

高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発(第3報)

早川亮¹, 宮川和幸¹, 芦澤里樹¹, 吉村千秋²
(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)

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、アルマイト孔中に金属スズを電解析出させることによって皮膜を黒色に着色した。電解析出の条件は、電解液には硫酸スズを主成分とする水溶液を用い、電解電圧を定電圧法でAC 10 V、浴温度を20°C、電解析出時間を2~15分間とした。また、これらの試験片に対して、人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う温度変化を測定した。約20分間の光照射を行った結果、15分間の電解析出により約95%の日射吸収率が得られた試験片の温度は、約91°Cまで上昇した。

Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology (3rd Report)

Ryo HAYAKAWA¹, Wako MIYAGAWA¹, Satoki ASHIZAWA¹, Chiaki YOSHIMURA²
(¹Yamanashi Prefectural Industrial Technology Center, ²Yamanashi Prefectural Fuji Industrial Technology Center)

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 depositing metallic Tin into the pores of that films. We maintained a condition of electrolytic depositing that electrolytic solution was mainly a sulfuric Tin solution, bath voltage was AC 10 V, bath temperature was 20°C and electrolytic times were 2 to 15 min. We measured the temperature change of the colored films by light irradiation of true artificial sunlight. As the result, the film colored by electrolytic deposition for 15 min and gotten about 95% absorption rate of solar radiation was heated to about 91°C.

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、アルマイト孔中の底部に金属を析出させる電解着色法を用い、析出金属にはスズを選択した。また、着色した試験片について日射吸収率を調べるとともに、人工太陽照明灯を用いた光照射を行い、試験

片の温度変化を測定した。

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低く、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、50×67×0.3 mmの純アルミニウム板(A1080)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DC 15 V、浴温度を20°C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(100×50×1 mm)を用い、電極間距離を100 mmとして電解時間30分間で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

2-2 アルマイト膜の膜厚測定

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、倒立金属顕微鏡((株)ニコン製:ECLIPS MA200)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10×10 mm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 μm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 電解着色法による皮膜のカラー化

作製したアルマイト膜への着色として、電解着色法を用いた。この方法は、アルマイト孔中に金属を電解析出させ、析出した金属コロイド粒子が光を散乱することにより皮膜が着色されるものである⁴⁾。本研究では、可視から近赤外の波長領域において高い吸収率を得ることを目的としているため、黒色への着色が望まれる。そのため、アルマイト孔中に析出させる金属には、欧米においてアルマイトのブラック処理として一般的に用いられているスズを選択した⁵⁾。電解溶液には、硫酸スズ、硫酸、酒石酸および硫酸アンモニウムをそれぞれ15 g/L、15 g/L、20 g/Lおよび50 g/Lを溶解させた水溶液を用いた。電解析出条件は、電解槽電圧を定電圧法でAC 10 V、浴温度を20°Cとした。陽極にはカーボン板(100×90×1.0 mm)を用い、電極間距離を100 mmとして析出時間2～15分間で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

2-4 皮膜の評価

2-4-1 日射吸収率の測定

電解着色法により着色した試験片の日射吸収率 α_e を測定するために、まず紫外可視分光光度計(日本分光(株)製: V-570)を用いて分光反射率 ρ を測定した。測定位置は、着色された領域の中心近傍における3ヶ所とし、その際の波長範囲は300～2100 nmとした。また、測定領域は10×10 mmとした。次に、得られた反射率 ρ から、JIS R3106に準拠して日射吸収率 α_e を求めた。

2-4-2 光照射に伴う試験片の温度変化の測定

電解着色法により着色した試験片の昇温特性を評価するために、光照射に伴う試験片の温度変化を測定した。光照射には、人工太陽照明灯(セリック(株)製:XC-500EFSS)を用いた。照射光の照度は、結晶系太陽電池測定用ソーラシミュレータについて規定しているJIS C 8912に準拠し1000 W/m²とした。なお、照度は太陽光ソーラーパワーメータ(Tenmars Electronics(株)製:TM-207)により測定した。試験片は、断熱効果を得るために発泡スチロール容器内に固定し、厚さ3 mmのソーダ石灰ガラスの板で蓋をした。温度測定には熱電対を用い、試験片の照射面に対して裏側となる面の中心部分の温度を測定した。光照射は、光源の出力が安定化してから行う必要があるため、電源を投入してから10分間保持したのちに試験片への照射を開始した。照射時間は20分間とした。この時間は、光照射による試験片の昇温速度が1°C/min以下まで減少し、試験片温度が一定状態であると判断できるのに十分な時間として設定した。

照射後の温度変化においても、試験片の温度が室温付近に低下するまで測定した。

3. 結果および考察

3-1 アルマイト膜の膜厚測定

30分間の陽極酸化処理を行った試験片の断面写真を、図1に示す。

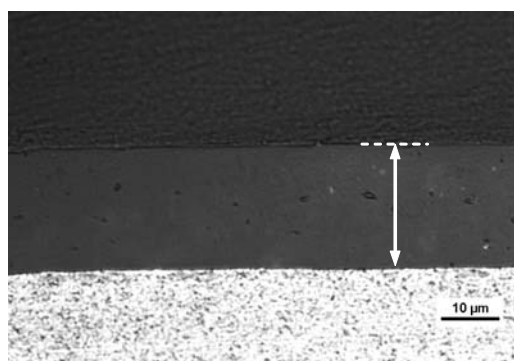


図1 30分間の陽極酸化処理を行った試験片の断面観察写真

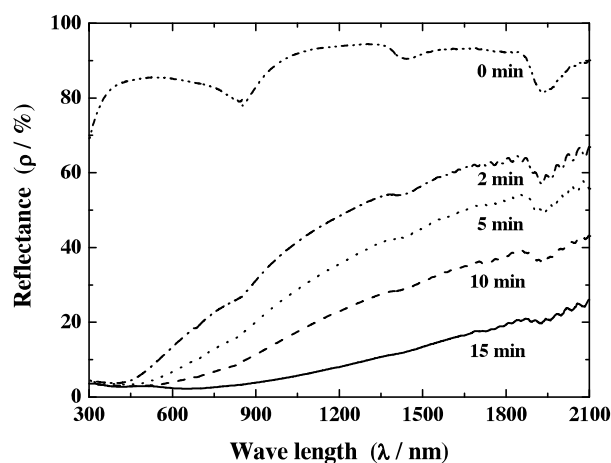


図2 電解析出時間に伴う分光反射率 ρ の変化

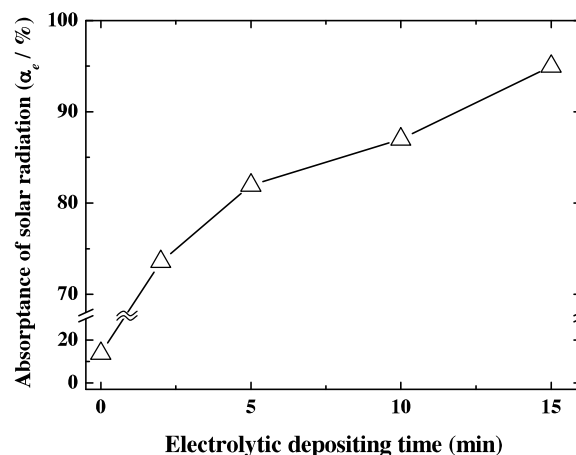


図3 電解析出時間に伴う日射吸収率 α_e の変化

断面観察の結果、約21 μm の膜厚を持ったアルマイト膜が形成されていることが分かった。このことから、30分間の陽極酸化処理によって、染料への浸漬による染色を行った場合に十分な染色性を得るために必要な膜厚を持ったアルマイト膜が形成されていることが分かった⁶⁾。

3-2 皮膜の評価

3-2-1 日射吸収率の測定

紫外可視分光光度計により測定した分光反射率 ρ の電解析出時間に伴う変化を、着色された領域の中心近傍における1ヶ所について測定した結果を例として、図2に示す。

2分間の電解析出処理を行った試験片における ρ の波形は、アルマイト処理のみ(電解析出時間:0 min)の試験片における結果と比べて、約300~450 nmの波長領域において急激に減少すると共に、約450 nm以上の波長領域においても減少傾向が見られた。その後も ρ の値は電解析出時間の増加に伴い減少し続け、15分間の電解析出処理を行った試験片において最も減少した。この試験片における最低値は波長660 nmで約2%を示し、最高値は波長2100 nmにおける約26%であった。

次に紫外可視分光光度計による測定で得られた分光反射率 ρ_e の値に、式(1)に従って日射の標準スペクトル分布を示す重係数 $E\lambda \cdot \Delta\lambda$ を乗じて加重平均することで日射反射率 ρ_e を算出した。さらに、この日射反射率 ρ_e および式(2)を用いて日射吸収率 α_e を求めた。

$$\rho_e = \frac{\sum E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \rho(\lambda)}{\sum E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad \text{..... (1)}$$

$$\alpha_e = 1 - \rho_e \quad \text{..... (2)}$$

以上の方法により求めた日射吸収率 α_e の電解析出時間に伴う変化を図3に示す。なお、ここに示した値は、着色領域の中心近傍において測定した3ヶ所について得られた結果の平均値である。

2分間の電解析出処理によって着色した試験片の α_e は、アルマイト処理のみの試験片(電解析出時間:0 min)の場合と比べ、約14%から約74%にまで急激に増加した。2分以上の電解析出処理において、 α_e の値は処理時間の変化に比例して増加した。15分間の電解析出処理によって着色した試験片の α_e は約95%の値を示した。この結果から、高い効率で日射を吸収できる皮膜が形成されていることが分かった。

3-2-2 光照射に伴う試験片の温度変化の測定

人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う試験片の温度変化を、アルマイト処理のみ(α_e :約14%)、2分間の電解析出処理を行った試験片(α_e :約74%)および15分間の電解析出処理を行った試験片(α_e :約95%)について測定した結果を例として、図4に示す。

光照射を開始した直後の温度変化は、アルマイト処理のみを施した試験片においては、急激な変化は見られず徐々に温度が上昇した。一方、スズを電解析出させた試験片においては、電解時間の違いに関わらず全ての試験片において急激な温度上昇が見られた。その後、温度の上昇は徐々に緩やかになり、約20分後に昇温速度が1°C/min以下になったことから光照射を終了し、その時点での試験片温度を最高到達温度 T_{max} とした。光照射の終了後、試験片温度は急激に低下し室温に至った。なお、光照射終了後の温度の低下挙動は、いずれの試験片においても同様であり、大きな違いは見られなかった。

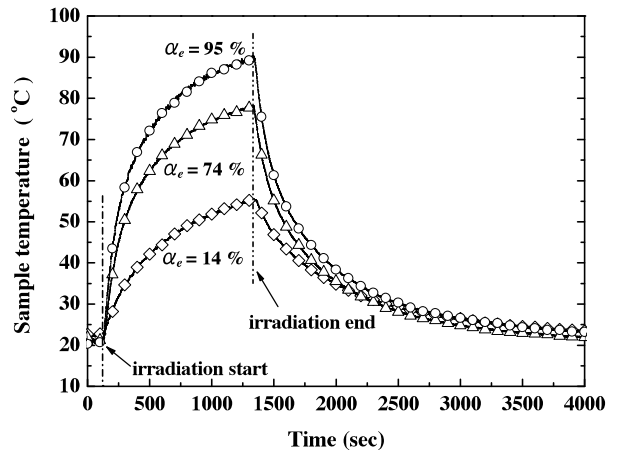


図4 光照射に伴う試験片の温度変化

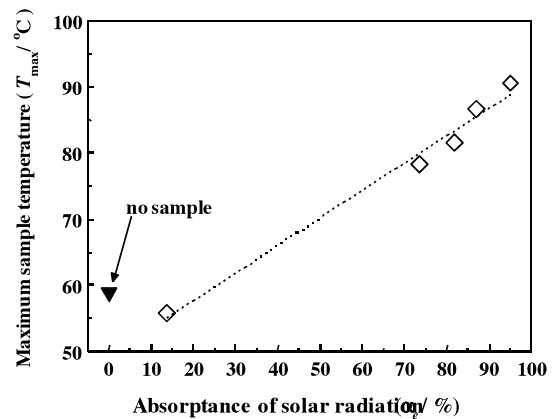


図5 試験片の光照射による最高到達温度の日射吸収率依存性

次に、光照射による温度変化の測定結果から得られた最高到達温度 T_{max} の日射吸収率依存性を、図5に示す。また、試験容器のみの状態で光照射を行った場合の到達温度も合わせて示す。なお、その値は約59°Cであり、試験片を用いていない事から日射吸収率 α_e を0%とした。

アルマイト処理のみを施した試験片における到達温度 T_{max} は約56°Cであり、日射吸収率 α_e が約14%であるにも関わらず、試験容器のみに対して行った試験結果と比べて低い値を示した。このことは、アルマイト膜自身の放射率が集熱特性に強く影響し、温度の上昇を阻害していることを示唆している。

より高い日射吸収率を示した試験片の最高到達温度 T_{max} は、 α_e が約74%の場合では約78°C、約82%では約82°C、約87%では約87°C、約95%では約91°Cであった。このことから、本研究において作製した試験片においては、太陽光の照射によって約91°Cまでの昇温が可能であり、これらの最高到達温度 T_{max} と日射吸収率 α_e はほぼ比例関係にあることが分かった。

また、試験容器の断熱性によって外部への熱流流出が十分小さく、さらにガラス蓋の光透過性が十分高いと仮定すると、光照射によって吸収された集熱量 Q は、次式(3)で表すことがで

きる。

ここで、 ε は試験片の放射率、 σ はステファンボルツマン係数

$$Q = (\alpha_e I - \varepsilon \sigma T_{\max}^4) \cdot A \quad \text{----- (3)}$$

および A は試験片の受光面積である。この式から集熱量 Q は、試験片の温度が高くなるほど急激に小さくなり最高到達温度 T_{\max} の増加率は低くなる。また放射率 ε においても、試験片の黒色化が進むほど黒体放射に近づきその値は大きくなることから、日射吸収率 α_e が大きくなるほど最高到達温度 T_{\max} の増加率は低くなる。これらのことから、最高到達温度 T_{\max} の日射吸収率 α_e 依存性は非線形になると考えられる。しかし、本測定で得られた結果では最高到達温度 T_{\max} と日射吸収率 α_e は比例関係にあった。この違いの原因として、アルマイト膜そのものの放射率の高さが考えられる。すなわち、電解析出による黒色化に伴う放射率の変化が与える集熱量への影響よりも、アルマイト膜の放射率が与える影響の方が十分大きいと、式(3)における $(\varepsilon \sigma T_{\max}^4)$ の項が集熱量に与える影響が小さくなり最高到達温度 T_{\max} と日射吸収率 α_e が比例関係になったと考えられる。

これらのことから、太陽光の照射によって試験片をより高温まで加熱するためには、アルマイト膜の上に赤外線を反射するための反射層を形成させる必要があることが分かった。

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電解着色法による着色を行った。さらに、着色したアルマイト膜の特性評価として、断面観察による膜厚測定、紫外可視分光光度計による日射吸収率の測定および人工太陽照明灯を用いた光照射に伴う試験片の温度変化を測定した。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15 V、電解浴温度を20°Cとした条件において、純アルミニウム試験片に対して30分間の陽極酸化処理を行った結果、膜厚が約21 μm のアルマイト膜が形成された。
- (2) 電解着色法によって黒色に着色した試験片において、日射吸収率 α_e を求めた結果、電解析出時間の経過に伴い α_e の値は増大した。15分間の電解析出処理によって約95%の日射吸収率 α_e が得られた。
- (3) 人工太陽照明灯を用いて光照射を行った結果、試験片の最高到達温度 T_{\max} は日射吸収率 α_e の増大に伴い増加した。 T_{\max} は、 α_e が約95%の試験片の場合に最も高く、約91°Cであった。

以上の結果から、アルマイト孔中にスズを析出させることにより、約95%の日射吸収率を示した試験片は、太陽光の照射によって約91°Cまで加熱できることが分かった。

参考文献

- 1) 齊藤武雄: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) 佐藤敏彦, 神長京子:新・アルマイト理論, カルロス出版株式会社, P.148 (1997)
- 5) 川合慧:AIの機能的アノード処理, 槇書店, P.150 (2005)
- 6) 早川亮, 他:山梨県工業技術センター研究報告, No.24, P.148 (2010)