

# 高効率太陽熱吸収技術に関する研究開発

早川亮<sup>1</sup>, 芦澤里樹<sup>1</sup>, 吉村千秋<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>山梨県工業技術センター, <sup>2</sup>山梨県富士工業技術センター)

**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分とした。その結果、試験片は黒色に着色された。また、これらの試験片において日射吸収率を測定した結果、約95 %の吸収率が得られた。

## Research and Development of High Efficient Solar Absorbing Technology.

Ryo HAYAKAWA<sup>1</sup>, Satoki ASHIZAWA<sup>1</sup>, Chiaki YOSHIMURA<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Yamanashi Industrial Technology Center, <sup>2</sup>Yamanashi 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, and these oxide films were colored black. As a result of measuring the absorptance of solar radiation by the colored films, we got about 95 % absorption rate.

### 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<sup>1)</sup>、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CO<sub>2</sub>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<sup>2)</sup>。

しかし実用化する際には、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、染色した試験片について染色性を調べるとともに、日射吸収率を測定した。

### 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<sup>3)</sup>。

試料には、50×67×0.3 mm、純度99 %の純アルミニウム板（株）山本鍍金試験器）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 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、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10×10 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<sup>4)</sup>。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として、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<sup>5)</sup>。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を混合した水溶液を用いた。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として電解析出時間2 ~ 15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。

## 2-4 皮膜の評価

### 2-4-1 色調の評価

電解着色法により着色した試料の着色性については、色調の変化を基にして評価を行った。色調変化は、紫外可視分光光度計(日本分光(株)製:V-570)を用いて測定し、 $L^*a^*b^*$ 表色系で表した。さらに、陽極酸化処理のみを施した試験片を未着色の基準試料として用い、着色後の試料との $L^*a^*b^*$ 表色系の差から各試料の色差 $\Delta E^*ab$ を算出した。

### 2-4-2 日射吸収率の測定

電解着色法により着色した試料の日射吸収率を測定するために、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 $\rho$ を測定した。測定位置は、着色された領域の中心近傍にける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、得られた反射率から、JIS R3106に基づいて日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アルマイト膜の膜厚測定

陽極酸化した試料表面の断面写真を処理時間5、30および120分間の場合を例として図1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2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60.9  $\mu\text{m}$ まで成長した。なお、今回の処理時間範囲における成膜速度は0.51  $\mu\text{m}/\text{min}$ であることが分かった。

### 3-2-1 皮膜の色調評価

着色を行う際の試験片には、30分間のアルマイト処理

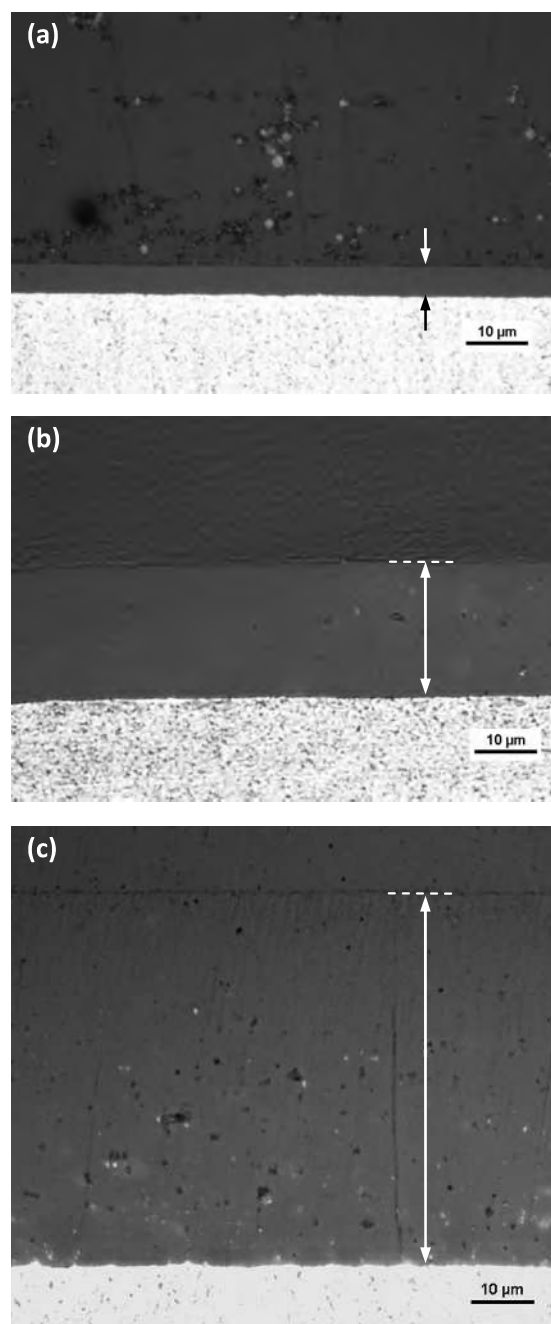


図1 陽極酸化処理を行った試料の断面観察写真  
処理時間: (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 120 min

を施し、約20.9  $\mu\text{m}$ の皮膜を形成させた試料を用いた。この膜厚は、これまでの研究で得られた結果において、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とされた値である<sup>6)</sup>。この試料を用いて電解着色法により着色したアルマイト膜の色調の評価は、紫外可視分光光度計を用いて測定した $L^*a^*b^*$ 表色系で表示する方法によって定量的に検討した。それぞれの試験片において、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3に示す。

アルマイト処理のみ(電解析出時間: 0 min)の場合と比

べ、2分間の電解析出時間により $a^*$ および $b^*$ の値は赤-黄系色の傾向に大きく変化し、明度は約39まで急激に減少した。このことから、2分間の電解析出により電解着色の効果が現れ始めていることが分かる。その後、電解析出時間の増加に伴い $a^*$ 、 $b^*$ および $L^*$ の値は減少し続けた。15分間の電解析出を行った結果、 $a^*$ および $b^*$ の値はそれぞれ-2.4および-1.5であり、わずかに緑-青系色を示しているが、無彩色を示す0に近づいた。 $L^*$ の値は約20まで減少し、黒に近い濃い色に着色されたことが分かる。

次に、紫外可視分光光度計による測定で得られた $a^*$ 、 $b^*$ および $L^*$ の値から、アルマイト処理のみ（電解析出時間：0 min）の試験片を基準として次式 (1) で表される色差 $\Delta E^*_{ab}$ の値を求めた。なお、この値が大きくなるほど着色が進行していると考えられる。

このようにして求めた色差 $\Delta E^*_{ab}$ の電解析出時間に伴う変化を図4に示す。

アルマイト処理のみ（電解析出時間：0 min）の場合と比べ、2分間の電解析出時間により $\Delta E^*_{ab}$ は約60まで急激に増大した。その後も $\Delta E^*_{ab}$ の値は電解析出時間の変化に伴い増大していき、15分間の電解析出処理を行った試験片における値は約76まで増大した。しかし、その変化量

は処理時間と共に緩やかになっており、これ以上の電解析出処理を行った場合においても、 $\Delta E^*_{ab}$ の値に急激な変化は現れず、平衡状態になると考えられる。

### 3-2-2 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 $\rho$ 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

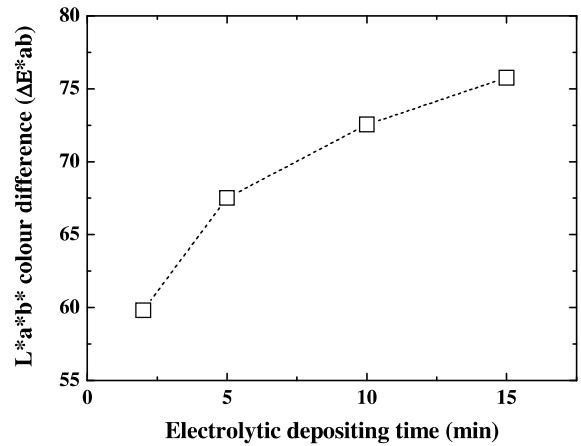


図4 電解析出時間に伴う色差変化

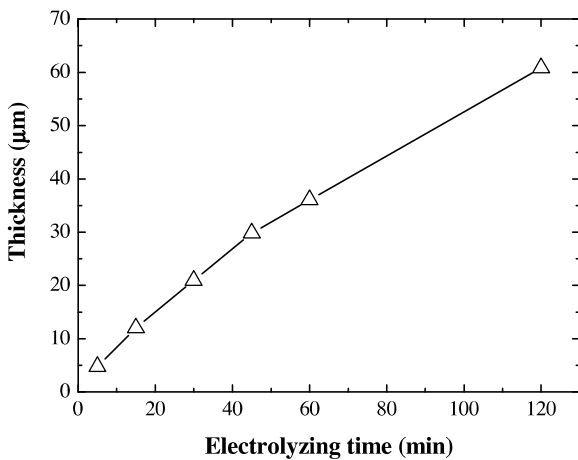


図2 電解時間に伴う膜厚の変化

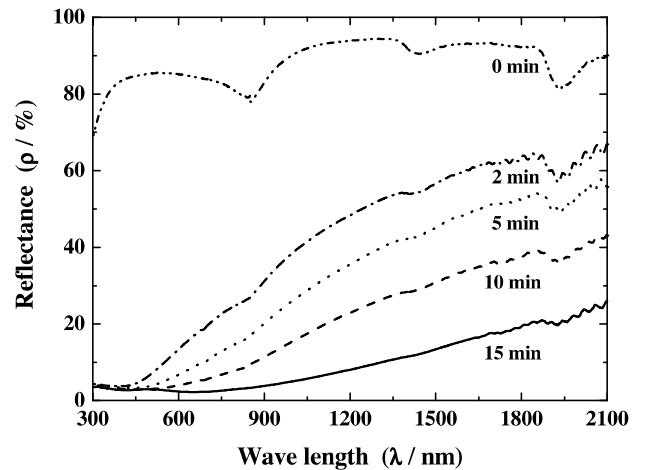


図5 電解析出時間に伴う分光反射率 $\rho$ の変化

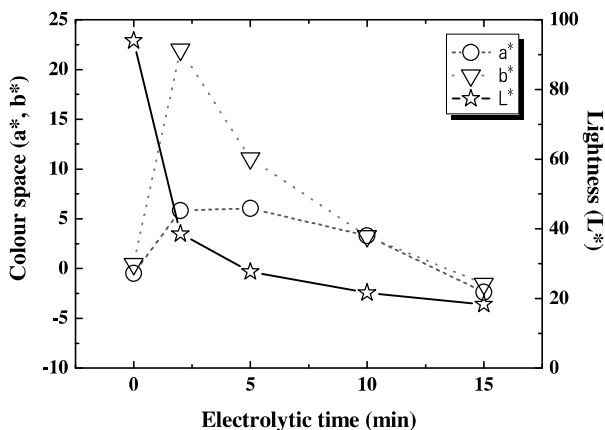


図3 電解析出時間に伴う色調変化

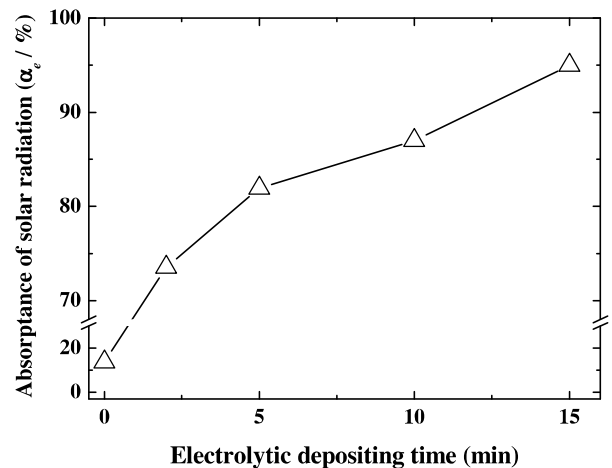


図6 電解析出時間に伴う日射吸収率 $\alpha_e$ の変化

における1ヶ所について測定した結果の場合を例として、図5に示す。

2分間の電解析出処理を行った試験片における $\rho$ の波形は、アルマイト処理のみ(電解析出時間:0 min)の試験片について得られた結果と比べて減少傾向に大きく変化した。その後も $\rho$ の値は電解析出時間の増大に伴いさらに減少し、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。その際、 $\rho$ の最低値は波長660 nmで約2.2%を示し、波長2100 nmにおける約26.0%が最高値であった。

次に式(2)に従って、紫外可視分光光度計による測定で得られた分光反射率 $\rho$ の値に日射の標準スペクトル分布を示す重係数 $E\lambda \cdot \Delta\lambda$ を乗じて加重平均し、日射

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \rho(\lambda)}{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad \text{----- (2)}$$

$$\alpha_e = 1 - \rho_e \quad \text{----- (3)}$$

反射率 $\rho_e$ を算出した。さらに、この日射反射率 $\rho_e$ および式(3)を用いて日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた。

以上の方法により求めた日射吸収率 $\alpha_e$ の電解析出時間に伴う変化を図6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 $\alpha_e$ 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13.7%から約73.6%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、 $\alpha_e$ の値は処理時間の増加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 $\alpha_e$ は約95.0%の値を示し、高い確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。

また、 $\alpha_e$ の値が電解析出時間に比例して増加しているのに対して、図4に示した色差 $\Delta E^*ab$ の変化量は緩やかであり、両者に相関関係は見られなかった。そこで、図3に示した電解析出時間に伴う色調変化に着目した場合、L\*a\*b\*表色系の中でも色座標値b\*のみが電解析出時間に比例して変化しているのが分かる。その際、b\*は黄色系から青色系に変化している。これらの事から色座標値b\*が、日射吸収率 $\alpha_e$ の変化に最も影響を与える因子である可能性が高いと考えられる。

#### 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。そして、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を用いてL\*a\*b\*表色系の値および日射吸収率を求めた。その結果、以下の知見が得られた。

硫酸濃度を15%、電解電圧を定電圧15 V、電解浴温度を20℃とした条件において、純アルミニウム試験片に対して5~120分間までの陽極酸化処理を行った。その結果、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60.9  $\mu\text{m}$ 、成膜速度は0.51  $\mu\text{m}/\text{min}$ であった。

電解着色法によって黒色に着色した試験片におけるL\*a\*b\*表色系を求めた結果、電解析出時間が2分間の試験片において色座標値a\*およびb\*の値は急激に増大し、電解析出時間が5分以上の試験片では再び急激に減少した。また、15分間の電解析出処理によって、a\*およびb\*の絶対値はほぼ0に近づき、わずかに緑-青色系を示す黒色に着色されることが分かった。

紫外可視分光光度計によって測定した分光反射率 $\rho$ から日射吸収率 $\alpha_e$ を求めた結果、電解析出時間に伴い $\alpha_e$ の値は増大した。15分間の電解析出処理によって約95.0%の日射吸収率 $\alpha_e$ が得られた。

以上の結果から、アルマイト孔中にスズを析出させる電解着色法によってアルマイト膜は黒色に着色され、その皮膜は約95.0%の高い効率で太陽光を吸収できることが分かった。

#### 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) 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：Al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)