

## 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 はじめに	1
1.2 熱電発電	3
1.2.1 ゼーベック効果	3
1.2.2 ペルチェ素子 (熱電素子)	6
1.3 放射冷却	9
1.3.1 放射冷却の仕組み	9
1.3.2 放射スペクトル	9
1.3.3 大気スペクトル	11
1.4 均一温度環境下での熱電発電の先行研究	14
1.4.1 放射冷却を用いた事例	14
1.4.2 メタマテリアルを用いた事例	15
1.5 フォトニック結晶 (PhC)	17
1.6 本研究の概要	19
<b>第2章 理論</b>	<b>20</b>
2.1 放射スペクトルの計算	20
2.1.1 マックスウェル方程式	21
2.1.2 吸収率, 反射率, 透過率	21
2.1.3 RCWA 法	26
2.1.4 クラマース・クローニッヒ解析	27
2.2 熱収支の算出	30
2.3 熱伝導方程式	34

---

<b>第3章 実験</b>	<b>37</b>
3.1 実験系	37
3.2 黒体フィルタ	39
<b>第4章 結果</b>	<b>41</b>
4.1 温度測定	41
4.1.1 測定結果 . . . . .	41
4.1.2 理論値との比較, 検討 . . . . .	43
4.2 電力測定	45
4.2.1 測定結果 . . . . .	45
4.2.2 理論値, 先行研究との比較 . . . . .	46
<b>第5章 結論</b>	<b>47</b>
<b>第6章 謝辞</b>	<b>48</b>

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

昨今の地球温暖化に伴い、地球の平均気温は上昇し続け、氷河の融解による海面上昇や異常気象、干ばつによる砂漠化などの環境問題が様々な地域で引き起こされている。1997年の京都議定書採択によってカーボンニュートラルへの指向が示され、さまざまな形で持続可能な社会に向けた努力がなされたにもかかわらず、いまだ人類の発展とともに消費されるエネルギーは増大し続けており、温室効果ガスの排出も増大しているために、地球温暖化は加速の一途を辿っているのが現状である。これらのことを考えれば、次世代のため、地球温暖化を抑止するにあたり、エネルギー問題に取り組み一定の成果を示すことはもはや急務であるといえる。

カーボンニュートラルの実現に向け、注目されているのは持続可能（サステナブル）なクリーンエネルギーの供給である。現在の日本において電力供給の大部分を担っている火力発電は、地中に眠る「過去の太陽エネルギー」である有限の化石燃料を燃焼させ、地上のエネルギー循環のバランスを崩していると言えるため、このままでは立ち行かなくなるのも時間の問題である。また、火力発電は燃料の燃焼に伴い利用可能なエネルギーの取得と引き換えに温室効果ガスを排出し、地球温暖化の大きな要因となっている。

これに対し、風力、水力、地熱発電や、ソーラーパネルを用いた太陽光発電は温室効果ガスを排出しない上、エネルギー源は循環の中にある「現在の太陽のエネルギー」や「地球の内部エネルギー」であるため、太陽か地球の熱的、もしくは物理的な寿命まで持続可能である。原子力発電もかつてはカーボンニュートラルな夢のエネルギーとして持て囃され、盛んに研究されたが、1986年のチェルノブイリ原発事故や2011年の福島原発事故が示す取り扱いの難しさ、そして燃料の廃棄問題を考えれば原子力発電に依存するのは危険である。（地熱発電も元をたどれば地球深部に存在するラジオアイソトープの原子崩壊によるエネルギーを起源にしているとされるが、ここでは地上に及ぼす危険性の違いから地球の内部エネルギーとして区別する。）

カーボンニュートラルであり、かつサステナブルなクリーンエネルギーの一つとして、他にも熱電発電を挙げることができる。熱電発電とは、ゼーベック効果により、温度差さえあればその熱流を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる発電法であり、蒸気機関のように力学的エネルギーへの変換を経由する必要がない。しかし、熱電発電は発電効率が低く、大規模なエネルギー需要に対応することができないため、現在主流と

なっているクリーンエネルギーである太陽光発電にとって代わることはできない。とはいえ、熱電発電にも特有のメリットはいくつか存在し、太陽光発電では対応できないニーズに対して歴史的に利用されてきた例もある。熱電発電に用いられる素子は、物理的な耐久性の高い物質で作成することができ、複雑で繊細な構造を必要としないため長寿命でかつメンテナンスも不要であり、非常に安定である。そのため、人工衛星の電源や非常時の電源として利用されてきた。また、近年では継続的な加熱や冷却を行う熱源を用意せずとも、均一温度環境下で放置するだけで自ら素子間に温度差を作り出し発電する方法が提案されている。

このような均一温度環境下でのパッシブな熱電発電の手法は、主に2種類が提案されている。一つは素子の一端にメタマテリアルを導入し、メタマテリアルのプラズモン共鳴により環境からのIR領域熱輻射を吸熱し、発熱を起こして温度差を作り出す方法である。もう一つは、放射冷却により素子の一端を冷却し、温度差を作り出す方法である。いずれの方法も環境からの吸熱過程を含み、これらが実現すれば太陽光発電では回収できない地球大気への排熱を再利用できる。今日のエネルギー社会において、エネルギーの移動や変換に伴う大気への排熱は必ず存在し、この多量の熱源が利用可能となれば、太陽のもたらすエネルギーの範囲内で人類が暮らすための一歩になるだろう。

## 1.2 熱電発電

熱電発電はゼーベック効果を熱電素子内で引き起こすことで実現する。ここではゼーベック効果と、よく用いられる熱電素子について触れる。

### 1.2.1 ゼーベック効果

ゼーベック効果とは、温度差から電圧を作り出せる現象のことであり、熱電効果の一つである。ある柱状の金属または半導体の両端に加熱、または冷却によって温度差を与えることを考える。この際、熱伝導率や材料の大きさによって定まる十分時間ののち、物質内では端面と端面の間で連続的な温度勾配ができることになる。この温度勾配から電位差が生じる原理は大きく分けて2つの現象からなり、材料に応じて優位となる現象が異なる。

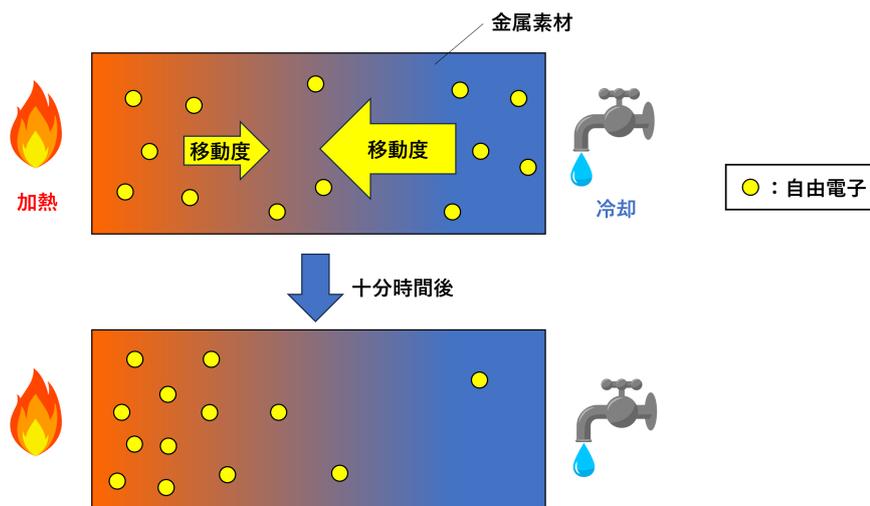


Fig. 1.1: Seebeck effect in metal material.

金属でのゼーベック効果はフォノンによる影響が支配的となる。Fig.1.1のように金属に温度差を与えたとき、温度に応じた自由電子の濃度変化はほとんどない。しかし、温度が高いほどフォノンによる散乱の影響は大きくなる。金属内の自由電子は常に拡散を続けており、高温側と低温側で電子をやり取りしているが、フォノンによる散乱を受けると、自由電子の移動度は低下する。高温であるほどフォノンの散乱によって移動度が低下するから、自由電子は高温側に偏った状態になり、その電荷の偏りによって電位差が生じる。電位

差はこの偏りを解消するように電荷に働きかけるから、フォノンによって偏りに向かう力と電位差によって偏りを解消する力が釣り合うところで電位差を残したまま平衡状態となる。

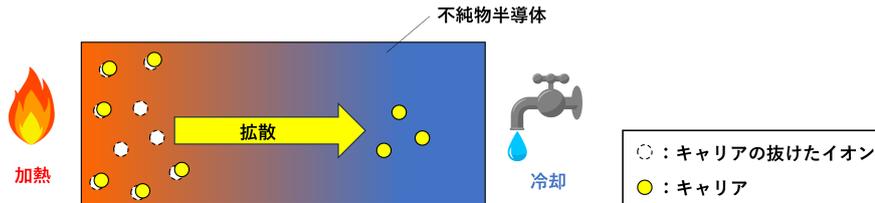


Fig. 1.2: Seebeck effect in impurity semiconductor.

不純物半導体でのゼーベック効果はキャリア濃度差による影響が支配的となる。Fig.1.2のように不純物半導体に温度差を与えたとき、温度差を与えた直後では物体内部に荷電キャリアの偏りはないが、温度勾配ができると物質の端面間でドナーやアクセプターから励起するキャリアの数が均一でなくなり、キャリア濃度が高温側では高く、低温側では低くなる。このとき、キャリア濃度の差によって拡散が起こり、励起したキャリアは高温側から低温側の方に強く移動するようになる。キャリアが励起する際、例えば負電荷である電子が励起するのであれば、元居た場所には抜け穴としての正電荷（正孔）が残る。よって、物質内に電荷の偏りが無い状態から高温側で電子が1つ励起し、それが低温側に移動したならば、物質の両端で素電荷2つ分の電位差が生じることになる。これが繰り返されてキャリア濃度の差が均一になるように移動が起こるが、電位差による逆向きの力が働くため、濃度が均一になる前に平衡状態になる。そこで拡散による荷電キャリアの移動は見かけ上停止するが、電荷自体の偏りはキャリアの移動で増大したままであるので、両端面間で温度差に応じた電位差が生じることになる。

これらの現象による作用をゼーベック効果と呼び、物質の両端から銅線を伸ばして負荷に接続すれば電力を取り出すことができる。ゼーベック効果によって作り出される電圧 $\Delta V$ は以下の式で表される [1].

$$-\Delta V = S\Delta T \quad \text{where } \Delta T = T_h - T_c \quad (1.2.1)$$

ここで、 $S$ はゼーベック係数、または熱電能と呼ばれ、物質やその構造、温度によって変化する。 $\Delta T$ は熱電素子の高温側温度 $T_h$ と低温側温度 $T_c$ の差である。この式から、温度差と出力電圧を測定すればゼーベック係数を計算できるとわかる。

また、ある材料のゼーベック効果による熱電変換の性能の評価指数として、 $ZT$  値と呼ばれる無次元指数がよく用いられている。 $ZT$  値は以下の式で表される。

$$ZT = \frac{S^2 \gamma \bar{T}}{\kappa} \quad (1.2.2)$$

$S$  は式 (1.2.1) と同様にゼーベック係数である。 $\bar{T}$  は平均温度であり、 $(T_h - T_c)/2$  で表され、動作する想定温度の指標にもなる。 $\gamma$  は電気伝導率、 $\kappa$  は熱伝導率である。この  $ZT$  値が大きいほど優れた熱電変換材料であるといえる。電気伝導率やゼーベック係数は大きいほど熱電変換効率が良いので分子に配置され、熱伝導率は小さいほど温度差を維持でき、効率の向上につながるので分母に配置されている。

また、ゼーベック効果による最大熱電変換効率  $\eta_{max}$  は、 $ZT$  を用いて以下の式で計算される [2]。

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_c}{T_h}} \quad (1.2.3)$$

この式を見ると、効率を上昇させるためには  $ZT$  をなるべく大きくし、また、 $T_c/T_h$  をなるべく小さくする、つまり温度差をなるべく大きくすれば良いとわかる。しかし、どのように  $ZT$  を増大させ、どのように温度差を拡大させたとしても  $\eta_{max}$  は  $(T_h - T_c)/T_h$  を超えることはできない。この限界効率をカルノー限界と呼び、全く熱的ロスのない理想的な熱機関であるカルノー機関によってのみこの効率を得ることができる。

熱電変換に関して、温度差から電位差を作り出す働きをゼーベック効果と呼ぶことは前述のとおりであるが、逆に、素子に電位差を与えて温度差を作り出す働きをペルチェ効果という。熱電素子であるペルチェ素子はペルチェ効果を利用した温調システムに広く使用されているが、ゼーベック効果を用いた熱電発電にも使用できる。

## 1.2.2 ペルチェ素子 (熱電素子)

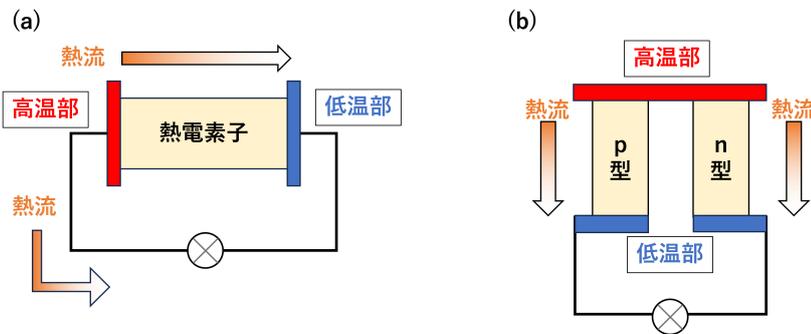


Fig.1.3: Structure of thermoelectric element and heat flow.

最も簡単な熱電素子による発電構造は、Fig.1.3(a)のように熱電素子として利用可能な柱状の金属または半導体材料の両端に電極を装着して導線をのぼし、負荷を接続したものである。この両端の電極に温度差を与えればゼーベック効果により電力を取り出せる。しかし、この構造では熱伝導率の大きい導線に熱流が逃げてしまい、高温側と低温側の温度差が小さくなってしまいう上、負荷が加熱されてしまう。一方で、実用化されている多くのペルチェ素子（熱電素子）では、Fig.1.3(b)のように、p型とn型の半導体を、金属を用いてπ型に接合されている。このようにすることで、Fig.1.3(a)の構造で発生する不都合な熱流による現象を回避できる。実際に市販されているペルチェ素子ではこのπ型セルを連続して接続し、所望の表面積を実現している。ゼーベック効果を目的にペルチェ素子を用いる場合、p型半導体では高温側がマイナス極になり、低温側ではプラス極になる。n型ではその逆になる。これは、多数キャリアが高温側から低温側に移動するためである。高温側と低温側を逆転させるとキャリアの移動方向が逆転するため、電圧の正負も逆転する。

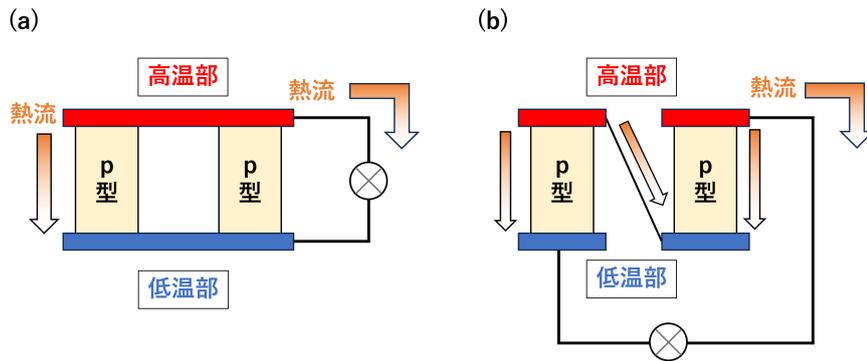


Fig. 1.4: Structure of thermoelectric element using only p-type semiconductor.

p型とn型を組み合わせている理由について、もしもp型のみ（またはn型のみ）で素子を構成した場合には、高温側を上面に統一したとき、Fig.1.4(a)のような構造が考えられる。この構造では、熱流が導線に流れてしまう上、半導体は電極に対してすべて並列となり、電圧を稼ぐことができないため好ましくない。では、各半導体セルが直列になるよう設計すると、Fig.1.4(b)のようになるが、これも高温側と低温側が導線で接続されてしまうという欠点があり、前述のような理由から好ましくない。よって、このどちらの問題も解決できるよう2種類の不純物半導体を用いたπ型の構造が多く採用されている。そのため、ペルチェ素子全体のZT値を向上させるためにはp型材料とn型材料のどちらにおいても大きいZT値の材料をそれぞれ探索しなければならない。



## 1.3 放射冷却

放射冷却に関して、このセクションでは放射冷却の仕組みと放射スペクトル、大気スペクトルについて触れる。

### 1.3.1 放射冷却の仕組み

良く晴れた日の夜は、太陽が出ている日中に比べて気温が大きく下がり、冷え込む。これは放射冷却と呼ばれる現象によるものである。この放射冷却を利用すれば、均一な温度を持つ大気中であっても自発的な冷却によって熱電素子に温度差を作り出すことができる。

熱の移動には伝導、対流、放射の3種類があり、絶対零度以外のあらゆる物体はその温度に応じた赤外領域の電磁波の放射によって熱の伝達を行っている。原子は絶対零度でない限り、熱運動と呼ばれる振動運動を起こしており、この際原子を構成する電荷も振動するために電磁場が周期的に変化し、それが電磁波となって伝播していく。この電磁波の形をとった熱エネルギーの外部放射を熱輻射と呼ぶ。地球表面も熱輻射により絶えず宇宙に熱を放っているが、日中は太陽による強い放射を受け取っているため熱の流入が流出を上回り、結果として気温が上昇する。夜間では熱が逃げていくのみなので気温が下降する。この夜間の宇宙に向けた熱の放射とそれによる地表の冷却を一般に放射冷却と呼ぶ。ただし、曇りの日は大地からの熱輻射が雲に反射されたり、雲からの放射を受けたりするため気温は晴れの日と比較してあまり変化しない。

### 1.3.2 放射スペクトル

熱輻射について、あらゆる物質は特有の放射スペクトルを有しており、波長に応じて放出するエネルギー割合が異なる。放射スペクトルは物質の構造や温度によって変化するため、同一の物質であっても温度が異なればスペクトルは変形する。また、放射スペクトルに対して、吸収の波長依存性を示す吸収スペクトルも存在するが、放射スペクトルと吸収スペクトルは物質の分子構造に応じた同一の確率的過程に依存するため、両者の形は全く同一となる。基本的に、ある物体に入射する輻射パワーを1とすれば、常に（反射）+（透過）+（吸収）= 1なる関係が成り立つ。

放射スペクトルを評価する基準として、黒体放射のスペクトルがよく利用される。黒体とは、プランク則で制限される吸収可能な波長に対して全波長帯で吸収率が1となるようなスペクトルを持つ理想的な仮想物質であり、反射や透過が存在しない。したがって黒体は吸収したあらゆる波長を放射でき、その輻射を黒体放射と呼ぶ。温度と波長に依存する

単位立体角, 単位面積当たりの黒体放射の束は以下のプランク分布の式によって記述される [4].

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

ここで,  $\lambda$  は波長,  $T$  は温度,  $h$  はプランク定数,  $c$  は光速,  $k$  はボルツマン定数である. この  $W(\lambda, T)$  の単位は  $\text{W}/(\text{m}^3 \cdot \text{sr})$  であり, 物理量としては分光放射輝度と呼ばれる. 温度に応じた黒体放射の分光放射輝度スペクトルは Fig.1.6 のようになる [4].

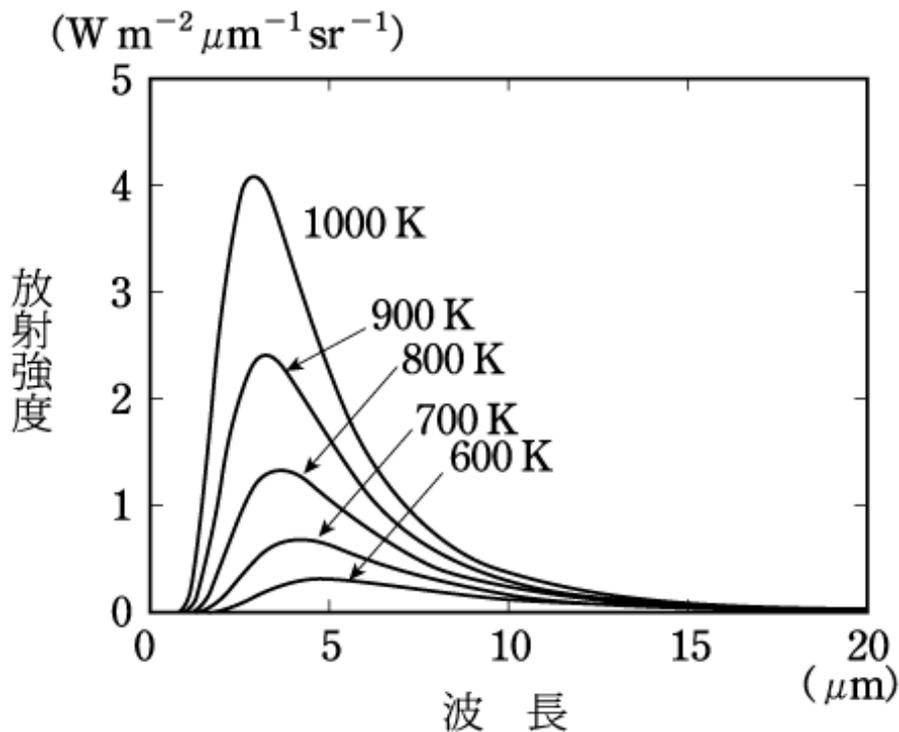


Fig. 1.6: Spectrum of blackbody radiation. (From 山下卓也 (2017), 家・岩室・舞原・水本・吉田編 "宇宙の観測 I". 日本評論社)

Fig.1.6 から読み取れるように, 温度と黒体放射のピーク波長は反比例し, その関係は以下のウィーンの変位則で与えられる [5].

$$\lambda_{max} = \frac{b}{T} \quad (1.3.2)$$

式中の  $b$  は比例定数であり, その値はおよそ  $2.898 \text{ m} \cdot \text{K}$  である. 夜空に見える星の色が異なるのはこのような黒体放射の性質によっている. 恒星の放射は, 特定の实在原子による

吸収線（暗線と呼ばれる）があるものの、非常によく黒体放射に近似できることが知られており、Fig.1.6 のスペクトルのように、温度が高いほどピーク波長が短波長側にシフトするため青白く見え、逆に温度が低いほど長波長側にシフトするため赤く見える。この性質を利用して、今日でも恒星の色からおおよその表面温度を推定している。

黒体放射の分光放射輝度スペクトルについて、これらを全波長、全半球立体角にわたって積分すれば黒体放射パワーを求めることができ、その式は以下ようになる。

$$P(T) = \sigma T^4 = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} \cdot T^4 \quad (1.3.3)$$

この式はステファン・ボルツマンの法則と呼ばれ、 $\sigma$  はステファン・ボルツマン定数である。ステファン・ボルツマンの法則に  $T = 300 \text{ K}$  を代入すれば、 $300 \text{ K}$  における黒体放射パワーをおよそ  $459 \text{ W/m}^2$  と導くことができる。また、すでに放射スペクトルと吸収スペクトルが等しいということを述べたが、これは以下のキルヒホッフの法則によって保障される [6]。

$$\epsilon_\lambda = \alpha_\lambda \quad (1.3.4)$$

$\epsilon_\lambda$  は単波長  $\lambda$  における単色放射率であり、 $\alpha_\lambda$  は同一波長における単色吸収率である。この2つが等しいため、放射と吸収は波長ごとに同一である。よって、放射スペクトルと吸収スペクトルも同一である。

### 1.3.3 大気スペクトル

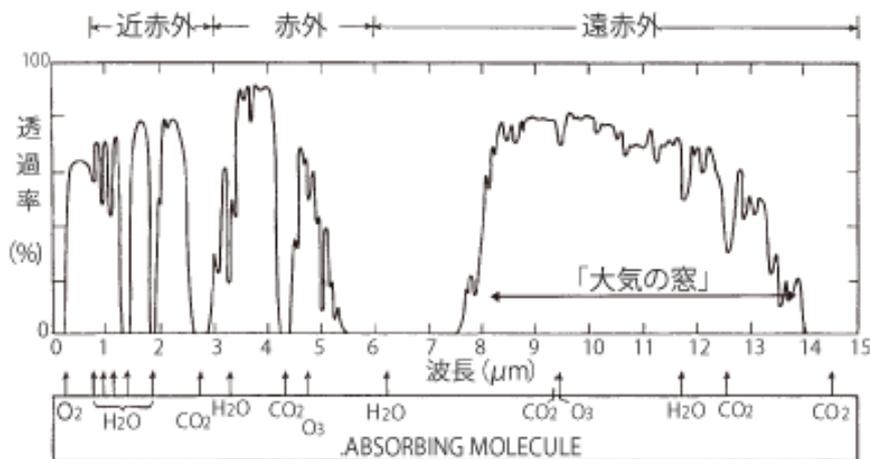


Fig. 1.7: Atmospheric spectrum and gas that causes absorption. (From HORIBA. "赤外線と放射温度計". <https://www.horiba.com/jpn/process-and-environmental/products/infrared-radiation-thermometer/infrared-thermometry/>)

前項で放射スペクトルを扱ったが、大気にももちろん特有の透過スペクトルが存在し、これを大気スペクトルと呼ぶ。大気スペクトルの概形は Fig.1.7 のようになる [7].

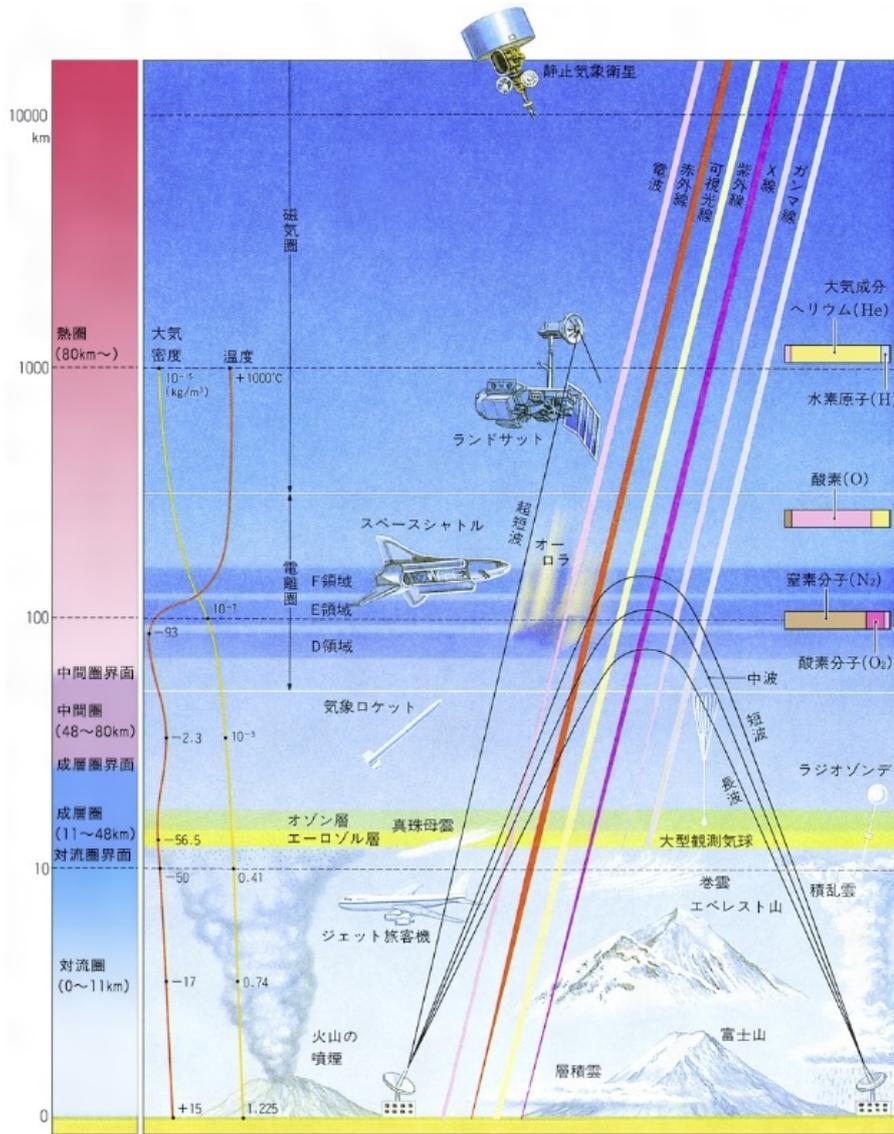


Fig. 1.8: Atmospheric layer structure. (From 中島俊夫 (2016). "イラスト図解 よくわかる気象学". ナツメ社)

大気は様々な分子の混合物であり、なおかつ Fig.1.8 のような層構造を有しているため [8], 地表から宇宙へ放射された輻射は非常に複雑な吸収や散乱を受けることになり、Fig.1.7 の大気スペクトルのような特異な形状が作り出される。ここで、大気スペクトルを見てみるとほとんど吸収がなく、連続して透過率の高い波長帯が存在していることがわか

る。これを大気の窓と呼び、この波長の放射は透明な窓のように大気を通過できることからそのように呼ばれている。

吸収を引き起こす物質の大気中の量は地域や日時に応じて変化し、一定ではないため、そのときの条件によって大気スペクトルは変化する。大気スペクトルに最も大きく影響を及ぼす原因となっている物質は  $\text{H}_2\text{O}$  であり、大気中の水蒸気量が多かったり雲があったりすると大気の窓も大きく崩れることになる。

放射冷却に関して、地球平面からの放射も大気からの放射もこの大気スペクトルにしたがって影響を受ける。晴れた日において、地表は大気の窓に相当する波長帯で最も多くのエネルギーを放射している。しかし、大気スペクトルの内で透過率の低い波長帯では地表からの放射が透過せず、散乱や大気放射が起こっているため、逆に地表が熱を吸収してしまう。つまり、大気スペクトルに応じて行われる地表の熱収支において、放射量から吸収量を差し引いた分だけが放射冷却に寄与することになる。

## 1.4 均一温度環境下での熱電発電の先行研究

均一な温度環境においても自発的に熱勾配を作り出し発電する熱電発電構造の先行研究について触れる。

### 1.4.1 放射冷却を用いた事例

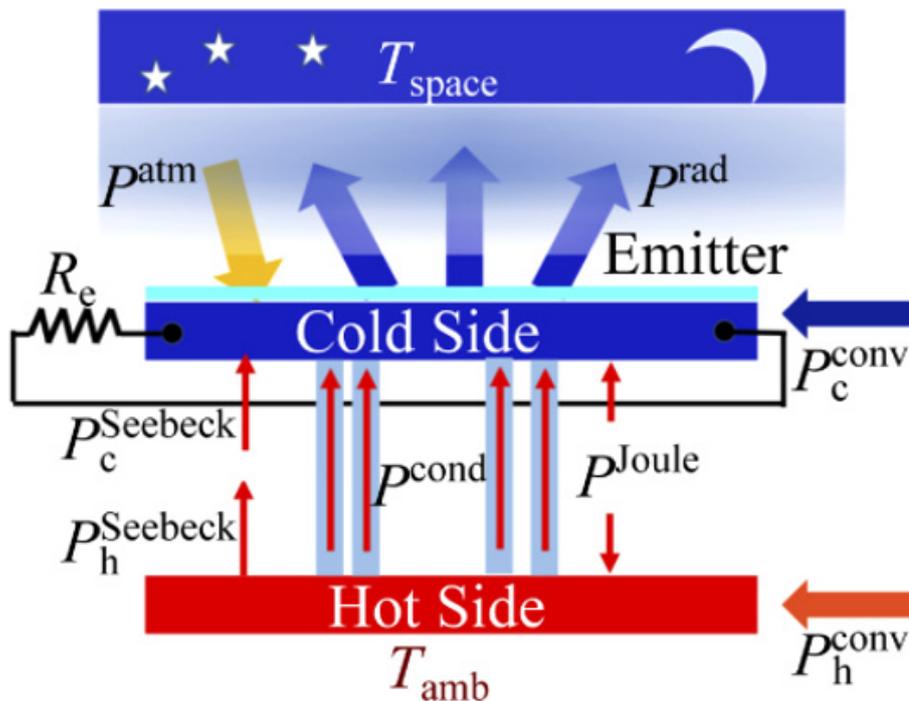


Fig. 1.9: Spontaneous thermoelectric power generation mechanism using radiation cooling. (From L. Fan, W. Li, W. Jin, M. Orenstein, and S. Fan, “Maximal nighttime electrical power generation via optimal radiative cooling”. *Optics Exp.* 28(17), 25460-25470 (2020))

Fig.1.9 のように、熱電素子を金属板で挟み、一方のみを晴れた夜の空に向け、放射冷却により冷却すると、低温側（上面）では冷却による熱の流出が起こり、高温側（下面）よりも低温となるため、下面から上面への熱流が発生し、熱電素子内には温度勾配が発生する [9]。放射冷却が起こる限りこの温度勾配は定常状態に陥ったのち維持され、ゼーベック効果により、時間的に継続して電位差を発生させる。この際の詳しい熱収支と定常状態については理論の項で後述する。理想的には装置の上面にフィルタ（エミッタ）を導入したり、上面囲むように真空チャンバを導入し熱流入をカットすることにより、上面と下面で

の熱収支を改善し、温度差を拡大させることで発電効率を上昇させることができる。放射冷却を用いた熱電発電手法については、発電量が  $100 \text{ mW/m}^2$  を超える例も報告されている [10].

### 1.4.2 メタマテリアルを用いた事例

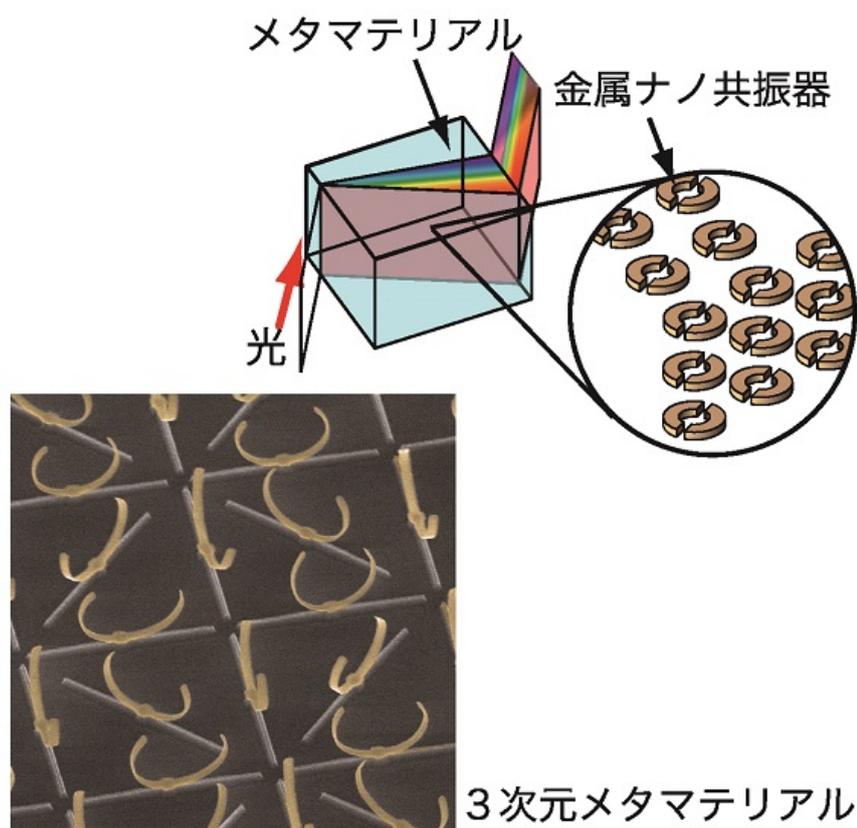


Fig. 1.10: Structure of metamaterial. (From 公益社団法人 日本化学会. "メタマテリアル". <https://www.chemistry.or.jp/division-topics/2015/02/post-36.html>)

メタマテリアルとは、Fig.1.10のような光の波長程度の微細な金属製人工的ナノ構造のことである [11]. タマムシの外殻やクジャクの羽は鮮やかに発色しているが、これは色素によるものではなく、表面の微細なナノ構造によって光が散乱や干渉を起こし、着色されて見えることによる。これを構造色と呼び、自然に存在する光学的作用を持つナノ構造である。メタマテリアルは構造色と同じように、ナノ構造を用いて光に影響を及ぼすが、自然には存在しない人工的な構造によって光に対する応答を設計しているという点で異なる。

メタマテリアルを用いれば自然界には存在しない負の屈折率をも実現することもでき、新たな光学材料として研究が続けられている。

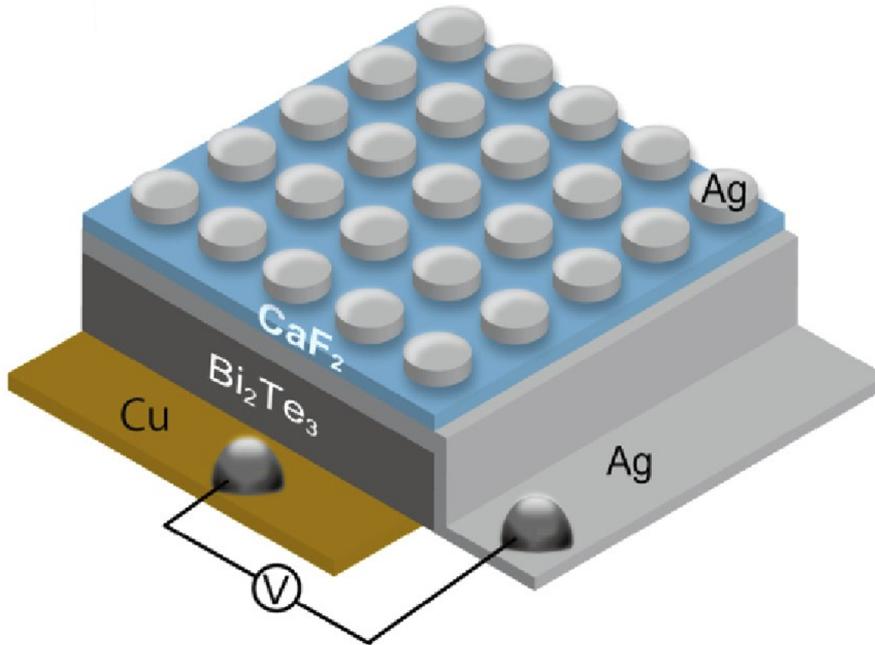


Fig. 1.11: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric element incorporating metamaterial. (From S. Katsumata, T. Tanaka, and W. Kubo, "Metamaterial perfect absorber simulations for intensifying the thermal gradient across a thermoelectric device". Optics Exp. 29(11), 16396-16405 (2021))

メタマテリアルの構造は言い換えれば非常に微小な共振器の集合であり、特定の波長のみで共振しよく吸収するようにスペクトルを変化させることができる。よって、熱電素子の一端に熱輻射をよく吸収するよう設計したメタマテリアルを導入すれば温度差が生じ、ゼーベック効果によって発電可能である。この原理を用いた Fig.1.11 の構造で温度差を作れることがシミュレーションで示されている [12]。メタマテリアルを用いた手法ならば天候に左右されずに発電できるが、現在報告されている発電量は  $0.4 \text{ mW/m}^2$  程度であり、放射冷却を用いた手法よりもはるかに小さい。

## 1.5 フォトニック結晶 (PhC)

放射冷却について、地表では大地からの放射と大気放射の吸収が同時に起こっており、その量を差し引きすることで冷却できるエネルギー量が決定することを述べた。よって、放射冷却を最大化したいとき、地表の放射量より大気の放射量の大きい波長ではその伝播をカットし、逆に地表の放射量の方が大きい波長では完全に透過させるようなフィルタを作成すればよい。そのようなフィルタを実現できる可能性のある物質のひとつとして、フォトニック結晶 (PhC) が挙げられる。

フォトニック結晶とは、周期的な屈折率構造により、結晶内で特定の周波数の光のみ伝播が許されなくなるナノ構造体である。この原理については半導体内の電子のアナロジーで理解することができる。フォトニック結晶内では光の波長スケールで周期的に屈折率が変化しており、屈折率の境界で光は反射する。この際、周期性に応じてブラッグ反射を起こす周波数が存在し、そこで光の分散関係に不連続な途切れが生じ、半導体内の電子と同様にバンドギャップが作られる。この光のバンドギャップ (禁制帯) はフォトニックバンドギャップと呼ばれ、ギャップ内の周波数の光は伝搬が許されない。

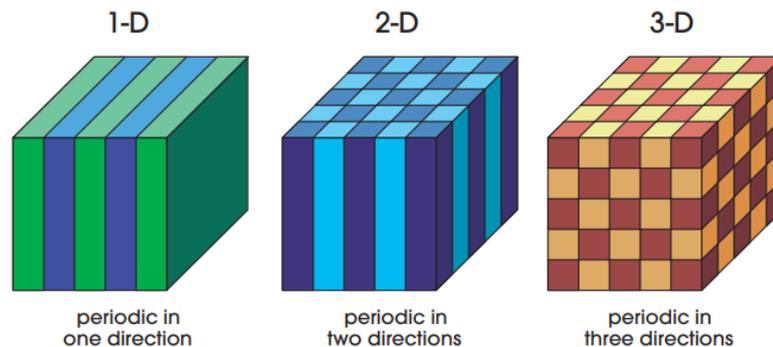


Fig. 1.12: Simple example of one-, two-, and three-dimensional photonic crystals. (From JD. Joannopoulos, *et al.*, “Photonic Crystals: Molding the Flow of Light - Second Edition”, (2008))

フォトニック結晶の構造には1次元、2次元、3次元の構造があり、Fig.1.12のような構造になっている [13]。異なる色で異なる屈折率を表現している。光の入射方向の要請に応じてフォトニック結晶の層の次元が使い分けられており、次元が低いほど作製が簡単である。特に1次元フォトニック結晶は単に誘電体多層膜とも呼ばれており、積層が比較的容易である。フォトニック結晶の材料には、加工のしやすさやバンド設計の観点から Si や

SiO<sub>2</sub> が主に使われている。

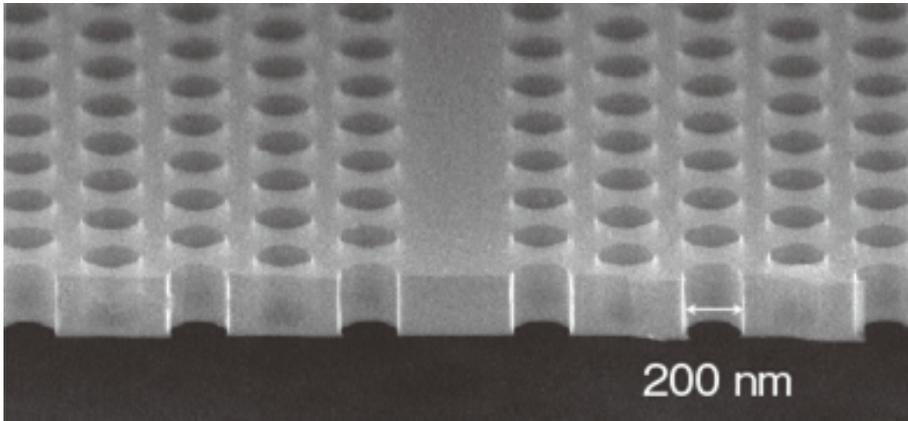


Fig. 1.13: 2D photonic crystal. (From NTT R&D, "フォトニック結晶とは？光電融合型情報処理技術が求められる背景と研究内容". [https://www.rd.ntt/basic\\_research/0001.html](https://www.rd.ntt/basic_research/0001.html))

Fig.1.13 はすでに実用化されている実際の 2 次元フォトニック結晶である [14]. この構造では周期的な空孔によって一定間隔で屈折率が変化している. 中央に穴の開いていない線欠陥があるが, この部分は導波路の役割を持っている. 穴の形や配置を変化させればフォトニックバンドギャップの位置を変化させることができ, 所望の設計を実現できる. フォトニックバンドギャップの特異な性質から次世代の光導波路や強い閉じ込め作用を持つ共振器としても期待されている. フォトニックバンドギャップの計算については FDTD 法や平面波展開法, S 行列法など様々な方法があり目的に応じて使い分けられている. S 行列法については理論の項で後述する.

このような性質を持つフォトニック結晶であれば, 放射冷却を最大化するような, 特定の周波数のみを鋭利に, かつ完全にカットするスペクトルを持つフィルタを実現できる可能性がある.

## 1.6 本研究の概要

再生可能エネルギーの中で、特に太陽光発電は実装できる場所の制約が厳しくないうえ発電効率が良く、社会に広く普及している。しかし、太陽光を用いて発電できるのは日中のみであり、一般に大電力の長時間保存は難しいため、夜間の電力需要に対応することができない。また、極夜現象や気候などの影響で太陽光をあまり利用できない地域も存在する。放射冷却を用いた熱電発電ならば、夜間に、太陽光に頼らず発電できるため、気象条件には同様に左右されてしまうものの、以上のような問題を解決できる。メタマテリアルを用いれば気象条件の影響も受けにくい、放射冷却と比較して出力が1/100以下であるため現状では現実的でない。ただし、放射冷却を用いたとしても現状の熱電発電は太陽光発電と比較して著しく効率が低いため、実用可能な範囲まで発電効率を改善する必要がある。発電効率を最大化するためには冷却能力の最大化が必要である。放射冷却は大気の影響を大きく受けるため、大気と地表間の放射を最適化できるフィルタを導入すれば発電効率も増大すると考えた。

先行研究では最適なフィルタを用いたシミュレーションまではすでに行われているが、実際に最適フィルタを実装しての実験は未だ例がない。よって、本研究では最適フィルタの実装実験を最終目標とし、そのための基礎検討として黒体フィルタの有無による発電能力の違いを実験的に測定し、フォトニック結晶で最適化したフィルタとシミュレーションで比較することを目標とした。

## 第2章 理論

熱電素子の片面を夜空に向けることにより、放射冷却を利用して均一温度環境下でも素子内に温度差を生み出すことができると第1章で述べた。

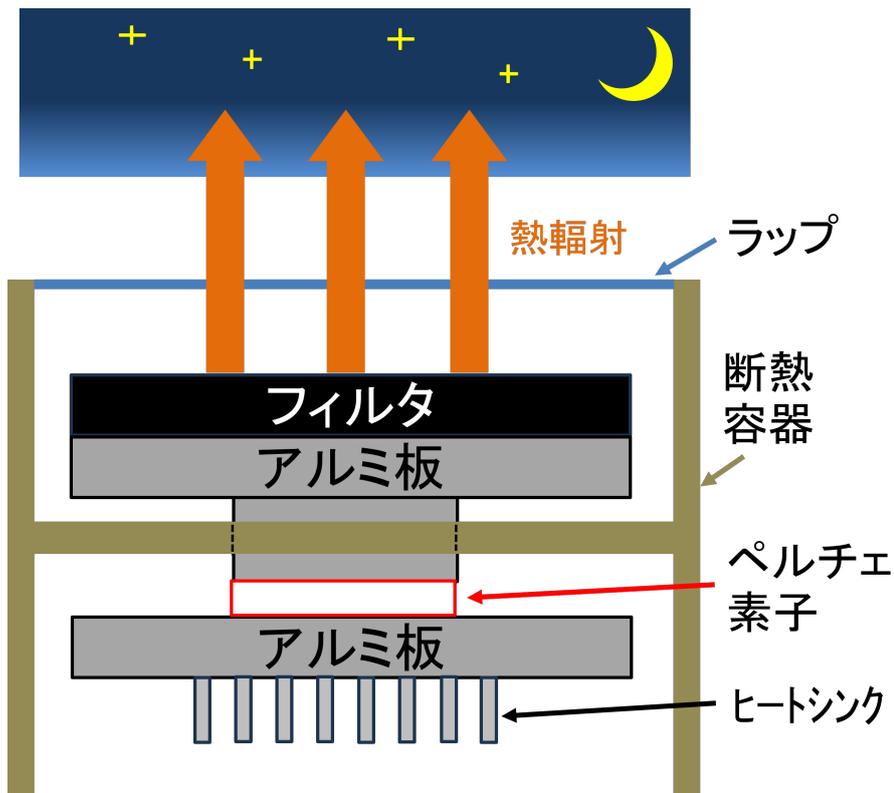


Fig. 2.1: The experimental system that will be considered.

Fig.2.1 はこの章で考える、放射冷却を利用した熱電発電システムの概形である。熱電素子（ペルチェ素子）を2枚のアルミ板で挟み、板と板の間は断熱材で遮断している。このようなシステムで温度差が生まれる理論を説明する。

### 2.1 放射スペクトルの計算

構造の放射冷却能力を考えるために、放射スペクトルを計算する必要がある。したがって、この節ではマックスウェル方程式からスタートし、放射スペクトルを導出するまでの

理論を説明する。

### 2.1.1 マックスウェル方程式

電荷がなく、電流も存在しない媒質中において、その内部を伝播するある時点での単色電磁波は以下のマックスウェル方程式に従う。

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

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

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

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

ここで、 $\mathbf{E}$  は電場の強度、 $\mathbf{H}$  は磁場の強度である。 $i$  は虚数単位、 $\varepsilon$  は誘電率、 $\mu_0$  は真空中の透磁率である。均一な媒質中では、マックスウェル方程式の各ベクトル場は位置に関して連続でなければならず、境界面で勾配が連続である必要がある [15]。これをマックスウェル方程式の境界条件と呼ぶ。

### 2.1.2 吸収率, 反射率, 透過率

第1章で述べたように、物体の吸収率は (1.3.4) 式のキルヒホッフの法則から、放射率に等しい。また、全波長にわたって単色吸収率を求めれば、吸収スペクトル、ないしは放射スペクトルを得ることができる。つまり、放射スペクトルを求めるには吸収率を求めればよい。吸収率を求めるには、(吸収率) = 1 - (反射率) - (透過率) が成り立つため、反射率と透過率を求めればよい。

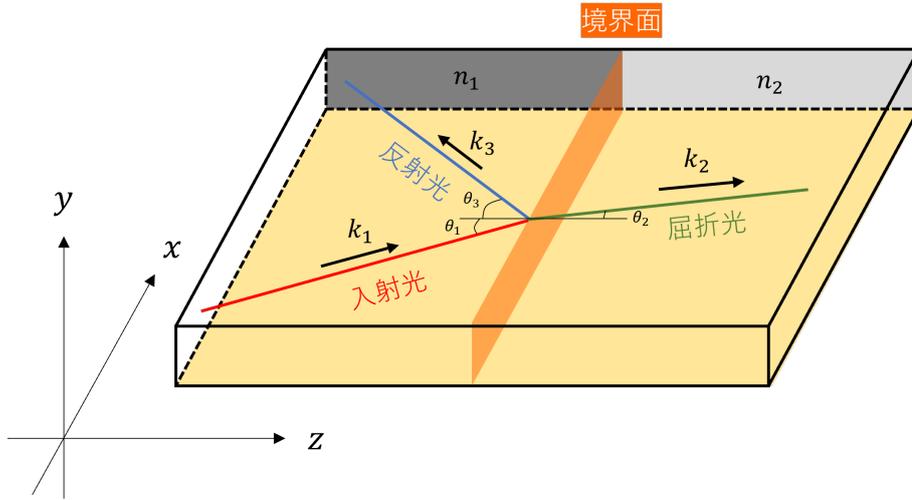


Fig. 2.2: Light incident on the interface of two objects with different refractive indexes.

自由空間を伝播する電磁波について、その電場は一般的に、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  を用いて、以下のように書ける。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (2.1.5)$$

まず、Fig.2.2 のように、屈折率  $n_1$  の誘電体から屈折率  $n_2$  の誘電体の境界面へ電磁波が入射角  $\theta_1$  で入射する場合を考える。この際に生じる屈折光の屈折角を  $\theta_2$ 、反射光の反射角を  $\theta_3$  とおく。また、入射光、屈折光、反射光の波数ベクトルをそれぞれ  $\mathbf{k}_1(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{k}_2(\mathbf{r})$ 、 $\mathbf{k}_3(\mathbf{r})$  とおく。マックスウェル方程式の境界条件より、境界面上において各光の電界は連続である必要があり、波数の接線成分も連続であるから、境界面上の光の入射点を  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0$  とすると、各ベクトルの  $x$  成分について、 $k_{1x}(\mathbf{r}_0) = k_{2x}(\mathbf{r}_0) = k_{3x}(\mathbf{r}_0)$  が成立する。

この反射と屈折に関して、反射係数  $r$  と透過係数  $t$  を求めることができる。反射係数は入射光の電場振幅に対する反射光の電場振幅の比として表される。透過係数は入射光の電場振幅に対する屈折光の電場振幅の比で表される。真空中での波数  $k_0$  を用いれば、 $k_{1z} = n_1 k_0 \cos \theta_1$ 、 $k_{2z} = n_2 k_0 \cos \theta_2$  と書けるから、境界面での反射率と透過率について、

以下のフレネルの法則が導ける。ただし、比誘電率と屈折率には  $\varepsilon = n^2$  なる関係がある。

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{TE} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{k_{1z} - k_{2z}}{k_{1z} + k_{2z}} \\ t_{TE} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2} = \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}} \\ r_{TM} = \frac{n_2 \cos \theta_1 - n_1 \cos \theta_2}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{\varepsilon_2 k_{1z} - \varepsilon_1 k_{2z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \\ r_{TM} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_2 \cos \theta_1 + n_1 \cos \theta_2} = \frac{2n_1 n_2 k_{1z}}{\varepsilon_2 k_{1z} + \varepsilon_1 k_{2z}} \end{array} \right. \quad (2.1.6)$$

(2.1.6) 式の添字 TE と TM は TE 偏光と TM 偏光を表している。ここでは、Fig.2.2 の  $y$  軸方向に振動面を持つ偏光が TE 偏光であり、 $xz$  面に平行な振動面を持つ偏光が TM 偏光である。それぞれの偏光に対して反射係数と透過係数を導出できるため、合計で 4 式存在している。

反射率  $R$  は入射光に対する反射光の強度比であるから、振幅の比である反射係数  $r$  の絶対値の 2 乗として書き表すことができる。ゆえに、屈折率が実数かつ  $\theta_1 = 0$  であると仮定すると以下のような式が得られる。

$$R = |r|^2 = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.1.7)$$

反射係数  $r$  が複素数であれば、 $r$  の複素共役  $r^*$  を用いて、 $R = rr^*$  とすればよい。透過率に関しても同様に、 $T = \frac{k_{2z}}{k_{1z}} tt^*$  とすれば求めることができる。

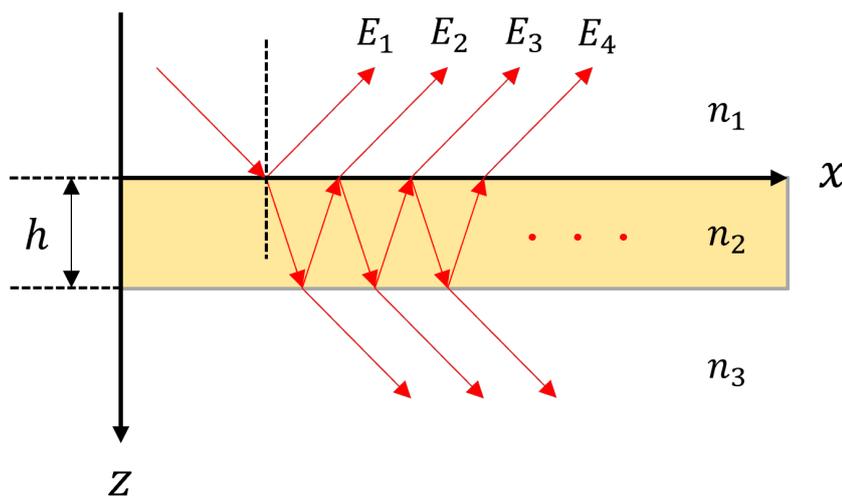


Fig. 2.3: Light incidence, reflection, and refraction in a three-layer structure.

次に、境界面をが2面存在する場合について考える。この時の  $xz$  平面は Fig.2.3 のようになり、界面間で反射と透過を繰り返すことにより、入射光に対して複数の反射光と屈折光を考えることができる。ここで、 $n_1$  から  $n_2$  の界面への入射に関して、その際の一回の反射にかかる反射係数を  $r_{12}$  とおき、他の界面・方向の反射係数についても同様に添字をかく。また、透過係数についても同様におく。全体としての最終的な反射係数を  $r_{13}$  としたとき、これを求めるにはすべての反射波振幅を合計し、入射波振幅に対する比を求める必要がある。よって、 $r_{13}$  を求める式は以下のようになる。

$$\begin{aligned}
 r_{13} &= (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + \dots)/E_0 \\
 &= r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}\phi^2(1 + r_{23}r_{21}\phi^2 + r_{23}^2r_{21}^2\phi^4 + \dots) \\
 &= r_{12} + \frac{t_{12}r_{23}t_{21}\phi^2}{1 - r_{23}r_{21}\phi^2} \quad (2.1.8) \\
 &= \frac{r_{12} + r_{23}\phi^2}{1 + r_{12}r_{23}\phi^2} \quad (\because r_{21} = -r_{12}, t_{21}t_{12} + r_{12}^2 = 1)
 \end{aligned}$$

第2行から第3行への変形は無限等比級数の公式を用いて計算している。また、各界面での反射係数は式(2.1.6)のフレネルの法則を用いて導出できる。上式中で用いられている  $\phi$  は誘電体  $n_2$  を電磁波が進む際の位相変化であり、 $\phi = \exp(ik_{2z}h)$  である。 $h$  は Fig.2.3 中にある  $n_2$  層の厚さである。透過係数についても同様に求めることができ、反射率、透過率を導出できる。

しかし、この式では3層の1次元レイヤーの構造しか考えておらず、これがより多層になった場合や、多次元的なレイヤー構造を持った場合、同様の手法を用いて計算を行おうとすると式が煩雑になり、反射率の導出が難しくなってしまう。そこで、多層構造の反射率の導出にはマクスウェル方程式の境界条件を解く手法がよく用いられている。以下では、その手法について説明する。

Fig.2.3 の状況において、電磁波が一様な誘電率の空間を伝播するとき、その波数ベクトルの各成分は以下のような分散関係をもつ。

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = n^2 \frac{\omega^2}{c^2} = n^2 k_0^2 \quad (2.1.9)$$

ここで、TM 偏光 ( $xz$  平面内だけに電界振幅を持つ偏光) を考えると、 $y$  成分がないため、

$$k_z = \sqrt{n^2 k_0^2 - k_x^2} \quad (2.1.10)$$

のように書ける。TE 偏光を考えると、TM 偏光とは逆に  $y$  成分だけを考えればよく、入射波と反射波の電場を合計した  $n_1$  中に存在する全電場は

$$E_{1y} = \exp[i(k_x x + k_{1z} z)] + r_{13} \exp[i(k_x x - k_{1z} z)] \quad (2.1.11)$$

と書ける.  $n_2$  中では不明な係数  $C_1$  と  $C_2$  を用いて,

$$E_{2y} = C_1 \exp [i(k_x x + k_{2z} z)] + C_2 \exp [i(k_x x - k_{2z}(z - h))] \quad (2.1.12)$$

とおける.  $n_3$  中では透過波のみが存在し, これを同様に合計すれば

$$E_{3y} = t_{13} \exp [i(k_x x - k_{3z}(z - h))] \quad (2.1.13)$$

と表すことができる. (2.1.11), (2.1.12), (2.1.13) 式により, すべての層内の電場が記述されたので, マクスウェル方程式の境界条件を適用できる. 境界条件を解くことにより,  $C_1, C_2, r_{13}, t_{13}$  を求め, 反射率と屈折率を計算できる. 今考えている Fig.2.3 の状況下では屈折率の境界が 2 面存在し, そのそれぞれについて電場と磁場の連続条件を立てることができるから, 式は合計で 4 つ分得ることができる. ここでは TE 偏光を考えているので, 電場については  $y$  方向の, 磁場については  $x$  方向の境界条件を立てればよい. 電場の境界条件は

$$E_{1y}(z = 0) = E_{2y}(z = 0) \quad (2.1.14)$$

$$E_{2y}(z = h) = E_{3y}(z = h) \quad (2.1.15)$$

であるので, (2.1.11), (2.1.12), (2.1.13) 式から,

$$\begin{cases} 1 + r_{13} = C_1 + C_2 \exp(ik_{2z}h) \\ C_1 \exp(ik_{2z}h) + C_2 = t_{13} \end{cases} \quad (2.1.16)$$

と書ける. また, マクスウェル方程式中の ( ) 式について,  $x$  成分のみを考えると,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} &= i\omega\mu_0 H_x \\ \omega\mu_0 H_x &= -k_z E_y \quad (\because E_z = 0) \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

となり, これが境界条件になる. (2.1.17) 式に (2.1.11) (2.1.13) 式を代入すると, 各層の磁場について,

$$\begin{cases} \omega\mu_0 H_{1x} = -k_{1z} \exp [i(k_x x + k_{1z} z)] + r_{13} k_{1z} \exp [i(k_x x - k_{1z} z)] \\ \omega\mu_0 H_{2x} = -k_{2z} C_1 \exp [i(k_x x + k_{2z} z)] + C_2 k_{2z} \exp [i(k_x x - k_{2z}(z - h))] \\ \omega\mu_0 H_{3x} = -t_{13} k_{3z} \exp [i(k_x x - k_{3z}(z - h))] \end{cases} \quad (2.1.18)$$

が成立.  $z = 0$  と  $z = h$  において恒等式を解くと,

$$\begin{cases} -k_{1z} + r_{13} k_{1z} = C_1 + C_2 \exp(ik_{2z}h) \\ -k_{2z} C_1 \exp(ik_{2z}h) + k_{1z} C_2 = -t_{13} k_{3z} \end{cases} \quad (2.1.19)$$

を導ける.(2.1.16) 式と (2.1.19) 式を合わせれば方程式は合計 4 本となり, 必要のない未知数  $C_1, C_2$  を消去すれば, 目的の反射係数, 透過係数を計算できる. この手法であれば, 各層の電場を求め, 境界条件を解くことを繰り返すことにより, 層の数が 3 層以上に増えたとしてもアルゴリズムに反射係数, 透過係数を導出できる.

## 2.1.3 RCWA 法

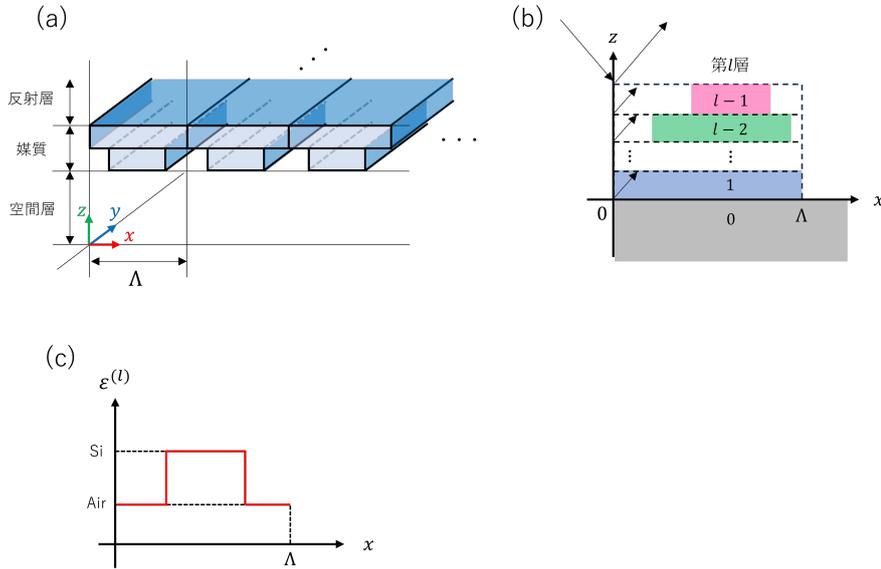


Fig. 2.4: (a) Structure to which RCWA can be applied. (b) 2D-geometry in a period. (c) Distribution of permittivity in a layer

前項の、マクスウェル方程式の境界条件を解くことによる多層構造の解析と同様の方針で計算ができ、かつ実際にコンピューターで実行可能な解析方法として、RCWA法 (rigorous coupled-wave analysis) がある。RCWA法は粗密結合波解析と呼ばれており、Fig.2.4(a) に示すような周期性のある多層構造であれば導入することができる。1次元でRCWA計算をするときには、基本的に前項の境界条件による解析と同じ過程をとるが、RCWA法ではFig.2.4(a), (b)にあるような周期 $\Lambda$ の誘電率構造を想定するという点が異なる。このような周期構造では媒質中の電磁波について、回折の影響を考える必要性が生じる。

入射面の波数の $x$ 成分を $k_{x0}$ とおいたとき、回折次数 $m$ を用いて、誘電体内の波数を以下のように書き表す必要がある。

$$k_{xm} = k_{x0} + m \cdot \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.1.20)$$

よって、TE偏光を考えたとき、第 $l$ 層での電場は以下のように表せる。

$$E^{(l)y}(x) = \sum_m S_{ym}^{(l)}(z) \exp(ik_{xm}x) \quad (2.1.21)$$

ここで、第  $l$  層の誘電率分布がすべて Fig.2.4(c) にあるような矩形波状の関数になっているという仮定をすれば、この誘電率分布を複素フーリエ級数展開で表現することが可能であり、以下のように書き表せる。

$$\varepsilon^{(l)}(x) = \sum_p \varepsilon_p^{(l)} \exp\left(ip \frac{2\pi}{\Lambda} x\right) \quad (2.1.22)$$

ただし、複素フーリエ展開の定理より、 $\varepsilon_p^{(l)}$  は

$$\varepsilon_p^{(l)} = \frac{1}{\Lambda} \int_{-\frac{\Lambda}{2}}^{\frac{\Lambda}{2}} \varepsilon^{(l)}(x) \exp\left(-ip \frac{2\pi}{\Lambda} x\right) dx \quad (2.1.23)$$

である。また、TE 偏光の波動方程式は以下のよう。

$$\frac{\partial^2 E_y^{(l)}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 E_y^{(l)}}{\partial x^2} = -k_0^2 \varepsilon^{(l)}(x) E_y^{(l)} \quad (2.1.24)$$

この波動方程式に (2.1.21) 式と (2.1.22) 式を代入すれば、 $S_{ym}^{(l)}$  を導くことができ、その式は以下のようなになる。

$$S_{ym}^{(l)}(z) = \sum_j \omega_{mj}^{(l)} [C_{1j}^{(l)} \exp(ik_{zj}^{(l)} z) + C_{2j}^{(l)} \exp(-ik_{zj}^{(l)} z)] \quad (2.1.25)$$

$S_{ym}^{(l)}$  を求めるのは前項でいうところの「各層の電場をそれぞれ求めること」に対応している。また、上式の不明量  $C_1$  と  $C_2$  についても前項と同様に境界条件を解けば求めることができる。もちろん周期的な誘電率構造が 2 次元になったとしてもこの RCWA 法で解析することができる [16]。

RCWA 法の精度に関して、電場の導出過程を見ると、考慮する回折次数  $m$  をなるべく大きくとり、また、フーリエ級数展開の次数  $p$  もなるべく大きくとった方が精度を確保できることがわかる。コンピュータプログラムを使って RCWA 法を実行する際、これらのパラメータを特に注意して設定する必要がある。

#### 2.1.4 クラマース・クローニツヒ解析

電磁波の反射や透過を考えるにあたり、屈折率は非常に重要なパラメータである。吸収の存在する物質では複素屈折率  $\bar{n}$  が用いられ、以下の式で記述される [17]。

$$\bar{n} = n + ik \quad (2.1.26)$$

ここで、 $n$  は物質中の光の速度  $v$  に対する真空中の光速  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$  の比として定義される通常の屈折率であり、 $\kappa$  は消衰係数と呼ばれる。消衰係数が 0 でないときには物質中の電磁波は減衰していく。

ここで、マックスウェル方程式から、比誘電率  $\varepsilon_r$  と比透磁率  $\mu_r$  を用いれば、

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}} = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_0\mu_r}} \quad (2.1.27)$$

であるから、通常の屈折率  $n$  は

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon_r\mu_r} \quad (2.1.28)$$

と表せる。しかし、通常比誘電率は 1 であるから、

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (2.1.29)$$

となる。このとき、屈折率が (2.1.26) 式の複素屈折率で表現されるならば、比誘電率も複素数でなければならず、複素数の比誘電率  $\bar{\varepsilon}_r$  は実部  $\varepsilon_1$  と虚部  $\varepsilon_2$  によって

$$\bar{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (2.1.30)$$

と書ける。よって、

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (2.1.31)$$

$$\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}} \quad (2.1.32)$$

となるから、比誘電率の実部と虚部から屈折率と消衰係数を求めることができる。とわかる。

クラマース・クロニツヒの関係式を用いると分光測定により反射スペクトルを測定することで比誘電率の実部と虚部を求めることができる。クラマース・クロニツヒの関係式は以下のよう。

$$\varepsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.1.33)$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.1.34)$$

ただし、式中の  $P$  は積分の主値であり、以下のように定義される。

$$P \int_0^\infty d\omega' \equiv \lim_{\delta \rightarrow 0} \left( \int_0^{\omega-\delta} d\omega' + \int_{\omega+\delta}^\infty d\omega' \right) \quad (2.1.35)$$

また、消衰係数と吸収係数  $A$  の間には下式のような関係性がある。

$$A = \frac{2\kappa\omega}{c} \quad (2.1.36)$$

ここで,  $\omega$  は電磁波の角周波数である. また, 吸収係数  $A$  の物質を距離  $L$  だけ進んだ際の電磁波の吸収率  $\alpha$  は

$$\alpha = AL \quad (2.1.37)$$

である. この吸収率を用いて, 吸収スペクトルを計算できる. この方法をクラマース・クローニツヒ解析と呼ぶ.

## 2.2 熱収支の算出

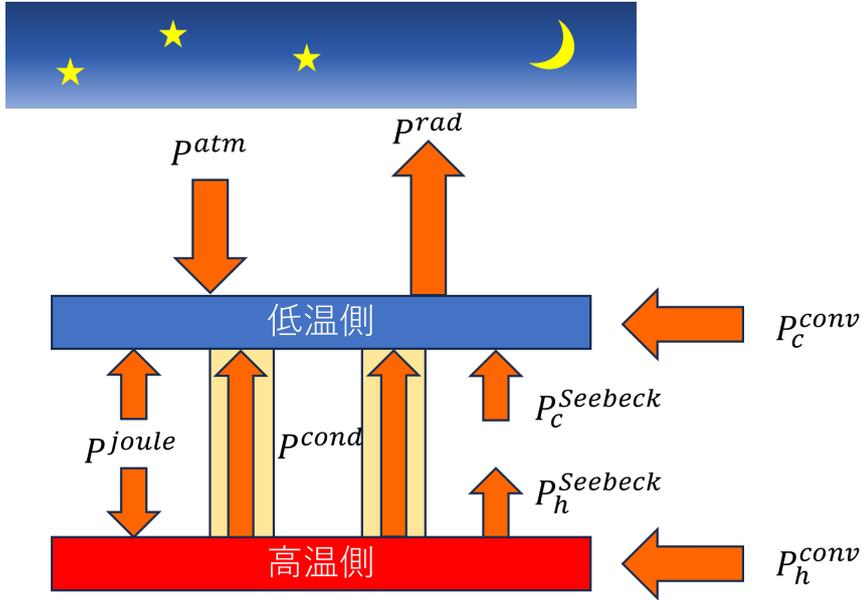


Fig. 2.5: Heat balance of the system.

今回考える熱電発電系は先行事例の Fig.1.8 の構造とほとんど同じであり [9], 考慮する熱流も共通している. この系の低温側と高温側それぞれの定常状態での熱収支は以下のように表せる.

$$P^{rad} - P^{atm} - P^{cond} - P_c^{conv} - P_c^{Seebeck} = 0 \quad (2.2.1)$$

$$P^{cond} - P_h^{conv} - P^{joule} + P_h^{Seebeck} = 0 \quad (2.2.2)$$

ここで,

$$P^{rad} := A_c \int d\Omega \cos \theta \int_0^\infty d\lambda W(\lambda, T_c) \epsilon(\lambda, \theta) \quad (2.2.3)$$

は放射冷却によって低温側から放出されるパワーであり, 低温側を冷却する唯一の熱流である.

$$P^{atm} := A_c \int d\Omega \cos \theta \int_0^\infty d\lambda W(\lambda, T_{amb}) \epsilon(\lambda, \theta) \epsilon_{atm}(\lambda, \theta) \quad (2.2.4)$$

は大気スペクトルに応じた大気放射によって低温側に吸収されるパワーであり、低温側を温める原因である。ただし、 $A_c$  は低温側の表面積である。 $W(\lambda, T)$  は (1.3.1) 式の分光放射輝度であり、 $\epsilon_{atm}(\lambda, \theta) := 1 - t(\lambda)^{1/\cos\theta}$  は角度依存性のある大気分光放射率である [18]。  $t(\lambda)$  は天頂方向の大気透過率であるので、天頂から角度がずれるほど大気の放射率が大きいことがわかる。

$$P^{cond} := (T_h - T_c/R_{TE}) \quad (2.2.5)$$

は熱電素子の熱抵抗  $R_{TE}$  での熱伝導による、高温側から低温側への寄生熱伝達である。この表式を記述する熱伝導方程式については後述する。

$$P_c^{conv} := A_c h_c (T_{amb} - T_c) \quad (2.2.6)$$

$$P_h^{conv} := A_h h_h (T_{amb} - T_h) \quad (2.2.7)$$

上式はそれぞれ環境温度  $T_{amb}$  における、周囲環境から低温側、高温側への空気対流による熱伝達である。ここで、 $A_h$  は高温側の表面積、 $h_h$  と  $h_c$  はそれぞれ高温側と低温側に隣接する空気による空気対流熱伝達係数である。

さらに、(2.2.1) 式と (2.2.2) 式にはジュール熱とゼーベック効果に関する熱パワーも存在している。

$$P^{joule} := \frac{N}{2} I^2 R_{np} \quad (2.2.8)$$

は熱電素子の内部抵抗によって発生するジュール熱であり、低温側と高温側の両方に供給される。その分配比について、一般的にこのような熱は低温側と高温側に対して平等に分配されると仮定する [19, 20]。

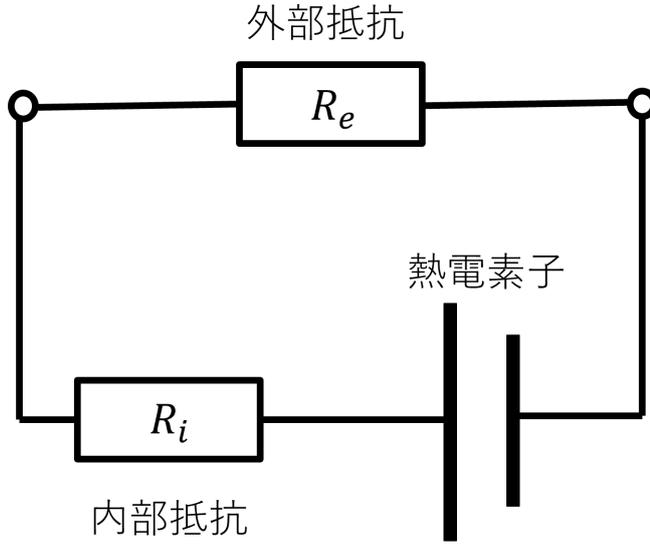


Fig. 2.6: A circuit that extracts power from a thermoelectric element

熱電素子まわりの回路は Fig.2.6 のようになっており、外部抵抗によって電力を取り出すことを考える。ジュール熱を引き起こす電流は (1.2.1) のゼーベック効果の式とオームの法則から  $I = S(T_h - T_c)/(R_i + R_e)$  と表すことができ、 $S$  は熱電素子のゼーベック係数、 $R_i$ ,  $R_e$  はそれぞれ回路の内部抵抗と外部抵抗である。このとき、外部抵抗で取り出せる電力  $P_e$  は

$$P_e = \frac{R_e}{(R_i + R_e)^2} S^2 \Delta T^2 \quad (\text{where } \Delta T = T_h - T_c) \quad (2.2.9)$$

と表せる。この式から、 $R_i = R_e$  のときに最大の電力が取り出せることがわかる。この内部抵抗と外部抵抗の一致条件をここでは負荷整合条件と呼ぶ。

ジュール熱を生み出す電流は  $I = S(T_h - T_c)/(R_i + R_e)$  である。これを用いて、ゼーベック効果による高温側の熱の流出と低温側の熱の流入をそれぞれ

$$P_h^{Seebeck} := ST_h I \quad (2.2.10)$$

$$P_c^{Seebeck} := ST_c I \quad (2.2.11)$$

と表すことができる。

また、高温側は放射率が非常に低いため、高温側の放射パワーは無視できると仮定する。この仮定は放射冷却デバイスに広く適用されている [21 – 23]。また、同様の理由から、地面から高温側への放射も無視できると考える。さらに、装置を支えている柱からの熱伝導やその他の寄生的な熱流も微小であるため無視すると、このとき、空気からの対流によって高温側に流入するパワーのみが温度差を生み出さうるエネルギー源となる。

以上のような想定のもとで, (2.2.1), (2.2.2) 式を連立すれば, 以下の式を得ることができる.

$$\frac{T_h - T_c}{R_{TE}} + \frac{Z(T_h - T_c)}{2R_{TE}}T_h - \frac{Z(T_h - T_c)^2}{8R_{TE}} - A_h h_h (T_{amb} - T_h) = 0 \quad (2.2.12)$$

$$\left( \text{where } Z = \frac{S^2 R_{TE}}{R_i} \right)$$

よって,  $T_h$  と  $T_c$  を求めることができ, 温度差を算出できる. 求められる温度差において, 装置の単位面積あたりに得られる最大パワー (密度)  $p_{max}$  は, 高温側の正味の流入パワーと低温側の正味の流出パワーの差として計算でき, 負荷整合条件を適用したうえで (2.2.1), (2.2.2) 式より以下のように表現できる.

$$p_{max} = \frac{S^2 (T_h - T_c)^2}{4R_i A_c} \quad (2.2.13)$$

上式は (2.2.9) 式に付加整合条件を課し単位面積あたりに直したものに一致している.

## 2.3 熱伝導方程式

温度の異なる2物体が接している時、その界面を通じて熱の移動が起こる。物質の流動や熱輻射によらないこの熱の移動を熱伝導という。

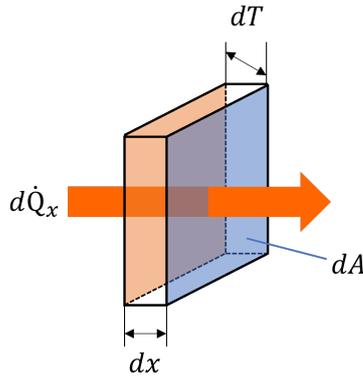


Fig. 2.7: Heat flow passing through a infinitesimal plate.

Fig.2.7 のような幅  $dx$ 、断面積  $dA$  の微小な板を通過する熱流の伝熱量  $d\dot{Q}$ [W] を考える。このとき、断面間の温度差を  $dT$  とすると、伝熱量は以下のように表せる。

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

上式はフーリエの法則と呼ばれており、伝熱量が温度勾配  $dT/dx$  に比例していることがわかる。比例定数  $\kappa$  は熱伝導率である。温度差が存在するとき、熱は高温側から低温側へ移動するが、この向きを正とするために、温度勾配にマイナスがかけられている。

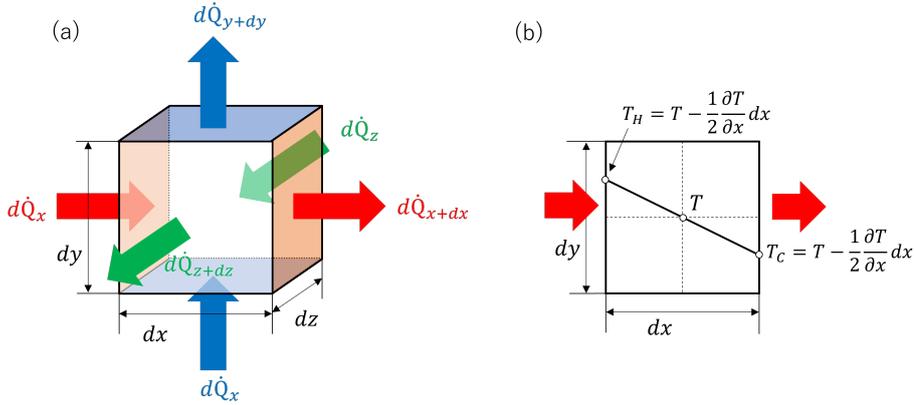


Fig. 2.8: (a) Heat flow passing through a differential cube. (b) Thermal gradient in a cross section of the cube.

(2.3.1) 式により温度差から熱流を導くことが可能になったので、熱量（エネルギー）について考える。Fig.2.8(a) のように、直交系での微小な立方体を考える。立方体内では至る所で熱伝導率が一定値  $\kappa$  であり、向かい合う面ではすべて Fig.2.8(b) のような熱流に沿う温度勾配があるとする。また、高温側と低温側の温度をそれぞれ  $T_H$ ,  $T_C$  とおく。このとき、 $x$  方向の熱収支について、面から流入する熱量  $\Delta Q_{inx}$  [J] は以下のように書ける。

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

また、面から流出する熱量  $\Delta Q_{outx}$  [J] についても同様に考えて、以下のように書ける。

$$\Delta Q_{outx} = d\dot{Q}_{x+dx} dt = -\frac{\partial}{\partial x} \kappa \left( T + \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \cdot dy dz \cdot dt \quad (2.3.3)$$

よって、 $x$  方向における正味の熱量増減  $\Delta Q_{netx}$  [J] は以下のようになる

$$\Delta Q_{netx} = \Delta Q_{inx} - \Delta Q_{outx} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} dx \right) \cdot dy dz \cdot dt \quad (2.3.4)$$

$y$  方向、 $z$  方向についてもそれぞれ同様に正味の熱量増減を計算することができる。このような微小立方体において内部のエネルギー変化がすべて温度変化に利用されれば、温度変化  $dT$  と内部のエネルギー変化  $\Delta E$  について以下のような関係式が成り立つ。

$$\Delta E = c \cdot \rho dT \cdot dx dy dz \quad (2.3.5)$$

ここで、 $c$  [kJ/kg·K] は物体の比熱であり、 $\rho$  [kg/m<sup>3</sup>] は物体の密度である。このとき、各軸方向の正味の熱量変化の和が内部エネルギー変化となるから、

$$\Delta Q_{netx} + \Delta Q_{nety} + \Delta Q_{netz} = \Delta E \quad (2.3.6)$$

と書くことができ, (2.3.5) 式に代入して整理すれば, 以下の方程式を得ることができる.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) = c\rho \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2.3.7)$$

上式は一般的に直交系での熱伝導方程式として知られる [24].

## 第3章 実験

### 3.1 実験系

今回作成し、実験に用いた系の概要を示す。

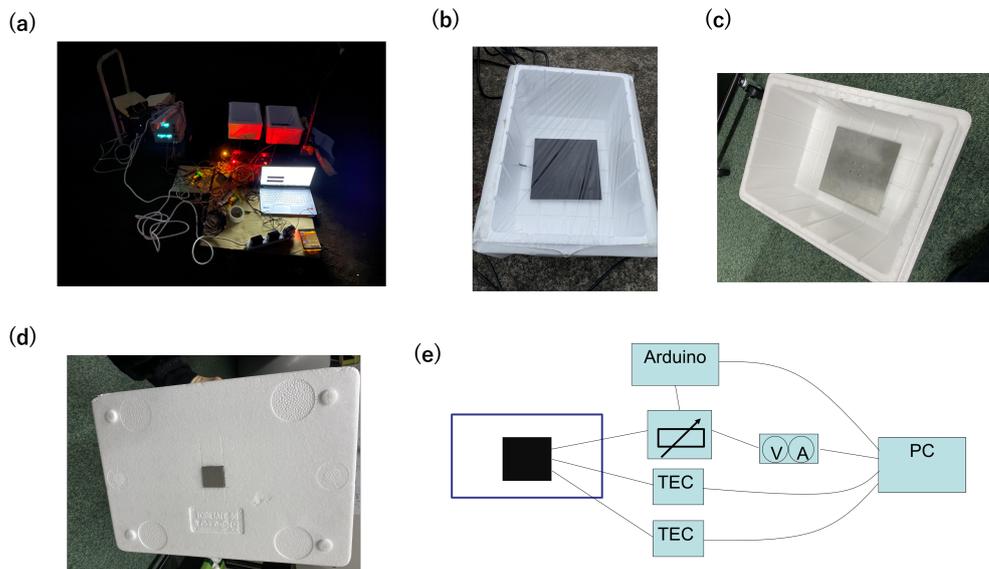


Fig. 3.1: (a)Picture of actual experimental system. (b)black body filter. (c)Filter mounting surface. (d)Back of the box. (e)Outline of the system.

Fig.3.1(a) は実際の実験系の写真である。これを見晴らしの良い開けた屋外に、夜間設置した。白い箱 2 つは発泡スチロールの断熱壁であり、黒体フィルタありとなしの熱電発電装置をそれぞれ内蔵している。装置と箱は樹脂製の土台で下から支えられており、空気対流の影響を大きくするために地面から 10cm ほど浮いている。土台とアルミニウム部分の接触面積は  $1\text{ cm}^2$  程度であり、土台を媒介にした寄生的な熱の移動は無視できる。Fig.3.1(b),(c) はそれぞれ黒体フィルタありとフィルタなしの装置表面の様子である。フィルタなしのものではアルミニウムの面がそのまま露出している。黒体フィルタはアルミニウム表面に黒色塗料を塗ることで実現している。塗料の詳細については後述する。アルミニウム板の寸法は  $15\text{ cm} \times 15\text{ cm} \times 1\text{ mm}$  である。Fig.3.1(d) はアルミ板を搭載した断熱箱の背面であり、ペルチェ素子とアルミ部分を接触させるため 3cm 四方の穴があげられている。穴は  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm} \times 5\text{ mm}$  のペルチェ素子の寸法と合致しており、ペルチェ

素子がちょうどはまるようになっている。Fig3.1(e) は実験系の概要であり、青い線で囲まれた1つの熱電発電装置とそれに接続している測定系を表している。図中の青い線は断熱箱を表しており、内部の構造は Fig.2.1 に示す通りである。TEC はサーミスタの制御器であり、低温側アルミ板と高温側アルミ板に1つずつ取り付けられたサーミスタの値を読んで温度を測定する。これにより、高温側と低温側の温度差を測定できる。サーミスタは下面のアルミ板の上側と上面のアルミ板の下側にそれぞれガムテープで張り付けてある。図中の可変抵抗は内部のペルチェ素子に Fig.2.6 の回路になるよう接続されており、外部抵抗の電流と電圧を測定するためマルチメータに接続されている。また、可変抵抗は10個の固定抵抗を並列に並べ、リレー素子によるスイッチングで通電する抵抗を任意に選択することで実現している。リレー素子の挙動は arduino で制御しており、PC からの指令によって動く。

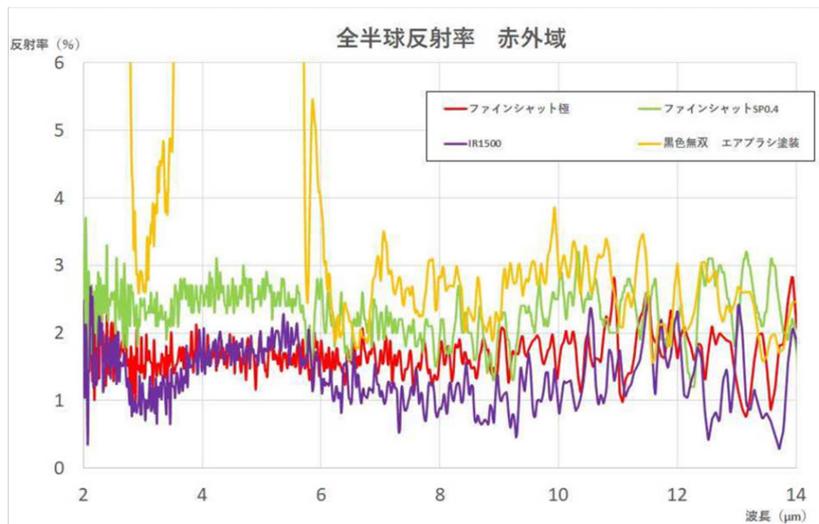
実験では Fig3.1(e) の系を2つ用意し、一方は黒体フィルタを搭載し、もう一方はアルミ板のままとした。日が落ちた後、慶應義塾大学矢上キャンパス14棟屋上に系を設置し、2時間ほど放置した。その間、それぞれの系の低温側温度と高温側温度を10秒おきに取得し、また、ペルチェ素子に接続した外部抵抗の電流値と電圧値を10分おきに取得した。電流値と電圧値を取得する際には、可変抵抗の値を  $1\Omega$  から  $100\Omega$  まで変化させながら複数の値を取得し、これを一回の測定として10分ごとに繰り返した。

以上の測定を晴れた日と曇りの日のそれぞれについて行い、取得したデータを比較検討した。ただし、規則などの事情により両日の測定時間は一致していない。

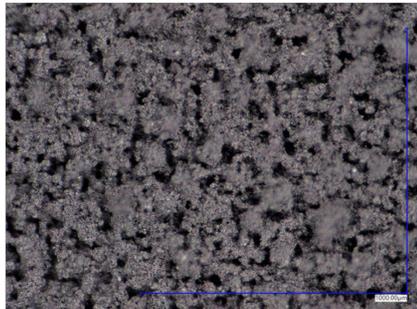
## 3.2 黒体フィルタ

装置に搭載した黒体フィルタの詳細について述べる。フィルタ用の塗料として、光陽オリエントジャパン社の「黒色無双」を用いた。「黒色無双」は世界一黒いとうたわれる水性塗料であり、エアブラシで吹き付けた際の反射率が非常に小さい [25]。

(a)



(b)



(c)

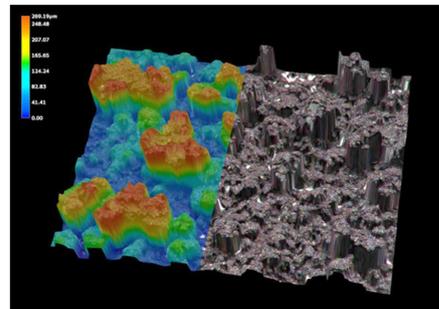


Fig. 3.2: (a) Reflectance spectrum of “MUSOU BLACK” From 光陽オリエントジャパン株式会社, “反射防止素材の選び方”. (b)(c) The surface of an object painted with “MUSOU BLACK” From 光陽オリエントジャパン株式会社, “超低反射塗料 真・黒色無双”.

Fig.3.2(a) の黄色いラインは「黒色無双」の反射率スペクトルであり、2000 nm 以上の中～遠赤外における反射率を示している。中赤外領域では反射率が大きいですが、遠赤外領域では約 2 3% と低い値を持っている。より波長の短い領域において、その実測反射率は 250 nm の紫外領域で 0.8%、550 nm の可視光領域で 0.6%、950 nm の近赤外領域で 2.0%、

同じく近赤外の 1500 nm では 10.7% となっている [26]. 今回の熱電発電システムではエアブラシで吹き付けて利用した.

## 第4章

# 結果

### 4.1 温度測定

#### 4.1.1 測定結果

ゼーベック効果によって起電力を生み出すためには温度差が必要であり、いかに温度差が生じているかを調べることは発電性能を考えるうえで必要不可欠である。

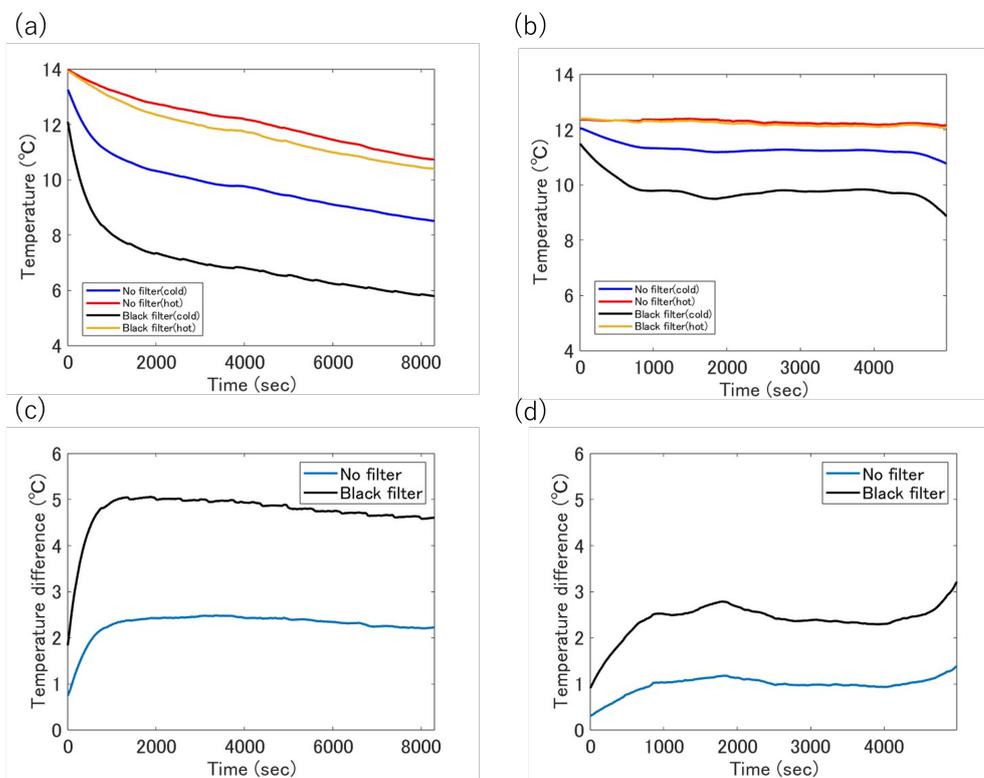


Fig. 4.1: (a) Temperature change of each aluminum plate on a fine day. (b) Temperature change of each aluminum plate on a cloudy day. (c) Change in temperature difference at (a). (d) Change in temperature difference at (b)

Fig.4.1 は実験系の上面と下面のアルミ板それぞれに張り付けたサーミスタによって温度を測定したものである。いずれも縦軸は温度 [°C], 横軸は時間 [sec] である。

Fig.4.1(a) は晴れの上の上下のアルミ板の温度である。フィルタありとなしのそれぞれについて測定しているため、計 4 通りのラインが表示されている。青いラインはフィルタなしの上面, 赤いラインはフィルタなしの下面, 黒いラインはフィルタありの上面, 黄色い

ラインはフィルタありの下面の温度をそれぞれ表している。(b)は曇りの日における(a)と同様の温度測定結果である。(c)は(a)の結果から差分をとって温度差を計算したものであり、晴れた日の温度差の変化である。フィルタありとなしの計2通りのラインが表示されている。水色のラインがフィルタなしの温度差、黒いラインがフィルタありの温度差をそれぞれ表している。(d)は(b)の結果から(c)と同様に算出した曇りの日の温度差の変化である。なお、晴れの日の測定は2024年1月30日に行われ、雲がほとんど見られない快晴であった。曇りの日の測定は同月29日に行われ、空の9割5分ほどが雲に覆われていたが、時折天頂近辺に晴れ間が見られた。

晴れの日の測定結果である(a)を見ると、フィルタの有無にかかわらず、理論で述べた通りに上面の温度が下面より低下していることがわかる。つまり、放射冷却により温度勾配を自発的に作り出すことに成功している。また、アルミ板の温度は全て低下傾向にある。これは、外気温が少しずつ低下するために、それに合わせて実験系全体の熱収支のバランスが低温側に傾倒しているからだと推測できる。この時の温度差である(c)を見ると、実験系を屋外に放置し測定開始してから20分ほどで温度差の変化が緩やかになり、横ばいになっていることがわかる。これは、実験系の熱流が定常状態に達したことを示している。定常状態に達しているとき、黒体フィルタを導入した系では温度差が約 $5^{\circ}\text{C}$ なのに対して、フィルタなしでは約 $2.5^{\circ}\text{C}$ になっており、フィルタの有無で温度差が2倍ほど異なっている。

曇りの日の測定結果である(c)を見ると、晴れの日に比べて温度があまり変化していない。これは、雲によって地球表面からの放射が反射されたり、地球が雲からの放射を受け取ったりすることで放射冷却による夜間の大気温低下が起りにくいためであると推測できる。しかし、晴れの日と同様に上面の方が常に下面よりも低い温度になっており、フィルタを導入した方が温度がよく低下している。この時の温度差である(d)を見ると、晴れの日よりも温度差が小さく、フィルタありの最高値でも $3^{\circ}\text{C}$ 程度にとどまっている。また、定常状態であると考えられる横ばいで平坦な区間が存在しているものの、全体的には線が安定しておらずがたつきがみられる。これは、測定の途中に何度か見られた晴れ間の影響であると推測できる。雲の厚さや場所が一定ではなく、途切れて晴れ間となる時間もあるために、定常状態となる前に熱流が変化してしまい、グラフががたつく結果になったと考えられる。測定終了付近で急激な温度差の拡大が見られるが、この時は測定中に空がにわかには晴れ始め、天頂付近の雲の量が激減したため、それによって放射冷却パワーが増大したことが原因だと推測できる。

## 4.1.2 理論値との比較, 検討

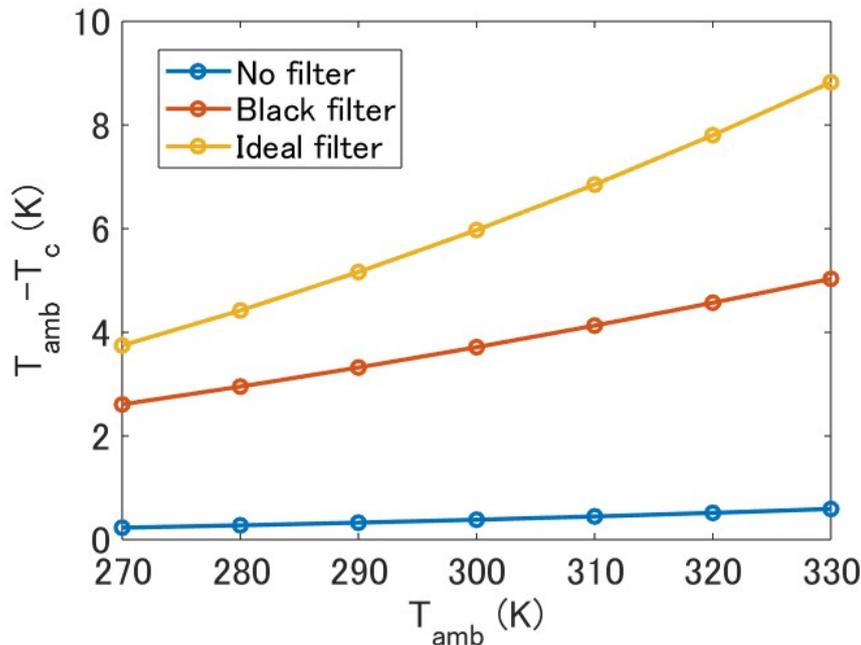


Fig. 4.2: Relationship between theoretical temperature difference and environmental temperature at each of no filter, black filter, and ideal filter

Fig.4.2 は A.P.Raman et al.(2019) の方法 [21] によって Matlab で計算された, 周囲温度 (横軸) と理論的な低温側温度と周囲温度の差 (縦軸) の関係である. 青いラインはフィルタなし, 赤いラインは黒体フィルタ, 黄色いラインは理想フィルタをそれぞれ導入した際の温度差を表している. 理想フィルタとは, 序論の章で述べたような, 大気スペクトルに対して最適化された放射・吸収スペクトルを持つフィルタである. 計算に用いたそれぞれのフィルタのスペクトルについて, 理想スペクトルの算出には米国標準大気モデル [27] を用いている. 黒体フィルタスペクトルは全波長帯で吸収率を 95% としたスペクトルを使用している. フィルタなしではアルミニウムが直接放射を行うため, Lumerical に用意されているアルミニウムの複素屈折率データから反射率を求め, アルミニウムのスペクトルを算出している.

Fig.4.2 について, 実験中の気温に近い 290 K ではフィルタなし時の温度差が 0.32 K, 黒体フィルタでは 3.32 K となっており, いずれも実験で得た温度差を 2k ほど下回っている.

この理由として、まず実験系の下面のアルミ板に流入している熱量が想定よりも多い可能性が挙げられる。装置は土台によって断熱箱とともに 10 cm ほど浮いているが、それによって生まれる高さ 10 cm の空間は断熱箱によって上から塞がれている状態となっている。このとき、地面からの放射がその空間に閉じ込められ、空間を温めたことにより、無視できないほどの熱の流入が発生したとすれば、温度差は拡大する。

また、アルミニウムの表面の状況により、算出した放射スペクトルよりも実際の放射率が大きい可能性が挙げられる。アルミニウムは広い波長帯で反射率が非常に大きく、放射・吸収率が小さい物質として知られるが、表面に別の物質が付着していたり、凹凸した形状になっていれば放射・吸収量は大きくなる。アルミの放射率が大きくなれば、装置上面において放射冷却による冷却効果が増大し、温度差が拡大する。アルミ板は実験系の作成時にアルコールや水でふき取っているが、箱には回路やペルチェ素子を導入するための穴や隙間があるため、砂やほこりなどの侵入が考えられる。また、アルミ板は手作業で加工しており、その際にできた傷や凹凸、除去しきれずに付着したままの油が影響を及ぼしている可能性がある。

さらに、温度を読み取るサーミスタの設置方法に問題があった可能性もある。サーミスタはガムテープでアルミ板に貼りつけてあるが、アルミ板との接触がうまくいっていない場合には温度の追従に遅れが出るのが考えられる。放射冷却によって実験系全体が冷えていくのに対して、下面のアルミ板の温度の追従が遅れれば拡大した温度差を表示してしまうことになる。

今後、理想フィルタの導入による実験を見据えるとき、これらの問題は解決策を検討すべき課題となる。

## 4.2 電力測定

### 4.2.1 測定結果

放射冷却によるサステナブルな熱電発電を利用可能とするうえで、その出力電力は応用範囲を考えるために非常に重要である。今回用いたような安価な材料でどれほどの電力を得られるかは本研究で最も注目すべき結果である。

ペルチェ素子の出力電力は内部抵抗と外部抵抗の値が一致するという付加整合条件を満たしているときに最大となり、抵抗値がずれるほど最大値から減衰していく。実験では可変抵抗を用いて外部抵抗の値を変化させながら、1回の測定につき数十秒にわたって最大電力を探索しているが、ここでは最大電力の値を測定開始時点の出力電力とする。

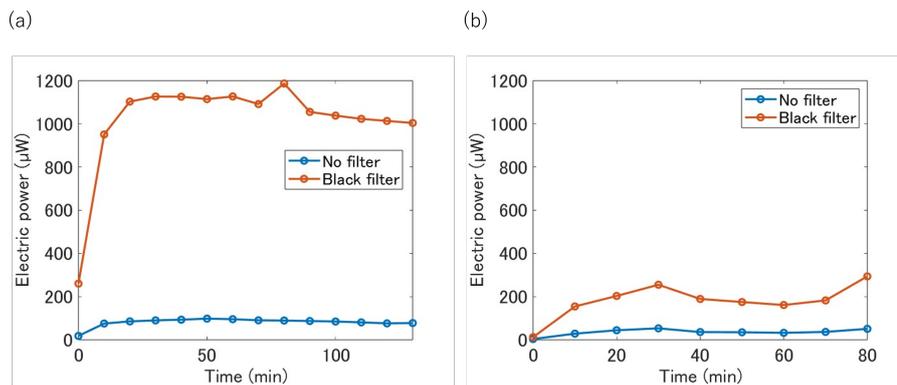


Fig. 4.3: (a)Output power change on a fine day (b)Output power change on a cloudy day

Fig.4.3 は Fig.4.1 に示した温度測定と同時に測定した出力電力の時間変化である。(a)は晴れの日、(b)は曇りの日の電力であり、青いラインがフィルタなし、赤いラインがフィルタありの際の電力を表している。この電力のプロットは10分おきに行われている。Fig.4.3を見ると、それぞれ対応する日の Fig.4.1 で示した温度差によく似ていることがわかる。これはゼーベック効果において起電力が温度差に比例するためである。晴れの日の結果である (a)を見ると、フィルタありの場合には出力電力が  $1100 \mu\text{W}$  ほどであり、フィルタなしでは  $100 \mu\text{W}$  ほどであるから、このグラフによればフィルタによって11倍ほどに発電効率が改善されたといえる。曇りの日の結果である (b)を見ると、同様にフィルタを導入した方が発電能力が改善されている。フィルタありでは  $200 \mu\text{W}$  ほどなのに対して、フィルタなしでは  $40 \mu\text{W}$  ほどであるから、曇りの日においては、フィルタの導入で5倍ほど改善されることになる。

今回確認できた最大の電力は  $1200 \mu\text{W}$  であり, アルミ板の面積が  $225 \text{ cm}^2$  であるから, 面積当たりの最大発電効率は  $53.3 \text{ mW/m}^2$  と計算できる.

#### 4.2.2 理論値, 先行研究との比較

今回のような放射冷却を用いた熱電発電システムについて, 温度差から電力を取り出す過程において序論の章で言及した熱的ロスのない理想的な熱機関であるカルノーエンジンを導入し, かつ理想フィルタを搭載し, 上面のアルミ板を囲む風防内を真空状態にした場合の出力電力の理論値がすでに示されており [9], その値は  $300\text{K}$  で  $6.4 \text{ W/m}^2$  である. この値は実験で得た値である  $53.3 \text{ mW/m}^2$  の  $120$  倍であり, さらなる改善の余地があることを示している. 改善の具体的な方法としては, 手作業による材料加工の仕上がり精度の改善 (断熱箱の穴やアルミ板の切断など) や, 熱電変換に用いるペルチェ素子の高品質化, 測定場所の更なる選定などが挙げられる.

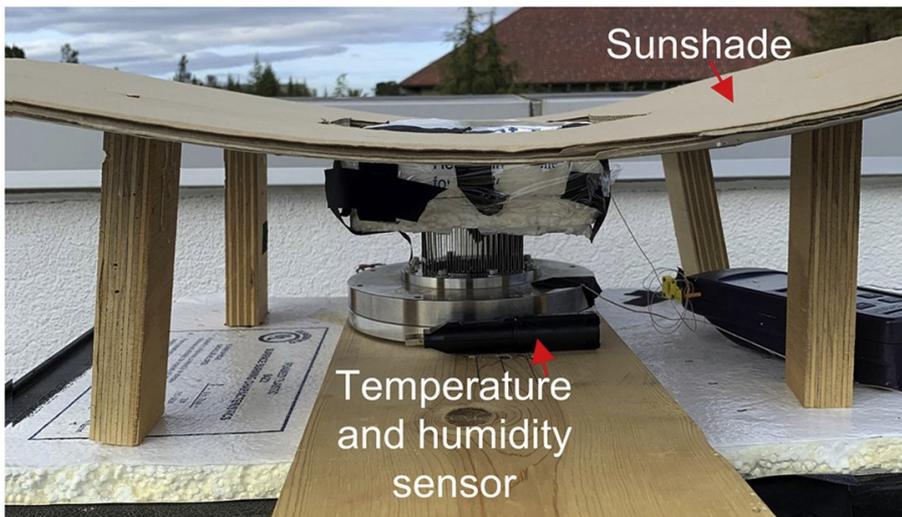


Fig. 4.4: Thermoelectric power generation system that reached  $100 \text{ mW/m}^2$ . From Z. Omair, S. Assawaworrarit, L. Fan, W. Jin, S. Fan, “Radiative-cooling-based nighttime electricity generation with power density exceeding  $100 \text{ mW/m}^2$ ”, *iScience*, **25**(8), (2022).

また, 黒いフィルタを用いた先行研究では Fig.4.4 に示すような実験系を用いて  $100 \text{ mW/m}^2$  に到達している [10]. 発電性能は本研究の  $2$  倍ほどであるが, 本研究は安価で容易に入手できる市販材料のみで, かつ非常にコンパクトな実験系で放射冷却による自発的な熱電発電を実現したという点で差別化できる.

## 第5章

# 結論

本研究の目的は、大気スペクトルに対して最適化された理想フィルタを用いて放射冷却による熱電発電システムの性能の最大化を目指すための前段階として、作成した実験系で理論の実証をし、放射冷却用のフィルターの有無や天気に応じた温度、電力のデータを比較することである。現在可能な方法で取得できる電力を最大化するため、熱電素子の上面に黒体フィルタを導入したうえで風防で囲んで下面と分離し、下面にはヒートシンクを取り付けた実験系を作成した。これにより、下面へ流入する熱量と上面から流出する熱量を増大させ、発電に足る温度差を作り出し、測定することができた。また、その際の電力についても測定し、最大で  $53.3 \text{ mW/m}^2$  の発電能力を達成することができた。

また、黒体フィルタを導入したときには、フィルタがないときに比べて、同じ場所、同じ時刻の測定でも、晴れの日では 11 倍、曇りの日では 5 倍まで発電能力が改善することを実験で示した。これにより、フィルタの意義が強調され、理想的なフィルタを設計する価値が高まったと言える。

しかし、今回取得した実験値と理想的な実験系での値を比較すると 120 倍もの差があり、熱電素子の性能や実験系の構造などに最適化の余地があることがわかった。また、今回得られると想定していた理論値との比較により、何らかの熱流によって、想定した動作と実際の動作の間に乖離があることもわかった。よって、今後実験を行う際には発電性能改善のための実験系のアップグレードとともに、どのような想定外の熱流が結果に影響を及ぼしているのかの確認が必要であり、現在測定している温度や電力とは異なるパラメータの測定を導入することも考えられる。以上の事柄は次の段階に進むにあたり、今後の課題として検討を要する。

今回の研究を通じて、熱に関する諸原理と物質の特性についての理解を深めることができた。また、研究活動そのものについてのノウハウも獲得できた。これらの知識は生活と研究を続けていくために有益に働いてくれる。

## 参考文献

- [1] 宮崎康次, 『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] J. Wei, L. Yang, Z. Ma, P. Song, M. Zhang, J. Ma, F. Yang, and X. Wang, "Review of current high-ZT thermoelectric materials," *Journal of Materials Science* **55**, 12642 – 12704, (2020).
- [4] 山下卓也著, 家・岩室・舞原・水本・吉田編 "宇宙の観測 I". 日本評論社, (2017)
- [5] 公益社団法人 日本天文学会, "ウィーンの変位測", 天文学辞典. URL: <https://astro-dic.jp/wiens-displacement-law/>, (2024/1/1 参照)
- [6] 富山寿夫ら, 『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).
- [7] HORIBA, "赤外線と放射温度計". URL: <https://www.horiba.com/jpn/process-and-environmental/products/infrared-radiation-thermometer/infrared-thermometry/>, (2024/1/2 参照)
- [8] 中島俊夫, 『イラスト図解 よくわかる気象学』, ナツメ社, (2016).
- [9] L. Fan, W. Li, W. Jin, M. Orenstein, and S. Fan, "Maximal nighttime electrical power generation via optimal radiative cooling," *Optics Express*, **28**(17), 25460-25470, (2020).
- [10] Z. Omair, S. Assawaworrarit, L. Fan, W. Jin, S. Fan, "Radiative-cooling-based nighttime electricity generation with power density exceeding 100 mW/m<sup>2</sup>," *iScience*, **25**(8), (2022).
- [11] 公益社団法人 日本化学会, "メタマテリアル". URL: <https://www.chemistry.or.jp/division-topics/2015/02/post-36.html>, (2024/1/10 参照)
- [12] S. Katsumata, T. Tanaka, and W. Kubo, "Metamaterial perfect absorber simulations for intensifying the thermal gradient across a thermoelectric device," *Optics Express*, **29**(11), 16396-16405, (2021).
- [13] JD. Joannopoulos, *et al.*, "Photonic Crystals:Molding the Flow of Light - Second Edition", (2008)
- [14] NTT R&D, 『フォトニック結晶とは？光電融合型情報処理技術が求められる背景と研究内容』 . URL: [https://www.rd.ntt/basic\\_research/0001.html](https://www.rd.ntt/basic_research/0001.html), (2024/1/11 参照)

- [15] Bahaa E.A.Saleh, M. C. Teich 著, 尾崎義治ら訳, 『基本 光工学 I』, 森北出版, (2009)
- [16] 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).
- [17] 光学技術の基礎用語, 『屈折率』. URL: [https://www.optics-words.com/kogaku\\_kiso/refractive-index.html](https://www.optics-words.com/kogaku_kiso/refractive-index.html), (2024/1/20 参照)
- [18] C. G. Granqvist and A. Hjortsberg, “Radiative cooling to low temperatures: General considerations and application to selectively emitting sio films,” *Journal of Applied Physics*, **52**(6), 4205 – 4220, (1981).
- [19] D. M. Rowe (Editor), *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Taylor & Francis Group, LLC, 2006).
- [20] H. J. Goldsmid, *Introduction to Thermoelectricity* (Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010).
- [21] A. P. Raman, W. Li, and S. Fan, “Generating light from darkness”, *Joule* **3**(11), 2679 – 2686, (2019).
- [22] L. Zhu, A. Raman, K. X. Wang, M. A. Anoma, and S. Fan, “Radiative cooling of solar cells,” *Optica* **1**(1), 32 – 38, (2014).
- [23] L. Zhu, A. P. Raman, and S. Fan, “Radiative cooling of solar absorbers using a visibly transparent photonic crystal thermal blackbody,” *Proceedings of the National Academy of Science*, **112**(40), 12282 – 12287, (2015).
- [24] 小山敏行, 『例題で学ぶ伝熱工学』, 森北出版, (2012).
- [25] 光陽オリエントジャパン株式会社, 『超低反射塗料 真・黒色無双』. URL:<https://www.ko-pro.tech/musoubblack/>, (2024/2/18 参照)
- [26] 光陽オリエントジャパン株式会社, 『反射防止素材の選び方』. URL:<https://www.ko-pro.tech/anti-reflection/>, (2024/2/18 参照)
- [27] NASA, ”U.S. Standard Atmosphere, 1976,” URL:<https://ntrs.nasa.gov/citations/19770009539>, (2024/2/27 参照)