

## 目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 熱電変換	2
1.2.1 熱電発電の基本原理とその効率	2
1.2.2 熱電変換材料	4
1.2.3 ナノ構造を利用した熱電変換の事例	6
1.3 放射冷却	10
1.3.1 放射冷却の基本原理	10
1.3.2 ナノ構造を利用した放射冷却の事例	13
1.4 放射冷却を利用した熱電変換の事例	16
1.5 本研究の目的	17
第2章 理論	18
2.1 構造の放射スペクトル計算	18
2.1.1 マクスウェル方程式と境界条件	18
2.1.2 吸収率	18
2.1.3 反射率と透過率	19
2.1.4 RCWA 法	22
2.1.5 FDTD 法	24
2.2 放射冷却能力の算出	25
2.3 熱伝導方程式	27
2.3.1 熱伝導方程式	27
2.3.2 熱伝導方程式の差分化	29
2.3.3 境界条件	30

---

第3章 放射スペクトルの計算	32
3.1 計算した構造について	32
3.2 Lumerical の設定	32
3.3 計算結果	35
3.3.1 放射スペクトル . . . . .	35
3.3.2 計算精度 . . . . .	35
3.3.3 銀膜の反射率についての検討 . . . . .	37
3.3.4 放射率の入射角度依存性に関する検討 . . . . .	37
第4章 放射冷却能力の計算	38
4.1 計算結果	38
4.2 大気透過率モデルについて	41
第5章 温度差・最大出力電力の計算	43
5.1 定常一次熱伝導方程式	43
5.2 非定常一次熱伝導方程式	44
5.3 最大出力電力の計算	45
5.4 先行研究との比較	45
第6章 理想的な放射スペクトルについての検討	47
第7章 結論	50
第8章 謝辞	51

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

深刻化する地球温暖化への対策として1997年に京都議定書が採択されてから、昨年で丁度25年目を迎えた。先人たちの奮励により現在120以上の国と地域が2050年までにカーボンニュートラルを実現すると表明しているがこの目標は非常にシビアである。脱炭素化の実現には発電分野の技術革新が必要不可欠であり再生可能エネルギーの有効的な活用方法が日々模索されている。

カーボンニュートラルな発電の一つとして熱電発電があげられる。ここでの熱電変換とは、蒸気機関などの、一度力学的エネルギーを介する必要があるものではなく、ゼーベック効果によって直接熱エネルギーを電気エネルギーに変換するもののことをいう。異種導体を接続し、その接合部に温度差を与えると起電力を生じる。この現象がゼーベック効果である。熱電発電と同様にクリーンな発電で知られる太陽光発電の実用化が1958年だったのに対し、熱電発電器は1940年代頃に焚火と飯盒の水の温度差を用いたものが既に実用化されパルチザンが無線通信器の電源に利用していたといわれている。しかし昨今専ら社会に広く普及しているのは太陽光発電と言ってよいだろう。原因の一つは熱電発電の効率の低さにあり、電源としての利用は人工衛星や非常用電源などの熱電発電が持つ高い耐久性、信頼性が求められる特殊な用途に限られてきた歴史がある。

しかしながら太陽光発電では回収できない廃熱をエネルギーへと変える手段として、昨今のIoT技術の進化やエネルギーハーベスティング需要の高まりから熱電発電の研究は続いている。熱電発電を行う場合、どのようにして熱電素子間の温度差を維持するかは重要な課題である。従来は人間や焚火などの熱源、もしくは継続的に冷却される環境を想定する必要があったが、近年の研究で均一な温度環境下でも自発的に素子間に温度差を発生させて発電を行う方法が提案されている。

均一温度下での自発的な熱電発電について、現在までに主に2種類の方法がとられている。一つ目は素子の一端にメタマテリアルを付加することでプラズモン共鳴による内部発熱を起こす方法である。二つ目は同じく素子の片側に何らかの工夫をすることで放射冷却能力を変化させる方法である。このような研究は熱電発電の応用先の可能性を広げる一助となるはずである。

## 1.2 熱電変換

熱電変換の仕組みや効率について説明し、他の発電方法と比較した際の熱電発電の特徴について述べる。また熱電変換材料に求められる物性値の関係を示し現在利用されている代表的な材料例を挙げる。最後にナノ構造体と熱電変換の関わりについて説明する。

### 1.2.1 熱電発電の基本原則とその効率

導体中の電子の運動は高温下であればあるほど高速になる。よって導体中に温度差  $\Delta T$  が存在するとそれが駆動力となって電流が流れる。その時の起電力は以下の式で表すことができる [1]。

$$-\Delta V = S\Delta T \quad (1.2.1)$$

この現象はゼーベック効果と呼ばれ、熱電変換の基本原則として知られる。式中の  $S$  はゼーベック係数と呼ばれ単位温度差あたりどのくらいの起電力を生ずるかを示す値であり、単位は V/K である。

熱電変換の効率は導体中の高温部の温度  $T_h$  と低温部の温度  $T_c$  を用いて以下の式によって計算される [2]。

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1.2.2)$$

上式中の  $Z\bar{T}$  は、熱電材料の発電しやすさを表す無次元量で以下の式のようにかける。

$$Z\bar{T} = \frac{S^2\sigma\bar{T}}{\kappa} \quad (1.2.3)$$

$\bar{T}$  は高温部と低温部の平均温度  $\bar{T} = (T_h + T_c)/2$  であり、どの程度の温度環境下での動作を想定しているかの指標となる。また  $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率であり、それぞれ熱電材料固有の物性値である。よって熱電変換の高効率の実現には、高い  $Z\bar{T}$  値を持った熱電材料と大きい温度差が維持できる発電環境が必要である。

熱電発電のメリットは発電時に二酸化炭素を排出しない点にある。さらに発電に可動部が無く、維持コストが低いというものがある。実際にボイジャーをはじめとした太陽光が届かない惑星探査機の電源として使用されてきた歴史があり、その耐久性を証明している。またスケール効果を受けないためターボエンジンなどの熱を動力とする他の発電システムに対して、圧倒的に粗雑な熱からもエネルギーを取り出せる利点がある。

対して、熱電発電のデメリットとしてそのエネルギー変換効率の低さがあげられる。ここで一度他の再生可能エネルギーと熱電発電を比較してみたい。例として太陽光発電の効率を考える。現在市販されている太陽電池の変換効率は 15 から 20 % 程度であると言われている。また研究段階ではあるがシリコン系太陽電池の変換効率は 25 % を超える報告がされている [3]。さらにシリコン系太陽電池の重くて柔軟性がないデメリットを克服する形で開発されているペロブスカイト太陽電池も近年変換効率が 25 % を超え始めている [4]。式 (1.2.2) から、熱電発電の変換効率  $\eta_{max}$  は理想的な熱機関の一種であるカルノーサイクルの最大効率  $(T_h - T_c)/T_h$  を超えることができないことがわかる。すなわち、300 K 程度の室温環境下で熱電変換効率が 25% を超えるには 70 から 80 K 程度の温度差の維持が熱電材料の物性値に関係なく最低限発電に必要である。また現状報告されている室温での  $ZT$  値は 1.5~2 程度が限界であるから、現状変換効率の面において太陽光発電に勝るのは難しい側面がある。しかし、効率の値のみで太陽光発電と熱電発電を比較するのは正確ではない。太陽光発電のエネルギー源は当たり前だが太陽唯一に固定されている。太陽光が地球に降り注ぐ全体量は決定されているため、太陽光発電はいかに効率良くそれを電気エネルギーへと変換するかが論点となり、変換効率は非常に重要な指標となる。対して熱電発電は発電所の廃熱から人間の皮膚、ひいては室温中の粗雑な熱であっても熱源となりうる。よっていかに現状廃棄されている熱源をエネルギー源として利用できるかも重要な論点となり、時には効率よりも優先される。実際にエネルギーハーベスティングとして数ケルビンの温度差で発電しようとする試みが数多く行われている。このトピックについては後述する。

## 1.2.2 熱電変換材料

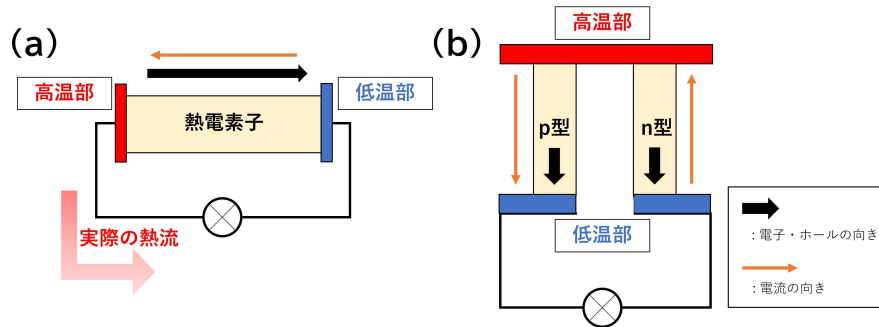


Fig. 1.1: (a) The most simple model of thermoelectric conversion system. (b) Schematic diagram of  $\pi$ -type thermoelectric device

Fig.1.1(a) にゼーベック効果を簡単に説明した図を示す．前項の説明の通り，熱電素子間に温度差が生じることで起電力が発生する．しかし実際の熱電変換においてはこのように一種類の熱電材料を用いるのではなく，Fig.1.1(b)にある様に p 型と n 型の熱電材料を組み合わせて用いるのが一般的である．なぜなら Fig.1.1(a) の構造であると高温部からの熱流は熱電素子よりも熱伝導率が高い導線の方へ逃げてしまう．これはエネルギー変換効率を悪化させ，さらにこの回路に接続している負荷を熱してしまうことになるため避けなければならない．対して，Fig.1.1(b) の構造であれば，高温部からの熱流が導線に逃げることなく熱電素子に入り，また負荷が高温部から離された構造になっていることがわかる．Fig.1.1(b) のモジュールはその形から  $\pi$  型素子とよばれ，現在でも代表的な熱電モジュールの一つである [5]．すなわち，効率の良い熱電変換を行うには p 型，n 型それぞれで高い  $ZT$  値を持つ材料を探し出す必要がある．

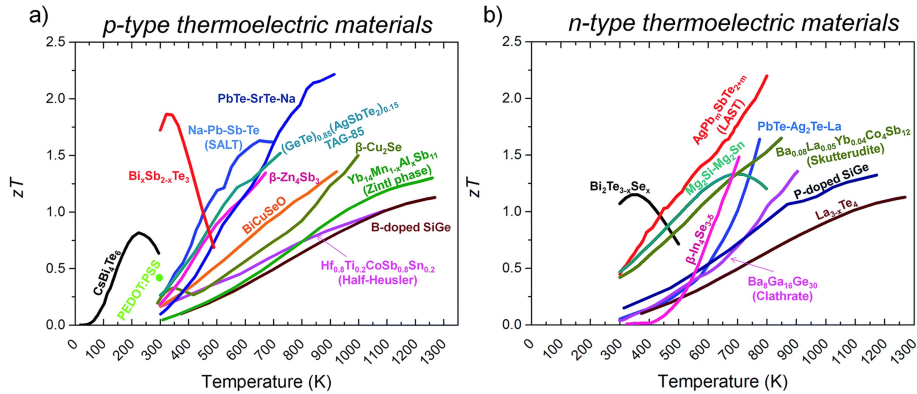


Fig. 1.2: Summary of some of the best  $zT$  for bulk thermoelectric materials to date as a function of temperature: (a) p-type thermoelectric materials (b) n-type thermoelectric materials (From M. Bravo, *et al.*, "Skutterudites as thermoelectric materials: revisited", RSC Adv., **5**, 41653-41667,(2015))

Fig.1.2 は代表的なバルク熱電材料が持つ  $Z\bar{T}$  値の温度依存性を示した図である [6]. Fig.1.2(a) は p 型, Fig.1.2(b) は n 型の熱電材料についてそれぞれまとめている。室温環境である 300 K 域での熱電材料として  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系の材料が p 型, n 型ともに高い  $Z\bar{T}$  値を持つことがわかる。図にある通り p 型半導体には Sb が, n 型半導体には Se が添加されるのが一般的である。特に p 型の  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  は  $Z\bar{T}$  値のピークが 2 に近く, 0 から 1500 K の環境下のなかでも良い性質を示している。熱電変換の基本原則とその効率の項で述べたように,  $Z\bar{T}$  値は動作温度  $\bar{T}$  に比例する値であるから, 想定される動作環境が高温であればあるほど高い  $Z\bar{T}$  値を持つことに対して有利になる。研究が進む中で高い  $Z\bar{T}$  値を持つ材料が次々と報告されているが, その中の多くが高い動作温度を設定することによって高  $Z\bar{T}$  値を達成している実情がある。室温下で良く動作する熱電材料の中で, 1950 年から知られている  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  を超える材料は数少ないと言われている [7].

### 1.2.3 ナノ構造を利用した熱電変換の事例

熱電変換技術を発展させる手段として古くからナノ構造を用いる方法がとられてきた。本項ではナノ構造を導入する目的を、熱電変換材料の材料特性を向上させて変換効率を増加させるためと、自発的に熱電変換が生じる現象を起こすための2種に分けてそれぞれ紹介する。

- 材料特性向上としての利用

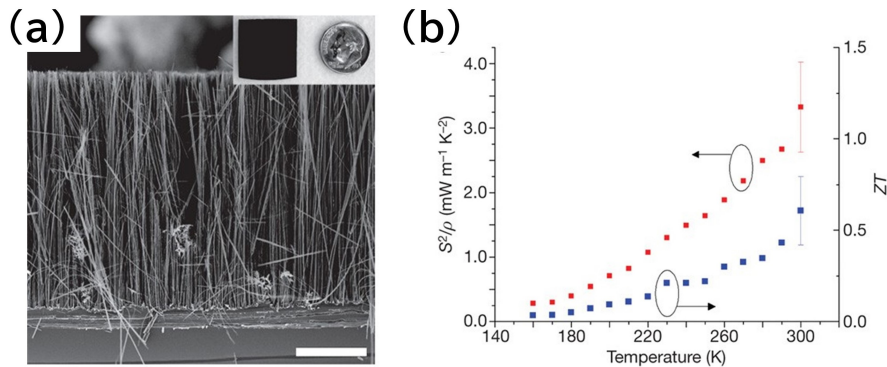


Fig. 1.3: (a) Cross-sectional SEM of Si nanowire array. Scale bar is 10  $\mu\text{m}$  (b) Single nanowire power factor (red squares) of the nanowire and calculated  $ZT$  (blue squares) using the measured  $\kappa$  of the 52 nm nanowire. (From A. I. Hochbaum *et al.*, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires", *Nature*, **451**, 163-167, (2008))

前項で述べたように材料が良い  $Z\bar{T}$  値を持つには高いゼーベック係数  $S$  と電気伝導率  $\sigma$  を保ったまま、低い熱伝導率  $\kappa$  を達成する必要がある。しかしながらこれらの物性値は互いにトレードオフの関係にあるため実現は難しく、熱電発電の実用化を妨げる原因となっている。これを解決する一つの指針として、1993年に Hicks と Dresselhaus によってナノ構造を用いることで、 $S, \sigma, \kappa$  を疑似的に独立させ、熱電特性を大幅に向上させる理論が提案された。以来、様々なナノ構造を用いた熱電材料の開発が現在まで試みられている。例えば2001年に Venkatasubramanian らによって  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{Se}_2\text{Te}_3$  を、それぞれ  $10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$  ずつ数ミクロンの厚さまで積層する超格子薄膜が提案された。この薄膜は室温で 2.5 の  $Z\bar{T}$  値を達成している。またバルクでは熱電材料として適さない材料もナノ構造化することで特性を改善できることが実証されている。Yang らが2008年に発表したシリコンナノワイヤーの断面図を Fig.1.3 に示す [8]。通常バルク状のシリコンは熱



伝導率が  $150 \text{ W} \cdot \text{m}/\text{K}$  で、 $300 \text{ K}$  において  $Z\bar{T}$  は  $0.01$  ほどであり熱電材料に適さない。しかしシリコンを直径  $50 \text{ nm}$  程度のナノワイヤーにすることで熱伝導率を下げ、室温で  $Z\bar{T}$  を  $0.6$  まで上昇できることが報告されている [9]。このように、主に物性特性を向上させるような方向性において熱電変換とナノ構造は古くから密接な関係がある。

しかし、近年の電子技術の発展により非常に小さい電力でもデバイスを動かすことが可能になったことから、熱電の物性値に加えてフレキシブル性や加工容易性に重点をあてた材料の探求が進んでいる。例えば、ナノ構造とは少しずれるがペロブスカイトが太陽電池だけでなく、“塗れる熱電材料”として取り上げられ始めており、実際に  $Z\bar{T}$  値が  $0.1$  程度のペロブスカイト薄膜が作製された報告がある [10]。

ナノ構造としては、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) がその代表例である。従来のバッキーペーパーの室温付近での  $Z\bar{T}$  値は  $10^{-4}$  程度であったのが、最近では  $0.1$  まで改善している [11]。通常、特に手を加えない CNT は空気中の酸素によって酸化されて p 型の挙動を示すため、n 型の SWCNT を製作するには何か手を加える必要がある。これに関しても、野々口研によって食塩などをドーピングすることで  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  の環境下で安定して  $0.1$  程度の  $Z\bar{T}$  値を維持できたという報告がされている [12]。同研究室と積水化学工業がカーボンナノチューブの温度差発電シートの実証実験を 2016 年に開始しており、 $10 \text{ cm}$  四方程度の大きさで  $5 \text{ g}$  程度の発電シートを試作している [13]。

● 環境中から温度差を発生させるための利用

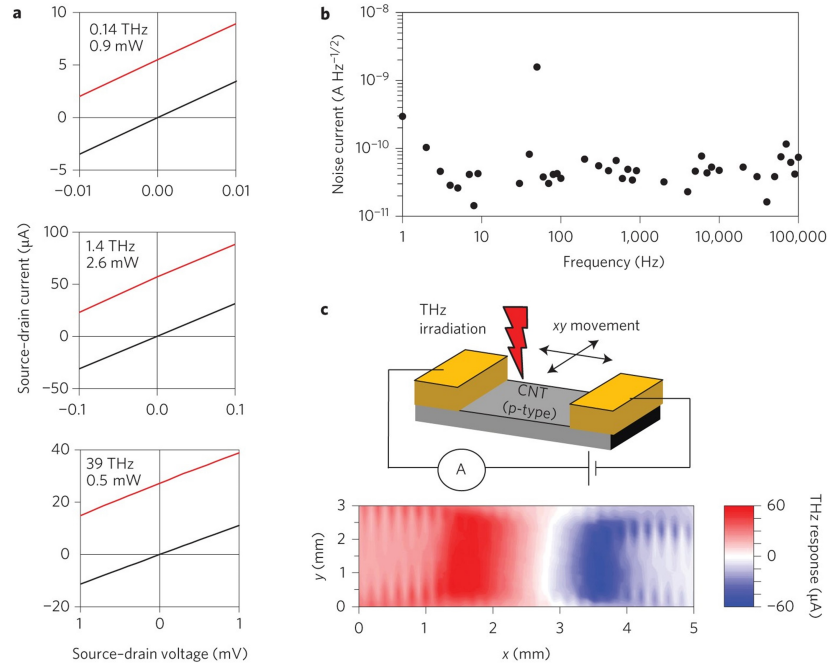


Fig. 1.4: (a) Current versus voltage for THz irradiation at 0.14, 1.4, and 39 THz. The red and black lines correspond to the results recorded with and without THz irradiation, respectively. (b) Noise current spectrum. The experimental value reached the theoretical value of the thermal noise limit ( $52 \text{ pA Hz}^{1/2}$ ). The value observed at 50 Hz originated from the power source of the measurement system (not from the THz detector). (c) THz response map obtained by scanning the THz laser spot at 29 THz. (From D.Suzuki *et al.*, "A flexible and wearable terahertz scanner", *Nat. Photonics*, **10**, 809-813, (2016))

熱電変換には温度差の維持が必要不可欠である。廃熱や体温などの熱源、水路などの冷却源を用いる方法もあるが用途が限られてしまう。何か工夫を加えることで、均一な温度環境下でも自発的に発電を起こすことができる可能性について研究が進められている。発電用途ではなく、検知器としての熱電変換は少し前から実証されはじめている。例えば2016年に、カーボンナノチューブを利用した熱電変換によって室温下で動作するテラヘルツ検知器が報告されている。Fig.1.4(c) 上図はその模式図である [14]。この検出器の電極の片方にテラヘルツ光を照射すると材料がそれを吸収して発熱する。すると電極間で温度差が発生しCNTのゼーベック係数に応じて起電力が生じる。Fig.1.4(a)は0.14 THz, 1.4 THz, 39 THzのテラヘルツ光を照射したとそうでない時のIV特性の違いを示しており、いずれの場合もテラヘルツ光を照射した時に出力が上昇している。また同論文で電極の材質を変えることでテラヘルツ光の吸収を変えることができ、両方の電極に光を照

射した際も IV 特性の変化の発生が可能であることが示されている。

このように光熱変換を制御することで均一な環境中でも材料間の温度差が自発的に発生するような現象を起こすことができる。物質の吸収特性の制御はメタマテリアルやフォトニック結晶などのナノ構造体に優位性がある。

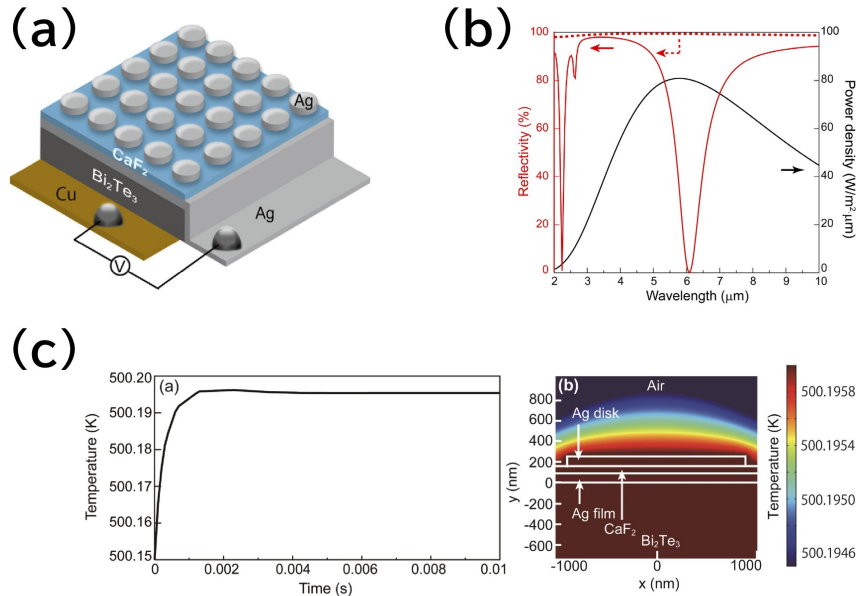


Fig. 1.5: (a) Schematics of the Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric device with metamaterial perfect absorber arrays. (b) Reflection spectrum of the metamaterial perfect absorber. (c) Time dependence of the plasmonic local heating distributions. (From S. Katsumata, *et al.*, "Metamaterial perfect absorber simulations for intensifying the thermal gradient across a thermoelectric device", *Opt. express*, **29**, 11, 16396-16405(2021))

2021年に熱電材料であるBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の一端にプラズモン共鳴を起こすようなメタマテリアルを貼り付けることで自発的な熱電変換を引き起こすことができることがシミュレーションで示された [15]。Fig.1.5(a)は用いられたメタマテリアルの図である。厚さ60 nmのCaF<sub>2</sub>を直径1.75 μmのAgディスクとAg板で挟んだ構造が2 μmの周期間隔で並んでいる。Fig.1.5(b)の赤実線はこのメタマテリアルの反射率の波長依存性を示している。赤点線はAg板のみの反射率を計算した場合であり、メタマテリアルを付加することでプラズモン共鳴により6 μm付近に強い吸収を起こすことができることを示している。Fig.1.5(c)はメタマテリアルを付加した面の温度シミュレーションの結果であり、周囲温度の500.15 Kから0.045 K上昇する計算結果がでている。同論文は面積を考慮すると500.15 K下の環境で理論的には1.09 mW/cm<sup>2</sup>、製造技術を考慮した場合は0.83 W/m<sup>2</sup>の出力が自発的に発生すると報告している。さらに同研究室から実際にメタマテリアルをp型熱電材料Bi<sub>0.3</sub>Sb<sub>1.7</sub>Te<sub>3</sub>の片側に取り付けることで364 K下の環境で自発的に

電位差を発生させることができたという報告がある [16]. 計算される温度差を用いて,  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  と n 型半導体である  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  で構成された  $\pi$  型モジュールでの発電量を求めた場合,  $0.04 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の出力が発生すると主張している. またこの論文では最低でも 3 時間以上電位差が持続することをシミュレーションで示している.

## 1.3 放射冷却

### 1.3.1 放射冷却の基本原則

絶対温度がゼロでない限り物体はエネルギーを電磁波の形で放出している. これを輻射という. 全ての波長を完全に吸収する, すなわち全ての波長において吸収率が 1 となる理想的な物質を黒体と呼び, 黒体から放射される輻射を黒体放射と呼ぶ. ある温度における, ある波長  $\lambda$  の, 単位立体角, 単位面積あたりの黒体放射束はプランクの黒体放射則として知られ以下の式で表すことができる. またこの物理量を分光放射輝度と呼び, 単位は  $\text{W}/\text{m}^3 \cdot \text{sr}$  である [17].

$$W(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT) - 1} \quad (1.3.1)$$

式中の  $h$  はプランク定数,  $c$  は光速,  $k$  はボルツマン定数である.

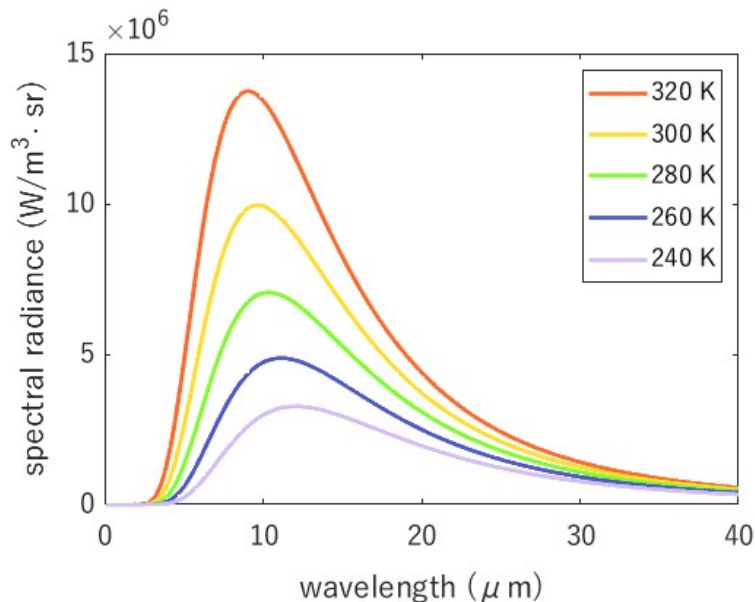


Fig. 1.6: Blackbody spectrum

Fig.1.6 はプランクの放射則をグラフにしたものである。温度が高くなればなるほど分光放射輝度のピークが左にスライドする。この放射則を全半球立体角，全波長で積分すると以下の式の様になる。

$$P(T) = \sigma T^4 = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} \cdot T^4 \quad (1.3.2)$$

上式はステファンボルツマンの法則とよばれ， $\sigma = 2\pi^5 k^4 / 15h^3 c^2 = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  はステファンボルツマン定数として知られる。一般に  $\sigma$  で書かれることが多く，1.2 章で取り上げた電気伝導率  $\sigma$  とは全く異なるものであることに留意されたい。300 K の時の黒体放射パワーはステファンボルツマン則より  $459 \text{W/m}^2$  であると求められる。

また同一温度における単色放射率  $\varepsilon_\lambda$  は単色吸収率  $\alpha_\lambda$  に等しい。

$$\varepsilon_\lambda = \alpha_\lambda \quad (1.3.3)$$

これはキルヒホッフの法則として知られる [18]。

ある物体 A が周囲環境温度  $T_{atm}$  中に存在しているとした時の，物体 A を出入りする熱流束の収支を考える。簡単のため物体 A と大気の大気放射についてのみを考慮し，物体 A からの熱放射は大気に吸収されず，宇宙空間に即座に逃げるとする。物体 A が全波長において一定の吸収率  $\alpha_A$  を有していた場合，物体 A が放射するパワー  $P_A$  は物体 A の温度  $T_A$  を用いて以下の式でかける。

$$P_A(T) = \alpha_A \sigma T_A^4 = \varepsilon_A \sigma T_A^4 \quad (1.3.4)$$

対して物体 A が大気から受け取る熱流束は，大気の大気放射に物体 A の吸収率を乗じることで求められる。式で記述すると以下のようになる。

$$P_{atm}(T_{atm}) = \alpha_A \varepsilon_{atm} \sigma T_{atm}^4 = \varepsilon_A \varepsilon_{atm} \sigma T_{atm}^4 \quad (1.3.5)$$

よって正味の熱流束  $P_{net}(T_A, T_{atm})$  は  $P_{net} = P_A(T_A) - P_{atm}(T_{atm})$  で求めることができる。  $P_{net}$  が正の場合，物体 A からはエネルギーが失われていくため，  $T_A$  は  $P_{net}$  がゼロに達するまで低下する。このように輻射によって物体がエネルギーを失い，物体の温度が下がることを放射冷却という。

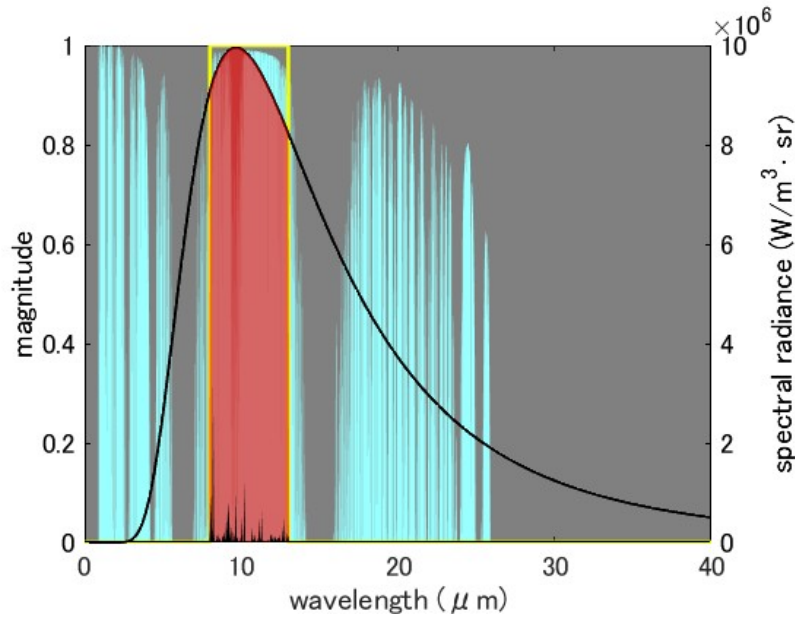


Fig. 1.7: Atmosphere transmittance spectrum and blackbody spectrum at 300 K

次に物体 A の吸収率  $\alpha_A$  が波長依存性を持つときを考える．今回は 8 から 13  $\mu\text{m}$  域で吸収率=放射率が 1，それ以外の波長領域で 0 であるとする．すなわち，Fig.1.7 中の黄線のような放射率スペクトルを持つと仮定する．また Fig.1.7 中の黒線は温度が 300 K の時の放射輝度スペクトルである．物体 A と大気の温度がどちらも 300 K であるとする，先ほど考えた物体 A から大気へ出ていく放射パワー  $P_A$  は Fig.1.7 中の赤くハイライトされた面積に対応する．

続いて物体 A が吸収する大気の熱放射を考える．Fig.1.7 中の水色は大気の透過率を示す．今回はジェミニ天文台の観測から生成されたデータを用いた．水蒸気柱は 1.0 mm，エアマスは 1.5 とした [19]．図の通り，8 から 13  $\mu\text{m}$  域において大気の透過率は 1 に近い値を示すことがわかる．この波長域のことを通常 “大気の窓” と呼ぶ．この波長域では大気の放射率  $\varepsilon_{atm}$  はほぼゼロになるため，物体 A からの熱放射は大気に吸収されることなく宇宙へ逃げ，さらに大気からの熱放射は非常に小さいものになる．物体 A が受け取る大気の放射パワー  $P_{atm}$  は Fig.1.7 中の黒い面積に対応する．よって正味の放射パワー  $P_{net}$  は赤い面積から黒い面積を減じたものに対応するため，このスペクトルを持つ物体 A は高い放射冷却能力を有するといえる．

夜地面が冷えるのは地表面付近の温度である 300 K の熱放射のピークと大気の窓が一致しているためにおこる放射冷却の現象の一つである．対流損失などを含めた放射冷却能力の計算方法については第 2 項で詳しく述べる．

## 1.3.2 ナノ構造を利用した放射冷却の事例

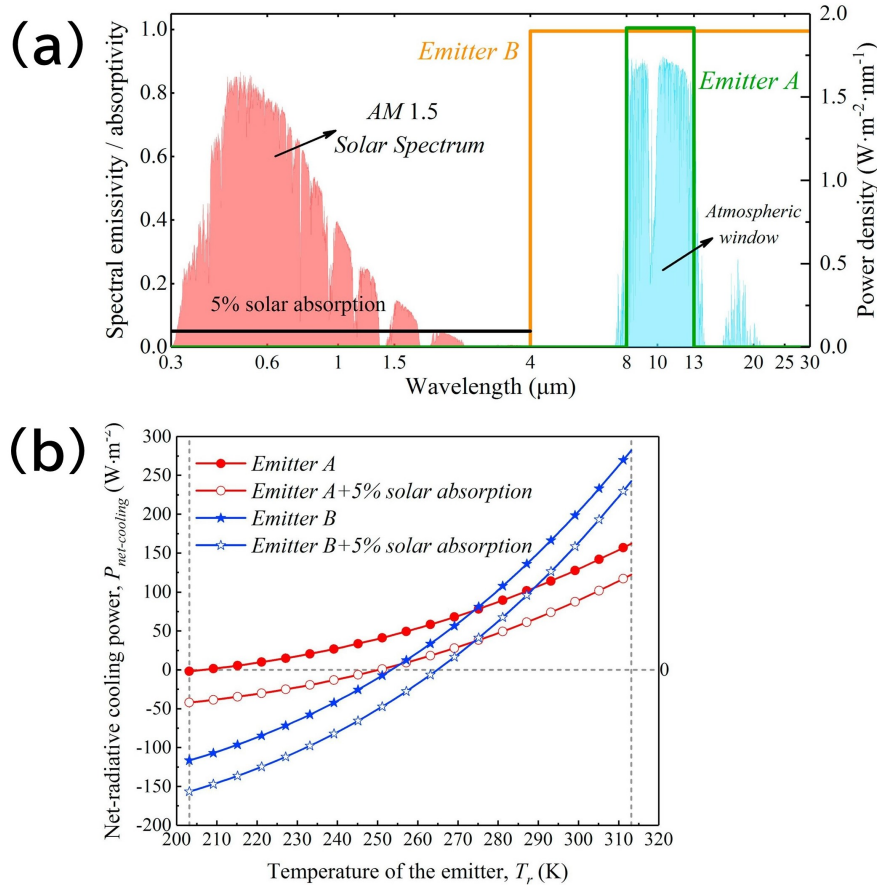


Fig. 1.8: (a) Radiative properties of different radiators, with AM 1.5 solar spectrum and a typical atmospheric window plotted as reference. (b) Cooling potentials of different radiators. (From B. Zhao *et al.*, "Radiative cooling: A review of fundamentals, materials, applications, and prospects", *Appl. Energy*, **236**, 15, 489-513, (2019))

Fig.1.8(a) は理想的な放射率スペクトルとして 8 から 13  $\mu\text{m}$  域で選択的な高放射率をとる emitterA と、赤外域で常に高放射率を保つ emitterB について述べた図である [20]. 大気の透過率が前項で説明したときと少し異なるが、これはジェミニ天文台の観測値ではなく、1976 年米国標準大気を参照していると推察できる [21]. よってジェミニ天文台の環境よりも高湿度が想定されているため、大気透過率性能が劣化している。結果は Fig.1.8(b) に示された通りである。300 K の時の正味冷却パワーは広域フィルタである emitterB が勝る。しかし emitterA の方が冷却パワーがゼロになる、すなわち物体が平衡に達する温度が emitterB に比べて非常に低いことがわかる。冷房用途での実用化を目指す場合当然選択的な放射率フィルタである emitterA が望ましい。また日中でも動作する



ような機能を有する場合は Fig.1.8(a) にある通り太陽スペクトルと重なる 0.3 から 4  $\mu\text{m}$  域の吸収率を限りなくゼロに近づける必要がある。このような自然界には存在しない放射率スペクトルを実現するために、ナノ構造体による吸収率制御が数多く行われている。

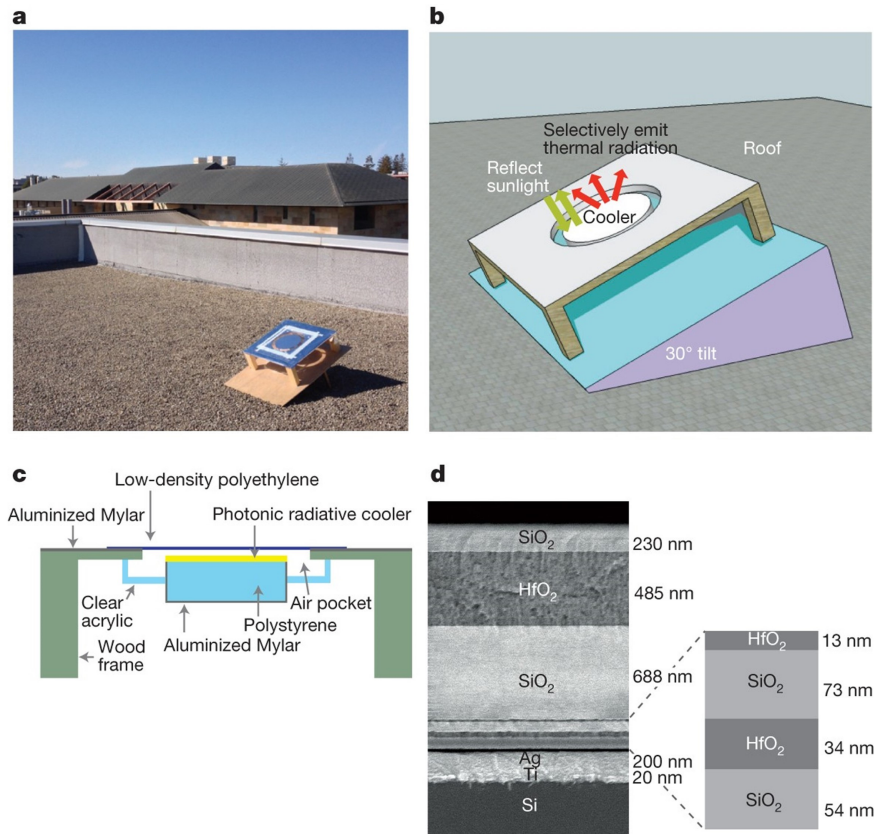


Fig. 1.9: (a) Photo of the apparatus and radiative cooler on the test rooftop in Stanford, California. (b) Three-dimensional schematic of the apparatus and radiative cooler, showing the general mode of operation of the radiative cooler. (c) Cut-out schematic of the apparatus through the middle, showing how an air pocket is created around the radiative cooler. (d) Scanning electron microscope image of the photonic radiative cooler that is designed, implemented and tested in our experiments. (From A. P. Raman *et al.*, "Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight", *Nature*, **515**, 540-544,(2014))

2014年に上記の日中での放射冷却を初めて実証した報告がある。Fig.1.9(a)(b)はその放射フィルタの概略図である [22]。Fig.1.9(c)のように対流損失を限りなく抑える設置の仕方をすることで、日中屋外にあってもデバイスの温度が5℃程度下がることを実証している。これはFig.1.9(d)にあるようなSiO<sub>2</sub>とHfO<sub>2</sub>を交互に積層する一次元フォトニック結晶を用いて、前述した8から13  $\mu\text{m}$ 域における選択的な高放射を制御することで実現している。



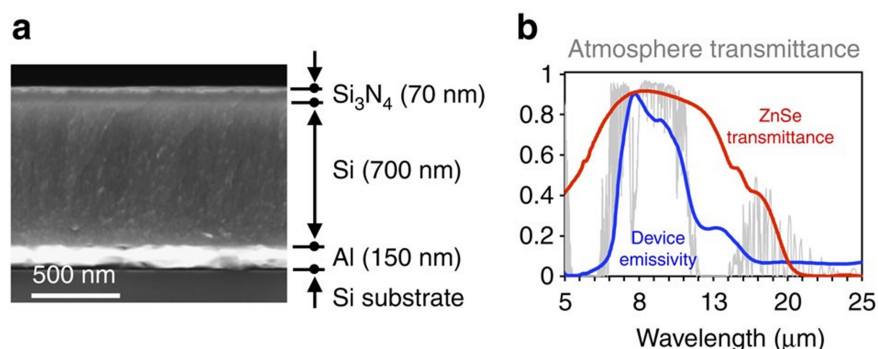


Fig. 1.10: (a) Cross-sectional scanning electron microscope image. (b) Spectral emissivity of the selective emitter (blue) (From Z. Chen *et al.*, "Radiative cooling to deep sub-freezing temperatures through a 24-h day - night cycle", *Nat. Commun.*, **7**, 13729,(2016))

同研究グループは2年後に放射フィルタを真空チャンバーの中に入れ、限りなく寄生熱損失を低減させることに加え、日よけを用いて太陽日射を軽減させることで、周囲温度から24時間の平均で37.4 °C低い温度を保つことに成功している [23]. Fig.1.10(a) はその際に用いられた一次元フォトニック結晶の放射率フィルタであり、シリコンとシリコンナイトライドを用いる非常にシンプルな構造で Fig.1.10(b) のような選択的な放射スペクトルを実現している.

またスペクトル制御に関してはフォトニック結晶だけでなくメタマテリアルのような分野でも研究が盛んである. サハラ砂漠に生息している蟻 *Cataglyphis bombycina* は表面温度が60 °Cを超える環境で生存している. この蟻は3角形の構造をもった毛におおわれており, この毛が可視光域では反射率を高め, 大気の窓域では反対に反射率を低減させる光学的効果を有していることが示された. 実際に体毛がある場合と無い場合で温度計測を行うと有意な差があることが報告されている [24]. このようにモスアイ構造のような三角形の構造を周期的に作製する試みがシミュレーションの段階ではあるが検討されている. 例えば  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を交互に計38層ピラミッド状に積層する方法 [25],  $\text{SiO}_2$  と  $\text{HfO}_2$  を交互に計20層ピラミッド状に積層する方法 [26] が試されている. どちらも300 Kの日照環境下において正味冷却パワー  $122 \text{ W/m}^2$ ,  $156 \text{ W/m}^2$  が求められており文献 [22] と比較して数倍高い能力が得られている.

## 1.4 放射冷却を利用した熱電変換の事例

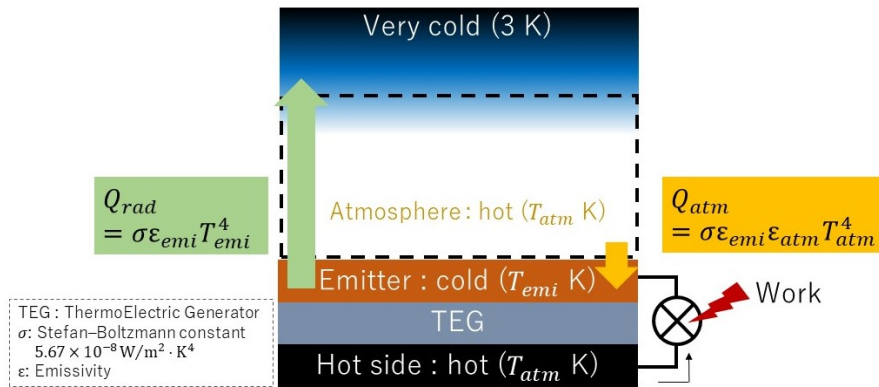


Fig. 1.11: Schematic of thermoelectric conversion by using radiative cooling.

Fig.1.11 は放射冷却を用いた熱電変換の仕組みを説明した図である。前項で材料の赤外線領域の放射率を制御することで放射冷却能力、ひいては材料の温度を変化させることができることを示した。こうした放射率フィルタを、熱電変換素子(図中では TEG と記載している)の片側に付加することで熱電変換素子間に温度差を発生させることが可能である。想定される発電量は現在の太陽光発電と比較して劣るものの、熱電発電は夜間でも発電できるメリットがあり、農村部などのオフグリッドな環境での発電に活かすことができるのではないかと注目されている。2019年には、市販されている熱電モジュールに取り付けたアルミ板のうち片方を黒く塗ることで放射冷却効果に差を生じさせ、屋外夜間環境中で熱電モジュール間に2度の温度差を発生させて  $25 \text{ mW/m}^2$  の起電力得ることに成功した報告がある [27]。また現在同グループが、放射フィルタであるアルミ板の面積を拡大させることで起こる放射冷却パワーの増大と対流損失の増加のトレードオフの関係を最適化することで  $100 \text{ mW/m}^2$  以上の出力の実現に成功している [28]。

また、従来の放射冷却効果を測定する場合は屋外であること、晴天であること、夜間であることなど様々な制約が必要だったが、最近冷媒に液体窒素を用いることで屋内で実験系を組む手法が提案されている [29]。

## 1.5 本研究の目的

現在は太陽光発電が再生可能エネルギーを用いた発電の代表例として挙げられているが、夜間に発電できないこと、気象条件に左右されることなどの致命的なデメリットが存在する。熱電発電はその発電効率は太陽光発電に劣るものの、光を必要としないため太陽光発電を補完するような働きができると期待されている。しかし、従来の環境中の熱源や冷却源の存在を前提した熱電発電では使用用途が限られてしまう問題がある。

この課題を解決するための指針として、均一な温度環境下でも熱電変換素子間に温度差が生じ、自発的に発電を達成することを目指す動きがある。またこれを達成する手段として2つの方法が現在実践されている。

一方はメタマテリアルを用いる方法である。熱電材料の片側の吸収スペクトルを制御することでプラズモン共鳴を起こし、内部発熱を生じさせる。これは天候条件に左右されず、恒温槽の中でも発電が原理的には可能であり、理想的な選択肢であるといえる。しかし現在示されている出力パワーは  $0.04 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  と小さく、また実験では開放電圧が測定されるだけにとどまっている。

他方は放射冷却を利用した方法である。太陽光発電と同じように気象条件に左右されるデメリットは存在するものの、夜間に発電が可能であるという明確なメリットを持つ。また実験において  $100 \text{ mW}/\text{m}^2$  以上の出力が測定されており、現状太陽光発電を補完する手法として現実的な方法であるといえる。

本論文ではデバイスの熱放射を制御するようなナノ構造を熱電素子の片側に付加した場合の起電力を計算する。また熱電変換を太陽光発電を補完する発電に用いるために目指すべき放射スペクトルの形状と、それを達成するために必要な手段について考える。

## 第2章 理論

### 2.1 構造の放射スペクトル計算

※光学において誘電率は  $\epsilon$  で表すことが一般的である。しかしながら伝熱工学においては  $\epsilon$  を物体の放射率として用いることが多い。本論文中では、使用頻度を鑑みて  $\epsilon$  を放射率、 $\epsilon$  を誘電率として説明を進める。

#### 2.1.1 マクスウェル方程式と境界条件

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}) = i\omega\epsilon\mathbf{E}(\mathbf{r}) \quad (2.1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -i\omega\mu_0\mathbf{H}(\mathbf{r}) \quad (2.1.4)$$

自由電荷、電流がない媒質を進む単色電磁場の挙動は上式のマクスウェル方程式で記述できる。また均一媒質中では、ベクトル場の成分は全て位置の連続関数である必要がある。すなわち境界面において電磁場の接線成分は必ず連続であることが求められる [31]。

#### 2.1.2 吸収率

第一章で物体の温度が一定の場合単色放射率と単色吸収率は等しいとみなせるキルヒホッフの法則について述べた。ではその吸収率はどのように求めればよいのだろうか。

あらゆる物質は屈折率  $n$  をもつ。  $n$  はその物体の誘電率  $\epsilon$ 、透磁率  $\mu$  を用いて

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}} \sqrt{\frac{\mu}{\mu_0}} = n' + in'' \quad (2.1.5)$$

と表すことができる [32]。  $\epsilon_0$ 、  $\mu_0$  はそれぞれ真空の誘電率、透磁率で、どちらも正の値である。  $\sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$  を比誘電率、  $\sqrt{\mu/\mu_0}$  を比透磁率といい、比透磁率は原則 1 としてよい。よって物質が負の比誘電率を持つ場合、屈折率は純虚数となる。屈折率は真空中の光速  $1/\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$  に対する物質中の伝搬速度の比であるから、この値が準虚数であると光は物質中を伝播することができなくなり、反射・吸収を起こす。吸収率  $A$  は反射率  $R$ 、透過率  $T$  を用いて、  $A = 1 - R - T$  で求められる。

## 2.1.3 反射率と透過率

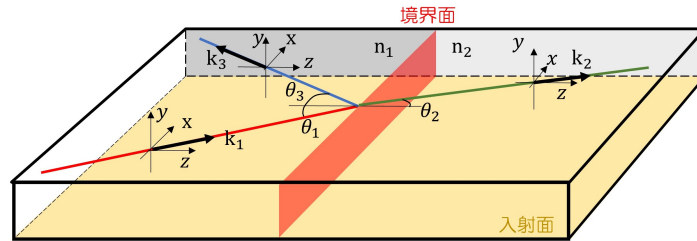


Fig. 2.1: Incident light, Reflected light and Refraction light

自由空間を進む電磁場の電場は以下の式でかける． $\mathbf{k}$  は波数ベクトルである．

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (2.1.6)$$

一度屈折率  $n_1$ ,  $n_2$  を持った 2 種の誘電媒質間を光が進む場合を考える．Fig.2.1 のように，光が入射角  $\theta_1$  を持って入射すると（赤），光は反射光（青）と屈折光（緑）に分かれる．この時のそれぞれの光の波数ベクトルを  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3$  とすると，前項の境界条件により，境界面におけるこれらの接線成分は保存される．すなわち  $k_{1x} = k_{2x}$ ,  $k_{3x} = k_{2x}$  が成り立つ．

この時の入射電場振幅と反射電場振幅の比，すなわち反射係数  $r$  と入射電場振幅と屈折電場振幅の比，すなわち透過係数  $t$  はこの波数ベクトルの成分で表すことが可能である．また屈折率が実数であることを前提としたとき， $k_{1z} = n_1 k_0 \cos\theta$ ,  $k_{2z} = n_2 k_0 \cos\theta_2$  が成り立ち，フレネルの法則が成立する．Fig.2.1 の  $y$  方向に振動している偏光を TE 偏光， $xz$  平面と平行に振動している偏光を TM 偏光と呼ぶ．反射係数  $r$  と透過係数  $t$  はそれぞれの偏光において以下の式のようにかける．

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{TE} = \frac{n_1 \cos\theta_1 - n_2 \cos\theta_2}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} \\ t_{TE} = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_1 \cos\theta_1 + n_2 \cos\theta_2} = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}} \\ r_{TM} = \frac{n_2 \cos\theta_1 - n_1 \cos\theta_2}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} = \frac{\epsilon_2 k_{1z} - \epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} \\ t_{TM} = \frac{2n_1 \cos\theta_1}{n_2 \cos\theta_1 + n_1 \cos\theta_2} = \frac{2n_1 n_2 k_{1z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} \end{array} \right. \quad (2.1.7)$$

反射率  $R$  は入射光と反射光の強度の比であるから,  $n_1, n_2$  が実数でかつ入射角  $\theta_1$  が 0 の場合, TE TM 両偏光とも

$$R = |r|^2 = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.1.8)$$

と表すことができる.  $r$  が複素数の場合は  $R = rr^*$  とすることで求められる. また透過率  $T$  は  $T = \frac{k_{2z}}{k_{1z}} tt^*$  である.

次に, 今まで境界面が 1 面の場合を考えていたが, Fig.2.2 のように 2 面存在する場合を考える.

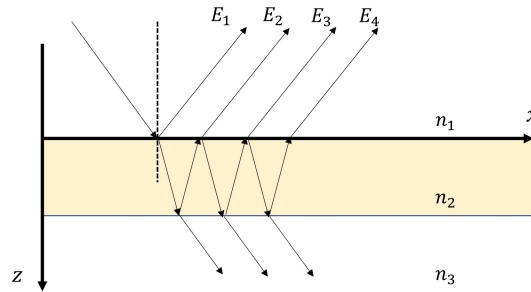


Fig. 2.2: Reflection and refraction in the three layers

この時の反射係数  $r_{13}$  を求める方法はこの場合 2 通りある. 一つは Fig.2.2 中の反射波の振幅  $E_1, E_2, E_3, E_4, \dots$  を足して元の入射波の振幅で除算する方法である. 式は以下のようなになる.

$$\begin{aligned} r_{13} &= (E_1 + E_2 + E_3) / E_0 \\ &= r_{12} + t_{12} r_{23} t_{21} \phi^2 (1 + r_{23} r_{21} \phi^2 + r_{23}^2 r_{21}^2 \phi^4 + \dots) \\ &= r_{12} + \frac{t_{12} r_{23} t_{21} \phi^2}{1 - r_{23} r_{21} \phi^2} \\ &\quad \text{ここで } r_{21} = -r_{12}, t_{21} t_{12} + r_{12}^2 = 1 \text{ より} \\ &= \frac{r_{12} + r_{23} \phi^2}{1 + r_{12} r_{23} \phi^2} \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

式中の反射係数は前頁のフレネルの法則より求められる. また  $\phi$  は媒質  $n_2$  中を進む際の位相変化で  $\phi = \exp(ik_{2z}h)$  とかける.  $h$  は媒質  $n_2$  の厚さである. 透過係数も同じように透過波の振幅を無限等比級数で表すことで求めることができる. しかしながらこの方法では多層になった場合, もしくは  $x$  方向にも屈折率の分布ができた場合計算が煩雑になる. よって一般的に利用されるのは次に説明するような, マクスウェル方程式の境界条件を解く方法である.

誘電率が一樣な場合、波数ベクトルの方向成分  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$  には

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = n^2 \frac{\omega^2}{c^2} = n^2 k_0^2 \quad (2.1.10)$$

の分散関係が存在する。今  $y$  方向の波数成分は考えていないから以下の関係が成立する。

$$k_z = \sqrt{n^2 k_0^2 - k_x^2} \quad (2.1.11)$$

今 TE 偏光を考えると電場振幅は  $y$  方向のみを考えればよいから、媒質  $n_1$  中の電場は入射波と反射波の合計で以下のように書ける。

$$E_{1y} = \exp[i(k_x x + k_{1z} z)] + r_{13} \exp[i(k_x x - k_{1z} z)] \quad (2.1.12)$$

媒質  $n_2$  では係数  $C, C'$  を用いて

$$E_{2y} = C \exp[i(k_x x + k_{2z} z)] + C' \exp[i(k_x x - k_{2z}(z - h))] \quad (2.1.13)$$

とかける。同様に媒質  $n_3$  では透過波のみが存在するので

$$E_{3y} = t_{13} \exp[i(k_x x + k_{3z}(z - h))] \quad (2.1.14)$$

と表すことができる。これでそれぞれの媒質中の電場振幅が表記できたから、境界条件を解いて  $r_{13}$ ,  $C$ ,  $C'$ ,  $t_{13}$  を導けば反射率、透過率が求まる。今回は TE 偏光を想定しているから、電場振幅の  $y$  方向、磁場振幅の  $x$  方向についての連続条件を考えればよい。

電場振幅の境界条件は  $E_{1y}(z = 0) = E_{2y}(z = 0)$ ,  $E_{2y}(z = h) = E_{3y}(z = h)$  であるから、

$$\begin{cases} 1 + r_{13} = C + C' \exp(ik_{2z} h) \\ C \exp(ik_{2z} h) + C' = t_{13} \end{cases} \quad (2.1.15)$$

とかける。次に振幅成分だが、(2.1.4) 式の  $x$  方向の成分のみ考えると

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x$$

$E_z$  は 0 であるから

$$\mu_0\omega H_x = -k_z E_y \quad (2.1.16)$$

が境界条件となる。(2.1.6) 式で電場の時間依存項にマイナスをかけて設定したことで (1.1.4) 式とは符号が異なることに注意されたい。(2.1.15) 式に (2.1.12)~(2.1.14) 式を代入すると

$$\begin{aligned} \mu_0\omega H_{1x} &= -k_{1z} \exp[i(k_x x + k_{1z} z)] + r_{13} k_{1z} \exp[i(k_x x - k_{1z} z)] \\ \mu_0\omega H_{2x} &= -k_{2z} C \exp[i(k_x x + k_{2z} z)] + C' k_{2z} \exp[i(k_x x - k_{2z}(z - h))] \\ \mu_0\omega H_{3x} &= -t_{13} k_{3z} \exp[i(k_x x + k_{3z}(z - h))] \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

となる．よって  $z = 0, z = h$  について恒等式を解くと

$$\begin{cases} -k_{1z} + r_{13}k_{1z} = C + C'\exp(ik_{2z}h) \\ -k_{2z}C\exp(ik_{2z}h) + k_{1z}C' = -t_{13}k_{3z} \end{cases} \quad (2.1.18)$$

となるから，(2.1.15) 式と合わせて 4 本の式が導出される．ここから  $C$  と  $C'$  を消去することで反射係数，透過係数を求めることが可能である．このように I: 各層の電場を求める，II: 境界面での境界条件を解くことを繰り返せば， $N$  層の多層膜でも反射係数  $r_{1N}$  を求めることが可能である．

### 2.1.4 RCWA 法

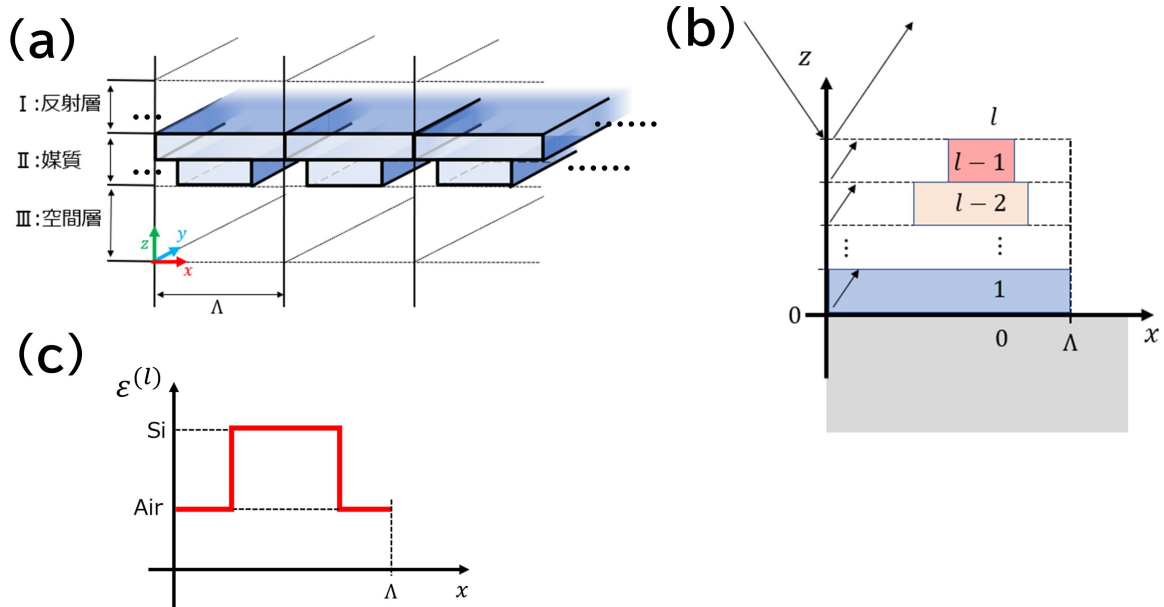


Fig. 2.3: (a) Illustration of RCWA. (b) 2D-geometry in a period. (c) Distribution of permittivity in a layer.

RCWA 法 (rigorous coupled-wave analysis) は粗密結合波解析と呼ばれ，主に回折格子の光学特性の解析法として提案されたものである．RCWA 法で解析可能な構造の条件としては Fig.2.3(a) にあるように周期性を持っていることと，構造が層構造として表現できることが挙げられる．1次元の RCWA 計算を行う場合，基本的な方針は前項で説明したマクスウェル方程式の境界条件を解くことによる，多層膜の反射率・透過率の導出と同じである．主に異なる点は Fig.2.3(b) にある通り，各層中において，周期  $\Lambda$  で誘電率分布を持つ仮定が設定されていることであり，媒質中の波数は回折光の影響を考慮する必要



がある．よって入射面の  $x$  方向の波数を  $k_{x0}$  と置くと，媒質中の波数は

$$k_{xm} = k_{x0} + m \cdot \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.1.19)$$

と表す必要がある． $m$  は回折次数である．すなわち，第  $l$  層中の電場は TE 偏光のとき以下のようなになる．

$$E_y^{(l)}(x) = \sum_m S_{ym}^{(l)}(z) \exp(ik_{xm}x) \quad (2.1.20)$$

また仮定より，第  $l$  層中の誘電率の分布は Fig.2.3(c) にあるように必ず矩形の関数になる．RCWA 法ではこれを複素フーリエ級数展開で表す．すなわち，

$$\epsilon^{(l)}(x) = \sum_p \epsilon_p^{(l)} \exp(ip \frac{2\pi}{\Lambda} x) \quad (2.1.21)$$

と表記する．複素フーリエ展開の定理より， $\epsilon_p^{(l)}$  は

$$\epsilon_p^{(l)} = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\frac{\Lambda}{2}}^{\frac{\Lambda}{2}} \epsilon^{(l)}(x) \exp(-ip \frac{2\pi}{\Lambda} x) dx \quad (2.1.22)$$

である．

TE 偏光に関する波動方程式は

$$\frac{\partial^2 E_y^{(l)}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E_y^{(l)}}{\partial x^2} = -k_0^2 \epsilon^{(l)}(x) E_y^{(l)} \quad (2.1.23)$$

であるから，上式に (2.1.20) 式と (2.1.21) 式を代入して解くと， $S_{ym}^{(l)}$  は

$$S_{ym}^{(l)}(z) = \sum_j \omega_{mj}^{(l)} [C_j^{(l)} \exp(ik_{zj}^{(l)} z) + C_j'^{(l)} \exp(-ik_{zj}^{(l)} z)] \quad (2.1.24)$$

とかける．これが前項で説明した‘各層の電場を求める’に対応する．上式中の  $C$ ,  $C'$  は境界条件を解くことで決定することができる．層中での誘電率分布が 2 次元になった場合も同様に解析が可能である [33].

以上より，RCWA 法の精度は数値の丸め誤差などに加えて，回折次数  $m$ ，矩形の誘電率分布を何次までフーリエ級数展開するかの次数  $p$  によって決定することがわかる．計算ソフトにおいて原則  $p$  は内部で設定されているため，実際の利用者は回折次数  $m$  の値を主に考慮すれば良い．

### 2.1.5 FDTD 法

前項で説明した RCWA 法は定常状態を解析する手法であった。また層中の誘電率分布をフーリエ級数展開するため、 $x$  方向に無限に続く周期構造を持つ構造である必要があった。よって層状ではない構造や周期性を持たない構造の解析は不適である。FDTD(Finite Difference Time Domain) 法はマクスウェル方程式を差分化して解くことによって電磁場を解析する手法である。電磁場の時間応答を求められる他、解析する構造に原理的な制約がないことがメリットとして挙げられる。

簡単のために  $z$  方向に進み、 $x$  方向の電場成分  $E_x$  と  $y$  方向の磁場成分  $H_y$  を持った一次元の電磁波を考える。 $E_x$  と  $H_y$  は時空間の関数であるから、離散化した場合以下の式のようになる。

$$\begin{aligned} E_x|_k^n &= E_x(k\Delta z, n\Delta t) \\ H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} &= H_y((k+\frac{1}{2})\Delta z, (n+\frac{1}{2})\Delta t) \end{aligned} \quad (2.1.25)$$

このように電場と磁場の時空間の分布をずらすように設定をするのが特徴である。これを Yee 格子という。

(2.1.3) 式と (2.1.4) 式のアンペールの法則とファラデーの法則から  $E_x$ ,  $H_y$  成分のみを拾うと以下の式になる。

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (2.1.26)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} = -\mu_0\mu \cdot \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (2.1.27)$$

これを中心差分近似で差分化すると以下の式になる。

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{E_x|_k^n - E_x|_k^{n-1}}{\Delta t} &= -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} - H_y|_{k-\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta z} \\ \therefore E_x|_k^n &= -\frac{\Delta t}{\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} - H_y|_{k-\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta z} + E_x|_k^{n-1} \end{aligned} \right. \quad (2.1.28)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{E_x|_{k+1}^n - E_x|_k^n}{\Delta z} &= -\mu_0\mu \cdot \frac{H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} - H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} \\ \therefore H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n+\frac{1}{2}} &= -\frac{\Delta t}{\mu_0\mu} \cdot \frac{E_x|_{k+1}^n - E_x|_k^n}{\Delta z} + H_y|_{k+\frac{1}{2}}^{n-\frac{1}{2}} \end{aligned} \right. \quad (2.1.29)$$

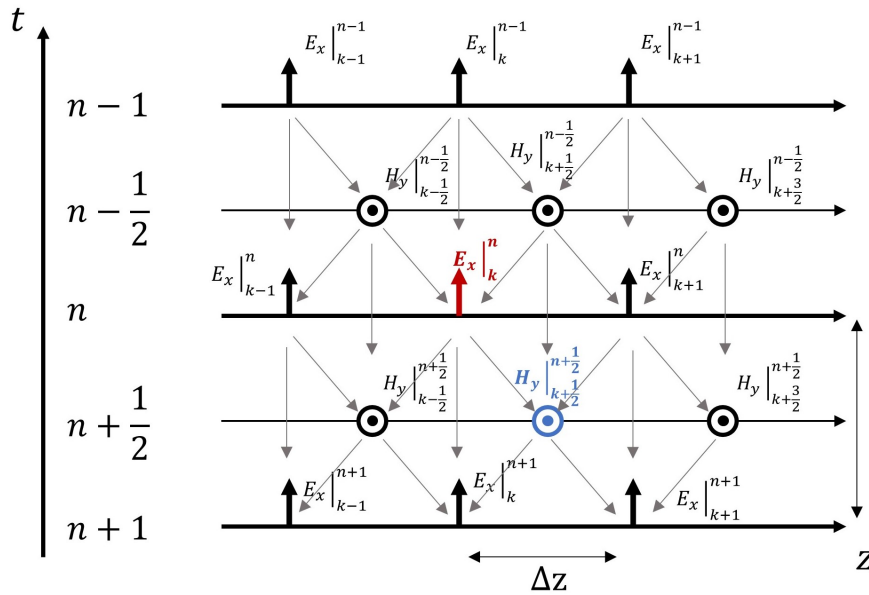


Fig. 2.4: 1 dimention Yee Lattice

Fig.2.4 は 1 次元の Yee 格子である. (2.1.28) 式, (2.1.29) 式を図にしたものであり, 電場, 磁場とも  $\Delta t$  前の自身の情報と,  $\frac{1}{2}\Delta t$  前の磁場, 電場の情報を用いることで値を確定させることが可能である.

## 2.2 放射冷却能力の算出

前項で構造の吸収スペクトルの求め方について説明した. この項ではそのスペクトルを用いて具体的な正味の放射冷却量を求める方法について説明する.

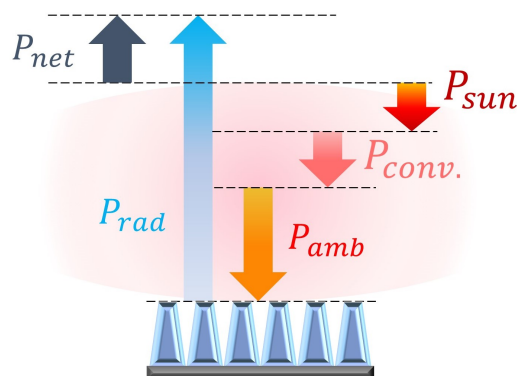


Fig. 2.5: Heat transfer model of structure.

まずはデバイスに出入りする熱流束の関係を整理する。Fig.2.5 は今回考慮する熱流束をまとめたものである。  $P_{rad}$  はデバイスの放射によって失われる熱流束を表している。  $P_{amb}$  はデバイスが受け取る周辺大気による放射である。また  $P_{conv.}$  は流体である周辺大気が起こす対流によってデバイスに伝わる熱流束である。最後に  $P_{sun}$  はデバイスが太陽から受け取る熱放射である。よって求めたい正味の冷却パワー  $P_{net}$  は以下の式によって求められる。

$$P_{net} = P_{rad} - P_{amb} - P_{conv.} - P_{sun} \quad (2.2.1)$$

それぞれの項目は以下の式で記述できる。

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{rad} = A \int d\Omega \cos\theta \int_0^\infty d\lambda I_B(T, \lambda) \varepsilon(\lambda, \theta) \\ P_{atm} = A \int d\Omega \cos\theta \int_0^\infty d\lambda I_B(T_{amb}, \lambda) \varepsilon(\lambda, \theta) \varepsilon_{amb}(\lambda, \theta) \\ P_{conv.} = Ah(T_{amb} - T) \\ P_{sun} = A \int_0^\infty d\lambda I_{AM1.5}(\lambda) \varepsilon(\lambda, \theta_{sun}) \end{array} \right. \quad (2.2.2)$$

式中の記号について説明する。  $A$  は面積である。  $\int d\Omega = 2\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta$  であり、立体角の半球積分に相当する。  $I_B$  は黒体放射スペクトルで、(1.3.1) 式で書き表せる。  $\varepsilon(\lambda, \theta)$  はデバイスの放射率、  $\varepsilon_{amb}(\lambda, \theta)$  は周囲大気の放射率である。また  $I_{AM1.5}$  はエアマスが 1.5 の時の太陽スペクトルである。エアマスは太陽光が地表に到達するまでに通過する大気の量を示す値で、地面と垂直に入射した場合、エアマスは 1.0 である。第一章で紹介した先行研究全てで、The American Society for Testing and Materials (ASTM) G-173 という標準スペクトルが用いられている [34]。

周囲大気の放射率であるが、これは以下の式で求めることが可能である。

$$\varepsilon_{amb} = 1 - t(\lambda) \frac{1}{\cos\theta} \quad (2.2.3)$$

式中の  $t(\lambda)$  は周囲大気の透過率である。第一章で紹介したようにジェミニ天文台の観測値から生成された透過スペクトルを用いるか、1976 年米国標準大気などの大気モデルを利用してスペクトルを得る手法が一般的である。後者の場合は MODTRAN のような大気シミュレーションソフトを用いる必要がある [35]。

## 2.3 熱伝導方程式

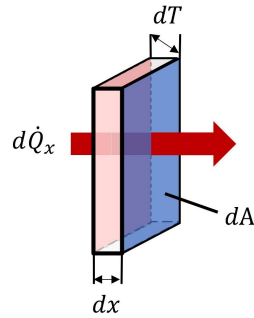


Fig. 2.6: Fourier's law

熱が固体や流動していない液体、気体を介することで伝導する現象を熱伝導と呼ぶ。Fig.2.6のように断面積  $dA$ 、厚さ  $dx$  を持つ微小物体を考える。この物体が両面に温度差  $dT$  を持っていると仮定すると、この面を垂直に通過する伝熱量  $d\dot{Q}$  W は以下の式でかける。

$$\dot{Q} = -\kappa \frac{dT}{dx} dA \quad (2.3.1)$$

この式はフーリエの法則と呼ばれ、 $\kappa$  は熱伝導率である。熱は必ず高温部から低温部へと移動し、伝熱工学ではこの向きを正とする慣例がある。式中の  $dT/dx$  は必ず負となるため右辺にマイナスがつく。

## 2.3.1 熱伝導方程式

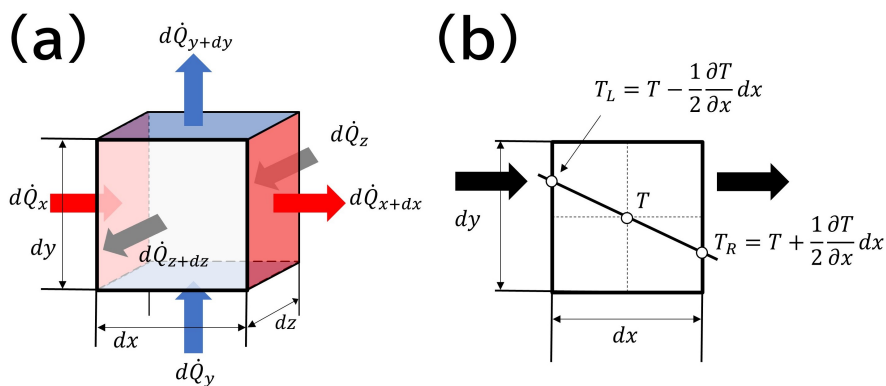


Fig. 2.7: (a) Differential cube of heat conduction equation. (b) A surface of differential cube.

Fig.2.7(a) のような微小物体を考える。微小物体は一定の熱伝導率  $\kappa$  を持ち、図中同色で示された面間に Fig.2.7(b) のような温度勾配が生じていると仮定する。今  $x$  方向を出入りする熱量の収支を考えると、流入する熱量  $\Delta Q_{in}$  J は (2.3.1) 式を用いて以下の式で表すことができる。

$$\Delta Q_{in} = d\dot{Q}_x dt = -\frac{\partial}{\partial x} \kappa \left( T - \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \cdot dydz \cdot dt \quad (2.3.2)$$

また流出する熱量  $\Delta Q_{out}$  J も同様に求められるから、正味の  $x$  方向の熱量の増減量  $\Delta Q_{netx}$  J は

$$\Delta Q_{netx} = \Delta Q_{in} - \Delta Q_{out} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \cdot dydz \cdot dt \quad (2.3.3)$$

となり、 $yz$  方向についての熱量の増加量  $Q_{nety}$ ,  $Q_{netz}$  も同様に導出できる。このような微小物体内のエネルギー増減は、原則として物体の温度変化に利用される。温度変化量を  $dT$ 、物体の比熱を  $c$  kJ/kg · K、密度を  $\rho$  kg/m<sup>3</sup> とした際に必要なエネルギー量  $\Delta E$  J は

$$\Delta E = c \cdot \rho \cdot dT \cdot dx dy dz \quad (2.3.4)$$

とかける。よって  $\Delta Q_{netx} + \Delta Q_{nety} + \Delta Q_{netz} = \Delta E$  が成り立つ。この等式を整理すると以下の式となり、直角系での一般的な熱伝導方程式が導出される [30]。

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.3.5)$$

### 2.3.2 熱伝導方程式の差分化

先ほどマクスウェル方程式を差分化することによって電磁場を解析する FDTD 法について説明した。熱伝導方程式も同様に差分化することで温度の過渡現象を数値的に追うことが可能である。今回は熱伝導率  $\kappa$  を一定とした一次元熱伝導方程式を差分化する。(2.3.5) 式は以下のように変換可能である。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.3.6)$$

$\alpha = c\rho/\kappa$  は熱拡散率と呼ばれる物理量である。 $f(x + \Delta x)$  と  $f(x - \Delta x)$  をテイラー展開するとそれぞれ

$$\begin{cases} f(x + \Delta x) = f(x) + \Delta x \frac{d}{dx} f(x) + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} f(x) + \frac{\Delta x^3}{6} \frac{d^3}{dx^3} f(x) + \dots \\ f(x - \Delta x) = f(x) - \Delta x \frac{d}{dx} f(x) + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{d^2}{dx^2} f(x) - \frac{\Delta x^3}{6} \frac{d^3}{dx^3} f(x) + \dots \end{cases} \quad (2.3.7)$$

とかけるから、2 式を足して 4 次以降の項を無視すると

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x) = \frac{f(x + \Delta x) - 2f(x) + f(x - \Delta x)}{\Delta x^2} \quad (2.3.8)$$

となり、2 階微分の差分化ができる。また 1 階微分の中心差分近似は以下の式でかける。

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{f(x + \frac{1}{2}\Delta x) - f(x - \frac{1}{2}\Delta x)}{\Delta x} \quad (2.3.9)$$

よって、(1.3.6) 式は以下の式のようにになる。

$$\frac{T|_n^{k+1} - T|_n^k}{\Delta t} = \alpha \frac{T|_{n+1}^{k+\frac{1}{2}} - 2T|_n^{k+\frac{1}{2}} + T|_{n-1}^{k+\frac{1}{2}}}{\Delta x^2} \quad (2.3.10)$$

$k \pm \frac{1}{2}$  という格子点は計算時には存在しないので  $T|_n^{k+\frac{1}{2}}$ 、 $T|_n^{k-\frac{1}{2}}$  は以下のように置く。

$$T|_n^{k+\frac{1}{2}} = \frac{T|_n^{k+1} + T|_n^k}{2}, \quad T|_n^{k-\frac{1}{2}} = \frac{T|_n^{k-1} + T|_n^k}{2} \quad (2.3.11)$$

よって、差分式は最終的に以下のようにかける。

$$\begin{aligned} \frac{T|_n^{k+1} - T|_n^k}{\Delta t} &= \frac{\alpha}{2} \left( \frac{T|_{n+1}^{k+1} - 2T|_n^{k+1} + T|_{n-1}^{k+1}}{\Delta x^2} + \frac{T|_{n+1}^k - 2T|_n^k + T|_{n-1}^k}{\Delta x^2} \right) \\ T|_n^{k+1} &= \frac{1}{2(1+C)} [C(T|_{n+1}^{k+1} + T|_{n-1}^{k+1} + T|_{n+1}^k + T|_{n-1}^k) + 2(1-C)T|_n^k] \quad (2.3.12) \\ (C &= \alpha\Delta t/\Delta x^2) \end{aligned}$$

このように時空間をどちらも中心差分近似する手法をクラックニコルソン法と呼ぶ。

### 2.3.3 境界条件

境界条件の差分化について説明する [18].

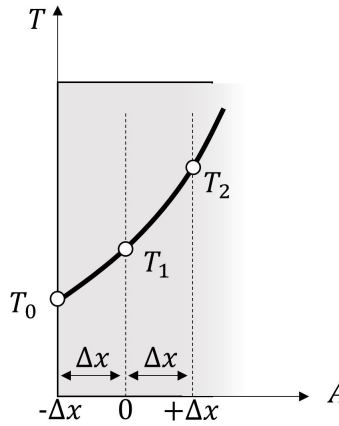


Fig. 2.8: Temperature distribution near the boundary.

Fig.2.8 に境界温度の模式図を示す．図中の  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  は前項の理論によって差分化された温度であり， $T_0$  が境界温度である．この分布が 2 次式で近似できるとき，温度  $T$  は以下の式で表される．

$$T = aA^2 + bA + c \quad (2.3.13)$$

座標  $(-\Delta x, T_0), (0, T_1), (+\Delta x, T_2)$  を代入すると

$$\begin{cases} T_0 = a\Delta x^2 - b\Delta x + c \\ T_1 = c \\ T_2 = a\Delta x^2 + b\Delta x + c \end{cases} \quad (2.3.14)$$

となるから，各式の和，差をとると係数  $a, b$  それぞれについて以下の式で書ける．

$$a = \frac{T_0 - 2T_1 + T_2}{2\Delta x^2} \quad b = -\frac{T_0 - T_2}{2\Delta x} \quad (2.3.15)$$

また境界における温度勾配は

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=x_0} = \left. \frac{dT}{dx} \right|_{A=-\Delta x} = -2a\Delta x + b = \frac{-3T_0 + 4T_1 - T_2}{2\Delta x} \quad (2.3.16)$$

と表すことができる．以上の行程により温度勾配を差分化することができたため，ノイマン条件などの熱流束を境界条件に含むことが可能となった．



例えばある境界に熱伝達率  $h$   $\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K}$  で空気中の対流による熱流束の流入があった場合、境界条件は

$$-\kappa \frac{dT}{dx} \Big|_{x=x_0} = -\kappa \frac{-3T_0 + 4T_1 - T_2}{2\Delta x} = h(T_{amb} - T_0) \quad (2.3.17)$$

$$\therefore T_0 = \frac{\kappa(T_2 - 4T_1) + 2h\Delta x T_{amb}}{2h\Delta x - 3\kappa} \quad (2.3.18)$$

とかける。  $\kappa$  は熱伝導率、  $T_{amb}$  は空気の温度である。

## 第3章

# 放射スペクトルの計算

## 3.1 計算した構造について

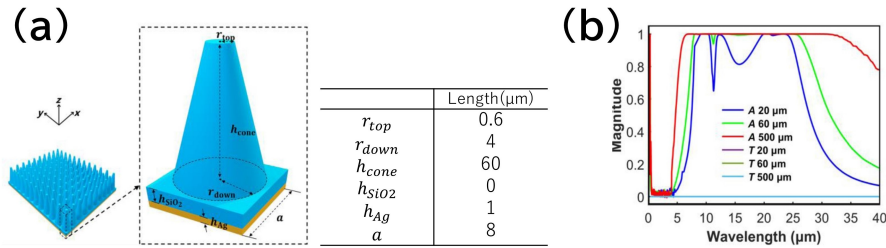


Fig. 3.1: (a) geometry of the structure. (b) calculated emissivity spectrum (green line). (From Y.Li *et.al*, “Ultra-Broadband Thermal Radiator for Daytime Passive Radiative Cooling Based on Single Dielectric SiO<sub>2</sub> on Metal Ag.”, *Energy Rep.* **8**, 852-859, (2022))

放射冷却効果が増強できると提案する論文の中から利用する構造を選定した。後述する理由から構造を構成する材料ができるだけ少ないこと、また材料の誘電率の波長依存性に関するデータが揃っていることの2点を強く重視した。結果として Bowen An らが提案した、Fig.3.1(a) に示すような銀とシリカで構成された構造について検討することに決定した [36]。Fig.3.1(b) は論文で示された、lumerical の FDTD 計算によって求められた構造の放射スペクトルである。本章では計算した放射スペクトルがこの図と一致することを目指した。計算には lumerical の FDTD, RCWA solver を用いた。使用したバージョンは 2022 R2.1~R2.4 である。

## 3.2 Lumerical の設定

- シリカ, 銀の屈折率について

Fig.3.2(a)(b) はそれぞれ SiO<sub>2</sub>, Ag の屈折率の波長依存性を示した図である。これは 1991 年に Palik によって測定された値である [37]。lumerical の仕様上、今回の計算はこのデータに対してフィッティングを行って計算に用いた。Palik の測定では Ag の屈折率は 10  $\mu\text{m}$  までしか考慮されていない。しかし Kunz らによる測定で、Ag の屈折率は実部、虚部ともに波長が大きくなるにつれて増加することが示されていることから、本研究でもそのようにフィッティングした [38]。

また、0~40  $\mu\text{m}$  の範囲を一度に精度よくフィッティングするのは  $\text{SiO}_2$  の屈折率の波長依存性の複雑さから難しいと判断し、0.3~7.5  $\mu\text{m}$  域と 7.5~40  $\mu\text{m}$  域に分割してフィッティングを行った。

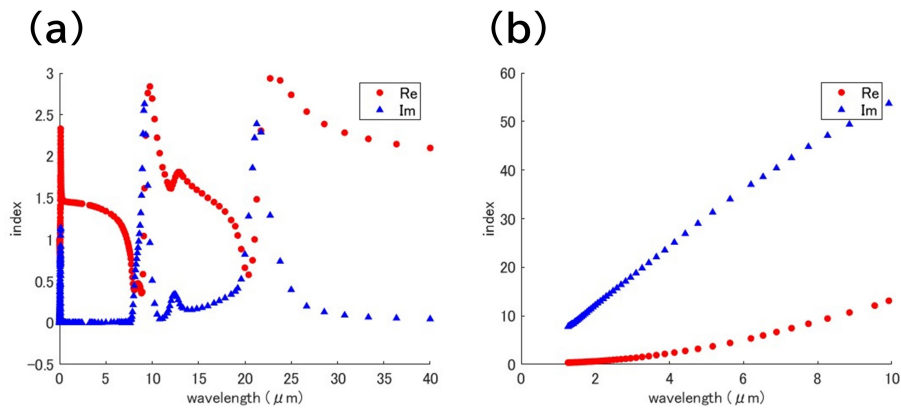


Fig. 3.2: ((a) Refractive index of  $\text{SiO}_2$ . (b) Refractive index of Ag)

### ● FDTD 法

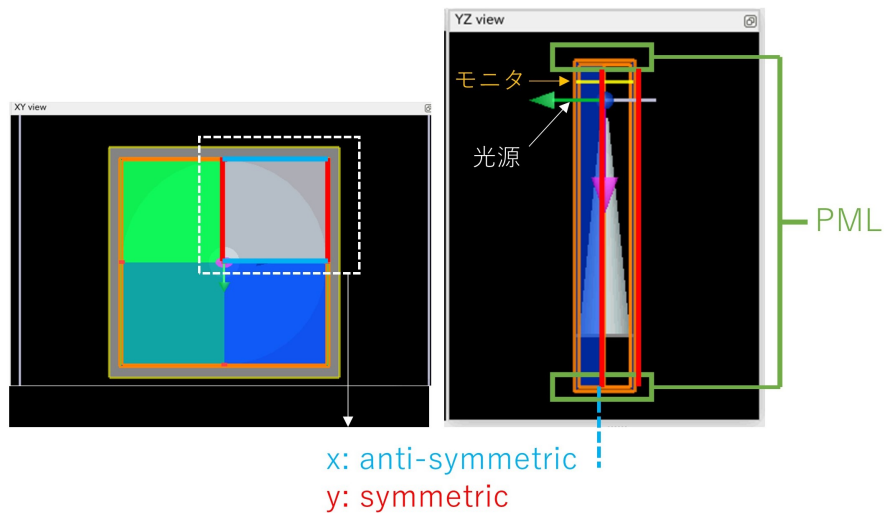


Fig. 3.3: Configuration of FDTD.

Fig.3.3 は lumerical の FDTD 設定を説明した図である。通常は図中オレンジ色で囲まれている範囲が計算領域である。しかし Fig.3.3 では光源が構造に対して垂直に入射しているため、計算領域内に対称性があるとみなすことが可能で、 $x, y$  方向の境界条件を正しく設定すれば実際の計算領域を図中白で囲った範囲に絞ることができる。 $x$  方向の境界条件は“anti-symmetric”に設定した。これは境界面に対する電界の接線成分と

磁界の法線成分をゼロにする設定である．対して  $y$  方向の境界条件は “symmetric” に設定した．これは境界面に対する電界の法線成分と磁界の接線成分をゼロにする設定である．このようにすることで，通常オレンジ色の  $x, y$  方向の境界条件を周期的であると設定した時と同じ状況が得られる．また  $z$  方向の境界条件は PML とした．

メッシュ設定については，これは先行研究に従って  $0.05 \mu\text{m}$  の均一メッシュを用いた．

- RCWA 法

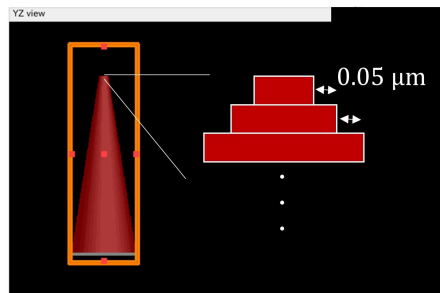


Fig. 3.4: Configuration of RCWA.

Fig.3.4 に RCWA 法での計算に用いた構造を示す．一段下がるごとに直径が  $0.1 \mu\text{m}$  増加するようにした． $\text{SiO}_2$  層の厚さは均一とした結果，Ag 層も含めて 70 層の層状構造となった．また回折次数 (lumerical の設定では “max\_N” に相当する) は 40 で計算した．

### 3.3 計算結果

#### 3.3.1 放射スペクトル

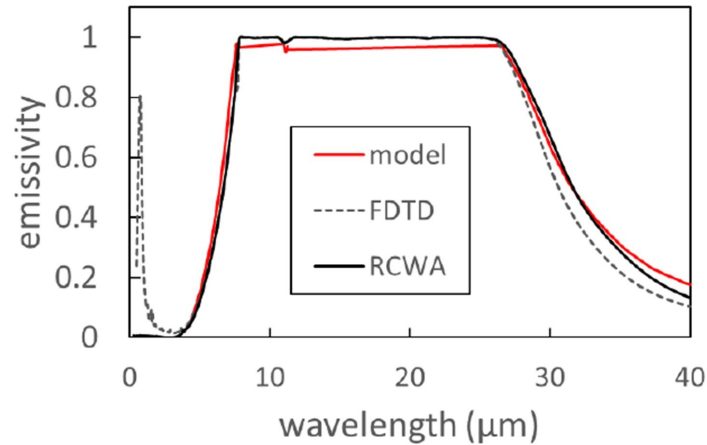


Fig. 3.5: Emissivity spectrum

Fig.3.5 に放射率スペクトルの計算結果を示す．図中の赤線は Fig.3.1(b) の黄緑色の線を抽出してきたものである．FDTD 法，RCWA 法と共に先行研究の結果によく一致しているといえる．計算時間の観点から，これより先の計算は全て RCWA 法で行った．

#### 3.3.2 計算精度

- 屈折率フィッティングの精度

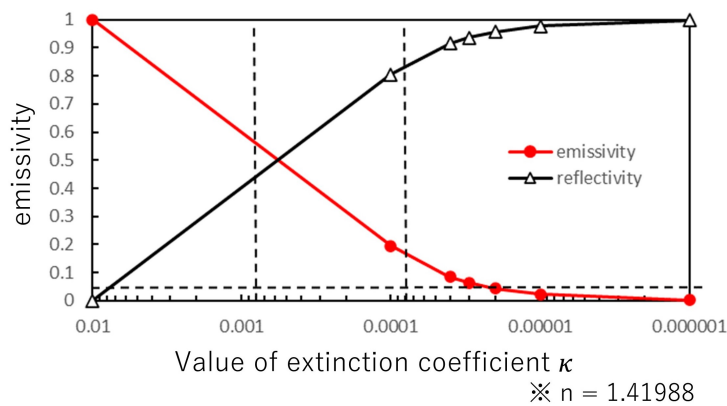


Fig. 3.6: Relationship between extinction coefficient  $\kappa$  and emissivity at 3  $\mu\text{m}$

提案された構造は可視光域での吸収率がゼロに近い値を保つと報告されていた。これは Fig.3.2(a) にある通り、 $\text{SiO}_2$  の可視光域での消光係数が非常に 0 に近い値を持つためである。Fig.3.6 は RCWA 法において波長  $3 \mu\text{m}$  の平面波を入射させる際に、 $\text{SiO}_2$  の屈折率の実部  $n$  を 1.41988 に固定した上で、虚部  $k$  を 0.01~0.000001 まで変化させた時の構造の放射率の変化をプロットしたものである。Fig.3.6 から、 $3 \mu\text{m}$  において構造が放射率を 0 に保つためには消光係数が 0.00001 以下である必要があることがわかった。すなわちフィッティングの RMS error もその程度に抑える必要があることがわかった。

- 回折次数と精度の関係

第二章で、RCWA 法においては層内の回折次数をどのくらい保持するかによって、どの程度正確に電場振幅を近似できるかが決定することを示した。

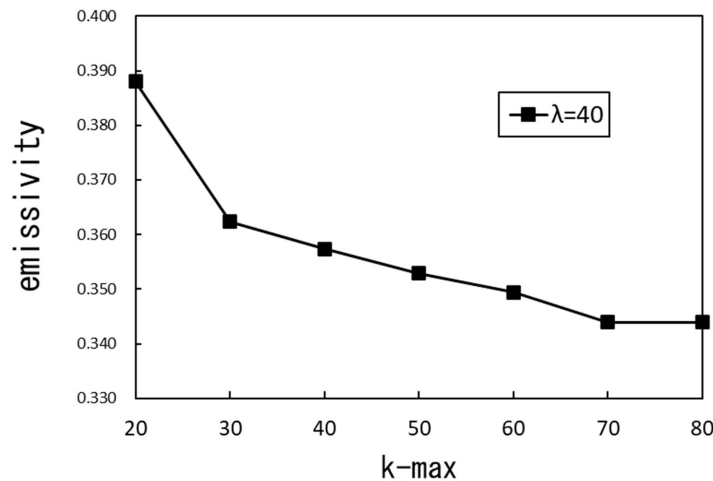


Fig. 3.7: Relationship between number of max k vector and emissivity at  $40 \mu\text{m}$

Fig.3.7 は波長が  $40 \mu\text{m}$  の時の、計算に考慮した回折次数の値と放射率の関係を示した図である。 $\text{SiO}_2$  の屈折率が  $(Re, Im) = (2.1, 0.046)$  であるとした。これは Palik の測定値である。図を見ると回折次数が 70~80 程度になると収束を示すことがわかる。

しかしながら、波数が 20 であっても収束値からは 5% 程度の差で収まっている。前項で屈折率フィッティングの誤差が放射率の値に大きい影響を及ぼすことを述べた。例えば、Fig.3.5 では  $7.5 \sim 40 \mu\text{m}$  の範囲でフィッティングをしているから、 $40 \mu\text{m}$  の屈折率は  $(Re, Im) = (2.12621, 0.0168425)$  の値が実際の計算に用いられている。この場合の放射率は 16% になってしまうため、現状回折次数による誤差よりも屈折率フィッティング精度の影響の方が支配的であることがわかる。よって計算速度も考慮し、以後の計算は回折次数は 40 で計算を行った。

## 3.3.3 銀膜の反射率についての検討

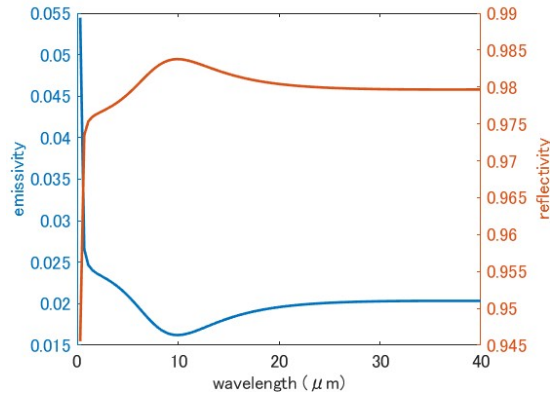


Fig. 3.8: Emissivity spectrum of Ag

SiO<sub>2</sub> を取り去った, Ag 膜のみの場合の放射率を求めた. Fig.3.8 がその結果である. 基本的に 2 % の放射率を赤外線域で保持することが分かった.

## 3.3.4 放射率の入射角度依存性に関する検討

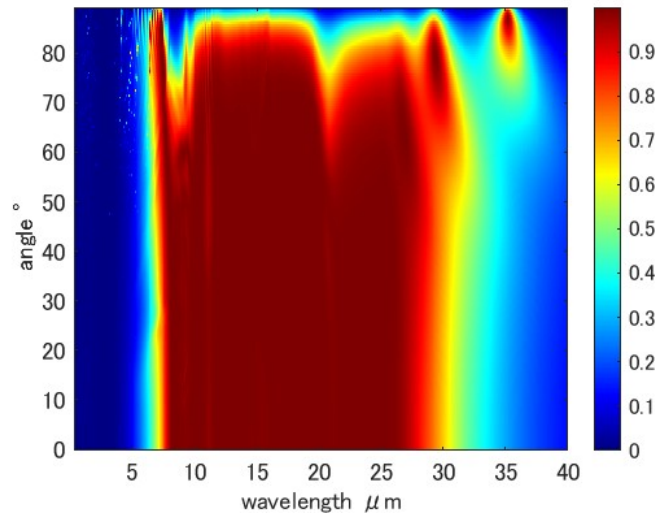


Fig. 3.9: Relationship between incident angle and emissivity

Fig.3.9 は構造の放射スペクトルの角度依存性を示した図である. 角度分解能は 0.5 度で計算を行った. 結果として光の入射角度が 60 度を超えると放射スペクトルが維持できなくなることがわかった.

## 第4章

## 放射冷却能力の計算

## 4.1 計算結果

正味の放射冷却能力は 2.2 章で説明した方法で求められる。今回の計算では大気の透過率  $t(\lambda)$  はジェミニ天文台の観測から生成されたデータを用いた。水蒸気柱は 1.0 mm, エアマスは 1.5 とした。また大気の大気からの熱伝達率を  $5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  に設定した。

以下に結果を述べる。

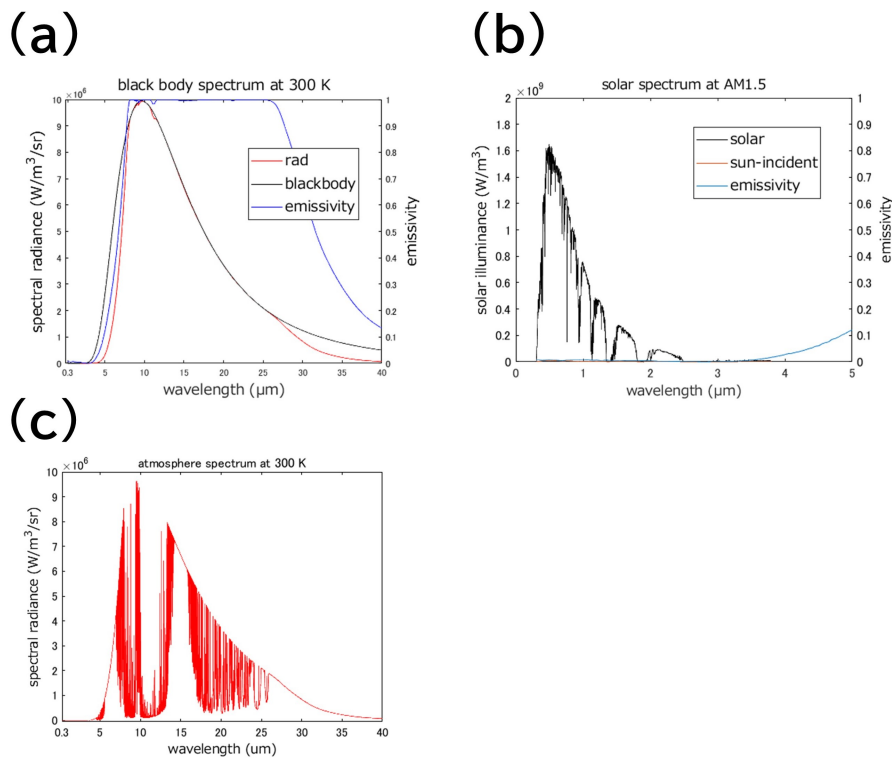


Fig. 4.1: (a) Radiation spectrum of  $P_{rad}$  (b) Solar illuminance (c) Radiation spectrum of  $P_{amb}$

Fig.4.1(a) の赤線は波長と立体角で積分する前の  $P_{rad}$  の分光放射輝度スペクトルである。8~25 μm の範囲で 1 を示す放射率の設計によって、黒体放射に近い放射をデバイスが行うことを可能にしている。Fig.4.1(b) の黒線は太陽の標準スペクトル ASTM G-173 を示した図である。可視光域での放射率がゼロに近いので、太陽からの熱吸収を可能な限り抑えられていることがわかる。Fig.4.1(c) は波長と立体角で積分する前の  $P_{amb}$  の分光放射輝度スペクトルである。Fig.4.1(a) と比較して、8~13 μm, 15~25 μm の範



囲の輝度が急激に小さくなっていることがわかる．よって求めたい  $P_{net}$  は基本的には Fig.4.1(a)(c) の赤線で囲まれた面積の差となる．

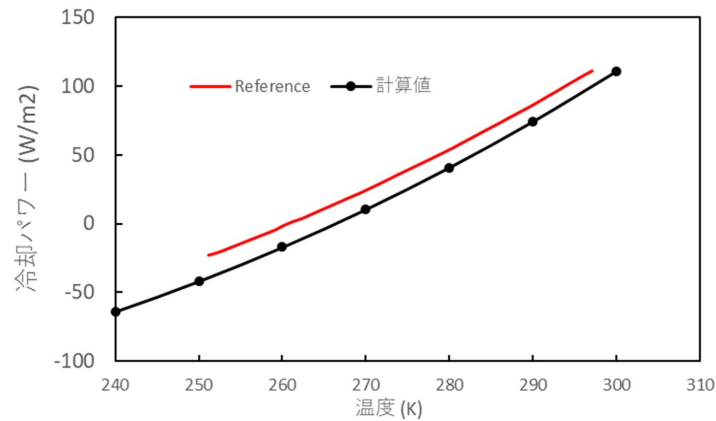


Fig. 4.2: Relationship between the cooling power and temperature

Fig.4.2 は Fig.4.1(a)(c) の分光放射輝度スペクトルを  $0\sim 40\ \mu\text{m}$ ,  $0\sim 60$  度までの範囲で積分したときの、正味の冷却パワーと温度の関係である．赤線は先行研究の値を抽出してきたものである．図にある通り推移の傾きは一致しているものの、計算値が  $10\ \text{W}/\text{m}^2$  程度全領域でずれていることがわかる．これは大気からの放射量の計算か、太陽からの放射量の計算に何かしらの先行研究値との差が含まれていることによる誤差だと考えられる．しかし前者の計算に問題を見つけることはできなかった．後者の計算だが、前項で可視光域の吸収率が微小な屈折率の差によって大きく揺らぐことを示した．太陽光の全放射量は約  $1000\ \text{W}/\text{m}^2$  であり、吸収率が  $1\%$  異なるとおおよそ  $10\ \text{W}/\text{m}^2$  の誤差を生むことから、ここに問題があると考えられる．しかしながら、 $10\ \text{W}/\text{m}^2$  程度の差は後述する気象条件による大気透過率の変動によって容易に変化する値であるから重大な問題であるとは判断しない．

対して、計算の前提として理論上半球、すなわち入射角度を  $90$  度まで積分する必要がある値を  $60$  度で打ち切ってしまうと良いのか、という点は慎重に判断するべきであると考えられる．

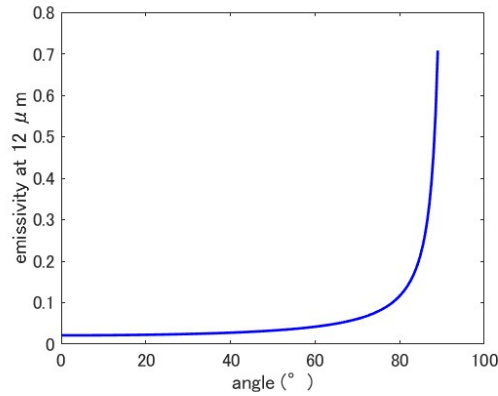


Fig. 4.3: Relationship between angle and emissivity at 12  $\mu\text{m}$

Fig.4.3 は波長 12  $\mu\text{m}$  における大気放射率の角度依存性を示した図である。(2.2.3) 式の定義から、入射角度が大きくなるにつれて大気の放射率は必ず 1 に近づく。これは入射角度が大きくなるほど大気の窓効果の影響が小さくなり、デバイスが受け取る大気からの熱量が増加し、デバイスからの放射量との差が小さくなることを示している。しかしながら、Fig.4.3 をみると実際に大気放射率が急激に上昇するのは 80 度を過ぎてからであることがわかる。よって 60 度で計算を打ち切ってしまうと無視できない量の大気放射量を切り捨ててしまうことになる。よって積分範囲を 0~89 度に変更して再度計算を行った。

Fig.4.4 がその結果である。

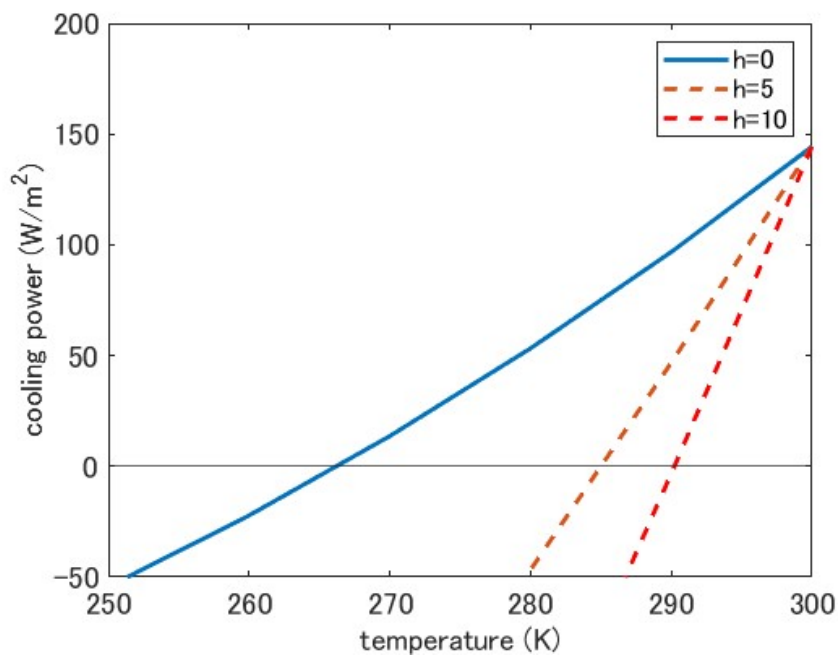


Fig. 4.4: Relationship between the cooling power and temperature

対流損失が無ければ理論上は 30 度まで低下できることがわかる．また対流の熱伝達率  $h$  が  $10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  あったとしても 9 K 程度の温度低下を見込むことが可能である．また熱伝達率  $h = 5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$  の時の冷却能力の温度依存性の曲線を 2 次の多項式で近似すると

$$P_{net} = 0.0176 \cdot T^2 - 0.7028 \cdot T - 1227.5 \quad (4.1.1)$$

とかける．

## 4.2 大気透過率モデルについて

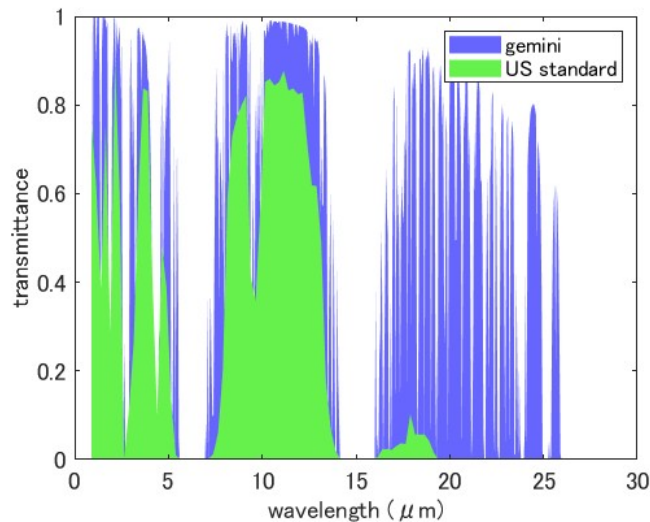


Fig. 4.5: Atmosphere transmittance spectrum of gemini observatory and US standard model 1976

前項の計算ではジェミニ天文台の大気透過率の観測値を用いたが，この妥当性について検討したい．ジェミニ天文台はハワイのマウナケアにあり，非常に乾燥していることで知られる．対して，Fig.4.5 は US Standard Atmosphere 1976 の，米国の大気標準モデルをもとに生成された透過スペクトルである．補足しておく，図のスペクトルは Modtran の web App. で生成したグラフから値を抽出して持ってきているため，値の精度と分解能が十分ではない．ただジェミニ天文台の透過スペクトルより劣化している傾向があることは読み取れる．また見かけ上の夜間の大気放射率は，露点温度  $T_{dew}$  を用いて

$$\varepsilon_{amb} = 0.741 + 0.0062 \cdot T_{dew} \quad (4.2.1)$$

と書けることが知られる．数値として直接比較できるものではないが，大気の窓域で透過ピークが 1 に近い仮定を置くには相当特殊な環境を想定しなければならないことがわ

かる。

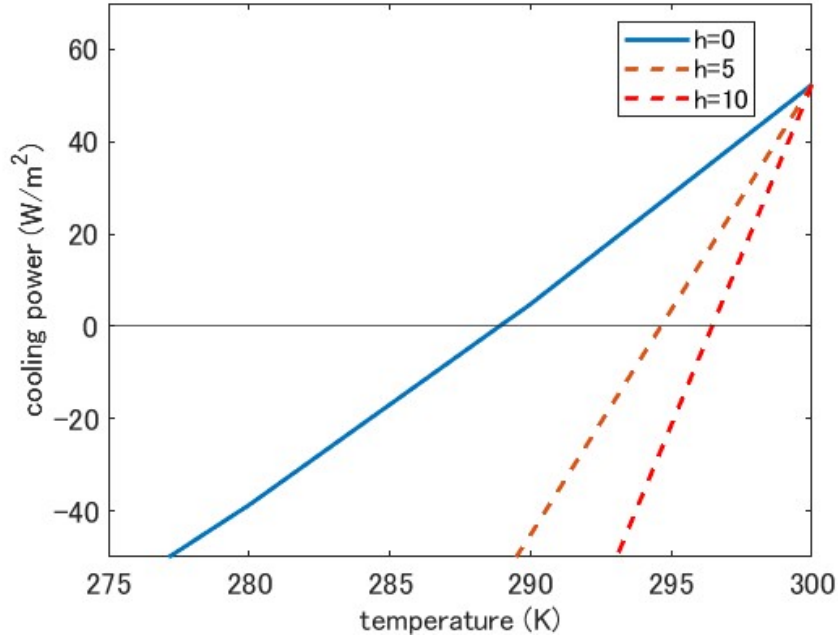


Fig. 4.6: Relationship between the cooling power and temperature by using US standard model 1976

Fig.4.6 は大気透過スペクトルのモデルを米国標準大気に変更して計算を行った図である。 Fig.4.4 と比較して冷却パワーが大きく減少していることがわかる。 よって、大気透過スペクトルの設定は放射冷却効果を考える際に慎重に行う必要がある行程であることがわかった。

## 第5章

## 温度差・最大出力電力の計算

## 5.1 定常一次熱伝導方程式

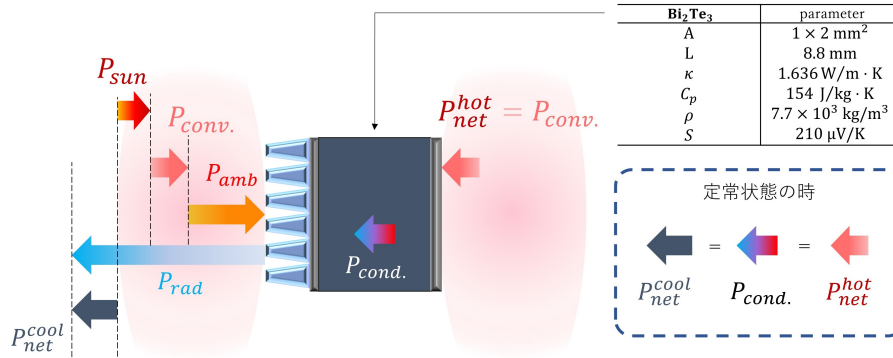


Fig. 5.1: Thermal transfer model of thermoelectric conversion system using a radiative cooling

Fig.5.1 は今回考える熱伝導の全体像を示したものである。今回熱電素子は単純な立方体で構成された  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  であると仮定する。Fig.5.1 中の表に素子の大きさのパラメータと熱伝導率などの物性値を示してある。今回考える熱電素子の面積や長さが小さいことから、直方体の側面は熱の出入りが無い、すなわち断熱状態であると仮定できると考えた。また素子の断面積の小ささから、面内方向を移動する熱流束も無視できると考えた。よってこの問題は一次元の熱伝導問題に帰着させることが可能である。

この時に考える必要がある熱流束の収支について説明する。まずナノ構造が付加されて放射冷却が起こる温度  $T_c$  の表面からは前章で計算した通り  $P_{net}^{cool}$  で熱が失われていく。対して反対の温度  $T_h$  の銀が付加されている面では放射率が低いため放射冷却は起きず、大気の大気対流効果の影響のみを受ける。よって  $P_{net}^{hot} = P_{conv.}$  が成り立つ。最後に熱電素子を介して高温の面から低温の面への熱伝導が起こる。今回熱伝導率  $\kappa$  は素子間で一定としているから、この熱伝導  $P_{cond.}$  は  $P_{cond.} = R/A(T_h - T_c)$  と書ける。  $R$  は熱抵抗で、素子の長さ  $L$ 、断面積  $A$ 、熱伝導率を用いて  $R = L/A \cdot \kappa$  と書ける。定常一次元の熱伝導方程式は

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0 \quad (5.1.1)$$

であり、 $\partial T/\partial x$  が一定であることに等しい。よって、熱流束の収支の方程式を解くこと

で温度分布を求めることが可能である．具体的には以下の方程式を解けばよい．

$$\begin{cases} P_{net}^{cool} - P_{cond.} = 0 \\ P_{net}^{hot} - P_{cond.} = 0 \end{cases} \quad (5.1.2)$$

(3.1.1) 式を用いて上記の連立方程式を解くと，以下の解が得られた．

$$\begin{cases} T_c = 289.9890 \\ T_h = 290.2512 \\ \therefore \Delta T = T_h - T_c = 0.2622 \text{ K} \end{cases} \quad (5.1.3)$$

## 5.2 非定常一次熱伝導方程式

非定常一次の熱伝導方程式は以下の式でかける．

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (5.2.1)$$

今回初期条件は素子の初期温度が一樣に 300 K であること ( $t < 0, T(ALL) = 300 \text{ K}$ ) とした．また境界条件として，Fig.5.1 にある熱流束条件をそれぞれの面に課した．差分法はクラクニコルソン法で行った．すなわち，時空間ともに 2 次の精度誤差を持つ．空間の分解能  $\Delta x$  は 10  $\mu\text{m}$ ，時間の分解能  $\Delta t$  は 0.1 s とした．

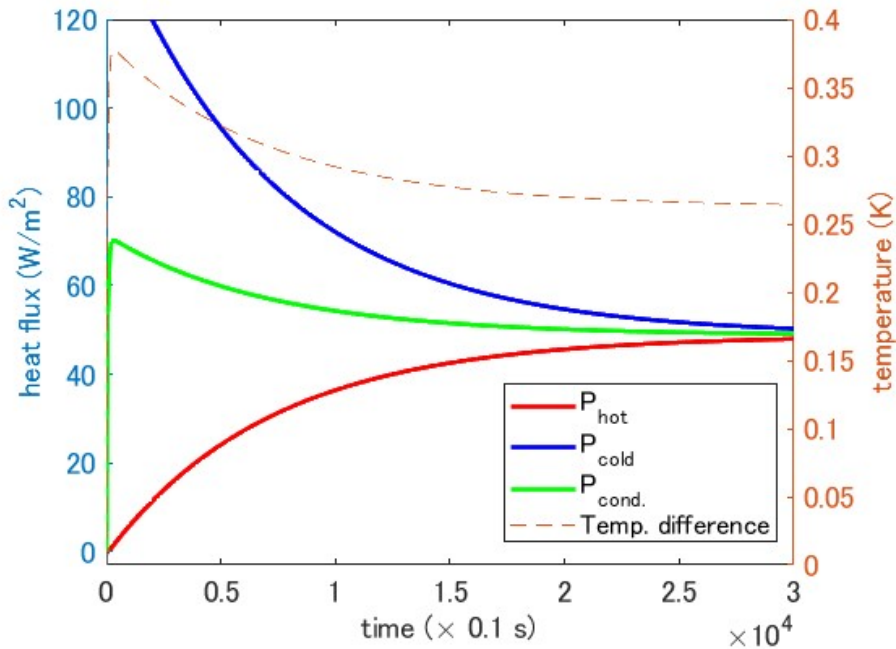


Fig. 5.2: Time dependence of  $P_{rad}$ ,  $P_{cond.}$ ,  $P_{hot}$

Fig.5.2 に結果を示す．3000 秒まで計算を行ったところ， $P_{rad}$ ,  $P_{cond.}$ ,  $P_{hot}$  が収束値へ向かう様子を観察することができた．点線は熱電素子間の温度差の推移を表している

が、定常状態で求めたときの 0.26 K へ収束が進んでいることがわかる。温度差の収束値は 0.264 K であった。定常状態で求めた値と差があるが、これは時空間の計算の打ち切り誤差だと考えることができる。非定常解析の結果から、熱電素子間の温度差は 2000 秒、すなわち 30 分程度でほぼ一定になることがわかった。また温度分布も一定になる、完全な定常状態になるには 1 時間程度を見積もる必要があることも分かった。

### 5.3 最大出力電力の計算

今回想定している熱電素子は単純な立方体であるから、出力電力も簡単に求めることが可能である。熱電素子の抵抗を  $R$ 、外部負荷の抵抗を  $xR$  と置くと、電流は  $I = S\Delta T/(1+x)R$  であるから、電力は

$$P = IV = \frac{(S\Delta T)^2}{R} \cdot \frac{x}{(1+x)^2} = \frac{(S\Delta T)^2 \sigma}{L/A} \cdot \frac{x}{(1+x)^2} \quad (5.3.1)$$

とかけるから、最大出力電力  $P_{max}$  は

$$P_{max} = \frac{(S\Delta T)^2}{4R} \quad (5.3.2)$$

と書ける。よって今回得られた温度差  $\Delta T = 0.262$  K と、ゼーベック係数  $210 \mu\text{V}$  を代入すると、 $0.08 \mu\text{W}/\text{m}^2$  となった。

### 5.4 先行研究との比較

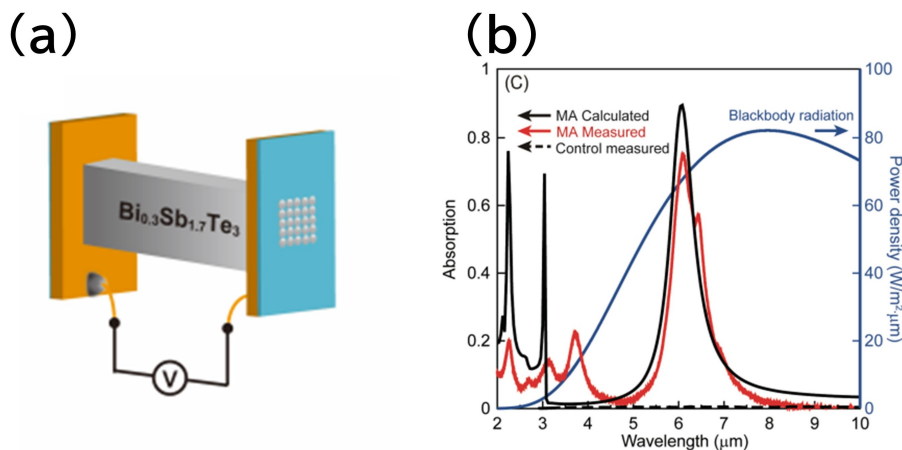


Fig. 5.3: (a) Schematic of the  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  thermoelectric device loaded with the MA electrode. (b) absorption spectrum of the MA electrode. (From T.Asakura, *et al.*, “Metamaterial Thermoelectric Conversion”, arxiv,(2022))

Fig.5.3(a) は久保研によって提案された均一温度下で自発的に発電を行うデバイスである [16]. フッ化カルシウムの誘電層を銀で挟むことによって表面のプラズモン共鳴を起こし、特定の波長を良く吸収するメタマテリアル構造を作製している. この実験では p 型半導体の  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  の片側のみメタマテリアルを取り付けることで 364 K の環境下で、0.14 K の温度差を生じさせることに成功している. これは  $0.04 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の発電量に相当する. 前項の発電量の計算ではゼーベック係数として  $210 \mu\text{V}/\text{K}$  を用いたが、久保研の  $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$  のゼーベック係数の測定値が  $140 \mu\text{V}/\text{K}$  であったからそれを用いて発電量を再計算すると  $0.035 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  の発電量に相当することが分かった. すなわち、久保研究室が主張している結果とほぼ同様の結果となったといえる. しかしながら、300 K の熱放射量が  $459 \text{ W}/\text{m}^2$  なのに対し、364 K は  $995 \text{ W}/\text{m}^2$  であるから供給されるエネルギー量には大きく差があり、また利用している現象も異なるため単純な比較はできない. 特に本研究のような放射冷却効果を用いる場合は、気象条件によって放射冷却能力が大きく左右されるため実際に発生させることができる温度差は大きく変動する可能性がある.



## 第6章

# 理想的な放射スペクトルについての検討

前章までの議論は波長選択的な放射が放射冷却に有利に働き、それが当然熱電変換にもメリットをもたらすという前提で行われていた。本章ではこの前提がどの程度正しいのかについて考える。

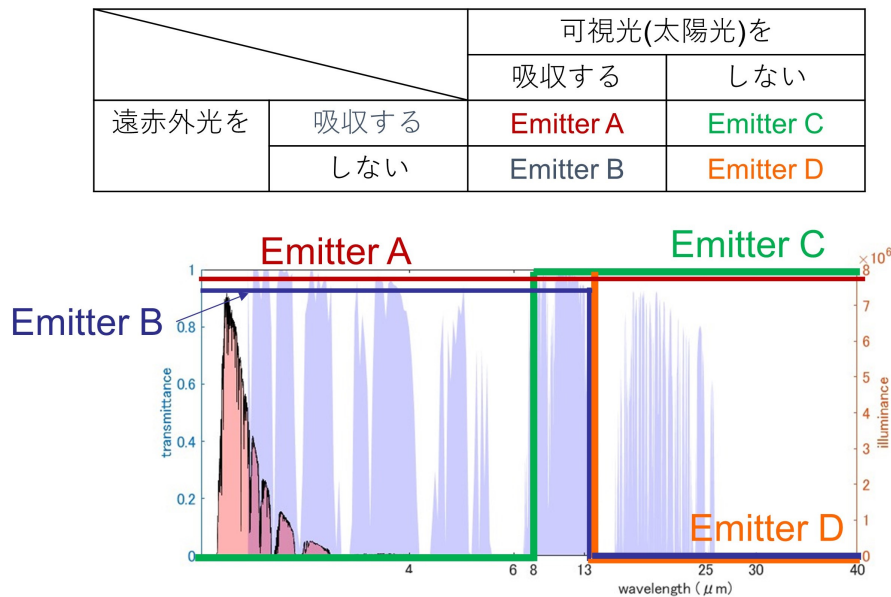


Fig. 6.1: Emissivity spectrum models

Fig.6.2 に太陽光スペクトルと、大気透過率スペクトルを示した。波長選択的な放射を考えた場合、Fig.6.2 にある通り、太陽光を吸収するかしないか、遠赤外光を吸収するかしないかの4通りのエミッターが考えられる。太陽光をカットする場合、それは日中での運用を想定していると言ってよい。しかし放射冷却が起こるには晴天であること、乾燥していること、周囲が開けていることなどの気象制限があり、これらは全て太陽光発電と競合してしまう条件である。熱電発電が見込むことができる発電量が圧倒的に太陽光発電と比較して少ないことから、このように太陽光発電と競合する形での運用を想定するのは好ましくないとされる。よって今回考えるべき波長選択性は遠赤外光を選択的に放射すべきか否かであるといえる。

今回遠赤外光をカットしないエミッターを A, するエミッターを B と置く。また夜間や日陰を想定して、太陽光の影響を考えないこととする。

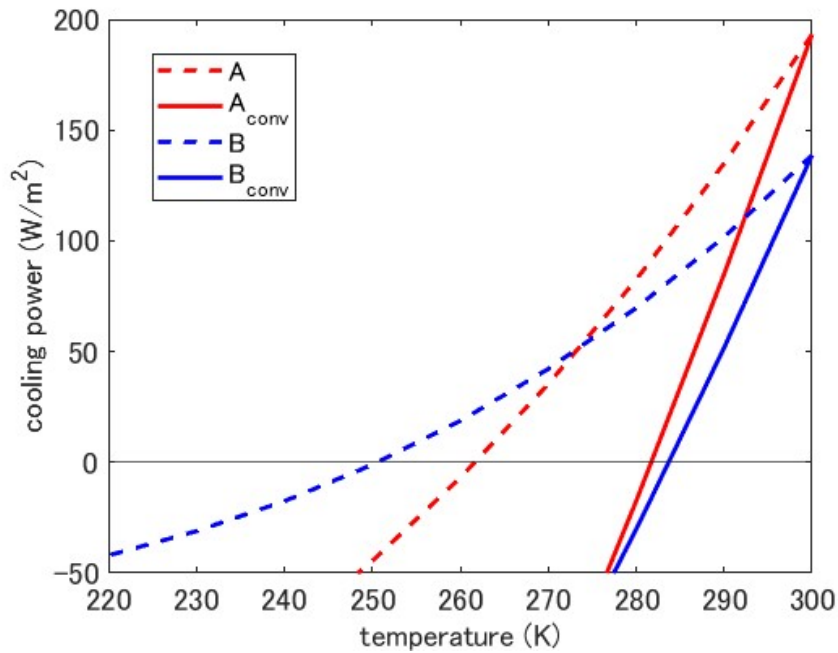


Fig. 6.2: Night-time cooling power of each emitters

Fig.6.2 に夜間を想定した温度と放射冷却パワーの関係を示す．点線は対流損失を考慮しない時，実線は  $5 \text{ W/m}^2$  の大気からの対流を考慮した時のものである．対流損失が無い場合は Emitter A と Emitter B の違いが明確に現れる．室温時の冷却パワーは Emitter A の方が強いが，デバイスの温度が  $20 \text{ K}$  程度周囲温度より下回ると冷却パワーの強さが逆転する．結果最終的にデバイスの温度がより低くなるのは Emitter A の方である．対して実線では Emitter B が Emitter A の冷却能力を超えることがなく，Emitter A の方が放射冷却能力が高く優秀なデバイスといえる．実際にこの曲線から温度差を計算すると，対流損失が無い場合の EmitterA の温度差は  $0.48 \text{ K}$ ，EmitterB の温度差は  $0.44 \text{ K}$  である． $5 \text{ W/m}^2$  の対流損失がある場合は EmitterA の温度差は  $0.32 \text{ K}$ ，EmitterB の温度差は  $0.27 \text{ K}$  であり，いずれも波長選択性のある EmitterB が EmitterA を上回ることはないことがわかる．

ここで，第 4 章で考察した大気透過スペクトルモデルの違いについて考えてみる．大気透過スペクトルの性能が悪化した場合，影響を強く受けるのは EmitterA であるから，EmitterB の性能が追いつく可能性がある．

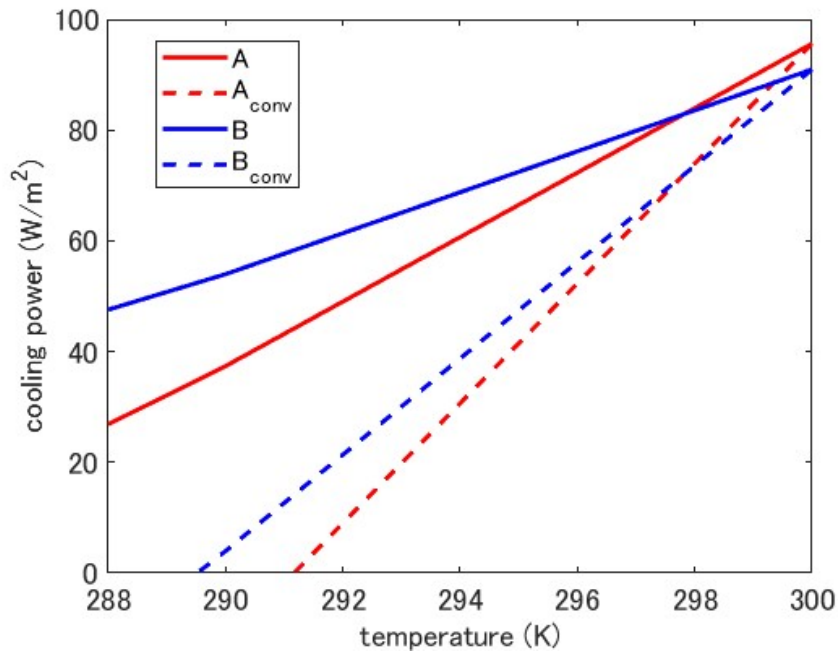


Fig. 6.3: Night-time cooling power of each emitters : US standard atmosphere model

Fig.6.3 は透過スペクトルモデルをジェミニ天文台の観測値から米国標準大気モデルへと変更した場合の EmitterA と EmitterB の放射冷却パワーと温度の関係を示した図である。この場合は 3 K 程度下がると EmitterB の性能が EmitterA の性能を上回る。実際に対流損失がある場合のそれぞれのエミッターの温度差を計算すると 0.15 K, 0.18 K となった。すなわち EmitterB の方が良い発電性能を示すことになる。しかしながら、この程度の差は対流損失や大気湿度などの他の環境要因の変動の方が支配的になると考えられる。よって熱電発電において波長選択的な放射の影響は想定よりも非常に小さいことがわかった。

## 第7章

# 結論

本論文では、ナノ構造を用いた自発的な熱電発電を行うことを目的とし、ナノ構造の放射冷却効果によってどの程度の発電が行われるかを見積もった。条件を確認していくにつれて、放射冷却効果は大気透過スペクトルへの依存性が強く、採用しているモデルによって放射冷却効果の見積りに大きく差が生じることが分かった。実際に実験に進む場合は、こういった採用しているモデルの見直しに加え、対流損失を抑えるための工夫など、ナノ構造以外の冷却モジュール部分にも注力する必要があると考えられる。

また発電電力を見積もることができたが、値は小さく改善の余地がある結果となった。また、現状の環境ではデバイスの放射に波長依存性があることの優位性が消失していることも確認できた。一方でナノ構造の実質的な表面積や厚さなど、考慮しきれていない物理量がまだあるため今後改善していく必要があることが分かった。

自発的な熱電変換の技術は新しい電源候補として魅力的であり、その効率や出力を高めるための条件の見直しは熱電発電の可能性を広げる一端を担えると認識している。

## 参考文献

- [1] 宮崎康次著, 『熱電発電 技術と設計法-小型化・高効率化の実現-』, 科学情報出版株式会社,(2019).
- [2] 日本セラミックス協会・日本熱電学会編, 『環境調和型新材料シリーズ 熱電変換材料』, 日刊工業新聞社,(2011).
- [3] 変換効率 37 %も達成! 「太陽光発電」はどこまで進化した? | 資源エネルギー庁 (2017).  
URL:<https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyo/taiyoukouhatuden2017.html> (2023年1月12日閲覧)
- [4] 若宮淳志, “塗って作る日本初の次世代太陽電池”, *milsil*, **15**, 3, 4-5,(2022).
- [5] 寺崎一郎著, 『熱電材料の物質科学』, 内田老鶴圃,(2011).
- [6] M. Bravo, *et al.*, “Skutterudites as thermoelectric materials: revisited”, *RSC Adv.*, **5**, 41653-41667,(2015).
- [7] 寺崎一郎, 熱電変換現象, 日本熱電学会編纂, 『熱電変換技術の基礎と応用-クリーンなエネルギー社会を目指して-』, シーエムシー出版, p7-11,(2011).
- [8] A. I. Hochbaum *et al.*, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires”, *Nature*, **451**, 163-167,(2008).
- [9] Fitriani *et al.*, “A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery”, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **64**, 635-659,(2016).
- [10] 宮崎康次ら, ペロブスカイト薄膜の熱電特性, 一般社団法人 日本機械学会主催, 熱工学コンファレンス 2019(2019). DOI: <https://doi.org/10.1299/jsmeted.2019.0108>
- [11] 野々口斐之, カーボンナノチューブを基盤とする熱電変換材料, 日本熱電学会編纂, 『次世代熱電変換材料・モジュールの開発-熱電発電の黎明-』, シーエムシー出版, p87-93,(2020).
- [12] Y.Nonoguchi *et al.*, “Simple Salt-Coordinated n-Type Nanocarbon Materials Stable in Air”, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 18, 3021-3028,(2016).
- [13] 「カーボンナノチューブ温度差発電シート」実証実験開始について—積水化学工業株式会社 (2016).  
URL : [https://www.sekisui.co.jp/news/2016/1282221\\_26476.html](https://www.sekisui.co.jp/news/2016/1282221_26476.html) (2023年1月12日閲覧)
- [14] D.Suzuki *et al.*, “A flexible and wearable terahertz scanner”, *Nat.Photonics*, **10**, 809-813,(2016).

- [15] S.Katsumata, *et al.*, “Metamaterial perfect absorber simulations for intensifying the thermal gradient across a thermoelectric device”, *Opt.express*, **29**, 11, 16396-16405(2021).
- [16] T.Asakura, *et al.*, “Metamaterial Thermoelectric Conversion” ,(2022).  
URL : <https://arxiv.org/abs/2204.13235> (2022年11月7日閲覧)
- [17] H. Lohninger, “Radiation of Blackbody, Learning by Simulations” .  
URL : [http://www.vias.org/encyclopedia/planck\\_blackbody\\_radiation.htm](http://www.vias.org/encyclopedia/planck_blackbody_radiation.htm)(2023年1月13日閲覧)
- [18] 富山寿夫ら著, 『エクセルでできる熱流体のシミュレーション第3版』, 丸善,(2022).
- [19] IR transmission spectra — Gemini Observatory  
URL: <http://www.gemini.edu/?q=node/10789> (2023年1月13日閲覧)
- [20] B.Zhao *et al.*, “Radiative cooling: A review of fundamentals, materials, applications, and prospects” , *Appl. Energy*, **236**, 15, 489-513,(2019).
- [21] P. R. Wray, *et al.*, “Design of efficient radiative emission and daytime cooling structures with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticle laminate films” , *Opt.express*, **28**, 24, 35784-35794(2020).
- [22] A. P. Raman *et al.*, “Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight” , *Nature*, **515**, 540-544,(2014).
- [23] Z. Chen *et al.*, “Radiative cooling to deep sub-freezing temperatures through a 24-h day – night cycle” , *Nat. Commun.*, **7**, 13729,(2016).
- [24] N. N. Shi, *et al.*, “Keeping cool: Enhanced optical reflection and radiative heat dissipation in Saharan silver ants” , *Science*, **349**, 6245, 298-301,(2015).
- [25] D. Wu, *et al.*, “The design of ultra-broadband selective near-perfect absorber based on photonic structures to achieve near-ideal daytime radiative cooling” , *Mater. Des.*, **139**, 5, 104-111,(2018).
- [26] A. Kong, *et al.*, “Ultra-broadband all-dielectric metamaterial thermal emitter for passive radiative cooling” , *Opt.express*, **27**, 21, 30102-30115,(2019).
- [27] A. P. Raman, *et al.*, “Generating Light from Darkness” , *Joule*, **3**, 11, 2679-2686,(2019).
- [28] Z. Omair, *et al.*, “Radiative-cooling-based nighttime electricity generation with power density exceeding 100 mW/m<sup>2</sup>” , *iScience*, **25**, 8, 104858,(Aug.2022).
- [29] 伊藤有輝ら, 放射冷却を使った熱電モジュールによる発電, 応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, **82**, 11p-N205-5,(2021).
- [30] 小山敏行著, 『例題で学ぶ伝熱工学』, 森北出版,(2012).

- [31] Bahaa E.A.Saleh, Malvin Carl Teich 著, 尾崎義治ら訳, 『基本 光工学 I』, 森北出版,(2009).
- [32] 堀越智著, 『図解 メタマテリアル』, 日刊工業新聞社,(2013).
- [33] 梶川浩太郎, 岡本隆之著, 『Python を使った光電磁場解析』, コロナ社, (2019).
- [34] Reference Air Mass 1.5 Spectra—Grid Modernization—NREL  
URL : <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>(2023年1月29日閲覧)
- [35] MODTRAN<sup>®</sup>  
URL : <http://modtran.spectral.com/>(2023年1月29日閲覧)
- [36] Y. Li, *et al.*, “Ultra-Broadband Thermal Radiator for Daytime Passive Radiative Cooling Based on Single Dielectric SiO<sub>2</sub> on Metal Ag.”, *Energy Rep.* **8**, 852-859,(2022).
- [37] Palik E. D., “Handbook of Optical Constants of Solids II”, Academic Press, London,(1991).
- [38] H. J. Hagemann, *et al.*, “Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *J Opt Soc Am*, **65**, 6, 742-744,(1975).