

使用済みサーメットチップによる 光熱変換材料研究会

研究メンバー

宮崎 康次(九州工業大学)

株式会社 丸和技研

研究期間:令和3~4年度

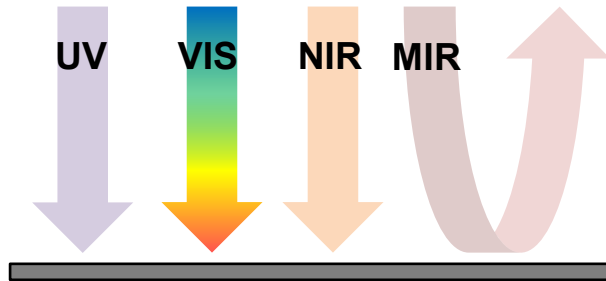
研究の背景

[1] Feng Cao, et al., Energy & Environmental Science, 7.5 (2014)

[2] A. Sakurai, et al., Journal of Quantitative spectroscopy and radiative transfer, 132 (2014)

波長選択的太陽光吸収材

波長により異なる光吸収特性を持つ

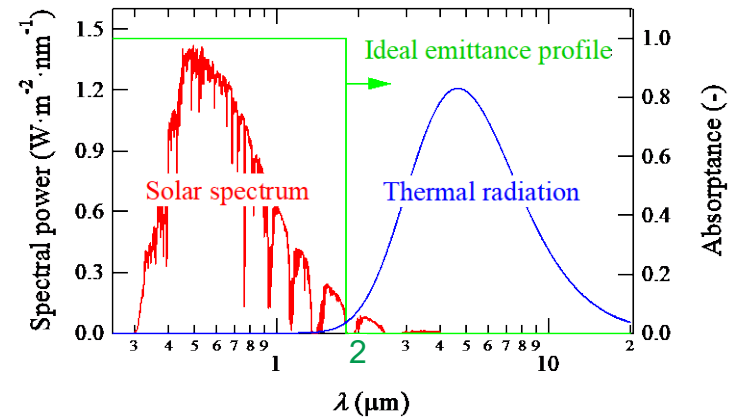


太陽光は吸収して、赤外光は吸収しない

↓ キルヒホッフの法則

熱放射しない

太陽光スペクトルと熱放射スペクトル



理想的なカットオフ波長: 2 μm [1]

(2 μm以下: 吸収率1, 2 μm以上: 吸収率0)

性能指数 FOM(Figure of merit)^[2]

$$\eta_{FOM} = B\alpha_s - \frac{\varepsilon_t \sigma T^4}{CI}$$

熱放射率
太陽光吸収率

2 μm以下で高い吸収率 → α_s 増加
2 μm以下で低い吸収率 → ε_t 減少

↑
 η_{FOM} 向上

太陽光吸収率

$$\alpha_s = \frac{\int_0^\infty \{1 - R(\theta, \lambda)\} I_{sol}(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I_{sol}(\lambda) d\lambda}$$

吸収スペクトル 太陽光スペクトル

熱放射率

$$\varepsilon_t = \frac{\int_0^\infty \{1 - R(T, \lambda)\} I_b(T, \lambda) d\lambda}{\int_0^\infty I_b(T, \lambda) d\lambda}$$

黒体放射スペクトル

被覆外皮の透過率 $B = 0.91$ ^[2]

太陽光強度 $I = 863$ [W/m²]^[2]

太陽光集光度 $C = 100$ [suns]^[2]

動作温度 $T = 1,000$ [K]^[2]

研究目的

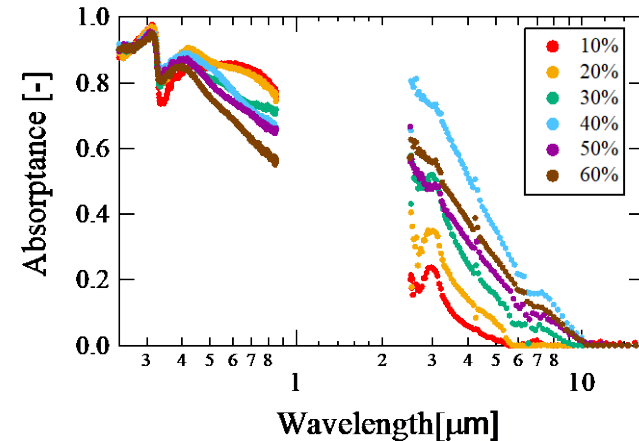
サーメット

セラミックスと金属の混合物

高い耐熱性

材料の体積分率を制御することで
光学特性を制御することが可能

金属体積分率を制御したサーメット膜の吸収スペクトル



Zhouya Zheng, et al., the 11th ATPC, OS14-09 (2016)

Ti(C,N)ベースサーメット

使用後破棄されて有効利用されていない

可視光域で黒い → 高い太陽光吸収率

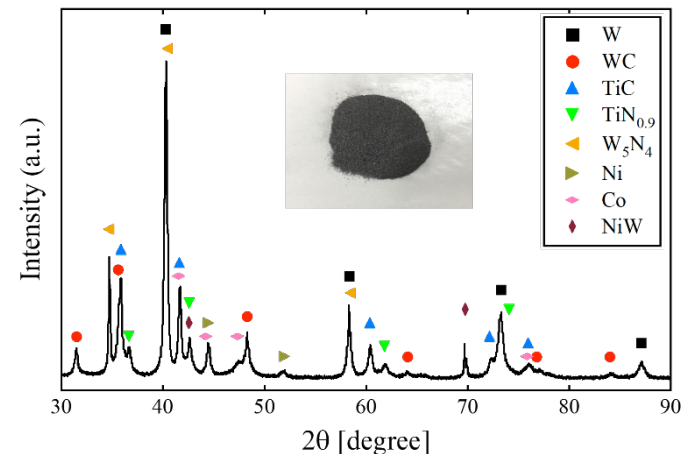
TiC, TiNを用いた太陽光吸収膜の報告



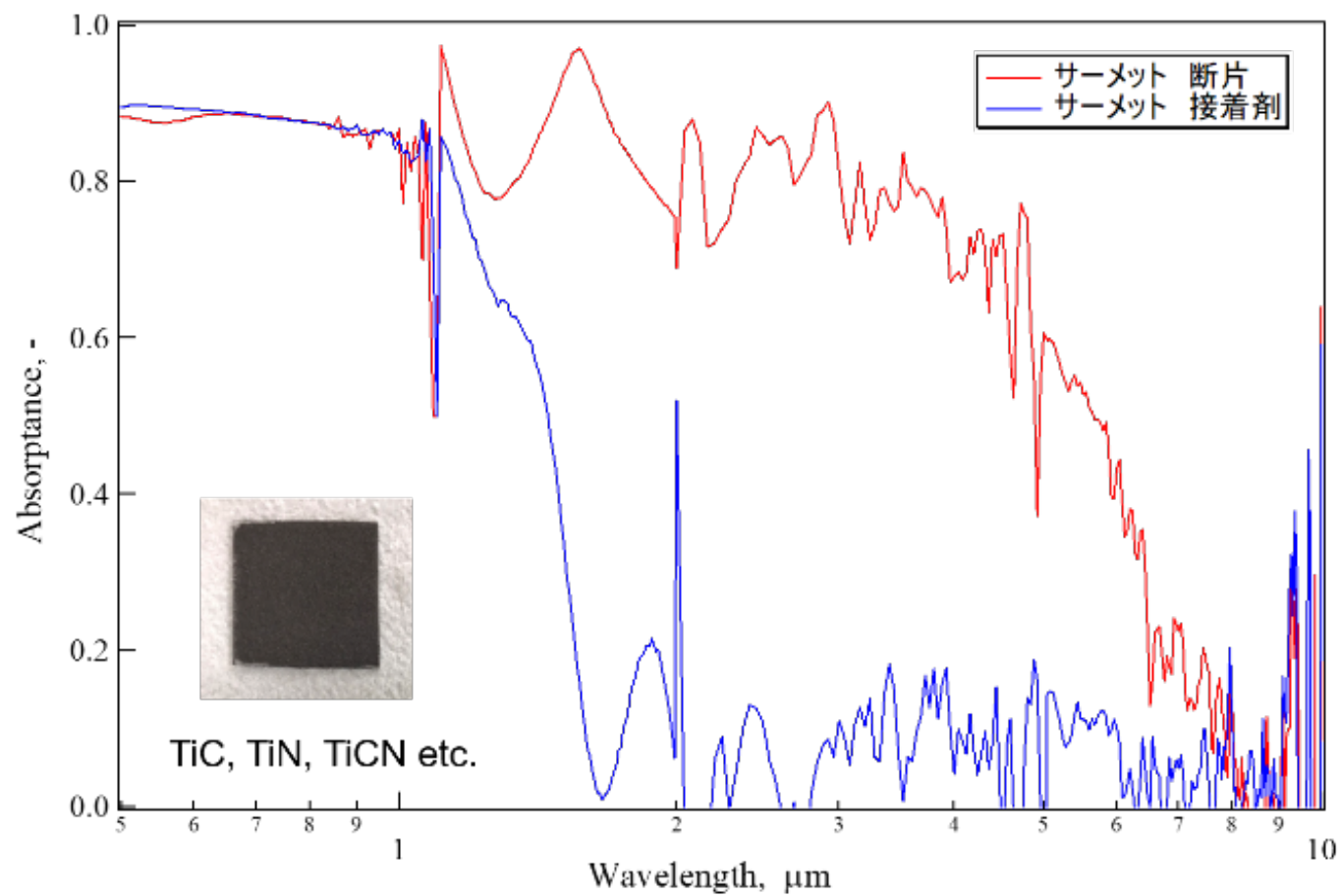
廃棄物を用いた費用対効果の高い吸収膜

主な材料としてWC, W, TiC, TiNが含まれる
第一原理計算により以上の材料の性能を評価した

サーメット廃棄物のXRD測定結果



予備実験



研究目的・内容

研究目的

- ✓ 費用対効果の高い波長選択的太陽光吸収材の開発

研究内容

- ✓ 第一原理計算によるWC, W, TiC, TiN単体の光学特性の計算および太陽光吸収材としての応用可能性評価
- ✓ 廃棄物サーメット粒子を用いた太陽光吸収膜の作製・性能評価

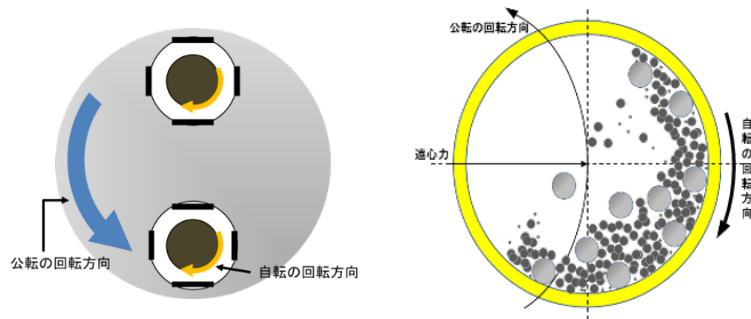
- 粒子に窒化処理を行った試料

窒化処理	TiC → TiN
波長選択性	TiC < TiN

- 蒸着による平滑な表面構造をもつ試料

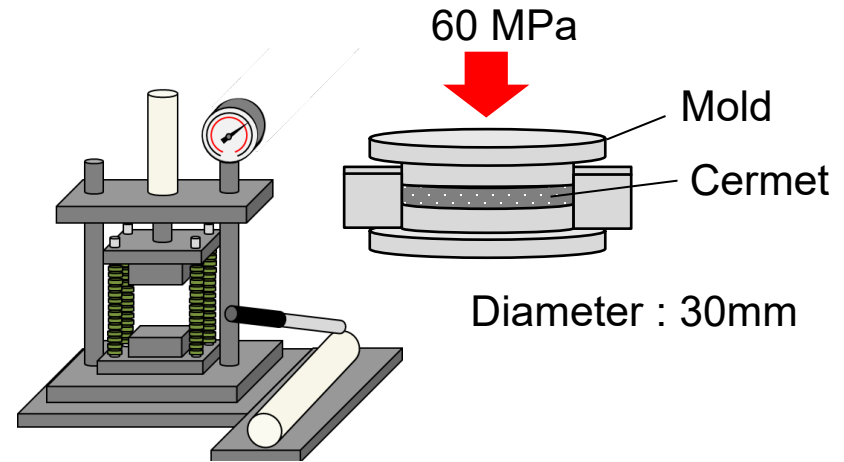
廃棄物サーメットを用いた試料の作製

1. 遊星ボールミルによる破碎

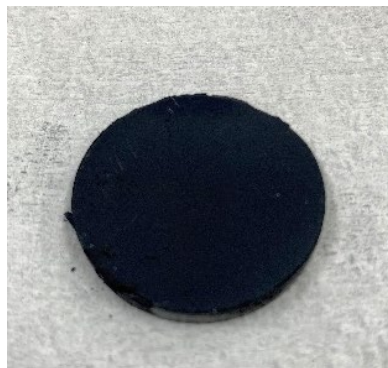


多重反射による長波長側の吸収増加を防ぐ
粒子径 < 赤外波長

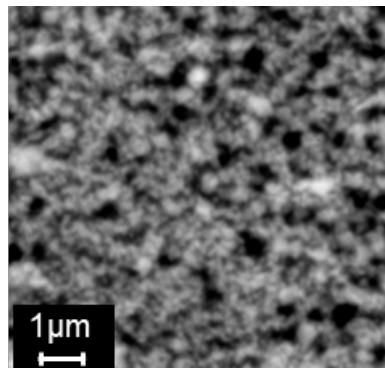
2. 圧着成型



成型後のサーメット試料

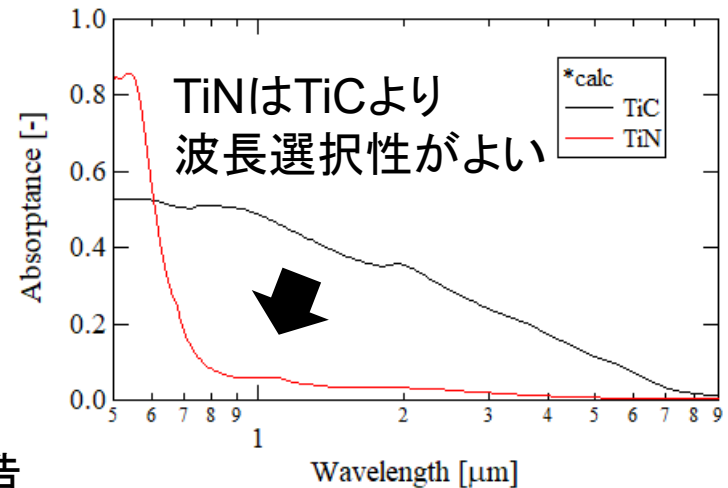


試料表面のSEM像



サブμm程度の粒子構造

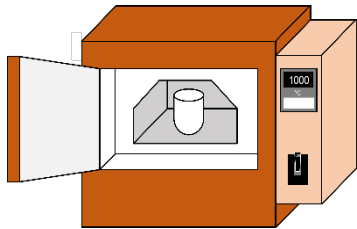
TiCとTiNの吸収スペクトル



窒化処理を行った試料の作製

1. 大気中で高温酸化

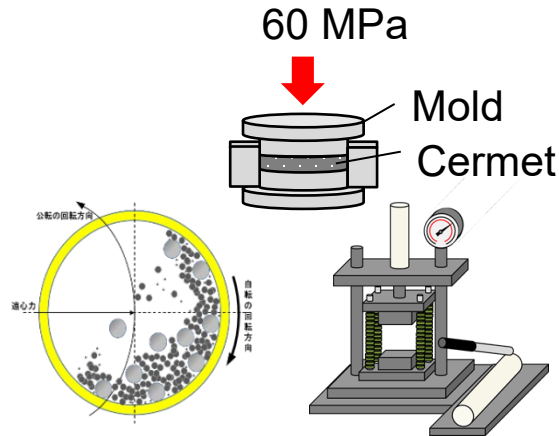
Air, 400 °C, 48h



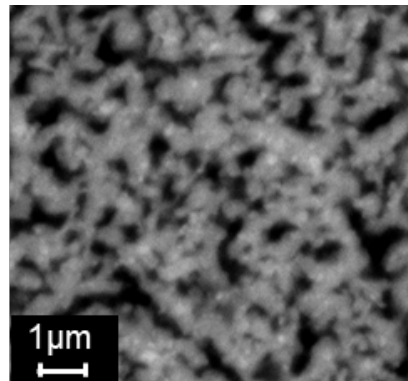
窒化サーメット試料



2. 破碎と圧着成型



試料表面のSEM像

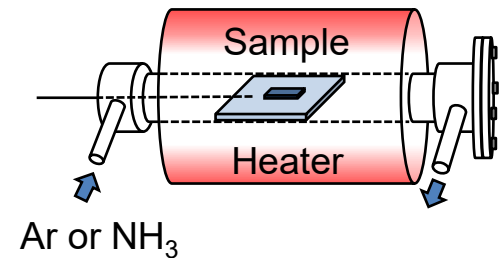


サブμm程度の構造

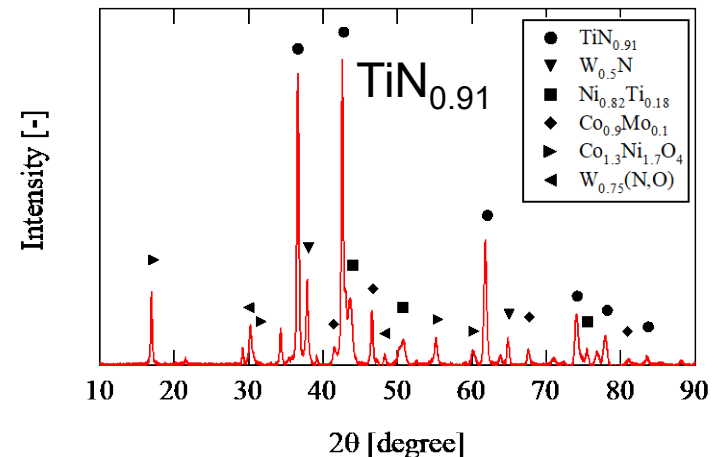
3. 焼結, 窒化処理

焼結 Ar, 1000°C, 1.5h

窒化 NH₃, 1000°C, 3h



窒化サーメットのXRD解析結果



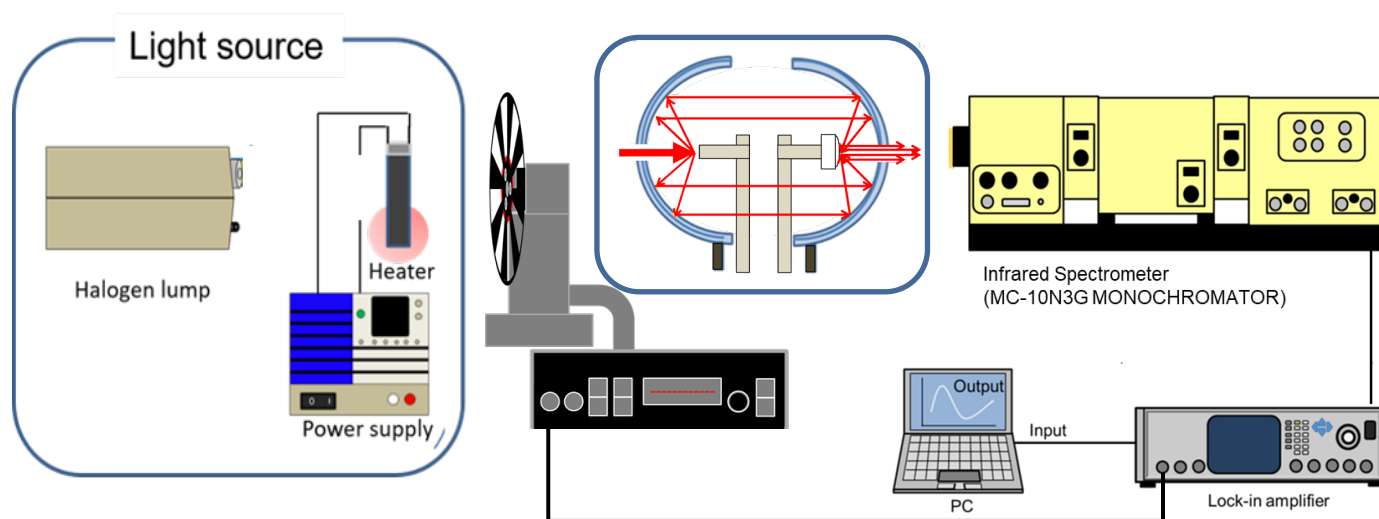
垂直入射半球反射スペクトル測定

測定条件

- ・測定波長 : 0.5 μm -10 μm
- ・光源 : ハロゲンランプ (0.5 μm -1.1 μm)
セラミックヒーター (1.1 μm -10 μm)
- ・校正面 : 99%標準拡散反射板(0.5 μm -2.5 μm)
金ミラー(2.5 μm -10 μm)

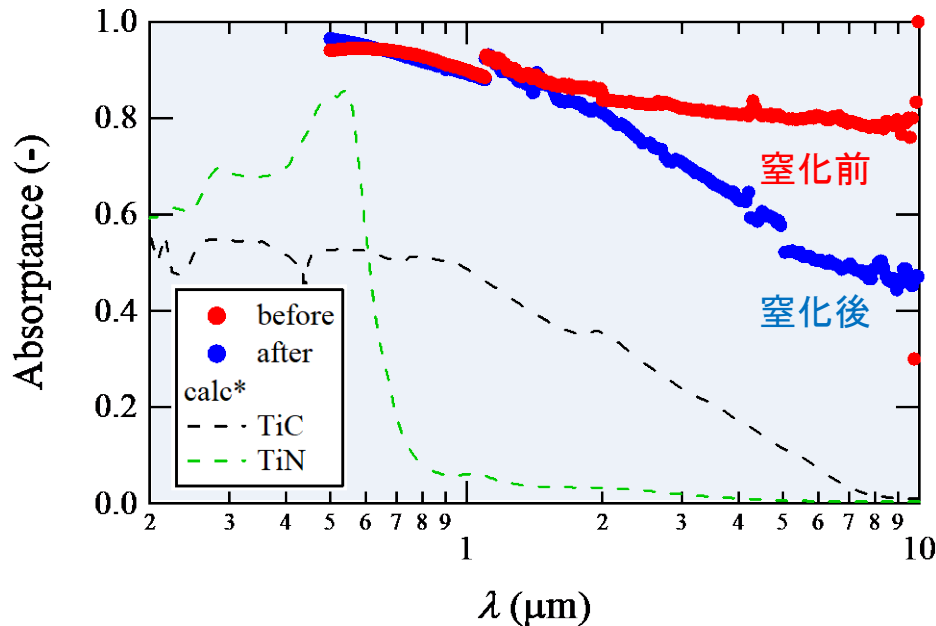
・反射率 : $\rho_{NH} = \frac{E_{sample}}{E_{ref.}}$

・エネルギー保存則 $\alpha_N + \rho_{NH} = 1$



廃棄物サーメットの吸収スペクトル測定結果

窒化前後の吸収スペクトル測定結果



窒化処理前後どちらも短波長で高い吸収率

窒化処理により長波長域の吸収率が減少



TiNの長波長域の低い吸収特性

太陽光吸収率 α_s , 熱放射率 ϵ_t , 太陽光吸収性能 η_{FOM}

Sample	α_s	ϵ_t	η_{FOM}
Cermet	0.92	0.83	0.37
Nitrided cermet	0.91	0.64	0.47
TiC (calculation)	0.49	0.17	0.34

さらなる性能向上のためには
長波長域の吸収率を減少させ
熱放射率 ϵ_t を減少させることが重要

サーメットは赤外吸収率の低い材料で構成
→高い赤外吸収率は構造由来

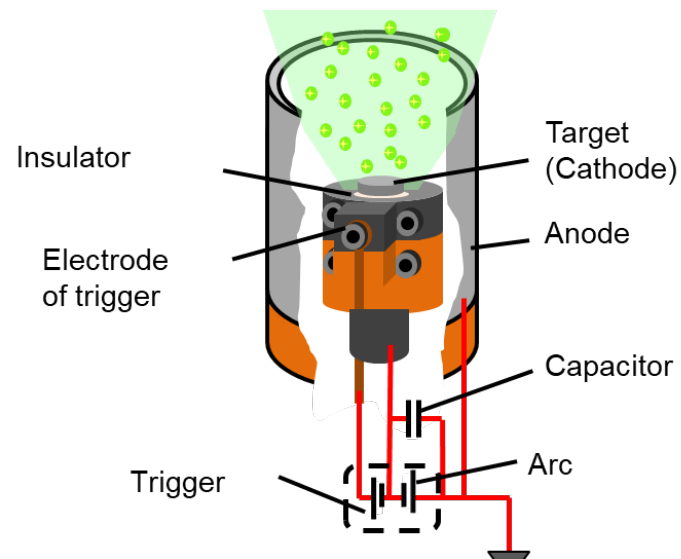
アークプラズマ蒸着法による平滑な試料の作製

試料作製方法

1. 透過防止膜としてAg(膜厚:200 nm)を加熱蒸着によりガラス基板上に成膜した
2. 真空中でアーク放電を発生させ、サーメットをプラズマ化させてAg銀蒸着膜上に成膜した

蒸着により平滑な表面を持つサーメット膜がえられた

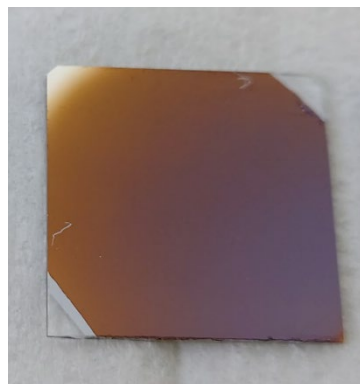
アークプラズマ蒸着



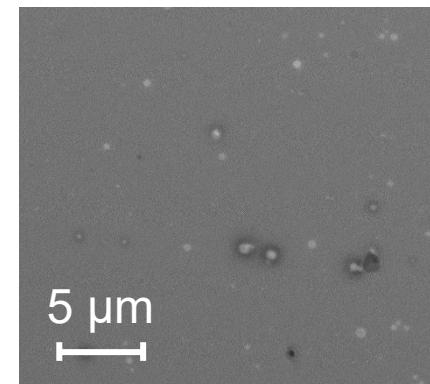
サーメット多層膜の構造

Cermet
Ag: 透過防止膜
Substrate

サーメット蒸着膜

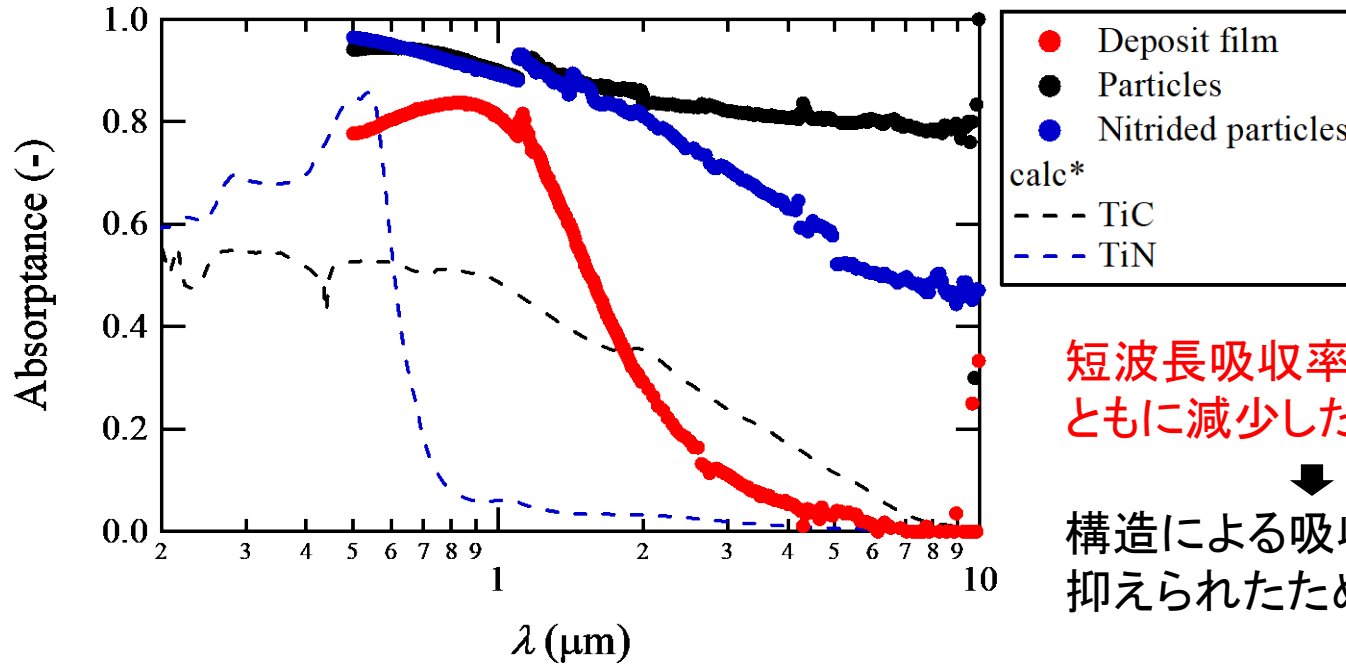


試料表面のSEM像



サーメット蒸着膜の吸収スペクトル測定結果

アークプラズマガンで成膜したサーメット膜の吸収スペクトル



短波長吸収率, 長波長吸収率
ともに減少した



構造による吸収の影響が
抑えられたためと考えられる

粒子による試料と蒸着膜の性能比較

Sample	α_s	ϵ_t	η_{FOM}
Deposit film	0.75	0.10	0.61
Particles	0.92	0.83	0.37
Nitrided particles	0.91	0.64	0.47

短波長吸収率が減少したため
太陽光吸収率 α_s は減少したが
長波長吸収率の減少により
熱放射率 ϵ_t が著しく減少したため
高い性能を示した

光学特性の計算方法

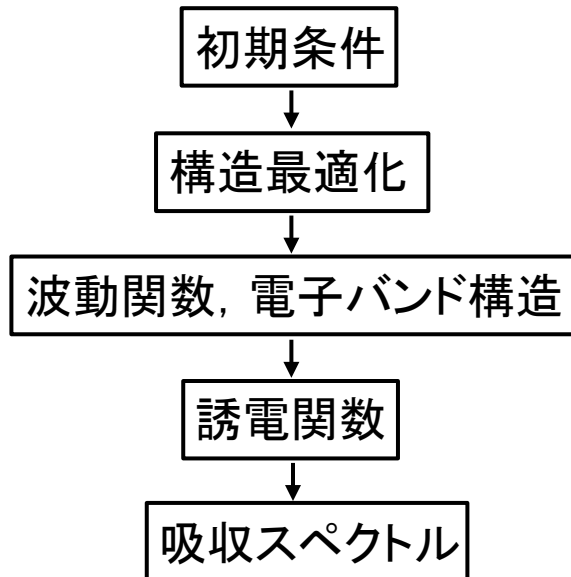
□ 第一原理計算

量子力学に従う電子の状態をコーン・シャム方程式を用いて計算する

$$\text{コーン-シャム方程式} \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right] \underline{\varphi_i(\mathbf{r})} = \varepsilon_i \underline{\varphi_i(\mathbf{r})}$$

波動関数

□ 計算フロー



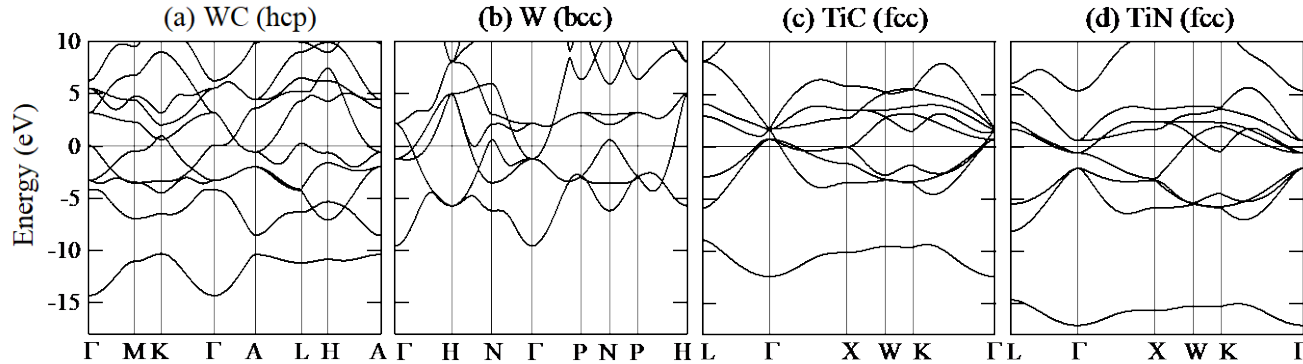
P.Giannozzi et al., (2009).



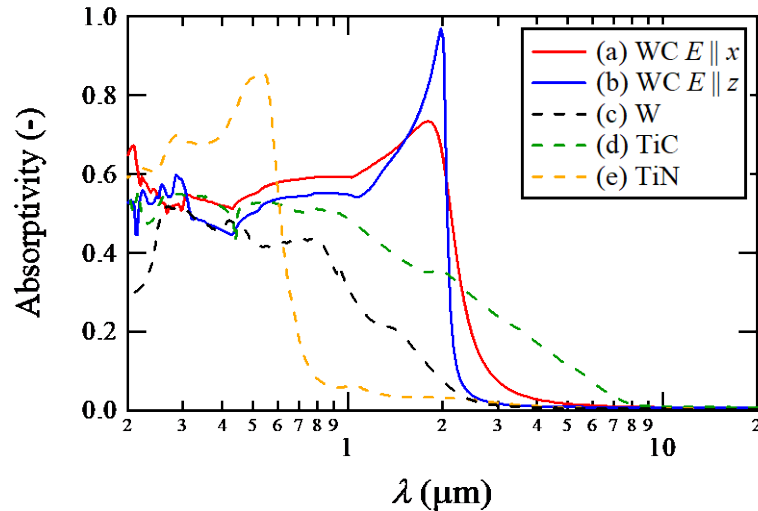
K, Nakamura, et al., (2021)

吸収スペクトルの計算結果

電子バンドの計算結果



吸収スペクトルの計算結果



第一原理計算による吸収スペクトルから計算した
太陽光吸収率 α_s , 熱放射率 ε_t , 太陽光吸収性能 η_{FOM}

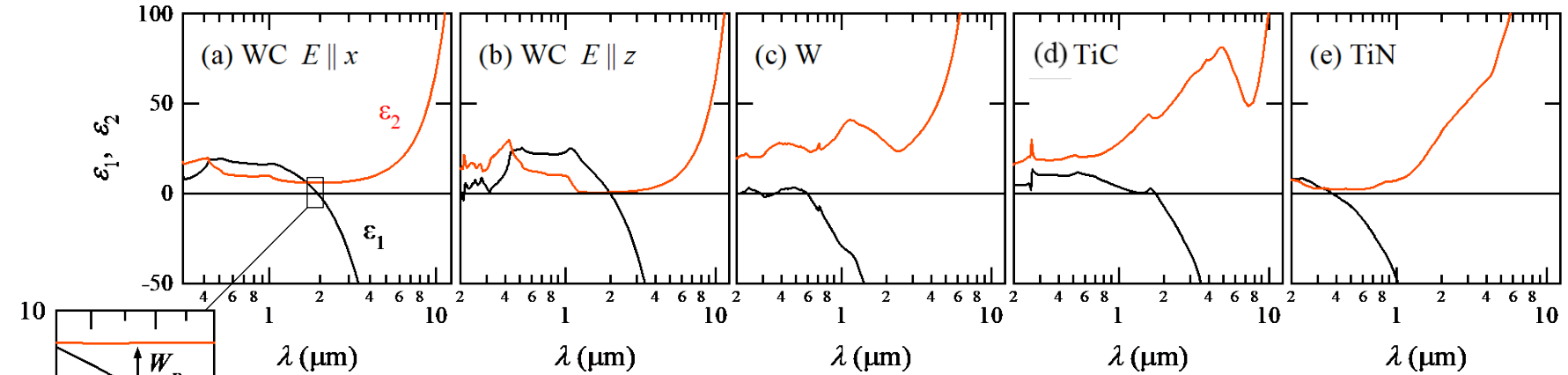
Material	α_s	ε_t	η_{FOM}
WC ($E \parallel x$)	0.57	0.13	0.43
WC ($E \parallel z$)	0.53	0.10	0.42
W	0.32	0.03	0.28
TiC	0.49	0.17	0.34
TiN	0.37	0.01	0.33

WCは波長2 μm 以上で急峻に吸収率が低下する理想的なカットオフ特性を示し
太陽光吸収材として報告のあるTiCやTiN, Wより優れた太陽光吸収性能を示した

誘電関数による考察

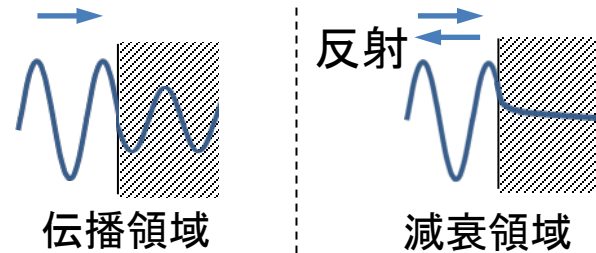
[1] キットル固体物理入門(下)

誘電関数の計算結果

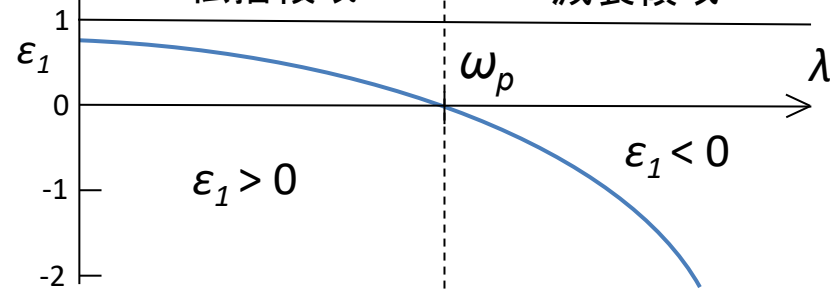
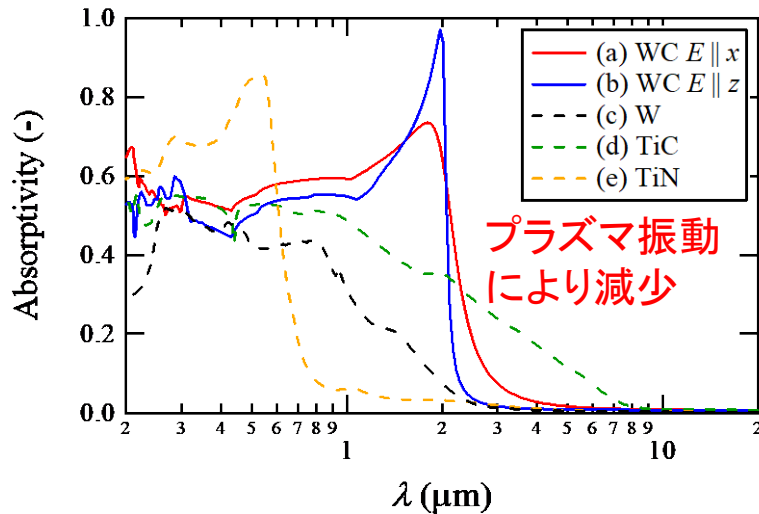


$\epsilon_1 = 0 \rightarrow$ プラズマ振動 ω_p

自由電子気体の誘電応答^[1]



吸収スペクトルの計算結果

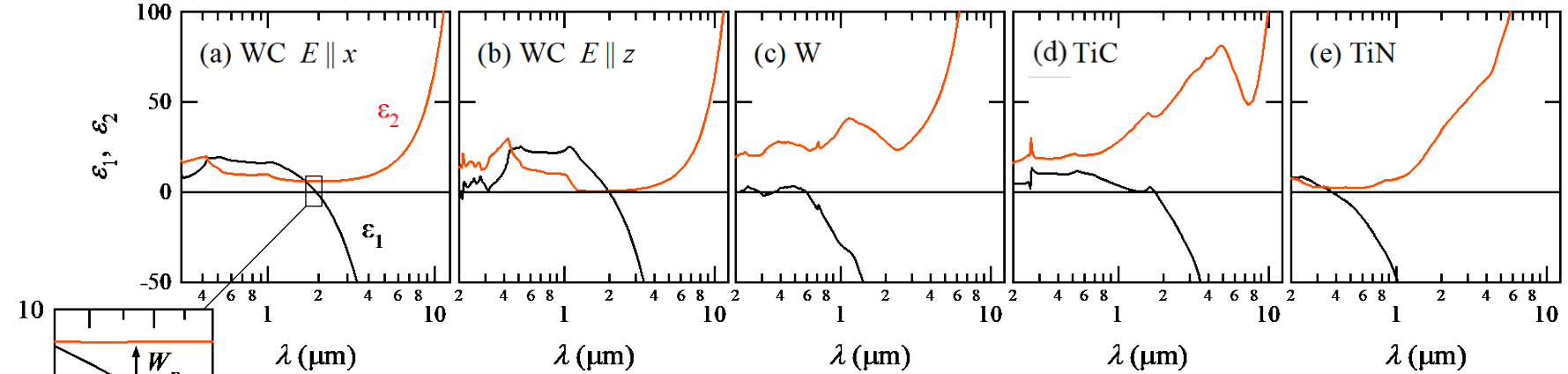


ω_p に対応する波長以上では光は反射される

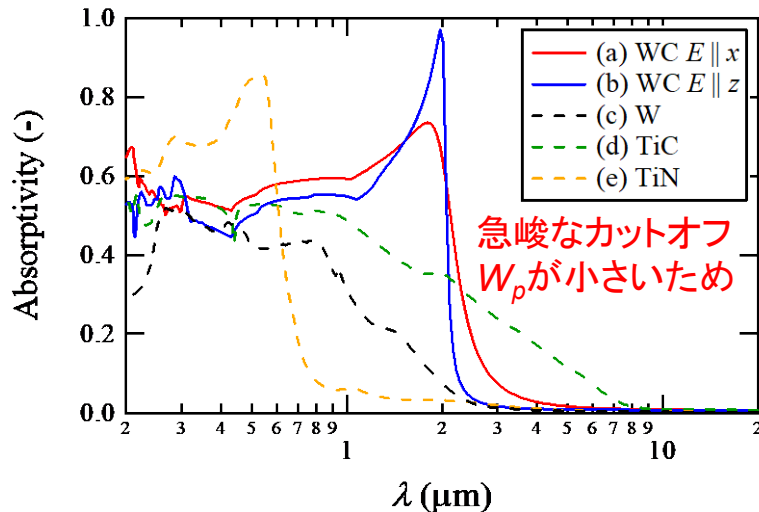
誘電関数による考察

[1] キットル固体物理入門(下)

誘電関数の計算結果



吸収スペクトルの計算結果



$$\epsilon_2 = \frac{\sigma_1}{\epsilon_0 \omega} \quad \begin{array}{l} \epsilon_0: \text{真空の誘電率} \\ \sigma_1: \text{電気伝導度の実部} \end{array}$$

ϵ_2 は電子の散乱による電気抵抗を意味する

ϵ_2 が増加するほど自由電子の応答遅れが増加し
入射光との位相差が大きくなる

その結果、電磁波の遮蔽の効果が弱まる

まとめ

第一原理計算による吸収スペクトルの計算

- ・ WC は太陽光吸収膜として理想的な波長 $2\ \mu\text{m}$ をカットオフとする吸収スペクトルを示した
- ・ 太陽光吸収膜として報告のある TiC, TiN, W と比べ高い太陽光吸収性能を示した

サーメット廃棄物を用いた太陽光吸収膜の作製

- ・ 粒子圧着試料($\eta_{\text{FOM}} = 0.37$)は表面構造に由来する高い短波長吸収率を示し主要な構成材料であるTiC ($\eta_{\text{FOM}} = 0.34$)と比べ高い性能を持つ費用対効果の高い太陽光吸収膜の作製に成功した
- ・ 窒化処理により窒化処理前と比べ長波長放射率が減少し $\eta_{\text{FOM}} = 0.47$ と性能が向上した
- ・ 蒸着による平滑な膜を作製することで長波長域の光の吸収を減少させ $\eta_{\text{FOM}} = 0.61$ と性能が向上した.

以降、質問用

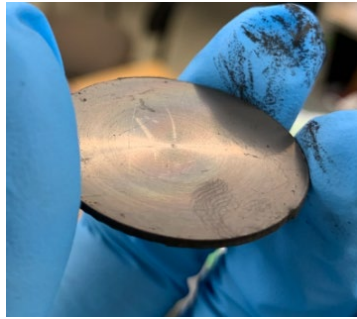
課題C：製作物の材料特性評価

C-1：表面微細構造の評価

TiCN微粒子を窒化処理し、焼結体を作製して特性を評価した。
金型表面を研磨処理することで、成型されたTiCNは目視では鏡面状となった。



蛍光灯の反射像

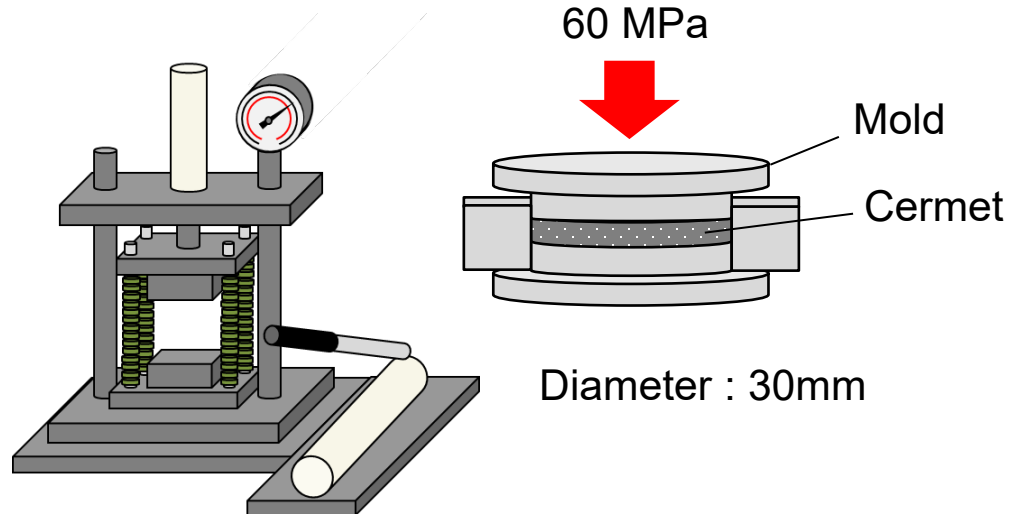


改善前

成型後のサーメットサンプル



鏡面加工した金型

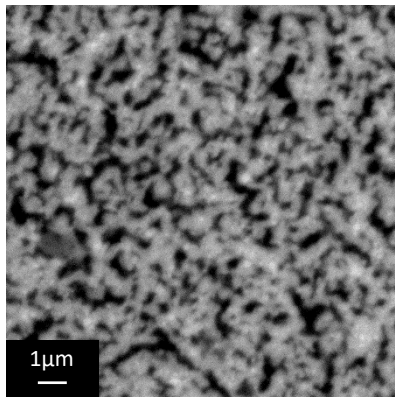


サンプル作製
粉碎微粒子を金型に入れ加熱プレス

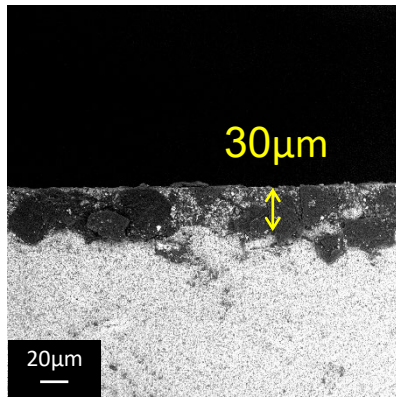
課題C：製作物の材料特性評価

C-1：表面微細構造の評価

TiCN膜において、TiNの太陽光吸収特性が高いことがわかったためTiCN膜を窒化処理して、膜を評価した。

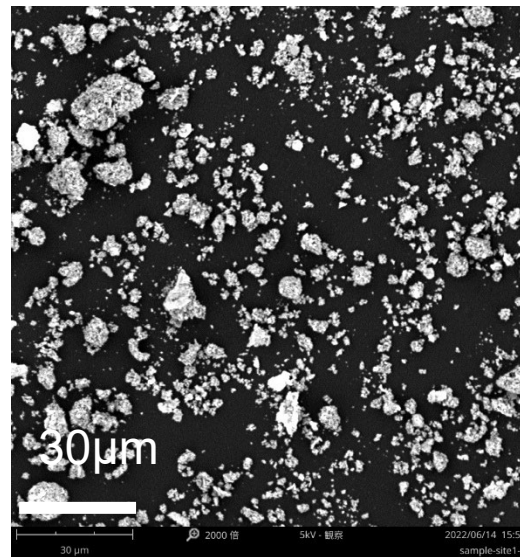


表面

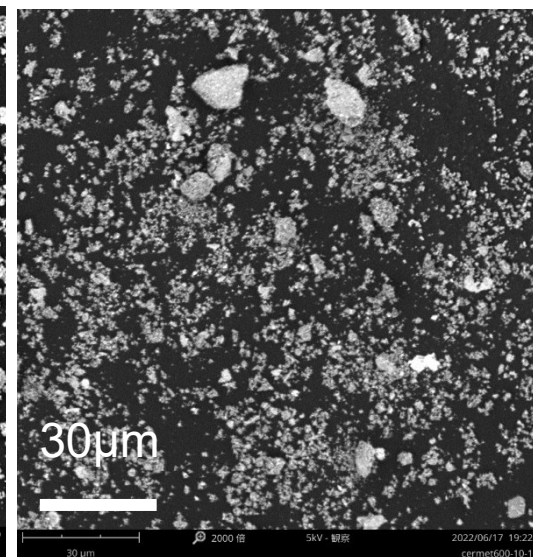


断面

薄膜SEM像



粉碎前



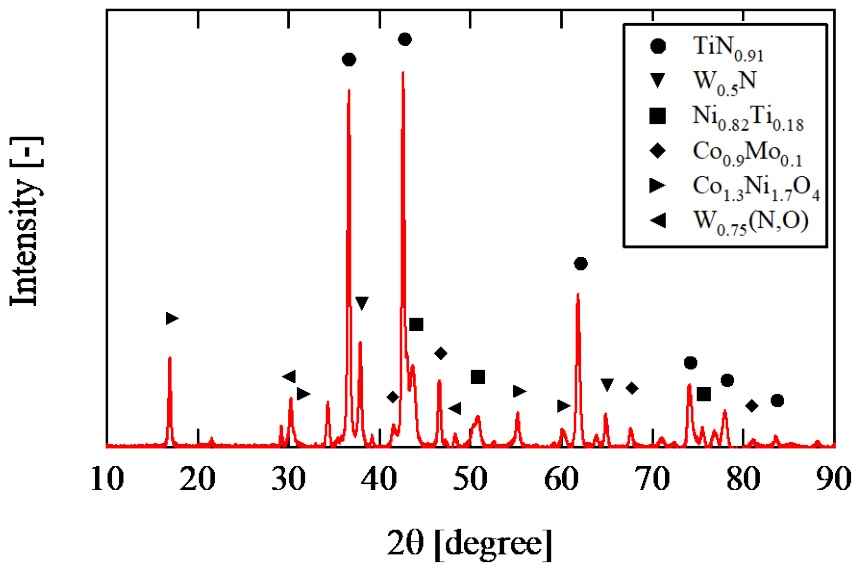
粉碎後

微粒子SEM像

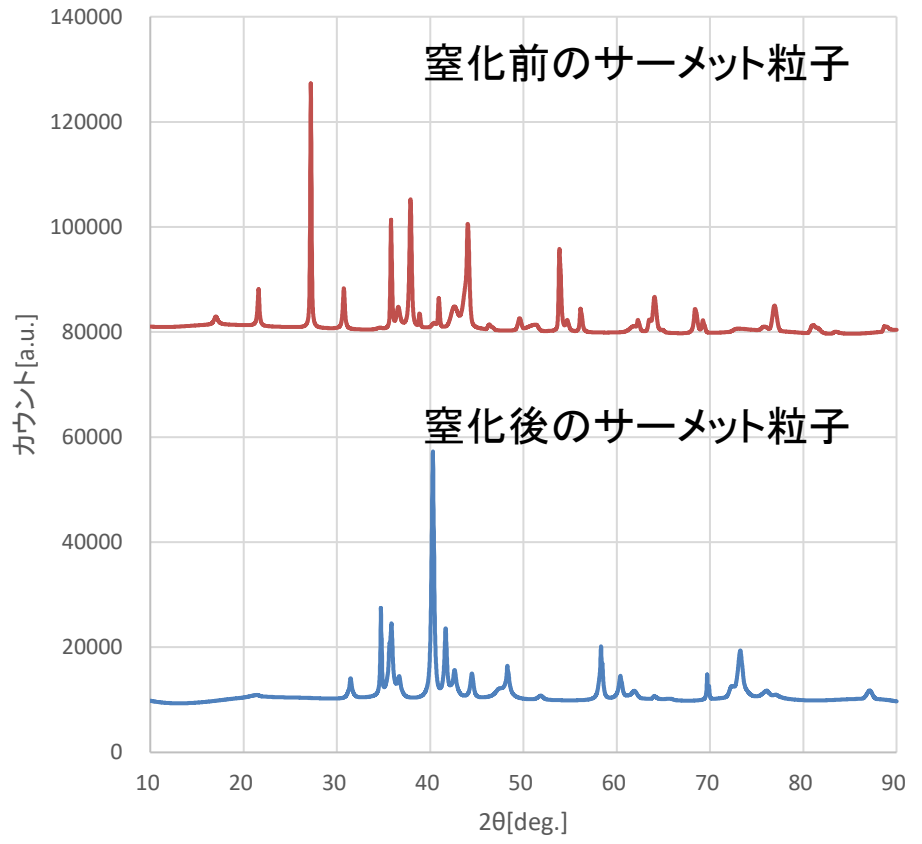
表面30 μ m程度が窒化処理され、表面を研磨しても粉碎後の粒子直径の1~2 μ m程度の構造が残った。

課題C：製作物の材料特性評価

C-2：被膜の材料組成評価



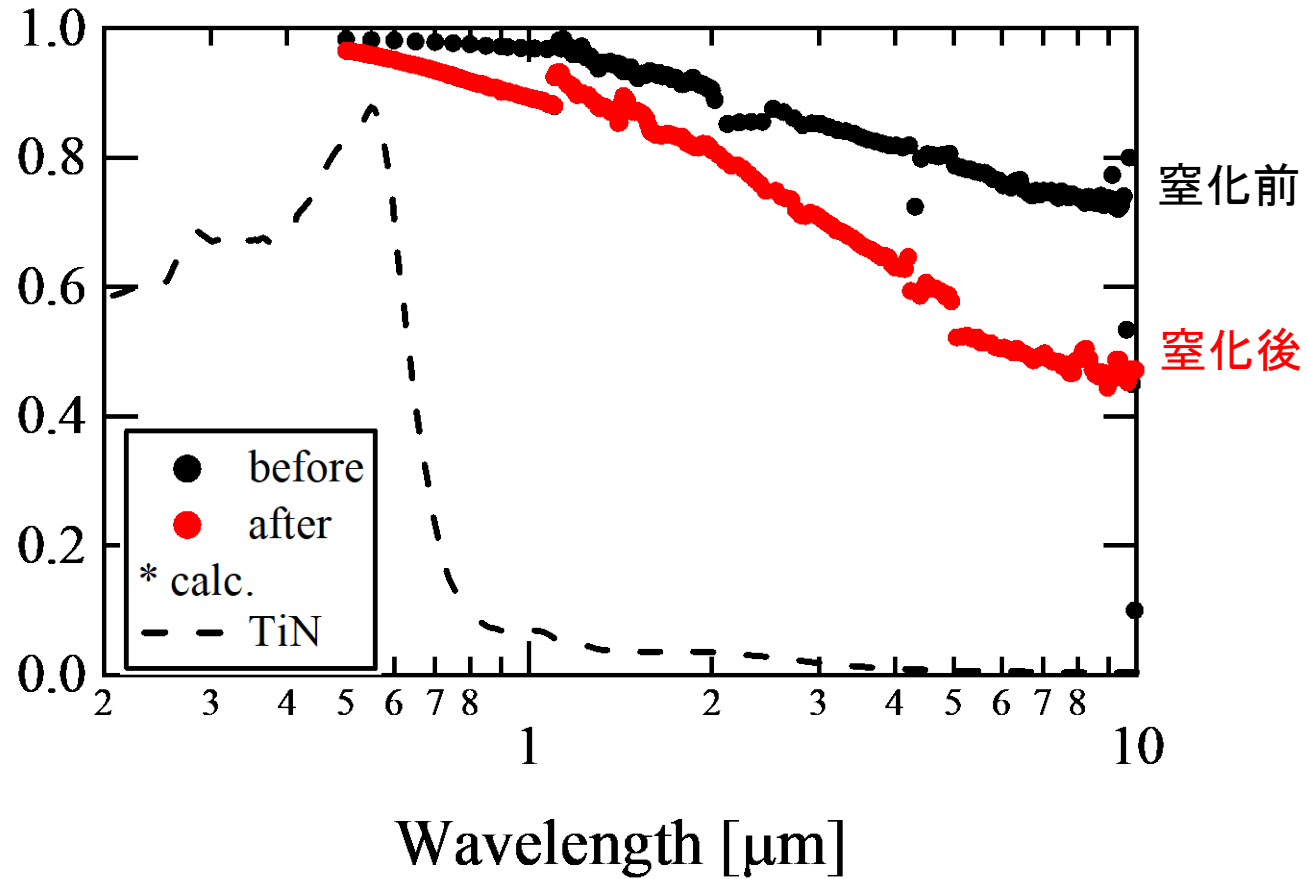
窒化後サーメット膜のX線回折



TiCN膜を窒化処理して、TiCN, TiCを膜から除去しTiN膜とした。

課題C：製作物の材料特性評価

C-3：伝熱特性評価



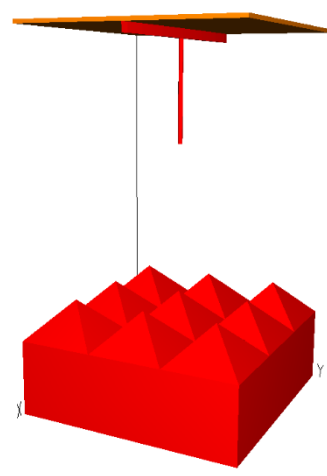
窒化処理することで、赤外領域の吸収率を低減できた。
(太陽光加熱では、2 μm より長い波長の光の吸収を抑える必要あり)
数値計算(点線)と比較すると、吸収率低減が不十分

課題C：製作物の材料特性評価

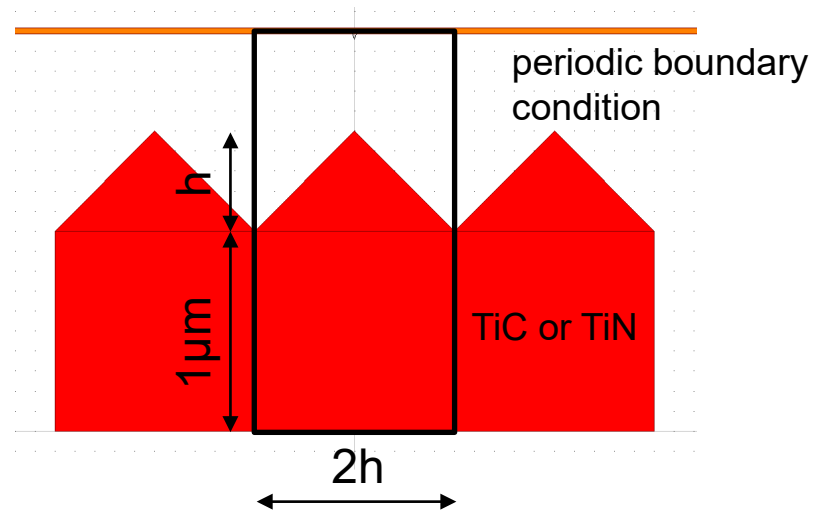
C-3：伝熱特性評価

計算モデル

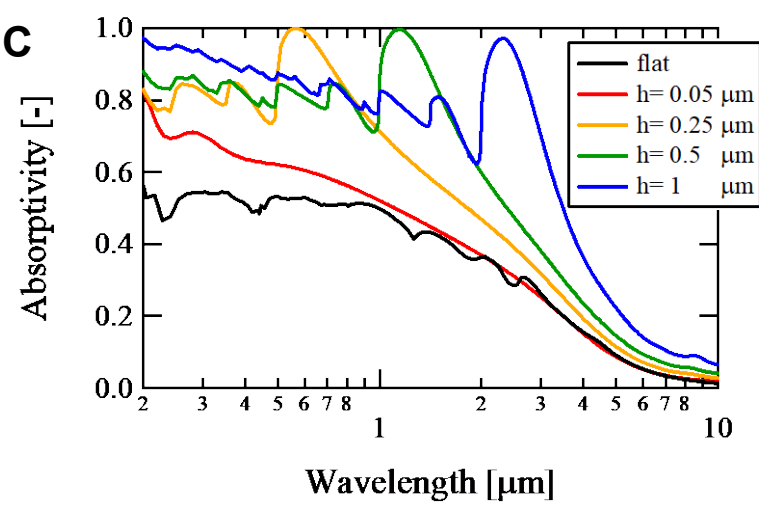
電磁波輸送の
数値計算



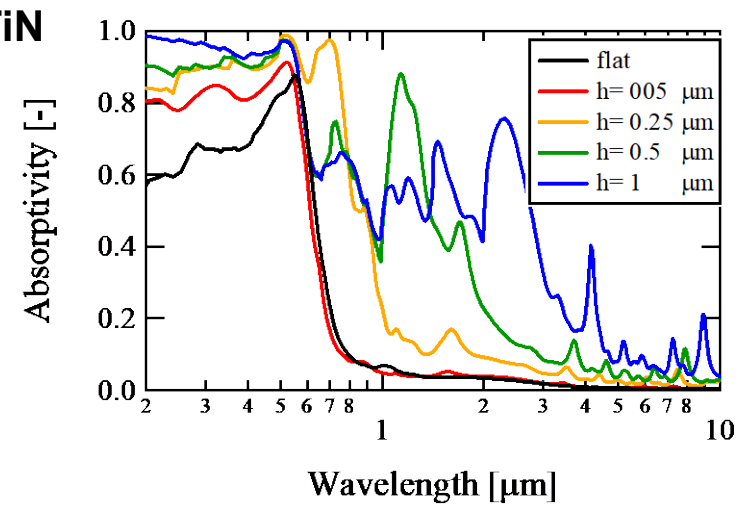
計算領域



TiC



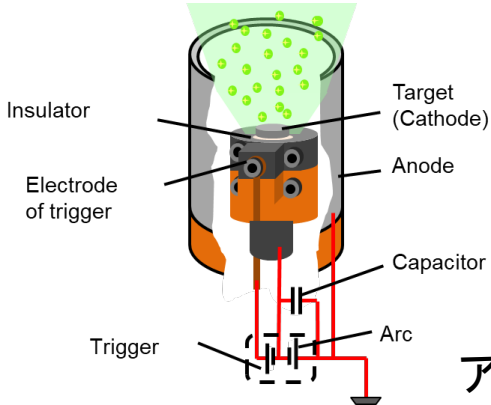
TiN



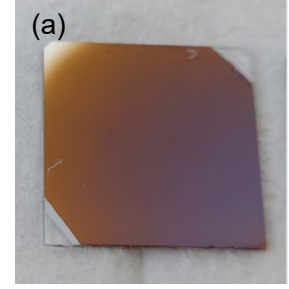
表面の凹凸が1μm程度でも赤外域の吸収率を高めてしまう

課題C：製作物の材料特性評価

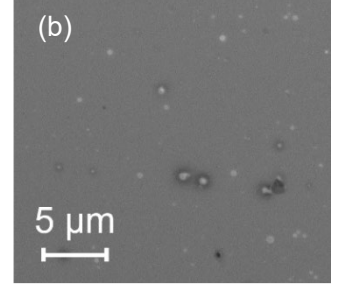
C-3：伝熱特性評価



Cermet
Ag: 透過防止膜
Substrate

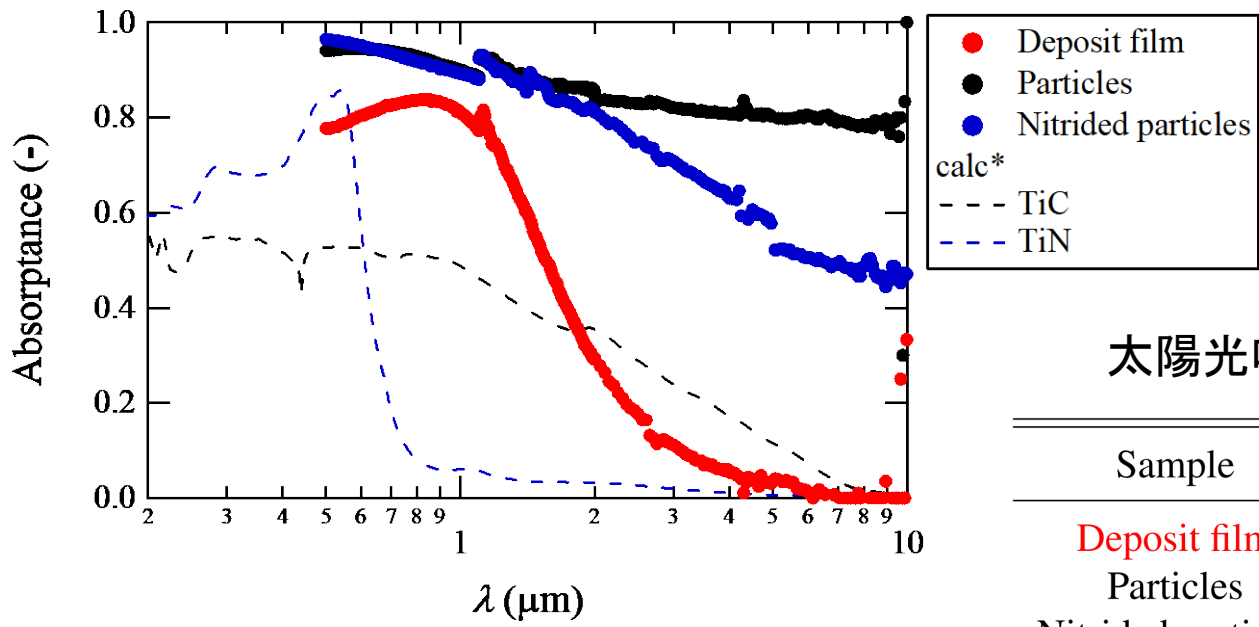


サーメット膜



表面SEM像

アークプラズマ蒸着



サーメット膜の吸収スペクトル(赤線)

太陽光吸収膜性能指数 η_{FOM}

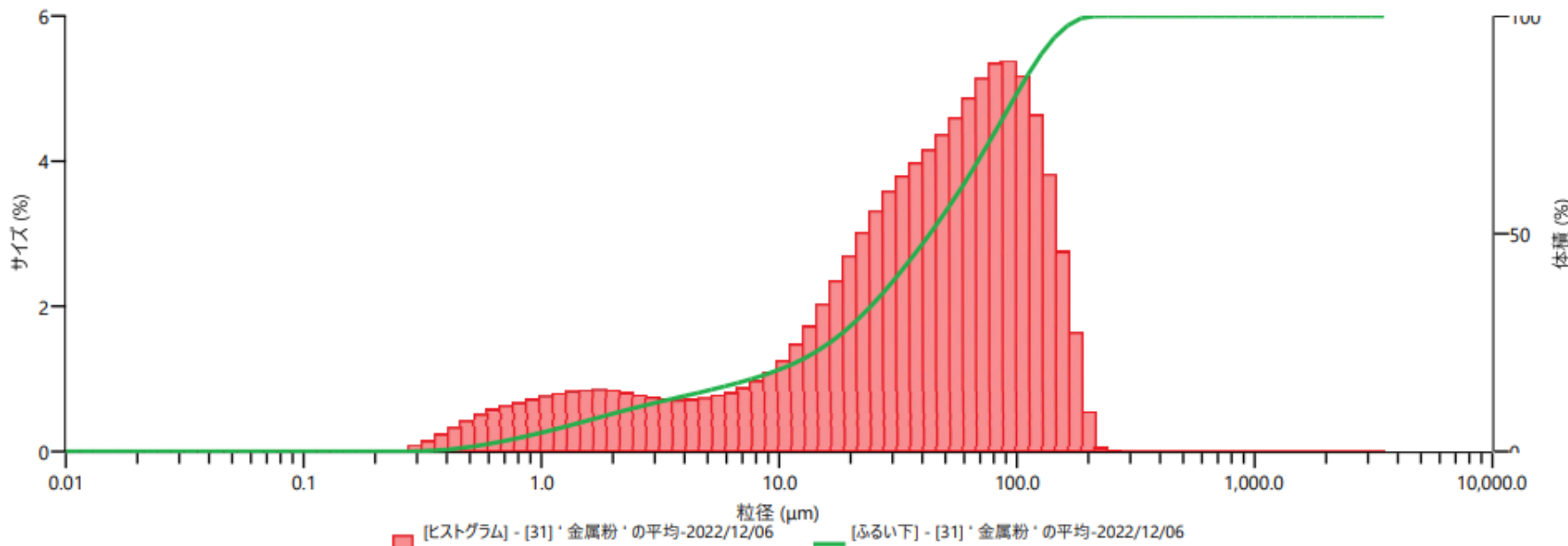
Sample	α_s	ϵ_t	η_{FOM}
Deposit film	0.75	0.10	0.61
Particles	0.92	0.83	0.37
Nitrated particles	0.91	0.64	0.47

課題D：破砕粒製造コストの算出

D-1：破砕粒粒度分布調査

- ① サーマット粒子を細かく粉砕するために導入したボールミルにてハンマー式破砕機による2～3mm程度の破砕物を粉砕。
- ② ボールミルによる180 μm 未満の粉体に対してレーザー回折式粒度分布測定装置による粒度分布測定（測定範囲0.01～2,000 μm ）を実施。

→今期、九州工業大学の研究で得られた、**光熱変換に必要な0.25 μm 程度以下の粒子は現状では得られない**。現状の粒子をさらに細かく粉砕するには、新規に機材を導入する必要がある。



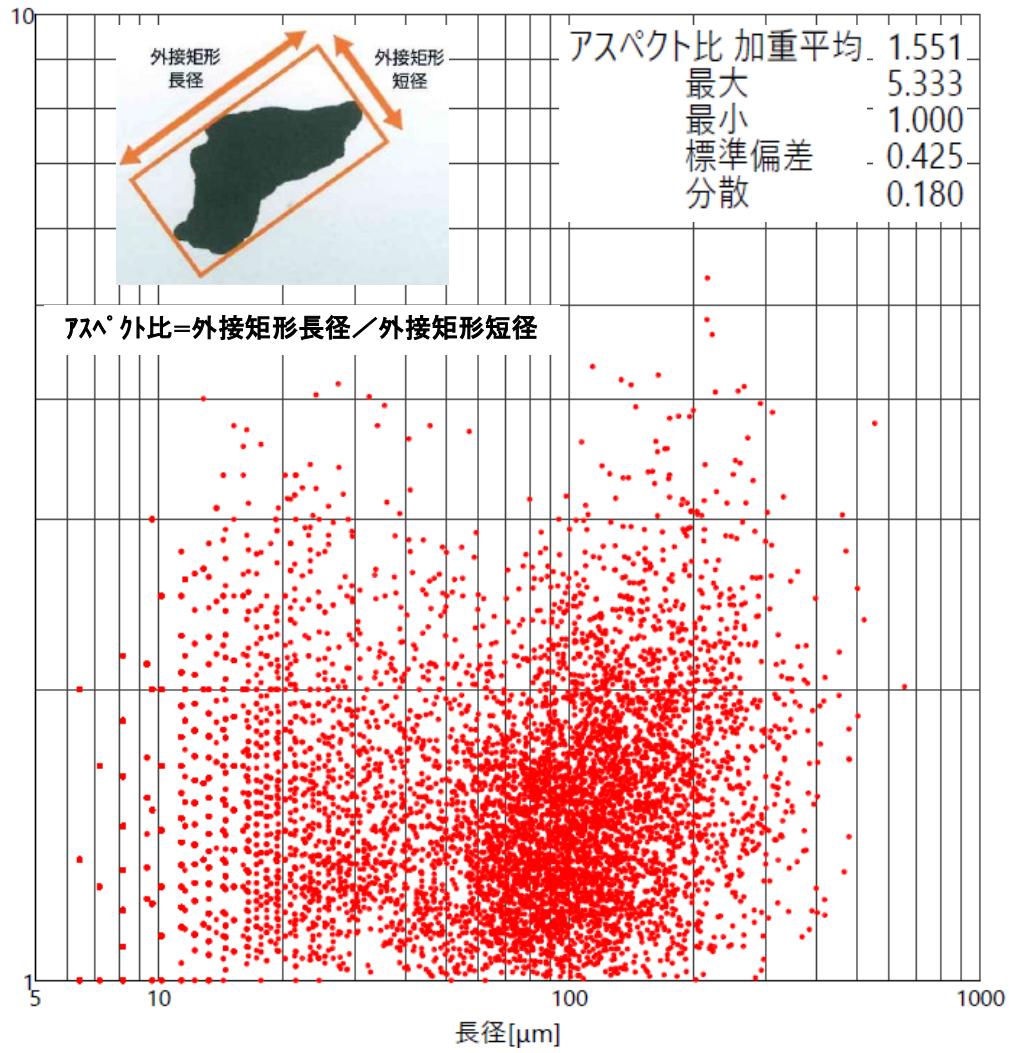
粒度分布測定結果

課題D：破砕粒製造コストの算出

D-1：破砕粒粒度分布調査

- 光熱変換材料の**表面の平滑性が重要**であるとの九州工業大学における研究成果を受けて、**粒子形状の測定**を実施。
- 粒子が並んだ状態で平滑性を求めるのであれば、**アスペクト比は1に近いことが望ましい**。

→アスペクト比の加重平均の**平均は1.55**であり、平滑性を確保するために、サーメットチップを破砕・粉砕した材料を用いることは困難。



粒子形状測定結果

課題D：破砕粒製造コストの算出

D-2：粒度別成分分析

- ① 鋼製ボールと破砕対象物を入れたドラムを回転させることによって、破砕・粉碎を行う**ボールミルを導入**。
- ② ボールミルによる粉体に対して**蛍光X線による成分分析を実施**。

→180 μ m未満の粉体では、鉄分(Fe)が11%程度となっているが、その他は大きな相違は見られない。



ボールミル外観

成分分析結果

成分名		試料No.	
		180u-1	180u-2
Ti	(チタン)	41.18	39.91
W	(タンクステン)	8.08	7.73
Ta	(タンタル)	0.65	0.48
Mo	(モリブデン)	8.70	9.10
Ni	(ニッケル)	9.00	8.80
Co	(コバルト)	9.91	9.59
Nb	(ニオブ)	6.65	6.93
V	(バナジウム)		0.25
Ga	(ガリウム)	0.03	
Zr	(ジルコニウム)	0.13	0.14
Fe	(鉄)	10.98	11.12
Mn	(マンガン)	0.08	0.09
Al	(アルミニウム)	0.16	0.13
Cr	(クロム)	1.99	1.93
Si	(ケイ素)	0.06	0.08
O	(酸素)	2.22	2.49
Cl	(塩素)		
Se	(セレン)		1.23
計		99.83	100.00

課題D：破砕粒製造コストの算出

D-3：原材料生産コストの算出

- 前述のように、光熱変換に必要な粒子 $0.25\mu\text{m}$ 程度以下の粒子を現状の設備で生産することはできない。これを実現するにはさらなる設備投資が必要になる。
- また、所定の粒子が得られたとしても、光熱変換材料の表面を極めて平滑な状態にする必要があり、これには薄膜蒸着の装置が必要になる。
- 以上の状況に対して、丸和技研としてはこれ以上の設備投資を見送らざるを得ず、本技術の開発・実用化から撤退する。
- したがって、原材料コストの算出は省略する。

課題E：用途調査

E-1：製品化の協力企業調査

マツダ

- 表面が平滑でないことから，赤外領域での吸収率低減が難しい
- 表面研磨まで考慮しても，数値計算結果が示す250nm凹凸の実現が困難
- 熱ダイオード特性を得るためには，鋭い吸収スペクトルの変化が必要であり現状での熱ダイオード利用は難しい。

UNSW（オーストラリア ニューサウスウェールズ大）

- 太陽熱発電
- 集光度が5,000～15,000なので
可視光域の吸収率が高ければよい
- 耐熱性や酸化など，耐久性のほうが問題
(TiNは500°C以上の加熱で酸化)

