

# 研究終了報告書

## 「光と微細構造による温調機能の開拓」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：石井 智

### 1. 研究のねらい

バルクの吸収率や放射率などの光学特性は、物質固有の値である。しかし、ナノ光学の発展によりナノ構造を作製することで、構造を構成する個々のバルクの光学特性とは全く異なる光学特性を得られるようになってきた。本研究では、ナノ構造による実効的な光学特性を用いて放射冷却と光熱変換を対象とした。

放射冷却では、特に屋外の日中放射冷却を対象とした。放射冷却は、地表の熱が熱放射により上空に逃げることで冷える現象である。日中でも地表から上空への熱放射は起きているが、太陽熱の影響の方が大きいので、日中に放射冷却によって冷えることは一般的に体感しない。しかし、太陽光を反射しつつ熱放射できれば、日中でも太陽光の影響を受けずに放射冷却できる。日中放射冷却の研究は、脱炭素化社会の流れを受け、この10年弱の間に急速に発展した。しかし、従来の多くの実証は放射冷却が起きやすい乾燥地域に行われていて、日本のような湿潤地域での実証は限られていた。また、ほとんどの研究は日中放射冷却によって冷やすこと自体に注力していて、冷却で生じる温度差を利用した研究は行われて来なかった。そこで、放射冷却の研究では、①湿潤地域向けの日中放射冷却構造の作製、と、②放射冷却による熱電発電、に取り組んだ。日中放射冷却構造では、太陽光反射率99%を目指して太陽熱の影響を最小限に抑え、赤外放射率を大気窓をより広帯域にすることで熱放射を大きくすることを目標とした。更に構造の熱伝導率が高くなるように設計することで構造下部の熱が構造上部から熱放射で逃げやすいようにした。放射冷却による熱電発電では、昼も夜も発電し続ける素子の開発を目指した。

光熱変換は、光照射によって非照射部が光吸収によって加熱される現象であり、太陽熱温水器やレーザーパワーメータなどで使われている。先述の通りナノ構造によって光吸収を自在に設計できるが、ナノ構造によって熱伝導を制御することも可能で、フォノンニック結晶として研究が発展している。本研究では、ナノ構造によって光吸収率を高め、同時に熱伝導率を下げることで光照射部の温度上昇を薄膜やバルクの場合と比較して何十倍も高くすることを目指した。本研究の成果は、最近研究が精力的に行われている太陽熱蒸留や光熱変換を利用したウイルス検出に用いられるナノ構造の設計において有用な指針を与えることが記載される。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

日中放射冷却構造の研究では、まず正反射により98%の太陽光反射率を持つ多層膜を開発した。反射層として銀薄膜と誘電体多層膜を積層することで紫外から近赤外まで高い反射率を実現した。広帯域の赤外放射率はサファイア基板と誘電体多層膜、及び太陽光に対して透明なPMMA層を積層することで得た。作製した試料は屋外測定で、銀薄膜より低温になり、太陽熱の影響を受けずに放射冷却が起きていることを実証した。

放射冷却による温度差を利用した熱電発電では、ガラス基板の裏面にアルミ薄膜を蒸着しただけの単純な日中放射冷却基板を、熱電モジュールに搭載した素子を作製した。この素子は屋外で 24 時間継続して 1mV 以上発電し続けることを実証した。

放射冷却による発電において、放射冷却に加えて太陽熱加熱も同時に利用できると屋外環境を有効利用した発電ができる。そのような熱電素子として、透明な熱電薄膜を利用した素子を 2 種類考案した。一つ目は IGZO とヨウ化銅の薄膜を用いた構造で、温度差を大きくするために薄膜を素子に対して直立して配置する工夫をした。こうすることで、薄膜が素子と平行な場合に比べて起電力を 100 倍以上大きくなり、昼は放射冷却と太陽熱を同時に利用して温度差を得られるため夜より大きな起電力を得た。二つ目の構造として、イットリウム鉄ガーネット (YIG) とプラチナ薄膜から成るスピントロニックデバイスを使った素子を開発した。この素子はスピンゼーベック効果で発電する。本素子でも昼夜共に発電できることを確認し、昼の方が夜間より大きな起電力を得た。放射冷却を利用した熱電素子は、オフグリッドセンサーの自立電源としての用途が期待される。

光熱変換の研究では、ナノ構造が光吸収と熱伝導に寄与する影響を系統的に探索するため、シリコンで周期、幅、深さの異なるピラー構造とホール構造を作製した。測定は反射率測定と顕微ラマン分光から、吸収率とレーザー照射時の温度上昇を計測した。解析ではナノ構造の幅を周期で規格化した無次元数を導入し、無次元数に依存して温度上昇率が変化することを明らかにした。一方、光吸収率は無次元数には依存せず、周期と幅を最適化することで吸収率 95% 以上が得られた。これらの結果は、高い温度上昇率を得るナノ構造の指針となる。

## (2) 詳細

### 1. 多湿地域向け日中放射冷却構造の開発

これまでの日中放射冷却構造は、太陽光反射率 90% 以上、大気の窓の波長帯(波長 8-13 $\mu\text{m}$ )でのみ放射率が高いものが多かった。その理由は、乾燥地域で日中放射冷却構造の開発が進んできたことによる。一方、日本は湿度が高いため、大気の窓の透過率が高くない。そのため、開発に当たり極力太陽光の影響を小さくするために太陽光反射率 98% 以上を目標とし、放射率は大気の窓より広帯域にすることで湿潤地域でも放射冷却が起こるようにした。放射率が広帯域であることは、冷却対象が気温以上の時に有利であるため、放熱用途に適している。

太陽光の反射の仕方には正反射と拡散反射があり、本報告書では正反射構造について報告する。正反射する構造では、銀薄膜の上にサファイア基板を挟んで紫外域で高い反射率を持つ誘電体多層膜(DBR)を積層することで、紫外から近赤外まで高い反射率を得て、太陽光反射率 98.7% を達成した。放射率は、波長 6-20 $\mu\text{m}$  において平均 0.8 以上を達成した。屋外測定では、開発した日中放射冷却構造は直射日光を遮って記録した気温より低温になることを実証した。

### 2. 放射冷却を利用した熱電発電素子の開発

日中放射冷却による熱電発電では、日中放射冷却基板としてガラス基板の裏面に膜厚

100nmのアルミ薄膜を蒸着したものの作製した(図 1(a)参照)。この日中放射冷却基板を熱電モジュールに搭載し、屋外に放置したところ、24 時間発電し続けること確認した(成果リスト 1)。本構造はコンセプト実証のために単純化した構造であるが、こんな構造でも昼も夜も放射冷却によって周囲より低温になったことを示している。比較のため、黒体塗料を塗ったガラス基板を熱電モジュールに搭載したものも作製し、屋外測定を行った。この試料は、昼と夜で起電力の符号が異なり、基板の温度が昼と夜で周囲に対して逆転していたことを示唆する。加えて、太陽が雲で陰ったり風が少し強くなるとその都度起電力が大きく変化し、符号が逆転することも日中複数回起こった。日中放射冷却基板を搭載した素子は、このような環境変化が与える影響に敏感ではなく、この点も日中放射冷却基板を用いる利点であると考えられる。

### 3. 放射冷却と太陽熱を利用した熱電発電

日中放射冷却基板を用いると、太陽光を反射するため太陽熱を利用できない。もし日中太陽熱と放射冷却を同時利用できれば、日中は放射冷却だけの場合より大きな温度差を得て熱電発電量が増える。太陽熱と放射冷却を同時に利用できる熱電素子として、透明な熱電薄膜を利用した素子を2種類考案した。一つ目はn型とp型の導電性銅薄膜を用いた構造である(図 1(b)参照)。温度差を大きくするために薄膜を素子に対して直立して配置し、上部に太陽光に対して透明で赤外では不透明なプラスチック板、下部には黒体を塗ったプラスチック板を配置した。こうすることで、昼は放射冷却と太陽熱を同時に利用して温度差を得られる。また、今回採用した直立型の構造は、薄膜が素子と平行な場合に比べて起電力を100倍以上大きくできる。屋内で屋外環境を模擬して行った測定では、放射冷却しか利用できない夜より大きな1mV以上の起電力を得た。また、屋外で行った測定では、24時間常時発電し続け、昼の起電力が夜より大きくなることを確認した(図 1(d)参照)。

二つ目の構造は、イットリウム鉄ガーネット(YIG)とプラチナ薄膜から成るスピントロニックデバイスを使った素子である(図 1(c)参照)。この素子は、スピンゼーベック効果で発電する。YIG層を上向きにすることで、YIGは太陽光を透過して熱放射し、プラチナ層が太陽光を吸収することで、日中は太陽熱と放射冷却を同時利用した発電する。本素子でも屋外で昼夜共に発電できることと、昼の方が夜間より大きな起電力を得られることを確認した(成果リスト 2)。放射冷却を利用した熱電素子は、オフグリッドセンサーの自立電源としての用途が期待される。

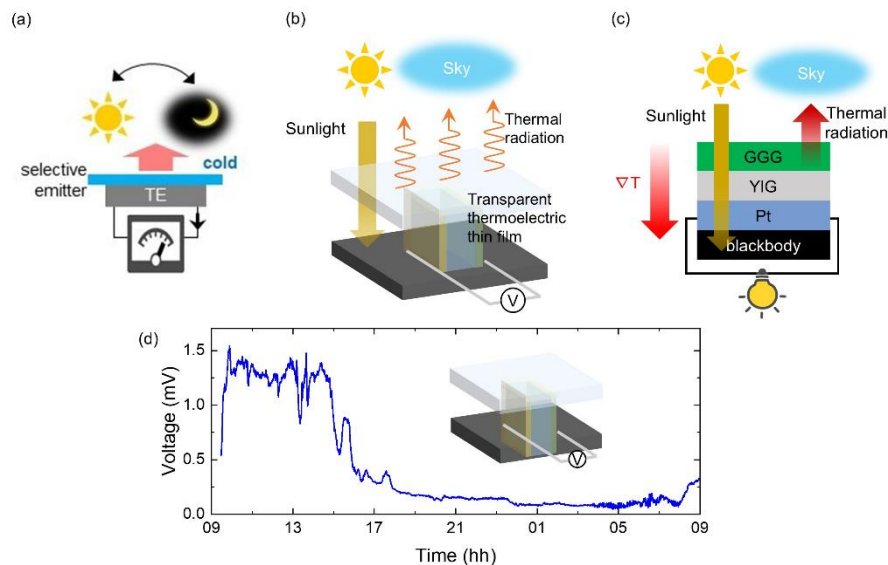


図 1 (a)放射冷却を利用した熱電素子、(b)太陽熱と放射冷却を同時利用可能な熱電素子、(c) スピンゼーベック効果により太陽熱と放射冷却を同時利用可能な熱電素子、の模式図。(d)図 (b)の構造を持つ素子を屋外に置いて測定した起電力。測定日は 2022 年 8 月 3~4 日。

#### 4. ナノ構造を用いた光熱変換における光吸収と熱伝導率の制御

試料への光照射によって起きる光熱変換では、試料の光吸収率と熱伝導率が被照射部の温度上昇を決定する。本研究では、ナノ構造によって実効的な光吸収率と熱伝導率を制御し、光吸収率が高く熱伝導率が低い構造の探索を行った。微細加工のしやすいシリコンを用いた研究では、周期、幅、深さの異なるピラー構造とホール構造を電子線リソグラフィとドライエッチングにより作製した。周期と幅は数百ナノメートルのオーダーで変化させ、高さはサブミクロンから最大  $5.7\mu\text{m}$  まで変化させた。測定は反射率測定と顕微ラマン分光を行い、ストークスピークの温度依存性から波長  $514\text{nm}$  のレーザー照射時の温度を算出した。解析ではナノ構造の幅を周期で規格化した無次元数を導入し、光吸収率で規格化した温度上昇率が無次元数に依存して変化することを明らかにした。このことは、周期と幅が異なる構造でも、無次元数が等しければ温度上昇率が一定であることを意味する。また、高さが高くなるにつれて温度上昇率は大きくなった。一方、光吸収率は無次元数には依存せず、周期と幅を最適化することで吸収率 95%以上が得られた。温度上昇率の結果も光吸収率の結果も有限要素法による数値計算でよく再現された。

これらの結果は、今回作製した試料では、ナノ構造は熱伝導に関しては有効媒質とみなせるものの、光吸収に関しては有効媒質とみなせないことを示す(成果リスト 3)。また、温度上昇率は光吸収率よりも熱伝導率に依存することも本解析により明らかにした。なお、同様の結果は、窒化チタンやアルミナの微細構造に対象とした研究でも得られた。

#### 3. 今後の展開

日中放射冷却構造については、従来のものにより日本の気候に合ったものができてきた。今後は耐久性試験と耐久性が 10 年よりも極端に短い場合は耐久性を延ばすための改善が必要である。また、用途の選定も社会実装のためには重要である。日中放射冷却構造で見

込める放熱量は、今回の開発した構造でもせいぜい100-150W/m<sup>2</sup>であるため、データセンターのように発熱の多いところには施工しても効果がない。分電盤や通信基地局など比較的小規模な機器を有する建屋の外壁に日中放射冷却機能を持った塗料を塗り、ファンや空調の電力消費を削減する目的で使用するのが現実的な用途の一つと考える。耐久性の向上と低価格化を図ることで、数年以内の実装が可能だと考える。

放射冷却を利用した熱電発電素子は、オフグリッドのセンサーの自立給電としての用途が有望である。太陽電池と異なり、昼も夜も常時発電できるため、基本的に蓄電機構が不要であるのが利点である。しかし、現状の素子では起電力が1mV程度なので、これを一桁高くすることが実用化への鍵になる。現状の素子でも直列につなぐことで発電量を大きくできるが、素子自体の発電量を上げるために素子構造の改良も今後の課題である。高出力化と耐久性向上を今後2-3年の間に行い、これらが順調に行えれば5年以内の実装が可能と考える。スピンゼーベック効果で発電する素子については、スピンゼーベック効果の発電効率がゼーベック効果による発電効率より現状3桁以上低い。そのため、本素子は現状では実装には遠いため、スピンゼーベック効果の発電効率の向上が待たれる。

ナノ構造を用いた光熱変換時の光吸収と熱伝導の制御は、当初はナノ構造によってフォノンの波動性に起因する熱伝導制御を狙っていた。しかし、作製した試料の周期が数百ナノメートル台だったこともあり、コヒーレンス性に基づく熱伝導制御は観測されず、インコヒーレント性による熱伝導率の制御しか行えなかった。それでも、インコヒーレントな熱伝導においてナノ構造が光吸収と熱伝導に及ぼす影響を系統的に明らかにした初めての研究として、意義はあったと考える。ナノ構造を用いた光熱変換は、光熱変換を利用したウイルス検出や太陽熱蒸留などで研究されている。本研究が示した、ナノ構造と光熱変換効率の関係は、これらの応用においてナノ構造を設計する指針となることが期待され、タイムスパンは数年以内を想定する。

#### 4. 自己評価

研究開始から1年くらいは、応募時に提案した研究内容を具体化できずにいた。その後、総括やアドバイザーとの面談を通して研究内容を一部変更して具体化し、その後は本報告書に記載の3つのテーマ(放射冷却、放射冷却を利用した熱電発電、ナノ構造を用いた光熱変換)に注力した。その結果、日中放射冷却構造については過去最高の太陽光反射率の実現、熱電発電について放射冷却と太陽光を利用できる熱電発電の初めての実証、光熱変換についてはナノ構造と温度上昇の新たな指針の提唱、と大きく3つの成果を得た。そのため、研究目的は概ね達成できたと考える。

研究の進め方は、大学に比べて少ないマンパワーで研究を効率的に進め、予算は共有設備を活用することで物品購入に充てる費用を抑えることができた。研究成果の波及効果を議論するのは時期尚早だが、波及を齎す基礎的な成果は得られたと考える。

#### 5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:19件

1. Satoshi Ishii, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao, “Radiative cooling for continuous thermoelectric power generation in day and night”, Appl. Phys. Lett. 117, 013901 (2020)

日中放射冷却機能を持った基板は、屋外に置くことで昼も夜も放射冷却で冷える。本研究では、日中放射冷却基板を熱電モジュールに設置した素子を作製し、屋外での放射冷却で温度差を生じさせて 24 時間常に発電し続けられることを実証した。今回開発した素子はオフグリッドセンサーの自立給電としての用途が期待される。

2. Satoshi Ishii, Asuka Miura, Tadaaki Nagao, Ken-ichi Uchida, “Simultaneous harvesting of radiative cooling and solar heating for transverse thermoelectric generation”, Science and Technology of Advanced Materials, 22, 441-448 (2021)

放射冷却基板を使った熱電発電では、日中は太陽光を反射するため、発電に利用できない。そこで、本研究では太陽光に対して透明な材料を選択し、スピンゼーバック効果により太陽熱と放射冷却を同時に利用して発電する環境発電モジュールを実証した。実際、屋外と屋内の実験から、日中は太陽熱を利用することで放射冷却のみの場合より大きな起電力を得られた。加えて、夜は放射冷却により発電することも確認した。本素子も高出力化することで、オフグリッドセンサーの自立給電用途が見込まれる。

3. Satoshi Ishii, Makoto Higashino, Shinya Goya, Evgeniy Shkondin, Katsuhisa Tanaka, Tadaaki Nagao, Osamu Takayama, Shunsuke Murai, ” Extreme thermal anisotropy in high-aspect-ratio titanium nitride nanostructures for efficient photothermal heating”, Nanophotonics, 10, 1487-1494 (2021)

ナノ構造は、実効的な光の吸収率や熱伝導率を大きく変えることができる。本研究では、周期 400nm のチューブ構造とトレンチ構造を窒化チタンで作製し、光熱変換による温度上昇を実験と計算により評価した。その結果、ナノ構造によって光の吸収率が上がり、熱伝導率が下がったため、平坦な薄膜と比較して最大 100 倍以上光熱変換による温度上昇が大きくなることを実証した。

## (2)特許出願

研究期間全出願件数:2 件(特許公開前のものも含む)

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

### 【受賞】

1. 文部科学大臣表彰 若手科学者賞 (2021)
2. 第 15 回わかしゃち奨励賞(基礎研究部門)優秀賞 (2020)
3. 理事長賞進歩賞 (2020)

### 【プレスリリース(全て出版社に選ばれて出版社が行ったもの)】

1. 「最先端材料科学研究: スピンゼーバック効果を用いた横型熱電発電素子」Science and Technology of Advanced Materials 誌 プレスリリース (2021/06/30, online)
2. “Spinning electricity from heat and cold”, Asia Research News (2021/06/29, online)
3. “Cooling Mechanism Increases Solar Energy Harvesting for Self-Powered Outdoor Sensors”, AIP publishing (2020/07/07, online)