

高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発

山梨県工業技術センター¹・山梨県富士工業技術センター²

早川亮¹・芦澤里樹¹・石田正文¹・鈴木大介¹・吉村千秋²

Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology

Yamanashi Industrial Technology Center¹, Fuji Industrial Technology Center²

Ryo HAYAKAWA¹, Satoki ASHIZAWA¹, Masahumi ISHIDA¹, Daisuke SUZUKI¹ and Chiaki YOSHIMURA²

要 約

高効率太陽熱選択吸収膜の開発を目的として、陽極酸化法を用いてアルマイト膜を形成すると共に、作製したアルマイト膜を染料への浸漬処理によって黒色の染色を行った。陽極酸化の電解条件は、電解液を15%硫酸、電解槽電圧を定電圧法で10V、浴温度を20℃、電解時間は5～120分間とした。その結果、アルマイト膜は約29.0 μmまで形成された。また、染色性をL*a*b*表色系により評価した結果、アルマイト膜が16 μm以上の厚さに達すると染色された色調に変化は見られなかった。

Abstract

In order to development of high efficient solar selective absorbing films, we formed aluminum oxide films by anodizing and colored the anodic oxide films black by dip dyeing. We maintained a condition of anodizing of aluminum that electrolytic solution was 15 % sulfuric acid, bath voltage was DC 10 V, bath temperature was 20 °C and electrolytic times were 5 to 120 min. As a result of the anodization, the thickness of oxide film was formed about 29.0 μm at 120 min anodization. As a result of evaluation of dye-affinity by measuring L*a*b* color space, the color tone did not change over 16 μm of the oxide film's thickness.

1. 緒 言

近年、地球温暖化などグローバルヒーティングの問題が顕在化しており¹⁾、このような危機的状況から脱するには、現在の化石燃料主体の社会を抜本的に改革する必要がある。そのため太陽エネルギーの利用技術はCO₂削減の面において重要であり、脱化石燃料に向けた再生可能なエネルギー開発という点でも大きな役割が期待されている。実際、アメリカやスペインなどのサンベルトにおいて大規模な太陽熱発電の商業プラントの運転が開始されており、太陽熱発電技術は電力市場に参入できるところにまで近づいて来ている²⁾。

しかし実用化するには、光エネルギーを高効率に吸収すると共に、吸収した熱の放射を高度に抑制することが重要である。このように高効率な太陽熱利用を行うためには、可視～近赤外の波長で高い吸収率を持ち、赤外域の波長で低い放射率を持つ選択吸収膜が必要となる。

これらの特性を備えた集光システムは、これまでに種々の材料で開発されている。しかし、高効率な選択吸収

膜の製法は、真空技術を応用したスパッタリング法を用いており、製造設備がきわめて高価である。

そのため選択吸収膜の製法は、より安価な製造プロセスで実現することが課題となっている。

そこで本研究では、陽極酸化法を用いたアルマイト膜形成を中心に、高効率で低コストな選択吸収膜の開発を行うことを目的とした。また、アルマイト膜の染色方法には、各種方法の中で最も低コストな方法である、染料を用いた浸漬処理に着目し、アルマイト膜の膜厚と染色性の関係について調べた。

2. 実験方法

2-1 試料および陽極酸化によるアルマイト膜作製

アルマイト膜の作製には、希硫酸中で処理を行う硫酸陽極酸化を用いた。この方法はコストが安く、皮膜が無色透明であり、着色仕上げに向いていることから、現在の陽極酸化の主流になっている³⁾。

試料には、100×10×1 mm、純度99%の純アルミニ

ウム板（株ニラコ製）を用いた。前処理として、アセトン中での超音波洗浄により脱脂を行った。陽極酸化処理には一般的に用いられている条件を適用し、電解液を15%硫酸、電解槽電圧を定電圧法で10V、浴温度を20℃とした。その際、陰極には陽極と同質の脱脂処理を施したアルミニウム板（100×50×1mm）を用い、電極間距離を100mmとして電解時間5～120分で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

2-2 皮膜形成の確認

2-2-1 XPSによる表面分析

陽極酸化後、アルマイト膜の形成を確認するためにX線光電子分光法（日本電子（株）製：JPS-9010TR XPS）を用いて、表面分析を行った。光電子スペクトルの解析にはHandbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy⁴⁾に記載されている値を用いた。

まず、XPSによる表面分析を行う前に、試料表面の清浄化を目的として、熱陰極電子衝撃型（カウフマン型）イオン銃を用いてArイオンによるエッチングを行った。その際の条件は、Arの導入圧力を 3×10^{-2} Pa、加速電圧を500V、加速電流を8.6mA、エッチング時間を4secとした。

試料表面の清浄化後にXPSによる表面分析を行った。X線源にはAl K α 線（1486.6eV）を用い、分析範囲は ϕ 8.0mmとした。また、試料のチャージアップ防止のために中和銃を用いた。その際、加速電圧を3V、加速電流を4mAとした。

光電子スペクトルの測定は、エネルギー範囲0～1300eVのワイドレンジを測定した後、ナローレンジとしてAl 2p電子、O 1s電子およびC 1s電子を測定した。

2-2-2 膜厚測定

陽極酸化後、形成されたアルマイト膜の膜厚を測定するために、金属顕微鏡（株ニコン製：EPI PHOTO）を用いて断面観察を行った。

試験片は、各条件によりアルマイト膜を形成させた試料から10×10mmのサイズに切り出し、エポキシ樹脂中に埋没後、エメリー紙および粒径0.3 μ mのアルミナ粉末により断面を鏡面状態に研磨した。これを金属顕微鏡により断面観察し、皮膜の厚さを実測した。

2-3 染色および封孔処理

作製したアルマイト膜への染色として、染料による浸漬処理を行った。この処理は、染色方法の中で最も低コストであり、染色する色の制約が無いという利点があることから染色方法として選択した。染色する色は、色立体において色の違いが最も大きく表れる黒色とした。色の濃淡は染料濃度の影響を受けることから、常に一定の濃度を得る必要がある。そのため、染料にはプリンタ用

として市販されている黒色インク（エレコム（株）製、エプソンプリンタ用黒インク：THE-50BK3）を用いた。

浸漬処理には、各条件によりアルマイト膜を形成させた試料から10×10mmのサイズに切り出した試験片を用いた。これを60℃に加熱した染料中で10分間保持した。その後、封孔処理として沸騰した純水中で30分間保持した。

2-4 皮膜の評価

染色した試料の染色性については、色調の変化を基にして評価を行った。色調変化は、測色計（クラボウ（株）製：COLOR-7e²）を用いて測定し、L*a*b*表色系で表した。さらに、陽極酸化処理を施していない試験片を未染色の基準試料として用い、染色試料とのL*a*b*表色系の差から各試料の色差 ΔE^*ab を算出した。

3. 結果および考察

3-1 XPSによる表面分析

陽極酸化処理を行う前の試料と5分間の処理を行った試料の表面をXPSにより分析し、光電子スペクトルを測定した。

ワイドレンジおよびC 1s電子について、試料表面の清浄化のために行ったエッチングの前後における光電子スペクトルの変化を、陽極酸化処理前の試料を例として、図1および図2にそれぞれ示す。

4秒間のエッチングを行った結果、図1の光電子スペクトルにおいてC 1s光電子スペクトルの強度は減少し、それに伴いAl 2pおよびO 1s光電子のスペクトルの強度が若干増大した。図2のC 1s光電子スペクトルのピーク位置が284.2 eVであることから、この炭素はグラファイトであり表面の汚れであることが分かる。

エッチング後、このピークが消失したことから、4秒間のエッチングによって試料表面が十分に清浄化されたことが確認された。

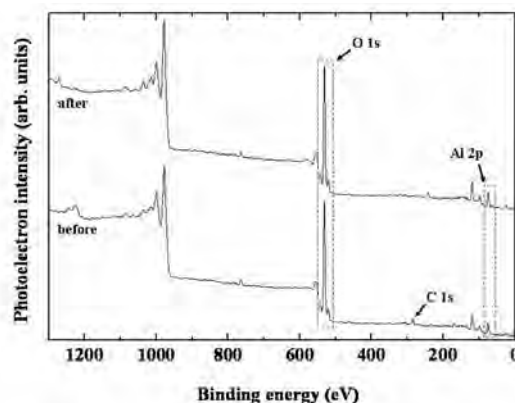


図1 陽極酸化処理（5 min）後の試料における光電子スペクトル（ワイド）のエッチングに伴う変化

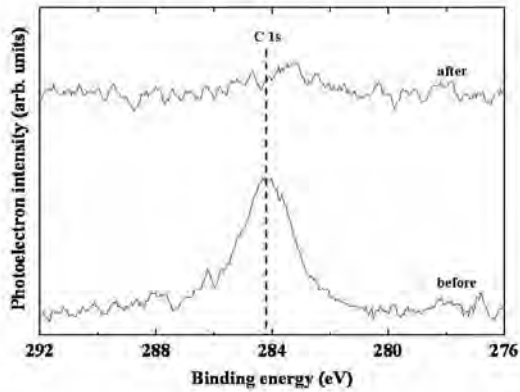


図2 陽極酸化処理（5 min）後の試料におけるC 1s光電子スペクトルのエッチングに伴う変化

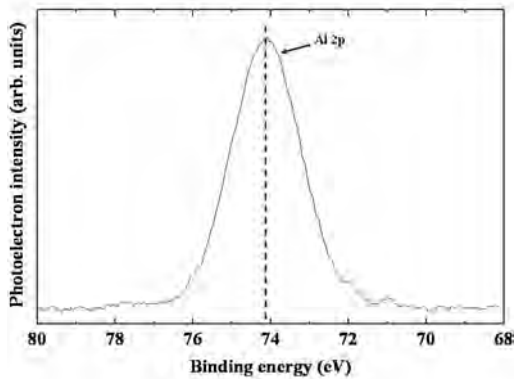


図3 陽極酸化処理（5 min）に伴うAl 2p光電子スペクトルの変化

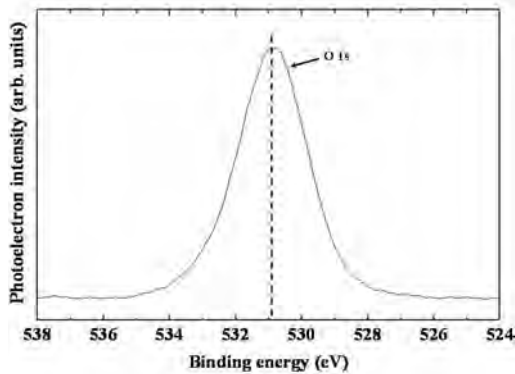


図4 陽極酸化処理（5 min）に伴うO 1s光電子スペクトルの変化

5分間の陽極酸化処理を行った試料におけるAl 2pおよびO 1s光電子スペクトルを図3および図4に示す。

Al 2p光電子スペクトルにおいて、ピークは酸化状態である Al_2O_3 を示す74.1 eVに現れた。O 1s光電子スペクトルにおいては、530.9 eVにピークが現れており、このピーク位置は酸素が Al_2O_3 の結合状態にあることを示している。さらに、Al 2pとO 1sのピーク面積から両者

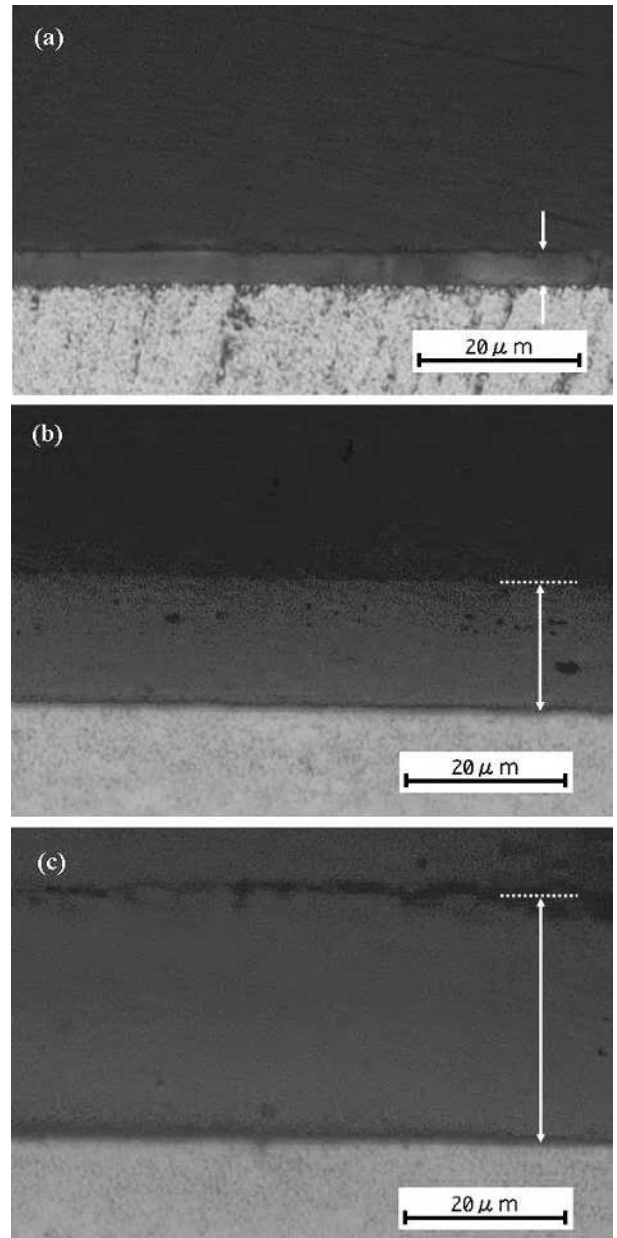


図5 陽極酸化処理を行った試料の断面観察写真
処理時間：(a) 15min, (b) 60min, (c) 120min

の割合を求めた結果、Al : Oは40.6 : 59.4であり、これは Al_2O_3 の組成比とほぼ同じである。これらのことから、陽極酸化処理によって、試料表面にアルマイト膜が形成されたことが分かった。

3-2 膜厚測定

陽極酸化した試料表面の断面写真を処理時間15、60および120分間の場合を例として図5に示す。

この断面から、アルマイト膜が電解処理時間の増加に伴い成長しているのが分かる。これらの試料における被膜の厚さを測定した結果を図6に示す。

膜厚は電解時間に比例して増大しており、120分間の処理において膜厚は約29.0 μm まで成長した。なお、今

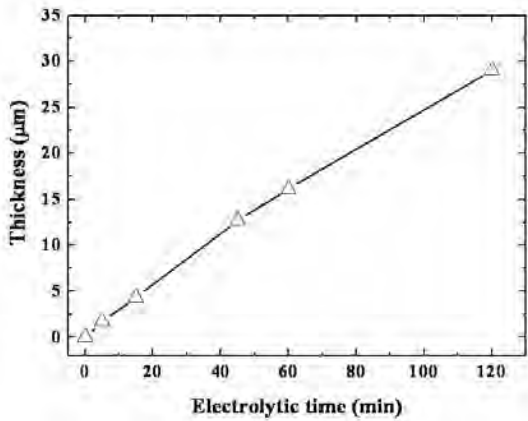


図6 電解時間に伴う膜厚の変化

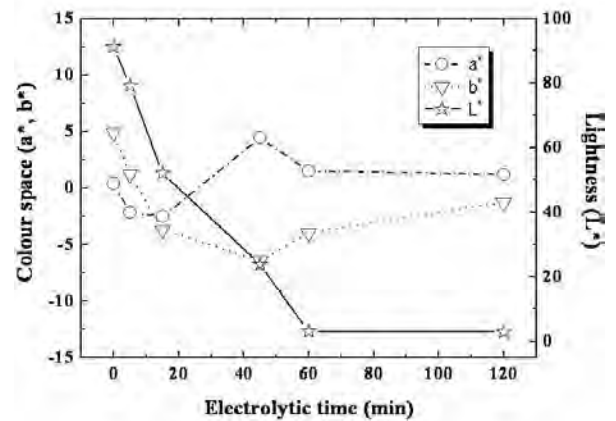


図8 電解時間に伴う色調変化

回の処理時間範囲における成膜速度は0.24 μm/minであることが分かった。

3-3 皮膜の色調評価

アルマイト膜の染色性の評価基準として適用した皮膜の色調については、L*a*b*表色系で表示する方法によって定量的に検討した。図7にL*a*b*表色系の立体図を示す。この図に示されるように、この表色系におけるL*は明度、a*およびb*は原点を無彩色としたときの色相を表しており、それらの値の絶対値が大きくなるに従って、より鮮やかな色調となることを示している。しかし、本研究では黒色に染色した試料の色調の変化から染色性の評価を行っている。そのため、L*, a*, b*の絶対値および、これらの値から次式で表される色差ΔE*abの値が小さくなるほど染色性に優れていると考えられる。

$$\Delta E^*_{ab} = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

それぞれの試料において、この表色系により求めた明

度L*および色座標値a*, b*をプロットした結果を図8に示す。電解時間が15分までの試料においてa*およびb*の絶対値は小さい値を示しているが、L*値が50以上であることから、これらの試料はほとんど染色されておらず、染色性が悪いことが分かる。45分の電解処理を行った試料ではa*およびb*の絶対値は急激に増大していることから、染料への浸漬による染色の効果が現れ始めていることが分かる。またL*値も約20であり、より黒に近い濃い色に染色されてきていることが分かる。電解時間が60分以上の試料においてはa*およびb*の絶対値は再び急激に減少していき、その値は約1であり無彩色を示す0に近づいた。また、L*値も約3であり完全な黒色を示す0に近づくと共に、60分から120分ではほとんど変化が見られなかった。これらのことから、60分以上の電解処理では染色性に与える影響が小さくなることが分かった。

図9に電解時間に伴う皮膜の膜厚および色差変化を示す。60分までの電解において、色差ΔE*abは処理時間の増大に伴い増加した。しかし、60分以上の電解処理を行った試料において、ΔE*abの値に変化は見られなかった。

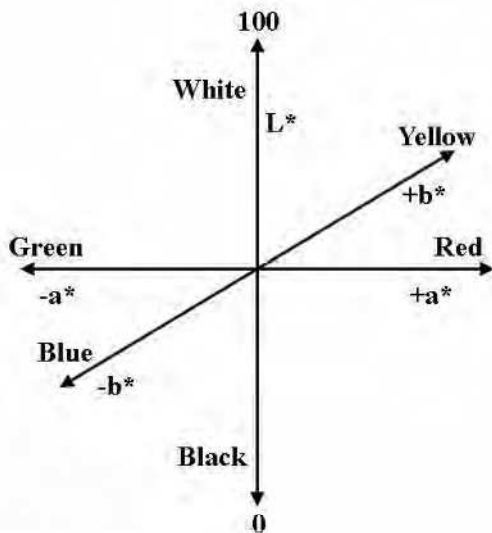


図7 L*a*b*表色系立体図

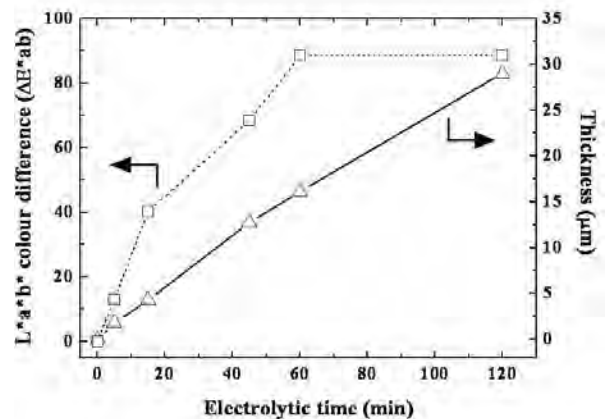


図9 電解時間に伴う膜厚および色差変化

一方、膜厚は先に述べたように電解時間と比例して増大している。なお60分間の電解処理によって形成された皮膜の厚さは約 $16\ \mu\text{m}$ であった。これらのことから、染料への浸漬によって着色する場合、 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度のアルマイト膜が形成されていれば十分な染色性が得られることが分かった。

4. 結 言

陽極酸化法を用いたアルマイト膜形成を中心に、高効率で低コストな選択吸収膜の開発を行うことを目的として、アルマイト膜の形成と染料による浸漬処理による染色を行うとともに、断面観察による膜厚測定および測色計を用いて求めた $L^*a^*b^*$ 表色系の値から、アルマイト膜の膜厚と染色性の関係について定量的に評価した。その結果、以下の知見が得られた。

- (1) 硫酸濃度を15%、電解電圧を定電圧10V、電解浴温度を 20°C とした条件において、純アルミニウム試料に対して5～120分間までの陽極酸化処理を行った結果、いずれの試料においてもアルマイト膜が形成された。皮膜の厚さは処理時間の増加に比例して増大していき、120分間の処理における膜厚は $29.0\ \mu\text{m}$ 、成膜速度は $0.24\ \mu\text{m}/\text{min}$ であった。
- (2) 染料への浸漬処理によって黒色に染色した試料における $L^*a^*b^*$ 表色系を求めた結果、電解処理時間が45分間の試料において a^* および b^* の絶対値が急激に増大し、60分以上の試料では再び急激に減少した。また、60分以上の試料では L^* 値は0に近づいた。
- (3) 電解処理時間に比例して皮膜の厚さは増大しているのに対して、 ΔE^*_{ab} は電解処理時間が60分以上の試料において一定となり、それ以上の増加は見られなかった。なお、60分間の電解処理によって形成された皮膜の厚さは約 $16\ \mu\text{m}$ であった。

以上の結果から、陽極酸化によって形成されたアルマイト膜を染料への浸漬によって染色する場合、十分な染色性を得るためには、膜厚が約 $15\sim 20\ \mu\text{m}$ のアルマイト膜が必要であると共に、それ以上の膜厚は染色性に大きな影響を与えないことが分かった。

参考文献

- 1) 斉藤武雄：ヒートアイランド，講談社，P.417 (1997)
- 2) 玉浦裕：太陽エネルギー 有効利用最前線，P.3 (2008)
- 3) 山口裕：軽金属，Vol.59, No.4, P.204 (2009)
- 4) C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis and J. F. Moulder: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (Ed. G. E. Muilenberg), Perkin-Elmer

Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. USA (1979)