

■ 技術報告 ■

太陽熱コレクタ用選択吸収塗料

Selective Paints for Solar Collectors

小坂橋 正 康* 山本 盛 男**

Masayasu Koitabashi Morio Yamamoto

1. ま え が き

選択吸収塗料は一般に無機顔料と有機ポリマーからなり、金属面への塗膜は顔料による大きな太陽光吸収率と金属面に基づく小さな熱放射率を与える。熱放射率を小さくするには、塗膜の赤外線透過率を大きくすることが必須条件であり、塗膜構成材の赤外線透過率を大きくするか、塗膜を薄くするかの方法による。現状の選択吸収塗料は優れた耐久性をもつ反面、塗膜の赤外線透過率は小さく、その選択吸収性を十分に発揮させるには塗膜を極めて薄く均一に形成する必要がある、製作技術上の大きな課題となっている¹⁾。

この研究では厚い塗膜に対して有効な選択吸収性を付与するため、塗膜構成材の赤外線透過率を大きくする観点より選択吸収塗料を検討した。試作した塗料において、予想された塗膜厚一選択吸収特性を得たので一連の実験結果を報告する。

2. 選択吸収塗料の試作

2.1. バインダの選定

バインダの候補としては有機ポリマーの中から文献²⁾を参考にして、まず赤外線透過率の大きなものを選出し、ついで赤外線透過率の測定および塗料化予備実験の結果より数種にしぼった。ポリエチレン、ポリプロピレンのように赤外線透過率は大きい、塗料化の困難なものは除外した。

赤外線透過率は赤外分光光度計(島津, IR-27G)で波長域2.5~25 μmの分光透過率(Tλ)を測定し、下式により60℃の黒体放射スペクトル(Bλ)で重みづけして求めた。なお、この波長域2.5~25 μmに60℃の黒体放射エネルギーの85%以上がはいる。

$$T_{IR} = \frac{\int_{2.5}^{25 \mu m} T \lambda \cdot B \lambda (60^\circ C) d \lambda}{\int_{2.5}^{25 \mu m} B \lambda (60^\circ C) d \lambda}$$

図-1に選定した主なポリマーの重みづけ赤外線透過率を示す。通常の塗料のバインダとして使用されているシリコン樹脂、ポリウレタンなどについても示したが、透過率は選択したポリマーに比べてはるかに小さい。メチルペンテン、スチレン、ブタジエンの透過率が大きく、膜厚10 μm近傍で0.8以上の値を示している。ポリマーの赤外線吸収は主に格子振動に起因し、波長2.5~25 μmの領域ではC-Xの伸縮振動、X-Hの変形振動、グループ振動などによる。メチルペンテン、ブタジエンは炭素と水素原子だけからなり、簡単な分子構造で振動モードも少なく、赤外線吸収は小さくなっている。スチレンは環自身と環以外の振動はあまり乱れておらず、振動モード間のカップリングは弱い、そ

PMP : Poly methyl pentene PVF : Poly vinylidene fluoride
 PS : Poly styrene PMMA : Poly methylmethacrylate
 PB : Poly butadiene PU : Poly urethane
 PT : Poly terpene PVB : Poly vinylbutyral

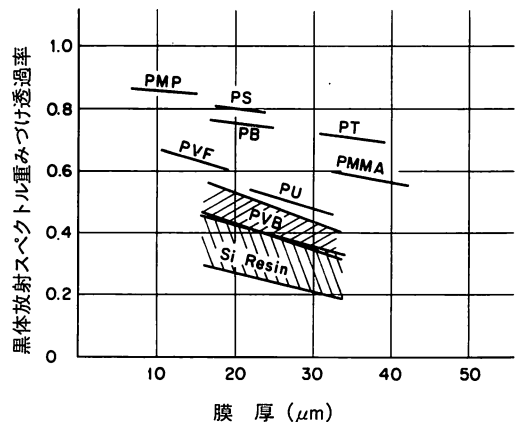


図-1 各種ポリマーの黒体放射スペクトル(60℃)重みづけ透過率

* 三菱電機(株)中央研究所エネルギー研究部主幹

〒661 尼崎市塚口本町 8-1

** 三菱電機(株)中央研究所エネルギー研究部

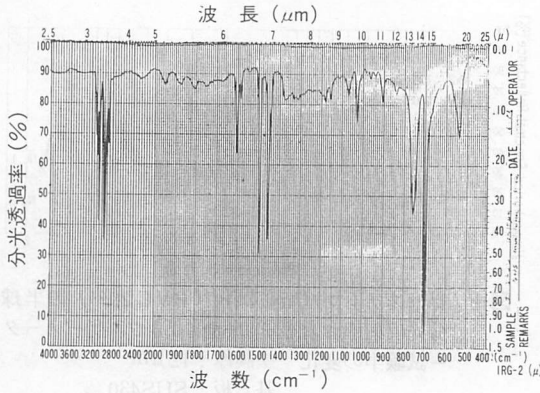


図-2 ポリスチレン膜の赤外分光透過率
膜厚：12 μ m

の結果振動モードは多数存在するが、その吸収ピークは鋭く、吸収率への寄与は小さい。図-2にポリスチレン膜(12 μ m厚)の赤外線透過スペクトルを示す。

塗料化の難易に関しては、ポリスチレン、ポリブタジエンは実績もあり問題はなかったが、ポリメチルペンテンはヘキセンなどに溶解するが、塗料性が悪く、改良の見通しもなかったため、今回の検討対象から除外した。結局、バインダとしてポリスチレン、ポリブタジエンを選択した。

2.2 顔料の選択

顔料には太陽光吸収率の大きなこと、と赤外線透過率の大きなことが要求される。これに近い物質としては近赤外域に吸収端をもつ半導体が知られ、黑色金属酸化物の中に候補が多い。文献の赤外線透過データ³⁾を参考に検討した結果、ここではCu, Mn, Ni, Fe, Co, Crの遷移金属の酸化物とこれらの複合酸化物に着目した。一部の酸化物については、最適な選択吸収性を与えるような組成、合成条件を検討した。また、市販の黑色酸化物の中から数種を選出し、評価した。

以下、一例としてCu-Ni系酸化物の実験結果を示す。図-3はCu-Ni系酸化物の分光透過率であり、KBrペレット法を用いて測定した。酸化物は炭酸銅と炭酸ニッケルの混合粉末を750 $^{\circ}$ Cで30分間大気中で焼成して作った。KBrペレットはKBr粉末200mgとサンプル粉末2mgを混合し、プレスして直径13mmにしたもので、サンプル粉末は粉碎後の平均粒子径0.5~1.5 μ mを使用した。サンプルの有効厚はその密度(5.5~6.0g/cm³)から計算して、2.4~2.6 μ mであった。図から明らかなように、どの組成のものもほぼ同じ傾向の分光透過曲線を示し、波長2.5から15 μ mまでは透過率は上昇するが、16~25 μ mに金属-酸素原子の振動に基づく大きな吸収があ

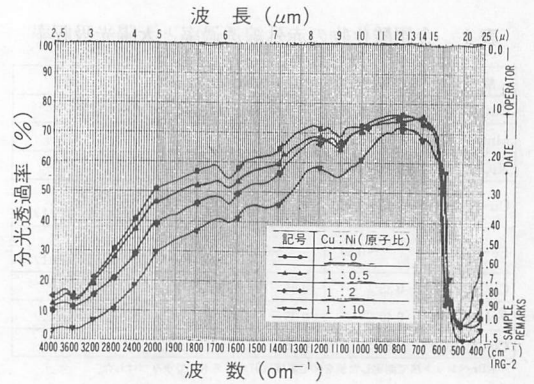


図-3 各種組成のCu-NiOxの赤外分光透過率
(焼成条件：750 $^{\circ}$ C, 30分間, 空気中)

る。Cuが多くなるほど透過率は大きくなり、純銅酸化物が最大の透過率を示した。焼成温度を900 $^{\circ}$ Cまで高めたが、分光透過率は全波長域にわたって低下する傾向を示し、焼成温度に関しては750 $^{\circ}$ Cが適当であった。以上の酸化物の構造をX線回折法で調べたが、いずれの場合も酸素酸塩の存在は認められず、それぞれの酸化物の混合体あるいは固溶体と考えられた。

図-4はCu-Ni系酸化物の半球分光反射率を示す。積分球付分光光度計(ベックマンDK-2A)を用いて0.3~2.5 μ mの波長域について測定した。測定片としては微量のバインダを加えてサンプル粉末をプレスして作った直径21mm、厚さ2mmのペレットを用いた。図から明らかなように、どの組成のものも赤外域で反射率が大きくなるが、Cu含有量が多いほど、その値は大きい。反射率が大きくなり始める波長0.6~0.8 μ m(2~1.5eV)はCu₂Oのバンドギャップエネルギーにほぼ等しく、この増大はCu₂O寄りによると考えられる。これらの反射率から太陽光吸収率(エアマス2)を求めるとCu/Ni=1/0(原子比)で0.80、同1/10で0.92

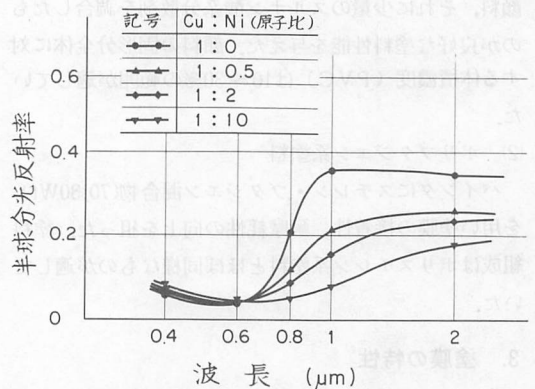


図-4 各種組成のCu-NiOxの半球分光反射率
(焼成条件, 原料は図-3に同じ)

表1 金属酸化物の赤外線透過率と太陽光吸収率

| 酸化物 | 赤外線透過率* | 太陽光吸収率 | 備考 |
|----------|-----------|-----------|---|
| CuOx | 0.33~0.56 | ~0.85 | 焼成温度 700℃~900℃ |
| MnOx | ~0.56 | ~0.85 | " |
| NiOx | 0.45~0.53 | 0.80~0.85 | " |
| Cu-NiOx | 0.45~0.58 | 0.80~0.92 | 焼成温度 700℃~900℃ 組成 (Cu/Ni 原子比) 1/0~1/10 |
| Fe-MnOx | ~0.50 | ~0.90 | 焼成温度 700℃~900℃ 組成 (Fe/Mn 原子比) 1/0~1/10 |
| CuCrOx | 0.35 | 0.95 | 購入品 |
| FeMnCuOx | 0.45 | 0.95 | " |
| CuCrMnOx | 0.35 | 0.95 | " |

* KBrペレット法で測定した値を60℃黒体放射スペクトルで重みづけした。

となり、Ni含有量が多いほど、大きくなり、好ましい。これは透過率の結果と逆になるが、選定に際しては太陽光吸収率を優先させた。

表1に選択した顔料の評価結果を示す。合成した酸化物では組成、焼成温度により特性は変化したので測定結果を範囲で示した。表から明らかなようにCuOx、NiOxなどの単一酸化物は透過率は大きい、太陽光吸収率は高々0.85であり適当でない。Fe-MnOx系は透過率、吸収率ともやや劣る。結局、合成した酸化物の中からCu-NiOxと、市販品からFeMnCuOxを選択した。

2.3 塗料の試作

バインダとしてポリスチレンとポリブタジエン、顔料としてCu-NiOx (1/10原子比)と市販品のFeMnCuOxとを用い、溶媒、分散剤などを組合せて塗料化を行った。

(1) ポリスチレン系塗料

顔料は微粒子(平均粒径0.5~1.5μm)に粉砕後、使用した。塗料組成は塗液の安定性、SUS基板への塗着性などを基準として、調合テストをくり返すことで定めた。トルエン・イソホロン混合溶媒にポリスチレン、顔料、それに少量のスルホン酸系分散剤を調合したものが良好な塗料性能を与えた。顔料の固形分全体に対する体積濃度(PVC)は10~30%の範囲が適していた。

(2) ポリブタジエン系塗料

バインダにスチレン・ブタジエン混合物(70:30Wt)を用い塗膜の接着性、耐摩耗性の向上を狙った。塗料組成はポリスチレン系塗料とほぼ同様なものが適していた。

3. 塗膜の特性

通常のスプレイガンを用いて、試作塗料を洗浄したSUS430板の光輝面へスプレイした。スプレイ後の塗膜

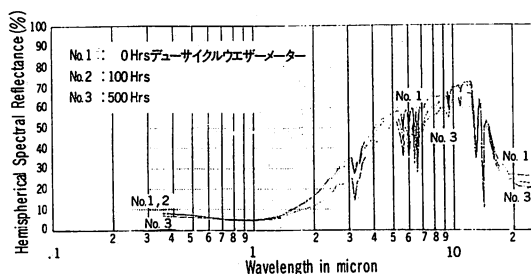


図-5 ポリスチレン/Cu-NiOx (PVC 20%)の半球分光反射率およびデューサイクルウエザーマータ試験中の変化 塗膜厚: 12μm 基板: SUS430

の焼付は170℃で30分間行なった。膜厚はスプレイ条件によりコントロールし、電磁式膜厚計と表面アラサ計とを併用して測定した。

3.1 熱光学的特性

(1) 半球分光反射率

図-5にポリスチレン/Cu-NiOx塗膜の半球分光反射率を示す。塗膜厚12μm、PVC(顔料体積濃度)20%であり、波長域2.5~25μmの値は黒体炉反射率計を用いて測定した⁴⁾。波長域0.3~2μmでは顔料の吸収により反射率は小さな値を示す。2~16μm域ではバインダ、顔料とも透過率が大きくなり、SUS面の反射が支配的となるので反射率は大きくなる。この領域での吸収ピークはポリスチレンによる。16μm以上では顔料による吸収のため反射率は低下する。これらの反射特性は図-3のCu-NiOxの透過率にポリスチレンの吸収ピーク(図-2)を組合せれば大体近似できる。

ポリブタジエン・ポリスチレン/Cu-NiOx塗料も以上とよく似た反射特性を示したが、赤外域での反射率がやや低めであった。ブタジエンの赤外線吸収がやや大きいことに対応している。顔料をCuFeMnOxに代えた場合、2μm以下(太陽光域)での反射率がやや低く、長波長域での吸収がCu-NiOxの場合よりもやや短い波長から始まっていた。これらは顔料あるいはバインダの透過率のデータとよく一致している。

(2) 太陽光吸収率と熱放射率

太陽光吸収率は波長域0.3~2.5μmの半球分光反射率から太陽光スペクトル(エアマス2)で重みづけして求めた。また、熱放射率は波長域2.5~25μmの半球分光反射率から60℃の黒体放射スペクトルで重みづけして求めた。

図-6に今回試作した塗料の太陽光吸収率および熱放射率を膜厚に対して示す。太陽光吸収率は膜厚2~3μm以上では、どの塗膜も0.9以上であり、吸収率の大

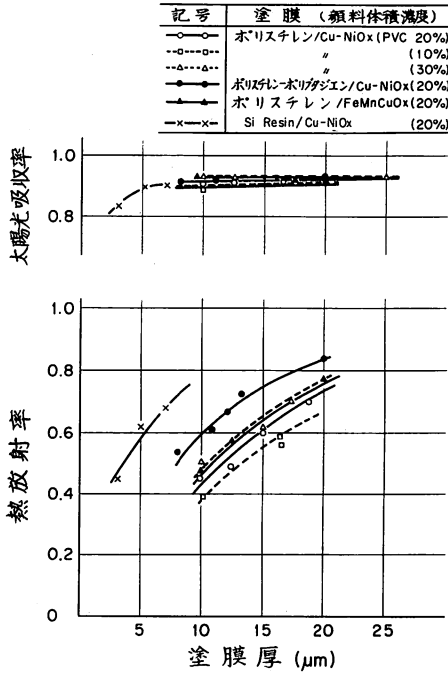


図-6 塗膜厚と太陽光吸収率、熱放射率 (at 60°C)
基板: SUS 430 ステンレス板

きな顔料を含むものが大きな値を与えているが、塗料成分による差はそれ程大きくない。一方、熱放射率は膜厚に大きく依存し、どの塗膜でも膜厚の増加とともに熱放射率は急激に増大する。しかし、熱放射率はPVCによって大きく変らない。ポリスチレン/Cu-NiOx塗膜の場合、PVCが10~30%の範囲で変っても、熱放射率の変化幅は高々0.15である。これはLin¹⁾らの測定結果とほぼ一致し、顔料粒子分散系の熱光学的特性に基づくと考えられる。また、熱放射率は塗料成分、特にバインダによって大きな影響を受ける。比較のために試作したシリコン樹脂をバインダとした塗膜はポリスチレン、ポリブタジエン塗膜よりもはるかに大きな熱放射率を示し、ポリブタジエンはポリスチレンよりもやや大きな値を示している。これらの挙動はバインダの赤外線透過率(図-1)によく対応している。

図-6から明らかなように今回試作した塗料の中ではその塗料成分からも予想されるようにポリスチレン/Cu-NiOxが最もよい選択吸収性を示しSUS430基板上の10μm膜厚(20%PVC)で、太陽光吸収率0.93、熱放射率(60°C)0.47を得た。

3.2 塗膜性能

表2に測定結果を示す。ポリスチレン系塗料において、硬度はやや低いが、他の主要項目についてはほぼ

表2 塗膜性能 (SUS430基板, スプレイ)

| 項目 | ポリスチレン /Cu-NiOx | ポリスチレン・ポリブタジエン /Cu-NiOx |
|---------------------|-----------------|-------------------------|
| 鉛筆硬度 | HB~H | H |
| 密着性 (ゴバン目テープはく離) | 良好 (100/100) | 良好 (100/100) |
| エリクセン | 5 mm | 5 mm |
| 屈曲性 | 良好 | 良好 |
| 耐水性 (水道水20日間浸漬) | 良好 | 良好 |

一般塗料並みである。初期塗膜性能に関しては太陽熱コレクタ用に特に問題はないと考えられる。

3.3 耐熱性および耐候性

SUS430基板上的ポリスチレン/Cu-NiOx塗膜について調べた。

170°C, 200時間の耐熱性テストでは外観および太陽光吸収率、熱放射率にほとんど変化はなかった。

デュースサイクルウェザーメータによる耐候テストでは太陽光吸収率はほとんど変化しなかったが、熱放射率は新品の0.52から500時間後の0.60に増加した。これは図-5に示すように2~25μmの波長域での反射率減少(吸収率増加)のためであり、波長5.8μm付近にはポリスチレンの分解生成物のカルボニル基による吸収も認められる。また、500時間後は塗膜の密着性に劣化が認められた。これらは塗膜中のポリスチレンの劣化によると考えられる。今回の耐候性テストは促進率が高いこと、太陽熱コレクタの実用時はガラスカバーが用いられ劣化環境が緩和されることを考慮する必要があり、実用条件下での耐候性の確認、耐候性の強化対策など今後の課題である。

4. 太陽熱コレクタ特性のシミュレーション

チューブインシート型集熱板をもつ平板型コレクタに今回の選択吸収塗料を適用し、温水を造る場合についてシミュレーション計算を行った。

図-7は集熱面の太陽光吸収率を0.95として、熱放射率が0~1まで変化したときの集熱効率を示す。横軸の値が大きくなるほど、すなわち温水の温度が高くなるか、日射量が小さくなるほど熱放射率の集熱効率への影響が顕微になる。従来の黒色塗料(ε=0.90)と今回の塗料(ε=0.47)とを比較すると、高温の温水を造る場合には10%以上集熱効率が向上する。

図-8は1日の集熱量と集熱温度レベルの関係を示す。東京における1月の晴れた1日の平均的な気象条件に

Ta(周囲温度) ; 20 °C
 I(日射量) ; 650 Kcal/m² Hr
 G(流量) ; 30.4 Kg/m² Hr
 Vw(風速) ; 3m/sec
 Tin(入口水温) ; Variable
 コレクタ構造 ; SUS 430 チューブインシート集熱板
 ピッチ21, チューブ13φID
 カバ-3tガラス板1枚
 断熱材 50mmt ガラスウール

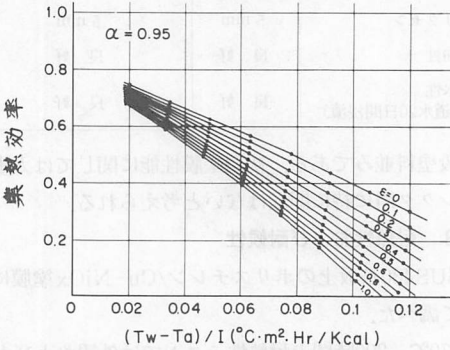


図-7 集熱面の熱放射率(ε)と集熱効率

$$T_w = (T_{in} + T_{out}) / 2 \quad \begin{cases} T_{in} : \text{入口水温} \\ T_{out} : \text{出口水温} \end{cases}$$

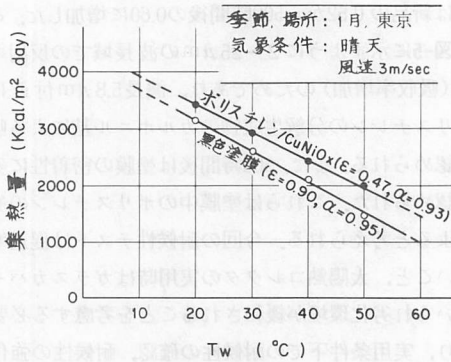


図-8 集熱量と集熱温度レベル

ついて算出した。今回の塗料は従来の黒色塗料に比較して、50°Cの集熱温度レベルで約20%集熱量が増加する。この集熱量の差は高温レベルになればさらに拡大する。

以上のように今回の選択吸収塗料を太陽熱コレクタに適用するメリットは十分にある。

5. むすび

赤外線透過率の大きなバインダと顔料とを用いて試作した塗料で、厚い塗膜においても有効な選択吸収性が発揮できることを示した。その塗膜の選択吸収性はバインダと顔料それぞれの透過率、反射率によく対応していた。ポリスチレンとCu-Ni系酸化物とからなる塗料で、SUS板上の10 μm厚の塗膜は太陽光吸収率

0.93、熱放射率0.47を有し、太陽熱コレクタに適用した場合の有効性がシミュレーション計算で示された。今回の塗料は耐候性に課題を残すが、選択吸収塗料の改良の一つのあり方を示すものであり、材料および製造技術面からも、また理論面からも系統的研究が望まれる。

終りに、塗料の試作で多大のご協力をいただいたオリエンタルペイント株式会社の中光博氏らに厚く御礼申しあげる。

参考文献

- 1) Lin, R. J. H. et al.; Techn. Rept. COO-2930-12, Honeywell Corporation (1977)
- 2) 伊藤公正編; プラスチックステータハンドブック, 工業調査会 (1980)
Hummel, D. O.; Infrared Spectra of Polymers in the Medium and Long Wavelength Regions, (1966), Interscience Pub., N. Y. 藤倉嘉昭他; 繊維学会誌, 31巻, 9号, (1975), 381~388
- 3) Nyquist, R. A. et al.; Infrared Spectra of Inorganic Compounds, (1971), Academic Press.
- 4) Shimoji, S. et al.; A New Heated Cavity Reflectometer, Proc. 13th International Symp. on Space Technology and Science, (1982), 625~631

