

# SS 計画での太陽熱利用 system の R & D

種村 榮、山田 豊章、吉村 和記、田澤 真人

旧名古屋工業技術試験所／旧名古屋工業技術研究所／産業技術総合研究所

## 概略

本書では 1960 年代から 2020 年代にかけての太陽熱利用システムの研究開発に関する内容を扱った。

Chapter 1 では、太陽エネルギーの特徴を踏まえた熱利用技術の重要性について述べ、名工試・名工研におけるサンシャイン計画（S S 計画）に基づく研究意義と内容・成果に加えて、S S 計画以後の発展について秘話として紹介した。また、IEA の『太陽冷暖房国際共同研究』を中心に、参加した国際共同研究を紹介した。

Chapter 2 においては、名工試の設立当時から実施されてきた太陽エネルギー利用の基礎研究、特に高温利用に関する研究と具体的な成果について述べ、加えて国際的な共同研究体制について概観した。

Chapter 3 以降は SS 計画における材料研究に関する研究内容である。Chapter 3 では、熱調光（サーモクロミック）材料に焦点を当て、試作、エネルギー効果に関する評価に加え、相転移現象について基礎科学的追及について紹介した。Chapter 4 では、スマートウィンドウ用材料として開発され新調光デバイスなど、研究途上の話題について述べた。Chapter 5 においては様々な材料の太陽光領域と熱放射領域での評価や熱放射材料開発について、所感を交えつつ紹介した。

# 目次

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 趣旨文 執筆の動機、及び目的                                                                                                                                             | 3   |
| Ch. 1 名工研の太陽熱利用 system の R & D、1960-2020 年代                                                                                                                | 5   |
| 1-1 太陽 energy の特徴                                                                                                                                          | 5   |
| 1-2 太陽熱 energy 技術の重要性                                                                                                                                      | 7   |
| 1-3 SS 計画の意義は現在も通用する                                                                                                                                       | 10  |
| 1-4 名工研における太陽熱利用 system の研究の flow chart (流れ)                                                                                                               | 11  |
| 1-5 太陽地球工学について                                                                                                                                             | 21  |
| 1-6 太陽熱利用 R & D を取り巻く現在の問題                                                                                                                                 | 23  |
| 1-7 次世代 (先端) 太陽熱利用技術研究開発 (Adv. SE. R & D)                                                                                                                  | 27  |
| Ch. 2 太陽炉利用による超高温熱利用 (名工研時代からの R&D 史)                                                                                                                      | 84  |
| 2-1 前書き                                                                                                                                                    | 84  |
| 2-2 第 3 号光軸垂直式太陽炉の追尾機構の概念設計                                                                                                                                | 84  |
| 2-3 太陽炉の高温走査分光計の試作、第 3 号太陽炉温度測定と温度制御                                                                                                                       | 85  |
| 2-4 太陽炉の温度測定システムの改良と定点材料の融点決定国際協定 (IUPAC)                                                                                                                  | 86  |
| 2-5 太陽炉の熱利用と 2 成分系セラミックス相図作製およびその他の利用                                                                                                                      | 87  |
| 2-6 France CNRS Odeillo 大型太陽炉研究施設との研究協力                                                                                                                    | 88  |
| Ch. 2-a Appendix: Odeillo (CNRS, France) 2 0 0 0 KW 大型太陽炉の構成と仕様概略                                                                                          | 90  |
| Ch. 3 熱調光材料の開発                                                                                                                                             | 91  |
| 3-1 前書き (種村)                                                                                                                                               | 91  |
| 3-2 熱調光材料の energy 効果 (田澤)                                                                                                                                  | 92  |
| 3-3 TC 薄膜の作製と調光特性 (種村)                                                                                                                                     | 95  |
| 3-4 VO nano particulate film の作製と光学特性 (種村)                                                                                                                 | 104 |
| 3-5 $V_{1-x}W_xO_2$ ( $0.0 \leq x \leq 0.02$ ) Nano rods 集積 TC 材料の金属 (M1) -絶縁体 (R) 相転移 (MIT) の x 依存挙動と band 幅 control 型 Mott-Hubbard MIT 理論 model の適用 (種村) | 125 |
| Ch. 4 省エネルギー性能に優れたスマートウィンドウ用材料の開発                                                                                                                          | 151 |
| 4-1 サンシャイン計画におけるエレクトロクロミック材料開発                                                                                                                             | 151 |
| 4-2 産総研中部センターにおけるスマートウィンドウ用材料開発                                                                                                                            | 152 |
| Ch. 5 可視光から赤外領域での光学測定と機能設計                                                                                                                                 | 170 |
| 5-1 前書き                                                                                                                                                    | 170 |
| 5-2 低放射率ガラス                                                                                                                                                | 170 |
| 5-3 アルミナセラミックス                                                                                                                                             | 172 |
| 5-4 天空への熱放射                                                                                                                                                | 172 |
| 5-5 サーモクロミック材料を第二層とした選択放射材料                                                                                                                                | 175 |
| あとがき                                                                                                                                                       | 177 |

## 執筆担当

|        |                                |
|--------|--------------------------------|
| 趣旨文：   | 種村 榮                           |
| Ch. 1： | 種村 榮                           |
| Ch. 2： | 山田 豊章                          |
| Ch. 3： | 種村 榮 (1 節、3 節—5 節)、田澤 真人 (2 節) |
| Ch. 4： | 吉村 和記                          |
| Ch. 5： | 田澤 真人                          |

## 執筆の動機、及び目的

1) 2024 年は「サンシャイン計画（以降 SS 計画と略）」発足から 50 年目となり、公式の「サンシャイン計画 10 年の歩み（1984 年刊、工業技術院サンシャイン計画推進本部編）」[1a-c] 以来、標題研究開発の innovative な outputs を sub-theme 毎に、体系的、総括的、かつ簡潔に”物語風”に纏めた Archive は工技院あるいは名工研（産総研中部センター）（1978 年発刊の「名古屋工業技術試験所 25 年史」、2003 年発刊の「名古屋工業技術研究所 50 年史」、及び 2017 年発刊の「産総研中部センター 15 年史」はあるものの）から発刊されていない。従って、標題に関与した我々が有志でこの種の archive を今纏めておく事は有意義と考えた

2) 名工研の前身名工試では、創設直後(1953 年) から高温太陽炉の設計・建設と得られた高温を用いての高融点セラミックス（特に、単元、二元、三元系のランタニドを主として）の研究を行っていた（Chapter 2 で山田博士からもう少し詳しい説明がある）背景から、1974 年の SS 計画発足に際して、中項目『太陽冷暖房給湯システムの R & D』（以下 SCHDhw と略）及び『太陽 energy 新利用システムの R & D』（以下 NSE と略）の中で後述のいくつかの sub-theme に参加した。その記録を何等かの形で纏めるのは、記憶が未だ残っている今しかないと考えた。

3) こうした sub-theme の立ち上げとそれらの研究推進に携わった先駆 member 達（野口哲男博士、小坂峯男博士、水野正雄博士）さらに途中参加者達（藤井篤研究員、早川浄博士、山北尋巳博士、清水博主任研究員）は既に鬼籍に入られ、残された我々も 60 代～80 代に達し、研究に携わった当時の記憶は曖昧となりつつある。更に当時の資料も散逸しつつある。かかる状況で、本稿を残す事が先人から我々に託された”宿題”（責務）を果たす事のように思われた。

4) 公式の SS 計画終了は工技院組織が産総研組織に移行した 2000 年であるが、産総研組織に移行後も、いくつかの sub-theme は NEDO 委託研究「エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発」の一環として、個々の研究者によって産総研中部センター（名工研の後継組織）で継続研究（例えば「環境応答型ヒートミラーの研究開発」等）がされたり、担当研究者が他の affiliation に移動して研究を継続発展させた事例もあるので、本稿では 1974 年～2010 年代頃までの関連の標題研究を、可能な範囲で執筆者の判断で記述することとした。その結果、一部 theme は 2020 年代までの研究 outputs の記述となった。これは下記 5 項とも矛盾しない。

5) 本稿は、「AIST 研究秘話」の編集方針とも合致するべく、以下を執筆目的とした：

現在、“グリーン transformation”（GX）、あるいは“Carbon neutral”や“Zero emission”といった政策提言への具体的取り組みが、日本のみならず世界的にも必要かつ重要となっている時代において、新たな innovation 創出を伴う『次世代太陽熱利用技術研究開発（Adv. STE R & D）』（読者の理解のため、そのいくつかの具体例を、後述の選択基準に基づいて Ch. 1-7 に記述した）も、世界規模で活発化している今、本 archive に記載した多彩な innovative outputs を単なる「技術史」の oral history として語るのでは無く、現在行われている AdvSE R&D に直接繋がる”先駆け・先行(旧世代) 研究”として、今一度”光を当てる”ことは充分正当性のあることと思った次第である。

6) 上述の執筆目的を果たす為に、名工研（その前身の名工試、及び後継の産総研中部 C も含む）で標題の R & D に携わった 4 名の研究者（田澤真人博士、吉村和記博士、山田豊章博士、及び種村榮）がそれぞれ担当の研究対象（＝得意専門分野）を単独執筆することを企画した。それぞれの担当者名は目次に付記した。

7) 本 Archive 出版に当たっては、編集作業で記述の書式を統一することは半ば常識ではあるが、今回は執筆者個々の本稿執筆への思い（“研究への思い”と言っても良い）と個性を尊重することを優先し、敢えてその常識を外すこととした。また、原稿脱稿に一年以上かかった Chapter もあるので、書式の乱れの修正は難しいところも有った。そのため、読者には一部“読み難い”との印象を与えるかもしれないが、このような理由であるのでご容赦いただきたい。

8) 諄いようだが、既に上述 4) 項でも触れたように、個々の研究者が標題の期間を超えて（産総研のみならず他の academic affiliation においても）、それぞれの研究 theme を発展させて 2010 年以降に得た innovative outputs についても、必要とあれば著者の責任において言及することとした。何故なら、研究は

継続性のある知的活動であり、期間をある範囲に限定した outputs に矮小化することは本稿の目的に必ずしも一致しないように思われるからである。別の観点から言えば、研究管理上設定された期間を超えてのこうした新 innovative outputs は、その基となったそれ以前の研究の "out come" と位置付けても良いと考えられるからである。

9) ここにつらつら述べた本文の趣旨から、構成は目次の通りとする。即ち、Chapter 1 で名工研全体の 1960-2020 年代の研究全貌、特筆すべき関連研究、及び次世代研究への展望を紹介、及び、Chapter 2 では名工研の太陽熱利用研究の歴史的基盤である 1960 年代からの太陽炉による超高温熱利用の研究について説明する。次に、Chapter 3 以下は各論として、1980 年代～現在まで世界的な R & D が継続している、熱クロミック薄膜による窓材料の研究(Chapter 3)、省 energy 性能に優れた smart window 用材料(Chapter 4)、及び、smart 窓材料それぞれの特異な光学特性(分光反射率、分光透過率、さらには分光放射率(吸収率))の精密測定法、材料の光学特性、及び独創的な dual 機能付与による新しい素子(Chapter 5)について記述する。

[1]サンシャイン計画 10 周年記念事業工業技術院実行委員会編, “サンシャイン計画 10 年の歩み”, 1984、産業技術振興協会刊行, a) 第 I 章「サンシャイン計画の沿革と回顧」 pp 1-50, b) 第 II 章「新エネルギー技術研究開発の展望」第 1 節「太陽エネルギー」, pp 51-260, c) 同、第 4 項「太陽ソーラーシステム」, pp207-260.



## Chapter 1 名工研の太陽熱利用 system の R & D 、1960—2020 年代

### 1-1 太陽 energy の特徴

太陽 energy は人類（ホモサピエンスのみならずホモエレクトウス等の古人類を含め）発生以来、日常生活における衣類・食品乾燥や手を翳して暖を取るといった低温利用に供する最も身近な energy であった。人類だけでなく動物でも、寒さや身体の濡れた場合に、太陽熱を利用する行動は一般に良く知られている。

その特徴は、低 energy 密度、しかも夜間や雨天・曇天のような間欠性である。従って、それを break through して大々的に利用するには、a)いかにして効率よく集めるか？及びb)いかにして集めた energy を効率よく蓄えるか？といった要素技術と、さらには、c) その要素技術を最適化した利用 system にまで組み上げる system 化技術が必須となる。

以下に太陽 energy の本質を理解するための最小限の物理的特性を簡単に説明する。この節の一般的参考文献として、Kreith & Kreider の教科書 [1]と日本太陽 energy 学会 (JSES) からの Hand book [2]を挙げておく：

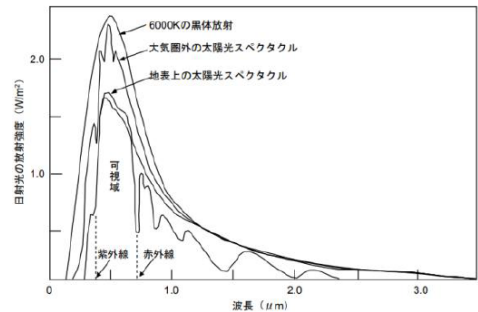


図 1, 太陽光分光分布 (after 資源エネルギー[3]).

1) 太陽光が地表に対して垂直に入射する場合の太陽光分光放射輝度は、図 1( 地表水平面上の太陽光スペクトル:図 1 中のエアーマス(=airmass) 1 に相当) に示す分布を有し、Entropy の低い紫外から近赤外の波長範囲にある光 energy となる[3]。一方、図 1 に示した大気圏外の太陽光は太陽の表面温度 5762K(一般的には 6,000K と近似する)とした Planck 式による放射分布とその形状が非常によく一致する(図では peak 値の縦軸をほぼ合わせてある)。尤も、地表では空気中の CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、O<sub>3</sub> 等の吸収ガス(その分光吸収率は図 2 [4]に示した)により図 1 の様に peak-trough 挙動を繰り返し、近赤外領域の 2.5 μm でほぼ減衰する分光分布となる。結局、0.38 μm から 0.77 μm の可視領域とそれ以上 1.5 / 2.5 μm までの近赤外領域に全体の 90%以上の energy が集中する。図 2 から分かるように、8–13 μm の波長領域は所謂“大気の窓”と名付けられる領域で大気吸収が低い。本稿においてもこれを積極的に利用するソーラー技術が Chapter 5-2 で田澤博士(前産総研中部センター所長)から紹介される。0.38 μm 以下の紫外光、及び 13 μm 以上の中赤外/赤外光はほぼ大気で吸収される。

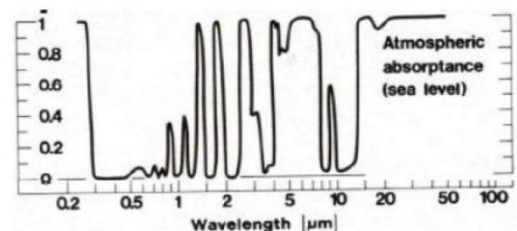


図 2, 大気分光吸収率(海拔 0 m 地点) (after[4]),

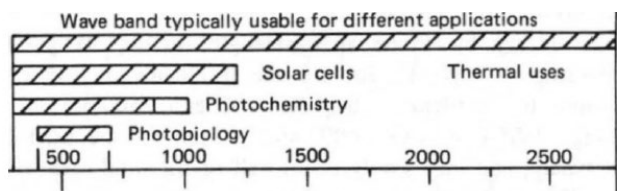


図 3, 波長別の主要な太陽 energy 利用技術(横軸は nm 単位、1000nm = 1 μm) (after[1]),

さて、図 1 の  $T = 5762\text{K}$  の太陽表面に模した Planck 式の最大分光放射輝度を与える波長  $\lambda_{\max}$  (μm) は、Wien の変位則 ( $\lambda_{\max}T = 2897.8$ ) から  $\lambda_{\max} = 0.503 \mu\text{m}$  となる。この波長は色名でいえば緑色である。植物の葉が一般に緑色であることとの間には、生物学的な関連性が存在する。それは、「太陽光を最も効率的に利用して光合成を行う」とする植物の進化戦略といわれている(植物の光合成を葉の表面で担うクロロフィル(葉緑体)は緑の光は吸収せず赤や青の光を吸収して光合成を行い、緑色の光は結局葉の奥深くまで浸透して、表面だけでなく内部のクロロプラストでも光合成が行われるようにして、葉全体が効率的に光エネルギーを利用できるようにする)。

この法則は熱放射の分光放射輝度の最大値を与える波長を簡単に算出できるので、(熱)放射の絡む熱工学分野においては重要である。例えば、『0℃の氷の熱放射輝度の最大値は 10.6 μm の赤外線領域にある』といったような数値算出の基本式となる。

2) Air mass 0 の条件下では、地球の大気圏の上端で単位面積・単位時間あたりの太陽放射のエネルギー密度は約  $1.37\text{kW/m}^2$  (「太陽定数」と呼ばれる。現在提唱されている詳細な値は  $1367\text{W/m}^2$  (WMO, 1981)、及び、NASA による宇宙からの平均観測値  $1366\text{W/m}^2$  [5])となる。しかし、大気を通過する過程で一部の光がレーリー散乱や大気吸収されるため、地表に届くエネルギー密度は約  $1.11\text{kW/m}^2$ に減ずる。この値は天候、季節、観測地点、及び受光面方位と角度で変わり、実際の密度は上記  $1.11\text{kW/m}^2$ 以下となる。従って、太陽 energy 利用技術においては energy 密度や、前述の分光分布特性の考慮が必須となる。分光特性においては、例えば図3[1]の様な利用技術が代表的となる。この内、熱利用技術は全波長領域に跨がる。温度別の熱利用技術は、野口博士がよく用いた 図4[6]の中核技術と類縁あるいは関連応用分野に区別して示される。



図 4、太陽熱利用技術の分類とその適用温度 level. 中核技術は青で示した。

低温度から超高温までの利用技術がある事が分かる。しかも、図1の分光放射輝度から、それぞれの技術での太陽光-熱変換効率と system 利用効率を高めることにより、大きな energy 量をそれぞれの技術分野で得られる期待が持てる。特に産業用プロセス熱源としては、食品工業、染色工業、及び繊維工業等、 $100^\circ\text{C}$  level 迄の温水・蒸気の大量利用分野が最適分野であり、一方、 $200^\circ\text{C}$ 程度までの温水・蒸気を大量利用するアルミニウム関連の金属工業、自動車産業、木材及びその製品、ゴム産業、及び石膏・ガラス・コンクリート・ブロック等製造のセラミックス産業が適用可能といわれている[6,p16]。それより高い温度の熱水・蒸気を要求される、セメント産業、石炭産業、紙・パルプ産業、石油精製産業、プラスチック・高分子産業、及び製鉄・製鋼産業等は不向きとなる[6,p16]。

尚、色々な種類の solar cell (太陽光発電) の外部量子効率と波長との関係を図5に示した[7-11]。用いる材料は半導体なので、光電気変換効率を上げるために band gap 値を創意工夫によって調整し、感応範囲を短波長側は  $300\text{nm}$  程度の紫外から、長波長側は近赤外から赤外領域 ( $1300\text{nm}$  程度まで) の波長領域をできる限り広げ、かつ低価格化を実現するというのが、最初期から現在に至る PV の R & D の戦略になっている。

尚、本稿で取り上げない図3の3番目の Photobiology に関しては、その基礎概念から詳細内容に至るまで、学術界で評価の高い Lars Olof Björn の教科書 [12]を参照されたい。

3) 今後人類が使用できる、化石燃料、核 energy、及び自然循環 energy の推定値、さらに人類が有史以来 1970 年迄に使用した全 energy の推定値、一年間の energy

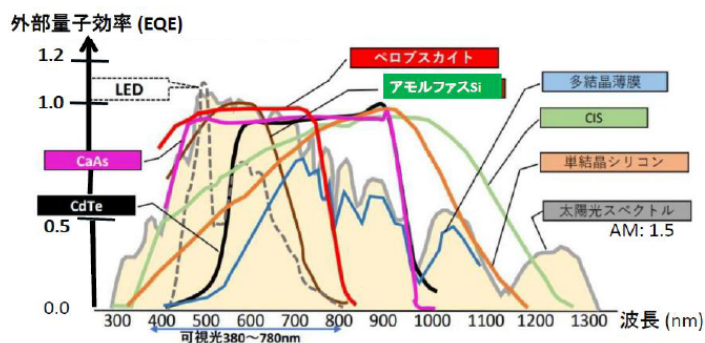


図 5、各種太陽電池(PV)の外部量子効率 EQE vs 入射太陽光波長 (after [7])。EQE=(素子から取り出されたキャリア数)/(照射された光子数)。CIS は  $\text{CuInSe}_2$  化合物半導体 (band gap =  $1.04\text{ eV}$ ) PV。図には示されていないが、CIGS ( $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ : CIS と  $\text{CuGaSe}_2$  (band gap =  $1.6\text{ eV}$ ) の混晶) は CIS と比較し、より長波長側にも EQE を発現する。Perovskite PV は結晶 Si より安価を目指す有機系 (有機-無機 hybrid) PV で“次世代太陽電池”として注目されている。2009 年の Miyasaka (宮坂) 等の group による Perovskite を用いて光電変換に初めて成功して [8] 以来、発電効率の向上や、その弱点克服 (性能安定性と耐久性、Pb 使用の問題) を目指す R & D 競争が、2025 年現在も、日本、中国、韓国、欧米で激化している。図中では Miyasaka 等の  $\text{K}^+$ -TFSi (0.2M)-doped  $\text{TiO}_2$  (MA Pbl<sub>3</sub> 全個体 type、変換効率 26%、EQE (max: 92.7%) [9] を示す。最近では CIS あるいは Si と tandem 化して、太陽光感応波長帯域を近赤外-赤外に拡張し、吸収率を高め高発電効率化する試みもある[10],[11]。図には LED の発光 spectra も参照のために挿入されていた。

| 人類のenergy使用実績と今後の予測         |               | 今後人類が使用しうるEnergy資源量       |                                  |
|-----------------------------|---------------|---------------------------|----------------------------------|
| 有史以来1970年までに地球上で使用した全energy | 1,758 ~ 2,639 | 化石燃料                      | $560 \times 10^2$                |
| 一年間の使用実績と予想*                | 1970          | (内訳) 石油                   | 586 ~ 5,860                      |
|                             | 2000          | 石炭                        | ~ $440 \times 10^2$              |
|                             | 2019          | 天然ガス                      | ~ 4,690                          |
|                             | 2020          | タールサンド油                   | 879                              |
|                             | 2023          | 頁岩油                       | 586                              |
|                             | 2030*         | 核energy                   |                                  |
|                             | 2050*         | (内訳) 軽水炉 (U, Th)          | $239 \sim 1,200 \times 10^2$     |
|                             |               | 高速増殖炉 (Pu)                | ~ $293 \times 10^4$              |
|                             |               | 融合炉                       |                                  |
|                             |               | D-T-Li                    | ~ $293 \times 10^6$              |
|                             |               | D-D                       | ~ $293 \times 10^8$              |
|                             |               | 自然循環energy                |                                  |
|                             |               | (内訳) 太陽energy (地上)        | $105 \times 10^4\text{ PWh/yr}$  |
|                             |               | 太陽energy (陸地)             | $20.2 \times 10^4\text{ PWh/yr}$ |
|                             |               | 海洋energy (潮汐力、波力、海洋温度差発電) |                                  |
|                             |               |                           | $88 \times 10^4\text{ PWh/yr}$   |
|                             |               | 地熱 (最大、深度 10km)           | 30 PWh                           |
|                             |               | 風力                        | 30 PWh/yr                        |

図 6、人類の使用する energy 量と利用可能な Energy 資源量 (after 13)。記載の無い数値の単位は [PWh (P: ペタ =  $10^{15}$ ) =  $10^3$  TWh (T: テラ)]。



消費の実績値(1970, 2000, 2019, 2020, 2021, 及び 2023) 及び推定値 (2030, 及び 2050) を図 6 [after 13] に与える。尚、文献[13]に無い年間の消費 energy 量 (2019 ~ 2030) は文献 [14] を、2030 及び 2050 年の予測使用量は文献 [15]を使用した (尚、1970 年の使用実績値の文献 [13] と[15] の一致は良い。但し 2050 年見込値の文献 [13]の値は文献[15] の 8 倍となっており、文献[13]の書かれた 1970 年代の年間 energy 消費の増加速度予測が、2020 年代の今より大きく見積もられていたことを示す。これは、異常気象が引き起こす大規模災害の発生頻度が上昇し、地球温暖化がその主原因との世界的認識が深まることによって、総 energy 使用量の限りない増加に歯止めをかけ、更なる地球温暖化を抑制するための tool として、技術進歩による energy 使用効率の向上、あるいは energy recycle 利用 (省エネ指向、省エネ機器導入促進) 等が各国の主要な 対策・政策の一つとして導入・実践されてきた結果を反映しており、当に、1970 年代から 50 年を経て、こうした tool が着実に浸透してきたことを立証するものと言えよう。

図 6 中の energy 消費数値は文献[16]も参照し、精度を担保した。図中の単位は[PWh]を用いた。図から分かるように、陸地での太陽 energy 賦存量は人類の将来の年間使用量の 1,000 倍強 (2050 年比) で、自然循環 energy 資源の中で量的に優位であることは間違いない。勿論、先に指摘した様に、太陽 energy の利用は昼間や晴天 (日射量・日照時間が確保できる) 時に限定され、間欠性 energy との欠点もあり、技術的な創意と工夫が利用に当たって必須である。後の Chapter で紹介される我々の R & D によって得られた個々の outputs は、その様な創意工夫の集積体と言っても過言では無かろう。

## 1-2 太陽熱 energy 技術の重要性

世界規模及び日本での本技術の重要性は、たとえ太陽光発電技術が完成したとしても、過去から未来にわたって変わるもので無い理由を、熱力学、及び幾つかの energy data を引用して以下に諄いようだが説明しておく：

1) 先ず熱力学から以下が導かれる：エントロピーが最低 (最高品位) (entropy: エネルギーの「乱雑さ」や「無秩序さ」を表す物理指標で、エネルギー変換の不可逆性を示す (示量性の状態量)) の光エネルギーを、低エントロピーの電気エネルギーに変換する際には、何割かの変換ロスが生じる。その後、その電気エネルギーを図 4 に list up した類縁技術とその応用分野、あるいは文中に述べた産業プロセスにある様な温度 level の熱 energy (高 entropy で低品位) として再転換して利用するのは、カルノーサイクル (理想的な熱機関のモデルで、2 つの等温過程と 2 つの断熱過程から成り、最大効率で熱エネルギーを仕事に変換する) の原理に基づく、熱力学の第二法則 (孤立系のエントロピーは自然に増大し、エネルギーは一方向にのみ変換されるため、完全なエネルギー変換は不可能であるとする) に逆らう最も効率の悪い利用法となる。何故ならば、熱力学の第二法則から、電気エネルギーを熱エネルギーに再変換する際にエントロピーが増大し、不可逆的なエネルギー損失が避けられず、エネルギー効率が著しく低下するためである。結局、熱利用には太陽光から必要な温度レベルの熱エネルギーを直接変換することが物理法則に適った利用法となる。

2) IEA の 2023 年の report [17 a] には 2010 から 2050 年迄の、世界の energy 最終消費(loss を除いた純正な消費) に占める電力の割合が図 7 として示されている。図中のシナリオの詳細は[17 a]にあるが、簡単にその概要を記す。STEPS (Stated Policies Scenario, 公表政策 scenario) は、現行の政策に基づいた温暖化抑制には甘めの予測 (2100 年の気温上昇を 2.4°C (50%の確率) に抑制する)。APS (Announced Pledges Scenario: 発表誓約 scenario) は、2050 年までに CO<sub>2</sub> 排出のネットゼロを達成するための各国の主要な発表、2030 年の目標、そして長期的なネットゼロまたはカーボンニュートラルへ各国が commit する対策を織り込んだ”温暖化抑制を少し厳しめに行う”予測 (2100 年の気温上昇を 1.7°Cに抑制する (50%の確率))。各国政府が、長期的なネットゼロエミッション目標や NDC (国が決定する貢献、Nationally

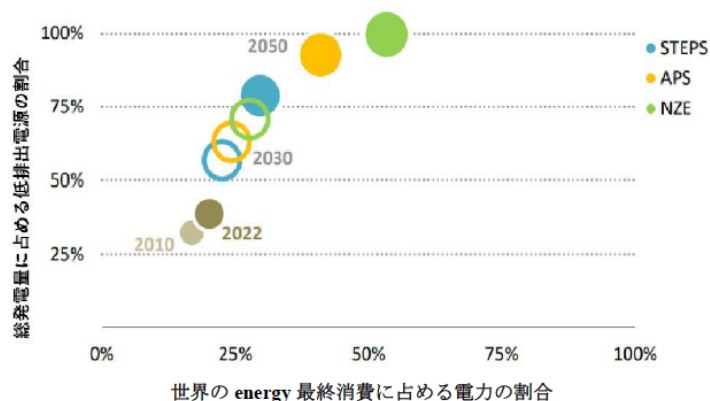


図 7, 世界の energy 最終消費に占める電力の割合と発電における低排出電源の割合 (シナリオ別、2010 ~ 2050)。シナリオの概要は本文中に記述。それぞれのシナリオの電力需要量に比例して円の大きさは表現。2010 年と 2020 年の電力需要量実績値は、それぞれ、20PWh, 及び 26.8 PWh [17 a, b]。2030 年、及び 2050 年の NZE シナリオでの予測値は、それぞれ 34.8 PWh, 及び 53.6 PWh である。尚、総 Energy 需要において電力 energy の占める割合は、本文中で説明された電力需要を押し上げる理由以外の他の要因も加わることが現時点でも予測されるので、図に示された以上の増加が実際には見込まれよう。

Determined Contribution) の誓約、エネルギー・アクセスなどの関連分野でのコミットメントなど、発表したすべての気候関連のコミットメントを完全かつ期限内に達成することを想定しているが、ほとんどの政府は公約や誓約を完全実現するための政策の発表や実施にはほど遠いため、このシナリオの実現性は高くないと言われている。最後に NZE (Net Zero Emissions by 2050 Scenario) は、2050 年までに全世界のエネルギーセクターがネットゼロ CO<sub>2</sub> 排出を達成し、気候変動に対する国際的な取り組みの一環としての地球温暖化を 1.5°C 以下に抑えることを実現するために、各国の取り得る measures を総動員する最も厳しい scenario と言える。

いずれのシナリオにおいても世界の電力需要は、人口増加や所得の増加、global south と呼ばれる国や Africa での急速な経済発展、最終需要の各セクター（産業部門、家庭・事業所・商業・公共施設部門（文献では“Building 部門”としている）、輸送部門、及びその他部門（農業・水産業・林業・畜産業等））での最終用途での電化の増加・促進（IT や AI 等の新興技術の急速普及もあって、この部分の電力消費増加は NZE scenario で全体の 10-15% と推定されている）などから、2050 年までに現在のレベルから増大する。

風力や PV などの再生可能 energy の台頭・成長、及び、電気自動車、ヒートポンプなどの技術の急速進展による、energy 効率改善や低排出燃料化が、電力需要の増加に伴う化石燃料需要増加を抑制するばかりでなく、むしろ削減を進め、電力供給システムが再構築されると予測している。結局、再生可能 energy 依存が scenario 全体で強調されている（後出の図 10 も参照）。余談ではあるが、EU 域内の PV 発電の電力供給割合が 2023 年に 55% に達し、化石燃料分を初めて越えたとの EMBER ENERGY (Think tank comp.) の報告[18] もある。この原因は Ukraine 戦争に関連した対ロシア経済制裁により、ロシア産天然ガスの供給が大きく減少したためと分析されている。

図 7 からは全 energy 消費の中で電力が増えても 100% 依存するもので無い事が見て取れる。結局、電力以外の他の energy 形態（大別すれば、最終的には熱 energy（電気 energy の再転換分を除いた、石油製品、天然ガス、石炭、バイオ・waste 燃料等の燃焼により冷暖房空調、調理・給湯、工業プロセス熱に変換される）、輸送用燃料（航空、海運、長距離輸送などで使用される石油製品、液体燃料等）、及びその他の energy（水素など）（これは現在も、さらに 2050 年に到っても、その寄与は少ない見込み））の割合は世界規模で約 80%（2010）～約 77%（2022）～約 48%（2050 年, NZE scenario）と高水準にある。尚、上記の energy 形態は、文献 [17a] だけでは明確で無いので、文献[17b]も併せて参考とした。

最終 energy 消費の sector 別量を提供する IEA の文献[17 b, c, d]には最終的な熱 energy 需要がどれほどに達するかの（前述の部分+電気 energy から空調機等の使用で冷暖房等の熱 energy に再転換される部分）数値は直接掲載されていない。電気 energy からの再転換部分の推定は文献[17b,c] を精査すれば可能であるが、ここでは簡単に最終的な熱 energy 需要量の最低値を与えるために、1) 再転換部分を omit、（2050 年の場合は化石 energy 分が 2020 年より低減して、電力 energy 量が増えるので、相当乱暴な仮定である事は承知の上で）及び 2) 前述の形態別の“その他 energy”は、最終的に熱 energy としての利用が多いとみてそこに繰り込む、として文献 [17a, b, c] の数値から推定してみる（現在の 2022 年と未来の 2050 年（NZR scenario）ベースで）。その結果、① 2022 年と 2050 年の最終的な energy 消費量は 122 PWh、及び約 134.6 PWh、② 2022 年と 2050 年の消費電力 energy は 28 PWh、及び約 70 PWh、③ 2022 年と 2050 年の運輸輸送燃料量は約 11.3 PWh（2021 年の data 約 11 PWh から統計的推定）、及び約 20 PWh、④ 結局、2022 年と 2050 年の熱 energy 消費量の最低値は 82PWh、及び 44.6 PWh と見積もられる。実際には電力 energy から熱 energy への再転換分（全消費電力の中でどの程度の割合を占めるかはシナリオや地域によって異なるが、現在一般的には、産業プロセス熱は産業 sector の電力消費の約 20-30%、一方家庭・事業所・商業施設・産業の冷暖房や給湯等の熱 energy 転換はその sector の電力消費の約 40-50%と言われている [17b, c]。但し、2050 年にこの比率がそのまま通用するかどうかははなはだ疑問で、むしろ drastic ではないものの低下するとの見方もある [17a]。）が加わるので、熱 energy 需要は相当大きいと見込まれる。

結局、過去－現在－未来に渡って、世界を俯瞰的に捉えれば、人類社会での熱 energy の大きな需要は確実に存在する。その中でも図 4 に関連して述べた太陽熱 energy 技術の得意とする温度 level への需要も決して小さくないと考えられるので、本節 1 項に述べた物理原則から、太陽熱 energy が世界の熱 energy 需要に対して重要な供給源の役割を担うことは、あつてしかるべきことと考えられる。

3) 先項では世界規模(IEA 加盟国 31 ヶ国)での考察をしたので、ここで日本について同様の考察を図 8-9（資源 energy 庁の“energy 白書” [19a] による）から試みる：

我が国においては、図8に示す様に部門別のエネルギー消費の1973年度から2021年度までの伸びは、企業・事業所他部門が0.9倍（産業部門0.8倍、業務他部門2.0倍）、家庭部門が1.8倍、運輸部門が1.5倍である。前者は図中に既述の通り、製造業を中心に省エネが進んだことによる。2番目と最後の部門ではエネルギー利用機器や自動車等の普及が進んだ結果、大きく増加した。結局、日本の最終エネルギー消費に占める企業・事業所他、家庭、運輸の各部門のシェアは、1973年（第一次石油危機）の74.7%、8.9%、及び16.4%から、2022年には63.5%、14.6%、及び21.9%へと変化した。

日本のエネルギー効率（GDP1単位を生み出すために必要な一次エネルギー供給量）は、その推移（1973年度の70PJ/兆円（単位PJは $2.78 \times 10^4$  [PWh]、0.278 [TWh]）から、2021年度には35PJ/兆円に半減）から見れば、この50年間で大きく改善している。図8の説明中に記述した省エネ推進や開発された省エネ機器導入による成果と考えられる。結果として、日本のこの値はIEA世界平均のenergy効率の64%程度（EU、OECD諸国と同程度）で効率の良いenergy最終消費をしている事に間違いはない。

次に、日本の2050年迄の長期的電力需要等の予想についても紹介しておこう。例えば、電力広域的運営推進機関が2024年1月に公表（文献[19 a] 概要版参照）した日本の今後10年の電力需要の想定（2033年）では、人口減少や節電・省エネ等により家庭部門の電力需要は減少が予測される（一方、文献[20]に政策の詳細が明示された、経済安保からも契機な半導体産業の国際競争力再構築（国内製造基盤の強化（熊本への台湾のTSMC誘致）と、線幅2nm半導体素子R & D innovation（恵庭を拠点とする産官学+海外コンソーシアム、Rapidus（株）設立）と、AIの急速な普及、及びITの高度化に伴う高度情報通信インフラ整備に伴って産業部門の電力需要の大幅な増加が見込まれ、全体で2023年の約80 [TWh]から約84 [TWh]（[PWh]への換算係数は上述した様に1000分の1）の押し上げが予測された。1年前の2022年想定では電力需要の減少が予測されていたが、今回の想定で電力需要を取り巻く状況が変わった。

最終的に2050年迄の総発電電力量の見通しについては、総合energy統計、第6次energy基本計画（2023年）と第43回基本政策分科会で示されたRITEによる推計（2050年）では、約1 PWhから約1.35～1.5 [PWh]と示された（文献[19 a] 概要版参照）。こうした傾向はIEAのreport[17 a]と符合する。このような将来の電力energyの大幅な増加に備え

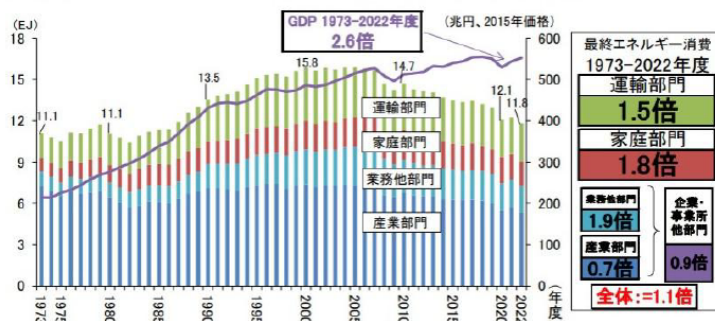


図8、1973～2022年度最終energy消費とGDP。Energy単位のEJ（エクサ Joule）の[PWh]への換算は0.2.778倍する。18 EJが5 PWhとなる。高度経済成長期に、日本の最終エネルギー消費は国内総生産（GDP）よりも高い伸び率で増加したが1970年代の二度の石油危機を契機に、製造業を中心とした省エネルギー（以後「省エネ」）の推進、及び省エネ型製品の開発・普及といった努力の結果、エネルギー消費を抑制しながら経済成長してきた。1990年代に入ると、原油価格が低水準で推移する中で、家庭部門、業務他部門を中心にエネルギー消費は増加したが、2000年代半ば以降は再び原油価格の上昇から、2005年度をピークに最終エネルギー消費は減少傾向となった。世界傾向と同じく、2020年度はcovid-19感染流行から経済減速したが、2021年度は経済回復等により、実質GDPが2020年度比で2.6%、及び最終エネルギー消費は1.6%、それぞれ増加した。

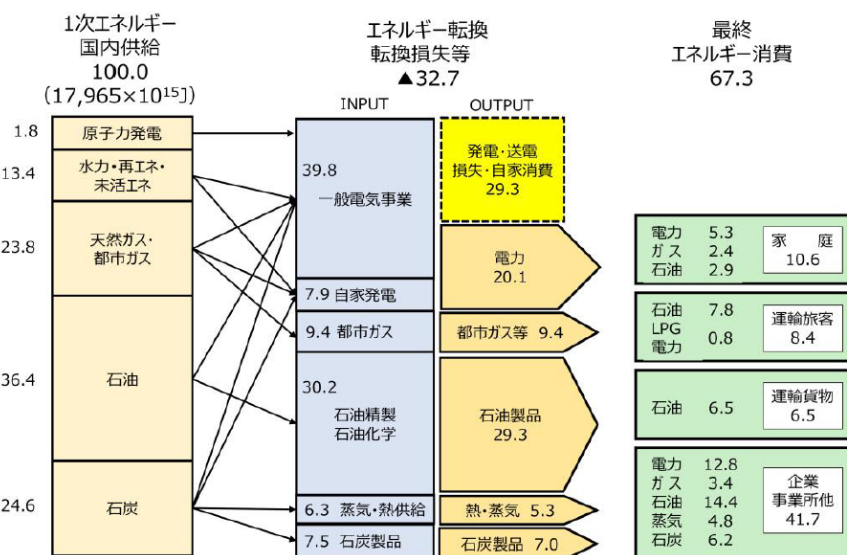


図9、日本のenergy flow (2020) (after 19). 左端は1次エネルギーの供給状況を示す。総供給量は[J]単位を換算して約4.99 [PWh]。供給は石油、天然ガス、石炭、水力・再エネ・未活エネ、原子力の順。但し、東日本大震災（2011年）を境に原子力は少なくなり、その分を天然ガスが補っている。再生可能エネルギーは増加を続けているが、まだ11%と小さく、その結果、供給エネルギー全体の85%を化石燃料が占め。原子力燃料・化石燃料のほぼ100%が輸入なので、1次エネルギー供給量の約90%を海外に依存している。従って、1970年の第1次オイル危機後1973年に発足したS.S.計画や1978年発足のMoon Light計画、さらには1993年に両者を統合したNew S.S.計画が2000年まで機能したにも関わらず、日本のenergy供給の脆弱性は50年経過しても殆ど変わっていないと言わざるを得ない。中央は1次energyがどの様な形態で2次energy形態に転換されるかを示す。1次供給energyの32.7%が損失（1.63 [PWh]）する。この数値は1次energyからの変換損失で、省エネ技術+省エネ機器の導入・普及の効果判定は、前出の図8に示した全energy消費量とGDPの年次推移の解析に依るのが信頼度が高い。尚、各セクターの最終energy消費の割合、及び、それがどのような2次energy形態（図の中央に示された5つ）から構成されるかが図の右端に示される。結局、2020年の最終的な総消費energy量は一次供給energy量の67.3%（3.29 [PWh]）と推定される。



るためにも、今まで縷々述べてきた様に、最終形態が熱 energy の分野 (図 4 に例示された) に於いては、極力電気 energy を熱 energy に再転換すること無く、太陽 energy 等の熱源から直接変換した利用を進めるのが賢い選択となる。従って、太陽熱利用技術の重要性は将来も不変と結論づけられよう。

最終的な熱 energy 需要量の数値はどの文献にも明らかでないので、先項に倣って、資源エネルギーから公表された Energy flow 図 (文献[19a] の 2022 年版にあるが、比較的理解が難しい) を簡潔に編集した図 9 [21] を利用して算出してみる。ここでは、そこに示された各セクターの最終 energy 消費に必要な 2 次 energy の供給形態から、熱 energy 需要の大きいセクターは家庭用と企業・商業施設の 2 セクターとし (図 9 の「運輸旅客部門」では駅舎、使用するビークルの冷暖房給湯などの熱需要もあるが、依拠する信頼度の高い数値が出されていないので omit する)、以下の熱 energy 需要推定数値 (① 家庭 sector では、2022 年ベースで 64% [19b, 22, 23] (冷暖房給湯+厨房利用)、次に、② 企業セクターに対して: i) 石油消費の内、全消費の 30% が自動車等燃料消費で、その残りが熱 energy 消費 [24]、及び ii) 電力消費のほぼ 40% が空調関連で熱 energy に再転換される [20c, 24]) を用いる時、最終熱 energy 消費は最低でも 1.08 [PWh] (32.7%) と推定される。よって、熱 energy 需要がこれらのセクターでは大きく、前項で指摘した如く、日本でも太陽熱 energy 技術がこれらのセクターで果たすべき役割への期待が衰えることは無い。

### 1-3 サンシャイン計画の意義は現在も通用する

1974 年からの同計画の企画・発足の詳細な政策上の経緯は、経産官僚諸氏それぞれによる考えが文献 [25 a] にあるので繰り返す必要は無さろう。以下に SS 計画の背景となった当時の世界世論を簡単に俯瞰しておこう;

1970 年代に入り「社会の諸活動が自然環境に影響を及ぼし、その結果生態系に大きな damage を残す。だからこそ我々は今それを回避すべき行動を起こす必要が有る」との Rachel Carson による先駆的啓蒙書『Silent Spring (沈黙の春)』 [26] が環境科学者を中心に共感を呼び、さらに、気象・気候科学者を中心に『温室効果ガスによる地球温暖化』への警鐘が広く・強く人々の関心をひくようになった。こうした世情の中、地球規模の諸問題 (経済科学と経済成長、長期的な鉱物資源問題、長期的な energy 問題、global システムデザインとその限界、生物学的バランスと熱汚染など) の議論も様々な level で活発化した。特に、1972 年にローマクラブの委託研究 report 「人類の危機 report--成長の限界」 [27] が刊行されて以降、引き続き欧米の有力シンクタンク・国際問題研究機関、大学・学術団体、さらにはそれぞれの分野の専門家集団等によるこれらの議論は深化し、その動きは現在に致る迄止むこと無く、種々の report が刊行されてきた。

筆者が野口哲男博士の代理として太陽 energy 利用の専門研究者の立場で、1975 年に出席したオランダの Nobel 経済学賞受賞者の Jan Timbergen 教授が、ローマクラブへの第 3 report を提出する目的で開催した専門家会議での「長期的な energy 問題」に対して纏めた、我々の提言を簡潔に紹介しておこう (これ以降必要なら Timbergen Report (T.R.) [28] と呼ぶ、尚、TR は他の問題に対しても別の専門家会議において提言を纏めている) :

『2000 年まで (短・中期的見通し) は、化石燃料を中心として核分裂 energy (原発)、地熱、燃料電池、MHD 発電等各種 Energy 資源や利用技術が用いられようが、21 世紀では太陽 energy を中心とする再生可能 energy と核融合 energy になろう。さらに、人類社会が排出する廃熱 energy の recycle が重要となろう』。

上記の提言から約 50 年経った現在、『今も TR に盛られた将来展望は通用するのか』を検証してみる。大げさに言えば『人類史における SS 計画の意義』にも繋がるからでもある。このために、再び 2023 年の IEA による report [17a] 中の電力需要と電力構成の 2010-2050 年の trend (図 10) を考察する。

TR にある「核融合 energy の実用化」は確かに未だ遠く (現在 2050 年頃に実証核融合炉が稼働し始め、世界的普及は 2100 年頃と大方の専門家に言われている)、来世紀に向けての課題となる。

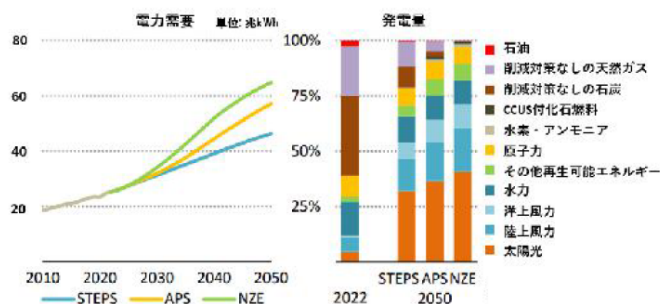


図 10, IEA による世界の電力需要 (2010 年~2050 年) と電源構成 (2010 年と 2050 年 (scenario 別)) (after [17a])、電力構成における「その他の再生可能エネルギー発電」には、以下が含まれる: バイオマス発電: 動植物から生まれた資源を利用、地熱発電: 地下のマグマの熱エネルギーを利用、太陽熱発電: 太陽熱を利用 (日本では SS 計画で取り上げられ実証試験も行われたが、その気候から日射の季節変動が大きく、経済性が取れないとして関心が薄れた。しかし、日射の豊富な北米、中国、南欧州、Africa 砂漠地帯では十分適用できる技術として、今も導入が進められている (本章 Ch.1-6-3 で現状の概要を説明する)、波力発電: 波の動きを利用、海洋温度差熱利用: 海洋の深部と表面温度差を利用、雪氷熱利用: 雪や氷の冷熱を利用。文中の 2050 年の値には NZE Scenario を使う。

一方、前節の繰り返しになるが、図 10 からは、どのシナリオ（意味は前節で説明）においても世界の電力需要は、人口増加や所得の増加、global south と呼ばれる国々や Africa での急速な経済発展、最終用途の電化の増加などから、STEPS では 80%以上、APS では 120%、及び、NZE では 150%急増する。このための追加需要は、主に低排出電源（再生可能エネルギー、原子力、炭素回収付の化石燃料、水素、アンモニア）が賄い、各シナリオで電力供給に占める割合が高まる。排出削減対策なしの化石燃料のシェアは急激に低下し、2022 年から 2050 年にかけて、STEPS では 3 分の 1 以上、APS では 4 分の 3、NZE シナリオではほぼ 100%低下する。この内、再生可能 energy は NZE scenario では 30%から 89%の増加を目論む（2030 年では 60%）。特に太陽光発電と風力がそれぞれ、4%から 41%、及び 7%から 31%に達すると期待している（（本 Chapter 1-2-2）述べた様に、EU 域内に限れば PV 発電の全供給電力量に対する割合は 55%に 2023 年に達している）。廃熱の reuse/ recycle による energy 節約に関して、図 10 はそれ程明確に示しているわけではないが、前節で考察した evidence から前述の TR report の予測は、少なくとも 2050 年程度までは「概ね妥当」と言えよう。

ちなみに、文献 [19a]では日本が脱炭素化の選択肢として位置づけている原子力は、2022 年の 9%から 2050 年 8%程度への僅かな減少と予想している。これは、福島第一原発事故後の停滞を経て、政策の変化により原子力発電の導入が再び進む「原子力の復活」でもある。日本のそれは 2022 年に 5.5% (2010 年 25.1%) [20 b]、一方、2050 年の具体的な割合については明確な数値は示されていないが、再生可能エネルギーとともに原子力発電は引き続き重要な役割を果たすとされている [19 c]。また、原子力発電は現状の 1.5 倍程度の設備容量になると予測している [19 c]。予想する電力 energy の増加は 1.36 倍 (14,707TWh) [19 c]で、前記の設備容量増加の程度と比べると、原子力は 6.1%に僅か上昇するのかもしれない。因みに電力の 3.2% (471 TW)は水素製造と見込んでいる。このように、日本の電源構成で原子力への依存度は、mass media がドイツや EC 等を例として強調する程国際的には高くない。こうした fact の国民理解を進めるためにも、“NZE scenario の様な「温暖化を 1.5°C以下に抑える」脱炭素化の政策を受け入れるかどうか”を国内で幅広く活発に議論することが肝要となろう。特に 2025 年 1 月から米国の統治が Trump 大統領に変わった今、国際協調の大きな効果が不確定になることは必定で、我が国独自の視点を持って energy 政策を推し進める事が一層求められよう。

もう一つの懸念は、前節でも述べた新興技術（ディスプレイ技術、あるいは革新技術とも呼ばれる）のもたらす電力需要の問題である。現在 2024 年に我々は AI 革命の入り口に立っているが、これが世界的に本格的普及に進めば、前述増加の見通しよりも需要は大幅に増えることが予想される。実例を挙げれば、AI は現行半導体技術では人間の脳を模擬した複雑な network を使い、かつ性能を上げるためには計算量を多くする必要性から、消費電力が通常の PC による単純検索利用に要する値の 10 倍強と言われている[29]。さらに極めて最近の IEA report [30]によれば、AI のみならず暗号資産、そして、この双方に必須な“データセンター”の消費する電力量は増大し、2022 年の 460 TWh から 2026 年にはおよそ 1,000TWh と 2.2 倍になると予想している。この数値は 2020 年の日本の最終消費電力量（IEA によると 986.95TWh）とほぼ等しい。地球上で温暖化が原因とみられる異常気象による災害が頻発し、多くの国が「脱炭素」に向けて取り組みを強化する中で、逆に電力使用量増加をもたらすこうした新興技術の存在は、今我々が予想している日本や世界のエネルギー事情を（電力供給構成も含めて）、そっくり変えることになるのかもしれない。従って、傑出した energy 消費増加要因の問題には、継続的な今後の注意と監視を必要とする。

さて前述したように IEA においても、将来の電力需要増への対策として再生可能 energy への依存度を強化する政策提言をしていることは明らかである。この再生可能 energy には SS 計画で取り上げられた theme が総べて含まれており、当に、50 年前に開始された SS 計画で網羅された個々の技術 R & D (太陽 energy、地熱 energy、石炭のガス化・液化技術、水素 energy) は、将来の日本のみならず世界の energy 供給の多様性を確実にする目的を持った先見性に優れた政策・計画として大いに評価されるべきものと考えられる。今、静かに振り返ってみても、このような R & D に名工研も参加でき、参加者全員が多々寄与できた事を誇りたいと思う。

## 1-4 名工研における太陽熱利用 system の研究の flow chart（流れ）

### 1-4-1 研究 flow

さて本秘話の核心に繋がる標題に進もう。名工研での SS 計画傘下の研究 flow chart 図を図 11 に示した。以下に、読者の理解促進を計るために、本稿 Chapter 1～5 の前書きともなる図 11 の各 flow に関して背景、目標などを以下に説明する。

i) “趣意文”で既に言及したが、名工研の太陽熱利用の研究は、山田博士が Chapter 2 冒頭で記述するよ

うに、名工試が設立された(1952 年)当初から行なわれてきた研究課題の 1 つで、特に高融点セラミックスに適用する超高温発生を可能とする『太陽炉の研究』が、サンシャイン計画への参加以前から行われ、関連を含めて多くの研究成果を発表してきた。その概要は「名古屋工業技術試験所 25 年史」とその後に発行された「名古屋工業技術研究所最近の 15 年の歩み」にあるので、本稿で詳細を採録する必要も無く、山田博士が執筆する Chapter 2 に大部を任せよう。

要は、名工研の太陽熱利用 system の研究は、太陽炉による 1,000-3,000 °C の超高温熱利用の R & D にその roots を持つことである（名工研の”太陽熱利用の研究の一丁目一番地”）。かかる経緯で、SS 計画の『太陽 energy 技術の R & D』（大項目）の『NSE』（中項目）の sub theme『太陽炉の高温利用研究』は 1989 年の終了後もセラミックス研究の中で、名工研の志段味サイエンスパークへの移転に伴い、太陽炉の移転が困難と判断された 2,000 年迄山田博士が継続した。尚、SS 計画の実施計画では『太陽炉等の実用化を促進するために必要な基礎技術と太陽 energy の新しい利用方式の基礎的研究』が目標とされた [25a]。

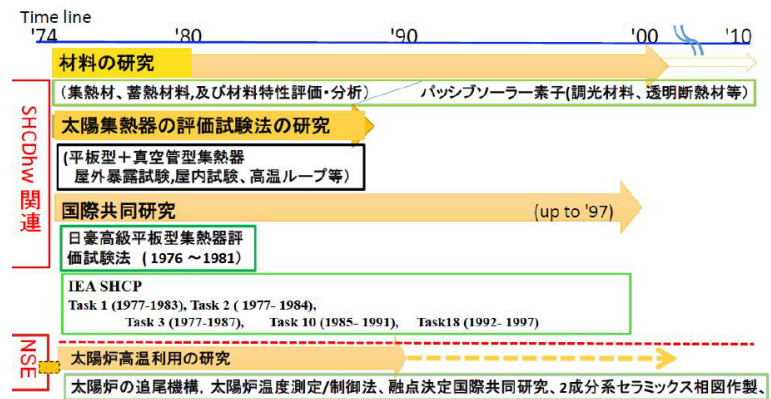


図 11, 名工研の太陽熱利用研究の time line. 図中の SHCDhw は『太陽冷暖房給湯システム R & D』, 及び NSE は『太陽 energy 新利用システムの R & D』を意味する。いずれも SS 計画の中の太陽 energy 利用 system R & D の中項目である。また、それぞれの sub theme arrow の下の緑色 □ 中に主な研究 theme を挙げた。3 番目の sub theme 中の IEA SHCP (IEA ソーラー冷暖房 program) [31 a, b] 傘下の Task は名工研の参加したもののみ。Task 1: Investigation of the Performance of Solar Heating and Cooling Systems (Denmark), Task 2: Coordination of Solar Heating and Cooling R&D (Japan), Task 3: Performance Testing of Solar Collectors (Germany), Task 10: Solar Materials R and D (Japan), 及び, Task 18: Advanced Glazing Materials for Solar Applications (UK)。これらの研究内容と成果は本文中 ( 1-5-1 viii, 図 13) に列記した。前記 ( ) 内の国名は Task Operating Agent (Task 総括責任者) の国籍。また、開始と終了年を ( ) 中に示した。日豪高級平板型集熱器強化試験法には、SS 計画で真空乾式太陽集熱器を開発した三洋電機(株)も参加した。Sydney 大学物理学部の R. Collins 博士の開発した“evacuated tubular solar collector (Platypus 型(カモノハシ型)真空管集熱器)”[32 a-c] の集熱特性の屋外暴露試験を名工研の高温ループ試験機によって行った。

ii) 参考文献[25a, b]にあるように SS 計画の『太陽 energy 技術の R & D』での main の中項目は、趣意書で紹介した『SCHDhw』と『太陽 energy 発電 system の R & D』であった。後者は、さらに「太陽熱発電 system の R & D」、「太陽光発電 (PV) system の R & D」、及び太陽熱電子発電や宇宙発電などを対象とする「その他の発電 system の R & D」の 3 つの sub theme に分けられた。『SCHDhw』が主要 R & D に取り上げられた理由は、本 Chapter 1-2 及び 1-3 で言及した様に、これらの熱需要が大きいからである。

iii) 「太陽 energy 発電 system の R & D」では、当時の電子技術総合研究所が国研として責任を果たした。前述の経緯から、SS 計画発足直後に両所での研究内容の重複を避ける目的で、名工研に電総研から関係者に来ていただいて、半日程度の調整会議を持った。その結果、名工研の研究対象は図 4 の温度 scale でいえば、常温から 250°C 程度（太陽冷暖房給湯 system に利用する真空管式平板集熱器の集熱板到達温度程度）、及び太陽炉利用研究の超高温 level とすることで落ち着いた（議事録は消失しており、会議に参加した私の記憶による）。

iv) 名工研が『SCHDhw』に関わる事になった理由には以下の秘話がある：当時の日本太陽 energy 学会 (JSES) の会員・理事であった故野口哲男博士と JSES 副会長の早稲田大学建築学科でソーラーハウスの先駆的研究を主導されていた木村健一教授（現、国際人間環境研究所代表。NPO 環境住宅名誉理事長）（お二人は共に JSES 会長を、それぞれ 1986-1987 年、及び 1984-1985 年に務められた）とは昵懇の間柄で（「太陽 energy を本格的に利用しようとする人達」ということで、ある新聞社の座談会に呼ばれた時に、その新聞が「昭和の 3 奇人」太陽 energy を大いに語る」と見出しを付けて記事を配信した（もう一人の”奇人”は当時上智大学教授で JSES 会長の押田勇雄先生（故野口博士からの口伝）。）、木村教授からは非「SCHDhw を成功させる為に、単に民間にだけ任せるのではなく、経験のある国研もその民間の R & D を学理の面から support することが不可欠」との強い励まし（提言）が impact となった。

『経験のある国研』の意味は、1974 年以前の早い時期に既に終了していたが、名工研の機械部研究 group(野口博士の所属したセラミックス部、あるいは小坂博士の在籍した金属 casting group とは別) が、極めて簡単な構造の集熱 panel（風防ガラスの無い galvanized metal を用いた）を実験棟の屋上に設置して、



そこからの温水を地下の貯湯槽に溜めて、部屋の暖房に利用する、太陽熱暖房の先駆的研究を行ったことを指している。私が入所したときには、勿論 system は既に解体され、集熱 panel の残骸が雨ざらしになっているのと、コンクリートの貯湯槽が棄てられていたのを目撃できた。今回の執筆 group では、この先駆的研究の技術資料を探すことは残念ながら出来なかった。私が、微かに覚えていることは、実験棟の主であった野口博士が、『湿度が高くて、大変だった（快適性は必ずしも良くない）』と、語ったことのみである。

v) 名工研の SCHDhw project 関与は、民間の委託研究で行われた「ソーラーハウス R & D / 4 プロジェクト（新築個人住宅、既存個人住宅、集合住宅、大型ビル）」、及び「集熱器材料 R & D / 3 プロジェクト（金属系材料、合成樹脂系材料、ガラス系材料）」[25a, c] を back up するための「材料の研究：集熱材料及蓄熱材料の研究」と「評価 system の研究：集熱器試験評価法の研究」の 2 sub theme が 1974 年から始まった。

vi) 上記民間委託研究の進捗と目的達成がほぼ計られた 1981 年頃に（極一部は 1983 年頃まで継続したが）、我々の backup すべき次の民間委託の研究開発は、「産業用ソーラーシステム R & D / 2 プロジェクト（カスケード・プロセスヒート方式、フィックスド・プロセスヒート方式）」及び、「長期蓄熱の R & D / 3 プロジェクト（土中蓄熱方式、化学反応方式、温度差方式）」に移った。それに応じて、名工研の sub theme 「材料の研究」と「評価 system の研究」の名称はそのまま、主たる研究内容は後述のように若干変化した。また研究体制の大きな変化として、1980 年の SS 計画推進機関として NEDO の設立により、大部分の研究予算が工技院の一般会計予算から NEDO の特別会計予算に行政上移行したことである。

vii) SS 計画は 1978 年から始まった省エネルギー技術開発“ムーンライト計画”を 1990 年に統合して“ニュー SS 計画”と名称が変わったが、本稿ではそれも含めて“SS 計画”で一貫する。

それに期を合わせて、名工研の研究は省エネの側面も有する sub-theme 「材料の研究：パッシブソーラー素子[ 31 a-i]」に一本化された。説明の前に読者の image 形成のため、我々が当初考えたその対象材料一覧を図 12 に与えた。但し、名工研で取り挙げられたのは、energy 効果と快適性効果の両立を図るに欠かせないと考えられた極一部の、窓材料（エレクトロクロミック (EC) 調光材、サーモクロミック (TC) 調光材、低放射率材料、シリカエアロゲル透明断熱材）、及び外壁材（選択放射素子）等、主に可視-近赤外-中赤外領域の分光学的特性（放射特性）に特徴を有する光学機能材料であった。これ以前に同様の特徴を持つ光選択吸収膜を、集熱材料研究対象の一つに選んでいたのも、名工研研究者にとってこの材料選択は自然な流れと私自身は思っている。

尚、耳慣れない『造語「パッシブソーラー素子」とは?』、及び図 12 中の非クロモジェニック系調光窓材について、参考論文[31 a-i]に依拠して本 Chapter 4-3 で補足するが、先ずこの研究を推進した（できた）背景について語っておく：

この研究 theme は IEA の Task 10 : Solar Materials R & D (材料の研究開発) (1985-1991) [32 a, b]へ参加の outcome でもある。SS 計画の中の『SCHDhw』が一段落した 1987 年頃と期を同じくして、日本を含む Task 10 参加国が、その後継の材料研究国際共同研究で行う最適な theme について議論を重ね、『SCHDhw

|                                                                                                                                                                                                                      |  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
| 1)窓材料                                                                                                                                                                                                                |  |
| (a) 調光素子                                                                                                                                                                                                             |  |
| (1) クロモジェニック材料                                                                                                                                                                                                       |  |
| ●エレクトロクロミックデバイス*                                                                                                                                                                                                     |  |
| ●サーモクロミック薄膜                                                                                                                                                                                                          |  |
| ●フォトクロミック*                                                                                                                                                                                                           |  |
| (2) 非クロモジェニック材料                                                                                                                                                                                                      |  |
| ●サーモトロピックデバイス                                                                                                                                                                                                        |  |
| ●[水和ゲルデバイス**、ポリマー混合デバイス*等]                                                                                                                                                                                           |  |
| ●分散型液晶タイプデバイス**                                                                                                                                                                                                      |  |
| ●分子分極配向型デバイス                                                                                                                                                                                                         |  |
| (b) 低放射率透明素子                                                                                                                                                                                                         |  |
| ●熱線反射ガラス：[金属(Fe, Co, Cr, Ti)]酸化物膜**、金属(Au, Cr)+SiO <sub>2</sub> 膜**、金属Si膜*]                                                                                                                                          |  |
| ●硬質低放射率膜：[Durable D/M/D Tandem*, (M:金属=Ag etc, D:誘電体)]                                                                                                                                                               |  |
| ●軟質低放射率膜：[ITO上のMgF <sub>2</sub> 膜**、ITO上のフッソドーブITO**、(ITO=In SnOx)]                                                                                                                                                  |  |
| ●紫外及び近赤外(赤外)線カットの狭い選択透過幅を有する低放射率膜：[窒化物膜、遷移金属酸化物膜**、D/M/D**]                                                                                                                                                          |  |
| (c) 透明断熱素子                                                                                                                                                                                                           |  |
| ●プラスチックハニカムタイプ**                                                                                                                                                                                                     |  |
| ●ガラスキャピラリータイプ**                                                                                                                                                                                                      |  |
| ●シリカエアロゲル：[モノリシック*、粒子**]                                                                                                                                                                                             |  |
| (d) Super Windows(高断熱複層ガラス)：[ガラスにlow-e coating**使用、ガラス間隙をa)gas filling**(Kr, SF <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>6</sub> , SO <sub>2</sub> 等)、b)evacuated**、c)particulate silica-aerogel**とする] |  |
| (e) 蛍光型波長変換集光素子**                                                                                                                                                                                                    |  |
| (f) 角度選択反射・透過素子：[ホログラム*、金属斜め蒸着膜]                                                                                                                                                                                     |  |
| 2)外壁(屋根)材料                                                                                                                                                                                                           |  |
| (a) 選択放射素子：大気窓(8,000~13,000nm)を通して大気上層部や大気圏外の冷熱源への放射(放射冷却促進)                                                                                                                                                         |  |
| (b) 透明断熱素子(商業化等については窓材料参照)**                                                                                                                                                                                         |  |
| (c) 熱電ペルチエ効果冷却素子                                                                                                                                                                                                     |  |
| 3)内壁(天井),床材料                                                                                                                                                                                                         |  |
| (a) 潜熱型壁蓄熱材**：カプリン酸、水和塩などのカプセル化埋め込み                                                                                                                                                                                  |  |
| (b) 熱電ペルチエ効果冷却素子                                                                                                                                                                                                     |  |
| (c) 遠赤外放射体(温熱環境において温度の均一化に効果有り)                                                                                                                                                                                      |  |
| 4)自然昼光利用のための導光材                                                                                                                                                                                                      |  |
| (鏡**, グラスファイバー**, 透明プリズムライトガイド**, ホログラム)                                                                                                                                                                             |  |

無印：研究室での基礎研究段階、\*：開発段階、\*\*：商業化段階

図 12、当初考えた適用建築物部位別の passive solar 素子の例。建築物躯体からの熱損失の大きい部位は窓であるので、窓材料の例が多い。表枠下の注釈は 1990 年代の状況であり、基礎研究の進展、或いは逆に温熱環境制御効果が期待外れであった等の時代変化により、2020 年代の“state of the art”は変化していることは要注意。図中黄色破線の 2 種類の材料に関しては、本文 1-4-3, ii) に説明される。

の経済性をもっと高め本格的普及に繋げるには、建築物外皮の熱損失（暖房時）・熱流入（冷房時）の大きい部位（窓、壁、屋根・天井、床など）[33] (図 13 参照) からの熱貫流率を低減させ（遮熱）、室内の光温熱環境の快適性をも確保できる新たな材料 R & D を最新の研究 tool を用いて実施することではないか』との共通認識を持つに至った。

さらに、欧米やオーストラリアを中心として、様々な太陽エネルギー利用技術を中心として、他の循環エネルギーや省エネルギー技術、さらには新しいライフスタイルを都市機能に組み込んだ“Solar City (ソーラー都市)” (= 循環型都市) と呼ばれる基本概念の構築を国際共同研究として進めようとする研究者達 (Task 10 参加の一部の材料科学者、都市工学者、建築家、energy 経済学者など) の動きも活発化した (後述のように、Task 10 の後継 theme には、これを反映した Task 18 Advanced Glazing Materials for Solar Applications (1992-1997) が選ばれ、後者は Task 28 Solar Sustainable Housing (2000- 2005) として start し、その後最近まで Task 51 Solar Energy in Urban Planning (2013-2017), 及び Task 66: Solar Energy Buildings (2019- 2024) と続いた [32 a, b]) 時期で、建物に要する冷暖房負荷を低減し、かつ同時に室内の光 (照明) 温熱環境を快適化する材料を“Solar city 実現させるための切り札的な材料”として重要視する国際環境と歩調を合わせたものである。

この名工研の sub theme が back up する民間の委託研究は、上記の目的を持った先進窓の R & D と、それを普及させるに必要な耐久性の向上、及び、それと同時に経済性を高めるための生産技術の最適化を計るとする、両面をカバーする「調光ガラスの研究開発」(1990～1997) が選択された。パッシブソーラー素子の一つである「調光ガラス」とは、外部の光の強さに応じてガラスの透過率を調整し、室内の照度・温度調整やエネルギー効率の向上を目指す遮熱効果に優れた窓ガラス材料である。とりわけ調光ガラスの中でもエレクトロ・クロミック調光 (EC と略) ガラスが取り上げられた。この材料とそれをもっと深掘りした『省 energy 効果に優れた smart 窓材料』に関しては Chapter 4 で吉村博士 (現、東海大学機構・岐阜大学特任教授) が詳しく取り上げよう。

何故 EC が対象になったかについては以下による：上記プロジェクトの中で、最初 2 年間に我々の提案により『調光材等の研究開発：冷暖房等代替エネルギー量シミュレーション』が宿谷昌則教授 (現東京都市大学名誉教授) のご協力の下に行われ [35]、図 14 に与えたような simulation 結果が得られた。そして、今後の building での光温熱環境の省エネと快適性の両立重視を見込む中で、特に、冷房負荷の energy 低減効果が顕著な EC が委託先の意向玩味と世界的関心の高まりを反映して選ばれた。尚、残念なことは、このプロジェクトで開発された EC ガラスを実際のビル事務室に装着して、予見の energy 効果の実証研究が行われなかったことである。これに関しては吉村博士から Chapter 4 で補足されよう。

図 14 の EC ガラスの省エネ効果について、読者の皆さんが『?』と早合点することを避けるために、もう少し詳細に図 14 の暖房、冷房及び照明のエネルギー負荷を個別に見て、EC ガラス窓を応援しておく：① 標準窓の暖房負荷 (61.4MJ/m<sup>2</sup>Yr) に比較し、5)、7)、8)、及び 9) の窓で負荷の低減効果が見られる。EC 窓のみでは暖房負荷低減効果が現れないが、これは用いた EC 窓が室内外側ともガラス面で、住環境の温度領域でのその半球熱放射率が、0.86-0.9 と高く、熱線反射効果が極めて小さいことに起因する。もし EC 窓単独で暖房負荷の低減を実現するためには、EC 材料自身を近赤外～赤外領域で反射型にする等の窓に熱線反射機能を持たせる工夫が必要となる、② 標準窓の冷房負荷 (116 MJ/m<sup>2</sup> Yr) に比較しエネルギー効果の有効性は 1)、3)、2)、6)、7)、及び 5) の順位となる。いずれも日射熱取得係数が標準窓のそれ (ブラインドを完全に下ろした場合 0.50 程度、上げた場合 0.86 程度) に比べて小さいからである、③ 標準窓の照明電力 (92.1MJ/m<sup>2</sup>Yr) と比較し、エネルギー効果は、5)、1)、3)、7)、及び 9) の順となる。

このように、1990 年代の技術で得られる EC 窓及びそれを組み合わせた窓はどちらかと言えば冷房負荷低減機能を発揮する。全負荷でみれば、窓 7) は冷暖房及び照明総てにエネルギー効果を有し、気候を

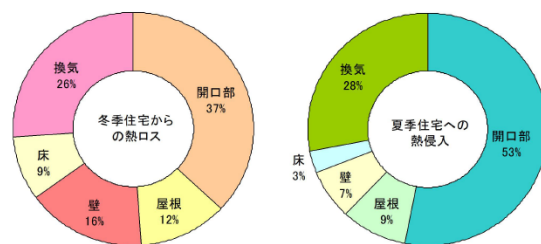


図 13. 1990 年代の住宅各部位の室内から外気への熱損失及び外気から室内への熱流入の割合 [after 33]。四季を通じた快適な室内温熱環境での生活ニーズのために、1990 年代は民生用冷暖房エネルギー消費が増加の一途にあった。しかし、2000 年以降は、ほぼ横ばいで推移している[19 a, b] [34]。このエネルギー消費構造の変遷を 50 年に渡って総合的に分析し、1996 年が変曲点とする研究論文 [33] によれば、1996 年以降消費が抑えられてきた要因として、住宅の断熱化と電力化等によるエネルギー効率向上と社会的事変の両方を挙げている。後者には、実は消費を伸ばす要因 (戦後の生活水準向上要求、住宅の大型化、耐久消費財の普及、及び高齢化社会 (高い在宅率や、低い体温調節機能)) と消費を縮める要因 (核家族化による世帯員数の減少、もっとも大きい要因としての長期化する経済停滞や雇用不安・中流意識喪失などの社会不安) の 2 種があって、縮める要因が現状勝っていると分析している。もっとも文献[23]によれば 2022 年の住宅消費 energy の 57% は冷暖房給湯に使用されており、1990 年代とほとんど変わらない。また本文中で詳しく説明した様に、今後 AI 技術等の新興技術の家庭での普及に伴い、家庭の電力 energy 消費は大幅に増加するとも言われている。いずれにしても、この先 GX、あるいは“Carbon neutral”や“Zero emission”といった政策提言の具体的取り組みとして、さらなる建築物外皮の省エネ化、smart 化は避けて通れない。



選ばず、日本のどこで用いてもそのエネルギー効  
果が大きい。この窓を、太平洋気候帯にある太平  
洋岸、近畿、四国、中国及び九州の一部の1,746万  
戸の住宅・ビルの半分の873万件の4.9[m<sup>2</sup>]の南窓  
に用いれば、年間41.8億リットル（ドラム缶約  
366万本）の石油を節約できることになる。特筆  
すべきは、こうした窓の使用により、夏期の1日  
の冷房負荷を最大60%程度まで減じ、その結果電  
力消費を最大40%にそれぞれ低減でき、しばしば  
現在問題となっている夏場のピーク電力カット  
に大変有効となる。更に、ビルの全点灯の場合の  
照明電力消費に比べ、EC窓は太陽自然採光を一  
部可能とすることによりそれを29%、ECガラス  
と低放射率ガラスから成る複層窓の利用では  
36%低減可能となり、制御点灯と併用すれば60-  
70%の消費電力低減が見込まれる。さらに、商業  
ビルで取り入れられている高速換気空調システ  
ムのサイズを小さくできる等の効果も期待でき  
る。

## 1-4-2 国際共同研究

発足当初からのもう一つ大きな sub theme に  
「SCHDhw に関わる国際共同研究」がある。この  
中に2本の小項目がある。一つは、先にも触れた  
IEAの研究開発委員会所管の『太陽冷暖房プロ  
グラム (SHCP) 』[32a]傘下のいくつかのTasks  
[32b]、他の一つは『日豪高給平板型集熱器試験法』  
への参加であった。但し、ここに記載されてい  
ない名工研にとって大事な『日仏太陽炉研究共同  
研究』はChapter 2で山田博士によって簡単に紹介  
される。

i) IEA SHCP [32 a, b]は太陽熱エネルギーの利  
用を促進し、持続可能なエネルギーソリューシ  
ョンを提供することを目的として、太陽冷暖房技  
術の R & D を通じて、エネルギー効率の向上と環  
境負荷の軽減を目指す国際活動の  
platform。その意義は、①技術開発の加速:  
国際的な協力を通じて、技術開発のペ  
ースを加速させる、②標準化の推進: 太陽熱  
技術の標準化を促進し、各国の R & D プ  
ログラムを強化する、③コスト削減: 国際  
的な協力により、時間とコストを節約、④  
持続可能なエネルギー: 太陽熱エネル  
ギーの利用促進を通じて、持続可能なエ  
ネルギー供給を実現、にある。これにより、  
IEA SHCP は、グローバルなエネルギー転  
換を支援し、持続可能な未来に向けた重  
要な役割を果たす platform になる。

名工研は図15に示した5つのTasksに  
参加した(図11を拡大)。図15から再録  
すると、Task 1: Investigation of the  
Performance of Solar Heating and Cooling  
Systems (Denmark), Task 2: Coordination of

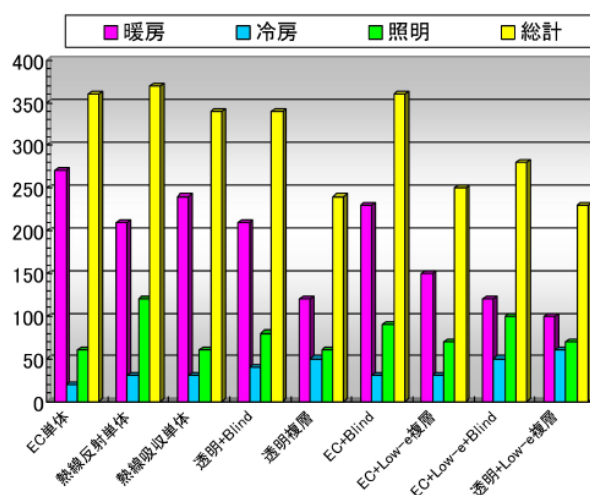


図 14, 9 種類の窓を持つビルの事務室一室のシミュレシ  
ョンによる冷暖房・照明負荷の差異。縦軸は年間当たり平米当  
たりの負荷で単位は[MJ/m<sup>2</sup>·Yr]。用いた simulation model 主要 parameter や  
条件の詳細は文献 {31 e, 35 a-b]にあるが、主要な parameters と条件は以下：  
①事務所の一室の仕様は（間口 8m、奥行き 8m、階高 3.5m、天井高さ  
2.6m）、②南面開口部（幅 6m x 高さ 1.7m）を窓とした、③東京の標準気象  
データー（外気温、及び水平面天空日射量等）を利用、④室内の熱環境は、  
夏季温湿度 26°C, 50%RH、及び冬季温湿度 22°C、50%RH で制御、⑤部屋の使用  
時間帯は 9 時～18 時、⑥室内の照度基準は、机上面（75cm 高さ）の設計  
照度を 500[Lx]、⑦この照度を得るために必要な照明器具配置は光束法で決  
める、及び、⑧照明の調光は蛍光灯の安定器への入力電力を連続的に変化さ  
せる連続調光等。対象の 9 種類の窓は：1) EC 窓、2) 熱線反射ガラス窓、3) 熱  
線吸収ガラス窓、4) 透明板ガラスとブラインドを組み合わせた標準窓、5) 透  
明複層窓、6) EC 窓とブラインドの組み合わせ、7) EC と低放射率 (Low-e) 透  
明ガラスとの複層窓、8) 7) とブラインドの組み合わせ、及び 9) Low-e 透明  
ガラス (Low-e 薄膜は外側のガラスの建物内部側面に被覆) と透明板ガラス  
の複層窓。EC 窓は 2,000-3,000[nm]厚の EC デバイスをガラスでサンドイッチ  
にした合わせガラスで、その光学特性は漂白時及び着色時の太陽光透過率は  
EC 材料の太陽光吸収により、夫々 6.9 % 及び 54.6 %。また、その着色コント  
ロールは室内側で照度 20[Klx]から着色を始め 80[Klx]に達する時に最大着色  
となるように連続制御する。尚、9) の値は文献 [36]に従って、窓ガラス 9) の  
各種 parameter (直達日射熱取得率 0.51、遮蔽係数 0.59、熱貫流率 2.7、及び  
直達日射透過率 0.69) を用い) 名工研で算出した参考値。極最近の文献 [37]  
等によれば、窓 9) の暖房負荷、及び冷房負荷は窓 5) のそれらの、夫々 67% 及  
び 75% との結果もあり、これらの値を選択すれば 窓 9) の棒グラフは、現在  
値よりももう少し低減することになる。

| Task (番号と名称)                                      | 研究内容概要(上段)と成果概要(下段)                                                        |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Task 1                                            | SHCシステムの性能評価に焦点を当て、シミュレーションモデル<br>の評価と改善を図る                                |
| Performance of Solar Heating & Cooling Systems    | ① シミュレーションモデルの精度向上、②性能予測のためのコ<br>ンピュータモデルの改善                               |
| Task 2 (OA)                                       | 情報交換に特化したプロジェクト、IEA SHCの共同研究活動を補<br>完する役割を果たした。                            |
| Coordination of Solar Heating and Cooling R&D     | ① SHCに関する研究開発の調整と情報共有                                                      |
| Task 3                                            | ソーラーコレクターおよびシステム全体の性能評価方法の開発                                               |
| Performance Testing of Solar Collectors           | ① 屋外暴露試験法の共通化、② 太陽シミュレーターによる屋<br>内暴露試験法の開発                                 |
| Task 10 (OA)                                      | ソーラマテリアル(集熱材、透過材、断熱材、蓄熱材などの)諸<br>特性評価法と加速劣化試験法の開発                          |
| Solar Materials R&D                               | i)①それらの評価法を開発。                                                             |
| Task 18                                           | 省エネ性と快適性を両立させるために、建物外皮に用いる先進<br>的なガラス材料の適切な使用を支援するための科学的、工学的、<br>建築的基盤の開発。 |
| Advanced Glazing Materials for Solar Applications | ① エネルギー効率の高いガラス材料の開発、② れらの材料が<br>建物のエネルギー消費に与える影響の評価                       |

図 15, 名工研が参加した IEA SHCP Tasks の名称と研究内容概要と成果概要。(OA)は  
総括責任者を果たした tasks を示す。もう少し詳しい Task 1, Task 3, 及び Task 10 の説明はそれぞれ文献 [38],  
[39], 及び [40] にある。Task 3, 10, 及び 18 の成果の極一部の outcome は本稿を通して言及される。



Solar Heating and Cooling R&D (Japan), Task 3: Performance Testing of Solar Collectors (Germany), Task 10: Solar Materials R and D (Japan), 及び, Task 18: Advanced Glazing Materials for Solar Applications (UK)。尚、Task 2 と Task 10 の総括責任者は、それぞれ故野口博士、及び私が務めた。余談ではあるが、私は5年余に及ぶ欧米多国の参加者との議論を通して、日本人の私と彼等との思考方法の違いについて理解出来るようになり、彼等との communication 能力を高めることができたのは、極めて有意義な経験であった。また、国際協力の“真の意味”を理解することもできた。これらの研究内容と得られた成果概要を図 15 に簡単にまとめた。

IEA の共同研究からの知見は、名工研での R & D のみならず、我が国全体の STE R & D にも多くの feedback をもたらした。その一端のいくつかは既に述べられたり、この後取り上げられるが、私自身が参加した Task 3、及び Task 10、及び吉村博士が参加した Task 18 の個別の成果の詳細を纏めて成果記述するには、多大の頁数を割かねばならないので、本 archive の中では極一部の成果の outputs に言及するのみで、詳細は別の機会に譲りたい。

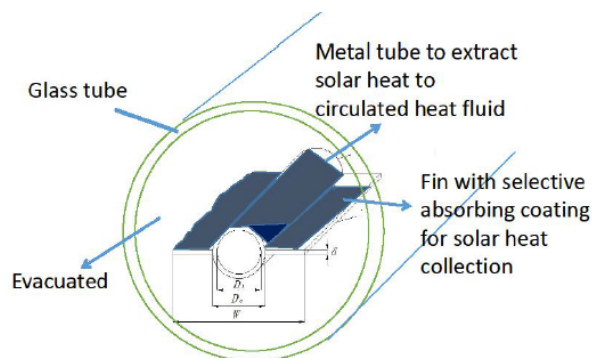


図 16、三洋電機が開発した真空管型平板太陽集熱器の横断面模式図。強制循環式の集熱媒体は一体の金属製 Fin-Tube の tube (内径  $D_i=8\text{mm}$ , 外径  $D_o=9.5\text{mm}$ ) 内を流れる。この集熱板の表面は、太陽光吸収率  $>0.92$ , 放射率  $>0.12$  の光選択吸収膜で被覆されている。集熱板の dimension は: 厚さ  $\delta=1.5\text{mm}$ , 幅  $W=92\text{mm}$  tube 外径含め)。ソーダガラス管の外径は  $100\text{mm}$ , 厚さ  $1.5\text{mm}$ , 有効管長  $2480\text{mm}$ , 集熱器には 10 本の真空管が装着され、その有効幅は  $1000\text{mm}$ , 集熱器 Header と Footer を含めた全長は  $2880\text{mm}$ 。

ii) 日豪平板型集熱器評価法の研究においては、日本側が豪州に提案・供給できたのは、当時新築個人住宅用の SHCPDhw を装備したソーラーハウスプロジェクト [1b]のために、三洋電機が開発した真空管の中に fin-on -tube 式の平板型集熱板を封着した真空管型平板集熱器[41][42 a, b]であった (図 16 参照)。そして豪州側が提案・供給したのは、Sydney 大学物理学科を主体とする solar energy team (1974 年から Dr. B.Window, Dr. G. Harding, 及び, Dr. D.Mackenzie) により、先ず金属 (Cu) 基板上に光学屈折率勾配を付けた金属炭化物サーメットの光選択吸収膜 (SAC と略、太陽集熱用) を持った真空管 system の R & D [43 a- o] が行われ、次に当時多くの商業ユニットに見られる特徴を持つ ETSC のデザインをテストし、最終的に真空二重管 (魔法瓶の機能を有する) 内に円筒の集熱 fin-tube (熱媒流路となる U 字管を fin 内側に溶接固定させる形が選ばれた [43 p-w] (“Platypus 型二重 ETSC (= Sydney ETS)”)。余談であるが、“Platypus”とは豪州 Tasmania 島の清流に棲息する単孔類の「カモノハシ」であるが、Sydney Univ の solar energy team の R. E. Collins 教授や彼の研究同僚達が親しみを込めて、渾名として名付けた。従って、Wikipedia を見てもこの名称は出てこない。一般的に正式には「Sydney ETSC」) と呼ばれ、その模式図は図 17 [43 w, 44]) に示した。

これらの試供された ETSC の集熱特性を双方で試験し、信頼性の高い ETSC の集熱特性評価法を議論した。豪州は安定した気象条件が容易に得られる location に恵まれており、集熱器の暴露試験には申し分の無い site で、そこで得られる data と名工研で得た data とを比較することによって、集熱特性評価法の深部まで議論できた。この成果は IEA Task3 の成果、及び名工研の“集熱器試験評価法の研究 outputs”と共に、日本の太陽集熱器の集熱特性試験の JIS 制定 (JIS A 4112, 制定 1984 年、最新改定 2020 年 [45]) (対象集熱器

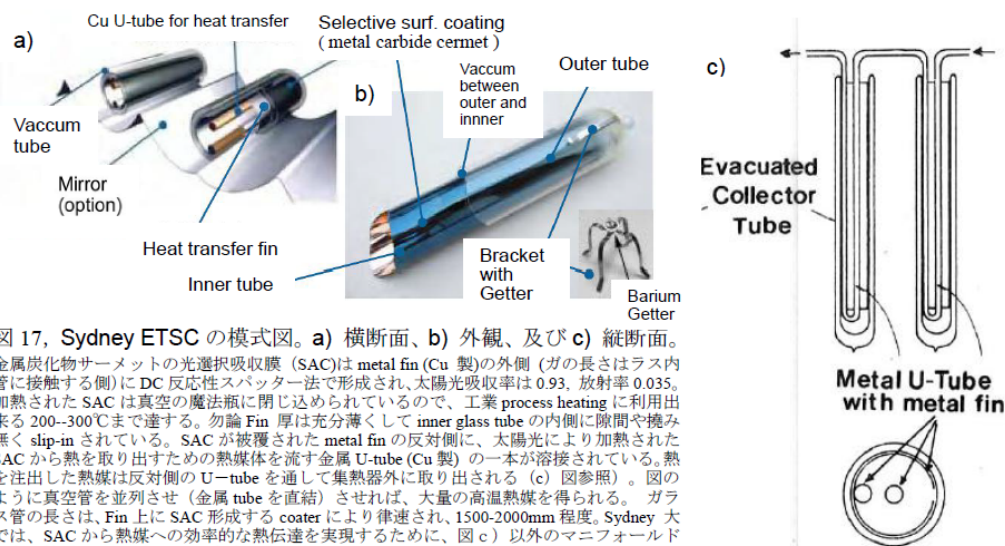


図 17, Sydney ETSC の模式図。a) 横断面、b) 外観、及び c) 縦断面。金属炭化物サーメットの光選択吸収膜 (SAC) は metal fin (Cu 製の外側 (ガスの長さはラス内管に接触する側) に DC 反応性スパッター法で形成され、太陽光吸収率は  $0.93$ , 放射率  $0.035$ 。加熱された SAC は真空の魔法瓶に閉じ込められているので、工業 process heating に利用出来る  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  まで達する。勿論 Fin 厚は充分薄くして inner glass tube の内側に隙間や機み無く slip-in されている。SAC が被覆された metal fin の反対側に、太陽光により加熱された SAC から熱を取り出すための熱媒体を流す金属 U-tube (Cu 製の一本が溶接されている。熱を注出した熱媒は反対側の U-tube を通して集熱器外に取り出される (c) 図参照)。図のように真空管を並列させ (金属 tube を直結) させれば、大量の高温熱媒を得られる。ガラス管の長さは、Fin 上に SAC 形成する coater により律速され、 $1500\text{--}2000\text{mm}$  程度。Sydney 大では、SAC から熱媒への効率的な熱伝達を実現するために、図 c) 以外のマニフォールドも色々検討し、図 c) の GE 方式に落ち着いた [43, n, q, r]。

は、集熱媒体を強制循環する平板形、真空ガラス管形などの非追尾式の太陽集熱器及び太陽光発電機能付き集熱器)に大いに寄与できた。

もう一つ余談になるが、Sydney ETSC の商業化は、日本の maker (日東工器)が Sydney Univ.と Licencee 契約を 1981 年に結び、その翌年に世界に先駆けて行われた [46 a,b]。勿論、この集熱器は当時のソーラーシステム振興協会の機器認定を得て、国内で設置販売された。その集熱特性の優秀さと高い温度耐熱・耐久性から、現在も欧州の Microtherm Co. によって販売されている。さらに、シロキ工業が日東工機の結んだ license 契約を Sydney Univ.の了解を得て、この ETSC を組み込んだ太陽熱温水器 (強制循環式では無く thermo-syphon を利用して温水を屋根の上の貯湯槽にいったん貯留し、必要な時に重力を利用して温水を下方に流す方式。主に給湯の目的に限定される)を「ニューシロキソーラー」ひまわり II"として 1995 年に発売した [47]。

### 1-4-3 "パッシブソーラー素子"命名秘話と日本における 2 つの商業化例

i) 図 12 に例示した材料を、単に「先端省エネ材料 (太陽冷暖房 system の"お助け材料")と呼ぶことは、その有する機能が複合化していて十分に説明仕切れない。そこで、そうした複合機能を有する新材料の総称を吉村博士の提案を受け、我々は「パッシブソーラー素子」(=smart 材料=賢材)と名付けることにした (窓材の場合、世界的に"smart windows"と呼ばれて一般化している)。その名称は JSES で先ず認知され、最終的には広く社会で市民権を得るようになった。窓材料のみならず、図 12 に例示した他の建築物外皮に適用できる、複合機能材料もその対象に含まれると我々は考えた [31 d-e]。窓材料が多いのは、図 13 [32]に示す様に建築物外皮の中で開口部 (窓)は冬期の室内から外気への熱損失、及び夏期の室外から室内への熱流入の一番大きい部位で、室内温熱環境負荷の低減のための対策が是非必要となることに大半の理由は帰す。後の半分は、開口部からの太陽光を室内照明に利用する際に、開口部からの遮光も室内の快適光温熱環境確保に必須となることに依る。既に本 Chapter 1-4-1 節で指摘した様に (図 15 参照)、名工研では熱損失低減に有効と考えられる遮熱・断熱窓材料 5 つと、壁材に使用できる選択放射材料等に先ず限った。

ii) 前項の energy 効果の simulation 結果から、室内の光温熱環境制御に図 12 中の調光窓材が、どうやら非常に有効・有望である事が示唆されたので、もう少し調光窓材料について以下補足しておく：

調光 (遮熱) 時に色変化を伴うクロモジェニック系については、今後幾々関連箇所ですべて詳述されるし、文献[31g,h] にもあるので、図 12 中の色変化をもたらし、非クロモジェニック系 2 種 (図 12 中の黄色破線で囲まれた材料) について、特に若干の説明と take note すべきことを加える。尚、サーモトロピック材 (ThT)については次項 iii)-b) に詳述される。

先ず、分散型液晶デバイス (Polymer-Dispersed Liquid Crystals, PDLC (文献[31 i,j] 参照) について述べよう。本材料は、そもそも 1981 年に"液晶の父 J.I. Fergason"が高分子分散型液晶素子 NCAP (Nematic Curvilinear Aligned Phase) を発見したことによる。彼はその中で、液晶分子が湾局面に配列すると光の散乱が増加することから、液晶を球状のカプセルに閉じ込めるとカプセルを通る光は散乱し乳白色になるが、液晶分子は電圧がかかると整列する特性があり、液晶カプセルに電圧がかかると平行に光を通すようになる事を報告した (この発見に関して現在 available な参考文献は、少し時間が経過してからの、"Polymer-dispersed liquid crystal films for light control". Ch.8 in: *Mathematics in Industrial Problems*. (The IMA Volumes in Mathematics and its Applications, vol 31. pp62-79,1990, Springer, New York, <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9098-5>, 或いは、SID (Society for Information & Display)'85 Dig. p. 68 (1985))。直ぐさまネマチック液晶をポリマーマトリックスに分散させて、マイクロカプセル化 (約  $3\mu\text{m}$  径) することにより大面積調光技術として Taliq 社 (USA) から実用化された (Fargason 教授の基本特許は米国 Raychem社が有し、その子会社の Taliq 社が NCAP フィルムを開発・製造)。液晶 Capsule の製法としてはいくつかの方法が提案されているが、彼等はネマチック液晶を水溶性ポリマー (たとえばポリビニルアルコール) 溶液中にカプセル状に懸濁させ、透明電極の間に挟んで作製した。matrix の構造はスポンジ状の空孔組織を有し、液晶は空孔中に充填された状態で存在する。空孔を球状と見なした場合の平均的な大きさが、約  $3\mu\text{m}$  (径) であり、調光特性との関係でほぼ球状と見なした数学的な取り扱いができると報告されている。NCAP の動作原理は上記の通り、matrix polymer と液晶の分光屈折率の一致/不一致による散乱・透過に基づいており、偏光膜を使用しないことを特徴とする。透明電極間に電界が印加されていない状態では、液晶分子はカプセル中で任意の配向を取ることで、入射光は液晶 capsule 内で散乱されて"曇りガラス"状を呈し、一方、電荷が印加されれば液晶の方位は電極に垂直な方向に平行に揃うので、入射光は平行透過する。

さて、1980 年代後半から調光窓ガラスの R & D を行っていた日本板硝子(株)中央研究所の故河原秀夫博士(調光窓開発首席、筆者と懇意で、後述の真空断熱窓を含めて色々な技術相談も受けた)が、一早く上記 Fargason 教授の NCAP 技術に注目して、1986 年に Raychem 社から NCAP の日本及びアジアでの独占的造・販売権を取得し、その後 Taliq 社の協力を得ながら、NCAP フィルムを 2 枚のガラスと中間膜(PET film)で挟んだ合わせガラスとしての製品化に取り組み、1987 年に瞬間調光窓”UMU”(size: 1m x 2 m, UMU の名称は、電圧の ON・OFF による調光状態の「有り」、或いは「無し」に由来)として発売し、現在に到っている(現在は NSG 子会社”日本板硝子ビルディングプロダクツ(株)、UMU 事業部”<https://umu.jp/>)。この商業化に至る諸問題の解決を記した”UMU 開発秘話”は文献[31-j] 参照。本製品は特に“office の部屋の partition”や”office 室内側窓の目隠し”として利用が当初から主力(理由は後述)であった。

さて、NCAP (UMU も含め) の場合、電圧 on 状態で入射光の平行透過率が高くても、電圧 off 状態での液晶 capsule による光の散乱角は  $\pi/2$  ラジアン以下となるので、出射光量と入射光量の比(窓 system の透過率)を調光前後で大幅に変化させるのは難しい(故河原博士等 [31-i] によれば、波長 450~2,100 nm 範囲でほぼ調光幅 6%)。室内の光環境は兎も角、『遮熱効果』(“遮熱”の意味は、材料の熱伝導率を低下させる”断熱“とは異なる以下の概念:「室内温熱環境を左右する、熱流束の流入・流出に密接に関わる近赤外~赤外領域の光学特性(熱放射特性といってもよい)を、外的刺激の on-off により大幅に変化させることにより達成すること」)が希薄で、温熱環境制御には利用し難い最大の理由と言えよう(川原博士もそのことは認識)。今後、NCAP(UMU) フィルムに遮熱効果を付加するには、液晶 capsule のさらなる double 高次構造化による熱放射特性の抜本的改善とか、他材料との機能複合化により総合的に望ましい熱放射特性を獲得する等に絞った R & D が求められよう。こうしたことから、省エネ性に関する限り、図 12 の NCAP は研究開発段階止まり(\*印無し)に今も分類されよう(UMU の出現から図 12 中では\*に分類されたが)。

次に DPS ガラスは、針状や板状微粒子懸濁液の電気光学特性を応用したもので、古く 1934 年に、Edwin. H. Land (U. S. Patent, 1, 955, 923 (1934).) によって考案された。DPS ガラスは、異方性微粒子を分散させた懸濁液 2 枚の透明電極間に挟んだもので、電界による微粒子の配向変化を調光原理とする。電界が印加されていない状態において、微粒子はブラウン運動を行っており、ランダムな状態で存在し入射光の大部分は吸収される。一方、透明電極間に電界が印加されると、微粒子は電界と平行方向に配向して、入射光は透過する状態となる。このような調光原理は上記の PDLC (NCAP) と似る。

DPS に使用される微粒子は、形状異方性や誘電異方性、光吸収性が必要とされ、アルカロイド酸塩の過ハロゲン化物(ヘラパサイト(重硫酸キニン過ヨウ化物)が代表例)では、着色時において青色を呈し、可視域を中心に 20-30% の大きな透過率変化が得られている[31-i]。無機微粒子についても、耐候性に優れていることから、さまざまな材料が提案されており、河原博士等 [31-i] は  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ (酸化窒化チタン)微粒子(針状の  $\text{TiO}_2$  微粒子を、 $\text{NH}_3$  などの雰囲気中で還元して作製)を選択し、着色時にグレーの外観を呈し、太陽光スペクトルのほぼ全領域にわたって強い吸収を示すなど、調光材料に適した特徴(調光幅 40%)を有することを確認した [31-i]。また、 $\text{TiO}_x\text{N}_y$  微粒子を使用した DPS の電圧印加時の光学変化が、単なる微粒子の配向のみによるものでなく、電界印加時に微粒子は集合・配列して電界と平行方向に鎖状体を形成する(電気粘性効果)ことも上記の調光幅の増加に寄与することを見出した。

DPS に関する研究の歴史は古いものの、現在に至っても実用例は殆どみられない。これは、微粒子の凝集・沈降を原因とする、経時的な性能劣化の問題によるところが大きい。大面積化に関しても、電界駆動型であるために、原理的には可能であって、スペースギャップを厳密に均一にする必要があるなど、技術面での課題が指摘もされている [31-i]。こうしたことから、DPS は省エネ性はあるものの、図 12 に示された”\*の無印”材料に今も分類される。

iii) ここでは、日本の民間独自で開発・商品化された(図 12 中で\*\*印)重要な窓材料で、我々と関係の深い素子 2 つを紹介する；

#### a) 真空ガラス窓

Super windows に属する日本板硝子 (NSG) による「真空ガラス窓 (商標名: スペース)」[48 a-e, 49 a-e] である。そもそも、この R & D は Sydney 大学物理学科の R. Collins 教授の参考文献 [48 a-e] から出ている。彼とは本 Chapter 1-5-2 で説明した国際共同研究”日豪高級平板型集熱器試験法”以来昵懇で、1995 年頃に彼が商業化するために日本企業との matching を依頼されたので、super windows に感心が高かった NSG を紹介した。その結果、同社は日本市場に適応した断熱複層真空ガラスの商品設計を行い、



1997 年 10 月に世界で始めて「スペース®」[49 a-c]として商用化に成功した。ガラスの真空槽形成模式図、商品写真、及び energy 効果を図 18 に示した。計算に当たっては外気温には気象庁の平均外気温を用いた。

このガラスの熱貫流率は  $1.4 \text{ [kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C]}$  で通常の 3mm 並板ガラスのその 27%程度に低減できた。日本国内の地域を問わず、冷房 energy は比較する他のガラスとそれ程変わらないが、暖房 energy は相当低減でき、結局、年間の冷暖房総使用エネルギーを大きく低減でき、本製品の有効性は後述するように証明された。

冷房の energy に関しては、その負荷を増加させるのは窓外から室内への熱の流入である。この流入は窓の熱貫流率の温度依存性が低ければ、外気温が高まれば流入熱量は増大するので、2023 年や 2024 年の様な冷房期（夏期）の外気温が 30 年間の平均温度から異常に高い場合には、対象の真空窓ガラスの冷房 energy 低減効果は図 18-c) に示したものより、もっと顕著に表れると予想できることを take note しておきたい。

建物外皮・内皮を高断熱化して真空断熱ガラス窓を実装した個人住宅の一室の省エネ効果を以下に実証しておく。私の家は 1998 年に省・新エネ住宅（“ST ソーラーハウス”：強制循環・熱交換式太陽給湯 system（開口面積  $2\text{m}^2$  の光選択吸収膜平板集熱器 3 枚 + 300L 貯湯槽） + 総電池容量  $3.10\text{kW}$  の系統連携式 PV system（最大出力電圧  $209.6\text{V}$ 、最大出力電流  $14.73\text{A}$ 、セル効率 17%の太陽電池 module 24 枚（ $23.1\text{m}^2$ ）と系統連携のための最大電力変換効率 94% の inverter） + 各種高断熱窓（図 19 参照：部屋の方位、用途、及び開口面積等に応じて） + 他の建物外皮・内皮の高断熱化（外壁、床、内壁、天井、及び屋根の熱貫流率  $U$  値は、それぞれ、 $0.281, 0.854$ （ $0.680$ ：床暖房設置の場合）、 $0.121, 0.299$ 、及び  $0.209[\text{W/m}^2\text{K}]$ ））に建て替えた。

その詳しい仕様、初期の冷暖房給湯 energy management 実績、及び経済性考察は文献 [50] にある。建物外皮・内皮の  $U$  値はヨーロッパ等の寒冷地の省エネ住宅での建物外皮の  $U$  値平均  $0.20\text{--}0.13 \text{ [W/m}^2\text{K]}$ と比較すれば [51]、特に小さい値では無いが、名古屋のような非寒冷地では十分な値である。真空断熱窓は床面積（ $16.5 \text{ m}^2$ ）x 天井高（ $2.5 \text{ m}$ ）の、最も使用頻度の高い床暖房仕様の床を持つ 1 階 living で、開口面積（ $4.68 \text{ m}^2$ ）の南側と開口面積（ $1.14 \text{ m}^2$ ）の東側 2 箇所である。この部屋の年間空調使用電力は全使用電力の約 17%（2023 年 7 月～2024 年 8 月、床暖房は運転せず。同一条件で年変動は  $\pm 1\%$ 前後）で、文献[17b,c]の世界

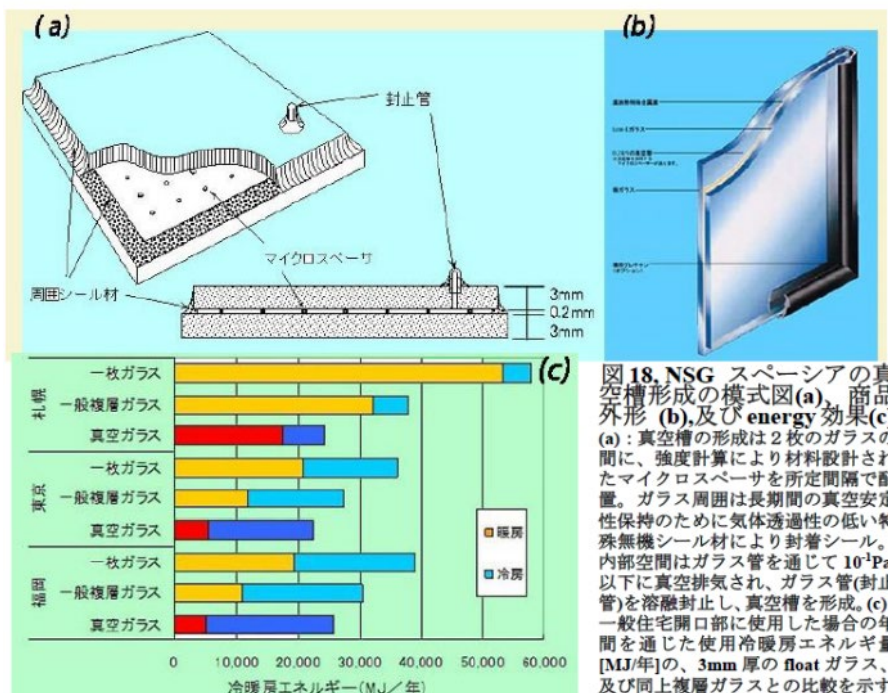


図 18. NSG スペーシアの真空槽形成の模式図(a)、商品外形(b)、及びenergy効果(c)。(a)：真空槽の形成は2枚のガラスの間に、強度計算により材料設計されたマイクロスペーサを所定間隔で配置。ガラス周囲は長期間の真空安定性保持のために気体透過性の低い特殊無機シール材により封着シール。内部空間はガラス管を通じて  $10^{-1}\text{Pa}$  以下に真空排気され、ガラス管(封止管)を溶融封止し、真空槽を形成。(c)：一般住宅開口部に使用した場合の年間を通じた使用冷暖房エネルギー量 [MJ/年]の、3mm 厚の float ガラス、及び同上複層ガラスとの比較を示す。

| 種類                                                  | 商標名                  | 日射熱取得率 | U値<br>[Wm <sup>2</sup> /K] |
|-----------------------------------------------------|----------------------|--------|----------------------------|
| 単層 (3mm)                                            | ----                 | 0.88   | 6.32                       |
| 透明複層<br>(3mm (gl)+12mm (air gap)+ 3mm (gl))         | ----                 | 0.79   | 3.00                       |
| 真空複層<br>(3mm (gl) + 0.2mm (evac. gap) + 3mm (gl))   | Spacia<br>(N社)       | 0.79   | 2.67                       |
| Low-e複層<br>(3mm (gl) + 12mm (air gap)+ 3mm (low-e)) | Sunny-Cool<br>(S社)   | 0.44   | 1.65                       |
| 熱線反射複層<br>(3mm (gl)+6mm (air gap)+6mm (h.refl))     | Sunny-Rex IC<br>(S社) | 0.25   | 3.09                       |

図 19. ST solar house に使用された通常板ガラス窓、及び高断熱ガラス窓とその仕様（日射熱取得率、 $U$  値）、種類の欄の ( ) 中には用いられたガラスの種類と厚さを与えた。複層窓の場合は、左端が外気側、右端が室内側。ガラス間の隙間間隔を中央に与えた。用いられた記号は以下を意味する：gl 並板ガラス、low-e 低放射率薄膜、h.refl. 熱線反射膜、evac 真空、を夫々意味する。

標準（家庭・事業所・商業施設・産業の冷暖房や給湯等の熱 energy 転換はその sector の:電力消費の約 40-50%）,及び 文献 [19b,23,24] の国内標準（2022 年ベースで家庭 sector の 64%（冷暖房給湯+厨房利用））から。真空断熱窓を実装した部屋の冷暖房への省エネ 効果は充分見込めると評価できる。また、comfort としては、通常の窓でしばしば問題となる冬期のガラス窓の結露は全く発生しなかったことである。尚、評価の対象外であるが、年間の照明使用電力は 10 %（年変動は同じく  $\pm 1\%$ ）である。尚、本真空ガラス窓の、真空の劣化は空気中のごく僅かな He ガスのガラス透過による等を原因とするが、これに関しては別の機会に考察したい。

さらに付け加えれば、その後 2000 年代に名工大の私の研究室と NSG 中央研究所との共同研究で、この窓の真空層へのガラス板に被覆した low-e 透明膜を介しての outgassing による性能劣化 mechanism を NSG(株)所属の皆合博士の課程博士論文 theme として解明した事を思い出す[49 c-e]。

## b) サーモトロピック材料 (ThT: Thermotropic Materials) 窓

もう一つは、開発者 Affinity(株)の渡邊晴男氏から技術相談を受けた非クロモジェニック系の水和ゲルの温度変化による高次構造変化を伴う相転移を利用する調光“ThT”窓である。

有機 polymer には液晶以外にも構造相転移を起こす物質が以下紹介する様に色々有り、主に医療や材料科学、電子 device の分野でインテリジェント材料として注目を集めている [52]: 1) 脂質（脂質の構造変化は、温度、圧力、溶媒、塩濃度、pH などの環境変化に応じて起こる。例えば、リン脂質二重膜はこれらの環境変化に鋭敏に応答し、膜の構造変化（相転移）を引き起こす）、2) スマートポリマー（温度、圧力、光、pH、酸化還元などの刺激に応答し、その中でもある種の高分子は低温では水に溶解するが、特定の温度（LCST）以上に加熱すると相分離して白濁し、冷却すると再び溶解して透明に戻るという可逆的な溶解挙動を示す。このような高分子は温度応答性高分子と呼ばれており、ポリ(N-置換(メタ)アクリルアミド)、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリビニルエーテルなど）、及び 3) 光誘起材（約 40°C で構造相転移するキラルサルチルデンアミン: 紫外光に対して光異性化を起こしエノール体（黄色）がトランスケート体（橙色）に変わる。紫外照射を停止すれば元の黄色に戻る）。

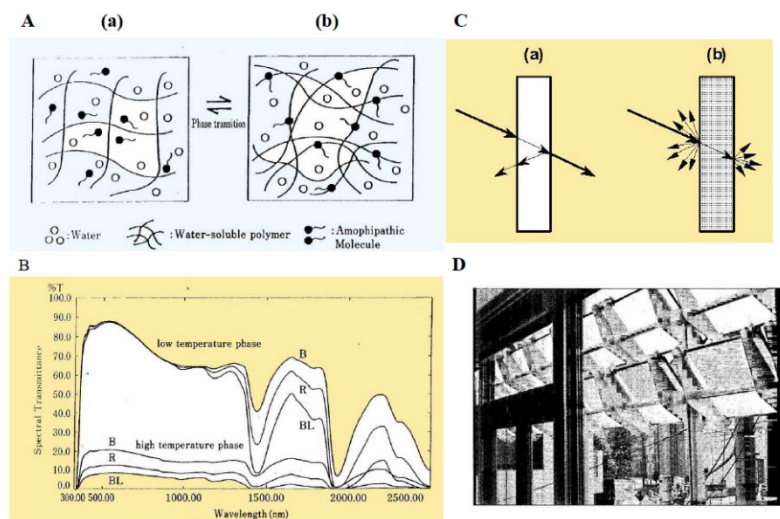


図 20. “AIW™”ThT 材料の A) 調光原理模式図 & B) 調光前後の透過率変化、同材料窓の C) 臨界温度前後の透過入射光変化の模式図、& D) “調光窓”として利用した個人住宅例。A) 水溶性の状態 (a)から水和ゲル(b)に臨界温度を超えると相転移する。その時 polymer の網目鎖に濃度揺らぎが生じ、その揺らぎの大きさが光の波長程度になれば C) 図の様に光散乱を起こす。図中の amphiphilic molecule は第三成分として加えられた両親媒性分子のことで、臨界温度を超えると極性部分の頭が水溶性の HPC に結びつく。B) ThT 窓（水和ゲルを 3mm のフロートガラスで挟んだ）の分光透過率で評価した調光特性。低温と高温で吸収バンドを除いて全波長域で透過率が大きく変化する。図中の記号はゲルの厚さ: B: 0.25mm, R: 0.5mm 及び BL: 1mm。C) 臨界温度到達前 a), 臨界温度到達後 b), を模式的に示す、及び D)写真では明確でないが庭の植栽等により陰になる部分は ThT 窓の表面温度が下がるので“調光ヒサシ”は一部透明になる。(B 及び D は御好意で渡辺氏から提供された。2000 年)。

ここで話題とするのは温度応答性 polymer に分類される ThT 高分子である。この高分子は理想的に均一に広がった網目の構造から、ある温度でゲルが相図の不安定領域に入りマイクロ相分離を起こしたような状態になり、網目鎖の濃度の揺らぎが出現して、光の波長程度の大きさの不均一性をもたらすような構造と考えられる。その結果、光散乱により白濁する。不均質状態はゲル中に固定されることなく、相図の安定領域に戻れば再び均一化する。熱クロミック材料とは異なって、温度相変化に対応して材料の色自身の呈色変化はない。そのため、非クロモジェニック型の代表的調光材料と言える。本調光材料は制御パラメータである外界温度に自動的に反応するセンサー機能を自ら持っているもので、応用先によっては ThC (熱クロミック材料) 窓の代替の energy 節約効果の役割を担う可能性も当初期待された。

上記の polymer 網目構造相転移の原理に基づいて、先ず 1988 年に米国のアルバカーキ所在の Suntech 社の高分子の水和ゲル[53 a, b]（クラウドゲル™）によって幅広い波長領域で透過率変化を実現させた。その結果、プラスチックやガラスの間にサンドイッチ状にうまく積層化し封じ込めた ThT 窓は、低価格の加熱防止用の調光窓として普及化することが期待された。しかし、実装してみると紫外光による耐久性や、調光の繰り返しによるゲルと水の分離・解合の可逆変化が確実になくなる等の問題が深刻であった。



こうした可逆性の問題を克服するために、渡辺博士[54]により、図 20 に示す様な水溶性のポリマー（ハイドロキシ・プロピル・セルロース（HPC と略））と水の双方に親媒性を持つ分子（ポリオキシプロピレン 2-エーテル-2-ハイドロキシメチル 1-1,3-プロパニドール）を第 3 の成分として加えた新しい液晶タイプの水和ゲル材料が開発された（"AIW"™）。その模式的な相変化も図 20 に示す。相転移温度 40℃ 程度のゲルを 3 mm のガラスでサンドイッチした窓材料の透明（低温）状態及び不透明（高温）状態での調光特性（分光透過率）も図 20 に示した。可視光領域の透過率の変化幅は 65% 以上、反射率の変化幅は 44% 以上に達する。従って、建築物窓として室内の温熱環境を直接制御する機能を有するが、視覚を重視する観点から窓開口部への使用は心理的に抵抗感が強いかもしれない。そのため開発当初は、図 20 に示すような窓の“庇（ヒサシ）”に用い、室内への余剰な入射光遮蔽を automate に行う遮光 device としての利用に施行された。本材料の普及商業化を進めるには、調光幅の拡大と言った性能向上、耐久性、製造技術の簡単化などの課題の克服による経済性を高める必要性は、他の調光窓と同様である。渡辺博士からの 2025 年直近の情報では、『最近では再び外国からの問い合わせが急増している』とのこと。再びこの調光窓に世界の関心が向いていることは喜ばしい。

尚、余談に過ぎないが、最近の（ca 2010 年代頃から）感熱調光材料研究分野において、TC と ThT を厳密に区別して用いることは rare になっており、polymer の高次構造相転移に起因する感熱調光機能も TC と呼ぶ傾向にある事は take note しておきたい（本 Chapter 7-3 で具体例が出現する）。こうした“易きに流れる科学・技術用語の定義（使用）は、私としては少々腑に落ちないところである。即ち、chromogenic 系の材料“TC”はそれ自身が“色変化”を伴う“熱遮蔽”機能を有するものであって、遮熱機能は持っても、色変化を伴わない材料の場合には“感熱性 smart polymer”とか“ThT (thermo tropic) “とするのが、本来適正ではないかと考えている。

## 1-5 太陽地球工学について

1-7 節に進む前に、もう 2 節どうしても別途触れておきたい subject がある。

まずは SS 計画開始時には全くの“夢物語”として、まともな R & D 計画の議論から省略されたが、最近注目を集めるようになった“solar”を冠するもう一つ“工学”についてである：近年「二酸化炭素の排出量抑制だけで、壊滅的な気候変動を防ぐのは、もう時間切れになりつつある」との認識が広がっている。そのために地球の気候に直接介入して、地球をより迅速に冷却し、化石燃料から脱却するための時間をもう少し稼ぐ方法として、物議をしばしば醸す『太陽地球工学（Solar Geo-Engineering : SGE）（別名で「Solar Radiation Management (SRM) Geo-Engineering: 太陽放射 management」）』への関心が、特に米国・英国等を中心に高まっている。これに関しては、J.Temple の MIT Tech. Review への、SGE の歴史と経緯、state-of-the-art（米国政府の関与、ヘリウムまたは水素を満たした巨大な気球によって成層圏に二酸化硫黄の散布を目論んだ英国 Univ. Colledge London 等の初の科学実験の試み、Harvard Univ. 等の北アメリカでの同様の計画とその最新の実験中止事例等、アンドリュー・エンが作った SGE の AI エミュレーター、及び今後の展望（SGE の feasibility、対地球温暖化の“切り札”として期待に応えられるか？）等の一連の解説記事が役に立つ [55 a-f]。特に文献[55b]は歴史的経緯から問題点と展望までを俯瞰するのに役立つ。

“SGE とは？”を理解するために、それらの report の resume を以下に記述しておく。：

① もともと『地球工学（Geo-Engineering : GE）』は、2つの要素（1つは、大気中から二酸化炭素を回収することで大気中に蓄えられる熱の量を減らす（炭素回収、あるいは negative emission）、もう 1 つは、地球の気候へ積極的に介入することを意図する（多くの太陽光を地球から反射させたり、地表に透過させないことで地球の熱の吸収を減らすとする）『太陽地球工学（SGE）』が含まれた。

② SGE が地球規模の technology（＝国境を越えた）故に多くの物議を醸していることから、negative emission の関係学者は地球工学という学問領域で一括りに呼ばれることを嫌った結果、現在は SGE が地球工学の代名詞となった。

③ SGE は広範囲の対象を包括する（例えば a) 宇宙空間に太陽光遮蔽板を設置、b) 海洋表面に反射粒子を播いて太陽光反射を増強、c) 大気圏や成層圏へのエアロゾル（例えば、NaCl、炭酸 Ca、二酸化硫黄等）散布により、沿岸の雲の反射率を高めたり、熱を吸収する成層圏に発生する巻雲を消散させたり、成層圏で太陽光を散乱させたりする）。

④ このような地球規模の国境を越えた technology は、地政学上の問題、南北問題（主に北半球に位置する先進国と南半球に位置する発展途上国間の間に存在する経済格差や貧困、教育、政治などの問題。気候変動への対応においても屢々大きな意見の相違を引き起こしていることと同様に、大規模な気候介入



をいざ本当に実施するとなれば、SGEを進める先進国とSGEの恩恵を本当に受ける保障の無い発展途上国との間でもっと severe な議論が勃発すると予想される)、及び意図せぬ広範囲の環境問題(例えば降水量に介入すれば、有る地域は乾燥が加速し、他の地域は多雨傾向が勃発するといった意図せぬ結果をもたらす農業・畜産・林業などの一次産業に大きな影響(打撃と言ってよい程度の)を惹起し、その technology の許容性・受容性に関して物議を醸すことになる。

⑤ SGEは何も新しい技術提案でなく、b)に関しては既に1965年頃にアメリカ大統領府で温暖化防止策として検討されたり、c)に関してはロシアの気候学者ブディオコが火山現象を模倣することで気候変動を弱められる可能性を1974年に提案し、このideaは1991年のPhilippinesのピナツボ火山大規模噴火で地球の気温を数年に渡って0.5°C押し下げたevidenceから実証されたりしている。

⑥ SGEはかつては科学的にタブー視されていたが、最近ではコンピューター・シミュレーションをして大規模気候介入のもたらす地球規模の影響を評価したり、大小様々な規模の野外科学実験(成層圏、大気圏、及び海洋を対象)を提案したりする研究者の数が増えている(具体例は⑧~⑩で紹介)。

⑦ さらに、GEやSGEのテクノロジーが果たしうる役割についてアメリカの政治家達の中で議論が活発化し、米国政府は2022年3月に、気候介入の実現可能性、利点、およびリスクに関するさらなる研究と資金調達を促進するために、SGE研究に関する省庁間(NASA、NOAA(米国海洋大気庁)、DOE(Energy省))グループを立ち上げ、研究指針や基準の策定を始めた。

⑧ 2022年9月に、英国のUniv. Colledge LondonのA.Rockley博士が、ある気球や宇宙機の推進機構をR&Dする企業の協力の下に、高高度気象観測気球を飛ばし数百グラムの二酸化硫黄を成層圏に放出する(成層圏エアロゾル輸送・核生成(Stratospheric Aerosol Transport and Nucleation: SATAN))世界初のSGEとしての科学実験を行ったことはほぼ間違いない。但し、表向きの目的は、小規模や分散型のSATANに利用出来る低コストで制御かつ回収が可能な気球システムの評価だった。尚、机上の評価は2020年の彼のtopical review paper [56a]に一部記載されているが、本実験結果についての学術誌上への発表は現在まで、論文査読者との間、及び著者側の何等かの事情から行われていない。尚、彼は2022年に政治的および地球システムの観点から広く実現可能と思われる18のシナリオ(より戦略的に以下の4つのグループに分類:a)グローバル管理;b)地域の緊急事態;c)協調が合意された地域介入;d)反応を確認しながらのグローバル介入)について、関連するモデル実験を提案している[56b]。

⑨ Harvard大のFrank Keutsch(フランク・コイツェ)教授率いるGは2024年3月18日に、2014年から計画されてきた『プロペラとセンサーを搭載した高高度気球を打ち上げ、数キログラムの炭酸カルシウムや硫酸、その他の物質を地球上空に放出(成層圏制御摂動実験(SCoPEX: Stratospheric Controlled Perturbation Experiment))し、その後、気球は旋回して噴煙の中を飛行し、粒子がどの程度拡散するかや太陽光をどの程度反射するか等を測定する』の中止を発表した[55e][57]。SCoPEX計画を中止した理由は、環境保護団体や実験を行う地元住民グループからの反対が大きな要因(特に、2021年にスウェーデンのエスレンジ宇宙センターでの初回打ち上げ計画に対して、環境保護団体や地元当局評議会の反対により中止)。また、プロジェクトが進むにつれて、予期せぬグローバルな影響やリスクに対する懸念が高まったためとも言われている。尚、SCoPEXを進めるに当たって、成層圏でのエアロゾル注入(SAI)による温室効果ガスの蓄積に伴う気候リスク評価をシミュレーション(成層圏での乱流の中でのエアロゾルの生成をナノ物理modelを用いて)により研究していた、同大の物理学者David Keith(デイビッド・キース)教授[58] Groupの他大学への転籍も関係すると言われている。しかし、透明性の高い方法で実験プロジェクトを進めようとした姿勢は大いに評価される。

⑩ AIの研究と教育の両方において非常に重要で、かつ、影響力の大きいCP科学者アンドリュー・エン博士(Andrew Ng)が、シンプルなSGEのエミュレーター「Planet Parasol」を2024年8月23日にリリースした。このツールは、成層圏エアロゾル噴射(SAI)の影響をシミュレーションし、気候変動対策の選択肢を探るために使用されるオンラインツール。SGEモデルのパラメータを調整し、各国が反射粒子を大気中に散布して気候変動に対処しようとした場合に何が起きるかを試せるエミュレーター。2100年までの地球温暖化レベルをこれを用いてエミュレートすると、1)SGEの介入をしない場合の気温の着実な上昇と、2)選択したシナリオで温暖化がどの程度抑えられるかが表される。もっとも重要な結果は、数十年にわたるさまざまな介入の程度を、上昇、下降、または曲線で表示し、反射性エアロゾルが放出された場合に何が起きるかを確認することができることである。「終端ショック(termination shock)」と呼ばれるシナリオを適用すると、世界がSGEを高いレベルで利用した後、何らかの理由で突然これを中止または縮小しなければならない場合、その後急激な温暖化がおきることを示唆する。また、各国がそもそもこのような介入をしなかった場合の曲線にまで完全に戻るには数十年かかる可能性も示している。これらはSGEのリスクの予言(将来展望)でもある。

紹介してきた SGE に関する様々な様相から、この地球規模の技術の”社会の acceptance と tolerance”は、依然として賛成派と反対派で異なっており、簡単に論争に決着の付くものではない(エミュレーションだけでなく control された科学実験の evidence も要るが、大規模な SRM や SCoPEX を強行できる状況ではなく evidence と risk が実証できない)ことが理解出来る。さすれば、SGE による大規模気候介入は、先に本 Chapter 1-4 で記した”核融合”や本節で先述した GE 中の negative emission 等と同様に、現実では依然として課題解決の必要な基礎研究段階にあり、feasibility が確立されたとは到底言えないもので、当面の差し迫った地球温暖化の speed を抑制する対策の”切り札”になるには今後長い時間を要する。しからば、我々人類は zero emission 政策推進に専念し、本 archive で取り上げた太陽熱利用を初めとし、太陽熱発電、太陽光発電、地熱、風力、水素利用といった代替 energy R & D と普及化に叡智を注力せねばならない(次節で再び触れる)。

## 1-6 太陽熱利用 R & D を取り巻く現在の問題

### 1-6-1 世界の 2023 年の再生可能 energy の容量と実際の寄与

IEA の最新文献[59]からもう一度首記をおさらいしておく。図 21 に 2023 年の太陽熱利用 (S.Th), 風力 (Wind), 太陽電池 (PV), 地熱発電 (G.Th.), 及び太陽熱発電 (SThPG) の世界の設備容量 (GW<sub>th</sub> 単位 (STh のみ)、あるいは GW<sub>el</sub> 単位) と energy 供給量 (TWh<sub>th</sub> 単位 (STh のみ)、あるいは TWh<sub>el</sub> 単位) で与えた。太陽熱利用 (S.Th) の供給熱 energy 量は (熱単位から電気単位に換算)、PV の約 7.6%~10.1%程度、風力の約 16.0%~21.3% 程度で、地熱や太陽熱発電と比較して再生可能 energy の中で充分その役割を果たしている。

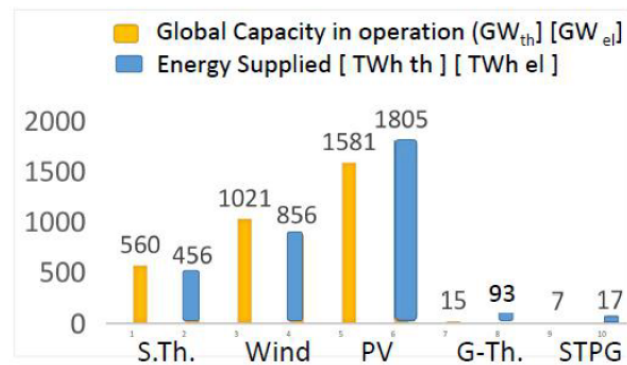


図 21、2023 年の世界の Renewable energy の設備容量 (GW 単位) と energy 供給量 (TWh<sub>th</sub> 単位)。Renewable energy は太陽熱利用: S.Th., 風力: Wind, 太陽光発電: PV, 地熱発電: G.Th., 及び太陽熱発電: SThPG の 5 種。S.Th. のみ熱単位(suffix:th)であることに注意。th 単位から電気単位(suffix: el)への換算は、熱から電気への変換効率  $\sigma$  に関係し、一般には熱単位  $\times \sigma$  = 電気単位となる。 $\sigma$  は現在の変換技術では大凡 0.3 ~ 0.4 とするのが妥当。

同 report によれば、2023 年現在で STh の設備容量が傑出して多いのは地中海に面した諸国(キプロス、ギリシャ、イスラエル、フランス領、トルコ、レバノン、パレスチナ、スペイン等)、続いてオーストラリア、中国、ヨーロッパ中西部(日射の条件がそれ程良くない地域)、ブラジルとなる。またこの分野の市場成長が顕著な国として、英国(!)、モザンビーク、インド、南アフリカ、ギリシャ、メキシコ等々が列挙されている。残念ながら、我が国はこの ranking には見当たらない(その理由に関しては次節で触れる)。

尚、集熱器市場に関しては、高性能真空管型集熱器が 58.47%、平板型高性能集熱器が 33.6%、pool 等の温水用の平板型集熱器 (unglazed collector: 集熱板表面に光選択吸収膜をつけない type や風防ガラスを付けない type 等の総称) が 7.4%、及びその他が 0.53% を占める。その他には、空気式集熱器(0.28%)、PV 複合平板型高性能集熱器(0.2%: 集熱と発電で全 energy 供給量が普通の平板型高性能集熱器のほぼ 3-4 倍期待できるとして現在相当の勢いで R & D が進められている)、及び集光式集熱器 (0.05%) が含まれる。尚、全体として大きな市場では無いが、空気式集熱器の市場規模では日本は世界 2 位となっている。これはこの分野で 1970 年代から牽引してきた小泉尚夫博士 (現 (株) 東洋ソーラーシステム研究所 COE) の御功績と言える。

世界の STh market の中で、その利用が成長している分野として、① ヨーロッパを中心とする地域暖房給湯 system (現在 336 の地域都市で 1,909 MW<sub>th</sub>、内訳はヨーロッパが 60%、その他 40% (その中で中国 93%、日本も 1 plant 0.9 MW<sub>th</sub> 寄与))、② SIPH (工業 process 用太陽熱利用) 分野。スペイン、フランス、及び中国で市場成長。その 42% は集光式高性能集熱器による大規模 system。適用分野は、化学プロセスや食品・農業プロセス (例えば、AI 製造 (ボーキサイトをアルカリ処理する初期段階 (250°C) と後半の濾過乾燥過程 (100°C) において大量の熱 energy が要る)、麦芽製造等) が挙げられる。

我が国の”carbon neutral”への取り組みに際し、今後の更なる再生 energy 導入加速化は不可欠な施策であるが、その中で太陽熱利用は住宅・ビルの冷暖房給湯のみならず SIPH 分野でも、もっと考慮されて良いのではないかと考えるが、如何であろうか? 世界の潮流は図 21 と前記にあるのだから。

尚、”世界の潮流” に関しては、STh だけに限る話では無いが、I E A は 2025 年 6 月 5 日、世界エネルギー投資報告書 (<https://www.iea.org/reports/world-energy-investment-2025>) を発表した。経済の不確実性や地政学的緊張にもかかわらず、クリーンエネルギー分野への投資の急増により、2025 年の世界全体のエネルギー投資額が過去最高の 3 兆 3,000 億ドル (2 兆 8,900 億ユーロ) に達するとの見通しを示した。その中で、再生可能エネルギー、原子力、エネルギー貯蔵などのクリーンエネルギー技術には、化石燃料への予想投資額の 2 倍に当たる 2 兆 2,000 億ドルの投資が集まるとしている。特に、中国は世界の約 3 分の 1 を占めるまでに成長し、太陽光発電、風力発電、水力発電、原子力、バッテリー、電気自動車 (EV) など幅広い技術に戦略的投資を進めている。クリーン energy 技術への大きな投資は、2025 年時点の世界の潮流がこの方向に向かっていることを顕著に示す。

ついでに、もう少しこの report を紹介すると、①投資動向は「電気の時代」が近づいていることを示す。10 年前は化石燃料投資が発電や電力網、蓄電技術への投資を 30% 上回っていたが、今年は電力関連投資が化石燃料供給投資より 50% も多くなる見込み。②世界全体では、低排出電力技術への投資が過去 5 年間でほぼ倍増し、特に太陽光発電やバッテリー貯蔵の投資が急増。バッテリー貯蔵投資は今年 650 億ドル以上に達すると予測されている。また、原子力への資金流入も過去 5 年間で 50% 増加し、2025 年には 750 億ドルに到達する見込み。③一方で、電力需要の急増により、特に中国とインドでは石炭供給への投資も続いている。中国では約 100[GW] の新規石炭火力発電所の建設が開始され、世界全体の石炭火力発電所の承認件数は 2015 年以來の最高水準に達する。④電力網への投資は年間 4,000 億ドルに達するものの、発電や電化投資の増加に追いついておらず、電力の安定供給に懸念が生じている。

### 1-6-2 太陽集熱器に関わる問題

まず、STh を今後とも進めるために最も重要な component である太陽集熱器に関する現状・問題点を整理しておく：

#### a) 世界の現状と問題点：

既に前項 1-6-1 で現状については概観したが、以下ではもう少し SHCDhW system の導入目標 (capacity の増加目標) に絞って付記する。

① 2021 年の IEA レポート [60] では、地球温暖化を 1.5°C に抑えるための施策の一つとして、『すべての利用可能なクリーンエネルギー技術の総動員、及び建物の脱炭素化のための技術と政策の急激かつ即時のシフトの必要性』が既に挙げられている。また、Mercure 博士 は SHC+Dhw system がこれらの sector での完全な脱炭素化において主要な役割を果たすことに疑いの余地は無いとも述べている [61]。IEA SHC Vice Chairman の Hall 氏の見積もり [62 a] によれば、結局 IEA の上記温暖化抑制の施策に応えるために、世界で SHC+Dhw system (給湯専用の太陽温水器含め) は 2030 年までに少なくとも 4 億台、2050 年までに 12 億台が稼働している必要があると指摘している。またこの目標達成には 2020 年代に少なくとも約 3 億台の太陽熱温水システムを展開する必要があることを示唆している (現状は、2000 年に 1900 万台、2010 年に 1.2 億台、2020 年に 2.56 億台、2030 年の予想 2.8 億台、文献 [62 b])。

② 数値が非常に高い理由の一つは、2000 年代までに設置された多くの低コストの太陽温水器 (特に、農村部を中心に) が、運用寿命を迎え、2030 年頃までに廃止されるので、供給熱 energy 維持のためにそれを代替せねばならない事も含まれよう。また、SHC+Dhw system が 1990 年代から 2015 年頃迄に大きく伸びた (2000 年にはせいぜい 2 千万台弱だったものが 2 億台迄達した) 理由は、そもそも中国の農村部での simple な太陽温水器の大規模な普及が反映している (日本でも 1950 年-1960 年代に似た状況があった)。その結果、2030 年には太陽熱の市場シェアが地球温暖化を 1.5°C に抑えるために必要な水準を大幅に下回る事も予想できる (Kramer & Haigh [62] の言う ”エネルギー技術展開の第二法則” の壁)。

③ ② に述べた ”壁” を乗り越えて、① の目標値を達成するためには、『技術的なブレイクスルーにより新たな形態の SHCDhW system や NSE system の開発を進める』他無い。

④ 即ち、いわゆる従来技術の復興による太陽温水器の製造を増産させ普及化させる方法だけに限定できない。理由は、これだと農村部への普及に限られるからで目標達成は覚束ない。従って、都市部での市場拡大を進めねばならない。

⑤ SHC+Dhw system を都市部で普及させるため何をすべきか? とすれば、前節で説明した EGC の様な高性能集熱器の R & D とその生産 system の強化、吸収式冷凍機のさらなる効率化や他の冷却技術の R & D と普及化、PV 電池等との hybrid 化 (1-6-1 でも指摘した)、さらには現代の AI や IT 技術と SHCDhW を hybrid 化した smart 化等々が必要な R & D target となる。



⑥ このような背景から、2022 年～2025 年の期間で IEA SHC Task 69 “Solar Hot water for 2030”が進行している [63]。この中では 2 つの sub task ( a) 太陽温水器 system、及び b) 太陽光発電 (PV) 自家消費型太陽温水器 system (PV と S 太陽温水器 hybrid 化) が活動している。この task の OA は中国の He Tao 博士と Australia の Robert Taylor 博士であり、日本は参加していない。

## b) 日本の現状と問題点

ソ振協の資料[64]によれば強制循環式太陽給湯（冷暖房も極めて少ないが統計には count されている）system と太陽温水器の設置実績（1973～2023 年）が図 22 に示す様に与えられている。この graph の評価は図中に記した。

同上文献の他 data によれば、前者の 1976 年～2020 年、及び 2009 年～2023 年の total（戸建住宅、集合住宅、業務用を合わせた）集積設置件数は、それぞれ、6,671,313 件、及び 82, 123 件。一方、後者の集積設置台数（統計の開始が 1986 年）は、そ

れぞれ 3,456,699 台、及び 471,825 台。参考文献[20 a]によれば、日本の 2020 年の全消費 energy 量は石油換算 0.265 億トン、全世界のそれは 133 億トンで、日本の消費量は世界のその約 0.2%と見積もられる。さすれば、荒っぽい言い方だが、本文に述べた Hall 氏の見積り（2020 年の全世界での設置目標台数 3 億台）の少なくとも 0.2%の太陽集熱機器台数分の寄与（597,000 台）が求められよう。この数字は前記の 2020 年迄の太陽温水器設置台数（3,456,699 台；ソーラーシステムは太陽温水器に比較して図中に述べた程度なので count しない）で評価すれば、日本の国際貢献目標値の約 5.8 倍に達し、全世界の消費 energy 低減にそこそこ寄与していると言えよう。先に 1-7-1 中の文献[ 59 ]では、2010～2020 の太陽集熱器＋太陽温水器の日本市場の”低調さ”が目立ったが、2010 年代以前の蓄積から積年台数では前述のような寄与が導かれる。但し、本文中で Hall 氏の懸念として紹介した、system の寿命とその交換・代替の問題の解決が計られなければ、この数値（5.8 倍）はたちどころに”下振れ”し、日本の今までの貢献は”過去の栄光”となる（集熱器の寿命は maintenance を小まめに行わなければ、甘く見積もっても 30 年程度との見方も、現実 data からできるので）恐れがある。もう一つの懸念は、最近の日本市場の低調さである。今後も続けば、2030 年は未だしも 2050 年代には世界貢献への list up はおぼつかなくなる。東京都の「熱と電気の有効利用促進事業」（令和 7 年度予算算:702 億円）、経産省の「給湯省エネ 2025 事業」等の補助事業もある現在、異業種参加を含めた元気ある makers による日本市場の再活性化を期待したい。

成熟した技術であるが故に、再興するには a)で紹介した Kramer & Haigh の結言『技術的なブレークスルーにより新たな形態の SHCDhw system や NSE system の innovation を進める』こと以外の処方箋は無いということだ。2024 年現在、世界上位 10 社（ドイツ 4 社、イタリア 1 社、スペイン 1 社、及びアメリカ 4 社）に ranking される太陽熱給湯 system maker は、こうした新しい技術と innovation を推進する革新的なプレイヤーの一例である（<https://www.verifiedmarketreports.com/ja/blog/top-10-companies-in-solar-water-heaters/>）。

## 1-6-3, 太陽熱発電 (Solar thermal power generation = STPG) の現状と問題（特に要素材料の観点から）

本項は私の専門分野で無いので、まったくの他者の言の受け売りとなるが、太陽集熱技術のもう一本の柱であるので、簡単に言及しておく。

現在の太陽熱発電の energy 供給量は 17TWh(図 21 参照) 程度である。これはこの system の安定的で商業 base に乗る稼働には desert 地帯の様な充分な日射量と日照時間が、どうしても不可欠であるからである。実際に現在稼働している STPG plants は Wikipedia [66 a, b]によれば、2020 年統計で商業ベースで 61 件が稼働している。いずれも前記の条件を満たす地域：モロッコ、US、スペイン、インド、イスラエル、

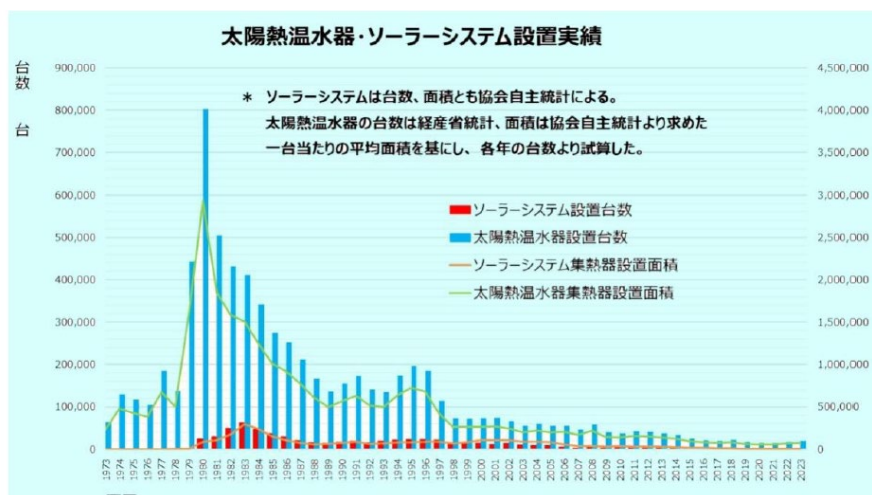


図 22, 1973- 2023 年迄の各年に設置された強制循環式太陽給湯 system（ソーラー・システム）、及び thermo-syphon(自然循環式) 太陽温水器の設置台数（左）と設置面積（右：m<sup>2</sup>）（after [65]）。前者は後者に比べて集積ベースで 20%、直近では 13%と圧倒的に市場規模は小さい。尚、市場への登場は SS 計画での SHC の初期開発がほぼ終わった 1980 年頃からで、市場の peak は 1983 年頃。1990 年以降現在に至るまで、市場は極めて低調に推移してきた。後者は 1980 年代前半に市場が急速に拡大し、1990 年代後半迄は市場の勢いがあったが、徐々に勢いを失って 2015 年以降は微々たる市場となっている。

チリ、南 Africa、UAE、Kuwait、 Saudi-Arabia、及び中国にある。また中国と南アで 6 件が建設中、モロッコ、チリ、スペイン、イラン、クウェートで 14 件が計画されている。しかし、新規計画ばかりではなく中止計画もいくつかある（アメリカ 7 件、インド 2 件、オーストラリアとスペイン各 1 件）。事情は夫々で異なるようだ[66b]。それぞれの plant の概要はここでは繰り返さない。稼働中、建設中、及び計画中の STPG の type 別では Palab Tr が圧倒的に多い。技術と経済の両面考慮からの選択とみられる。尚、最新の国別の plant 情報は文献[67] の database を参照されたい。IEA の 2019 年文献 [ 68] によると、2020 年は STPG 総発電容量 27 GW の内約 64.6%が Palabola Tr, 約 30.3%が SPT, 残り 5.1%がフレネル型で、2023 年は総発電容量 33.5 GW の内、Pala Tr, SPT, 及びフレネル型の占める割合は、それぞれ、49%, 44%, 及び 7 %と予想している。

図 23 に STPG 仕様（使われた技術）別の最大容量 plant list を代表例として挙げておく [after 66b]。

STPG の R & D 課題は今から 15 年も前 2010 年の IEA Report [69] に既に指摘されている様に、① 新しい材料（耐熱性太陽光吸収材料、高温潜熱/顕熱蓄熱材、耐久性のある高反射 coating 材等）や設計（それらを用いる receiver、蓄熱槽、桶型双曲面反射鏡、追尾式平面反射鏡 (Heliostat)等の component 設計等）により、コストを削減し、商業化の可能性を高める技術の R & D、及び ② 太陽光は日照時間に依存し、夜間や曇りの日には発電ができないため、安定した電力供給のための、back up system としての熱エネルギー貯蔵の改善（効率的な熱エネルギー貯蔵技術 R & D）、及び Back up system innovation (高温集熱の機能を活かした太陽 fuel の製造と貯蔵技術 R & D、太陽 fuel との hybrid 化の system 技術 R & D)、が依然として R & D theme と設定されている。この内、太陽 fuel は通常以下の 4 項目を指す：① 水素の生成（太陽炉等の超高温発生を使用して水を直接、あるいは大規模 PV system 利用による電気分解で製造する）、② 熱化学反応（CSP の使用により、所定の化学反応に必要な高温を駆動し、水素、アンモニア、ヒドラジンなどの燃料を生成）、③人工光合成（太陽光を利用して二酸化炭素を有機化合物に変換する人工光合成）、④ 貯蔵と利用（太陽 fuel を後で使用するために貯蔵し、化石燃料や電池の代替とする）。この内③は STPG/CSP に殆ど関係ない。

| Technology type                           |                         | Name                                       | Country                                                                                                                  | Location                          | Coordinates                            | Capacity MW | Notes and references                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Solar power tower                         | without thermal storage | Ivanpah Solar Power Facility               |  <a href="#">US</a>                     | San Bernardino County, California | <a href="#">35°34′N 115°28′W</a>       | 392         | Completed on February 13, 2014 <sup>[10][11][12]</sup> The station uses natural gas as supplementary fuel.                                                                                           |
|                                           | with thermal storage    | Ouarzazate Solar Power Station             |  <a href="#">Morocco</a>                | Ghassate (Ouarzazate province)    | <a href="#">30°59′40″N 6°51′46″W</a>   | 510         |                                                                                                                                                                                                      |
| Parabolic trough                          | without thermal storage | Solar Energy Generating Systems (SEGS)     |  <a href="#">US</a>                    | Mojave Desert, California         | <a href="#">35°01′54″N 117°20′53″W</a> | 310         | Collection of 9 units <sup>[24][25][26][27][28][29][30][31][32]</sup> The station has gas firing facility to run the units during night time.                                                        |
|                                           | with thermal storage    | Mohammed bin Rashid Al Maktoum Solar Park  |  <a href="#">United Arab Emirates</a> | Dubai                             | <a href="#">24.7547°N 55.365°E</a>     | 600         | 15 hours heat storage. The biggest solar thermal power station with total capacity 700 MW. 600 MW parabolic trough and 100MW solar tower power station. <sup>[1]</sup>                               |
| ISCC with parabolic trough                |                         | Martin Next Generation Solar Energy Center |  <a href="#">US</a>                   | Indiantown, Florida               | <a href="#">27°03′11″N 80°33′00″W</a>  | 75          | Completed December 2010 <sup>[76]</sup> Basically combined cycle power plant running on natural gas. Solar energy is supplemented to reduce the natural gas consumption for the same station output. |
| Fresnel reflector without thermal storage |                         | Dhursar                                    |  <a href="#">India</a>                | Dhursar, Jaisalmer district       | <a href="#">26°47′N 72°00′E</a>        | 100         | Completed November 2014, referred as 125 MW is some sources <sup>[42][43][44][45]</sup>                                                                                                              |
| Dish Stirling                             |                         |                                            |                                                                                                                          |                                   |                                        |             | No utility scale installations currently operational, 1.5MW Mancopa Solar was largest                                                                                                                |

図 23. 2020 年時点で type 別 STPG の最大の plant (発電所) (after 66b), type は: solar power tower (SPT): タワー集光型 (蓄熱槽の有無で 2 種に分かれる)、parabolic trough (Parab Tr): 桶型双曲面集光型 (蓄熱槽の有無で 2 種に分れる)、ISCC with Parab.Tr.: 火力と桶型双曲面集光型 STPG hybrid 型、Fresnel reflector (Frm) without thermal storage: 蓄熱槽の無いフレネル反射鏡集光型、及び、Dish Stirling: 放物面鏡集光式スターリングエンジン型、の 5 種。但し、Dish Stirling は稼働中、建設中の plant は無い。計画中の Iran の 72MW (dish を太陽追尾) 容量とアメリカで中止になった 750 及び 850MW 容量のみである。

IEA は SHC 以外の working party として、集光式 STPG/CSP の R & D (工業 process への適用も含め) 促進を計るために Solar `PACES` (Solar Power and Chemical Energy Systems) 国際共同研究 platform の活動を 1977 年から start させている [70 a]。この platform は毎年 “Solar PACES (year)” として 400~500 人強規模の国際学術会議を主催しているが、on-line Proceedings が閲覧できる直近 2022 年 [70 b] を参照すると、会議は上記の課題を含んだ session (Advanced Materials (SPT や Dish 用 receiver に用いる耐熱高性能セラミクス皮膜や耐高温性光選択吸収 coating 等の集熱 coating の theme 等)、Manufacturing and Components、Thermal Energy Storage Materials、Media and System (熔融塩や微細粒子利用の蓄熱/熱輸送の theme が多い)、Solar Collector Systems (SPT や Dish 用の追尾平面鏡 (heliostat)) 等の theme が多い)、Emerging and Disruptive Concepts (次世代 theme; 常圧空気式 receiver R & D 等々の新しい試み)、Measurement Systems、Devices and Procedures、CSP Integration、Markets, and Policy、及び 運転計測・評価法、信頼性、及び plant 保守等) から構成されている事が判る (主要 session 中で私が注目した発表 theme を () 中に紹介した)。一方、2022 年の国際会議主催者アメリカ DOE の A.Shultz 博士によれば [70c]、会議で発表さ

れた技術 innovation resume は：① 最先端の商業展開や次世代の R & D におけるエキサイティングな進展が強調された、② 新興商業市場に焦点を当て、電気や太陽熱を利用した長期間の費用対効果 (CP) の高い熱エネルギー貯蔵や、太陽 energy 利用により産業および化学プロセス熱供給に使用されている大量の熱エネルギーの脱炭素化への取り組みが紹介された、③ サンディア国立研究所と米国 NSTTF ( 国立太陽熱試験施設) 傘下の第 3 世代 (Gen3) CSP 試験施設 (MW 規模、固体粒子熱輸送媒体を使用して 700° C 以上の熱を収集、貯蔵、供給できる完全統合型熱輸送および貯蔵システムを実現) の見学を通して最先端 R & D に触れた、④ 豊富で手頃な価格で信頼性のあるクリーンエネルギーソリューションのブレークスルーを加速するために、DOE が発表した Energy Earthshot Initiatives について紹介できた (この中では、主に 3 つの目標を設定： i) 10 時間以上の持続時間を提供するグリッド規模のエネルギー貯蔵システムのコストを 90% 削減し、貯蔵から供給される電力のコスト目標値を \$0.05/KWh にする、ii) 2035 年までに少なくとも温室効果ガス排出量を 85% 削減するコスト競争力のある脱炭素化産業熱供給技術の R & D を目指す、及び iii) 太陽 fuel 開発に於いて、水素製造コストを 80% 削減し、\$1/Kg を目指す。)

このように CSP の R & D では、住宅建物用の SCHDhW の R & D と違って、高温で利用出来る蓄熱 system R & D (材料、熱注出や運転 system (熱媒、太陽 fuel 含め) が重要な役割を果たすことが判る。結局のところ、この役割を果たすための技術 innovation の基礎は、我々が名工研 +  $\alpha$  で展開してきた集熱や蓄熱材料の研究、集熱器評価 system の研究、さらには太陽炉の高温利用の研究の outputs (関連するものは該当箇所に太線で表示した) にあることは明らかである。

### 1-7 次世代 (先端) 太陽熱利用技術研究開発 (Adv. SE. R & D)

本来なら本 theme については、最終 Chapter として別途記述するのが archive としての体裁なのかも知れないが、“趣旨書き”に予告した通り、Chapter 1 で紹介出来た幾つかの材料の後継例として紹介しておく。本 Chapter の後、Chapter 2~5 に展開される“物語”としての研究 outputs (各論) が、現在世界で隆盛に取り組まれている Adv. STE. R & D (名工研での SS 計画に関して述べた Ch.1-4-1 の NSE とは異なる、現在の STE R & D) にとって基礎土壌の役割を担っていることを今一度 take note する。

とはいっても、全部を網羅することは不可能なので、直近 3 年程度までの範囲に限って、以下を参照して得た topics を取り上げる：1) “Google scholar” から私のところにほぼ毎日送られてくる、① “自身の論文 (過去~2024 年に出版された国際学術誌) の引用”情報 (但し、世情 notorious な (“ハゲタカ journal”と呼ばれている雑誌：例えば、MDPI、Frontier 等) は除く)、② “研究分野の関連新論文”、及び ③ “(著者が種村が特に読んで欲しいと希望している) 新論文、の category の中から、1-7-1 及び 1-7-2 項では主に①を参照して話題を絞る。その結果、名工研で start させた研究から、私の光選択吸収膜、及び ThC 調光窓を選び、次に、2006 年以降の中国の研究機関・大学の苗蕾博士 (現広西大学物理科学与工程学院教授、名工大博士後期課程で研究指導した。旧名工大プロジェクト准教授、旧ファイナセラミックスセンター副主任嘱託研究員、旧中国科学院广州能源研究所教授、現在兼任桂林电子科技大学教授、旧芝浦工大特任教授) との共同研究で展開した、新しい太陽熱利用技術 (2 theme) を取り上げ、それぞれの現在の発展した姿を紹介する。

更に。今回残念ながら時間的制約から協力を得ることが難しかった、『蓄熱研究 group』に代わって、7 節 5 項 (蓄熱技術) において、主に MIT Tech. Rev. (日本版) に直近 2-3 年以内に紹介された、顕熱、及び潜熱蓄熱材・system の R & D topics の項目を順不同で挙げ、本 Chapter の執筆者としての責任を果たしたい (古酒を「新しい革袋に盛る」との印象もあろうが)。

#### 1-7-1 集熱材料 (光選択吸収膜)

さて集熱技術において最も重要な首記に関して最近の研究動向を述べておく：

光選択吸収性とは太陽光の波長範囲のみ選択的に吸収し、温度 T に表面が加熱された時に、そこからの熱放射を限りなく zero に近づく物性 (solar selective absorbing: SSA 特性と呼ぶ。また、これ以降 SSA coating: SSAC と略) を言う。SSAC は、Israel の Weissman Lab. の H.Tabor [71 a, b] 教授によって、高性能太陽温水器の集熱面に Ni-Cr black coating として先ず実現された。その SSA の発現原理は、metal compound (半導体) と metal 粒子をサーメット膜として、その組成を金属基板から表面に向かって変化させ、各層の光学屈折率をなだらかに変化させて実現されると考えられる。今後この原理による SSAC を cermet solar selective coating (CSSC と略) と呼ぶ。またこの方式による SSAC は、この後今日迄、metal (compound) black coating 等、更には、ETSC やそれ以上の温度の Parabolic Trough 型 CSP (高温用) を含めて様々な



variation の集熱膜を実現してきた。Sidney Univ. Group の考文献 [43] もその典型例だ。

日本では、住宅・ビルの SHCDhw system 用の太陽集熱や太陽温水器で使用する SSAC については、既に成熟産業化していて R & D の必要度は減少していると考えている。しかし、世界に目を転ずれば H.Z.Tabor 教授の 1950 年代から今日まで 70 年間にわたって、太陽熱利用技術の対象とする温度（融雪や pool 温水等の低温から熱発電あるいは太陽 fuel 製造の 7-800K の高温）別に光熱変換効率（後出）の高性能化、高耐久性化（CSP の粒子受容器に用いる場合には機械的耐久性も求められる）、及び高い C.P. を求める R & D 課題が膨大な研究者群によって展開されてきた。そして、今もその流れが衰えることなく続いている。このことは、以下の最近の学術動向からも伺える。尚、説明は略すが、SSA を発現する物理 mechanism は CSSA 方式ばかりで無いことを、ここで指摘しておきたい（フラクタル度の高い表面テクスチャリング制御による例は以下に記述。他に關しては文献 [4] の p72- 80 参照）。

Google の引用情報で、私が名工研-名工大退職後に、中国科学院広州能源研究所（CSA-GIEC）で行った Xiao- 苗-種村の研究論文 [72] が息長く引用されている（2024 年 9 月迄に 150 編の論文、12 年間の平均で ca (約) 1 本/月）ことから判る。この論文の骨子は：

- ① SHCDhw 用の高性能平板型・ETC 集熱器に利用する SSAC としての酸化銅薄膜をワンステップ化学変換法により簡便に作製。
- ② X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、UV-VIS-NIR スペクトル、フーリエ変換赤外 (FTIR) スペクトルを用いて、薄膜の組成、構造、光学特性を評価し、薄膜の組成、構造、光学特性は、反応温度、時間、NaOH 濃度に大きく影響されることを明らかにした。
- ③ 反応温度を 40°C に固定した場合、作製した薄膜は純粋な立方晶  $\text{Cu}_2\text{O}$  から構成された。
- ④ 薄膜の表面形態は、反応時間が長くなるにつれて、正形状構造（反応時間  $\leq 25$  分）から多孔質帯状構造（反応時間  $\geq 30$  分）へと変化した。
- ⑤ 反応時間が 5 分を超えると  $\text{CuO}$  が出現し、反応時間の延長とともに  $\text{CuO}$  の含有量が増加。さらに、反応温度の上昇に伴い、60°C/10 分および 80°C/5 分ではベルト状構造が容易に形成される。
- ⑥ NaOH の濃度を下げると、 $\text{CuO}$  と多孔質ベルト状構造が形成される。同時に、膜厚は反応時間、温度、濃度の増加とともに増加する。
- ⑦ ベルト状構造を有する  $\text{CuO}$  を含むフィルムは高い吸光度 ( $>0.9$ ) を示し、フィルムの放射率は反応時間の延長とともに増加した。組成、構造、光学特性の組み合わせから、光のトラップのような多孔質ベルト状構造（これは後述する、当に“テクスチャード表面”と言える集熱膜の表面形状）は吸光度 ( $\alpha$ ) を大きく向上させ、薄膜の組成、厚さ、粗さは放射率 ( $\epsilon$ ) に大きく影響することが推論される。
- ⑧ 最も高い光熱変換効率（通常、光選択吸収膜の太陽光吸収率 ( $\alpha_s$ ) と使用温度 T での全球全波長放射率 ( $\epsilon_T$ ) の比で簡易的に評価する）は、80°C/5 分で作製した薄膜で **11.75** ( $(\alpha_s/\epsilon_T)=0.94/0.08$ ) を有し、 $\text{CuO}_x$  薄膜が高性能な光選択吸収体として機能することを明らかにした、であった。引用した論文を分析すると、①に記述したワンステップ化学変換で化学組成を様々に変えて光選択吸収性を controll できること、⑦のテクスチャー構造生成が関心を惹き、SHCDhw 用の SSAC と言えども、前述の高性能、高耐久性、及び高 CP 性を追及する R & D が依然多く実施されていることが判る。また、本論文は Chapter 1-7-3 に述べる、最近急速に R & D が進展している DSSG の吸収体に用いる SSAC nano 粒子としての高い注目度を持たれていることを付記しておく。

次に SSAC の R & D の現状と将来展望の論考のために、先ず、過去から最新の報告の encyclopedia として評価できる review paper のいくつか [73a,b,c] を読者の便宜のために紹介し、その後に innovation 性の高い文献 [73b] により、特に CSP (STPG+solar fuel) 等高温用の SSAC 事例、更に、1-7-2 節で述べた Gen 3 CSP の receiver 面の事例 [74] を紹介しておく：

前者は、600°C で光熱変換効率が 0.83 以上で耐熱性を発揮出来る SSAC の候補は CSSA を二重層にしたセラミックス系の材料（組成）を挙げている。尚、用いるセラミックス材料の組成は酸化物系と窒化物系とし、その構造は多層膜型を採る。具体的には：① 酸化物系多層 coating では例えば、 $\text{W-Ni-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W-Ni-YSZ}$ 、 $\text{W-Ti-Al}_2\text{O}_3$  は、長期的な熱安定性に優れている、② 遷移金属窒化物多層 coating では、優れた機械的特性と熱安定性とその構成層から期待でき、特に  $\text{MoN}$  または  $\text{HfN}$  ベースのコーティング ( $\text{AlMoN}$ 、 $\text{AlHfN}$ 、 $\text{HfMoN}$ ) が、より高温に適している可能性がある（SS 計画の初期に、我々は  $\text{HfC}$  で実験したが、評価機器が十分でなく、論文化を見送った）、③ シリコンおよび炭素元素の導入も、遷移金属窒化物吸収体の熱安定性を向上させる方法となる。

後者の Gen3 CSP は、750 [°C] 以上の動作温度で receiver のセラミックス材料の太陽吸収率を向上させる方法として、世界でも初めての革新的アプローチ、即ち receiver 吸収体表面にフラクタル構造を持った表面凹凸を形成する[74]（彼等はテクスチャリングと記述している。“テクスチャード面”も同義語）を採用しているので、以下に簡単にこの innovation の概要を紹介しておく：① 吸収体表面は、表面プロファイル測定から独自に決定されるフラクタルパラメータに基づいて記述できる、②フラクタル表面と太陽入射光の相互作用は、磁波伝播のためのマクスウェル方程式を解くことで数値的に simulation できる、③その結果から、太陽光吸収率はフラクタル次元と表面テクスチャリングの“multiscale asperity height of the surface”（訳語は『表面の多スケール凸部の高さ』：物理的意味は、表面の微細な凸部（asperities）の高さ（表面の粗さや凹凸の程度を示す parameter の一つ）を複数のスケールで測定したもの。異なるスケールでの凸部の高さを考慮することで、より詳細な表面の特性を理解することが可能となる）の“高さ”の増加に伴って増加することが示される、④この理論モデルで、電着された銅（Cu）、一酸化銅（CuO）、および銅マンガン酸化物（CuMnO）表面のスペクトル吸収率の実験測定と密接に一致することが示された、⑤フラクタル表面のテクスチャリングにより、反射率が一桁以上減少し、CuMnO の吸収率は 0.98 以上となった、⑥初めて、太陽吸収率を大幅に向上させる効果的な手段として、基礎的な物理学の理論的記述の有効性が示せた。

さて、SSAC の主流が今後とも CSSA やフラクタル度の高いテクスチャード構造面とし、SSAC の R & D の未来を展望しておく。先ず、SSA を光と物質の相互作用によって生ずる物性と捉えれば、SSA の分光特性は以下の手順で simulation 可能となる [75]:

① 各層の境界の形状（テクスチャー構造記述パラメータ（フラクタル度、凹凸の周期性、凹凸のアスペランス、凹凸間の平均 size、入射波長とその size 比等）、層内の粒子形状と組成比、及び構成粒子の光学複素屈折率等の data、及び、不均一物質中での効果的な媒質の特性（誘電率や透磁率）を決定するため）の物理的 model（Maxwell-Garnet 理論 [76 a,b]、あるいは Bruggeman 理論 [77]）、更には電磁波の振る舞いを正確に予測するための回折理論 [78]、等を総動員して、各層の複素屈折率を決める。

②入射光の波動方程式（Maxwell の電磁方程式）を設定し、SSAC 構成の諸層の境界面の幾何学的形状を考慮し、各層の境界での反射・透過を計算する。

③各層の反射率と透過率を合算し、全体の反射率と透過率を求める。

このような simulation で最も重要、かつ厄介なのは、①の手順である。このため、もし物質の様々な現実条件（形状、size、組成、等）を網羅した膨大な材料の複素屈折率 data が蓄積されれば、生成 AI の助けを借りて、所謂 material informative により、使用温度条件に応じた、耐熱性や CP の良さを持った最適な材料設計を可能にする期待が持てる。現在簡単な積層 system で各層の光学複素屈折率を与えれば、分光特性を無料で計算出来る on-line resources も既に稼働している[79]。

## 1-7-2 次世代型調光窓の R & D

### a) 従来型 TC の新規 R & D

本材料に関しては、Chapter 3-2 で、金平実博士（（現、中国長三角先進材料研究院海外招聘特別研究員、前中国科学院上海硅酸盐研究所（CSA-SCI）教授、元名工研主任研究官）を実行中心に、反応性 DC スパッタリング法により  $V_{1-x}M_xO_2$  (M: 遷移金属、転移温度を 67°C から下げるために、主に 6 価の金属導入) 膜に関して、その『相転移前後での太陽光波長域透過率変化幅（ $= \Delta T_{sol}$ 、以降、“太陽光透過調光能”或いは“太陽光調光能”という）』拡大、及び可視光全波長域透過率（ $= T_{lum}$ 、以降、可視透過率という）拡大、及び調光温度（相転移温度、MIT 温度）の低温化の基礎研究の outputs を簡単に紹介する。しかし、後述する厄介な問題から日本ではこの膜を coating したガラス窓は、現在迄に商業化に到らなかった。

一方、中国では 2000 年代後半からこの材料の R&D は猛烈な勢いで進み、一部 2010 年代に商業化もされた。現在その market は一旦 shrink した（当初からその欠点と言われていた調光時の色調、調光の speed と調光温度幅の存在（調光が想定した温度と synchro しなくて”だらだら”進行する）（これに関しては Chapter 3-4 節で詳述）、膜自身の低温相及び高温相の両相での太陽光吸収率の大きさ（Chapter 3-3 節で説明）、及び耐久性の問題から、省エネを目的とした市場需要が今は無い：金平博士私信）。そのため、こうした欠点を克服して次の stage へ進むための学術 level での V-O 系材料の R & D 活動が今も活発に行われているので、関連する課題について、私や金平博士が独立に直近まで進めてきた”EC と TC 機能複合化”

の流れを言及する。

上記の R & D の活発なことは、Google scholar の引用報告からも確認出来る：即ち、金平博士を含む名工研 G による約 30 年前の初期の論文 [80 a,b,c,d] は引用総数（月平均引用数）がそれぞれ、154 (0.4), 159 (0.5), 283 (1), 及び 137 (0.5) を数え、2024 年迄連続で引用されている。また、私が中国の学生-研究者と CSA-GIEC で行った研究論文 [81 a, b] が息長く現在も引用されている状況もある（前者は 10 年で 120 編 (1) ）、後者は 9 年で 73 編 (0.7)。尚、金平博士の supervise による CSA-SCI（中国科学院上海陶瓷研究所）研究 G も、精力的に 2000 年代から今日まで多数の論文を学術誌に発表している（例えば review 文献[82] (12 年間の引用数：695 編 (5) 等。またこれ以後もその業績については言及する)。以下に「次の stage とは？」に進むために我々の論文[81 a, b] の内容と意義を纏めておく：

先ず、これらの論文の対象である Thermochromic (熱調光, = TC) 材料の特性を Chapter 3-3 に先駆けて簡単に紹介しておく：

① 熱により相変化を起こす固体状態や液体状態に有る無機物や多くの有機物（smart polymer、本 Chapter 5-3-b）は知られている [83][84]。

② その中で、遷移金属酸化物/硫化物（transition metal oxide: TMO, transition metal sulfide: TMS）はいわゆる強相関電子系（金属中の  $d$  軌道電子と酸素中の  $p$  電子軌道は混成して波動性を獲得するが、 $d$  軌道電子は金属内に止まろうとする。その闘ぎ（せめぎ）合いの結果、電子間の相互作用が無視できないほど強く、電子の運動や状態が互いに大きく影響し合う現象を指す。このため、単純な独立電子のモデルでは説明できない、複雑な以下に例示する物性が現れる）で、様々な外的刺激（温度(熱)、圧力、電場、光）によって、結晶構造変化を伴う金属/絶縁体（あるいは半導体）相転移（metal-insulator phase transition: MIT とこれ以降略記）が出現し、1966～1967 年くらいから光学特性変化が詳しく測定され、多数（TMO では、 $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  等、TMS では  $\text{NiS}$ ,  $\text{FeS}_{12}$  等）知られるようになった [85-87]。

③ 論文[86]から、住宅やビルの室内温熱環境コントロールのための調光窓に使用が可能な物質は、ca 340K (68-67°C) で MIT を起こし、太陽光調光能、や可視透過率も比較的大きい  $\text{VO}_2$  が候補と考えられる。

④  $\text{VO}_2$  は低温側で band gap の小さい半導体で単斜晶（monoclinic）(=M 相（特に、M1 相）)、一方高温相は導電体（金属）で正方晶（tetragonal）-Rutile 型（ルチル型）となる。

⑤ 酸素の化学量論比の変動によって、V-O 系は異なる結晶構造や物理的性質を持つ多形を示す。酸素の濃度が高いときには、 $\text{V}_2\text{O}_5$  や  $\text{V}_2\text{O}_3$  等、逆に酸素の濃度が低いときには、VO や  $\text{V}_2\text{O}$  等が形成される。よって、 $\text{VO}_2$  を形成するためには非常に狭い範囲（精密）に酸素濃度を調整制御する必要がある。

⑥  $\text{VO}_2$  の MIT 転移温度は応用先で必要とされる MIT 温度に金属元素(M) の添加によって調整 ( $\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$ ) せねばならない。そのために添加する金属の価数については、MIT 温度減少には高価数（5 価以上）の、温度上昇には低価数（3 価以下）の金属が使用される。例えば、5 価の Sr や Br、6 価の W や Mo、7 価の Re 等は MIT 温度を低下させ、3 価の Mn 等は上昇させる効果がある（M1 単一相からなる  $\text{W}^{6+}$  添加ナノ rod  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) 集合体の MIT 温度が  $x$  と共に減少する物理的 mechanism は Mott-Hubbard model で説明出来る[88]（強相関電子の相関性が弱まる）事は Chapter 3-4 で詳述する。

⑦ 尚、文献[89 a-d]（用いられた試料：[89a]は nano や micron 結晶、[89c]は nano wire 結晶、及び [89d]は amorphous 膜を annealing した薄膜）によれば、6 価金属(M)を doping した  $\text{M}^{6+}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  では、 $\text{VO}_2$  の低温相（non-conductive、半導体・絶縁体）に M2 相（M1 相とはやや異なった原子配置を取る）や T 相（tetragonal = 三斜晶系）が現れることがある（この他に、B（正方晶）、A（斜方晶）、C（Charge-ordered phase）、立方晶。この相は、特定の温度範囲で酸素イオンの配置が特定のパターンになることで特徴づけられ、電荷秩序が関与するため、電気伝導性や磁性において興味深い性質を示す）の競合相の報告もある[90 a,b]）。ドーピングにより、内部ひずみが引き起こされ、それが M2 相や T 相の安定化を促進するからと言われている。通常の M1 相は低温側の安定相で、V-V 原子間距離の変化により形成されるペアリングが特徴。一方 M2 相は M1 相と似た構造であるが、V 原子のペアリングが不完全な部分があるとしている（尚、3 価以下、及び 5 価や 7 価の金属 doping による内部歪みが、競合する M2 相や T 相の安定化をもたらすかどうかは未だ不明で、今後の基礎研究が要る）。また M1 相の競合相の出現も⑥で説明した V-O 系の”多形 (polymorphism)”に関連する。尚、文献[89 b]は M2 相が MIT 転移温度を減ずるとしているが、これも未だ議論の余地がある。現在の知見では  $\text{VO}_2$ (M1/R)のみが室温近くで完全に可逆的な MIT を示し、熱調光窓やセンサー等への応用に適していると認識されている。

⑧ 前記⑥及び⑦より、M1 単相の  $\text{M}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  の作製には酸素濃度の調整始め、annealing 温度と時間調



整、更には、ナノ粒子の作製過程の精密管理等、念入りな“実験条件の特定”が必須となる。

⑨ 上記の物性を有する VO<sub>2</sub> ベースの材料を熱調光窓として実装するためには以下の特性（基準）を満たす必要がある：a) MIT 温度 ( $T_i$ ) が環境温度に近い (<25° C)、b) 可視光透過率 ( $T_{lum}$ ) > 40%、および c) 太陽光調光能 ( $\Delta T_{sol}$ ) > 10% [91 a, b]。さらに、分光学的特性として、b) に加えて、V-O 系自身の太陽光吸収率を増加させる、本質的問題も実は有る。この中で、先ず b) の VO<sub>2</sub> 膜の低い  $T_{lum}$  は、短波長側での強い band 内および band 間吸収に起因すると考えられている [92 a, b]。温度  $T_i$  を室温まで低下させる効果的な方法は上記⑥の通りであるが、特性 b) と c) は通常相反するので、 $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  の要件をバランスさせることは難しくなる [93]。従って、経済的方法で  $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  の両方を同時にかつ大幅に向上させるには、さらに厳しい課題が発生する。この課題を解決すべく、多くの研究者が現在まで長年努力している。

先に挙げた論文 [81 a, b] はこのような背景で生まれた成果である。先ず、趙博士筆頭の我々の論文 [81a] から解説しておこう：

この論文の目的は  $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  両特性の向上を目指して、VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 複合フィルムを再現性のある経済的な溶液処理法で作製する戦略を見つけることである。この論文に先立つ知見は：

① 従来、金平博士等による  $T_{lum}$  向上のために高反射率の誘電体材料 (SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub> 等) の単層/多層の反射防止 (AR) 層を堆積させる方法 [94] [95]がある。

② しかし、AR 層形成のために追加の加熱プロセスを必要とするため、近赤外 (NIR) 調光性能を損なう可能性が高いこと。さらに、AR 層の膜厚およびその微細構造は、最終的には VO<sub>2</sub> 系-AR 層複合膜の光学特性と調光性能に顕著な影響を与え、さまざまな厚さの VO<sub>2</sub> 膜の透過スペクトルを診断すると、 $T_{lum}$  の向上は  $\Delta T_{sol}$  の向上をどうしても犠牲にする [96]。

③ 論文[97]は前例のない高い可視光透過率 (81%) を持つ新しい周期的多孔質構造を提案したが、太陽光調光能は 2000 nm で約 23%に過ぎなかった。結局のところ、我々の知る限りにおいて、ここに述べたいずれのアプローチでも、 $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  の両方を向上させることは適わない。

④ SiO<sub>2</sub> マトリックス中に分散した VO<sub>2</sub> ナノ結晶は、従来の VO<sub>2</sub> 薄膜と比較して、NIR 波長域の調光能を損なうことなく、優れた  $T_{lum}$  を示す新しい経路として最初に実験的に注目したのは文献 [98] 。

⑤ VO<sub>2</sub> ナノ粒子と高透明材料を複合化したナノコンポジット材料の考え方が、その独自の特性から魅力的な関心を集め。Uppsala 大学の Granqvist 教授の Group [99] は光学計算により、誘電体マトリックスに分散された VO<sub>2</sub> ナノ粒子は、純粋な VO<sub>2</sub> フィルムよりも高い  $T_{lum}$  および優れた  $\Delta T_{sol}$  を示し、望ましい光学性能を達成するための新しい視点を提供した。

⑥ このコンセプトに触発され、VO<sub>2</sub> ベースの複合粒子を製造した後、それらをガラス或いは柔軟な基板上に流し込んで、優れた ThC 特性を持つ film を作製する先駆的な研究 (金平博士等 CSA-SIC+上海科技大学 G, [100] [101] [102]) が報告されている。それらの作製法や評価の詳細は原論文を参照していただくこととして、関心の高い  $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  の変化値 (単なる VO<sub>2</sub> の場合との差異) を文献順に参考までに記しておく (文献[101] (22.2 --> 55.3 %, 13.6 --> 7.5%), 文献[102] (31.7 --> 36.0 %, 8.4%) (括弧内 1 番目の数値が  $T_{lum}$ 、2 番目が  $\Delta T_{sol}$ 、記号 --> は変化を意味する))。及び、

⑦ 前記の VO<sub>2</sub> ベースの複合構造に関するこれまでの研究は、主に純粋な VO<sub>2</sub> (M1)粒子を事前準備し、それに続く composite の形成といった物理的な二段階プロセス (真空中)で行われてきた。これは、とりもなおさず、VO<sub>2</sub> ベースの複合構造を直接製造することの難しさが、本項目前半

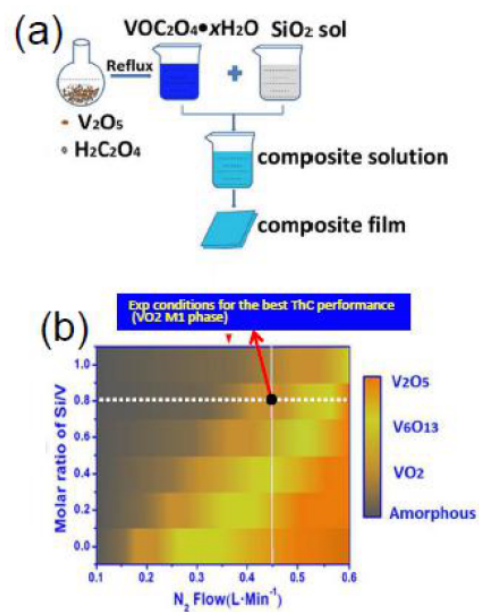


Fig. 24. 論文 [81a] で用いられた溶液 reflux 法の flow chart (a) と、ガラス基板上に合成された VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> composite film の窒素ガス流量と Si/V モル比の関係 (b)。得られる V-O の多形を 2 つの parameter の領域に重ねた。Si/V の溶液モル比が 0.8、及び窒素流量 0.45L/min のとき、 $T_{lum}$  と  $\Delta T_{sol}$  が単相の VO<sub>2</sub> から最大の改善を達成する。このとき MIT 温度は 65.8°C、その hysteresis loop 幅は 17.4°C、Si の filling factor は 0.56%、及び膜の Si/V モル比は 0.83

の④で記した様に  $\text{VO}_2$  形成には真空中での焼成雰囲気を精密に制御する必要があることと密接に関連している。

等々である。このような理由から、複雑な真空プロセスを経ずに  $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$  composite film を直接製造するための化学法の開発は、非常に重要かつ挑戦的な意義がある。

本論文の成果は：

① 図 24 a) に示す様な溶液 reflux 方法を用いて、先ずガラス基板上に  $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$  複合フィルムを直接合成し、次に焼成に際しては窒素ガスの流量を変えるだけで、異なる Si/V モル比の純粋な  $\text{VO}_2\text{-SiO}_2$  composite film (M1 相) を得ることに成功した (得られた膜の V-O 多形結晶系と窒素ガス流量、及び Si/V モル比の関係 (相図) は図 24 b) )。

②  $\text{VO}_2$  フィルムと比較して、Si/V のモル比が 0.8 に達したとき、 $T_{lum}$  は 18.9% (29.6%から 48.5%) の改善が見られ、 $\Delta T_{sol}$  は 6.0% (9.7%から 15.7%) の増加が達成された。

③ 有効媒質理論 [76] [77] [98]に基づいて composite film の光学スペクトルをシミュレートし、充填率 (filling factor) が 0.5 に達したときに最良の ThC 特性が得られ、これは実験結果 ( $f=0.56$ ) と一致する。

④ 熱負荷試験によって酸化に対する化学的安定性の向上を確認した。及び、

⑤ W を MIT 温度を環境温度に低下させるために導入できた等々、スマートウィンドウとしての応用に必要な ThC 特性を維持している。この点が『 $\text{VO}_2$  ベースの ThC 窓の実用化を促進する新しい道』として多くの研究者に評価された innovation と考えている。

次に陳-苗-種村の論文[81 b]について解説しておく。目的は、論文[81a]とも若干関係する (composite 膜の出発物質についても用いられる) が、MIT 温度以下では競合相の無い”M1 単一相からなる高結晶性を有する  $\text{W}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_2$  のナノ形態材料 (粉体)”を水熱合成法で作製し、ThC 特性を高める戦略を見つける事である。

水熱合成法を用いるのは、ナノ形態生成に定評がある方法である事に加え、特性の再現性の高さと物理法には無い flexibility, そこから派生する経済性等を担保できることを考慮したからである。

本研究以前のナノ形態材料合成に関する知見は以下に纏められる：

① 低温水熱反応は主に  $\text{VO}_2(\text{B})$  ナノベルトやナノロッドを生成し、その後、熱処理を適用して  $\text{VO}_2(\text{M/R})$  に変換することが行われたが、形態はほぼ破壊された[103 a,b], 及び、

② 先行研究[104 a,b] ([104 b]は CAS-SCI の金平博士 G )によって、高温で追加のアニーリングステップなしで行う一段階の水熱合成法で純粋な相の  $\text{VO}_2(\text{M/R})$  のナノ構造を得る可能性は示された。但し、ナノ構造故に、僅かな W ドーピング量によって MIT 温度を大きく低下させ得た (ドーピング効率) が、ThC 特性 ( $T_{lum}$  や  $\Delta T_{sol}$  の増大) を悪化 (deteriorate) させた。

本研究での新しい知見を纏めると：

① 高結晶性の純相  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2$  (M1/R) ナノロッドを一段階水熱合成法により得る、水熱温度、時間、および W ドーピング量 (原子% = at %) の間の強い相関が有り、W ドーピング量がある特定の範囲で純相  $\text{VO}_2(\text{M/R})$  の生成を促進することを確認した。

② その一例として、doping 量が 0.5at%, 1.0 at%, 及び 2.0at%での、純相を得る水熱温度と合成時間の組み合わせは、それぞれ (280°C、72 時間)、(280°C、48 時間) 及び (280°C、12 時間) であった。0 at% の場合には、実験範囲 (280°C、168 時間) で得るのは困難であった。更に、水熱温度 280°C で 4.0 から 10.0 原子%に増量すると、過剰な W ドーピングが純相  $\text{VO}_2(\text{R})$  の成長と形成を抑制し、 $\text{VO}_2(\text{B})$  が  $\text{VO}_2(\text{R})$  に完全に変態するのを防ぎ、結果として競合相 (副相)  $\text{VO}_2(\text{B})$  または  $\text{VO}_2(\text{A})$  が主相  $\text{VO}_2(\text{R})$  と共に観察される。

③ 骨格となる  $\text{VO}_2$  結晶成長を促進する特定のドーピングレベル ( 0.5 [at%] < x < 6 [at%] ) で、高アスペクト比の  $\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_2(\text{M/R})$  ナノロッドが形成される (図 25 参照)。

④ 調光特性を調べるための薄膜試料は以下の方法で作製された； a) 得られた nano-rod 粉体をアクリル樹脂と混合し、先ず安定した懸濁液を得る。b) 次に、スピンドコーティング技術を使用して先の懸濁液をポリエチレンテレフタレート (PET)、或いはガラス基板に均一にキャストし nano rod 複合膜を生成する。

⑤ 図 26 に示す様に生成された  $V_{1-x}W_xO_2$  ナノロッド複合薄膜の IMT (絶縁体から金属への相転移) 温度低下効果 (d-eff) は doping 量 (x) が 1.0 から 2.0 at% への上昇に従って、最大 103 [K/at %] 達した。

⑥ nano 構造化により調光特性の改善が見られた。例えば、 $x = 0.5$  [at %] の少 doping においても、 $W_{0.005}V_{9.995}O_2$  nano-rod 複合フィルムは、IMT 温度 320K、 $T_{lum}$ : 最大 60.6%、及び  $\Delta T_{sol}$ : 最大 10.3% に達し、 $VO_2$  ベースの材料を熱調光窓へ大規模導入するために必要な、先述した基準をほぼ満足する。

結局、本論文が評価されている innovation は、nano 構造化と原子ドーピングの合成戦略を組み合わせることが、 $VO_2$  ベース材料の熱調光特性を改善するための良いアプローチであることを示したことと言えよう。

## b) Dual 駆動型次世代調光窓 (DRSW) --EC/TC (あるいは ThT) dual response を主として--

前項 a) では、 $VO_2$  ベースの TC 材料を熱調光窓として単体で用いるために熱調光特性の改善を図ること (欠点克服) に焦点を当てた R & D について、AR 層との複合化や nano 化の実例を解説した。

一方、EC や TC 単独での実装には先に述べた様々な問題が生じることから、smart windows のより高い効率性、機能性、様々な温熱環境に適用できる自由度を促進する一つのブレークスルーとして、「自己適応型」の調光 smart 窓を Granqvist 教授等 [104] が最近 (2018) 示唆して以来、EC devise に別の外部熱刺激光応答ユニット (例えば TC device) を統合し、電気(電荷注入) および熱刺激の両方 (dual) に応答 (駆動) する Dual response スマートウィンドウ (DRSW) の R & D は活発化して現在に到っている [105]。この提案は、実は EC devise を TC function では無く他の multifunction 化した先行研究による前記諸問題の改善・解決の成功に基づいている [106 a-f]。日本では名工研吉村博士達が、Granqvist 教授等に先立ち、2005 年からの NEDO に採用された「調光 mirror の R & D」の中で TC+EC の組み合わせでは無いが、ガスクロミック調光薄膜と Pd 水素吸着膜を組み合わせるなどの、ここに述べたのとは違う、極めて独創的な dual 機能型の調光 mirror 等の研究を行っていた (Chapter 4 参照)。

こうした調光窓は「次世代型調光窓」とも専門家の間では呼ばれている。諄いようだが、次世代型調光窓の本質的特徴は、単なる複数の独立したデバイスの統合によってもたらされる低い光透過率と変換効率、調光の speed と温度幅の問題を dual 化により効果的に回避することができることにある。

尚、EC device は調光には電荷注入を人為的に行う必要から「active (アクティブ) 素子」と言われ、一方、

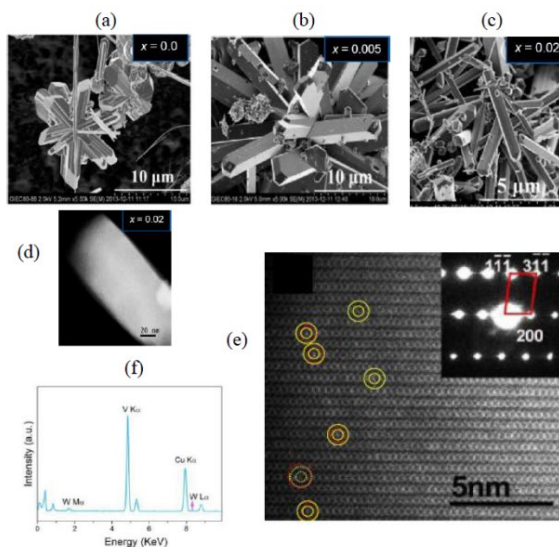


図 25. 本文中の最適合成条件下で製造された  $V_{1-x}W_xO_2$  Nano-rod 試料の低倍率 TEM 像: (a)  $x = 0.0$ ; (b)  $x = 0.005$ ; (c)  $x = 0.02$ 、(b) の nano-rod の高倍率 TEM 画像: (d)、200KV 加速電圧 HAADF-STEM 画像: (e)、及び(e)に示された領域の energy 分散型分光法に (EDS) によるスペクトル: (f)。 (a) ~ (c) の試料温度は 293K。従って、(a) ~ (c) の結晶相は夫々、M1 相、M1 相 から R 相への相変化が始まった相、及び R 相となる。図 (d) から  $x = 0.02$  の場合、nano-rod は平均長さ: ca. 5  $\mu m$ 、平均直径: ca. 70nm (0.07  $\mu m$ )、平均アスペクト比: ca. 71.4 と見積もられる。更に、(a) ~ (c) を比較し nano-rod のアスペクト比は doping 量が多くなると増加する傾向にある。図 (e) は図 (c) の nano-rod の  $W_{0.02}V_{0.98}O_2$  原子列像。試料厚数十 nm (nano-rod の幅の薄い部分による像) から得られた像は原子列の乱れがほぼ無い結晶性の良い R 単相 Nano rod と確認出来る (XRD の結果も含め)。観察される水平垂直 2 方向の格子間隔はそれぞれ 0.3223 nm (水平方向の原子列)、および 0.2873 nm (縦方向原子列) で、R (110) および R (001) の間隔に対応。2 つの格子像間の角度は 90 度で、前記 2 つの結晶面間の角度に一致。さらに、(e) 中の挿入図 ([011] 軸方向から投影した R 相の HAADF TEM を用いた制限視野回折像) から (001) 平面の配向は  $VO_2$  (R) nano rod の成長方向に対して垂直で、nano-rod の成長方向が [001] 方向であることを示す。尚、像中の「黄色 2 重円」の中心の強い contrast の spot 像が W 原子に対応する。更に試料温度 100K で得られた (f) 図から R 相での W 原子の存在も確認出来る。 $x = 2.0$  at% の試料 (図 c ~ e) の EDS で得られる V-L と W-M スペクトラの強度比から推定される原子比 W/V は 1.60 原子% (別途得られた原子吸光分析 (ICP) による 1.66 原子%と一致)。

| i | Ai                                 | Bi                            | ( $T_{on}, T_{end}$ )i       | (d-eff)i          |
|---|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------|
|   | W dopant in the precursor solution | W dopant in the final product | phase transition temperature | doping efficiency |
| 1 | 1.0 at%                            | 0.93 at%                      | 300-310 K                    |                   |
| 2 | 2.0 at%                            | 1.66 at%                      | 220-240 K                    | 103 K/at% W       |
| 3 | 4.0 at%                            | 3.00 at%                      | 170-180 K                    | 41 K/at% W        |
| 4 | 6.0 at%                            | 4.61 at%                      | 140-150 K                    | 19 K/at% W        |

図 26. W doping 量(x)と IMT 温度 ( $T_{on}, T_{end}$ )、及び doping 効果(d-eff)。Doping 量は出発溶液中の量 Ai から製造物中の量 Bi に変化する。その変化は doping 量の増加と共に増加する。IMT 温度は大凡に見積もられた相変化の開始温度 ( $T_{on}$ )、及び相変化終了温度 ( $T_{end}$ )で示した。d-eff の定義は以下: ① 先ず  $T_{on}$  と  $T_{end}$  の単純平均相変化温度  $T_{mean}$  を y 軸とし、doping 量 (Bi) を x 軸として y-x 面上に plot する、②次に、各点間を結ぶ直線の勾配を求める。



TC device は外部周囲温度によって automate に調光されることから”passive (パッシブ) 素子”とも言われていることから、この dual 駆動型調光 smart window を”active-passive 調光窓”と呼ぶ場合があることを指摘しておきたい(本稿で、我々が最初に定義した”passive 素子”では、EC、TC、他多くの smart 窓候補材料を一括して含めたので、本稿読者の混乱を避けるために note した)。

本項ではこうした DRSW R & D において、再び、私と共同研究者の苗教授(先に紹介した)等、先に紹介した金平博士の研究 G で極最近行われた 2 事例を最新情報として記載する。

#### i) EC/TC active-passive 調光 device (金平-曹さん等 (CSA-SCI 所属) による[107])、

彼等は従前から、応答速度やコントラスト比などの EC 性能に大きな努力を払ってきたが [例えば, 105, b]、太陽放射や外気温の影響を軽減する試みは困難に直面していた。この break through として、DRSW 構築を目指した。勿論、彼等の研究履歴から熱駆動 function には  $\text{VO}_2$  を選択し、中赤外線の放射冷却と可視光および近赤外線の最大限の利用を組み合わせた  $\text{VO}_2$ - $\text{WO}_3$  積層 (tandem) 型 smart 窓を設計・製作し、幅広い気候 (温熱) 条件下での energy 効果を確認した。その概略図、及び EC 層の mode 別の光学特性 (可視(VIS)-近赤外(NIR)域での分光透過率、及び NIR-中赤外(MIR)での分光放射率)を図 27 に与えた。この device の新規性(innovation)は、エレクトロクロミックウィンドウに  $\text{WO}_3/\text{VO}_2$  フィルム構造を採用し、それぞれの層間への Li イオンの挿入制御により、可視光および近赤外領域の分光透過率を両膜で独立に制御するもので、その結果 3 つのアクティブな光学状態(図 27 b) 中の bright heating, bright cooling, 及び dark 状態)を実現出来ることにある。さらに、大気側と室内側で優れた放射率を持つ電極を使用することで、室外の大気及び大気の窓を通しての大気上層(天空)の冷熱源、及び室内の温熱環境との放射熱交換を最適化できることである(図 27 b)の右)。フィールド実験とシミュレーションから、本デバイスが世界中のほとんどの気候帯で商用の低放射ガラスよりも高いエネルギー節約を示すことが示された。

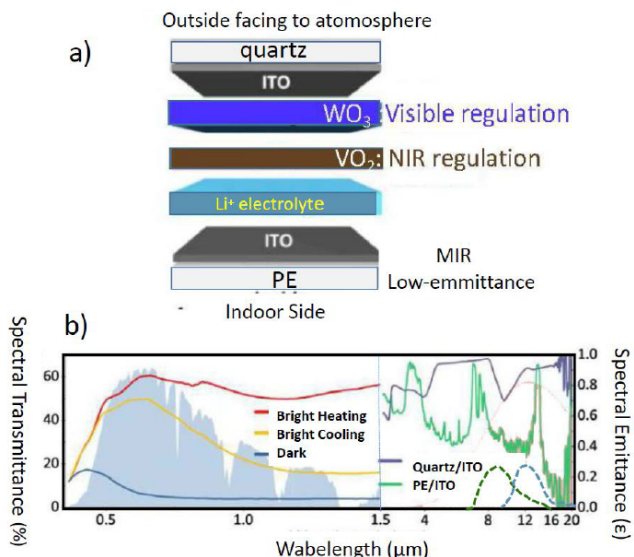


図 27, (a) 最適化されたマルチスペクトル EC デバイスの膜構成模式図と, (b) EC の非着色及び着色時 (2 段階) に得られた分光透過率(左) 及び、外気に面する (quartz/ITO 電極)、及び室内に面する (PE/ITO 電極)、それぞれの分光放射率 (右) (文献[107]、金さん及び曹さんの好意による)。(a) の構成膜それぞれの役割は図中に与えられた通り。(b, 右) では、透明電極 ITO 間に電圧 1.5V (非着色)、-1.5V 及び -3.0V (着色時) の 3 段階で駆動する。それぞれ、bright heating mode, bright cooling mode, 及び dark mode と名付ける。(b 左) には入射太陽光の可視-近赤外での調光状態を示すために AM 1.5 の入射太陽光の分光放射輝度の概略図 (縦軸単位目盛りは任意) を、及び (b, 右) には室温 (300K) の規格化された (peak 波長を同じ高さに揃える) 分光放射輝度の概略図 (peak 波長:  $9.7 \mu\text{m}$ )、と上気層 (天空) 低温熱源 (230K) の同様な分光放射輝度の概略図も縦軸単位任意として点線で示し、PE (PE/ITO 電極) 側と Quartz/ITO 電極) 側の表面が、それぞれの対向する温熱環境と行う放射熱交換の理解を直感的に可能とした。PE/ITO 電極では PE 自身の近赤外～中赤外～遠赤外 (約  $0.7 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ ) の強い吸収帯 ( $3.4 \mu\text{m}$ ,  $6.8 \mu\text{m}$ , 及び  $13.4$  と  $13.6 \mu\text{m}$ ) が図中の分光放射率の”高い鋭い山”の原因。これを除いた領域で、PE/ITO 電極の室温領域の熱放射に相当する波長域の分光放射率は  $0.5 \sim 0.4$  と低い。尚、波長領域  $8 \sim 13 \mu\text{m}$  が”大気の窓”と呼ばれる大気の透明部分で、この領域の熱放射は天空冷熱源との間で熱放射交換する。Quartz/ITO 電極の分光放射率はこの領域で高いので、quartz 表面から対向する天空冷熱源に向かって熱移動が起きる (quartz 表面温度より天空冷熱源の温度は殆どの気候・気象条件下で低い)。

上記は、innovative な応用基礎研究(成果) であるが、以下の 2 つを課題として指摘しておきたい：

①『世界中のほとんどの気候帯で low-e ガラス窓よりも高いエネルギー節約を示す』を普遍化するためには、窓 system の屋内から外部への熱損失や屋外から屋内への熱流入を解析するに際し、外部窓面の温度が窓周囲温度とほぼ等しい場合は何等問題ないが、そうで無い場合には、「今回の彼等のシミュレーションをより精密化する必要がある」との見解を私は持っている。その精密化の要素として、以下を挙げておきたい。： a) 窓表面 (外部大気と接する外側) と大気との熱放射交換に関しては、窓外側と対向する大気温熱源 (天空温度 ( $T_{\text{sky}}$ )) と百葉箱中で計測した外気温度 ( $T_a$ ) とを関連付ける工学的経験則について考慮が要る。この課題は古くから研究されており、太陽 energy 工学では、Swinbank (1963) の式 ( $T_{\text{sky}} = 0.0552 (T_a)^{1.5}$ ) [K 単位] [108 a]、あるいはもっと単純化した Willier (1967) の式 ( $T_{\text{sky}} = T_a - 6 [^\circ\text{C}]$  (for 夏期)、 $T_{\text{sky}} = T_a - 20 [^\circ\text{C}]$  (for 冬期) [108 a] を利用している。b) 上記 a) に関連して既に図 27 説明でも触れたように、”大気の窓”を通してのガラス外表面 (quartz/ITO 電極) から天空冷熱源への放射熱流の精密評価の必要性である、及び c) 実際の窓外側は常に窓周囲の風によって表面は強制冷却 mode による熱移送が生ずるので、窓全体の屋内外の熱移送評価では、窓外側外気 (風) による熱移動係数 ( $h_{\text{wind}}$ ) を組み込む必要がある。係数  $h_{\text{wind}}$  の評価には流体力学の層流あるいは乱流の理論を適用させる必要があり、いず

れにしても窓の model と傾斜角を与えないと一筋縄では解析出来ない。水平から僅かな傾斜角におかれた場合は、平板式太陽集熱器の集熱特性評価において使われる McAdams (1954) の工学的経験則 ( $h_{wind} = 5.7 + 3.8 v [W/m^2 \cdot ^\circ C]$ ,  $v$ : 層流の風の風速 [m/sec]) [108 b] が利用出来そうではあるが、実際にそうではないので、簡易的な換算は難しく、もう少し精密な流体力学的 approach が要る。及び、

② 図 27-a の構造で、用いられた VO<sub>2</sub> 膜の太陽光吸収率が依然として高いままと予想されるので、それが dual 機能の発揮に障害とならないことを、dual 機能の示す各 mode において、構成要素が到達する安定温度を示して貰いたいということだ。

さて、本論文に加えるべき考察(私見)を示したが、本論文は innovation 性は高く、『無調光時/調光時の窓が呈する色調、その調光 speed、温度追随性、さらに V-O 系膜の高い太陽光吸収率といった VO<sub>2</sub> 系 TC の欠点が解決されていることが確認出来、その dual 機能を評価する』として、市場で受け入れられ、更に、実装できる窓も大きな size まで可能で、かつ、それを製造する生産技術の確立 (Granqvist 教授等 [104] によれば最も重要としている)、と耐久性を含め CP の向上、などが、今後図られることを期待したい。

## 2) Organic base EC/ smart Polymer (TC) 積層 smart window (SW) (趙-苗の論文[109])

論文[81 a]の筆頭著者趙教授(苗教授の指導で桂林電子科技大(GUET)において博士号取得後、現在東莞理工大學教授、私も GUET で指導の一端を担った)の首題論文は innovation 性も高く、解説の価値が有ると思われるので以下に述べる(私は著者に加わっていないが)。

本論文の背景を先ず説明しよう：

i) 電気と熱駆動の DRSW 構築に於いて、温度変化に応じて光学特性を自律的に調整する能力が優れ、余分なエネルギー入力を必要としない TC 材料は、外すことが出来ない functional material となっており、既に、VO<sub>2</sub> TC が本節 1) 項でも使用された。しかし、TC 材料 VO<sub>2</sub> は固有の色(固体では金属相(高温相)：金属的な金色から暗、絶縁層(低温相)：深い青からダーク Green、薄膜は膜厚と基板の組み合わせで変わるが、低温相での透過光は補色の関係から、黄色を帯びる)を持つため、色調の問題は”好みに適合するか否か”に関わるので一先ず脇に置くとしても、低温相の無彩色状態と言えども smart window の光透過率に一定の影響を及ぼし、ひいてはデバイスの調光能力に影響する[110]。また、VO<sub>2</sub> の相転移温度は 68°C 付近であり、5-6 価イオンドーピングによって応答温度を室温付近まで下げることができるが、**doping が光変調能力の減衰**(調光温度幅を広げる)をもたらすため、高い光変調を得るには工夫が要る[111]。しかし、EC スマートウィンドウのイオン貯蔵層として使用すれば、DRSW 構成要素として大きな merit も出る [112]、

ii) 対照的に、Smart polymer である**感温性 polymer** のポリ・N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM と略記) は、**最低臨界溶液温度 (LCST) 付近で親水性-疎水性相転移を示し、疎水性相の大きな巨視的な水 rich domain が電磁波を散乱して光学的に不透明化する**。一方、LCST 以下ではより小さな親水性相を持つ巨視的な水 rich domain は透明で、光のほとんどを透過させる。こうした可視領域で顕著な調光が可能であることから、polymer TC 材料として注目を集めている(但し、調光原理は本 Chapter 1-4-3-b)で説明した、感熱 polymer の ThT のそれと似ていなくもない。PNIPAM は、あくまで Polymer の高次構造変化を伴う相変化であることから、広義の ThT 材料として含めてよいのだが、先に 1-4 -3-b)述べた様に、最近の本研究分野の風潮に従って”TC”とここでは呼んでおく) [113 a, b]、

iii) PNIPAM の応答温度(LSCT)は約 32°Cで、居住空間の温熱環境の変化に応じて自発的に光学制御を行う SW の熱駆動に適していると考えられた[114]、

iv) 強い自律的な DR の可能性を示す「all-in-one」device の作製を目的とした、PNIPAM と EC モノマー(例えばビオロゲン)の共重合によりポリマー構造を綿密に設計する研究も広範囲に行われ [115 a - c] ているが、2つの応答ユニットを単一の polymer chain に統合すると、相互干渉が発生し、全体の太陽光調光機能が損なわれることがよくある [116] が、その代替として、PNIPAM hydro gel 溶液にリチウム塩(例えば LiClO<sub>4</sub>)を組み込み、これを電解質として使用することにより DR 調光を達成する試みもある [117]。

v) この構成の欠点は液体電解質には潜在的な漏洩リスクである。そのため、TC 特性とイオン導電性を併せ持つ PNIPAM ベースの hydro gel の開発が急務となる [118 a, b]、

vi) PNIPAM hydrogel にイオン導電性を与える一般的な方法は、水溶性塩をポリマーネットワークに組

み込むこととされている [119, a - d]。PNIPAM 自体は低極性だが、hydro gel 中の水の存在により、極性の高いイオン添加物との互換性が向上し、均一で透明な hydro gel 電解質を形成する可能性がある。

vii) しかし、既存のイオン温度感応性 hydro gel の DRSW への応用には以下の様な課題が残っている：① PNIPAM hydro gel の相転移中の体積収縮によりイオンフィルターの漏洩が発生し、これによりイオン導電性が低下し、電極の EC 反応が妨げられる可能性があること、② 塩の組み込みは PNIPAMhydro gel の機械的強度を損なう可能性があり、実際の応用に際し、耐久性と安定性に課題をもたらす[120]、最後に、③ 塩析効果により相転移が引き起こされ、LCST が極めて低い温度にシフトし、感熱調光性能が損なわれ、さらには TC 挙動を失う可能性がある [121]。その結果、大きな調光性能、優れたイオン導電性、適切な LCST 等の主要な性能指標の間で調和のとれたバランスを達成することは、DRSW の厳しい要求を満たすためには極めて困難な課題となる、

viii) 深部共晶混合物 (Deep eutectic mixtures (DEMs)) は、イオン液体に匹敵する導電性、強い溶解性、良好な安定性、更に、低い融点/凝固点を持つ、低コストを備えた新しいタイプのグリーン (環境負荷の少ない) な擬似イオン液体に属する物質であり、機能性材料や device の研究テーマとして注目されている[122]。通常、この物質は低温で液体状態を保つことができる混合物で、通常、2 つ以上の成分が共晶混合物を形成する。具体的には、水素結合性ドナーと水素結合性アクセプターから構成水素結合供与体 (HBD) と水素結合受容体 (HBA) で構成され、水素結合およびイオン結合の相互作用に基づいて存在している [123 a, b]。

ix) 一般的なイオン液体と同様に、DEM は材料合成にも広く使用され、イオン導電性を与える [124]。さらに、アミド、カルボキシル、またはヒドロキシル基に富むモノマーは、NIPAM モノマーと共重合して、イオンの漏洩を効果的に緩和し、耐久性を大幅に向上させる hydrogel 形成の主要な候補となる [125 a-c]。その結果、導電性イオンは hydro gel 網目構造内に深く閉じ込められ、長期にわたる安定した性能が保証される。

x) Gachuz 等[126] は、こうした特性を有する DES (Dual Eutectic Solvent) を用いて、電気伝導度が高い (3.2 m/Scm) ポリ・イタコン酸とイヌリン多糖の半共晶 polymer network を調製し、これまでに報告されている深部共晶電解質の導電率 [127] に匹敵すること、及び、ゲルは良好な機械的特性を有することを確認した。

xi) 尚、EC 材料に関しては、単一応答モードでは、複雑で変動の激しい環境の変動や特定のカスタマイズされたニーズに対応するには不十分と考えられる。さらに、報告されている EC-SW は、可視スペクトル全体でゼロ透過率を達成することがほとんどできず、絶対的なプライバシーが重要な環境での適用が制限される [128]。

上述の先行研究及び考察に基づき、趙博士等 [127] は図 28a に示すような、EC に有機材料の Perussian Blue (PB) (青から電荷注入により無色 (消色が正しい記述、分光学的には透明に近い)) を [127]、Polymer TC として、P(NIPAM) を深部共晶イオン電解質 (DEM) を組み合わせた P(NIPAM co-DEM-x) (TC 特性だけでなくイオン導電性も備えた革新的な hydrogel が得られ、それが温度応答性および電解質といった両機能を持つとの考察から選択。ここに、DEM-x の x は

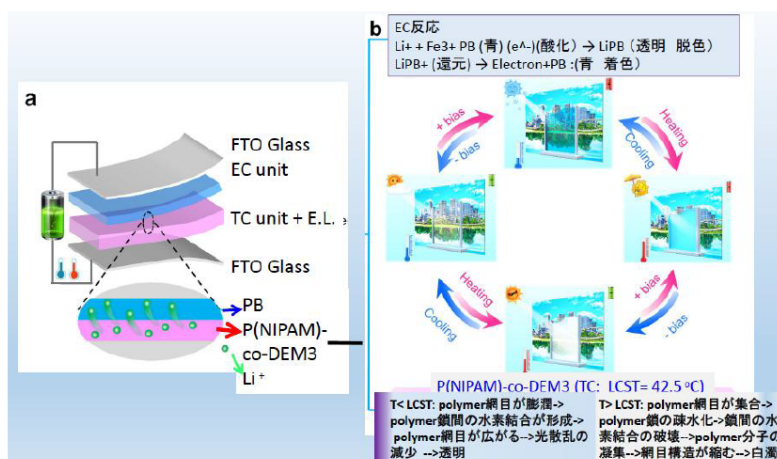


図 28、作製された Hydro gel Polymer を組み込んだ Dual Response Smart Window : a) 模式図、b) DRSW の 4 つの動的調光モードとその原理図、(after courtesy of 趙苗博士), a) の下部に EC 及び TC units の詳細模式図を与えた、b) 中の EC の駆動において "bias + (赤矢印)" は電子注入による還元反応、"bias - (青矢印)" は電子注出による酸化反応を意味する。TC の駆動において、"heating (赤矢印)" は b) 図下部に説明する様に、LCST (42.5°C) 以上に device (SW) 温度 (周囲環境温度) が上昇する時に白濁状態に、一方、"cooling (青の矢印)" は同じく LCST 以下に SW 温度低下時に透明状態に mode 変化することを意味する。

| x | T <sub>lum</sub> (%) |       | ΔT <sub>lum</sub> (%) | T <sub>sol</sub> (%) |       | ΔT <sub>sol</sub> (%) |
|---|----------------------|-------|-----------------------|----------------------|-------|-----------------------|
|   | 20 °C                | 60 °C |                       | 20 °C                | 60 °C |                       |
| 0 | 74.24                | 0.08  | 74.15                 | 68.95                | 0.24  | 68.71                 |
| 1 | 67.22                | 0.12  | 67.10                 | 64.71                | 0.22  | 64.49                 |
| 2 | 82.82                | 0.23  | 82.60                 | 74.01                | 3.40  | 70.60                 |
| 3 | 87.94                | 0.47  | 87.47                 | 77.70                | 6.18  | 71.53                 |
| 4 | 89.82                | 1.57  | 88.25                 | 79.04                | 10.65 | 68.39                 |
| 5 | 92.90                | 8.71  | 84.19                 | 80.80                | 22.32 | 58.48                 |

図 29, P(NIPAM-co-DEM-x)ハイドロゲルの調光特性。ここに x は、DEM 内の AAm と LiTFSI のモル比を示し、0 は DEM が存在しないことを示す。



DEM/NIPAM の質量比) を合成し、更に、電極にフッ素 **dope ITP (FTO)**を用いる等して、革新的な DRSW を設計・製作し、それを dual 駆動させることによって、以下の知見を得た：

i) x を色々変えて合成された P(NIPAM-co-DEM-x)の温度 20°C と 60°C での可視光の透過率の差 ( $\Delta T_{lum}$ )、及び太陽光波長範囲 (0.4 ~ 2.5  $\mu m$ ) での同様な透過率差 ( $\Delta T_{sol}$ ) から、後者が最大になる x=3 を最適な P(NIPAM)-co-Dem)とした (図 29 参照)。また、LSCT: 約 42.5 °C である。

ii) 本 DRSW system により、電気、熱、またはその両方の相乗効果が利用でき、外部刺激 (電気、熱) により、省エネルギー、光および熱の制御、さらには、プライバシー保護といった、さまざまな要求を満たす **4 つの可逆的な光学モードを達成**できた (図 28 b)。

iii) 図 30 a)-b)に本 DRSW の動的調光 mode とその分光特性を示した (図 28 b と重複することは、敢えて承知の上で、4 mode を明確化するために)。20° C では、デバイスは「シェーディングモード」で動作し、プルシアンブルー (PB) の固有の吸収により約 600 nm で強い吸収を示す鮮やかな青色を表示する (カーブ II)。バイアス電圧-2.2 V を印加すると、PB の可逆的な還元反応により、デバイスは高い透明状態に切り替わる (カーブ I)。温度が 60° C に上昇すると、DRSW の透過率は大幅に低下する。理由は、相転移後に hydro gel が光を散乱するため (カーブ III)。さらに、電圧を 2.2 V に逆転させると、PB 電極が色付き状態に切り替わり、透過がさらに抑制される (カーブ IV)。

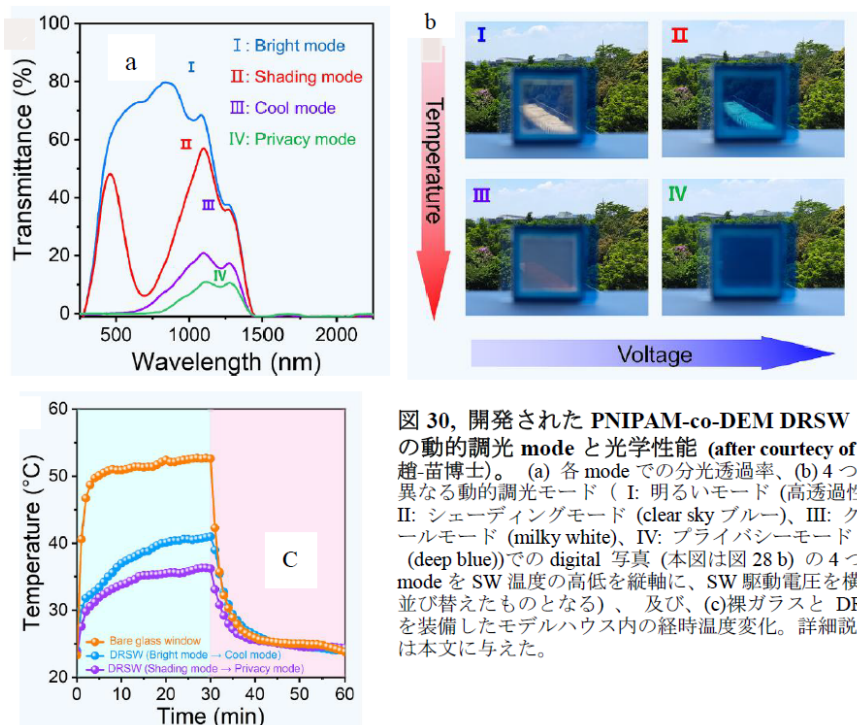


図 30, 開発された PNIPAM-co-DEM DRSW の動的調光 mode と光学性能 (after courtesy of 趙苗博士)。 (a) 各 mode での分光透過率、(b) 4 つの異なる動的調光モード (I: 明るいモード (高透過性)、II: シェーディングモード (clear sky ブルー)、III: クールモード (milky white)、IV: プライバシーモード (deep blue))での digital 写真 (本図は図 28 b) の 4 つの mode を SW 温度の高低を縦軸に、SW 駆動電圧を横軸に並び替えたものとなる)、及び、(c)裸ガラスと DRSW を装備したモデルハウス内の経時温度変化。詳細説明は本文に与えた。

iv) SW への応用に必要な、調光能評価 (性能指標) を分光測定値・計算から得た。結果は、DRSW が「ブライトモード」で顕著な光透過率 ( $T_{lum} = 67.80\%$ 、 $T_{sol} = 58.33\%$ ) を示し、十分な入射自然光を確保できることが示された。逆に、他の 3 つの操作モードでは、 $T_{lum}$  (0.11~24.82%) および  $T_{sol}$  (2.37~25.11%) と、共に大幅な入射光の低減が示された。

v) 電気(電荷)/熱・刺激前後の透過率変化幅 ( $\Delta T$ 、EC または TC)、漂白/着色時間 ( $t_b/t$ )、および着色効率 (CE) (電気で色が変わる材料やデバイスが、どれだけ低い電力消費で有意な光学変化 (例えば、透明から濃色への変化) を実現できるかを示す性能指標。これには色変化の度合いと、投入された電力の関係が含まれる) 等の評価指標に於いて、作製された DRSW は光変調 ( $\Delta T_{lum} = 87.47\%$ 、 $\Delta T_{sol} = 71.53\%$ ) を持続するだけでなく、PB 電極が高速応答速度 (9.5/6.0 秒)、大きな着色効率 (163.71  $cm^2/C$  (Coulomb))、およびまずまずのサイクル安定性 (>200 サイクル) を有することが認められた。

vi) DRSW の熱管理能力をさらに評価した。断熱フォーム材料で構築されたモデルハウスには、白色ガラスまたは DRSW (寸法: 4×4  $cm^2$ ) が設備された。このセットアップで、光曝露を on-off (30 分オン、30 分オフ) で行い、室内温度のリアルタイム監視すると図 30 c に示される結果が得られた。初期の照明フェーズでは、「ブライトモード(mode)」の DRSW は、白色ガラスを装備したモデルハウスと同等の加熱傾向を示す。DRSW が「シェーディング mode」に切り替わると、その初期加熱速度は大幅に遅くなる。これは、色付き状態の PB 電極の効果的な光遮蔽能力に起因する。継続的な曝露により、mode 間の温度差が徐々に顕在化する。白色ガラス mode ハウスの場合、室内温度は急速に上昇し、その後約 51.2° C で安定する。

vii) 指標値 (EC の透過率変化幅 ( $\Delta T_{EC}$ )、TC の透過率変化幅 ( $\Delta T_{TC}$ )、漂白/着色時間 ( $t_b/t$ )、および着色効率 (CE) を、本研究以前の他者の報告と比較し ([112], [128], [129], [130], [131]) た (図 31 参照)。

その結果、趙博士等の DRSW が、全体的に（前記の評価指標のいずれも）優れた性能を示していることを確認した。

viii) 優れた温度管理能力 (**temperature reduction : 11.9 °C & 18.4 °C**)を持つ DRSW は、革新的な energy 節約型 SW のみならず、室内照明、プライバシー保護、およびカラーディスプレイ等への限りない可能性を示唆している。

尚、温度管理能力が何故 11.9°C と 18.4°C の二つになるかを以下に説明しておく：

温度が LCST (約 42°C) に達すると、DRSW は光散乱状態に移行し、入射光を効果的に遮断する。「シェーディングモード」では、DRSW の PB 電極が着色状態にある際の遮熱特性を活用し、通常の白色ガラスと比較して 11.9° C の温度低下が実現できる。DRSW が「プライバシーモード」に切り替わると、PB 電極と電解質の両方が着色状態になり、遮熱性能が強化され、通常の白色ガラスと比較して 18.4° C の温度低下を達成する。

| Structure Category | Functional units |                                 | EC properties   |               |                              |                 | TC properties     |          | Ref |
|--------------------|------------------|---------------------------------|-----------------|---------------|------------------------------|-----------------|-------------------|----------|-----|
|                    | EC               | TC                              | $\Delta T$      | $n_b/t_c$ (s) | $CE$ ( $cm^2 \cdot C^{-1}$ ) | cycle           | $\Delta T$        | $T$ (°C) |     |
| All in One         | Present          | p(NIPAM)-co-DEM3                | 70<br>@550nm    | 9.5/6.0       | 163.71                       | 200             | 82.5<br>$T_{lim}$ | 42.5     | 109 |
|                    |                  | smart PIL hydrogel              | 66.92<br>@700nm | --/55         | 73.41                        | --              | ~ 80<br>@600nm    | ~ 28     | 129 |
|                    |                  | poly (ionic liquid)             | 74.9<br>@600nm  | 100/10.2      | 239.03                       | 2,000           | ~ 70<br>@700nm    | ~52      | 130 |
|                    |                  | TOE - Pipo-HMV                  | 94.8<br>@550nm  | 56/53         | 124                          | 2,000           | 99.2<br>@550nm    | 42       | 128 |
| Independent        | electrolyte      | PANI HPD/KCl                    | 60.2<br>@550nm  | 6.18/5.31     | --                           | 70              | 80                | 30       | 131 |
|                    | inorganic        | WO <sub>3</sub> VO <sub>2</sub> | 44.92<br>@670nm | 1.24/1.95     | --                           | 10 <sup>4</sup> | 10                | 61.8     | 112 |

図 31, 本論文の All-in-one 式 DRSW の他者との性能比較 (after courtesy of 趙-苗博士)。比較対象は All-in-one 式 3 種と独立式 2 種。EC 及び TC それぞれの機能別に比較。それぞれの調光幅(透過率幅)  $\Delta T$  (%表示) の評価波長 (nm 単位) を @ 付きで記載した。T<sub>lim</sub> は可視光領域での計算値。TC 機能の LCST を T(°C) 欄に示した。

今回の革新的な (innovative) アプローチにより、smart で効率的かつ適応範囲が広い DRSW を開発できた。これは前述 (viii 参照) したように、SW 技術分野におけるパラダイムシフトをもたらす期待が高まる。何故なら、DEM と共重合してイオン導電性を付与するという新しい戦略は、もっと適用範囲を広げ、結果的に環境に優しい多機能材料の開発の促進につながり、結果的に、スマートエレクトロニクス分野の促進に貢献出来ると考えるからである。

1-7-3 新利用方式（直接太陽熱蒸気発生簡易 system ( DSSG)と水処理応用)

i) 概観

世界規模での人口増加と経済発展から“真水資源”の確保は世界的課題と認識される。その際、海水淡水化 (desalination)、水浄化 (purification)、あるいは水分を含んだ物体からの水回収 (reuse) の三つの基本技術において『効率的な水蒸気/湯気の発生法の確立』が必須で、それを太陽熱利用で達成しようとする試みは既に 1970 年代から行われてきた [132a - f]。水浄化の方式は文献群[132 a-f]にあるように、膜蒸留、逆浸透、多段フラッシュ蒸留などで、太陽集熱器、蒸発器、配管及び system 制御系等を適正に組み合わせるなどした複雑な system 構成（可動部分も多く、かつ高圧操作が必要）を余儀なくされ、それが適用対象や応用範囲の狭小化、かつ高額化を招いてきた。

そこで、二つの良く知られた自然現象である“蒸発・沸騰”(“蒸発”: 沸点以下の温度で水から、低温水蒸気 (vapor)を発生させる。’沸騰’: 沸点以上の温度で湯気 (steam)を発生させる)を、太陽 energy を入力 energy 源として積極的に使い、簡単な装置構成とすることによって実現する技術 (DSSG)が 2010 年代から注目され、現在も発展途上にある。即ち、DSSG system とは、太陽光を吸収して加熱された光集熱体 (photo-thermal material: PTM, 太陽集熱器の集熱 panel と同じような役割を担う) 表面に、処理を必要とする”作動流体, reservoir 水, 或いは, bulk 水 = 体積水”から導いた (real あるいは virtual いずれでも、”直接か、あるいは、何等かの仕組みを有する water path:水路”を使って導く) (例えば、もし、PTM に pore があればそれが水路となり、その径が充分小さければ毛細管現象で背面から表面に揚水される等) 水分子を、加熱された PTM 蒸発面 (PTM の気相界面に殆どの場合になっている) に接触させ、蒸気を発生させ、その蒸気を取り出し利用する装置と定義される。後で説明するが、PTM の蒸発面と水路は DSSG の

運転機能にとっては極めて重要で、一体化していると見なし、“**蒸発器**、或いは、**蒸発構造体**”と呼ぶのが一般的である。本稿では“**蒸発器**”で通す。尤も、PTM にはそれ自身が構造体となっている場合が多いので、加熱・蒸発面となる PTM 表面と、裏面間では熱伝導による損失が発生する。そのためにこの熱損を抑える方策が蒸発器には求められる（太陽集熱器の集熱 panel の裏面は通常断熱材を敷いて casing に収める方式と機能が似る）。

尚、太陽入射光の集光度が大きい場合、得られる蒸気温度は必ずしも充分高いものではないので、電力変換するに当たっては更なる工夫が必要ではあるが、可能性が決して無いわけでは無い（例えば、後出の文献[133 g][158] 等参照）。しかし、一般的には、低温蒸気であっても様々な適用技術が見込まれることから、特に発展途上地域にとって非常に魅力的な水処理・造水技術との評価が定着している。

その様な DSSG の総べてを網羅して解説するのは難しいので、その参考として供せられる 2024 年迄の総説報告（review articles）[133 a-g]、[134 a-c] を挙げる（[133]は我々以外の研究者による総説で、一方、[134]は我々 group による）。

DSSG の技術的理解にとって必要な項目を、私も共同執筆者である総説論文[134 a]と[134 c]に依拠し以下で先ず説明する。その後で、提示された DSSG の課題解決に資する innovation 性が有ると自負している、我々の個別 theme の論文 3 編 [(後出)] からの outputs に言及する。

説明を start する前に、読者の便を図るために、上記の総説論文個別の粗筋を予め与えておきたい：

① 先ず、[133 a] は異なる光熱効果に関する光吸収材料をレビューし、関連する応用を紹介。② [133b] は効率的な太陽駆動の水蒸発に対する光学的、熱的、湿潤特性の影響について議論し、異なる光熱蒸発構成に基づいてシステムを分類。③ [133 c] は高性能蒸発を達成するための重要な要素を分析し、DSSG の開発方針について述べ、DSSG システムの性能向上を、PTM、**蒸発構造体**（水源の bulk 水を PTM 上に揚水し、そこで蒸気発生させる component、“**蒸発器水路**”と言っても良い）、**熱絶縁体**および**熱集中装置**の仕様から考察。④ [133d]は、DSSG の type 別蒸気生成メカニズムを提出。⑤ [133 e]は気孔のナノ構造に基づいて、エアロゲルおよび関連する 3D マイクロポーラスアーキテクチャの開発について議論。⑥ [133 f] は、材料の特性を活かす設計原則の考察を通して、水の挙動とその状態の影響が大きいと指摘し、**基礎材料科学**および**熱・化学工学の概念**に基づいて、**DSSG の発展を総括**、最後に、⑦ [133 g]は、開放された水面からの自然蒸発が、現在の風力や太陽光技術と同等の出力密度を提供しながら、蒸発損失を約半分に減らすことができることを検証し、アメリカ合衆国において潜在的に最大 325GW の電力出力が可能と見積もった。

次に、我々の group による報告では、① [134a] (320, 3.8/month)は、様々な NPs LSPRA type（後出）の PTM を利用する DSG(体積型と界面型(後出)の両方)に関する、2017 年時点迄での多くの論文を分析・考察し、使用材料の種類に基づいて、蒸気発生システムの基本概念と mechanism、適切な分類法、開発課題、そしてこれらの新しいシステムに影響を与える要因を明らかにした。また、cost-efficient な NP s LSPRA type の PTA の作製を強調した（後で、その分析・考察のいくつかを語る）。次に、② [134 b] (333, 5.6/month)では、DSSG 特性評価 の評価 parameter である、**太陽熱変換効率**、**蒸発率**（発生蒸発水重量/規格化された蒸発面面積）、および**エネルギー損失**に関して、計算や計算方法を精査し、かつ、定量分析を行って、PTM、蒸発器（その**構造の次元性**（後出）に着目して）、及び、対象**システム全体**を評価した。**蒸発器の構造の次元性**と**エネルギー効率**の関係に焦点を当てたことにより、DSSG のあるべき将来システムの設計、及び、商業化の chance への展望を得た、最後に、私が共著者で直近の（2021 年刊）の③ [134 c] (61. 1.7/month) は分散型で最も重要な要素となる“**蒸発器の水路**”に焦点を当てて、環境（水質浄化や悪水再利用など）課題への利用拡大、エネルギー効率の多段階利用などを目指す、energy 効率の高い DSSG 浄水器水路の次元を進化・多様化する手法をまとめた。更に、DSSG system の熱損失を抑制し、蒸発効率を増大させるために必要な、“**蒸発エンタルピー低減**”を数的評価するための計算式を整備し、理論的（計算で求まる）蒸発速度の限界を突破する新たな蒸発戦略についても纏めると共に、DSSG 発展への問題点を明らかにした（これも、後でその分析・考察の一端を紹介する）（尚、ここでの文献番号の後の（）中に、出版から 2024 年 12 月迄の総 citation 数、及びその期間の 1 ヶ月当たりの citation 数を示した）。

## ii) 初期の体積型及び界面型 DSSG

DSSG の主要部である、PTM からの蒸気発生の基本的原理・装置構成（バルク水源から PTM を通して大気界面への蒸発水路を含め）を、当初の simple な 2 種類を例に先ず説明する（図 32a,b に概略図を示す。現在は直ぐ後で説明するように、これらの単純な構造から、水蒸気発生効率を上げるために、蒸発器水路を改良・改善した、多様な DSSG system が出現している（図 34 参照））。



### a) 体積型 (nano 流体 type、PSSG type)

最初の DSSG は、PTM に微粒子 (nano scale particle: NP) の局所表面プラズモン共鳴吸収(L-SPRA)を利用するもので、水溶液中に分散・懸濁させた多量の NPs が、太陽光を水中で吸収して充分加熱され、その周辺に既に存在する体積水の水分子 (ca. 0.27nm) が、急速に沸騰し蒸気 nano bubble (泡) となり、水・空気界面から気中に“湯気”として放出される。こうした蒸気発生 mechanism から**プラズモン太陽光駆動蒸気生成 (PSSG) システム**と仮称される(丁寧な呼称)。一方、蒸気発生とその水路の観点からは、懸濁した NPs に接触した周りの体積水を構成する水分子に、加熱された NPs から熱を素早く伝え加熱することから、“**Volumetric system, 体積型 (ナノ流体 type)**”と呼ばれる。本稿では、後述の DSSG にとって主要な蒸発器 (蒸発器水路) と直結する用語“**Volumetric system (体積型)**”で通す。

この方式は **Rice Univ. N.J. Halas 教授等の蒸気発生** [135 a] に始まる。彼女等は  $\text{SiO}_2$  (core)/Au nanoshells (ナノ粒子 (NPs)) (論文から nano shell の大きさは 20 nm 程度、plasmon 波長は ca. 800 nm) と、別途用意した N-115 炭素 NPs との 2 つの吸収溶液 (“氷水” で冷却されたので、溶液温度は 0 °C 相当) を使用して、400–1300 nm の範囲で蒸気生成性能を比較した。彼女らがこの構造を用いたのは、**core shell 構造**の吸収波長は、core と shell 材料の性質、および core と shell の相対的な厚さによって決まり、その厚さを変えることにより、PR 領域を可視光～赤外領域全体にできることから選んだ。実際、 $\text{SiO}_2$  core/Au shell を持つ core shell 材料の光学特性を理論的に計算し、前記の長波長帯域に跨がる PR を確認した。このような core shell 構造は、材料の性質、サイズ、形状、構造に加えて、周囲の誘電体媒体も PR に影響を与える。太陽光を照射すると、 $\text{SiO}_2$ /Au nanoshell 溶液の蒸気生成は、単味の炭素 NPs 溶液よりも早いことを確認した。初期液体温度の上昇は、炭素 NPs の浮力が大きいので、nano shell 溶液の方が顕著であった。Nano shell は、太陽光照射下での直接蒸気生成効率においても、大幅に向上した。太陽照射には Fresnel lenz 集光 (入射太陽 energy がほぼ 1 [kW/m<sup>2</sup>] になる程度の低倍率) を採用し、**蒸気温度 150°C、圧力 ca 2 atm.**を達成し、**最適化された実験セットを使用しない場合**、エネルギー効率はずか 24% だった。しかし、熱力学的な計算からは (一定の入射太陽エネルギーに対して、両方の流体の体積の温度上昇は 5 W の消費電力に対応するが、質量損失によって測定される蒸気生成によるエネルギー消費率は 23.5 W となる結果を使う)、NPs によって吸収された太陽エネルギーの 82% が蒸気生成に直接寄与したことを示した (残り 20% は NPs 周辺の加熱に費やされた)。彼女達の実験 system は、水-エタノール混合物を蒸留するために使用され、非平衡相変化の過程で、最終蒸留物として水-エタノール共沸混合物の予測値よりも高いエタノール含量が含まれていた。その応用として二つの滅菌モデルを提案した。最初のもは、closed loop-system で、コンパクトで柔軟なため、遠隔地での医療滅菌に使用できると考えられた。二つ目は、ヒトまたは動物の排泄物の滅菌のための stand alone の open loop-system であった。

このような華々しい成果があっても、彼女自ら気付いている様に、この type の DSSG の最大の欠点は、体積水の高さが異なる懸濁系では、nano bubble の形成位置から液体-空気界面までの経路長が大きく異なり [135 a, b], 経路長が長い場合、nano bubble が液体を通して界面まで輸送される間に、より多くのエネルギーを浪費し、nano bubble が崩壊し、蒸気生成にかかる時間が明らかに長くなることであった。

尚、この type の太陽光熱変換材料(PTM) には、nano 粒径の金、銀、等の貴金属、あるいは炭素等を液中に分散したもの (NPs) 等が利用される (本節 iii)-b で他の材料に言及)。金属 NPs は上述の LSPR を原理とし、NPs 上での入射光散乱と NPs の局所電場の enhancement による吸収であり、後者は炭素 NPs 内部に形成された  $\pi$ - $\pi$  band による、広帯域に広がる太陽分光放射の高い吸収率によるものである。

この方式の蒸発プロセスでは図 32A に模式的に説明されているように、対象の体積水の水分子 (ca 0.275nm) は NPs の周りに常時分布し、さまざまな環境条件下で NPs に照明されると、選択的に加熱され、わずか数秒で急速な水の蒸発を引き起こす。これは電子緩和による速いエネルギー放出のおかげで、旧式の太陽光駆動蒸気生成システムよりも速く、かつ、光熱変換効率も高くなる (NPs 自身の L-SPRA の加

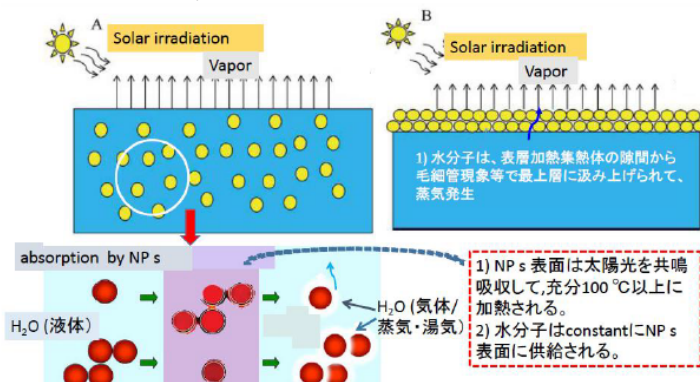


図 32. 最初の 2 種の基本的 DSSG 蒸気発生 mechanism 概略

図: A) 体積型 (nano 流体 type、PSSG type)、及び B): 直接接点型 (Floating type)。A) の下部に水中で起きる NPs の LSPR による蒸気発生 の模式図を与えた。発生 mechanism の essence については、図中夫々に大要を記載するとともに本文中でも触れた。尚、上図では蒸気捕集部は描かれていない。

熱と水分子への熱放散の物理的 mechanism は後出)。但し、この system では、入射光の光強度が同一条件下では、懸濁液濃度が低い場合、濃度の増加に伴って光熱変換効率が向上するが、濃度が或る臨界値を超えると、光がナノ流体の上層に閉じ込められるため、懸濁系が浮遊系に変わることになることに、先に述べた nano bubble の界面への経路長の問題と共に、注意が要る。結局、NPs 材料の濃度が高すぎると、資源の無駄やコストの増加が引き起こされることになる。

## b) 体積型 NPs に関する余談 2 題

①、筆者は 1975 年当時、PTM として SAM の研究を行っており、その中で、黒（着）色流体を真空ガラス管の中を循環させる、直接太陽集熱器の構想を持っていた。この背景は以下による：筆者のかつて所属した名古屋大学応用物理学研究科の X 線回折結晶学の泰斗、故加藤範夫教授研究室は、電子顕微鏡学、及び超微粒子学の研究で世界的に高名な故上田良二教授 [136 a-c] の研究室（名古屋大学理学部物理学科、後に工学部応用物理学科。加藤先生の大学院理学研究科時代の師）と twin 研究室（両研究室は日常密な交流をしていた）であったこともあり、着色液体には Silicone oil 中に金属超微粒子（当時は nano 粒子などという”ハイカラな”言葉は無く、Ultra Fine Particle (UFP) と呼んでいた。そして、後述する VEROS 法により、平均粒径 10nm 以下の微粒子が安定して得られた。用いる金属は Au、Ag、Cu、Pd、Ni、Fe、Co 等々）を分散させたものを用いる（この生成は、上田研の助教の八谷博士（現在米国在住、前米国 3M 社研究者）が VEROS 法 (vapour deposition on running oil substrate) として確立していた [137 a - d]) ことを、上田先生に相談させて頂いた折、上田先生（当時先生は UFP の応用に興味を示されていた）から『面白そうだし、originality もあるから、是非やってみては』と激励され、早速八谷博士の生成した超微粒子着色液体（着色の原理は LPRA、懸濁された金属により色名は色々発現する。例えば、Au は濃い紫色であった）を持ち込んで、予備実験に取りかかった。実験は試験管中に着色液体を閉じ込め、当時名工研で設計発注した最大放射強度  $1\text{kW/m}^2$  の solar simulator 照射の下に、液体温度上昇を計測するという、極めて primitive なものであった。勿論、この時の reference には NP s を含まない純正 Silicone oil が用いられた。確かに温度上昇速度は Si-oil に比べ早く、かつ高い事が観察できた、予備実験は成功したと言っても良い。そこで、大量の着色 Si-oil を利用する本格実験（高温を目指す為に照射に  $\text{CH}_2$  で説明される、2 号太陽炉を用いる計画を立てた。しかし、八谷博士の米国転籍による着色液体の供給が難しくなった事や、私自身が SS 計画で開発された産業界の太陽集熱器の評価試験法等の評価法研究を加速する必要性から、殆どの研究時間をそちらの半ば行政 theme に割くことになり（みっともない言い訳に過ぎませんが）、結局残念ながら実現出来なかった。DSSG の現在の隆盛を見るにつけても、当時の『諦め』が心残りで、今でも悔悟の念が消えないが、名工研退職後、2010 年代後半から、中国科学院や大学での客員を務めてから、共同研究者 苗教授とその多くの学生達と、DSSG の研究に関わることができて、大変良かったと思っている。

尚、一言 UFP に加えることは、『UFP が沈下せず Si-oil 中で懸濁している理由は、UFP の重量は極めて軽く、溶液の分子が持つ  $kT$  オーダーの熱運動エネルギーを受け取り、溶液分子と同様にブラウン運動するため』である。

② 興味深いことに、この type は、東京大学/堂免教授等 [138] の光触媒 nano 粒子を水中に懸濁させ、直接 NPs 表面から水素を発生させる、“人工光合成”の“微粒子光触媒系”の原理と似る (Halas [135] とほぼ同じ時期の発表)。

## c) 界面型（浮遊型、floating type, 直接接触型）DSSG

前記体積型から、できる限り simple な構成で蒸気収率を格段に向上させる目的で innovation された、第 1.5 (2?) 世代とも呼ばれる DSSG について述べよう (図 32b 参照)。但し、後出文献[142]の刊行年によれば、萌芽的研究は既に体積型より古く、前記の 一般に流布している“世代記述”は無意味かも知れない。

本 type の essence は、体積水 (処理水 reservoir、作動流体) 表面に“筏”の様に浮かせた PTM-Component (例えば、炭素ベースの材料、金属ナノ粒子担持材、狭帯域ギャップ半導体、及びポリマー等（この使用材料については、本節 iii- b)にもう少し詳しい list がある）の、下面の体積水から、本節冒頭の DSSG system の定義の箇所ですでに説明した様に、何等かの smart な仕組みで、加熱 PTM-C 表面に、その背面から揚水された水分子を接触させ“蒸発霧”を発生 (放出) させる方式で、PTM-C 浮遊型 (単に Floating type)、あるいは、蒸発器水路の観点から“Direct contact type : 直接接触型, 界面型”と呼ばれる (a) の“体積型”に対して“分散型”と呼ばれることもある)。

自然界で低温の水がそれより温度の高い外気と接すると出現する“湖沼・河川の蒸発霧”(steam fog)の発生 mechanism を模倣した方式と言える(自然霧の濃度は、外気温度が高いほど、かつ湿度が低いほど濃い、本界面型の場合も同じ)。

本 type は、PTM が界面に浮遊し界面局在加熱が実現されるので、PTM 内の熱の閉じ込め、及び散逸熱の体積水への拡散を回避できる条件が、前述の体積型に比べ揃っていることから、system の太陽熱利用効率を高めることが merit と考えられている。その理由から急速に台頭し、工夫をこらしながら様々な多様性を蒸発器水路(後出)に出現させ、現在に到っている。但し、蒸発器水路を様々に改良した多様な system では、夫々の名称で区別する方が便利で、界面型と一括りにするにはやや難が出てくる。そのため本稿では、後出の vii) 項に PTM+水路を一体的に考える蒸発器の type 分類を与えている。多様な界面型の類縁はその分類に従うのがより実体に近い。しかし、本項と vi) 項では、煩雑な名称をきらって“**界面型**”(必要に応じて、xxx: 類縁を区別する語を添える)で通したい。

もう一点 take note すべきは、PTM 機能を担う膜系材料を支える支持機能を持つ構造材料と重ね合わせる必要が有る事である。そのため加熱された PTM 表面から支持構造材料を通しての体積水への熱伝導損失を抑える工夫が不可欠となる。さらに、支持材の存在で、体積水は直接 PTM 表面の加熱ゾーンに smooth に絶え間なく輸送される保障は無いので、水輸送のために支持層には、水路の内面に水が広がりやすい親水性材料(支持材としての候補は、親水性の発泡材、多孔質材、アエロゲル材等)が必要となる。

本方式の最初の実験 group が誰かは、はっきりしていないところもあるが、異論は受け入れることとして、ここでは一先ず、2014 年に学術誌掲載された 2 つの論文(一つは Houston Univ. + MIT の H. Gasemi 教授の group [139], 及び中国復旦大の鄧教授の group [140])としておく。特に後者の b) 論文は、NPs 体積型 DSSG の蒸気発生効率を高める最も手早い方法として、体積水中に浮遊する光によって L-PRA した NPs (実際の対象は Au) が周囲の体積水のみを個別に加熱するのではなく、上部水層に集まった NPs による熱を局在化させることに気付いて、L-PRA Au NPs と純粋に散乱する nano 粒子(ポリスチレン nano P)の混合物を使用して、溶液の上部に入射光を閉じ込めることに成功し、その混合物を PTM として機能させた。実験で光吸収センターと光散乱センターが異なる濃度を有することを評価し、吸収センターと散乱センターのバランスを取ることで蒸発性能の大幅向上を確認した。この研究の発見は、L-PRA NPs ベースの溶液における蒸発効率を向上させる新しい方法を提供するだけでなく、新しい太陽駆動型の局所蒸発システムの設計にも光を当てており、体積型と境界面型 DSSG の間に中間 system とも言えるもので、個人的には高い評価を与えたいと思う。

論文[139]では、剥離 graphite 層と carbon foam を使用して DSSG のための二重層構造(DLS)を形成した。より大きな細孔サイズを持つ剥離グラファイト層が蒸気の排出のためのトップ層として使用され、より小さな細孔サイズを持つカーボンフォーム(Carbon Foam は、低密度で軽量の炭素材料で、炭素原子が緩やかな三次元網目状に連なった構造を持つ。この構造は、エアロゲル(aerogel: 多孔質な材料)に似ているが、密度はエアロゲルの 1%程度と極めて低いことから、断熱性は極めて高い)が液体供給のためのボトム層として使用された(図 32b はこの DLS を想定した)。10 kW/m<sup>2</sup>の照明下で総熱損失は約 15%であった。Carbon foam を取り除くと、伝導熱損失が増加するため、蒸発速度は 17%低下した。体積型と界面型の比較実験を同一照射条件下で行った結果、前者では、99%以上の太陽光吸収率を持つ carbon black nano fluid を PTM に使用したにもかかわらず、energy 効率は 75±3%に過ぎず、DLS の 85±3%を下回った。

論文[140]は、バイオロジカルシステムに触発され PTM に Au NPs が空気と水の界面で自己組織化した膜を用いた。この膜は、皮膚や植物の葉の機能模倣し、局所制御された蒸発表面を作り出す。その結果、迅速かつ効率的な蒸発が界面で実現された。この PTM の size は 3 cm で、可視域全体で広い吸収スペクトルを有した。この薄膜は液体-空気界面に配置され、熱対流によるエネルギー損失を抑制できた。523 nm のレーザーを用いて照射し、10 分の照射後で蒸気生成率(速度)が 0.4 [mg/s]となり、体積水への熱伝達による熱損失を考慮しても、システム効率は 44%で、Au 懸濁液システムの効率の 2 倍以上を記録した。水表面に移動する nano bubble の長さは、Au 薄膜が Au 懸濁液よりも速く定常状態に達したと判断された。

尚、最後に他 group による Au の自己組織化に関しての先行研究 [141]、及び PTM に core:shell NPs を利用する蒸気発生に関する萌芽的研究として文献[142]を参考までに挙げておこう。

### iii) L-SPRA

詳細は高評価の参考文献 [143 a - d] を参照して貰う事とし、最小限の以下の説明に留める：



① LSPRA は、特に貴金属（例えば Au, Ag）でよく知られているが、遷移金属 (Ni), 金属酸化物 (CuO, Cu<sub>2</sub>O, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、及びそれらの NPs (Pt は bulk では出現しないが、NP で出現。CdTe 等や硫化物でも出現する) で出現する（これらの物質は、特定の波長 (SPR 波長) の光を吸収し、局所的な電場を強めることができる）。約 10nm 径の場合の SPR 波長は以下となる：Au 約 520 nm (530nm) [144]、Ag 約 420 nm (440nm)[145]、Ni 約 350 nm [146]、Cu<sub>2</sub>O 約 600 nm (620nm) [147]、ZnO 約 370 nm、及び、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 約 300 nm [148] (括弧の中に 100nm 径の場合を与えた)。粒子のサイズが大きくなると、SPR peak が赤方偏移（波長が長くなる）する傾向による。これは、粒子のサイズが nm size の小さい場合には、電子閉じ込め効果が顕著で、energy band の離散幅が大きい、サイズが大きくなるに従って、閉じ込め効果が弱くなり離散幅が小さくなる（吸収する光の波長が長波長側に偏移する：赤方偏移）からである。

② L-SPRA によって懸濁された NPs が高温になり、周囲の水分子への熱散逸の物理的 mechanism を、時系列的に記述すると以下となる [144], [149 a-b]：①光の周波数が NPs の共鳴周波数と一致すると、光吸収が強くなる、②NPs 内で hot electron の pulse が生成される、③非熱電子分布が緩和され、hot electron pulse は electron-electron 散乱によって急速に冷却される、④金属 NPs の金属格子との衝突により、数ピコ秒内に electron-phonon 結合を介して格子の温度が上昇、最後に、⑤NPs の格子から周囲（水分子）への熱伝達が、phonon-phonon 相互作用を通して 100 ピコ秒以内に発生する。

では果たして、このような energy 変換 process を経る NPs は、蒸気発生に十分な温度に達するか考えてみる。Hot electron の電子温度は数 [eV]なので、それが全部 NPs を温める energy に使われると、単純仮定すれば数 1,000 [K] に達する、しかし、hot electron だけでなく APs 全体を構成する electron energy 分布 (DOS)や物理特性、さらには NPs を取り巻く周囲の常温の水への放熱（急速冷却:NPs の phonon と水分子の phonon の相互作用）が実際には絡むので、熱的非平衡に系はあっても、NPs が溶解しない程度の、数 100[K] order の温度には NPs の核心部は達すると言えよう [144]。

#### i) DSSG system 高性能化の課題

本節冒頭に述べたように、従来の太陽駆動の蒸気生成システムの構築には、光学装置や土地スペースが含まれるため、大量の資本投資が必要なことから、近年、DSSG システムが提案され、研究者の努力によりいくつかの実験運転で成功が確認されているので、cost performance の良さもあって、造水・水処理に対して有望な技術としての注目が高まってきた。その結果 Halas 教授等の報告[135]以降、わずか 5-6 年で、上記②の方式に端を発した、system の構成を多様化させ energy 効率を向上させる試み（後述する様々な要素技術の innovation, 改良・改善）により、DSSG system は急速に進歩し、結果的には、太陽照射 (1 kW/m<sup>2</sup>) の下で、蒸気発生に関わる energy 効率がほぼ 100%に達するまでになった[150] (energy 効率に関しての統一評価法の欠如の問題は後出)。

DSSG system のさらなる高性能化を図り、商業化に到達するまでには、相互に密接に関連する以下の 5 つの重要課題が横たわる (supplementary document の補足図 S-0 に、我々の文献[134 a]で考察した、体積型、及び界面型の DSSG の構成要素に関わる課題の一覧を示したので、併せて参照して欲しい)：

① 先ず、どのような DSSG system にとっても、省エネルギー性、簡便性、及び適用性に優れた soft 合成プロセスを利用する高回収／高変換効率を持つ、各種機能材料の合成等の材料 process が重要となる。具体的に要求される、後出の蒸発器を除く機能材には：

a) photo-thermal 材料 (PTM: 金属ナノ粒子、炭素系材料、狭バンドギャップ半導体、及びポリマー等) には界面からの熱損失をおさえるための (必要性は後出の energy 束の balance の考察にある)、太陽集熱 panel と同じような光選択吸収性機能付与 (特に熱放射をおさえるための、近赤外・中赤外。遠赤外領域での放射率 (吸収率) の低減を図る) が望まれる。尚、当初は、金属 NPs は構成材料が自由電子を多く持つので、単純に赤外領域で反射率が高く、光選択吸収性の期待もあった。しかし、NPs の場合にはバンド内の energy 順位の離散的性質が粒径に反比例して顕著になるので、その分光学的特性は、物質自身、粒径、及び粒子形状に大きく依存するため、光選択吸収性を過大に期待することは避けるべきであろう。

b) 支持構造材には、断熱性+親水性+導水機能 (体積水から PTM 局所加熱面への絶え間ない給水機能や断熱機能) の付与 (以下の②参照)

② PTM から bulk 水への伝導熱損失を減らす機能と、逆に、体積水から PTM 局所加熱面への絶え間なく smooth な給水機能を両立させた蒸発器の構造 (構成) の最適化が必要不可欠となる：

DSSG では PTM と水の間の熱交換は、PTM と直接接触する水によって影響される。水が多すぎると、

蒸発する水の温度上昇が抑制されることから、水の輸送設計には注意が要る。蒸発効率を上げるためには、システムの伝導熱損失を抑え、かつ**蒸発 enthalpy 低減を図るための**（蒸発 enthalpy に関しての詳細は本節 vii 参照）最適構造の模索は優先順位が高い（ここでは、前出の通り、PTM と蒸発水路を一体として捉えた**蒸発器**とする）。

③ 理想的な水蒸気回収と浄化水の元の体積水へ戻すなどの再利用・循環 system 追及も、実際の system では課題となる、

④ ①に述べた以外の system 要素の熱絶縁体の材料選択と最適構造化も課題となる、

⑤ system の performance を上昇させる**集光集熱装置の最適設計**（集光倍率を何倍にするか？どのような集光 system を利用するのか？）も避けて通れない。

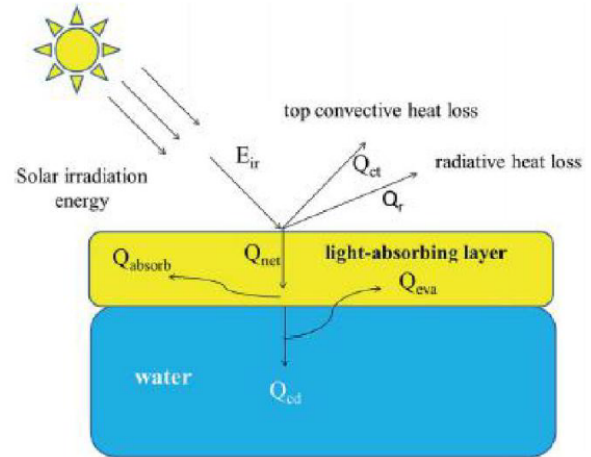


図 33. 界面型の energy balance の概略図。PTM の厚さは充分薄いとして側面からの熱流束出入は考慮しない。また PTM 表面温度は周囲環境温度に比べ高いとする、先ず、 $E_{ir}$  (名目入射日射 Energy 束) =  $Q_{ct}$  (大気接触による強制対流 energy 束) +  $Q_r$  (周囲へ大気上層部に致る大気層への熱放射 energy 束) +  $Q_{net}$  (PTM (太陽光吸収層) の加熱に使われる正味の energy 束) が成り立つ。次に  $Q_{net} = Q_{abs}$  (加熱された PTM 層で、湯水された水の加熱に使われる energy 束) +  $Q_{cd}$  (PTM 層から bulk 水 (水 reservoir) への伝導熱損失束) +  $Q_{eva}$  (蒸発潜熱: 加熱された湯水が蒸気変換する時の潜熱) が成り立つ。DSSG の蒸気発生に関わる太陽 energy 利用効率  $\eta = Q_{eva}/E_{ir} = (1 - Q_{absorb}/E_{ir}) \cdot (U_L/E_{ir})$ ,  $U_L = Q_{ct} + Q_r + Q_{cd}$ 、ここに、 $U_L$  は加熱された PTM 表面からの全ての熱損失 energy 束。上記の熱損失 energy 束の式は、太陽集熱器の集熱 plate からのそれと同じ。

## ii) DSSG の伝熱工学手法による蒸気発生 energy 効率評価

前記予告に従って、我々の 2 編の総説論文 [134 a.c] と 3 編の個別 theme 論文 [151 a, b] (citation 数: 105, 1.8/month, 及び, 78, 1.1/month), 及び [152] (177, ca 3.0/month) から、上記課題解決への興味有る topics を以下に紹介する。

先ず、界面型システムを例にとると（但し、*ad hoc* 仮定として PTM は充分薄く、side からの熱損失を無視できる場合）、図 33 に示されているように、入射太陽エネルギーは PTM によって吸収され熱 energy 変換され、これは energy 保存則から、伝導、対流、及び熱放射による損失 energy と蒸発寄与する energy (useful energy) としてバランスを取る。この原則は、SS 計画初期に我々が in depth に行った、太陽集熱器の熱移動解析の場合と全く同じである（前述の *ad hoc* 仮定の結果として、蓄熱の寄与が充分小さい場合）[153]。吸収体の温度が周囲温度より高い場合、吸収層の上面と周囲環境の間で放射熱損失が起こる。一方、対流による熱損失は、吸収層の上面および下面間で引き起こされる。system の異なった温度にある各要素を node として熱回路を作成し、上記熱損失の熱移動係数を評価し、次に各 node 間の熱流を実験条件に合わせて求めれば（文献 [153] の計算手続きに従って）、最終的な蒸気発生効率を評価できる。MIT の Chen 等 [154] は蒸気発生効率 ( $\eta$ ) を次式で定義した。用いた記号の意味は:  $\dot{m}$ : 関与する水の質量流量、 $H_{LV}$ : 1 [atm] 下での水の蒸発潜在 enthalpy、 $C_{opt}$ : 実験 system の太陽入射集光率、 $I$ : 名目上の太陽入射強度。

$$\eta = \dot{m} H_{LV} / C_{opt} I \quad (\text{eq. 1-7-3-v-1})$$

もう少し詳しい  $H_{LV}$ 、及び式導出の考察・説明は本節 vii) で展開する（同項目の付録として supplementary document S3 も参照）。

## vi) PTM の進化と多様性 [after 134 a]

本節冒頭で紹介した粗筋で既に述べたことを再記すると、本総説は主として**体積型 (PSSG) と界面型 (floating) システム**について、使用される NPs PTM 材料別に、その基本概念、分類法、蒸気発生メカニズム、システムの発展、およびこの新しいシステムの影響要因を分析・考察した報告である。その分析・考察に用いた DSSG は、本 Chapter 最後に付録として与えた Supplementary の図 S1 に**体積型**の場合を、及び、図 S2 に**界面型**の場合を、実験で得られた DSSG の**運転 parameters**（実験で失われた水量、または蒸発率、及び energy 効率）と共に list up した。但し、各研究で報告された効率は、それぞれの特定の条件を持つ自家製装置の実験結果を示しているに過ぎず、普遍的な統一基準による performance 評価では無い

事から、結果を正確に比較するまでに到っていないことを指摘しておきたい。更に、蒸気生成率についても、同じように独自の条件（照射の光強度、ナノ流体(体積水)の高さ(深さ)、および容器を取り囲む断熱材料の有無等)によって、異なる値になることも take note しておく(統一された条件下での実験が、公正な評価には必要ということ)。

文献 [134 a] 図 S1 から**体積型** PTM に用いられた NPs は、Au、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C、Au/SiO<sub>2</sub> nanoshell、nano composite、carbon black、hollow meso porous material、重ドーブ半導体、およびセラミックス[155] 等多岐に渡る。また粒径も 16 nm~500 nm と幅広い。前述の様に統一した試験方法が無い場合、energy 効率の公平比較は難しいが、効率 70%を報告しているのは、清華大の Wu 博士 group による [156]、PTM に還元型グラフェンオキシド(rGO)を装飾した**磁性ナノ粒子(Mag-NPs)**を composite として使用した体積型 DSSG system であった。PTM は 95%以上の太陽光を吸収し、3.5%の塩濃度 NaCl 溶液中(海水より濃度高い)で、1 kW/m<sup>2</sup>の照射下で performance 試験した結果である。加えるに、蒸気生成率は 1.12 [L/m<sup>2</sup>・h]であった。PTM に磁性 nano 材料を用いていることから、外部電磁場を導入することで、脱塩水の再効率循環や TPM の再利用が可能とした。この system は、純水システムだけでなく、高塩分廃水の desalination にも使用できることを示し、graphen 等の炭素系材料(直後にも紹介される)が安定的に塩・重金属汚染水の処理に利用できる可能性を明らかにしたことが評価された。

尚、似たような 69%の energy 効率を達成した NPs-PTM は、**graphite black carbon**、及び**粒径 209nm の Au/Ag hollow mesoporous plasmonic core-shell** であった。これらの詳細は図 S1 に与えた参考文献にある。

図 S2 に示した**界面型**では、PTM に NPs を様々な基材上に担持した film や membrane、アルミニウムフォームを利用する材料(後出の[158])、特異な形状(カリフラワー型等)の nano 構造物に担持、更には carbon nanotube aerogel と composite 化した材料等で、これも多岐にわたる。体積型と同様に、統一試験法に依拠しない energy 効率の比較は必ずしも、公正ではないが、本節 ii-c) で指摘した理由から、Energy 効率は体積型に比べ概ね高いと言えよう。

図 S2 中の最高の energy 効率は、文献[157]に記載されている。南京大学の Zhou 博士等は、陽極酸化処理によって形成された、多孔質酸化アルミニウム(AAO)膜を**基材及び断熱材(template)**として、その孔(平均孔径: 365 nm, 孔と孔の間隔: ca 400 nm)の中に、表面から凡そ 86nm の深さまで、PVD によって **Au nano 粒子**を deposition して穴の中で自己組織化した(AAO template の厚さは構造材として耐えられる強度を持つために、sub-micron の厚さを持つ)。この材料 (**Au/NTP (nano template)**) を PTM に用い、4 [Sun: 4kW/m<sup>2</sup>]の強力太陽光照射で energy 効率 90%に達した。尚、本 PTM の太陽光吸収率(波長領域 2.5 ~ 10 μm)は 99%であった。この高い吸収率は AAO template の有する構造による効率的な光吸収と、Au NPs の L-SPR に伴う強い近接電場増強に起因する。

一般に Al の陽極酸化処理により多孔質の酸化アルミニウム膜が Al 基材表面に膜のように形成されるが、この膜は多数の pore (細孔)を持つハニカム構造を構成する [158]。Pore のサイズや形状が酸化条件(例えば、使用する酸や電流密度)によって制御される。1930 年代から、当初は腐食防止や建築装飾に、近年は nano technology、filter、sensor 等への応用に利用されている。

余談にはなるが、AAO 膜の孔中に Ni を担持した Al 基材は、かつてサンシャイン計画の最初期に、昭和アルミニウム(株)によって、光選択吸収面材料として開発され、冷暖房給湯太陽集熱器として商業化された(現在販売されているかどうか、ソ振協の構成会員資料を見ても確証がない)。

本項目最後に興味深い、Houston Univ. の H. Ghasemi 教授のグループ[158]の system を紹介する。彼等は界面型 LPRATPA として柔軟性のある人工ネットワーク構造を開発し、高圧蒸気(数字は後出)を生成したことである。この PTM 作製には、ポリジメチルシロキサン、塩水溶液、剥離グラファイト、および犠牲アルミニウムフォーム(特定の工程中で一時的な機能(例えば、構造的支え、熱管理(熱の吸収、分散または断熱)、或いは特定の表面特性をもたらし表面処理等)を果たし、その後消耗または取り除かれることで、プロセス全体の効率や効果を高めるために使用される)を用いた。太陽光蒸気生成実験では、熱が水の上層に局在化され、50 [kW/m<sup>2</sup>]の太陽光照射下で優れた水の輸送および低熱伝導特性により、**高圧(525 kPa)および高温蒸気(100~156 °C)**を生成できた。こうした点が評価されて、産業での応用にも期待を持たれた。しかし、極めて高い集光(他の研究者が行っている通常の場合のほぼ 50 倍!!)によって、得られた結果であることから、通常言われている『照射の強度が高いほどシステム効率が向上する』との DSSG の特性を、是非考察・確認しておいて欲しいと思うのは、筆者ばかりでは無いと考える。

## vii) 蒸発器の進歩と多様性 (aft. [134 c])



本節冒頭で本報告の粗筋は既に紹介した。蒸発器の進歩がもたらす多様化が進むにつれて、環境エネルギーの利用、エネルギー効率の多段階利用、及び蒸発エンタルピーの低減等、の新しい蒸発（器）戦略が必要で、既出報告からそれらの要素を分析・考察・抽出して、分散型 DSSG 浄化技術の実用化を加速させるために必要な、今後の研究の方向性および解決すべき問題、2020 年迄の進み方を解説しておこう。

### a) 蒸発器（蒸発水路）の分類

DSSG system の蒸発において、蒸発する水の移動経路と蒸気の逃げ道の両方が蒸発性能に重要となる。従って、どのような蒸発器構造を選ぶかは研究者にとって優先事項となる。特に、蒸発器の水路構造は PTM

から体積水への伝導熱損失を減らすために、図 34 の模式図に示す様に構造は徐々に最適化されてきた。”水路の dimension”（“水路の構造次元”と訳しておく）は、既に本項 ii)-a), i i)-c), 及び iv) に言及した primitive な体積型 [160], [161] と界面型[140],[157],[162]（この両者に付けた参考文献は、上記箇所で参考にした報告の一部と別（水路に注目した報告を挙げた））から、2D [163]、1D [164],[165]、及び、注入制御 type [166],[167]へと進化してきた。構造次元の説明は、体積型、及び、界面型では前記理由から極めて簡単に済ませ、他の 3 種に傾注する（後出）。その前に、課題として本項 iv) に挙げた『蒸発効率の向上』を目指す戦略を考察するために、以下に、蒸発率の限界とその break through に関わる理論的背景（補足 document S3 も参照）を簡単に触れておく。

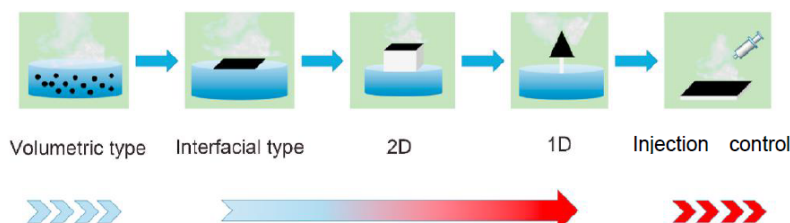


図 34, DSSG の体積水 (reservoir) から PTM を通して気相への水路の分類。左から、体積型、float 型（界面型）、二次元型、一次元型、及び注入制御型と名付ける。尚、注入制御型は、界面型と同様な配置の PTM に、上部からバルク水を注入したり、或いは PTM に形成した毛細管により、バルク水を表面に揚水する等の方法を含む。但し、注意すべきは図には前者の注入型のみが示されている。PTM と水の関係を調整して、水源からの smooth な揚水を確認し、かつ蒸発器の構造を熱損失を抑制する構造にすることが、蒸発速度、及び蒸発効率の両者を上げるための生命線。それ故に、下線矢印に示す様な方向に水路構造の進化が見られる。この図から、水路は PTM と水源の間接接触を増加させる傾向にあることが判る。体積型、及び界面型は既に Ch1-7-3-ii)、及び、iv) にある程度の説明を与えた。二次元型、一次元型、及び、注入制御型については、本文中で最小限の必要な説明をする。

### b) 蒸発速度の限界

Zhu 等 [168]によって、以下の様な条件仮定により予測された。その仮定は：①太陽 energy から蒸気への変換効率は 100%（Carnot cycle と異なり、蒸発 process には理論上の効率の制限がないので、観念的には非常に高い効率を達成出来ることもある。但し、実際には熱損失やその他のエネルギー変換の非効率性が存在することや、太陽 energy の利用には多くの環境要因が関係するので、完全な 100%効率は難しい）、②蒸発プロセスでは 20°C の水が 20°C の蒸気に進行する、及び、③用いた照明ランプサークルの構造は無視。この時、計算で得られた理論的な蒸発速度の限界は、照射 energy 密度 1 [kW/m<sup>2</sup>]で 1.47 [kg/m<sup>2</sup> h]であった。

### c) 新たな蒸発器開発戦略

上記の甘い仮定を用いても、実用的な応用には未だ蒸発性能が十分では無い数字である。この数値の改善を図り、入射光に対する蒸発効率（蒸発に正味使われる energy 効率）を上昇させるには、①環境からの温熱エネルギーの harvest、②水蒸発時の潜熱を再利用する、及び、③潜在蒸発 enthalpy を低減する、等の新しい R & D 戦略が必須となる（これら①～③は相互に関係する）。前記の用語の意味、及び、その戦略の理論的 back ground となる基本式を supplementary document の S3 に与えた。S3 に与えた式群を組み合わせ、改善の目標を効果的に達成するためには、PTM 単体の工夫だけでなく、水路も一体として含めた蒸発器単体の外部または内部の次元構造の適切な設計が一番重要であることが見えてくる。

我々が分析・考察に利用した、上記改善を図る以前の他者の報告の蒸発器構造と、PTM、蒸発速度、及び蒸発効率の纏めは supplementary document の図 S4 に与えた。また、新しい戦略（上記 3 theme）に基づいて上記改善を図った他者の報告についての同様な運転性能の纏めを、同図 S5 に挙げた。以下に、補足図 S4、及び S5 から、前述の蒸発速度限界を照射強度 1 [kW/m<sup>2</sup>] (= [1-sun])で越えた DSSG system を中心に、若干の説明を加えておく。

### d) 具体的な蒸発器の進歩

ここでは、図 S4, S5、及び我々 team の研究 outputs から主要な topics を紹介する。

① 図 S4 で前記の criteria を満足するのは文献[167]の清華大 Qu 教授等の group である。彼等は、水注入制御のために、PTM+蒸発器機能を以下の材料で発現させた；先ず grafen oxide (GO) を水素還元した rGO nano sheet を得て、次に、それを自己組織化により 3D 構造にすると、 $\mu$  サイズの孔や channel を持った rGO foam ができる（孔や channel 表面は強撥水性）。その孔中に適量の毛細管水状態を形成し、水の運動モードを効果的に調整した。その結果、孔チャンネルが完全に水で塞がれることなく、蒸発面積をできるだけ多く露出させることによって蒸気逃げチャンネルを大幅に増加させることができ、かつ、PTM 表面で余分な水を加熱するのを防いだ。その結果、太陽光照射  $1[\text{kW}/\text{m}^2]$  の下での太陽蒸気発生速度は  $2.40[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  に達し、報告されている最高値の一つとなった。さらに、太陽熱蒸気発生効率ほぼ 100% に達した。炭素ベースの材料で構成された DSSG の応用を促進すると期待されている。

② 蒸気の毛細管現象を水路に利用する試みは多々ある。例えば、Wang 等 [169] は、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ /ポリ（フッ化ビニリデン）複合材料（PBP）を coating した、**self-interfacial** ポリウレタンスポンジ蒸発器を開発した（PBP が PTM 機能と水路機能を持ち、ポリウレタンが多孔質で水を吸収する機能を持つ）。PBP の微細孔構造により、バルク水が多数の毛細管領域に分割され、総熱損失はわずか約 7%、照射強度  $1\text{-sun} = 1\text{kw}/\text{m}^2$  で  $1.66[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  の蒸発速度と 92.9% の energy 変換効率得た。

③ 更に加えるに、直接接触タイプの水路では、多孔質構造、強親水性、および低密度などの特性により、バイオマス材料が注目されている。蒸発性能を向上させるために、それらの太陽吸収を、炭化または黒色粒子でコーティングすることによって強化する方法を採る。その具体例として以下がある：① Li 等 [170] は、ポリピロールコーティングされたトウモロコシ・ストロー蒸発器を製作した。太陽光吸収率：95~100%、強い湿潤性、整列した水路（channel）、優れた断熱性によって、energy 変換効率は 1-sun の照射 energy で 96.8% に達した。さらに、太陽光暴露 30 日経過後の、さらなる連続的暴露試験でも、蒸発器の表面に塩析は見られず、蒸発器の優れた耐塩性能が証明された、② Liu 等 [171] は、廃棄された稲藁による biomass 蒸発器を開発した。稲わらは、有する多層幾何学構造から驚異的な揚水能力を示し、蒸発速度： $1.2[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$ 、蒸気変換 energy 効率：75.8% を得た。また晴天の屋外試験で、1 日当たりの浄水収量は  $6.4\sim 7.9[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  であった。砂、土壌、海水などの多種の水分媒質を蒸発器に使用できた、及び、③ Liu 等 [172] は、炭化サトウキビを使用した蒸発器を提案した。この材料は豊富な閉鎖室の存在から、熱保存機能と、smooth な水供給 channel が有効に作用し、追加の断熱対策を取らずに、1-sun 照射時に蒸気変換 energy 効率は 87.4% を達成した。

④ 次に我々の team による、効率的な給水と低熱損失を両立させるための 2D type に話題を進める。我々は [173] (91, 1.52/month) (意味は既出) 市販のメラミンフォーム (MF) と拡張ポリエチレン (EPE) foam を使用して、蒸発のための 2D 水路を形成した。強い親水性を持つ MF は、脱塩において自己洗浄力を持つと考えられ、長期的な脱塩を行っても水路の channel 閉鎖は無い。熱伝導率が  $0.026[\text{W}/\text{m}^1\text{K}]$  の EPE foam は、熱伝導損失を減少させられる。PTM 機能改善のために、MF の表面を炭で黒化処理し、吸収率 96.8% に高めた。その結果、3.5 wt% の NaCl 溶液を使用して、2-sun の照射で  $2.53[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  の脱塩蒸発速度を確認した (図 35 参照)。

Zhu 等 [163] の 2D 水路は、Grafen oxide 吸収体 (GO) が、体積水の直接接触を避けるため、及び GO から体積水への熱伝導損失を避けるため、熱伝導率が約  $0.04[\text{W}/\text{m}^1\text{K}]$  のポリスチレンフォームの周りにセルロースの薄層を巻き、それを PTM の背面に装着するもので。吸収体と体積水は、それぞれ上部と下部に別れ、水はセルロースの毛細管力によって PTM に輸送された。体積水面の温度は  $0.9^\circ\text{C}$  上昇したが、吸収体と体積水の直接接触による  $13.7^\circ\text{C}$  よりもはるかに低く、最終的に、蒸発速度は  $1.45[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  に達し、対応する energy 変換効率は 80% であった。

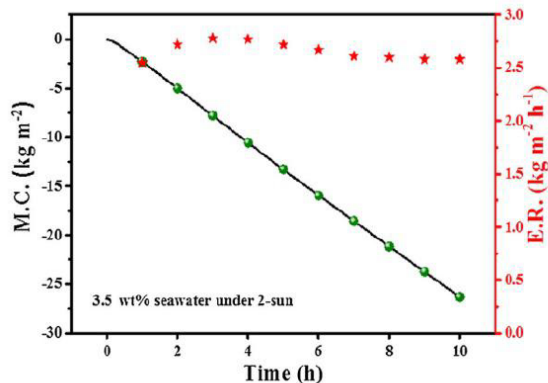


図 35, 黒化 MF-EPE DSG による海水脱塩実験の結果 (after [173])。横軸に照射強度 2-sun の照射時間、右縦軸に PTM 単位面積当たりの処理海水の減量  $[\text{kg}/\text{m}^2]$ 、右縦軸に蒸発速度  $[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$ 。海水濃度：WHO の基準値 3.5%。



水路の設計の重要性を認識した後、彼等 [174] は、図 34 中に 1D と例示された、“茸型” “蒸発器”を開発した。傘状の黒い子実体、多孔質のコンテクスト、および繊維状の柄を持つ、bio-material である“炭化茸”は、効率的な光吸収能（吸収率：96%）、及び、熱管理能力を備えている。茸の黒い子実体の直径は繊維状の柄の約 6 倍であり、茸は効果的な熱集中構造を備える。豊富な炭水化物、タンパク質、および窒素官能基のおかげで、炭化茸は強い親水性を持つ。本 DSSG は 1-sun の下で蒸発速度：1.475[ kg/ m h]を持った。植物の自然な水輸送プロセスに触発され、更に Zhu 等 [165] は 3D 人工蒸発器に役立つ 1D 水路を提案した。1D 水路材料として綿棒が研究された。彼らは、1D 水路を備えた 3D 人工蒸発器、直接水接触（2D 直接接触）を備えた 2D 吸収体、および 1D 水路を備えた 2D 吸収体（2D 間接触）の熱損失性能を比較した結果、1D 水路を備えた 3D 人工蒸発器の伝導熱損失は非常に低く（1%）、2D 間接触（2%）に類似し、2D 直接接触（43%）よりもはるかに低いことを示した。1D 水輸送方法は、水への伝導損失を効果的に抑制することが確認できた。

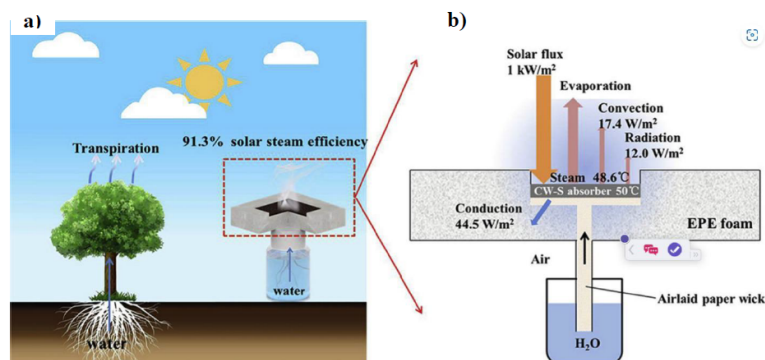


図 36. 植物の葉からの蒸散を模倣した DSSG (植物蒸散模倣 DSSG) の概略' (a) , 及びその主要構成要素 (a) 図の拡大部) の熱損失量評価 (b). 図 33 の分類からは 1D typ に属する。PTM に黒化天然木材 (葉)、水供給機能材にエアレイド紙 (根)、及び、PTM を支持すると共に、そこから体積水への熱損失を防ぎ、かつ水路保護機能を持つ要素材に発泡ポリエチレン (幹) を利用して、木の水分輸送と蒸散を模倣した。体積水の Reservoir が、あたかも“土壌” (水の供給元) と見做される。図中の各熱損失 mode (放射、対流、伝導) の energy 量は、伝熱工学からの計算値 (PTM 温度: 50 °C, 蒸気温度: 48.6 °C の推定値を用いた)。この数値から、蒸発に使用される energy は  $1,000 - (17.4 + 12.0 + 44.5) = 925.3$  [W/m²]、従って、蒸発 energy 効率は 92.5 % に達する。この計算値、及び推定温度値は実験検証値との差異は、ca 1.3 % と検証され、大きな誤りは無かった (after 152)。

⑤ 次に、我々は図 36 に模式図を示した、樹木の葉からの蒸散、及び水輸送形態を模倣した、1D 水路に区分される“植物蒸散模倣 DSSG”を提案し、DSSG 性能を proto-type system で実験検証した [152]。図 36 に示すように、炭化自然木材 (ヒノキあるいはヒノキ科の木材、Carbonated wood slice (CW-S)) を PTM に利用し「葉」に、熱伝導率が 0.026 [W/ m K] と低く、かつ撥水性の高い商業用拡張ポリエチレン foam (EPEF) を PTM 支持構造物、背面からの損失を低減させる機能と共に、体積水からの水路保護の機能を併せ持つ「幹」に、EPEF の芯に埋め込んだ親水性、吸湿性、及び保水性に優れた機能を発揮する air laid paper (不織紙、乾燥状態 熱伝導率：0.05-0.1 [W/mK], 湿潤状態：前記の値から増加) を「根」として処理水 reservoir (体積水) から PTM への揚水水路機能を持たせた。さしずめ、前記の reservoir が樹木全体を支える「土壌」に相当することになる。この構造は、温度の高い PTM+断熱材と体積水との間の、二次元的直接接触による余分な熱伝導損失を、断熱材と水の間に空間隔離を導入することで避け、根の役割を持つ細くて熱伝導率の低い不織紙による channel に水輸送機能、及び伝導熱損失を一次元化したところに最大の特徴を持つ。

豊富なヒドロキシル基と整列した多孔質木材 channel を持つ CW-S は、太陽集熱機能のみならず、その小さな熱伝導率 (一般的に、乾燥状態：約 0.5~1.0 [W/mK]、湿潤状態：0.1~0.5 [W/mK]、我々の場合湿潤状態で ca 0.43 [W/mK]) から断熱材としての機能、さらに PTM の上を覆う蒸気の吸収機能も併せ持つ。また、本 Chapter 1-1 節の図 2 (図は大気分光吸収率 (酸素分子：紫外線領域 (200-240 nm) 及び、分子の振動・回転のエネルギー準位で赤外領域 (~6.4 μm)、窒素分子：真空紫外線領域 (100-200 nm)、及び、CO<sub>2</sub>: 赤外線領域 (4.3 μm, 15 μm) ) であるが、図に示された吸収率の高い peak の大部分は水蒸気(水) に起因する) から、蒸気は PTM からの中赤外・遠赤外域の熱放射を吸収しながら、350 - 2,500 [nm] の入射太陽光を透過する。上述の様な熱的様相を取り入れて、伝熱工学的に評価 (具体的方法は文献 [152])。ここに、PTM : 50 °C, 蒸気温度: 48.6 °C と諸条件から推定。後の実証試験で良い推定と確認される) すれば、本 DSSG の理論的蒸発 energy 効率 (蒸気発生に使われる energy と入射太陽 energy の比、補足 S3 も併せ参照) は、図 35b に示されているように、1 [sun] (= 1kW/m² の太陽強度) の照射で ca, 92.5 % となる。この理論値は ca 1.3% 程度過剰 (実証値を後で言及)。但し、この程度の差異なら simulation は概ね妥当と見なされよう。本植物蒸散模倣 DSSG system の卓越した低熱損失の理由は、上記の利用材料の低い熱伝導率にもあるが、そればかりで無く、PTM の上を覆った水蒸気の温室効果により、PTM からの放射熱損失が大幅に抑制された効果もある。

以下に本 system の component 等や蒸気発生 test の detail をもう少し解説しておく：

① コスト効率と拡張性 (scalability) を備えた DSSG のための木材起源の PTM は、今までも研究されていた (木材-酸化グラフェン複合材料 [175]、表面炭化された天然木材 [176-178]、および柔軟な木材/カーボンナノチューブ膜 [179])。しかし、それらの太陽蒸気 energy 効率は、照射強度 1-sun の下で約 80% に限られており [175, 176, 179]、DSSG の実用性を制約していた。こうした背景で、我々の CW-S を PTM に



採用した植物蒸散模倣 DSSG では、1sun の照射下で図 36-b)に与えた理論的蒸発 energy 効率 92.5%

(proto-type による実証実験値は-1.3% 程度で、裕に 90% を超えることから)が達成見込みであることは、木材系 PTM 採用の DSSG 期待を回復させるもので、未だに大いにこの報告が他研究者によって注目されている理由になっている。

⑥ 主要な部材 CW-S の作製法とその characterization について述べよう。CW 吸収体は、窒素雰囲気下で 4[h]かけて高温で天然木材ヒノキ (*Cunninghamia lanceolata*) モノリスを熱分解して製造された。典型的な加工では、先ず木材を木の成長方向に垂直に沿って  $4 \times 4 \times 2$  cm のモノリスに切り、 $100^{\circ}\text{C}$  で 24 時間乾燥させる。得られた木材モノリスは、 $500^{\circ}\text{C}$  および  $900^{\circ}\text{C}$  でそれぞれ 4 時間、 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の速度でチューブ炉内で炭化される。処理温度区別は、500CW、あるいは 900CW とする。最後に、前記の木材モノリスを数回の脱イオン水での洗浄後、proto-type 蒸気生成実験のために  $20 \times 20 \times 1$  (厚さ) [mm] のスライスに切り、乾燥させる。これを 500 CW-S、あるいは 900 CW-S と名付ける。

我々がこの材料を吸収体を選んだ理由は、第一に、開放チャンネルには光の反射を低減する光トラッピング能力があり、光から熱への変換性能が向上すること、第二に、秩序立った垂直孔チャンネルを持つため、水の輸送と蒸気の流れを効率的に促進すること (構造写真は図 37 a-d)、第三に、天然木材は低コストであり、簡単な熱分解法で得られる太陽光吸収率の高い黒体として利用できることからである。

500CW-S、及び、900CW-S の XRD からは a-carbon の特徴である  $20\text{-}26$  度 (graphite の (002) peak 近傍)、及び、 $41\text{-}46$  度 (同じく (101) 反射の近傍) に広いピークが観察され、graphite 化は低いと観察された [179, 180]。ラマン分光分析の結果は、500 CW-S、及び、900 CW-S の何れの試料においても、O-H 基が劇的に減少していること、及びターボストラティックカーボンと定義された D バンド ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) が確認された [181]。これらの事実は、従来の木材由来カーボンの熱分解温度の影響に関する結果と一致する。CW-S 大孔質サンプルの湿潤特性は、水接触角によって調べられ、熱分解プロセス後に酸素官能基が減少したため、より高い接触角を持っていたが、水滴に対する良好な付着性を持つ CW の湿潤性は、Wenzel の湿潤挙動 [182] として考えられ、不織布と CW の間の接触に有益となる。

図 37 a- d の SEM 画像は、得られたサンプルの固有構造を示す。

図 37 a-d は、異なる CW-S の上面および断面の SEM 画像を示し、軸方向に並んだ channel を持つ開放、かつ規則的な大孔質構造が観察される。この channel は天然木の導管に由来し、炭化前の木材と比較して、500 CW、及び、900 CW の細孔は、熱分解プロセスで木材自身が収縮するために小さくなる。500 CW の孔の平均対角長は  $34.4\text{ }\mu\text{m}$ 、一方、900 CW のそれは  $25.0\text{ }\mu\text{m}$  で、処理温度が上昇するにつれて孔径は減少する。この channel が蒸気生成のための水の輸送路(水路) の役割を果たす。既存の木材ベースの吸収体と比較して、CW-S は全体的に炭化され、より規則的な孔を示す [183][184] [185]。さらに、CW-S の規則的な多孔質垂直 channel 構造は、以下に述べる CW-S の光吸収を向上させる。

$250\text{--}2500\text{ nm}$  の波長範囲における分光吸収率を図 37-e に示す。これは、入射直達光強度 1 として、測定された分光半球反射率、及び、分光半球透過率を、そこから差し引いた値として計算される (これは、energy 保存則からの公式で、孔径  $20\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$  に光が入射した時に起きる、Fresnel 回折、回折光による干渉、さらには透過率減少、あるいは、場合によっては波長 shift 等は光の強度分布には影響するが、energy 保存則に影響しないという理由から、妥当とした)。炭化処理前の木材は、標準太陽スペクトル (AM 1.5) で全波長吸収率 53.3% と貧弱であるが、炭化後、500 CW-S の同一範囲の全波長吸収率は 97.6%、一方、900 CW-S のそれは ca 97.3% と高い、また、炭化温度の上昇が全波長吸収率には殆ど影響しないことを示している。CW-S の優れた光学性能は、以下の 3 つの光吸収 path によるものと考えられる。第一に、CW-S の表面の本性的に高い吸収、第二に、既に述べた様な channel の内壁での多重反射による吸収、及

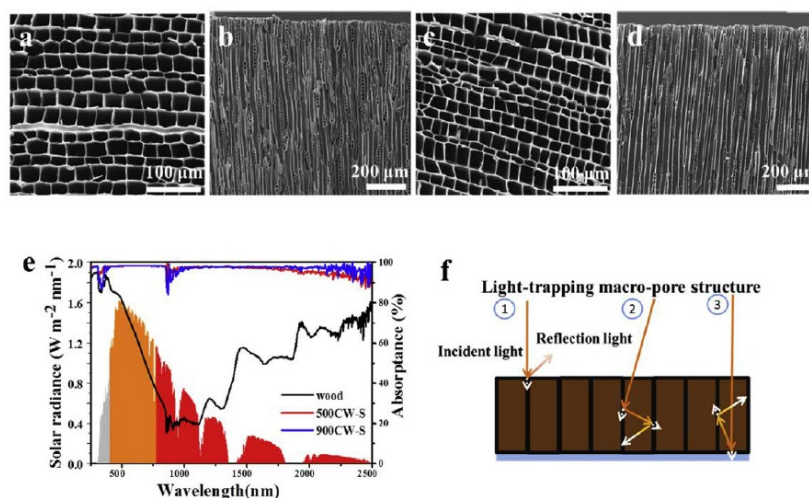


図 37. CW の光学的性能。500CW-S の上面 (a)、及び、断面図 (b) の SEM 画像。900CW-S の上面 (c) および断面図 (d) の SEM 画像。木材 (黒線)、500CW-S (赤線)、及び、900CW-S (青線) の吸収スペクトル ( $250\text{--}2500\text{ nm}$  の範囲)。CW-S の光吸収の 3 つの path の概念図 (f)。 (e) には AM 1.5 の太陽分光分布を参考に入れた。(after [153])

び、第三の、不織布から反射光が channel 内壁に再吸収される (図 37-f) path である。

㉟ ”植物蒸散模倣 DSSG (MTS- DSSG)”prototype の蒸気生成性能を確認するために、自家製の実証試験器を使用して異なるサンプルの水蒸発による重量減少を測定した。この試験器は、太陽シミュレーター、分析用天秤、コンピューター、および proto-type MTS DSSG で構成される (図 38 a)。以下の DSSG 性能評価指数を正しく得るために、予め自然な水の蒸発効果を排除する必要性から、暗環境での質量損失を記録し、DSSG 実験での質量損失量測定値に補正した。図 37b は、照射強度 1[sun]下で異なるサンプルの水質量の変化を示す。さらに、図 38c では、3 [sun] の太陽光強度下での CW-S の DSSG 能力を確認するための重量減少を示した。図 38d では、安定段階 (約 300 秒) 後の質量変化曲線をフィッティングすることによって、異なる太陽光強度下でのすべての PTM 使用材料の蒸発速度が得られた。500 CW-S の蒸発速度は、1 [sun]で 1.45 [kg/m<sup>2</sup>h]、3 [sun]で 4.03 [kg/m<sup>2</sup>h]であり、CW が太陽蒸気生成に優れた性能を持っていることを示す。集光度が上がれば蒸発速度が上がり、ほぼ間違いなく蒸発限界 1.47 [kg/m<sup>2</sup>h] (本節 vii)項④の冒頭参照) を、いとも簡単に越えることは、既に本節 vii-b) 項の Gasheme 等の文献 [139] 紹介で述べた DSSG の特性である。用いた材料に関して言えば 500 CW-S がより高い蒸発速度を持つ。

図 38e は、実験で得られた蒸気生成 energy 効率 (式 1-7-5-3-v-1 から) を、全ての材料と集光率  $C_{opt}$  別に示した。1[sun]の太陽光照射強度下での 500 CW-S の最大蒸気発生 energy 効率は 91.3%に達し、本節 vii)項④の冒頭に述べた理論的蒸発 energy 効率 (92.3 %) から ca 1.3%下回るが、この程度の差異は伝熱工学的には許容できる。むしろ演算された simulation が問題ない事を示唆する。いずれにしても、本対象 system の光-熱伝達機構と自然光下での熱管理効果が有効で、高い energy 効率を実現することが実証された。図 38e から、測定誤差が総べての実験値で同程度と見なせば、900CW-S と比較して、500CW-S はより高い蒸気発生 energy 効率を持っている可能性があり、集光度が上がって蒸発速度が 1 [sun]での限界値を超えたとしても、様々な個別の技術的問題から energy 効率が律速されることを訴えている。事実、以前の報告によると[139][186]、蒸気発生 energy 効率と太陽光強度の正の相関関係は、低光学濃度比領域では確かでは無い。今回の我々の proto type system において、500CW-S の方が親水性が高く、孔径が大きいため、水を吸収体の表面により効果的に輸送できたことが、理由として考えられる。そうは言っても、太陽光強度が 3 kW/m<sup>2</sup>に増強されると、500CW-S の蒸気発生 energy 効率は 90.4%に達し、一応 DSSG の有効性の判別基準の一つ 90%以上の値を示す。

結局、CW-S を利用する MTS DSSG による記録的な高い太陽蒸気発生 energy 効率は、以下の 3 つの要因によると纏められる。まず第一に 植物蒸散模倣 system の熱管理と蒸気の温室効果により、熱損失を効率的に削減することが出来たこと、第二に、高い太陽光吸収率を実現出来たこと、及び、第三に、蒸発プロセスでの蒸気の流れを確保するための開放孔と垂直 channel が有効に働いたこと。

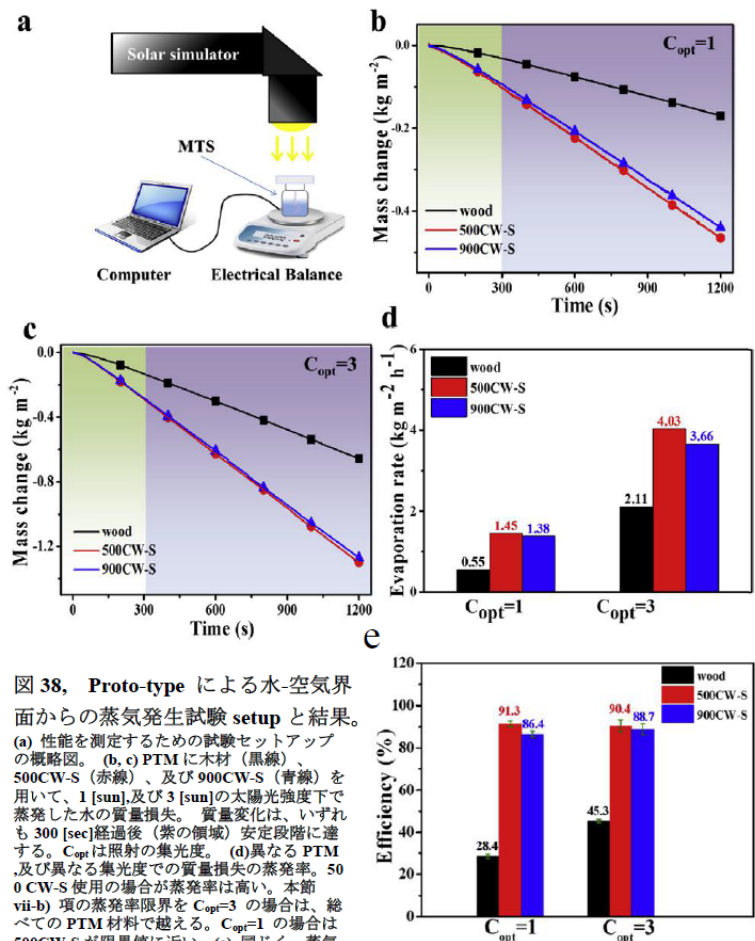


図 38, Proto-type による水-空気界面からの蒸気発生試験 setup と結果。

(a) 性能を測定するための試験セットアップの概略図。(b, c) PTM に木材 (黒線)、500CW-S (赤線)、及び 900CW-S (青線) を用いて、1 [sun]、及び 3 [sun]の太陽光強度下で蒸発した水の質量損失。質量変化は、いずれも 300 [sec]経過後 (紫の領域) 安定段階に達する。 $C_{opt}$ は照射の集光度。(d)異なる PTM、及び異なる集光度での質量損失の蒸発率。500 CW-S 使用の場合が蒸発率が高い。本節 vii-b) 項の蒸発率限界を  $C_{opt}=3$  の場合は、総べての PTM 材料で越える。 $C_{opt}=1$  の場合は 500CW-S が限界値に近い。(e) 同じく、蒸気発生効率。本試験で得られた、照射 1 [sun]の下で 500CW-S 実験値は精度 ca. 1.3%で伝熱工学により得られた理論値 (本④冒頭図 36 中に提示) と一致し、高い energy 効率が確認・実証された。

㊦ さらに我々は、nano カーボンブラック粒子 (NCBPs)を含む安価な市販インク(nano carbon ink: NCI)を利用して、NCBPs を二段階の超音波処理により、柔軟な filter paper に堆積させ、優れた太陽光吸収率



(約 95%)、優れた水輸送能力、さらには十分な柔軟性と安定性を持つインク染色紙 (ISP) を作製した。それを PTM とし、前項⑤の MTS DSSG と同様の不織紙で作られた 1D 水路を採用した、MTS DSSG mark-II とも言える system (NCI- MTS- MKII DSSG) を構築した [151 a, ]。1 [sun] 照射下で、安定した蒸発速度 1.25 [kg/m<sup>2</sup>h]、および蒸気発生 energy 効率 85.8% (3 sun 照射下で、安定した蒸発速度 3.70 [kg/m<sup>2</sup>h]、及び、蒸気発生 energy 効率 85.5%) を達成した。

続いて、この MKII を scale up した屋外 proto type の”太陽蒸留システム”を組み上げて、桂林電子科技大の池の水を浄水に変える水質浄化実験を行った。浄水の生産能力は 1.24 [kg/m<sup>2</sup> d]に達した。同時に、**重金属イオンで汚染された水の脱塩および浄化実験を実験室規模で行い**、それ等の有害物質除去機能の優秀さも確認した。ISP-ブラック (ISP-Black: 製作に用いた ink が黒、以降必要に応じて色名添付する) は、PTM シートとして安価で容易に製造可能な柔軟材料で、これと前項④の MT 水路を組み合わせる蒸発器は simple な構成で、かつ、その柔軟性から、実際の用途状況に応じて様々な形状の支持構造材 (例: 円筒形蒸発器等の非平坦基板) に利用可能で。排水処理の広範な需要にも適用できると考えている。

以下に⑤と同様、本 MK II DSSG system の component 等や水浄化 test の detail をもう少し解説する。

① ISP は二段階の超音波手順によって作製された: 先ず第一に、面積 2.5×2.5 [cm] のフィルター紙 (PP、細孔径: 80-120、20-60、および 1-3mm 厚) は、インク (40 mL、色: 青、青黒、および黒) を含む 100 mL のビーカーに入れられ、超音波をかけて細孔中に carbon 堆積 (時間 5 分) した、第二に 3 回にわたる 20 分の真空乾燥を行い pre-ISP サンプルを得た、第三に、pre-ISP サンプルは、100mL のビーカーに脱イオン水 (40 mL) を用いて超音波洗浄し、繊維表面から過剰な、かつ、固定されていないインク carbon 粒子を除去し、色褪せが見られなくなるまで洗浄された、最後に、60° C で 30 分間真空乾燥し DSSG 実験のための最終 ISP サンプルが得られた。サンプルの区別は PPX および ISPX-Y という記号を用い、それぞれ異なる細孔径 (X[μm]) と異なる色 (Y) を持つ元の紙およびインク染色紙 (ISP) を表すこととした。

図 39 には、元の繊維紙 (PP) および ISP のセルロースの SEM 像を示した。セルロース繊維がランダムに相互接続され、厚さ 1~8[mm]に積み重なった構造をとり、フィルター紙の細孔径は、その緻密さと繊維量から決定される [187]。元の繊維紙の表面に豊富に存在するヒドロキシル基は、前処理とその後の処理も無しでインク粒子を良好に付着する。インク粒子の超音波堆積前は、元の繊維紙の表面は滑らかで、堆積後、繊維紙の表面はインク粒子によって不均一かつ断続的にコーティングされるが、堆積前よりも表面が粗くなっているように見える (図 39, c), d))。炭素粒子の平均サイズは約 50[nm]と見積もられる。

光学特性測定結果は、第一に、PP は ISP よりも高

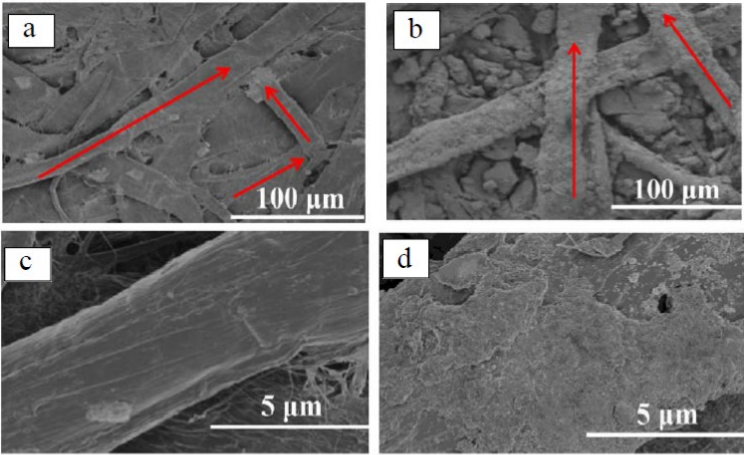


図 39、細孔径 2 μm を持つ PP および ISP-Black の SEM 画像。a) PP2, b) ISP2-Black, g) と h) はその拡大図 (a) と g) は 2 段階超音波処理前、b) と h) は処理後。画像中の赤い矢印は water path を示す。

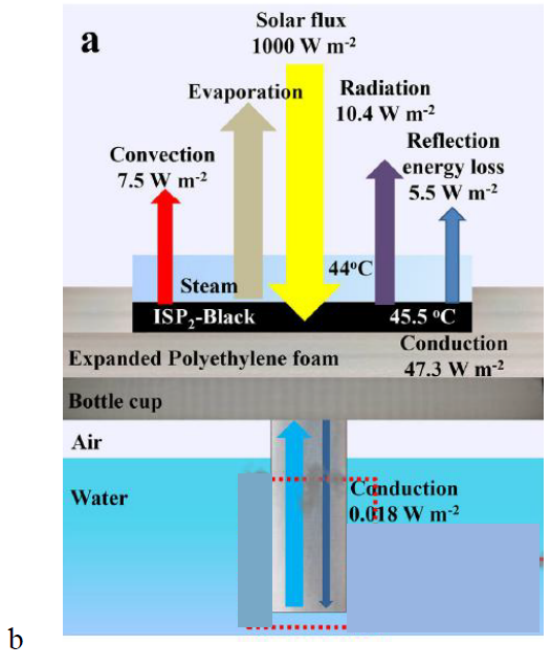


図 40、NCI- MTS- MrkII DSSG の a) 熱 energy 束 (計算値) 及び蒸気生成試験結果 b). : A<sub>abs</sub>: 太陽光吸収率, T<sub>vap</sub>; 得られる蒸気の温度, M: 蒸発速度



い反射率を示し、第二に、ISP サンプルの中では、異なる色が反射率スペクトルに大きな違いを示しており、ISP-Black サンプルは ISP-Blue および ISP-Blue Black サンプルよりも低い反射率値を示す。その結果、太陽光吸収率は、孔径  $20\mu\text{m}$  の場合、ISP-Black サンプルは  $250\sim 2500\text{nm}$  の領域での分光吸収率が細孔径によらず、ほぼ同じ  $\text{ca } 95\%$  を持ち、PTM として feasible と言える、第三に孔径  $20\mu\text{m}$  で比較すると、ISP-Blue および ISP-Blue Black のそれは、それぞれ、 $\text{ca } 51\%$ 、及び、 $\text{ca } 58\%$  で PTM にはなり得ない。

濡れ性に関しては、PP2 サンプルの接触角は  $36.8$  度であり、PP2 が優れた親水性能力を持っていることを示す。一方、ISP サンプルの接触角は増加しているが、接触角は  $90$  度の臨界値よりも小さいので、親水性は PP2 に劣るものの、ISP サンプルの親水性能力を保持されていると見なされ、湿潤および水輸送に ISP サンプルは feasible と言える、

表面の官能基を FT-IR で調べると、ヒドロキシル基の存在を証明しており、インク粒子の堆積前後の親水性能力を維持している。上記 ISP サンプルの接触角の増加は、繊維紙表面のヒドロキシル基に代わるインク粒子の離散クラスタによって引き起こされている可能性は捨てきれない。事実、私達のすべての  $1[\text{sun}]$  の照射強度での DSSG 実験では、ISP フィルムの表面は湿ったままで、効率的な水供給を可能としていた。

⑥ この MTS- MKII DSSG を図 38-a) と同様な試験 setup により、照射 energy が  $1[\text{sun}]$  及び  $3[\text{sun}]$  の下で蒸気生成試験を行った。本実験では ISP film は EPEF (熱伝導率:  $0.026[\text{W}/\text{m K}]$ ) 断熱層の中央にある面積  $2.5 \times 2.5[\text{cm}^2]$ 、深さ  $1.1[\text{cm}]$  の箱に配置されており、④の MK I system 同様蒸気は溝から簡単には逃げる事ができず、特定の温度で PTM の熱放射波長と部分的に一致するため、変換器と周囲環境間の熱対流および放射を介した熱伝達を減少させる。不織紙は長さ  $15[\text{cm}]$  で、MK I 同様 EPE フォームの channel を通って水を供給する。

図 40 に得られた主要 DSSG 運転指標値を与えた。式(1-7-3-v-1)を適用すると、PP2 と ISP2-Black の蒸気生成 energy 効率  $\eta$  はそれぞれ  $60.1\%$  と  $85.8\%$  になる。熱 energy 束は⑤冒頭 (図 35 b) と同様に、補足 S3 document に従って伝熱工学的に算出され、結果は図 40 a) となる。図 40b に、異なる集光率  $C_{\text{opt}}$  の下で、かつ、異なるサンプルを用いた DSSG 実験における対応するパラメータが示される。ISP2-Black の変換効率は PP2 の約 1.4 倍であり、フィルター紙をコーティングするインク粒子が DSSG システムの性能に対して積極的な役割を果たしていることを示している。Fresnel レンズを使用して集光率を上げた場合の蒸気生成性能を ISP2-Black で調べられ、入射太陽 energy 密度と光熱変換効率の間の非線形関係が、明らかである、これは以前の我々の結果でも確認されていた[152]。蒸気生成効率からは、集光度の増加は DSSG system の cost -performance (CP) 悪化させる方向に向かうわけで、無集光 system も充分 DSSG としての役割を持つことが判った。但し、入射光が 2 倍および 3 倍に集中されると、定常蒸発速度はそれぞれ  $2.28$  および  $3.70[\text{kg}/\text{m}^2\text{h}]$  と、無集光の場合の  $1.25[\text{Kg}/\text{m}^2\text{h}]$  から、 $\text{ca } 2 \sim \text{ca } 3$  倍となる。蒸気温度、或いは浄化水収量を高めるためには、Cost Performance を犠牲にしても集光度を上げる必要が出てくるということだ(矛盾がある!! DSSG の弱点かも)。

上記の非線形性は、初期段階と最終段階での PTM の有する温度によって決定される液体-蒸気相変化の潜在エントロピーと単位面積あたりの揚水の質量流量との複雑な関係に起因することを示唆する。

さらに、リサイクル実験では、ISP サンプルが良好なサイクル性能を持っていることが示された [151 a]

⑦ 屋外での水質浄化 (water purification, water treatment) 実験は、図 41 a-d に示す様に実験室での MK II 装置を PTM 面積を拡大した、proto type - WT-MKII DSSG で行った。図 41c の写真ではっきりしないかもしれないが、この装置は、水面に浮かぶ  $5 \times 5$  列の ISP2-Black (横、縦、厚さ:  $2.5 \times 2.5 \times 0.4\text{ cm}$ ) を備えた  $625\text{ cm}^2$  の有効面積を持つポリスチレンフォーム片と、上部と側壁平面から凝縮水を収集するために、“切り妻屋根”構造のポリメチルメタクリレート (PMMA)透明ボックスが被さ

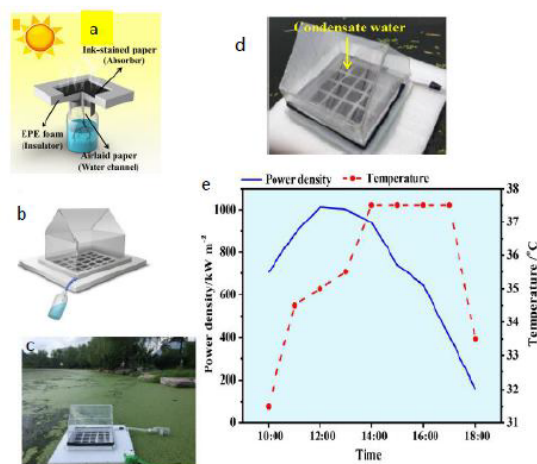


図 41、屋外での水浄化実験の setup :a) - d)、及び太陽入射 energy 量 vs 生成蒸気温度:e)、a) : 実験室での蒸気生成実験に用いる MTS- MKII DSSG system, b), 屋外での実験に用いる proto type - WT-MKII DSSG system, c): field での setup (池の中に取水口の bottle が沈んでいる。白い有効面積  $625\text{ cm}^2$  のポリスチレンフォームが浮いており、 $5 \times 5$  に並んだ PTM がその上に載る。水路となる不織紙の芯は保護の塩化 vinyl 管の中を通過して、PTM と水源を結んでいる)。d) PTM に被さる”切り妻”屋根の PMMA 透明ボックスの屋根部に蒸気が凝縮して水滴が出ている。e) 日射の peak(12 時) から 2 時間ほど遅れて、蒸気温度が定常となる。

っている構造を持つ。水輸送路として芯構造の不織紙が光熱材料と水源に接続する。水路全体は、先端が取水用の空きボトルに接続したポリ塩化ビニル管中に保護されて屋外暴露される。PMMA の内壁は、ガラス水反発スプレーを使用して親水性壁に変更された。日射量と外気温は中国全国気象情報センターから取得した。

結果の一例は、図 41-e に示される。8 時間の屋外実験で、proto type - WT-MKII DSSG は、625cm<sup>2</sup>の有効蒸発面積で 78g の清浄水を生産し、その蒸発速度は 1.24 [kg/m<sup>2</sup>d]（一日当たりの単位に注意）であった。この結果は④の CP foam の 1.5 倍であり、これは水の生成中に急速な蒸気凝縮、及び、包括的収集のための PMMA ボックスの内側の疎水性表面（対策は施したが充分でなかった）の 2 要因の可能性があると考えている。しかし、太陽光照射の不安定性と水蒸気を保持するための大きな空間の存在が、結果として実験室と屋外実験での DSSG 性能指標率の非常に大きな差異をもたらした。

④ 実験室で MTS- MKII DSSG のメッキ重金属含有廃水の処理能力を試験するために、化学物質 CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, PbCl<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 及び (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Ni · 4H<sub>2</sub>O を、モデル重金属イオン (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, および Ni<sup>2+</sup>) の汚染物質として選んだ。浄化前の重金属イオンの濃度はほぼ 1500 [mg/L] に設定され、模擬汚染水の重金属濃度は通常の ICP-AES で測定する。もう 1 set の実験は、脱塩能力を評価するために行われ、それには NaCl, KCl, MgCl<sub>2</sub>, 及び、CaCl<sub>2</sub> が選ばれた。浄化前のそれぞれの濃度は、重金属と異なる 1000 [mg/L] とした。効果を評価するために、最終的な塩分濃度も上記と同じ ICP-AES で検出する。同時に、NaCl 溶液の異なる濃度も ISP2-Black サンプルの性能を評価するために実験で使われた。蒸発速度評価の精度を確保するために、routine の暗環境での水の蒸発速度を予め測定しておく。総べての実験は、気温 26° C、湿度 60% の環境で実施された。また、ICP での測定であるので、蒸発水の分量も少なく、照射時間は数十分単位であった。

図 42 に重金属群と塩類の結果を示した。水処理後、総べての重金属イオンの濃度は 1 [mg/L] 以下になり、飲料水中の重金属イオンに関する中国政府標準 (GB5749-2006) の要件を満たした。脱塩では、各元素の濃度が大幅に減少し、膜分離 (残留濃度: 10~500 ppm) および蒸留 (残留濃度: 1~50 ppm) によって得られた値以下またはその近くであることが判る。個別に言う、Mg<sup>2+</sup> の濃度は ICP-AES の検出限界をはるかに下回る。図 42 には示していないが、1 sun の強度で 30 分照射下での 3.5%、4.2%、および 10% の NaCl 溶液の高塩分濃度の蒸気生成実験も行われ、同じような定常蒸発速度が得られた。これは、海水の高塩分濃度においても、ISP2-Black が依然として高い清浄水生成能力を保持していることを示し、ISP2-Black を PTM に用いる MTS- MKII DSSG が、最新の産業技術と比較して比較的低コストで高性能の水浄化を可能にする期待を示唆した。

⑦ さらに我々[152 b]は、⑤の ink 染色法を 3D 基材であるポリビニルアルコール (PVA) sponge に適用し、2x 2 x 1 (厚さ) の size で三層のエンボス構造の NCI 染色 PVA スポンジを作製し、PTM として使用すると共に、④や⑤と同じ植物蒸散模倣 MTS 1D 水路を用いる 3-NCI-PVAS-MTS- Mark III DSSG を構築した。蒸発面積を 3D に広げたことと、MTS 水路採用の相乗効果により、1 [sun]の照射で高い蒸発速度 2.15 [kg/ m<sup>2</sup>h]を得た。その結果、新鮮な淡水の収量は最大で 1.24 [kg/ m<sup>2</sup>d]に達した。混合有機染料や生活排水を処理する優れた能力も示した。この結果から、エンボス構造を有するナノインク染色 PVA スポンジは、発展途上地域や遠隔地における水浄化の実用化に向けて、持ち運び可能なソリューションを

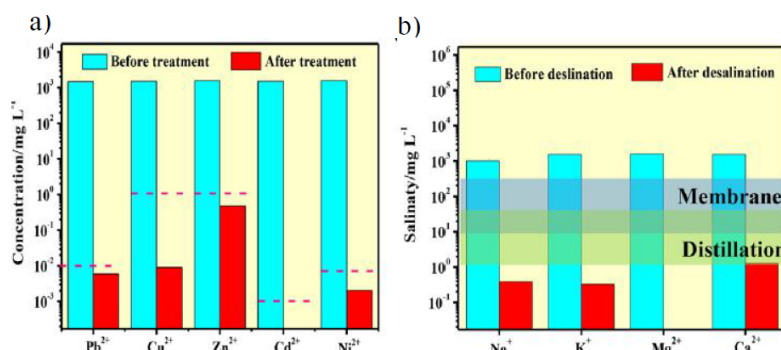


図 42, MTS- MKII DSSG の水処理能力試験結果: a) 重金属、b) 塩類。処理前後の各イオンの濃度[mg/L]の比較を標示。処理前は、夫々1500、及び1,000に調整された。

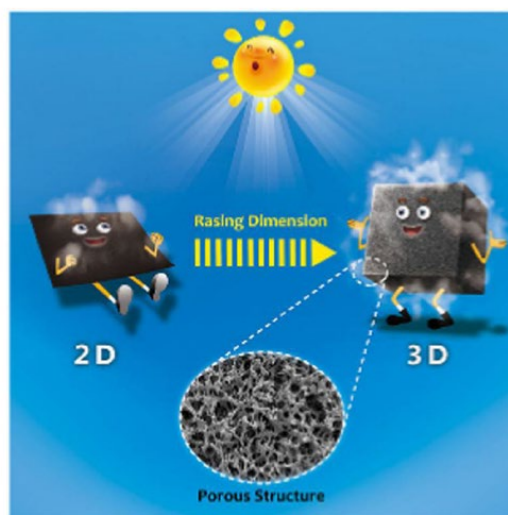


図 43, 3-NCI-PVAS-MTS- Mark III DSSG に用いられた 3D エンボス構造の PTM の merit を示す漫画。作製された NCI 染色 PVA スポンジの SEM による構造写真も円内示される。網目構造が MTS-MKI、や MTS-MKII より一層明瞭になっており、水路となる導管も炭化木質材料並みに明確。

提供すると考えている。ここに、掲載論文[152b]の pictorial abstract に使用した漫画を図 43 に示しておく。PTM を 3D 構造にした merit を強調したものである。

### c) 蒸発器開発新戦略による DSSG 蒸気発生 energy 効率 ( $\eta$ ) 最大化の具体例

最後に首記につて補足図 S5 を主として、各戦略の中で、1 [sun] の照射の下で明確に、蒸発速度が 2.0 [Kg/m<sup>2</sup>h] 以上、或いは蒸気生成 energy 効率  $\eta$  が最高値を達成した system 中心に、水路の次元や、innovation 性も考慮しつつ。興味有る数例を解説しておく。

第一の“Energy gaining from environment”戦略 で興味有る試みは、N.Y. 州立大 Baffallo 校の Gan 等による。彼等は、環境から余分な energy を harvest するために、室温以下の冷たい蒸気を生成する DSSG system を構築した[188]。一定の投影面積で実際の蒸発面積を拡大することを目指し、異なる頂点角を持ついくつかの三角形構造の PC foam が設計され、最良の蒸発速度は 1-sun の照明下で約 2.20 [kg/ m<sup>2</sup> h]、蒸気発生 energy 効率はほぼ 100%に達した。

第二の“Latent heat recovery”あるいは“Multi-level utilization of energy efficiency”戦略では、先ず、Huang のグループは、蒸発器の機能を太陽光吸収と水蒸発に分離した。彼らは蒸発プロセスで潜熱を再利用するために多段階構造を構築した[189]。多段の構成は、上から高い透過率を持つシリカエアロゲルの層、Solar absorber、Capillary wick、および凝縮器であった。Capillary wick は気相を介し凝縮器と分離されている。また、構成 component が十分な蒸気圧勾配を確保するために、最下端の凝縮器は体積水に配置された。蒸気が生成され始めると、吸収された熱エネルギーが凝縮器に放出され、その後、エネルギーは再利用され、次のステージにさらに移されて蒸発を促進した。装置の利点を十分に発揮するために、デバイスの幅、気相ギャップの厚さ、および多段階構成に関連する総熱および物質輸送の総数等のパラメーターも最適化された。結果として、1[sun] の照射下で、5.78 [kg/ m<sup>2</sup>h]の顕著な蒸発速度と記録的な高い  $\eta$  = 385%が達成された。さらに、凝縮水の総収集量は 75%以上であり、これは実際の応用にとって break through になると期待された。

潜熱の回収は、蒸気性能の向上だけでなく、同時に電気の生成にも役立つ。南京大学の Zhu 等は、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 熱電 (TE) モジュールを利用して、高温蒸気の潜熱を再利用した[190]。生成された蒸気は、ポリウレタンフォームで包まれたアルミニウム chamber に入れられた。蒸気とチャンバーの間に温度差があるため、蒸気が凝縮して熱が絶縁材 (ポリウレタンフォーム) によってチャンバーに蓄えられ、これにより高温勾配が形成されて TE を運転できた。30 サンの照射下で、最大開回路電圧は 4.15 V、短絡電流は 0.61 A であり、電動ファン (1 W) と 28 個の発光ダイオードの連続運転をサポートできた。対応するエネルギー変換効率は、蒸気生成 energy 効率 72.2%、及び TE による熱電気変換効率 1.23%であった。

Saudi-Arabia KAUST の Wang 等は、太陽電池の裏側に多段 (3 段) 膜蒸留装置を装着した光電膜蒸留 (PV-MD) 装置を開発した[191]。毛管現象により、水は親水性石英ガラス繊維膜 stripe によって輸送された。1.3  $\Omega$  の抵抗を太陽電池に接続すると、1[sun]照射下で、蒸発速度 1.79 [kg/ m<sup>2</sup>h] を達成し、11%以上の PV 発電効率を得た。

第三の“潜在蒸発 enthalpy を低減する”戦略は、高い蒸発速度を確保するために、それを律速する水の蒸発に必要な内在的 energy にもっと注意を払う必要があるとの考察に由来する。蒸発する水が多いほど、蒸発を加速するためには、液体の温度を上げる必要が出て、そのために必要な energy も増加する。そうした背景から、Cambridge Univ. の Hu 等の国際 team [192]は蒸発性能を向上させるために「energy latching ( エネルギーをラッチする (保持する) 機構)」を提案した。彼らは、採用した強い親水性を持つ CNT エアロゲルの水路の水輸送速度を減速させるために、天然木材シートを使用した。減速によって蒸発に必要な energy を入射 energy と一致させる戦略を取った。この結果、蒸発速度は 1 [sun]で、減速 component の無かった場合の 1.62 から ca 40% 向上して 2.22 [kg/ m<sup>2</sup>h]になった。この system による水処理試験で feasible な結果を出せた。

### 1-7-4 新利用方式 (太陽集熱器と熱電 module(TEM) を ハイブリッド化した熱電気併給 system)

この theme は、個人的には名工研在職中に是非手掛けたいと思っていたが、実現出来なかった思い入れの強い研究である。名工大でも機会があればと思っていたが、むしろ熱電材料の高性能化に向かっていったので、結局、中国科学院広州 energy 研究所の客員 post を得るまで、待たねばならなかった。そこでの成果は 4 本+ 商業誌 1 本の報告に結実した [193] (a: (26, ca 0.2/month), b: (126, ca 1/month), c: (52, ca 0.4/month), d: (16, ca 0.15/month) (括弧内は既に説明したように、出版から 2024 年 12 月までの総引用数、及び月当たりの引用数)。



このハイブリッド system は、1954 年に MIT の Telkes [194] が、平板型太陽集熱器（ガラス cover 有り、真空管型では無い）を使用した最初の太陽熱電発電機（solar thermo electric generator: STEG）の物理的特性を研究した事に始まる。しかし、システムの性能が魅力的でなかったため（特に熱電 module の性能が十分でないことから。当時の TE 材料開発の状況からは acceptable な理由）、このコンセプトは最近まで、1970 年代と 1980 年代に米国航空宇宙局（NASA）によって宇宙ミッションや遠隔地の通信ステーションで使用された自律型 STEG 等を除いて、長い間放棄されてきた。2000 年代に入り、材料科学の進歩、特に低次元ナノ構造の分野の進展により熱電変換効率の向上が進んだ[195–197]。しかし、後で nano 構造による熱電性能向上に関してやや詳細に述べるが、色々な問題もあって、TE 材料の大規模な再生可能エネルギー変換への適用は未だ成功しているとは言い難い（例えば 2010 年時点で：参考文献[198]）。従来の知恵では、熱電は廃熱回収に最も適するとの考えが支配的で、商業発電には大幅に高い**熱電・無次元示性数（ $TE \cdot ZT$ ）**が必要とされてきた[199–201]。MIT の Kraemer 等[202]は、ナノ構造化された高性能 TEM と光選択吸収（SSA）プレートを厚い断熱材で裏打ちし、真空容器内に収めることにより、太陽光照射の下で 4.6% のピーク効率を達成し、太陽エネルギーを電力に変換する魅力的な代替手段になるかも知れないとの期待を示した。即ち、効率はやや低い、応用技術分野、あるいは応用 site の温熱気象環境の選別によっては、STEG のさらなる改良によって、STPG（太陽熱発電）および PV 発電と競争する技術となる可能性を持たせた[203]。この期待に触発され、高性能集熱 system と組み合わせた STEG の最近の理論計算では、集光倍率 45（高い電気変換効率実現に、これ程までの集光率が必要とは!!）のシステムで TE 電気変換効率が 10% を超えることが示された。用いた TE は ZT 値が 1 から 1.5 の skutterudite および  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の p-n 接合[204]であった。最近では、ヒートパイプ（HP）ソーラーコレクターを使用した STEG の解析モデルが He et al.[205]によって報告された。1[sun]の太陽光の下で 3.346% の最大電力変換効率が予測された。ここまで述べた、TE の大規模発電や廃熱回収に関する決して positive でない側面は、諄いようだが以下で再び考察する。

この様に STEG（太陽熱電発電機）への関心は増加してきたが、最近の研究は、もっぱら TE（熱電）の高性能化（高い ZT 値）に向けた材料の探索、TE モジュール構造の設計の最適化、TE 発電機の熱力学分析、および単一ユニットの性能の理論的分析等に関心が向いている。さらに、極最近では、多くのこの分野の専門家は、現在までに達成されている ZT 値（2025 年 5 月の熱電材料データベース「teMatDb」[206]、世界中の研究論文から収集された温度依存の熱電特性が整理されている data base）によれば、温度  $T < 425[\text{K}]$  で  $< 2.3$ 、及び  $425[\text{K}] < T < 1250[\text{K}]$  で  $< 3.1$  と、大規模 system には必須の ZT が、なかなか 4 ~ 5 を超えるような物質やその作製手法の見通しも立たないことから、『TE を大規模な STEG や、大規模な廃熱回収用 system ではなく、ウェアラブル(装着可能) デバイス（人体熱源 device 等）や、peltier 素子として 5 G 光ファイバー網の冷却 Micro-TEC 等への小規模未利用 energy 利用へ適用させる』が研究の主流になりつつある。ちなみに、2023 年~2024 年に高性能 TE として話題になった、東京科学大学の神谷-細野教授 group による[207]、逆 Perovskite 構造の  $\text{Ba}_3\text{SiO}$  の多結晶体、及び  $\text{Ba}_3\text{GeO}$  の多結晶体では、それぞれの ZT の実験値 0.84 (623[ K])、及び 0.65 (523[ K]) であった。また、正孔濃度を最適化させた  $\text{Ba}_3\text{SiO}$  と  $\text{Ba}_3\text{GeO}$  の最大 ZT を第 1 原理計算で求めた場合、それぞれの ZT 値は 2.1(600 [K])、及び 1.3 (600 [K]) に向上増加するとしている。

**ZT が期待通りに向上しないことは、以下の理由にある：**

① 一般に、電子が関与する物質では、電気伝導率を高めると熱伝導率も上昇し、逆に熱伝導率を低減すると電気伝導率も低下するという、**熱伝導率と電気伝導率がトレードオフの関係**にあることから、効率的な熱電変換材料の開発は難しいこと。及びこの困難な命題を解決すべく提唱されたのが、1993 年に発表された Hicks-Dresselhaus によるナノ化（低次元構造の導入）技術を用いた熱電材料の ZT 向上理論[208]である。

その理論の主要ポイントは：

② 状態密度の変化によるゼーベック係数の向上（nano wire や超格子構造を導入することで、電子の状態密度が変化し、ゼーベック係数が向上する）、

③ フェルミ準位・バンド構造の変化による抵抗率の低減（低次元化により電子の輸送特性が変化し、電気抵抗率が低下することで、Power Factor（電力因子）が向上）、

④ フォノン散乱の促進による熱伝導率の低減（ナノ構造導入によりフォノン散乱が増加し、格子熱伝導率が低下する。結果として ZT の向上に寄与する）、

⑤ 期待される ZT の理論的向上（上述の要因を組み合わせることで、従来の  $ZT \approx 1$  を**理論的には  $ZT \approx 5$  程度まで向上**させることが可能）。

しかし、ナノ構造を精密に制御しながら大量生産することは技術的に難しく、コストやスケールアップを含めた製造技術上の問題が出てくる。

その課題を列記すると：

① ナノ構造の均一性の確保 (ナノ粒子やナノ結晶のサイズや分布を均一に制御することが難しく、製造プロセスのばらつきが材料の性能に影響を与える可能性がある)。

② スケールアップの困難さ (研究室レベルでは設備と skill からナノ構造を精密に制御できるが、大規模生産では再現性を維持することが難しく、高コストを招く)。

③ 熱電性能の最適化 (ナノ構造を導入することで熱伝導率を低減できるが、上記①に述べた理由から同時に電気伝導率も低下する傾向があり、両者を如何にバランスさせるかの最適な材料設計が重要となる)。

④ 製造プロセスとの整合性 (既存の Si プロセス技術と整合するナノ結晶形成技術の開発が求められ、従来の半導体製造技術との適合性が課題として浮上する)。

結局、このような課題を克服するためには、ナノ構造の形成技術の改良や、製造プロセスの最適化が不可欠となる。そのため、期待されたものの、実際には『nano化による熱電材料のZT向上理論』は実験室 level に留まってきた。その最初期の例は、2000 年代に入ってから、2 次元系に関して Venkatasubramanian 等 [195] や Harmann 等 [196] による超格子薄膜を用いて  $ZT > 2$  という実験結果が報告にある。また一次元系として Bi Micro/Nano-wire を対象にした日本の研究者による報告 [209] が注目された。

このような現状にあっても、太陽集熱器を用いる太陽冷暖房給湯 system は必ず、その使用熱媒を強制循環させるために電動 pump 等の電気設備を組み込まねばならないことから、この程度の小規模電力源として、現状の ZT を有する TE を使った小規模 STEG を構築し、その小規模熱電気供給 system (small sized Solar - Thermoelectric Cogeneration System = STECGS) としての performance を実証しておくことは、決して無駄では無いと今でも考えている。

こうした用途の STECGS の特徴を発揮するためには、放物面トラフ集光器 (PTC) の焦点線上に真空管型太陽集熱器 (ETSC) を置きその集熱板上部に TE module を貼り付ける type になることは、広く認識されているものの、そうした構成やそれ以外の新しい STECGS の集熱効率や発電効率を詳細に分析した報告は非常に少ないのが当時の状況であった。

i) かかる背景から、小規模な STECGS の実現可能性を高めるために、我々は先ず新しい STECGS を設計しその performance を伝熱工学的に解析した [193 a]。STEG の構成は図 44 に概要を示す。TEM のホットサイドは、PTC の焦線に固定された真空管の半円筒部分を通して PTC に向けられた SSA フィンの後部にしっかりと固定される。一方、TEM のコールドサイドは、別の半円筒部分を通して空に向けられたヒートシンクにしっかりと固定される。STECGS の背後にある考え方は、単一の電力または熱エネルギーの生成の場合と比較して、総太陽利用効率を 60% から 70% にまで引き上げることだ (通常の太陽放射と周囲環境温熱条件下では平均の集熱効率：30% から 40%)。

この新しく設計された装置の特徴は、従来型の heavy な system (それが弱点であった) と違って、小規模および compact scale で遠隔地の配電システムに使用できることだ。また、長時間の運転と安定した出力が期待できることから、特に、工業プラントや発電機からの余熱供給、さらには家庭からの廃熱回収に feasible と考えられる。入射の太陽 energy を、紫外線・可視光線・近・中赤外線 (UV-VIS-NIR + MIR) の全波長利用出来ることも魅力と考えている。

補足資料 S6 に STECGS の熱 energy 集熱効率  $\eta_{th}$  と TE による熱電気変換効率  $\eta_{TE}$  を求める方法論と simulation 結果の一例を示した。特にこの system の熱 energy 束の算出には、Newton の冷却則に基礎を置く、MIT の Hottel [210] の太陽集熱器の集熱特性解析に使われ、我々が SS 計画の中で開発した太陽集熱器の性能評価の中で、すっかりお馴染みになった、単温度 node 熱回路が役に立つ。今回は文献 [108] の平

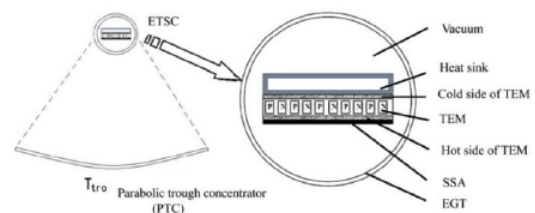


図 44、新しく設計された STEG の概略図。

直径  $D = 0.12$  m、長さ  $L = 5.6$  m の真空ガラス管型太陽集熱器 (ETSC) が円筒双曲面集光 mirror (PTC) の焦点軸に沿って設置される。右側は主要部分の拡大図。ETSC に用いた SSA の背面 (PTC に面する側が受光面となるので、幾何学的配置としては天空側) に TEM を固定する。その上に集熱媒体を流す流路 (heat sink の役割) が固定される。

板型、及び集光式集熱器の集熱特性評価の part を参考にした[211]。

さて、 $T_{TE, cold}$  を典型的な 323K 及び、373K の 2 種類、 $T_{TE, hot}$  を 500K に fix, 及び  $Z_{TM}$  を当時の技術水準で妥当な 1 及び、0.64 の 2 種類として、補足 S6 の式群を使って simulation すると、図 45 が得られた。補足資料 S6 式(2)に示された様に STECGS の伝熱工学的解析は、太陽集熱器単独の場合よりも複雑である。なぜなら、追加された TEM は運転中にジュール熱を生成するからであり、この研究では考慮された。図から、商用の TE モジュール ( $Z_T = 1$ ) を使用した場合、 $\eta_{TE}$  は 1 [sun] の太陽光照射下で 3.87% に達し、 $\eta_{Th}$  は 69% を超え、この STECGS を大規模商用発電では無く、先に述べた小規模な余熱回収や廃熱回収の分野で熱電気併給に使用する事は feasible と考えている。

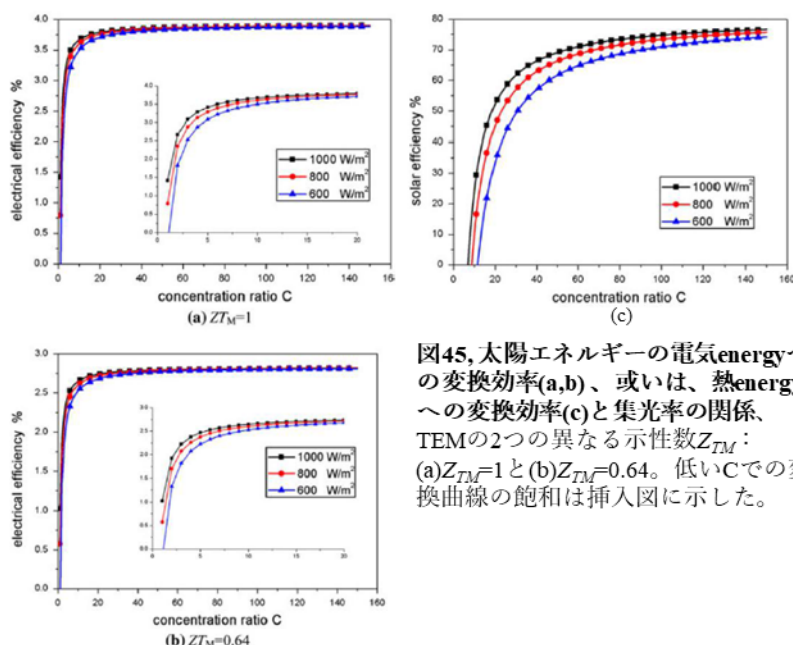


図45. 太陽エネルギーの電気energyへの変換効率(a,b)、或いは、熱energyへの変換効率(c)と集光率の関係、TEMの2つの異なる示性数 $Z_{TM}$ : (a) $Z_{TM}=1$ と(b) $Z_{TM}=0.64$ 。低いCでの変換曲線の飽和は挿入図に示した。

文献[193b]では、heat-pipe 式真空管太陽集熱器に熱電モジュール (TEM) を組み込んだ低コストの STECGS の試作実験結果を報告した。図 46 に heat pipe + TE EVC の構造を示す。試作品は中国企業 (この企業は 2020 年代に廃業した) と共同で開発した。この共同開発に関しては[193 c]に詳しい。

実験では、ETC36 本、heat-pipe 36 本、及び、熱電モジュール (TE module = TEM) 36 組の system で行われ、STECGS は 1 日で約 0.19 kWh の電力と、55°C の約 300 [L] の温水を生成できることが示された。用いた市販の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  TEM の性能指数 ( $Z_{TM}$ ) は 0.59 であった。また、太陽放射強度が最大でも 1 [sun] 未満であった。STECGS の熱損失、集熱効率、電気効率を正確に予測する理論モデルも、i) の補足資料 S6 の熱回路を heat pipe に代えて、新たに提示された。 $Z_{TM}=1$  の場合、太陽放射強度、風速、周囲温度、天空温度、および水温がそれぞれ 1 [sun]、1.3 m/s、25°C、19°C、25°C であるとき、集熱効率、出力電力および電気変換効率はそれぞれ 47.54%、64.80 W および 1.59% と計算された。真空管集熱器の効率と TEM (TE module) の  $Z_{TM}$  値が低くても、ほぼ同様の結果が得られる。図 47 に真空管集熱器の効率 vs 温水温度と周囲温度の差の関係、及び、TEM の hot 面と cold 面間の温度差に対する出力電力を示した。

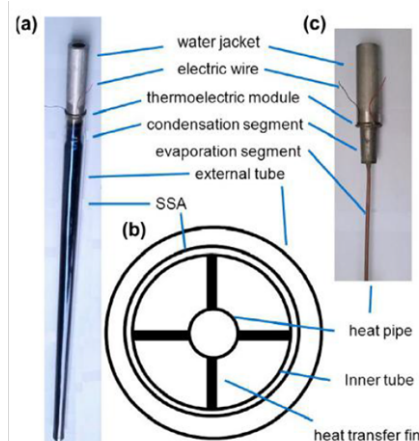


図 46. 熱電モジュール (TEM) を備えた heat pipe 式真空管集熱器の構造。(a) TEM を備えたガラス管、(b) 真空管の中間部断面模式図、(c) 外部管、内部管、及び fin を (a) から取り外して heat pipe を示す。

本 system は製造が容易であることから、単独の heat-pipe 真空管式太陽集熱器よりもわずかに高価となっている。36 本の熱パイプと 36 本の真空管に 36 個の TEM を組み込んだ STECGS の総費用は約 2,380.86 米ドルで、単純計算の STECGS の投資回収期間は約 8 年と推定された。

STECGS は電力と温水を同時に供給できるため、広い適用範囲を持ち、メンテナンスが少なく、未だ電気ネットワークがない remote area に小規模電力を供給するのに適している。試作 system は PV または PV ハイブリッド system の低コスト代替品となることが当時は期待された (現在 PV の価格が当時の 1/2 以下であるので、この評価は現在では無意味と思う)。

ii) 文献[193c] では、i) で述べた STECGS を EVTC の無い簡素化した system を実際に組み上げて、熱・電気それぞれの変換効率に対する環境要因の影響を検討した。各 TEM アレイは、i) の場合と同様太陽選択吸収板と結合され、放物線集光器の焦点軸上に直接配置された。予想通り、環境の影響が顕著になった。i) と同様な性能 simulation によると、入射太陽 energy 束の大きさ、大気温度、風速などの外部条件に強く



依存する。代表例として、大気温度の場合を図 48 に示した。

これらの要因が増加するにつれて、STECG システムの熱損失も増加し、放射吸収の増加にもかかわらず、太陽変換効率が低下する。しかし、これらの要因の影響は比較的複雑で、入射太陽 energy が増加するにつれてシステムの電気効率は向上するが、大気温度および風速が増加するにつれて、それは低下する。これらの結果は、実験 site (広州) と類似の気候地域 (亜熱帯季節風気候 (Cwa zone) とサバンナ気候 (Aw zone) の特徴を持つ) における STECG の選定および設置ガイドとしての役割を期待したい。

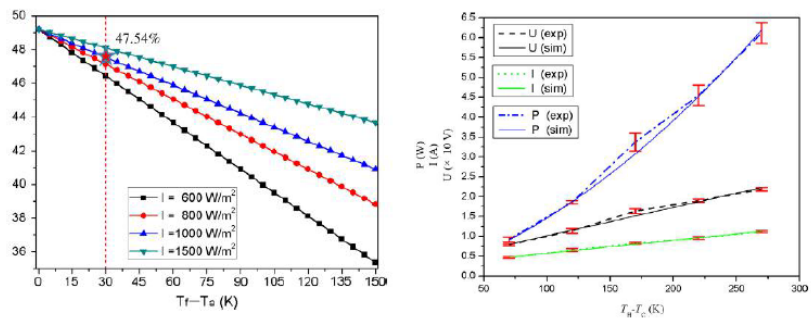


図 47. 真空管集熱器の効率と平均温水温度と外部環境温度の差の関係 (左)。TEM の開回路電圧、短絡電流、および TEM の hot 面と cold 面間の温度差に対する出力電力の関数 (右)。集熱器は simulation 結果。例えば、太陽放射強度が  $1000 \text{ W/m}^2$  で温度差が  $30 \text{ K}$  の場合、太陽集熱器の効率は  $47.54\%$ 。予想通り、太陽放射強度が増加すると SSA の温度も上昇し、周囲への熱損失も増加するが、回収される熱エネルギーの増加は熱損失の増加および出力電力の増加を上回る。その結果、真空管集熱器の効率は太陽放射強度の増加とともに向上する。しかし、温水の温度が上昇するにつれて熱損失も増加し、温度差の増加に伴い真空管集熱器の効率は低下する。TEM の出力電力の実験値は、冷側の温度は水で冷却され  $30^\circ\text{C}$ 、TEM の熱側は電気ヒーターで加熱されて得られた。従って、TEM の熱側と冷側の温度は、電気ヒーターから供給される電力と冷却水の温度を変えることで制御され、電気抵抗と温度の関係に基づく抵抗温度計 (PT100) を使用して測定された。測定精度は  $\pm 41\text{--}46 \text{ mK}$ 。温度差が増加すると、熱起電力が増加し、3 つの値 (開回路電圧、短絡電流、出力電力) が総べて増加する。

適用可能な類似の気候 zone は、実際には以下の地域である：日本では群馬県神流町や栃木県日光市など。世界では、東アジア (華南南部、華中内陸部、韓国の一部、台湾中部)、インド北部、ブラジル南部、オーストラリア北東岸、アフリカ中南部、ハノイ、プレトリア、アルゼンチンのコルドバ、昆明、フィリピンのバギオ、エチオピアのアディスアベバ、ナイロビ、メキシコシティ、及びペルーのクスコ。

iii) 報告[193 d]では、(1) 太陽選択吸収体 (SSA) スラブ、熱電 (TE) モジュール、複数の冷却水管 (多チャンネル冷却ヒートシンク、MCS) からなる主要コンポーネントと、(2)  $2 \text{ m} \times 2 \text{ m}$  の開口面積を持ち、東西に焦点軸を持つ放物面集光鏡から構成される実用的な STECGS のプロトタイプを構築した。そのコジェネレーション性能は、中国広州の最適な気候および日射条件下でテストされた。簡単化のために、主要コンポーネントを覆う真空ガラス管はシステムから除外された。6 つの  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  TE モジュールが直列に配置され、SSA の裏面に直接結合された。TE module の熱側温度は  $152^\circ\text{C}$  に達した。実験で得られた瞬時の太陽から電力への変換効率、MCS の熱交換係数、および最適な環境および日射条件下での全体システム効率はそれぞれ約  $1.14\%$ 、 $56.1\%$ 、および  $49.5\%$  であった。これらの値を正当化するために、i) の補足資料 S6 と同様、各 system component を代表する単一温度ノードの熱伝達モデルに基づく等価熱回路図を使用して、システムの熱伝達および損失を分析した。結局、運転性能としては、 $37^\circ\text{C}$  の温水が毎分  $2 \text{ [L]}$  生成され、それは断熱容器に保管され、TE により  $18 \text{ W}$  の電力が発電された。こうした温水温度と電力程度の需要分野が果たしてどれほどあるかに、この system の feasibility は律速される。

## 1-7-5 蓄熱 system

今回名工研の蓄熱材料研究 group は執筆に加わらなかったため、非専門ではあるが私が責任上、彼等が行っていた、顕熱、あるいは潜熱蓄熱技術の outcome とも言える、極く最近話題になっている蓄熱関係の項目と参考文献 (主に、MIT Rev. 誌から) を順不同に挙げる。

- i) 蓄熱技術として注目される蓄熱発電 [212]
- ii) ピーク電力需要を抑える冷房システム [213]
- iii) 低コストで安全な次世代相変化固体蓄熱材 [214]
- iv) Stable, efficient, eco-friendly な phase change storage [215]

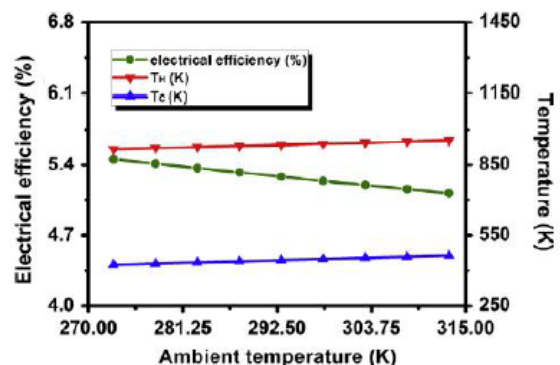


図 48. TE 発電効率 vs 環境温度。緑の線は環境温度に対する電気効率を示し、赤と青の線はそれぞれ環境温度に対する TEM の熱側と冷側の温度を示す。

v) 次世代原子炉冷却に熔融塩利用 [216]

vi) Heat pump 式 A.Cond. [217]

## 謝辞

名工研に 1974 年入所以来現在まで、50 年の長きに渡って、幸運にも『太陽熱利用、及び、未利用環境熱利用 (energy harvesting) のための材料創製とその物性の研究』を継続して行う事が出来たのは、失礼ながら以下にお名前を掲示させていただいた方々、更に名工大及び中国での指導大学院生のお陰であります：

先ず、X 線回折結晶学を専門としていた私を、光選択吸収膜の光学機能材料としての面白さを語って、この道に誘って下さった、故野口哲男博士には、感謝してもしきれません。また、この新しい研究に飛び込むことを「国の重要プロジェクト SS 計画に参加出来るなどということは、研究者にとって希有の chance。研究予算も潤沢な様だから、新しい分野で思い切りやりなさい」と encourage していただいた、名古屋大学・大学院での指導教授 X 線回折結晶学の世界的泰斗 故加藤範男先生、電子顕微鏡学・超微粒子物理学の世界的権威 故上田良二名古屋大教授、及び英国 Bristol 大学 H. H. Wills 物理学研究所の故 A. R. Lang 教授のお三方にも、深甚な感謝を捧げます。また、標題の研究を支えて頂いた、NIRIN の研究者群（朝比奈博士、五十嵐博士、金平博士、故小坂博士、山東博士、多井博士、田澤博士、田尻博士、三木博士、故早川博士、故藤井主任研究官、山田博士、及び吉村博士）、名工大（故奥山教授、種村真幸教授、皆合博士、森博士）、ファインセラミックスセンターの Fisher 博士、及び名工大+ファインセラミックスセンター+中国での共同研究者 苗蕾教授（現広西大学物理科学与工程技术学院教授）にも感謝申し上げます。また、外国の共同研究者群（特に、元 Sydney 大学の Collins 教授、カナダ Concordia 大学 Truong 教授、アメリカ Star Science 社（元 UC バークレー校）の Lampert 博士、Uppsala 大学の Granqvist 教授、ドイツ FhG Freiburg の Willson 博士）にも大変お世話になりました。この場を借りて御礼申し上げます。

完、文責：種村

筆者の現在の profile と国際的に認められた業績 list は以下の Google Scholar を参照：

<https://scholar.google.com/citations?hl=ja&user=155uu1UAAAAJ>

Atd: references [1]--[217]

supplementary documents (S0-S6)

## 参考文献

- [1] F. Kreith & J. F. Kreider, “*Principles of Solar Engineering*“, Chap. 2, 1978, ISBN: 0-89116-678-5, Hemisphere Publishing Co.
- [2] 日本太陽エネルギー学会編・刊行, “太陽エネルギー利用ハンドブック”, 第1編第1章, 1985, ISBN-4- 89038-001-9, C3040.、
- [3] 資源エネルギー庁, 第1章 太陽エネルギーの基礎知識,  
[https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving\\_and\\_new/attaka\\_eco/reference/pdf/sekkei/sekkei\\_1.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/category/saving_and_new/attaka_eco/reference/pdf/sekkei/sekkei_1.pdf)
- [4] C.G. Granqvist ed., “*Materials Science for Solar Energy Conversion Systems*”, Ch.1, 1991, ISBN: 0-08-040937-7, Pergamon Press,
- [5] Wikipedia “太陽定数”, <https://ja.wikipedia.org/wiki/太陽定数>
- [6] フジテクノシステム刊行、野口哲男監修, “太陽エネルギーの産業用への利用技術”, 1982, 第1章第2節 (野口哲男著), p17-18,
- [7] (一般社) 沖縄 CO2 削減推進協議会 (次世代太陽電池普及機構) 編, “次世代ペロブスカイト太陽電池について”, p17, <https://www.nonrisk.co.jp/Perovskite> 太陽電池分光感度.pdf
- [8] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, “Organometal halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells”, *J. Am. Chem. Soc.* **Doi: 10.1021/ja809598r**, 2009.
- [9] T. Singh, T. Miyasaka *et al*, *Adv. Func. Mat.*, 1706287-296, 2018
- [10] M. Nakamura, C.Chan Lin, C. Nishiyama, K. Tada, T. Bessho, and H. Segawa\*, “Semi-transparent Perovskite Solar Cells for Four-Terminal Perovskite/CIGS Tandem Solar Cells”, *ACS Appl. Energy Matter.*, **5**, 81103-8111, 2022
- [11] E. Fochringer Merchant, “Super-efficient solar cells: 10 Breakthrough Technologies 2024”, *MIT Tech Rev.* (日本版), 2024 Jan. 19, Kadokawa/ASCII, Tokyo.
- [12] Lars Olof Björn ed. “*Photobiology, The Science of Life and Light* 2<sup>nd</sup> edition”, Springer- Nature, ISBN : 978-1-4939-1467-8: 2015,
- [13] 野口哲男, “エネルギー問題と太陽エネルギー利用の現状と将来”, セラミック (セラミックス学会誌), Vol.15 No.2, p78-88, 1980.
- [14] Hannah Ritchie *et al*, (2020, revd., 2024 Jan.) “Energy Production and Consumption”, Published online <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
- [15] Madhumitha Jaganmohan, “World energy consumption by energy source 2050”, Statista Com., <https://www.statista.com/about/our-research-commitment/2234/madhumitha-jaganmohan>
- [16] Jean-Paul Rodrigue, “*The Geography of Transport Systems* 6<sup>th</sup> edition”, Ch. 4, section 4-1 “Transportation and Energy > World Energy Consumption, 1965-2020”, 2024, Routledge, N.Y., ISBN 9781032380407
- [17] a) Int. Energy Agency (IEA), “*World Energy Outlook 2023*”, 2023 Nov. 15, OECD, Paris, b) IEA, “*Key world energy statistics 2020*”, 2020, “<https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020/final-consumption>”, 及び “<https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>”, c) IEA, “*Data & Statistics*”, (2023 Nov. 21) + (2) “<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/energy-efficiency-indicators#complete-database>” (2024) + (3) Tables Scenario Projection, (2023 Oct.23), Total Final Consumption, A2 World final energy consumption. “<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-outlook-2023-free-dataset-2#data-files>”, d) IEA Special Report “*Strategies for Affordable and Fair Clean Energy Transitions*”, 2024 May, “<https://www.iea.org/reports/strategies-for-affordable-and-fair-clean-energy-transitions>”
- [18] Ember Energy, “*Topics/Energy/Electricity/Solar*”, 2024, “<https://ember-climate.org/topics/solar/>”
- [19] a) 資源エネルギー庁編, “令和5年度エネルギーに関する年次報告書 (エネルギー白書 2024年)”, “<https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/>”, 2024年6月公開, b) 資源エネルギー庁, 総務課戦略企画室, “令和4年度 (2022)におけるエネルギー需給実績 (確定値)”, “[https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total\\_energy/pdf/honbun2022fykaku.pdf](https://www.enecho.meti.go.jp/statistics/total_energy/pdf/honbun2022fykaku.pdf)”,  
c) 資源エネルギー庁, “2050年カーボンニュートラルを目指す 日本の新たな「エネルギー基本計画」”, “[https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyoe/energykihonkeikaku\\_2022.html.html](https://www.enecho.meti.go.jp/about/special/johoteikyoe/energykihonkeikaku_2022.html.html)”, 2022年1月14日公開 [20] 経産省編, “半導体・デジタル産業戦略”, “<https://www.meti.go.jp/press/2023/06/20230606003/20230606003-1.pdf>” 2023年6月公開, 2024年6月補訂。
- [21] Trienplus com., Energy data: “<https://trienplus.com/energy-energy-flow-and-energy-resources/>”
- [22] 環境省, “家庭部門のCO2排出実態調査資料編 (確報値), (家庭のenergy事情を知る)”, 2021, “<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/kateico2tokei/energy/detail/01/>” (家庭でのenergy消費量について), 及び “<https://www.env.go.jp/earth/ondanka/kateico2tokei/energy/detail/02/>” (家庭でのenergy代について).
- [23] 穴田和喜, “太陽熱利用～最新の導入状況・事例と効果”, 2022, p6, p7, ソーラシステム振興協会再生可能energy熱利用 system on line symposium 資料, “[https://www.ssda.or.jp/files/news/saienesympo\\_3\\_taiyonetsu.pdf](https://www.ssda.or.jp/files/news/saienesympo_3_taiyonetsu.pdf)”
- [24] 塩沢文郎, 太陽エネルギー (日本太陽エネルギー学会誌), “産業分野, 熱エネルギーの脱炭素化 — 電化と水素エネルギーの重要性と可能性”, **Vol.46**, No.3, 2020.
- [25] サンシャイン計画10周年記念事業工業技術院実行委員会編, “サンシャイン計画10年の歩み”, 1984, 産業技術振興協会刊行, a) 第1章「サンシャイン計画の沿革と回顧」pp 1-50, b) 第II章「新エネルギー技術研究開発の展望」第1節「太陽エネルギー」, pp 51-260, c) 同, 第4項「太陽ソーラーシステム」, pp 207-260.
- [26] Carlson Rachel, “*Silent Spring*“, 1962, ISBN 978-4-10-207401-5, 邦訳は新潮社刊 (新潮文庫), “沈黙の春”, 青樹繁一/訳, 1974.
- [27] 邦訳はダイヤモンド社刊、大来佐武郎監訳, “ローマクラブ「人類の危機」レポート、『成長の限界』” (Dennis Meadows (MIT) 他著), 1972
- [28] J. Timbergen, “*Reshaping the International Order--Report to the Club of Rome*“, 1976, Dutton & Co., N.Y.; 邦訳は茅陽一他監訳, “ヤン・ティンバーゲン編 ローマクラブ第3レポート、「国際秩序の再編成」”, 1977. ダイヤモンド社刊、東京。



- [29] Ambrogio, S., Narayanan, P., Okazaki, A. et al. "An analog-AI chip for energy-efficient speech recognition and transcription." *Nature* **620**, 768–775, 2023.
- [30] IEA, "Electricity 2024, Analysis and forecast to 2026", 2024 Jan., OECD, Paris.
- [31] a) 種村 榮、吉村和紀、"パッシブソーラー素子", サンシャインジャーナル (紀要), Vol. 1 [1], 25-33, 1990, b) 種村 榮、"パッシブソーラー素子", 太陽エネルギー (JSES 会誌), 17, p2-9, 1991, c) 種村 榮、"パッシブソーラー利用のためのビル用新素材", エネルギー・資源 (エネルギー・資源学会会誌), 12, p241-246, 1991, d) 種村 榮、"パッシブソーラー素子", 材料マニュアル (商業誌), No. 11, p 14-29, 2001. e) 種村 榮、"パッシブソーラー素子", 新エネルギー大事典 (茅陽一監修), (株)工業調査会刊, pp223-233, 2002, f) S.Tanemura: "Advanced Building Materials For Passive Solar Application", *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 18A, pp529-533, 1994, g) "Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control", ed. by C. M. Lampert & C. G. Granqvist, SPIE Optical Engng Press, Bellingham, Washington, USA, Part 4 (pp122-167), (1990), h) C.M. Granqvist, "Handbook of Inorganic Electro Chromic Materials", Elsevier, Amsterdam, 1995, i) 河原秀夫、齋藤靖弘、"光を制御するニューガラス", 応用物理, **62**, [4], 343-351, 1993, j) NSG Group 100th Anniversary Website, People & Technology, Story10 "UMU, utilizing the characteristics of liquid crystals", <https://100th.nsg.co.jp/story/10/?form=MG0AV3>,
- [32] IEA SHC Program, a) <https://www.iea-shc.org/about> (Program 全体、参加国、各 Task 成果物など), b) <https://www.iea-shc.org/tasks> (SHCP 傘下の Task の題名、内容 abstract、参加国、期間、主たる成果物など)
- [33] 例えば、経済産業省生活産業局編、"ゆとりと豊かさの快適住宅のために", 工業調査会刊、1990
- [34] 田中昭夫、"住宅エネルギー消費構造の時系列変化", J.Jap. Soc. of Energy and Resources (エネルギー・資源学会論文誌), Vol. 40, No. 2, 21-27, 2019,
- [35] a) 新エネルギー産業開発機構(NEDO)委託『調光材等の研究開発 (冷暖房等代替エネルギー量シミュレーション)』平成2年度報告書(1991)、NEDO、東京、(1991), b) 同名書、平成3年度報告書(1992)、NEDO、(1992)
- [36] a) 宿谷昌則、"数値計算で学ぶ光と熱の建築環境学", 丸善、東京、1993, 第6章2節「窓と自然室温: 窓の熱収支」, pp167-207, 及び、第7章5節「建物の光環境・熱環境評価、コンピュータによる窓システムの解析」, pp228 図7-16、
- [37] 世界省エネルギー等ビジネス協議会+(一般財) 省エネルギーセンター、"国際展開技術集 2024 (JSES World 2024)", "Low-e 複層ガラス(O-01), AGC", <https://www.jase-w.eccc.or.jp/technologies-j/pdf/office/O-01.pdf>.
- [38] 種村 榮、"ソーラーシステム評価法の世界的傾向、太陽冷暖房システムに関する IEA TaskI の最近の活動, *Solar Systems*(専門商業誌), No.8, pp 16-30, 1980.
- [39] 藤井 篤、山東睦夫、種村 榮、野口哲男、"IEA -1 国際ラウンドロビンコレクター集熱特性の再現性と試験法の妥当性", 流体熱工学 (東海熱工学研究会会誌), **15**, 97-103, (1981)
- [40] 種村 榮、"IEA の太陽冷暖房システムに関する国際共同研究協定について、PartII", 太陽エネルギー (JSES 会誌), **19**, 2-14, 1993.
- [41] Hinotani K, Kanatani K, Masato O, "An evacuated glass tube solar collector and its application to solar cooling, heating and hot water supply system for the hospital in Kinki University", *Solar Energy*, **22**, 535-545, 1979
- [42] a) 山東、藤井、種村、野口、"真空円筒式コレクターの集熱特性試験の問題点", 流体熱工学研究, **15** [2], 89-96, 1981, b) 山東、藤井、野口、戸山、"真空ガラス管型太陽集熱器の集熱効率の理論計算", 化学工学論文集, **11** [5], 548-554, 1985.
- [43] a) G.L Harding, D.R McKenzie, B Window, "DC sputter coating of solar-selective surfaces onto tubes", *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 1073-75, 1976, DOI:<https://doi.org/10.1116/1.569076>, b) G. L. Harding, "Sputtered metal carbide solar selective absorbing surfaces" *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1070–1072, 1976, c) I.T Ritchie, G.L Harding, "Sputtered metal carbide and metal silicide solar absorbing surfaces", *Thin Solid Films*, **37**, 315 - 320, 1976, d) D.R. McKenzie, "Effect of Substrate on Graphite and other solar selective surfaces", *Applied Optics* **17** (12), 1884-1888, 1978, e) G.L. Harding, S. Craig, "Magnetron sputtered metal carbide solar selective absorbing surfaces", *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 857–862, 1979, f) D. R McKenzie, "Gold, Silver, chromium, and copper cermet selective surfaces for evacuated solar collectors", *Appl. Phys. Lett.* **34** (1), 25-28, 1979, g) D. R McKenzie, "Production of solar absorbing cermet films by dual cathode DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films* **62** (3), 317-325, 1979, h) G. L Harding, "Absorptance and emittance of metal carbide selective surfaces sputter deposited onto glass tubes", *Solar Energy Materials*, **2**, 469-483, 1980, i) G. L Harding, S Craig, "Composition and degradation of graded metal-carbon solar selective absorbing surfaces", *Solar Energy Materials*, **4**, 413 - 420, 1981, j) G. L Harding, MR Lake, "Sputter etched metal solar selective absorbing surfaces for high temperature", *Solar Energy Materials*, **5**, 445-464, 1981, k) D.R McKenzie, B Window, G. L Harding, A. R Collins, D.W. J Mackey, "In-line production system for sputter deposition of graded index solar absorbing films", *J. Vac. Sci. Technol.*, **19** (1), 93-95, 1981, l) H. R Wilson, D. R McKenzie, L. M. Briggs, *Thin Solid Films* **91** (2), 123-130, 1982, m) S. Craig, G.L. Harding, "Composition, optical properties and degradation modes of Cu/(graded metal-carbon) solar selective surfaces", *Thin Solid Films*, **101**, 97-113, 1983, n) Y Zhiqiang, GL Harding, "Optical properties of dc reactively sputtered thin films", *Thin Solid Films*, **120**, 83- 108, 1984, o) G. L. Harding & B. Window, "Thermal conduction in evacuated concentric tubular solar energy collectors degraded by low pressure gas", *Solar Energy Materials*, **4**, 421 , 1981 , p) Y Zhiqiang, GL Harding, B Window, "Water-in-glass manifolds for heat extraction from evacuated solar collector tubes", *Solar Energy*, **32**, 221-230, 1981, q) Harding G.L. Moon T.T., "Evacuation and Deterioration of All-Glass Tubular Solar Thermal Collectors", *Solar Energy Materials*, **7**, 113-122, 1982, r) R.E. Collins R.E., "The Future for Evacuated Tubular Collectors", *Conference Paper: ISES Conference Brisbane 1982*, 1982, s) GL Harding, TT Moon, "Evacuation and deterioration of all-glass tubular solar thermal collectors", *Solar Energy Materials*, **7**, 113-122, 1982, t) B.Window, G.L. Harding, "Progress in the materials science of all-glass evacuated collectors", *Solar Energy*, **32**, 609-623, 1984, u) G.L.Morrison, N.H. Tran, D.R. McKenzie, I.C. Onley, G.L. Harding, R.E. Collins, "Long term performance of evacuated tubular solar water heaters in Sydney, Australia", *Solar Energy*, **32**, 785-791, 1984, v) Sp Chow, G. L Harding, Y Zhiqiang, G. L Morrison, "Optimisation of evacuated tubular solar collector arrays with diffuse reflectors", *Solar energy*, **33**, 277- 282, 1984, w) G.L. Harding, Yin Zhiqiang , D.W. Mackey. "Heat extraction efficiency of a concentric glass tubular evacuated collector", *Solar Energy*, **35**, 71-79, 1985.
- [44] 理解し易い図として、例えば W. Weiss & M.Rommel ed., "Process Heat Collector / The state of the-art in IEA SHCP Task

- 33 (Solar Heat for Industrial Process) and Solar PACES Task VI (Solar Heat for Industrial Process)", p 8, 2008, [https://task33.iea-shc.org/Data/Sites/1/publications/task33-Process\\_Heat\\_Collectors.pdf](https://task33.iea-shc.org/Data/Sites/1/publications/task33-Process_Heat_Collectors.pdf)
- [45] JIS A 4112:2020 『太陽集熱器』,
- [46] a) G. L. Harding, B Window, D. R. McKenzie, A. R. Collins, C. M. Horwitz, "Cylindrical magnetron sputtering system for coating solar selective surfaces onto batches of tubes", *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (6), 2105-2108, 1979, b) Harding G.L. Moon T.T., "Evacuation and Deterioration of All-Glass Tubular Solar Thermal Collectors", *Solar Energy Materials* **7**, 113-122, 1982.
- [47] シロキ工業(株)、製品 brochure "ひまわり II", 1995.
- [48] a) Collins and A. C. Fischer-Cripps, *Aust. J. Phys.*, **44**, 545-563, 1991, b) A. C. Fischer-Cripps, R. E. Collins, G. M. Turner and E. Bezzel, *Build. Environ.*, **30**, 41-59, 1995, c) A. C. Fischer-Cripps, *Ph.D. thesis*, University of Sydney, 1993, d) R. E. Collins and T. M. Simko, *Solar Energy*, **62**, 189-213, 1998, e) M. Lenzen, G. M. Turner and R. E. Collins, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **17**, 1002-1017, 1999
- [49] a) 日本板硝子(株), *ガラス建材総合カタログ ガラス技術資料編*, 1997, b) R. E. Collins, O. Asano, M. Misonou, H. Katoh and S. Nagasaka, *Proceedings of Glass in Building's Conf.*, Bath, UK, 1999, c) T. Minaai, M. Kumagai, A. Nara, S. Tanemura "Study of the outgassing behavior of SnO<sub>2</sub>:F films on glass in vacuum under external energy excitation", *Materials Science and Engineering: B*, **119** (2005) 252-257, d) T. Minaai, M. Kumagai, A. Nara, S. Tanemura, "Adsorption and desorption properties on the fluorine doped tin oxide film surface on a glass substrate under UV light irradiation in vacuum", *Vacuum*, **80**, pp957-961, 2006, e) 皆合哲雄、名古屋工業大学博士論文「断熱複層真空ガラスにおける SnO<sub>2</sub>:F 膜表面でのガス吸脱着機構の解明に関する研究」(指導教官：種村榮), 2006,
- [50] 種村, "T・Sー省・太陽エネ住宅の仕様と年間エネルギー節約", *太陽エネルギー*, **24**, 29-43, 1998
- [51] R. Hastings, "Solar Low Energy Houses of IEA Task 13", James & James Science Publishers, London, 1995 (ISBN- 1-873936-37-0).
- [52] 例えば教科書として、M. Doi, "Introduction to Polymer Physics", Oxford Press, 1990
- [53] a) D. Chahroudi, "Transparent Thermal Insulating System", USA Patent- 3.953-110 Filed, 1974, b) *ibid*, "Weather panel Development and Architecture", *Proc. of 5<sup>th</sup> Inter. Mtg. on Transparent Insulation Technology '92*, Freiburg, pp 183-185, 1992.
- [54] H. Watanabe, "Intelligent Windows Using a Hydrogel Layer for Energy Efficiency", *Solar energy materials & solar cells*, **54**, 203-211, 1998.
- [55] 例えば J. Temple, a) "A first-of-its-kind geoengineering experiment is about to take its first step, (「危険すぎて使えない」太陽地球工学をハーバードはなぜ研究するのか)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2021 年 7 月 4 日, b) "What is geoengineering—and why should you care? (地球工学はなぜ検討に値するか? 知っておくべき基礎知識)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2022 年 2 月 4 日 (original は *MIT Tech. Review*, 2019 年 8 月), c) "The US government is developing a solar geoengineering research plan (ついに動き出した米「太陽地球工学」政策、5 カ年計画作成へ)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2022 年 7 月 26 日, d) "Researchers launched a solar geoengineering test flight in the UK last fall (世界初の太陽地球工学実験、英国で 2022 年に実施か)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2023 年 3 月 15 日, e) "Harvard has halted its long-planned atmospheric geoengineering experiment (ハーバード大、10 年越しの太陽地球工学実験を断念)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2024 年 4 月 2 日, f) "Andrew Ng's new model lets you play around with solar geoengineering to see what would happen (アンドリュー・エンが作った、太陽地球工学の AI エミュレーター)", *MIT Tech Rev. 日本版*, 2024 年 8 月 27 日.
- [56] a) Andrew Lockley, Doug MacMartin and Hugh Hunt, "Topical Review : An update on engineering issues concerning stratospheric aerosol injection for geoengineering", *Environ. Res. Commun.* **2**, 08200, 2020, b) Andrew Lockley, Yangyang Xu, Simone Tilmes, Masahiro Sugiyama, Dale Rothman, and Adrian Hines, "18 Politically relevant solar geoengineering scenarios", *Socio-Environmental Systems Modelling*, **4**, 18127, 2022, <https://doi.org/10.18174/sesmo.18127>.
- [57] Jeff Tollefson, "Divisive Sun-dimming study at Harvard cancelled: what's next?", *Nature (News Explainer)*, 627, doi: 10.1038/d41586-024-00876-11
- [58] Golja, C. M., L. W. Chew, J. A. Dykema, and D. W. Keith. "Aerosol Dynamics in the Near Field of the SCoPEX Stratospheric Balloon Experiment." *Journal of Geophysical Research*, 126, e2020JD03438, 2021.
- [59] W. Weiss, M. Spoelk-Duer, "Solar Heat World Wide 2024 version (IEA SHC report on Global Market Development and Trends 2023)", 2024, doi: 10.18777/ieashc-2024-0001
- [60] IEA, "Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector", 2021, <https://iea.blob.core.windows.net/assets/deebef5d-0c34-4539-9d0c-10b13d840027/NetZeroBy2050-ARoad>
- [61] Mercure, J.-F. et al. 'Reframing incentives for climate policy action,' *Nature Energy*, **6**(12), pp. 1133–1143. 2021, doi:10.1038/s41560-021-00934-2.
- [62] a) R. Hall, "Opinion: 400 Million Residential Solar Water Heaters by 2030", 2022, <https://task69.iea-shc.org/Data/Sites/1/publications/2022-07-400-Million-Residential-Solar-Water-Heaters-by-20301.pdf>
- b) IEA, Repot, "Solar thermal technologies deployed in around 400 million dwellings by 2030", 2022, [www.iea.org/reports/solar-thermal-technologies-deployed-in-around-400-million-dwellings-by-2030?formCode=MG0AV3](http://www.iea.org/reports/solar-thermal-technologies-deployed-in-around-400-million-dwellings-by-2030?formCode=MG0AV3)
- [63] G.J. Kramer, M. Haigh, *Nature*, "No quick switch to low-carbon energy," **462**, 568–569, 2009
- [64] IEA SHC Task 69, <https://task69.iea-shc.org/?formCode=MG0AV3>
- [65] ソーラシステム振興協会, 太陽熱を学ぶ、設置実績、<https://ssda.or.jp/result/>
- [66] a) Wikipedia, "太陽熱発電", 2020, <https://ja.wikipedia.org/wiki/>, b) Wikipedia, "List of Solar Thermal Power Plant.", 2020, [https://en.wikipedia.org/wiki/List\\_of\\_solar\\_thermal\\_power\\_stations](https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_solar_thermal_power_stations),
- [67] IEA + NREL data base on Concentrating Solar Power (CSP) Generation plant, <https://www.solarpaces.org/worldwide-csp/csp-projects-around-the-world/>
- [68] IEA, SHC Report, "Solar Energy, Mapping the Road Ahead", p41, 2019,

- [69] IEA Report, “Technology Roadmap - Concentrating Solar Power (CSP):”, 2010, ISBN: ISBN: 9789264088139 <https://www.iea.org/reports/technology-roadmap-concentrating-solar-power?form=MG0AV3>
- [70] a) IEA Solar PASES, <https://www.solarpaces.org>, b) Avi Shultz ed., *Proc. 28<sup>th</sup> Solar PACES 2022 Conference*, Vol.1, Dec. 2023, <https://www.tif-op.org/ojs/index.php/solarpaces/issue/view/19>, c) Avi Shultz, “Preface: 28<sup>th</sup> Solar PACES Conference 2022”, *Proc. 28<sup>th</sup> Solar PACES 2022 Conference*, Vol.1, p1-2,
- [71] a) H. Z. Tabor, “Selective Radiation , Part 1: wavelength discrimination, Par 2: wavefront discrimination“, *Bull. Res. Coun. Israel*, **5** [2], 119-134, 1955, b) H. Z. Tabor, “Solar Energy Collector Design”, *ibid*, **5C** [1], 5-27, 1955, c) M. B. Prine ed., “Selected reprints of papers by H. Z. Tabor, *Solar Energy Pioneer, with extraplanatory notes by author*”, p1-10, p12- 16, & p17- 39, Baraban Publisher, ISES, 1995
- [72] X.D. Xiao, L. Miao, G. Xu, L. Lu, Z. M. Su, N. Wang, S.Tanemura, “A facile process to prepare copper oxide thin films as solar selective absorbers“, *Applied Surface Science*, **257**[24], 10729-10736, 2011,
- [73] a) Isac, L., Enesca, A., Mihoreanu, C., Perniu, D., Duta, A., “Spectrally Solar Selective Coatings for Colored Flat Plate Solar Thermal Collectors”. appeared in “ *Sustainable Energy in the Built Environment - Steps Towards nZEB*. (Visa,I.(eds)) ,*Springer Proceedings in Energy*”. Springer, Cham., Switzerland, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-09707-7\\_21](https://doi.org/10.1007/978-3-319-09707-7_21), b) K.Xu, M. Du, L. Hao, Ji. Mi, Q.G. Yu, S.J. Li, “ A Review of high temperature sselective absorbing coatins for solar thermal applications “, *J. Materiomics*, **6**, 167-182, 2020, c) E.T. Hu, K-Y. Zang, J-R. Zhang, A-Q. Jiang, H-B. Zhao, Y-X. Zheng, S.-Y. Wang, W.Wei, O. Yoshie, Y-P. Lee, J-P. Guo, D. W. Lynch, L-Y. Chen, “Optical Properties of Solar Absorber Materials and Structures”, *Topics in Applied Physics*, **142**. Springer, Singapore., 2022, [https://doi.org/10.1007/978-981-16-3492-5\\_1](https://doi.org/10.1007/978-981-16-3492-5_1) ,
- [74] K.Kant, K.P. Schbin, R. Pitchumani, “ Novel fractal-textured solar absorber surfaces for solar power applications”, *Sol. Ene. Mate. & Sol. Cell*, **248**, 2022, doi:10.1016/j.solmat.2022.112010
- [75] 例えば私の解説論文にもう少し詳細を記述してある, 種村, “ 太陽 energy の光選択吸収面開発の現状と将来”, “ エネルギー・資源 (日本エネルギー資源学会誌) ”, **2** [5], 414-423, 1980
- [76] a) J. C. Maxwell-Gaenet, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films", *Phil. Trans. Royal Soc., London*, **203**, 385, 1904, b) *ibid*, "Colours in Metal Glasses, in Metallic Films, and in Metallic Solutions. II", *ibid*, **205**, 237, 1905
- [77] D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen (異質な物質の様々な物理定数計算). II. Dielektrizitäts-konstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen (II. 異方性物質の混合物の誘電率および導電率)", *Ann. Physik. (Leiptig)*, **24**, 635, 1935.
- [78] 例えば教科書として、Max Born and Emil Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press, London (初版, 現在は Cambridge University Press, London), 1959
- [79] 例えば、Ansys Optics, <https://github.com/marcus-cmc/Optical-Modeling?form=MG0AV3>
- [80] a) P. Jin, S Tanemura, “ Formation and thermochromism of VO 2 films deposited by RF magnetron sputtering at low substrate temperature”, *Jap. J. Appl. Phys.*, **33**, 1498,, 1994, b) P. Jin, K.Yoshimura, S.Tanemura, “Dependence of microstructure and thermochromism on substrate temperature for sputter-deposited epitaxial films”, *J.Vac. Sci. Tech. A: Vac., Surf., and Films*, **15**, 1133-37, 1997, c) P Jin, S Nakao, S.Tanemura, “ Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high-energy ion implantation and thermal annealing”, *Thin Solid Films*, **324**, 151-158, 1998, d) M.Tazawa, P. Jin, S. Tanemura, “Optical constants of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films”, *Appl. Optics*, **37**, 1858-1861, 1998
- [81] a) L-L. Zhao, L. Miao, C-Y. Liu, C. Li, T. Asaka, Y-P. Kang, Y. Iwamoto, S. Tanemura, H. Gu, H-R. Su, “Solution-Processed VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films with Simultaneously Enhanced Luminous Transmittance, Solar Modulation Ability and Anti-Oxidation propert”, *Sci Repot*, **4** [1], 7000, 2014, doi: 10.1038/srep07000, b) R. Chen, L. Miao, H-L. Cheng, E.Nishibori, C-Y. Liu, T. Asaka, Y. Iwamoto, M. Takata, S. Tanemura, “One-step hydrothermal synthesis of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M/R) nanorods with superior doping efficiency and thermochromic properties “, *J. Materials Chem. A*, **7**, 3726-3738, 2015,
- [82] Y-F Gao, H-G. Luo, Z-T. Zhang, L-T. Kang, Z. Chen, J. Du, M. Kanehira, C-X. Ca “Nanoceramic VO<sub>2</sub> thermochromic smart glass: A review on progress in solution processing“, *Nano Energy*, **1**, 221-246, 2012,
- [83] C.M, Lampert , C.G. Granqvist (edtd.), “Lrge Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control”, SPIE Optical Engrg. Press, Bellingham, Washington, USA, Part 4 (pp122-167), 1990,
- [84] K. Sone, Y. Fukuda, “Inorganic Thermochromism (Chp. B-F)” in “*Inorganic Concepts Series*”, Vol. **10**, Springer, Berlin, pp 13-129, 1987
- [85] J. B. Goodenough, “Metallic Oxides “, *Prog. In Solid State Chemistry*, **5**, 145- 399,1971,
- [86] A. Adler, a) “Insulating and Metallic State in Transition Metal Oxide”, *Solid State Phys.*, **21**, Academic Press, N.Y., Ch 1, pp 1- 113, 1968, b) “ Electronic Phase Transitions “, *DTIC Tech. Rep.* (AD 741459), 1972, c) “Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition Metal Oxides and Sulfides”, *Rev. Modern Phys.*, **40** [4], 714-736, 1968,
- [87] J. Feineib, W. Paul, “Semiconductor-To-Metal Transition in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Phys. Rev.*, **155**, 841, 1967,<https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.841>
- [88] L. Miao, Y. Peng, D.-H. Wang, J.-H. Liang, C.-H. Hu, E. Nishibori, L.-X. Sun, C. A. J. Fisher, S. Tanemura, “Characterisation of the temperature-dependent M1 to R phase transition in W-doped VO<sub>2</sub> nanorod aggregates by Rietveld refinement and theoretical modelling “, *Phys.Chem.Chem.Phys. (RCS)*, **22**, 7984 - 7995, 2020,
- [89] VO<sub>2</sub> 絶縁相(M1 相) の競合等の相挙動については例えば, a) A. Tselev, I. A. Luk'yanchuk, I. N. Ivanov, J. D. Budai, J. Z. Tischler, E. Strelcov, A. Kolmakov, S. V. Kalinin, “Symmetry relationship and strain-induced transitions between insulating M1 and M2 and metallic R phases of vanadium dioxide”, *Nano Letters*, **10**, 4409-16, 2010 , <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1020443>, b) J.M. Atkin, S. Berweger, E. K. Chavez, M. B. Raschke, J-B. Cao, W. Fan, J-Q. Wu, “ Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO<sub>2</sub> near the metal-insulator transition”, *Phys. Rev. B* **85**, 020101-15, 2012, doi: 10.1103/PhysRevB.85.020101, c) H. Asayesh-Ardakani, W-T. Yao, A. Nie, P. M.Marley, E. Braham, R. F. Klie, S. Banerje, “ Direct evidence of M2 phase during the



monoclinic-tetragonal (rutile) phase transition of W-doped VO<sub>2</sub> nanowires”, *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 53107-12, 2017, <https://doi.org/10.1063/1.4975210>, d) A. Boontan, Kumi Barimah, E., Steenson, P., Jose, G., “Stabilization of the VO<sub>2</sub>(M2) Phase and Change in Lattice Parameters at the Phase Transition Temperature of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Thin Films”, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **15**, 51606-51616, 2023, <https://doi.org/10.1021/acsami.3c11484>,

[90] a) J. Xie, C. Wu, S. Hu, J. Dai, N. Zhang, J. Feng, J. Yang, Y. Xie, “Ambient rutile VO<sub>2</sub>(R) hollow hierarchitectures with rich grain boundaries from new-state nsutite-type VO<sub>2</sub>, displaying enhanced hydrogen adsorption behavior”, *Phys. Chem. Chem. Phys. (RSC)*, **14**, 4810, 2012, b) S. R. Popuri, M. Miclau, A. Artemenko, C. Labrugere, A. Villesuzanne, M. Pollet, “Rapid Hydrothermal Synthesis of VO<sub>2</sub>(B) and Its Conversion to Thermochromic VO<sub>2</sub>(M1)”, *Inorg. Chem.*, **52**, 4780-85, 2013

[91] a) S.-Y. Li, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, “Thermochromic fenestration with VO<sub>2</sub>-based materials: Three challenges and how they can be met”, *Thin Sol. Films*, **520**, 3823–3828, 2012, <https://sci-hub.se/10.1016/j.tsf.2011.10.053>, b) M. Wigginton, *Glass in Architecture*, Ch 4, pp220, Phaidon, London, UK, 1996, <https://archive.org/details/glassinarchitect0000wigg/page/5/mode/1up>

[92] a) H.W. Verleur, A.S. Barker, C.N. Berglund, “Optical properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV”. *Phys. Rev. Lett.* **172**, 788, 1968, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.788>, b) M.M. Qazilbash, A. A. Schafgan, K. S. Burch, S. J. Yun, B. G. Chae, B. J. Kim, H. T. Kim, D. N. Basov, “Electrodynamics of the vanadium oxides VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *Phys. Rev. B* **77**, 1529-1598, 2008, <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.77.115121>,

[93] C.G. Granqvist, “Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1529–1598, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2007.04.031>,

[94] M.H. Lee, J.S. Cho, “Better thermochromic glazing of windows with antireflection coating”, *Thin Solid Films* **365**, 5–6, 2000,

[95] G. Xu, P. Jin, P., M. Tazawa, K. Yoshimura, “Optimization of antireflection coating for VO<sub>2</sub>-based energy efficient window”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **83**, 29–37, 2004.

[96] L.-T. Kang, I. Nanoporous thermochromic VO<sub>2</sub> films with low optical constants, enhanced luminous transmittance and thermochromic properties”. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 135–138, 2011,.

[97] M. Zhou, J. Bao, M.-S. Tao, R. Zhu, Y.-T. Lin, X.-D. Zhang, Y. Xie, “Periodic porous thermochromic VO<sub>2</sub> (M) films with enhanced visible transmittance”, *Chem. Commun.* **49**, 6021–6023, 2013,

[98] H.-K. Chen, H.-C. Hung, T.-C.-K. Yang, S.-F. Wang, “The preparation and characterization of transparent nano-sized thermochromic VO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> films from the sol-gel process”, *J. Non-Cryst. Solids*, **347**, 138–143, 2004,

[99] S.-Y. Li, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, “Nanothermochromics: Calculations for VO<sub>2</sub> nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation”, *J. Appl. Phys.* **108**, 113515- ,2010,

[100] Y.-M. Li, S.-D. Ji, Y.-F. Gao, H.-J. Luo, M. Kanehira, “Core-shell VO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> nanorods that combine thermochromic and photocatalytic properties for application as energy-saving smart coatings”, *Sci. Rep.* **3**, 1370, 2013,

[101] Y.F. Gao, S.-B. Wang, H.-G. Luo, L. Dai, C.-X. Cao, Y.-L. Liu, Z. Chen, M. Kanehira, “Enhanced chemical stability of VO<sub>2</sub> nanoparticles by the formation of SiO<sub>2</sub>/VO<sub>2</sub> core/shell structures and the application to transparent and flexible VO<sub>2</sub>-based composite foils with excellent thermochromic properties for solar heat control”, *Energy Environ. Sci.* **5**, 6104–6110, 2012,

[102] R. Li, S.-D. Ji, Y.-M. Li, Y.-F. Gao, H.-G. Luo, P. Jin (= M. Kanehira), “Synthesis and characterization of plate-like VO<sub>2</sub>(M)@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their application to smart window”, *Mater. Lett.* **110**, 241–244, 2013,

[103] a) K. F. Zhang, X. Liu, Z. X. Su and H. L. Li, “VO<sub>2</sub>(R) nanobelts resulting from the irreversible transformation of VO<sub>2</sub>(B) nanobelts”, *Mater. Lett.*, **61**, 2644, 2007, b) K.C. Kam, A.K. Cheetham, “Thermochromic VO<sub>2</sub> Nanorods and other Vanadium Oxides Nanostructures”, *Mater. Res. Bull.*, **41**, 1015 - 1021, 2006,

a) L. Whittaker, T. L. Wu, C. J. Patridge, G. Sambandamurthy, S. Banerjee, “Distinctive finite size effects on the phase diagram and metal insulator transitions of tungsten-doped vanadium (IV) oxide”, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5580-5592, 2011,

b) S.-D. Ji, Y.-G. Zhao, F. Zhang, P. Jin, “Direct formation of single crystal VO<sub>2</sub> (R) nanorods by one-step hydrothermal treatment”, *J. Cryst. Growth*, **312**, 282-286, 2010,

[104] C. G. Granqvist, I. B. Pehlivan, G. A. Niklasson, “Electrochromics on a roll: Web-coating and lamination for smart window”, *Surface & Coatings Technology*, **336**, 133–138, 2018,

[105] 例えば a) S. J. Lee, D. S. Choi, S. H. Kang, W. S. Yang, S. Nahm, S. H. Han, T. Kim, “VO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-based hybrid smart windows with thermochromic and electrochromic properties”, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 7111-7117, 2019, b) H.X. Jia, X. Cao, Z.W. Shao, S.W. Long, L.M. Jin, L.Y. Ma, T.C. Chang, F. Xu, Y. Yang, S.H. Bao, P. Jin, “Dual-response and Li<sup>+</sup>-insertion induced phase transition of VO<sub>2</sub>-based smart windows for selective visible and near-infrared light transmittance modulation”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**: 110045, 2019. c) B. Deng, X. Wang, J. Zhu, M. Liu, Y. He, C. Zhang, H. Meng, “An Ultrafast, Energy-Efficient Electrochromic and Thermochromic Device for Smart Windows”, *Adv. Materials*, **35**, 23-2685-95, 2023, doi:10.1002/adma.202302685,

[106] a) A.M. Andersson, C.G. Granqvist, J.R. Stevens, “Electrochromic Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>/polymer laminate/Li<sub>y</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> device: toward an all-solid-state smart window”, *Appl. Opt.* **28**, 3295–3302, 1989, (Li dope した V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は n 型の EC で NiO Ec の代替の役割), b) A. Cannavale, P. Cossari, G.E. Eperon, S. Colella, F. Fiorito, G. Gigli, H.J. Snaith, A. Listori, “Forthcoming perspectives on photoelectrochromic devices: a critical review”, *Energy Environ. Sci.*, 2682–2719 (2016), (発電機能を付加), c) P. Yang, P. Sun, W. Mai, “Electrochromic energy storage devices”, *Mater. Today*, **19**, 394–402, 2016, (energy storage 機能を付加), d) A. Llordés, G. Garcia, J. Gasquez, D.J. Milliron, “Tunable near-infrared and visible-light transmittance in nanocrystal-in-glass composites”, *Nature*, **500**, 323–326, 2013, (二重調光機能を付加), e) C.G. Granqvist, A. Azens, P. Heszler, L.B. Kish, L. Österlund, “Nanomaterials for benign indoor environments: electrochromics for “smart” windows, sensors for air quality, and photo-catalysis for air cleaning”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 355–365, 2007, (短波長での光触媒効果付加), f) B.I. Stefanov, J. Maibach, Z. Topalian, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, L. Österlund, “Improving the sustained photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> thin films for indoor air cleaning: synergistic effects of preferential <001> orientation and sulfate and nitrate functionalization”, (unpublished report) (after [104]) (光

触媒效果付加) ,

- [107] Z-W. Shao, A-B. Huang, C-C. Cao, X.W. Ji, W.Hu, H-G. Luo, J. Bell, P. Jin (= M. Kanehira), R-G. Yang, X. Cao, "Tri-band electrochromic smart window for energy savings in buildings", *Nature Sustainability*, **7**, 796–803, 2024.
- [108] a) J. F. Duffie, W. A. Beckman, "Solar Energy Thermal Process", Ch.4, pp76, Wiley & Sons, N.T., 1974, ISBN-0^471-22371-9, b) *ibid*, pp83, 1974,
- [109] L-Li. Zhao, X-L. Shi, C-H. Huang, M-L. Zou, M.-Y. Liang, J. Liang, S.-M. Kang, L. Miao, Z.-G. Chen, "Temperature-sensitive ionic hydrogels for dual electric and thermal responsive smart window", *Chem. Eng. J.*, **505**, 158937–38, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.158937> (on line Dec. 2024),
- [110] S. Kumar, A. Qadir, F. Maury, N. Bahlawane, "Visible thermochromism in vanadium pentoxide coatings", *Appl. Mater. Interfaces*, (ACS), **9**, 21447–21456, 2017
- [111] J.Q. Shi, S.X. Zhou, B. You, L.M. Wu, "Preparation and thermochromic property of tungsten-doped vanadium dioxide particles", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **91**, 1856–1862, 2007,
- [112] H. Jia, X. Ji, Z. Shao, Z. Li, A. Huang, Z. Wen, S. Gu, P. Jin, X. Cao, "Li<sup>+</sup>/Al<sup>3+</sup> composite solid electrolyte based electro-thermal dual responsive devices with optimized optical contrast and cycle durability", *Adv. Optical Mater.* **10**, 2022, <https://doi.org/10.1002/adom.202200106>,
- [113] a) C. Lin, J. Hur, C.Y.H. Chao, G. Liu, S. Yao, W. Li, B. Huang, "All-weather thermochromic windows for synchronous solar and thermal radiation regulation", *Sci. Adv.* **8**, 2022, <https://doi.org/10.1126/sciadv.abn7359>, b) L. Tang, L. Wang, X. Yang, Y. Fen, Y. Li, W. Feng, "Poly(N-isopropylacrylamide)-based smart hydrogels: Design, properties and applications", *Prog. Mater. Sci.* **115**, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100702>.
- [114] H.Y. Lee, Y.F. Cai, S.G. Bi, Y.N. Liang, Y.J. Song, X.M. Hu, "A dual responsive nanocomposite toward climate adaptable solar modulation for energy saving smart windows", *Appl. Mater. Interfaces*, (ACS), **9**: 6054–6063, 2017
- [115] a) J.M.C. Puguang, P.V. Rathod, H. Kim, "Engineered Ionene/PNIPAM hybrid dual-response material generating tunable and unique optical modes for adaptive solar transmittance modulation", *Appl. Mater. Interfaces* (ACS), **13**, 36330–36340, 2021, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c09561>, b) P.V. Chavan, P.V. Rathod, J. Lee, S.V. Kostjuk, H. Kim, "Active and passive modulation of solar light transmittance in a uniquely multifunctional dual-band single molecule for smart window applications", *J. Energy Chem.* **88**, 293–305, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.014>, c) A. Urain, D. Minudri, D. Mantione, I. Calvo, N. Casado, D. Mecerreyes, "All-in-one dual responsive hydrogels for thermoelectrochromic (TEC) devices", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **259** (2023), <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112431>.
- [116] H. Wu, M. Wang, W. Wu, D. Bai, Y. Liang, S. Hu, W. Yu, P. He, J. Zhang, "Ionic liquid-polymer thermochromic electrolytes with a wide and tunable LCST for application in multi-stimuli-responsive optical modulation", *J. Mater. Chem. A* **11**, 9626–9634, 2023, <https://doi.org/10.1039/d2ta08226h>,
- [117] M. Wang, X. Xing, I.F. Perepichka, Y. Shi, D. Zhou, P. Wu, H. Meng, "Electrochromic smart windows can achieve an absolute private state through thermochromically engineered electrolyte", *Advanced Energy Materials*, **9**, (19), 1900433, 2019, [https://www.researchgate.net/profile/Igor-Perepichka/publication/332528196\\_Electrochromic\\_Smart\\_Windows\\_Can\\_Achieve\\_an\\_Absolute\\_Private\\_State\\_through\\_Thermochromically\\_Engineered\\_Electrolyte/links/5d4a76b4a6fdcc370a80f082/Electrochromic-Smart-Windows-Can-Achieve-an-Absolute-Private-State-through-Thermochromically-Engineered-Electrolyte.pdf?form=MG0AV3](https://www.researchgate.net/profile/Igor-Perepichka/publication/332528196_Electrochromic_Smart_Windows_Can_Achieve_an_Absolute_Private_State_through_Thermochromically_Engineered_Electrolyte/links/5d4a76b4a6fdcc370a80f082/Electrochromic-Smart-Windows-Can-Achieve-an-Absolute-Private-State-through-Thermochromically-Engineered-Electrolyte.pdf?form=MG0AV3),
- [118] a) S.V. Trukhanov, I.O. Troyanchuk, I.M. Fita, H. Szymczak, K. Baerner, "Comparative study of the magnetic and electrical properties of Pr<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub> manganites depending on the preparation conditions", *J. Magn. Magn. Mater.* **237**, 276–282, 2002, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(01\)00477-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(01)00477-2), b) J.S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, C.E. Botez, A.H. Adair, H. Szymczak, R. Szymczak, "Phase separation and size effects in Pr<sub>0.70</sub>Ba<sub>0.30</sub>MnO<sub>3+δ</sub> perovskite manganites", *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 266214, 2007, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/26/266214>,
- [119] a) M. Riskin, R. Tel-Vered, I. Willner, "Thermo-switchable charge transport and electrocatalysis using metal-ion-modified pNIPAM-functionalized electrodes", *Adv. Funct. Mater.* **19**, 2474–2480, 2009, <https://doi.org/10.1002/adfm.200900268>, b) L. Bai, Y. Jin, X. Shang, H. Jin, W. Zeng, L. Shi, "Dual thermo-responsive multifunctional ionic conductive hydrogel by salt modulation strategy for multilevel encryption and visual monitoring", *Chem. Eng. J.* **456**, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141082>, c) Y. Guo, D. Zhou, D. Li, W. Zhao, Y. Wang, L. Pang, Z. Shi, T. Zhou, S. Sun, C. Singh, S. Trukhanov, A.S.B. Sombra, G. Chen, "Improved energy storage performance of sandwich-structured P(VDF-HFP)-based nanocomposites by the addition of inorganic nanoparticles", *J. Mat. Chem. C* **11**, 6999–7009, 2023, <https://doi.org/10.1039/D3TC00979C>, d) S. Manzoor, F.F. Alharbi, A.G. Al-Schemei, M.N. Ashiq, A.G. Abid, R.Y. Khosa, M. N. Ansari, S. Trukhanov, D. Tishkevich, A. Trukhanov, "Facile synthesis of CeSe<sub>2</sub>@ CNs nanostructure for enhanced water oxidation", *Mater. Chem. Phys.* **301**, 127529, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127529>,
- [120] X. Bu, Y. Ge, L. Wang, L. Wu, X. Ma, D. Lu, "Design of highly stretchable deep eutectic solvent-based ionic gel electrolyte with high ionic conductivity by the addition of zwitterion ion dissociators for flexible supercapacitor", *Polym. Eng. Sci.* **61**, 154–166, 2021, <https://doi.org/10.1002/pen.25564>,
- [121] L. Bai, Y. Jin, X. Shang, H. Jin, W. Zeng, L. Shi, "Dual thermo-responsive multifunctional ionic conductive hydrogel by salt modulation strategy for multilevel encryption and visual monitoring", *Chem. Eng. J.* **456**, 141082, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.141082>,
- [122] a) C.N. Gu, Y. Peng, J.J. Li, H. Wang, X.-Q. Xie, X.Y. Cao, C.-S. Liu, "Supramolecular G4 eutectogels of guanosine with solvent-induced chiral inversion and excellent electrochromic activity", *Angew. Chem. (Int. Ed.)*, **59**, 18768–18773, 2020, b) H.J. Zhang, T.Y. Gao, S. Zhang, P. Zhang, R. Li, N. Ma, H. Wei, X.Y. Zhang, "Conductive and tough smart poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels hybridized by green deep eutectic solvent", *Macromol. Chem. Phys.*, 2021, 222, 2000301, 2021
- [123] a) J. Wang, B. Zhan, S. Zhang, Y. Wang, L. Yan, "Freeze-resistant, conductive, and robust eutectogels of metal salt-based deep

- eutectic solvents with poly(vinyl alcohol)", *Appl. Polym. Mater. (ACS)*, **4**, 2057–2064, 2022, <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01899>, b) A.P. Bendoy, H.G. Zeweldi, M.J. Park, H.K. Shon, H. Kim, W.-J. Chung, G. M. Nisola, "Thermo-responsive hydrogel with deep eutectic mixture co-monomer as drawing agent for forward osmosis", *Desalination*, **542**, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116067>,
- [124] Y. Feng, J. Yu, D. Sun, C. Dang, W. Ren, C. Shao, R. Sun, "Extreme environment- adaptable and fast self-healable eutectogel triboelectric nanogenerator for energy harvesting and self-powered sensing", *Nano Energy*, **98**, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2022.107284>,
- [125] a) H. Zhang, T. Gao, L. Jiang, X. Meng, J. Wang, N. Ma, H. Wei, X. Zhang, "Conductive and transparent poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels with tunable LCST copolymerized by the green acrylamide-based deep eutectic solvent", *Eur. Polym. J.*, **173**, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111266>, b) V.E. Zhivulin, E.A. Trofimov, O.V. Zaitseva, D.P. Sherstyuk, N.A. Cherkasova, S.V. Taskaev, D.A. Vinnik, Y.A. Alekhina, N.S. Perov, K.C.B. Naidu, H.I. Elsaeedy, M.U. Khandaker, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, A.V. Trukhanov, S.V. Trukhanov, "Preparation, phase stability, and magnetization behavior of high entropy hexaferrites", *iScience*, **26**, 107077, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.107077>, c) J.A. Kotelnikova, T. Zubar, T. Vershinina, M. Panasyuk, O. Kanafyev, V. Fedkin, I. Kubasov, A. Turutin, S. Trukhanov, D. Tishkevich, V. Fedosyuk, A. Trukhanov, "The influence of saccharin adsorption on NiFe alloy film growth mechanisms during electrodeposition", *RSC Adv.* **12**, 35722–35729, 2022, <https://doi.org/10.1039/D2RA07118E>.
- [126] E. J. Gachuz, M.C. -Santillán, K. J.-Moreno, J.M.-Cornejo, A.M.-Richa, A. Andrio, V. Compañ, J. D. M.-Morales, "Electrical conductivity of an all-natural and biocompatible semi-interpenetrating polymer network containing a deep eutectic solvent", *Green Chem.* **22**, 5785-5797. 2020,
- [127] K.F. Wang, H. Wang, J.J. Li, Y.J. Liang, X.-Q. Xie, J.P. Liu, C.N. Gu, Y.F. Zhang, G. Zhang, C.-S. Liu, "Super-stretchable and extreme temperature-tolerant supramolecular-polymer double-network eutectogels with ultrafast in situ adhesion and flexible electrochromic behaviour", *Mater. Horiz.*, **8**, 2520-2532, 2021
- [128] J.M.C. Puguán, P.V. Rathod, P. More, H. Kim, "Achieving transmissive-to-black chromism via engineered dual electro-thermoreponsive single-molecule for full modulation of solar transmittance", *Chem. Eng. J.*, **437**, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135157>,
- [129] P.V. Rathod, J.M.C. Puguán, H. Kim, "Self-bleaching dual responsive poly(ionic liquid) with optical bistability toward climate-adaptable solar modulation", *Chem. Eng. J.*, **422**, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130065>.
- [130] P.V. Rathod, P.P. More, J.M.C. Puguán, H. Kim, "Phase changing poly(ionic liquid) with electrolytic functionality for a single-layer ionogel-based smart window with multi-stimuli response", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **249**, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112048>.
- [131] J. Liu, R. Yang, J. Zhang, Q. Tao, A. Li, Z. Liu, Y. Su, Y. Liu, "Dual-function smart windows with dynamic and fast thermal response for building energy-saving/ storage", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, **249**, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112048>
- [132] 例え a) E.D.How, B.W. Tleimat." Twenty years of work on solar distillation at the University of California". *Solar Energy*, **16**(2), 97–105, 1974, b) T. Hetal K., D.V. Bhatt. "Renewable resources used for seawater desalination". *Int. J. Adv. Engineering Res. & Studies*, **1**(1), 35-41. 2011, c) L. Garzia-Rodriguez. "Seawater desalination driven by renewable energies: a review", *Desalination*, (143), 103–113, 2002, d) J. S. Mehta, "Impending Power Demand and Innovative Energy Paths", pp143-156 (A Comparative Study of Sea Water Desalination Technologies Driven By Solar Power), ISBN: 978-93-83083-84-8, e) R. Alrowais, M. W. Shahzad, M. Burhan, M.T. Bashir, Q. Chen, B. B. Xu, M. Kumja, C. N. Markide, Kim Choon Ng, "A thermally-driven seawater desalination system: Proof of concept and vision for future sustainability", *Case Studies in Thermal Engineering*, **35**, 102024, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102084>, f) 文献[2], Ch.10, pp849 - 867,
- [133] a) X. Wu, G.Y. Chen, G. Owens, D. Chu, H. Xu, "Photothermal materials: a key platform enabling highly efficient water evaporation driven by solar energy", *Mater. Today Energy*, **12**, 277–296, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.02.001>, b) M. Gao, L. Zhu, C.K. Peh, G.W. Ho, "Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production", *Energy Environ. Sci.*, **12**, 841–864, 2019, <https://doi.org/10.1039/C8EE01146J>, c) P. Tao, G. Ni, C. Song, W. Shang, J. Wu, J. Zhu, G. Chen, T. Deng, "Solar-driven interfacial evaporation", *Nature Energy*, **3**, [12], 1031-1041, 2018, d) P. Zhang, Q. Liao, H. Yao, Y. Huang, H. Cheng, L. Qu, "Direct solar steam generation system for clean water production", *Energy Storage Mater.* **18**, 429–446, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.006>, e) X. Hu, J. Zhu, "Tailoring aerogels and related 3D macroporous monoliths for interfacial solar vapor generation", *Adv. Funct. Mater.*, **30**, 1907234, 2020, <https://doi.org/10.1002/adfm.201907234>, f) F. Zhao, Y. Guo, X. Zhou, W. Shi, G. Yu, "Materials for solar-powered water evaporation", *Nat. Rev. Mater.*, **5**, 388–401, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0182-4>, g) Cavusoglu, A. H., Chen, X., Gentine, P., & Sahin, O, "Potential for natural evaporation as a reliable renewable energy resource". *Nature Communications*, **8**, 617-, 2017,
- [134] a) Z. Y. Deng, J. H. Zhou, L. Miao, C. Y. Liu, Y. Peng, L. X. Sun, S. Tanemura, "The emergence of solar thermal utilization: solar-driven steam generation", *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7691-7770, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA01361B>, b) J. H. Zhou, Y. F. Gu, P. F. Liu, P. F. Wang, L. Miao, J. Liu, A. Y. Wei, X. J. Mu, J. L. Li, J. Zhu, "Development and Evolution of the System Structure for Highly Efficient Solar Steam Generation from Zero to Three Dimensions", *Adv. Funct. Mater.* 1903255-75 (20pages), 2019, [doi:10.1002/adfm.201903255](https://doi.org/10.1002/adfm.201903255), c) X.J. Mu, Y. F. Gu, P. F. Wang, A. Y. Wei, Y. Z. Tian, J. H. Zhou, Y. L. Chen, J. H. Zhang, Z. Q. Sun, J. Liu, L. X. Sun, S. Tanemura, L. Miao, "Strategies for breaking theoretical evaporation limitation in direct solar steam generation", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **220**, 110842, 2021,
- [135] a) O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Nordlander, N. J. Halas, "Solar vapor generation enabled by nanoparticles", *ACS Nano*, **7**, 42-49. 2013, [https://www.researchgate.net/profile/Oara-Neumann/publication/233534551\\_Solar\\_Vapor\\_Generation\\_Enabled\\_by\\_Nanoparticles/links/5cc9b33992851c8d2213e01d/Solar-Vapor-Generation-Enabled-by-Nanoparticles.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Oara-Neumann/publication/233534551_Solar_Vapor_Generation_Enabled_by_Nanoparticles/links/5cc9b33992851c8d2213e01d/Solar-Vapor-Generation-Enabled-by-Nanoparticles.pdf), b) O. Neumann, C. Feronti, A. D. Neumann, A. Dong, K. Schell, B. Lu, E. Kim, M. Quinn, S. Thompson, N. Grady, P. Nordlander, M. Oden and N. J.



Halas, "Compact solar autoclave based on steam generation using broadband light-harvesting nanoparticles", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**, 11677–11681, 2013.

[136] 上田先生の超微粒子に関する論文、解説論文は国際誌含め多数有るが、比較的下載の易しい日本語の論文 2 編と共同執筆冊子を挙げる。a) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda, "Growth of CdS smoke particles prepared by evaporation in inert gases", *Japan. J. Appl. Phys.*, **2** (1963), 702. b) 上田良二, "超微粒子研究の生い立ちと将来展望", *応用物理*, **50** (2), 174-177, 1981, <http://id.ndl.go.jp/bib/2302895>, c) 上田良二, "超微粒子への序説" in "改訂 超微粒子--新しい金属伝導物質をさぐる--", 固体物理 特集号, アグネ出版、東京, 1984 (original は 1977 年刊), <https://www.agne.co.jp/kotaibutsuri/kota3002.htm>,

[137] a) S. Yatsuya, K. Mihama and R. Uyeda, "Sintering and Gas Desorption Behavior of Ultrafine Copper Powder", *Jap. J. Appl. Phys.*, **13**, 749, 1974, b) 八谷繁樹, 赤穂博司, "新超微粒子作製法-- VEROS 法とその特徴", in "固体物理 特集号 "超微粒子", pp231--235, 1977 (文献 [136 c] の original 版) ", c) S. Yatsuya, Y. Tsukasaki, K. Mihama, R. Uyeda, "Magnetic Properties of Ferromagnetic Ultrafine Particles Prepared by Vacuum Evaporation on Running Oil Substrate", *J. Crystal Growth*, **45**, 490-500, 1978, d) 八谷繁樹, "流動 油面上真空蒸着(VEROS)法で作られた金属微粉末", *日本金属学会会報*, **18** (5), 377-379, 1979,

[138] K. Domen, K. Maeda, "Direct Water Splitting Under Visible Light", *Chemistry - A Euro. J.*, **19**, 17283 -17287, 2013, [doi.org. 10.1002/chem.201302139](https://doi.org/10.1002/chem.201302139),

[139] H. Ghasemi, G. Ni, A.M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic, G. Chen, "Solar steam generation by heat localization", *Nat. Commun.*, **5**, 4449, 2014, <https://doi.org/10.1038/ncomms5449>.

[140] a) Z. Wang, Y. Liu, P. Tao, Q. Shen, N. Yi, F. Zhang, Q. Liu, C. Song, D. Zhang, W. Shang, T. Deng, "Bio-Inspired evaporation through plasmonic film of nanoparticles at the air-water interface", *Small*, **10** (16), 3234 – 3239, 2014, <https://doi.org/10.1002/sml.201401071>, b) D.W Zhao, H.Z. Duan, S.T. Yu, Y. Zhang, J. Q. He, X. J. Quan, P. Tao, W. Shang, J. B. Wu, C. G. Song & T. Deng, "Enhancing Localized Evaporation through Separated Light Absorbing Centers and Scattering Centers", *Scientific Reports*, **5**, 17276, 2015, DOI: 10.1038/ srep17276,

[141] Xu L, Han G, Hu J, He Y, Pan J, Li Y, Xiang J., "Hydrophobic coating- and surface active solvent-mediated self-assembly of charged gold and silver nanoparticles at water-air and water-oil interfaces", *Phys Chem Chem Phys*, **11**(30), 6490-6497, 2009,

[142] a) Y. Zeng, J. Yao, B. A. Horri, K. Wang, Y. Wu, D. Li and, H. Wang, "Solar evaporation enhancement using floating light-absorbing magnetic particles ", *Energy Environ. Sci.*, **4**, 4074–4078, 2011, b) Cai L, Chen TB, Gao D, Zheng GD, Liu HT, Pan TH, "Influence of forced air volume on water evaporation during sewage sludge bio-drying", *Water Res*, **47**(13), 4767-4773, 2013,

[143] a) S. A. Maier, "Plasmonics, Fundamentals & Applications", Springer, N.Y., 2007, [https://doi.org/ 10.1007/0-387-37825-1\\_5](https://doi.org/10.1007/0-387-37825-1_5), b) S. A. Maier, "Plasmonics: Metal Nanostructures for Subwavelength Photonic Devices", *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, **12** (6), 1214-1220, 2007, [doi.org. 10.1109/ JSTQE.2006.879582](https://doi.org/10.1109/JSTQE.2006.879582), c) Dey, D., Schatz, G.C., "Plasmonic surface lattice resonances in nanoparticle arrays". *MRS Bulletin*, **49**, 421–430, 2024. <https://doi.org/10.1557/s43577-023-00629-x>, d) M. Locarno, D.Brinks, "Analytical calculation of plasmonic resonances in metal nanoparticles: A simpleguide", *Am. J. Phys.*, **91**, 538–546 , 2023, <https://doi.org/10.1119/5.0094967>,

[144] El-Sayed, Mostafa A. "Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes.", *Accounts of Chemical Research*, **34** (4), 257-264, 2001

[145] Kelly, K. Lance, *et al.* "The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment." *J. Phys. Chem.*, **B 107**(3), 668-677, 2003,

[146] Brown, Ken B., *et al.* "Optical properties and plasmonic effects of nickel nanoparticles." *J. Nanomaterial*, **12**, 1, 2012,

[147] Wang, Jun, *et al.* "Localized surface plasmon resonance in Cu<sub>2</sub>O nanocubes and octahedra with different sizes.", *Appl. Phys. Lett.*, **104** (15), 153101, 2014

[148] G. Kresse F. Jurge, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set." *Phys. Rev. B* **54** (16), 11169, 1996,

[149] a) S. Link and M. A. El-Sayed, "Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4212–4217, 1999, b) Link, S., & El-Sayed, M. A. "Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals", *International Reviews in Physical Chemistry*, **19**(3), 409–453. 2000, [https://doi.org/10.1080/ 01442350050034180](https://doi.org/10.1080/01442350050034180),

[150] a) P. Wang, "Emerging investigator series: the rise of nano-enabled photothermal materials for water evaporation and clean water production by sunlight ", *Environ. Sci.: Nano*, **5**, 1078-, 2018, b) H. Song, Y. Liu, Z. Liu, M. H. Singer, C. Li, A. R. Cheney, D. Ji, L. Zhou, N. Zhang, X. Zeng, Z. Bei, Z. Yu, S. Jiang, Q. Gan, "Cold Vapor Generation beyond the Input Solar Energy Limit ", *Adv. Sci.*, **5**, 1800222, 2018,

[151] a) Z. Y. Deng, P. F. Liu, J. H. Zhou, L. Miao, Y. Peng, H. Su, P. F. Wang, X. Y. Wang, W. J. Cao, F. M. Jiang, L. X. Sun, S. Tanemura, "A Novel Ink-Stained Paper for Solar Heavy Metal Treatment and Desalination", *Sol. RRL.*, **2** (10), 1800073 ( 9 pages), 2018, [doi: 10.1002/solr.201800073](https://doi.org/10.1002/solr.201800073), b) Z. Y. Deng, L. Miao, P. F. Liu, J. H. Zhou, P. F. Wang, Y. F. Gu, X. Y. Wang, H. F. Cai, L. X. Sun, S. Tanemura, "Extremely high water-production created by a nanoink-stained PVA evaporator with embossment structure", *Nano Energy*, **55**, 368-376, 2019, b[152] [152] P. F. Liu, L. Miao, Z. Y. Deng, J. H. Zhou, H. Su, L. X. Sun, S. Tanemura, W. J. Cao, F. G. Jiang, L. D. Zhao, "A mimetic transpiration system for record high conversion efficiency in solar steam generator under one-sun ", *Mat. Today Ene.*, **8**, 166-173, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.04.004>,

[153] 文献 [108]の Ch.7, pp 122, 124- 138,

[154] G. Ni, N. Miljkovic, H. Ghasemi, X. Huang, S. V. Boriskina, C. Lin, J. Wang, Y. Xu, M. M. Rahman, T. Zhang, G. Chen, "Volumetric solar heating of nanofluids for direct vapor generation", *Nano Energy*, **17**, 290 – 301, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.08.021>,

[155] a) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. Dao, T. Nagao, "Enhanced Solar Light Absorption and Photoelectrochemical

Conversion Using TiN Nanoparticle-Incorporated C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-C Dot Sheets“, *Opt. Mater. Express*, **6**, 640, 2016, b) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, T. Nagao, “Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers“, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 2343–2348, 2016

[156] X. Wang, G. Ou, N. Wang and H. Wu, “Graphene-based Recyclable Photo-Absorbers for High-Efficiency Seawater Desalination“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 9194–9199.

[157] L. Zhou, Y. Tan, D. Ji, B. Zhu, P. Zhang, J. Xu, Q. Gan, Z. Yu, J. Zhu, “Self-assembly of highly efficient, broadband plasmonic absorbers for solar steam generation“, *Sci. Adv.*, **2**, 9194-9199 (e1501227), 2016,.

[158] A. Miyata, S. Setoh, “Researches on the anodic film of aluminium, II. Anodic behaviours of aluminium in aqueous solutions of oxalic acid“. *Science Papers of the Institute for. Physics and Chemistry Research, Tokyo*. **19**, 237, 1932.

[159] S. M. Sajadi, N. Farokhnia, P. Irajizad, M. Hasnain, H. Ghasemi, “Flexible artificially-networked structure for ambient/high pressure solar steam generation“, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 4700–4705, 2016,

[160] M.S. Zielinski, J.-W. Choi, T. La Grange, M. Modestino, S.M.H. Hashemi, Y. Pu, S. Birkhold, J.A. Hubbell, D. Psaltis, “Hollow mesoporous plasmonic nanoshells for enhanced solar vapor generation“, *Nano Lett.* **16** (2016) 2159–2167, 2016, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03901>,

[161] J. Zeng, Y. Xuan, “Tunable full-spectrum photo-thermal conversion features of magnetic-plasmonic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiN nanofluid“, *Nano Energy*, **51**, 754–763, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.07.034>.

[162] X. Yang, Y. Yang, L. Fu, M. Zou, Z. Li, A. Cao, Q. Yuan, “An ultrathin flexible 2D membrane based on single-walled nanotube-MoS<sub>2</sub> hybrid film for highperformance solar steam generation“, *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704505, 2018, <https://doi.org/10.1002/adfm.201704505>.

[163] X. Li, W. Xu, M. Tang, L. Zhou, B. Zhu, S. Zhu, J. Zhu, “Graphene oxide-based efficient and scalable solar desalination under one sun with a confined 2D water path“, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **113**, 13953–13958, 2016, <https://doi.org/10.1073/pnas.1613031113>.

[164] Y. Sui, D. Hao, Y. Guo, Z. Cai, B. Xu, “A flowerlike sponge coated with carbon black nanoparticles for enhanced solar vapor generation“, *J. Mater. Sci.* **55** (2020) 298–308, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03977-9>.

[165] X. Li, R. Lin, G. Ni, N. Xu, X. Hu, B. Zhu, G. Lv, J. Li, S. Zhu, J. Zhu, “Threedimensional artificial transpiration for efficient solar waste-water treatment“, *Natl. Sci. Rev.* **5**, 70–77, 2018, <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx051>.

[166] S. Liu, C. Huang, Q. Huang, F. Wang, C. Guo, “A new carbon-black/cellulosesponge system with water supplied by injection for enhancing solar vapor generation“, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 17954–17965, 2019, <https://doi.org/10.1039/C9TA02913C>.

[167] H. Liang, Q. Liao, N. Chen, Y. Liang, G. Lv, P. Zhang, B. Lu, L. Qu, “Thermal efficiency of solar steam generation approaching 100 % through capillary water transport“, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 19041–19046, 2019, <https://doi.org/10.1002/anie.201911457>, 19041–19046.

[168] X. Li, J. Li, J. Lu, N. Xu, C. Chen, X. Min, B. Zhu, H. Li, L. Zhou, S. Zhu, T. Zhang, J. Zhu, “Enhancement of interfacial solar vapor generation by environmental energy“, *Joule*, **2**, 1331–1338, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.004>.

[169] H. Cheng, X. Liu, L. Zhang, B. Hou, F. Yu, Z. Shi, X. Wang, “Self-floating Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ poly (vinylidene fluoride) composites on polyurethane sponges for efficient solar water purification“, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **203**, 110127, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110127>

[170] J. Li, X. Zhou, P. Mu, F. Wang, H. Sun, Z. Zhu, J. Zhang, W. Li, A. Li, “Ultralight biomass porous foam with aligned hierarchical channels as salt-resistant solar steam generators“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 798 – 806, 2020, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b18398>.

[171] Q. Fang, T. Li, Z. Chen, H. Lin, P. Wang, F. Liu, “Full biomass-derived solar stills for robust and stable evaporation to collect clean water from various water-bearing media“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 10672 – 10679, 2019, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b00291>.

[172] J. Liu, Q. Liu, D. Ma, Y. Yuan, J. Yao, W. Zhang, H. Su, Y. Su, J. Gu, D. Zhang, “Simultaneously achieving thermal insulation and rapid water transport in sugarcane stems for efficient solar steam generation“, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 9034–9039, 2019, <https://doi.org/10.1039/C9TA00843H>.

[173] P.F. Liu, L. Miao, Z. Deng, J. Zhou, Y. Gu, S. Chen, H. Cai, L. Sun, S. Tanemura, “Flame-treated and fast-assembled foam system for direct solar steam generation and non-plugging high salinity desalination with self-cleaning effect“, *Appl. Energy*, **241**, 652–659, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.02.030>.

[174] N. Xu, X. Hu, W. Xu, X. Li, L. Zhou, S. Zhu, J. Zhu, “Mushrooms as efficient solar steam-generation devices“, *Adv. Mater.* **29**, 1606762, 2017, <https://doi.org/10.1002/adma.201606762>.

[175] K.-K. Liu, *et al.*, “Woodegraphene oxide composite for highly efficient solar steam generation and desalination“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 7675e7681, 2017,

[176] G. Xue, *et al.*, “Robust and low-cost flame-treated wood for highperformance solar steam generation“, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 15052e15057, 2017,

[177] H. Liu, *et al.*, “High-performance solar steam device with layered channels: artificial tree with a reversed design“, *Adv. Energy Mater.*, 1701616, 2017,

[178] C. Jia, *et al.*, “Rich mesostructures derived from natural woods for solar steam generation“, *Joule*, **1**, 588e599, 2017,

[179] C. Chen, *et al.*, “Highly flexible and efficient solar steam generation device“, *Adv. Mater.* **29**, 1701756, 2017,

[180] A. Gutierrez-Pardo, J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-Lopez, J. Martínez-Fernandez, “Characterization of porous graphitic monoliths from pyrolyzed wood“, *J. Mater. Sci.*, **49**, 7688e7696, 2014,

[181] K.E. Pappacena, *et al.*, “Effect of pyrolyzation temperature on wood-derived carbon and silicon carbide“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 3069e3077, 2009,

[182] L. Zhang, B. Tang, J. Wu, R. Li, P. Wang, “Hydrophobic light-to-heat conversion membranes with self-healing ability for

interfacial solar heating”, *Adv. Mater.*, **27**, 4889e4894, 2015,

[183] Y. Wang, L. Zhang, P. Wang, “Self-floating carbon nanotube membrane on macroporous silica substrate for highly efficient solar-driven interfacial water evaporation”, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 1223e1230, 2016,

[184] X. Li, *et al.*, “Graphene oxide-based efficient and scalable solar desalination under one sun with a confined 2D water path”, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, 13953e13958, 2016,

[185] M. Morciano, *et al.*, “Efficient steam generation by inexpensive narrow gap evaporation device for solar applications”, *Sci. Rep.* **7**, 11970, 2017,

[186] Y. Li, *et al.*, “3D-printed, all-in-one evaporator for high-efficiency solar steam generation under 1 sun illumination”, *Adv. Mater.* **29**, 1700981, 2017.

[187] B. Yao, J. Zhang, T. Kou, Y. Song, T. Liu, Y. Li, “Paper-Based Electrodes for Flexible Energy Storage Devices”, *Adv. Sci.*, **4**, 1700107, 2017.

[188] H. Song, Y. Liu, Z. Liu, M.H. Singer, C. Li, A.R. Cheney, D. Ji, L. Zhou, N. Zhang, X. Zeng, Z. Bei, Z. Yu, S. Jiang, Q. Gan, “Cold vapor generation beyond the input solar energy limit”, *Adv. Sci.* **5**, 1800222, 2018, <https://doi.org/10.1002/adv.201800222>.,

[189] L. Huang, H. Jiang, Y. Wang, Z. Ouyang, W. Wang, B. Yang, H. Liu, X. Hu, “Enhanced water yield of solar desalination by thermal concentrated multistage distiller”, *Desalination*, **477**, 114260, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114260>.

[190] X. Li, X. Min, J. Li, N. Xu, P. Zhu, B. Zhu, S. Zhu, J. Zhu, “Storage and recycling of interfacial solar steam enthalpy”, *Joule*, **2**, 2477–2484, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.008>.

[191] W. Wang, Y. Shi, C. Zhang, S. Hong, L. Shi, J. Chang, R. Li, Y. Jin, C. Ong, S. Zhuo, P. Wang, “Simultaneous production of fresh water and electricity via multistage”, *Nature Communications*, **10**, 3012, 2019,

[192] G. Hu, Y. Cao, M. Huang, Q. Wu, K. Zhang, X. Lai, J. Tu, C. Tian, J. Liu, W. Huang, L. Ding, “Salt-resistant carbon nanotubes/polyvinyl alcohol hybrid gels with tunable water transport for high-efficiency and long-term solar steam generation”, *Energy Technol.*, **8**, 2020, 1900721, <https://doi.org/10.1002/ente.201900721>.

[193] a) L. Miao, M. Zhang, S. Tanemura, T. Tanaka, Y.P. Kang, G. Xu, “Feasibility Study on the Use of a Solar Thermoelectric Cogenerator Comprising a Thermoelectric Module and Evacuated Tubular Collector with Parabolic Trough Concentrator”, *Journal of Electronic Materials*, **41**, 2012, [doi: 10.1007/s11664-012-2076-8](https://doi.org/10.1007/s11664-012-2076-8), b) M. Zhang, L. Miao, Y.P. Kang, S. Tanemura, C. A.J. Fisher, G. Xi, C. X. Li, G. Z. Fan, “Efficient, low-cost solar thermoelectric cogenerators comprising evacuated tubular solar collectors and thermoelectric modules”, *Applied Energy*, **109**, 51–59, 2013, c) C. Li, M. Zhang, L. Miao, J. H. Zhou, Y. K. Kang, C.A.J. Fisher, K. Ohno, Y. Shen, H. Lin, “Effects of environmental factors on the conversion efficiency of solar thermoelectric co-generators comprising parabolic trough collectors and thermoelectric modules without evacuated tubular collector”, *Energy Conversion and Management*, **86**, 944–951, 2014, d) L. Miao, Y.P. Kang, C. Li, S. Tanemura, C.L. Wan, Y. Iwamoto, Y. Shen, H. Lin, “The experimental performance of a solar thermoelectric co-generator comprising thermoelectric modules and parabolic trough collector without evacuated tube”, *J. Electron. Mater.* **44**, 1972–1983, 2015, [doi: 10.1007/s11664-015-3626-7](https://doi.org/10.1007/s11664-015-3626-7), e) 苗 蕾、種村 榮, “ダイナミックな中国の太陽熱利用産業の現状”, ソーラーシステムズ、127号, 32–42, 2012,

[194] M. Telkes, “Solar Thermoelectric Generators”, *J. Appl. Phys.* **25**, 765, 1954.

[195] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit”, *Nature*, **413**, 597–602, 2001, <https://doi.org/10.1038/35098012>,

[196] T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. LaForge, “Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices”, *Science*, **297**, 2229–2232, 2002, [doi: 10.1126/science.1072886](https://doi.org/10.1126/science.1072886),

[197] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, and M.G. Kanatzidis, “Cubic  $\text{AgPb}_{10}\text{SbTe}_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit”, *Science*, **303**, 818, 2004.

[198] C.B. Vining, “An Inconvenient Truth About Thermoelectrics”, *Nat. Mater.* **8**, 83, 2009.

[199] D.M. Rowe, “*Thermoelectrics Handbook Nano to Macro* (Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006).

[200] J.H. Yang and F.R. Stabler, *J. Electron. Mater.* **38**, 1245, 2009.

[201] L. Bell, *Science* **321**, 1457 (2008).

[202] 9. D. Kraemer, B. Poudel, H.P. Feng, J.C. Caylor, B. Yu, X. Yan, Y. Ma, X.W. Wang, D.Z. Wang, A. Muto, K. McEnaney, M. Chiesa, Z.F. Ren, and G. Chen, **2**, “High-performance flat-panel solar thermoelectric generators with high thermal concentration”, *Nat. Mater.* **10**, 532, 2011.

[203] J. Karni, “Solar energy: The thermoelectric alternative”, *Nat. Mater.* **10**, 481, 2011.

[204] K. McEnaney, D. Kraemer, Z.F. Ren, and G. Chen, *J. Appl. Phys.*, **110**, 074502, 2011.

[205] W. He, Y.H. Su, S.B. Riffat, J.X. Hou, and J. Ji, “Parametrical analysis of the design and performance of a solar heat pipe thermoelectric generator unit”, *Appl. Energy*, **88**, 5083, 2011.

[206] Cornell Univ. Database: B. Ryu, J. H. Son, S. G. Park, J. W. Chung, H.-J. Lim, S. J. Park, Y. J. Do, S. D. Park, “teMatDb: A High-Quality Thermoelectric Material Database with Self-Consistent ZT Filtering, Fig.1-d”, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2505.19150>,

[207] X. Y. He, S. Kimura, T. Katase, T. Tadano, S. Matsuishi, M. Minohara, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, T. Kamiya, “Inverse-Perovskite  $\text{Ba}_3\text{BO}$  (B = Si and Ge) as a High Performance Environmentally Benign Thermoelectric Material with Low Lattice Thermal Conductivity”, *Adv. Sci.*, **11**, 2307058–2307072, 2024, [doi.org/10.1002/adv.202307058](https://doi.org/10.1002/adv.202307058),

[208] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, *Phys. Rev. B*, **47**, 12727–12732, 1993, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>,

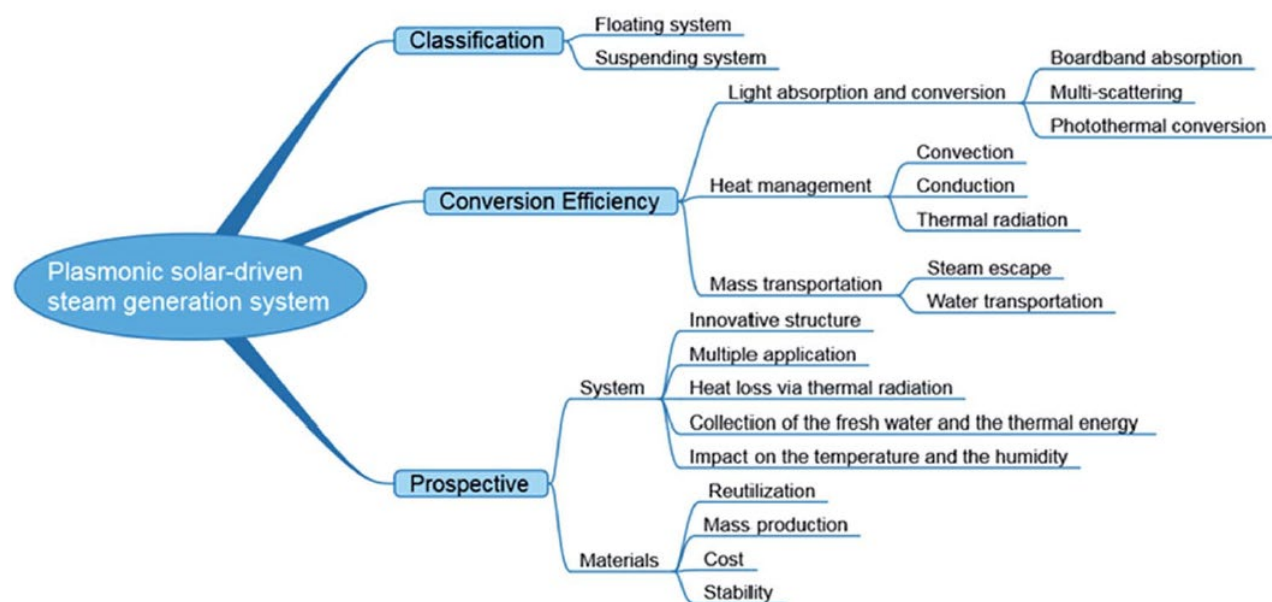
[209] 一次元素の例として、 a) Bi micro-wire array の磁場中 Seebeck 効果を測定して、その enhancement 効果を報告した： Y. Hasegawa, Y. Ishikawa, T. Komine, T. E. Huber, A. Suzuki, H. Morita, H. Shirai, “Magneto-Seebeck coefficient of a bismuth microwire array in a magnetic field”, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 917–919, 2004, <https://doi.org/10.1063/1.1781390>, b) 石英テンプレートに高圧注入された Bi の micro/nano wire array の熱電特性を評価し、低温及び高磁場中で Seebeck 効果の enhancement を報告



- した : Y. Hasegawa, M. Murata, D. Nakamura, T. Taguchi, S. Nakamura, “Thermoelectric Properties of Bismuth Micro/Nanowire Array Elements Pressured into a Quartz Template Mold“, *Journal of Electronic Materials*, **38**, 944-949, 2009, <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0781-8>,
- [210] H.C. Hottel, B.B. Woertz, “Performance of of Flat-Plate Solar- Heat Exchangers”, *ASME*, **14**, 91, 1942,
- [211] [108] の pp120-214、
- [212] 稲田雄二, “脱炭素社会に向けて開発進む蓄熱発電”, 三井物産未来戦略研究所 report、
- [213] C. Crownhart, “夜に蓄え、昼に冷やす ピーク電力需要を抑える冷房システム”, *MIT Tech Review*, \_ 2024,08,08,号、
- [214] MIT Tech Rev. Editorial team, “低環境負荷で豊富な軽元素からなる次世代固体蓄熱材＝東工大 “, *MIT Tech Review*, 2023, 11, 02 号
- [215] F. Marske, J. Dasler, C. Haupt, K. Bacia, T. Hahn, D. Enke, “Influence of surfactant and organic polymers on monolithic shape-stabilized phase change materials synthesized via sol-gel route”, *J. Energy Storage*,, 2022, doi: 10.1016/j.est.2022.10417,
- [216] C. Crownhart, “溶融塩だけじゃない、次世代原子炉技術の現在”, *MIT Tech Review*, 2024 02 08 号、
- [217] MIT Tech. Rev. Editorial team, “2024 年注目 energy 技術(3 点) ”, *MIT Tech. Rev.*, 2024 01 27 号、

## Supplementary Document. for Ch.1-7-3

S0 : Fig. S0, PTM に NPs-PRA を利用する体積型、或いは界面型 DSSG の分類、更にそれらの system の energy 効率向上への考慮要素、発展のために必要とされる System、及び用いる材料それぞれに関わる課題 (after [134 a])



# Supplementary Document. for Ch.1-7-3

**S1 : Table 1, 用いられた NPs (nanoshell, carbob black, hollow meso porous 含む) PTM 別の体積型 DSSG の主要 parameters (aft. [134 a])**

| Materials                                                                | Particle size | Light source     | Power density           | Time period | Mass loss or evaporation rate          | Efficiency | Ref |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------|------------------|-------------------------|-------------|----------------------------------------|------------|-----|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C nanoparticles                          | 500 nm        | Solar simulator  | 1335 W m <sup>-2</sup>  |             | 1.26 L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> |            | 1   |
| SiO <sub>2</sub> -Au core-shell structure                                | 20 nm         | Natural sunlight | 1000 kW m <sup>-2</sup> |             |                                        | 24%        | 2   |
| Mixture of 10 nm gold nanoparticles and 200 nm polystyrene nanoparticles | 100 nm        | 532 nm laser     | 35.36 W m <sup>-2</sup> |             |                                        | 58.9%      | 3   |
| Graphite carbon black                                                    |               | Solar simulator  | 10 kW m <sup>-2</sup>   |             |                                        | 69%        | 4   |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> and reduced graphene oxide composite      | 16 nm         | Solar simulator  | 1 kW m <sup>-2</sup>    |             | 1.12 L m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> | 70%        | 5   |
| 0.1 v% silicon nanoparticles                                             | 100 nm        | Solar simulator  | 0.8 kW m <sup>-2</sup>  | 1200 s      | 150 mg                                 | 55%        | 6   |
| 0.1 v% titanium nitride nanoparticles                                    | 30 nm         | Solar simulator  | 0.8 kW m <sup>-2</sup>  | 1200 s      | 240 mg                                 |            | 7   |
| Graphene-Ag nanoparticles                                                | 50.4 ± 0.9 nm | Solar simulator  |                         |             |                                        |            | 8   |
| Ag/Au hollow mesoporous plasmonic nanoshells                             | 209 ± 3.5 nm  | Solar simulator  | 11 kW m <sup>-2</sup>   | 10 min      | 3.6 mg min <sup>-1</sup>               | 69%        | 9   |

**N.B.:** Light source : 照射光の種類、power density: 照射光の輝度、time period: 照射時間、mass loss or evaporation rate: 実験で失われた水量、または蒸発率、efficiency: 入射光に対して蒸発に使われた energy 比

## 文献、

- 1, Y. Zeng, J. Yao, B. A. Horri, K. Wang, Y. Wu, D. Li and, H. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4074–4078.
- 2, O. Neumann, A. S. Urban, J. Day, S. Lal, P. Nordlander and N. J. Halas, *ACS Nano*, 2013, **7**, 42–49.
- 3, D. Zhao, H. Duan, S. Yu, Y. Zhang, J. He, X. Quan, P. Tao, W. Shang, J. Wu, C. Song and T. Deng, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 17276.
- 4, G. Ni, N. Miljkovic, H. Ghasemi, X. Huang, S. V. Boriskina, C. Lin, J. Wang, Y. Xu, M. M. Rahman, T. Zhang and G. Chen, *Nano Energy*, 2015, **17**, 290–301.
- 5, X. Wang, G. Ou, N. Wang and H. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 9194–9199.
- 6, S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, K. Chen, T. Dao and T. Nagao, *Opt. Mater. Express*, 2016, **6**, 640.
- 7, S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar and T. Nagao, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 2343–2348.
- 8, B. Sharma and M. K. Rabinal, *J. Alloys Compd.*, 2017, **690**, 57–62.
- 9, M. S. Zielinski, J. W. Choi, T. L. Grange, M. Modestino, S. M. Hashemi, Y. Pu, S. Birkhold, J. A. Hubbell and D. Psaltis, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 2159–2167.



Supplementary Document. for Ch.1-7-3

S2: Table 2, 用いられた NPs (film, membrane, nanotube 含む) PTM 別の界面型 DSSG の主要 parameters (aft. [134 a])

| Materials                                             | 粒径       | Porosity [%] | 孔径 (直径)      | Surface chemistry * | 光源 **          | 照射輝度 [kW/m <sup>2</sup> ] | 照射時間     | 質量損失、又は蒸発率***               | 効率 [%] | 参考文献 |
|-------------------------------------------------------|----------|--------------|--------------|---------------------|----------------|---------------------------|----------|-----------------------------|--------|------|
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C NPs                 |          |              |              | Hyd-pho             | S.Sim          | 1.335                     | 5.5h     | 2.3 [L/m <sup>2</sup> h]    |        | 1    |
| Black Au membrane                                     |          |              |              | Hyd-phi             | S.Sim          | 1                         |          | 0.475 [Kg/m <sup>2</sup> h] | 26     | 2    |
| Au NPs film                                           | 18 [nm]  | 40           |              |                     | 523 [nm] laser | 0.0001018                 | 10 min   | 0.4 [mg/s]                  | 44     | 3    |
| Paper based Au film                                   | 17.4[nm] |              |              |                     | S.Sim          | 4.5                       | 15 min   | 1.71 [mg/s]                 | 77.8   | 4    |
| Au-anodic Al oxide membrane                           | 90 [nm]  | 59           | 365 [nm]     |                     | S.Sim          | 4                         | 1h       | 5.2 [kg/m <sup>2</sup> h]   | 90     | 5    |
| Au NPs bio-foam                                       | 13[nm]   | 98           | 20-100 [nm]  |                     | 808 [nm] laser | 0.000051                  |          |                             | 76.3   | 6    |
| Al-anodic Al-oxide membrane                           |          |              | 300[nm]      |                     | S.Sim          | 4                         | 1h       | 5.7 [kg/m <sup>2</sup> h]   | 88.4   | 7    |
| Cauliflower-shaped hierarchical copper nano-structure |          |              |              |                     | S.Sim          | 1                         | 2h       |                             | 62     | 8    |
| Hollow C- beads                                       | 1.5[nm]  |              |              | Hyd-Pho             | S.Sim          | 1                         | 1h       | 1.28 [L/m <sup>2</sup> h]   |        | 9    |
| Exfoliated graphite and C foam                        |          |              | 300-600 [nm] | Hyd-Phi             | S.Sim          | 1                         | 1h       | 1.2 [Kg/m <sup>2</sup> h]   | 64     | 10   |
| Modified exfoliated graphite foam                     |          | 53           | 2-100 [nm]   | Hyd-Phi             | S.Sim          | -                         | -        |                             |        |      |
| N-doped porous graphene                               |          |              | 1-2 [μm]     | Hyd-Phi             | S.Sim          | 1                         |          | 1.50 [Kg/m <sup>2</sup> h]  | 80     | 11   |
| Polypyrrole coating on SUS                            |          |              |              | Hyd-Phi             | S.Sim          | 1                         | 2        | 0.92 [kg/m <sup>2</sup> h]  | 58     | 12   |
| Cu <sub>2</sub> S <sub>4</sub> Nano-crystal film      |          |              |              |                     | IR lamp        | 1.006                     | 15 [min] | 425.7 [mg]                  | 77.1   | 13   |
| Reduced graphene oxide - sodium alginate-CNTaerogel   |          |              |              | Hyd-Phi             | S.Sim          | 1                         | 1 h      | 1.62 [Kg/m <sup>2</sup> h]  | 83     | 14   |

\* Hyd-Pho: Hydrophobic, Hyd-Phi: Hydrophilic; \*\* S.Sim: Solar simulator; \*\*\* 単位が異なるので比較は慎重に。

N.B. porosity: PTM に使用された多孔体の全体積に対しての空隙（孔）体積の割合, surface chemistry: PTM 表面の水との親和性、効率: 入射光に対して蒸発に使われた energy 比。

# 文献

- 1, Y. Zeng, J. Yao, B. A. Horri, K. Wang, Y. Wu, D. Li and, H. Wang, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4074–4078.
- 2, K. Bae, G. Kang, S. K. Cho, W. Park, K. Kim and W. J. Padilla, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1010
- 3, Z. Wang, Y. Liu, P. Tao, Q. Shen, N. Yi, F. Zhang, Q. Liu, C. Song, D. Zhang, W. Shang and T. Deng, *Small*, 2014, **10**, 3234–3239.
- 4, Y. Liu, S. Yu, R. Feng, A. Bernard, Y. Liu, Y. Zhang, H. Duan, W. Shang, P. Tao, C. Song and T. Deng, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 2768–2774.
- 5, L. Zhou, Y. Tan, D. Ji, B. Zhu, P. Zhang, J. Xu, Q. Gan, Z. Yu, L. Tian, J. Luan, K. Liu, Q. Jiang, S. Tadepalli, M. K. Gupta, R. R. Naik and S. Singamaneni, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 609–616.
- 6, L. Zhou, Y. Tan, J. Wang, W. Xu, Y. Yuan, W. Cai, S. Zhu and J. Zhu, *Nat. Photonics*, 2016, **10**, 393–398.
- 7, P. Fan, H. Wu, M. Zhong, H. Zhang, B. Bai and G. Jin, *Nanoscale*, 2016, **8**, 14617–14624.
- 8, Y. Zeng, K. Wang, J. Yao and H. Wang, *Chem. Eng. Sci.*, 2014, **116**, 704–709.
- 9, H. Ghasemi, G. Ni, A. M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic and G. Chen, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4449.
- 10, S. M. Sajadi, N. Farokhnia, P. Irajizad, M. Hasnain and H. Ghasemi, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 4700–4705.
- 11, Y. Ito, Y. Tanabe, J. Han, T. Fujita, K. Tanigaki and M. Chen, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4302–4307.
- 12, L. Zhang, B. Tang, J. Wu, R. Li and P. Wang, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4889–4894.
- 13, C. Zhang, C. Yan, Z. Xue, W. Yu, Y. Xie and T. Wang, *Small*, 2016, **12**, 5320–5328.
- 14, X. Hu, W. Xu, L. Zhou, Y. Tan, Y. Wang, S. Zhu and J. Zhu, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1604031.

## Supplementary Document for Ch.1-7-3

### S3.3D 蒸発器 (PTM 構造) を有する DSSG の energy 束、蒸発潜熱、熱交換率、及び蒸発総 enthalpy の計算式

3D PTM (側面の厚さが大きいので、投影面積よりも実際の蒸発面積が大きい材料) では、図 32 とは異なって、PTM 側面からの熱流束  $Q_s$  (熱放射損失分と強制対流損失分が含まれる) が無視できないので、energy 束の balance 式は少し異なる。2D PTM と界面型の場合は図 32 と同じ balance 式となる。構造次元がスプレー型の場合、体積水への  $Q_{cd}$  は無視できる。

PTM の太陽光からの受熱 energy 束  $Q_{rcv}$  は式 (1) で与えられる。

$$Q_{rcv} = C_{opt} \times I_{nom} \times \alpha \quad (1)$$

ここに、 $C_{opt}$ : 入射太陽 energy 束の光学系集光率、 $I_{nom}$ : 名目上の入射 energy=PTM の水平断面上の直達日射強度  $I$  から PTM の太陽光反射率分を減じた  $I(1-\rho)$  ( $=1 \text{ [kW/m}^2]$ )、及び、 $\alpha$ : PTM の全半球吸収率。

3D PTM 加熱面 ( $T_t > T_{env}$ ) から PTM 内部に流入する energy 束  $Q_{net}$  は PTM 表面から大気中への放射損失 energy 束  $Q_r$  と大気の流れによる強制対流損失 energy 束  $Q_{ct}$  から次式で与えられる

$$Q_{net} = Q_{rcv} - Q_r - Q_{ct} \quad (2)$$

吸収された  $Q_{net}$  から水の蒸発に必要な正味の energy 束 (=水の潜熱、水は周りから熱を奪い蒸発する)  $Q_{evp}$  は次式となる。 $Q_{cd}$  は 3D PTM から体積水への熱伝導損失。

$$Q_{evp} = Q_{net} - Q_{cd} - Q_s \quad (3)$$

(2) 式を用いれば

$$Q_{evp} = Q_{rcv} - (Q_r + Q_{ct} + Q_{cd} + Q_s) \quad (4)$$

括弧で括った項は、3D PTM からの全損失 energy 束。PTM top からの熱放射 energy 束、 $Q_r$  は top の温度  $T_t$  と外部環境の温度  $T_{env}$  を用いれば、Stephan-Boltzmann 式から式 (5)となる。

$$Q_r = \varepsilon \sigma (T_t^4 - T_{env}^4) \quad (5)$$

一方、PTM top 面からの強制対流熱損失 energy 束  $Q_{ct}$  は、top 面からの強制対流による熱移動係数  $h_t$  を用いて、次式で書かれる。

$$Q_{ct} = h_t (T_t - T_{env}) \quad (6)$$

側面からの損失熱 energy 束は、top 面と同様な形式

$$Q_s = h_s (T_s - T_{env}) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{env}^4) \quad (7)$$

を持つ。 $Q_{cd}$  は、水の熱容量:  $C$ 、体積水の重量:  $n$ 、太陽光照射のよって上昇した温度:  $\Delta T$ 、によって次式で評価される

$$Q_{cd} = C \cdot n \cdot \Delta T \quad (8)$$

もし、 $T_t < T_{env}$  ならば、PTM から外部環境に熱 energy 束が逃げる (熱損失) のではなく、PTM は外部から放射及び強制対流の流入熱によって熱を gain し、温度を上昇させる。

次に、3D 蒸発器 DSG の熱変換効率  $\eta$  は次式で書かれる[1]

$$\eta = \dot{m} H_{LV} / C_{opt} I_{nom} \quad (9)$$



ここに  $m$  : DSSG の蒸発速度、 $H_{LV}$  : 水から蒸気への相変化の total enthalpy で 式 (10) で書直される [2]。

$$H_{LV} = C\Delta T_l + \Delta H_{vap} \quad (10)$$

ここに、 $C$  : 水の熱容量、 $\Delta T_l$  : PTM 表面温度と外界温度の差、 $\Delta H_{vap}$  : 水から蒸気への相変化の潜在 enthalpy (定義: 物質が状態変化をする際の enthalpy の変化量。Enthalpy は、システム内の総 energy 量 (内部 energy +  $pV$ 、 $p$  : 圧力、 $V$  : 体積) を示す熱力学関数)。物質の相変化を起こす際に enthalpy が変化することで、潜熱 (latent heat) を含むエネルギーの変化が説明できる) を表す。

Yu のグループ[3, 4]は、3D ネットワークを形成する架橋ポリマーを持つ hydrogel (水和ゲル) 内で、水が自由水、結合水、中間水の 3 つの状態 で存在すると提案した。異なる水の状態により、水/ポリマー結合、水/水結合の弱化、および通常の水/水結合などの分子間水素結合がさまざまな強度を示す。これらは蒸発のエネルギー demand を減少させるために、相当蒸発 (equivalent evaporation: ある環境や実験条件下での水の蒸発量を比較するための指標。異なる条件下での蒸発の効果を同じにするために、どれだけの水が蒸発する必要があるかを表す。具体的に言うと、気温、湿度、風速、太陽放射などの要因が蒸発速度に影響を与えるが、相当蒸発の概念を使うことで、異なる条件下での蒸発量を比較できる。一例として、気温が高く湿度が低い環境と、気温が中程度で湿度が高い環境があるとする。それぞれの環境で蒸発する水の量は異なるが、相当蒸発の概念を使うことで、環境因子を抜きにして比較できる) を減少させることができる。さすれば、hydrogel 内の水の蒸発 enthalpy  $U_{in}$  は以下のように推定可能となる[3]。

$$U_{in} = \Delta H_{water} n_0 = \Delta H_{vap} n_g \quad (11)$$

ここに、記号、 $\Delta H_{water}$  : 純水の蒸発 enthalpy、 $n_0$  : 体積水の重量変化量、 $\Delta H_{vap}$  : 既に式 (10) で説明、及び、 $n_g$  : hydrogel 内の水の重量変化量 をそれぞれ意味する。

これらの関係式から、Zhu 等の蒸発速度の限界値 1.47 [kg/m<sup>2</sup>h] の改善を図り、入射光に対する蒸発効率を上昇させるための新しい戦略 (①環境からの温熱エネルギーの harvest、②水蒸発時の潜熱を再利用する、及び、③潜在蒸発 enthalpy を低減する) の具体化が見えてくる。

## 参考文献

- [1] H. Ghasemi, G. Ni, A.M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic, G. Chen, “Solar steam generation by heat localization”, *Nat. Commun.* **5** (2014) 4449, <https://doi.org/10.1038/ncomms5449>.
- [2] Z. Liu, H. Song, D. Ji, C. Li, A. Cheney, Y. Liu, N. Zhang, X. Zeng, B. Chen, J. Gao, Y. Li, X. Liu, D. Aga, S. Jiang, Z. Yu, Q. Gan, “Extremely cost-effective and efficient solar vapor generation under nonconcentrated illumination using thermally isolated black paper”, *Glob. Chall.* **1** (2017) 1600003, <https://doi.org/10.1002/gch2.201600003>.
- [3] X. Zhou, F. Zhao, Y. Guo, B. Rosenberger, G. Yu, “Architecting highly hydratable polymer networks to tune the water state for solar water purification”, *Sci. Adv.* **5** (2019), <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw5484> eaaw5484. [62] Y. Guo, X. Zhou, F. Zhao, J. Bae, B. Rosenberger, G. Yu, “Synergistic energy nanoconfinement and water activation in hydrogels for efficient solar water desalination”, *ACS Nano*, **13**, 7913–7919, 2019, <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02301>.
- [4] Z. Y. Deng, J. H. Zhou, L. Miao, C. Y. Liu, Y. Peng, L. X. Sun, S. Tanemura, “The emergence of solar thermal utilization: solar-driven steam generation”, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7691–7770, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7TA01361B>

# Supplementary Document. for Ch.1-7-3

**S4: Table 3, 既存の古い type の DSSG において、用いられた水路の構造次元別 (dimension)、及び PTM 材料別、DSSG の主要 parameters (aft. [134 c])**

| Strategy   | Dimension      | PTM                                     | Light Intensity [kW/m <sup>2</sup> ] | Absorption [%] | Heat Loss [%] | Evaporation rate [kg/m <sup>2</sup> h] | Evaporation Efficiency [%] | Reference |
|------------|----------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|----------------|---------------|----------------------------------------|----------------------------|-----------|
| Water path | Volumetric     | MWCNT-COOH                              | 3.5                                  | -              | -             | -                                      | ~39                        | 1         |
|            |                | Ag@TiO <sub>2</sub> core-shell          | 5                                    | -              | -             | 4.90                                   | 53.9                       | 2         |
|            |                | Au NPs                                  | 10                                   | -              | -             | 6.27                                   | 65                         | 3         |
|            |                | Te NPs                                  | 0.709                                | >85            | -             | ~1.00                                  | -                          | 4         |
|            | Interfacial    | PDMS-based black porous membrane        | 5                                    | >95            | -             | -                                      | 72                         | 5         |
|            |                | PPF-3                                   | 2                                    | ~52            | -             | 1.99                                   | 70.3                       | 6         |
|            |                | PPy-Wood                                | 1                                    | >90            | -             | 1.014                                  | 72.5                       | 7         |
|            |                | Grafen oxide foam                       | 1                                    | ~89            | -             | 1.177                                  | ~81                        | 8         |
|            |                | Soot deposited fabrics                  | 1                                    | ~95            | ~25           | 1.375                                  | 86.3                       | 9         |
|            |                | cESM-CNT                                | 1                                    | >99.8          | -             | 1.31                                   | 78                         | 10        |
|            |                | PPy-coated MPDVB-PS                     | 1                                    | 90             | -             | 1.3986                                 | 87.6                       | 11        |
|            |                | CNF/CNT                                 | 1                                    | >98            | ~10           | 1.24                                   | 83.3                       | 12        |
|            |                | PPy-Wood                                | 1                                    | 97.5           | -             | 1.33                                   | 83                         | 13        |
|            |                | Kapok fibre-PPy                         | 1                                    | 97             | -             | 1.3752                                 | 82.4                       | 14        |
|            |                | HAP/CNT aerogel                         | 1                                    | 96             | -             | 1.34                                   | 89.4                       | 15        |
|            |                | CFs                                     | 1                                    | 97             | -             | 1.26                                   | 80.1                       | 16        |
|            |                | rGO/HPFs                                | 1                                    | 85             | -             | 1.3578                                 | ~81                        | 17        |
|            | 2D to 1D       | GO film                                 | 1                                    | ~94            | ~18           | 1.45                                   | 80                         | 18        |
|            |                | Ti <sub>3</sub> C <sub>2</sub> Tx MXene | 1                                    | 93.2           | -             | 1.33                                   | 86.7                       | 19        |
|            |                | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @CA/CF   | 1                                    | ~99            | -             | 1.316                                  | 91                         | 20        |
|            |                | IED                                     | 1                                    | >94            | -             | 1.36                                   | 88.1                       | 21        |
|            |                | MDPC/SS mesh                            | 1                                    | >97            | -             | 1.222                                  | 84.3                       | 22        |
|            |                | CNTs-filter paper                       | 1                                    | 96.5           | -             | 1.42                                   | 81.2                       | 23        |
|            | Injection type | CBCS                                    | 1                                    | 97.5           | 7.993         | ~1.4                                   | 91.5                       | 24        |
|            |                | Grafene foam                            | 1                                    | ~98            | -             | 2.4                                    | 99.4                       | 25        |

N. B. light intensity: DSSG への入射高強度、absorption: PTM の入射光 (太陽光) 吸収率、Heat loss: system

の熱損失割合、**evaporation rate**: 蒸発速度, **evaporation efficiency**: 入射光に対して蒸発に使われた energy 比 ( $\eta$ ) (蒸発効率)。本文で紹介した Zhu 等の、蒸発速度の限界 ( $1.47 \text{ kg/m}^2\text{h}$ )を超えるものは、以下の文献 2, 3, 6, 及び 25 である。但し、2, 3, 及び 6 は入射光強度が  $1 \text{ kW/m}^2$  以上であることは、比較に注意が必要。

## 文献、

- 1, M.M. Ghafurian, H. Niazmand, E. Ebrahimi-Bajestan, "Improving steam generation and distilled water production by volumetric solar heating", *Appl. Therm. Eng.* **158** (2019) 113808, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.113808>.
- 2, H. Li, Y. He, Z. Liu, Y. Huang, B. Jiang, "Synchronous steam generation and heat collection in a broadband Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticle-based receiver", *Appl. Therm. Eng.* **121** (2017) 617 - 627, <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.04.102>.
- 3, X. Wang, Y. He, X. Liu, L. Shi, J. Zhu, "Investigation of photothermal heating enabled by plasmonic nanofluids for direct solar steam generation", *Sol. Energy* **157** (2017) 35-46, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.08.015>.
- 4, C. Ma, J. Yan, Y. Huang, C. Wang, G. Yang, "The optical duality of tellurium nanoparticles for broadband solar energy harvesting and efficient photothermal conversion", *Sci. Adv.* **4** (2018), eaas9894, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aas9894>.
- 5, K. Go, K. Bae, H. Choi, H.Y. Kim, K.J. Lee, "Solar-to-Steam generation via porous black membranes with tailored pore structures", *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 48300-48308, <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15649>.
- 6, L. Chen, D. Li, Y. Wang, C. Duan, "Highly efficient solar steam generation of supported metal-organic framework membranes by a photoinduced electron transfer process", *Nanoscale* **11** (2019) 11121-11127, <https://doi.org/10.1039/C8NR09080G>.
- 7, Z. Wang, Y. Yan, X. Shen, C. Jin, Q. Sun, H. Li, "A wood-polypyrrole composite as a photothermal conversion device for solar evaporation enhancement", *J. Mater. Chem. A* **7** (2019), <https://doi.org/10.1039/c9ta04914b>, 20706-20712.
- 8, W. Fang, L. Zhao, H. Chen, X. He, W. Li, X. Du, Z. Sun, T. Zhang, Y. Shen, "Graphene oxide foam fabricated with surfactant foaming method for efficient solar vapor generation", *J. Mater. Sci.* **54** (2019) 12782-12793, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03794-0>.
- 9, S. Gao, X. Dong, J. Huang, J. Dong, F.D. Maggio, S. Wang, F. Guo, T. Zhu, Z. Chen, Y. Lai, "Bioinspired soot-deposited janus fabrics for sustainable solar steam generation with salt-rejection", *Glob. Chall.* **3** (2019) 1800117, <https://doi.org/10.1002/gch2.201800117>.
- 10, X. Han, W. Wang, K. Zuo, L. Chen, L. Yuan, J. Liang, Q. Li, P.M. Ajayan, Y. Zhao, J. Lou, "Bio-derived ultrathin membrane for solar driven water purification", *Nano Energy* **60** (2019) 567 - 575, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.03.089>.
- 11, J. He, G. Zhao, P. Mu, H. Wei, Y. Su, H. Sun, Z. Zhu, W. Liang, A. Li, "Scalable fabrication of monolithic porous foam based on cross-linked aromatic polymers for efficient solar steam generation", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **201** (2019) 110111, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110111>.
- 12, J. R. Hu, J. Zhang, Y. Kuang, K. Wang, X. Cai, Z. Fang, W. Huang, G. Chen, Z. Wang, "A Janus evaporator with low tortuosity for long-term solar desalination", *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 15333 - 15340, <https://doi.org/10.1039/C9TA01576K>.
- 13, W. Huang, G. Hu, C. Tian, X. Wang, J. Tu, Y. Cao, K. Zhang, "Nature-inspired salt resistant polypyrrole-wood for highly efficient solar steam generation", *Sustain. Energy Fuels* **3** (2019) 3000 - 3008, <https://doi.org/10.1039/C9SE00163H>.
- 14, P. Mu, W. Bai, Y. Fan, Z. Zhang, H. Sun, Z. Zhu, W. Liang, A. Li, "Conductive hollow kapok fiber-PPy monolithic aerogels with excellent mechanical robustness for efficient solar steam generation", *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 9673-9679, <https://doi.org/10.1039/c8ta12243a>.
- 15, D.-D. Qin, Y.-J. Zhu, F.-F. Chen, R.-L. Yang, Z.-C. Xiong, "Self-floating aerogel composed of carbon nanotubes and ultralong hydroxyapatite nanowires for highly efficient solar energy-assisted water purification", *Carbon* **150** (2019) 233-243, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.010>.
- 16, P. Qiu, F. Liu, C. Xu, H. Chen, F. Jiang, Y. Li, Z. Guo, "Porous three-dimensional carbon foams with interconnected microchannels for high-efficiency solar-to-vapor conversion and desalination", *J. Mater. Chem. A* **7** (2019) 13036-13042, <https://doi.org/10.1039/c9ta00041k>.
- 17, F. Wang, P. Mu, Z. Zhang, T. Chen, Y. Li, H. Sun, Z. Zhu, W. Liang, A. Li, "Reduced graphene oxide coated hollow polyester fibers for efficient solar steam generation", *Energy Technol.* **7** (2019) 1900265, <https://doi.org/10.1002/ente.201900265>.
- 18, X. Li, W. Xu, M. Tang, L. Zhou, B. Zhu, S. Zhu, J. Zhu, "Graphene oxide-based efficient and scalable solar desalination under one sun with a confined 2D water path", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** (2016) 13953-13958, <https://doi.org/10.1073/pnas.1613031113>.
- 19, K. Li, T. Chang, Z. Li, H. Yang, F. Fu, T. Li, J.S. Ho, P. Chen, "Biomimetic MXene textures with enhanced light-to-heat conversion for solar steam generation and wearable thermal management", *Adv. Energy Mater.* **9** (2019) 1901687, <https://doi.org/10.1002/aenm.201901687>.
- 20, L. Jiang, L. Chen, L. Zhu, "Fouling process of membrane distillation for seawater desalination: an especial focus on the thermal-effect and concentrating-effect during biofouling", *Desalination* **485** (2020) 114457, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114457>.
- 21, L. Zheng, Y. Jiao, H. Zhong, C. Zhang, J. Wang, Y. Wei, "Insight into the magnetic lime coagulation-membrane distillation process for desulfurization wastewater treatment: from pollutant removal feature to membrane fouling", *J. Hazard Mater.* **391** (2020) 122202, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122202>.



- 22, M.K. Alsebaei, A.L. Ahmad, "Membrane distillation: progress in the improvement of dedicated membranes for enhanced hydrophobicity and desalination performance", *J. Ind. Eng. Chem.* **86** (2020) 13-34, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.006>.
- 23, J.F. King, A. Szczuka, Z. Zhang, W.A. Mitch, "Efficacy of ozone for removal of pesticides, metals and indicator virus from reverse osmosis concentrates generated during potable reuse of municipal wastewaters", *Water Res.* **176** (2020) 115744, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115744>.
- 24, S. Liu, C. Huang, Q. Huang, F. Wang, C. Guo, "A new carbon-black/cellulose-sponge system with water supplied by injection for enhancing solar vapor generation", *J. Mater. Chem. A.* **7** (2019) 17954-17965, <https://doi.org/10.1039/C9TA02913C>.
- 25, H. Liang, Q. Liao, N. Chen, Y. Liang, G. Lv, P. Zhang, B. Lu, L. Qu, "Thermal efficiency of solar steam generation approaching 100 % through capillary water transport", *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** (2019), <https://doi.org/10.1002/anie.201911457>, 19041-19046.

### Supplementary Document. for Ch.1-7-3

**S5 : Table 4, new type の DSSG において、用いられた水路の構造次元別 (dimension)、及び PTM 材料別、DSSG の主要 parameters. (aft. [134 c])**

| Strategy                             | Dimension   | PTM                                             | Light intensity<br>(kW m <sup>-2</sup> ) | Absorption | Heat<br>loss | Evaporation<br>rate | Evaporation<br>efficiency | Reference |
|--------------------------------------|-------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------|------------|--------------|---------------------|---------------------------|-----------|
| Environmental<br>energy              | 1D          | Carbon<br>black NPs                             | 1                                        | ~96%       | -            | 1.62                | -                         | [1]       |
|                                      | 2D          | CP-foam                                         | 1                                        | -          | -            | 2.20                | ~100%                     | [2]       |
|                                      | Interfacial | BNF                                             | 1                                        | 99.6%      | -            | 2.09                | -                         | [3]       |
| Latent heat<br>recovery              | 1D          | TiNOX                                           | 1                                        | 95%        | -            | ~3                  | -                         | [4]       |
|                                      | 1D          | Copper disc<br>with a<br>CrAlO-<br>based        | 1                                        | -          | -            | 2.22                | -                         | [5]       |
|                                      | 1D          | TMSS                                            | 1                                        | ~93%       | -            | 5.78                | 385%                      | [6]       |
|                                      | Interfacial | Graphite/<br>nonwoven                           | 30                                       | 98%        | -            | 34.8                | 72.2%                     | [7]       |
|                                      | 1D          | PV-MD                                           | 1                                        | 87%        | -            | 1.64                | -                         | [8]       |
|                                      | Interfacial | LASH                                            | 1                                        | -          | 13.3<br>%    | 3.6                 | ~90%                      | [9]       |
| Evaporation<br>enthalpy<br>reduction | Interfacial | CNT/PVA<br>hybrid gels                          | 1                                        | 95%        | -            | 2.06                | 90.5%                     | [10]      |
|                                      | Interfacial | rGO and Ag<br>nanowires                         | 1                                        | 95%        | -            | 2.02                | 91%                       | [11]      |
|                                      | 1D          | Flowerlike<br>PCS                               | 1                                        | ~96.5%     | 16.5<br>%    | 2.31                | -                         | [12]      |
|                                      | 1D          | PPy-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -C<br>TS gel | 1                                        | >90%       | -            | 1.93                | -                         | [13]      |
|                                      | Interfacial | h-LAH                                           | 1                                        | -          | -            | ~3.6                | ~92%                      | [14]      |

**N.B. :** 新しい開発戦略項目は本文 **Ch1-7-3- vii-c** に従う。**Dimmension** は本文の図 33 の定義を踏襲。**Evaporation rate** の単位は[Kg/m<sup>2</sup>h]。PTM の材料詳細は各文献参照。

#### 参考文献

- 1, X. Li, J. Li, J. Lu, N. Xu, C. Chen, X. Min, B. Zhu, H. Li, L. Zhou, S. Zhu, T. Zhang, J. Zhu, “Enhancement of interfacial solar vapor generation by environmental energy”, *Joule*, **2** (2018) 1331–1338, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.004>.
- 2, H. 2 2, Song, Y. Liu, Z. Liu, M.H. Singer, C. Li, A.R. Cheney, D. Ji, L. Zhou, N. Zhang, X. Zeng, Z. Bei, Z. Yu, S. Jiang, Q. Gan, “Cold vapor generation beyond the input solar energy limit”, *Adv. Sci.* **5**, 1800222, 2018, <https://doi.org/10.1002/adv.201800222>.
- 3, C. Tu, 3, W. Cai, X. Chen, X. Ouyang, H. Zhang, Z. Zhang, “A 3D-structured sustainable solar-driven steam generator using super- black nylon flocking materials”, *Small* **15**, 1902070, 2019, <https://doi.org/10.1002/sml.201902070>.
- 4, E. Chiavazzo, M. Morciano, F. Viglino, M. Fasano, P. Asinari, “Passive solar high-yield seawater desalination by modular and low-cost distillation”, *Nat. Sustain.* **1**, 763–772, 2018, <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0186-x>.
- 5, L. Huang, H. Jiang, Y. Wang, Z. Ouyang, W. Wang, B. Yang, H. Liu, X. Hu, “Enhanced water yield of solar desalination by thermal concentrated multistage distiller”, *Desalination* **477**, 114260, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114260>.
- 6, Z. Xu, L. Zhang, L. Zhao, B. Li, B. Bhatia, C. Wang, K.L. Wilke, Y. Song, O. Labban, J.H. Lienhard, R. Wang, E.N. Wang, “Ultrahigh-efficiency desalination via a thermally-localized multistage solar still”, *Energy Environ. Sci.* **13**, 830–839, 2020, <https://doi.org/10.1039/C9EE04122B>.
- 7, X. Li, X. Min, J. Li, N. Xu, P. Zhu, B. Zhu, S. Zhu, J. Zhu, “Storage and recycling of interfacial solar steam enthalpy”, *Joule*, **2**, 2477–2484, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.08.008>.
- 8, W. Wang, Y. Shi, C. Zhang, S. Hong, L. Shi, J. Chang, R. Li, Y. Jin, C. Ong, S. Zhuo, P. Wang, “Simultaneous production of fresh water and electricity via multistage solar photovoltaic membrane distillation”, *Nat. Commun.* **10**, 3012 2019, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10817-6>.

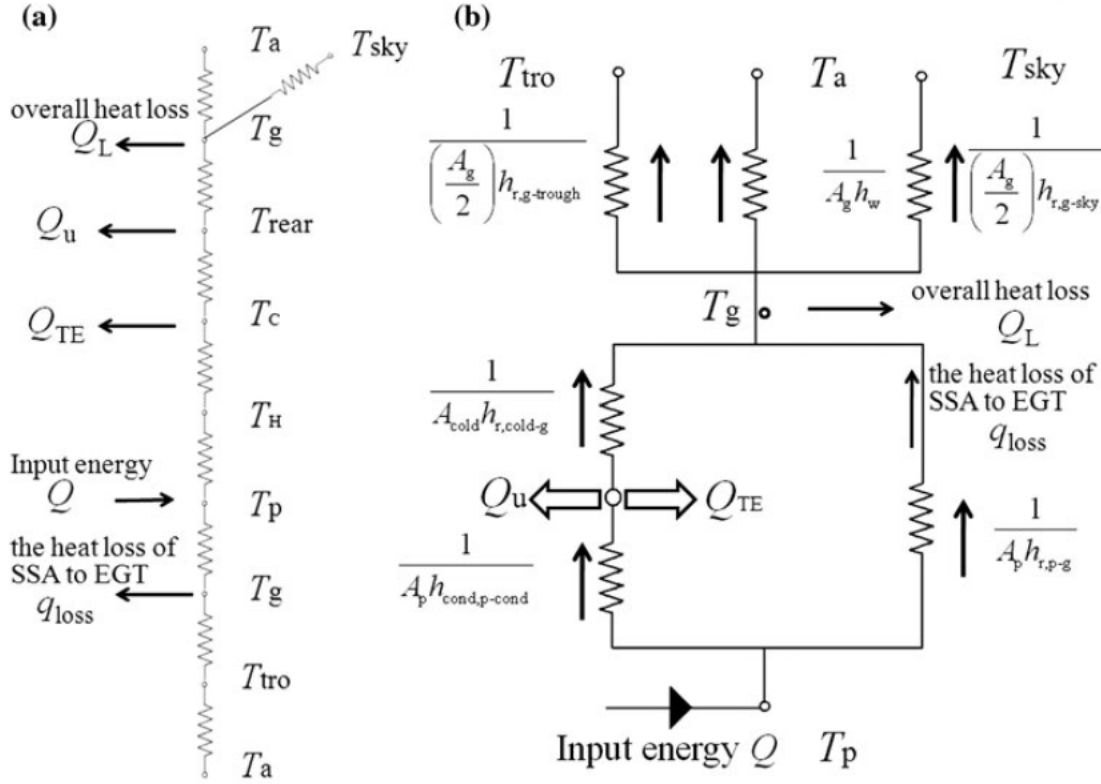
- 9, Y. Guo, X. Zhou, F. Zhao, J. Bae, B. Rosenberger, G. Yu, “Synergistic energy nanoconfinement and water activation in hydrogels for efficient solar water desalination”, *ACS Nano*, **13**, 7913–7919, 2019, <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02301>,
- 10, G. Hu, Y. Cao, M. Huang, Q. Wu, K. Zhang, X. Lai, J. Tu, C. Tian, J. Liu, W. Huang, L. Ding, “Salt-resistant carbon nanotubes/polyvinyl alcohol hybrid gels with tunable water transport for high-efficiency and long-term solar steam generation”, *Energy Technol.* **8**, 1900721, 2020, <https://doi.org/10.1002/ente.201900721>.
- 11, C. Liu, C. Cai, F. Ma, X. Zhao, H. Ahmad, “Accelerated solar steam generation for efficient ions removal”, *J. Colloid Interface Sci.*, **560**, 103–110, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.055>.
- 12, Y. Sui, D. Hao, Y. Guo, Z. Cai, B. Xu, “A flowerlike sponge coated with carbon black nanoparticles for enhanced solar vapor generation”, *J. Mater. Sci.*, **55**, 298–308, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03977-9>.
- 13, W. Wang, J. Niu, J. Guo, L. Yin, H. Huang, “In situ synthesis of PPy-FexOy-CTS nanostructured gel membrane for highly efficient solar steam generation”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **201**, 110046, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110046>
- 14, X. Zhou, F. Zhao, Y. Guo, B. Rosenberger, G. Yu, “Architecting highly hydratable polymer networks to tune the water state for solar water purification”, *Sci. Adv.*, **5**, 2019, <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaw5484> eaaw5484.



# Supplementary Document. for Ch.1-7-3

S6 : Fig. S6, 新しい STEG の performance を伝熱工学的に解析する single temperature node 熱回路

(a) node とその温度の balance、(b) 各 node からの熱流による熱移動係数  $h$  算出のため、各 node からの熱損失 mode (対流, 放射, 伝導) に分解した、最終的な熱回路。及び、両 energy 効率を求める式群と simulation 結果。



各記号の意味は次の通り： a) の温度は、下からそれぞれ、外気温度（装置周囲温度）、PTC の下面の表面温度、EVTC のガラス管表面温度、SSA 高温側温度、SSA 背面の TEM の高温側が接する温度、TEM の低温側が接する heat sink(流路) の温度、PTC 上面の表面温度、再び外気温度と冷却された天空の温度。  
 $q_{loss}$ : SSA から EVTC glass への熱ロス(主に真空管内輻射)、 $Q$ : SSA に到達する入射 energy 束、 $Q_{TE}$ : TEM に供される energy 束、 $Q_u$ : EVTC の作動流体加熱に供される energy 束、 $Q_L$ : SSA から外気、及び天空への全熱損失 energy 束。  
 b)  $A_g$ : EVTC glass の全球面積、 $A_p$ : SSA の有効面積、 $A_{cold}$ : SSA 背面の有効面積、熱移動係数  $h$  は suffix を付けてそれぞれ区別。Suffix は以下の意味を持つ；cond: 対流伝熱 mode、rd: 放射伝熱 mode、その後につけられる A-B は対象の node 間を識別。例えば、p-g は SSA とガラス管を指す。

Solar thermal energy 効率  $\eta$  は、system の有用な熱 energy 束  $Q_{therm} = (Q_u + Q_{TE})$  と入射太陽 energy 束  $IA_{trough}$  の比となり、以下の式で書き換えられる。ここに、 $\eta_{opt}$  は system の光学効率で、SSA の太陽光吸収率、ガラス管の太陽光透過率、及びガラス管の太陽光反射率の積で近似される。また集光率  $C$  は PTC と SSA の面積比で定義される。

$$\eta \equiv (Q_u + Q_{TE})/IA_{\text{trough}} \equiv (Q - Q_L)/IA_{\text{trough}}, \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} \eta &= \rho\tau\alpha - U_L A_p (T_p - T_a)/(A_{\text{trough}} I) \\ &= \eta_{\text{opt}} - U_L (T_p - T_a)/(IC), \end{aligned} \quad (1b)$$

$$\eta_{\text{opt}} \equiv \rho\tau\alpha, \quad (1c)$$

さらに、上式は以下の式でも表現される。ここに、 $h_w$ : 屋外の風によるガラス管からの強制対流熱移動係数

$$\eta = \eta_{\text{opt}} - F' U'_L (T_g - T_{\text{amb}})/(IC), \quad (1d)$$

$$U'_L \equiv h_w + h_{r,g-\text{trough}} + h_{r,g-\text{amb}}, \quad (1e)$$

where  $F' \equiv (A_g/2A_p)$ .

一方、TE の熱電気変換効率  $\eta_{TE}$  は以下で与えられる。ここに記号の意味は、 $T_M$ : TE の hot side と cold side の単純平均温度  $T_M = (T_H + T_C)/2$  で近似。  $ZT_M$ : TE の示性数と  $T_M$  の積。

$$\eta_{TE} = \frac{(T_H - T_C)(\sqrt{1 + ZT_M} - 1)}{T_H(\sqrt{1 + ZT_M} + T_C/T_H)} \quad (2)$$

図と energy 効率式から、 $T_{TE, \text{cold}}$  を典型的な 323K 及び、373K の 2 種類、 $T_{TE, \text{hot}}$  を 500K に fix, 及び  $ZT_M$  を当時の技術水準で妥当な 1 及び、0.64 の 2 種類として、simulation すると、2 つの下表が得られた。

**Table I. Thermal-to-electrical power conversion efficiency of a TEM**

| $T_C$ (K) | $T_H$ (K) | $ZT_M$ | $\eta_{TE}$ (%) |
|-----------|-----------|--------|-----------------|
| 323       | 500       | 1      | 7.12            |
| 323       | 500       | 0.64   | 5.16            |
| 373       | 500       | 1      | 4.87            |
| 373       | 500       | 0.64   | 3.52            |

**Table II. Optimal values of the designated radiative heat transfer coefficient and wind coefficient**

|                         |                            |
|-------------------------|----------------------------|
| $h_{r,p-g}$             | 3.42 W/(m <sup>2</sup> K)  |
| $h_{r, \text{rear-g}}$  | 2.04 W/(m <sup>2</sup> K)  |
| $h_{r,g-\text{trough}}$ | 0.84 W/(m <sup>2</sup> K)  |
| $h_{r,g-\text{sky}}$    | 5.92 W/(m <sup>2</sup> K)  |
| $h_w$                   | 10.62 W/(m <sup>2</sup> K) |

## Chapter 2 太陽炉利用による超高温熱利用（名工研時代からの R & D 史）

### 2-1 前書き

サンシャイン計画の中でも特に幹から離れた小枝にぶら下がっている小葉のような技術であって、基礎科学の発展に寄与する技術で記憶に残っている部分を記載する。そもそも当所での太陽エネルギーの研究は名工試が設立された当時から行われてきた研究課題の1つであった。これらの太陽エネルギーの研究課題と成果については「名古屋工業技術試験所 25 年史」昭和 53 年発行、その後に発行された「名古屋工業技術研究所最近の 15 年の歩み」平成 4 年発行に概略が記載されているので、そちらを参照。ここでは、サンシャイン計画が始まった当時、名工試でこのサンシャイン計画を牽引された故野口哲男博士が特にこの計画以前より太陽エネルギーの高温利用の観点から力を注いで進めた課題の一部とサンシャイン計画の中に引き継がれた「超高温熱利用」とその成果を他の方面に利用させて頂き、その分野での成果について臆気ながらの記憶にある部分を述べたい。

### 2-2 第 3 号光軸垂直式太陽炉の追尾機構の概念設計

1976 年度より始まった計画の中に太陽熱発電システムの構築があり、その準備として世界各地より数多くの情報の収集を行っていた。その中の 1 つとしてタワー方式の発電があった。この発電システムは当時日本には存在していなかったと記憶している。この方式では日照時間が長い場所に、地上数メートルから数十メートルにタワーを設置しタワーの先端にボイラーを置き、それに太陽光を集光してボイラーを加熱して発電するものである。タワーの周辺に数十枚の反射鏡を分散配置し太陽光を反射させ、その反射光をタワーの中心に集光させる法式で分散配置された各反射鏡の追尾制御が重要なポイントとなる。この集光システム（反射鏡の配列、追尾機構の制御の R & D）の実証実験を行う目的として光軸垂直式太陽炉（第 3 号）の追尾機構の概念設計と制作が行われた。

名工試では 1955 年に直達式太陽炉（第 1 炉：口径 2 m アルミニウム研削製）を作成して以来、1958 年にヘリオスタット式水平型太陽炉（第 2 号炉：放物面鏡 [裏面銀メッキ] 口径 1.5 m）が用いられていた。この 2 号太陽炉はこのヘリオスタット（平面反射鏡）の制御を光電管と油圧サーボ機構のアナログ方式で行っていた。この方式では雲などの天候の影響を受けて連続して長時間の太陽追尾が困難であった。これらの影響を解消するため太陽追尾システムの新たな発想による設計が行われ、その設計を基に 3 号太陽炉の光軸垂直型のヘリオスタット（平面反射鏡）の追尾制御装置が作成された。ここで得られたデータを基にタワー方式の太陽光熱発電システムの追尾システムの設計と作成が行われたと思っている。

製作された第 3 号太陽炉（光軸垂直型太陽炉）には 3 種類の追尾方式があり、夫々（デジタル）プログラム方式、（アナログ）光センサー方式、（プログラム方式にセンサーで微調整を加えた）自動方式、であった。このヘリオスタット式光軸垂直型太陽炉の追尾制御にはデジタル計算機（ミニコン 16 ビット）を用い、太陽炉を設置する場所（名古屋市平手町）の東経北緯と年月時の太陽の位置を基に“方位角(AZ, Azimuth)：北を 0° とし時計回りで南方向に定めた角度。仰角(EL, Elevation)：地平線を 0° とし、天頂方向の角度”を算出した後、太陽光が平面反射鏡（ヘリオスタット）で上部に垂直反射する反射光の方向に対応するヘリオスタット駆動装置の AZ 軸角と方位角、ヘリオスタット駆動装置の EL 軸角と仰角をこのミニコンピューターにより各々角度を計算した後、エンコーダー、デコーダーでヘリオスタットの AZ 軸角と EL 軸角を数値化し、駆動変量に変換して 2 軸駆動装置（AZ 軸回転と EL 軸回転）で追尾制御したことと記憶している。

3 号炉のヘリオスタット(平面反射鏡)には 25 枚の平面鏡（平面鏡は一辺 0.5 m × 0.5 m、厚さ 25 mm の光学ガラスを用い表面にアルミニウムを蒸着し、更に蒸着したアルミニウムの酸化防止の為に SiO<sub>2</sub> 膜のスパッタを施し反射率 0.90 を確保）を用い、一辺 2.5 m × 2.5 m としたと記憶している。また集光する放物面鏡には日本光学株式会社の直径 1.5 m の光学ガラスに裏面にアルミニウムを蒸着し保護膜を施した。放物面鏡の焦点に於ける太陽像は 6.0 mm で最高到達温度 3500°C であった。

残念なことに手元には論文、資料、説明書等残っていないが、第 3 号太陽炉の概念設計と製作された三菱電機株式会社に保存されて居る可能性がある。

諄いようですが以下を強調したい。熱発電が行われた四国の仁尾町でのタワー方式の熱発電システムの追尾機構技術については三菱電機が設計及び製作されたため第 3 号太陽炉の追尾機構の技術が活かされ製作された事は周知の事実であるが、残念ながら、私は一度も仁尾町に訪問する機会がなく、我々の研究 outputs が現場でどのように取り入れられたかをこの目で確かめてはいない。



### 2-3 太陽炉の高温走査分光計の試作、第3号太陽炉温度測定と温度制御

サンシャイン計画が始まる以前の事であるが、故野口哲男博士は高温での太陽熱集光材料、太陽熱蓄熱材料等の開発に必要である太陽光を選択的に吸収または透過できる材料の研究を見据えて高温領域での熱吸収または熱透過できる材料の分光分布が測定できる装置の開発を考えておられた。1973年、日本分光工業株式に太陽炉用高温走査分光計の試作開発を提案され、同社と共同研究・開発を行ったことを覚えている。試料（材料）の加熱には第2号太陽炉を用いたため、太陽炉の焦点部に置かれた被測定材料の放射強度は校正標準からの放射量と直接比較により決定され、試料面からの光強度は試料面での太陽光の反射と試料の放射成分が有り、両成分の強度が測定され、放物面鏡と試料の前面にあるチョッパーで太陽光を遮断することにより被試料の放射強度を得ることができた。試作にあつては分光部の部位については日本分光工業株式会社の既存の装置を一部利用させて頂いた事を記憶している。

太陽炉により加熱された試料は  $0.36\sim 25\mu\text{m}$  の波長帯で分光放射率、分光反射率の測定が可能で、さらに温度標準を内蔵しているため、温度測定も可能で高温での放射、反射の測定できる事を示すことができた。詳細は下記文献を参照のこと。

#### 【文献】

「High Temperature Scanning Spectrometer with a Solar Furnace」

Tetsuo NOGUCHI, Toyooki YAMADA and Shoji NISHIMOTO;

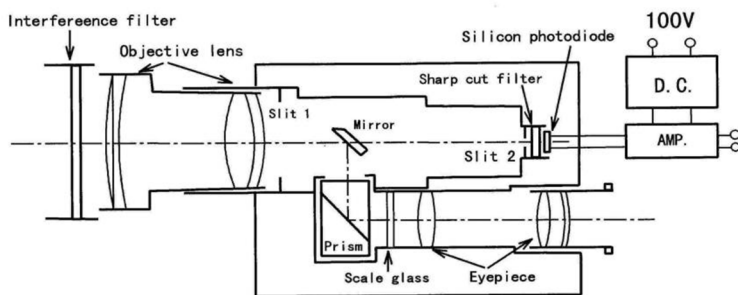
Journal of COMLES, No.1, 39 - 43 (1974)

その他、太陽炉用超高温 X 線回折装置や太陽炉による蒸発速度測定装置の試作など太陽炉を用いた超高温利用についても手掛けた記憶がある。

第3号太陽炉温度測定と温度制御について記憶の部分を記載する。第3号太陽炉には加熱試料测温用温度計と温度調整用温度計との2種類の温度計が作られた。超高温で用いますので非接触で測定する必要があり両者とも放射温度計を用いた。温度調整用温度計は加熱温度保持の為に用い、放物面鏡の前面に回転対称型開閉絞りシャッターを設け、そのシャッターの駆動モーターで太陽光の光量を調整する事で行う。保持温度には真温度で示す必要がなく管理温度で行い、測定誤差の小さい放射温度計（光センサ）を使用した。今回の様に太陽を加熱手段に用いた場合は、放射温度計（光センサ）の出力には試料の温度放射と試料面での太陽の反射光が加わります。その試料面からの太陽光の反射を除去する必要がある。この装置で用いた除去する方法は大気圏等のガスにより地球に到達しない波長帯を用いて測定することにした。その波長帯の1つに  $1.38\mu\text{m}$  があり、その  $1.38\mu\text{m}$  フィルタを放射温度計に利用する事で解決した。

加熱試料の温度測定には  $0.65\mu\text{m}$  のフィルタを用いた単色放射温度計を用い加熱試料面で太陽反射のない状態（放物面鏡の全面に強制的に太陽光をカットし影を作りその部分を用いた）を作りその部分で測定を行った。

当初、温度測定用に設計され作られた  $0.65\mu\text{m}$  の単色放射温度計は時定数が長く冷却曲線のような急激な変化を測定するには不向きなために新たに冷却曲線測定に適した放射温度計を設計し、更に多波長で測定可能な放射温度計（IR1362B型）も試作し、第3号太陽炉の単色放射温度計にも用いた。この放射温度計は光加熱炉にも適用でき、アークイメージング炉に使用できる。この単色放射温度計（IR1362シリーズ）はミノルタカメラ株式会社と共同研究を行った成果で測定点までの



A monochromatic radiation pyrometer (IR-1362 series) designed for a imaging furnace

図1 単色放射温度（IR1362シリーズ）概略図

距離 810 mmにおいて測定点 0.25mmΦで、検出素子に Si フォトダイオードを使用した。またこの (IR1362 シリーズ) 単色放射温度計の温度の目盛り付けは計量研究所で行った。この単色放射温度の概略図を図 1 に示す。

## 2-4 太陽炉の温度測定システムの改良と定点材料の融点決定国際共同研究 (IUPAC)

サンシャイン計画で、超高温利用の研究に利用した太陽炉は 2 号太陽炉と 3 号太陽炉の両太陽炉で特に当初は 2 号太陽炉が殆どで、第 3 号太陽炉の概念設計当時から新たな温度測定システムに移行することを前提として行ってきた。前項でも記したが第 3 号太陽炉の製作時に製作された単色放射温度計は過渡な現象を測定するのが困難で新たに単色放射温度計 (IR1362B) に改良した。

第 2 号太陽炉では従来温度測定に用いた輝度温度計の受光部にドリフトの大きい光電子増倍管を使用していた。また温度解析システムもオシロスコープを使用したアナログ方式で測定精度が悪く、温度誤差が大きいため、新たに受光部に固体デバイス使用した高精度の単色放射温度計 (IR1362) を用い、新たに太陽炉用デジタル単色放射温度測定システム (PYSOFF) を構築した。太陽炉デジタル放射温度計システム (PYSOFF) 概略図を図 2 に示す。

第 2 号太陽炉用温度計の改良試作した当時、温度計の目盛りは国際温度目盛り 90 (ITS90) に準拠して行っており、1000℃以上の測定に光を利用する光高温計、放射温度計、2 色温度計などには定義定点である銀点、金点および銅点の基準温度とプランクの法則を用いて温度目盛り付けを行っている。この単色放射温度計を用いた太陽炉デジタル放射温度計システム

(PYSOFF) の総合誤差は  $2273\text{K} \pm 6.4\text{K}$ 、 $2773\text{K} \pm 12.0\text{K}$  および  $3273\text{K} \pm 19.6\text{K}$  の高い精度で測定が可能で、このシステムを用いて高融点セラミックスの高精度温度測定計測を行った。また、太陽炉デジタル放射温度計システム (PYSOFF) で測定した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  の各冷却曲線を図 3 に示す。IUPAC の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の凝固点を基準として  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  の凝固点の真値からのズレを図 4 に示した。ここで  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  の凝固点  $2328\text{K} \pm 1\text{K}$ 、 $2706\text{K} \pm 4\text{K}$ 、 $3076\text{K} \pm 3\text{K}$ 、 $3141\text{K} \pm 13\text{K}$  および  $3174\text{K} \pm 7\text{K}$  を得た。

また、遠心回転空洞装置を試作して太陽炉の焦点に設置して空洞法と鏡面反射法で凝固点の比較測定し、その結果についての検討を行い、次いで、多波長での温度測定精度を検討するため単色放射の波長を  $0.65\mu\text{m}$ 、 $0.70\mu\text{m}$ 、 $0.75\mu\text{m}$  および  $0.80\mu\text{m}$ 、4 波長での単色放射温度測定 (IR1362B) を行い、その成果を基に他の光加熱炉 (アークイメージング炉) の温度測定法 (アークイメージング炉用デジタル単色放射温度測定システム (PAIF-I)) の確立に寄与した。これ等の高精度温度測定技術を利用して、高温 2 次基準点となり得る物質を融点決定国際共同研究 (IUPAC) 事務局から提供され、その物質でもある  $\text{HfO}_2$  および  $\text{CaO}$  の凝固点の測定結果も報告した。詳

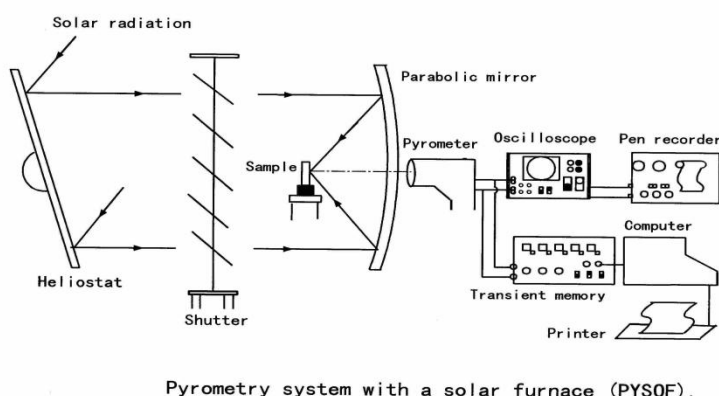
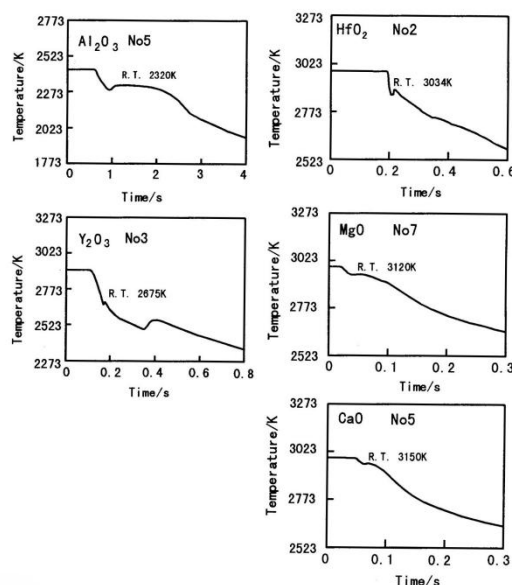


図 2 太陽炉用デジタル放射温度計システム (PYSOFF) の概略図



Typical cooling curves for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , and  $\text{CaO}$ .

図 3  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  の各冷却曲線

細は文献を参照。

#### 【文献】

「イメージング炉用超高温輝度温度計の目盛り付け付け」

山田豊章、吉村昌弘、水野正雄、伊藤寿、野口哲男、宗宮重行

高温学会誌 Vol. 11, No.4 139 - 147 (1985)

「Redetermination of the solidification point of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2$  by digital pyrometer with an arc-imaging furnace」

Toyoaki YAMADA, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SOMIYA

High temperatures - High Pressures Vol.18 377 - 388 (1986)

「Reinvestigation of the Solidification Point of  $\text{CaO}$  by Digital Pyrometry」

Toyoaki YAMADA, Masahiro YOSHIMURA and Shigeyuki SOMIYA

Journal of the American Ceramic Society Vol. 69 C243- (1986)

「太陽炉用単色放射温度計の目盛り付け」

山田豊章、水野正雄、吉村昌弘、名古屋工業技術研究所報告 Vol. 42 224 - (1993)

「太陽炉用単色放射温度計による高融点セラミックスの凝固点測定」

山田豊章、吉村昌弘、高温学会誌、Vol. 24 172 - 178 (1998)

## 2-5 太陽炉の熱利用と 2 成分系セラミックス相図作製およびその他の利用

サンシャイン計画以前から第 2 号太陽炉を利用した、基礎研究『高融点セラミックス材料の高温物性の研究』を引き継ぎ、『高温状態図の作成の研究（特に固液相線の作成）』を実施した。これ等の概要については既に「名古屋工業技術研究所最近の 15 年の歩み」平成 4 年 11 月発行（p155 - p156）に記載されている。

具体的な固液相線を調べた材料系は以下の通り： $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ランタノイド酸化物系（ $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ）、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -ランタノイド酸化物系（ $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ）、 $\text{BeO}$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{HfO}_2$ 系。

尚、固液相線の決定には既存の太陽炉用輝度温度計を用い、各組成の冷却曲線のオシロスコープの像をポラロイドカメラで撮像して、高温状態図を作成した。 $\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 系・ $\text{UO}_2$ - $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 系固溶体の溶融と凝固点測定（ $\text{UO}_2$ は劣化ウラン）は、原子炉のメルトダウンの基礎研究として、企業（原子燃料工業株式会社）と共同研究をした。この時、ガス雰囲気下で稼働できる太陽炉用デジタル単色放射温度測定システム(PYSOF)（サンシャイン計画で構築された）を利用した。

システム(PYSOF-II)の概略図を図 5 に示した。PYSOF II の総合誤差は 2273K において  $\pm 10\text{K}$ 、2773K で  $\pm 17\text{K}$  および 3273K  $\pm 27\text{K}$  であり、この温度測定システム (PYSOF II) により  $\text{UO}_2$  の凝固点測定をした。また、物質が高温状態（溶融温度、凝固温度など）の放射温度測定を行う場合、測定する面の状態を把握

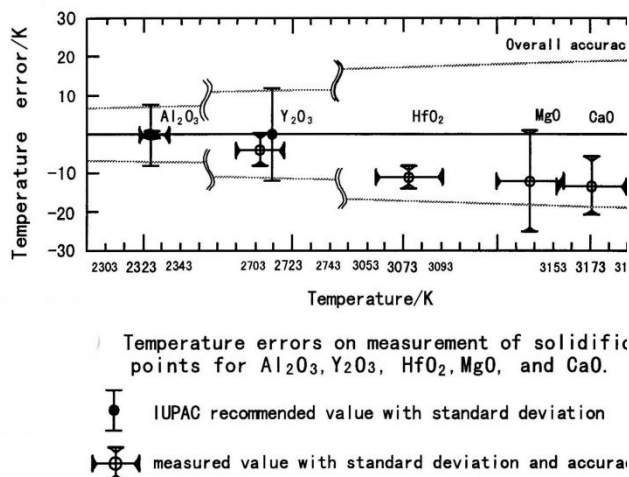


図 4 IUPAC の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の凝固点を基準として  $\text{HfO}_2$ 、 $\text{MgO}$  および  $\text{CaO}$  凝固点の真値からズレを示す

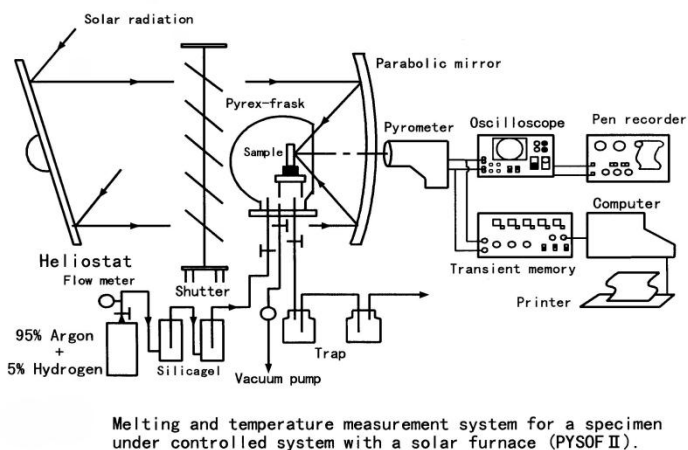


図 5 太陽炉用ガス雰囲気デジタル単色放射温度測温システム (PYSOF-II) の概略図



することが肝心である。UO<sub>2</sub>場合は特に注意する必要あり、試料作成時から注意し、測定時の雰囲気制御、凝固面の状態も把握することとした。詳しくは文献を参照。測定時の概略は試料(UO<sub>2</sub>)を太陽炉の焦点に設置して試料台に真空容器を取り付け、真空ポンプにより試料台の排気ノズルから真空容器内の空気を一時的に排気(内圧約13Pa)した後、排気しながら試料台ガス注入ノズルから混合ガス(95%Ar+5%H<sub>2</sub>)を注入しながら排気ノズルを閉じ容器内の混合ガス圧約133Paを2回繰り返し行い、混合ガスを200ml/min連続挿入と同時に試料台の排気弁を開放した状態(容器内を混合ガスを通過状態)として冷却曲線の測定を行った。この冷却曲線の例を図6に示した。UO<sub>2</sub>の凝固点結果3143K±28Kを得た。本研究は、サンシャイン計画での「太陽炉の研究」の成果が「社会環境と安全」分野にも役立った一例となった。

また、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加のUO<sub>2</sub>固溶体については太陽炉で各試料を溶融し、溶融後の凝固面の観察と温度測定をPYSOF-IIを用いて行い凝固点を得た。Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有UO<sub>2</sub>固溶体の溶融凝固面の状態は中心部に縞模様がGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5mol%から25mol%までの範囲で確認された。またUO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の凝固点はGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5mol%において3153K±23Kと最大となりGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30mol%までの範囲で、ほぼ4.7K/mol%Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の温度降下が認められた。この結果を図7に示した。次に、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加のUO<sub>2</sub>固溶体についてもGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加同様に行った結果、Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有UO<sub>2</sub>固溶体では縞模様がSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15mol%から30mol%までの範囲で観察され、UO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の凝固点はSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15mol%において3160K±35Kと最大となり、その後Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-30mol%までの範囲で、ほぼ7.7K/mol%Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の温度降下が認められた。このUO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系とUO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の凝固点の降下状態を図7に示した。

現在は当時の実験環境より数段と進んでいると思う。当時の環境では高温状態での環境保持を行い観察することが難しく測定精度に大きく響いていた。しかし、その時代において最大限の工夫をしながら測定を行ったことが思い出される。

詳細は以下の文献を参考。

#### 【文献】

「太陽炉によるUO<sub>2</sub>の凝固点測定」

山田豊章、松田秀晴、水野正雄

名古屋工業技術研究所報告 Vol.46, 77 - 87 (1997)

太陽炉によるUO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の固溶体の溶融と凝固点測定

定

山田豊章、松田秀晴、吉村昌弘

高温学会誌, Vol.25, 71 - 80 (1999)

## 2-6 France CNRS Odeillo 大型太陽炉研究施設との研究協力

最後に故野口哲男博士の努力により太陽炉による超高温利用関係の国際連携が図られたことを特記する。中でもフランス関係ではフランス国立科学研究センター(CNRS)のOdeilloにある太陽エネルギー研究所との連携が図られたのは故野口哲男博士が1968年にフランスに渡航された時、大型太陽炉を保有する太陽エネルギー研究所の当時の所長故トロンボ博士との間で交換留学の話がされたのが始まりではなかったかと臆気ながら記憶に残っている(本Chapter付録にOdeilloの太陽炉の、構成と仕様を付けた)。

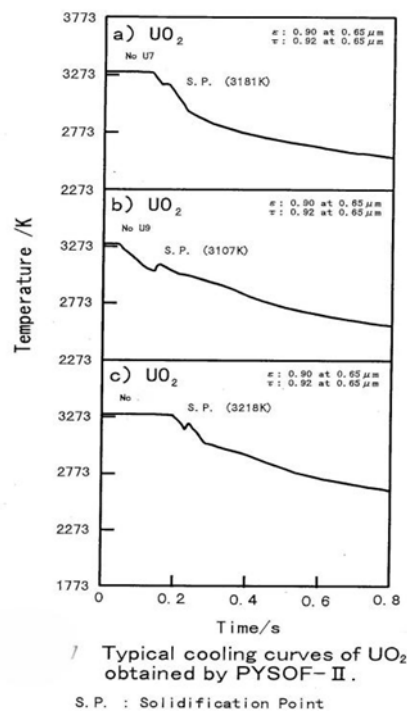


図6 PYSOF-IIのUO<sub>2</sub>冷却曲線例

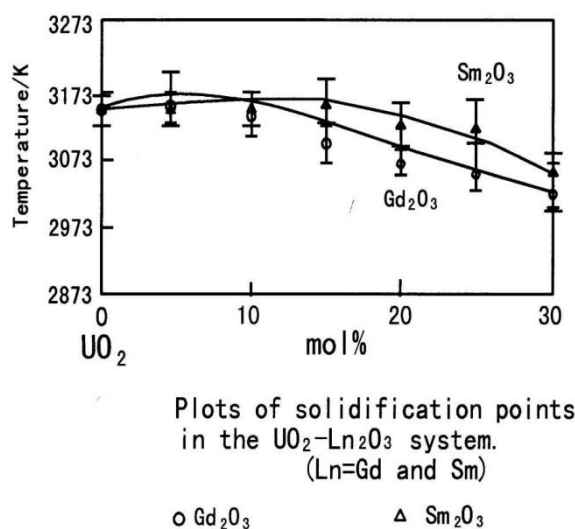


図7 UO<sub>2</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系とUO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体の凝固点の降下図

留学生交換に関しては、先ず、名古屋工業技術試験所の故水野正雄博士が 1969 年に CNRS の Odeillo にある超耐火物研究所に「高温状態図の研究」のため仏国給費留学生として留学された。その後、1973 年に名古屋工業技術試験所に科学技術庁の予算で招へい研究員として Dr. Alain ROUANET が「酸化物の高温における平衡相の研究」のため来日され、1977 年山田が仏国給費留学生として Odeillo にある CNRS の太陽エネルギー研究所に「大型太陽炉の利用解析の研究」で留学した。この時 Odeillo の超耐火物研究所には東北大学（科学計測研究所：太陽炉保有）に在籍の嵐治夫先生が留学されて居られ公私共にお世話になった。嵐先生にはその後も研究の問題についても相談に乗っていただいた。また、同時期にフランスの Orleans の超高温物理研究所に東工大・工材研の谷さんが「ジルコニア関係の研究」で来て居られ連絡させて頂いた事も記憶に残っている。その後、谷さんは工業技術院九州工業試験所でセラミックス研究に従事されていて、最近まで色々な研究情報の交換をさせて頂いておりお世話になっている。また、1970 年当時は Odeillo の超耐火物研究所で「材料の温度測定に関する研究」をしておられ、その後ポールサバチエ大学に移られた Dr. Jean P Traverse 教授を 1991 年名古屋工業技術研究所に「セラミック高温材料の温度測定の研究」で招へいさせて頂いた。故 Dr. Jean P Traverse 教授にはフランスのボルドー大学との橋渡しをお願いして当時の名工研の横川博士の留学がまとまった事も臆気ながら記憶している。

また、1977 年当時ソ連アカデミーの Dr. V Pasichny が Odeillo に来ておられ、日本の太陽炉に興味を持ち、野口博士に連絡をとられ、1983 年に総理府の予算で日本に留学された。研究内容は「セラミックスの単結晶成長の可能性を 3 号太陽炉で検証する」と記憶している。

サンシャイン計画を利用させて頂き、名古屋工業技術研究所での高温利用の研究を国際間での研究が行える場所として研究の橋渡しをして頂いたことが深く心に残っている。このような研究の橋渡し機能が将来に渡って残る事を勝手ながら願っている。

また、現在フランスではピレネーにある Odeillo の太陽炉研究所がフランス国内での観光見学コースに組み込まれ、多くの人々が訪れおり、切手にも採用され、太陽熱の偉大さを誰でも実感できるようにしている。この事も次の世代の社会への重要な橋渡しであると考えている。日本でも次の社会に繋げる事が出来れば良いが、残念ながら産総研中部 C には、ここに述べた太陽炉はどれも歴史的使命を果たしたとして、次世代を担う子供たちが直接見ることが出来る形式で残されていない。これは私たち当事者の力不足により、研究所管理者やその上部行政への働きかけが弱かった故ではないかと、悔やんでいる。最後に仏国の大型太陽炉の切手の写真を載せて終わる。



2022 年 3 月に発行された Odeillo 大型太陽炉の切手

本文を終わるにあたって、SS 計画に携わって本技術開発に従事出来たことは本当に有難く思っております。同プロジェクトに参加された名工研の皆様、ならびに本 R&D に援助・協力して頂いた皆様に深く感謝申し上げます。本当に有難うございました。

文責：山田

## Ch.2, Appendix: Odeillo (CNRS, France) 2 0 0 0 kW 大型太陽炉の構成と仕様概略

(基本的には名工研 2 号太陽炉と同様の光軸水平型)

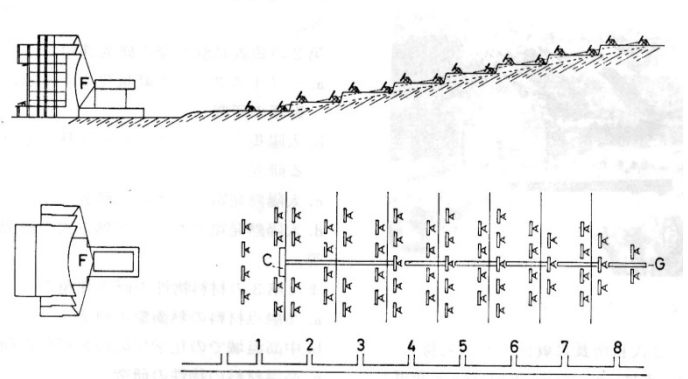
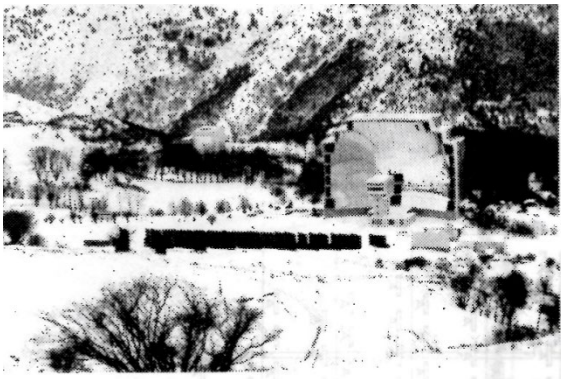
1) 放物面鏡部：9 階建てで研究室、事務室が収まっている。

高さ 40 m、幅 54 m、その構成は、一辺 45 cm の平面鏡 (裏面鍍金) 9,000 枚 (一枚を 3 点引っ張りで湾曲を作り擬似回転双曲面の一構成要素とする。全体で半分の回転双曲面になるように配置。尚、構成要素は一つずつ湾曲が異なる。)

2) ヘリオスタット：1 組が (高さ 6m 幅 7m50cm 45 m<sup>2</sup>：一辺 50cm 鍍銀裏面鏡 180 枚構成) で 63 組

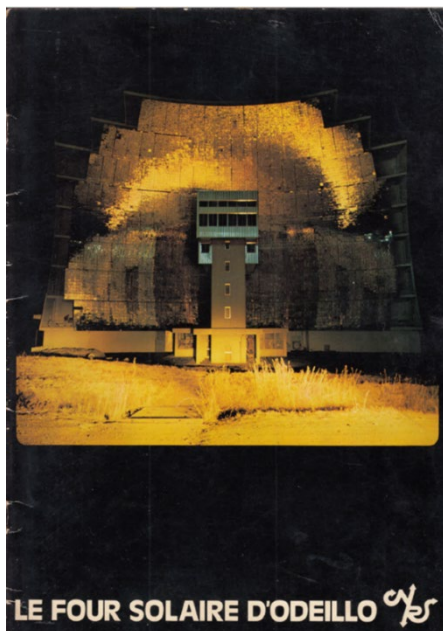
3) 炉心部：焦点距離 18m、地上より 13m 地点 (建屋エレベータにて昇降)

性能: 950kW/m<sup>2</sup>の入射光量時、焦点の中心 2Cm  $f$  で 1 6 0 0 W/m<sup>2</sup>熱放射束強度で、平均到達温度 3825°C。ガウスイメージ径 (16.8  $f$ ) では全エネルギーの 2 7 %利用でき 3585°C、焦点径 40 cm  $f$  では到達温度の低温部において 2140°C。



Ch.2-A1, Odeillo 大型太陽炉の全景。丘の上に配置される平面鏡群から parabola 鏡とその手前の焦点結像建屋を望む。

Ch.2-A2, 同太陽炉の平面鏡と parabola 鏡の配置。上：立面図、下：平面図。(大型太陽炉の論文から引用)



Ch.2-A3, CNRS のパンフレットの表紙を飾る太陽炉



## Chapter 3 熱調光材料の開発

### 3-1 前書き

本 Chapter を始めるに先立って若干の経緯を述べる。

周囲温度に応じてその太陽光透過率を automate に変化する熱調光材 (Thermo Chromic material、以降 TC と略記) も調光窓として期待された材料で、名工研では金平博士 (現、中国長三角先進材料研究員海外招聘特別研究員、前中国科学院上海硅酸盐研究所教授、旧名工研(産総研中部 C)主任研究官) を中心に、その調光幅拡大と調光温度幅の低温化を目的とした研究が start した。それに関しては本 Chapter 3-3 節で共同研究者の種村から報告する。

EC 窓に関しての energy 効果は既に Chapter 1-4-1-vii で文献 [35]等の結果を示し (図 14 参照) 説明されたが、熱調光材料を窓材料に使った場合の energy 効果の simulation を SS 計画 (名工研) では着手しなかった。但し、TC の場合には、その機能出現原理に起因する調光温度幅の広さや、他の物性等からの様々な問題 (既に Ch1-7-2-a) で欠点として指摘) が当時から意識されていた事もあって、TC 調光ガラス窓を積極的に省 energy 建築物外皮に広く採用する状況は (当時も、今も) 我が国では殆ど無いこともあり、その energy 効果を論じた報告・論文は、本 Chapter 3-2 で紹介される、「2000 年代に NEDO 委託研究として、産総研中部 C で行われた『環境応答型ヒートミラーの研究開発』」迄、待たねばならなかった。

その後の energy 効果を扱った報告の状況は以下の様である：

① 2020 年に空気衛生工学会の研究発表会で発表された東大工学部建築学科の谷口教授らの group からの報告 2 編がある、彼等の報告[1]中では TC の材料、転移温度、調光幅の記載は明確で無く、Lawrence Berkley National Lab. の Chromogenic Glass Data Base (<https://windows.lbl.gov/chromogenic-glass-layers>) を使用しており、同報告の図 2-4 と併せて推定するに、VO<sub>2</sub> 薄膜の転移温度 T<sub>c</sub>=64-68°C を用いていると推測される。TC 複層ガラスを用いた場合の冷房負荷は Low-e ペアーガラスのそれより僅かに増加するが、気温の高い地域で主開口部の方位と入射日射量変動を考慮して使用すれば削減効果が見込めるとした。要は気温の高い地域での energy 効果を強調していることである。また、報告[2]では、TC と Low-e ペアーガラスの照明負荷は同程度に削減できるが、TC 複層窓は年間を通して不快な "glare" の発生を抑制出来る利点を強調している。暖房負荷に関しては報告中で特に言及されていない。いずれにしても、TC 調光窓の R & D の専門家 (私を含め) が目指している熱調光 smart 窓は、転移温度 T<sub>c</sub> が 30°C 前後、調光幅も 60%、更にその調光温度幅もせいぜい 5[K] 程度であるので、こうした調光窓の energy 効果については、もう少し厳密な simulation が要ることになると考えている。このことは本 Chapter 3-3 でも同様な観点から指摘する。

② さて目を転じれば、中国では 2000 年-2010 年に、VO<sub>2</sub> あるいは 6 価金属 (M) を添加した V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の研究開発が爆発的に活発化 (周囲温度で automate に調光する SW としての関心からと思う) して、金平博士も私も中国の大学・研究機関 (名工大で私の研究指導により、博士号を取得した研究者達が帰国後研究 post を得た) から客員招聘を受けて、この材料に関して研究を継続する機会が現在に至るまで巡ってきた (私の場合は、主にこの材料が強相関酸化物であることからの金属-絶縁体相転移に関する学理の追及のため。これについて本 Chapter 3-3 で解説する)。その様な状況で、特に VO<sub>2</sub> TC 調光窓材は、商業化に当たって事前に色々解決しておくべき技術課題はあるにしても、瞬く間に中国では商業化され建築物に実装された。しかし、その耐久性と色調の問題から商業的な意味を間もなく失い、その状況は今も続いている。こうした経緯から、中国で TC 調光窓を同国の多様な気候 zone での様々な気象条件 (建築物外皮の周囲環境下) で利用する場合の、energy 効果を纏めて取り挙げた文献を探せない。しかし、TC 材料の製造・特性評価の個々の論文中で、試験片を用いた Box test 等を行って、取り挙げている場合も散見される (例えば、Ch1 の曹-金平博士等の文献[107]等)。

文責：種村

#### 【参考文献】

[1], 谷口 景一朗, 吉澤 望, 三木 保弘, 堀 慶朗, 児島 輝樹, 松本 駿太, 野崎 海地, 細川 仁規, “熱負荷シミュレーション・光環境シミュレーションの連携による窓面の自律的透過光制御の年間熱負荷・照明エネルギー消費量削減効果の検討 (第 1 報) 熱負荷シミュレーションによるサーモクロミックガラスの光学特性および熱負荷削減効果の算出”, 空気調

和衛生工学会大会講演論文集, 5, 117-120, (2020),

[2] 細川 仁規, 谷口 景一朗, 吉澤 望, 三木 保弘, 堀 慶朗, 児島 輝樹, 松本 駿太, 野崎 海地, “熱負荷シミュレーション・光環境シミュレーションの連携による窓面の自律的透過光制御の年間熱負荷・照明エネルギー消費量削減効果の検討 (第2報) 光環境シミュレーションによる算出結果と実測との比較および導入効果の検討”, 空気調和衛生工学会大会講演論文集, 5, 113-116, (2020),

### 3-2 熱調光材料の energy 効果

前述の通り、金平博士を中心として TC 材料の材料としての研究が SS 計画の中で始まった。TC 材料あるいは TC 薄膜（ここでは、VO<sub>2</sub> 系薄膜）を堆積させたガラスでは、その温度を相転移温度をはさんで変えることによって、可視光領域では光学特性の変化が小さいのに対し、近赤外領域では透過率が大きく変わる。その原理（VO<sub>2</sub> 単味）は本 Chapter 3-3 において説明される。

SS 計画終了後も居住空間の窓材料を想定して、特徴を最大限活用するため、調光性能の拡大と機能を発現する温度の低下技術に関する研究が行われた。特に、NEDO 委託研究「エネルギー有効利用基盤技術先導研究開発」の一環として「環境応答型ヒートミラーの研究開発」を実施し、多層薄膜構造を世界で初めて考案し、これにより可視光透過率や太陽光調光率を大幅に向上して、世界トップレベルの性能を持ったサーモクロミック調光ガラスを開発することに成功した[1]。

材料としての性能は実現に成功したが、実際に建築物などの居住空間の窓に応用した場合のエネルギー効果の把握は不十分であった。そこで、浅田秀男博士（現在、愛知淑徳大学教授）の協力を得て、TC 薄膜を適用した窓ガラスを窓面に用い、窓から室内に入る昼光および日射を利用・遮蔽することによって、快適な光・温熱環境を維持しつつ電灯照明用電力消費及び空調用エネルギー消費量の削減効果を明らかにするためのシミュレーションを行った[2]。

なお、建築物に適用した場合のエネルギー効果は、建物の構造、方位、ブラインド等の有無、環境、気象状況など、仮定すべきことが膨大にある。また快適性というキーワードを加えると居住者の健康状態や熱放射環境、気流、冷暖房の好みなども考慮する必要がある。そこで、これらに精通した建築系かつ省エネに関する知見や研究経験が豊富な浅田博士を招くことができたのは僥倖であった。ご紹介いただいた宿谷先生（Ch. 1-4 節 1-vii 項で既に紹介）に感謝したい。

さて、本研究では、通常使われる一般窓ガラスとの比較を主眼とした場合と得られる室内の光環境が同等となる窓ガラスとの比較を主眼として二つの場合に分けて実施された。

#### i) 透明複層ガラスを代表とした一般窓ガラスと比較した場合

図 1 に比較対象窓システムの日射透過率と可視光透過率の関係を示す。「Case」については、表 1 を参

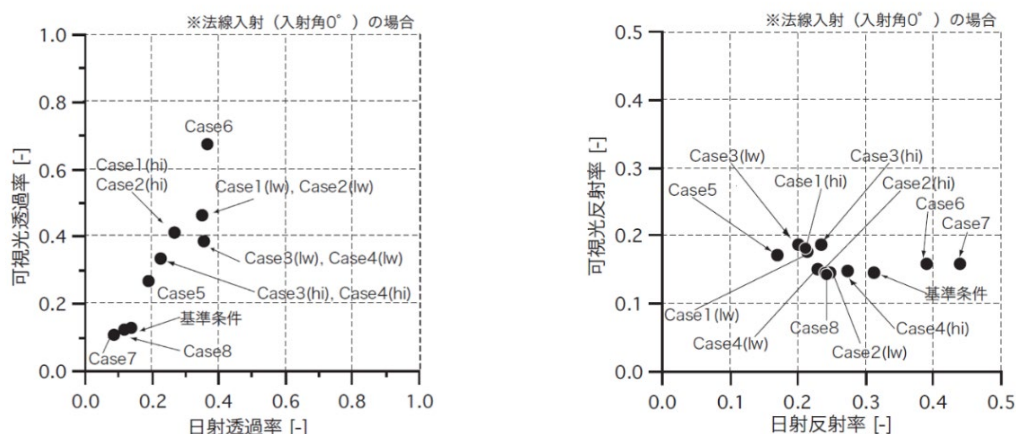


図 1 各窓システムの日射透過・反射率と可視光透過・反射率の関係。各“Case”については表 1 を参照。

照いただき、Case1 と 2 については、高温状態(hi)と低温状態(lw)の 2 種類がある。また、基準条件、Case7 と 8 では、ブラインドを仮定することにより実際の使用環境に近づけた想定がされている。シミュレー

ションによりさまざまな建築学的な情報が得られるが、代表的な指標である単位面積当たりの暖冷房負荷の結果は、図2のとおりである。TC材料を使ったからと言って劇的に負荷が下がるわけではないことがみてとれる。

表1 各窓システム

|        | 複層ガラス      |         | 日除けの有無 |
|--------|------------|---------|--------|
|        | 外気側        | 室内側     |        |
| 基準条件   | 透明ガラス      | 透明ガラス   | 有り     |
| Case 1 | 透明ガラス      | VO2(#1) | なし     |
| Case 2 | VO2(#1)    | 透明ガラス   | なし     |
| Case 3 | 透明ガラス      | VO2(#2) | なし     |
| Case 4 | VO2(#2)    | 透明ガラス   | なし     |
| Case 5 | 熱線反射ガラス    | 透明ガラス   | なし     |
| Case 6 | Low-eガラス   | 透明ガラス   | なし     |
| Case 7 | Low-eガラス   | 透明ガラス   | 有り     |
| Case 8 | 透明ガラス／真空層／ | 透明ガラス   | 有り     |

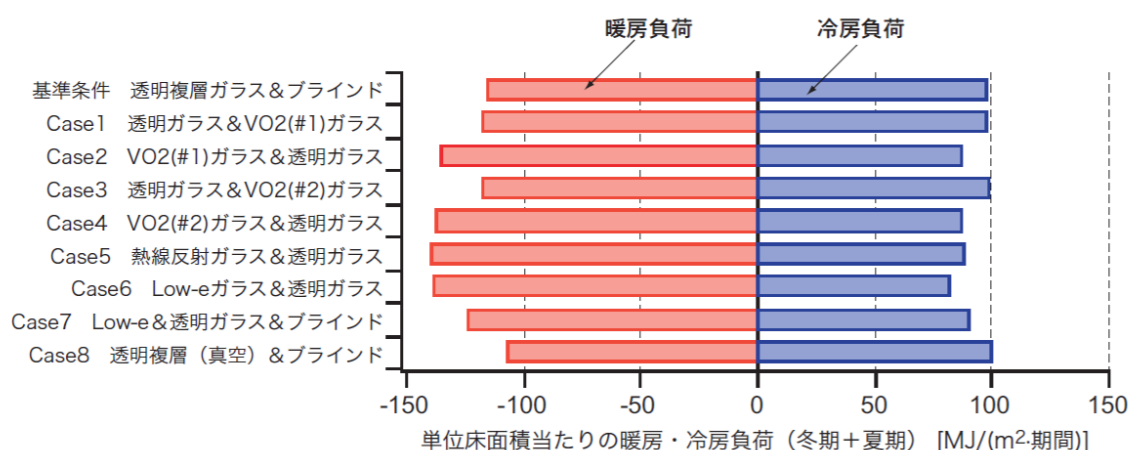


図2 単位床面積当たりの暖冷房負荷（冬季+夏季）

## ii) 光環境を同等とした場合の比較

居住空間の快適性の評価をするためには、室内の光環境も考慮する必要がある。すなわち、VO2 ガラスの省エネ効果を適切に把握するためには、同等の光環境が得られる窓ガラスと比較する必要がある。そこで、以下は、熱線反射ガラスと同等の光環境が得られる VO2 ガラスを試作し、それを比較した結果である。

表2は、透明ガラスに加えて、比較に用いた同等な光環境が得られる VO2 ガラスと熱線反射ガラスである。光環境についても詳細を調べたが、ここでは同等な光環境が得られたというにとどめる。

図3は単位面積当たりの暖冷房負荷（冬期+夏期）である。Case9とCase10は同じVO2を用いているにもかかわらず、複層ガラスの外気側に用いるか室内側に用いるかによって暖房負荷・冷房負荷の値が異なっている。具体的にはVO2を外気側に用いるCase9の暖房負荷は、室内側に用いる場合（Case10）より大きい。冷房負荷の場合、逆にCase9の方が小さくなっている。このような傾向はCase11とCase12についても同様である。一方、熱線反射ガラスと透明ガラスの複層ガラス（Case13）の暖房負荷と冷房負荷の値はVO2を外気側に用いる場合とほぼ同様な値となった。

最後に、熱調光材料の建築物の利用については、居住空間への総合的な影響を考慮すべきであり、その



上でどの程度の省エネ効果があるかを議論する必要がある。このPJでの結論は一面的なものであり、今後の総合的な議論が必要となる。個人的には、確立された建築学的な手法による新しい材料を機能性建材に使った場合の評価は大変な困難が伴うことを実感した。いずれにせよ、十分な透明性を有し空気の移動を防ぎつつ外部の景色が見えるという点は大きな利点である。

表2 同等の光環境を実現する各窓システム

|         | 複層ガラス    |          | 日除けの有無 |
|---------|----------|----------|--------|
|         | 外気側      | 室内側      |        |
| 基準条件    | 透明ガラス    | 透明ガラス    | 有り     |
| Case 9  | VO2(876) | 透明ガラス    | なし     |
| Case 10 | 透明ガラス    | VO2(876) | なし     |
| Case 11 | VO2(956) | 透明ガラス    | なし     |
| Case 12 | 透明ガラス    | VO2(956) | なし     |
| Case 13 | 熱線反射ガラス  | 透明ガラス    | なし     |

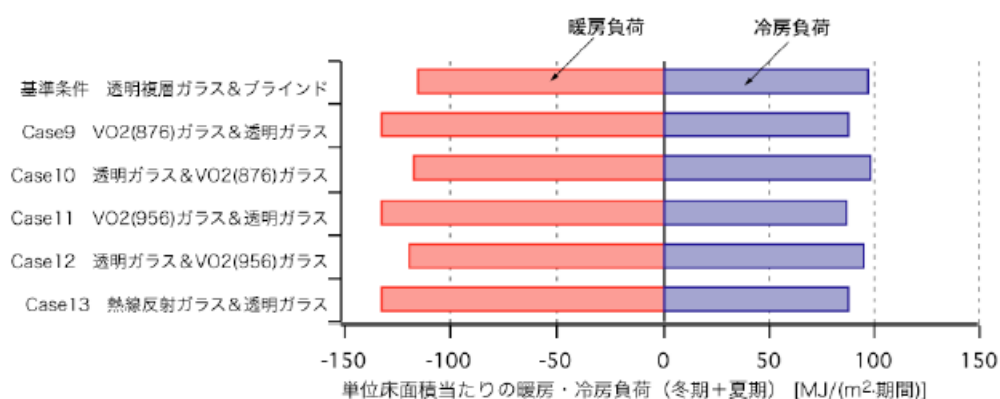


図3 単位床面積当たりの暖冷房負荷（冬期+夏期）

文責：田澤

【参考文献】

- [1] 産総研：環境温度で自動的に調光する次世代多機能窓ガラスを開発
- [2] 浅田秀男、田澤真人、金平：日本建築学会大会学術講演梗概集 pp.659-660(2004).

### 3-3 TC 薄膜の作製と調光特性

TC(熱(サーモ)クロミック)材料は、転移温度( $T_c$ )で結晶構造を変化させることにより金属-絶縁体相転移(Metal-Insulator Phase Change; MIT)を起こし、分光透過率、分光反射率、さらには分光吸収率を変化させる材料で、固体あるいは液体状態にある無機物や多くの有機物が、今まで知られてきた[1],[2]。この内、特に遷移金属の酸化物は強相関物質としてMITに伴う特異な物性変化が出現することから興味を引き、1966-67年くらいから光学特性の測定が詳細に行われた結果、多数のTC材料が知られるようになった[3]-[5]。

Adler [6] による、典型的な熱クロミックを示す遷移金属化合物の電気伝導率と温度の逆数の関係を図1に示す。図中には建築物の調光窓材として必要な転移温度領域を塗りつぶした帯状部分に示した。また、関連する一つの応用先として太陽集熱器の風防用調光窓材として用いる場合に、空焚き防止などの機能を発揮するための転移温度域は $1.3 \sim 1.8$  [ $1000/K$ ]の範囲になる(図中に細線でその領域を示した)。前者と後者の範囲に $T_c$ を持つものは、 $VO_2$ 、及び $Ti_2O_3$ に限られる。 $Ti_2O_3$ は $145K \sim 225K$ と広範囲に広がりシャープな転移を示さないが、単味 $VO_2$ は後述の我々の結果にも例示される様に $67K$ で他の物質に比較し、明確なMITを示す(転移の開始と終端の温度幅はあるが、単味の場合は、以下に述べる金属添加の場合より、その幅は小さいので、明確と記述した)。後述する様に、この $T_c$ は6価の金属添加により引き下げられるので、最も興味を引く材料となる[7]。但し、屋内温熱環境を制御する建築物外皮に用いられる、調光窓材料としての機能にはCh1-7-2-a)、あるいは本Chapter 3-1に詳細に指摘した幾つかの問題点(調光波長範囲が可視ではなく、近赤-赤外領域にあることや、調光前後に関わらずその太陽光吸収率が高い等を代表とする)がある。従って、対象材料の改良に向けた研究が多くの研究者によって現在に到るまで進められてきた。そのアプローチは大きく2つに分けられる。一つは、他の材料や添加物質を探索する材料工学的手法。もう一つは、強相関系における電子構造の変化を利用して、金属-絶縁体転移(MIT)を制御する物性物理的手法である。各研究室では、材料組み合わせを用いた”combinatorial approach”が進められているが、この手法が成功を収めるためには、材料の作製法、結晶化過程、MIT物性、さらに第一原理計算を通じたMITのメカニズムに関する正確で膨大なデータベースの構築が必要不可欠となる。将来的には、このデータベースを活用することで、応用に最適化された材料設計が可能となるかも知れない。特に、人工知能(AI)を用いた”マテリアル・インフォマティクス(material informatics)”によって、効率的な材料開発が実現すると期待できる。尚、本材料のMITの物理的メカニズムについては、3-5節で説明される。

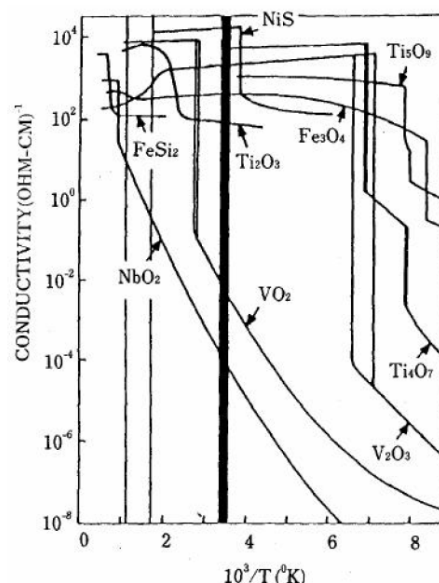


図1、TC特性を有する強相関系遷移金属化合物の電気伝導率(縦軸)の温度依存性(横軸)、横軸は絶対温度の逆数を $10^3$ 倍した。電気伝導率がほぼ垂直に変化する温度が金属-半導体(絶縁体)の相転移(MIT)の領域。

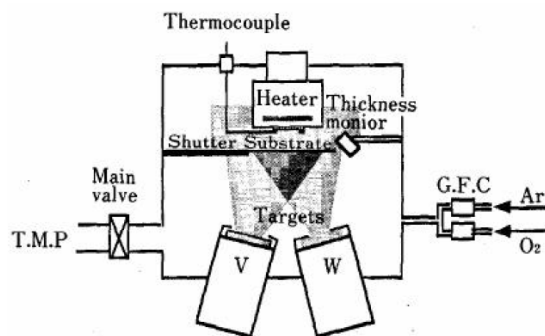


図2、 $V_{1-x}W_xO_2$  TC薄膜作製用に、名工研で独自設計した二元同時 Magbetrone Reactive Sputtering 装置の概略、sample 基板は背面加熱可能。膜厚 monitor のために水晶 sensor が装備される。Sputter ガス、及び反応性ガスは別々の流量制御器で制御された後混合されて真空 Chamber 内に導入される。成膜に先立って、基板を図中の shutter で防護して、pre-sputter し、target 表面を cleaning する、成膜時の operation について本文中に記した。

私達の名工研研究室では金平(旧姓:金(Jin))博士が当該groupに参加した1990年頃から RF 反応性マグネトロンスパッター法により $V_{1-x}M_xO_2$  ( $M$ は6価のMo, 或いは,W)薄膜を基板上(特に断らない限り石英ガラス)に作製し、製膜条件と熱クロミック特性(試料温度を、平均MIT温度を挟んで充分上下に設定した場合の分光反射率 $R$ と分光透過率 $T$ によって)等の物性との相関について精力的に研究を進めてきた[6a-u]。この中から、130以上のcitationを持ち、現在もそれが継続している論文である、[6p](234, 0.75/month)、[6n](161, 0.5/month)、[6e](154, 0.4/month)、[6r](140, 0.48/month)、及び[6g](136, 0.4/month)(括弧内の数字は、2024年12月迄の総citation数、2番目が月当たりのcitation数)の成膜と調光特性に関する成果(outputs)を以下に解説する。尚、強相関電子系の単味 $VO_2$ 、及び金属添加 $V_{1-x}M_xO_2$ 系のIMTの物理的

mechanism は3-5節で説明する：

(i) 図2 に概略を示す様に、VO<sub>2</sub>薄膜単体を作製する場合には、水冷した純度99.9%のV targetのみを用い、金属添加する場合には、高純度のWとVのtargetを共に用いる二元同時sputter法 (dual target sputtering) を採用した。金属添加の場合には、VへのRFパワーを200W、金属にはその数%程度のパワーを適用し、かつターゲット面積を減少するために、アースした同種の金属の中空カバーを装着した。この方法によって、xをWについては 0~0.026、及びMoについては 0~0.04の範囲で制御できた。反応性sputterのために、sputterガスである高純度Arと反応性ガスである高純度酸素とは、図2に示す様に別々の流量制御器 (G. F. C) を通った後混合され、全質量流量100 [SCCM] でsputter室に導入される。但し、V-O系は極めて複雑な相図(after Griffith *et al* [7])を示すので、VO<sub>2</sub> 単相から成る薄膜を形成するためには、酸素流量比(= 酸素流量/全ガス流量)の正確な制御が要求される。膜中のDoping 量 x はRBS (Rutherford Back Scattering) 法で確定した。また用いた基板は、特に断らない限り石英ガラス板とした。

(ii) 図3に種々の基板温度と酸素流量比で得られたV-O系の結晶相を纏めて示した。酸素流量比が 2.7%の極めて狭い範囲でのみM相 (M1相: monoclinic 1相 低温相)の生成が確認出来た (XRDから同相の (001) peak が高いことから判断)。その時の成膜速度は ca. 10 [nm/min.]であった。酸素流量比が 0.1 ~ 0.2% 変化すると、VO<sub>2</sub>、V<sub>4</sub>O<sub>7</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、及びV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の混合層となった。基板温度が300 ~ 250 [°C] と低い場合でも、酸素流量比の正確なcontrol で VO<sub>2</sub> 単相を(結晶性はさておき、stoichiometryから単相と判定される) 得られることを確認した。また、図3 の関係は標準的なsputter条件でよく再現された。

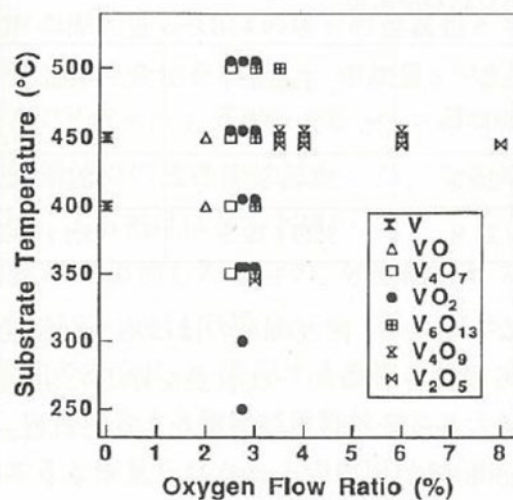


図3、種々の基板温度と酸素流量比で得られたV-O系の薄膜の主要結晶相。通常の薄膜XRD装置による。

(iii) 基板温度が500~ 400°Cの場合に(図3 参照)，結晶性が良好で、ある温度でMITを明確に示す(これをサーモクロミズム (thermochromism) という)を持つVO<sub>2</sub> 単一相多結晶薄膜，あるいはV<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M= W, Mo) 多結晶薄膜が得られた。表面粗さは前者で 10 nm、後者で 6-7 nmと極めて平滑であった。

(iv) 基板温度400°Cで作製した膜厚60nm の単一相の場合の垂直入射光に対する半球分光透過率及び12°入射光に対する半球分光反射率を、図4 にそれぞれ示した。また、図5 に太陽光領域(添字 sol) 及び可視光領域(添字!um) の透過率(記号T) 及び反射率(記号R) 数値を高温(金属相 (M) : Rutile相 (=R 相) 及び低温(半導体相 (I) : Monoclinic 1 相 (=M1相) 状態、それぞれについて示した。単一相の平均IMT温度は 67 °Cであった。

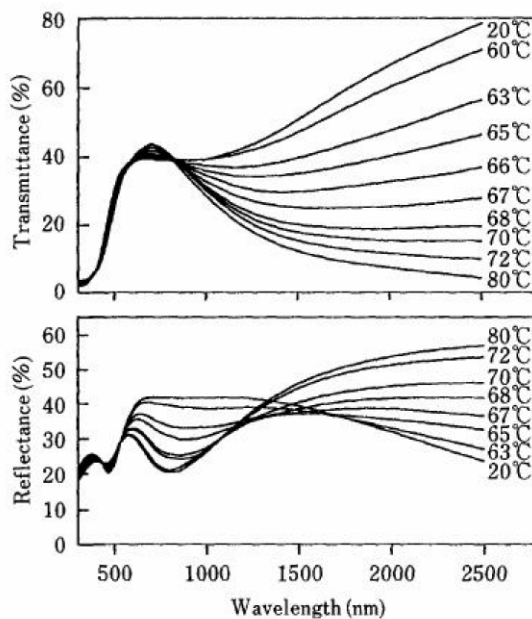


図4、VO<sub>2</sub> (x=0) 薄膜の試料温度別の分光透過率(上段)、及び分光反射率(下段)、試料は基板温度400°Cで作製された膜厚60nm の多結晶薄膜。その平均IMT温度は67°C。試料はIMT温度から充分離れた20~80 °Cの範囲で図中に示された温度に保持されて分光測定された。

(v) Wの添加量 x =0.014の場合の垂直入射光に対する半球分光透過率、及び入射角 12°での入射光に対する半球分光反射率を、図6 に与えた。その場合の金属相と半導体相の分光特性変化の数値を図5に加えた。図5の数値比較によれば、膜厚差もあって、太陽光及び可視光領域の分光透過率において、doping試料は、おしなべて若干低い値を示す。分光反射率は相当低下する。また、



図4と図6の比較によって、近赤外-中赤外光領域の透過率においてもdoping試料は、特に大きく減少することが判る。

調光特性 (Chromism) (平均MIT温度を挟んでの太陽光及び可視光領域での分光透過率、及び反射率の差異) は、図5からそれ程大きな差は無い (但し、doping試料は、前述の分光反射率、及び分光透過率の減少を示すことをtake noteした上で)。

| Thickness (nm)                                 |    | Tsol.%<br>20℃/100℃ | Rsol.%<br>20℃/100℃ | Tlum %<br>20℃/100℃ | Rlum %<br>20℃/100℃ |
|------------------------------------------------|----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| VO <sub>2</sub>                                | 65 | 36.9/30.1          | 35.5/26.8          | 37.6/35.5          | 32.0/28.5          |
| V <sub>1-x</sub> W <sub>x</sub> O <sub>2</sub> | 80 | 32.7/22.7          | 29.5/21.9          | 32.7/29.5          | 15.1/13.3          |

図 5, VO<sub>2</sub> 及び V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0.014) の金属相 (M, 100℃) と半導体相 (I, 20℃) の太陽光透過率 (T<sub>sol</sub>)、太陽光反射率 (R<sub>sol</sub>)、可視光透過率 (T<sub>lum</sub>)、及び可視光反射率 (R<sub>lum</sub>) 変化

(vi) 上記の分光透過率 (T)、及び分光反射率 (R) の様相の妥当性を物理的に担保するために、高温相、あるいは低温相でのVO<sub>2</sub>、及びV<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> の対象波長領域の複素屈折率 ( $n+ik$ ) を、膜と基板石英の2層modelに光学理論を適用し、実験で得られたR とTを最適に再現する  $n$  及び  $k$  値を、最小自乗法で最適化する数値計算を行い得た (文献[6 r])。得られた  $n+ik$  を波長の関数としてSupplement S1に示した。

低温相では、全ての試料において、波長750 [nm] 以上で  $2.5 \leq n \leq 3.5$ , 及び  $0 \leq k \leq 0.5$  であった。波長750 [nm] 以下の波長では、吸収のために  $n$  は極小値、及び  $k$  は極大値を示した。これらの様相と値は、先人の文献[8 a,b] とはよく一致、及び波長3400[nm]、室温で測定された文献 [9 a,b] とは比較的良い一致を示した。特に、文献 [8 a,b] の500 [nm]以上の波長域での一致は顕著であった。

高温相に関しては、doping量  $x$  が0.014 と低い事もあって、doping 量による  $n$  及び  $k$  値の分散はそれ程大きいものではない。この事は、金属中の伝送電子に対して有効と認められている、誘電関数の分散式 (Drude の式 [10 a,b] (電子の運動を『自由電子』として扱う) の各係数を、R や T にfitting させて得た下記の値の分散からも確認出来る。

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_{\infty} - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i\nu\nu_c}, \quad (3-3-vi-1)$$

ここに、各記号の意味は： $\nu$  波数 ( $=1/\lambda$ ,  $\lambda$ =波長)、 $\nu_p$  Plasma 波数、 $\nu_c$  衝突波数、 $\epsilon_{\infty}$  高い波数での複素誘電定数である。 $x=0, 0.009$ , 及び  $0.014$  に対応する  $\nu_p$  [1/cm] は、35,000, 30,000, 及び 33,000、 $\nu_c$  [1/cm] は 5,900, 6,200, 及び 7,500, さらに  $\epsilon_{\infty}$  は 9.5, 8.0, 及び 8.0 であった。これらの値はVO<sub>2</sub>単結晶を対象として赤外での R 及び T 測定値から決められた文献 [11] の値、 $\nu_p$  : 24,000 [12]、 $\nu_c$  : 10,000、及び  $\epsilon_{\infty}$  : 9 と大きな差異は無い。

一方、上記のDrude parameterを用いてR、及び T を再現する時、波長500 [nm] 以上では実験値と一致する分光曲線が得られるが、それ以下では再現できない。これは以下の理由によると考えている[13] : 自由carier による光学応答とは違う何等かの吸収があるからである。何れの試料 (高温相=金属相) においても今回得られた  $\epsilon_{\infty}$  が 9.5~ 8.0と極めて高いことから、その吸収は相当大きい。このことは、建築

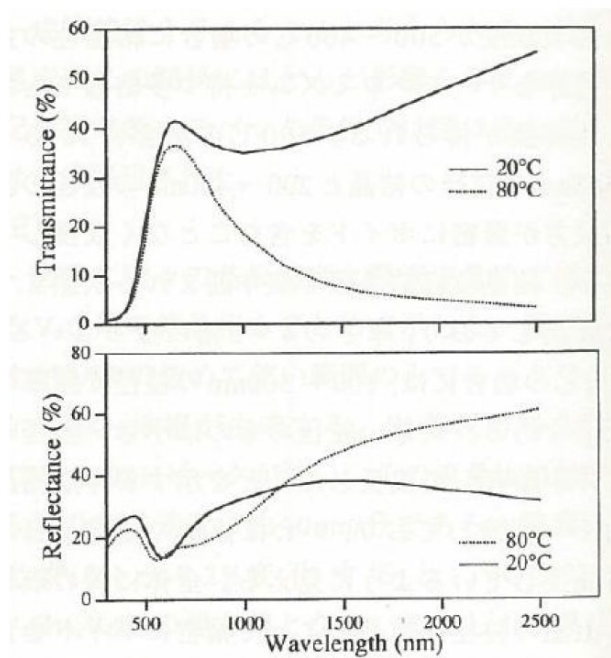


図 6, Dual Magnetron reactive sputtering 法で作製された V<sub>0.986</sub>W<sub>0.014</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の半球分光透過率(上)、及び半球分光反射率(下)。膜は基板温度 400℃で作製され、膜厚 80nm の多結晶薄膜。その平均 MIT (金属-絶縁体(半導体) 相転移) 温度 (単純に相転移開始温度と終端温度の平均) は 37℃。試料はそれより充分離れた 20℃ と 80℃ に保たれ、入射角 12°で分光特性は測定された。

物外側の環境温度によって、automateに室内温熱環境を制御する目的の、**Smart Window**としてのVO<sub>2</sub>/V<sub>1</sub>-xM<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M:金属dopant) 単体での応用に”ある種の制限を課すこと”(負の可能性)を示唆しよう(本来、SWのenergy効果を高めるには、反射mode(金属相)では太陽光領域の光をできるだけ吸収しない機能(switching機能)を備える必要性から)。

もう一点Drude式のtake note すべきは以下である：現在では、電荷担体はフェルミ分布に従うこと、また無視できない相互作用をもつことが知られているのに、何故このような電荷担体を理想気体とみなすsimpleな(誤った仮定)から導かれたDrude modelが、金属中の伝導電子に有効と認められた理由の一つは、1957年のランダウ [14] の『相互作用をもつ粒子の気体は、ほとんど相互作用をしない準粒子の系によって記述できる』に依拠することを補足しておきたい。

(vii) 後年、田澤博士等は、楕円偏光解析法 [15]によって再度、VO<sub>2</sub>膜の複素屈折率を解析した結果を報告した [16] (尚、既にこの報告に先立つ文献[13]において、数値及びgraphの提示は無いが、この方法で得た複素屈折率と、vi) で述べたR 及び T による数値計算法による複素屈折率を比較したとの記述もある)。また、半導体相と金属相の両相を測定するため、試料温度を20°Cまたは80°Cに固定した。用いたエリプソメータは市販のJ. A. Woollam 社製、M2000 型で、入射角は60 度、65 度、及び70 度の3種とした。また、測定精度を上げるために垂直透過スペクトルのデータもフィッティングに用いた。尚、ここで用いられたVO<sub>2</sub>薄膜試料の作製法や膜の詳細は文献[17]にある。

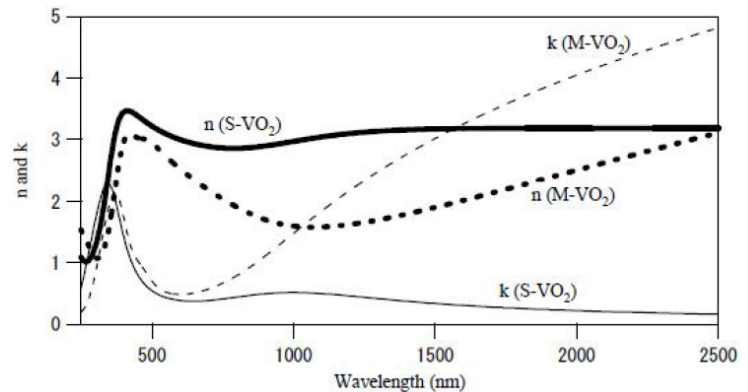


図 7, VO<sub>2</sub> 薄膜 (50 [nm]) の楕円偏光解析法による複素屈折率 vs 波長 (380—2500 nm)。S は低温相 (半導体相)、M は高温相 (金属相)。楕円偏光解析法では測定範囲が 380~1,700[nm] までなので、上記 graph の 300~380 [nm], 及び 1,700~2,500 [nm] の範囲は、別途解析に用いた Drude-Lorentz model から得た外挿値を plot した。

得られた結果を図7に与えた。測定した楕円偏光parameter Δ と Ψ と、複素屈折率から計算で再現されたそれら、及び参照としての実験で得られた垂直透過率の一致は極めて良く、図7の複素屈折率と膜厚 (50 [nm]) は十分信頼できると考えている。また、前記vi) に述べた Fig. S1 の対応するgraphと殆ど差異が無いことから、楕円偏光法と大きく異なる数値計算法の依拠したR や T の測定結果は満足できるdataであることが確認できた。

ただし、楕円偏光解析法による測定波長範囲は380nmから1700nmであるが、図では太陽光の波長範囲

|            | $\epsilon_0$ | $A_0$<br>(eV <sup>2</sup> ) | $B_0$<br>(eV) | $E_0$<br>(eV) | $A_1$<br>(eV <sup>2</sup> ) | $B_1$<br>(eV) | $E_1$<br>(eV) | $A_2$<br>(eV <sup>2</sup> ) | $B_2$<br>(eV) | $E_2$<br>(eV) |
|------------|--------------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------------|
| Low temp.  | 4.0          |                             |               |               | 3.47                        | 1.12          | 1.28          | 45.4                        | 1.07          | 3.42          |
| High temp. | 4.77         | 15.6                        | 0.7           | 0.0           | 1.97                        | 0.51          | 2.64          | 26.3                        | 0.8           | 3.22          |

図8, 得られた低温相(半導体相)及び高温相(金属相)両相の Lorentz parameter。低温相(半導体相)では2つの振動子、高温相(金属相)は Drude Model で記述される自由キャリアによる振動と2つのローレンツ振動子で表現される。

(300nmから2500nm) に後述の光学modelを利用し外挿してある。

半導体相では赤外領域の k の値は小さいが、金属相では自由キャリアの寄与により k が大きくなっている。赤外領域での n の値は半導体相ではほぼ ca. 3 であるのに対し、金属相では波長によって ca. 1.4 から ca. 3 まで大きく変化している。可視領域では、半導体相から金属相へ相転移しても大きな複素屈折率の変化はなく、温度が変化しても肉眼によって相転移は観測されないことを意味している。

半導体相のVO<sub>2</sub>の複素誘電率の波長分散モデルとしてLorentz振動子model [10 b], [18] (電子を弾性力で拘束された振動子として扱う)を、一方、金属相にはvi) のDrude model と Lorentz 振動子modelを適用し、夫々のmodelのparametersを数値計算法(fitting)で求めた。Lorentz modelは以下の式で与えられる。

$$\epsilon(h\nu) \equiv \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_0 + \sum_k \frac{A_k}{E_k^2 - (h\nu)^2 - iB_k h\nu} \quad (3-3-vii-1)$$



$n + ik = \sqrt{\varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$  複素誘電率と複素屈折率は (3-3-vii-2) の関係を有する。

ここに (1) 式の記号の意味は： $\varepsilon$ 、 $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  はVO<sub>2</sub> 膜の複素誘電率、その実数部と虚数部を表し、 $A_k$ 、 $B_k$ 、 $E_k$  は Lorentz model の parameter である k 番目の振動子の振動子強度、減衰係数、中心 energy をそれぞれ表し、 $h\nu$  は光子のエネルギーである。 $\varepsilon_0$  は測定波長より十分短波長からの誘電率に対する寄与である。形式的には、Drude model は式(1)の  $E_k$  を 0 とした場合となる。得られた数値を図8 に示す。半導体相では2つの Lorentz 振動子、金属相では Drude model で表現される自由キャリアによる振動と2つのローレンツ振動子によって表すことができた。

Lorentz model についてtake note すべきは以下である：先に述べたように、このmodelは電子を弾性力で拘束された振動子として扱い（例えば核周辺の束縛された電子）、自然共鳴周波数を考慮に入れた複雑な振動子の動作を記述する。Drude model で現れた自由電子の集団的描像に関わるプラズマ振動数は、Lorentz model では振動子の描写の一部として含まれており、直接記述されていない、このような理由から、図8の数値  $A_0$  を vi) に示した  $\nu_p$  (= 35,000) と直接比較することは避けたい。

viii) 実験で確定していないV-O系薄膜の分光吸収率 (A) (energy保存則に従えば、 $A \equiv 1 - T - R$ ) について、既にvi)で若干指摘したが、vi)-vii) で得られた複素屈折率の考察から以下に纏めておく (田澤博士からの私信;2503)：

① 低温の半導体相では、近赤外領域では ca.10% であるが。波長が短波長にshiftするにつれて、次第に増加し、可視域では ca. 20%となる。この傾向はW dopingによってさらに顕著となり、可視域でca. 50% に達する。

② 高温の金属相では 近赤域で ca.40%、及び可視域で ca. 50% に達する。W-doping でやや上昇傾向が見られる。

当初研究を始めた時点では気がついていなかったが、このような可視～近赤でのV-O系の吸収率の高さは、単体でのSW応用に決して好ましくない。何故なら、夏に必要とされる遮熱効果を弱めるからである。応用に当たっては、こうした欠点をcoverする、機能複合化等々の対策技術のinnovationが必須と考えられる。

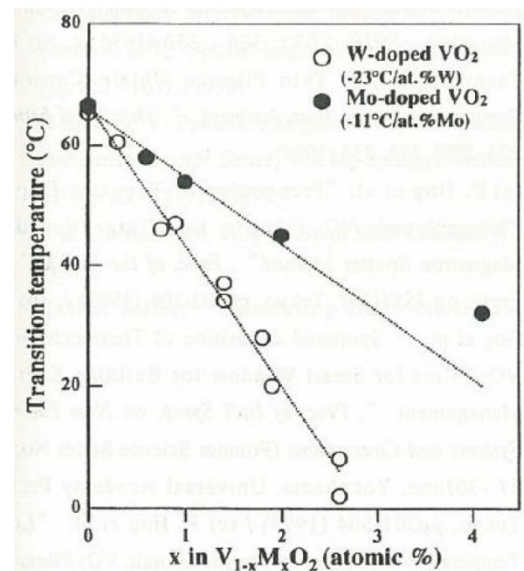


図9. V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 薄膜の添加量 x、及び 6 価添加金属種による平均 MIT 温度。基材は pyrex glass. W の方が MIT 温度低下係数は大きい。

ix) 波長2000nmでの分光データから求めた、V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の平均転移温度のdoping量x、及びdopant Mの種類による低温化の様相を図9 に示した。低温化の効果はWが Moより有効であることが示唆される。W 及びMoそれぞれの添加量 x (0 ≤ x ≤ 0.03) に対する転移温度の減少は直線的で、その係数は図中に示すように、それぞれ -23 [°C/at %] 及び -11°C/at%である。この直線性の範囲が (x ≤ 0.03) にあること、及び減少係数の違いの物理化学的mechanismは、V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>系のO 2p orbit とV 3-d orbit 間の強相関の強さが、金属種 M とdoping量 x に依存していることにあり、私は最近みている (3-5節で詳細を語る)。

一方、実験的な現象として以下がある：① 2°C/分の速度で温度上昇、及び温度下降する時の波長2000nmでの分光透過率のヒステリシスの幅は、単一相、の31°Cから、W (x=0.014) で 7°C に狭まった。Moの場合には、適用する温度を減少すると、W単味の場合より顕著に段階状のヒステリシスを示すことが見られた、② この原因として、Haidinger等 [19] はテトラゴナル結晶系 (低温相のルチル型結晶構造) の (110) 組織を持つ a-VO<sub>2</sub>、及び (210) 組織を持つ b-VO<sub>2</sub> が結晶粒の中に存在し、一方が冷却の場合にMITが遅れるためとした、③ 添加量が x = 0.02 以上でこの異常なヒステリシスは消失した。これは、添加量が増えたことから、結晶粒がより結晶学的方位を揃えて成長することと関連するとした。尚、これらの一連の解釈については、現在のより進んだ装置・設備を用いた、精密結晶構造解析手法による再検証



が必要と考える。

x) 次に、生産の場合の膜作製processを簡単化する目的で、二元同時sputtering 法ではなく、最初から $V_{1-x}M_xO_2$ のtargetを用いた反応性sputtering法を実験した。その結果について簡単に紹介する。この場合、得られた薄膜中の金属量 $x$ が僅かに増加した。しかし、sputter回数を増加すれば或る一定の $x$ 値に達した。一旦こうした一定のstoichiometryに達したtargetを用いて継続実験した後は、sputter回数を増加させても同一の $x$ 値が得られた。このように、膜作製processを充分簡単化出来ることが確認出来た。尚、本節で与えた $x$ 値は、全てRBS (Rutherford Back-Scattering Spectroscopy) 法を用いて解析した。

xi) さらに、膜の結晶性を向上させる方法の探索において、反応性 DC sputtering 法により、400 °Cのサファイア (110面) 基板上に薄膜を堆積するとき、エピタキシャルな $VO_2$  膜 (膜厚ca. 102 [nm])が堆積できることを見出した。

(a) 図10に、得られた膜の表面morphologyを示す、2,000 x 2,000 [nm<sup>2</sup>] 領域で得たAFM画像を与えた。島状の成長を示唆する特徴的な結晶粒が見られるものの、表面は非常に滑らかで、粒子は明確な方向に配列しているように見える。Si上の多結晶膜のものと比較し、この配列はサファイア基板の結晶方向に関連するエピタキシャル成長を強く示唆する。

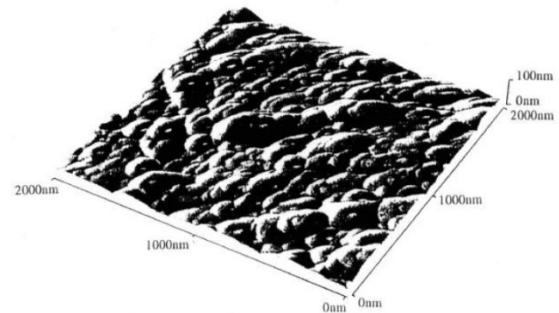


図 10、Sapphire (110)上に堆積した膜厚 102[nm] の  $VO_2$  の AFM 表面 morphology。領域は 2,000 x 2,000 [nm<sup>2</sup>]。

(b) 通常の  $\theta/2\theta$  (25- 60° in arc) scan XRD からエピタキシャル関係は、低温相 (Rutile type の monoclinic 結晶系)で  $VO_2$  (010)<sub>m</sub>//sapphire (100)、(100)<sub>m</sub>//(0 0 1)、一方、高温相 (tetragonal結晶系)で  $VO_2$  (110)<sub>t</sub>//sapphire (110)、(010)<sub>t</sub>//sapphire (001)と解析された。

(c) 本エピタキシャル膜の波長300から2,500 [nm] 範囲の分光透過率 $T$ 、および分光反射率 $R$ を図11に示した。試料温度 $T$ は、低温相では平均MIT温度から充分低い20°C、および高温相は充分高い100°Cに設定された。基板sapphireの透過率は上記波長範囲ではほぼ100%として扱い、 $T$ は $VO_2$ 膜自身のものとした。 $R$ は半導体相と金属相の間で、波長533 [nm] 以上の波長領域で大きな差を示す。数量的には、波長2500nmでの中赤外で、70%から8%に $R$ は減少する。一方 $R$ においても、中赤外域の波長2500nmでの半導体相は38%、金属相は58%と変化する。この様に良好な分光学的なthermo chromism は確認出来た。但し、図4の多結晶を同じ波長と比較すると、前記の $T$  や  $R$  の金属相と半導体相の変化幅数値はとりわけ優れているとは言いが、一波長評価が、調光窓としてのperformance評価には適さない事を物語る。そのため、再び (e) で取り挙げる。

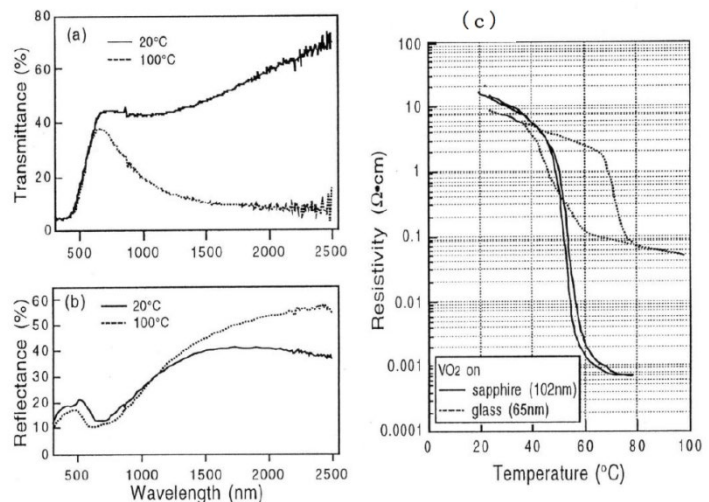


図 11、 $VO_2$  epitaxial film の分光透過率 (a)、分光反射率 (b)、及び電気抵抗の温度依存性 (c) 図 (a)、及び (b) においては、IMT 温度から充分離れた低温 20 °C、及び高温 100 °C 両方での測定結果を重ねて示した。(c) においては、膜厚 102 [nm] の epitaxial 膜の結果を、ガラス基板上に同様な製膜方法で堆積された膜厚 60 [nm] の多結晶膜のそれと比較した。

(d) その熱chromismの特色は、図11-cに電気抵抗率においてのepitaxial膜と多結晶膜との比較に示したように、① エピタキシャル膜は相転移により抵抗率が急激に ( $\Delta R > 10^4$ ) 変化すること。② 電気抵抗率の対温度ヒステリシスの幅も 2°Cと多結晶のものより減少したこと、さらに、③ 同図から相転移温度 ( $T_c$ ) は、epitaxial膜においては、合金化を行わなくてもガラス基板上の多結晶 $VO_2$ の70 °Cから、16 °C低い54°Cに低下すること、にあった。

尚、②のepitaxial 膜の熱ヒステリシスが小さいことは、加熱 (温度上昇) と冷却(温度下降) のサイクルでほぼ同じ温度応答が得られる事で、SW応用には好ましい。

また、③の温度 $T_c$ 低下の理由の一つとして、下地結晶と薄膜結晶の格子不整 (c方向5.1%、a方向 3.9%) が、膜中に応力を誘起し、SmSで観察されるような stress chromism (応力クロミズム) 効果の加わった低温化ではないかとの仮説が提唱された。応力により電子の相関やバンド構造が変化するので、この仮説は魅力的であるが、この仮説のapprovalには、先に述べたVO系のV 3d orbit と O 2p orbit 間の強相関電子系の量子相転移に基づいた物理化学的説明が必須となる。この論文執筆時にはこれに関する理論的研究は未着手であった。結局、ch.3-5に説明する研究によって、特にchemical pressure と応力が直線相関を有することが明らかになり、この仮説は有効であると検証された。

(e) SWとして応用する際の窓のperformanceを、文献[20]で定義された下記の式(1)による、太陽光に対する全波長反射率と同透過率で評価する。

$$X_p = \int d\lambda \phi_p(\lambda) X(\lambda) / \int d\lambda \phi_p(\lambda) \quad (3-3-xi-1)$$

ここに記号の意味は：  $X(\lambda)$  : 波長 $\lambda$ での T, 或いは R、及び  $\phi_p(\lambda)$  : AM2 の太陽光分光放射輝度。

この結果、epitaxial膜の全波長太陽透過率は高温相 36.1%から低温相 22.2%に変化し、MIT 前後の太陽光透過率における光学変調幅は14%で、VO<sub>2</sub>多結晶膜のそれ (7~10%) よりも高い光学変調幅を有する。

(f) 結局、(d)、及び (e) に述べたepitaxial膜の特性から、高品質の結晶性を持つTC膜が、TCコーティングの太陽エネルギー効率を向上させるためや、より良い温度応答を得るために非常に重要であることが示唆される。

文責：種村

## 【文献】

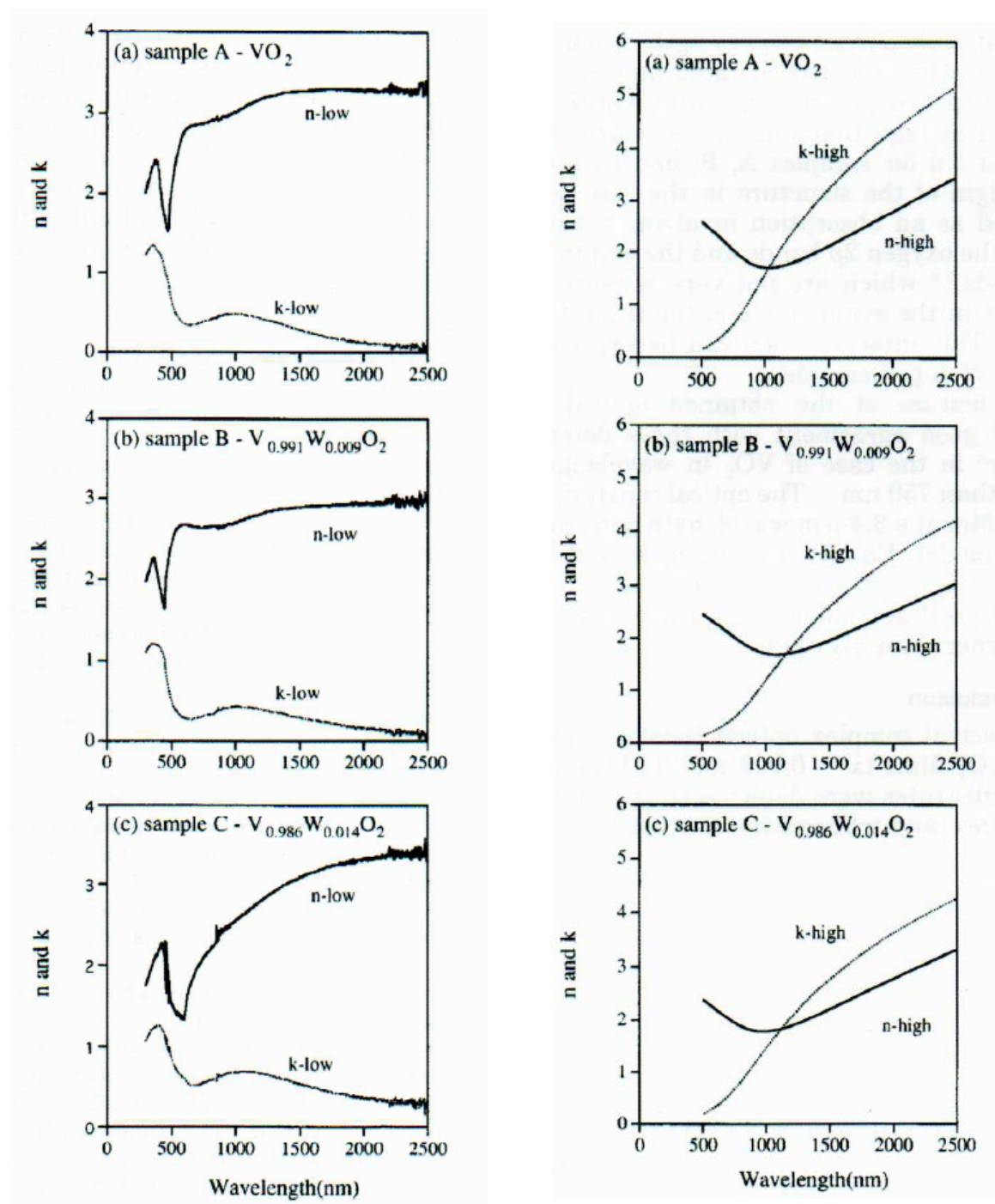
- [1] "Large Area Chromogenics: Materials and Devices for Transmittance Control" (ed. by C. M. Lampert & C. G. Granqvist), SPIE Optical Engng Press, Bellingham, Washington, USA, Part 4, ppl22-167, 1990,
- [2] K.Sone & Y. Fukuda: "Inorganic Thermochromism" in "Inorganic Concept Series", 10, Springer, Berlin, (Ch.B-F) pp 13-129, 1987)
- [3] J.B. Goodenough, "Metallic Oxides", *Prog. in Solid State Chemistry*, 5, 145-399, 1971,
- (a) D. Adler :a) " Insulating and Metallic State in Transition Metal Oxide" in " *Solid State Phys.*, 21", Academic Press, N.Y., Ch. 1, pp 1-113, 1968, (b) *ibid*, " Electronic Phase Transitions", *DTIC Tech-Repot*, (AD 741459), 1972. c) *ibid*, "Mechanisms for Metal-Nonmetal Transitions in Transition Metal Oxides and Sulfides", *Rev. Modern Phys.*, 40 [4], 714-736, 1968,
- [4] J. Feinleib, W. Paul, " Semiconductor to Metal Transition in V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Phys. Rev.*, 155, 841, 1967, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.155.841>
- [5] (a) G. V. Jorgensen: "Electrochromic and Thermochromic Materials for Solar Energy Applications with Emphasis on Niobium and Vanadium Oxides", *LBL (Univ. of California, Berkeley) Report (LBL -18299, UC-95d)*, 1984, (b) G. V. Jorgensen et al: "Doped Vanadium Oxide for Optical Switching Films", *Sol. Energy Materials*, 14, 205-214, 1986,
- [6] (a) P. Jing, S.Tanemura et al : "Preparation of Tungsten-Doped Thermochromic VO<sub>2</sub> Films by Dual- Target Reactive Magnetron Sputter Method", *Proc. of the 2nd Int 'l. Symp. on ISSP '93*, Tokyo, pp203-206 (1993), (b) P. Jing, S.Tanemura, et al: " Sputtered deposition of Thermochromic VO<sub>2</sub> Films for Smart Window for Building Energy Management", *Proc. of 1st Int' l Symp. on New Energy Systems and Conversions* (Frontier Science Series No.7), Universal Academy Press, Tokyo, pp301-304, 1993, (c) P. Jing, S.Tanemura, et al, "Low Temperature deposition of Thennochromic VO<sub>2</sub> Films by IW Magnetron Sputtering", *Proc. of ISES Solar World Congress '93*, 1/11 paper, ISES Hungarian Sol. Energy Soc., Budapest, 2, pp363-368, 1993, (d) P. Jing, S.Tanemura et al: "Preparation of metal-doped thenllochromic VO<sub>2</sub> films for smart window coatins", *Trans Mat. Res. Soc. Jpn.*, 18A, 533-536, 1994, (e) P. Jing, S.Tanemura: " Formation and Thermochromism of VO<sub>2</sub> Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Low Substrate Temperature ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, 1478-1483, 1994, (f) P. Jing, S.Tanemura, et al: " Thermochromism of metal-doped VO<sub>2</sub> films deposited by dual-target sputtering", *SPIE*, 2255, 415-422, 1994, (g) P.Jin, S.Tanemura, "Relationship between Transition Temperature and x in V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> l'films deposited by Dual Target Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 , 2459-246, 1994, (h)P. Jin,

- S.Tanemura *et al*, "Metal Doped VO<sub>2</sub> Films for Advanced Thermochromic Window Coatings", *Proc. Window Innovation '95*, pp 481-488, 1995, (i) P. Jin S. Tanemura, *et al.*, "The Formation of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>Thermochromic Films by Reactive Magnetron Sputtering with an Alloy Target", *SPIE*, **2531**, 51-59, 1995, (j) P. Jin, S.Tanemura: "V<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Thermo - chromic Films Deposited by Reactively Magnetron Sputtering", *Thin Solid Films*, **281-282**, 239-242, 1996, (k) 金, 吉村, 田澤, 三木, 五十嵐, 種村, "反応性マグネトロンスパッター法による二酸化バナジウムサーモクロミック調光ガラス", *名工研報告*, 44 [7, 8], 1995, (l) 金, 吉村, 三木, 藤井, 五十嵐, 種村, "合金ターゲットを使った反応性マグネトロンスパッター法による V<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M=W, Mo) サーモクロミック薄膜の作製と調光特性", *1995 JSES 風力エネルギー研究発表会論文集*, JSES 編, pp 263-266, 1995, (m) P. Jin, K. Yoshimura, S. Tanemura: "Growth and Thermochromism of VO<sub>2</sub> Epitaxial Films", *Proc.Int. SPIE*, **2531**, SPIE, pp 301-306, 1995, (n) P. Jin, K.Yoshimura, S.Tanemura, "Dependence of Microstructure and Thermo-chromism on Substrate Temperature for Sputter-deposited VO<sub>2</sub> Epitaxial Films", *J. Vac. Sci. Tech.*, **A 15** (3), 113-117, 1997, [doi.org/10.1116/1.580439](https://doi.org/10.1116/1.580439), (o) P. Jin, S.Tanemura *et al*, "Growth and Thermochromism of VO<sub>2</sub> Epitaxial Films", *Proc. Int. Symp. Opt. Mat. Tech. /or Energy Efficiency and So/or Energy Conversion*, SPIE 1997, (m) P.Jin, S.Tanemura *et al*, "Structural and optical characterization of VO<sub>x</sub> films doped with ion implantation", *Proc. of 12th Int. Conf on Ion Implantation Tech. (IIT' 98)*, 1998, (p) P.Jin, S. Nakao, S.Tanemura, "Tungsten doping into vanadium dioxide thermochromic films by high energy ion implantation and thermal annealing", *Thin Solid Films*, **324**, 151-158, 1998, (q) P. Jin, S.Tanemura *et al*: "High-energy W ion implantation into VO<sub>2</sub> thin film", *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res.*, **B141**, 419-424, 1998, (r) M.Tazawa, P. Jin, S.Tanemura, "Optical constant of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> film", *Appl. Opt.*, **37** (10), 1858 - 1861, 1998, (s) P.Jin, S.Tanemura *et al*, "Growth and characterization of epitaxial films of tungsten doped vanadium oxide on sapphire (110) by reactive magnetron sputtering", *J.Vac.Sci.Tech.*, **A17** (4), 1817-1821, 1999, (t) P.Jin, S.Tanemura *et al* : "Characterization of mechanical properties of VO<sub>2</sub> thin films on sapphire and silicon by ultra-micro indentation", *Thin Solid Films*, **343-344**, 134-137, 1999, (u) 種村, 金, 田澤, "サーモクロミック薄膜", "光機能材料マニュアル 第3部応用編 7章2節", オプトエレクトロニクス社, 東京, pp 430 -437, 1998,
- [7] C. H. Griffith *et al*, "Influence of Stoichiometry on the Metal-Semiconductor Transition in Vanadium Oxide", *Appl. Phys.*, **45**, 2201-2206, 1974
- [8] a) H. W.Verleur, A.S. Barker, Jr., C.N. Berglund, "Optical properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV", *Phys. Rev.*, **172**, 788 -796, 1968, b) B.S. Borisov, S.T. Koretsukaya, V.G. Mokerov, A.W. Rakov, S.G. Solov'ev, "Electrical and optical properties of VO<sub>2</sub> near the semiconductor-semimetal transition point", *Sov. Phys. Solid State*, **12**, 1763- 1769, 1971,
- [9] a) E.E. Chain, "Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide thin films", *Appl. Optics*, **30**, 2782-2787, 1991, b) F.C.Case, "Improved VO<sub>2</sub> films for infrared switching", *Appl. Optics*, **30**, 4119 - 4123, 1991,
- [10] 原論文は a) P. Drude, "Zur Elektronentheorie der metalle", *Annalen der Physik*, **306** (3): 566-613, 1900, [doi:10.1002/andp.19003060312](https://doi.org/10.1002/andp.19003060312), b) *ibid*, "Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte", *Annalen der Physik* **308** (11): 369-402, 1900 [doi:10.1002/andp.19003081102](https://doi.org/10.1002/andp.19003081102), 原著論文二は誤りがあるとされているので、他者の比較的新しく、かつ光学物性に焦点を当てた教科書を一点挙げる, c) F. Mark, *Optical Properties of Solids, Ch.2* (Lorentz model) & *Ch.7* (Drude model), Oxford Univ. Press, Oxford, 2010 (2<sup>nd</sup> edition), [ISBN-10: 0199573379](https://doi.org/10.1017/9780199573379), [ISBN-13: 978-0199573370](https://doi.org/10.1017/9780199573379)
- [11] A.S. Baker, Jr., H.W. Verleur, H. G. Googenhaim, "Infrared optical properties of vanadium dioxide above and below the transition temperature", *Phys. Rev. Lett.*, **17** [26], 1286-1289, 1966,
- [12] 上記[11] 文献で、彼等は  $\nu_p^* [1/\text{cm}] = \nu_p / (\epsilon_\infty)^{1/2} = 8,000 [1/\text{cm}]$  と報告しているので、 $\epsilon_\infty = 9$  を挿入して、 $\nu_p = 24,000$  とした。
- [13] 田澤、金平、種村, "VO<sub>2</sub> 膜の光学定数と選択放射用基板への応用", 太陽/風力エネルギー学会合同学術講演論文集, pp341-344, 1994,
- [14] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "*Electrodynamics of Continuous Media*", Pergamon Press, N.Y., 1960 (原著 Russian と英訳本共に)、第2版英訳本は、Butterworth-Heinemann, Oxford, 1984, [ISBN-10: 0750626348](https://doi.org/10.1017/9780750626348), [ISBN-13: 978-0750626347](https://doi.org/10.1017/9780750626347),
- [15] 楢門偏光解析法の基本的な理論と応用について、特に薄膜の光学特性や厚さの測定に焦点を当てた教科書として。H. G. Tompkins, "*A User's Guide to Ellipsometry*", Academic Press, N.Y. 1993,
- [16] 田澤、垣内田、金平, "二酸化バナジウム薄膜の光学定数と太陽熱制御窓", 熱物性, **23** [3], 109-114, 2009
- [17] P. Jin (= M. Kanehira), G.Xu, M.Tazawa, K. Yoshimura, "Design, formation and characterization of a novel multifunctional window with VO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> coatings", *Appl Phys A*, **77**, 455-459, 2003. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1460-2>,
- [18] H. A. Lorentz, "*The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat, Bd. 29*". New York; Leipzig: B.G. Teubner. 1909, [OCLC 535812](https://www.worldcat.org/oclc/535812).
- [19] W. Haidinger, D. Crosss, "Anomalous hysteresis shape of thin VO<sub>2</sub> layers", *Thin Solid Films*, **12**, 433-438, 1972, [doi.org/10.1016/0040-6090\(72\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90108-3)
- [20] C. G. Granqvist, "*Materials Science for Solar Energy Conversion Systems* (ed.by C. G.Granqvist)", Pergamon Press, Oxford, 1991, Chap.5, p.106.



Supplementary Document. for Ch. 3-3

S1: Fig. 1,  $V_{1-x}W_xO_2$  の低温相 (M1) (左)、及び高温相 (Rutile=R) (右) の可視-近赤外領域での複素屈折率 ( $n+ik$ )。Doping level 値  $x$  は以下の通り: (a)  $x=0$ , (b)  $x=0.009$ , 及び (c)  $x=0.014$ 。



### 3-4 VO nano particulate film の作製と光学特性 (after [1])

本節では、前節の MIT に伴い TC を示す  $V_{1-x}M_xO_2$  系とは異なる物性を示すが、組成(酸素欠損が在るか、あるいは過剰酸素が在るか)によって半導体性質、あるいは金属的性質を示す非常に興味有る不定形物質  $VO_{1\pm y}$  に関して ( $V_{1-x}M_xO_2$  においても doping 量  $x$  が 0.1 を超えると MIT の消失する異常が現れるとの、epitaxial films を試料とした他者の報告がある)、種村が名工大在籍時に展開した cluster deposition 膜に関する研究 outputs について述べる [1]。但し、この論文の実験から得られた energy gap 値 ( $E_g$ ) の検証に関わる考察の一部に、現在の知識 level からみて、「舌足らず」あるいは「不足」の批判を免れ得ない」ともいふべき箇所が見つかった(厳密には、著者責任として"erratum"の申告が必要かとも思うこともある) ("秘話"ならではと、"ご容赦"、かつ"ご理解いただく"ことを期待して本文最後を纏めた)。

#### i) 研究動機と目的

数多くの V 酸化物(V-O 系)において  $VO_{1\pm y}$  は特異な物質である。この物質は、化学量論的 VO ( $y=0$ ) でも歪んだ NaCl 型結晶構造を持つが、V と O の空孔がランダムに最大 15%の部位で存在し、典型的なペルソリド化合物(非化学量論化合物)である。その V-V 結合は弱い金属結合を持つが、 $t_{2g}$  軌道にある電子の非局在化により、半導体的性質を持つ [2a]。尚、この物質は日本人によって星間物質として最初に見つかった[2c]。一方、構造の不完全性を持つ  $VO_{1\pm y}$  は、非常に硬く脆い機械的特性を示し、 $1-y$  ( $1-y < 1$ ) の場合は、酸素欠損があることから半導体的な挙動を、一方  $1+y$  ( $1+y > 1$ ) の場合は、酸素過剰であることから金属的な挙動を示す、興味有る物質である [2a]。尚、酸素欠損量  $y$  は 0.2-0.3 の非常に狭い範囲にある ( $1-y=0.8$ ,  $1+y=1.03$ ) [2 a,b]。このような物質を量子 size 効果(後出)の発現が期待できる size にできれば、金属相あるいは半導体相それぞれに於いて、電子のエネルギー準位が離散化して特異な電子・光学特性が出現すると考え、『この考えの妥当性を検証する学理的な研究を先ずすべき』と思った。VO は chemistry 触媒[2d], glass, ceramics、及び optics に利用される物質であるが、nano size のそれは、工学的な応用分野の確たる image は持たず、SM 以外の optical switching/ sensing 等の光学 device への可能性を、学理的研究結果から見極められれば良いと考えた。

本研究の目的を、『Harberland 等[3 a-d]によって開発された、Magnetron スパッタリング-ガス凝集法を用いて、低真空で作動する atomic cluster flux 生成/deposition (成膜) 装置 を base に、名工研で改良設計した同様装置(私も関与した) [4] を、名工大で新たに設計し直して、成膜を主目的とするよう簡単化した装置 [5 a-c]を適用し、主にまたは完全に半導体性  $VO_{1-y}$  ナノ粒子からなる薄膜を室温で製造すること、及びこれまで文献で知られていない、この薄膜の光学特性と band gap 値を明らかにすること』とした。

#### ii) Mesoscopic 系、Cluster/超微粒子、量子 size 効果

先ず、何故 nano cluster 膜を対象にしたかを語るために、首記の説明を加えておく。物性物理の分野に於いては、シリコンテクノロジーの発達による超格子の実現と、物性論におけるアブラハムズの提案によるアンダーソン局在のスケール理論の展開から、1980 年代の後半以来"メソ (ゾ) スコピック系" ("メゾ"と清音でいうよりも、"メゾ"と濁音で表現される場合が多い) という言葉が頻繁に使われるようになってきた。簡単に言えば、"メソスコピック系"とは原子レベルの大きさよりは大きい、ある意味においてマクロな物質よりは小さい"中間領域の"系である[6][7]。どのような意味に於いて小さいかということは現象により様々である。

メソスコピック系であるための条件は、現象ばかりでなく測定手段やその精度にも依存するので、大きさについては一概には言えない。当時は、超低温での測定技術、材料の微細加工技術及び結晶成長技術が進歩したことから分子線エピタキシー法による GaAs/ $Al_xGa_{1-x}As$  ヘテロ構造の界面に作製された 0.51nm オーダーの stadium 状や円状の量子ドット中の 2 次元電子の場合等のように [ $\mu m$ ] を越える平均自由行程を持つ系まで実現されていた[8], [9]。しかし、当時も今も典型的な mesoscopic 系の大きさは 1~100 [nm] 程度と言えよう。

尤も、現在は、"mesoscopic 系"はますますその概念を拡張しており、"nano unit の集合"によりメゾシ

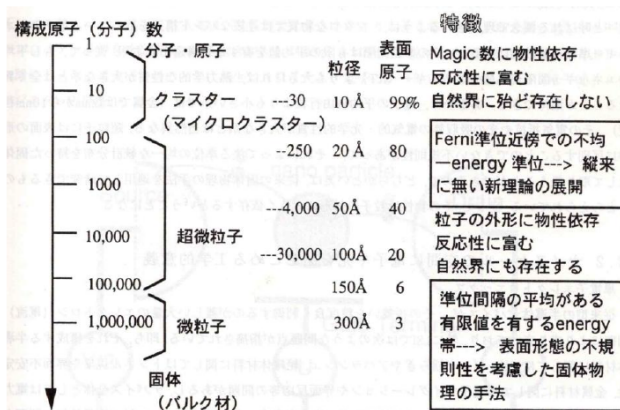


図 1. mesoscopic 系物質の構成原子 (分子) 数による呼称、粒径、表面原子の占める割合、及び物理・化学的特性。粒径の左に示した構成原子数は、原子 (分子) を直径 1 Å の球として扱う場合、示された粒径を持つ球体に最密充填される原子数を計算で求めたもので、言わば目安。

システムを形成するとして、nano units が集合、分散で形成されるメゾスケールの動的システムの科学を“メゾ科学”ということが多い。近年特に、分子の集積により多様な現象、機能を示す「メゾ領域の科学」が脚光を浴びる状況に有る。

こうしたメゾスコピック系が対象とする粒子は構成する原子・分子の数でそれを扱う研究手段が異なることに起因し、図 1 に示す様に異なった名称を一般的に持つ。

この中で、クラスター (micro Cluster, atomic Cluster) [10 a-c] は数個から  $10^3$  個程度までの原子からなる、粒径が数 10 [Å] (= 数百[nm]) くらいまでの原子集合体であるので、表面にある原子数が内部にある原子数より多く、そのため結晶に見られるような原子配列の周期性に欠けている。クラスターの大略的な特徴は、①並進対称性に欠けていること、及びそれに起因してブロッホ電子論が破綻していること、② 区別することができる安定な形(それに対応するクラスター数をマジック数と定義し、金属、半導体、稀ガス元素、水やアンモニア等の分子クラスターで観測されていた)があること、③その物性はマジック数に依存すること、④大きさが普通の無機分子より大きいこと、及び ⑤反応性に富んでいて地球上の自然界には殆ど存在しないこと等である。従来の固体物理(統計力学、固体電子論等)や分子化学で確立した考え方で、それらが示す物理・化学的性質(金属クラスター等での電子殻や原子殻モデルの適用、半導体でのエネルギーギャップの存在、構造揺動や融解、相転移等の構造変化)を推し量ることが難しかった。量子揺らぎが重要になるので平均場近似が怪しくなることから、フェルミ準位近傍での不均一なエネルギー準位分布を考えるなどの新しい指導原理が必要とされた。

一方、超微粒子(Chapter 1-7-3 節でも言及された。関係の文献等はそちらを参照されたい)は、それほど定義がはっきりしているわけではないが、クラスターより大きな原子集合体で、 $10^3$  (または  $10^4$ ) から  $10^6$  個くらいの原子から構成され、径が数百オングストロームくらいまでの粒子である。当初研究された金属超微粒子では、エネルギー準位が粒子サイズに依存して離散化する特徴的な現象(粒子内の原子数が減少するにつれてエネルギーギャップが広がる)は、“久保効果”[11]と呼ばれる概念で理解されるようになった。さらに、離散的な電子のエネルギー準位間隔は有限の平均値を有する帯構造を成す[6]ことも示された。従って、もし平均のエネルギー間隔が温度のエネルギー( $kT$ ) よりも大きければ、熱力学的な性質が大きな系とは全く異なることが期待できる。あるいは、電子の平均自由行程よりも小さい系では(金属では数 nm から 10nm 程度)、その電気抵抗や光の吸収等の電氣的・光学的性質が大きな系とは当然異なる。超微粒子には表面の形等に区別することのできない不規則性があり、それによって決まる準位の均一な統計分布を持った固体として取り扱うことができるので、どちらかといえば従来の固体物理の手法を適用して研究できると捉えられて来た。従って、その物性は粒子の外形に大きく依存することになる。

後年(1970 年代)、上記の久保効果が半導体等にも適用できる事がさまざまな実験から確認され、久保効果をもっと一般化して、“量子サイズ効果 (Quantum Size Effect)”と呼ぶようになった。繰り返すと、『物質のサイズがナノメートルスケール(数 nm~20nm 程度)にまで小さくなると量子 size 効果により、電子がその小さな領域に閉じ込められることで、電子のエネルギー準位が離散化し、バルク材料では見られない特異な性質が現れる』“効果”である。

### iii) atomic cluster 堆積について

メソスコピック系の中でも、特に、半導体において意図的に電子、光、あるいは励起子をナノ・サブナノスケールの構造体に閉じ込め、量子サイズ効果を発現させ、思いもよらぬ物性を発現し、それを電子・光学デバイスとして応用しようとする研究が 1980 年代後半から活発化した。エネルギーバンドギャップが増大すれば、発光波長が短くなるなどの光学的特性が変化する。この現象は、量子ドットやナノ粒子の研究において重要な役割を果たしており (Supplement Fig.S1 参照)、蛍光体や生体マーカー、レーザー、ディスプレイ技術などへの応用が進んだ。こうしたナノ構造体の基板表面上への作製はシリコンテクノロジーの中で従来から培われてきた、何らかの方法で発生させた原子ビームを基板面上の上に制御しながら、原子あるいは化合物原子を丹念に積み上げ、成長させる創製技術により創出されている。

もし、原子の数を任意に制御した金属・半導体 atomic cluster の高密度な flux を創出し、これをあたかも“積み木”のように用いて [10 c] [12 a-c]、nano scale の高次構造体をいつでもどんな基板/マトリックス中にでも創製できれば、シリコンテクノロジーに基づいた創製技術が現在もつ限界をブレイクスルーし、さらに高性能なものを生み出したり、あるいは色々な予期せぬ特性を合わせて持つ材料やデバイスを作製できたりする可能性が生まれる。もしそうなれば、産業技術にとって大きな技術革新をもたらす期待も出てくるとして活発に進められた。

こうした目的を達成するためには、高密度 atomic cluster の生成機構、創製された atomic cluster の基本



的性質、基板やマトリックスとその atomic cluster との相互作用、及び担持された atomic cluster ・ナノ構造体の電子・光物性等、それ自身も十分魅力のある基礎研究を幅広く行う必要が出てくる。しかし、この全てに言及することは本稿の目的では無いので、本節に関連する高密度 atomic cluster の効率的発生法、及び基板へのアトムクラスター担持の実験装置について簡単に述べる。

#### a) 気相中での free な atomic cluster の効率的作製

フリーな atomic cluster を効率的に発生させる方法として、現在まで知られているのは、Supplement Fig.S2 にそれぞれ概略を示した3つに大別される[3 b]: ①超音速ジェット、②ガス凝集、及び③表面浸食の各方法である。この内、“超音速ジェット”の場合は、ガスの cluster の発生 (Supplement Fig.S2a に示すように高压のガスが小さな穴から低压の容器中に吹き出され、そこで断熱膨張を起こし、ガス原子や分子が一気にその温度を下げることで運動エネルギーを減じ cluster が発生する) に適するので言及しない。

#### ① ガス凝集

この方法は比較的大きなサイズの cluster の生成に有効な方法である。液体または固体から冷たいガス中に蒸発した蒸気が凝縮するまで冷却される。一旦蒸気の運動エネルギーが三体衝突を安定して起こす程度まで冷やされると、 $M+M+RA \rightarrow M_2+RA$  (M:蒸発した物質、RA:冷却する不活性ガス分子) の反応が生じ、蒸発物質の2量体が形成される。臨界半径  $r^*$  のクラスターが形成されるまで、この2量体は成長と消滅を統計的に繰り返す。大きな臨界半径では、過飽和が達成されやすく、クラスターの成長は早い。小さいクラスターの成長のために Fig. S2 b のようにガスの熱交換によって冷却するための液体窒素で冷却した成長管を隔壁の直前に設置しておく。

この場合の cluster 成長メカニズムの定性的説明は、以下の条件を前提とする: ①二つの温度  $T_1$  と  $T_2$  ( $T_1 < T_2$ ) にある cluster 成長ソース、② 臨界半径  $r^*$  は  $T_1$  及び  $T_2$  での過飽和度に対応するもの、③  $r < r^*$  の cluster が成長と消滅を繰り返す遅い統計的な成長過程で先ず形成される、及び ④ その過程で、非常に僅かな  $n_2$  個のクラスターが、 $T_2$  での過飽和度に対応する大きな臨界半径  $r^*$  ( $T_2$ ) に達する。さすれば、一旦、こうした状態に到達すると、僅かな cluster は急激に総ての利用可能な原子を取り込み尽くすまで成長する。従って、サイズの大きな cluster は少ない。低温部分では  $n_1$  個 ( $> n_2$ ) のクラスターが臨界半径  $r^*(T_1)$  に達し、利用できる物質を目指して競い合いながら成長する。従って、物質が供給されなければ、成長が止まりその平均粒径は小さいままとなる。

Fig.S2 では加熱炉により溶融して蒸発させる場合が図示されているが、負に帯電したクラスターを大量に発生させるために、放電装置を組み込むとか、大きなクラスターのみを発生させるように単純化したものとか、クラスター温度を変化させる工夫を施した等色々な変形が考えられている[9]。

#### ② 表面浸食

Fig S2-c の表面浸食法は、クラスター化の対象となる固体物質に重い粒子ビーム、或いは強力なレーザーを照射し、その固体表面 (表面ばかりでなく、照射ビームのエネルギーに対応して表面直下 500 原子層程度まで) から cluster を発生させるものである。前者には、① 加速したイオンビームによるスパッター、② 不活性ガスの放電スパッター、及び ③ 電気的な放電アークを電極にかける等の粒子ビーム発生方法がある。特に ① の方法は総ての固体、凍結されたガス、及び液体に適用できると言われており、② は固体 (特に金属・半導体) に威力を発揮し、本節次項 b) で紹介する高密度 cluster 堆積に利用される。

尚、高パルスレーザー光 (パルス幅 10 [ns] で、10~20 [mJ]) による表面浸食法では、C、Si、Ge 等では強い小さな cluster を発生できる。他の元素では大部分は単量体のイオンが発生する。

余談にはなるが、名工研での『Atom Cluster の固体表面との衝突 process の研究』(SS 計画とは別途のプロジェクト)において、レーザー浸食法を採用した Cluster 発生装置と、発生 cluster を size 選別して、固体表面と衝突させた cluster を質量分析する、Time of Flight (TOF) 型の質量分析器 (1000 個程度の atom を持つ cluster を分析可能とする) を組み合わせた装置を設計・設置し、1995 年には初期的実験結果を出した [12 a-c] (Supplement Fig.S3a に装置概略図、Fig. S3b に高 pulse laser 照射による atom cluster 発生部、Fig. S3c に発生 Al cluster の実験例、及び Fig.S3d に同じく Si の実験例を示す)。尚、本稿の主題とは直

接関係するものではないが、Al cluster 発生実験では、通常の ceramics process では得られない、 $Al_4$ 、 $Al_9$ 、 $Al_4O$ 、 $Al_8O$ 、 $Al_4O_4 (= (AlO)_4)$ 、 $Al_4O_2 (= (Al_2O)_2)$ 、 $Al_4H$ 、 $Al_4HO$  等々 ( $Al_xO_yH_z$ ) が得られることを強調しておきたい。この理由は以下である： ①高い制御性 (cluster 堆積法は、特定の条件 (温度、圧力、反応雰囲気など) を細かく調整できるため、さまざまな反応経路が生じ、多様な化合物が生成する)、②反応種の局所的な化学平衡 (形成される cluster は、局所的な熱力学的・動力学的な条件に応じて安定するため、 $AlO$  (酸化物)、 $AlH$  (水素化物)、さらに酸素と水素を含む  $AlHO$  のような複合種が観察される)、及び ③ エネルギー状態の分散 (cluster 状態では、サイズや電子配置に応じてエネルギー状態が多様化する。その結果、従来のバルクプロセスでは得られないような一意的な中間体や低次酸化物が生成されやすい)。

さて、浸食法のどちらの場合も、非常に "ホット" ((例えば、レーザーアブレーションでは導入される室温の He ガスの熱運動より高い運動エネルギーを有するし、重粒子の 5keV のビーム照射では 2eV にピークを有する幅広い高いエネルギー分布をとる等)な cluster (発生した単量体や成長核となる 2 量体 cluster) が発生するので、size の大きなものを成長させるためには、超音速断熱膨張法やガス凝集法を併用し cluster を冷却する必要がある。こうした方法の場合には、クラスター成長過程でキャリアの不活性ガス中に酸素、メタン、窒素等を導入することにより、成長段階で反応を起こし化合物クラスターを合成することも可能となる。

### b) Haberland 等の低圧作動 atomic cluster flux 発生/ 堆積・成膜装置の特徴 [3a-d]

本稿の我々の実験に用いる成膜装置の original である首記について若干説明しておく。彼等の original な装置とその概要 (彼等はこの cluster 堆積法を ECI 法 (Energetic Cluster Impact 法) [3b] と名付けた)、得られた clusters flux の size と粒径分布、及び基板への衝突・堆積による膜構造についての説明は Supplement Fig.S4a) - c) に与えた。

話を先に進める前に、 $Ar^+$  の plasma 粒子が sputtering で『どれ程の size 分布を有する atom cluster を、発生させ得るか』、Wien 工科大学の Betz 教授等の Mo target の場合の、分子動力学 simulation 結果から考察してみよう。結果を図 2 に与えた。こうした結果からは、sputter 法によって大きな cluster size を形成するには、とにかく "hot" (5 [keV] の入射ビームの場合に 2~3[eV] にピークを有する幅広い energy 分布を持つ等) な単量体や核となる 2 量体を冷却させて、先に a) ①で述べたガス凝集を起こすようにする必要性が示唆される。

ECI 法の特徴をまとめると、①加速された cluster で形成される膜は、ほぼ 100% のバルク密度を有する、高い反射性を有する。アルゴンの含有量は 0.75 [at%] 以下。イオンアシスト法等とは正反対に sputter 損傷が無い、機械的ストレスが低い。非熱平衡のインパクト時には cluster 自身 5000 [K] 以上の高温が極めて短い時間の間に発生するが、基板に与える cluster 衝突による熱負荷は 0.01 [W/cm<sup>2</sup>] と極めて小さい、②本方法は大部分の基板材質 (紙とか polymer のような材料を含め) の上に、ほとんど総ての材料を皮膜化できる、及び ③ Thornton 等 [14] が通常の sputter 法や蒸着法で得られる膜構造について、基板温度や sputtering gas 圧を parameter として柱状の膜構造のモデルを提出しているが、本方法ではこうした柱状の構造をとらず基板と mixing を起こした粒界の無い構造の極めて均一な膜を、何等かの処理 (加熱浄化あるいは他の処理等) をすることもなく形成できる [3 a, b, d]。

但し、ECI 法では cluster size を選別して、ある原子数の cluster のみを基板に deposition するには個々の単一原子数の cluster flux 強度が充分ではなく、deposition には相当の時間がかかり実用性が乏しい。しかし、あるバンド幅にある原子数の cluster flux を用いれば可能性はあると思うが、そこまで名工研/名工大で追及できなかった。結局、"質量 band pass filter" を "size 選別 cluster deposition (extended ECI 法)" の実用に適用できる level に、研究資源の問題も有り、設計・製作出来なかったからである。

| Cluster size | Sputtered Clusters | Sputtered cluster x clustersize in % of all sputtered atoms | Cluster yield (Cluster/impact) |
|--------------|--------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| 1            | 49195              | 57.9                                                        | 9.80                           |
| 2            | 13727              | 32.3                                                        | 2.75                           |
| 3            | 2111               | 7.5                                                         | 0.42                           |
| 4            | 333                | 1.6                                                         | 0.06                           |
| 5            | 75                 | 0.4                                                         | 0.02                           |
| 6            | 31                 | 0.04                                                        | 0.01                           |
| 7            | 4                  | -                                                           | -                              |
| 8            | 1                  | -                                                           | -                              |

図 2, energy 5[eV] の  $Ar^+$  @5000 flux を Cu (111) 基板に入射させた時の基板から放出される sputter 原子・cluster の size 分布 (after [13])。表面易動度が大きく、かつ融点も高い Cu 金属に 5000 個入射させ sputter を起こしたとき (sputtering そのものは 1 [ps] 程度の時間以内に起こす)、100 [Ps] 後の Cluster size 分布、energy 分布、あるいは放出角度分布の simulation 計算が行われ、次の結果を得た：① 一個の Ar の衝突で 60 個の原子まで sputter でき、衝突点の周り 4~5 [nm] の領域で sputter 原子は発生する。② 典型的ケースとし 0.5 [nm] 程度も表面が膨張するほど高い効率で付着原子が形成される。③ cluster size による "しきい値電圧" は徐々に大きくなり (例えば、単量体では 34 [eV]、2 量体では 80 [eV]、3 量体では 150 [eV] 等)、size "n" の cluster の収率 Y(n) は  $n^{-2}$  に比例する。さらに、Sputter flux 中の clusters の size 分布は上記に示す結果となり、2 単量体以上の cluster の占める割合は 42% に達する。④ cluster flux の 92% は target 金属の第 1 原子層、5% は第 2 原子層から出射したもので、cluster 形成はこの 2 層からのものが支配的となる。⑤ cluster は表面の束縛された原子から形成されるものが支配的 (90%) で、残り 10% の clusters では 2 つの clusters の衝突が表面の直上で生じて形成される。⑥ clusters の放出は時間的に遅れて起きる。cluster が大きくなればなるほど、遅れは大きい。⑦ cluster size n が 5 迄の energy 分布は 2[eV] 程度に maximum 収率を持つ分布となる (simulation と実験は比較的良い一致を示す)。また、得られた分布は高い energy で予想されるものより、その傾斜がゆるい。⑧ sputter flux の角度分布については、単量体では、<110> 方向に 3 つの強い spot と、<100> 方向に弱いスポット 6 つを生ずる。また、2 量体では <110> 方向の 3 つの spot だけとなる。

## vi) 半導体性 $\text{VO}_{1+y}$ nano cluster 粒子薄膜の室温作製とその光学特性と band gap 値

### a) 実験概要

名工大で設計した DC Magnetron Sputtering-gas aggregation 法を組み合わせた (基本構造は Haberland type) nano cluster 堆積薄膜作製装置の概要図と説明を図 3 に与えた。実験の前に、cluster 生成・成長 chamber 内の基圧は  $3 \times 10^{-4}$  [Pa]、さらに V target (直径 50 mm) の表面は、堆積に先立ち  $\text{Ar}^+$  を用いた pre sputtering によって表面酸化膜等は清浄化された。Ar gas 圧 ( $9.3 \times 10$  [Pa]) の条件下で、DC magnetron sputtering (印加電力: 200 W) によって、V target から熱 sputtering された V 原子および clusters が成長 chamber 中 (前記の Ar gas 圧) に放出され冷却される。同時に導入された酸素 ( $4.0 \times 10$  [Pa] 分圧) との混合ガスの衝突によって凝集および反応する。この酸素分圧は、連続的で安定した sputtering を維持するための最大値であった。また、growth chamber、及び開口の壁は液体窒素 (LN2) で冷却された。Monitor された冷却部の温度は 173 [K] であった。さらに、粒子 size を制御する最適な  $L_{\text{td}}$  は 40 [mm] であった。結果的に、nano size の  $\text{VO}_{1+y}$  複合粒子が growth chamber 内で成長した。

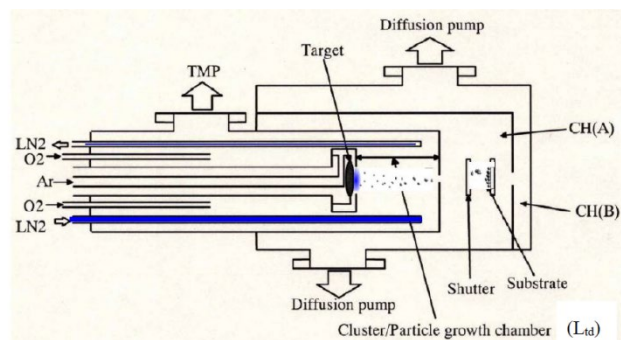


図 3. 名工大で用いた DC Magnetron Sputtering-gas aggregation 法を組み合わせた、nano cluster 堆積薄膜作製装置の概要。基本設計は Haberland 等[3] と同じ。V target と開口部の距離を  $L_{\text{td}}$  で示す。開口部と基板の holder 間の距離は 30 [mm] で固定されている。シャッターは基板ホルダーの前面に設置されている。堆積チャンバー (CH-A) は、2 [mm] 直径の穴のある隔膜によって外部チャンバー (CH-B) と隔てられている。クラスター生成 (Cluster/Particle growth chamber) の周りは LN<sub>2</sub> (液化窒素) 温度に冷却されている。Sputter は導入された Ar ガスを高電圧をかけてイオン化した  $\text{Ar}^+$  で行われる。酸化物質クラスター生成のために反応ガスとして、高純度  $\text{O}_2$  がマスフローバルブで流量制御されて導入される。Sputter + クラスター生成室は turbo molecular pump (TMP) で高速高真空排気され、CH-A、および CH-B は diffusion pump で高真空に排気する。図には示していないが、生成したクラスター堆積試料を、外気と接触することなく各種分析機器に持ち込むための、insitu-transfer carrier box が設けられている。

その後、粒子の流束は同上 chamber の端部にある直径 2 mm の開口を通して隣接する堆積チャンバー CH(A) ( $4 \times 10^{-4}$  Pa に保持された) に加速線圧を印加すること無く噴射され、開口から 50 mm 離れた基板上に、ソフトランドモード: (supplement Fig. S4c)-ii)-① に相当) で直接堆積された。使用された基板は、マイクログリッドカーボンフィルム付き銅メッシュ (以下「マイクログリッド」と呼ぶ)、または quartz glass で、前者は TEM 観察および関連分析のサンプルとして使用され、後者は他の分析の試料とされた。

Quartz Glass 上に堆積された薄膜の総厚は、断面 TEM から約 350 nm の総厚、及び表面 rough 層が 220 nm で、空隙や粗さを伴う堆積薄膜であった。この膜の詳細な結晶構造、形態、非化学量論パラメータ、組成の均一性、および化学状態が、TEM + SAED+ EDS+EELS (Philips Technai 20 で 200 kV、及び JEOL JEM-20100 FEF で 200 kV を使用) data、及び XPS (Physical Electronics, ESCA-5700ci を使用) data を、それぞれ得ることにより、解析・評価された。尚、EELS では、TEM に Q 型 energy filter を装着して得た。尚、SAED および高解像度 TEM 画像を駆使して、結晶構造評価した理由は、X 線回折 (XRD) パターンが非常に幅広く低強度のピークを示す (これは小さな粒子から薄膜が構成されていることに起因すると判明) ので、正確な結晶構想解析の必要からである。

我々は、作成した薄膜の光学特性、複素誘電定数 (実部  $\epsilon$ 、及び虚部  $\epsilon''$ )、及び光学バンドギャップ  $E_g$  を、光エネルギー (E) 範囲 1.5~5.0 eV で走査する分光楕円偏光解析法 (エリプソメトリ (SE)) (UVISSEL, Jobin-Yvon Co.製を使用) を用いて解析した。入射角は  $60^\circ$  に設定され、反射された s 偏光成分および p 偏光成分の振幅比として定義される ellipsometric parameter ( $P$ ) を最大化した。勿論、解析に当たっては上記の薄膜の 2 層構造も考慮した。

### b) 堆積 cluster の形態と結晶構造

① 図 4-a) に示す様に、堆積された cluster には特定の形状や明確な結晶面は存在しない。全ては「雪ダルマの ball」の様相を示し、所謂 cluster deposition での典型的な「soft landing mode」による堆積を示す。粒子のサイズは 2.0 nm から 5.4 nm の範囲で分布する。

② 図 4-b) に示されているリングパターンは、リング位置とリング強度を考慮すると、JCPDS カード [15] に記載されている NaCl 型結晶構造を持つ  $\text{VO}_{0.9}$  のものとほぼ同一。 $\text{VO}_{0.9}$  の格子面 (200)、(220)、(311)、および (420) に帰属できた。従って、この薄膜が多結晶  $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  で構成されていると自信を持って判断できる。

③ 次に、 $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  の非化学量論値  $x$  を特定するため、観察されたリングから得られた格子間隔 (d 間隔) を用いて、平均格子定数を 4.321 Å と見積もった。これは、バルク  $\text{VO}_{0.9}$  から約 4.90% 拡大している。



非化学量論  $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  の格子定数が酸素含有量の増加に伴い増加することは知られている [15, 16] ( $\text{VO}_{0.8} = 4.042 \text{ \AA}$ ,  $\text{VO}_{0.9} = 4.120 \text{ \AA}$ ,  $\text{VO}_{1.2} = 4.126 \text{ \AA}$ )。しかし、観察された大きな格子拡張は、 $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  の具体的な  $x$  値をこれらのどれかに一意的に帰属させることは困難で、ある幅で表現することが best である。一方、 $\text{VO}_{1.27}$  は格子定数  $a = 16.23 \text{ \AA}$ 、及び  $c = 16.515 \text{ \AA}$  を有する正方晶系 (tetragonal) である [17]。これらの事実から、可能な  $x$  値の範囲は  $0.30 \leq x < 0.37$  と見積もられ、その結晶格子は拡張により大きく歪んでいると考えた。結局、得られた VO 膜組成は非化学量論物質の  $\text{VO}_{1+y}$  ( $0.2 < y < 0.27$ ) で、当初の目論見通りの半導体相であった。

④ 図 1c の拡大図に示した HRTEM 格子像から、(200)面の格子間隔( $d$  間隔)が約  $2.13 \sim 2.16 \text{ \AA}$  であることが確認でき、これは上述の SAED 結果の (200) 面の  $d$  間隔と非常に良く一致する。

#### c) 膜の化学組成の均一性

① 薄膜の化学組成は、使用した TEM に搭載されたスキャン TEM (s-TEM) モードの明視野画像上で EDS を用いて分析された。スポット、及び line profile の両方で、元素 V、O、C、および Cu が検出された。Cu 元素は用いた micro mesh 由来、C は主に micro grid 基板から発生し、一部は真空ポンプによる汚染から生じていると安全に言える。

② 埋め込まれた粒子に沿った line profile では、V および O の強度プロファイルが非常に比例しており、これにより堆積された  $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  薄膜の組成均一性は確認できた。

③ EELS では、 $V 2p_{1/2}$  から  $3d$  へのコア励起および  $2p_{3/2}$  から  $3d$  へのコア励起に起因する  $V-L_2$  および  $V-L_3$  ピーク、および O-K ピークが観察された。このことから、今回の薄膜が完全に V-O 系で構成されていることが確認できた。

#### d) 膜の化学/電子状態

①  $\text{VO}_2$  や  $\text{V}_2\text{O}_5$  などの非晶質 V-O 化合物の存否を確かめるために、XPS  $V 2p$  および  $O 1s$  コアレベル spectra を得た。観察された  $V 2p_{3/2}$  ピークは  $516.9 \text{ eV}$  で、バナジウム酸化物による化学的シフトを確実に示しており、 $\text{VO}_2$  ( $516.3 \text{ eV}$ ) と  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $517.4 \text{ eV}$ ) peak の間に位置する [18]。得られた  $V 2p_{3/2}$  ピークが  $\text{VO}_{0.9 \pm x}$  化合物に合理的に帰属するかどうかの最終判断は、これだけのファクトから可能性は高いものの、pending しておく。

② 但し、 $V 2p_{3/2}$  ピークの形状とその広がり、今回の堆積薄膜の表面が特に非晶質状態の  $\text{VO}_2$  および/または  $\text{V}_2\text{O}_5$  の痕跡を有していることを示唆した。

#### e) 膜の光学誘電率とバンドギャップ値

① 表面粗さや、薄膜表面に存在する非晶質 V-O 化合物 (本 iv)-d)) に述べた) により、SE 解析では今回

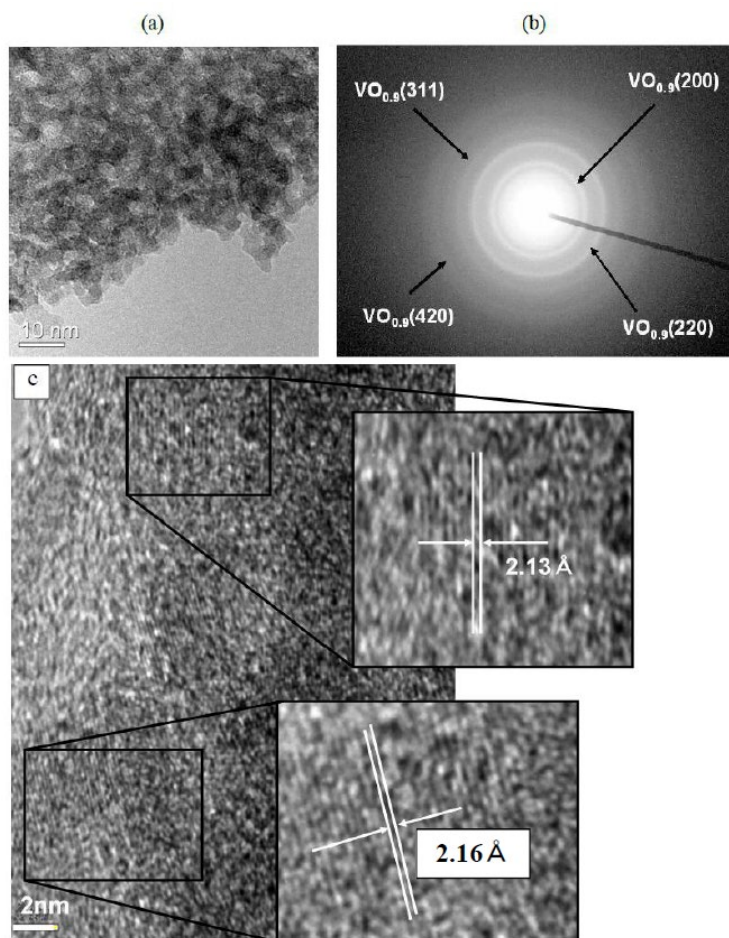


図 4. TEM 用 micro grid 上に堆積された  $\text{VO}_{1 \pm y}$  nano particles の TEM 像。  
a) 低倍率像, b) SAED ring pattern, c) High Resolution TEM 像に現れる格子像

の薄膜をガラス基板上のバルク層と、その上の表面層とする二層構造として model 化した結果、SE data を最適化する表面層、及びバルク層の膜厚は、それぞれ **211.7 [nm]** および **142.9 [nm]** を得た。

② 表面層に適用された光学モデルは「粗さモデル」であり、これは基本的に古典的な Bruggeman 有効媒質理論 [19] で最適化された **void (空隙) 体積分率 38.74%、及び VO<sub>0.9+x</sub> のそれは 61.26%** と解析された。

③ 本 VO<sub>0.9+x</sub> の複素屈折率はバルク層で代表するとして SE 解析を進める (④で言及)。解析に際しては、用いた分光 SE 装置 maker の提供する複素屈折率関数[20]を用いた (本節の Supplementary S5 に簡単に式を説明した)。本関数は Amorphous 材料にも有効と認められている **Forouhi & Bloomer [21]/Jellison & Modie [22]** による“拡張版 F & B 2 terms”式 (もともとの“F & B 2 terms”を J & D による amorphous に適用できる項に修正した model) を基本としている。本関数は量子力学的な吸収理論に基づいており、光学バンドギャップを考慮している。

④ SE 解析における最適化されたパラメータ化プロセス(optimized parameterization process)で、表面層はあまり敏感ではないことを確認した。

⑤ “F & B 2 terms”式内の高周波誘電率  $\epsilon_\infty$ 、名目吸収端  $E_g$ 、及びフィッティングパラメータ (A1、B1、C1、A2、B2、C2) などの最適化された値は、図 5 に記載された。本 SE 解析における信頼度検定の  $\chi^2$  値は 2.23 で、光学 model parameter の自由度からは通常範囲内と検証された。

尚、Forouhi-Bloomer と Lorentz (Ch.3-3 節で利用) の光学関数は Supplement S5 に述べた様に、異なる理論的背景を持っているので、同じ表記をしている **高周波での誘電率  $\epsilon_\infty$**  といえども、直接比較は様々な前提条件を要するので難しい。従って、Chapter 3-3 節で与えた Lorentz model から解析して得た VO<sub>2</sub> 半

|            | $\epsilon_\infty$ | $E_g$      | A1      | B1        | C1         | A2   | B2        | C2          |
|------------|-------------------|------------|---------|-----------|------------|------|-----------|-------------|
| Bulk Layer | 2.63              | -0.28 (eV) | 0.00001 | 6.01 (eV) | 8.85 (eV2) | 0.09 | 8.62 (eV) | 21.97 (eV2) |

図 5, 分光 SE から解析された F & B 2 terms 複素光学屈折率関数の parameters 値

導体相の誘電率  $\epsilon_\infty$  との数値直接比較は避け、次項で述べる複素屈折率から、計算で見積もられる反射率値を比較する事とした。

⑥ 図 6-a に示された本解析で得られた, photon energy vs 複素屈折率値 ( $n, k$ ) は、本 Chapter-3 節 supplementary の Fig.S1 に示した VO<sub>2</sub> の半導体相の場合と比較すると (但し、Fig.S1 は波長 plot であるので、energy plot に変換すると、右から左に (小から大) x 軸は向く)、いずれも鋭く/大きな peak-trough を持たないなだらかに下降する  $n$ 、及びなだらかに上昇する  $k$  であった。

屈折率実部  $n$  値は示された energy 範囲で VO<sub>2</sub> より、少し高い。この影響が反射率値にどの様に反映されるか (⑤で予告された) 検証しておく。可視光領域の定点 2.5 eV (0.496 [ $\mu\text{m}$ ]), 2.0 [eV] (0.62 [ $\mu\text{m}$ ]), 及び 1.5 [eV] (0.829 [ $\mu\text{m}$ ]) で、それぞれ、ca 50%, ca 62%, 及び ca 67% と評価され、Chapter 3-3, 図 11-b) の VO<sub>2</sub> 半導体相のそれと比較すると、ca 3 倍程度高いことが判る、

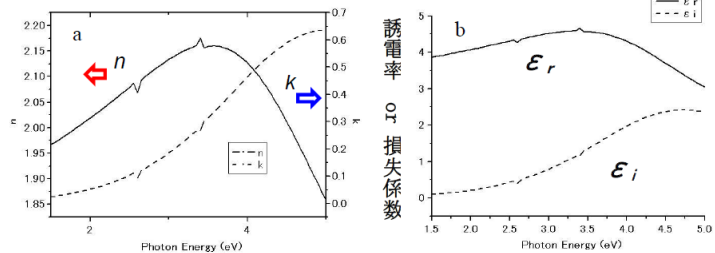


図 6, SE で解析された光子 energy vs 複素屈折率 ( $n + ki$ ) (a), 及び複素誘電率 ( $\epsilon_r + \epsilon_i i$ ) (b)

⑦ 図 6-b に、解析した複素屈折率を Supplementary S 5 の式 (S5-7), 及び (S5-8) に挿入して得た複素誘電率の実部 ( $\epsilon_r$ ) と虚部 ( $\epsilon_i$ ) を示した。一般に誘電率の実部は、材料の光学特性 (屈折率など) に関係し、DOS (電子状態密度) の peak (特定のエネルギー範囲で DOS が高い場合、電子遷移が活発になり、誘電率の変化に影響を与える可能性が示唆される) が光吸収や屈折率の変化に影響を与えることが知られているが、特に本材料の様な金属酸化物半導体では、DOS のピークが誘電率の変化と相関する場合があるので、実部の Max 値 ca 3.5 [eV] がそれに相当するとも考えられる。しかし、一方、誘電率の虚部は energy 損失係数でもあり、DOS のピークが電子遷移やフォノンとの相互作用を通じて損失を増加させることを考える場合、DOS peak は虚部の Max 値 ca 4.75 [eV] となる。このような異なった DOS peak 値が推測されるので、本 VO<sub>1.2-1.27</sub> に対しての密度汎関数を基とする第 1 原理計算から DOS をより理解する必要がある。

あった。本節での対象論文[1]執筆時には、名工大の私の研究室での研究資源がそこまで及ばなかったもので、対象論文[1]の本項目に関する記載（虚部の Max 値のみを論じた）は、残念ながら舌足らずであったと認めざるを得ない(当時は論文査読者も、読者も、どなたも comment を送ってこなかったが)。

⑧ 光子エネルギー $E$  を関数として、以下の Tauc の式 [23]から band gap 値を解析する：

$$(E - E_g) = \left\{ \frac{(4\pi k / \lambda) h \nu}{B} \right\}^{\frac{1}{\eta}} \quad (3-4-iv-1)$$

ここに、各記号の意味は以下である：

$E$ ：photon energy (=h $\nu$ )

$k$ ：extinction coefficient (消衰係数 = 複素屈折率の虚部)

$B$ ：ある定数  $4\pi k / \lambda$  ( $\equiv \alpha$ )：波長  $\lambda$  での吸収係数

$\eta$ ：1/2: 許容直接遷移,

3/2: 禁制直接遷移

2: 許容間接遷移

3: 禁制間接遷移

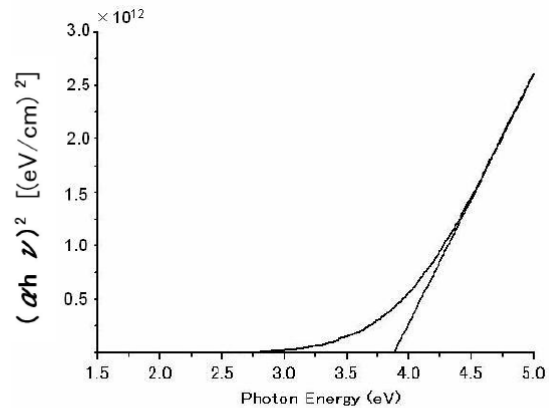


図 7, VO<sub>1.2/1.27</sub> の 1.5～5.0 [eV] の範囲での Tauc Plot. Energy 範囲の妥当性は本文に記述。

尚、 $\eta$  の値の決定は、得られた Tauc の式の分子  $\{(4\pi k / \lambda) h \nu\}^{1/\eta}$  と  $E$  の曲線の形状がスムーズかつ妥当（ある  $E$  の値のところで極端な変曲点や深い peak/trough を持たない等）であるとの前提で判断する。

その結果、図 7 に与えた様に許容直接光学遷移モード ( $\eta = 1/2$ )の曲線は、非常に滑らかで合理的な形状を示すと判断し、次の step として、曲線の滑らかな部分での接線とエネルギー軸の交点を **3.88 eV** と評価。これを**光学バンドギャップ値 ( $E_g$ )**と暫定的にした。

⑨ さて SE data の解析から得た VO<sub>1.2/1.27</sub> の ( $E_g$ )値の信頼性を、現状可能な限り考察しておく。

残念ながら直接比較するデータも、化学量論比を持つ VO（金属、半導体相共に）のそれも、残念ながら全く無い。

単純な金属酸化物では近似的に ( $E_g$ )が O/V 値 に比例することもあるが、実際には非線形な振る舞いを示すことが多い。ましてや、polymorphism を有し、V-3d 軌道と O-2p 軌道が強相関を形成する V-O 系の ( $E_g$ )値は、結晶構造や酸素欠陥の影響を受けるため、直後に述べるように、VO<sub>2</sub> や V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等ですら報告値にかなりの幅がある。本節冒頭に述べた様に、とりわけ VO は、僅かな酸素欠損の過多で金属的な性質と半導体的性質を容易に交代させ得る物質で、( $E_g$ )の定義すら難しいと言える。このような状況で、( $E_g$ )値がよく調べられている VO<sub>2</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の値とその幅について言及して、今回我々の得た ( $E_g$ )への信頼性検証のために、今後取り組むべき課題を述べることで、本節を纏めたい。

既に⑦の最後に述べた我々の反省は、本項目においても同様である。即ち、安易に「単純な金属酸化物では近似的に ( $E_g$ )が O/V 値 に比例する」との仮説を、無批判に取り入れて、半導体相 VO の ( $E_g$ ) 値を 3.7 [eV] と推定し、実験から得た値 3.88 [eV] が予断を持って受け入れられると記述したことは早計であった。より慎重な検討が必要であった。

反省が先になったが、先の予告通り VO<sub>2</sub>, [24 a-b], [25 c]及び V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [25 a-c]の ( $E_g$ )値の幅（論文執筆時に既に establish されていた値と、これらの物質に対する比較的最新の review 論文に list された値の両方を含めた）を紹介する：

前者 VO<sub>2</sub> は 0.33- 1.3 [eV]、及び後者 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は 1.67- 2.67 [eV] と報告されている。後者は⑧に述べた全



ての mode が可能との解析結果も示された。ここに示された energy 幅を有するのは、上述の V-O 系の comprehensive な poly morphism と、それに伴う電子構造の差異を反映し、作製条件による酸素欠損を含む impurity や結晶の不完全性のためと思われる。上述の値から、「酸化物半導体の ( $E_g$ ) が O/V 値 に比例する」との仮説は、V-O 系では完全に否定される。

上記の考察から、得られた ( $E_g$ ) の信頼性を confirm すべき研究において、我々が考慮すべき主要課題は、① SE の走査波長を 1.5~5 [eV] から 0.5 [eV]~5 [eV] 程度に広げること確保し、半導体の遷移 mode も  $\eta = 1/2$  の直接遷移 mode だけでなく、他の 3 mode まで丁寧に解析する、及び ② 密度汎関数を基に第 1 原理計算を結晶の欠陥 (酸素欠損も含め) や量子 size 効果をきめ細かく考慮して実施する、にききよう。

文責：種村

# 【参考文献】

- [1] S. Tanemura, L. Miao, Y. Kajino, Y. Itano, M. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Mori, "Fabrication and optical characterization of Vanadium Oxide nano-particulates thin film", *Eur. J. Phys.* **34**, 79-82, 2005,
- [2] a) 教科書として, N.N.Greenwood, Alan Earnshaw, "Chemistry of Elements ", Butterworth-Heinemann, pp982, 1984, ISBN: 978-0-08- 037941-8. Original 論文は b) M. Saeiki and M. Nakahira: Mat. Res. Bull., 6, 603 (1971)., この物質の最初の発見として (星間物質) , c) T. Tsuji, "Molecules in Stars". *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **24**, 94, 1986, Bibcode:1986ARA&A..24...89T, doi:10.1146/annurev.aa.24.090186.000513, 最初の使用例として d) T. J. Groshens, K.J. Klabunde, "Molecular vapor synthesis: the use of titanium monoxide and vanadium monoxide vapors as reagents". *Inorganic Chemistry*. 29 (16): 2979-2982, 1990, doi:10.1021/ic00341a025, ISSN 0020-1669.
- [3] a) H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, "A new type of cluster and cluster ion source", *Z. Phys.* **20**, 413-415, 1991, doi.org/10.1007/BF01544025, b) H. Haberland, M. Karrais, M. Malland, Y. Thurner, "Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study", *J. Vac. Sci. Tech. A*, **10**, 3266-3271, 1992, c) H. Haberland: "Experimental Method" in "Clusters of Atoms and Molecules" (ed. H. Haberland), Springer, Berlin, p.208, 1994, d) H. Haberland, M. Mall, M. Moseler, Y. Qiang, T. Reiners and Y. Thurner, "Filling of Micron-Sized Contact Holes with Copper by Energetic Cluster Impact (ECI)", *J. Vac. Sci. Tech. A*, **12** [4], 2925-2930, 1994, doi.org/10.1116/1.578967,
- [4] M. Gotoh, J. Murakami, Y. Tai, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, "Formation and characterization of metal clusters", *Z. Phys.* **D40**, 115, 1997,
- [5] a) S. Tanemura, K. Kajino, L. Miao, S. Koide, M. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Mori, "Fabrication and structural characterization of TiO nanoparticles soft-landed on substrate by the magnetron sputtering-gas aggregation method", *Eur. J. Phys.* **D34**, 79-82 (2005), b) S. Tanemura, Y. Kajino, L. Miao, M. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, Y. Mori, "Fabrication and characterization of TiN nano-particulates thin film prepared by N<sub>2</sub> reactive sputtering combined with inert gas aggregation method, *Conference paper of IEEE Conference on Emerging Technologies -Nanoelectronics (Nano Singapore 2006)*, 2006, c) S. Tanemura, L. Miao, Y. Kajino, M. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, Y. Mori, "Structural and optical characterization of semiconducting TiN nano-particulates thin film", *Jap J. Appl. Phys.*, **47**, 356- 361, 2007,
- [6] 例えば review として、B.L. Al'tshuler, P.A. Lee, R.A. Webb ed, "Mesoscopic Phenomena in Solids", Elsevier, Amsterdam, 1991, ISBN: 9780444568885, or : 9780444600417 (e-Book),
- [7] 例えば review として、川畑有郷、"メソスコピック系の諸現象", 固体物理(特集号)メソスコピック系の物理、家 泰弘、他編, 1993 No.11 (通巻 333 号)、pp2-, 1993,
- [8] a) C.M. Marcus, A. J. Rimberg, R. M. Westervelt, P. F. Hopkins, A.G. Gossard, "Conductance fluctuations and quantum chaotic scattering in semiconductor microstructures", *Phys. Rev. Lett.* **69**, 506, 1992, b) C. M. Marcus, R. M. Westervelt, P. F. Hopkins and, A.G. Gossard, " ", *Phys. Rev. B* **48**, 2460, 1993.
- [9] A.M. Chang, H.U. Baranger, L. N. Pfeiffer, K.W. West, "Non-Gaussian Distribution of Coulomb Blockade Peak Heights in Quantum Dots", *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2111, 1994,
- [10] Cluster に関する最近の教科書として、a) M. T. Nguyen, B. Kiran (editor), "Clusters: Structure, Bonding and Reactivity", in *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics Series*, 23, Springer, Berlin, 2017, b) 名工研で纏めた調査研究報告「アトムクラスターとその材料化」、種村、五十嵐、村上 (分担執筆), 名古屋工業技術研究所報告, 44 [5, 6], pp203-303, 1995, c) クラスターを新規物性発現させる材料創製の building block として扱った論文、S. N. Khanna and P. Jena, "Atomic clusters: Building blocks for a class of solids", *Phys. Rev. B* **51**, 13705, 1995,
- [11] a) R. Kubo, "Electronic properties of small metallic particles", *Phys. Lett.* **14**, 9, 1962, b) *ibid*, "Electronic Properties of Metallic Fine Particles", *Phys. Soc. Japan*, **17**, 915, 1962, c) A. Kawabata, R. Kubo, "Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption", *Phys. Soc. Japan*, **21**, 1765, 1966,.
- [12] a) Z. Murakami, Y. Tai, Y. Xu, M. Goto, S. Tanemura, Annual Mtg. of Japan Chem. Soc. (Dec'95) (1995), b) Y. Tai, J. Murakami, Y. Xu, M. Goto, K. Igarashi, S. Tanemura, *Proc. Yamada Conference XLIII on "Structures and Dynamics of Clusters"*, (10-13 May, Shimoda, Shizuoka), (paper No.11- P22), Universal Press, Tokyo, 1995, c) Y. Tai, J. Murakami, Y. B. Xu, M. Goto, K. Igarashi, S. Tanemura, "The NIRIN Time of Flight Mass Spectroscopic System for Investigating Collision Processes of Atom Clusters with Solid

Surfaces”, *Report of the National Industrial Research Institute of Nagoya (NIRIN)*, 44, [5.6], 305-316, 1995,

[13] a) G. Betz, R. Kirchner, W. Husinsky, F. Rudenauer, H. M. Urbassek, “A study of sputtering and related phenomena”, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **130** • **131**, 251, 1994, b) G. Betz and W. Husinsky, “Energy and Angular Distributions of Sputtered Particles”, *Nuclear Instrument Method in Physics Research Section*, **B 85**, 1995, c) review として, G. Betz and K. Wien, “Energy and angular distributions of sputtered particles”, *Intl. Mass Spectra and Ion Processes*, **140**, 1-110, 1994, [doi.org/10.1016/0168-1176\(94\)04052-4](https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)04052-4),

[14] a) J.A. Thornton, “The microstructure of sputter-deposited coatings”, *J. Vac. Sic Tech.*, **A4**, 3059-3066, 1986, [doi: 10.1116/1.573628](https://doi.org/10.1116/1.573628), b) *ibid*, “Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings”, *ibid*, **11**, 666- 670, 1974, [doi.org/10.1116/1.1312732](https://doi.org/10.1116/1.1312732), c) *ibid*, “Influence of substrate temperature and deposition rate on structure of thick sputtered Cu coatings”, *ibid*, **12**, 830, 1975,

[15] JCPDS-International Centre for Diffraction data, PDF 10-0313,

[16] 竹内 栄, 鈴木謙璽, “非化学量論的 VO 相の帯磁率、電気抵抗ならびに欠陥構造に伴う電子状態”, *日本金属学会誌*, **33**, 409, 1968, (特に p410, Table 1),

[17] JCPDS-International Centre for Diffraction data, PDF 15-0629.

[18] XPS Data Base of The National Institute of Standards And Technology (NITS), USA

[19] D. A. G. Bruggeman, “Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen (異質な物質の様々な物理定数計算). II. Dielektrizitäts-konstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen (II. 異方性物質の混合物の誘電率および導電率)”, *Ann. Physik, (Leipzig)*, **24**, 635, 1935.

[20] 我々の用いた分光 ellipsometry の装置 UVISSEL の maker (フランスの Joibin-Yvon) の日本総代理店堀場製作所からの Technical Note に本光学複素屈折率関数の詳細な表現が与えられている: *Horiba Technical Note*. ”Forouhi-Bloomer alias Amorphous Dispersion Formula”, [https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool\\_CN/TN/ellipsometer/Forouhi-Bloomer\\_alias\\_Amorphous\\_Dispersion\\_Formula.pdf](https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Forouhi-Bloomer_alias_Amorphous_Dispersion_Formula.pdf),

[21] A.R. Forouhi, I. Bloomer, “Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics”, *Phys. Rev.* **B38**, 1865-1874, 1998, [doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865),

[22] G.E. Jellison, Jr, F.A. Moodie, “Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region”, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 371-373, 1996, [doi.org/10.1063/1.118064](https://doi.org/10.1063/1.118064),

[23] 一例として, A.R. Forouhi, I. Bloomer, “Calculation of optical constants, n and k, in the interband region” appeared in *Handbook of Optical Constants of Solids II*, pp 55-175 (ed. by E.D. Patik), Academic Press, NY, 1991,

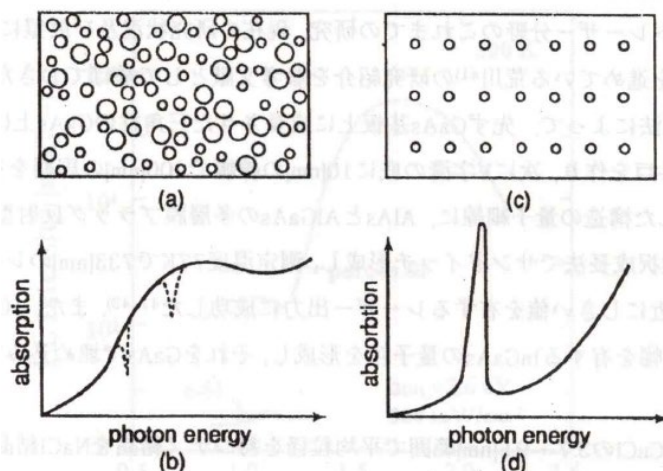
[24] 最初期の論文: a) H. W. Verieur, A. S. Barker, JR. C. N. Berglund, “Optical Properties of VO<sub>2</sub> between 0.25 and 5 eV”, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 737, 1968, [doi.org/10.1103/RevModPhys.40.737](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.40.737) Export Citation, b) 極最近の論文: H. Z. Han, Y. L. Cheng, C. Q. Fang, J. Chen, J. R., Zhao, Y. Zhang, X. Q. Zhang, “Controllable morphology, structure and optical properties of W-Eu Co-doped VO<sub>2</sub> with a tunable phase transition temperature and band gap”, *J. Mater. Res. Tech.*, **17**, 2026-2037, 2022.

[25] 論文[1] 執筆時: a) M.F. Al-Kuhaili, E.E. Khawaja, S.M.A. Durrani, “A study of thin films of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> containing molybdenum from an evaporation boat”, *Thin Solid Films*, **460**, 30-35, 2004, [doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.076](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.01.076), 最近の論文: b) Priya B, Jasrotia P, Kumar A, Singh V, Jire L, Hmar J, Kumar R, Kulriya PK. Kumar T (2022), “Structural, optical, and electrical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films: Nitrogen implantation and the role of different substrates”, *Front. Mater.* **9**, 1049189, 2022, [doi: 10.3389/fmats.2022.1049189](https://doi.org/10.3389/fmats.2022.1049189),

最近の review paper: K. Schneider, “Optical properties and electronic structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and VO<sub>2</sub>”, *J. Mater. Sci.: Materials in Electronics*, **31**, 10478-10488, 2020, [doi.org/10.1007/s10854-020-03596-0](https://doi.org/10.1007/s10854-020-03596-0),

\* Open Journal の本雑誌の評価は必ずしも芳しくないとの意見もあるが、ここでは実験結果のみ採用するので挙げた。

**S1 : Fig. 1, atom cluster による量子 dot 形成と光 device 応用概念図。** (a)比較的大きな形状分布を有する量子ドット, (b) その均一な幅の広い吸収スペクトル. このような試料では異なったエネルギーでのホール (点線) が異なった大きさの量子ドットに対応してバーニングされるため, 光蓄積やフィルターの応用に適する. (c) 均一な形状分布を有する量子ドット, (d) その鋭い光吸収スペクトル. このような試料では量子ドットレーザーや非線形光学スイッチデバイスへの応用が可能.



a の不均一に広がりを持つ吸収スペクトルの場合には, レーザーで強く励起すると, b に示すように吸収スペクトルの中にある特定のサイズの微結晶に対応するスペクトル位置に穴が開いたように見える (スペクトルホールという). この穴が掘れるのは, その微結晶の中に電子や正孔, あるいは励起子が励起され, 新たに同じ状態を造れないためと考えられている. 従って, スペクトルホールは励起状態の占有されている時間だけ開いていることになり, ホールの幅は充分狭い. もしこのホールが励起状態の寿命よりより長い間保たれるなら (永続的ホールバーニング(HB)という). 極低温下におけるポリマーフィルムや有機ガラスに単分散された色素分子の系で知られている光化学ホールバーニング(PCHB)現象に似た光物理ホールバーニング(PPHB)ともいうべき現象が起きる. もし広い不均一幅のスペクトル中に狭いホールを波長を変えながら多数掘ることができるとすれば, PCHB 波長多重光メモリーの概念[1]と同様な PPHB 波長多重光メモリーといった超大容量メモリーの可能性も出てくる. 因みに, PCHB 波長多重光メモリーは従来の光ディスクの  $10^3$  程度の多重度の可能性があるとされており[1], 極低温度を要する不便さも甘受できる用途が存在すると考えられている. また, ホールの狭い幅を利用する光学フィルターとしての応用も考えられている.

永続的な PB を示す条件として挙げられているのは[2]: ①マトリックス (ホスト) 中の半導体微結晶 (ゲスト) 光吸収スペクトルは不均一に広がっている. ②ゲストとホストから成る系の基底状態は複数個の準安定状態から成る. 及び③その基底状態の緩和は, 励起状態から基底状態への緩和に比べ充分遅い必要がある. PPHB の場合には同じ環境にある半導体微結晶 (ゲスト) の周りのマトリックス構造的に変化することにより, 基底状態の複数個の準安定状態が構成される. (ホスト) がこの場合に実際には, ポンプ光のエネルギーに対応するホールとともにアンチホールと呼ばれる吸収がホール近傍に現れ, ホールとアンチホールの面積が等しくなるのが特徴となる[2].

筑波大学の舂本等のグループ[2][3]によって,  $\text{GeO}_2$  ガラス中に埋め込まれた CdSe ナノ結晶 (平均粒径 2.4[nm]), ガラス中に埋め込まれた CuCl ナノ結晶 (平均粒径 2.5[nm]), 及び NaCl 中に埋め込まれた CuCl ナノ結晶 (平均粒径 2.7[nm]) で, 温度 2[K] で数時間も残る永続的 HB が世界に先駆けて見つけ出され, 前述の応用への期待も高まった.

図 5c のように均一の量子ドットが規則的に分布する場合には, ある波数 (波長) で鋭い吸収が起きる. これは発光素子として利用する場合, 鋭い発光を持つことを意味する. こうした素子は量子効果レーザーや非線型光学スイッチデバイス等への利用が考えられる. 量子効果レーザーの特色は, ①レーザー発振を可能にするための「しきい値電流」を大幅に下げることが可能で, レーザー発振のための電力を小さくできる, 及び, ②コヒーレント性が格段に向上するために, さらに高品質のレーザー光を得ることができることにある. さらに, ミクロン程度のサイズの半導体に詰め込んだ, フェムト秒領域の超高速パルスを生じさせるという期待も持てる.

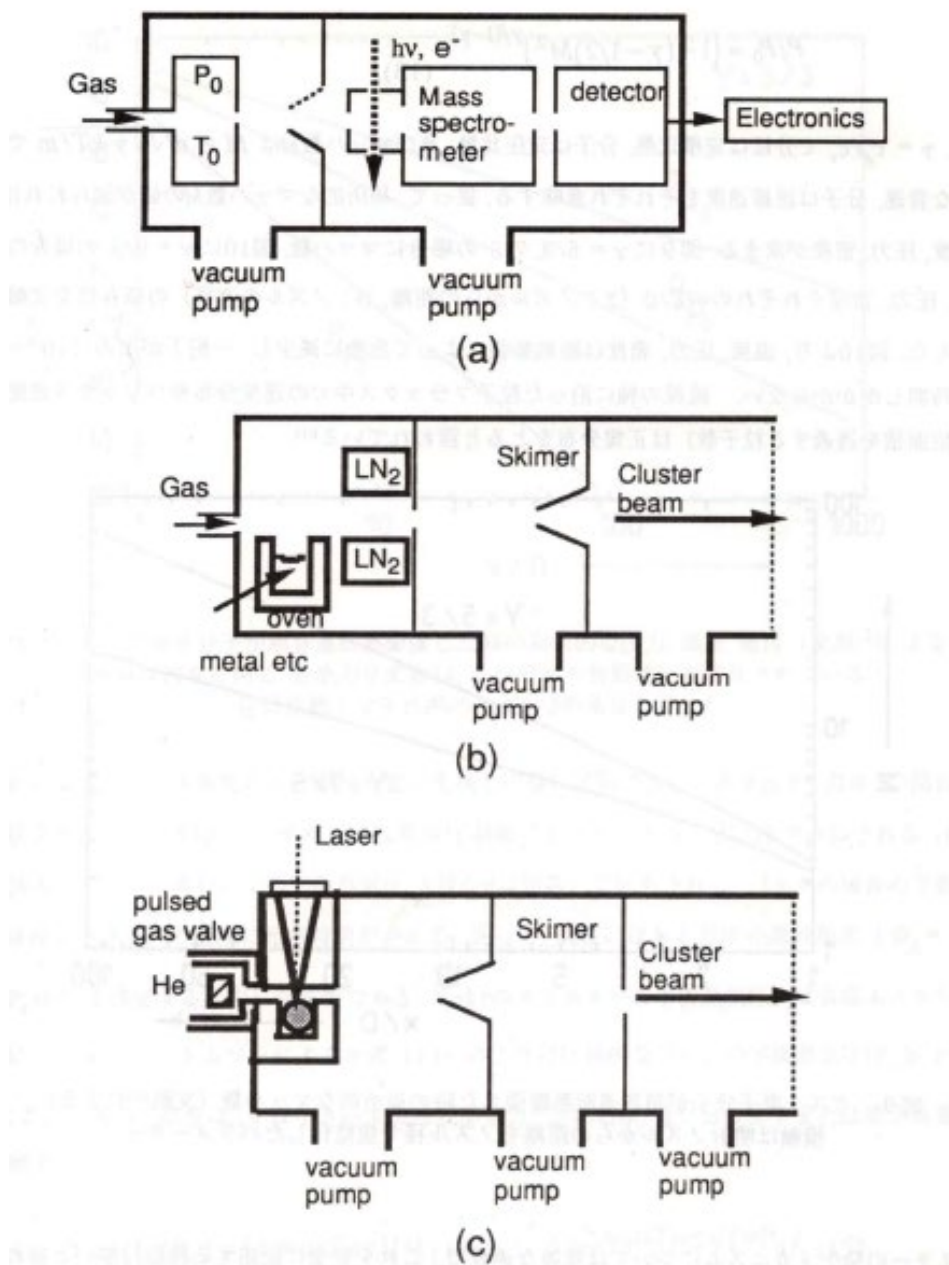


**【参考文献】**

- [1] W.E. Moernered, “*Persistent Spectral Hole • Burning: Science and Applications*”, Springer.Berlin, 1988,
- [2] a) 栢本泰章, 个体物理, **27**.314, 1992, b) *ibid*, **29**,691, 1994).
- [3] Y.Masumoto, L .G .Zimin, K.Naoe, S.Okamoto, T. Arai, *Solid State Comm.*, 1 994, b) *ibid*, *Mater.Sci .Eng.*, **12** , B, 1994.

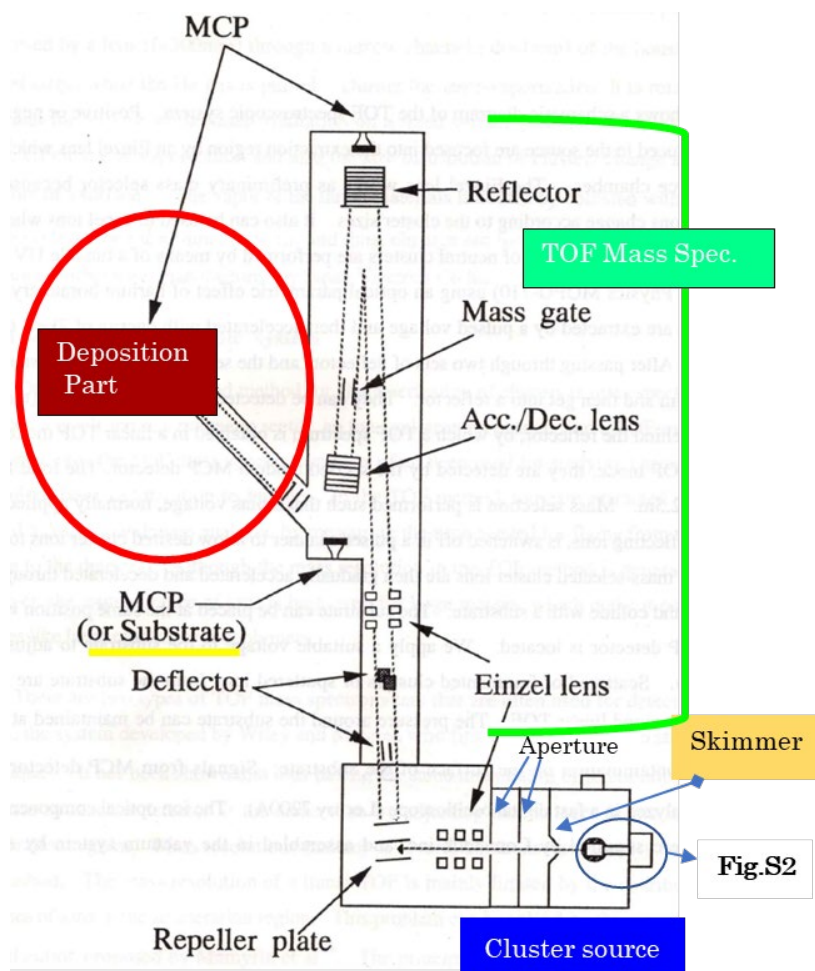
# Supplementary Document. for Ch. 3-4

S2 : Fig. 2, 効率的に自由なアトムクラスターを発生させる方法の概念図。(a):ガスの超音速断熱膨張法, (b):ガス凝集法, 及び (c): 表面浸食法. (C) のレーザー光を用いる場合には, 不活性ガスをレーザー光パルスの発生時間から僅かに遅れて, パルスバルブを開けて導入する. (b) と (c) で用いられたスキマーの役割は, 成長させたクラスターの運動方向の揃ったものを隔壁を越えて実験室や分析室に導入する役割を持つ。



# Supplementary Document. for Ch. 3-4

S3 : Fig. S3 a), 名工研で設計・設置された atom cluster 分析及び堆積装置の概略図 (水平面)。



高 pulse laser (YAG 2 倍波長: 532nm、パルス幅:  $\sim 8\text{ns}$ 、強度: 10-20mJ)を用い、パルスバルブの開口と同期している。laser 光は焦点距離 300mm の lenz で絞られ、Fig.S3 b)に示すような小さな穴を通して target に斜めに入射する。Laser 浸食によって蒸発した target 物質の単原子や小クラスターは、衝突室 (直径 3mm x 30 mm) に入り、He ガスジェットと衝突する。蒸発した原子と He は、衝突室の先端に取り付けられた skimmer から真空中に噴出し、ガス凝縮により cluster に成長し、2つの直径 3mm の開口部を通過する (もしクラスターが He 原子と十分に衝突すれば、クラスターの速度は室温の He と同じ速度 (約 1km/s 程度) に達する)。

次に、生成した cluster の size 分布を分析するために、TOF 質量分析計の方に以下の process で導く：

発生した cluster は、中性 cluster、陽 ion cluster、及び負 ion cluster を含んでおり、自然に発生した ion cluster を観察するためには、ion の引き出し領域での ion cluster の空間的広がりを小さくするために、途中で Einzel lenz で集束され、repeller plate (反発板) (電場を反発板間にかけて、ion の動きを制御し、イオンを特定の方向に加速したり、反発させたりする役割) に導かれた後、2kV のエネルギーで TOF (飛行時間) チューブに反発される。その後 cluster ion は Deflector (偏光板: イオンや粒子を電場や磁場を利用して、特定の方向に向けて誘導し、粒子の軌道を操作し、目的的位置や検出器に到達させる役割) により、Reflector (質量分析の分解能を向上させるために、ion が飛行中に持つエネルギーのばらつきを補正し、かつ電場によって ion を反射させ、飛行経路を延長させる役割) に到達する。

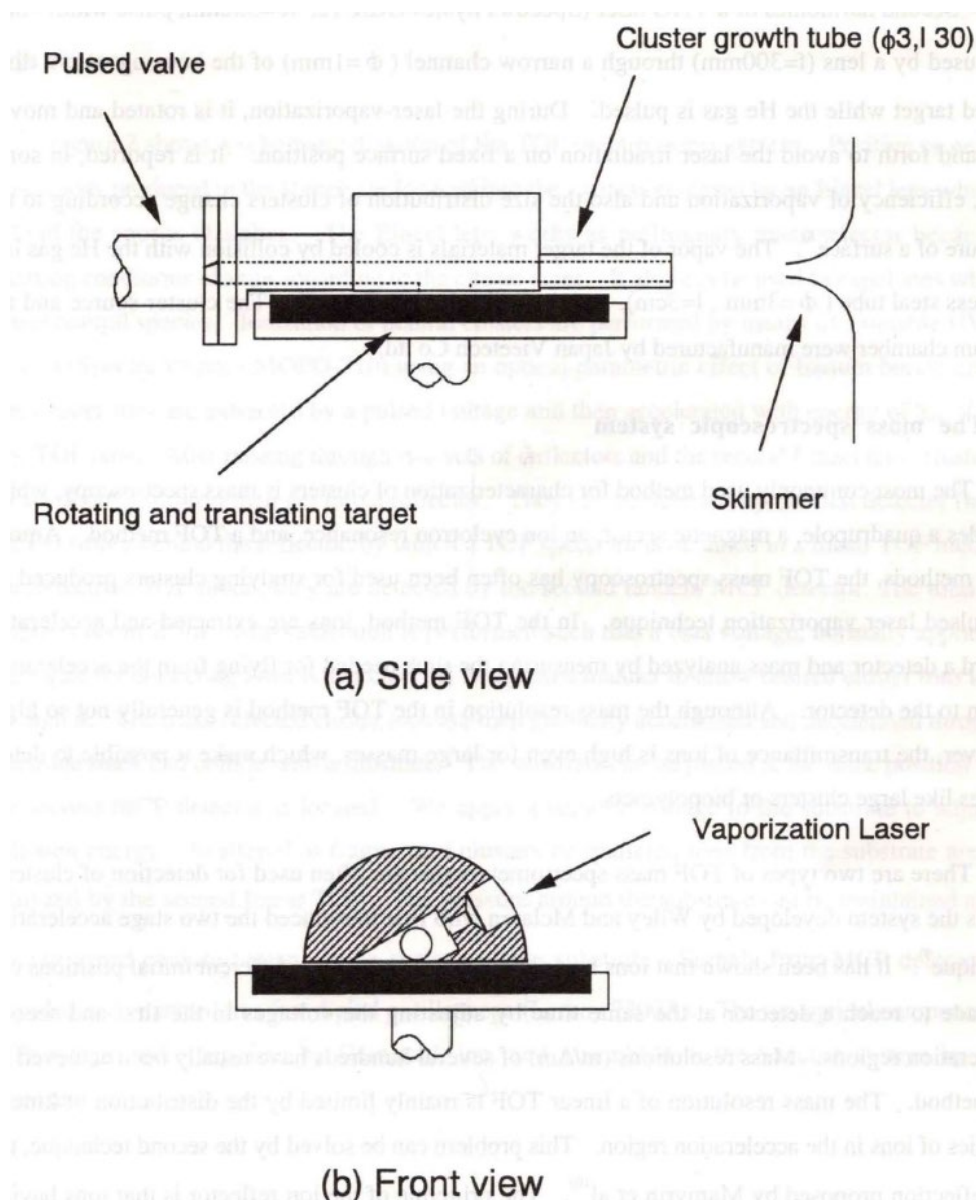
その後、電場によって反射され、飛行経路が折り返された ion (ion の飛行時間が増加し、質量電荷比 ( $m/z$ ) の違いをより精密に区別できるようになる) は、衝突実験のための基板 (substrate) と reflector の



間に設置された質量ゲート (mass gate)によって質量選択が可能となる。選択されたイオンは、加速または減速 (Acc./Dec) lenz を通過することで衝突エネルギーが調整され、様々な energy を持つ size 選別された atom cluster と基板表面での衝突実験が可能となる。尚、MCP (Microchannel Plate) は、イオン (荷電粒子) を検出するための高感度な検出器。MCP の動作原理は：内部に多数の微細なチャンネル (管状構造) を持つ板状のデバイスで、これらのチャンネルを通過する粒子が壁に衝突することで二次電子を生成し、それを増幅して検出する。今回の TOF (飛行時間型) 質量分析器では、MCP がイオンの飛行時間を正確に測定するために必須。MCP の特徴は：高感度、高速応答、コンパクトの 3 点。図中赤丸の部分は size 選別した cluster と基板の衝突実験の場合に用いられる。

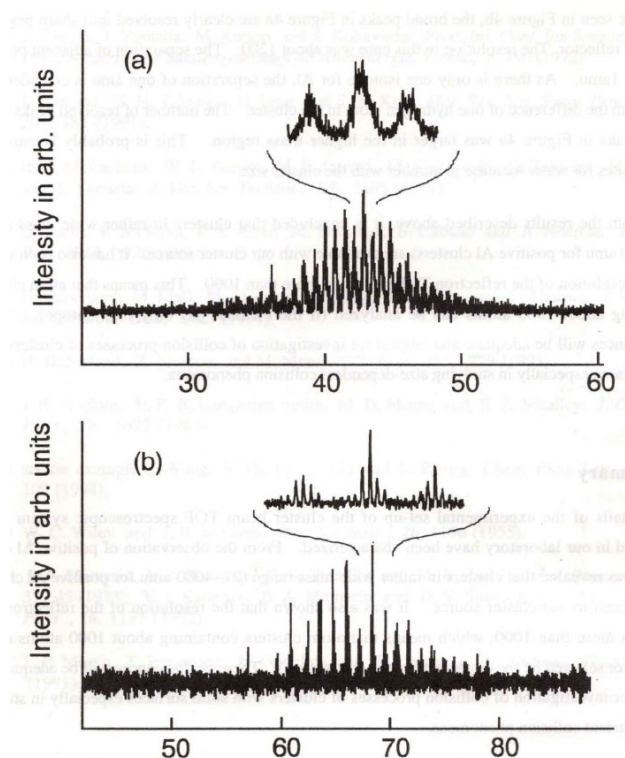
単に、クラスター源からのクラスター分布を質量分析するだけの場合は、substrate の位置には MCP が設置される。

Fig S3-b), レーザー蒸発-ガス凝集クラスター源の概略図。(a) 横断面図, (b) 前断面図。



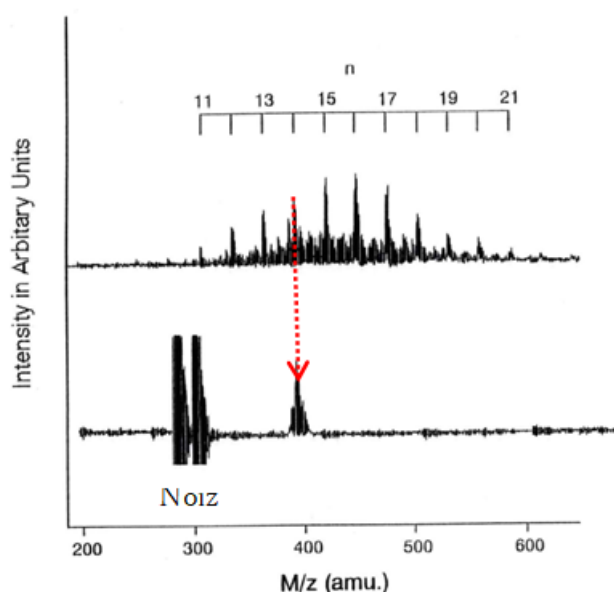
第 2 高調波の YAG (532nm、約 10mJ) は、レーザー蒸発中に回転および前後に移動する円盤状のターゲットに焦点を合わせ、斜め上から照射される。蒸発した物質は、クラスター成長管 (3mm 径、長さ：3cm) 内でパルスバルブから注入される He 分子との衝突によって冷却される。噴出した cluster は前方に設けられた Skimmer によって、不要な中性粒子やガス分子が除去し、かつ ion の運動方向を揃えられる。これにより、質量分析器内の真空環境が維持され、イオンの飛行時間測定 (質量電荷比 ( $m/z$ )) 精度が向上する。Cluster はその後 Fig.S3-a)に示した Einzel Lenz に到達する。

Fig S3-c), Cluster source から成長した Al の正イオン clusters の T.O.F. spectra. a) Reflector 無しの場合、及び b) Reflector 使用の場合。



質量範囲は 140~300 [amu]に対応。各図の上方に下方の 1 peak の拡大スペクトラを示した。Reflector を使用することで、(a)の peaks が単一の peaks ではなく、複数の peaks から構成されていることが確認できる。これらのピークは  $Al_xH_yO_z$  ( $x, y, z: 4 \sim 9$ ) (例えば  $Al_4, \sim Al_9, Al_4O, Al_8O, Al_4O_4 (= (AlO)_4), Al_4O_2 (= (Al_2O)_2), Al_4H, Al_4HO$  等々) と同定できた。」

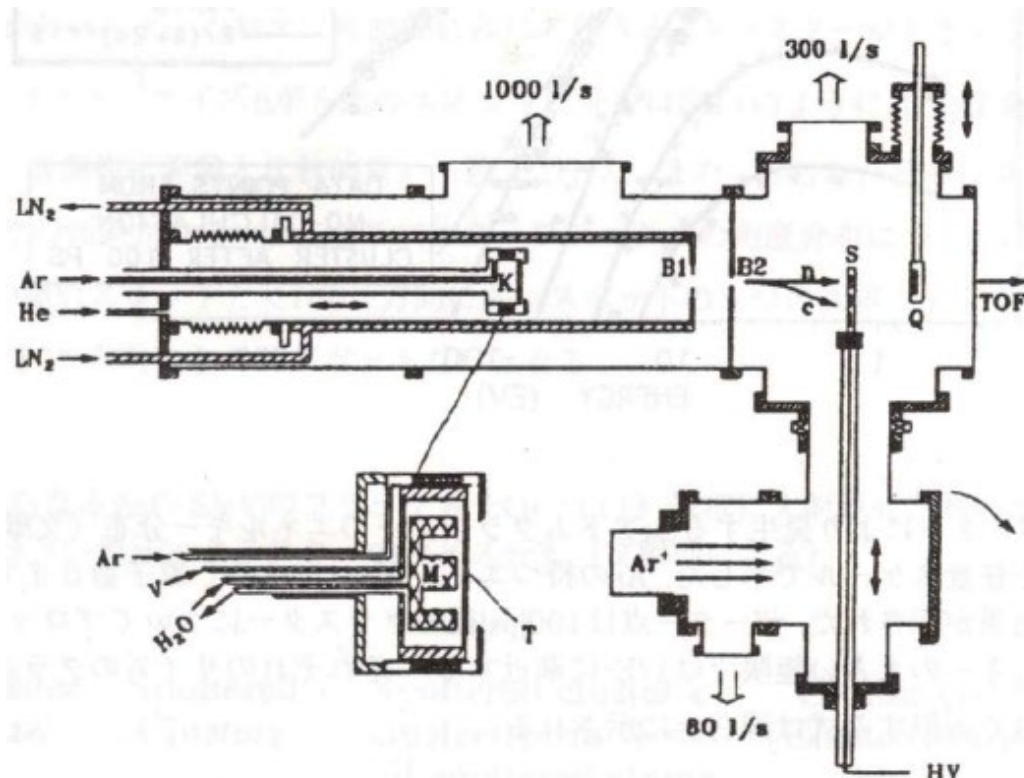
Fig S3-d), Cluster source から成長した  $(Si_n)^+$  clusters の T.O.F. spectra (Reflector 使用の場合) (上段), 及び size 選別した spectra (下段)



下段には  $n=14$  のクラスターを質量フィルターで選択した場合のスペクトル例

# Supplementary Document. for Ch. 3-4

**S4: Fig.S 4-a), Haberland 等による低圧スパッター法によるクラスターフラックス発生装置と製膜装置 (立面図) 概略図.** (after [1 a-d]) 平均原子数 1000 個程度のフラックスを発生させるために、スパッター銃の周りに冷却された成長管を設ける. イオンオプティクスによって基板 S には中性クラスターとイオン化されたクラスターが分離してデポジションされる. 基板表面を場合によっては清浄化するために、試料予備室 (図の右下部分) には別の Ar スパッター装置が設置される.



Haberland 等は、低真空度のスパッター銃を開発し、 $10^{16}$  [atoms/cm<sup>2</sup>] 程度の高密度の cluster flux を生成し、これを用いた金属(Mo, Cu, Al) や ZrN の製膜に成功した. 彼らはこの方法による製膜法を "Energetic Cluster Impact (E CL)" と名付けた.

Sputter gun (sputter 銃) (図中の記号 K) の細部については下段に示されている. 銃は放電型の [51cm] 径のマグネトロンを用いた直流 sputtering type で、Ar 及び He 希ガスの下で 100 [Pa] の低真空中で稼働する. アルゴンガス は直接 sputter target (T) に到達し放電によりプラズマ化し sputter を行う.

一方、He はその plasma を外側から包み込むように導入され、target からの cluster を冷却させる. 典型的な放電条件は、200 [V] で 50-200[W] といわれている. もちろんターゲット (T) と磁石 (M) は水冷される.

sputter で生成された単量体やサイズの小さい 2 量体以上の "ホット" な clusters はプラズマを取り囲む希ガス (主に He) 中 (gas 圧: 約 100 [Pa]) に放出され、その後冷却され、ガス凝縮し大きな cluster を生成する. 生成した大きな clusters が、さらに超微粒子にまで成長するのを防ぎ、充填した希ガスを充分熱交換し冷却させるため、隔壁 B1 まで液体窒素で冷却されたシュラウドが、周りを取り囲む.

Cluster のサイズ分布を最適にするために、ターゲットと隔壁 B1 の距離は銃をスライドすることにより調整される.

プラズマ中には多数の電荷や高エネルギー粒子が存在するため、clusters はイオン化プロセスを隔壁 B1 に到達するまでに受けている. 従って、ターゲットの物質に依存するが、既にかかなりの量の ion clusters が生成されている (例えば Mo では 20-60%、Al では 60-80%、Cu では 20-50%). 大部分のガスは図示された様に大容量 (1000 [l/s]) の軸流分子ポンプで排気される.

化合物をターゲットとして用いる場合には、高周波電源を用いる.

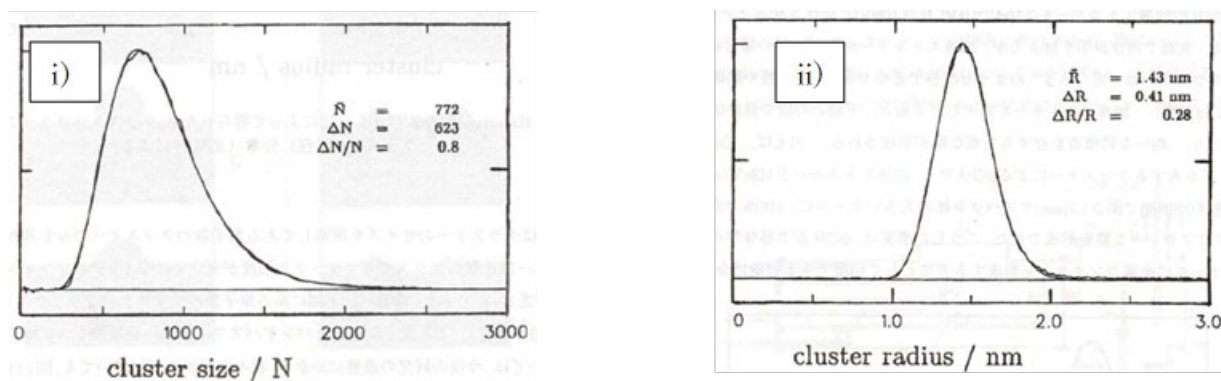


前述の cluster gun を電圧  $\pm 30[\text{keV}]$  にフロートした基板ホルダー (S) を含む deposition 室に隔壁(B2)を介して取り付け、重い clusters は隔壁 2 (B2) を通して基板 (S) に到達する。deposition 課程での clusters の衝突による基板の加熱は  $0.01[\text{Watt}/\text{cm}^2]$  で無視できる。Sputtering に使われるのは  $\text{Ar}^+$  (正イオン) で deposition には負イオンを利用する方が膜中に含まれる Ar を低減するためには好ましい。マイクロバランス(Q)は、clusters flux の強度を測定するために利用される。

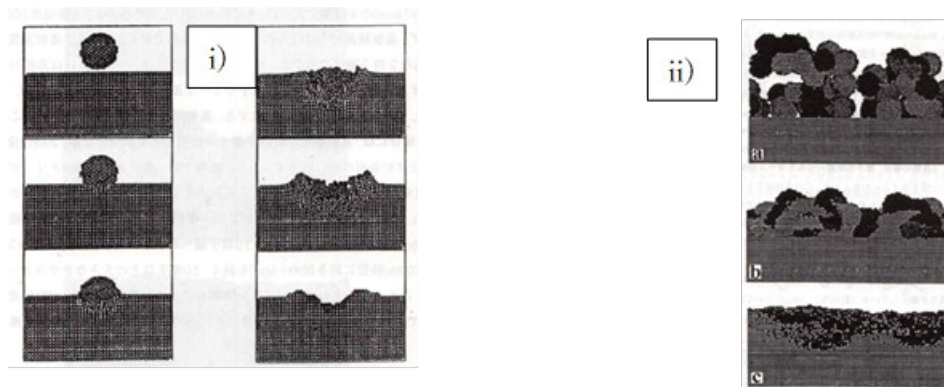
これが clusters flux の経路から引き抜かれれば (上図において紙面上側に)、clusters flux は TOF 質量分析器に引き込まれ、質量 (clusters size) が分析される。この TOF の検出器は再び  $\pm 30[\text{KeV}]$  に電圧がかけられる。deposition 速度は典型的な場合に数  $10 [\text{nm}/\text{s}]$  である [1 a-d]。 \_

**Fig.S 4- b), 同上装置によって得られた Mo-clusters のサイズ分布 (i)と半径分布 (ii) 。**

サイズ分布は正規分布でなく、対数分布をとる。その理由は以下の 3 つ：① clusters の形成過程での成長プロセスの非線形性 (原子や分子がランダムに凝集することから。特に、成長速度がクラスターのサイズに依存する場合)、② clusters 形成における確率的なプロセス (例: 原子の衝突や結合) により、形成 clusters は小さな clusters が多く、大きな clusters が少ない分布をとる、及び ③ cluster 形成におけるエネルギーや時間のスケールが広範囲にわたる。一方、粒径分布は正規分布に近づく。その理由は (size 選別していない、及び基板との衝突でない) 場合)：① clusters 生成プロセスで、温度や圧力、ガスの流量などの外部条件を厳密に制御することで、成長のばらつきが減少する。



**Fig.S 4-c), 分子動力学 simulation によって得られた、一個の (Mo)@1063 cluster が Mo(100)面に入射衝突した場合の、クラスターと基板の変化の時間経過 (i)、及び (Mo)@1063cluster を多数個含む flux が Mo(100)面上に衝突する際の膜構造 (flux の 1 原子当たりの energy 別) (after [2] ) 。**



**Fig. S4-c-i)**は単一の(Mo)@ 1043 による衝突の初期過程のダイナミクスを表面から 3 原子層までの断面図として示す。Ion cluster の加速電圧  $10 [\text{eV}/\text{atom}]$ 、基板温度は  $300 [\text{K}]$ 、及び表面原子や表面の clusters の易動度は無視できるとした。経過時間は、左上からそれぞれ  $0.1 [\text{ps}]$ ,  $0.2 [\text{ps}]$ 、及び  $0.4 [\text{ps}]$ 、右上から  $0.8 [\text{ps}]$ ,  $2.0 [\text{ps}]$ 、及び  $20 [\text{ps}]$  である。この時 clusters 自身のもつ温度の最高は  $6607 [\text{K}]$  にも達する、もし平衡状態ならばこの温度では clusters は融けてしまうが、最初の数ピコ秒の間では非平衡状態であるので溶

融は起こらず、結局クラスターは引きちぎられて、最終的な原子の分布は極めて非平衡分布となる。

この状況をもう少し詳しく time shot として記述する：① 最初のタッチダウンの瞬間 (0.2[Ps]) に極めて強力な " 衝撃波 " が発生、② 0.4[Ps]後に cluster は表面から中に潜り込む。この時のピーク圧力は 100 [GPa]程度、③ 0.8[Ps]後に非常に強い圧縮が生じ、衝突領域を拡大する、④ 2.0 [Ps]後には爆発が起きて、ばらばらになった cluster 原子と基板の表面原子とのミキシングや、多数の原子の大きな移動が起きる、さらに、⑤ 20 [Ps]後には総ての現象が終了して、cluster 原子、基板原子ともに、充分冷却され室温の平衡状態となり、最終的に表面にクレーターが安定的に残る。

**Fig, S4-c-ii)**は、前記と同様な衝突条件で、一原子当たりの加速エネルギーを 0.1 [eV], 1 [eV], 及び 10.0 [eV]と変化させる場合の 20 [Ps] 以上経過後の平衡状態で形成される膜構造 simulation 結果を示した。加速エネルギーが極めて低い場合には、最終的には deposition された clusters は " 雪だるま " のような状態で重なり合い、付着性や膜構造等の膜質は必ずしも良くない。加速エネルギーが増大すると、下地との間で最終的には mixing が起こり付着性も上がり、均一な膜構造を有する良質な膜が形成される。Habaland 等は (Cu)@1000～(Cu)@3000 の平均 size を有する clusters による ECI 法で、加速エネルギーを 10[eV/atom], 基板温度 500 [K]とした時、直径 0.8[mm]で深さ 1.2 [mm]の aspect 比の大きい hole に、100%の充填率でピラミッド形状を示す事無く、非常に平滑な膜を形成できることを報告している。こうした事実は、ECI 法が、半導体等の高集積化において、非常に小さい径のホールに金属 contact を形成する方法に利用できることを示唆する[1d]。

#### 参考文献

- [1] a) H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, " A new type of cluster and cluster ion source", *Z. Phys.* **20**, 413-415, 1991, [doi.org/10.1007/BF01544025](https://doi.org/10.1007/BF01544025), b) H.Haberland, M. Karrais, M.Malland, Y.Thurner, "Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study", *J. Vac.Sci. Tech.A*, **10**, 3266-3271, 1992, c) H. Haberland:" Experimental Method" in" *Clusters of Atoms and Molecules*" (ed.H .Haberland), Springer.Berlin, p.208, 1994, d) H. Haberland, M .Mall, M .Moseler, Y. Qiang, T.Reiners and Y.Thurner, "Filling of Micron-Sized Contact Holes with Copper by Energetic Cluster Impact (ECI) ", *J. Vac.Sci.Tech. A*, **12** [4], 2925-2930, 1994, [doi.org/10.1116/1.578967](https://doi.org/10.1116/1.578967),  
[2] H.Haberland, Z.Insepov, M. Moseler, "Molecular-dynamics simulation of thin-film growth by energetic cluster impact" , *Phy.Rev.*,**51**, 11061- 11075, 1995, [doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11061](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.11061),

## Supplementary Document. for Ch. 3-4

### S5： 拡張 F & B - 2 terms 光学関数

先ず、異なる理論的背景を持つ材料の光学特性を記述するための分散モデル Forouhi-Bloomer と Lorentz (Ch.3-3 節で利用) の光学関数について、その共通点、異なる点、及び高周波での誘電率値  $\varepsilon_{\infty}$  の差異等について説明しておく：

#### 共通点

- ① 光学特性の記述: どちらのモデルも、屈折率 (n) と消衰係数 (k) を表すために使用される。
- ② 分光エリプソメトリーへの応用: どちらも薄膜の光学特性を解析するために分光エリプソメトリー (SE) で利用される。
- ③ エネルギー依存性: 両者とも、光のエネルギー (波長) に応じた屈折率の変化を記述する。

#### 異なる点

- ① 理論的背景: Forouhi-Bloomer は量子力学的な吸収理論に基づき、光学バンドギャップを考慮したモデル。一方、Lorentz は古典的な振動子モデルに基づき、電子の共鳴振動を考慮したモデル。
- ② 適用範囲: Forouhi-Bloomer はアモルファス半導体や誘電体に適用されることが多い。一方、Lorentz 結晶性材料や金属の光学特性を記述するのに適する。
- ③ 数式の構造については、Forouhi-Bloomer は光学バンドギャップを含む非線形関数を使用。一方、Lorentz は単純な調和振動子モデルに基づく線形関数を使用。

#### 高周波数領域での誘電率値の比較

- ① 高周波数での誘電率値: Lorentz では、電子の共鳴振動を考慮しているため、高周波数領域では誘電率が減衰する傾向がある。一方、Forouhi-Bloomer では、光学バンドギャップを考慮しているため、高周波数領域では比較的安定した誘電率を示すことが多い。

結局、材料特性と用途に応じて選択することとなる。

では以下に拡張 F & B - 2 terms 光学関数について記す。

複素屈折率の実部 n と虚数部 k (消衰係数) を次式で展開する。

$$n(E) = \sqrt{\varepsilon_{\infty}} + \sum_{n=1}^2 \frac{B0_n \cdot E + C0_n}{E^2 - B_n \cdot E + C0_n} \quad (S5-1)$$

$$k(E) = \begin{cases} \sum_{n=1}^2 \frac{A_n \cdot (E - Eg)^2}{E^2 - B_n \cdot E + C_n} & E > Eg \\ 0 & E \leq Eg \end{cases} \quad (S5-2)$$

$$(S5-3)$$

ここに係数  $B0_n$ 、 $C0_n$  及び  $Q_n$  は係数  $A_n$ 、 $B_n$  及び  $C_n$  と以下の関係にある。

$$B0_n = \frac{A_n}{Q_n} \left( -\frac{B_n^2}{2} + Eg \cdot B_n - E_n^2 + C_n \right) \quad (S5-4)$$

$$C0_n = \frac{A_n}{Q_n} \left( (E_g^2 + C_n) \cdot \frac{B_n}{2} - 2 \cdot E_g \cdot C_n \right) \quad (S5-5)$$



$$Q_n = \frac{1}{2} \sqrt{4 \cdot C_n - B_n^2} \quad (\text{S5-6})$$

尚、上式中での  $A_n$ 、 $B_n$  及び  $C_n$  は消衰係数  $k$  の  $n$  番目のピーク値を与える  $E_n$  値と、以下の関数で近似される。

$$B_n = 2E_n, C_n = (E_n)^2, A_n \text{ は } E_n \text{ の大きさに比例する値}$$

式 (S5-1) において、 $\varepsilon_\infty$  はエネルギーが大きい (高周波) 領域での誘電率、 $E_g$  は吸収端。である。

参考までに、複素屈折率から複素誘電率  $\varepsilon_r + \varepsilon_i i$  を表記しておく。

$$\varepsilon_r = n^2 - k^2 \quad (\text{S 5-7})$$

$$\varepsilon_i = 2nk \quad (\text{S 5-8})$$

#### 参考文献

- [1] 我々の用いた分光 ellipsometry の装置 UVISSEL の maker (フランスの Joibin-Yvon) の日本総代理店堀場製作所からの Technical Note に本光学複素屈折率関数の詳細な表現が与えられている: *Horiba Technical Note. "Forouhi-Bloomer alias Amorphous Dispersion Formula"*, [https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool\\_CN/TN/ellipsometer/Forouhi-Bloomer\\_alias\\_Amorphous\\_Dispersion\\_Formula.pdf](https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/OpticalSchool_CN/TN/ellipsometer/Forouhi-Bloomer_alias_Amorphous_Dispersion_Formula.pdf),
- [2] A.R. Forouhi, I. Bloomer, "Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics", *Phys. Rev.* **B38**, 1865-1874, 1998, [doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.1865),
- [3]. G.E. Jellison. Jr, F.A. Moodie, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region", *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 371-373, 1996, [doi.org/10.1063/1.118064](https://doi.org/10.1063/1.118064),

### 3-5 $V_{1-x}W_xO_2$ ( $0.0 \leq x \leq 0.02$ ) Nano rods 集積 TC 材料の金属 (M1) -絶縁体 (R) 相転移 (MIT) の $x$ 依存挙動と band 幅 control 型 Mott-Hubbard MIT 理論 model の適用 (after [1])

対象の報告 [1] は 2020 年に発表されたが、下記の動機から、“一つの独立節”として説明する。

#### i) 研究動機と目的

私は、 $V_{1-x}M_xO_2$  系の TC 材料の研究に着手した 1991 年以来、単斜晶からルチル相 (M1-R) ( $M1$  が高温での金属相、 $R$  相が低温でのルチル型絶縁体 (半導体) 相) への転移 (MIT) に関する化学物理的メカニズムに興味を持ってきた。 $VO_2$  の MIT の mechanism は、本節 Supplementary S0 に古くから最近までのそれを簡潔に纏めた。また本節で重要な用語であるパイエルス転移 (Peierls transition)、Mott MIT、及び Mott-Hubbard MIT model の概要説明は Supplementary S1 に与えた。さらに、R.E. Peierls, N. F. Mott, 及び J. Hubbard の MIT 論文は両 Supplementary に列挙した。

Supplementary S0 中に与えた説明の通り、現在は『Peierls 型歪み と Mott-Hubbard 電子相関 の相互作用によるもので、 $VO_2$  の独特な相転移メカニズム』が、我々専門家の中で受け入れられている。一方、とりわけ金属 doping 量  $x$  の小さい範囲での MIT 温度低下の mechanism は、室内温熱環境制御用の SW 用途を含む様々な機能性応用を本材料に託すに際し、どうしても解明しておかねばならない課題と認識してきた。特に、本物質が V の  $3d$  軌道と O の  $2p$  軌道間で電子強相関が出現するので、その関連で理解・考察する事が必須と考え、これが研究動機となった。

さらに加えれば、上記を説明する現象論的考察はあるものの (直後に例示する)、上述の私の問題意識を解消する報告は無かった。一時この分野の研究者から一定の評価を得ていた、EXAFS による W 原子近傍局所の結晶構造解析結果を用いた以下の 3 つの異説を、例として考察しよう：

① Tang & Cohen *et al* (1985) [2] による、『W 添加結晶中での典型的な  $V^{4+}-V^{4+}$  dimers の昇温による崩壊が起き、それに伴ってモノクリニック半導体相の局所不安定性が増す』

② Tan *et al* (2012) [3] による、『孤立した  $W^{6+}$  添加 ion 近傍の対称性の高いモノクリニック  $VO_2$  結晶格子子をテトラゴナル金属相 (ルチル型) 結晶への転移が昇温により駆動される』

③ Wu *et al* (2014) [4] による、『たとえ僅かな  $W^{6+}$  イオン注入であっても、その近傍の  $VO_2$  骨格結晶の V 価数が  $V^{4+}$  から  $V^{3+}$  へ還元され、その結果“ルチル構造誘導 domain” (添加 W 周りの局所的なルチル構造の誘導) が形成され、それがあたかもルチル結晶核となって昇温による転移を先導する』

しかし、論文を見る限りどの EXAFS 解析に於いても、その得られた V-V、V-O、V-W、W-O の bond 長 data には実験誤差範囲を考えれば、有意な大きな差と言えない (我々も放射光を用いた EXAFS の結果は論文 [1] 中で述べたが、同じような範囲であった) 状況で、EXAFS 解析の歴史が浅いこともあり、私には 3 説のどれもが“本質を突いた doping  $x$  に依存した MIT 温度低下の mechanism”とは認め難く、ザックリした定性的 (a) それぞれが主張する mechanism の様相が、doping 量変化により具体的にどのように変化するのか。あるいは b) doping 量がどこまでの範囲でその主張が担保されるのか、等の mechanism の普遍性を担保できていないことから) と言わざるを得ない印象を持った。

上記の③の懸念は、Shibuya-Kawasaki-Tokura 等 [5] による、doping 量 ( $0 \leq x \leq 0.33$ ) の範囲で、 $TiO_2$  (001) 基板上に生成した  $V_{1-x}W_xO_2$  epitaxial 膜の MIT behavior の精密な研究から、『W doping によって  $x < 0.07$  の範囲で MIT 温度が直線的に低下し、 $0.08 \leq x \leq 0.09$  の狭いドーピング範囲では金属基底状態が確認され、ここでは大部分が金属 matrix であるが、少数の絶縁性 puddle (絶縁相が混在する微細な領域) が共存する相分離が生じる。もう一つ重要な事実、 $x \geq 0.11$  における MIT 温度の上昇とともに絶縁状態へ再遷移すること ( $x > 0.095$  で別の絶縁相が現れ、MIT 温度が上昇に転ずる)。0.11  $< x < 0.1$  では、低ドーピング領域 ( $x \leq 0.08$ ) に類似した抵抗率の変化を示し、TMI 周辺で熱ヒステリシスを伴う。しかし、 $x=0.2$  の試料では、W doping による構造の乱れの影響で TMI 転移が非常に広がる、或いはほぼ識別不可能になる。一方、 $x=0.33$  では、全温度領域で絶縁相が優勢となる』を知識として持っていることに起因する。私は、『doping 量と MIT の関係は大変 sensitive で、そのためのきめ細かい分析が必須』との信念を持っていた。

かかる状況で、私の疑問を解消させるためには、少なくとも、① 数ある  $VO_2$  系の結晶 poly morphism の中で、明確な MIT が、 $M1$  相 (他の  $M2$  相 ( $M1$  相の派生的相と言える) 等については Chapter 1- 7-2a) 項に説明) と  $R$  相間のみで現れ、かつ MIT 温度の低下がほぼ linear と期待できる、Doping 量 ( $0 \leq x \leq 0.07$ ) (この範囲は文献 [5] から) の単結晶 (できれば、高分解 TEM で明確な格子像を得られる程度の) 試料の確保、② 試料の MIT を試料の低温～高温まで素早く短時間で追跡出来る、放射光 XRD 機器の確保、③

その XRD data から Rietvelt 解析法を適用して、MIT 温度を挟む前後の温度範囲で、格子定数を正確に解析出来る skill の確保、及び ④ Doping 量  $x$  に応じた model 結晶を構築し、密度汎関数 (DFT) 法を基礎とした第 1 原理計算を行い、その band 構造と対応する DOS を解析する skill、が必要になると考えた。

こうした条件は名工研+名工大では満たされず、結局 2014 年からの中国桂林電子科技大 (GUET) の客員時の博士課程指導学生の献身的努力による① [6 a, b]、次に、私の出身の名大工学研究科応用物理教室結晶物性研究室の原田仁平教授/坂田誠教授との繋がり、同研究室卒業生で当時理研 Spring 8 で研究活動をされていた、高田昌樹博士/西堀英治博士 (現在、筑波大数理物質系・構造科学研究 group 教授) との共同研究 (Spring 8 の装置 (後出)、及び Synchrotron-Powder program を利用する Rietveld 精密結晶構造解析) による② [7 a,b] 及び③ [7 b]、及び GUET の別の研究室の expert の参加による④ [1] の達成であった。その結果は論文[1]に纏められた。

金平教授が在籍した中国科学院上海珪酸塩研究所の group による報告[8]中に掲載された、VO<sub>2</sub> の DOS 形状を refer して、我々が着目した量子金属-絶縁体相転移 (MIT) 理論は、Mott-Hubbard MIT model の中でも、図 1 にその概要を示した“バンド幅制御 Mott-Hubbard quantum MIT model”(これ以降 BWC-Mott-Hubbard model と呼ぶ) [9 a,b][10 a,b][11]であった。この Model は Mott 転移を説明するため、電子間の相互作用 (クーロン相互作用) と電子の移動度 (ホッピング) を考慮したものである。特に Mott model だけで無く Hubbard model を付け加えたのは、図 1 a) - b) に示す様に電子の相互作用が強くなるとバンドが分裂し、絶縁体状態になり易くなるからである。

その電子論的解釈は図 1a にも与えられているが、大要は以下のように理解されている：“Mott 絶縁体”と言うべき強相関絶縁体 (半導体) では、絶縁体状態では  $U > t$  の関係が、昇温等の外部場によって  $U < t$  に逆転する (ここに、 $U$ : site 上の電子間の Coulomb 反発 energy、 $t$ : その電子伝達 energy、site の電子は絶縁体でその位置で局在し、金属状態ではその相関を壊して他の site に広がる)。具体的には、図 1a) 及び 1b) に示すように、VO<sub>2</sub> では O 2p 軌道と V 3d 軌道が強相関電子系を形成するので、絶縁体状態では、3d Band が、upper Hubbard band と lower Hubbard band にスプリットする。また、この model においては、“filling factor  $f$ ” (充填率) と“バンド幅  $W$ ”が重要な役割を果たす (Mott MIT、関聯する Pierls transition、及び上記の  $f$  についての補足説明は、S1 参照)。

こうした背景から、① doping 量が少ない ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) (文献[5] からは、critical な  $x$  値は ( $x < 0.07$ ) と報告されているが、MIT 温度低下 vs ( $x$ ) 値 の線形性を確実に担保する事を優先して、我々の試料ではこの範囲を対象に考察する。W<sup>6+</sup>イオン添加 W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> の場合に、この BWC-Mott-Hubbard MIT model で MIT 温度の低温化を解釈できるかどうかを、特に電子強相関の強さの parameter ( $U_{eff}/W$ ) との関係で検証する、②先に述べた低温化による  $U$  と  $t$  の大小関係逆転の起因は、MIT 前後での W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> 材の結晶構造変化によるものと考えられるので、Rietveld 精密構造解析を適用して、その変化の精密な様相を確定する、を研究目的とした。

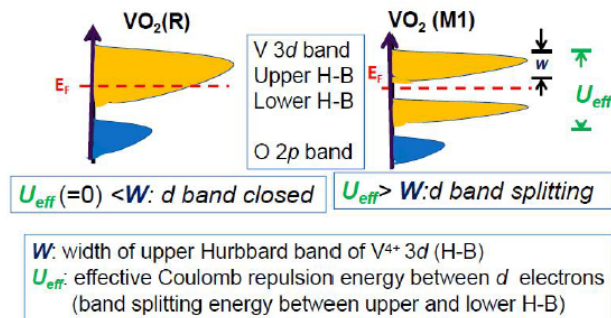


図 1-a), Quantum phase transition scheme に基づいた Band-Width-Control (バンド幅制御) Mott Hubbard MIT model の概略。

図の左: rutile type の金属相、図の右: モノクリニック (M) -1 型の絶縁体相。V<sub>3d</sub> band が前者では閉じているが、後者では O<sub>2p</sub> band との電子強相関で上部 Hubbard band と下部 Hubbard band に分離する。本文中に現れる記号の意味 (band 幅:  $W$ 、実効 Coulomb 反発 energy:  $U_{eff}$  等) が説明されている。尚、タングステンの原子記号と区別のために示量数として italic 字体で記述。

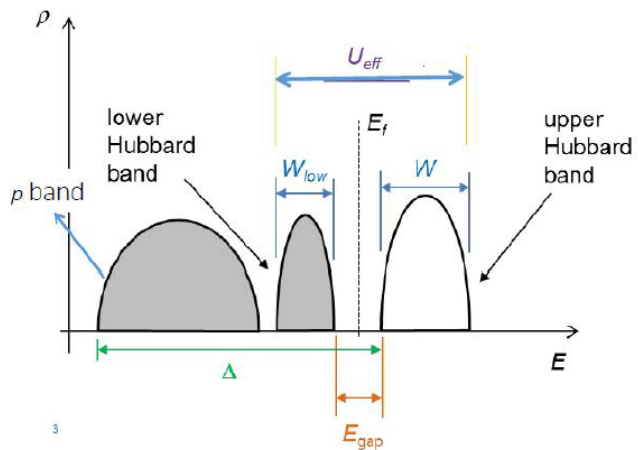


図 1-b), Upper and Lower Hubbard Band scheme for strongly correlated 3d electrons の概略 (1-a) の右側図の拡大)。図 1-a) に記されていない parameter の意味:  $W_{low}$ : lower Hubbard Band の幅、 $E_{gap}$ : Lower の上端 と Upper の下端間の gap、 $\Delta$ : p band の下端と upper d band 下端の energy 差、 $E_f$ : Fermi Energy。



## ii) 直交化した M1 相と R 相の結晶

先ず、我々の報告[1]を通して用いる結晶格子定数にとって、重要な首記を説明する：M1 構造と R 構造（それぞれの空間群が P21/c および P42/mmm であり、図 2 に示されている）の格子パラメータを Rietveld 解析から直接比較するため、単斜晶 (monoclinic) の単位格子のパラメータを直交化した形式に変換し、 $a_M'$ 、 $b_M'$ 、 $c_M'$  とラベル付けする。これにより、それぞれの相での O-V-O chain の様相を比較することが容易となる。Monoclinic に対して解析された格子定数  $a_M$  と  $b_M$  を、直交化した座標系での格子定数  $a_M'$  と  $c_M'$  に変換する式は図中上部に示した。

## iii) Rietveld 精密構造解析結果

理研西播磨の Spring 8 (BL44B2 beamline ( $\lambda = 0.50 \text{ \AA}$ )) を用いて、今回の試料（試料作製方法は Chapter 1-7-2- a) に説明した水熱合成法による単結晶 nano rod の粉体試料）に対して X 線粉末回折パターンを測定（分解能：  $d > 0.26 \text{ \AA}$ 、 $2\theta$  range：  $4.0^\circ \sim 73.6^\circ$ ）し、温度範囲 ( $100 \leq T \leq 400 \text{ K}$ ) 全域で M1 相、及び R 相のみであることを確認した上で（この部分の詳細、TEM/HAADF-TEM/ED/STEM/EDS 観察・分析、XPS 分析、及び EXAFS 解析等による試料評価の具体的詳細は、全て原著論文[1]を参照）、両相での格子定数を評価した。その結果は Supplementary S2-Fig2(a)-(d) に示す。

さらに、異なる W 含有量における相転移 mechanism の違いを定量化するため、Supplementary S3 に記法とその算出法（定義）を説明した、MIT 温度、軸長比、及び unit cell 体積差と体積比（体積歪み）が計算された。このうち、MIT 温度は本文次ページの表 1 に、一方、格子定数比、及び unit cell 体積歪みの温度関数は図 2a-d に示した（図 2c には角度比  $\beta/(\pi/2)$  ( $\beta$  は単斜晶の角度をラジアンで表したものの）の温度関数を示した）。各 dopant Level について、M1 相の格子定数や unit cell 体積（直交・非直交セルを含む）、R 相の unit cell 体積 ( $T_{end}$  時点)、および単位格子体積比（体積歪み）の算出法を Supplementary S4 にまとめ、さらに、任意の温度と  $T_{end}$  の間の格子定数差や軸ごとの格子定数比などの派生パラメータを Supplementary S5 にまとめた。

これ等の parameter の解析から、大要は『3 つの軸方向それぞれの格子サイズの相対的な変化が明らかとなり、MIT 点では c 軸方向に大きな膨張が生じ、a 軸方向には小さな収縮が見られることを確認できた』。

表 1, Doping 量別の MIT 温度 (NB.各 parameter の記号の意味/定義は S4 に与えた)

| phase                             | parameter                    | VO <sub>2</sub> | V <sub>0.995</sub> W <sub>0.005</sub> O <sub>2</sub> | V <sub>0.98</sub> W <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| R (tetragonal)<br>(高温、金属相)        | $T_{end} \text{ [K]}$        | 355             | 340                                                  | 250                                                |
| M1 (Monoclinic)<br>(低温、絶縁 (半導体相)) | $T_{on} \text{ [K]}$         | 340             | 280                                                  | 150                                                |
|                                   | $T_c ((T_{on} + T_{end})/2)$ | 347             | 310                                                  | 200                                                |

- 1) The lattice parameters of M1 phase (denoted as  $\Lambda_M: a_M, b_M, c_M$ ) and R phase (denoted as  $\Lambda_R: a_R, b_R, c_R$ ) of the samples by **Rietveld refinement**.
- 2) Convert the lattice parameters of the monoclinic unit cell ( $\Lambda_M$ ) to the **orthogonalized form** ( $\Lambda_M': a_M', b_M', c_M'$ ) by the following equations

$$a_M' = [a_M \cdot \cos(\beta - 90)], c_M' = [c_M - [a_M \cdot \sin(\beta - 90)]]$$

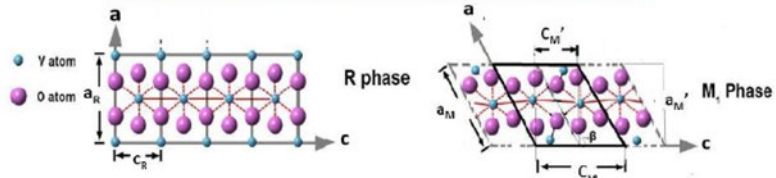


図 2, 図 3: 結晶構造 (left) 単斜晶 (M1) 相、および (right) 正方晶 (R) 相。それぞれの a-c 平面 上に投影したものを示す。R 構造 では、ホモポーラ V 結合（レンガ色の実線）はすべて同じ長さであるが、M1 構造 では、c 方向に沿って長短が交互に配置 され、わずかに歪んでいる。V-O 結合 はレンガ色の破線で示されています。また、M1 構造の格子パラメータ を直交化した座標軸 ( $a_M'$ 、 $b_M'$ 、 $c_M'$ ) で表し、(right 図) に薄い灰色の線として表示した。直交化したした場合の格子定数 ( $a_M'$ 、 $c_M'$ ) を求める式も図中に表記した。角度  $\beta$  は  $a_M$  軸と  $c_M$  軸のなす角度。

一方、細部は以下：

㉑ **W ドーピングの影響**:  $T_{on}$  (転移開始温度) が  $T_{end}$  (転移終了温度) よりも顕著に低下する。

㉒ **線膨張係数の異方性**: 格子定数 ( $a$ ) は温度が ( $T_{on}$ ) まで上昇するにつれて徐々に増加し、その後 MIT の間に約 0.3Å 急激に減少する。一方、最も短い格子定数 ( $b$ ) は ( $T_{on}$ ) までほとんど変化せず、MIT の間にわずかに増加する。対照的に、格子定数 ( $c$ ) は ( $T_{on}$ ) 以下の温度でわずかに収縮し、( $T_{on}$ ) で急激に増加して、( $T_{on}$ ) 以下での格子定数 ( $a$ ) の値に類似した値に達する。

㉓ ( $T_{on}$ ) における ( $c$ ) 軸方向の負の格子定数差は、( $a$ ) 軸方向の正の格子定数差よりも約 3% 大きいことが、すべての ( $x$ ) に対して確認された。M1 相の単斜角  $\beta$  は、( $T_{\infty}$ ) から ( $T_{on}$ ) まで、また ( $T_{end}$ ) に近づくまで約 122.5°[in arc] で一定に保たれ、その後 ( $T_{end}$ ) で急激に 90° に低下する。

㉔ M1 相の unit cell 体積 ( $V_M$ ) および R 相の unit cell 体積 ( $V_R$ ) は、 $W^{6+}$  の ion 半径 (6 配位において  $I_R = 0.60\text{\AA}$ ) が  $V^{4+}$  のイオン半径 (6 配位において  $I_R = 0.58\text{\AA}$ ) よりわずかに大きいことに起因して、( $T_{\infty}$ ) および ( $T_{on}$ ) で  $x$  の増加に伴って増加した。W doping による unit cell 体積の増加率は、M1 相の方が R 相よりも大きく、このことは W doping が anion-cation 間の距離をより均一にし、短い V-O 結合の数を減少させ、M1 相と R 相の体積差 (体積歪み  $\Omega$ ) を縮小させることを示唆する。これは、Shibuya 等の測定・解析結果[5]とも一致する。 $V_{1-x}W_xO_2$  薄膜では W doping 量の増加に伴い ( $c$ ) 軸 parameter が線形に増加することが示された。

㉕ 図 3-d) に示した、異なる ( $x$ ) に対する体積歪み ( $\Omega$ ) の温度関数 (本 parameter を算出する式は SupplementaryS3, 数値は S6 に記載): 負の値は、M1 構造が R 構造に対して圧縮されていることを示す。W doping 量が多いほど初期の差は小さく、MIT が発生する温度 ( $T_{on}$ ) も低くなる。全ての曲線が MIT 中に ( $\Omega$ ) の大幅な減少を示すが、W doping の最も顕著な影響は、( $x = 0.005$ ) から ( $x = 0.02$ ) の間で ( $T_{on}$ ) が劇的に低下することであった。同時に、MIT の発生速度 (格子定数 vs. ( $T$ ) プロットの温度勾配の急峻さによって示される) は、W doping 量が増加するにつれてわずかに低下し、高い W doping ではより広い温度範囲にわたって MIT が発生することが確認された。

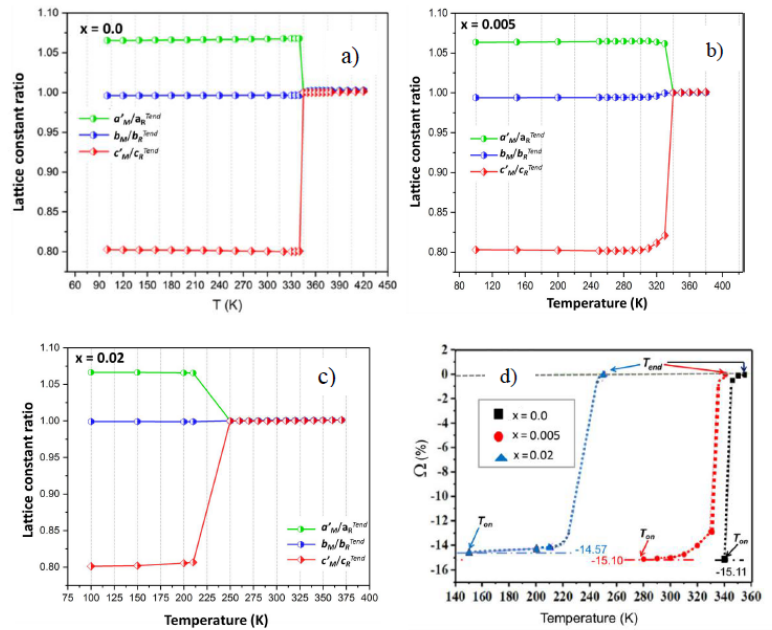


図 3, doping 量  $x$  別の格子定数比  $a'_M/a_R^{T_{end}}$ 、及び  $c'_M/c_R^{T_{end}}$  の温度関数 ((a) Pure  $VO_2$ , (b)  $V_{0.995}W_{0.005}O_2$ , 及び (c)  $V_{0.98}W_{0.02}O_2$ )、及び体積差  $\Omega$  の温度関数 (d)。

これらの findings (MIT 前後での unit cell に関する様相) から、V よりも大きな cation を doping することで、低温で M1 相の構造が R 相により近くなり、doping によって折れ曲がった V-V リンクが減少し、相互作用距離が増加することが示唆される。体積歪み ( $\Omega$ ) は格子熱膨張の結果として dopant level に関係なく、( $T_{on}$ ) 到達まで、着実に減少した。( $T_{on}$ ) における MIT の開始は、V-V 二量体が十分に遠ざかり、Peierls 歪みと Mott-Hubbard 分裂が金属状態の R 相よりもエネルギー的に有利ではなくなることによって説明できよう (現象論からの説明として)。これを今回の研究目的である、電子強相関と関連付ける量子 MIT model に進化させるには、電子構造 (O 2p-V 3d 電子状態密度=DOS) の変化が、これらの結晶構造の変化にどのように依存するかを、より深く理解せねばならない。そのために第一原理計算を実施し、BWC-Mott MIT model [9 a,b] [10 a,b] で使用されるパラメータの抽出を最優先とし、その結果を以下で説明する。

#### iv) 第 1 原理計算 (DFT) から得た O2p-V3d 電子強相関の様相

① 第 1 原理計算は以下の手順で行われた：

① 純粋な VO<sub>2</sub> (M1)および W ドープ VO<sub>2</sub> (M1)の電子基底状態は、密度汎関数理論 (DFT) の枠組み内で、平面波コード VASP [12] によって提供された投影拡張波 [13] potential を使用して計算された。

② 交換・相関相互作用には、Perdew–Burke–Ernzerhof によってパラメータ化された一般化勾配近似 (GGA) [14] を使用した。

③ 強く相関した *d* 電子に対して、Dudarev 等 [15] による GGA+U 法 (最近は、この種の計算法を”簡易 model”とか ”Toy model” と呼ぶ) に従い、Hubbard 補正項 *U* を適用した。*U* の値は、純粋な VO<sub>2</sub> および WO<sub>2</sub> の self-consistent (自己無撞着)計算に基づき、V に対して 3.4 [eV]、W に対して 2.7 [eV]を使用した [16]。

④ 幾何最適化を平面波カットオフ 530 [eV] で実行した後、エネルギー収束を確認し、一定体積計算のカットオフを 400 [eV] に設定した。Brillouin ゾーンの *k* 点 メッシュは、Monkhorst–Pack scheme [17] により、密度 0.3×2π[1/Å] でサンプリングされた。幾何最適化中、総エネルギーは 10<sup>-5</sup> [eV] 以内、各原子にかかる力は 0.01 [eV/Å] 以内に収束するよう設定した。

⑤ 有限温度効果は考慮しなかった。

⑥ 計算のための W の位置を model 化した unit cell として、Supplementary Fig. S6 に例示した、1 ドープ VO<sub>2</sub>は、288 個の原子 (V<sub>96-u</sub>W<sub>u</sub>O<sub>192</sub>, *u* = 1 または 2) を含む 2×3×4 super cell、または 144 個の原子 (V<sub>46</sub>W<sub>2</sub>O<sub>96</sub>) を含む 2×3×2 super cell を、ドープ濃度 1.04 at%、2.08 at%、および 4.16 at% に対応させた (Rietveld 解析で得られた濃度 0.5% は含まれなかった)。尚, super cell に対しては、Brillouin ゾーン内の対称性の一番高い  $\Gamma$  点のみをサンプリングした。

⑦ M1 構造 (図 2-left) では、V 原子の一次元鎖がホモポーラ結合を形成することで二量化し、V–V 間の距離が短長交互に、VO<sub>6</sub>八面体がねじれる (Fig.S6 a) 参照)。一方、R 構造 (図 2-right) では、これらの結合は *c* 方向に直線的に並び、より対称的な構造となる。したがって、M1 相は高温 R 相の歪んだ形態と見なすことができる。

⑧ MIT 中に V–V 結合が直線化すると、材料のバンド構造や状態密度 (DOS) が大きく変化する。これは、当に MIT の起因は電子-格子相互作用 (Pierls 転移) と電子-電子相互作用 (Mott 転移) の合同 (協働) とする scheme (本節 supplementary S1 の説明) と矛盾しない。

⑨ 0 K における monoclinic V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>の、各 dopant 含有量について計算で最適化された格子定数の結果を表 2 に示す。

*x* を約 1.04 at%から 2.08 at%に増加させると、monoclinic unit cell の体積は 117.6 Å<sup>3</sup>から 118.2 Å<sup>3</sup>へと増加した。この増加は先に本節 iii)-④ に述べた、SRXRD 解析の結果と一致する (誤差 0.9%未満)。結局、本計算 model (④-⑤) の信頼性を裏付けた。

表 2, 純粋な VO<sub>2</sub> (M1) および W ドープされた V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M1) の理論的に最適化された構造を、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) データベースの値や実験で得られた値と比較する。

| Structure model                                 | <i>a</i> (Å)               | <i>b</i> (Å)              | <i>c</i> (Å)              | $\beta$ (°)  | <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | Source |
|-------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------|--------|
| V <sub>4</sub> O <sub>8</sub>                   | 5.743                      | 4.517                     | 5.375                     | 122.61       | 117.453                      | JCPDS  |
| V <sub>4</sub> O <sub>8</sub>                   | 5.613 (-2.2 <sub>a</sub> ) | 4.560 (0.7 <sub>a</sub> ) | 5.402 (0.4 <sub>2</sub> ) | 121.7 (-0.7) | 117.638 (-0.1 <sub>2</sub> ) | Calc.  |
| V <sub>95</sub> WO <sub>192</sub>               | 5.637 (-1.9 <sub>3</sub> ) | 4.565 (0.7 <sub>3</sub> ) | 5.395 (0.2 <sub>6</sub> ) | 121.9 (-0.5) | 117.862 (-0.1 <sub>4</sub> ) | Calc.  |
| V <sub>94</sub> W <sub>2</sub> O <sub>192</sub> | 5.639 (-2.1 <sub>4</sub> ) | 4.576 (0.3 <sub>3</sub> ) | 5.397 (0.3 <sub>3</sub> ) | 121.9 (-0.4) | 118.232 (-0.8 <sub>9</sub> ) | Calc.  |

(1) 括弧内の値は、100 K における対応する実験的に得られたパラメータからの百分率の偏差を示す。

(2) V<sub>95</sub>WO<sub>192</sub> の 100 K における実験的格子定数は、*x*=0.005 ~ 0.02 の実験値から内挿された値。

⑩ 得られた M1 相の band 構造図 (波数ベクトル (*k*) に対する電子エネルギー (*E*)の分散関係) は Supplementary Fig. S7 に与えた。また、今後の考察にとり重要な、M1 相の V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub>における *x*=0、0.0104、



0.0208、0.0416 の DOS (対称性の高い  $\Gamma$  点で代表) を図 4 に比較した。図 4 は、M1 構造における V-3d 軌道と O-2p 軌道の強い相関が 3-d band を分裂させ、上部 Hubbard band (伝導帯) と下部 Hubbard band (価電子帯) を形成し、Fermi 準位 ( $E_F$ ) が band gap 内に位置することを示す。

*p-d* 混成にもかかわらず、価電子帯は主に V-3d 電子から構成され、W-5d 軌道の寄与は、 $x = 0$ 、0.0104、及び 0.0208 で極くわずかである。dopant 無し、及び dopant 有の R 相の DOS は、殆ど差異はないが、比較のため Supplementary Fig. S8 に示す。

結局、この dopant 量の範囲では、O-2p 軌道の寄与が下部 Hubbard band に対して極めてわずかであるため、占有数 (filling factor)  $f$  は 1 (予想通り) とみなすことができ、Fermi 準位下の V-3d 軌道が占有されていることに対応する。

しかし、図 4(e) から  $x=0.0416$  ではこの関係が崩れ、W-5d 電子の寄与が増加し、W-5d 軌道がフェルミ準位でほぼ融合する。結果として、① 非常に狭い band gap (0.076 eV) が形成される (表 3 参照)、及び② doping level  $x \geq 0.0416$  の範囲では、filling factor  $f=1$  は *apriori* に成立する保障は無く、 $x$  の範囲を拡げた実験、及び DOS 計算は要る。

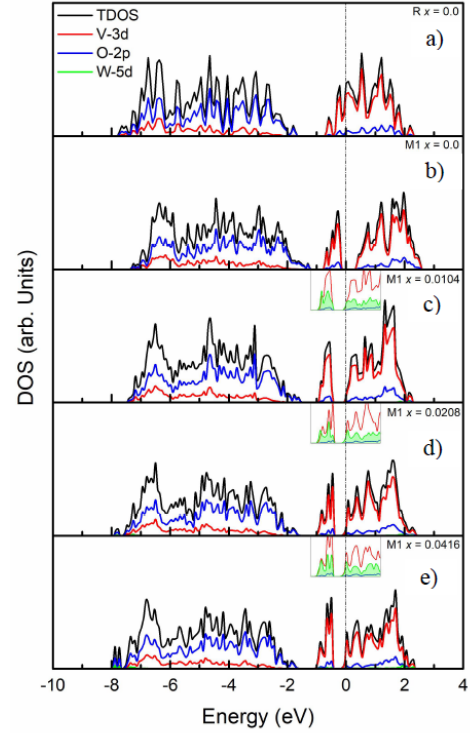


図 4, 計算された  $V_{1-x}W_xO_2$  の状態密度 (DOS) (a)  $x=0.0$  の場合の M1 相、(b)  $x=0.0$  の場合の R 相、(c)  $x=0.0104$  の場合の M1 相、(d)  $x=0.0208$  の場合の M1 相、(e) および (d) では、フェルミ準位付近における 1 つの W 原子と 1 つの V 原子の投影 DOS を挿入図として示す。また、 $x=0.0104$ 、0.0208、及び 0.0416 の R 相の DOS は Supplementary Fig. S8 に示されている。

#### v) BWC Mott-MITmodel に基づく相図

① M1 相の各組成の DOS (状態密度) から抽出された Hubbard band parameter (dopant W との区別は italic 字体 “*W*”) を、BWC Mott-IMT モデルに適用するために使用する。表 3 にこれらを記載する。VO<sub>2</sub> の場合、*W* は upper Hubbard band の幅を表し、主に V-3d バンドで構成される。一方、lower Hubbard band と upper Hubbard band の加重平均エネルギーの差として定義される  $U_{eff}$  は、*d* 電子間の有効クーロン反発エネルギー、すなわち upper および lower Hubbard band 間の band splitting energy を表す [9 a,b][10 a,b]。また、本項では、lower Hubbard band の幅を表す ( $W_{low}$ ) を定義し、電荷移動エネルギー ( $\Delta$ ) を O-2p band の底部と upper Hubbard band (伝導帯の最小値) の底部との energy gap として定めた (各パラメータと DOS の関係は、本節 図 1-b の概略図に示す)。

② 得られた band parameters の検証から、M1 構造結晶では ( $\Delta$ ) が ( $U_{eff}$ ) よりも 1.69~1.98 倍大きく、R 構造結晶では *W* の増加と ( $U_{eff}$ ) の減少に伴ってバンドギャップが閉じていくことが確認された。このことは、BWC Mott-Hubbard model [9 a,b][10 a,b] が、 $V_{1-x}W_xO_2$  ( $0 \leq x < 0.0416$ ) の MIT を記述するのに適していることを改めて確認させた。

③ 理想的な (欠陥や歪みのない)  $V_{1-x}W_xO_2$  結晶における (*W*), ( $U_{eff}$ ), 及び ( $\Delta$ ) は、0 K で計算された値であり、現実の材料では欠陥や不純物、転位、粒界、格子歪み、さらには膜の場合には基板との間の歪み、などの影響で、得られた理想値から外れることは大いに想定される。実験的に、同じドーパント量を持つ  $V_{1-x}W_xO_2$  の臨界温度 ( $T_c$ ) に関して、異なる著者によってさまざまな値が報告されている (これらは、一例として Li 等によって微分形式 (すなわち  $dT_c/dx$ ) で要約されている [18])。この分散の主要因として、『用いられた試料合成方法の違いが、結局、 $T_c$  を決める電子強相関の parameter  $U_{eff}/W$  に影響を及ぼ

表 3: BWC-Mott IMT model に使用される M<sub>1</sub> 相の DOS から抽出された V-3d 軌道に対する Hubbard-band parameters .

| Parameter                      | Dopant content, $x$ |        |        |        |
|--------------------------------|---------------------|--------|--------|--------|
|                                | 0.0                 | 0.0104 | 0.0208 | 0.0416 |
| Band width, $W$ (eV)           | 2.345               | 2.489  | 2.650  | 2.828  |
| Band splitting, $U_{eff}$ (eV) | 3.349               | 3.219  | 3.121  | 3.023  |
| $U_{eff}/W$                    | 1.428               | 1.293  | 1.178  | 1.069  |
| $W_{low}$ (eV)                 | 0.442               | 0.452  | 0.529  | 0.637  |
| $\Delta$ (eV)                  | 5.66                | 5.71   | 5.83   | 5.99   |
| Band gap, $E_{gap}$ (eV)       | 0.510               | 0.382  | 0.217  | 0.076  |

N. b.  $W_{low}$ : lower Hubbard band 幅;  $\Delta$ : *p* band 低部と upper Hubbard band 底部の幅.

す』からと考えられる。逆に言えば、精密な合成条件の制御を通じて、試料の欠陥状態の量、種類、または程度を精密に調整することができれば、特定の材料の特性を改変する有効な方法になると期待できる（現状では、“結晶欠陥精密制御合成法”は、2025 年には未だ確立されていないので、将来の期待を込めて）。

④ BWC Mott-Hubbard model では、MIT を電子構造レベルで、電子強相関の強さの parameter ( $U_{eff}/W$ ) の温度関数として追跡できる。Fujimori 等（現 藤森 淳 東京大学名誉教授）[9b] によると、電子構造のレベルにおいて、原子量 ( $Z$ )、原子価 ( $v$ )、及び電子強相関の強さの parameter ( $U_{eff}/W$ ) の 3 つのパラメータは、VO<sub>2</sub> のような Mott-Hubbard 材料の物理特性を調整するために便利に変更できる。電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) を  $f$  の関数としてプロットし、 $f=1$  の断面を取ることで、Fujimori 等は VO<sub>2</sub> の MIT において、( $U_{eff}/W$ ) が 1 に近づくことを示した[9a,b]。W-doping は、当に MIT 温度を変更するために、電子相互作用や結合長の変化を結晶中で惹起させる一手法である。

⑤ 表 3 に一覧化されている 3 つのパラメータ  $W$ 、 $U_{eff}$ 、及び  $U_{eff}/W$  は、W doping level  $x$  の関数として図 5 に plot された。Band 幅  $W$  は  $x$  の増加に伴って増加し、Band splitting energy  $U_{eff}$  は  $x$  の増加に伴って減少する。ドーパント濃度に依存するこれらのパラメータ挙動は、BWC Mott-Hubbard IMT モデルによる予測と一致する。3 つのプロットの勾配は、 $x=0.02$  の付近で 3 本とも顕著に屈曲している。屈曲の主要因として、既に iv) ⑤ で指摘した  $x \approx 0.04$  で DOS 変化 ( $W$ -5d 電子の寄与が増加し、 $W$ -5d 軌道が Fermi 準位でほぼ融合する) に対応していると言えよう。図からは、Doping level  $x$  の増加に伴い、V 3d 電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) は減少することを再び確認できた。

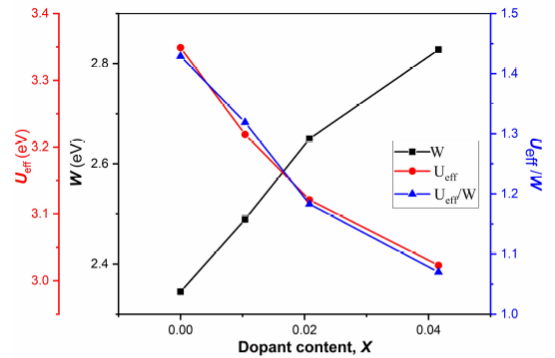


図 5, 3 つの Hubbard- band parameters vs dopnat content  $x$ , これらの parameters の  $x$  増加に対する挙動は BWC Mott-MIT model からの予測通り。3 本のプロットの勾配はすべて、 $x \approx 0.02$  の付近で顕著に屈曲する。この主要因は本文中で説明。Doping level  $x$  の減少に伴い、V 3d 電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) は減少。

⑥ 上述の考察から、( $U_{eff}/W$ ) vs.  $f$  面上での相 (変化) 図(概略図) を図 6(a) に作成した。尚、iv) 及び v) 項で展開した考察から、今回の BWC Mott-Hubbard Model 相図に関する以下の議論では、doping level  $x$  の有効範囲は ( $0 \leq x \leq 0.028$ ) として進めたい。

①そこには Fujimori 等[9a] 及び Imada 等[10a]によって想定された仮説的な相境界としての暫定的な放物線を描いた（必ずしも放物線である必然はない。逆三角 (▽) でも構わない。要は、BWC-Mott-Hubbard model において、MIT は電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) と filling factor  $f$  の面上で起きること、及び、( $U_{eff}/W$ )-( $f$ ) 面上で座標点 (1,1) を MIT 相図曲線が最小値として通ること、の 2 条件を満足する曲線として与えられる。曲線の正確な形状を決めるには、今回の論文[1]の範囲を越える filling factor  $f$  を種々の値に制御した膨大な試料で、説明した手順と同じ評価・解析を行い、更には、ESCA や角度分解光電子分光 (ARPES) 等の電子分光による評価・精密解析等が必須となる。

② 図 6-a) に補足すべきは以下の三点：

① Rietveld 解析から得られた  $x=0.005$  の MIT 温度 data を活かすために、図 6-a) の point E ( $x=0.005$ ) の強相関 parameter 値 ( $(U_{eff}/W)=1.3684$ ) は、図 5 の ( $U_{eff}/W$ ) ( $0 \leq x \leq 0.02$  範囲の 3 data、表 4 参照) に対して得られた回帰直線 ( $(U_{eff}/W) \equiv F(x): (y = 1.43165 - 12.63846 x)$  (相関係数  $r = 0.9997$ ) から推定されたもの。結局、結晶格子中の W 原子導入による結合長や対称性の変化 (等方性の増加) が、doping level  $x$  の小さい領域では、その増加に伴う MIT 温度の低下に重要な役割を果たしていることを再確認した。

② Hubbard band が閉じる point A に対応する最大の  $x$  値 ( $x_{max}=0.054$ ) は、( $U_{eff}/W$ ) ( $0 \leq x \leq 0.0416$  範囲の 4 data) に対して得られた回帰二次曲線 ( $y = 1.43554 - 14.25699x + 131.95938x^2$ ) (相関係数  $r = 0.9964$ ) の極値 ( $\lim(x \rightarrow x_{max}) F(x) \rightarrow 1$ )。得られた  $x_{max}$  値は Shibuya 等の報告[5]『 $x < 0.07$  の範囲で MIT 温度が直線的に低下し、 $0.08 \leq x \leq 0.09$  の狭いドーピング範囲では、少数の絶縁性 puddle が共存する金属基底の相分離状態が出現する』における、MIT 温度が直線的に低下する限界値  $x < 0.07$  と比較し、少々低い、

DFT 計算の精度と、考察②等での DOS の fact から、acceptable な数値と言えよう。勿論、この数値の妥当性の正確な判断には、doping level を、さらに細かく変化させた試料による、今回の我々の研究範囲を越える評価・解析が必須となるのだけれども。

③ 表 4 から、強相関 parameter 値 ( $(U_{eff}/W)$  とマクロな体積歪み  $\Omega(T_{on})$  ( $\equiv \Delta V_M(T_{on})/V_R(T_{end})$ 、記号の意味と算出法は Supplementary S3 参照) (今回実験的に得られた様々な parameter の中から、doping level  $x$  の感度が高い parameter を選んだ) の相関関係の直線性を検証すると、高い相関係数  $r=0.974$  で負の直線関係 ( $(U_{eff}/W) = -3.99 - 35.70 \Omega$ ) が示唆され、quantum MIT の parameter がマクロな量と直接的に結びつく重要で興味深い結果が確認出来た。

③ 図 6- b) では  $T-U_{eff}/W$  面上での相 (変化) 図が示されており、相境界は  $U_{eff}/W = 1$  の垂直線に対応し、 $T_{on}$  および  $T_{end}$  の値は実験によって決定されている。図において、( $T_{on}$ ) 及び ( $T_{end}$ ) の各組成の点を結ぶ破線は data 数の問題から直線とした。しかし、図 3-d) に示された温度 ( $T_{end}$ ) 以下の  $x$  領域での体積歪み ( $\Omega$ ) の増加 (圧縮 (負の値) の増加) から、実際の関係は、より滑らかな曲線となる可能性も充分示唆される。

既に Supplementary S5、及び S6 の表からも判るとおり、本相図からも ( $T_{on}$ ) および ( $T_{end}$ ) が ( $x$ ) の増加に伴って低下することを、改めて確認できる。

#### vi) 纏め

1) ナノロッド集積  $V_{1-x}W_xO_2$  ( $x=0.0, 0.005, 0.02$ ) に対して、SRXRD のリートベルト解析が  $100K \leq T \leq 400K$  の範囲で実施され、絶縁体-金属転移 (IMT) の精密な MIT 前後での結晶 spacing が得られた。  
すべての試料は古典的な MIT 挙動を示し、本系の固有の材料特性を調べるために高品質ナノロッドが有効であることが確認された。

2)  $x=0.0, 0.0104, 0.0208, 0.0416$  において、M1 相および R 相の単位胞の DFT- 第一原理計算が実施され、実験結果との比較が行われた。

3) a)  $V_{1-x}W_xO_2$  の M1 相と R 相における d 軌道のバンドパラメータを分析した結果、BWC Mott-IMT 量子 MIT model が、doping level ( $0 < x < 0.02$ ) において最も MIT のメカニズムを適切に記述できることが判明した。この場合、予想通り  $\Delta \gg U_{eff}$  の関係が成立している。

b) 強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) vs. Filling factor ( $f$ ) plotting、及び MIT 温度  $T$  vs. ( $U_{eff}/W$ ) plotting を組み合わせた結果、MIT on set 温度 ( $T_{on}$ ) と MIT end point 温度 ( $T_{end}$ ) の関係が  $W$  含有量と電子構造に関連していることが示された。

4) doping level  $x$  の増加に伴って、V の 3d 電子の強い電子相関 ( $U_{eff}/W$ ) が減少する (これは、言い直せば、site 上の電子間の有効クーロン反発力 ( $U_{eff}$ ) が減少し、かつ upper Hubbard band 幅 ( $W$ ) が Hubbard band の閉鎖が起きる方向に増大する) ことが確認された。

5) 我々の二次回帰曲線 (二次放物線近似) 解析 ( $(U_{eff}/W)$  vs  $x$  を ( $0 \leq x \leq 0.0416$  範囲の 4data)で行う) からは Hubbard band の閉鎖が起こる doping level  $x_{max}$  は  $\approx 0.054$  と見積もられた。この値は、Shibuya 等 [5] の  $TiO_2$  (001) 基板上に生成した  $V_{1-x}W_xO_2$  epitaxial 膜の MIT behavior の精密な研究による、『 $W$  doping

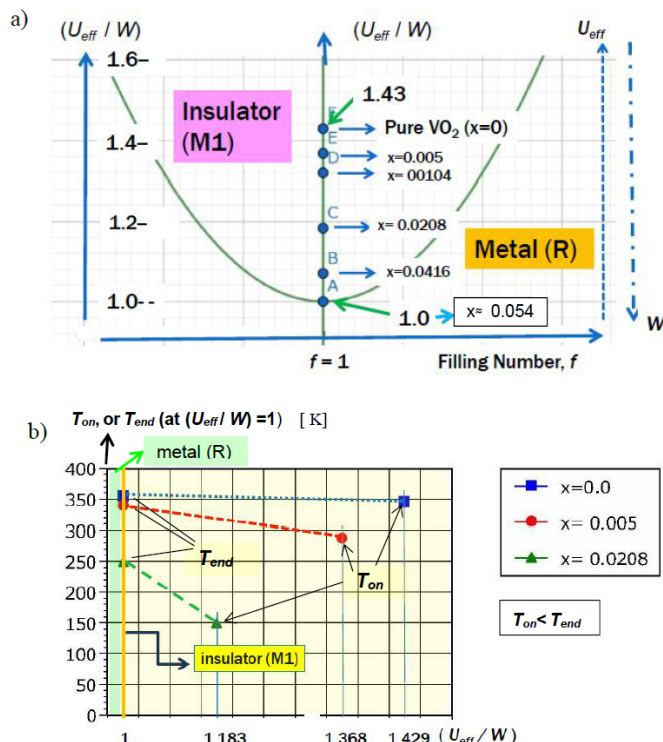


図 6. DOS 分析に基づく Mott 絶縁体から金属相への相転移の相図 : (a) filling factor (充填数)  $f$  vs V 3d-O 2p 電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ )、及び (b) ( $U_{eff}/W$ ) vs MIT 温度 ( $T$ :  $T_{on}$  and  $T_{end}$ )。 (a) では、 $W$  及び  $U_{eff}$  の増加方向を矢印で示した。DOS を計算で得た  $x=0.0104$  および  $0.0416$  を (a) に含めたが、(b) では温度 data が取得されなかったため (この doping 量の試料は作製していない)、相図は作成されていない。(b) で示された点線は、今回の理論的枠組みの中で、( $U_{eff}/W$ ) と MIT 温度  $T$  の間の線形関係が不確実であることを反映させた。

表 4. Doping level  $x$  による電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) と 体積歪み ( $\Omega$ )

| Doping level, $x$ | $T_{on}$ (K) | $U_{eff}/W$ | $\Omega(T_{on})$ |
|-------------------|--------------|-------------|------------------|
| 0.0               | 340          | 1.429       | -0.15113         |
| 0.005             | 280          | 1.372       | -0.15108         |
| 0.020             | 150          | 1.178       | -0.14572         |



によって  $x < 0.07$  の範囲で MIT 温度が直線的に低下する』と DFT+ $U$  model による計算精度を考慮すれば、妥当と考えられる。

6) 強相関 parameter 値 ( $(U_{eff}/W)$  とマクロな体積歪み  $\Omega$  ( $T_{on}$ ) の、高い相関係数  $r=0.974$  で直線関係が示唆され、quantum MIT の parameter がマクロな量と直接的に結びつく重要で興味有る結果が確認出来た。

#### vii) 本研究の outputs と将来への期待

1) ① 適切な dopant 元素の選定、及び② その doping level と結晶格子内の配置の調整、これらにより、band parameters を変更し、特に V 3d 電子の強い相関 ( $U_{eff}/W$ ) を制御することで、 $V_{1-x}W_xO_2$  化合物の MIT 温度 ( $T_{on}$  &  $T_{end}$ ) を調整し、特定の用途に最適な特性を得ることが可能となる。

2) 『特定の元素とその濃度 (V の一部が W で置き換わる結晶欠陥とも見なされる系) が O 2p と V 3d 軌道間の電子強相関の強さ ( $U_{eff}/W$ ) を変更(弱める)することで、MIT 温度の低下もたらす ( $V_{1-x}W_xO_2$  系 ( $0 < x < 0.02$ ) の MIT 温度は、電子強相関の強さ ( $U_{eff}/W$ ) が支配する)』との前述 vi) の結論から、前述 1) をさらに踏み込んだ、夢のような以下の話題に思いを巡らせた：

もし、この描像が保証される ( $W^{6+}$  の  $x$  値 ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) の場合と同じ強相関の強さ ( $U_{eff}/W$ ) が、他のドーパント元素 (6 価の Mo, Cr のみならず, filling factor  $f$  を変えない他元素の可能性も排除しない) の doping level  $x$ 、結晶欠陥の導入、及び unit cell 歪みによって達成可能) ならば、近未来に新たな材料設計技術が確立される可能性がある。即ち、従来の材料探索においては「コンビナトリアル材料作製評価法」という絨毯爆撃的な手法が用いられてきたが、今後は AI を活用した材料情報学 (material informatics) の手法によって、より精密、効率的、更には柔軟な材料設計が可能になるかも知れない。

#### viii) 今後の課題 (得られた MIT 温度 ( $T_{end}$ , $T_{on}$ , $T_{mean}$ ) を熱力学的理論解析から検証する)

##### 1) 概要

我々が得た MIT 前後での高精度の結晶 unit cell の lattice constants、体積、及び体積歪み等の data は、電子強相関の様相を正確に反映しているので、それ等を利用して M1 相と R 相の Gibbs free energy (ギブズ自由エネルギー) (熱力学関数の一つ。Supplementary S9 中の式(1) ~ (3)) の温度 ( $T$ ) 依存性を得られれば、熱力学的理論解析から、MIT 温度を予測できる [19, 20] ので、首題の検証は充分できる。重要なポイントは、Gibbs の自由 energy を算出するに際して、自己エネルギー汎関数を利用した第一原理計算 [21] を組み合わせることである。この手法は、本節で展開した DFT 第 1 原理計算手法よりも、強相関の影響を適切に取り込むことが可能と言われている。

##### 2) 理論的背景

MIT 温度の予測には以下の要因が重要となる：

- 各相のエネルギー評価 (M1 相と R 相の内部エネルギー  $U$  やエンタルピー  $H$ )
- 格子定数および体積の温度依存性 (熱膨張係数と準調和近似の適用)
- フォノンバンド構造解析 (振動モードが相転移に及ぼす影響)
- Gibbs free energy の交点 (相転移点の決定)

##### 3) MIT 温度の予測手順

###### a) 強相関の考慮

自己エネルギー汎関数第一原理計算を使用し、電子強相関を含んだ各相のエネルギー、 $U$  や  $H$  の評価を行う。特に  $VO_2$  系の Mott 転移に適用しやすい。

#### b) 結晶構造の温度依存性の解析

準調和近似 (QHA) を用いて熱膨張係数を求め、我々の得た unit cell 格子定数や体積歪み等の実験データと比較・検証する。

併せて、各相の格子定数や体積膨張率を分子動力学シミュレーションや第一原理計算で確認。

#### c) フォノンバンド構造の評価

確定した格子パラメータからフォノンバンド構造を導出し、enthalpy  $S$  項を評価する。

#### d) Gibbs free energy の決定

上記①、及び③で得た値から、S9 に示した式 (1) を用いて M1 相と R 相の Gibbs free energy を算出し、その曲線の交点を求め、MIT 温度  $T_{end}$  を決定。VO<sub>2</sub> 系の MIT のような一次の相転移の場合には、相転移点  $T_{end}$  で二つの相の Gibbs free energy が等しくなる (平衡点に達する)。即ち、 $G_{M1}(T_{end}) = G_R(T_{end})$  という関係が成立する。一方  $T_{on}$  や  $T_{mean}$  は、その温度での Gibbs 自由 energy の平衡点からの "energy ずれ幅" (それぞれ  $\Delta G_{Ton}$ ,  $\Delta G_{Tmean}$ ) として検証できる。

### 4) doping 系への応用と課題

この系では電子相関がさらに複雑になるため、計算コストが増大する。特に：

- a) Energy の変化を精密に評価する必要がある、自己無撞着計算の負荷が大きい。
- b) 大規模並列計算が必要となり、より効率的なアルゴリズムの開発が求められる。
- c) 今後の課題として、理論と実験の整合性を高めるために、計算資源の増強が不可欠である。

結論として、この検証を行うためには、現在の研究資源をさらに整備する必要性が有り、今後の優先課題 (宿題) の一つに自分としてはしておく。

### viii) 強相関電子系の MIT の chemical pressure あるいは chemical potential による解釈

本節で紹介した我々の報告[1] の "Discussion" 執筆時に既に気付いていたが、詳しい考察をそこに含めなかった、首題に関して (後者は viii) と深い関係がある)、番外編となるが、以下に解説しておく。

Chemical pressure (化学的圧力) [22] と chemical potential (化学ポテンシャル) [23a,b] は、電子強相関物質の金属-絶縁体転移 (MIT) において重要な概念で、その物理的意味は異なっている。

#### 1) Chemical pressure (CP)

(CP) は物質の組成を変化させることで、外部から機械的な圧力を加えなくても、結晶構造や電子状態に影響を与える効果を指す。例えば、これまで述べてきた V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 系のように、元素の置換 (V の或る site が W で置換) によって原子半径が変化し、結晶格子 (unit cell) が収縮 (M1 相 (高温相) は R 相 (低温相) を reference にすれば) することで (一般的には "膨張" も他の系ではあり得る)、電子の相関やバンド構造が変化する。これは、機械的な圧力をかけた場合と類似の効果をもたらすため、「化学的圧力」と呼ばれる。

V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 系では W ドープにより V の一部が W に置き換わることで、W 原子は V よりも大きいので、局所的な格子膨張を引き起こす。これが CP に相当し、電子構造や相転移 (MIT) に影響を与えるわけであるから、CP の増加方向は doping level  $x$  の増加方向と一致する。今まで展開してきた考察から、電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) の減少方向が doping level  $x$  の増加方向と一致するわけだから、結局、**電子強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) の減少** (言い換えれば、site 上の電子の有効クーロン反発力 (電子間相関による有効エネルギー) ( $U_{eff}$ ) の減少と upper Hubbard band 幅 ( $W$ ) の増大) は **CP の増加で引き起こされると解釈できる**。これは v)-(①)-(②)-(③) で得た、強相関 parameter 値 ( $(U_{eff}/W)$  とマクロな体積歪み  $\Omega$  ( $T_{on}$ ) の負の直線関係を反映していると考えられる。尚、CP の効果は 機械的圧力 (external pressure) とは異なるた

め、厳密な議論には結晶構造解析や電子構造計算が必要と注釈が与えられているが、興味深いことに、今回の  $V_{1-x}W_xO_2$  ( $0 \leq x \leq 0.02$  範囲) では CP と体積歪み  $\Omega$  ( $T_{on}$ ) に正の直線関係が示唆される。

## 2) Chemical potential (Chem. Pot. : $\mu$ )

a) 化学ポテンシャルは、既に S9 の式 (6) に示す様に、物質質量  $N$  (各成分量は  $N_i$ ) を持つ系であれば、Gibbs 自由 energy ( $G$ ) が各成分の Chem.Pot. ( $\mu_i$ ) との加法として定義 (S9 の式(4c)(5)から、別の言葉で言えば、**Chem.Pot. ( $\mu_i$ ) は 部分モル Gibbs energy に等しい**) されていたが、電子の相関が強く影響する場合には、Chem.Pot. の変化は単純な自由エネルギーの変化だけでは説明できない (特に、電子の占有状態やバンド構造の変化が MIT の前後で異なるため、Chem.Pot. は電子の自己エネルギーや相関効果を含む形で決定することが必須となる)。そのため、ここでは、電子強相関係の場合に適用すべく、**電子のエネルギー準位を決定する指標として再定義され、電子の数を変化させることで制御される**。例えば、doping によって電子密度を変化させると、Chem. Pot. がシフトし、電子の占有状態が変わる。さすれば、これは電子の移動度や相関の強さに影響を与え、MIT の発生に関与することになる。

前述の CP (化学的圧力) と似た言葉であるので、その違いを諄いようだが再度記述しておく：**CP は主に結晶構造の変化を通じて電子の相関を調整するのに対し、Chem.Pot. は電子密度の変化を通じて電子の占有状態を制御する**。どちらも MIT に影響を与えるが、CP は主に**格子の変形を介した効果**であり、Chem. Pot. は**電子のエネルギー準位の変化を介した効果**となる。

強相関 MIT (Mott-Insulator Transition) 物質における MIT 前後の Chem. Pot. の考え方と推定方法は、電子相関の影響を強く受けるため、通常のパンド理論とは異なるアプローチが必要となる。

### b) 熱力学的平衡式から MIT 前後の Chem.Pot. を考察する

MIT の前後での熱力学的平衡式は、電子の占有状態やエネルギー分布の変化を考慮する必要がある。ここでは、Gibbs の自由 energy approach と Helmholtz の自由 energy approach の両方を考察する。

#### ① Gibbs の自由 energy approach

##### ① MIT 前 (金属状態)

金属状態では、電子はフェルミ準位近傍に自由に存在し、Chem. Pot. はフェルミ準位と一致し、電子の移動は活発化する：

$$\mu = E_F \text{ , (Eq. viii- 2)-1)}$$

ここに、 $E_F$  は Fermi energy。勿論、電子の分布はフェルミ分布に従う。

温度  $T$ 、圧力  $p$  での熱力学的平衡式は S-9 の式 (2) で記述される ( $G = U - TS + pV$  (Eq. viii- 2)-2)、ここで、 $U$  は内部エネルギー、 $S$  は entropy、 $V$  は unit cell 体積)。

##### ② MIT 後 (絶縁体状態、Mott 絶縁体)

絶縁体状態では、電子は局在化し、フェルミ準位にギャップが生じ、Chem. Pot. は band gap の影響を受け、band gap のほぼ中央付近に位置し、carrier の追跡が困難になり、フェルミ準位とは一致しない場合がある：

$$\mu \neq E_F \text{ (Eq. viii- 2)-3)}$$

この場合、熱力学的平衡式は電子の局在化エネルギー  $U_{eff}$  を考慮して、式 (8-2)-2) から次式に書き換えられる。

$$G = U_{eff} - TS + pV \text{ (Eq. viii- 2)-4)}$$



© Chem. Pot. は (式 S9-4c) によれば、Gibbs の自由エネルギーの偏微分として定義されるが、MIT においては電子強相関の影響を受けるため、単純な自由エネルギーとは異なる。MIT 前後で Chem. Pot. の位置が変化し、金属状態ではフェルミ準位と一致するが、絶縁体状態ではバンドギャップの影響を受ける。勿論、熱力学的平衡式は MIT の前後で異なり、絶縁体状態では電子の局在化エネルギーを考慮する必要がある。MIT 前後の Gibbs 自由 energy の差  $\Delta G_{metal-Ins}$  は  $U - U_{eff}$  となる。

## ② Helmholtz 自由 energy approach

Fujimori [23] によれば、N 個の電子から構成される系での、電子 Chem. Pot. は、熱力学関数として Helmholtz 自由 energy  $F$  を用いて、以下で記述できる：

$$\mu \equiv F(N+1) - F(N) \approx F(N) - F(N-1) \quad (\text{Eq. viii-2-5})$$

その全微分型は (式 S9-5) と同形式の以下と書かれる：

$$dF = \mu dN - SdT - p dV + f dD \quad (\text{Eq. viii-2-6})$$

ここに、 $S$  は entropy、 $p$  は圧力、 $f$  応力 (力)、及び  $D$  は力が加わらなくとも変形する場合の歪み。

両式から Chem. Pot. は  $F$  の偏微分形式として以下の様に定義される。

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V, D} \quad (\text{Eq. viii-2-7})$$

式 (Eq. viii-2-6)、及び (Eq. viii-2-7) から、Chem. Pot. の温度依存性は  $F$  の二階偏微分として、以下の様に書かれる。

$$\frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_N = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_T \quad (\text{Eq. viii-2-8})$$

熱平衡にある  $T=0[\text{K}]$  を基準状態として、温度  $T$  にある他の任意の熱平衡状態における、その系の Entropy  $S$  は、外界から吸収する微少熱量  $d'Q$  の積分形の次式で定義される。

$$S \equiv \int_0^T \frac{d'Q}{T} = \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (\text{Eq. viii-2-9})$$

ここに、 $c$  は熱容量。

Hole like carrier の場合、もし、 $\frac{\partial \mu}{\partial T} > 0, -\frac{\partial S}{\partial N} > 0$

Electron carrier の場合、もし、 $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0, \frac{\partial S}{\partial N} > 0$  (Eq. viii-2-10)

③ 上述のように、電子強相関の MIT の場合の Chem. Pot. の記述には②の Helmholtz approach の方が優位とみられる。このことを以下に少し考察しておく。

Gibbs の自由エネルギー ( $G$ ) と Helmholtz の自由エネルギー ( $F$ ) はどちらも熱力学的なポテンシャルで、その本質的な違いは、どの状態変数を固定するかにある。一般には ( $F$ ) は定積 (等体積)・定温 の系での自発的な変化を扱う際に適用される。その適用先は、例えば密閉系での化学反応 や 定温定積の熱機関の効率 を考える場合など。それに対して ( $G$ ) は enthalpy ( $H = U + pV$ ) を用いた表現で、定圧・定温 の系での自発的な変化を扱う際に適用され、例えば、定圧条件下の化学反応の進行 や 相転移 の議論に適していると言われている。その結果、 $G$  は外部への体積変化による仕事を考慮できるが、 $F$  はその影響を含まない。

さて、このような一般的な両者の差異があっても、電子強相関系の金属-絶縁体転移 (MIT) において、化学ポテンシャル (Chem. Pot.) の変化を記述する際に Helmholtz の自由エネルギーを用いるアプローチが適している可能性は、特に定温・定積の条件下でのエネルギー変化を考える場合には納得できる。

何故なら、Gibbs の自由エネルギーは定温・定圧の系に適用されるため、圧力変化を伴う系では有用だが、電子強相関系の MIT では、電子の相互作用やバンド構造の変化が主要因となるため、Helmholtz の自由エネルギーを用いることで、Chem. Pot. ( $\mu$ ) の変化をより直接的に記述できる可能性があるからだ。もう少し説明を加えると、 $\mu$  の変化を  $F$  の枠組みで考えると、②からも演繹される、以下の点が重要になる：

#### ① 電子の局在化とエネルギー変化

MIT では、電子が局在化することでバンド構造が変化し、Chem. Pot. のシフトが生ずる。Helmholtz の自由エネルギーは、内部エネルギー ( $U$ ) とエントロピー項 ( $TS$ ) のバランスを考慮するため、電子の局在化によるエネルギー変化を直接反映しやすいと考えられる。

#### ② 化学ポテンシャルのジャンプ

MIT の前後で  $\mu$  が不連続に変化することが観測される場合があり、Helmholtz の自由エネルギーを用いることで、電子の占有状態の変化をより明確に記述できる可能性がある。

#### ③ 統計力学的アプローチとの整合性

Helmholtz の自由エネルギーは、統計力学的な分配関数との関係が強いため、電子強相関系の MIT を統計力学的に解析する際に適した枠組みが提供される。

#### ④ 強相関 parameter ( $U_{eff}/W$ ) と Chem.pot. ( $\mu$ ) の関係

Fujimori [23 a, b] は強相関パラメータ ( $U_{eff}/W$ ) (Mott-Hubbard MIT quantum model における Hubbard band splitting に伴う、有効クーロン相互作用とバンド幅の比。本節 3-5-i) 参照) が増大すると、Chem. Pot. ( $\mu$ ) が減少するという mechanism を議論した。簡単に言えば、電子間相互作用が強くなることで、電子の局在化が進み、フェルミ準位がシフトするためである。

彼等は特に、VO<sub>2</sub> 系ではない、Mott MIT を示す電子強相関試料を用いた角度分解光電子分光 (ARPES) 実験で、強相関系の Chem. Pot. の変化を直接観測し、モット絶縁体転移 (MIT) に伴う電子状態の変化を詳細に解析した。また、それに対しての Hubbard 模型を用いた理論計算によって、 $U_{eff}/W$  の増大により電子の自己エネルギーが変化し、Chem. Pot. ( $\mu$ ) が低下することを示唆した。

彼等が見出した上記の現象は、強相関電子系の特徴的な振る舞いの一つであり、電子の遍歴性と局在性のバランスが Chem. Pot. の変化に影響を与えることを示した。

本節の研究目的である『 $W$  の doping 量  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) に依存した MIT 温度 ( $T_{end}$ ) の変化の mechanism 解明』に関して言えば、本節 v、及び vi) で結論づけた『 $x$  の増加に伴って強相関パラメータ ( $U_{eff}/W$ ) が減少することによって、MIT 温度 ( $T_{end}$ ) が低下する』は、言い換えれば『 $x$  の増加に伴って Chem. Pot. ( $\mu$ ) が増加することによって、強相関パラメータ ( $U_{eff}/W$ ) が減少し、その結果 MIT 温度 ( $T_{end}$ ) が低下する』と言い換えられる。本節 viii-1) で考察した Chemical pressure (CP) と Chem. Pot. の二つの parameters の増加方向は、興味深いことに同じ方向で、強相関パラメータ ( $U_{eff}/W$ ) の減少方向になる。

完, 文責：種村

筆者の60年の研究生活を支えた言葉：論語 為政第二 15

子曰、學而不思則罔、思而不學則殆、

「学んで思わざれば則ち罔(くら)し。思うて学ばざれば則ち殆(あや)ふし」

『教えられたことを学び取って身につけるだけで、自分からその内容について思索しなければ、その道理を明らかにすることはできない(表面的な理解に終わってしまう)』

あれこれと自分勝手に思索するばかりで、先人の教えや古典、歴史などを学び取る事をしなければ、自分の勝手な考えに落ち込んでしまっ、あぶなっかしい。』

## 【参考文献 Ch 3-5】

- [1] L. Miao, Y. Peng, D. H. Wang, J. H. Liang, C. H. Hu, E. Nishibori, L. A. Sun, C. A. J. Fisher, S. Tanemura, “Characterisation of the temperature-dependent M1 to R phase transition in W-doped VO<sub>2</sub> nanorod aggregates by Rietveld refinement and theoretical modelling”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 7984-7994, 2020, doi: [10.1039/d0cp01058h](https://doi.org/10.1039/d0cp01058h),
- [2] C. Tang, P. Georgopoulos, M. E. Fine, J. B. Cohen, M. Nygren, G. S. Knapp, A. Aldred, “Local atomic and electronic arrangements in W<sub>x</sub>V<sub>12-x</sub>O<sub>2</sub>”, *Phys. Rev.*, **B 31**, 1000-1011, 1985. doi.org/10.1103/PhysRevB.31.1000
- [3] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie, S. Wei, “Unraveling Metal-insulator Transition Mechanism of VO<sub>2</sub> Triggered by Tungsten Doping”, *Sci. Rep.*, **2**, 466-477, 2012,
- [4] Y. Wu, L. Fan, W. Huang, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou, Z. Wu, “Depressed transition temperature of W<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>: mechanistic insights from the X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 17705-17714, 2014, doi.org/10.1039/C4CP01661K,
- [5] K. Shibuya, M. Kawasaki, Y. Tokura, “Metal-insulator transition in epitaxial V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0≤x≤0.33) thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 022102, 2010, doi:10.1063/1.3291053,
- [6] a) R. Chen, L. Miao, H.-L. Cheng, E. Nishibori, C.-Y. Liu, T. Asaka, Y. Iwamoto, M. Takata, S. Tanemura, “One-step hydrothermal synthesis of V<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M/R) nanorods with superior doping efficiency and thermochromic properties”, *J. Materials Chem. A*, **7**, 3726-3738, 2015, b) R. Chen, L. Miao, J. H. Zhou, C. H. Liang, C. Y. Liu, S. Tanemura, T. Asaka and Y. Iwamoto, “Shape-controlled synthesis and influence of W doping and oxygen nonstoichiometry on the phase transition of VO<sub>2</sub>”, *Sci. Rep.*, **5**, 1408-1420, 2015.
- [7] a) K. Sugimoto, H. Ohsumi, S. Aoyagi, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Sawa, M. Takata, “Extremely High Resolution Single Crystal Diffractometry for Orbital Resolution using High Energy Synchrotron Radiation at SPring-8”, *AIP Conf. Proc.*, **1234**, 887-890, 2010, doi.org/10.1063/1.3463359, b) E. Nishibori, E. Sunaoshi, A. Yoshida, S. Aoyagi, K. Kato, M. Takata, M. Sakata, “Accurate structure factors and experimental charge densities from synchrotron X-ray powder diffraction data at SPring-8”, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, **63**, 43-52, 2007,
- [8] Y. Y. Cui, B. Liu, L. L. Chen, H. G. Luo, Y. F. Gao, “Formation energies of intrinsic point defects in monoclinic VO<sub>2</sub> studied by first-principles calculations” (特に Fig. 1 b)), *AIP Advances*, **6**, 105301, 2016, doi.org/10.1063/1.4964495,
- [9] a) A. Fujimori, “Electronic structure of metallic oxides band-gap closure and valence control”, *J. Phys. Chem. Solids*, **53**, 1595-1602, 1992, doi.org/10.1016/0022-3697(92)90149-8, b) A. Fujimori, A. E. Boucquet, T. Saitoh and T. Mizokawa, “Electronic structure of 3d transition metal compounds: systematic chemical trends and multiplet effects”, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **62**, 141-152, 1993, doi.org/10.1103/PhysRevB.46.3771,
- [10] a) M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura, “Metal-insulator transitions”, *Rev. Mod. Phys.*, **70**, 1039 - 1263, 1998, doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039, b) 今田正俊, “強相関係の金属 : 絶縁体転移の理論”, 日本物理学会誌, **54**[2], 115-122, 1999, doi.org/10.11316/butsuri1946.54.115,
- [11] Y. Tokura, N. Nagaosa, “Orbital Physics in Transition-Metal Oxides”, *Science*, **288**, 462 - 468, 2000, doi: [10.1126/science.288.5465.462](https://doi.org/10.1126/science.288.5465.462),
- [12] G. Kresse, J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set”, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169-11186, 1996, doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169,
- [13] P. E. Blochl, “Projector augmented wave method”, *Phys. Rev. B*, **50**, 1795-17978, 1994, doi: [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169),
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865-3868, 1996, doi: [10.1103/PhysRevB.54.11169](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169),
- [15] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study”, *Phys. Rev. B*, **57**, 1505-1509, 1997, doi: [10.1103/PhysRevLett.77.3865](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865),
- [16] H. J. Kulik, M. Cococcioni, D. A. Scherlis, N. Marzari, “Density Functional Theory in Transition-Metal Chemistry: A Self-Consistent Hubbard U Approach”, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 103001, 2006, doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865,
- [17] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations”, *Phys. Rev. B*, **13**, 5188-5192, 1976,
- [18] S. Y. Li, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, “Thermochromic fenestration with VO<sub>2</sub>-based materials: Three challenges and how they can be met”, *Thin Solid Films*, **520**, 3823-3828, 2012, doi:10.1016/j.tsf.2011.10.053,
- [19] K. Inaba, A. Koga, S. Suga, N. Kawakami, “Finite-temperature Mott transitions in the multiorbital Hubbard model”, *Phys. Rev. B*, **72**, 085112, 2005, doi.org/10.1143/PTPS.160.253/1824354,
- [20] A. Koga, K. Inaba, N. Kawakami, “Mott Transitions in Two-Orbital Hubbard Systems”, *Prog. Theor. Phys. Supplement*, **160**, 253-273, 2005, doi.org/10.1143/PTPS.160.253,
- [21] a) M. Potthoff, “Self-energy-functional approach to systems of correlated electrons”, *European Phys. J. B*, **32**, 429-436, 2003, doi.org/10.1140/epjb/e2003-00121-8, b) *ibid.*, “Self-energy-functional approach: Analytical results and the Mott-Hubbard transition”, **36**, 335-348, 2003, doi.org/10.1140/epjb/e2003-00352-7,
- [22] CP の解説論文の一例として、K. Lin, Q. Li, R. Z. Yu, J. Chen, J. P. Attfield, X. R. Xing, “Chemical pressure in functional materials”, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 5351-5364, 2022, doi: [10.1039/d1cs00563d](https://doi.org/10.1039/d1cs00563d),
- [23] Chem. Pot. の解説論文で、特に電子強相関の Mott-Hubbard MIT model との関連で論じている文献として、a) 藤森敦、”光電子分光で見る強相関物質と超伝導“, 物性研究・電子版, **6** [4], 064219, 2017, <https://mercury.yukawa.kyoto-u.ac.jp/~bussei.kenkyu/wp/wp-content/uploads/6200-064219.pdf>, b) A. Fujimori, A. Ino, J. Matsuno, T. Yoshida, K. Tanaka, T. Mizokawa, “Core-Level Photoemission Measurements of the Chemical Potential Shift as a Probe of Correlated Electron Systems”, *Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **124**, 127, 2002, doi.org/10.1016/S0368-2048(02)00049-X,



## Supplementary Document for Ch3-5

### S0: The variety of different mechanisms and theoretical models proposed for many decades:

- a) 1) Strongly correlated electron driven Mott transition
- b) 2) A band-insulator transitions
- c) 3) A transition driven by modification of orbital occupancies,
- d) 4) Large phonon entropy-driven transition,
- e) 5) Correlation assisted Peierls transition,
- f) 6) Combination of Mott and Peierls mechanism

2015 年以降は上記の 6)『Mott と Peierls 合同 (組み合わせ) mechanism (Peierls 型歪み と Mott-Hubbard 電子相関 の合同作用によるもので、VO<sub>2</sub>の独特な相転移 mechanism) 』が受け入れられている。

文尾に列記された参考文献は、特に重要な R.E. Peierls, N. F. Mott, 及び J. Hubbard については、個別に文献の頭に記した。他の文献については、上記の 1) ~ 6) のどの項目に該当するかは、特に示さず “ 実験から論じた “、あるいは “計算 simulation から論じた” で区別した。

尚、2018 年に T. Katayama (RIKEN)等 [10]が、SPRING-8 の 10 フェムト秒パルス幅 X 線自由電子 laser を使用し、VO<sub>2</sub>の MIT における個々の (V<sup>4+</sup>) の無秩序な運動の超高速原子 motion を捉えた。その結果、「構造変化は個々の V<sup>4+</sup>の協調的な運動によって引き起こされる」という現在広く認識されている MIT の特徴を否定した。この結果は「構造変化が極めて高速である」との認識とは一致した。しかし、一部の研究者は、この発見が熱的非平衡状態における極めて高エネルギーな光子誘起現象に特有のものかもしれないと考えている。さらに、上記の V<sup>4+</sup>の協調的な運動が、『VO<sub>2</sub>系の MIT は Peierls 転移なのか Mott 転移なのか、あるいはその合同なのか』という、電子強相関の関与する MIT メカニズムにどう直接関わるのか、中でも MIT 温度 vs  $x$ の問題に関しては、必ずしも明確な答えを与えるものではない。

結局、この問題は依然として研究課題として留まる。

#### 参考文献

##### i) R.E. Peierls, N. F. Mott, 及び J. Hubbard

[1] R.E. Peierls. “*Quantum Theory of Solids*”(Ch.5: *Cohesive Force in Metals* (pp 101-115)), Clarendon Press (Oxford University Press), Oxford, 1955, (Revised Edition 2001). ISBN 0415375126,

[2] N.F. Mott: a) “The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals “, *Proc. Phys. Soc.*, **62**, 416-422, 1949, [iopscience.iop.org/0370-1298/62/7/303](https://doi.org/10.1093/proc/62/7/303), b) “The Transition to the Metallic State”, *Phil Mag.*, **6**, 287-309, 1961, [doi:10.1080/14786436108243318](https://doi.org/10.1080/14786436108243318),

[3] J. Hubbard: a) “Electron Correlations in Narrow Energy Bands”, *Proc. R. Soc. London*, **A276**, 238-257, 1963, [doi:10.1098/rspa.1963.0204](https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204), b) “Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case”, *Proc. R. Soc. London*, **A277**, 231-259, 1964, [doi: 10.1098/rspa.1964.0019](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0019), c) “Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution”, *Proc. R. Soc. London*, **A281**, 401-419, 1964, [doi:10.1098/rspa.1964.0190](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0190),

##### ii) 実験から

[1] S. Biermann, A. Poteryaev, A. I. Lichtenstein and A. Georges, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **94**, 026404.

[2] C. Kübler, H. Ehrke, R. Huber, R. Lopez, A. Halabica, R. F. Haglund and A. Leitenstorfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 116401.

[3] J. M. Booth and P. S. Casey, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 086402.

[4] X. Tan, T. Yao, R. Long, Z. Sun, Y. Feng, H. Cheng, X. Yuan, W. Zhang, Q. Liu, C. Wu, Y. Xie and S. Wei, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 466.

[5] Y. Wu, L. Fan, W. Huang, S. Chen, S. Chen, F. Chen, C. Zou and Z. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17705.

[6] J. D. Budai, J. Hong, M. E. Manley, E. D. Specht, C. W. Li, J. Z. Tischler, D. L. Abernathy, A. H. Said, B. M. Leu, L. A. Boatner, R. J. McQueeney and O. Delaire, *Nature*, 2014, **515**, 535–539.

[7] M. F. Jager, C. Ott, P. M. Kraus, C. J. Kaplan, W. Pouse, R. E. Marvel, R. F. Haglund, D. M. Neumark and S. R. Leone, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2017, **114**, 9558–9563.

- [8] R. Zhang, Q. S. Fu, C. Y. Yin, C. L. Li, X. H. Chen, G. Y. Qian, C. L. Lu, S. L. Yuan, X. J. Zhao and H. Z. Tao, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 17093.
- [9] H. Asayesh-Ardakani, A. Nie, P. M. Marley, Y. Zhu, P. J. Phillips, S. Singh, F. Mashayek, G. Sambandamurthy, K. B. Low, R. F. Klie, S. Banerjee, G. M. Odegard and R. Shahbazian-Yassar, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 7179–7188.

### iii) Simulation から

- [1] R. M. Wentzcovitch, W. W. Schultz and P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**, 3043.
- [2] V. Eyert, *Ann. Phys.*, 2002, **11**, 650–702.
- [3] J. M. Tomczak, F. Aryasetiawan and S. Biermann, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 115103.
- [4] S. M. Woodley, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **453**, 167–172.
- [5] M. Netsianda, P. E. Ngoepe, C. R. A. Catlow and S. M. Woodley, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1764–1772.

### iv) Riken T.Katayama

- [1] T. Katayama, 他 8 名, *Science*, **362**, 572-576, 2018

## Supplementary Document for Ch3-5

### S1: Peierls transition , Mott MIT、及び Mott- Hurbbard MIT model についての note

パイエルス転移 (Peierls transition)、Mott 転移 (Mott MIT)、および Mott-Hubbard モデルは、金属-絶縁体転移 (MIT) に関連する異なる物理的メカニズムを説明する理論。これらの転移は、物質の電子構造や相互作用の強さによって異なる形で現れる。

#### i) パイエルス転移(Peierls transition):

1次元性の強い金属伝導をもつ結晶性物質において、格子系の変形と電子系のバンド構造変化が同時に起こる MIT を以下の様に説明した:

1次元金属性物質の温度を下げていくと、ある温度でパイエルス転移が起こる。このとき格子系では変形が起こり、弾性エネルギーが増加する (損をする)。しかし電子系では、電子格子相互作用によりフェルミ面にエネルギーギャップが開き (絶縁体)、その結果として電子系のエネルギーは減少する (得をする)。このとき全体としては、電子系でのエネルギーの得が格子系のエネルギーの損を上回るので、パイエルス転移 (MIT)が起こる。その結果、その物質は絶縁体となる。

尚、この MIT は、コーン異常によって特定の波長のフォノンのエネルギーが異常に小さくなった結果として起こると見なし得る。低温では格子変形の周期性に対応した電荷密度波が現れる。逆に温度を上げるとフェルミ面の上にいる電子が増え、電子系のエネルギーの gain が小さくなるので、ある温度で相転移を起こして電荷密度波は消滅し、その物質は金属状態に戻る。

パイエルス転移は有機・無機の、高い1次元金属伝導性を持つ物質で見られる。2次元・3次元性の物質では、フェルミ面の全ての場所でエネルギーギャップ生じるような格子変形は存在しない。したがって電子系のエネルギーの gain がそれほどではなくなり、低温にしても電荷密度波は起こりにくくなる。また、電荷密度波が現れたとしても、フェルミ面の全面にギャップが出現することはないので、絶縁体になることはない。

#### ii) Mott MIT:

強い電子間の相互作用によって、電子が局在し、金属から絶縁体へと変化する現象。

これは、電子の数が格子サイトの数と一致する場合に特に顕著になる。

その電子論的 mechanism の大要は以下の通り:

“Mott 絶縁体”と言うべき強相関絶縁体 (半導体) では、絶縁体状態では  $U > t$  である関係が、昇温等の外部場によって  $U < t$  に逆転し金属的振る舞いをすると言われている (ここに、記号  $U$ : site 上の電子間の Coulomb 反発 energy、 $t$ : その電子伝達 energy。site の電子は絶縁体でその位置で局在し、金属状態ではその相関を壊して他の site に拡がると解釈できる)。

#### iii) Mott-Hubbard モデル (quantum MIT model):

Mott-Hubbard quantum MIT モデルにおいて、“filling factor” (充填率) と “バンド幅” が重要な役割を果たす。それぞれを簡単に説明すると

##### ① Filling Factor (充填率)

定義: バンド内で占有されている電子の割合を表す (0 から 1 までの値で示されることが一般的に  $f=1$ )。

役割: バンドが半分埋まっている状態 (充填率 = 0.5) は、しばしば Mott-Hubbard 遷移において重要となる。この場合、電子間の相互作用が強くなり、MIT が起こる可能性が高くなる。

例: 低い充填率では電子が動きやすく (金属的)、高い充填率では電子が局在化しやすい (絶縁体的)。

##### ② バンド幅 (Bandwidth)



定義: バンド幅は、電子の運動エネルギーに相当し、電子が移動する能力を示す。

役割: バンド幅 ( $W$ ) とオンサイト相互作用の強さ ( $U$ ) の比 ( $U/W$ ) は、強相関の強さを示し、MIT の重要な指標となる。

小さい  $W$  (狭いバンド幅: **splitting** の場合) の場合: 電子の相互作用が支配的になりやすく、絶縁体相になる傾向

大きい  $W$  (広いバンド幅: **Band** が閉じた場合) の場合: 運動エネルギーが支配的になり、金属的な性質を示す。

#### 参考文献(原著論文)

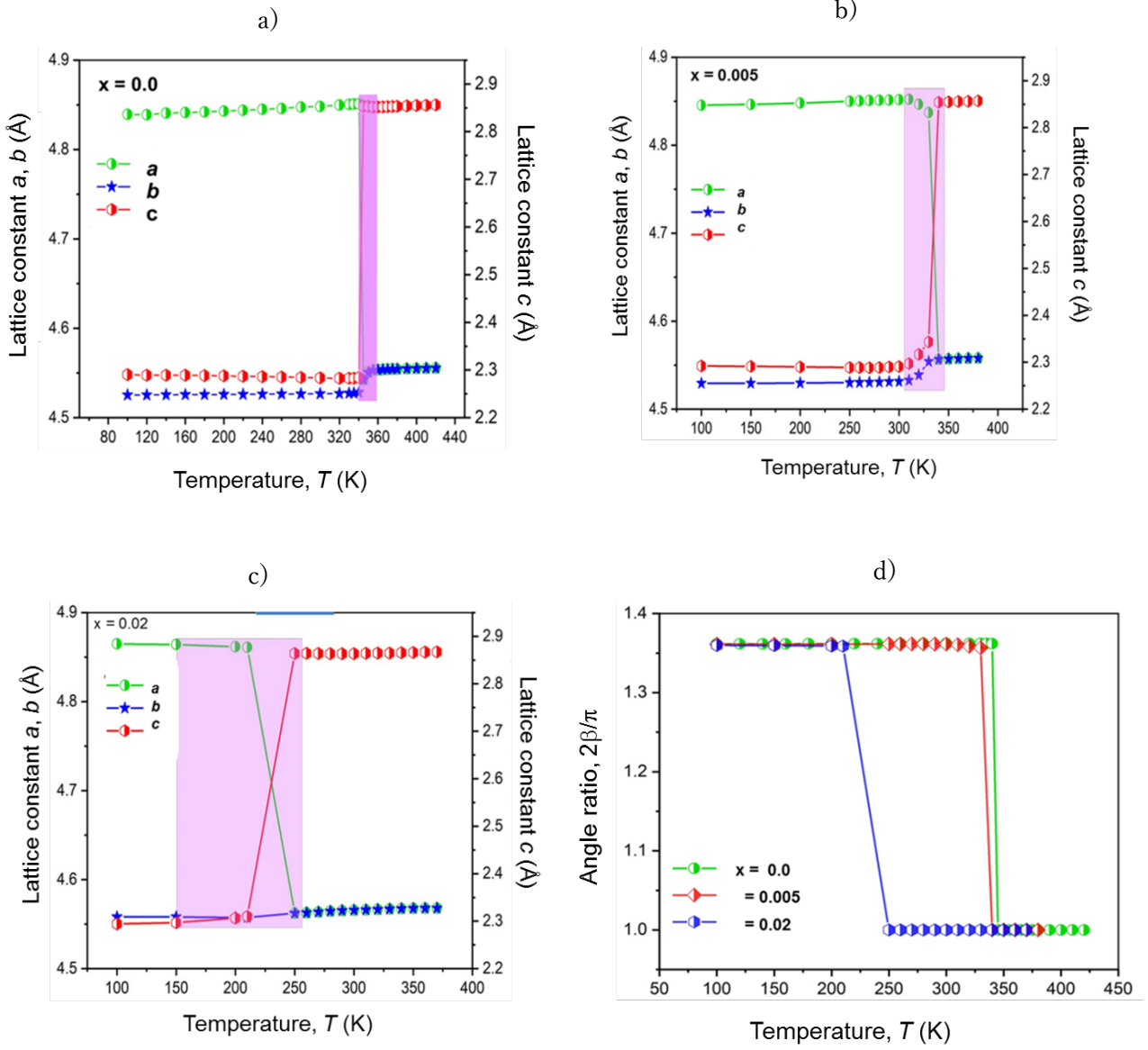
[1] R.E. Peierls. "Quantum Theory of Solids"(Ch.5: Cohesive Force in Metals (pp 101-115)), Clarendon Press (Oxford University Press), Oxford, 1955, (Revised Edition 2001). ISBN 0415375126,

[2] N.F. Mott: a) "The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals", *Proc. Phys. Soc.*, **62**, 416-422, 1949, [iopscience.iop.org/0370-1298/62/7/303](https://iopscience.iop.org/0370-1298/62/7/303), b) "The Transition to the Metallic State", *Phil Mag*, **6**, 287-309, 1961, [doi:10.1080/14786436108243318](https://doi.org/10.1080/14786436108243318),

[3] J. Hubbard: a) "Electron Correlations in Narrow Energy Bands", *Proc. R. Soc. London*, **A276**, 238-257, 1963, [doi:10.1098/rspa.1963.0204](https://doi.org/10.1098/rspa.1963.0204), b) "Electron Correlations in Narrow Energy Bands. II. The Degenerate Band Case", *Proc. R. Soc. London*, **A277**, 231-259, 1964, [doi: 10.1098/rspa.1964.0019](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0019), c) "Electron Correlations in Narrow Energy Bands. III. An Improved Solution", *Proc. R. Soc. London*, **A281**, 401-419, 1964, [doi:10.1098/rspa.1964.0190](https://doi.org/10.1098/rspa.1964.0190),

### Supplementary Document for Ch3-5

**S2: Fig. S2: (a-c)** Comparison of lattice constants for  $x = 0.0, 0.005$ , and  $0.02$  in  $V_{1-x}W_xO_2$ , respectively, and **(d)** comparison of monoclinic angle ratio  $2\beta/(\pi/2)$  for three doping levels.



## Supplementary Document for Ch3-5

### S3: W doping 量 $x$ による相転移 mechanism の違いを定量化するための parameters

#### (i) MIT 温度

MIT の開始温度 ( $T_{on}$ ) を特定するために、以下の 2 つの方法を使用した。(a) XRD で、R(220)ピークが M1(022)ピークのショルダー部分に初めて現れる温度。及び、(b) M1 相の直交格子パラメータのプロットにおいて、勾配の顕著な変化が観測された温度。

MIT の終了温度 ( $T_{end}$ ) は、 $\mathbf{a}'_{\mathbf{M}} = \mathbf{b}'_{\mathbf{M}}$  ( $= a_{\mathbf{R}} = b_{\mathbf{R}}$ ) and  $\beta = 90^\circ$  となる温度。

従来の相転移温度 ( $T_c$ ) は、MIT の開始温度と終了温度の平均値として設定: i.e.,  $T_c = (T_{on} + T_{end})/2$ .

温度 ( $T_{\infty}$ )  $T_{\infty}$  については、測定可能な最も低い温度の 100K を採用。この温度は十分に低く、M1 相の格子パラメータに対する熱膨張の影響を無視できる。

#### (ii) 格子定数比

各軸方向における M1 相の格子定数 (特定の温度) と、 $T_{end}$  における R 相の格子定数との比率を以下のように算出した。

$$\xi_i(T) = \frac{\Delta i'_{\mathbf{M}}(T)}{i_{\mathbf{R}}(T_{end})} \equiv \frac{\Delta i'_{\mathbf{M}}(T)}{i'_{\mathbf{M}}(T_{end})} \quad (\text{Eq. S3-1})$$

ここに  $i=a, b$  及び  $c$ 、さらに  $\Delta i'_{\mathbf{M}}(T)$  は温度 ( $T$ ) における M1 相の (直交) 格子パラメータ ( $i$ ) と、 $T_{end}$  における R 相の格子パラメータとの差。

#### (iii) unit cell 体積差と体積比

体積歪み  $\Omega$  は、温度 ( $T$ ) における M1 相の単位格子 (unit cell) 体積 (直交化された基底を使用)  $V'_{\mathbf{M}}(T)$  と、終了温度  $T_{end}$  における R 相の unit cell 体積  $V_{\mathbf{R}}(T_{end})$  の差 ( $\Delta V'_{\mathbf{M}}(T)$ ) と終了温度  $T_{end}$  における R 相の unit cell 体積  $V_{\mathbf{R}}(T_{end})$  の比として定義し、以下の式から求める：

$$\Omega(T) = \frac{V'_{\mathbf{M}}(T) - V_{\mathbf{R}}(T_{end})}{V_{\mathbf{R}}(T_{end})} = \frac{V'_{\mathbf{M}}(T)}{V_{\mathbf{R}}(T_{end})} - 1 \quad (\text{Eq. S3-2})$$

体積比  $V'_{\mathbf{M}}(T)/V_{\mathbf{R}}(T_{end})$  は以下で計算出来る

$$\begin{aligned} \frac{V'_{\mathbf{M}}(T)}{V_{\mathbf{R}}(T_{end})} &= \frac{\prod_{i=a}^c (i'_{\mathbf{M}}(T))}{\prod_{i=a}^c (i_{\mathbf{R}}(T_{end}))} = \frac{a'_{\mathbf{M}}(T)b'_{\mathbf{M}}(T)c'_{\mathbf{M}}(T)}{a_{\mathbf{R}}(T_{end})b_{\mathbf{R}}(T_{end})c_{\mathbf{R}}(T_{end})} \\ &(\equiv \frac{a'_{\mathbf{M}}(T)b'_{\mathbf{M}}(T)c'_{\mathbf{M}}(T)}{a_{\mathbf{R}}(T_{end})b_{\mathbf{R}}(T_{end})c_{\mathbf{R}}(T_{end})}) \\ &= \frac{a'_{\mathbf{M}}(T)}{a_{\mathbf{R}}(T_{end})} \times \frac{b'_{\mathbf{M}}(T)}{b_{\mathbf{R}}(T_{end})} \times \frac{c'_{\mathbf{M}}(T)}{c_{\mathbf{R}}(T_{end})} \\ &= L_a(T)L_b(T)L_c(T) \\ &= \prod_{i=a}^c L_i(T) \end{aligned} \quad (\text{Eq. S3-3})$$

ここに、 $L_i$  は各結晶軸 ( $i$ ) における M1 相の直交化された格子定数と、 $T_{end}$  における R 相の対応する格子定数との比。

負の  $\Omega$  は M1 相が R 相に対して圧縮されており、一方で正の  $\Omega$  は M1 相が膨張していることを意味する。

# Supplementary Document for Ch3-5

**S4: Fig. S4: 各 dopant Level について、M1 相の格子定数、unit cell 体積（直交・非直交セルを含む）、R 相の unit cell 体積（ $T_{end}$  時点）、及びその unit cell 体積比。**

| Phase             | Parameter                                 | VO <sub>2</sub>                                                   | V <sub>0.995</sub> W <sub>0.005</sub> O <sub>2</sub>              | V <sub>0.98</sub> W <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub>                |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| R<br>(tetragonal) | $T_{end}$ (K)                             | 355                                                               | 340                                                               | 250                                                               |
|                   | $a_R$ (Å) (= $a_M = a_M'$ )               | 4.553 <sub>1</sub>                                                | 4.556 <sub>6</sub>                                                | 4.562 <sub>2</sub>                                                |
|                   | $b_R$ (Å) (= $b_M = b_M'$ )               | 4.553 <sub>1</sub>                                                | 4.556 <sub>6</sub>                                                | 4.562 <sub>2</sub>                                                |
|                   | $c_R$ (Å) (= $c_M = c_M'$ )               | 2.851 <sub>6</sub>                                                | 2.854 <sub>2</sub>                                                | 2.864 <sub>39</sub>                                               |
|                   | $V_R$ (Å <sup>3</sup> ) (= $V_M = V_M'$ ) | 59.11 <sub>5</sub>                                                | 59.26 <sub>1</sub>                                                | 59.61 <sub>8</sub>                                                |
| M <sub>1</sub>    | $T_{on}$ (K)                              | 340                                                               | 280                                                               | 150                                                               |
| (monoclinic)      | $a_M'$ ( $a_M$ ) (Å)                      | 0.298 <sub>0</sub><br>4.851 <sub>1</sub><br>(5.756 <sub>6</sub> ) | 0.294 <sub>4</sub><br>4.851 <sub>1</sub><br>(5.754 <sub>0</sub> ) | 0.301 <sub>9</sub><br>4.864 <sub>2</sub><br>(5.759 <sub>1</sub> ) |
|                   | $a_M' - a_R(T_{end})$ (Å)                 | 0.298 <sub>0</sub>                                                | 0.294 <sub>4</sub>                                                | 0.301 <sub>9</sub>                                                |
|                   | $b_M'$ (= $b_M$ ) (Å)                     | 4.528 <sub>2</sub><br>(4.528 <sub>2</sub> )                       | 4.530 <sub>8</sub><br>(4.530 <sub>8</sub> )                       | 4.558 <sub>2</sub><br>(4.558 <sub>2</sub> )                       |
|                   | $b_M' - b_R(T_{end})$ (Å)                 | -0.024 <sub>9</sub>                                               | -0.025 <sub>8</sub>                                               | -0.004 <sub>0</sub>                                               |
|                   | $c_M'$ ( $c_M$ ) (Å)                      | 2.284 <sub>4</sub><br>(5.383 <sub>9</sub> )                       | 2.288 <sub>8</sub><br>(5.383 <sub>4</sub> )                       | 2.296 <sub>7</sub><br>(5.379 <sub>9</sub> )                       |
|                   | $c_M' - c_R(T_{end})$ (Å)                 | -0.567 <sub>1</sub>                                               | -0.565 <sub>3</sub>                                               | -0.567 <sub>2</sub>                                               |
|                   | $V_M'$ ( $V_M$ ) (Å <sup>3</sup> )        | 50.18 <sub>2</sub><br>(118.2 <sub>6</sub> )                       | 50.30 <sub>7</sub><br>(118.3 <sub>2</sub> )                       | 50.92 <sub>2</sub><br>(119.2 <sub>8</sub> )                       |
|                   | $V_M' / V_R(T_{end})$                     | 0.8488 <sub>7</sub>                                               | 0.8489 <sub>2</sub>                                               | 0.8542 <sub>8</sub>                                               |
|                   | $T_{-x}$ [K]                              | 100                                                               | 100                                                               | 100                                                               |
|                   | $a_M'$ ( $a_M$ ) (Å)                      | 4.839 <sub>4</sub><br>(5.740 <sub>9</sub> )                       | 4.845 <sub>4</sub><br>(5.746 <sub>1</sub> )                       | 4.864 <sub>8</sub><br>(5.760 <sub>5</sub> )                       |
|                   | $a_M' - a_R(T_{end})$ (Å)                 | 0.286318                                                          | 0.288804                                                          | 0.302588                                                          |
|                   | $b_M'$ (= $b_M$ ) (Å)                     | 4.525 <sub>4</sub><br>(4.525 <sub>4</sub> )                       | 4.532 <sub>9</sub><br>(4.532 <sub>9</sub> )                       | 4.558 <sub>2</sub><br>(4.558 <sub>2</sub> )                       |
|                   | $b_M' - b_R(T_{end})$ (Å)                 | -0.02768                                                          | -0.02728                                                          | -0.00407                                                          |
|                   | $c_M'$ ( $c_M$ ) (Å)                      | 2.290 <sub>5</sub><br>(5.378 <sub>8</sub> )                       | 2.292 <sub>0</sub><br>(5.380 <sub>6</sub> )                       | 2.294 <sub>3</sub><br>(5.379 <sub>3</sub> )                       |
|                   | $c_M' - c_R(T_{end})$ (Å)                 | -0.561085                                                         | -0.562244                                                         | -0.569559                                                         |
|                   | $V_M'$ ( $V_M$ ) (Å <sup>3</sup> )        | 50.16 <sub>2</sub><br>(117.7 <sub>9</sub> )                       | 50.30 <sub>7</sub><br>(118.0 <sub>9</sub> )                       | 50.87 <sub>6</sub><br>(119.2 <sub>8</sub> )                       |
|                   | $V_M' / V_R(T_{end})$                     | 0.8486 <sub>6</sub>                                               | 0.8487 <sub>9</sub>                                               | 0.8535 <sub>0</sub>                                               |

Note: 括弧内の数値は monoclinic 座標軸に対応する。



Supplementary Document for Ch3-5

S5: Fig. S5, 各 dopant Level について、任意の温度と  $T_{end}$  の間の格子定数差や軸ごとの格子定数比、さらに体積歪 ( $\Omega$ ) などの派生パラメータ list

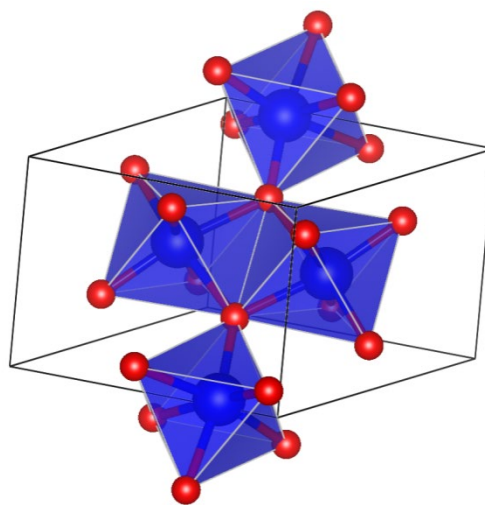
| Phase                          | Parameter                                  | Composition                                 |                                                      |                                                    |
|--------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                                |                                            | VO <sub>2</sub>                             | V <sub>0.995</sub> W <sub>0.005</sub> O <sub>2</sub> | V <sub>0.98</sub> W <sub>0.02</sub> O <sub>2</sub> |
| R<br>(tetragonal)              | $T_{end}$ (K)                              | 355                                         | 340                                                  | 250                                                |
|                                | $a_R$ (Å) ( $= a_M = a_M'$ )               | 4.553 <sub>1</sub>                          | 4.556 <sub>6</sub>                                   | 4.562 <sub>2</sub>                                 |
|                                | $b_R$ (Å) ( $= b_M = b_M'$ )               | 4.553 <sub>1</sub>                          | 4.556 <sub>6</sub>                                   | 4.562 <sub>2</sub>                                 |
|                                | $c_R$ (Å) ( $= c_M = c_M'$ )               | 2.851 <sub>6</sub>                          | 2.854 <sub>2</sub>                                   | 2.8643 <sub>9</sub>                                |
|                                | $V_R$ (Å <sup>3</sup> ) ( $= V_M = V_M'$ ) | 59.11 <sub>5</sub>                          | 59.26 <sub>1</sub>                                   | 59.61 <sub>8</sub>                                 |
| M <sub>1</sub><br>(monoclinic) | $T_{on}$ (K)                               | 340                                         | 280                                                  | 150                                                |
|                                | $a_M'$ ( $a_M$ ) (Å)                       | 4.851 <sub>1</sub> (5.756 <sub>6</sub> )    | 4.851 <sub>1</sub> (5.754 <sub>0</sub> )             | 4.864 <sub>2</sub> (5.759 <sub>1</sub> )           |
|                                | $a_M' - a_R^{T_{end}}$ (Å)                 | 0.298 <sub>0</sub>                          | 0.294 <sub>4</sub>                                   | 0.301 <sub>9</sub>                                 |
|                                | $\xi_a(T_{on})$ (%)                        | 6.54                                        | 6.46                                                 | 6.62                                               |
|                                | $b_M'$ ( $= b_M$ ) (Å)                     | 4.528 <sub>2</sub> (4.528 <sub>2</sub> )    | 4.530 <sub>8</sub> (4.530 <sub>8</sub> )             | 4.558 <sub>2</sub> (4.558 <sub>2</sub> )           |
|                                | $b_M' - b_R^{T_{end}}$ (Å)                 | -0.024 <sub>9</sub>                         | -0.025 <sub>8</sub>                                  | -0.004 <sub>0</sub>                                |
|                                | $\xi_b(T_{on})$ (%)                        | -0.55                                       | -0.57                                                | -0.09                                              |
|                                | $c_M'$ ( $c_M$ ) (Å)                       | 2.284 <sub>4</sub> (5.383 <sub>9</sub> )    | 2.288 <sub>8</sub> (5.383 <sub>4</sub> )             | 2.296 <sub>7</sub> (5.379 <sub>9</sub> )           |
|                                | $c_M' - c_R^{T_{end}}$ (Å)                 | -0.567 <sub>1</sub>                         | -0.565 <sub>3</sub>                                  | -0.567 <sub>2</sub>                                |
|                                | $\xi_c(T_{on})$ (%)                        | -19.89                                      | -19.73                                               | -19.80                                             |
|                                | $V_M'$ (Å <sup>3</sup> )                   | 50.18 <sub>2</sub>                          | 50.30 <sub>7</sub>                                   | 50.92 <sub>2</sub>                                 |
|                                | $V_M'/V_R^{T_{end}}$                       | 0.8488 <sub>7</sub>                         | 0.8489 <sub>2</sub>                                  | 0.8542 <sub>8</sub>                                |
|                                | $\Omega(T_{on})$                           | -0.1511 <sub>3</sub>                        | -0.1510 <sub>8</sub>                                 | -0.1457 <sub>2</sub>                               |
|                                | $T_{-\infty}$ (K)                          | 100                                         | 100                                                  | 100                                                |
|                                | $a_M'$ ( $a_M$ ) (Å)                       | 4.839 <sub>4</sub> (5.740 <sub>9</sub> )    | 4.845 <sub>4</sub> (5.746 <sub>1</sub> )             | 4.864 <sub>8</sub> (5.760 <sub>5</sub> )           |
|                                | $a_M' - a_R^{T_{end}}$ (Å)                 | 0.286318                                    | 0.288804                                             | 0.302588                                           |
|                                | $\xi_a(T_{-\infty})$ (%)                   | 6.2883912                                   | 6.338077                                             | 6.63250                                            |
|                                | $b_M'$ ( $b_M$ ) (Å)                       | 4.525 <sub>4</sub> (4.525 <sub>4</sub> )    | 4.532 <sub>9</sub> (4.532 <sub>9</sub> )             | 4.558 <sub>2</sub> (4.558 <sub>2</sub> )           |
|                                | $b_M' - b_R^{T_{end}}$ (Å)                 | -0.02768                                    | -0.02728                                             | -0.00407                                           |
|                                | $\xi_b(T_{-\infty})$ (%)                   | -0.60793478                                 | -0.59868                                             | -0.0892                                            |
|                                | $c_M'$ ( $c_M$ ) (Å)                       | 2.290 <sub>5</sub><br>(5.378 <sub>8</sub> ) | 2.292 <sub>0</sub> (5.380 <sub>6</sub> )             | 2.294 <sub>3</sub> (5.379 <sub>3</sub> )           |
|                                | $c_M' - c_R^{T_{end}}$ (Å)                 | -0.561085                                   | -0.562244                                            | -0.569559                                          |
|                                | $\xi_c(T_{-\infty})$ (%)                   | -19.6762                                    | -19.6987                                             | -24.8246                                           |
|                                | $V_M'$ ( $V_M$ ) (Å <sup>3</sup> )         | 50.16 <sub>2</sub> (117.7 <sub>9</sub> )    | 50.30 <sub>7</sub> (118.0 <sub>9</sub> )             | 50.87 <sub>6</sub> (119.2 <sub>8</sub> )           |
|                                | $V_M'/V_R^{T_{end}}$                       | 0.8486 <sub>6</sub>                         | 0.8487 <sub>9</sub>                                  | 0.8535 <sub>0</sub>                                |
|                                | $\Omega(T_{-\infty})$                      | -0.1513 <sub>4</sub>                        | -0.1512 <sub>1</sub>                                 | -0.1465 <sub>0</sub>                               |

N.b.: 括弧内の数値は monoclinic 座標 system に対する値。体積歪みには marker を入れた。

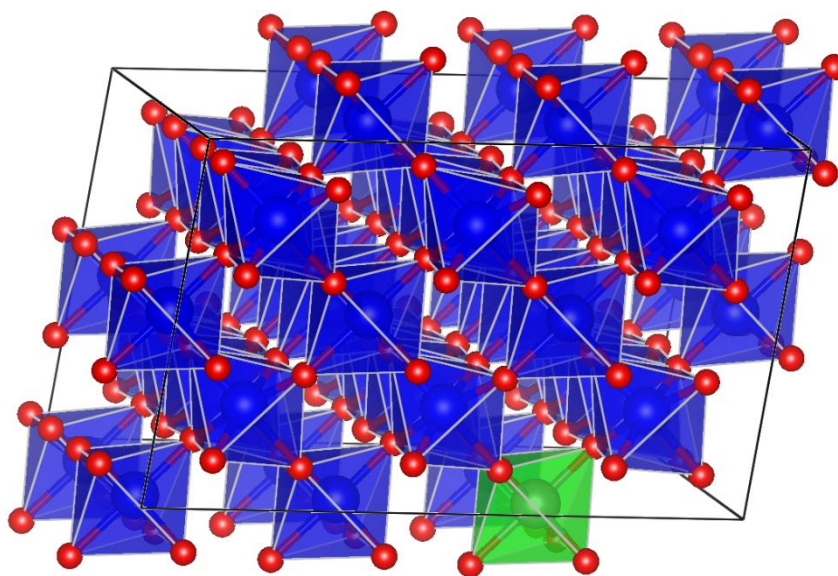
Supplementary Document for Ch.3-5

S6, Fig.S6, (a) Crystal structure of  $\text{VO}_2(\text{M}_1)$  with the unit cell indicated by solid lines, and (b) a  $2 \times 3 \times 2$  supercell used in calculations of W-doped  $\text{VO}_2$ .

a)



b)

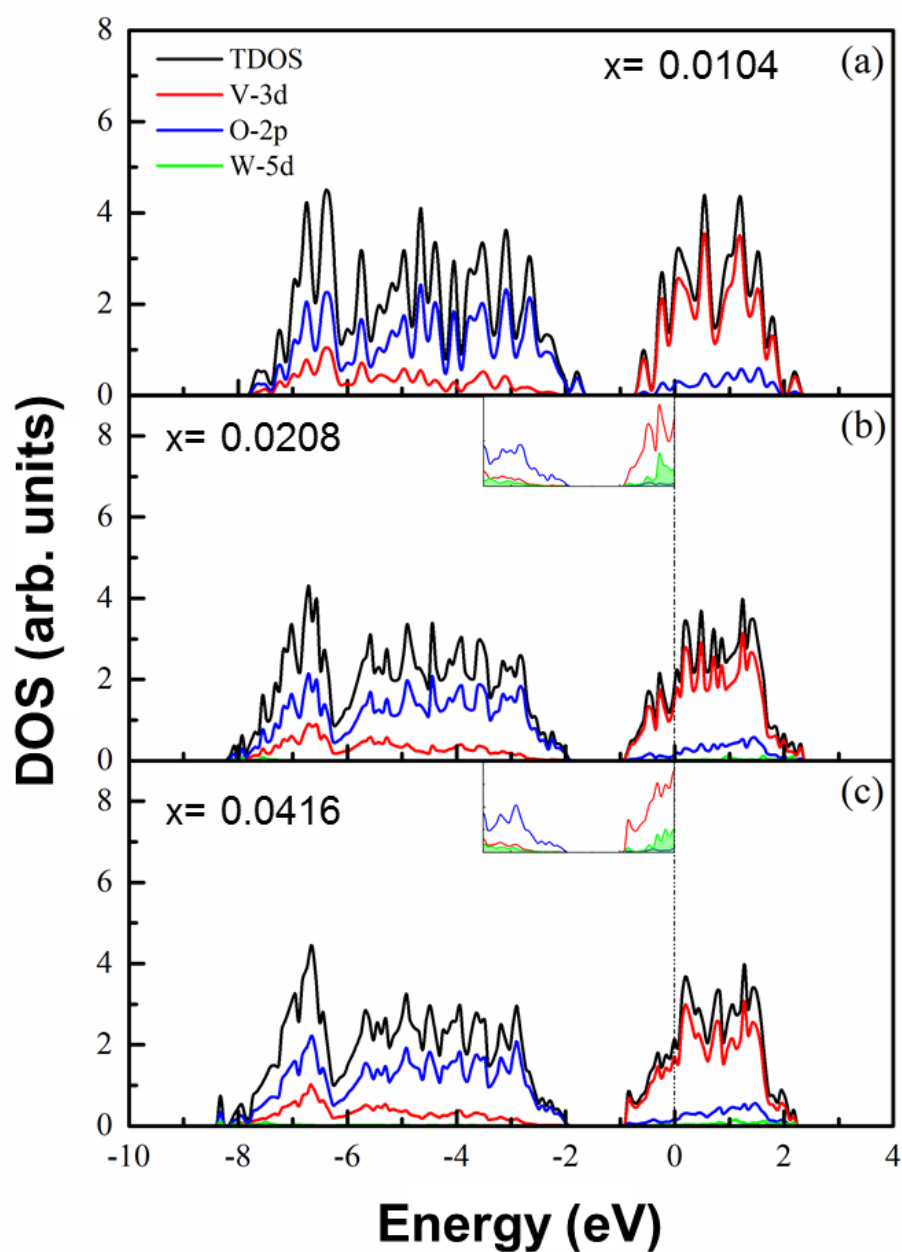


青の八面体は V atom を中心に持つ。緑の八面体は添加 W 原子を中心に持つ。

# Supplementary Document for Ch.3-5

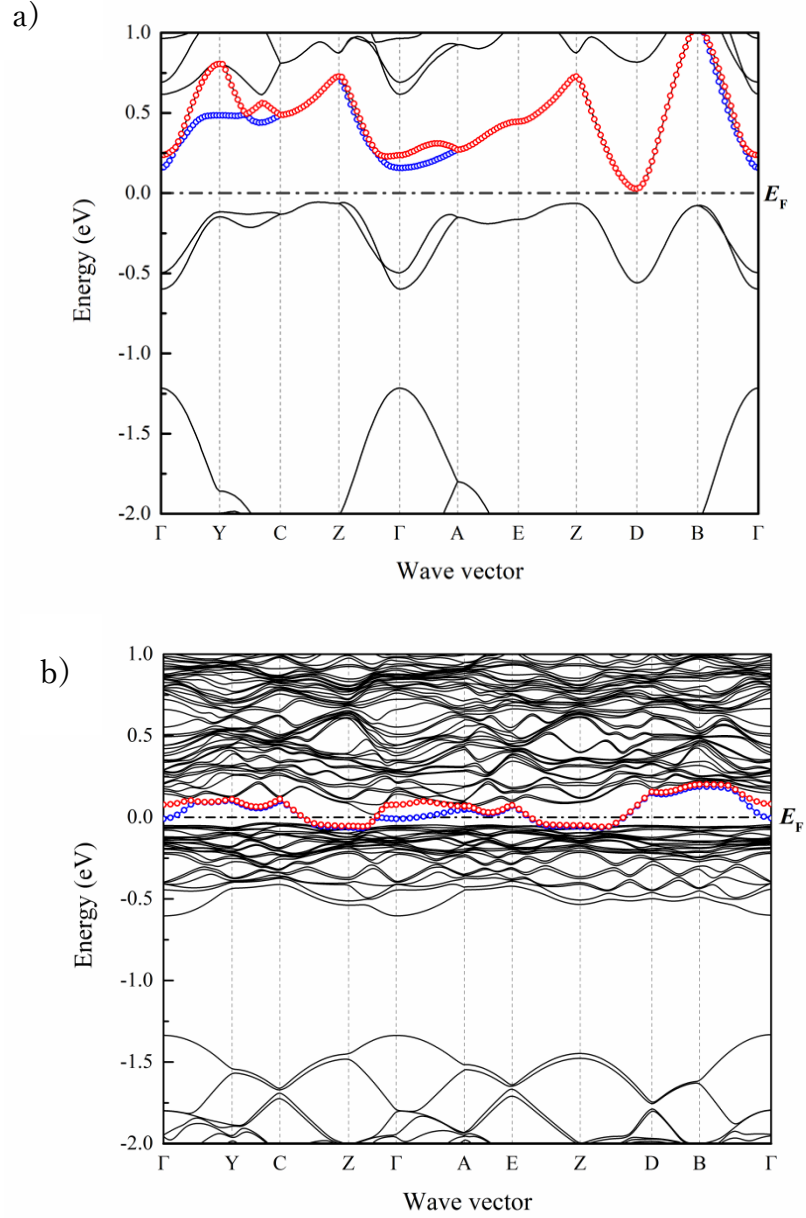
S7: Fig.S7, R 型  $V_{1-x}W_xO_2$  の計算された部分状態密度 (DOS)。

(b) および (c) では、フェルミ準位近傍の狭いエネルギー範囲における原子あたりの DOS を挿入図として示した。



Supplementary Document for Ch.3-5

S8: Fig.S8, M1 構造を持つ純粋な  $\text{VO}_2$  のバンド構造 (a), 及び  $\text{V}_{0.972}\text{W}_{0.028}\text{O}_2$  のバンド構造。



(a) 赤丸、及び青丸で示された最も低い2つの伝導帯は、D点で極めて接近するものの、フェルミ準位 ( $E_F$ ) より上に留まっている。

(b) 円で示された最も低い2つの伝導帯が波数ベクトルのC-Z- $\Gamma$ 領域、及びE-Z-D領域でフェルミ準位 ( $E_F$ ) を横切っている。



## Supplementary Document for Ch.3-5

### S9: Gibbs free energy definition

Gibbs の自由 energy は等温等圧下で非膨張の仕事として取り出し可能な energy を表す示量性状態量で、Enthalpy  $H$ 、熱力学温度  $T$ 、Entropy  $S$  として、Gibbs energy は次式で定義される。

$$G = H - TS \quad (1)$$

Enthalpy は内部 energy  $U$ 、系の圧力  $p$ 、及び体積  $V$  から、次式で定義される。

$$H = U + pV \quad (2)$$

従って、Gibbs energy は次式 (3) に書き換えられる。

$$G = U - TS + pV \quad (3)$$

尚、系が物質質量  $N$  を変数に持つ場合には、以下の熱力学関数となる。

$$G(T, p, N) = H(S(T, p, N), p, N) - TS(T, p, N) \quad (4)$$

$G(T, p, N)$  を完全な熱力学関数と見た時、完全な熱力学関数としての Enthalpy  $H(S, p, N)$  の  $S$  に関するルジャンドル変数と見なされる。

Gibbs energy  $G(T, p, N)$  の各変数による偏微分は

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} = -S(T, p, N) \quad (5a)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = V(T, p, N) \quad (5b)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_i} = \mu_i(T, p, N) \quad (5c)$$

で与えられる。ここで  $\mu_i$  は成分  $i$  の化学 potential を表す。従って Gibbs energy  $G(T, p, N)$  の全微分は以下となる：

$$dG = -S(T, p, N)dT + V(T, p, N)dp + \sum_i \mu_i(T, p, N)dN_i \quad (6)$$

この式は化学熱力学の基本方程式と呼ばれ、系のスケール変換を考えると、次式の関係が得られる。

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad (7)$$

## Chapter 4 省エネルギー性能に優れたスマートウィンドウ用材料の開発

SS 計画のうち、吉村が担当したエレクトロクロミック材料の開発と、産総研になってからその研究を進展させる形で包括的に行ったスマートウィンドウ用材料開発について概観する。

### 4-1 サンシャイン計画におけるエレクトロクロミック材料開発

Chapter 1 の 1.4 で触れられたように、名工試・名工研で行われていたサンシャイン計画の「太陽熱利用の研究」の「材料の研究：パッシブソーラー素子」の研究において、調光材料の研究が行われた。

1986 年からは、大学院で機能性薄膜の作製と評価を行っていた私（吉村和記）が研究グループに加わり、冷暖房負荷の低減効果が期待されているスマートウィンドウ用調光材料の研究として、エレクトロクロミック材料の研究を開始した。

電氣的に光の透過・吸収をコントロールできる材料はエレクトロクロミック材料と呼ばれ、基礎的な研究は 40 年以上前から行われているが、最初に見つかったエレクトロクロミック材料である酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ ) の性能を超える材料は見つかっていなかった。そこで、様々な遷移金属酸化物薄膜をスパッタ法で作製し、より優れたエレクトロクロミック特性を持つ材料の探索を開始した。

研究室にはスパッタ成膜装置、光学評価装置、電子分光装置が揃っていたため、スムーズにこの新しい材料の研究を始めることができた。エレクトロクロミック薄膜はこれまで作製したことの無い新しい種類の薄膜だったが、電気化学的反応により鮮やかに色が変わるので、良いエレクトロクロミック特性の膜ができたときはうれしく、大きな興味を持って研究を進めることができた。

この一連の研究の中で、スパッタ成膜した酸化ニッケル薄膜[1, 2]、酸化ニオブ薄膜[3]、酸化チタン薄膜[4]等も良いクロミック特性を示すことを見出し、発表を行った。この中でも酸化ニッケル薄膜に関する関心は高く、[1]の論文は 216 件程度の引用がなされている。

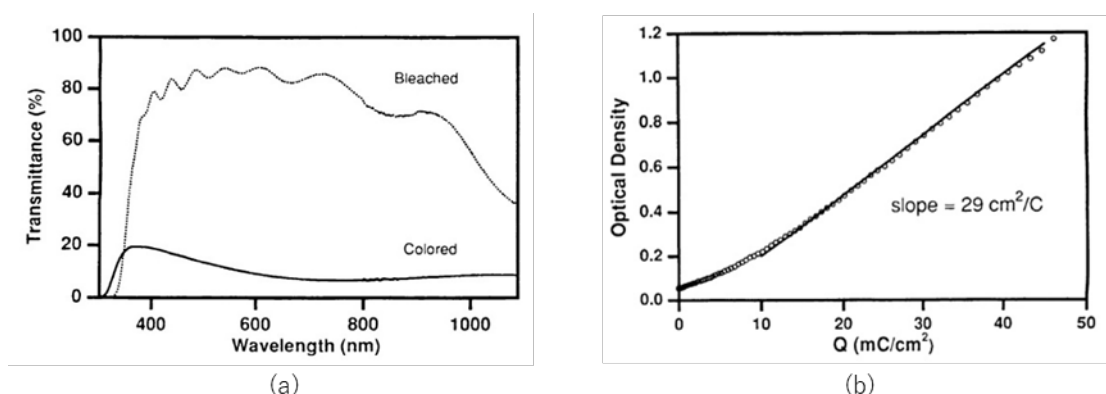


図1  $\text{TiO}_2$ エレクトロクロミック薄膜

適当な条件でスパッタ成膜された  $\text{TiO}_2$  薄膜（透明度の高い膜として知られ、光触媒としてもよく用いられている）が、良好なエレクトロクロミック特性を持つことを見出した[4]。(a)の透過スペクトルで示したように、透明状態（Bleached）と着色状態（Colored）で大きな変化を示す。エレクトロクロミック薄膜で最も重要な性質は着色効率で、(b)のような注入電荷量に対して光学濃度をプロットした時の傾きで求められ、これが大きい材料ほどエレクトロクロミック材料として良い材料である。 $\text{TiO}_2$  薄膜の着色効率は  $29\text{cm}^2/\text{C}$  とかなり大きな値を示した。

上記のエレクトロクロミック薄膜は物理蒸着法の一つであるスパッタ法により成膜を行ったが、1990 年より、湿式法に詳しい三木健博士がグループに加わり、大型で安価なデバイス作成方法として期待されるゾル・ゲル法を用いた作製方法を検討し、また、ポリマーを用いた固体電解質の基礎研究も行った[5]。

調光材料については、この名工試・名工研における研究とは別に、サンシャイン計画において、NEDO の「産業用等ソーラーシステム実用化技術開発」「パッシブソーラーシステムの研究」「調光材等の研究開

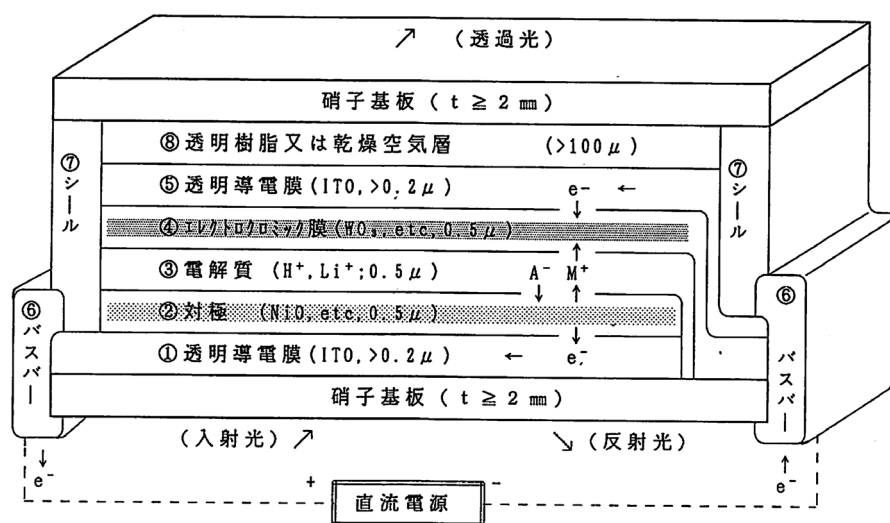
発（アドバンスドグレージングの研究開発）」として、旭硝子社がエレクトロクロミック・ガラスの研究開発を行った。開発は1991年から1995年の5年間行われた。

開発を目指したのは、建築物の開口部等に使用可能で、実用的な寿命と光学特性を持つエレクトロクロミック・ガラスという当時としては野心的なものだった。具体的な開発目標として、サイクル寿命  $10^5$  回以上、寸法 60 cm 以上、可視光透過率の変化幅 50%以上を掲げて研究が行われたが、プロジェクト終了時にいずれの目標も達成されている[6]。本プロジェクトで開発されたエレクトロクロミック・ガラスは、当時海外で開発が行われていたエレクトロクロミック・ガラスと比較しても性能的に優れた物だった。これらは旭硝子社の永井研究員等によって行われたが、名古屋工業技術研究所の種村室長等もこの NEDO プロのサポートを行った。

本プロジェクトで作製されたエレクトロクロミック・ガラスは、世界的に見ても先進的な性能を持ったデバイスだったため、IEA SHCPTask18 の活動の一環として、旭硝子で作製された調光ガラスが、産総研を含む参加国十か所の研究所に配布されてラウンドロビン・テストが行われ、その性能評価結果が公表された[7]。

ただ本プロジェクトで開発されたエレクトロクロミック・ガラスは性能的には大きな省エネルギー効果が期待できるものだったが、多層薄膜構造が複雑で、どうしてもコストが非常に高くなってしまったという欠点があることから、旭硝子社もエレクトロクロミック・ガラスを売れる商品として出すのは無理と判断し、1998年には社内エレクトロクロミック・ガラスに関する研究をすべて打ち切った。

また、名古屋工業技術研究所で行っていたエレクトロクロミック関連の研究についても、エレクトロクロミック材料の特性として最も重要なパラメータである着色効率について、 $\text{WO}_3$  の性能を凌駕するものが見つかる可能性は極めて低いということが明らかになり、ニューサンシャイン計画の終了と共に研究を中止することとなった。



エレクトロクロミック・デバイスとしては、カソード側に  $\text{WO}_3$  薄膜、アノード側（対極）に  $\text{NiO}$  を用いたタイプになる。伝導イオン種としては、プロトン系とリチウム系を検討したが、リチウム系の方が高耐久性が得られた。ラウンドロビン・テストを行うため、本プロジェクトで作製された調光ガラスのサンプルが今も産総研中部センターにあるが、現在でも全く変わることなく良好に動作している。

#### 4-2 産総研中部センターにおけるスマートウィンドウ用材料開発

2005年4月に産総研中部センターで、サステナブルマテリアル研究部門環境応答機能薄膜研究グループが発足した際、グループ長になった私（吉村）は、これまでサンシャインプロジェクトの中で行ってき

た調光材料に関する研究を発展させ、研究グループとして、優れた省エネルギー性能を持つスマートウィンドウを実現するための研究開発を行うこととした。

これまで開発を行ってきたエレクトロクロミック材料、サーモクロミック材料だけでなく、それ以外の材料についても、関連研究を行っている研究者に加わってもらい、研究グループとして総合的にスマートウィンドウ用材料の研究開発を行った。

最終的に同研究グループでは、スマートウィンドウ用の調光材料として、(1) 調光ミラー薄膜材料、(2) サーモクロミック薄膜材料、(3) ガスクロミック  $\text{WO}_3$  薄膜、(4) ガスクロミック有機薄膜材料、(5) 高分子分散型液晶材料、の開発を包括的に行った。それぞれの材料について、その概要を紹介する。

#### 4-2-1 調光ミラー薄膜材料

スマートウィンドウが高い省エネルギー性能を発揮するためには、夏はできるだけ日射を遮り、逆に冬はできるだけ日射を透過することが求められる。ただ、従来の調光ガラスは、透明から濃い青色に着色して太陽光を吸収することで遮熱を行うが、吸収された太陽光は室内に熱として再放射されるために、十分に日射のエネルギーを遮ることができないという欠点があった。吸収ではなく反射で制御、つまり濃い青色ではなく鏡状態に変えることができればもっと遮熱効果を高めることができるのではなかったが、そのような材料は見つかっていなかった。

私(吉村)は、IEA Task18 の活動に関して、アメリカの担当研究者を、サンフランシスコのローレンス・バークレー研究所にたずねた際、同研究室で研究を始めていた、透明状態と鏡状態がスイッチングできる”Switchable Mirror”という材料に出会い、これこそ、実現したいと思っていた反射型の調光材料だということで帰国後すぐに研究を開始した。日本で最初にこの材料の研究を始めたので、”Switchable Mirror”という英語に対して「調光ミラー」という日本語を名付けた。

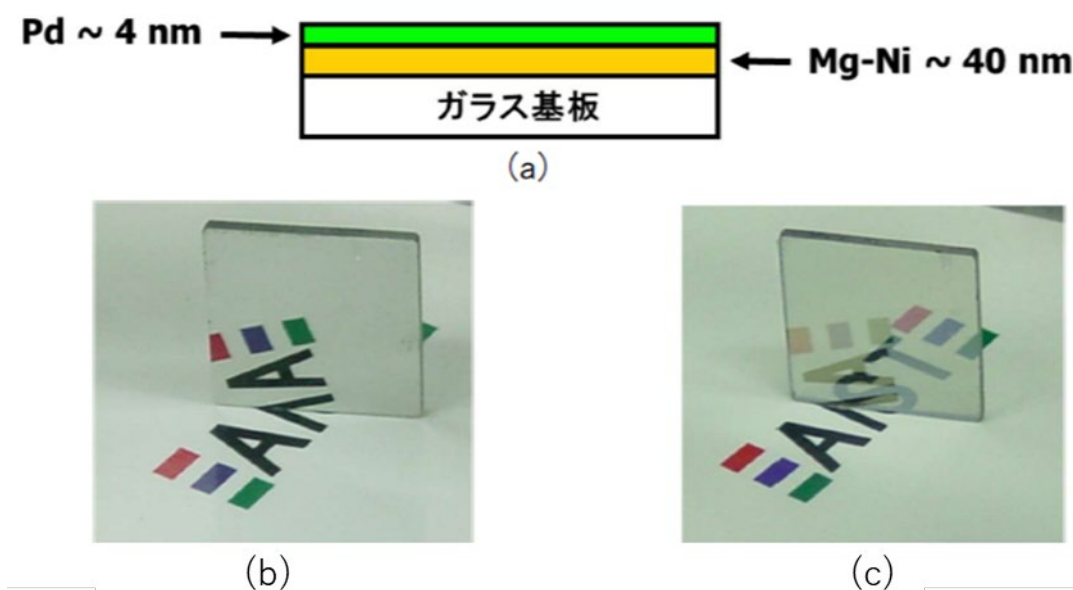


図3 調光ミラー薄膜の構造と調光による変化

調光ミラー薄膜は透明基板上に Mg-Ni 薄膜層を約 40nm、その上に Pd 薄膜層を約 4nm 積層した金属 2 層膜を基本とする。成膜後の膜は金属状態で鏡状の外観を示しているが(b)、水素を含んだ雰囲気とすると、Pd の触媒作用で Mg-Ni 薄膜が水素によって水素化されて水素化物薄膜(絶縁体)になり透明化する(b)。空気に晒すと、空気中の酸素が水素化物薄膜から水素を水蒸気として引き抜き、元の金属膜(鏡状態)に戻る。

スイッチングの方式としてはペアガラスの間の空間にガスを注入する「ガスクロミック」という方式を取るため、そのスイッチング特性を評価する新たな測定システムを構築した。材料としては金属薄膜材料を扱うので、成膜装置、薄膜の物性評価装置及び光学特性評価装置等が必要となるが、これらについて



は、これまでサンシャイン計画の中で行ってきた研究のために揃えてきた様々な装置を活用することができ、このような新しい材料の研究開発を効率的に行うことができた。

2002年にはマグネシウム・ニッケル合金を用いることにより、スマートウィンドウに適用可能なスイッチング特性を持つ調光ミラー材料を開発した[9]。これは、日本はもとより、世界的にみても初めての実用的な性能を持つ調光ミラー材料である。この材料の発見を契機として調光ミラーガラスを実用化まで持っていくための研究を開始した[10]

ただ、この材料の開発を始めてすぐに直面した大きな課題は、スイッチングの繰り返しに対する耐久性が低いということだった。図4に示したのが Mg-Ni 系調光ミラー薄膜のサイクル試験結果で、最初は大きな光学変化を示しているが、繰り返しと共に段々とその幅が小さくなり、百数十回程度でほとんどスイッチングしなくなっている[11]。この耐久性を向上するのに、劣化のメカニズムを調べると共に様々な工夫を施しその向上を図ったが、この材料系では2000回程度までしか耐久性を上げることができなかった[12-16]。

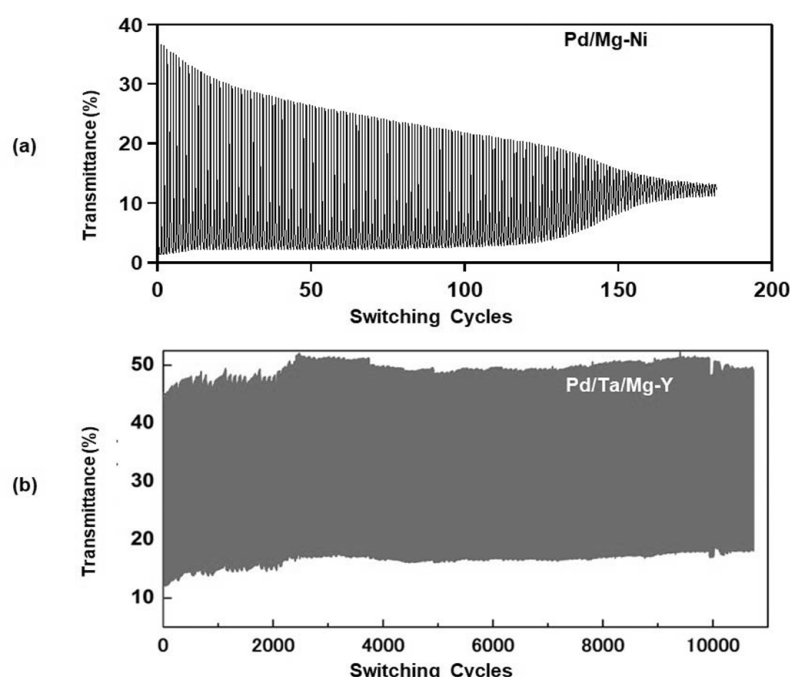


図4 調光ミラー薄膜のスイッチングの繰り返しに対する耐久性

(a)に示したのが Mg-Ni 系薄膜のスイッチングの繰り返しに対する透過率変化で[11]、最初は良好な透過率変化を示しているが、繰り返しと共にその変化幅が小さくなるという劣化が生じ、160回程度でほとんど変化しなくなっている。これに対して(b)は、Mg-Y 系薄膜の耐久特性で[17]、こちらはスイッチングが1万回を超えてもほとんど劣化しておらず、高い耐久性を示している。

それが、2011年に、Mg-Ni系ではなく Mg-Y 系薄膜を用いることで、耐久性を一挙に向上できることを見出した[17]。図4(b)に示したように、Mg-Y 系薄膜では1万回程度スイッチングを繰り返しても、ほとんど劣化が起きていないことがわかる。実はこの材料系の発見には非常に面白い裏話がある。

調光ミラー材料の耐久性の向上に取り組んでいた山田博士は、マグネシウムにスカンジウムを添加すると性能が向上するのではと考え、新しくスカンジウムのターゲットを購入し、マグネシウムと同時にスパッタを行って合金膜を作製し、その特性を測ったところ性能の向上を観測した。ところが薄膜の組成を調べるため元素分析を行ったところ、想像もしていなかったイットリウムが膜に大量に含まれており、しかもこのイットリウムの添加により、耐久性が大幅に向上することを見出した。確認してみると、注文したスカンジウムのターゲットに、供給元のミスで大量のイットリウムが混入していたことがわかった。イットリウムは最初に見つかった調光ミラー材料だったが、希土類であったために活性が強く耐久性が悪いらしいということですが、別の材料系の探索が行われたという経緯があった。ところが調べてみると、耐久性に関する実験等は当時全く行われておらず、単にそのように思い込んでいただけだった。我々も同様に

この先入観に囚われていたので、もしターゲットにイットリウムが混入するという偶然がなかったら、この材料系に行きつくことがなかったのは間違いない。幸運にもこのアクシデントにより、耐久性に優れた Mg-Y 系材料を見出し、大きなブレークスルーを図ることができた。

スイッチングに対する繰り返し耐久性が向上した理由については以下のように考えている。イットリウムの水素化物には二水素化物の  $\text{YH}_2$  と三水素化物の  $\text{YH}_3$  があり  $\text{YH}_2$  は金属状態で  $\text{YH}_3$  は半導体状態である。最初一回目の水素化では金属 Y は  $\text{YH}_2$  を経て  $\text{YH}_3$  になるが、脱水素化すると金属 Y には戻らず  $\text{YH}_2$  になり、2 回目以降のスイッチングは  $\text{YH}_2$  と  $\text{YH}_3$  の間で起こる。Mg-Ni を調光層に用いた調光ミラーでは水素化・脱水素化に伴い 25% の膨張、収縮が起こっているのに対して、Mg-Y を調光層に用いた調光ミラーでは最初の水素化で 15% 膨張するが、脱水素化では 2% しか収縮していない[18]。

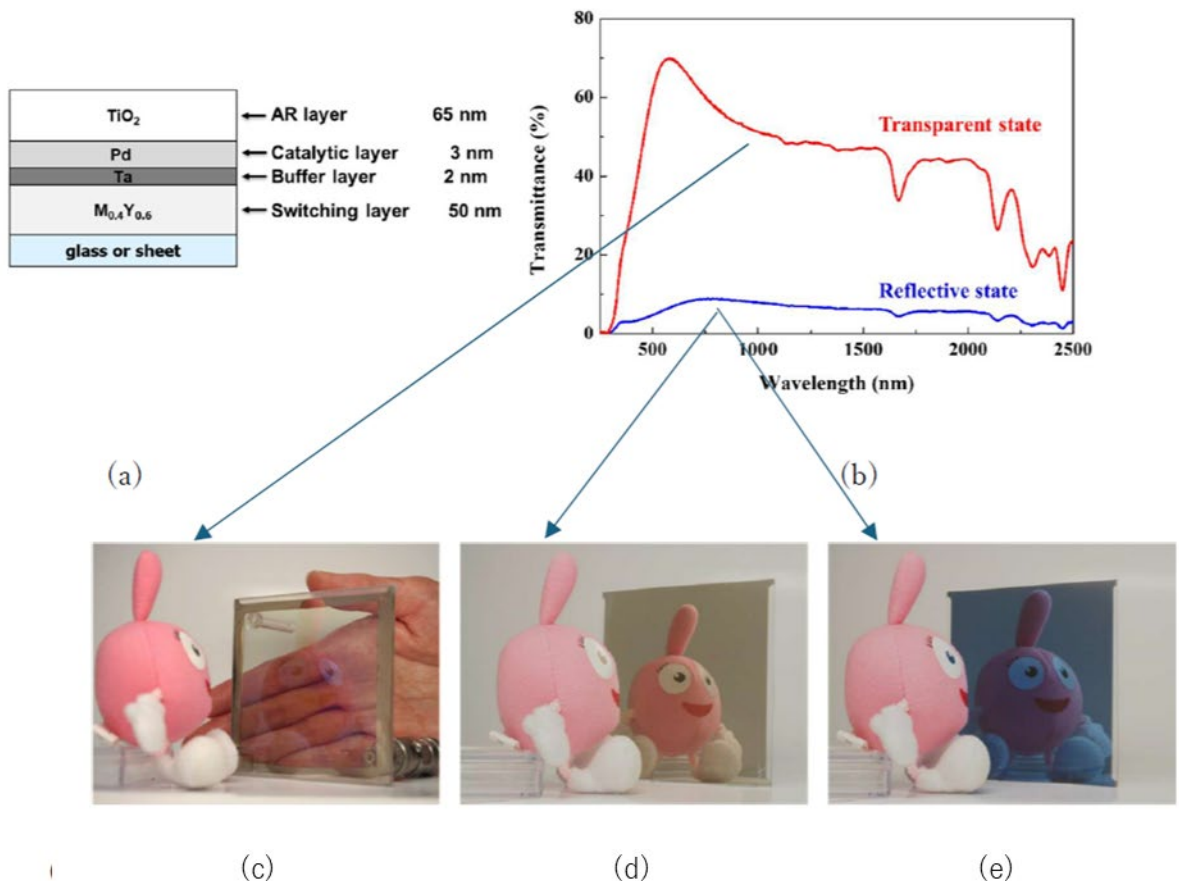


図5 反射防止層を設けた調光ミラーガラス

(a)に、最外層に  $\text{TiO}_2$  反射防止層を設けた調光ミラー薄膜の多層薄膜構造を示す。(b)にはこのデバイスの透明状態、鏡状態の透過スペクトルを示す。透明時の可視光透過率が 70%程度と大きく透明度が向上した。このサンプルでは、透明状態では裏から見ても表から見ても(c)のように透明に見えるのに対し、鏡状態ではガラス側から見ると(d)のように鏡に見えるのに対し、薄膜側から見ると(e)のように濃い青色に見える。

耐久性については、Mg-Y 系薄膜を用いることで実用化の目途がたったが、光学特性については、鏡状態と透明状態の可視光透過率の変化は 10% から 40% で、変化幅が十分ではなかった。山田博士はこの変化幅を広げる研究に取り組み、二つのテクニックを用いることで、この問題を解決した。一つは、パラジウム層と Mg-Y 層の間にタンタルのバッファ層を設けることで、これにより薄いパラジウム層で酸化保護膜としての役割を果たすことができるようになった[19, 20]。もう一つは、反射防止膜をつけることで可視光透過率を上げることである。最外層に反射防止膜として酸化チタンをコーティングすることで、

透明時の可視光透過率を70%程度まで高めることができた[21]。このテクニックは、サンシャイン計画において行っていた、VO<sub>2</sub> 薄膜の可視光透過率の向上に関する研究を応用して開発に成功したものである。

反射防止膜については、これはこの構造の膜を作製してみて初めて気づいたことだが、薄い酸化チタン薄膜を最外層につけると、調光ミラー薄膜が鏡状態のとき、薄膜側から見ると鏡状態だが、裏の基板側から見ると濃い青色になることがわかった。これは酸化チタン薄膜内で透過光と反射光の干渉が起こるためである。4-2-6で紹介するように、実サイズの調光ミラーガラスを作製して実験棟に取り付け評価を行ったが、その際実際に調光ミラー窓を付けた部屋にいてわかったのは、外が明るい昼間は、鏡状態の調光ミラーガラスは外の景色が透けて見えるので問題無いが、外が暗くなってくるとガラスが完全な鏡に見える気持ちが悪くなってしまうという問題だった。ところがこの酸化チタン薄膜をつけた調光ミラーガラスでは、外が暗くなっても室内側から見たガラスはきれいな濃青色に見えるために快適性が保たれるという大きなメリットがあり、実はこのためにも酸化チタン薄膜は必須であることがわかった。

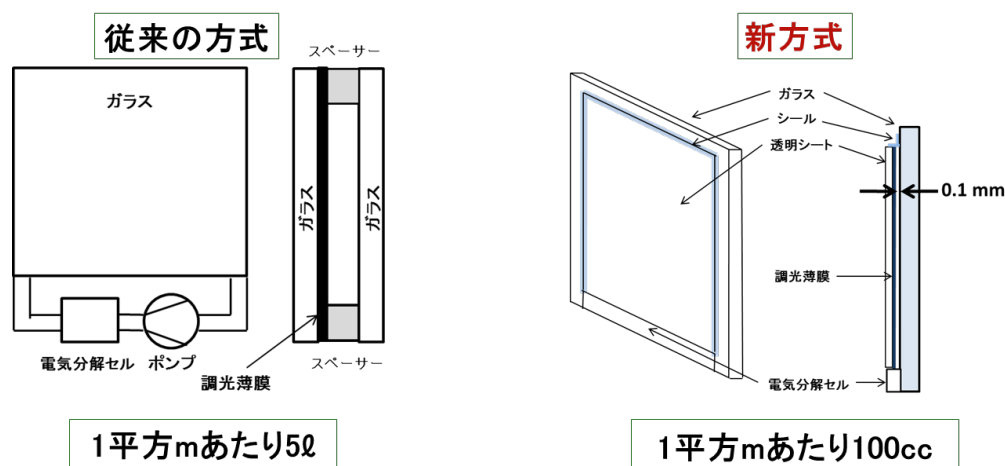


図6 新しいガスクロミック方式

従来のガスクロミック方式は、調光薄膜を蒸着したガラスを片側としてペアガラスを形成し、その間の空間をアルゴンガス等の不活性ガスで満たしておき、そこに水を電気分解して発生した少量の水素と酸素を導入することでスイッチングを行う。これに対して、新しいガスクロミック方式では調光薄膜を蒸着したシートをガラスにスペーサー無しで張り付け、自然に形成された空間に電気分解で発生した水素、もしくは空気を導入する。

ただ、調光ミラーシートでは、ガスクロミック方式という特殊な方法でスイッチングを行う。ガスクロミック方式の調光ガラスについては、調光薄膜としてWO<sub>3</sub>を用いる調光ガラスが1990年代より研究されていたが実用化まで持っていくことはできなかった（理由については後述）。我々も当初はドイツで研究が行われていたのと同様の方式でのスイッチングを検討したが、その過程で、全く新しいガスクロミック方式を開発した。従来、ガスクロミックでスイッチングを行うためには必ずペアガラスで用いなければならないという制約があったが、調光ミラー薄膜をコーティングしたシートをガラスにスペーサー無しで張り付けても自然に0.1mm程度のすきまが形成されるが、この隙間に薄い水素を注入することでスイッチングを行うというものである（図6）。これにより、ペアガラスを用いることなくスイッチングすることが可能になると共に、ごく少量の水素でスイッチングを行うことが可能になった。

このガスクロミック方式では、ごく少量の水素でスイッチングを行うことができるため、空気中に含まれる少量の水蒸気を電気分解することでスイッチングを行うという画期的な手法も開発した[22]。市販されている除湿素子というデバイスに手を加えて水素発生器にすることで、ガスクロミック方式のデバイスであるにもかかわらず、外部からは水の供給も不要で、3Vの電圧をデバイスに印加するだけで動作させることができ、ほとんどエレクトロクロミックガラスと同様に扱えるようになった。

ただ、この方式ではサイズとして A4 サイズのシートまでしかスイッチングできないこともわかった。水素濃度が除湿素子から離れる程拡散で小さくなっていくため透明化に必要な濃度を確保することができなくなってしまうためである。そのため、それより大きなサイズのシートをスイッチングするためには、水素を含むガスを隙間内に一気に注入する必要がある。しかしながら、これを行うと結露が発生して膜がすぐ劣化するという現象が起こった。その原因はパラジウムにある。水素化触媒としてパラジウムを用いているが、このパラジウムはまた、燃焼触媒としても働くため、ある濃度以上の水素と酸素が存在すると燃焼反応により、狭い隙間の中に水蒸気が発生し、内部の相対湿度が70%を超えると結露が発生する。マグネシウムベースの薄膜は水と爆発的に反応するため、一旦結露が発生すると膜が溶けて穴があいてしまう。この問題を解決するため、山田博士は、狭い空間内で起こっている反応を詳しく調べ、その結果空気に対する濃度が約2%の水素を含むガスでスイッチングを行うことにより、結露を起こさずスイッチングが行えることを発見した[23]。実はドイツで開発が行われていた  $\text{WO}_3$  を用いたガスクロミックガラスでも、この結露の問題が解決できずに実用化をあきらめたが、我々の新方式のガスクロミックではペアガラスと比べて中の容積が桁違いに小さいことと、調光ミラー薄膜は  $\text{WO}_3$  と比較してはるかに小さい水素濃度でスイッチングできることから、結露フリーのスイッチングが可能になった。

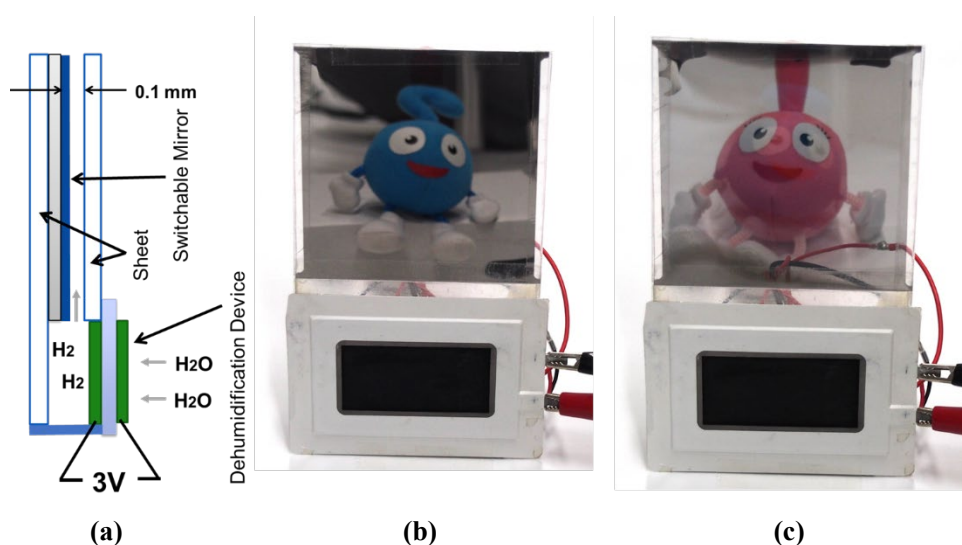


図7 空気中の水蒸気を利用するガスクロミック調光ミラーシート

(b)と(c)の下側についているのは、除湿素子と呼ばれる素子で空気中の水蒸気を電極に吸着し、それを電気分解することで除湿を行う素子である。対極に工夫を施すと空気中の水蒸気を分解して水素を取り出すことができるので、(a)のようにこの除湿素子で発生した水とを調光ミラー薄膜を蒸着したシートと透明シートの間に導入できるようにした。除湿素子に3Vの電圧を加えると、空気中の水蒸気をもとに発生した水素により調光ミラー薄膜が鏡状態から透明状態に変わり、電圧をかけるのをやめると空気が入ってきて調光ミラー薄膜は鏡状態に戻る。従って外部からは3Vの電圧だけでコントロールすることができる。

実用に耐える性能が得られているエレクトロクロミック・ガラスが普及していない最大の要因は、その値段の高さにある。薄膜を蒸着したシートの値段を決めるのは歩留まりになるが、エレクトロクロミック方式ではトータルの厚さが1ミクロン程度になる多層薄膜を、各層ごとにマスクを使いながらピンホールフリーで作製する必要があるのに対して、ガスクロミック方式調光ミラーでは、トータルの厚さ120nmをマスク・フリーで作製でき、さらに、エレクトロクロミックでは酸化物薄膜を蒸着するのに対し、調光ミラーでは、ほとんどがより蒸着速度の速い金属薄膜を蒸着するため、歩留まりはかなり高く、低コストが期待される。

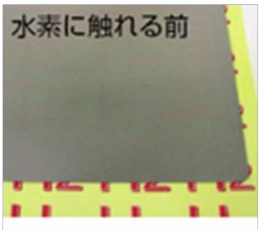
実用的な調光ミラー作製に関しては、フィルムメーカーと共同研究を行い、実際に用いることのできる図5(a)の構造を持った調光ミラー薄膜を、ロール・トゥ・ロール方式のスパッタ法で作製できるようになった。調光ミラーの多層薄膜構造の内の一層はパラジウム層だが、パラジウムは非常に高価な金属である。薄膜層としては厚さ4nmと薄いために、材料費としての金額は安いですが、大型ターゲットは非常に高



価なものとなる。そこで、山田博士はこの触媒層のパラジウムの使用量を減らす研究を行い、Ru40%の Pd-Ru 合金を触媒層として用いても水素の反応速度は低下することなく、耐久性はかえって向上することを見出した[24]。この技術もシートの低コスト化を図る上で極めて重要である。

**水素可視化シート**  
**3-123-840 ATM .....¥39,000**  
● 電源を使用せず、水素に触れると金属色から無色透明に変化するシート状センサーです。  
  
水素が無くなると元に戻り、繰り返し使用できます。（使用頻度や保管状況によって使用可能回数は異なります。）  
  
● 水素の発生確認や、配管の漏れ部分の確認に活用いただけます。

水素に触れる前



水素に触れた後

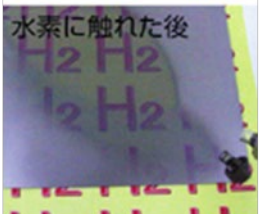


図8 水素可視化シート（商品カタログより）

調光ミラー薄膜は非常に湿気に弱いため、パラジウム層の上にフッ素コートをつけて保護膜とすることで水素可視化シートとして実用化することができた。使用するには、自由に小さいサイズに切って使える。

この調光ミラー薄膜は、水素に反応して鏡状態から透明状態に変化するため、スマートウィンドウとは全く異なった応用先として水素センサーがある。光学透過率の変化を見ることで、水素の濃度に関する情報を得る水素センサーに用いることができるし、また、もっと簡便な使い方として、水素の拡散を目視することができる。

私（吉村）は調光ミラー薄膜の研究を開始した当初から、調光ミラー薄膜の水素センサーとしての応用可能性に着目し、世界で初めて Mg-Ni 薄膜を使用した水素センサーの水素検知特性について報告を行った[25]。また、この材料を用いると、見えない水素を可視化することができるというこの膜ならではのユニークな使用方法も発表した[26]。

ホンダ系の部品メーカーであるアツミテック社は、この発表を見て調光ミラー薄膜に興味を持ち、産総研と共同で、「水素可視化シート」として商品化するための研究開発を行った。2014 年には実用化され、商品として販売を開始した。これは、世界的にみても調光ミラー薄膜の最初の実用化例である。このシートは、アズワンやケニスといった実験機器メーカーから現在も販売され使用されている。

#### 4-2-2 サーモクロミック材料

VO<sub>2</sub>を用いたサーモクロミック材料については、サンシャイン計画の中で研究開発を行い、まず、反応性スパッタ法を用い、サーモクロミック特性としては世界的にみてもトップクラスの性能を持つ VO<sub>2</sub> 薄膜をスパッタ法で再現性良く成膜する手法を確立した。

ただ、この優れたサーモクロミック特性を示す VO<sub>2</sub> 薄膜を作製するためには、成膜時にガラスの温度を 500°C に保って成膜を行う必要があるが、大量生産を行う場合に、一旦冷えた大型ガラスをその温度まで上げるのは現実的ではない。そこで、金博士は方針を変更して、優れたサーモクロミック特性を持つナノ粒子を作製し、それをシートに分散してそのシートを窓ガラスに貼ることでサーモクロミック・ガラスの実現を目指すこととした。

そのため、まず水熱合成法を用いて、優れたサーモクロミック特性を持つ  $\text{VO}_2$  ナノ粒子の作成法を確立した[27]。ただ、2005 年に、この研究を行っていた金博士が中国の研究所へ異動したため、当研究グループでは、岡田博士がサーモクロミック材料の研究を引き継いで行うことになった。

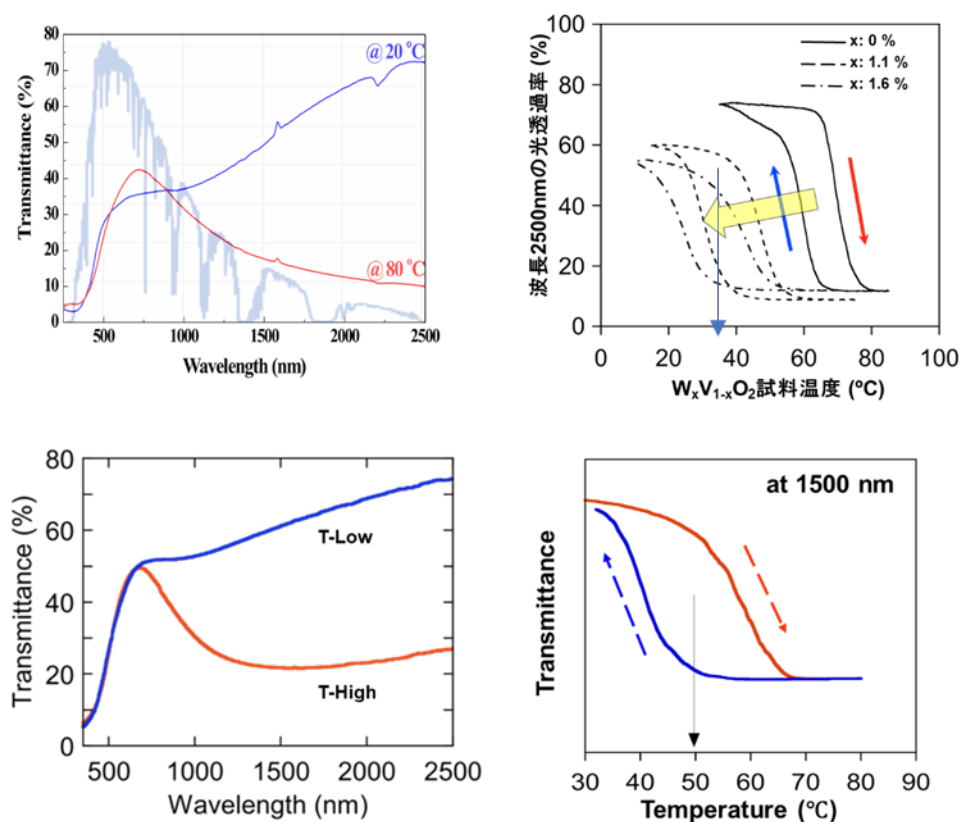


図9  $\text{VO}_2$  薄膜と  $\text{VO}_2$  ナノ粒子の特性

上は、スパッタ法で作製した  $\text{VO}_2$  薄膜の透過スペクトルの変化（左）と波長 250nm における光透過率のヒステリシス（右）を示す。透過スペクトルが変化するの波長 1000nm から太陽光の成分が大きい赤外領域では変化幅が小さい。また、ヒステリシスの中心の転移温度は  $68^\circ\text{C}$  と高いが、タングステンを添加することで転移温度を下げるができる（ただし、変化幅は小さくなる）。これに対して下側は、 $\text{VO}_2$  ナノ粒子の透過スペクトル変化（左）と波長 1500nm における光透過率のヒステリシス（右）で、太陽光の赤外線領域の透過スペクトルの変化が大きくなっていることがわかる。ヒステリシスで見ても、転移温度が W ドープ無しで  $50^\circ\text{C}$  まで下がっている。

岡田博士はまず、水熱合成法で作製した  $\text{VO}_2$  ナノ粒子について、そのスイッチング特性、ヒステリシス特性等を詳しく調べた[28]。その結果、スパッタ法で作製した  $\text{VO}_2$  薄膜に対して、ナノ粒子として作製した  $\text{VO}_2$  ナノ粒子の方が、スマートウィンドウ用の材料として優れた点があることがわかった。サーモクロミック材料の最大の問題点は、日射熱取得率のスイッチングにおける変化幅が小さいことにある。図9に示したように、スパッタ法で作製した  $\text{VO}_2$  薄膜の高温状態と低温状態の透過スペクトルを見ると、一見大きな調光を示しているように見えるが、ここに太陽光スペクトルを重ねてみるとわかるように、大きな透過率変化を示す波長領域では太陽光はほとんど強度を持っておらず、そのため、高温状態と低温状態での日射透過率の変化幅としては 10% 程度しか調光できていない。ところが、 $\text{VO}_2$  ナノ粒子では、大きく変化する波長が低波長側にシフトし、その分太陽光吸収率の変化幅が増加している。また、薄膜材料では、図9に示したようなヒステリシスを示し、低温状態と高温状態の転移温度（ヒステリシス・カーブの中心温度）は  $68^\circ\text{C}$  になっており、このままでは転移温度が高すぎて太陽光があたっても転移が起らないため、タングステンを添加して転移温度を下げる必要がある。ただ、このタングステンの添加は、転移

温度の低下と共に、相転移による透過率の変化幅の減少をもたらし、そのため省エネルギー効果も小さくなってしまったという欠点があった。これに対して、ナノ粒子では図に見るように転移温度が下がっているため、タングステン添加を行わなくても日射によるガラスの温度上昇で高温状態への転移が起こるようでき、これも大きなメリットである。

研究室の方針として、当該研究室ではナノ粒子の作成法に重点を置いた研究を行い、粒子の分散に高い技術を持つフィルムメーカーに有償サンプル提供をし、シートに関する共同研究を行うことで、実用化を目指すことにした。

共同研究を行ったコニカ・ミノルタ社では、プロトタイプのサーモクロミックシートが作成できるようになった[29]。ただ、水熱合成法は作製に時間がかかることから歩留まりが悪くなり、VO<sub>2</sub> ナノ粒子が高いコストになってしまう。そこで、岡田博士はナノ粒子を水熱合成法で作製する際の過熱をヒーター加熱ではなくマイクロ波加熱で行う新手法を開発した[30]。これにより、従来のヒーター加熱による水熱合成法で24時間かかっていたナノ粒子作成が約8分で同等の性能を持つナノ粒子の作製ができるようになった。

#### 4-2-3 WO<sub>3</sub> 薄膜を用いたガスクロミック材料

ガスクロミック方式でスイッチングを行う調光シートとして、調光層に WO<sub>3</sub> 薄膜を用いた調光シートがあり、1990年頃より主にドイツで研究が行われていた。調光ミラーシート開発の過程でガスクロミックに関する様々な知見が得られたことから、当該グループでは、ガスクロミック方式による WO<sub>3</sub> 調光シートの研究も行った。



図 10 透明状態と着色状態の WO<sub>3</sub> ガスクロミック薄膜

湿式法でガラス上に作製した WO<sub>3</sub> 薄膜をスペーサーを挟んでもう一枚のガラスとペアガラスとした、その間の空間に薄い水素ガスを導入すると、鮮やかに濃い青色に変化した。また、間の空間に空気を導入すると透明状態に戻った。

ガラス基板上に、WO<sub>3</sub> 薄膜をスパッタ法で成膜し、その上に薄いパラジウムを蒸着したものを、透明なガラスとスペーサーを介してペアガラスとし、その間の空間に薄い水素を導入すると透明状態から濃い青色に着色し、また、空気を導入すると素早く透明状態に戻る良好なガスクロミック特性を示した。しかしながら、十分な青色を発色するためには WO<sub>3</sub> 薄膜の厚さは 400nm 程度必要で、この成膜に 10 時間程度要することから、価格を決める最大の要素である歩留まりを考えた場合、スパッタ成膜は現実的で無いことがわかった。そこで、研究グループに湿式成膜に豊富な経験を持つ西澤博士に加わってもらい、湿式法で作製した WO<sub>3</sub> 薄膜を用いたガスクロミック調光シートの研究を行ってもらった。

WO<sub>3</sub> 前駆体溶液をガラス基板上に塗布して 100°C 程度で乾燥し、その上に Pt 前駆体溶液を塗布し、水素ガスに晒しながら紫外線を照射するという方法で、図 10 に示したような良好なガスクロミック特性を示す WO<sub>3</sub> 薄膜を作製する手法を開発した[31, 32]。

このようにして作製した薄膜を詳しく調べたところ、水素化触媒として働く Pt 粒子は表面に局在化しているのではなく、膜中均一に分散していることがわかった。これは、作製した WO<sub>3</sub> 膜がアモルファス性多孔質状態であったために、その表面に塗布された Pt 前駆体が WO<sub>3</sub> 膜中に浸透したためと考えられ

る。ただこのように Pt が表面に局在していないことは、実用上非常に大きなメリットがあることがわかった。

先にも触れたように、WO<sub>3</sub> 薄膜を用いたガスクロミック・ガラスはドイツで研究が行われ、実用化一歩手前という段階まで行きながら商品化されなかった。その原因はガラス内部で起こる結露が防げなかったことにある。WO<sub>3</sub> 薄膜の上に蒸着された Pt 薄膜は水素化触媒として必要だが、燃焼触媒としても働き、水素と酸素が同時に存在すると燃焼により水蒸気が発生し、その濃度が飽和水蒸気圧を超えると結露が起こって膜にダメージを与える。ところが本手法で作製した調光膜では Pt 粒子が膜内に分散しているため、Pt 粒子が濃い水素ガスと酸素ガスに触れることがなくなり、水蒸気が発生が少なく結露が起きない。その意味では、2 層膜になっていないことは、実用上大きな意味があることが明らかになった。

#### 4-2-4 高分子分散型液晶

液晶を用いた調光ガラスとしては、日本板硝子から「UMU」という商品名で販売されているガラスがある。これは 100V の交流電圧を印加することで、白濁状態から透明状態に変化し、電圧印加をやめるとまた白濁状態に変化する。

当グループでは、2008 年頃より、垣内田博士が、神戸市立工業高等専門学校の新原昭文教授と共同で、高分子分散型液晶を用いた調光シートの研究を開始した。液晶の温度による相転移に伴って屈折率が変化することを用い、高分子に分散した液晶が温度によって透明状態と白濁状態に変化する材料を開発した[33]。転移温度は液晶の種類を選択することで可変することができる。

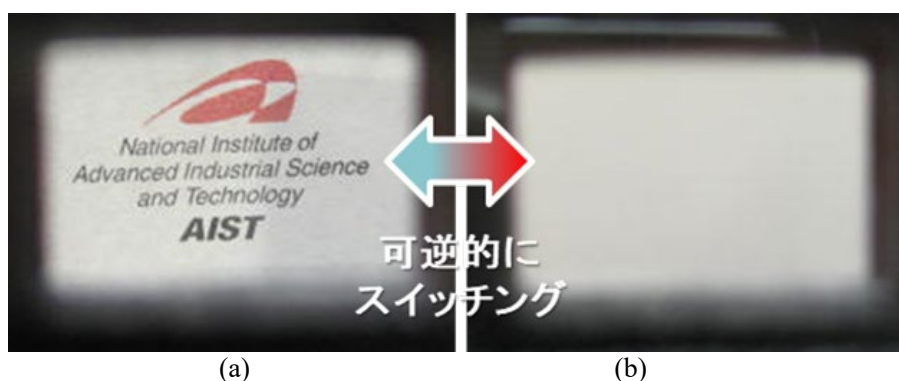


図 1 1 高分子分散型液晶の調光の様子

産総研で開発された高分子分散型液晶は、ある温度（例えば 30℃）以下では透明だが(a)、温度が高くなると白濁して向こうが見えない状態に変化する(b)。変化の仕方としては、逆に、ある温度以下では白濁状態で、温度が高くなると透明に変わるようにすることもできる。

ただ、このガラスの場合、白濁状態では光が散乱されるために向こうは見えなくなるが、エネルギーは透過していることに注意する必要がある。物理的に言うと、このガラスでは、白濁状態と透明状態で日射熱取得率はほとんど変化しない（厳密には、むしろ白濁状態の方が若干日射熱取得率が大きい）。そのため、このガラスは「エネルギー制御」に用いることはできず、「プライバシー制御」に用いられるガラスとなっている。

従ってこの材料を省エネルギー目的に使用するためには、光の散乱角度を大きくすることができれば、白濁状態において、エネルギーを遮ることが可能になる。垣内田博士は、高分子中への液晶の分散をコントロールすることで、図 12 に示したようにエネルギー透過率を 20%程度可変できるような材料の開発に成功した[34]。世界的にみても、液晶を用いた調光ガラスとしては最高の遮熱性能を有したものとなっている。



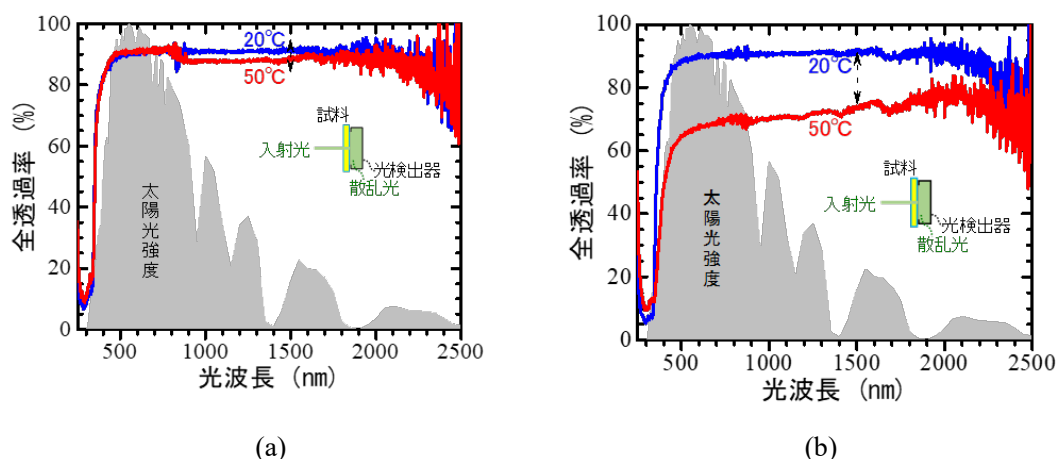


図 1 2 エネルギー制御できる高分子分散型液晶

(a)従来の高分子分散型液晶の光の全透過率。青は低温状態（透明状態）、赤は高温状態（白濁状態）。白濁状態では、光が散乱されて向こうが見えなくなるが、光のエネルギーは透過しており、全透過率は透明状態とほとんど変化していないことがわかる。つまり、遮熱効果はほとんど無い。これに対して、(b)は新しく開発したエネルギー制御できる高分子分散型液晶について測定した光の全透過率で、こちらは高温状態（白濁状態）における全透過率は低温状態（透明状態）と比べて 20%程度小さくなっており、日射のエネルギーを遮蔽する効果があることがわかる。

#### 4-2-5 ガスクロミック有機薄膜材料

2015 年から、台湾で有機薄膜系のエレクトロクロミック材料の研究を行っていた胡博士にグループに加わってもらい、有機薄膜系のガスクロミック材料の研究に着手した。有機導電性高分子は、エレクトロクロミックの材料としては、特に海外において多くの研究がなされているが、ガスクロミックに適用した例は国内外を通じて行われておらず、初めての研究となる。

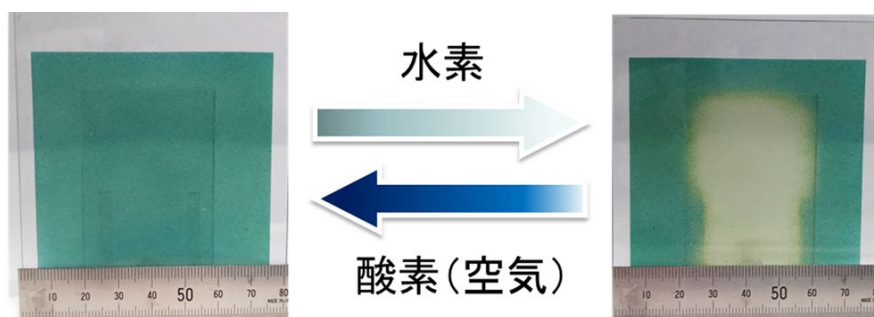


図 1 3 有機高分子薄膜のガスクロミックによる色変化

ポリアニリンをポリスチレンスルホン酸と複合化して白金ナノ粒子を塗布した薄膜サンプル (PANI:PSS/PtNPs) は緑色を呈しているが、水素をあてると透明化する。また、空気中の酸素で元の緑色の状態に戻るというガスクロミック特性を示す。

まず、最も代表的な導電性高分子である「ポリアニリン (PANI)」について、ポリスチレンスルホン酸 (PSS) と複合化して白金ナノ粒子 (PtNPs) を塗ることで、ガスクロミック調光特性を示す有機薄膜を世界で初めて開発した[35]。図 13 にその調光の様子を示す。

この材料の開発過程で、すべての導電性高分子からガスクロミック調光材料を作ることができるわけではなく、作製した膜の酸化還元電位が、水素の酸化還元電位 $-0.22\text{V}$ から酸素の還元電位 $+0.62\text{V}$ の間にある場合のみ、ガスクロミック特性が得られるという根本原理を見出した[35]。

また、ここで開発した白金ナノ粒子を、最も有名な金属錯体であるプルシアンブルー（PB）薄膜に塗布することで、良好なガスクロミック特性を示すことを発見した[36]。

このプルシアンブルー薄膜は、調光ミラー薄膜や $\text{WO}_3$ 薄膜と同様、調光ガラスに用いるだけでなく、水素検知に用いることが可能で、水素検知シートとして用いる研究も行われている。調光ミラー薄膜や $\text{WO}_3$ 薄膜を用いた水素検知シートは非常に水に弱く、屋外での使用ができないという欠点があったが、プルシアンブルーを用いた検知シートでは、耐水性を付与することができることから、新たな用途が期待され、現在これに興味を持つ企業との共同研究が行われている。

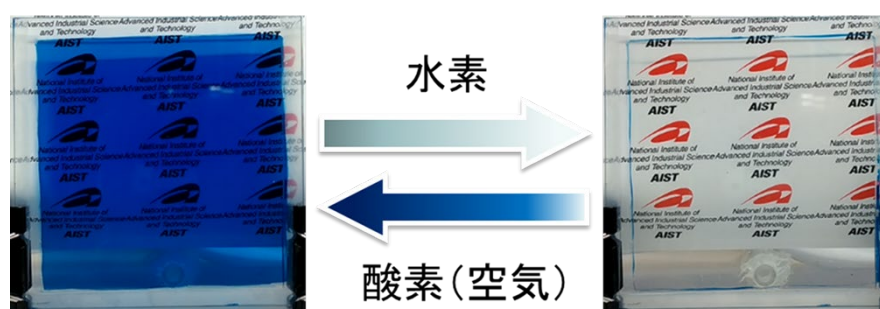


図 1 4 プルシアンブルー薄膜のガスクロミックによる色変化

プルシアンブルーナノ粒子（PBNPs）をインク化して基板に塗布し、その上に白金ナノ粒子を塗布した薄膜サンプル（PBNPs/PtNPs）は青色を呈しているが、水素をあてると透明化する。また、空気中の酸素で元の青色の状態に戻るという良好なガスクロミック特性を示す。

#### 4-2-6 環境調和実験棟

中部センターで行われたスマートウィンドウ用の調光材料の開発では、単に材料を開発するだけでなく、窓として使用した場合の省エネルギー効果を実際に計測するという研究も行われた。

この省エネルギー効果を計測するための専用の建物が産総研中部センター内に建てられた。図 1 5 にその外観写真と 3 階の 1 室の見取り図を示す。

この建物では、日射の影響を正確に評価するため、建物の各面が正確に東西南北になるように建てられており、南面、及び東面の窓に様々な窓ガラスを取り付けその省エネルギー効果が計測できるようになっている。屋上に、日射計、風速計、雨量計があり、様々な気象条件の計測も行っている。

まず、この環境調和実験棟において、当研究グループで開発を行っていた調光ミラーガラスの性能評価を行った[37]。これは、実際の建物に装着することのできる調光ミラーガラス窓を世界で初めて作製し、その性能を評価したもので、調光ミラー窓が、他のスマートウィンドウと比較して、特に大きい冷房負荷低減効果を持つことを実証することができた。

次に、この環境調和実験棟における計測によって、様々な窓ガラスの省エネルギー性能をできるだけ正確に評価するための研究を行った。

窓ガラスの省エネルギー性能は、断熱性を表す指標である「熱貫流率」と、遮熱性を表す指標である「日射熱取得率」の二つのパラメータで決定される。これら熱貫流率と日射熱取得率は、どのようなガラスのカタログにも必ず値が出ているが、実はこれらは実測した値ではなく、測定しているのは赤外線領域の反射スペクトルだけで、これより JIS に定められた手順により計算で求めた値が使用されている。

我々は、環境調和実験棟において、正確に省エネルギー性能を評価するため、熱貫流率と日射熱取得率を実測する方法を確立した。

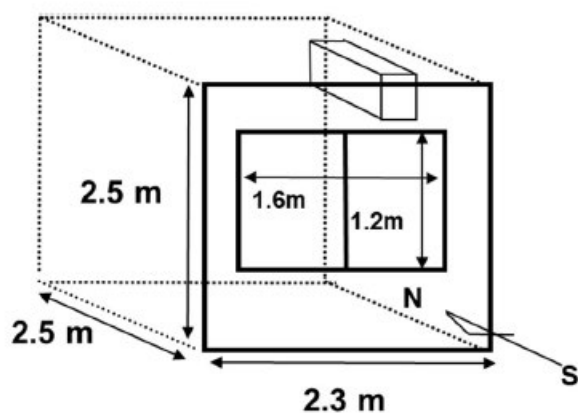
まず、窓を通して室内と室外に出入りする熱流を正確に測定する手法を確立した。熱流を計測するには、通常、熱流計と呼ばれる計測器が用いられるが、この計測器は日射が当たる場合には測定が不可能で、従って窓の計測に用いることはできない。そこで、室外温度と室内温度、それに窓ガラスの室内側の温度と室外側の温度、この4つの温度から窓を通して出入りする熱貫流を測定する手法を確立した[38]。



(a)



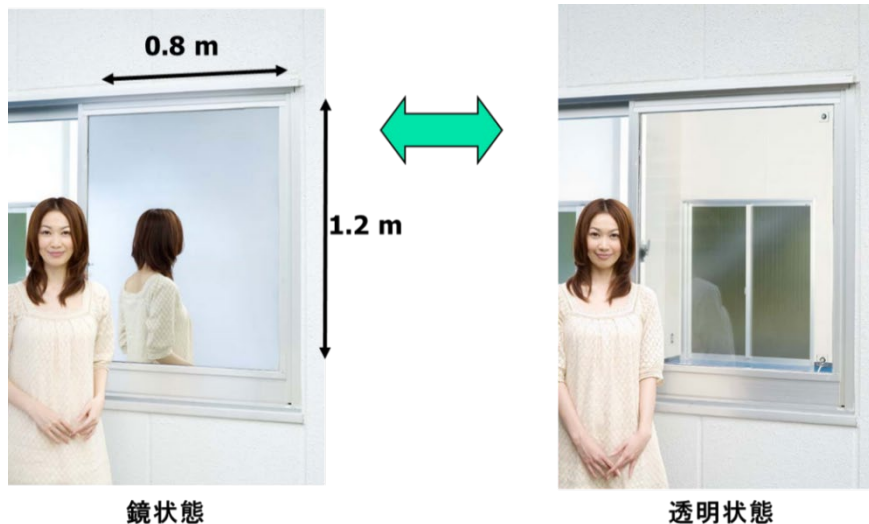
(b)



(c)

図 1 5 環境調和実験棟

産総研中部センター内に建設された環境調和実験棟の建設時の写真(a)。東西南北を合わせて建てられており、窓のある方向が真南を向いている。3階は(c)のような1辺 2.5m の立方体に近い部屋が4つ並んでおり、様々な種類の窓を取り付け、その冷暖房負荷を比較できるようになっている。また、2階部分では太陽光の入射角で温まり方が変化する特殊な壁の試験を行っている。日射遮蔽ガラスの性能は、西向きの窓で大きく発揮されることがわかったことから、西面に窓を新しく設け、2階の部屋と3階の部屋でその冷暖房負荷が比較できるように改造を行った(b)。



晴れ

設定温度 28℃

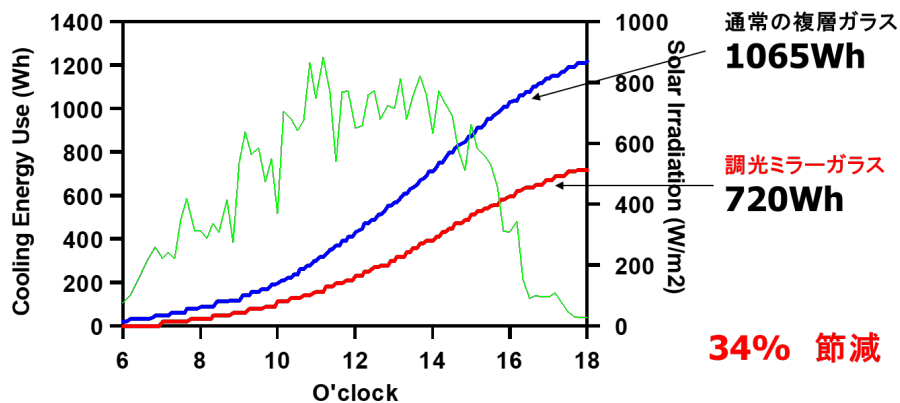


図16 実サイズ調光ミラーガラスとその省エネルギー性能

建物に取り付けることのできる実サイズの調光ミラーガラスを世界で初めて試作し、環境調和実験棟に取り付け、その省エネルギー性能の評価を行った。ペアガラスの内側に Mg-Ni 薄膜と Pd 薄膜の 2 層膜を形成したもので、ペアガラスの中にアルゴンで 4% に希釈した水素ガスを導入することで鏡状態から透明状態に変化する。ペアガラスの中に空気を導入すると透明状態から鏡状態に変化し、ガスクロミック方式によってスイッチングを行うことができる。

このガラスを図 15 に示した環境調和実験棟の 3 階南側の窓に取り付け、鏡状態の調光ミラーガラスを取り付けた部屋について、通常の単板ガラスを取り付けた部屋と冷房負荷を比較した結果が下のグラフである。測定は、暑い夏の日（最高気温 35℃）に行われたもので、鏡状態の調光ミラーガラスの部屋では透明ガラスに比べて冷房負荷が 34% 低減できることがわかった。

ただし、この測定した熱流は、日射が無いときには熱貫流成分を表すが、窓に日射が当たっている時には、窓ガラスで吸収された熱が室内側に再放射される成分と熱貫流成分が合わさったものになっており、これらを分離する必要がある。日射熱取得率は、短波放射として室内に透過する日射量にこの室内側に再



放射する成分を足したものを窓の外側に到達した日射量で割った量である。電磁波として透過する成分は日射計で簡単に計測することができるので、この再放射成分の分離ができれば、熱貫流率と日射熱取得率を実測することが可能となる。

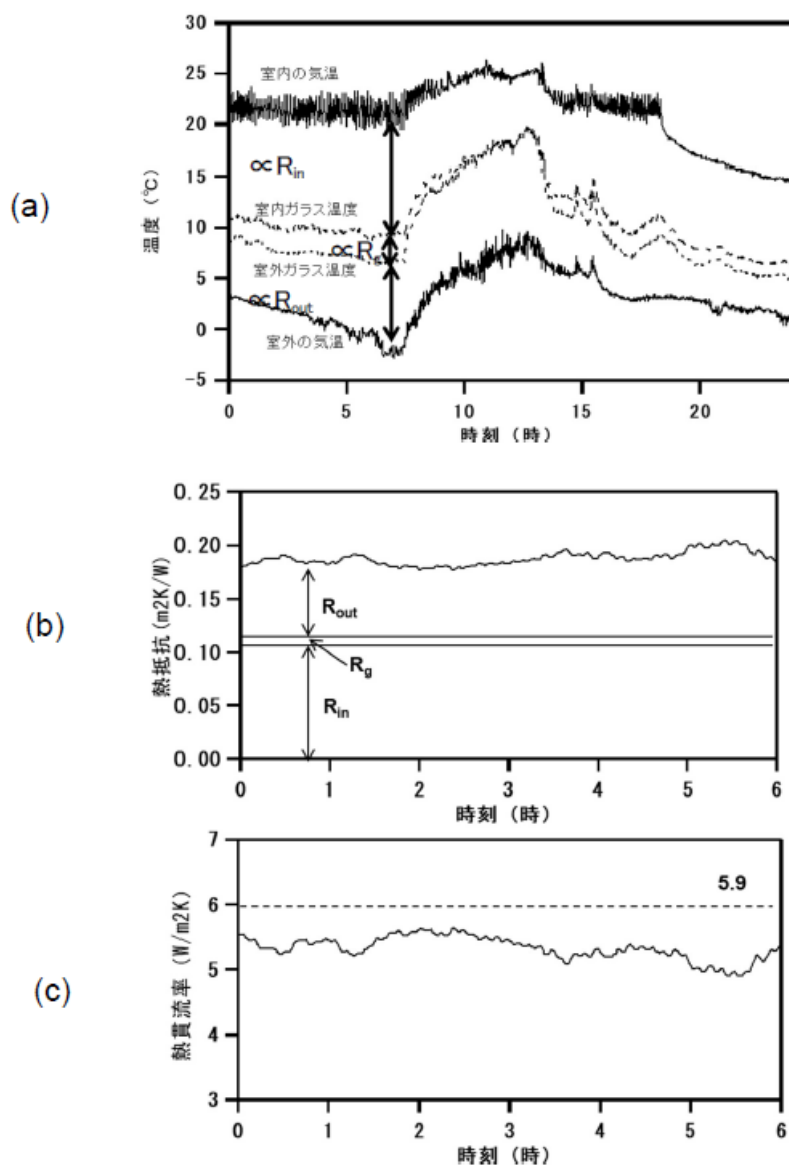


図 17 窓ガラスの実測した熱貫流率

環境調和実験棟に取り付けた厚さ 5mm の単板ガラスについて、外気温、室温、室外側、室内側のガラス温度の 4 つの温度計測 (a) から、表面熱伝達抵抗 ( $R_{out}$ )、室内側の表面熱伝達抵抗 ( $R_{in}$ )、ガラス部分の熱抵抗 ( $R_g$ ) を求めることができる (b)。このグラフからもわかるように、窓ガラスの熱抵抗では、表面熱伝達抵抗が 96% を占めており、ガラス自体の熱抵抗成分はわずかである。また、室外側の表面熱伝達抵抗は室外の風の影響を受けるため変動している (室内側は自然対流で一定)。この全体の熱抵抗の逆数がガラスの熱貫流率となる (c)。5mm の単板ガラスの熱貫流率のカタログ値は 5.9 W/m²K だが、実測した熱貫流率は 5~5.5 W/m²K 程度で、5.9 より小さい。これは、カタログ値では、室外は平均 3m/s 程度の風速の風が吹いていると仮定しているのに対して、実際には風速 2m/s 程度の風しか吹いていないことを反映している。

環境調和実験棟において多くの測定を行って解析することにより、温度計測から吸収再放射成分を求める経験的な手法を確立することができ、これにより、窓ガラスの熱貫流率と日射熱取得率が正確に実測できるようになった。

窓ガラスの省エネルギー性能を計測する上で、最も重要なことは、遮熱による省エネルギー効果（日射熱取得率によって決まる）と断熱による省エネルギー効果（熱貫流率によって決まる）をはっきりと区別することである。実際の窓の省エネルギー効果は、この二つが複合的に関与しているため、これらを区別しないと、何故省エネルギーになっているかという正確な理由を理解することができない。窓の日射熱取得率と熱貫流率が実測できるようになったことで、正確な窓の省エネルギー性能評価が行えるようになった。

この環境調和実験棟は、当初から特に窓ガラスの省エネルギー性能の評価を行うことをメインの目的として建てられたが、そのため、真南を向いた窓で評価を行うことを想定していた。ところが、実際の省エネルギー性能の評価を始めてみると、実は南という方角は、省エネルギー窓にとって、最も省エネルギー性能を発揮しにくい方角であることがわかった。それは、下記のような理由による。

地球が夏熱く、冬寒いのは、地球が、夏は太陽に近づき、冬に遠ざかるわけではなく、太陽光の地面に対する入射角が、夏は垂直に近い角度で入射するのに対して、冬は斜めの角度で入射するためである。大抵の窓は地面に垂直に立っているから、特に南に近い方角では、窓に対する太陽の入射角の関係は、ちょうど夏と冬で逆になり、冬は窓に対して垂直に近い角度で入射するのに対して、夏は斜めに入射することになり、そのため、窓を通して入ってくる日射量は冬の方が夏よりもはるかに多い（真南を向いた窓から入ってくる1日の日射量は、1月は7月の約3倍）。つまり南に近い窓では、透明なガラス自身が、冬は多くの日射を取り入れ、夏は日射を遮るという自動調光を既に行っているため、スマートウィンドウによる更なる調光の効果はそれほど小さくなる。

これに対して、西や東に向いた窓では、夏の日射は冬の日射の2倍程度大きく、これらの方角では、スマートウィンドウの効果が大きく、大きな省エネルギー性能を発揮することができる。そこで、環境調和実験棟の西側の壁面に窓を設け、2階と3階の窓で計測を行い比較することで省エネルギー効果の検証ができるように改造を加えた。もともとこの環境調和実験棟は、目的に応じて部屋の改造が容易に行えるようにしてあったため、この改造も比較的簡単に行うことができた。この改造により、方角の違いに対するスマートウィンドウの省エネルギー効果についても正確に評価できるようになった。

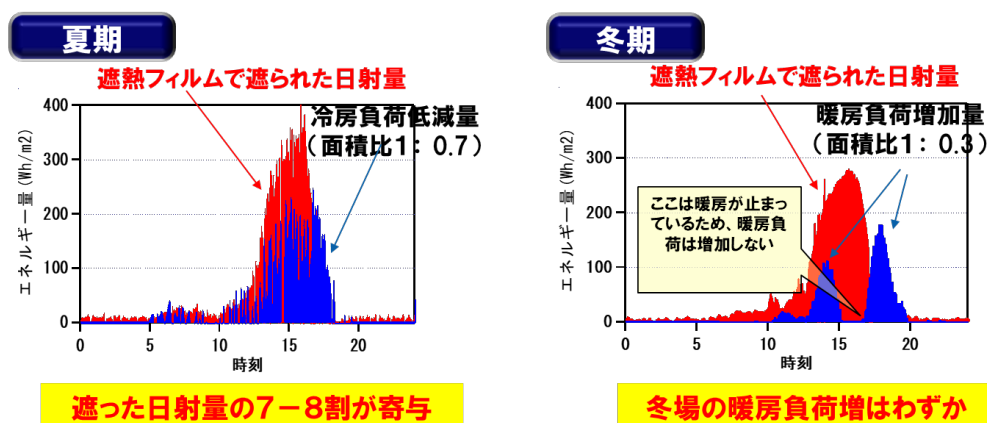


図18 東レが開発した日射遮蔽フィルムの省エネルギー効果 [39]

東レが開発した新しい日射遮蔽フィルムを環境調和実験棟の西側の窓に取り付け計測した省エネルギー効果。夏季、冬季共に赤いグラフは日射遮蔽フィルムが遮った日射量、夏季の青いグラフは、この日射遮蔽による冷房負荷の低減量、冬季の青いグラフは日射遮蔽による暖房負荷の増加量を示す。比較すると、夏季は遮った日射量の7割が冷房負荷低減に寄与しているのに対して、冬季は遮った日射量の3割しか暖房負荷が増加しておらず、日射遮蔽フィルムの欠点とされる冬季の暖房負荷の増加が抑えられていることがわかった。

この環境調和実験棟で、スマートウィンドウや日射コントロールフィルムの省エネルギー効果を測定して欲しいという依頼があり、共同研究によってこれに対応した。中でも、NEDO プロジェクト「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」において東レが開発を進めていた日射遮蔽フィルムについては、このプロジェクトの中で、このフィルムによる省エネルギー効果の評価を担当した[39]。日射をコントロールするフィルムの省エネルギー性能の評価に関しては、そのフィルムがコントロールした日射量だけでなく、その日射のコントロールが、冷暖房負荷にどのように影響したかが重要である。環境調和実験棟において、窓ガラスの実際の熱貫流率と日射熱取得率が計測できるようになったことで、この遮熱フィルムで遮られた日射量の内、どの程度が冷暖房負荷に寄与しているかを明らかにすることができ、本プロジェクトで開発された遮熱フィルムの有用性を実証することができた。このような計測法は、この環境調和実験棟における実験において初めて行うことができるようになった新しい測定手法であり、省エネルギー性能の評価としては最も進んだものとなる。

以上、産総研中部センターで行ったスマートウィンドウ用材料開発の概要を紹介したが、このようなスマートウィンドウ用の材料の開発について、その省エネルギー効果の検証も含めて包括的に行っている研究グループは日本で唯一であり、この分野における日本の研究の発展に大きく寄与することができた。電気化学会の下に「クロモジェニック研究会」という調光材料の研究を行う研究者による研究会があるが、2010年から2020年まで吉村が研究会の主査（代表）を務めていたことから、同研究グループで行っている研究会の主催する電気化学会のクロミック材料に関するシンポジウムでは、毎年同研究グループから2～3件の発表を行い、この分野における研究の活発化に貢献した。

文責：吉村

#### 【参考文献】

- [1] Nickel oxide electrochromic thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering, 吉村和記、三木健、種村榮, Japanese journal of applied physics, Vol. 34, pp.2440、1995.
- [2] Cross-sectional Observation by HRTEM of the Structure of Nickel Oxide Electrochromic Thin Films in the As-deposited State and the Bleached State, 吉村和記、三木健、種村榮, Material Research Bulletin, Vol.32, No.7, pp. 839 - 845、1997.
- [3] Electrochromic Properties of Niobium Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering, 吉村和記、三木健、種村榮, Journal of the Electrochemical Society, Vol.144, No.9, pp. 2981 - 2985、1997.
- [4] TiO<sub>2</sub> Electrochromic Thin Films by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering, 吉村和記、三木健、種村榮, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. A15, No.5, pp. 2673 - 2676、1997.
- [5] Electrochromic properties of nickel oxide thin films prepared by the sol-gel method, 三木健、吉村和記、多井豊、田澤真人、金平、種村榮, Proceeding of Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIV, Vol.2531, pp.135、1995.
- [6] Durability of electrochromic glazing, Junichi Nagai, G. D. McMeeking, Yumiko Saitoh, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol.56, pp. 309-319、1999.
- [7] Solar Energy Transmittance of Translucent Samples : A Comparison Between Large and Small Integrating Sphere Measurements, B. Chevalier, M.G. Hutchins, A. Maccari, F. Olivea, H. Oversloot, W. Platzer, P. Polato, A. Roos, J.L.J. Rosenfeld, T. Squire、吉村和記、Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 54, pp.197 - 202、1998.
- [8] H5 年度第1回産業用等ソーラーシステム実用化技術開発委員会並びに第1回技術部会合同委員会資料
- [9] Optical Switching of Mg-rich Mg-Ni Alloy Thin Films, 吉村和記、山田保誠、岡田昌久, Applied Physics Letters, Vol. 81-25, pp.4709 - 4711、2002.
- [10] 「省エネルギー特性に優れた調光ミラーガラスの創製」, 吉村 和記, 応用物理, 79 巻, pp.628 - 632、2010.
- [11] Degradation of Switchable Mirror Based on Mg-Ni Alloy Thin Film, 吉村和記、山田保誠、包山虎、田嶋一樹、岡田昌久, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, pp. 4260 - 4264、2007.
- [12] Titanium-Buffer-Layer-Inserted Switchable Mirror Based on Mg-Ni Alloy Thin Film, 包山虎、山田保誠、岡田昌久、吉村和記, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, pp. L588 - L590、2006.
- [13] Optical switching property of Pd-capped Mg-Ni alloy thin films prepared by magnetron sputtering, 吉村和記、包山虎、山田保誠、岡田昌久, Vacuum, Vol. 80, pp.684 - 687、2006.
- [14] The effect of polymer coatings on switching behavior and cycling durability of Pd/Mg-Ni thin films, 包山虎、山田保誠、岡田昌久、吉村和記, Applied Surface Science, Vol. 253, pp. 6268 - 6272、2007.
- [15] Metal Buffer Layer Inserted Switchable Mirrors, 包山虎、田嶋一樹、山田保誠、岡田昌久、吉村和記, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 92, pp. 216 - 223、2008.
- [16] Effect of deposition conditions on the response and durability of an Mg<sub>4</sub>Ni film switchable mirror, 包山虎、山田保誠、田嶋一樹、岡田昌久、吉村和記, Vacuum, Vol. 83, pp. 486 - 489、2008.
- [17] Optical switching durability of switchable mirrors based on magnesium-yttrium alloy thin films, 山田保誠、三浦真由、田嶋一樹、岡田昌久、吉村和記, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 117, pp. 396 - 399、2013.

- [18] Film thickness change of switchable mirrors using Mg-Y alloy thin films due to hydrogenation and dehydrogenation, 山田保誠、三浦真由、田嶋一樹、岡田昌久、吉村和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 126, pp. 237 - 240, 2014.
- [19] Pd distribution of switchable mirrors based on Mg-Y alloy thin films, 山田保誠、三浦真由、田嶋一樹、岡田昌久、吉村和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 120, pp. 631 - 634, 2014.
- [20] Influence on optical properties and switching durability by introducing Ta intermediate layer in Mg-Y switchable mirrors, 山田保誠、三浦真由、田嶋一樹、岡田昌久、吉村和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 125, pp. 133 - 137, 2014.
- [21] Improving the optical properties of switchable mirrors based on Mg-Y alloy using antireflection coatings, 山田保誠、北村駿太郎、三浦真由、吉村和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 141, pp. 337 - 340, 2015.
- [22] 特許第 6332820 号、ガスクロミック調光機構, 吉村和記
- [23] Gas and humidity analyses in gasochromic processes of switchable mirrors, 山田 保誠、吉村 和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 233-, pp.111389-1-111389-9, 2021.
- [24] Switching properties of switchable mirrors using palladium-ruthenium catalytic layers, 山田 保誠、大浦 真理子、吉村和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 183, pp.48-51, 2018.
- [25] Room-Temperature Hydrogen Sensor Based on Pd-Capped Mg<sub>2</sub>Ni Thin Film, 吉村和記、山田保誠、岡田昌久、田澤真人、金平, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 43, pp. L507 - L509, 2004.
- [26] New hydrogen sensor based on sputtered Mg-Ni alloy thin film, 吉村和記、包山虎, *Vacuum*, Vol. 83, pp. 699 - 702, 2008.
- [27] 特許第 5548479 号、単結晶微粒子の製造方法、金平.
- [28] Thermal hysteresis control of VO<sub>2</sub> (M) nanoparticles by Ti-F codoping, 岡田昌久、武山明弘、山田保誠, *Nano-Structures & Nano-Objects*, Vol. 20, pp.100395, 2019.
- [29] 「サーモクロミックフィルムの開発」、小山博和、山本昌一、熊谷丈範、太陽エネルギー学会誌、Vol.43,p.242, 2017.
- [30] Fast synthesis of monoclinic VO<sub>2</sub> nanoparticles by microwave-assisted hydrothermal method and application to high performance thermochromic film, 岡田昌久、久野睦美, 山田保誠, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 255, pp.112311, 2023.
- [31] Low-temperature chemical fabrication of Pt-WO<sub>3</sub> gasochromic switchable films using UV irradiation, 西澤 かおり、山田 保誠、吉村 和記, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 170, pp.21-26, 2017.
- [32] Low-temperature chemical fabrication of WO<sub>3</sub> gasochromic switchable films: A comparative study of Pd and Pt nanoparticles dispersed WO<sub>3</sub> films based on their structural and chemical properties, 西澤 かおり、山田 保誠、吉村 和記, *Thin Solid Films*, Vol. 709, pp.138201, 2020.
- [33] Control of anisotropic diffraction in liquid-crystal composite volume gratings, 荻原昭文、堀口昌吾、垣内田洋、田澤真人、吉村和記、小野浩司, *Optics Letters*, Vol. 33, pp. 1521 - 1523, 2008.
- [34] Thermoresponsive mobility of liquid crystals and reactive mesogens during photopolymerization-induced phase separation, 垣内田洋、 荻原昭文, *Physical Review E*, Vol.106, pp.044704, 2022.
- [35] A new type of gasochromic material: conducting polymers with catalytic nanoparticles, C.-W. Hu, Y. Yamada and K.Yoshimura, *Chem. Communication*, Vol. 53, pp. 3242 - 3245, 2017.
- [36] High contrast gasochromism of wet processable thin film with chromic and catalytic nanoparticles, C.-W. Hu. Y. Yamada, K. Yoshimura, A. Takahashi, H. Watanabe, K. Tajima. T. Kawamoto, *Mater. Chem. C*, 6, pp. 4760-4764, 2018.
- [37] Preparation and characterization of gasochromic switchable-mirrorwindow with practical size, 吉村和記、山田保誠、包山虎、田嶋一樹、岡田昌久, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, pp.2138-2142, 2009.
- [38] 「省エネルギーのための調光窓ガラス」、吉村 和記、金属、pp. 769 - 774, 2012.
- [39] 「遮熱技術：革新的次世代遮熱フィルムの開発」、坂本純、NEDO 省エネルギー技術フォーラム.



## Chapter 5 可視光から赤外領域での光学測定と機能設計

SS 計画のうち、田澤の担当した研究では可視光領域から室温付近の熱放射の波長領域までの光の反射・透過・放射について取り扱ってきた。ここでは、私が SS 計画及び関連分野において進めていた主たる研究について、所感を交えつつ概観する。

### 5-1 前書き

太陽光や熱放射を含む空間の電磁波（光）は、直角の方向を向いた電場と磁場の強度が交互に交番することによって、横波として空間を伝わる。交番の頻度を表す振動数という特性を有し、電磁波の伝搬速度と合わせて波長という指標が得られる。多くの場合、きわめて多数のあるいは連続した波長とともに電場や磁場の方向（偏光状態）もさまざまであり、これらの組み合わせによって伝播する光は多様な特性を示す。そこで、エネルギー伝播の機能を有する電磁波を振動数によって分解することで分光学が生まれ、さまざまな物質の光に対する応答を調べることで、光物性の研究がすすめられてきた。光物性を調べるうえで偏光状態の変化も重要な性質であり、旋光性の利用やエリプソメトリーなどの発展がみられる。

工学の観点からは、物質の振動数依存性を人為的に制御し、利用することで有用な機能を手にすることができる。特に、特定の波長領域に応じて反応が顕著に変化する特性を波長選択性と呼ぶ。

私が SS 計画を進めるうえで、基礎的な考えとしたのは光のこのような性質をできるだけ使おうということであった。すなわち、SS 計画の観点から物質自身の有用性を調査したり、光の波長程度の構造に起因する干渉を利用することによる新しい機能を持つ薄膜構造を設計することであった。

次節からはトピックス別に述べる。

### 5-2 低放射率ガラス

低放射率ガラスは、ガラスに薄膜を堆積させることによって、可視光はよく透過するが常温の熱放射である赤外光はよく反射するといった波長選択性を示す。この性質は、十分な透明性を有すると同時に赤外領域での放射率が低いため、Low-E ガラスとも呼ばれる。建築窓材料としてペアガラスに組み込むことで窓の断熱性を高め、ガラスの基本的な特徴である透明性を維持しつつ居住快適性を保つために必要な冷暖房負荷を低減させることができる。

機能を効率的に実現するためには、反射率や放射率あるいは薄膜構造を構成する物質の複素屈折率の波長依存性がカギとなる。そこで、可視光から赤外光にわたる波長領域において適切な光学特性データの精密な知識が必要であった。なお、本特性とは異なり、波長選択性として太陽光の波長領域でのみ吸収率が高い材料や薄膜構造についても、主に太陽熱温水器に使われる選択吸収面として広く研究が進められていた。

測定手法としては、可視光領域においては、紫外可視分光光度計によって分光透過率や絶対反射率の測定を行ったほか分光エリプソメトリーを用いた。赤外光領域においては FT-IR を用いて斜入射で P 偏光、S 偏光、それぞれの直線偏光での絶対反射率を求め、さらに Humphrey-Owen チャート<sup>1)</sup>を用いて屈折率を決定した。

#### 1) 可視光領域での測定、特にエリプソメトリー

米国ルドルフ社製 S2000 型（測定波長範囲：350nm-700nm）を使うという幸運に恵まれた。当装置は研究を始めたころに名工試に設置されたものであり、後に聞いた話では本エリプソメーターは国内に 2 台という貴重さであった。導入には大変な苦労があったものと思われる。先人に感謝したい。

当時、エリプソメトリーの原理自体は古くからわかっていたにもかかわらず、測定手法は null 法（消光法）が主体であり、時間がかかり労力も有する測定法であったが、コンピュータの発展や検出器や回転機構、光学素子の発展により null 法以外の（例えば、回転偏光子法や回転検光子法）の発展が急速に進んだと理解している。特にパーソナルコンピュータ（PC）の普及により、エリプソメトリーでは避けられないフィッティング、分散関係のモデル構築や薄膜光学計算が手軽にできるようになったことが重要であった。個人的には、エリプソメトリーの薄膜光学測定に対する能力の高さに感動し、その後の研究活動においてエリプソメトリーは重要なパートナーとなった。

ルドルフ S2000 型は回転偏光子法を採用しており、計測の制御やフィッティング計算のために PC が付属していた。しかしながら、エリプソメーターの制御に重点を置いており、偏光解析には不十分であった。

そのため、測定データの解析のため薄膜光学計算やデータ解析には、当時の NEC PC98 上でソフトウェアを自作した。自作ソフトであればフィッティングなどの方法に自由度があるため、自分なりに工夫を凝らしてソフトウェアの開発を行った。

余談であるが、当時エリプソメトリーを専門に研究を行っていたスウェーデンの Linköping 大学の Prof. Hans Arwin と偶然に知り合い、彼のもとに数か月滞在の機会を得ることができた。彼のもとには、自作も含め、紫外領域から赤外領域まで、測定原理もさまざまなエリプソメーターがそろえられており、複数回にわたって滞在できたことは幸いであった。また、偏光解析の際の最初のデータが必要であることに加え、すべての物質で光学定数を測定することは困難であるため、文献データがどうしても必要になる。その際に E. D. Palik 編の書籍「Optical constants of solid」の volume 1 と 2 が大いに役に立った。当時の光学定数を知る上でのバイブルであり、その後、自分自身が volume 3 の 1 節<sup>2)</sup> を共著で担当することになるうとは、予想もしていなかった。

本手法を使った最初の研究は、低放射率ガラスが対象であった。代表的な ITO 薄膜や SnO<sub>2</sub>:F 薄膜付きのソーダライムガラスを測定試料とした。結果として、古典的なドルーデモデルを用い、数 10nm 程度の表面凹凸を光学的に確認することができた<sup>3-5)</sup>。

低放射率ガラスの透過率と反射率のスペクトルを図 1 左に示す。可視領域から近赤外の範囲に限られるが、Sample A B とともに、可視領域での透過率が高く、赤外領域に入ると反射率が優位となる波長選択性がわかる。透過・反射スペクトルだけであっても詳細な解析をすれば、このほかにも多くのことが分かるがここではここまでにとどめておく。

一方、分光エリプソメトリーの手法を用いると表面層の情報を得ることができる。図 1 右はエリプソメトリックパラメータと呼ばれる  $\Delta$  と  $\psi$  の測定結果と計算結果である。エリプソメトリックパラメータとは、サンプル表面で反射された光の偏光状態の変化を表し、分光エリプソメーターで測定される。サンプルの屈折率や膜構造などを反映するため、光学モデルを用いたシミュレーション結果と測定結果を一致させることによって光学モデルの最適化を通して、サンプルの屈折率や膜構造などを得ることができる。

本研究では、表面層の考慮の有無がフィッティングに大きな影響を与えることが明確となった。光の強度のデータでは得られない情報が、位相を何らかの形で寄与させることによって新たな情報が得られるという典型例であるといえる。もっとも位相を使うためにはコヒーレント長が十分でなくてはならず、この測定においては光源が水銀灯であり、基板の表裏からの反射光の干渉は得られなかった。そのため、基板裏面の影響については、インコヒーレントな取り扱いをするか、あるいは基板をウェッジ状とし、裏面からの反射の影響をなくす必要があった。なお、コヒーレント長が十分なレーザーを使ったエリプソメトリーもあったが、単色光であることと強度の不安定性によって、我々の目的に応じた測定は、できていなか

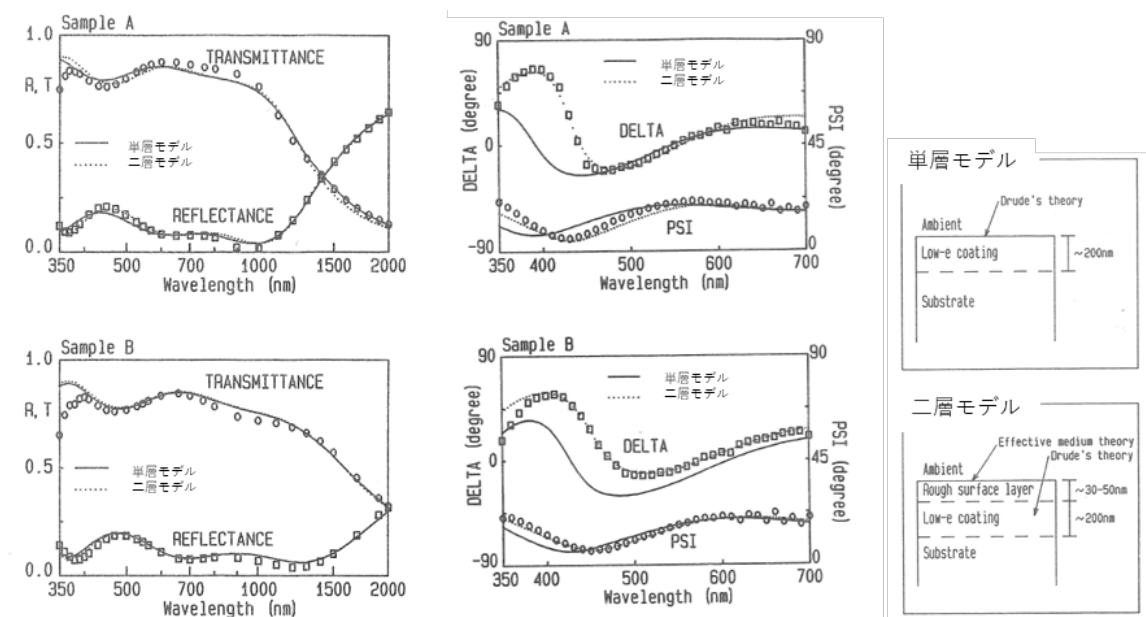


図 1 透明導電膜の分光反射・透過率とエリプソメトリックパラメータ（右の小図は偏光解析に用いた薄膜構造）

ったように思う。

また、本解析において有効媒質近似の利用は必須である。今回の表面層の典型的なスケールは数 10nm であった。有効媒質近似は不均一な層を均一とみなして物性を計算する手法であり、測定光の波長から見た適用可能範囲は常に問題となる。本測定では測定波長範囲が 350nm から 700nm であり、適用範囲としては結果的に問題なかった。

## 2) 赤外測定

室温付近での熱放射の波長領域を対象とする赤外分光エリプソメーターは、最近になって市販されるようになったが、当時はラボレベルでも見当たらなかった。偏光子や検出器などの素子が十分に開発されていなかったことであろうが、連続波長の光源でエリプソメーターに使えるような十分な強度で可干渉性のあるものがなかったように思う。赤外分光光度計についてもそれまで大変高価だった FT-IR が一般の実験室に急速に導入され始めてから少し経った時期であった。

当時名工試で使っていた日本分光製の FT-IR で斜入射の各直線偏光の絶対反射率を測定し、図 2 に示す Humphrey-Owen チャート<sup>1)</sup>を用いて複素屈折率を測定した。本チャートではさまざまな複素屈折率を仮定し、ブリュースター角を挟む二つの入射角での絶対反射率の s 偏光、p 偏光の反射率比を求め、チャート化したものである。これを使えば、測定された反射率比から複素屈折率を得ることができる。個人的には、このチャートを使う手法は、後に博士論文に記述したアイディアのもととなった。

Humphrey-Owen チャートによって常温の熱放射領域である赤外領域における複素屈折率を決定することができ、同時に図 2 に示すように、エリプソメーターによって決定された分散式の赤外領域への拡張の妥当性を確認した<sup>5)</sup>。また、この方法では、分散モデルを用いず波長ごとに光学定数を決定できるため、分散式の適用が困難な領域でも適用可能である。

## 5-3 アルミナセラミックス

物質の光に対する応答として、反射や透過以外に散乱がある。多くは透明性を有する物質のランダムな内部構造（光学特性）の不均一性によるものであるが、ランダムな粗表面を原因とする散乱も同時に起こる。特に不均一性の空間スケールが、作用する電磁波の波長とどのような関係にあるかによって、取り扱いが異なり、きわめて困難となる場合も多い。この問題については、当時以前より興味を持っていたが、サンシャイン計画においてアルミナセラミックスを対象とした次の研究機会を得た。

当時はサンシャイン計画の薄膜シリコン太陽電池の研究において、光閉じ込め効果をより効果的にするために光散乱性の基板を用いることが検討されており、その候補の一つとしてアルミナセラミックスが取りざたされていた<sup>6)</sup>。そこで、アルミナの太陽光の波長領域での詳細な特徴を見るため、表面に波長程度あるいはそれ以下の不均一性を有し、波長以上の粒径の異なる 3 種類の EPROM 用アルミナセラミックスの半球反射率を測定した。

粒径 3 – 5  $\mu\text{m}$ 、11 – 13  $\mu\text{m}$ 、28 – 34  $\mu\text{m}$  の 3 種類のアルミナセラミックスを対象として、500 から 1000  $\text{cm}^{-1}$  の波数領域で半球反射率を測定した。本波数領域には複素屈折率の虚数部が大きく反射率の高いレストストラーレンバンドが含まれており、反射スペクトルには極表面の構造が強く影響を与える。得られた反射スペクトルは  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  単結晶の反射スペクトルと明らかに異なっていたが、その原因は表面の微構造の影響であるとし、Anderson と Ribbing の式<sup>7)</sup>を使って depolarization factor の分布を求めることできた<sup>8–10)</sup>（図 3）。Depolarization factor は、形状を表現する方法であり、分布を求めることは、アルミナセラミックス表面の測定範囲での形状を特徴づけるものである。

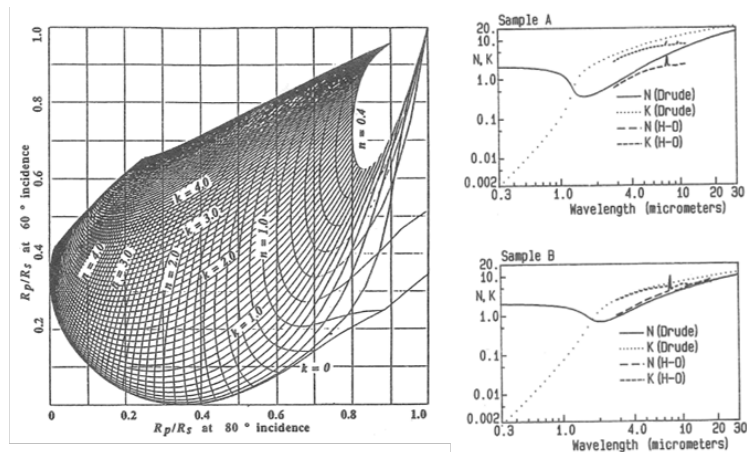


図 2 入射角の異なる偏光反射率を縦軸と横軸にした Humphrey-Owenチャート（左図）。本チャートを用いて得られた複素屈折率（H-O）（右図）。エリプソメトリーによって得られたドルーデモデルによるデータ（Drude）も併せて示す。

## 5.4 天空への熱放射

サンシャイン計画の担当部分の研究を進める中で重要なのは、実用的な熱放射の理解と各材料の放射特性とその制御であった。特に「材料の研究」において放射冷却材料に関する研究を担当し、さまざまな材料について選択放射性などを調べた。また、薄膜構造などを設計し、各種機能を有する放射冷却面を設計、試作した。

なお、いわゆる大気窓（のうち、室温付近での熱放射が支配的な8から13 $\mu\text{m}$ 付近の波長領域）や放射冷却に関連する選択放射性については昔から知られており数多くの研究があるが、材料特性のみで低温が得られるなど工学的にも魅力的なことから、現在でも研究が続けられており、最近でも *nature* などに掲載例がある。

宇宙への放射は地球の温度を下げる唯一の原理であるため、最近の地球沸騰化の課題解決からはもっと利用を考えるべきと思う。地球全体ではなく地表を冷やす放射冷却は、廃熱先が宇宙の場合もあるが多くの場合、気象に応じて様々な高度の大気ということになるため、放射冷却という現象は気象の影響を多く受ける。雨天時はもちろん、湿度の高い気候においてもその能力は発揮しないことに注意すべきである。この観点からは、もっとも適した気候は「砂漠」であり、過去には露天温度の低い乾燥気候においても空気中から水を得るために放射冷却面に結露させるという研究があった。さらに、使用環境の断熱性などの熱的環境は大変重要であり、最大限の考慮が必要である。過去の研究においては、何重もの断熱箱にいれての冷却性能の研究が初期にあったし、風の影響を受けない工夫のためのカバーも重要である。このカバーには熱領域の赤外光は透過し、高度な耐候性と断熱性が必要であるが、このようなカバーはなかなか見当たらず、この分野の研究の対象となっている。

ここでは、放射冷却に関連する材料について様々に行った研究について順次述べる。

### 1) 白色ペイント

太陽光波長領域で反射率が高く、赤外領域で放射率が高いといった波長選択放射性を示す最も身近な存在は白い色のペンキ塗装である。従って白色ペンキ塗装により放射冷却を利用していることになるが、当時は、放射冷却について、気象用語として使われていたものの社会の理解も進んでおらず、特に近赤外領域（太陽光領域の赤外部分）の取り扱いがどの程度意識されているのかが気になった。そこで、当時の市販の白色塗料の選択放射性を調べた<sup>12-13)</sup>。

測定対象とした白色塗料は「白色」と明記され市販されていた19種類とした。測定の結果（図4）、太陽光反射率の平均値は78%であったが、最大値85%、最小値59%でありばらつきがあったが赤外放射率については、太陽光反射率ほどばらつきは見られず、室温の黒体放射で重みづけをした平均として91%以上の結果となった。この特性から太陽光存在下での放射冷却の可能性が期待される。そこで、比較的放射率が高い3種類の白色塗料について、名古屋の気象データをもとに時刻別の放射冷却能の計算を行った。その結果、冬季の晴天時には日中でも放射冷却が起こるが、夏季には最も特性の優れた白色塗料でも日中の放射冷却には至らない。もっともあくまで名古屋の気象データを用いた結果であることに留意する必要がある<sup>11-12)</sup>。また、風の影響が放射冷却には避けられないため、別途調べ合わせてカ

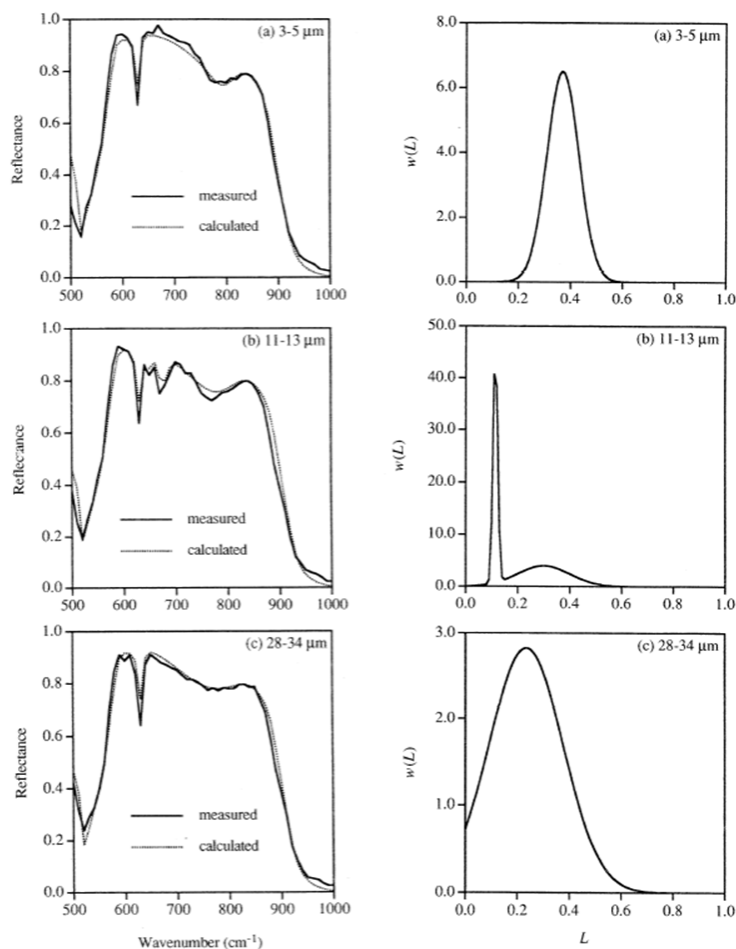


図3 アルミナセラミックスの反射スペクトル（測定値と計算値）及び計算に用いたdepolarization factor (L) の分布



バーの効果について確認した<sup>13)</sup>。

## 2) 選択放射材料

前述のように、太陽光によって暖められた地球から熱が奪われるのは放射冷却によるものであり、主に大気の窓と呼ばれる波長 8 から 13  $\mu\text{m}$  の領域を通して赤外光の形で熱を放出する。そこで、大気の窓領域でのみ放射率が高い材料があれば、効率的に熱を捨てることが可能となり、この材料のことを選択放射材料と呼ぶ。実際には、単位面積当たりの放射量は黒体表面が最も高く、選択放射材料の単位面積当たりの放射量は黒体に及ばない。

しかしながら大気の窓領域以外で反射率が高いことから、黒体よりも低い温度を得ることができる。また、膜構造を有する選択放射材料にはさまざまな機能を付与することができる<sup>14-17)</sup>。しかし、黒体と比較して選択放射材料は低温が得られるものの単位時間に捨てることのできる熱量は限られており、用途を厳選する必要がある。

当時、一酸化ケイ素 ( $\text{SiO}$ ) 膜を使った選択放射材料は知られていたが、一般に酸化物などの無機材料は大気の窓領域付近に特徴的なスペクトルを有する。そこで、改めて無機材料膜の選択放射性による放

射冷却能を調べた<sup>14, 15)</sup>。放射冷却用の選択放射材料は基本的に屋外設置が想定されるため、耐候性の観点から無機系材料での探索を行った。数種の無機系膜を用いた選択放射材料の放射冷却能の計算をラジエータと大気の放射率の波長分布と角度分布を考慮して行った。その結果、次の知見を得た。①  $\text{SiO}$  を用いた場合が最も大きな放射冷却能を与えた。図 5 はアルミニウム基板上の  $\text{SiO}$  膜の赤外反射スペクトルであり、大気の窓領域で特異的に反射率が低い、すなわち放射率が高いことが分かる。② 各材料には、最低の温度を得るためのそれぞれの最適の膜厚が存在し、 $\text{SiO}$  の場合、約 1  $\mu\text{m}$  であった。③ ラジエータの断熱が不完全な場合、最適の膜厚は理想的に断熱された場合とは異なる。④  $\text{SiO}$  を用いたラジエータを直射日光に暴露した場合、太陽光のうち、特に可視領域の光をカバーなどで排除する工夫が必要である。

さらに、当然ながら大気は、屋内など天空に暴露されていない場合も放射熱伝達に影響を与える。図 6 に、湿度 40 % 時の室内温度での 2 m の距離の室内空気の透過スペクトルを示すが、室内においても 8 から 13  $\mu\text{m}$  の波長領域で透過率が高いことがわかる。当

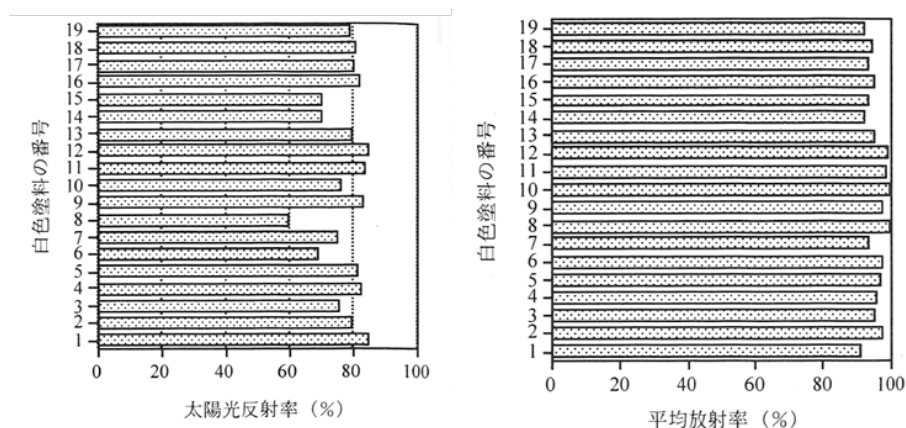


図 4 市販の各種白色塗料の太陽光反射率と平均放射率

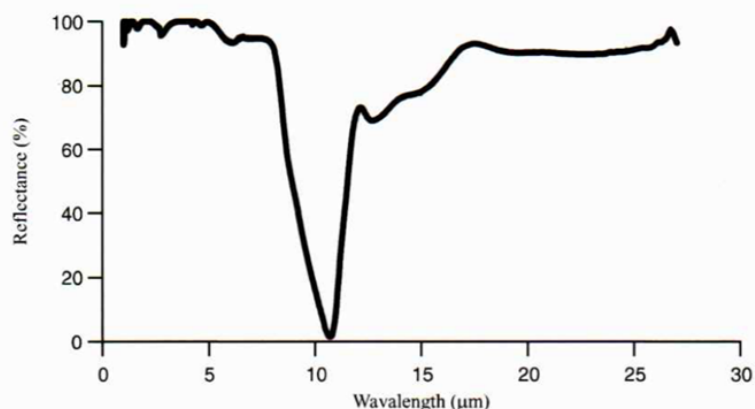


図 5 アルミニウム基板上  $\text{SiO}$  膜の反射スペクトル。およそ

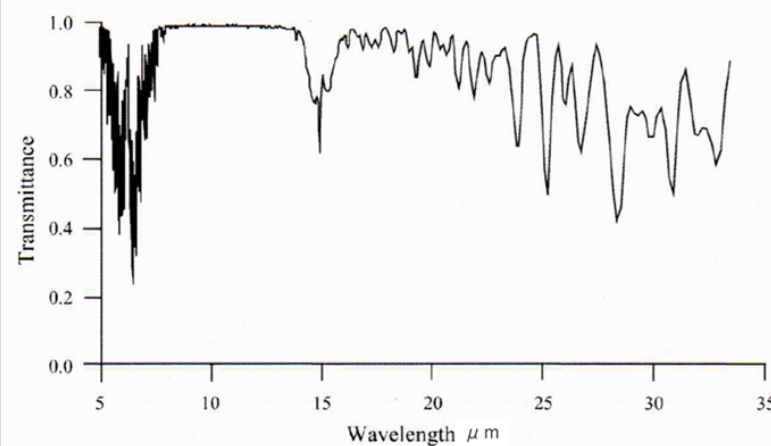


図 6 2 m の距離における大気分光透過率 (湿度 40 % 時)。

時、熱放射を積極的に用いた暖房装置が普及し始めていたこともあり、屋内における放射の影響についても調べた<sup>18)</sup>。室内用選択放射材料については、研究発表を知った暖房メーカーに興味を持っていただき、製品への適用検討までされたことを記憶している。

## 5-5 サーモクロミック材料を第二層とした選択放射材料

選択放射材料の波長選択性の原理は、波長  $10\ \mu\text{m}$  程度で大きな消衰係数(あるいは複素屈折率の虚数部分)を有する膜の膜厚を最適化し、同時に下地に反射率の高い物質を組み合わせることにより、大気窓領域では膜内からの放射が支配的であり、それ以外の波長領域では下地による反射が支配的とすることにある。従って、下地として反射率が例えば温度によって大きく変化する材料を用いれば、この膜構造は、温度によって疑似黒体あるいは選択放射材料となり、新たな機能を有することが期待できる。そこで選択放射材料への機能性の付与の一つとして、二酸化バナジウム系サーモクロミック材料を第二層として使うことを考案した。サーモクロミック材料は室温付近の相転移温度において光学定数が大きく変化するため、放射冷却と組み合わせることによって、安定した温度が得られる素子となりうるのではないか、という発想である。

図7に考案した構造を用いたスカイラジエータの概略を示す。二酸化バナジウム系サーモクロミック層の厚さは、高温状態において  $10\ \mu\text{m}$  付近の赤外光が透過しない程度とし、 $\text{SiO}$  膜の厚さは  $1\ \mu\text{m}$  とした場合の放射冷却機能をシミュレーションによって調べることにした。

そのためには、薄膜構造を設計することになるが、 $\text{SiO}$  層とサーモクロミック層の光学定数が不可欠であった。そのため、両層について光学定数を求めた<sup>19-22)</sup>。当時、二酸化バナジウム結晶の光学定数は発表されていたものの、二酸化バナジウム系薄膜についての光学定数は求められておらず、関連論文は引用数が多い。

図8に放射冷却能の計算結果を示す。 $\text{VO}_2$ 系サーモクロミック層の相転移温度  $T_t$  において、放射冷却能が正負逆転する。すなわち、 $T_t$  より高温においては大気への放射冷却能が正のため冷却が起り、 $T_t$  より低温においては大気からの放射を吸収し温度が上昇することを意味する。単位面積当たりのパワーは小さいものの、原理的には材料のみによって安定した温度が得られることになる。相転移温度における放射スペクトルの変化については実験でも確認された<sup>20-26)</sup>。

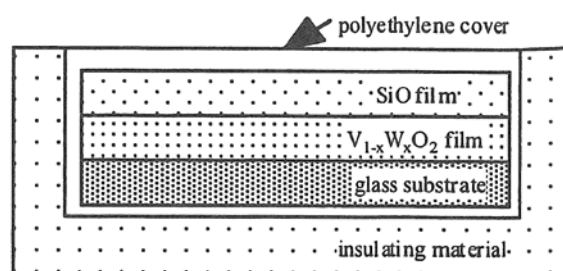


図7 二酸化バナジウム系サーモクロミック薄膜を第二層としたスカイラジエータの概要と試作品の反射スペクトル

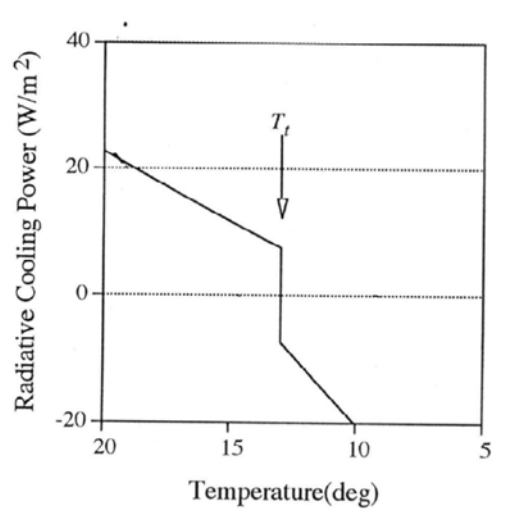


図8 サーモクロミック層を第二層とした場合の放射冷却能の温度依存性。 $T_t$ で放射冷却能が正負逆転するため、放射冷却により一定の温度が得られる。

文責：田澤

### 【文献】

1. S. P. F. Humphreys-Owen, "Comparison of reflection methods for measuring optical constants without polarimetric analysis, and proposal for new methods based on the Brewster angle", Proc. Phys. Soc., vol. 77, pp. 949-957 (1961)
2. M. Tazawa, A. Hadni, "Silver Chloride (AgCl), Silver Bromide (AgBr), Silver Iodide (AgI)", Handbook of optical constant volume 3, pp. 553 (1998).
3. M. Tazawa, K. Yoshimura, S. Tanemura: "Ellipsometric determination of optical constants of ITO low emissivity film in visible region", Proc. 2nd Asian Thermophysical Properties Conf., pp. 487-490 (1989).
4. 田澤真人、吉村和記、種村榮：「透明導電膜の偏光解析法による評価」、光学、Vol. 19, pp. 245-248(1990).

5. 田澤真人、吉村和記、種村榮：「低放射率膜の光学的特性」、太陽エネルギー、Vol. 17、pp. 35-42(1991).
6. M. Tazawa, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura: "Optical properties of alumina ceramics as a substrate of thin film solar cell", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 48, pp.315-320 (1997).
7. S. K. Andersson, C. G. Ribbing: "Light extinction by bulk voids and surface irregularities in ceramic materials" Phys. Rev. B 49(1994)11336-11343.
8. M. Tazawa, S. Tanemura: "Hemispherical spectral reflectance of alumina ceramics", Proc. 15th Jpn. Sym. on Thermo-physical Properties, pp. 161-164(1994).
9. M. Tazawa, A. Fujii, S. Tanemura: "Depolarization influence on Reststrahlen Bands in alumina ceramics", Proc. of 4th Asian Thermophysical Properties Conference, pp. 177-180 (1995).
10. M. Tazawa, A. Fujii, S. Tanemura: "The surface substructural effects on Reststrahlen Bands in Reflectance of alumina ceramics with different sized grains", 熱物性、vol. 9, pp. 157-162(1995).
11. 田澤真人、五十嵐一男、種村榮、大石万里江、下野和昭、足立学：「各種白色塗料の光学特性」、太陽エネルギー学会・風力エネルギー協会合同講演論文集 1998、pp. 441-444(1998).
12. M. Tazawa, P. Jin, T. Miki, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, M. Ohishi, K. Shimono, M. Adachi: "Optical properties and radiative cooling power of white paint", Proceedings of ISES 90, pp.456-459 (2000).
13. 田澤真人、露口裕義、足立学、徐剛、大石万里江、種村榮：「放射冷却面に対する風の影響とその抑制」、太陽・風力エネルギー講演論文集 2001、pp.259-262 (2001).
14. M. Tazawa, A. Fujii, S. Tanemura: "Infrared properties of silicon-nitride, silicon carbide, and alumina ceramics", Proc. of 3rd Asian Thermo-Physical Properties Conference, pp. 285-290 (1992).
15. 田澤真人、吉村和記、三木健、種村榮：「Si 及び Al 無機化合物を用いた選択放射冷却能のシミュレーション」、太陽エネルギー、Vol. 19, pp. 39-46(1993).
16. M. Tazawa, K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura: "A computational design of SiO based selectively radiative film", Proc. 13th ISES Solar World Congress '93, Vol. 2, pp. 333-338 (1993).
17. M. Tazawa, P. Jin, Y. Tai, T. Miki, K. Yoshimura, S. Tanemura: "Computational design of SiO based spectral selective radiating films", SPIE Proc., vol. 2255, pp. 149-159 (1994).
18. M. Tazawa, G. Xu, S. Tanemura: "Spectral selective radiating materials for direct radiative heating", Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 84, pp.459-466 (2004).
19. M. Tazawa, H. Kakiuchida, G. Xu, P. Jin, H. Arwin, "Optical constants of vacuum evaporated SiO film and an application", J. Electroceramics, vol. 16, pp.511-515 (2006).
20. M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura: "Optical constants of  $V_{1-x}W_xO_2$  thermochromic films and their application to the selective radiating material", SPIE Proceedings, vol. 2531, pp. 326-332 (1995).
21. M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura: "Optical constants of  $V_{1-x}W_xO_2$  films", Applied Optics, vol. 37, pp. 1858-1861 (1998).
22. 田澤真人、金平、吉村和記、三木健、種村榮：「サーモクロミック膜を第二層として用いた選択放射材料の設計」、名古屋工業技術研究所報告、vol. 44, pp. 382-389 (1995).
23. 田澤真人、金平、種村榮：「VO<sub>2</sub>系サーモクロミック膜を組み合わせた新規の選択放射材料」、太陽エネルギー、vol. 22, pp. 51-57 (1996).
24. M. Tazawa, P. Jin, S. Tanemura: "Thin film to obtain a constant temperature lower than the ambient", Thin Solid Films, vol. 281/282, pp. 232-234 (1996).
25. M. Tazawa, P. Jin, K. Yoshimura, T. Miki, S. Tanemura: "New material design with  $V_{1-x}W_xO_2$  film for sky radiator to obtain temperature stability", Solar Energy, vol. 64, pp. 3-7 (1998).
26. M. Tazawa, P. Jin, T. Miki, K. Yoshimura, K. Igarashi, S. Tanemura, "IR properties of SiO deposited on  $V_{1-x}W_xO_2$  thermochromic films by vacuum evaporation", Thin Solid Films, vol. 375, pp. 100-103 (2000).
27. A. Hjortsberg, C. G. Granqvist: "Infrared optical properties of silicon monoxide films", Appl. Optics, 19, 1694 (1980).
28. J. T. Cox, G. Hass, W. R. Hunter: "Infrared reflectance of silicon oxide and magnesium fluoride protected aluminum mirrors at various angles of incidence from 8 mm to 12 mm", Appl. Optics, 14, 1247 (1975).

## あとがき

貴重な機会を、SS 計画開始 50 周年という貴重なタイミングで与えていただきました。関係各位に深く感謝申し上げます。

ルーツをたどれば、久田太郎氏（名工試所長から 1964 年に科学技術事務次官）の太陽炉の研究とともに、名工試は SS 計画に参加しました。その後、多くの人々の努力によって研究が進展し、名工研においても数十名がかかわっていました。すでに開始 50 年、終了 25 年が過ぎて、記憶もあいまいになり、場合によっては資料も散逸しています。その中で、当時の記憶を辿り文章にまとめるのは、簡単ではありませんでした。また、25 年続いた SS 計画での活動は基礎的研究から国際連携まで含み、広範かつ濃厚であって、それらの詳細はとてもすべてに言及することはできません。どのように取捨選択するべきか、も悩みでありました。

そこで本稿では、意図して、上記の判断はすべて Chapter ごとの執筆者に任せる形をとりました。SS 計画の広範さや研究者の独自性を考えても妥当な方法であったと自負しております。当然そこには執筆可否、是非の判断も含まれ、結果的に総括 1 名を含め、4 名でまとめることとなりました。

SS 計画の成果については、論文や各種報告書などですでに数多く公表されています。しかしながら、これら公開資料には含まれにくい情報も膨大であります。これらに目を向けようというのが、そもそもの「研究秘話」の目的でもあらうと思慮いたします。本稿も当然このことを意識して書かれたものですが、「秘話」であるがゆえに、意識の度合いや表現の仕方についても各 Chapter の執筆者にゆだねられており、それぞれ個性的な秘話の著述となりました。その中で、研究活動は継続的に行われるものであるから、場合によっては上記 SS 計画終了後の研究活動まで言及せざるをえないことにご理解いただければ幸いです。

名工研での SS 計画の全貌（蓄熱材料技術は残念ながら含まれません）を紹介する本稿をオンライン上で公表できることは我々にとって大変光栄なことです。すでに鬼籍に入られたメンバーも含め名工研の SS 計画に関係した方々に喜んでいただけるものと期待いたします。

同時に、全ての筆者は、本稿が単にエネルギー技術（特に太陽エネルギー工学）の専門家の興味を惹くことのみならず、エネルギー問題に関心のある一般の方々、とりわけその解決に自分も関わりたいと思っている少壮有為の若い世代の方々へ「太陽エネルギー工学は PV だけでなく、裾野の長い学門領域であることを知ってもらう」入門書ともなる事を切に希望します。

著者一同



昭和 32 年ごろの太陽熱利用の実験棟

（奥の建物屋上に太陽熱利用の実験施設が見える。中部センターに保管されていた写真から抜粋）



著者略歴・主な受賞

**種村 榮 (Sakae Tanemura)**

<著者略歴>

1970 年 名古屋大学大学院工学研究科博士課程応用物理学専攻満了、同大教務職員（～1973）  
1971 年 同大工学博士、豊田理化学研究所奨励研究員（～1974）、英国 Bristol 大学助教（～1973）  
1974 年 工業技術院名古屋工業技術試験所（～2000）、1993 年に名古屋工業技術研究所に名称変更、研究員、主任研究官、研究課長、研究企画官、部長を経て所長（1997）、2000 年に退職。  
1984 年 IEA SHCP Task X Operating Agent（～1990）  
1985 年 日本太陽エネルギー学会理事（～2006）  
1989 年 応用物理学会東海支部役員等（～2007）、1999 年 支部長（～2000）、2007 年以降 支部顧問（現職）  
1997 年 名古屋工業大学大学院工学研究科都市循環システム工学教授（～2006）、2001 年 学長補佐（～2004）  
1998 年 国際太陽 energy 学会理事及び Treasurer（～2000）  
2001 年 応用物理学会本部理事等（～2007）、常務理事（2002～2003）、評議員（2004～2007）  
大学評価・学位授与機構工学教育評価専門委員（～2003）  
2006 年 （一財）ファインセラミックスセンター専務理事／材料技術・ナノ構造材料研究所長（～2012）  
名古屋工業大学プロジェクト教授（～2014）  
2008 年 中国科学院広州能源研究所太陽能源部門 特聘首席科学家（教授）（～2014）  
2009 年 中国科学院招聘国際シニア科学家（教授）（現職）  
応用物理学会フェロー（現職）  
2012 年 ファインセラミックスセンター顧問＋客員研究員（現職）  
2015 年 中国桂林電子科技大学国際招聘教授（～2021）  
2022 年 中国広西大学物理科学与工程技術学院国際招聘教授（現職）

<主な受賞>

1990 年 IEA SHCP Task X 功績賞  
1997 年 IEA SHCP 執行委員会功績賞  
2000 年 国際太陽 energy 学会功績賞  
2001 年 文部科学大臣 注目発明選定  
2005 年 岩谷直治記念財団研究助成受賞  
2007 年 応用物理学会フェロー表彰  
2008 年 日本太陽エネルギー学会功労賞  
日韓セラミックスセミナー功績賞  
2013 年 瑞宝中綬章 拝受（秋の叙勲）

**山田 豊章 (Toyoaki Yamada)**

<著者略歴>

1968 年 名古屋工業技術試験所（現産業技術総合研究所中部センター）入所（～2015 年）  
1973 年 名城大学理工学部卒業  
1977 年 フランス共和国給費留学（CNRS 太陽エネルギー研究所）  
1999 年 博士（工学）号取得（東京工業大学）

<主な受賞>

1997 年 堤賞（日本鑄造工学会東海支部）

**吉村 和記 (Kazuki Yoshimura)**

<著者略歴>

1981 年 大阪大学基礎工学部物性物理工学科卒業  
1986 年 筑波大学大学院物質工学専攻博士課程修了  
1986 年 名古屋工業技術試験所（現産業技術総合研究所中部センター）入所  
2005 年 産総研サステナブルマテリアル研究部門研究グループ長  
2010 年 電気化学会クロモジェニック研究会主査  
2015 年 産総研首席研究員  
2017 年 産総研審議役  
2018 年 産総研イノベーションコーディネータ  
2024 年 岐阜大学工学部特任教授

<主な受賞>

2010 年 電気化学会技術賞・棚橋賞（電気化学会）  
2022 年 電気化学会フェロー称号授与（電気化学会）

**田澤 真人 (Masato Tazawa)**

<著者略歴>

1982 年 名古屋大学大学院工学研究科博士前期課程修了

1982 年 名古屋工業技術試験所入所（～2022）、1993 年に名古屋工業技術研究所に名称変更ののち、産業技術総合研究所中部センターに改組、研究員、主任研究官、研究グループ長、総括研究主幹（つくば勤務）、部門長、中国センター所長（東広島勤務）、中部センター所長、2022 年に退職。

1995 年 フランス共和国アンリ・ポアンカレ大学（現在、ロレーヌ大学）物理学専攻博士課程修了

2022 年 産総研名誉リサーチャー  
株式会社つくば研究支援センター（～2024）、参与の後、常務取締役

2024 年 特定非営利活動法人再生可能エネルギー協議会理事（現職）  
（個人事業）ティール・テック・ラボ代表（現職）  
産総研招聘研究員（～2024）

2025 年 東海国立大学機構（名古屋大学）客員教授（現職）

<主な受賞>

2001 年 文部科学大臣 注目発明選定

2006 年 Best Paper Award of Renewable Energy 2006

2016 年 岩谷直治記念賞（共同研究者）

受理日：令和7年8月7日