

# 高効率太陽熱吸収装置の実用化に向けた研究開発

早川 亮・宮川 和幸・芦澤 里樹・八代 浩二

## Research and Development for Practical Use of High Efficient Solar Absorbing Device

Ryo HAYAKAWA, Wako MIYAGAWA, Satoki ASHIZAWA and Koji YATSUSHIRO

### 要 約

高効率太陽熱吸収装置の実用化を目的として、これまでに得られた知見を基に<sup>1-3)</sup>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。電解析出の条件として、電解液に硫酸スズを主成分とする水溶液を用い、電解電流を AC 0.2 A/dm<sup>2</sup>、浴温度を 20 °C、電解析出時間を 5 ~ 30 min とした。また、これらの試料に対して、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。30 min の電解析出により黒色化したパイプ状試料に対して、約 120 min の光照射（照度：1000 W/m<sup>2</sup>）を行った結果、パイプ内部の温度は約 108 °C まで上昇した。

### 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>4)</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開発が開始されており、太陽熱発電技術は電力市場に参入できるどころにまで近づいて来ている<sup>5)</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、きわめて高価な製造設備が必要となる。

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、これまで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ってきた。その際、アルマイト膜の着色方法には、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、板状試料の温度変化を測定した。その結果、20 min の光照射によって約 91 °C まで昇温出来ることが分かった<sup>3)</sup>。そこで、この選択吸収膜を用いた高効率太陽熱吸収装置の実用化を目的に、パイプ状試料を用いて、人工太陽照明灯による照射試験を行った。また、アルマイト膜における放射率の抑制を目的として、成膜処理の際にアルマイト膜中へ亜鉛を添加することを試みた。

### 2. 実験方法

#### 2-1 陽極酸化によるアルマイト膜形成

アルマイト膜の形成には、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<sup>6)</sup>。

試料には、φ30×1×120 mm の純アルミニウム系パイプ材 (A1070) を用いた。

試料の清浄化のための前処理として、アセトン中で超音波洗浄を行った後、80 °C に加熱した 15 % 硫酸中で 10 min 保持した。

図 1 に電解処理に用いた装置の概略図を示す。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 % 硫酸水溶液、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

脱脂処理を施した円筒形アルミニウム ( $\phi 150 \times 0.3 \times 200$  mm) を用い、電極間距離を 60 mm として 30 min の電解時間でアルマイト処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

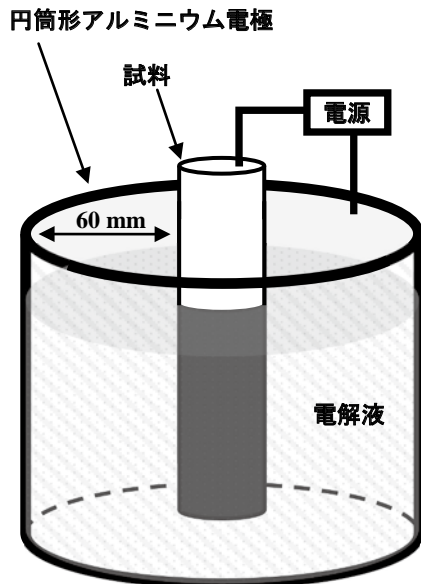


図1 電解処理装置の概略図

## 2-2 アルマイト膜の形成確認および膜厚測定

陽極酸化後、アルマイト膜が形成されていることを確認するために、ショットキー電解放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) (日本電子㈱, JSM-7001F) を用いて表面観察を行った。

表面観察には、陽極酸化後の試料から  $10 \times 10$  mm のサイズに切り出したのち、白金蒸着による導電処理を施した試験片を用いた。

また、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, ECLIPS MA200) を用いて断面観察を行った。

膜厚の測定には、アルマイト膜を形成させた試料から  $10 \times 10$  mm のサイズに試験片を切り出し、エポキシ樹脂中に埋没後、エメリー紙および粒径  $0.3 \mu\text{m}$  のアルミナ粉末を用いて断面を鏡面状態に研磨した試験片を用いた。

## 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には、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>7)</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>8)</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 90 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。電解処理は、アルマイト膜の形成と同様に図1に示す装置を用いて行った。電解析出条件は、電解槽電流を定電流法で  $AC 0.2 \text{ A/dm}^2$ 、浴温度を  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  とした。対極には脱脂処理を施した円筒形アルミニウム ( $\phi 150 \times 0.3 \times 200$  mm) を用いた。電極間距離を 60 mm として、析出時間 5 ~ 30 min 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 光照射に伴う試料内部の温度変化の測定

電解着色法により着色したパイプ状試料の昇温特性を評価するために、光照射に伴うパイプ内部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㈱, 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  $1000 \text{ W/m}^2$  とした。なお、照度は太陽光ソーラーパワーメーター (Tenmars Electronics㈱, TM-207) により測定した。

図2に評価容器の外観写真を示す。これは、試料を容器内部に固定した状態である。断熱効果を得るために、発泡スチロールにより周囲を覆われた木製の評価容器内に試料を固定し、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、測定箇所は、フッ素樹脂製のゴム栓により両端を封じたパイプ状試料における内部空間の中心部分とした。また、評価容器内の底部には反射パネルを設置し、パイプ状試料の下部に対しても光が照射される構造とした。

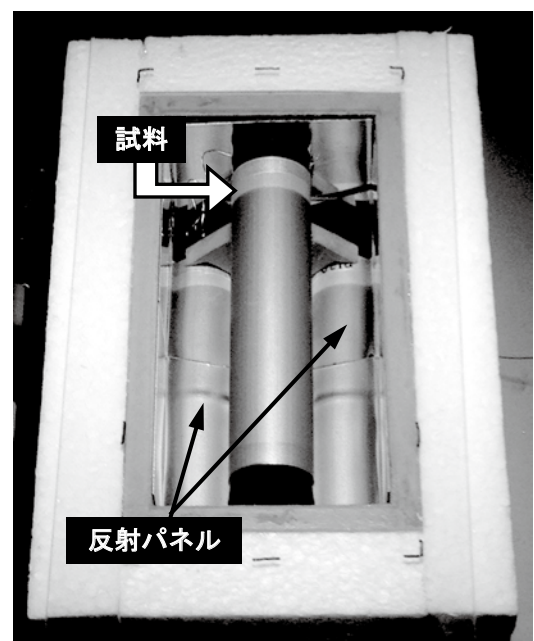


図2 光照射に伴う試料内部の温度変化を測定するための評価容器

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、人工太陽照明灯の電源を投入してから 10 min 保持したのちに試料への照射を開始した。照射時間は 120 min とした。この時間は、光照射によるパイブ状試料内部の昇温速度が 1 °C/min 以下まで減少し、内部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。

なお、照射後の温度変化においても、試料内部の温度が室温付近に低下するまで測定を続けた。

## 2-5 アルマイト膜中への亜鉛の添加

### 2-5-1 交流および交直重畳によるアルマイト膜形成

太陽熱吸収装置における昇温効率および最高到達温度を更に向上させるための対策として、アルマイト膜における放射率の抑制が挙げられる。そのための方法としてアルマイト膜を形成させる際に、バナジウムおよび亜鉛などアルミニウム以外の異種金属を膜中に取り込ませ、放射率の抑制機能を付加することが考えられる。その際、電源にはこれまで用いていた直流ではなく、交流または交直重畳を用いる必要がある。また、酸化亜鉛は遠赤外領域の光を反射する可能性があると考えられることから、本研究ではアルマイト膜中に取り込ませる金属として亜鉛を選択した。

そこで、硫酸亜鉛を溶解させた硫酸水溶液を電解液として用い、交流および交直重畳にてアルマイト処理を行い、アルマイト膜を形成させた。

試料には、50×67×0.3 mm の純アルミニウム系板材 (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。まず、評価基準となるアルマイト膜の形成は、15 % 硫酸水溶液、浴温度を 20 °C とし、交流 (AC : 8 V) および交直重畳 (AC+DC : 8 ~ -12 V) により行った。電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。その際、対極には試料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 10 ~ 60 min の電解時間で処理を行った。

次に、亜鉛の添加状況を評価するために、15 % 硫酸水溶液に 15 g/L の濃度で硫酸亜鉛を溶解させた混合水溶液を用いて、陽極酸化処理を交流 (AC : 8 V) および交直重畳 (AC+DC : 8 ~ -12 V) , 浴温度 20 °C により行った。その際、対極には試料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 10 ~ 45 min の電解時間で処理を行った。なお、電解処理中は電解液の攪拌を十分に行った。

### 2-5-2 アルマイト膜の膜厚測定

交流および交直重畳による陽極酸化処理の後、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 (楨ニコン, 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することで作製した。これを金属顕微鏡により断面観察し、皮膜の厚さを測定した。

### 2-5-3 亜鉛の添加状態の評価

交流および交直重畳による陽極酸化処理の後、形成されたアルマイト膜中への亜鉛の添加を確認するために、アルマイト膜の深さ方向における亜鉛の分布状態をマーカー型高周波グロー放電発光分光分析 (GDS) (HORIBA JOBIN YVON 社, JY5000RF) により測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1 アルマイト膜の表面観察および膜厚測定

30 min の陽極酸化処理を行った試料の表面観察写真を図 3 に、断面観察写真を図 4 に示す。

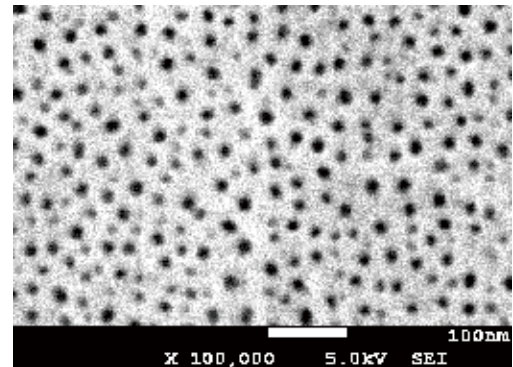


図 3 30 min の陽極酸化処理を行った試料の表面観察写真

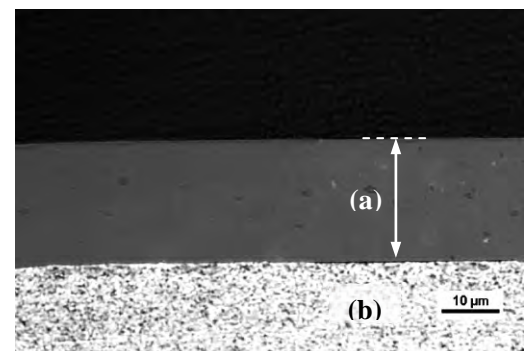


図 4 30 min の陽極酸化処理を行った試料の断面観察写真 ( a ) : アルマイト膜, ( b ) : アルミニウム

図 3 に示した表面観察の結果、直径約 20 nm の空孔が試料表面に多数存在していることが確認された。これは、アルマイト膜特有の構造を示しており、本研究の条件下

においてアルマイト膜が形成されていることが分かった。

図 4 に示した断面観察の結果、約 21  $\mu\text{m}$  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 min 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<sup>8)</sup>。

### 3-2 電解析出時間に伴う着色試料の外観変化

図 5 に電解着色により着色したアルマイト膜において、電解析出時間に伴う外観変化を示す。比較試料の例として析出時間を 0 min, 15 min, 25 min および 35 min とした試料の外観を示す。これらの外観写真より、析出時間の増加に伴ってアルマイト膜の色調は黒色に近づき、35 min の析出処理によって、ほぼ完全に黒色に着色されることが分かった。

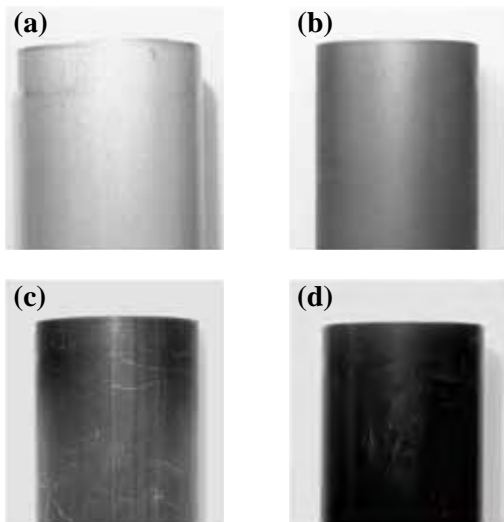


図 5 円筒形試料における色調の電解析出時間依存性  
((a) : 0 min, (b) : 15 min, (c) : 25 min, (d) : 35 min)

### 3-3 光照射に伴う試料内部の温度変化の測定

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について、試料無し、5, 15, 25 および 30 min の電解析出処理を行った試料に対して測定した結果を図 6 に示す。

光照射を開始した直後の温度変化は、いずれの試料においても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、昇温速度が 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  以下になった時点で試料温度が平衡状態であると判断し、光照射を終了した。光照射終了までに経過した時間は、最も大きな温度変化を示した試料（電解析出時間：30 min）において約 120 min であった。そのため、この経過時間を照射時間に設定し、照射条件として他の試料にも適用

した。また、照射時間が終了した時点における試料の温度を最高到達温度とした。なお、光照射の終了後、試料内部の温度は急激に低下し室温に至った。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。

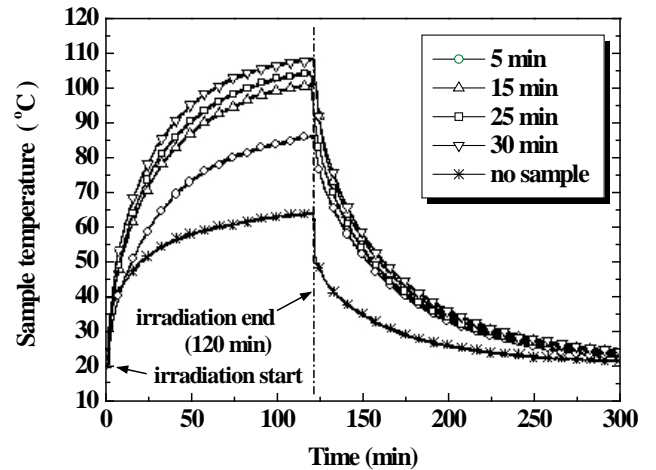


図 6 光照射に伴うパイプ状試料内部の温度変化

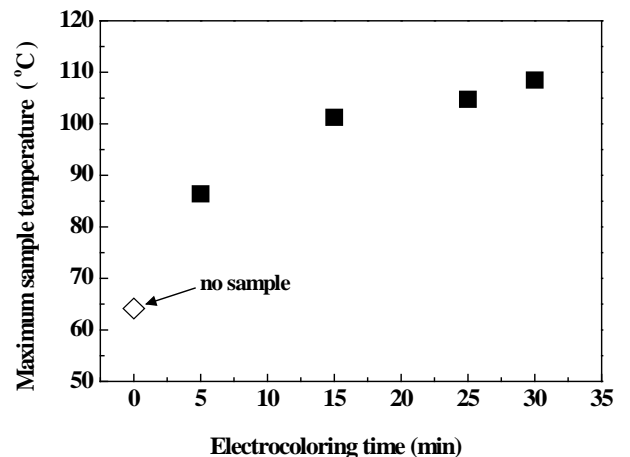


図 7 光照射による最高到達温度の電解析出時間依存性

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の電解析出時間依存性を、図 7 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最高到達温度も合わせて示す。なお、その値は約 64  $^{\circ}\text{C}$  であり、試料を用いていない事から電解析出時間を 0 min とした。

各試料の最高到達温度は、電解析出処理時間が 5 min の場合が約 86  $^{\circ}\text{C}$ 、15 min の場合が約 101  $^{\circ}\text{C}$ 、25 min の場合が約 104  $^{\circ}\text{C}$ 、30 min の場合が約 108  $^{\circ}\text{C}$  であった。このことから、本研究において作製した試料においては、太陽光の照射によって約 108  $^{\circ}\text{C}$  までの昇温が可能であることが分かった。

この温度は、これまでに得られた板状の試料における最高到達温度（約 91 °C）<sup>3)</sup> に比べ約 17 °C 高い値を示している。この差は、試料の形状がパイプ状になることで太陽光を受光する表面積が増加したこと、およびパイプ内部の空間における密閉性が向上したためであると考えられる。

これらのことから、受光面積をより増加させることによって、さらに高い温度まで昇温出来る可能性があると考えられる。

### 3-4 交流および交直重量アルマイト膜の膜厚測定

15 % 硫酸水溶液および 15 g/L の濃度で硫酸亜鉛を溶解させた 15 % 硫酸水溶液を用いて、それぞれ交流 (AC : 8 V) および交直重量 (AC+DC : 8 ~ -12 V) で陽極酸化処理を行った試料について断面観察を行い、アルマイト膜の膜厚を測定した結果を図 8 に示す。

また、15 % 硫酸水溶液、DC 15 V で作製したアルマイト膜における膜厚測定結果<sup>1)</sup> も合わせて示す。

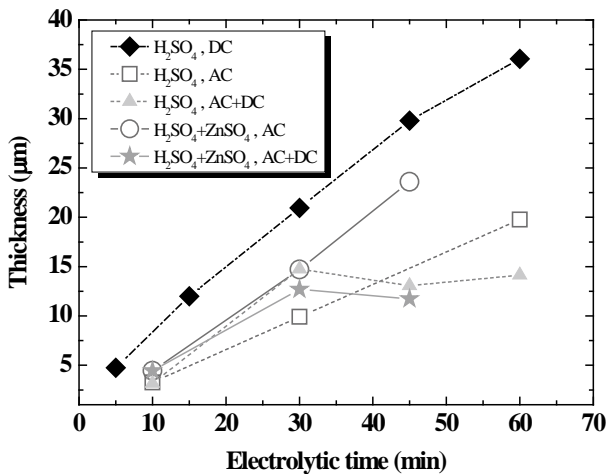


図 8 AC, AC+DC による膜厚の電解時間に伴う変化 (AC : 8 V, AC+DC : 8 ~ -12 V)

まず、15 % 硫酸水溶液、AC 8 V による処理の場合、膜厚の変化は、DC 15 V の場合と同様に電解時間の経過に比例して増大した。成膜速度は、約 0.3 μm/min であった。この値は、直流における約 0.7 μm/min に対して 1/2 以下である。これは交流で処理することによって、試料が陽極となっている時間が直流に比べ 1/2 以下になるためであると考えられる。

15 % 硫酸水溶液、AC+DC 8 ~ -12 V による処理の場合、電解時間が 30 min までの膜厚は時間の経過に比例して増大したが、それ以上の電解時間においては膜厚に変化は見られず、約 14 μm でほぼ一定であった。これは、膜形成の初期においてはアルミニウムの酸化反応が主に生じているが、酸化アルミニウムの成長に伴い酸化

アルミニウムの溶解反応の影響が大きくなり、最終的にアルミニウムの酸化反応と酸化アルミニウムの溶解反応が平衡状態になった事を示唆している。そのため、60 min の電解処理において約 14 μm の膜厚しか得られなかったと考えられる。

次に、15 % 硫酸水溶液に硫酸亜鉛を 15 g/L 溶解させた混合水溶液、AC 8 V による処理の場合、10 ~ 45 min の電解処理により約 4 ~ 24 μm の膜が形成された。

混合水溶液、AC+DC 8 ~ -12 V による処理の場合、10 ~ 30 min の電解処理により約 4 ~ 13 μm の膜が形成された。しかし、45 min の電解処理によって得られた膜厚は約 12 μm であり、30 min の処理からのさらなる膜成長は見られなかった。これは、15 % 硫酸水溶液の場合と同様に、膜形成の初期においてはアルミニウムの酸化反応が主に生じているが、酸化アルミニウムの成長に伴い酸化アルミニウムの溶解反応の影響が大きくなり、最終的にアルミニウムの酸化反応と酸化アルミニウムの溶解反応が平衡状態になった事を示唆している。そのため、45 min の電解処理において約 12 μm の膜厚しか得られなかったと考えられる。

また、15 % 硫酸水溶液の場合、電解時間 30 min における AC および AC+DC による膜厚は、それぞれ約 10 μm および約 15 μm であり、AC+DC の方が厚い膜を形成していた。一方、混合水溶液の場合、電解時間 30 min における AC および AC+DC による膜厚を比較すると、膜厚はそれぞれ約 15 μm および約 13 μm であり、AC の方が厚い膜を形成していた。このことより、硫酸亜鉛を溶解させることによって酸化アルミニウムの溶解反応が促進されると考えられる。

### 3-5 GDS による亜鉛の分布状態の測定

15 % 硫酸水溶液に硫酸亜鉛を 15 g/L 溶解させた混合水溶液、AC 8 V および AC+DC 8 ~ -12 V で電解処理を行い作製したアルマイト膜の深さ方向における亜鉛の分布状態を、マークス型高周波グロー放電発光分光分析 (GDS) を用いて測定した。測定元素は、アルミニウム、硫黄および亜鉛とした。AC+DC、電解時間 30 min で処理した試料の場合を例として図 9 に示す。

アルミニウムにおけるスパッター時間の経過に伴う強度は、約 120 sec 程度までほぼ一定であるが、約 150 sec 以降で急激に増大している。このことから、スパッター時間が約 120 ~ 150 sec となる領域がアルマイト膜と素地であるアルミニウムとの境界であると考えられる。

硫黄の強度はアルミニウムと同様に約 120 sec 程度までほぼ一定であるが、約 150 sec 以降で急激に減少している。このことから、硫黄はアルマイト膜中に取り込ま

れており、深さ方向に対してほぼ均一に分布していることが分かった。なお、約 40 sec 付近に見られているピークはグロー放電に起因するノイズである。

亜鉛の強度は、ほとんど観測されず、アルマイト膜の境界付近においても変化がなく、膜中における亜鉛の分布は確認されなかった。

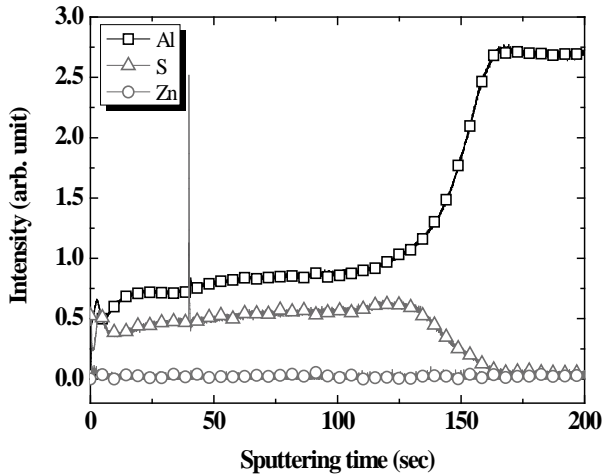


図 9 Al, S および Zn の深さ方向に対する分布状態の GDS による測定結果  
( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{ZnSO}_4$ , AC+DC : 30 min)

これらの結果は、AC、電解時間 10、30 min および AC+DC、電解時間 10 min で処理した試料においても同様であった。このことから、本研究の実験条件下においては、アルマイト膜の膜中に硫黄は取り込まれるが、亜鉛を取り込むことが出来ない事が分かった。

#### 4. 結 言

板状試料において、これまでに行ってきた選択吸収膜の研究開発で得られた知見を基に、パイプ状試料に陽極酸化法を用いたアルマイト膜を形成させるとともに Sn の電解析出による黒色化を施し、太陽熱吸収装置の実用化に向けた評価を行った。着色したアルマイト膜の特性評価として、人工太陽照明灯を用いた光照射に伴うパイプ状試料内部の温度変化を測定した。

その結果、試料内部の最高到達温度は電解析出時間の増加に伴い上昇した。最高到達温度は、30 分間の電解析出処理を行った試料の場合が最も高く、約 108 °Cであった。

また昇温効率の向上を目的として、アルマイト膜中への亜鉛の添加を試み、マークス型高周波グロー放電発光分光分析 (GDS) を用いて、アルミニウム、硫黄および亜鉛の深さ方向における濃度分布を測定した。

その結果、本研究の実験条件下においては、アルマイト膜中に硫黄の分布は見られたが、亜鉛の分布は確認されなかった。

#### 参考文献

- 1) 早川 亮, 他 : 山梨県工業技術センター研究報告, No. 24, p. 148 (2010)
- 2) 早川 亮, 他 : 山梨県工業技術センター研究報告, No. 25, p. 82 (2011)
- 3) 早川 亮, 他 : 山梨県工業技術センター研究報告, No. 26, p. 57 (2012)
- 4) 斉藤 武雄 : ヒートアイランド, 講談社, p. 417 (1997)
- 5) 玉浦 裕 : 太陽エネルギー 有効利用最前線, p. 3 (2008)
- 6) 山口 裕 : 軽金属, Vol. 59, No.4, p. 204 (2009)
- 7) 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)
- 8) 川合 慧 : Al の機能的アノード処理, 槇書店, p. 150 (2005)