\text{ }\mu\text{m}$ ピーク帯のふく射エネルギーの割合を示すスペクトル効率 $\eta_{sp,1.55}$ によって評価する。図 2.38 に、各膜厚に対する $\eta_{sp,1.55}$ の値を示す。 $\eta_{sp,1.55}$ の変化は僅かであるが、 $d_f=0.2$ mm の時に最大となっている。これは、図 2.36 より $d_f \geq 0.2$ mm では $\varepsilon_{1.5}$ が一定であるが、膜厚の増加に伴って全体の温度が低下するためである。したがって、 $1.55\text{ }\mu\text{m}$ ピーク帯のふく射を最も選択的に放射し熱源の熱エネルギーを最も効果的に TPV 発電に有用なふく射へと変換する、最適な釉薬ベース Er 酸化物膜の厚みは 0.2 mm であることが判明した。一方、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ピーク帯のふく射も含めたスペクトル効率 $\eta_{s,1+1.55}$ も図中に併せて示す。この場合の最適な膜厚は $0.2\sim 0.3$ mm である。

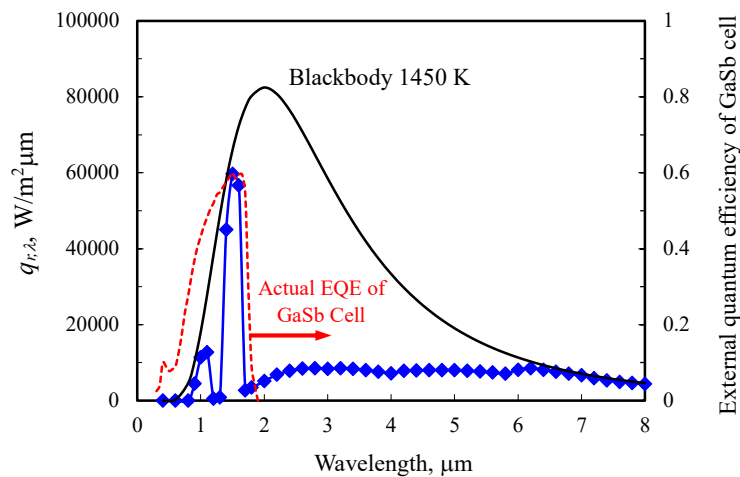


図 2.37 ふく射熱流束スペクトル (両側コーティング, $d_s=1$ mm, $d_f=0.2$ mm)

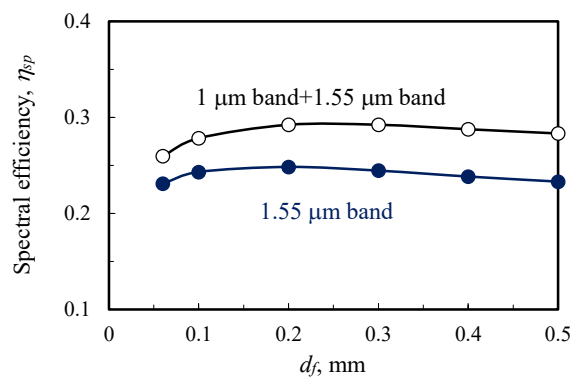


図 2.38 $1.45\sim 1.55\text{ }\mu\text{m}$ に関するスペクトル効率 (両側コーティング, $d_s=1$ mm)

2.5 結言

本章では、多結晶アルミナ平板上に形成された釉薬をマトリクスとした Er 酸化物膜について、その基礎特性ならびに TPV エミッターとして最適なコーティング条件について検討した。その結果、石灰釉と Er_2O_3 の質量比が 1 : 1 で厚みが 0.1 mm 程度である時、Er の主放射帯である $1.55\ \mu\text{m}$ 付近の垂直放射率は 0.75（半値全幅は 100 nm）となることが判明した。これは、温度が $1000\sim 1327^\circ\text{C}$ の場合、波長 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ のふく射エネルギーがアルミナ基板時の約 1.4 倍に増大することを意味する。この膜は、従来の Er 系エミッターの課題点であった機械的強度や付着性に優れ、 1000°C 以上の温度域でも安定して使用できることが確認された。また、焼成時には固相の Er_2O_3 と液相の $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ が接触することで $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成されることが明らかとなった。ただし、それ以外にも Er-Al-O 系化合物が生成される場合があり、膜の構造や Er の状態は焼成温度と質量割合に依存することが示された。石灰釉が高火度釉薬であることから 1250°C 以上で焼成する必要があるが、その際は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 粒子による散乱性が強くなる。放射率を向上させるためには散乱性の制御が不可欠であり、散乱を抑制する場合には Er_2O_3 粒子の緻密化による反応の防止や、 Er^{3+} の供給によるナノサイズ Er-Al-O 化合物の生成が有効であることが分かった。焼成温度を 1250°C とすると、気泡がなく表面が滑らかな膜を得るために質量比は 2 : 3 程度が妥当である。さらに、非散乱性の釉薬ベース Er 酸化物膜を有する多結晶アルミナが周囲から均一に加熱されている系についての数値解析を行い、 $1.55\ \mu\text{m}$ ピーク帯の放射率の理論的な上限は 0.95 であることが判明した。1 に到達しない理由は、酸化物膜と空気の境界面における反射損失と考えられる。また、最適な膜厚は 0.2 mm 程度であり釉薬のオーダーに合致することと、厚みが 1 mm 以上のアルミナ基板は金属反射層と同様に機能することも明らかとなった。

参考文献

- [1] A. Licciulli, D. Diso, G. Torsello, S. Tundo, A. Maffezzoli, M. Lomascolo and M. Mazzer, “The Challenge of High-performance Selective Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 18, No. 5, (2003), S174-183.
- [2] N. A. Pfister and T. E. Vandervelde, “Selective Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Physica Status Solidi A*, Vol. 214, No. 1, (2017), 1600410.
- [3] H. Lin, S. Tanabe, L. Lin, Y. Y. Hou, K. Liu, D. L. Yang, T. C. Ma, J. Y. Yu and E. Y. B. Pun, “Near-infrared Emissions with Widely Different Widths in Two Kinds of Er^{3+} -doped Oxide Glasses with High Refractive Indices and Low Phonon Energies, *Journal of Luminescence* Vol. 124(1), (2007), pp. 167-172.

- [4] R. A. Lowe, D. L. Chubb, S. C. Farmer and B. S. Good, “Rare-earth Garnet Selective Emitter”, *Applied Physics Letters*, Vol. 64(26), (1994), pp. 3551-3553.
- [5] D. L. Chubb, A. T. Pal, M. O. Patton and P. P. Jenkins, “Rare Earth Doped High Temperature Ceramic Selective Emitters”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 19, (1999), pp. 2551-2562.
- [6] A. S. Kuznetsov, S. Sadofev, P. Schäfer, S. Kalusniak, and F. Henneberger, “Single crystalline Er_2O_3 : sapphire films as potentially high-gain amplifiers at telecommunication wavelength”, *Applied Physics Letters*, Vol. 105, (2014), 191111.
- [7] N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Waku and H. Yugami, “Thermal Emission Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Eutectic Ceramics”, *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 25, (2005), pp. 1285-1291.
- [8] A. Shibuya, T. Shibuya and T. Manako, “Thermal Radiation Properties of Porous Rare-earth Garnet Ceramics”, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 126, No. 6, (2018), pp. 447-451.
- [9] B. Bitnar, W. Durisch, J. C. Mayor, H. Sigg and H. R. Tschudi, “Characterisation of Rare Earth Selective Emitters for Thermophotovoltaic Applications”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 73, (2002), pp. 221-234.
- [10] A. Marti and A. Luque, *Next Generation Photovoltaics –High Efficiency through Full Spectrum Utilization-*, Institute of Physics Publishing, 2004, Chapter 10.
- [11] P. Gentillon, S. Singh, S. Lakshman, Z. Zhang, A. Paduthol, N. J. Ekins-Daukes, Q. N. Chan and R. A. Taylor, “A Comprehensive Experimental Characterisation of a Novel Porous Media Combustion-based Thermophotovoltaic System with Controlled Emission”, *Applied Energy*, Vol. 254, (2019), 113721.
- [12] B. Bitnar, W. Durisch and R. Holzner, “Thermophotovoltaics on the Move to Applications”, *Applied Energy*, Vol. 105, (2013), pp. 430-438.
- [13] A. Licciulli, A. Maffezzoli and D. Diso, “Porous Garnet Coatings Tailoring the Emissivity of Thermostructural Materials”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 32, (2004), pp. 247-251.
- [14] D. Diso, A. Licciulli, A. Bianco, M. Lomascolo, G. Leo, M. Mazzer, S. Tundo, G. Torsello and A. Maffezzoli, “Erbium Containing Ceramic Emitters for Thermophotovoltaic Energy Conversion”, *Materials Science and Engineering*, B98, (2003), pp. 144-149.
- [15] H. J. Wang, H. Ye and Y. X. Zhang, “Preparation and Performance Evaluation of Er_2O_3 Coating-type Selective Emitter”, *Science China Technological Sciences*, Vol. 57, (2014), pp. 332-338.

- [16] W. J. Tobler and W. Durisch, “Plasma-spray Coated Rare-earth Oxides on Molybdenum Disilicide – High Temperature Stable Emitters for Thermophotovoltaics”, *Applied Energy*, Vol. 85(5), (2008), pp. 371-383.
- [17] 近藤良夫, “選択波長赤外線を用いた新規熱処理プロセス”, *JSME TED Newsletter*, No. 83, (2017), pp. 9-14.
- [18] 高嶋廣夫, 陶磁器釉の科学, 内田老鶴圃, (1994)
- [19] Y. Xu, M. Yamazaki and P. Villars, “Inorganic Materials Database for Exploring the Nature of Material”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, No. 11S, (2011), 11RH02.
- [20] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, *Fundamentals of Heat and Mass Transfer 6th Edition*, John Wiley & Sons, (2007), Chapter 12.
- [21] 株式会社リガク, X線回折ハンドブック 第6版, (2010), pp. 62-71.
- [22] Y. E. Bogatov, A. K. Molodkin, M. G. Safronenko and Y. Y. Nevyadomskaya, “Interaction of Rare-earth Oxides with Titanium(III) Oxide”, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 39, (1994), pp. 211-216.
- [23] E. Momma and F. Izumi, “Commission on Crystallographic Computing”, *IUCr Newsletter*, Vol. 7, (2006), pp. 106-109.
- [24] M. F. Modest, “Radiative Heat Transfer 2nd Edition”, Academic Press, (2003), Chapter 11.
- [25] 牧野俊郎, 阪井一郎, 木下博文, 国友孟, “セラミックスの熱ふく射性質の研究“, *日本機械学会論文集(B)*, 50巻, 452号, (1984), pp. 1045-1053.
- [26] 日本機械学会, 伝熱工学資料改訂第4版, (1986)
- [27] D. L. Chubb, R. A. Lowe and B. S. Good, “Emittance theory for thin film selective emitter”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 321, (1995), pp. 229-244.

3 章 多層コート石英ガラスフィルターの積層による 半球入射ふく射の波長選択透過

学術誌へ投稿予定のため
後日公開予定

第4章 石英ガラス多孔質体を用いたエネルギー循環型 TPV システムへの展開

4.1 緒言

燃焼ガスを熱源とした TPV 発電システムは、1994 年に GaSb セルを用いた出力密度 1.6 W/cm^2 の発電機をはじめ、様々なスケールでのポータブル電源、電気/熱コジェネレーション (CHP) システムに応用されてきた^[1-14]。出力が大きいものは JX Crystal 社による最大 100 W の発電ストーブ「Midnight Sun」や McDermott Technology 社が JX Crystal 社と共同で開発したディーゼル燃料を用いた 500 W のポータブル発電機があり^[1]、小さいものは Chan らによって開発されたプロパン燃料を用いたポータブルマイクロ発電機がある^[15, 16]。また、オフグリッドとしての発電機のみならず、家庭用ボイラーやビルディングの空調設備における中央熱源などでの廃熱を利用したシステムも検討されている^[17-19]。ただし、TPV セルの冷却が必要であり、その熱エネルギーを再利用することは難しい。燃焼を用いた自立型 TPV 発電の実機における発電効率は、Fraas らによって 10% を越える値が見積もられた例があるものの^[20]、Gentillon らの報告で 0.07% であるように概ね数%以下である^[21]。一方、ソーラーTPV システム (STPV) を含めた TPV 発電システム全体としても、実際に達成されている発電効率は 10% 以下と言える^[22-24]。これは、システムとしての熱損失が大きい場合、エミッターやフィルターの光学特性の制御のみでは高い発電効率が得られないことを意味する。このような背景から、近年では太陽集光熱と燃焼ガスとのハイブリッド TPV システムや、太陽集光熱による熱光起電力発電と熱電発電とのハイブリッド発電システムなど、新しい TPV 発電の形が模索されている^[25, 26]。したがって、自立分散型の TPV 発電を実用化するためには、波長選択技術に加え、システムとして熱損失を抑えるための熱マネジメントが課題となっている。

TPV システムの総合発電効率は投入熱量に対する最大発電出力の比であり、全ふく射エネルギーへの変換効率である熱-ふく射効率、スペクトル効率、形態係数、TPV セルの発電効率の積で表される^{※1}。化石燃料を用いた TPV システムの発電効率が低いことは、主にこの熱-ふく射効率が律速となっている。燃焼を用いるシステムの多くは、石英ガラス管の中心にエミッターがあり、周囲に TPV セルが設置された構造を有する^[29]。エミッターは、伝熱の促進と燃焼ガスの排気の観点から多孔質体であることが多い。石英ガラスは、TPV セルを高温ガスから保護するために用いられる。石英ガラスを発電に不要な長波長のふく射を吸収するフィルターとして用いる際は、ガラス管からのふく射の放射を抑制するために冷却する必要がある。Durisch らは、石英ガラス管にプラズマフィルターと TPV セルを接着させ、一括して水冷するというシステムを提案している^[30]。ただし、水冷によって奪われた熱をエミッターの加熱に利用することが困難である。したがって、熱-ふく射効率を高

※1 近年では、理想的な背面反射やマルチジャンクション化により、 30% や 40% を超える TPV セルの発電効率が報告されている^[27, 28]。しかし、TPV セルの高性能化が進む一方、総合発電効率は 2000 年代頃から大きく向上しておらず、両者には大きな隔たりがある。

めるためには、燃焼ガス自体によってフィルターの熱を回収することが求められる。

エネルギー循環燃焼法の 1 つに、セラミックス多孔質体の内部に周期的に流動方向を反転させながら燃料ガスを供給し、内部で着火させる往復流動超断熱燃焼がある^[31-33]。この方法では、燃焼ガス温度を理論火炎温度よりも 10 倍以上高くできるなど、効率よく高温場を形成することが可能である。系内に局所的に形成される高温場の応用として、これまでにメタンの水蒸気改質による水素生成や温度差を利用した熱電発電などが検討されている^[34, 35]。一方、高温部では強いふく射が放射されるため、多孔質体の一部を石英ガラスに置き換えることで、TPV 発電に利用できると考えられる。ここで、外部に取り出すふく射は、エネルギー循環を妨げないように抑制する必要があるため、狭帯域での波長選択が望ましい。2 章で扱った希土類酸化物粒子分散釉薬膜をコーティングしたセラミックエミッターは、長波長のふく射を放射することが欠点であり、1000℃以上の温度にいかにも効率よく加熱するかが課題であった。一方、3 章で扱った積層石英ガラスフィルターは、長波長のふく射を吸収するため熱損失が発生することが欠点であった。したがって、両者を組み合わせて往復流動超断熱燃焼法を適用することにより、理想的な波長選択とエネルギー循環によってこれまでになく高効率な TPV 発電システムが実現できる可能性がある。燃焼ガスの顕熱を熱交換によって予熱に利用する TPV システムはこれまでも検討されているが、熱と不要なふく射のエネルギーを同時に循環させるシステムは例が無い^[36-39]。

本章では、石英ガラス多孔質体（以下、石英多孔質体と表記）を用いた往復流動超断熱燃焼をエネルギー循環型 TPV システムとして提案し、1 次元の数値解析によって達成可能な熱-ふく射効率および発電効率を明らかにすることを目的とする。さらに、石英多孔板を備えた 2 種類の往復流動長断熱燃焼 TPV システムを製作し、発電試験を行って数値解析結果の実証を試みる。

4.2 燃焼を利用したエネルギー循環型 TPV システムのコンセプト

図 4.1 に本章で提案する TPV システムの概略図を示す。空隙率の高い発泡構造のセラミック多孔質体（以下、セラミックフォームと表記）と透明な石英多孔質体という 2 種類の多孔質体を使用する。セラミックフォームは、灰色体エミッターとして系中央に設置される。石英多孔質体は、セラミックフォームの両側に加熱・燃焼空間を隔てて設置され、石英ガラスの吸収特性を利用した長波長カットフィルターおよび蓄熱体の役割を担う。作動ガス（空気や予混合ガス）は、流動方向を周期的に反転させながら供給される。流動方向が右から左向きのときガスはセラミックフォームの右側、左から右の場合は左側の加熱・燃焼空間で熱エネルギーが投入される。ガスによってセラミックフォームが加熱された後、ガス顕熱は下流側の石英多孔質体で回収・蓄熱される。流動方向が反転すると、このエネルギーは系に流入する新たな作動ガスの予熱に供される。このような石英多孔質体によるエネルギー循環

により、投入熱量に対応する理論温度上昇を超えたガス温度が実現できる。高温に加熱されたセラミックフォームから放射されるふく射は石英多孔質体に入射する。石英ガラスの垂直透過率および吸収係数のスペクトル分布を図 4.2(a)および(b)にそれぞれ示す。ここで、図 4.2(a)のグラフ自体は3章における図 3.2 と同じである。石英ガラスは、 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の領域では透過帯を除いて概ねふく射を吸収し、それ以下では透過する。石英ガラスに吸収されたふく射エネルギーは、ガス顕熱と同様に流入ガスによって熱として回収されて予熱に用いられる。このように、TPV セルに近い両端付近の石英多孔質体温度を低温に維持する

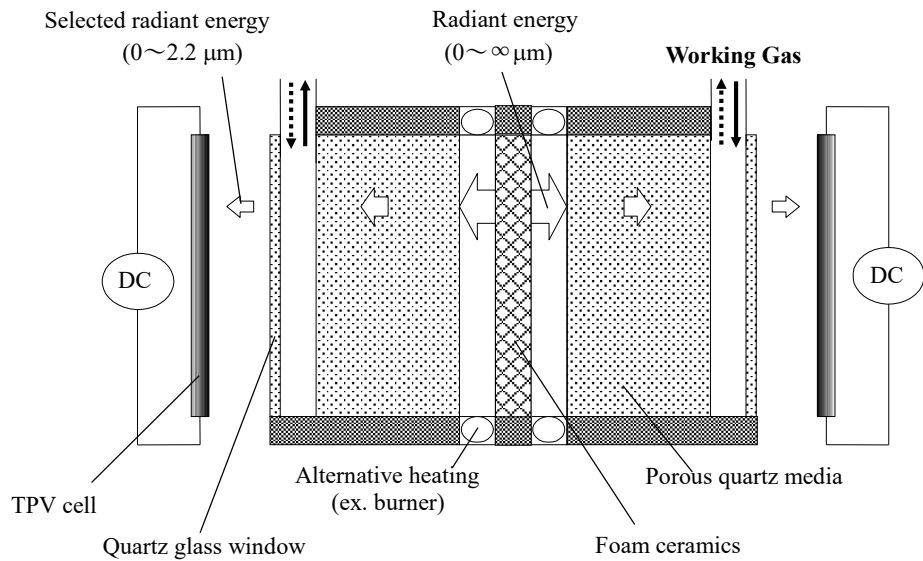


図 4.1 エネルギー循環型 TPV システムの概念図

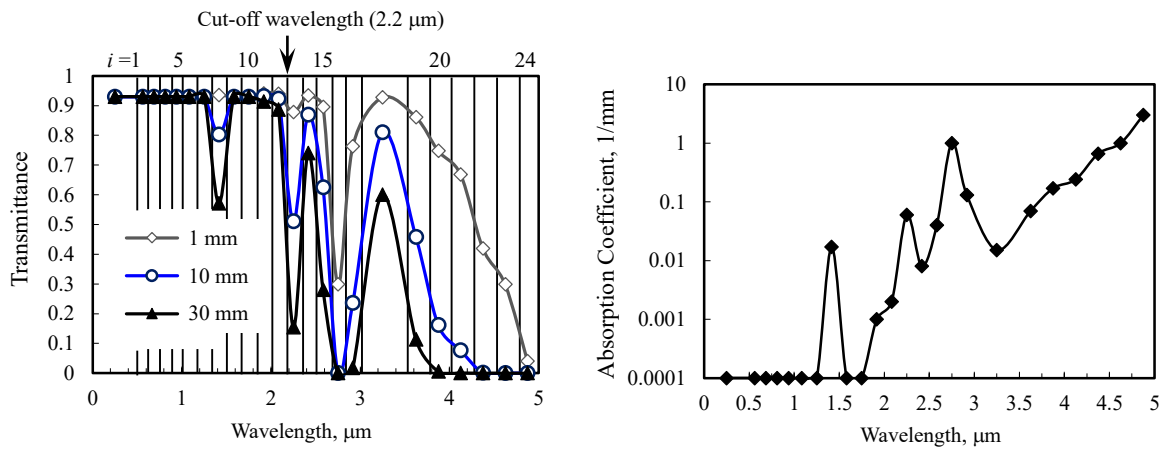


図 4.2 石英ガラスの光学特性

ことによって、石英ガラスから TPV セルに向けたふく射の放射を抑制する。一方、石英ガラスを透過した $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のふく射は発電に有用なふく射として TPV セル（GaSb あるいは InGaAsSb セル）に導かれる。

4.3 1次元数値解析による基礎特性の解明

4.3.1 記号

本節で用いる記号を以下に示す。

A	: 比表面積, m^2/m^3
C_p	: 定圧比熱, $\text{J}/(\text{kg K})$
E	: 指数積分関数
h	: 熱伝達率, $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$
k	: 熱伝導率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
N	: 石英ガラス板の枚数 (片側)
R	: 石英ガラスの反射率
T	: 絶対温度, K
t	: 時間, s
t_q	: 石英ガラス板一枚の厚さ, mm
t_{hc}	: 反転周期, s
u	: 速度, mm/s
x	: 1次元座標, mm
β_{ex}	: 減衰係数, $1/\text{mm}$
ε	: 放射率
η_{rad}	: 熱-ふく射効率
η_{sp}	: スペクトル効率
ρ	: 密度, kg/m^3

無次元数

a	: 吸収率
a_R	: 開孔比
G	: 外来照射
H_l	: 平均熱伝達率
H_r	: ふく射熱流束
M	: 熱伝達率
L	: 熱伝導-ふく射パラメータ

- P_e : Péclet 数
 Q_c : 発熱量
 r : 熱伝導率比
 R : 表面反射率
 T_q : 石英ガラス板一枚の厚さ
 X : 1次元座標
 β : 時間
 β_{hc} : 反転周期
 θ : 温度
 τ : 光学厚さ
 Γ : 熱容量比
 ω : アルベド

添え字

- c : セラミック多孔質体
 g : 気体
 i : 波長領域
 λ : 波長
 q : 石英ガラス

4.3.2 解析モデル

解析モデルを図 4.3 に示す。セラミックフォームは、厚み $2x_c=10$ mm とし、全波長域について光学厚さ $\tau_c (= \beta_{ex} \times 2x_c)=3$ ，散乱アルベド $\omega=0.5$ とする。石英多孔質体は多数の石英多孔板から構成され、作動ガスが通過するのに十分な間隔で片側に N 枚設置されている。

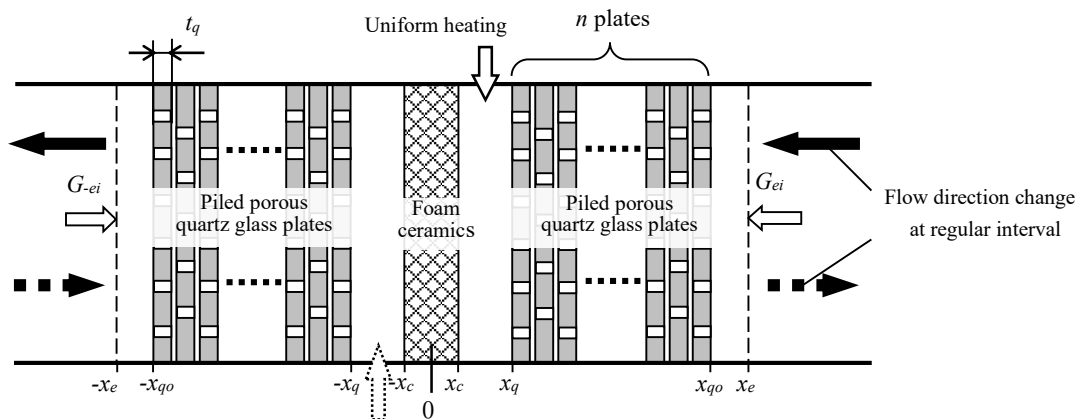


図 4.3 1次元解析モデル

板1枚の厚みを t_q 、孔またはスリットによる開孔比を a_R とし、散乱はないとする。作動ガスは系内全域を均一な速度 u で流れているものと仮定する。流入時のガス温度 T_o は 300 K であり、右から左へと流れる時は $x_c < x < x_q$ の領域、左から右へと流れる時は $-x_q < x < -x_c$ の領域で均一に加熱される。また、作動ガス自体はふく射を放射しないものとする。

無次元座標、温度、時間をそれぞれ $X=x/(2x_c)$ 、 $\theta=T/T_o$ 、 $\beta=ut/(2x_c)$ とすると、作動ガスおよび固体（セラミックフォーム、石英多孔板）についてのエネルギー方程式は式(4.1)～(4.5)で表される。

[固体がない領域]

$$\text{Gas:} \quad P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial \beta} + P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial X} = \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial X^2} - H_1 (\theta_g - \theta_\infty) + P_e Q_c \quad (4.1)$$

[セラミックフォームの領域]

$$\text{Gas:} \quad P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial \beta} + P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial X} = \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial X^2} - M_c (\theta_g - \theta_c) - H_1 (\theta_g - \theta_\infty) \quad (4.2)$$

$$\text{Solid:} \quad \Gamma_c P_e \frac{\partial \theta_c}{\partial \beta} = r_c \frac{\partial^2 \theta_c}{\partial X^2} + M_c (\theta_g - \theta_c) - \frac{\tau_{ci}^2}{L_{rc}} \frac{\partial H_{rci}}{\partial \tau_{ci}} \quad (4.3)$$

[石英多孔板の領域]

$$\text{Gas:} \quad P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial \beta} + P_e \frac{\partial \theta_g}{\partial X} = \frac{\partial^2 \theta_g}{\partial X^2} - M_q (\theta_g - \theta_q) - H_1 (\theta_g - \theta_\infty) \quad (4.4)$$

$$\text{Solid:} \quad \Gamma_q P_e \frac{\partial \theta_q}{\partial \beta} = r_q \frac{\partial^2 \theta_q}{\partial X^2} + M_q (\theta_g - \theta_q) - \frac{\tau_{qi}^2}{L_{rq}} \frac{\partial H_{rqi}}{\partial \tau_{qi}} \quad (4.5)$$

式(4.1)における右辺第三項は投入熱量に対応し、加熱・燃焼領域においてのみに加える。式(4.2)～(4.5)における右辺第二項は、作動ガスと固体との熱伝達項である。また、式(4.3)と(4.5)における右辺第三項は、ふく射熱流束の発散項である。ふく射については、波長領域を図4.2(a)中に示すように $5 \mu\text{m}$ 以下の領域で24分割 ($i=1\sim 24$) し、石英ガラスにおける光学特性の波長依存性を考慮する。セラミックフォームに関するふく射熱流束の発散項は、等方散乱を仮定すると次式で表される。

$$\frac{\partial H_{rci}}{\partial \tau_i} = -\frac{1-\omega_i}{\omega_i} \{S(\tau_i) - F_i \theta_c^4\} \quad (4.6)$$

$$S(\tau_i) = (1-\omega_i) F_i \theta_c^4 + \frac{\omega_i}{2} \left[G_{oi} E_2(\tau_i - \tau_{-ci}) + G_{ei} E_2(\tau_{ci} - \tau_i) \right] + \frac{\omega_i}{2} \int_{\tau_{-ci}}^{\tau_{ci}} S(\tau'_i) E_1(|\tau_i - \tau'_i|) d\tau'_i \quad (4.7)$$

ここで、 F 、 G 、 $E_1(\tau)$ 、 $E_2(\tau)$ はそれぞれ、黒体ふく射分率、無次元外来照射、1次および2次の指数積分関数である。一方、石英多孔板の場合は、 i 番目の波長帯におけるふく射熱流束の発散項は次式で表される。

$$\frac{\partial H_{rqi}}{\partial \tau_i} = \frac{1}{2} (1-a_R) \left\{ K_{oi} E_2(\tau_i) + K_{ei} E_2(\tau_{qi} - \tau_i) + 2F_i \theta_q^4 + \int_0^{\tau_{qi}} F_i \theta_q^4 E_1(|\tau_i - \tau'_i|) d\tau'_i \right\} \quad (4.8)$$

$$K_{oi} = -R_i H_{oi} + (1-R_i) G_{qoi} \quad (4.9)$$

$$K_{ei} = -R_i H_{ei} + (1-R_i) G_{qei} \quad (4.10)$$

ここで、 R は石英ガラス表面における垂直入射－垂直反射率を、 H は石英多孔板内の無次元ふく射熱流束である。図4.4中に示すように外来照射 G を表現することにより、ガラス板間の多重反射を考慮している。また、多孔板開孔部に入射したふく射は直接隣の多孔板に到達するものとする。

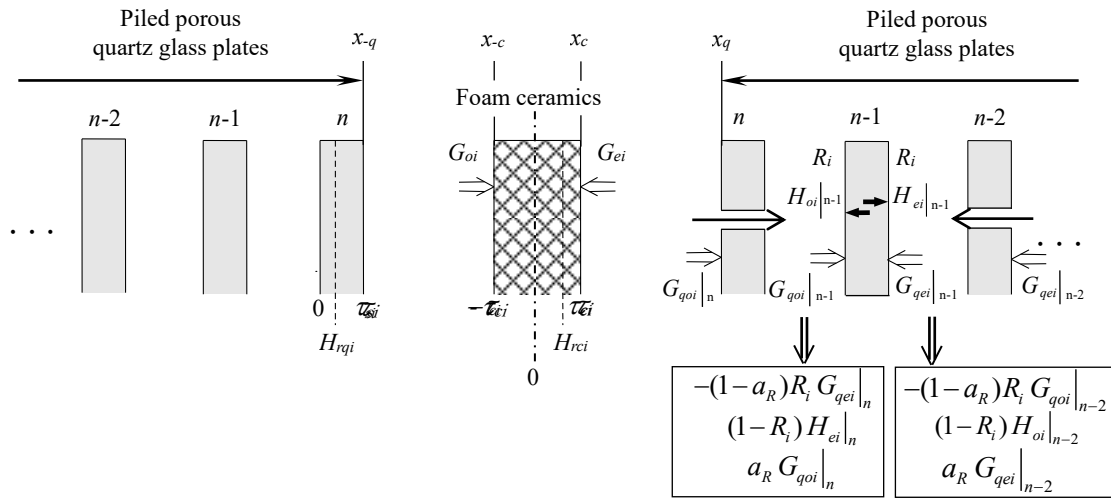


図 4.4 数値解析におけるふく射輸送の取り扱い

以上の無次元エネルギー方程式を、有限差分法（Finite Difference Method：FDM）により解く．本解析における無次元パラメータの標準値を以下に示す．

[作動条件に関する無次元パラメータ]

$$Pe = 2x_c \rho c_p u / k = 70 \quad (4.11)$$

$$\beta_{hc} = ut_{hc} / 2x_c = 20 \quad (4.12)$$

$$Q_c = (T_{th} - T_o) / T_o = 2 \quad (4.13)$$

[セラミックフォームに関する無次元パラメータ]

$$\Gamma_c = (\rho c_p)_c / \rho c_p = 300 \quad (4.14)$$

$$r_c = k_c / k = 1 \quad (4.15)$$

$$M_c = 4x_c^2 h_c A_c / k = 210 \quad (4.16)$$

[石英多孔板に関する無次元パラメータ]

$$\Gamma_q = (\rho c_p)_q / \rho c_p = 600 \quad (4.17)$$

$$r_q = k_q / k = 1 \quad (4.18)$$

$$M_q = 4x_c^2 h_q A_q / k = 1000 \quad (4.19)$$

$$a_R = 0.3 \quad (4.20)$$

$$T_q = t_q / (2x_c) = 0.3 \quad (4.21)$$

$$N = 10 \quad (4.22)$$

$Pe=70$ はガス速度が 0.15 m/s であること、 $Q_c=2$ はガス温度が初期温度の 2 倍分 (600 K) 上昇する熱量を意味する． $\beta_{hc}=20$ は実時間の 1.4 s に対応する． $T_q=t_q/(2x_c)=0.3$ は石英ガラス多孔板一枚の厚みが 3 mm であることを表す．

4.3.3 定常状態における温度分布およびふく射エネルギースペクトル

図 4.5 に、作動ガスが右から左へと流れる場合についての、気体および固体における温度分布を示す。温度分布は周期的に変動するため、流動方向が反転する直前の時点 ($\beta = \beta_{hc}$) についての結果を示した。 M_q , a_R , T_q および N はそれぞれ、3000, 0.1, 0.2 および 25 である。熱伝達率が充分大きいため、石英多孔板の領域では作動ガス温度と石英多孔板の温度はほぼ等しい。したがって、作動ガスは最大限効果的に上流側の石英ガラスによって予熱、下流側では冷却されている。予熱と加熱によって、セラミックフォーム流入直前における作動ガスの無次元温度は 8 に達する。これは、固体がない条件で加熱した場合の理論ガス温度が 3 であることから、その 2.7 倍に相当する。セラミックフォームを通過する前後で生じるガス温度の大きな低下は、ガス顕熱がセラミックフォームから放射されるふく射に変換されたことを意味する。残りのガス顕熱は下流側に設置された多数の石英多孔板に奪われるため、排気時のガス温度は 1 に近い値まで低下する。エネルギー循環によってセラミックフォームが無次元温度で約 6 (1800 K) に到達する一方、系両端の石英多孔板の無次元温度は 1.3 (400 K) 程度に抑えられている。したがって、エミッター温度は高くフィルター温度は低いという TPV 発電に理想的な温度分布が形成されている。

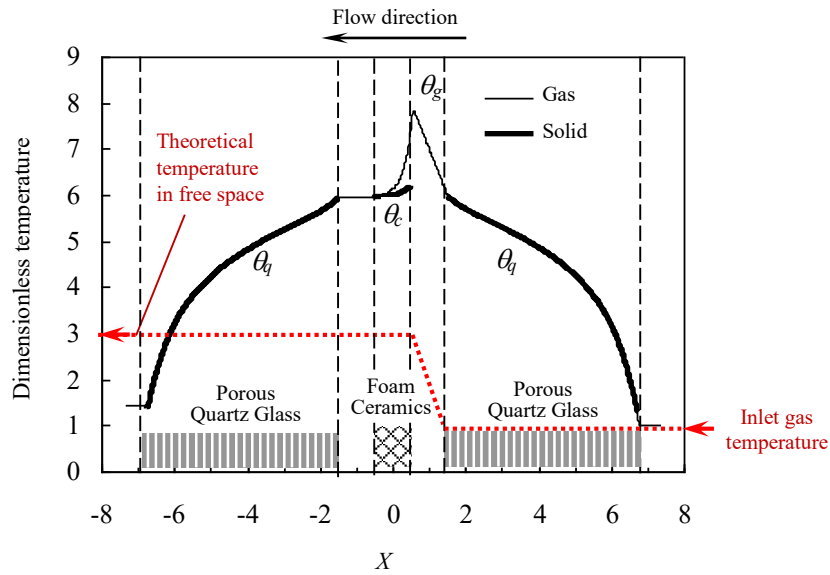


図 4.5 無次元温度分布

図 4.6 に波長領域 i における無次元ふく射熱流束の分布を示す。 M_q , a_R , T_q および N は図 4.5 と同様である。 $i=6$ と 10 は石英ガラスの透過帯、13 と 16 は強い吸収帯、14 と 18 は弱い吸収帯にそれぞれ対応している。 $i=6$ と 10 では、エミッターから放射されたふく射は積層石英多孔板を透過する際、ガラス間の多重反射を受けて大きく減衰している。ただし、

反射したふく射は最終的にエミッターに到達するため損失とはならない. $i=13$ と 16 では, 吸収によって $i=6$ と 10 の場合よりもふく射は大きく減衰する. $i=14$ と 18 では, 発電に不要な $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の波長領域であるにも関わらず, ふく射の減衰は比較的小さい. これは, 石英ガラス自身が温度に応じたふく射を放射しているためである. この波長領域で透過したふく射エネルギーは損失となる. 図 4.7 に, 同様の条件において系外に放出される (TPV セルに入射する) 無次元ふく射エネルギースペクトルを示す. 石英ガラスの吸収によって, $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の波長領域では透過帯を除いてふく射が大きくカットされていることが分かる. ここで, InGaAsSb セルを想定し $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のふく射は全て有用と仮定すると, スペクトル効率 η_{sp} は 0.76 となる.

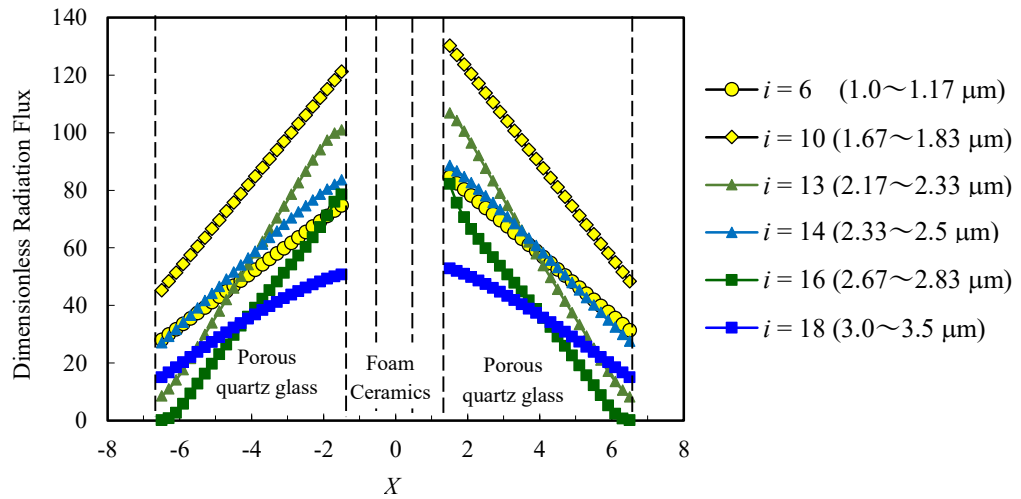


図 4.6 代表的な波長域の無次元ふく射熱流束

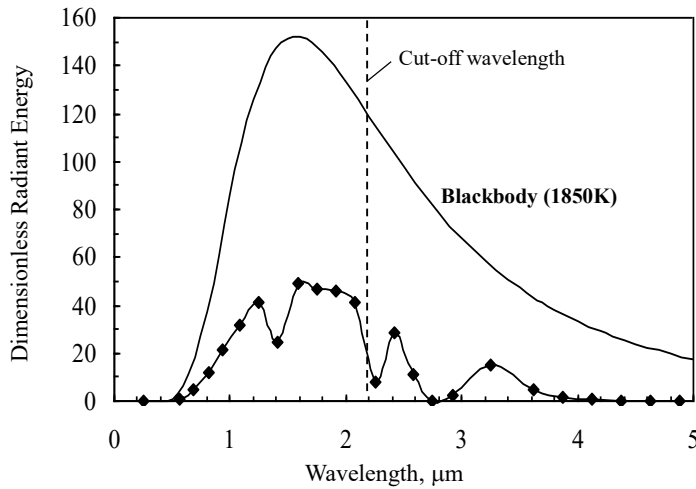


図 4.7 系外に放出される無次元ふく射エネルギースペクトル

4.3.4 エネルギー収支およびパラメータの最適化

図 4.8 に、積層石英ガラス多孔板に関するパラメータを変化させた場合の、エネルギー収支の推移を示す。 Q_{rad} , Q_{out} および Q_{loss} はそれぞれ、投入熱量に対する TPV セルに入射する全ふく射エネルギー、排出ガス顕熱、周辺への熱損失の割合である。 η_{sp} と η_{rad-sp} 、さらにセラミック多孔質体の最大温度 $\theta_{c,max}$ についての推移も図中に示す。 η_{rad-sp} は Q_{rad} と η_{sp} の積であり、現実的な範囲で η_{rad-sp} が最大となる条件を最適とする。図 4.8(a) は、 M_q 以外のパラメータについては標準値である。 $M_q \leq 3000$ の範囲では、 Q_{out} は M_q が増加するにつれて減少する。これは、ガス顕熱が下流側の石英ガラス多孔板により蓄えられるからである。この時、 Q_{out} の低下は Q_{rad} の上昇に繋がり、 Q_{loss} は殆ど変わらない。しかし、 M_q が約 3000 以上になると、石英多孔板の熱が反対にガスに伝わるため、 Q_{out} は 20% 程度でほぼ一定となる。よって、 Q_{rad} も同様に頭打ちとなる。 η_{sp} は M_q によっては変化しないため、 η_{rad-sp} は $M_q = 3000$ の時にほぼ最大値となる。図 4.8(b) は、 $M_q = 3000$ とし、それ以外のパラメータは標準値である。石英ガラス多孔板の枚数 N が一定で開孔比が大きくなると、積層石英ガラス多孔板を透過しないふく射エネルギーが増える。そのため、 a_R の増加に伴って Q_{rad} は増加するがふく射によるエネルギー循環の効果は低下するため $\theta_{c,max}$ が低下する。この時、灰色体エミッターの温度低下は Wien の変位則より放射ピークの長波長へのシフトを意味するため、 η_{sp} は a_R が増加するにつれて著しく低下する。つまり、 η_{rad-sp} は理論上 $a_R = 0$ のときに最大となる。作動ガスの流路を確保するために石英ガラス板には開孔部が必要であるため、 $a_R = 0.1$ を最適値とみなす。図 4.8(c) は、 $M_q = 3000$, $a_R = 0.1$ における結果である。片側における石英多孔板の総厚み $T_{q,total}$ は 3 で一定であるため、 N の増加は T_q が薄くなることを意味する。 N が増加すると、エミッター側へ反射されるふく射エネルギーが増加するため $\theta_{c,max}$ は僅かに上昇する。 $\theta_{c,max}$ が上昇すると、放射ピークの短波長シフトによって η_{sp} が向上する。したがって、 $T_{q,total}$ が一定の条件では、薄い石英多孔板を多数設置するほど緩やかに η_{rad-sp} が向上する。図 4.8(d) は、 $M_q = 3000$, $a_R = 0.1$, $T_q = 0.2$ での結果である。横軸である $T_{q,total}$ の増加は、 N の増加を表すため、 $T_{q,total}$ が増加すると流路の全長が長くなる。本解析モデルでは、周辺への熱損失は単位長さに対して一定としているため Q_{loss} が増加する。興味深いことに、 M_q が充分大きいにも関わらず、 $T_{q,total} > 3$ の場合に $T_{q,total}$ が増加すると Q_{out} は僅かであるが低下している。これは、最下流位置近辺の石英多孔板に吸収されるふく射エネルギーが多重反射や吸収によってより減少し、ガスが流出する間に石英ガラスからガスへと伝わる熱量が低下するためである。この時、セラミックフォームに近い中央付近の高温ガラスから放射された長波長のふく射も、両端のガラスにまで到達しにくくなると考えられる。 $T_{q,total} > 3$ の範囲で $\theta_{c,max}$ と η_{sp} が $T_{q,total}$ の増加に伴って上昇していることも、同様に Q_{out} の低下とふく射によるエネルギー循環がより効果的になるためである。ただし $T_{q,total} > 3$ では、 Q_{loss} の増加分が Q_{rad} の低下に反映されるようになるため、 η_{rad-sp} の増加は緩やかになる。セラミックフォームの材質として想定される酸化物（アルミナ、ジルコニア、コーゾライトな

ど)の融点を考慮すると、 $\theta_{c,max}$ は概ね6以下にする必要があるため、 $T_{q,total}=5$ ($N=25$)を最適な条件とする。この時 η_{rad-sp} は56%であり、積層石英ガラス多孔板の最適化によって到達できる η_{rad-sp} の最高値と言える。ここで、 $T_{q,total}$ の増加とともに $\theta_{c,max}$ が上昇するということは、エネルギー循環の向上を意味するため、熱損失がない場合は N を増加させることで $\theta_{c,max}=6$ を達成するための投入熱量をより削減できる。

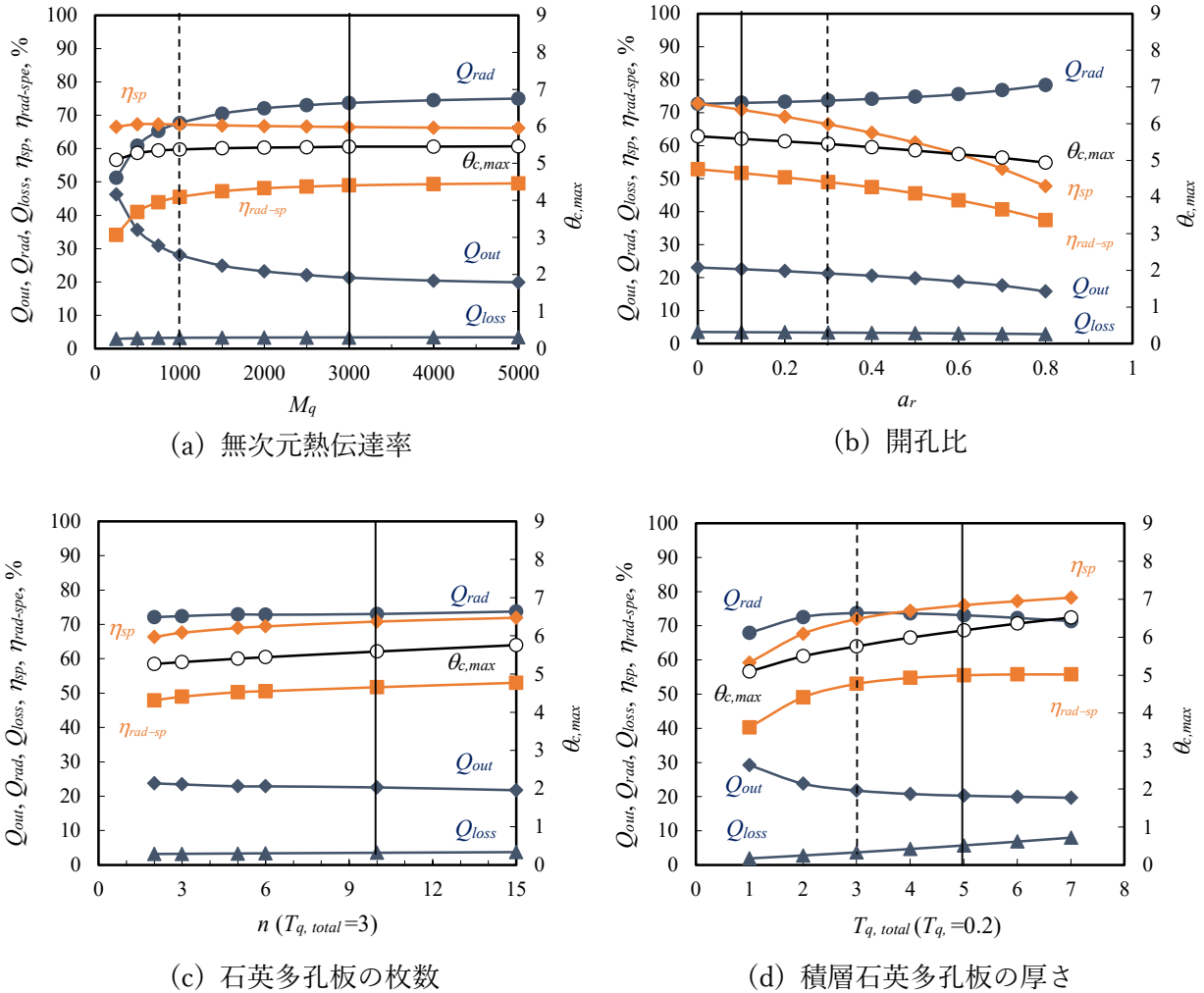


図 4.8 積層石英多孔板の条件を変化させた場合におけるエネルギー収支の推移

図 4.9 に、作動ガスの条件を変化させた場合における、エネルギー収支ならびに η_{sp} と η_{rad-sp} 、 $\theta_{c,max}$ についての推移を示す。積層石英ガラス多孔板の条件については、 $M_q=3000$ 、 $a_r=0.1$ 、 $T_q=0.2$ 、 $N=25$ である。投入熱量は式(4.1)より PeQ_c で表される。したがって、 Pe または Q_c が増えると $\theta_{c,max}$ は単調に上昇し、 Q_{rad} および η_{sp} の向上によって η_{rad-sp} も増加する。しかし、前述したようにセラミックフォーム材料の融点を考慮し、 $\theta_{c,max} \leq 6$ となる $Q_c=2$ 、 $Pe=70$ を最適値とみなす。往復流動超断熱燃焼では、短い周期で流動方向を切り替えるほ

ど排出ガスの温度は増加しにくくなる．よって、 β_{hc} が小さくなるほど Q_{out} は僅かに低下し、
 反対に Q_{rad} は増加する．その結果、 η_{rad-sp} についても β_{hc} が小さい場合の方が僅かに高くな
 る．ただし、 $\beta_{hc} < 20$ のように著しく小さい場合は、セラミックフォームの温度が充分上が
 りきる前に流動方向が切り替わるため、セラミックフォームの温度は低下すると考えられ
 る．このため、標準値である $\beta_{hc} = 20$ を最適とみなす．

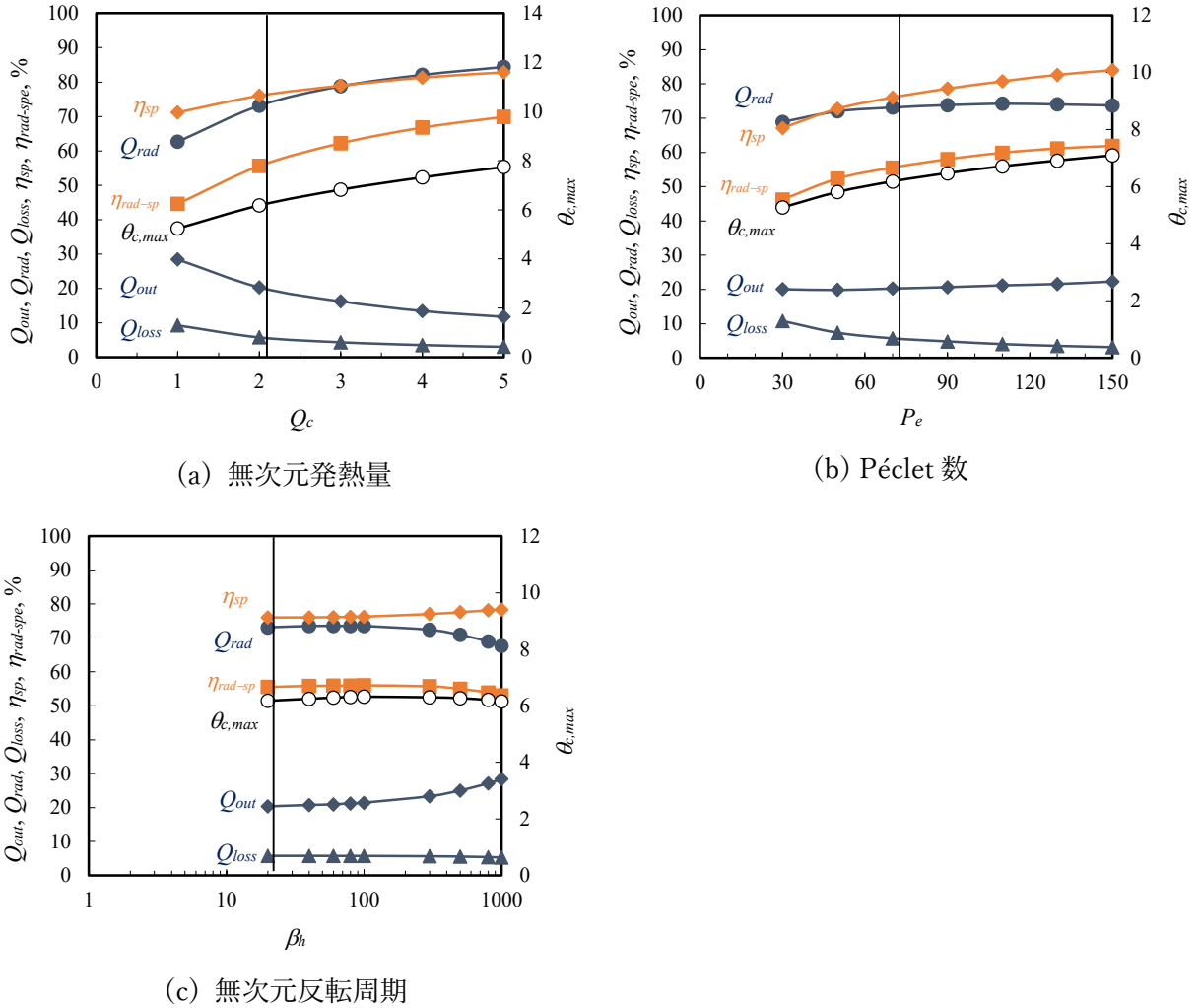


図 4.9 作動条件を変化させた場合のエネルギー収支の推移

4.3.5 エミッター放射率の制御

図 4.10 と 4.11 に、セラミックフォームの光学厚さ τ_c に対するエネルギー収支と TPV セル
 に入射するふく射熱流束スペクトルの推移をそれぞれ示す。 $M_q=3000$, $a_R=0.1$, $T_q=0.2$,
 $N=25$ であり、それ以外のパラメータは標準値である．図 4.10 中には η_{sp} と η_{rad-sp} , $\theta_{c,max}$ に

ついても示す．熱平衡状態における Kirchhoff の法則によれば，セラミックフォームの単色（指向あるいは半球）放射率 ε_λ は， τ_c と ω の関数として次式で表される．

$$\varepsilon_\lambda = a_\lambda = (1 - \omega_\lambda)(1 - e^{-\tau_{c,\lambda}}) = (1 - \omega_\lambda)(1 - e^{-2\beta_\lambda x_{c,\lambda}}) \quad (4.23)$$

よって， ω が一定であれば τ_c が大きくなるほど ε_λ は大きくなり， $\tau_c = 1, 2, 3$ の時 $\varepsilon_\lambda = 0.31, 0.43, 0.48$ である． τ_c が大きくなるとセラミックフォームから放出される全ふく射エネルギーが増えるため， $\theta_{c,max}$ は僅かに低下する．これは，石英ガラスの吸収が殆どない $2.2 \mu\text{m}$ 以下の波長域でのスペクトル分布の違いに現れている．しかし， $2.2 \mu\text{m}$ 以下におけるふく射エネルギーの総量（グラフの面積）は殆ど変わらないため， Q_{rad} は殆ど変化していない．一方 $2.2 \mu\text{m}$ 以上では，石英多孔板によるふく射の吸収，放射が強く関与しているため τ_c の違いによる変化は見られない．したがって， η_{sp} や η_{rad-sp} は灰色体セラミックフォームの放射率

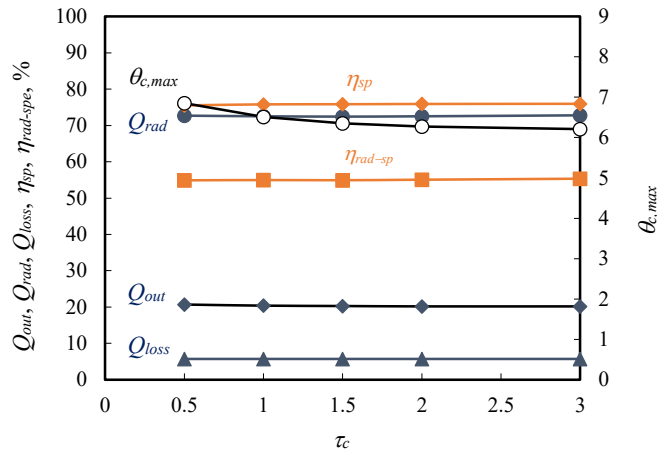


図 4.10 セラミックフォームの光学厚さに対するエネルギー収支の推移

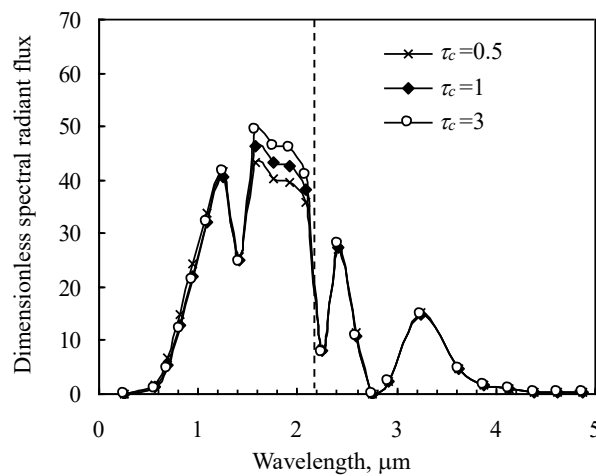


図 4.11 セラミックフォームの光学厚さに対する無次元ふく射熱流束スペクトル

に殆ど依存しないことが明らかとなった。

η_{sp} を上げるためには、系外に到達する 2.4 および 3.3 μm 付近におけるふく射エネルギーを抑制する必要がある。そこで、セラミックフォームに波長選択性を持たせること、つまり非灰色体エミッターの利用を考える。特に、2.2 μm 以上のふく射を殆ど放射しないエミッターを仮定する。これは、式(4.23)に基づいて $\omega > 0.9$ かつ $\tau_c < 1$ の条件で達成できる ($\varepsilon < 0.06$)。2.2 μm 以下においては、2種類の光学特性を持つ非灰色体を仮定する。1つは、これまで通り $\omega = 0.5$ かつ $\tau_c = 3$ で一定とした Type A で、もう1つは 1.5~2 μm で選択的に放射率が高い ($\omega = 0.01$ かつ $\tau_c = 3$ の場合 $\varepsilon = 0.94$) Type B である。Type B は、2章で扱った希土類酸化物粒子分散塗膜のコーティングにより実現可能である。図 4.12 と 4.13 に、非灰色体利用時におけるエネルギー収支と外部ふく射エネルギースペクトルをそれぞれ示す。各パラメータの値は、図 4.10 および 4.11 の場合と同じである。図 4.12 より、灰色体の場合に比べて、A と B いずれのタイプにおいても η_{sp} が向上しており、 η_{rad-sp} が 63% に到達することが判明した。2.2 μm 以下のふく射は全て有用とみなしたため η_{rad-sp} の値は両タイプで殆ど同じである。2, 3章で述べたように E_{bg} 以上のフォトンのエネルギーは TPV セル内で熱損失となることを考慮すれば、図 4.13 より Type B の方がより望ましいと言える。しかし、非灰色体を用いた場合でも灰色体時と比べて Q_{rad} は殆ど変化がなく、スペクトル分布の変化は小さいことが分かる。すなわち、図 4.10 および 4.11 と同様に、系外に放出されるふく射エネルギースペクトルはエミッターの光学特性に対する依存度が小さいことが判明した。特に、非灰色体の場合にも 2.4 および 3.3 μm 付近のふく射が存在していることから、この波長領域では高温の石英ガラスがエミッターとして作用していることが分かる。作動ガスと石英多孔板との熱伝達率は充分大きい場合、中央付近の石英ガラスの温度を下げることは困難である。このため、長波長のふく射を抑制するためには、 N を増やし両端に近い低温の石英ガラスによる吸収を促進することが有効と考えられる。したがって、熱損失がない場合、石英多孔板を多数並べるほど η_{sp} を高くすることができる。一方、2 μm 以下の波長領域では、石英ガラスはふく射を放射しないが、エミッターの選択放射が多重反射による減衰によって外部には現れにくくなっている。したがって、希土類元素の選択放射性を活かすためには、3章で示した反射防止膜を石英ガラス表面に施すことが必要である。 Q_{rad} は TPV セルに入射するふく射のエネルギーであるため、 Q_{rad} と η_{rad-sp} の差は石英ガラスによる波長選択に改善の余地があることを示している。理想的な選択透過を実現し η_{rad-sp} を Q_{rad} に近づけるために、積層石英フィルターの導入が有効である。

以上より、 η_{cell} を 0.3 と仮定すると、発電効率 η_{all} は灰色体エミッターの場合 17%、非灰色エミッターの場合 19%が見込めることが分かった。ただし、実際に石英ガラスにおける熱伝達率を高めることは比表面積を高めることを意味し、その場合は反射や散乱によってふく射が外部に取り出しにくくなる。数値計算上は各パラメータを独立として扱ったが、実機の開発においてはパラメータの範囲に制約が生じる。

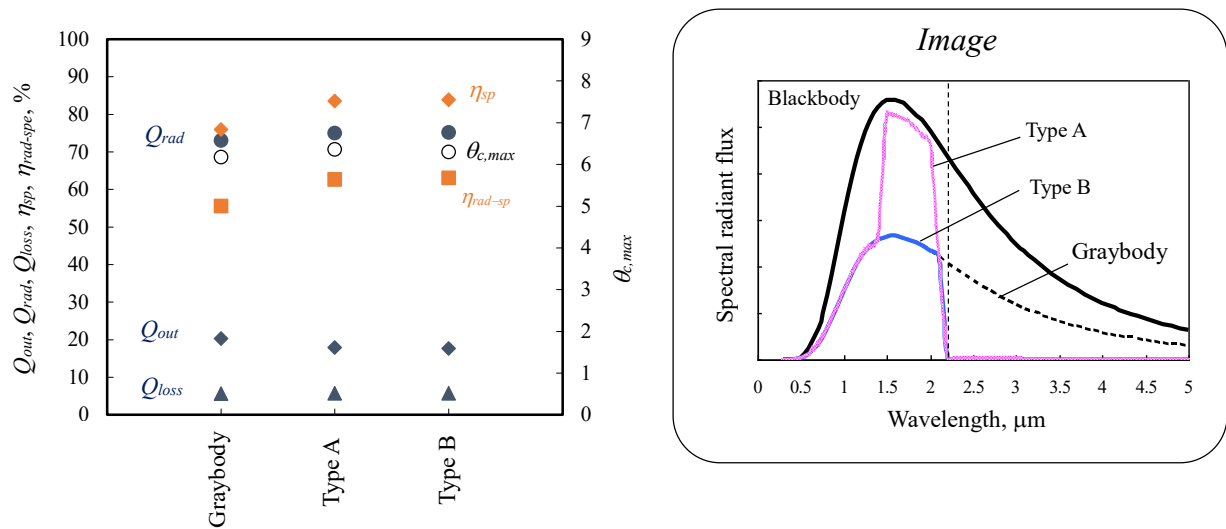


図 4.12 セラミックフォームに波長選択性がある場合のエネルギー収支

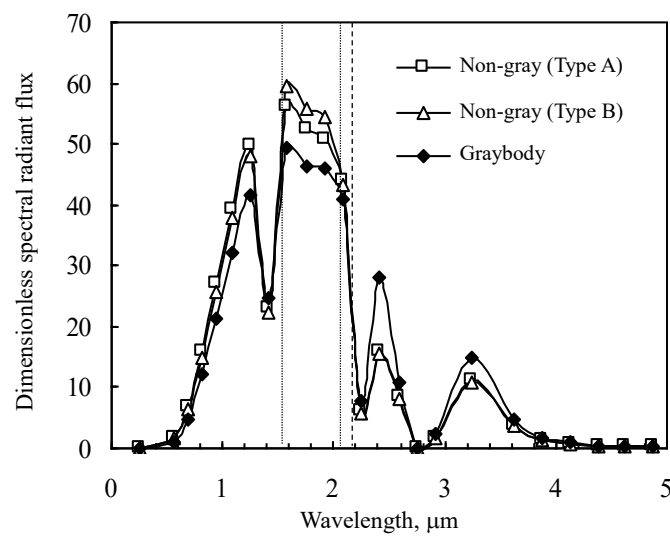


図 4.13 セラミックフォームに波長選択性がある際の無次元ふく射熱流束スペクトル

4.4 実験装置の開発と発電実験によるエネルギー収支の検討

4.4.1 実験装置および実験手順

図 4.14 に石英多孔質体を用いた往復流動超断熱燃焼装置の概要を示す。ガス流路断面は 1 辺が 40 mm の正方形であり，周囲を断熱材で覆われている。エミッターはアルミナとコージライトから成る厚み 10 mm のセラミックフォーム（空隙率 0.88）であり，流路中央に設置されている。石英多孔質体は，1 枚の厚みが 3 mm で直径 2.5 mm の孔が 76 個開いている（空隙率 0.35）の石英多孔板であり，セラミックフォームの両側に等間隔で平行に並べられている。ガスの流入および流出部には，補助蓄熱体として積層金網を設置する。セラミックフォームと石英多孔板との間の空間は燃焼室であり，拡散火炎燃焼(A 方式)と予混合火炎燃焼(B 方式)の 2 種類を用いる。図 4.14 は A 方式の実験装置を示している。作動ガスは空気であり，過渡状態では予混合バーナーにより加熱し，定常状態では四隅のノズルから CH_4 を噴出して拡散燃焼に切り替える。この燃焼ガスが通過する際にセラミックフォームが加熱される。一方，B 方式の実験装置では，作動ガスは CH_4 と空気の予混合ガス（当量比 0.2）である。燃焼室の流路長は A 方式時の半分であり，流量に依らず予混合ガスを確実に着火させるための補助バーナーとして燃焼室には管状火炎バーナーを片側 2 本対角線上に

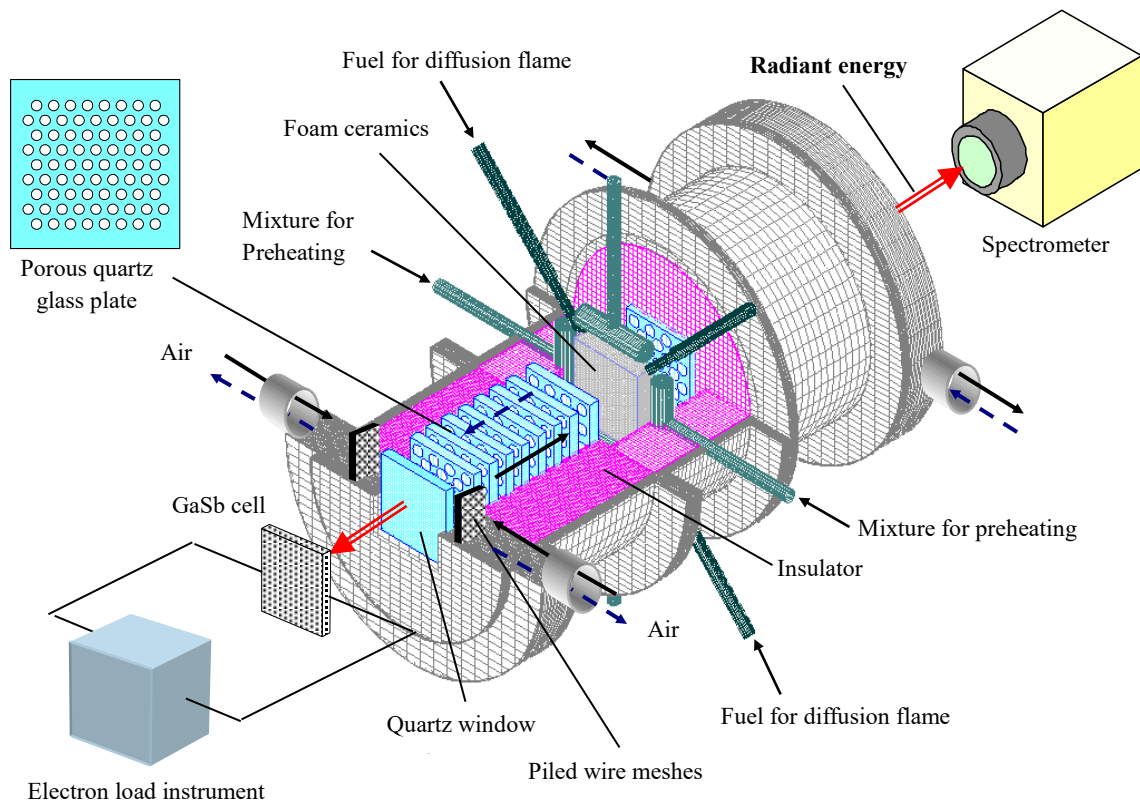


図 4.14 実験装置概要 (A 方式)

設置している。往復流動による予熱と補助バーナーによる加熱によって、希薄な予混合ガスを燃焼可能させる。AB どちらの実験装置においても、セラミックフォームの表面温度は、R 型熱電対素線の溶接点（直径約 0.2 mm）を表面近傍に埋め込んで測定する。溶接点の直径とセラミックフォーム素線の直径は同程度であるため、測定された温度はセラミックフォームの表面温度とみなす。石英多孔板および積層金網については、直径 0.1 mm の K 型シース熱電対を表面に接着させて温度を測定した。よって厳密には表面付近の代表温度であるが、固体表面の温度とみなす。

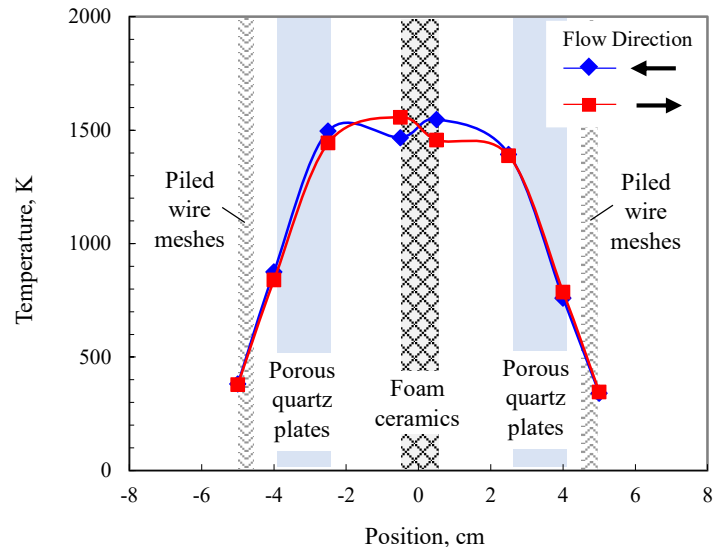
TPV セルは、A 方式の装置では、JX Crystals 社製の平板型 GaSb セル（セル数：6、総面積 $33 \times 33 \text{ mm}^2$ ）を使用した。このセルの感度波長領域のふく射に対する発電効率は 25%、出力密度は 0.7 W/cm^2 である。B 方式では、Fraunhofer 研究所製の円板型 GaSb セル（直径 4.5 mm）を用いた。同様に発電効率および出力密度は、それぞれ 32%、 1.0 W/cm^2 である^{※2}。GaSb セルの出力は電子負荷装置を用いて測定し、TPV セルに入射するふく射エネルギースペクトルの測定には 2、3 章で述べた回折格子型分光器を用いた。

4.4.2 定常状態における温度分布

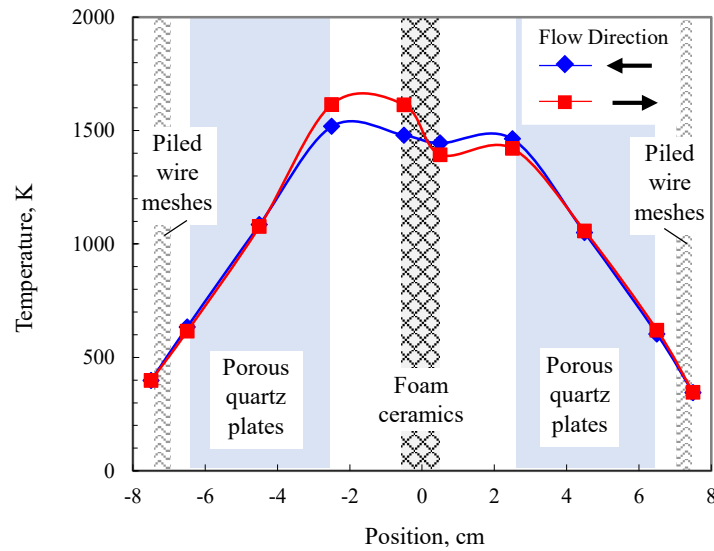
図 4.15 に A 方式における温度分布を作動ガスの流動方向向が反転する直前について示す。 N 、 u 、 t_{hc} および Q は、それぞれ片側の積層石英多孔板の枚数、空塔速度、反転周期、燃焼負荷（投入熱エネルギー）であり、(a)と(b)は N 、 u および Q が異なる。セラミックフォームの温度が上流側に比べて下流側で低下していることは、燃焼ガス顕熱の一部がふく射エネルギーに変換されたことを示している。同様に、燃焼ガス顕熱が下流側の積層石英ガラス板と積層金網に伝わることで、積層金網の出口温度が 400 K 程度にまで低下している。流動方向が切り替わると、金網およびガラス板に蓄えられた熱が空気に伝わり、このエネルギー循環によってセラミックフォーム温度は 1500 K 程度に到達する。このような台形に近い温度分布は多孔質体を用いた往復流動超断熱燃焼系の特徴であり、エネルギーの一部をふく射として外部に取り出しながらも十分なエネルギー循環が行われていることを裏付けている。 N を 10 に増やした(b)では、投入熱エネルギー Q が(a)の場合よりも 60 W 少ないにも関わらずセラミックフォームの温度は同程度となっている。また、流動方向が右向きの場合には上流側燃焼室の温度がより高くなっている。このことから、エネルギー循環の効果が向上していることが分かる。この時、積層金網の温度はほぼ同じであり、燃焼ガスと固体との熱交換は同程度である。一方、石英多孔板の枚数が増えると、セラミックフォームからのふく射の減衰や、TPV セルに近い石英多孔板から放射されるふく射エネルギーが低下する。したがって、このエネルギー循環の向上は、主にふく射エネルギーによるものと言える。ただし、図 4.16(b)において流動方向が左から右の場合には温度分布が非対称であり、右から左の場合はセラミックフォームの上流側より下流側の方で温度が若干高くなるなど、温度分布の形が安定していないことが分かる。これは、拡散バーナーからの CH_4 ガスの噴射

※2 TPV セルの発電特性は、サイズや表面電極の配置パターン以外にも入射するふく射の熱流束に大きく依存する。これは、入射ふく射の熱流束が高い（約 40 sun）場合の値である^[40]。

方向が図 4.16(a)の時と異なり, 拡散燃焼が不均一になったためである. この原因としては, 燃焼室がより高温になったことでステンレス製ノズルの先端が熱変形し, 噴出方向にずれが生じたことが考えられる.



(a) $N=5$, $t_{hc}=2$ s, $Q=360$ W, $u=0.19$ m/s



(b) $N=10$, $t_{hc}=2$ s, $Q=300$ W, $u=0.17$ m/s

図 4.15 実験装置 (A 方式) における定常状態での温度分布

図 4.16 に、A 方式において作動空気の流量に対するセラミックフォーム平均温度の推移を、 $t_{hc}=0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ sec の場合について示す。ここで、 $N=10$ 、 $Q=300$ W である。図中、燃焼負荷と空気の熱容量から計算した理論断熱火炎温度（バルク空間での最高温度）についても示す。空気の流量が増えると理論断熱火炎温度は低下するが、セラミックフォーム温度は流量が $1 \text{ m}^3/\text{hr}$ 以上では反転周期に関わらず理論断熱火炎温度を大きく上回り、流量の増加に対して低下は僅かである。これは、熱容量が大きい石英ガラスの温度が流速や反転周期などに依存しにくく、定常状態においてはエネルギー循環の程度が大きく変化しないためである。また、空塔速度が大きくなり気体－固体間の伝熱が促進されることも一因である。一方、 $0.5 \text{ m}^3/\text{hr}$ の場合は、 $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ に比べてセラミックフォーム温度は低下している。これは、流量が少ない場合や反転周期が短い場合は燃焼ガスを充分排気する（作動ガスで置換する）ことができず、充分に拡散燃焼が起らなかったためと考えられる。以上より、作動空気の流量が $1.0 \text{ m}^3/\text{hr}$ ($u=0.19 \text{ m/s}$) の場合、エミッター温度は最高になる。

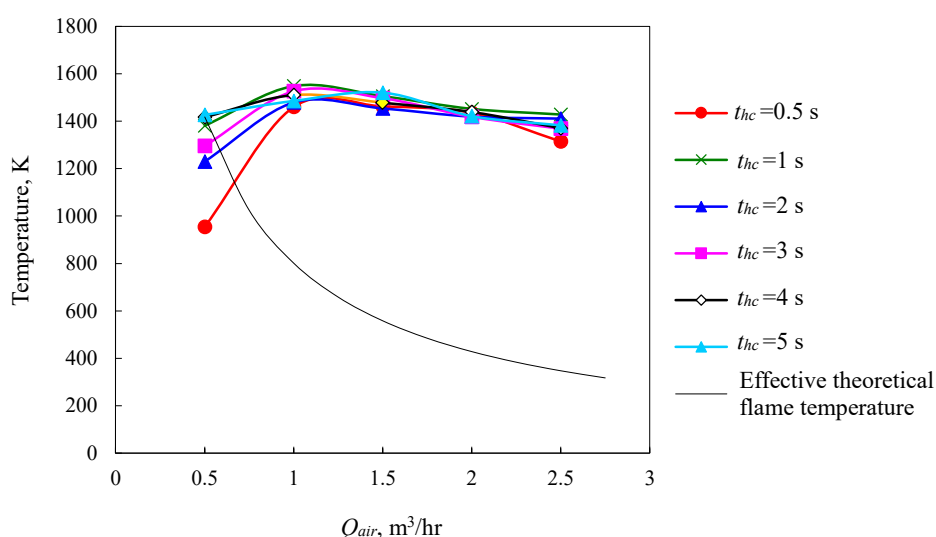


図 4.16 作動空気の流量に対するセラミックフォーム平均温度の推移

図 4.17 に B 方式における温度分布を示す。 N 、 u 、 t_{hc} および Q は、それぞれ 5 、 0.26 m/s 、 3 s 、 500 W である。 500 W の内訳は、主流ガスの予混合燃焼が 300 W 、管状火炎バーナーが 200 W である。これは、定常状態において補助バーナーからの熱供給を止めると希釈予混合ガスが着火しなくなったためである。図 4.15(a) と比較するとセラミックフォームの温度は低くなっているが、対称性の高い安定した温度分布が得られている。図中の画像(a)(b)は、それぞれセラミックフォームの温度が最高/最低となった時点において、装置右側から内部を撮影したものである。これらの画像は、予混合燃焼によってセラミックフォームが充分均一に赤熱していることを示唆している。したがって、補助バーナーの改良あるいは自立燃焼の実現は実験装置製作上の課題として残るものの、数値解析に基づいた燃焼ガスのエ

ソナルピとふく射エネルギーによるエネルギー循環が実際に達成できていることが実証された。

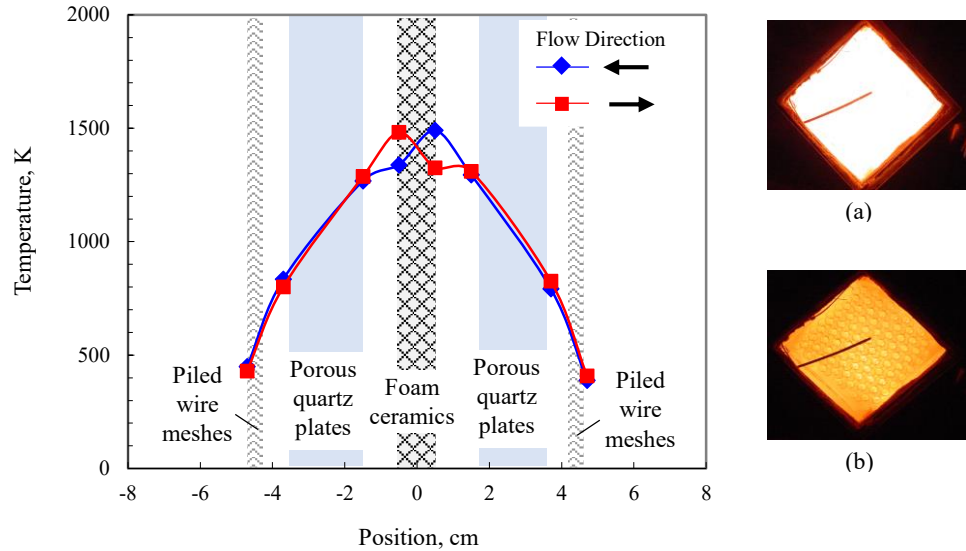
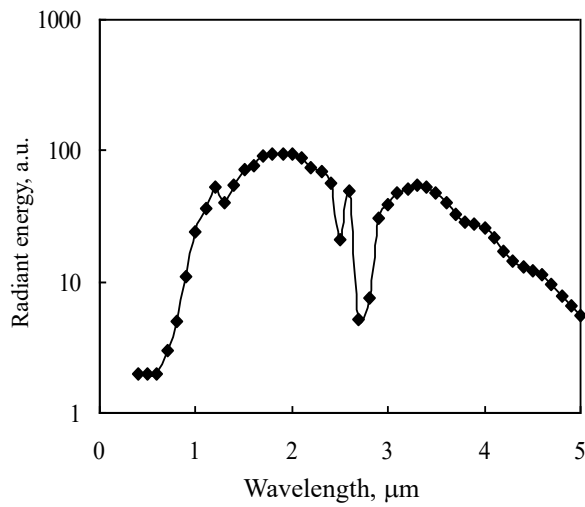


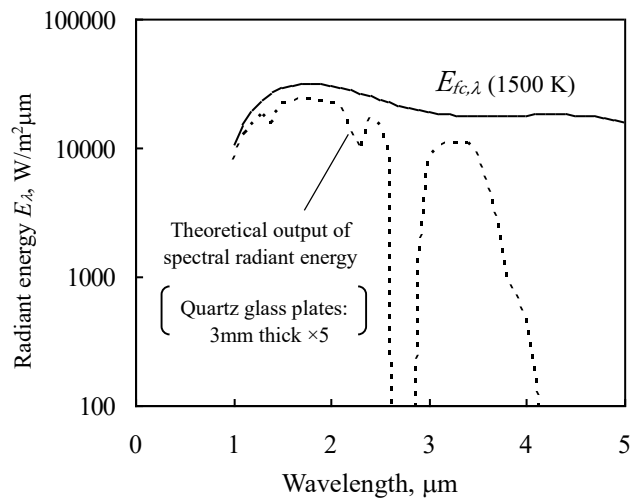
図 4.17 実験装置 (A 方式) における定常状態での温度分布
 $(N=5, t_{hc}=3\text{ s}, Q=500\text{ W}, \phi=0.2, u=0.26\text{ m/s})$

4.4.3 装置外部に取り出されるふく射のエネルギースペクトル

図 4.18(a)に、図 4.15(a)の温度分布が得られた条件で測定したふく射エネルギースペクトルを示す。また、図 4.18(b)に、1500 K におけるセラミックフォームの放射エネルギースペクトル E_{fc} の推定値を示す。これは、図 4.19 に示したセラミックフォームの 1300 K での垂直放射率スペクトルが 1500 K での半球放射率スペクトルと等しい仮定し、Planck 関数に掛けて求めたものである。測定においてセラミックフォームは直径 30 mm、厚み 10 mm のものを用い、3 本のニードルで固定して両面をガスバーナーにより加熱した。図 4.18(a)と (b)の傾向を比較すると、エミッターから放射された $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のふく射は、積層石英多孔板による吸収のために大きく減衰していることが分かる。図 4.18(b)中に、 $E_{fc,\lambda}$ と次節で述べる無垢の積層石英ガラス板の多重反射を考慮した垂直透過率との積を破線で示す。これは、石英ガラス板からの放射を考慮しない場合の理論透過スペクトルに相当する。この分布との比較から、石英ガラス自体からの放射とガラス板に開孔部が存在することにより、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以上の長波長のふく射がより装置外部に放出されていることが明らかとなった。

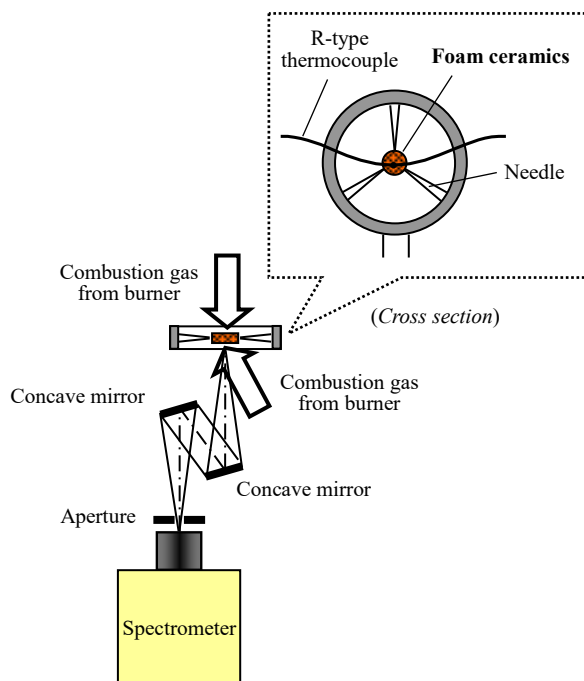


(a) 測定結果 (A 方式, $N=5$)

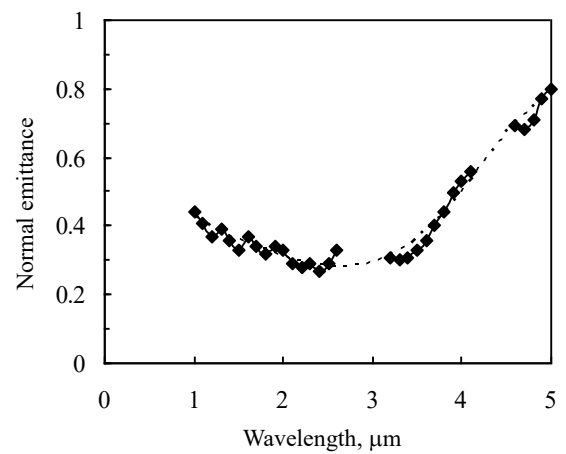


(b) セラミックフォームのみ/石英ガラス透過後の場合の推定値

図 4.18 実験装置外部におけるふく射エネルギースペクトル



(a) 実験装置



(b) 垂直放射率 (1300 K)

図 4.19 セラミックフォームの垂直放射率スペクトル

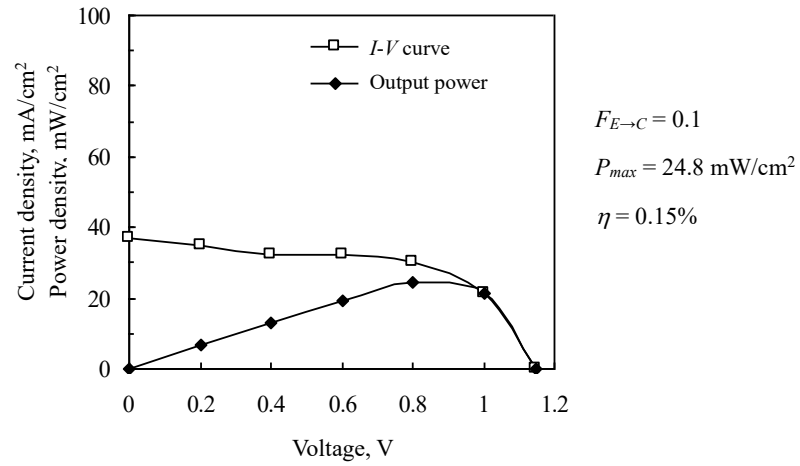
4.4.4 出力電力とエネルギー収支の評価

図 4.20(a)～(c)に、それぞれ図 4.15(a), (b)および図 4.17 の場合における片側での I-V 線図を示す。エミッターと TPV セル間の形態係数 $F_{E \rightarrow C}$ は、それぞれ 0.1, 0.06 および 0.0008 である。図 4.20(c)において $F_{E \rightarrow C}$ が著しく小さいのは、GaS セルの面積が小さいためである。図 4.20(a)において、最大出力密度は 24.8 mW/cm^2 であり、GaSb セルを装置両側に設置したと仮定すると、トータルの発電量および発電効率はそれぞれ 0.54 W および 0.15% となる。図 4.20(b)に関する最大出力密度、両側での発電量および発電効率はそれぞれ 3.7 mW/cm^2 , 0.08 W , 0.03% である。 $N=10$ の場合に僅かな電力しか発電できなかった理由は、 $F_{E \rightarrow C}$ が小さいことと $N=5$ 時に比べて多重反射による減衰が増加することにより、発電に有用な $1.8 \mu\text{m}$ 以下のふく射が TPV セルに殆ど入射されなかったためである。図 4.20(c)では、最大出力密度が 14.5 mW/cm^2 であり、両側での発電量および発電効率は 0.46 W , 0.10% であった。用いたセルの性能上、開放端電圧 V_{oc} は最大で 0.45 V 程度が期待されたが、入射するふく射熱流束が小さいために実際は 0.27 V であった。

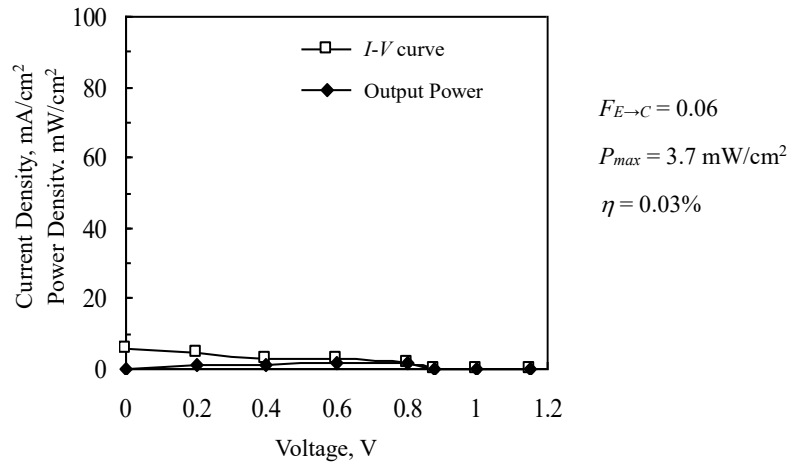
図 4.21 に、発電実験時のエネルギー収支を示す。4.4 と同様に Q_{rad} , Q_{out} , Q_{loss} は燃焼負荷 Q に対しての装置外部に放出される全ふく射エネルギー、排出ガス顕熱、装置内部のエネルギー損失の割合をそれぞれ表す。 $Q_{loss}=1-Q_{rad}-Q_{out}$ である。 Q_{out} は式(4.24)で求められる。

$$Q_{out} = \dot{m} C_p (T_{ex} - T_{in}) / Q \quad (4.24)$$

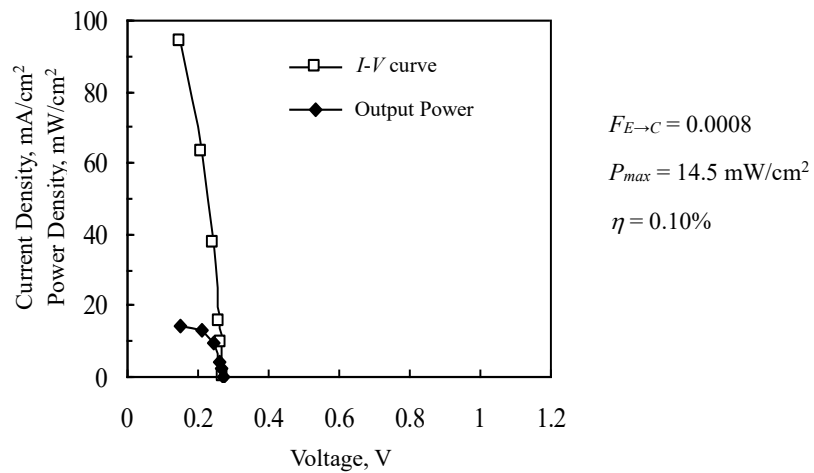
ここで、 m , C_p , T_{ex} , T_{in} はそれぞれ質量流量、定圧比熱、排出ガス温度、流入ガス温度である。本実験における Q_{out} の範囲は $10 \sim 17\%$ であることが分かる。 Q_{rad} については、 $F_{E \rightarrow C}$ が 0.1 以下と小さいことから、TPV セルに入射するふく射は平行光である（図 4.22 に示す立体角が十分小さい）と仮定して見積もった。その場合、孔の無い石英ガラス板 1 枚における垂直反射率 R_l および垂直透過率 T_l は、3 章の式(3.8a)と(3.8b)に光学厚さ（吸収係数×厚み）と垂直入射時の表面反射率をそれぞれ代入して計算できる。さらに、光線追跡法の理論から、積層石英多孔板全体としての垂直透過率 T_N は、式(3.9b)を用いることで求められる。したがって、セラミックフォームから放射されたある波長のふく射エネルギーのうち積層石英ガラス板を透過する割合は $F_{E \rightarrow C} E_{fc} T_N$ であり、その波長積分（値波長領域は黒体ふく射分率を用い全波長域に換算）が TPV セルに入射する全ふく射エネルギーに相当すると仮定した。つまり、 $F_{E \rightarrow C} E_{fc} T_N / Q$ を Q_{rad} として見積もった。この Q_{rad} に Ga Sb セルの発電効率を掛けて求めた理論出力電力の Q に対する割合は、実際の発電出力から計算された値と概ね一致している。よって、石英ガラスの孔やガラス自身からのふく射については考慮していないが、大まかなエネルギー収支を推定する方法としては妥当と言える。 Q_{rad} は数%と僅かであり、投入された熱エネルギーの $80 \sim 90\%$ が装置内の熱損失となっていることが判



(a) A 方式, $N=5$



(b) A 方式, $N=10$



(c) B 方式, $N=5$

図 4.20 GaSb セルによる出力電力

明した。この熱損失は、流路のアスペクト比（流路長に対する断面の長さ）が小さく、構造上熱が周囲の断熱材に伝わりやすくふく射が断熱材に吸収されやすいことに起因する。図 4.21 において(a)と(b)を比較すると、 Q_{loss} は同程度であるため、熱損失は $N=5$ と10では大差がないことが分かる。ただし、 $N=10$ ではよりふく射が外部に到達しにくくなるため Q_{rad} は低くなり、その分 Q_{out} が大きくなっている。形態係数を向上させるためには、3.4.1におけるふく射ガイドのように流路側面に鏡面を設置することが対策として考えられる。しかし、熱損失を抑制することを含めると、装置の幾何学的な構造を1次元系に変更することが必要となる。

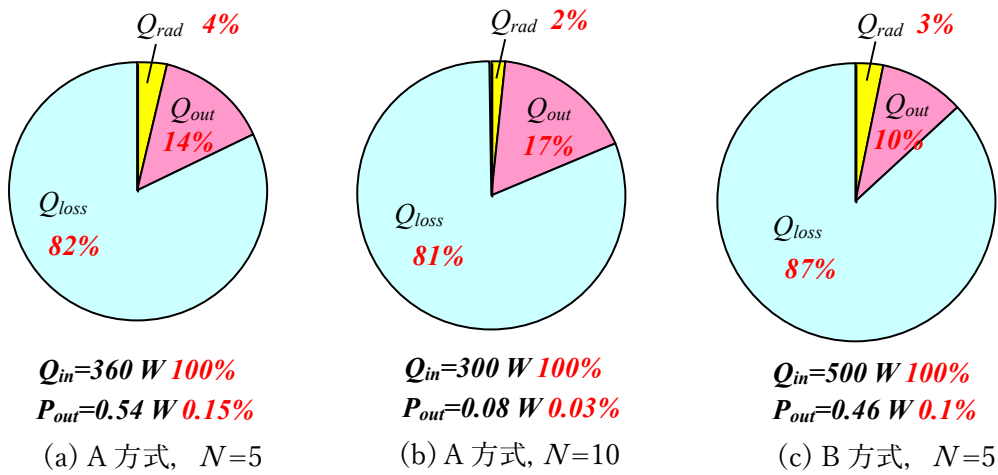


図 4.21 エネルギー収支

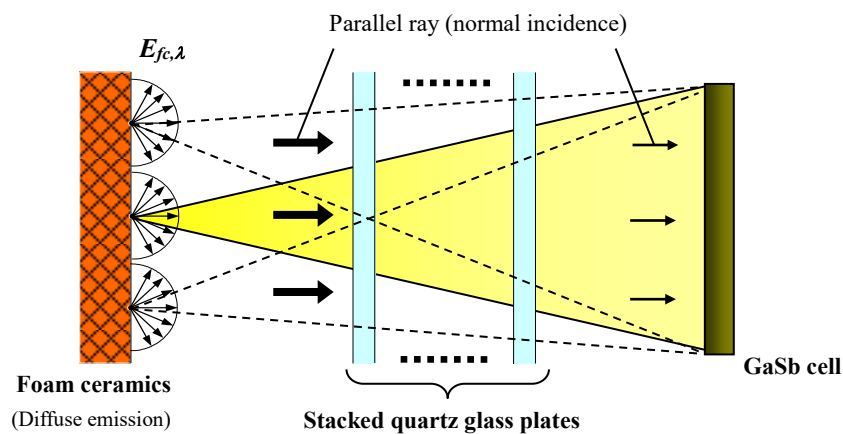


図 4.22 ふく射エネルギー推定時の幾何学モデル

図 4.23 に、各実験における理論エネルギー収支を示す。これは、4.3 の数値解析において、実験時に相当するパラメータを用いた場合の結果である。図 4.21 と比較すると、全てのケースにおいて Q_{loss} が低下し、 Q_{out} と Q_{rad} が大きく増加している。ここで、計算では積層金網は考慮されていないため、図 4.22 よりも図 4.24 の Q_{out} は大きく見積もられている点に注意が必要である。特に、図 4.24(a)と(c)において Q_{out} は 50%を越えており、片側 5 枚の石英ガラス多孔板のみでは燃焼ガスの顕熱を十分回収できないことを示している。 $N=10$ では、積層石英多孔板を通したエネルギー循環がより向上するため Q_{rad} が 50%を越えている。今回用いた 2 種類の GaSb セルの発電効率を 32 および 25%とすれば、実験装置の温度上昇を招く熱損失を抑制した場合に、7~10%のトータル発電効率が期待できると見積もられる。

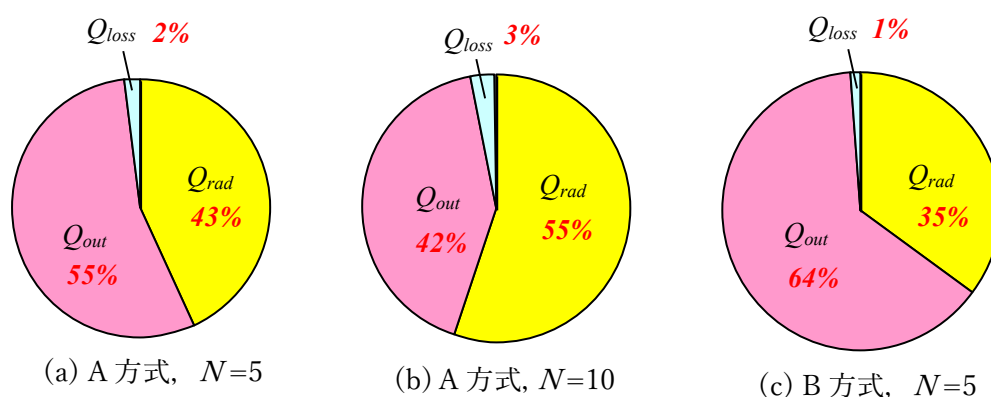


図 4.23 1次元系を仮定した場合のエネルギー収支

図 4.24 に、構造的に 1次元系を実現するためのモデルとして、球状のエネルギー循環型 TPV システムの概念図を示す。セラミックフォームや石英多孔質体、GaSb セルアレイやガス拡散層は同心の球殻状をしており、セラミックフォームを挟んで内外に石英多孔質体、GaSb セルアレイ、ガス拡散層を設置する。作動ガスは内向きあるいは外向きに流動方向が切り替わりながら各部を通過する。予混合ガスが装置の中心に供給された場合、燃焼ガスはセラミックフォームよりも外殻のガス拡散層を通して排気される。流動方向が反転した場合も同様である。このように幾何学的なふく射損失が小さい場合は、燃焼ガスと石英ガラスの熱伝達を促進するため石英ガラスも発泡構造にするなど、より柔軟な設計が可能となる。これまでに扱った平行平板系モデルは、図中に示すように球状システムの 1 部分とみなすことができる。内側あるいは外側の GaSb セルアレイ球殻の半径をそれぞれ 2, 10 cm と仮定すると、球状 TPV システムはおよそ 1 kW の発電能力が期待できる。

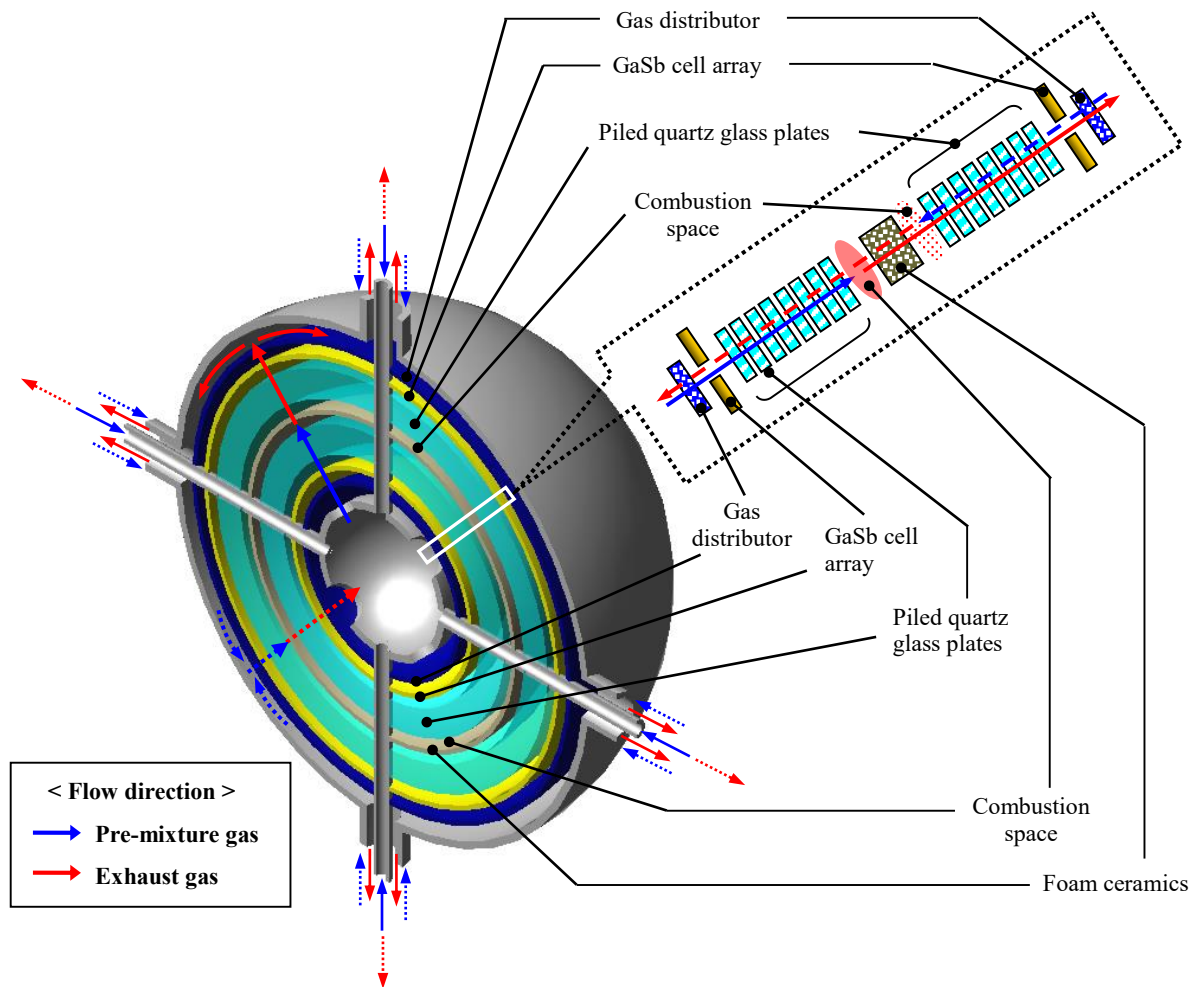


図 4.24 球状エネルギー循環 TPV システムの概念図

4.5 結言

積層石英多孔板を用いたエネルギー循環型 TPV システムを提案し、その基礎特定を理論及び実験の両面から検討した。1次元数値解析では、ガス顕熱とふく射エネルギーの循環によって、セラミックフォームの最大温度が理論火炎温度の2倍程度にまで到達することが明らかになった。また、厚みの薄い石英ガラス多孔板を多数積層するほどこのエネルギー循環はより効果的になる。ガラス枚数を多くすることは、高温の石英ガラスから放射される長波長成分のふく射を低減させることに繋がる。本システムでは、ふく射輸送には積層石英多孔板が大きく関与するため、セラミックフォームの放射率を変化させても TPV セルに入射するふく射スペクトルには反映されにくいことが分かった。ただし、3章で示したように各石英ガラス板に反射防止膜を施すことで、2章で示した希土類酸化物膜のコーティングに

よる選択的な放射を TPV セルまで選択的に透過させることが可能となる。パラメータの最適化によって、灰色体エミッターの場合は 56%, 理想的な非灰色体エミッターの場合は 63% の割合で、燃焼熱のエネルギーを $2.2\ \mu\text{m}$ 以下のふく射エネルギーに変換できることが示された。一方、実験においては、投入した熱エネルギーの 80% 以上が装置における熱損失になっているものの、理論火炎温度よりも高いエミッター温度ならびに数値解析と同様の温度分布が実現できていることが示された。さらに、GaSb セルを用いた発電実験により、平行光の光線追跡モデルによる見積もりと同オーダーの発電出力が得られた。平板系の実験装置では、石英ガラス多孔板を多数積層することは形態係数の低下と熱損失の増大を招くため、厚みや枚数には制約が生じる。エネルギー循環と波長選択を担う石英ガラスを数値解析で最適化したパラメータに近い条件で構成するためには、系を球状の同心殻構造にすることが有効である。

参考文献

- [1] M. M. A. Gamel, H. J. Lee, W. E. S. W. A. Rashid, P. J. Ker, L. K. Yau, M. A. Hannan and Md. Z. Jamaludin, “A Review on Thermophotovoltaic Cell and Its Applications in Energy Conversion: Issues and Recommendations”, *Materials*, Vol. 14, (2021), 4944.
- [2] A. Licht, N. Pfister, D. DeMeo, J. Chivers and T. E. Vandervelde, “A Review of Advances in Thermophotovoltaics for Power Generation and Waste Heat Harvesting”, *MRS Advances*, Vol. 4, Issue 41-42: Electronics and Photonics, (2019), pp. 2271-2282.
- [3] W. R. Chan, V. Stelmakh, S. Karnani, C. M. Waits, M. Soljagic, J. D. Joannopoulos and I. Celanovic, “Towards a portable mesoscale thermophotovoltaic generator”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1052, (2018), 012041.
- [4] S. K. Chou, W. M. Yang, K. J. Chua, J. Li and K. L. Zhang, “Development of Micro Power Generators – A Review”, *Applied Energy*, Vol. 88, (2011), pp. 1-16.
- [5] S. K. Chou, W. M. Yang, J. Li and Z. W. Li, “Porous Media Combustion for Micro Thermophotovoltaic System Applications”, *Applied Energy*, Vol. 87, (2010), pp. 2862-2867.
- [6] V. Teofilo, P. Choong, J. Chang, Y. Tseng and S. Ermer, “Thermophotovoltaic Energy Conversion for Space”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol.112, (2008), pp. 7841-7845.
- [7] L. Fraas, J. Avery, H. Huang and R. Martinelli, “Thermophotovoltaic System Configurations and Spectral Control”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol.18, No. 5, (2003), pp. S165-S173.

- [8] G. Palfinger, B. Bitnar, W. Durisch, J. Mayor, D. Grutzmacher and J. Goberecht, “Cost Estimate of Electricity Produced by TPV”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol.18, No. 5, (2003), pp. S254-S261.
- [9] G. Colangelo, A. de Risi, D. Laforgia, “Experimental Study of a Burner with High Temperature Heat Recovery System for TPV Applications”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 47, (2006), pp. 1192-1206.
- [10] K. Qiu, A.C.S. Hayden, “Thermophotovoltaic Power Generation Systems using Natural Gas-fired Radiant Burners”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 91, (2007), pp. 588-596.
- [11] L. Fraas and L. Minkin, “TPV History from 1990 to Present & Future Trends”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 890(1), (2007), 1.2711716.
- [12] V. L. Teofilo, P. Choong, J. Chang, Y. L. Tseng and S. Ermer, “Thermophotovoltaic Energy Conversion for Space”, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, (2008), pp.7841-7845.
- [13] R. Mahorter, B. Wernsman, R. Thomas and R. Siergiej, “Thermophotovoltaic System Testing”, *Semiconductor Science and Technology*, Vol.18, No.5, (2003), pp. S232-S238.
- [14] J. Li, S. K. Chou, Z. W. Li and W. M. Yang, “A Potential Heat Source for the Micro-thermophotovoltaic (TPV) System”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 64, (2009), pp. 3282-3289.
- [15] W. R. Chan, V. Stelmakh, C. M. Waits, M. Soljagic, J. D. Joannopoulos and I. Celanovic, “Photonic Crystal Enabled Thermophotovoltaics for a Portable Microgenerator”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 660, (2015), 012069.
- [16] W. R. Chan, V. Stelmakh, S. Karnani, C. M. Waits, M. Soljagic, J. D. Joannopoulos and I. Celanovic, “Towards a Portable Mesoscale Thermophotovoltaic Generator”, *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1052, (2018), 012041.
- [17] K. Qiu, A.C.S. Hayden, “Implementation of a TPV Integrated Boiler for Micro-CHP in Residential Buildings”, *Applied Energy*, Vol. 134, (2014), pp. 143-149.
- [18] M. Bianchi, C. Ferrari, F. Melino, A. Peretto, “Feasibility Study of a Thermo-Photo-Voltaic system for CHP Application in Residential Buildings”, *Applied Energy*, Vol. 97, (2012), pp. 704-713.
- [19] L. Fraas, J. Avery, W. Daniels, H. Huang, E. Malfa, M. Venturino, G. Testi, G. Mascalzi, J. Wuenning, “TPV Tube Generators for Apartment Building and Industrial Furnace Applications”, *AIP Conference Proceedings*, Vol. 653, (2003), pp. 38-48.

- [20] L. Fraas, J. Samaras, H. Huang, L. Minkin, J. Avery, W. Daniels and S. Hui, "TPV Generators using the Radiant Tube Burner Configuration", Proceedings of 17th European PV Solar Energy Conference, Vol. 26, (2001).
- [21] P. Gentillon, S. Singh, S. Lakshman, Z. Zhang, A. Paduthol, N. J. Ekins-Daukes, Q. N. Chan and R. A. Taylor, "A Comprehensive Experimental Characterisation of a Novel Porous Media Combustion-based Thermophotovoltaic System with Controlled Emission", Applied Energy, Vol. 254, (2019), 113721.
- [22] A. Kohiyama, M. Shimizu and H. Yugami, "Unidirectional Radiative Heat Transfer with a Spectrally Selective Planar Absorber/Emitter for High-efficiency Solar Thermophotovoltaic Systems", Applied Physics Express, Vol.9, No.11, (2016), 112302.
- [23] M. Shimizu, A. Kohiyama and H. Yugami, "10% Efficiency Solar Thermophotovoltaic System using Spectrally Controlled Monolithic Planar Absorber/Emitters", Proceedings of SPIE, Vol.9140, (2014), 91400P.
- [24] G. Attolini, M. Bosi, C. Ferrari and F. Melino, "Design Guidelines for Thermo-photo-voltaic Generator: The Critical Role of the Emitter Size", Applied Energy, Vol. 103, (2013), pp. 618-626.
- [25] C. M. I. Hussaina, A. Duffy, B. Norton, "Thermophotovoltaic Systems for Achieving High-solar-fraction Hybrid Solar-biomass Power Generation", Applied Energy, Vol. 259, (2022), 114181.
- [26] D. Li, Y. Xuan, "Design and Evaluation of a Hybrid Solar Thermophotovoltaic-thermoelectric System", Solar Energy, Vol. 231, (2022), pp. 1025-1036.
- [27] D. Fan, T. Burger, S. McSherry, B. Lee, A. Lenert and S. R. Forrest, "Near-perfect Photon Utilization in an Air-bridge Thermophotovoltaic Cell", Nature, Vol. 586, (2020), pp. 237-241.
- [28] A. LaPotin, K. L. Schulte, M. A. Steiner, K. Buznitsky, C. C. Kelsall, D. J. Friedman, E. J. Tervo, R. M. France, M. R. Young, A. Rohskopf, S. Verma, E. N. Wang and A. Henry, "Thermophotovoltaic Efficiency of 40%", Nature, Vol. 604, (2022), pp. 287-291.
- [29] A. Marti and A. Luque, Next Generation Photovoltaics –High Efficiency through Full Spectrum Utilization-, Institute of Physics Publishing, 2004, Chapter 10.
- [30] W. Durisch and B. Bitnar, "Novel Thin Film Thermophotovoltaic System", Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 94, 2010, pp. 960-965.
- [31] A. Gharehghani, K. Ghasemi, M. Siavashi and S. Mehranfar, "Applications of Porous Materials in Combustion Systems: A comprehensive and State-of-the-art Review", Fuel, Vol. 304, (2021), 121411.

- [32] K. Hanamura, R. Echigo and S. A. Zhdanok, “Superadiabatic Combustion in a Porous Medium”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 36(13), (1993), pp. 3201-3209.
- [33] 花村克悟, 足立昌哉, 越後亮三, “多孔質体内部における往復流動超断熱燃焼に関する研究”, *日本機械学会論文集 B 編*, 62 巻, 596 号, 1996 年, pp. 1629-1637.
- [34] 花村克悟, 赤木万之, 小柳公人, “多孔質体内部における往復流動超断熱燃焼によるメタンの直接改質 : (第 2 報, 実験的研究)”, *日本機械学会論文集 B 編*, 65 巻, 632 号, (1999), pp. 1432-1437.
- [35] K. Hanamura, T. Kumano and Y. Iida, “Electric Power Generation by Super-adiabatic Combustion in Thermoelectric Porous Element”, *Energy*, Vol.30, (2005), pp. 347–357.
- [36] J. H. Park, J. S. So, H. J. Moon and O. C. Kwon, “Measured and Predicted Performance of a Micro-thermophotovoltaic Device with a Heat-recirculating Micro-emitter”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 54, (2011), pp. 1046-1054.
- [37] K. H. Lee and O. C. Kwon, “Studies on a Heat-recirculating Microemitter for a Micro Thermophotovoltaic System”, *Combustion and Flame*, Vol. 153, (2008), pp. 161-172.
- [38] X. Kang and A. Veeraragavan, “Experimental Demonstration of a Novel Approach to Increase Power Conversion Potential of a Hydrocarbon Fuelled, Portable, Thermophotovoltaic system”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 133, (2017), pp. 127-137.
- [39] K. H. Lee and O. C. Kwon, “Studies on a Heat-recirculating Microemitter for a Micro Thermophotovoltaic System”, *Combustion and Flame*, Vol. 153, (2008), pp. 161-172.
- [40] A. W. Bett, S. Keser, G. Stollwerck and O. V. Sulima, “Large-Area GaSb Photovoltaic Cells”, *Proceedings of 3rd NREL Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity*, Vol. 401, (1977), p. 41-54.

第5章 結 論

本研究では、近赤外領域におけるふく射の有効利用を目的とした独自の狭帯域波長選択法について基本特性の解明ならびにその実証を行い、従来の手法よりも高い実用性と効果が見込めることを示した。対象物の温度上昇を抑えた加熱・乾燥の実現に向けては波長選択エミッターとして希土類酸化物粒子を分散させた釉薬膜を、製鉄所の連続 casting・熱間圧延工程における熱光起電力発電の導入に向けては選択透過フィルターとして積層石英ガラスフィルターを提案した。このエミッターとフィルターを組み合わせることでより理想的な波長選択が可能となるため、波長選択とエミッターの加熱/フィルターの冷却（熱回収）の両方を達成するエネルギー循環式の TPV 発電システムを提案した。このような位置付けにおいて、各章の内容と得られた成果を要約する。

第2章では、Er 酸化物を含む石灰釉を多結晶アルミナ表面にコーティングし、石灰釉粒子と Er_2O_3 粒子を混合させる際の質量比や焼成温度などにより、膜の内部構造や放射特性がどのように変化するかを調べた。また、焼成時に石灰釉と Er_2O_3 が反応するプロセスを解明し、散乱性を評価するとともに散乱を抑制させる方法を検討した。さらに、散乱がなく温度分布が僅かな Er 酸化物膜について放射率の理論的な上限を明らかにした。その結果、以下の知見を得た。

- (1) Er_2O_3 と石灰釉の質量比が 2 : 3 ~ 3 : 3 の時、 $1.55\ \mu\text{m}$ における 1000°C での垂直放射率は最大となり、その値は 0.75（放射帯の半値全幅は 150 nm 程度）である。半透過性材料の放射率は温度分布に依存するため単純な比較はできないが、選択放射性は他の Er 系エミッターと同程度と言える。一方、この膜は従来の多孔質 Er 酸化物膜と比べて機械的強度に優れている。
- (2) 膜の焼成時には、固相の Er_2O_3 と液相の $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ が接触することで $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ が生成される。熱平衡状態における膜内部の構造は焼成温度と顔料粒子の質量比に依存するが、殆どの Er は $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ として存在する。表面が滑らかで孔のないバルク膜を得るためには、 Er_2O_3 と石灰釉の質量比は 2 : 3、焼成温度は 1250°C 以上が適切である。この時、微細化された $\text{CaEr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ による散乱が強い。
- (3) $1.55\ \mu\text{m}$ のふく射に対する膜の散乱性は、主に Er 酸化物粒子のサイズに依存する。 1250°C 以上で焼成する場合に散乱を抑制する方法として、 Er_2O_3 粒子を透光性が生じる程度に予め緻密化することと、硝酸塩を用いた Er 酸化物のナノサイズ化が有効である。
- (4) 散乱がなく温度分布が僅かな Er 酸化物膜を仮定すると、 $1.55\ \mu\text{m}$ ピーク帯の半球放射

率は最大で 0.95 が見込める。1 に達しない 0.05 分は、酸化物膜と空気の境界面における反射損失である。膜厚は 0.1~0.3 mm が妥当であり、釉薬の厚みに合致している。

第3章では、石英ガラス両面にコーティングする 1.8 μm のふく射を対象とした反射防止膜を設計し、それらを多数積層した場合の半球入射に対する半球透過、反射、吸収スペクトルを光線追跡法により計算した。フィルターの性能はスペクトル効率、透過効率に加え、新たに導入した有効エネルギー効率の3つの指標から総合的に評価し、反射防止膜の構成、ガラス1枚の厚みと枚数を最適化した。また、半球入射-半球透過率スペクトルを実測するための実験系を構築し、石英ガラスフィルターを最大8枚設置した場合の測定を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 反射防止膜は、 30° 入射を対象にし、2層の $1/4$ 波長膜の間に屈折率が 2.5~3.0 程度の $1/2$ 波長膜（不在層）を挿入した3層構造が最適である。この場合、どちらの偏光成分を対象として膜を設計してもフィルターの性能は同等である。
- (2) 石英ガラスは厚みが 1 mm のものを約 30 枚設置することで、従来の誘電体多層膜フィルターを上回る 90%以上のスペクトル効率が達成できる。この時、透過効率は 45%程度であるが、エミッター側への反射を考慮するとフィルターに入射する全ふく射エネルギーの約 75%を有効に利用できる。また、実際の成膜精度やエミッター温度の変動に対するロバスト性が高い。
- (3) 分光器のスリット幅やアパーチャー径よりも大きい擬似黒体面から放射されるふく射を分光測定した場合、出力は天頂角に依らず一定となる。一方、鏡面で構成されたふく射ガイドを介すると、鏡による吸収により角度依存性を示す。また、積層ガラス系は部分偏光子として作用するため、光学系の構成によってはスペクトルに ripple 成分が含まれる。
- (4) 石英ガラスフィルター8枚時の半球入射-半球透過率スペクトルは、(3)で述べた実験系の特性を考慮すると概ね数値解析結果と一致する。枚数が8枚と少ない場合にも、1.8 μm 付近における透過率は相対的に高くなっていることから、フィルターの選択透過性が示された。

第4章では、多孔質体による往復流動超断熱燃焼を TPV 発電に応用したシステムについて、数値解析によって石英多孔質体の構造や燃焼ガスの作動条件、エミッターの光学特性について最適化を行い、熱から波長選択されたふく射へのエネルギー変換効率の上限を明らかにした。そして、燃焼方式の異なる2種類の実験装置を製作し、温度分布や装置外部に到

達するふく射エネルギースペクトルからエネルギー循環がどの程度実現されているかを検証した。また、装置ごとに異なる GaSb セルを用いて出力電力を測定して発電効率を求め、エネルギー収支の推定を行った。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 固体であるセラミックフォームの最大温度は理論火炎温度の 2 倍程度にまで到達する。エネルギー循環と石英ガラスによる長波長カットフィルターの効果を高めるためには、厚みの薄い石英ガラス多孔板を可能な限り多く積層することが有効である。
- (2) セラミックフォームの光学特性を大きく変化させても、 $2.2\text{ }\mu\text{m}$ より波長が短いふく射は多重反射により減衰し、それよりも長いふく射は高温の石英ガラスから放射されるためふく射エネルギースペクトルには反映されにくい。長波長のふく射は石英ガラス多孔板を多数積層することで低減できる。
- (3) 灰色体エミッターの場合は 56%, 理想的な非灰色体エミッターの場合は 63% の割合で、燃焼ガス顕熱を $2.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のふく射エネルギーに変換可能である。InGaAsSb セルの発電効率を 30% と仮定すると、総合発電効率はそれぞれ 17, 19% である。
- (4) 投入した熱エネルギーの 80% 以上が熱損失になっているものの、実際に理論火炎温度よりも高いエミッター温度を実現し、発電に不要なふく射のエネルギーを回収しながら電力を得ることに成功した。

全体を総括し、今後の展望について述べる。希土類酸化物粒子分散釉薬膜における散乱は、平板状のものを背面から加熱する場合は温度差を抑制し放射率を高める効果をもたらす。一方、両側から加熱され温度分布が形成されにくい場合は、放射に寄与する膜厚が限られ放射率が頭打ちになる要因となる。よって、実際に用いる状況に応じて散乱性を制御することが重要となる。散乱を低下させたい場合に最も理想的な方法は、ガラス膜中に単結晶あるいはナノサイズの Er 酸化物粒子を分散させることである。積層石英ガラスフィルターは、 $1.4\sim 2.2\text{ }\mu\text{m}$ という狭帯域にも関わらず、薄いガラスを多数並べることで 90% 以上のスペクトル効率が得られることが最大の特徴である。ただし、割れやすいことが課題となるため、製鉄所などにおいて大面積で用いる場合には、ある程度の厚みをもたせることや適度なサイズのユニットに分割して配列するといった対策が必要である。燃焼を用いた自立型 TPV システムでは、エネルギー循環および波長選択の両観点から石英多孔質体の構造が重要である。伝達促進と発電に有用なふく射の透過を両立させるために薄いガラスを多数並べることが有効である。このことは、積層石英ガラスフィルターにおける設計指針と合致する。したがって、積層石英ガラスフィルターを石英多孔質体として用いることが可能である。この時、セラミックフォームを構成する素線表面に 2 章で示した希土類酸化物粒子分散釉薬膜

をコーティングすることで、さらに波長選択性を高めることで 20%以上のトータル発電効率が見込める。燃料は廃棄物系バイオガスから取り出されるメタンの他、水素やアンモニアなどを想定しているが、将来的にはメタネーションによる合成メタンの利用も期待できる。

Appendix A 多結晶アルミナの放射率スペクトル測定

アルミナの放射率は、天頂角が 0 から 70° 付近まで指向性が殆どないため、近似的に垂直放射率を半球放射率として扱うことができる（全半球放射率に対する全垂直放射率の比 $\varepsilon/\varepsilon_n=0.95\sim1.0$ ）^[1, 2]。ただし、ふく射は体積的に放射されるため、高温時の放射率は厚みや組成（純度）、加熱方法（測定条件）に大きく依存する^[3]。特に、厚み方向に顕著な温度分布が形成されている場合、擬似黒体面の温度をどう設定するかによって放射率が異なる点に注意が必要である。

図 A-1 に、自作した垂直放射率測定用の黒体炉兼サンプル加熱炉の概要を示す。内径 30 mm、長さ 150 mm のステンレス（SUS304）円柱の両側に蓋を取り付けた炉体の中央に、直径 3 mm の測定用の孔がある。そこから放射されるふく射を、2 章の図 2.8(a)で示したように 2 枚の凹面鏡を用いて回折格子型分光器に導き、波長ごとの出力を測定する。炉の加熱は、外周方向に巻きつけたシースヒーターにより行う。さらに外側を断熱材で覆い、周囲をふく射シールドで囲んで断熱した。黒体炉として用いる場合の全放射率は 0.999 以上と見積もられる。加熱時にステンレス円柱の表面と内部に合計 4 箇所設置した熱電対の温度に殆ど差がないことから、内部が十分な熱平衡状態になっていることを確認した。

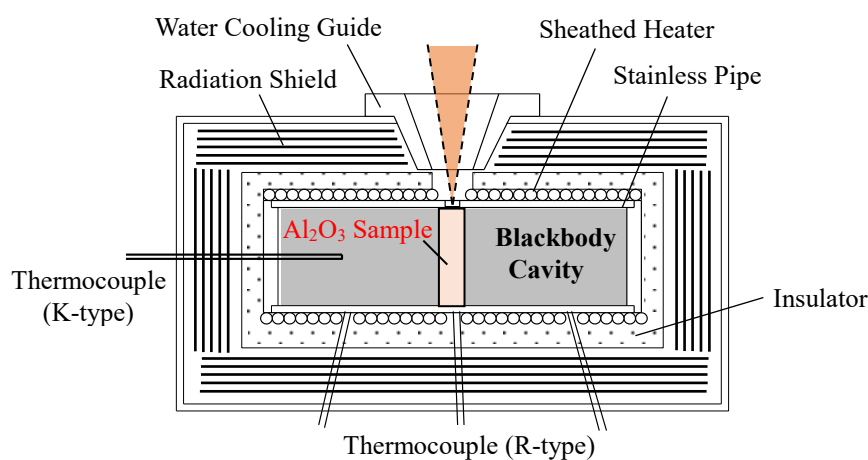


図 A-1 製作した黒体炉/サンプル加熱炉

図 A-2 に炉中央部に直径 30 mm、幅 10 mm の円柱状アルミナを挿入した場合の 1000°C における垂直放射率スペクトルを示す。この場合、サンプルの最大厚みが 30 mm となる。アルミナは、純度が 99% と 92% の 2 種類を用いた。不純物は SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , K_2O , CaO などである。サンプル温度は開孔部の近傍を除けば均一であり、かつ擬似黒体面の温度と同じであるため、精度よく垂直放射率を求めることができる。その結果、光学的に十分厚いアルミナの放射率は 1~5 μm までの波長領域において概ね 0.4~0.7 程度であり、上に凸の分布となることが判明した。また、純度 92% の場合は 99% の場合に比べて放

放射率が最大で約 0.1 高いことから、近赤外域では不純物により放射率が高まることが示された。図 A-2 中には、比較のため薄板状の 95%アルミナの結果についても併せて示す。サンプルの寸法は厚み 0.7 mm、直径 4 mm であり、4 章の図 4.19(a)と同様に 3 本のニードルで保持し、CO₂レーザーを用いて 1120°Cおよび 1220°Cに加熱した。薄板状の場合は下に凸の分布になっており厚みがある場合と対照的であること、また放射率の温度依存性は小さいことが分かる。以上より、温度が均一とみなせる場合、アルミナの 1~5 μm における放射率を決定付ける要素は厚みであると言える。

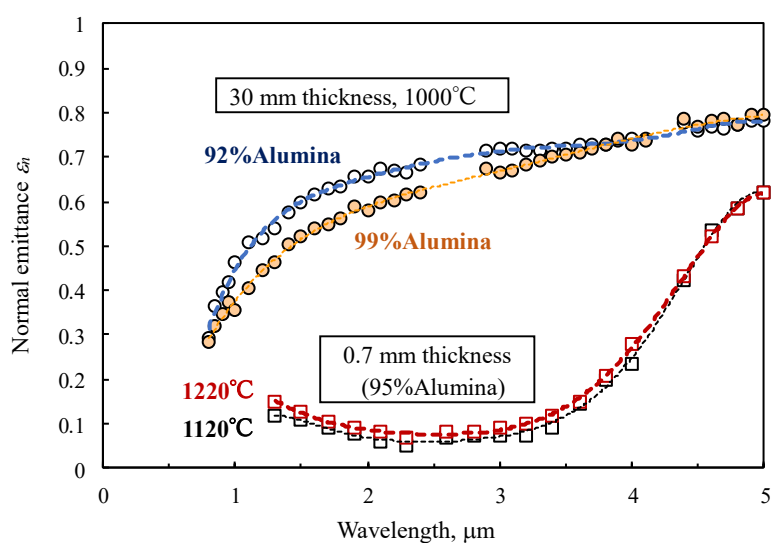


図 A-2 アルミナの垂直放射率スペクトル

参考文献

- [1] M. F. Modest, “Radiative Heat Transfer 2nd Edition”, Academic Press, (2003), Chapter 3.
- [2] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, A. S. Lavine, Fundamentals of Heat and Mass Transfer 6th Edition, John Wiley & Sons, (2007), Chapter 12.
- [3] Y. S. Touloukian and D. P. DeWitt, Thermophysical Properties of Matter, Vol. 8, (1972), p.149.

Appendix B 積層ガラス系の分光測定における偏光特性

第3章 3.4.2 節の図 3.24～3.26 において ripple が現れる原因について述べる。

光源が白熱電球である図 B-1 の実験系において、偏光フィルター(シグマ光機 SPFN-30C-26, 適応波長: $0.76 \sim 2.0 \mu\text{m}$) を A の位置に設置して分光測定を行った。ガラスの枚数 N が 4, 入射天頂角 θ が 0° および 45° である場合の結果を図 B-2(a)(b)に示す。電場の振動方向が回折格子の溝方向に対して平行な成分を p 偏光, 垂直な成分を s 偏光とする。Ripple は、偏光成分ごとに位相が半波長分ずれた形で生じていることが分かる。p 偏光と s 偏光の出力を重ね合わせる(あるいは平均する)と、偏光フィルターを透過しない場合の全体の出力と相似のスペクトルが得られる。 $\theta=0^\circ$ の場合は両偏光成分の ripple が相殺されるが、 θ

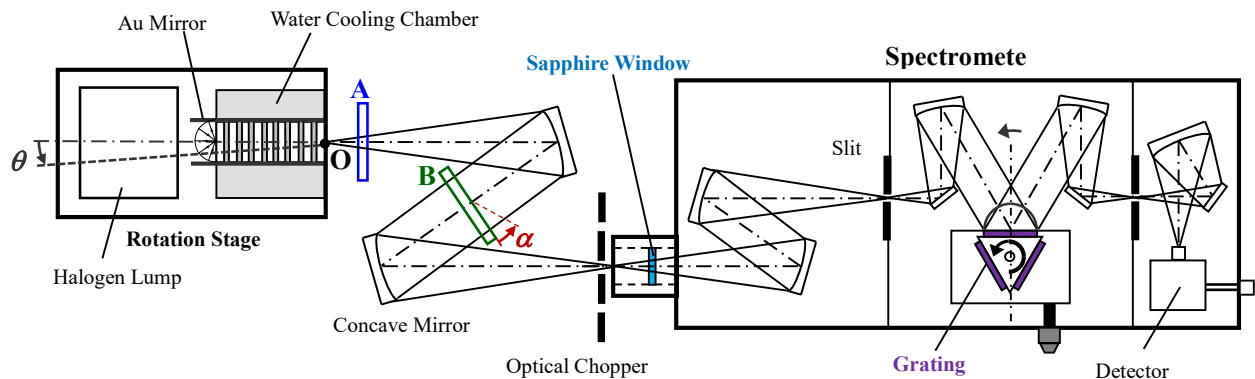


図 B-1 回折格子型分光器を用いた積層ガラス系の半球透過率測定系

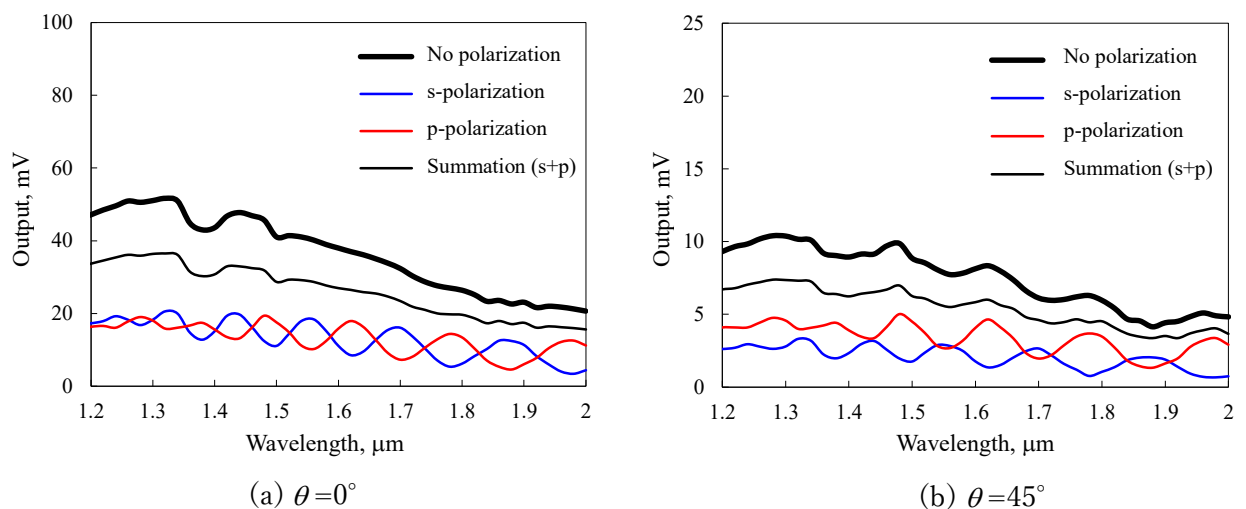


図 B-2 直線偏光に対する分光器出力

$\theta=45^\circ$ の場合は、p 偏光の方が s 偏光よりも波長平均値が高く振幅も大きいため、重ね合わせると p 偏光の ripple が現れる。この波長平均および振幅の差は図 3.3 や図 3.27 中に示したガラス表面の反射率の違いに因る。つまり、 θ が大きい条件では $R_s > R_p$ であるため、ガラスが多いほど s 偏光の透過強度がより低下し、部分偏光となる。よって、ripple は直線偏光（完全偏光）に対して生じており、部分偏光となる条件（ $N \neq 0$ かつ $\theta > 0^\circ$ ）では全体の出力にも現れるが、ランダム偏光の条件（ $N=0$ または $\theta=0^\circ$ ）では現れない。

$N=0$, $\theta=0^\circ$ における各偏光成分の出力スペクトルを、回折格子が異なる $2\mu\text{m}$ よりも長い波長域を含めて図 B-3 に示す。分光器のサファイア窓を外した場合 ripple は生じず、回折格子の特性（偏光成分により回折効率が異なる）を反映したスペクトルが得られた。また、p 偏光と s 偏光を合成したスペクトルはサファイア窓の有無で相似になっている。Ripple は $2\mu\text{m}$ を境に不連続となっていることから、サファイア窓と回折格子の複合的な作用に起因することが分かる。なお、ripple は熱電堆を用いた場合の出力にも同様に見られており、検出器の特性には関係しないことが確認されている。

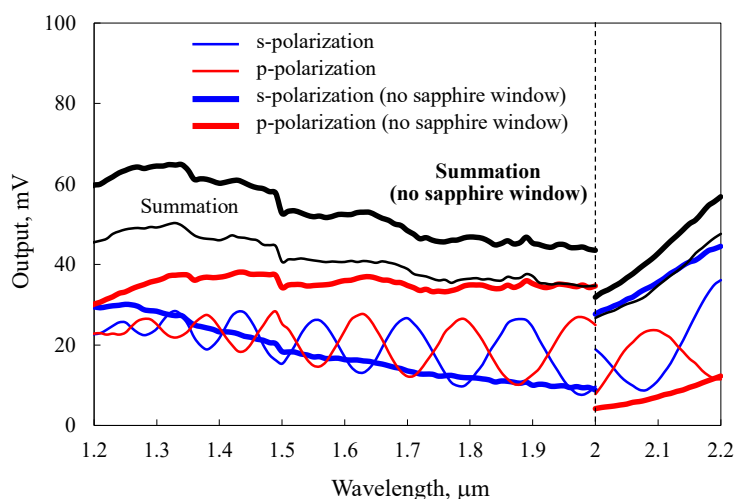


図 B-3 サファイア窓の有無による分光器出力の比較

図 B-1 において、サファイア板には円錐状に広がりを持った光が最大 8° で入射する。サファイア板を B の位置に移し、光軸に対する角度 α を 8° にして平行光を透過させた場合の結果を図 B-4 に示す。Ripple は、サファイア板を紙面に対して 45° 斜め方向（ $\psi=45^\circ$ ）に α を 8° あおった場合は生じるが、平行な方向（ $\psi=0^\circ$ ）にあおった場合は生じないことが分かる。

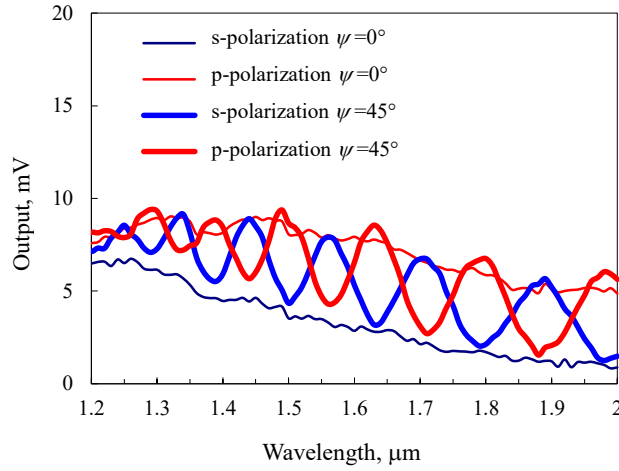
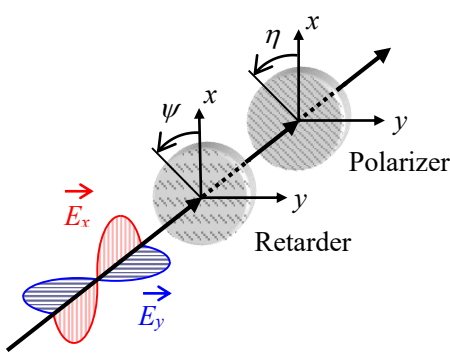


図 B-4 平行光に対してサファイア板を 8° あおった場合の分光器出力

次に, ripple の発生条件を理論的に明らかにする. 偏光素子は位相子と直線偏光子 (の部分偏光子) の 2 つとする. 分光器において, 検出器の偏光特性はないとみなせるため主に ($\alpha \neq 0^\circ$ での) サファイア板が位相子, 回折格子が部分偏光子に相当する. x 成分 (0° 偏光), y 成分 (90° 偏光) に対する Stokes ベクトルおよび両素子の Mueller 行列を式(B-1) ~ (B-4) に示す. 偏光状態を数学的に表す方法は他にも Jones ベクトルおよび Jones 行列があるが, 部分偏光などより詳細な偏光状態を扱うため Stokes ベクトルおよび Mueller 行列を用いた.



$$S_{in,x} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-1})$$

$$S_{in,y} = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B-2})$$

$$M_{ret} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 - (1 - \cos \phi) \sin^2(2\psi) & 1 - (1 - \cos \phi) \sin(2\psi) \cos(2\psi) & -\sin \phi \sin(2\psi) \\ 0 & (1 - \cos \phi) \sin(2\psi) \cos(2\psi) & 1 - (1 - \cos \phi) \cos^2(2\psi) & \sin \phi \cos(2\psi) \\ 0 & \sin \phi \sin(2\psi) & -\sin \phi \cos(2\psi) & \cos \phi \end{pmatrix} \quad (B-3)$$

$$M_{pol} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} A_x^2 + A_y^2 & (A_x^2 - A_y^2) \cos(2\eta) & & \\ (A_x^2 - A_y^2) \cos(2\eta) & (A_x^2 + A_y^2) \cos^2(2\eta) + 2A_x A_y \sin^2 \eta & & \\ (A_x^2 - A_y^2) \sin(2\eta) & (A_x^2 - A_y^2)^2 \sin(2\eta) \cos(2\eta) & & \\ 0 & 0 & & \end{pmatrix} \quad (B-4)$$

$$\begin{pmatrix} (A_x^2 - A_y^2) \sin(2\eta) & 0 \\ (A_x^2 - A_y^2)^2 \sin(2\eta) \cos(2\eta) & 0 \\ (A_x^2 + A_y^2) \sin^2(2\eta) + 2A_x A_y \cos^2 \eta & 0 \\ 0 & 2A_x A_y \end{pmatrix}$$

入射光に対してサファイア板，回折格子の順に作用するため，Stokes ベクトルと Mueller 行列との関係は $\mathbf{S}_{out} = \mathbf{M}_{pol} \mathbf{M}_{ret} \mathbf{S}_{in}$ である． よって，出力光強度 S_0 (出力側 Stokes ベクトルの 1 行目成分) は次式で求められる．

$$S_0 = \frac{1}{2} \left\{ A_x^2 + A_y^2 \pm (A_x^2 - A_y^2) \cos(2\theta) \left[\cos^2(2\psi) + \sin^2(2\psi) \cos \phi \right] \right. \\ \left. \pm (A_x^2 - A_y^2) (1 - \cos \phi) \sin(2\theta) \sin(2\psi) \cos(2\psi) \right\} \quad (B-5)$$

ここで，パラメータは η, ψ, A_x, A_y, A の 5 つであり，それぞれ偏光子・位相子の方角角，偏光子の各成分に対する透過率（反射率），位相子の光路長差 Δnd である． η および ψ は 0° 偏光の方向を基準とした角度である． A_x と A_y および A は波長に依らず一定とする． 位相子における位相差（Retardation）は $\phi = (2\pi/\lambda) \cdot A$ である． 各パラメータの値による出力強度スペクトルの分類を図 B-5(a)～(c)に示す． $\psi = 0^\circ$ の場合は(a)および(b)となり， η の値に依らず ripple は生じない． これは， 0° 偏光成分しか存在せず複屈折が生じないためである． $\psi = 90^\circ$ の場合も同様である． $\psi \neq 0^\circ, 90^\circ$ であれば両成分が混在するため複屈折が生じる． 位相子通過後は斜め直線偏光や楕円・円偏光へと偏光状態が変化し，部分偏光子通過後は x 成分と y 成分間で強度差が生じる． この時，(1) η と ψ が同じ，(2) η と ψ が直交，(3) A_x と A_y が同じ， の場合を除けば(c)のように ripple が生じる． (1)(2)の条件で ripple が発生しない理由は，位相子通過後の偏光状態の x 成分， y 成分の強度を変える作用しか働かないためである． (3)については，部分偏光子としての機能がないためである． (1)(2)のケースでは値によって(a)および(b)に，(3)は必然的に(a)のパターンとなる． したがって，位相子と部分偏光

子の方角に相対的なずれがある場合にのみ ripple が発生する。これは、位相差によって変化する x 成分、 y 成分の強度差が周期的に変化するためと考えられる。各パラメータと ripple との関係については、 A_x と A_y により各振幅、 Λ により位相、 η と ψ の組み合わせにより平均出力がそれぞれ変化する。

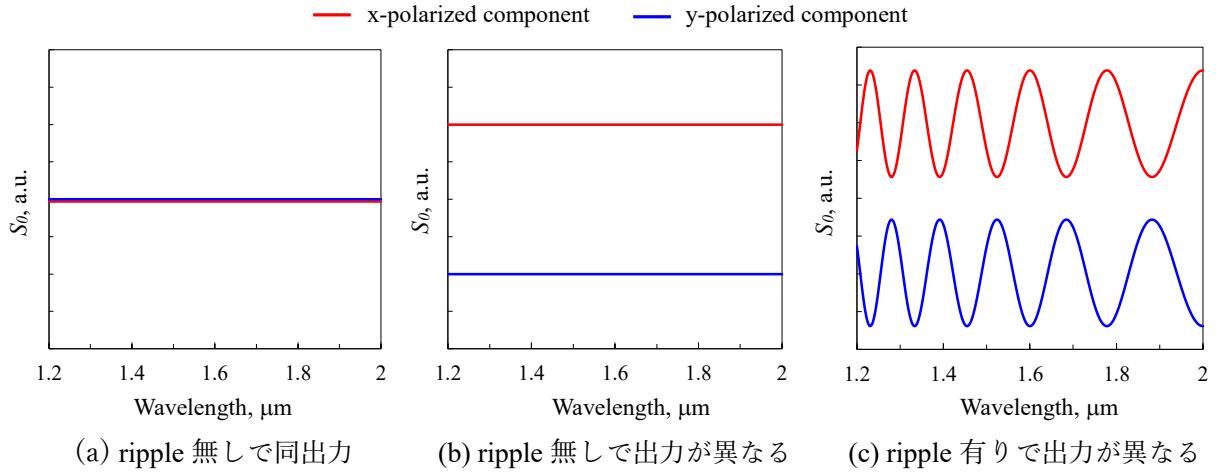


図 B-5 出力特性の分類

実際の分光実験では、 $0^\circ/90^\circ$ 偏光は回折格子の溝方向を基準とした p/s 偏光に対応するため η は常に 0° である。 $\eta=0^\circ$ とすると、 $\psi=45^\circ$ 、 $A_x=0.2$ 、 $A_y=0.3$ 、 $\Lambda=16\text{ }\mu\text{m}$ の時、図 B-6 に示すように実験結果に類似する出力スペクトルが得られた。 $A_x \neq A_y$ であっても η と ψ の条件を満たしていれば平均出力は一致する。これは、図 B-3 においてサファイア窓がある場合に回折効率の違いに起因した出力差がなくなっていることを裏付けている。平行光が入射する場合、サファイア板について、あおり方向が ψ 、あおり角 α (光軸に対する天

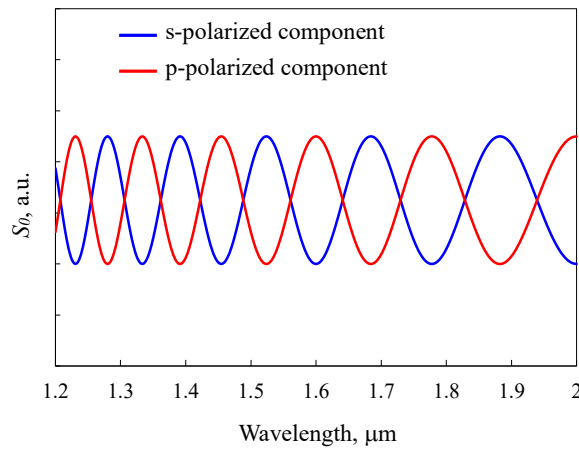


図 B-6 実験結果に類似した ripple の模擬

頂角) が Λ の値にそれぞれ対応する. 回折格子の溝方向を回転軸にした場合が $\psi = 0^\circ$ である. $\alpha = 0^\circ$ (垂直入射) では $\Lambda = 0$ であり, この場合 ψ の値に意味はない. 図 B-4 は, 直線偏光の平行光に対して $\psi = 0^\circ$ で $\alpha \neq 0^\circ$ の場合 ripple は生じず, $\psi \neq 0^\circ$ で $\alpha \neq 0^\circ$ の場合に生じることを意味している. 円錐状に広がりを持った光が入射する場合は, サファイア板自体をあおらずとも, 光軸上を除く殆どの光が相対的に $\psi \neq 0^\circ$ かつ $\alpha \neq 0^\circ$ の条件を満たすことになる.

図 B-7 に示すように, Λ が波長に依らない場合でも位相差 ϕ は波長の増加とともに連続的に低下し, $\cos \phi$ の値は周期的に変動する. 式(B-5)において, p 偏光 (x 成分) と s 偏光 (y 成分) では $\cos \phi$ の符号が逆であるため, 位相が半波長ずれた ripple になる. これは位相差が変わると p 偏光が最大 (s 偏光が最小) の場合と p 偏光が最小 (s 偏光が最大) の場合を行き来することを意味し, したがって偏光成分によって半波長ずれた形になる. ランダム偏光である自然光がサファイア板を透過した際は完全偏光ではなく部分偏光状態となるが, ripple 発生メカニズムとしては同様である. 図 B-3 において, 厳密には ripple の山/谷のピーク間隔は波長が長い領域ほど広がっている. これは, 図 B-7 より, 位相差 ϕ の波長依存性が長波長域ほど小さくなるためである. この傾向は回折格子が変わっても同様と考えられる. 加えて, 石英ガラスの吸収帯が多く透過率の起伏が激しいことが, 図 3.24 や図 3.26 において $2\text{ }\mu\text{m}$ よりも長い波長域では ripple が目立たない要因と考えられる.

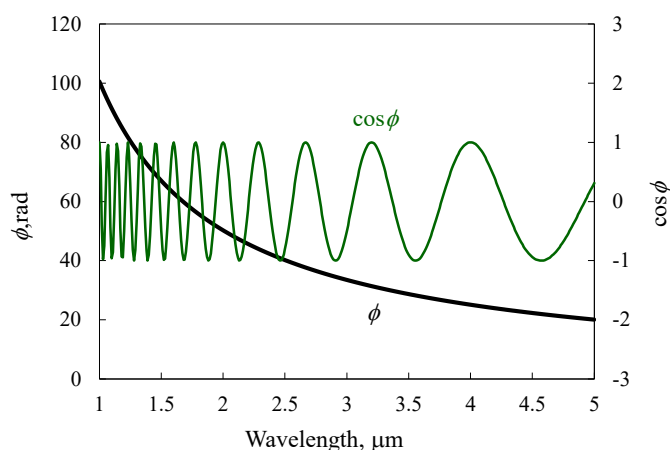
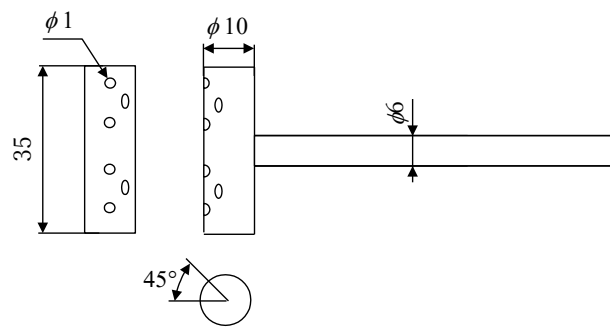


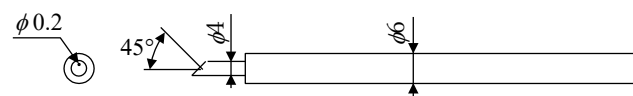
図 B-7 位相差 ϕ と $\cos \phi$ のスペクトル分布

Appendix C 往復流動超断熱燃焼に用いたバーナー

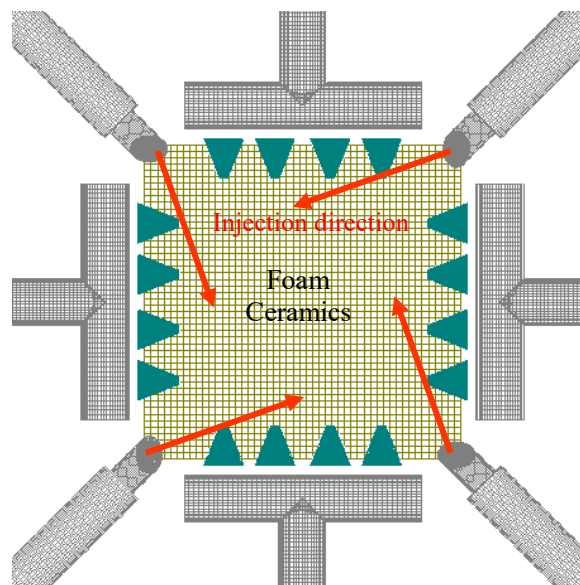
第4章 4.4.1 節における AB 各方式の実験装置に用いたステンレス製バーナーの概要を図 C-1 および図 C-2 に示す。図 C-1 において、予混合バーナーは実験開始直後の過渡状態で使用し、定常状態に到達した後は拡散バーナーに切り替える。拡散バーナーから供給される燃料の噴射方向は、迅速かつ均一な燃焼を目的として(c)中に示す方向に調整した。一方、



(a) 予混合バーナー



(b) 拡散バーナー



(c) 火炎形成の概念図

図 C-1 A 方式の実験装置に用いたバーナー

図 C-2 に示す管状火炎バーナーは2重管構造をしており，2つの管の隙間から予混合ガスを供給する．内側の管に2箇所対称に設置されたスリット（幅 0.6 mm，高さ 10 mm）をガスが通ることにより，旋回流が生じる．そして，点火プラグを用いて(b)に示す管状火炎を形成させる．こうすることで，往復流動を行う作動ガス（主流）の影響を受けず火炎を保持し，安定して高温ガスを供給することが可能となる．

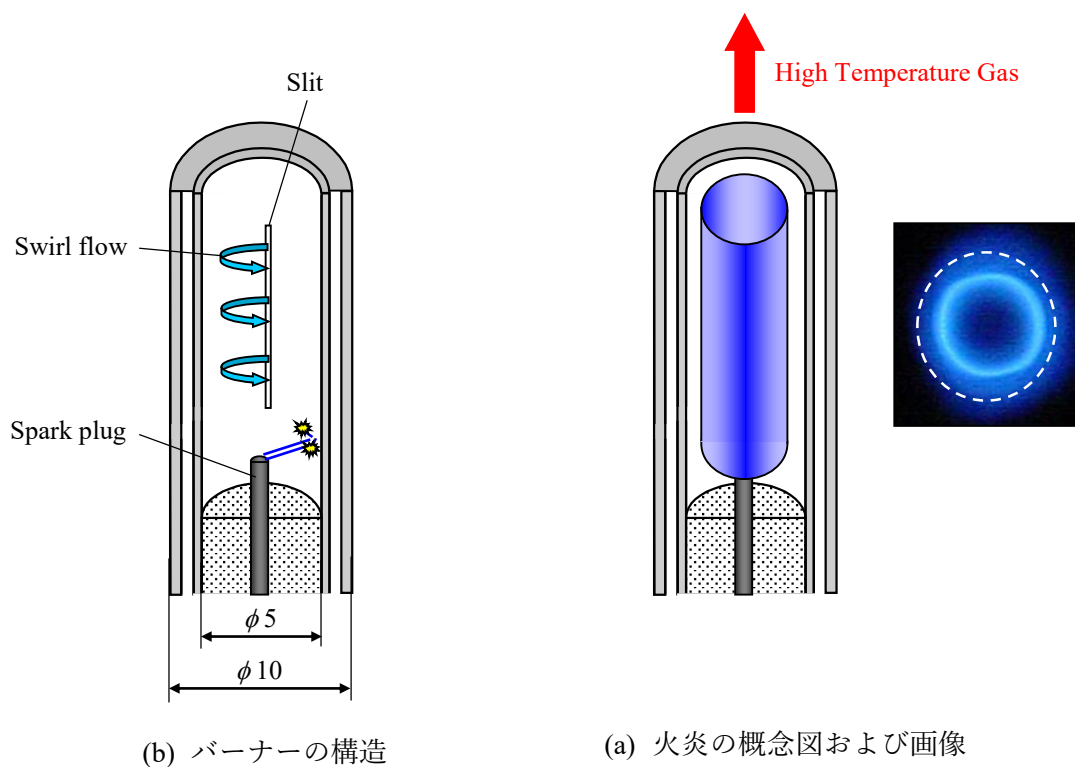


図 C-2 B 方式の実験装置に用いた管状火炎バーナー

謝 辞

本論文は、筆者が岐阜大学大学院および東京工業大学大学院に在学していた時からこれまでに行ってきた熱光起電力発電に関する研究成果をまとめたものです。その23年間という長きに渡って終始一貫して懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました東京工業大学工学院機械系 花村克悟教授に深い敬意と心からの感謝の意を表します。花村先生には、研究者としてあるべき姿について身をもって範を示してくださった上、研究活動以外についても実に様々なことをお教え戴きました。研究者としてのみならず人として大きく成長させて戴き、感謝の念に堪えません。本当にありがとうございました。

本論文をまとめるにあたり、副査としてご助言を戴くとともに博士課程在学時からご指導を賜りました東京工業大学工学院機械系 平井秀一郎教授、末包哲也教授、野崎智洋教授、伏信一慶教授に深謝の意を表します。

京都大学 牧野俊郎名誉教授、芝浦工業大学 山田純学長、九州大学 宮崎康次教授、京都大学 若林英信助教には、ふく射伝熱に関する勉強会等で学生時代より貴重なご指導を賜りましたことに心より感謝致します。千葉工業大学 亀谷雄樹准教授には、学生時代より鋭い洞察力でご助言を戴くなど研究活動をサポートして戴きました。深く感謝致します。

芝浦工業大学 河野貴裕特任助教、日本大学 中村嘉恵助教には散乱に関する評価や解析について多大なご協力を戴きました。東京都立産業技術研究センター 磯田和貴博士には分光器の特性解明に関してご協力を戴きました。大阪大学産業科学研究所フレキシブル3D実装協働研究所 菅沼克昭所長、京都工芸繊維大学 菅原徹教授、京都先端科学大学 生津資大教授、豊橋技術科学大学 河村剛准教授、兵庫県立工業技術センター材料・分析技術部 泉宏和次長をはじめ無機材料グループの方々には、サンプルの分析、測定、評価などについて多大なご指導ならびにご協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

神戸市立工業高等専門学校 三宅修吾教授、早稲田一嘉教授には熱物性やセラミックスの専門家としてだけでなく研究活動について広くご助言を戴きました。また、岐阜大学大学院ならびに東京工業大学大学院において花村研究室に所属された皆様には日頃の研究活動に多大なご協力を戴きました。ここに心より御礼申し上げます。そして、最も近いところでいつも支えてくれた家族に感謝したいと思います。

最後に、本研究の一部はJSPS科研費(JP22760158, JP26820068)、日本板硝子材料工学助成会、関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団の助成を受けて進められたこと、物質・デバイス領域共同研究拠点共同研究ならびに豊橋技術科学大学高専連携教育研究プロジェクトの一環として行われたことを記し、ここに謝意を表します。

発表論文リスト（学位論文に関係する査読付き論文のみ抜粋）

- 1) 熊野智之, 花村克悟, 泉宏和, 三宅修吾, 河野貴裕, 中村嘉恵, 山田純
釉薬ベース希土類酸化物膜の焼成プロセスおよび散乱抑制に関する研究
熱物性, Vol. 36, No. 1, (2022), pp. 21-30
(第2章 2.3 節)
- 2) 熊野智之, 磯田和貴, 花村克悟
回折格子型分光器を用いた積層ガラス系の半球透過率測定における偏光特性
実験力学, Vol. 20, No. 1, (2020), pp. 55-60
(第3章 3.4 節, Appendix B)
- 3) 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, Vol. 30, No. 4, (2016), pp. 182-191
(第2章 2.2 節)
- 4) 熊野智之, 花村克悟, 若林英信
ふく射の半球放射輸送特性評価のための黒体炉の開発
—ランバートの余弦則による拡散放射性の検証—
実験力学, Vol. 16, No. 1, (2016), pp. 41-46
(第3章 3.4 節)
- 5) T. Kumano, K. Hanamura
Development of a Prototype Thermophotovoltaic Power Generation System Using
Super-Adiabatic Combustion in Porous Quartz Glass
Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 7, No. 4, (2012), pp. 549-562
(第4章 4.4 節)
- 6) T. Kumano, K. Hanamura
Energy Conversion from Thermal Energy into Spectral-controlled Radiation for TPV
using Porous Quartz Glass Media
Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 6, No. 3, (2011), pp. 391-405
(第4章 4.3 節)

- 7) T. Kumano, K. Hanamura
Control of Spectral Emittance using a Rare-earth Oxide Film coated on a Ceramic Plate
Heat Transfer-Asian Research, Vol. 39, No. 4, (2010), pp. 209-221
(第 2 章 2.4 節)
- 8) 熊野智之, 花村克悟
希土類酸化膜における放射率の制御に関する研究
熱物性, Vol. 23, No. 2, (2009), pp. 105-110
(第 2 章 2.4 節)
- 9) T. Kumano, K. Hanamura
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
(第 3 章 3.3 節)
- 10) T. Kumano, K. Hanamura
Spectral Emission Characteristics of a High-Temperature Alumina- Based Emitter for TPV
Thermal Science and Engineering, Vol. 13, No. 2, (2005), pp. 13-16
(Appendix A)
- 11) K. Hanamura, T. Kumano
Thermophotovoltaic Power Generation by Super-Adiabatic Combustion in Porous Quartz
Thermal Science and Engineering, Vol. 10, No. 4, (2002), pp. 9-10
(第 4 章 4.4 節)