

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-90463

(P2018-90463A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 4 B 35/01 (2006.01)</b>	C O 4 B 35/01	5 F 1 5 1
<b>H O 2 S 40/44 (2014.01)</b>	H O 2 S 40/44	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-237664 (P2016-237664)	(71) 出願人	000004237
(22) 出願日	平成28年12月7日 (2016.12.7)		日本電気株式会社
			東京都港区芝五丁目7番1号
		(74) 代理人	100110928
			弁理士 速水 進治
		(72) 発明者	渋谷 明信
			東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株
			式会社内
		Fターム(参考)	5F151 AA01 BA18 HA17 HA20

(54) 【発明の名称】 熱放射性感性セラミック、熱放射性感性セラミックの製造方法および熱光起電力発電装置

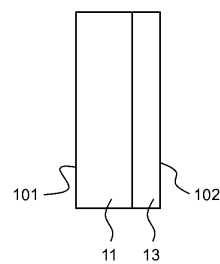
(57) 【要約】

【課題】耐久性に優れ、熱光起電力発電装置において高い発電効率を得られるセラミックを提供する。

【解決手段】セラミック100は、一表面である第1面101と、第1面101の反対側の面である第2面102とを有する板状構造を有する。そして、セラミック100において、第1面101から所定の厚さを有する領域の空孔率である第1空孔率と、第2面102から所定の厚さを有する領域の空孔率である第2空孔率と、が互いに異なる。また、少なくとも第2面102に、 $A_a R_b A_1 c O_4$ 、 $A_a R_b G a c O_4$ 、 $R_x A_1 y O_{12}$ 、および $R_x G a y O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含む。ここで、AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素である。また、aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である。

【選択図】図1

100



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有し、

前記第 1 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 1 空孔率と、前記第 2 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なり、

少なくとも前記第 2 面に、 $A_a R_b A l_c O_4$ 、 $A_a R_b G a_c O_4$ 、 $R_x A l_y O_{1/2}$ 、および  $R_x G a_y O_{1/2}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

A は Ca、Sr、および Ba からなる群から選択される一以上の元素であり、

R はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

a は 0.9 以上 1.1 以下であり、b は 0.9 以上 1.1 以下であり、c は 0.9 以上 1.1 以下であり、x は 2.9 以上 3.1 以下であり、y は 4.9 以上 5.1 以下である熱放射性セラミック。

## 【請求項 2】

波長選択性のある熱放射特性を有し、

第 1 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 1 空孔率と、前記第 1 面とは反対側の面である第 2 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なる熱放射性セラミック。

## 【請求項 3】

一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有する熱放射性セラミックであって、

第 1 の領域と第 2 の領域とを有し、

前記第 1 の領域の空孔率は第 1 空孔率であり、

前記第 2 の領域の空孔率は、前記第 1 空孔率とは異なる第 2 空孔率であり、

前記板状構造の一面を構成する第 1 面から前記第 1 の領域までの厚さ方向における距離が、前記第 1 面から前記第 2 の領域までの厚さ方向における距離よりも小さい、熱放射性セラミック。

## 【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

800 nm 以上 1100 nm 以下の波長領域における放射強度の最大値が、1100 nm より長波長側の波長領域における放射強度の 2 倍以上である熱放射性セラミック。

## 【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 空孔率は 0.5 % 以上 10 % 以下であり、かつ、前記第 2 空孔率は 25 % 以上 50 % 以下である熱放射性セラミック。

## 【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

第 1 層と第 2 層とを含み、

前記第 1 層の一面が前記第 1 面であり、前記第 2 層の一面が前記第 2 面である熱放射性セラミック。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層は前記第 2 層よりも厚い熱放射性セラミック。

## 【請求項 8】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 面から前記第 2 面に向かって、空孔率が漸次増加している熱放射性セラミック。

## 【請求項 9】

第 1 面を構成する第 1 層と、

前記第 1 面とは反対側の第 2 面を構成し、かつ、前記第 1 層とは材料が異なる第 2 層と

10

20

30

40

50

を含み、

前記第 2 層は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{1/2}$ 、および  $R_x Ga_y O_{1/2}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

A は Ca、Sr、および Ba からなる群から選択される一以上の元素であり、

R はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

a は 0.9 以上 1.1 以下であり、b は 0.9 以上 1.1 以下であり、c は 0.9 以上 1.1 以下であり、x は 2.9 以上 3.1 以下であり、y は 4.9 以上 5.1 以下である熱放射性セラミック。

#### 【請求項 10】

請求項 9 に記載の熱放射性セラミックにおいて、

10

前記第 1 層は、前記第 2 層よりも薄い熱放射性セラミック。

#### 【請求項 11】

請求項 9 または 10 に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層の、可視または近赤外領域において発光準位を有するランタノイドの含有率が 1 at % 以下である熱放射性セラミック。

#### 【請求項 12】

請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層及び前記第 2 層はいずれもガーネット型構造を有する結晶を含む熱放射性セラミック。

20

#### 【請求項 13】

請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 面が熱源に対向する熱放射性セラミック。

#### 【請求項 14】

請求項 1 から 13 のいずれか一項に記載の熱放射性セラミックと、

当該熱放射性セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備える熱光起電力発電装置。

#### 【請求項 15】

一次粒子を成形型に導入して第 1 の圧力でプレス成形する工程と、

前記成形型に前記一次粒子をさらに導入し、前記第 1 の圧力とは異なる第 2 の圧力でプレス成形する工程とを含む熱放射性セラミックの製造方法。

30

#### 【請求項 16】

一次粒子を成形型に導入して圧力でプレス成形して成形体を得る工程と、

前記成形体を焼結する工程とを含み、

前記焼結する工程では、前記成形体の第 1 面の温度と前記成形体の前記第 1 面とは反対側の第 2 面の温度とを互いに異なる状態にして焼結する熱放射性セラミックの製造方法。

#### 【請求項 17】

第 1 の一次粒子を成形型に導入して成形する工程と、

前記成形型に第 2 の一次粒子をさらに導入して成形する工程とを含み、

前記第 1 の一次粒子と前記第 2 の一次粒子とは材料が互いに異なる熱放射性セラミックの製造方法。

40

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は熱放射性セラミック、熱放射性セラミックの製造方法および熱光起電力発電装置に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

熱光起電力発電は、熱放射を光電変換セルで電気に変換する技術である。熱光起電力発電では、放射スペクトルを制御することにより高効率化が図れることが知られている。

#### 【0003】

50

たとえば特許文献 1 には、耐熱性基板からなり、入射面に多数のキャビティからなる周期的な表面微細凹凸パターンを有する波長選択性太陽光吸収材料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 332607 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献 1 の技術は、耐熱性基板が金属であるため酸化や再結晶による劣化が生じ、耐久性に問題があった。 10

【0006】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、耐久性に優れ、熱光起電力発電装置において高い発電効率を得られるセラミックを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の熱放射性セラミックは、

一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有し、

前記第 1 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 1 空孔率と、前記第 2 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なり、 20

少なくとも前記第 2 面に、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

A は Ca、Sr、および Ba からなる群から選択される一以上の元素であり、

R はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

a は 0.9 以上 1.1 以下であり、b は 0.9 以上 1.1 以下であり、c は 0.9 以上 1.1 以下であり、x は 2.9 以上 3.1 以下であり、y は 4.9 以上 5.1 以下である。

【0008】

本発明の熱放射性セラミックは、 30

波長選択性のある熱放射特性を有し、

第 1 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 1 空孔率と、前記第 1 面とは反対側の面である第 2 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なる。

【0009】

本発明の熱放射性セラミックは、

一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有する熱放射性セラミックであって、

第 1 の領域と第 2 の領域とを有し、

前記第 1 の領域の空孔率は第 1 空孔率であり、 40

前記第 2 の領域の空孔率は、前記第 1 空孔率とは異なる第 2 空孔率であり、

前記板状構造の一面を構成する第 1 面から前記第 1 の領域までの厚さ方向における距離が、前記第 1 面から前記第 2 の領域までの厚さ方向における距離よりも小さい。

【0010】

本発明の熱放射性セラミックは、

第 1 面を構成する第 1 層と、

前記第 1 面とは反対側の第 2 面を構成し、かつ、前記第 1 層とは材料が異なる第 2 層とを含み、

前記第 2 層は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、 50

AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、  
Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、  
aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である。

【0011】

本発明の熱光起電力発電装置は、  
上記の熱放射性セラミックと、  
当該熱放射性セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備える。

10

【0012】

本発明の熱放射性セラミックの製造方法は、  
一次粒子を成型型に導入して第1の圧力でプレス成形する工程と、  
前記成型型に前記一次粒子をさらに導入し、前記第1の圧力とは異なる第2の圧力でプレス成形する工程とを含む。

【0013】

本発明の熱放射性セラミックの製造方法は、  
一次粒子を成型型に導入して圧力でプレス成形して成形体を得る工程と、  
前記成形体を焼結する工程とを含み、  
前記焼結する工程では、前記成形体の第1面の温度と前記成形体の前記第1面とは反対側の第2面の温度とを互いに異なる状態にして焼結する。

20

【0014】

本発明の熱放射性セラミックの製造方法は、  
第1の一次粒子を成型型に導入して成形する工程と、  
前記成型型に第2の一次粒子をさらに導入して成形する工程とを含み、  
前記第1の一次粒子と前記第2の一次粒子とは材料が互いに異なる。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、耐久性に優れ、熱光起電力発電装置において高い発電効率を得られるセラミックを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】第1の実施形態に係るセラミックの構成を例示する断面図である。  
【図2】第1の実施形態に係るセラミックの構成の他の例を示す断面図である。  
【図3】第1の実施形態に係る熱光起電力発電装置の構成を例示する断面図である。  
【図4】第2の実施形態に係るセラミックの構成および空孔率分布を例示する図である。  
【図5】第3の実施形態に係るセラミックの構成を例示する断面図である。  
【図6】第4の実施形態に係るセラミックの構成を例示する断面図である。  
【図7】実施例1および比較例1の各セラミックの放射率スペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0017】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0018】

(第1の実施形態)

図1は、第1の実施形態に係るセラミック100の構成を例示する断面図である。本実施形態に係るセラミック100は、一表面である第1面101と、第1面101の反対側の面である第2面102とを有する板状構造を有する。そして、セラミック100において、第1面101から所定の厚さを有する領域の空孔率である第1空孔率と、第2面102から所定の厚さを有する領域の空孔率である第2空孔率と、が互いに異なる。また、少

50

なくとも第2面102に、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および $R_x Ga_y O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含む。ここで、AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素である。また、aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である。

#### 【0019】

いいかえれば、本実施形態に係るセラミック100は、第1面101から所定の厚さの領域における空孔率である第1空孔率と、セラミック100のうち第1面101とは反対側の面である第2面102から所定の厚さの領域における空孔率である第2空孔率と、が異なる。具体的には、第1空孔率が第2空孔率よりも小さい。所定の厚さはたとえば10  $\mu m$ である。

10

#### 【0020】

本実施形態に係るセラミック100は、熱放射特性を有するセラミックである。さらに、セラミック100は特定の波長領域の赤外線に対して他の波長領域の光に対してよりも高い放射特性を有する。すなわち、本実施形態におけるセラミック100は波長選択性を有する。

#### 【0021】

セラミック100の熱放射特性の波長選択性の例について、以下に説明する。たとえば、本実施形態におけるセラミック100の800 nm以上1100 nm以下の波長領域における放射強度の最大値は、1100 nmより長波長側の領域における放射強度の2倍以上であり、より好ましくは3倍以上である。ここで、放射強度は、第2面102側からの放射強度である。放射強度を測定する温度は特に限定されず、全温度領域でこのような波長選択性を有する必要は無い。少なくとも一つの温度条件の下でセラミック100の熱放射特性が、上記の波長選択性を有していればよい。ただし、800 nm以上1100 nm以下の波長領域における放射強度を測定する温度と、1100 nmより長波長側の領域における放射強度を測定する温度は同一とする。

20

#### 【0022】

ここで、1100 nmより長波長側の波長領域とは、たとえば1100 nm超過1700 nm以下の波長領域である。また、800 nm以上1100 nm以下の波長領域における放射強度の最大値が、1100 nmより長波長側の波長領域における放射強度の2倍以上であるとは、たとえば800 nm以上1100 nm以下の波長領域における放射強度の最大値が、1100 nmより長波長側の波長領域における放射強度の最大値の2倍以上であることをいう。

30

#### 【0023】

上記した通り、セラミック100は板状構造を有している。板状とは、円板状、矩形板状、多角形板状等である。板状構造は扁平であれば良い。すなわち、板状構造は、球体ではなく、2つの主面を有する構造であればよい。板状構造の平面形状は特に限定されず、円形、楕円形、正方形、長方形、多角形等であり得る。また、板状構造の厚さは特に限定されない。

40

#### 【0024】

図2は、本実施形態に係るセラミック100の構成の他の例を示す断面図である。本図の例において、本実施形態におけるセラミック100は、互いに空孔率が異なる第1の領域16と第2の領域17とを有する。そして、板状構造の一面を構成する第1面101から第1の領域16までの厚さ方向における距離 $L_1$ が、第1面101から第2の領域17までの厚さ方向における距離 $L_2$ よりも小さい。ここで、たとえば第1の領域16の空孔率は第1空孔率であり、第2の領域17の空孔率は、第1空孔率とは異なる第2空孔率である。

#### 【0025】

本実施形態におけるセラミック100は、多結晶体である一次粒子が互いに連結した構

50

造を有する。一次粒子により囲まれた空間が空孔である。空孔は、セラミック 100 の内部で連結しているが直線的に連続していない部分を含む。空孔が直線的に連続しないことにより、照射された熱や光が直接透過することを防止できる。セラミック 100 の空孔の大きさは特に限定されないが、たとえば空孔の断面積は  $5 \mu\text{m}^2$  以下である。空孔の断面積は、たとえば電子顕微鏡でセラミック 100 の断面を観察することで確認できる。

#### 【0026】

本実施形態におけるセラミック 100 は、空孔率の異なる複数の層を有してもよい。つまりセラミック 100 は、第 1 層 11 と、第 2 層 13 とを含む。第 1 層 11 の一面が第 1 面 101 であり、第 2 層 13 の一面が第 2 面 102 である。第 1 層 11 および第 2 層 12 の厚さはそれぞれ前述の所定の厚さ以上である。第 1 層 11 および第 2 層 13 のそれぞれにおいて、空孔率はおおよそ同様である。すなわち、第 1 層 11 の空孔率が第 1 空孔率であり、第 2 層 13 の空孔率が第 2 空孔率である。ただし、第 1 層 11 と第 2 層 13 との境界において、空孔率の違いは明瞭である必要は無く、たとえば空孔率が連続的に変化していても良い。また、セラミック 100 は、第 1 層 11 と第 2 層 13 との間にさらに空孔率が異なる層を有していても良い。

#### 【0027】

また、セラミック 100 においては、複数の層のそれぞれに含まれる結晶が、互いに同じ結晶構造を有することが好ましい。または、セラミック 100 は、使用する温度範囲における熱膨張係数が近いことが好ましい。加熱されたときに隣り合う層の間に生じる熱応力が小さくなり、界面での剥離等が生じにくくなるからである。

#### 【0028】

セラミック 10 は少なくとも第 2 面 102 に、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含む。この化合物はたとえば結晶である。たとえばセラミック 100 は、少なくとも第 2 層 13 に、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含む。第 1 層 11 および第 2 層 13 の主成分が上記の組成で表される結晶であることが好ましく、たとえば第 1 層 11 および第 2 層 13 のそれぞれにおいて、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される結晶の含有率が 75 重量%以上であることが好ましい。ここで、A は Ca、Sr、および Ba からなる群から選択される一以上の元素であり、R はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素である。ランタノイドはたとえば Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、および Yb からなる群から選択される一以上である。なかでも、R は Yb であることがより好ましい。Si 太陽電池の感度波長に適合した熱放射を示すと共に、その感度波長よりも長波長領域の赤外線放出をより低減できる。

#### 【0029】

$A_a R_b Al_c O_4$  または  $A_a R_b Ga_c O_4$  の組成で表される結晶はたとえば  $K_2 Ni F_4$  型構造を有する。また、 $R_x Al_y O_{12}$ 、または  $R_x Ga_y O_{12}$  の組成で表される結晶はたとえばガーネット型構造を有する。セラミック 100 に含まれる結晶の組成および構造は、たとえば X 線回折法によって確認できる。

#### 【0030】

第 1 層 11 の厚さおよび第 2 層 13 の厚さは特に限定されないが、第 1 層 11 は第 2 層 13 よりも厚いことが好ましい。第 1 層 11 は第 2 層 13 よりも厚いことで、後述する高感度帯域での放射率をより高めることができる。セラミック 100 の厚さはたとえば 0.5 mm 以上 3 mm 以下であることが好ましく、1 mm 以上 2 mm 以下であることがより好ましい。また、第 2 層 13 の厚さは  $50 \mu\text{m}$  以上  $500 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $100 \mu\text{m}$  以上  $250 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

#### 【0031】

第 1 空孔率と第 2 空孔率は特に限定されないが、第 1 空孔率は 0.5% 以上 10% 以下であり、かつ、第 2 空孔率は 25% 以上 50% 以下であることが好ましい。また、第 1 空

10

20

30

40

50

孔率は１％以上８％以下であり、かつ、第２空孔率は３０％以上４５％以下であることがより好ましい。空孔率が上記の上限を超えると、セラミック１００の機械的強度が低下する恐れがある。空孔率が上記の下限を下回ると、波長選択性が損なわれる恐れがある。

#### 【００３２】

「空孔率」は、セラミック１００の全体積に対するセラミック１００内に存在する隙間の全体積の割合である。空孔率は、所定の領域（例えば、第１面１０１から所定の厚さの領域や、第２面１０２から所定の領域など）の体積に対する所定の領域内に存在する隙間の全体積の割合である。空孔率は以下の式を用いて算出される。

空孔率＝１－（セラミックの実密度／セラミックの理論密度）

#### 【００３３】

本実施形態におけるセラミック１００の空孔率の測定は、たとえば以下のように行うことができる。

#### 【００３４】

まず、セラミック１００の表面に樹脂を塗布し、乾燥させる、空気中での重量を測定する。次いで、樹脂を塗布したセラミック１００を液体中に入れ、液体中での重量を測定する。これらを用いて、セラミック１００の実密度を測定する。次に、セラミック１００の第１面１０１または第２面１０２から所定の厚みの領域を研磨により除去し、露出した表面に樹脂を塗布する。セラミック１００の実密度の測定と同様に、空気中での重量と液体中での重量とから、実密度を測定する。その後、初めに研削により除去しなかった方の面も同様に除去し、同様にして実密度を測定する。各領域の研磨前後の実密度を比較することで、所定の領域の実密度を求めることができる。なお、セラミック１００の理論密度は、セラミック１００の重量、結晶構造、体積から計算により求めることができる。セラミック１００の理論密度は、セラミック１００に空孔が存在しないと仮定した場合の理論的な密度である。

#### 【００３５】

本測定において、セラミック１００の表面に樹脂を塗布することにより、空孔への液体の侵入を防ぐことができる。セラミック１００の表面に塗布する樹脂の種類は特に限定されない。ただし、表面に塗布することから、比重が小さく粘性の高いものであることが好ましい。また、アルキメデス法に用いる液体と反応しないことが好ましい。樹脂としては、例えばアクリル樹脂やセルロース系樹脂などを用いることができる。

#### 【００３６】

次に、本実施形態におけるセラミック１００の製造方法について説明する。本方法は、一次粒子を成型型に導入して第１の圧力でプレス成形する工程と、成型型に一次粒子をさらに導入し、第１の圧力とは異なる第２の圧力でプレス成形する工程とを含む。以下に詳しく説明する。

#### 【００３７】

本実施形態に係るセラミック１００はたとえば以下のように製造できる。まずセラミック１００に含まれる元素を含有する複数の材料、たとえば酸化物を準備し、上記したいずれかの組成式の結晶を得るような量論比に秤量する。そして、材料を混合して焼成することにより焼成体を得る。焼成温度はたとえば１３５０　以上１６５０　以下であり、焼成時間はたとえば６０分以上６００分以下である。その後、焼成体を粉碎して一次粒子を得る。さらに一次粒子を成型型に導入して第１の圧力でプレス成形することにより第１層１１となる部分を得る。次いで、成型型に一次粒子を追加し、第２の圧力でプレス成形してペレットを得る。ここで、第２の圧力は、第１の圧力よりも低くする。得られたペレットを、たとえば１２５０　以上１６５０　以下で焼結する。焼結時間はたとえば６０分以上２４０分以下である。こうして、空孔率が異なる第１層１１と第２層１３が積層されて一体化したセラミック１００が得られる。焼結温度が下限よりも低い場合、焼結時間が長くなるためコストが増加する。焼結温度が上限よりも高い場合、空孔率が低下したり、焼成体が溶融したりする恐れがある。

#### 【００３８】

焼成体を作製するための原料としては、目的のセラミック１００に含まれる元素を含む酸化物や単酸化物や水酸化物を用いることが好ましい。

【００３９】

焼成体を粉碎して得る一次粒子は、その粒径サイズが大きいことが好ましい。一次粒子と一次粒子との間に隙間が形成されやすく、大きな空孔を作ることができる。また、焼成体の一次粒子は、粒径ばらつきが大きいことが好ましい。粒径の小さな粒子を含むことにより、一次粒子と一次粒子との連結が容易になるため焼結しやすくなる。一次粒子の粒径ばらつきが小さく、かつ、粒径サイズが大きい場合には、高温下または長時間での焼結が必要となる。空孔率と焼結時間とのバランスを考慮して、粒径の大きな粒子の割合が、粒径の小さな粒子の割合よりも多いことが好ましい。

10

【００４０】

第１の圧力および第２の圧力は特に限定されないが、第１の圧力はたとえば１００ＭＰａ以上２００ＭＰａ以下である。また、第２の圧力はたとえば５ＭＰａ以上５０ＭＰａ以下である。

【００４１】

なお、本実施形態に係るセラミック１００の製造方法は上記した方法に限定されず、セラミック１００はたとえば、エアロゾルデポジション法等を用いて製造されても良い。

【００４２】

図３は、第１の実施形態に係る熱光起電力発電装置２００の構成を例示する断面図である。本図において熱の入射を白矢印で示し、赤外線放射を破線の矢印で示している。本実施形態の熱光起電力発電装置２００は、上記したセラミック１００、および光電変換セル２０を備える。光電変換セル２０は、セラミック１００から放射された赤外線を電力に変換する。熱光起電力発電装置２００は、セラミック１００や光電変換セル２０の支持部材をさらに備えても良い。

20

【００４３】

セラミック１００において、第１面１０１が熱源に対向する面である。セラミック１００の第１面１０１は、熱源からの熱で加熱される。熱源は特に限定されないが、たとえば太陽光、エンジン等の発動機、プラントにおける炎等の熱源が挙げられる。なお、プラントとは、各種工場や発電所、焼却炉等であり得る。第１面１０１は、熱源に接触していてもよいし、接触していなくてもよい。また、熱源と、セラミック１００の第１面１０１との間には、ＳｉＣ等の熱伝導部材が介在していても良い。また、太陽光はセラミック１００の第１面１０１に対してレンズ等で集光されても良い。また、太陽光をよく吸収する吸収材を介してセラミック１００の第１面１０１に熱伝導しても良い。

30

【００４４】

加熱されたセラミック１００は、少なくとも第２面１０２から光を放射する。そして、光電変換セル２０は、セラミック１００からの光のエネルギーを電気エネルギーに変換する。ここで、光電変換セル２０は、特に限定されないが、たとえばＳｉ等の半導体を用いた光電変換素子である。このような光電変換素子では、半導体のバンドギャップに相当する波長以下の波長の光に対して、高い感度を有する。したがって、バンドギャップに相当する波長以下の波長帯域（「高感度帯域」と呼ぶ。）において、セラミック１００の第２面１０２の光の放射率が高いことが好ましい。一方、バンドギャップに相当する波長を超える波長帯域（以下、「長波長帯域」と呼ぶ。）においては、セラミック１００の第２面１０２の光の放射率が低いことが好ましい。そうすれば、光電変換に寄与しない無駄な光の放出を低減できる。また、長波長帯域の光に含まれる赤外線に起因した光電変換セル２０の温度上昇が抑えられるため、熱光起電力発電装置２００の耐久性が向上する。光電変換素子に用いられる半導体がＳｉの場合、バンドギャップに相当する波長は約１２００ｎｍである。

40

【００４５】

本実施形態によれば、上記した通り、セラミック１００の第１面１０１から所定の厚さの領域における第１空孔率が、セラミック１００のうち第１面１０１とは反対側の第２面

50

102から所定の厚さの領域における第2空孔率よりも小さい。このように、光電変換セル20側となる第2面102の空孔率が大きいことにより、放射される前に長波長帯域の赤外線を散乱させることができるため、赤外線の放出が少ない。また、熱源からの赤外線も反射、吸収等することにより長波長帯域の赤外線を遮ることができる。一方、第1面101の空孔率が小さいことにより、セラミック100は全体としてランタノイド等、発光源となる元素を十分含有し、さらに熱の伝導にも有利なため熱を高感度帯域の光へ高い放射率で変換できる。

#### 【0046】

このように本実施形態によれば、高感度帯域において高い放射率を有し、長波長帯域において低い放射率を有するセラミック100が得られる。ひいては、耐久性に優れ、高い発電効率が得られる熱光起電力発電装置200が得られる。また、セラミック100は金属部材を特に必要としないため、耐久性に優れる。くわえて、長波長帯域における低い放射率を用いて赤外線検知装置におけるベース材料や、ステルス機の塗料として用いることもできる。

10

#### 【0047】

次に、本実施形態の作用および効果について説明する。本実施形態においてはセラミックの第1面101側の第1空孔率が第2面102側の第2空孔率よりも小さいことにより、高感度帯域において高い放射率を有し、長波長帯域において低い放射率を有するセラミック100が得られる。ひいては、耐久性に優れ、高い発電効率が得られる熱光起電力発電装置200が得られる。セラミック100は金属部材を特に必要としないため、劣化を抑制することができる。

20

#### 【0048】

##### (第2の実施形態)

図4は、第2の実施形態に係るセラミック100の構成および空孔率分布を例示する図である。本実施形態に係るセラミック100は、空孔率が厚さ方向に傾斜している点を除いて第1の実施形態に係るセラミック100と同じである。具体的には、セラミック100では第1面101から第2面102に向かって、空孔率が漸次増加している。以下に詳しく説明する。

#### 【0049】

本実施形態において、セラミック100は空孔率が厚さ方向に連続的に変化する一つの層からなる。セラミック100において、空孔率はたとえば第1面101から第2面102に向かって単調増加している。本図では、空孔率が直線的に変化している例を示しているが、空孔率の分布はこの例に限定されない。空孔率は第1面101から第2面102に向かって曲線状に変化していても良い。

30

#### 【0050】

本実施形態に係るセラミック100の製造方法について以下に説明する。本方法は、一次粒子を成形型に導入して圧力でプレス成形して成形体を得る工程と、成形体を焼結する工程とを含む。そして、焼結する工程では、成形体の第1面の温度と成形体の第1面とは反対側の第2面の温度とを互いに異なる状態にして焼結する。以下に詳しく説明する。

#### 【0051】

本実施形態に係るセラミック100はたとえば以下のように製造できる。まずセラミック100に含まれる元素を含有する複数の材料、たとえば酸化物を準備し、上記したいずれかの組成式の結晶を得るような量論比に秤量する。そして、材料を混合して焼成することにより焼成体を得る。その後、焼成体を粉砕して一次粒子を得る。さらに一次粒子を成形型に導入してプレス成形してペレットを得る。このペレットを焼結してセラミック100を得る。この焼結プロセスにおいて第1面101側となる面の温度を第2面102側となる面の温度よりも低くする。そうすることで、得られるセラミック100の空孔率分布に傾斜を持たせることができる。

40

#### 【0052】

次に、本実施形態の作用および効果について説明する。本実施形態においては第1の実

50

施形態と同様の作用および効果が得られる。くわえて、容易なプロセスで製造でき、製造効率を向上させることができる。

#### 【0053】

(第3の実施形態)

図5は、第3の実施形態に係るセラミック100の構造を例示する断面図である。本実施形態に係るセラミック100は、以下に説明する点を除いて第1の実施形態および第2の実施形態の少なくともいずれかに係るセラミック100と同じである。

#### 【0054】

本実施形態のセラミック100は、第1面101を構成する第1層12と、第1面101とは反対側の第2面102を構成し、かつ、第1層12とは材料が異なる第2層13を含む。第2層13は、 $A_a R_b A l_c O_4$ 、 $A_a R_b G a_c O_4$ 、 $R_x A l_y O_{12}$ 、および $R_x G a_y O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含む。ここで、AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素である。また、aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である。以下に詳しく説明する。

#### 【0055】

第1層12は第1面101に少なくとも一部が露出しており、第2層13は第2面102に少なくとも一部が露出している。ここで、第1面101の面積の75%以上が第1層12からなり、第2面102の面積の75%以上が第2層13からなることが好ましい。本図の例では、第1面101の全体が第1層12からなり、第2面102の全体が第2層13からなっている。

#### 【0056】

本実施形態において、第1層12は第2層13とは材料が異なる。そして、第1層12は、たとえば700nm以上1700nm以下の波長領域全体において放射率が小さい。具体的には、第2層13は、 $A_a R_b A l_c O_4$ 、 $A_a R_b G a_c O_4$ 、 $R_x A l_y O_{12}$ 、および $R_x G a_y O_{12}$ のいずれかの組成式においてRが可視または近赤外領域において発光準位を有するランタノイドである結晶を含むのに対し、第1層12の上記発光準位を有するランタノイドの含有率はたとえば1at%以下である。可視領域はたとえば380nm以上750nm以下であり、近赤外領域は750nm以上2500nm以下である。この場合、第1層12は、光源となるランタノイドの含有率が低いため、波長領域全体において放射率が小さくなる。たとえば第1層12の700nm以上1200nm以下の波長領域における放射率の積分値は、第2層13の700nm以上1200nm以下の波長領域における放射率の積分値の0.5倍以下である。

#### 【0057】

第1層12は、たとえば $A_d R'_e A l_f O_4$ 、 $A_d R'_e G a_f O_4$ 、 $R'_m A l_n O_{12}$ 、および $R'_m G a_n O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含む。この化合物はたとえば結晶である。ここで、AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、R'はSc、Y、La、Gd、およびLuからなる群から選択される一以上の元素である。また、dは0.9以上1.1以下であり、eは0.9以上1.1以下であり、fは0.9以上1.1以下であり、mは2.9以上3.1以下であり、nは4.9以上5.1以下である。

#### 【0058】

第1層12及び第2層13は、互いに同じ結晶構造を有することが好ましい。たとえば第1層12及び第2層13は、いずれもガーネット型構造を有する結晶を含むことが好ましい。または、第1層12及び第2層13は、いずれも $K_2 N i F_4$ 型構造を有する結晶を含むことが好ましい。そうすれば、加熱されたときに第1層12と第2層13との間に生じる熱応力が小さくなり、界面での剥離等が生じにくくなる。たとえば、第2層13が $Y b_x A l_y O_{12}$ の組成を有するガーネット型結晶であるとき、第1層12は $Y_m A l_n O_{12}$ の組成を有するガーネット型結晶であることが好ましい。

## 【0059】

本実施形態のセラミック100では、セラミック100の第1面101、すなわち加熱面を構成する第1層12が第2層13とは異なる材料からなることにより、加熱面側へ放射されて損失となる光を低減することができる。

## 【0060】

本実施形態において、第1層12は、第2層13よりも薄いことが好ましい。そうすれば、高感度帯域での放射率をより高めることができる。第1層12の厚さは特に限定されないが、 $50\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましい。また、第2層13の厚さは特に限定されないが、 $0.5\text{mm}$ 以上 $3\text{mm}$ 以下が好ましい。なお、第1層12と第2層13の間には、さらに別の層が介在していても良い。

10

## 【0061】

本実施形態においても第2層13はたとえば空孔を有し、セラミック100の第2面102から所定の厚さの領域における空孔率はたとえば20%以上40%以下である。第2層13では、第2の実施形態におけるセラミック100のように、空孔率が傾斜していてもよい。すなわち、第2層13において、第1層12に接する側の面から所定の厚さの領域における空孔率は、第2面102から所定の厚さの領域における空孔率よりも低くても良い。また、第1層12は空孔を有していても良いし、有していなくても良い。第1層12が空孔を有している場合、セラミック100の第1面101から所定の厚さの領域における空孔率は20%以上40%以下であることが好ましい。また、第1層12の空孔率は、第1層12と接する層のうち、第1層12との界面から所定の厚さの領域における空孔率以上であることが好ましい。そうすることで、第1面101側への光の放射をより低減できる。

20

## 【0062】

本実施形態に係るセラミック100の製造方法について以下に説明する。本方法は、第1の一次粒子を成型型に導入して成形する工程と、成型型に第2の一次粒子をさらに導入して成形する工程とを含む。そして、第1の一次粒子と第2の一次粒子とは材料が互いに異なる。以下に詳しく説明する。

## 【0063】

本実施形態に係るセラミック100はたとえば以下のように製造できる。まず第1層12および第2層13に含まれる元素を含有する複数の材料、たとえば酸化物を準備し、第1層12および第2層13についてそれぞれ上記したいずれかの組成式の結晶を得るような量論比に秤量する。そして、材料を混合して焼成することにより第1層12および第2層13に対応する焼成体をそれぞれ得る。その後、各焼成体を粉碎して一次粒子を得る。さらに第1層12を形成するための一次粒子（第1の一次粒子）を成型型に導入して第1の圧力でプレス成形することにより第1層12となる部分を得る。次いで、成型型に第2層13を形成するための一次粒子（第2の一次粒子）を追加し、第2の圧力でプレス成形してペレットを得る。ここで、第2の圧力は、第1の圧力よりも高くしてもよい。得られたペレットを、たとえば $1250$ 以上 $1650$ 以下で焼結する。こうして、材料が異なる第1層12と第2層13が積層されて一体化したセラミック100が得られる。焼結時間はたとえば60分以上240分以下である。

30

40

## 【0064】

次に、本実施形態の作用および効果について説明する。本実施形態の100によれば、セラミック100の第1面101を構成する第1層12が第2層13とは異なる材料からなることにより、加熱面側へ放射されて損失となる光を低減することができる。ひいては、高い発電効率が得られる熱光起電力発電装置200が得られる。また、セラミック100は金属部材を特に必要としないため、耐久性に優れる。

## 【0065】

（第4の実施形態）

図6は、第4の実施形態に係るセラミック100の構造を例示する断面図である。本実施形態に係るセラミック100は、以下に説明する点を除いて第1の実施形態に係るセラ

50

ミック 1 0 0 と同じである。

【 0 0 6 6 】

本実施形態に係るセラミック 1 0 0 は、第 1 層 1 2、低空孔率層 1 4、および第 2 層 1 3 を有する。第 1 層 1 2 は第 3 の実施形態で説明した第 1 層 1 2 と同じであり、第 2 層 1 3 は、第 1 の実施形態で説明した第 2 層 1 3 と同じであり、低空孔率層 1 4 は、第 1 の実施形態で説明した第 1 層 1 1 と同じである。

【 0 0 6 7 】

第 2 層 1 3 の一面はセラミック 1 0 0 の第 2 面 1 0 2 であり、第 1 層 1 2 の一面はセラミック 1 0 0 の第 1 面 1 0 1 である。本図の例では、第 1 面 1 0 1 の全体が第 1 層 1 2 からなり、第 2 面 1 0 2 の全体が第 2 層 1 3 からなっている。

10

【 0 0 6 8 】

低空孔率層 1 4 は、第 1 層 1 2 と第 2 層 1 3 との間に積層されている。第 2 層 1 3 の空孔率は低空孔率層 1 4 の空孔率よりも高い。したがって、第 1 の実施形態で説明したとおり、高感度帯域において高い放射率を有し、長波長帯域において低い放射率を有するセラミック 1 0 0 が得られる。

【 0 0 6 9 】

第 1 層 1 2、低空孔率層 1 4、および第 2 層 1 3 は互いに同じ結晶構造を有することが好ましい。たとえば第 1 層 1 2、低空孔率層 1 4、および第 2 層 1 3 は、いずれもガーネット型構造を有する結晶を含むことが好ましい。または、第 1 層 1 2、低空孔率層 1 4、および第 2 層 1 3 は、いずれも  $K_2NiF_4$  型構造を有する結晶を含むことが好ましい。そうすれば、加熱されたときに第 1 層 1 2、低空孔率層 1 4、および第 2 層 1 3 の各界面で生じる熱応力が小さくなり、界面での剥離等が生じにくくなる。

20

【 0 0 7 0 】

次に、本実施形態の作用および効果について説明する。本実施形態においては第 1 の実施形態と同様の作用および効果が得られる。くわえて、第 1 面 1 0 1 を構成する第 1 層 1 2 が第 2 層 1 3 とは異なる材料からなることにより、加熱面側へ放射されて損失となる光を低減することができる。

【 実施例 】

【 0 0 7 1 】

以下、本実施形態を、実施例を参照して詳細に説明する。なお、本実施形態は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

30

【 0 0 7 2 】

図 7 は、実施例 1 および比較例 1 の各セラミックの放射率スペクトルを示す図である。比較例 1 は単層のセラミックであり、実施例 1 は多層のセラミックである。比較例 1 の単層のセラミックは空孔率 3 0 % のセラミックであり、本図では  $Yb_3Al_5O_{12}$  の組成を有するガーネット型結晶（以下「YbAG」とも呼ぶ。）を測定した結果を示している。一方、実施例 1 の多層のセラミックは空孔率 1 5 % の YbAG と空孔率 4 5 % の YbAG との積層構造とした。ここで、実施例 1 の多層のセラミックのスペクトルは、空孔率 1 5 % の YbAG の放射率スペクトルと空孔率 4 5 % の YbAG の放射率スペクトルをそれぞれ測定した結果を用いて、理論的に導出した空孔率 4 5 % の YbAG 側（第 2 面 1 0 2 側に相当）の放射スペクトルである。なお、各測定において、実施例 1、比較例 1 のセラミックを 1 0 0 0 で加熱した。

40

【 0 0 7 3 】

本図に示すように、セラミック 1 0 0 の第 1 面 1 0 1 から所定の厚さの領域における第 1 空孔率が、第 2 面 1 0 2 から所定の厚さの領域における第 2 空孔率よりも小さい場合、高感度帯域における放射率を向上させることができる。また、長波長帯域における放射率を抑制することができる。

【 0 0 7 4 】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。また、上述の各実施形態は、内容が

50

相反しない範囲で組み合わせることができる。

【0075】

上記の実施形態の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載されうるが、以下には限られない。

1 - 1 . 一表面である第1面と、前記第1面の反対側の面である第2面とを有する板状構造を有し、

前記第1面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第1空孔率と、前記第2面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第2空孔率と、が互いに異なり、

少なくとも前記第2面に、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、

Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である熱放射性セラミック。

1 - 2 . 波長選択性のある熱放射特性を有し、

第1面から所定の厚さの領域における空孔率である第1空孔率と、前記第1面とは反対側の面である第2面から所定の厚さの領域における空孔率である第2空孔率と、が互いに異なる熱放射性セラミック。

1 - 3 . 一表面である第1面と、前記第1面の反対側の面である第2面とを有する板状構造を有する熱放射性セラミックであって、

第1の領域と第2の領域とを有し、

前記第1の領域の空孔率は第1空孔率であり、

前記第2の領域の空孔率は、前記第1空孔率とは異なる第2空孔率であり、

前記板状構造の一面を構成する第1面から前記第1の領域までの厚さ方向における距離が、前記第1面から前記第2の領域までの厚さ方向における距離よりも小さい、熱放射性セラミック。

1 - 4 . 1 - 1 . から 1 - 3 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、800nm以上1100nm以下の波長領域における放射強度の最大値が、1100nmより長波長側の波長領域における放射強度の2倍以上である熱放射性セラミック。

1 - 5 . 1 - 1 . から 1 - 4 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、前記第1空孔率は0.5%以上10%以下であり、かつ、前記第2空孔率は25%以上50%以下である熱放射性セラミック。

1 - 6 . 1 - 1 . から 1 - 5 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、第1層と第2層とを含み、

前記第1層の一面が前記第1面であり、前記第2層の一面が前記第2面である熱放射性セラミック。

1 - 7 . 1 - 6 . に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第1層は前記第2層よりも厚い熱放射性セラミック。

1 - 8 . 1 - 1 . から 1 - 5 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、前記第1面から前記第2面に向かって、空孔率が漸次増加している熱放射性セラミック。

1 - 9 . 第1面を構成する第1層と、

前記第1面とは反対側の第2面を構成し、かつ、前記第1層とは材料が異なる第2層とを含み、

前記第2層は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および  $R_x Ga_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、

Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上

10

20

30

40

50

1 . 1 以下であり、 $x$  は 2 . 9 以上 3 . 1 以下であり、 $y$  は 4 . 9 以上 5 . 1 以下である熱放射性セラミック。

1 - 1 0 . 1 - 9 . に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層は、前記第 2 層よりも薄い熱放射性セラミック。

1 - 1 1 . 1 - 9 . または 1 - 1 0 . に記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層の、可視または近赤外領域において発光準位を有するランタノイドの含有率が 1 a t % 以下である熱放射性セラミック。

1 - 1 2 . 1 - 9 . から 1 - 1 1 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 層及び前記第 2 層はいずれもガーネット型構造を有する結晶を含む熱放射性セラミック。 10

1 - 1 3 . 1 - 1 . から 1 - 1 2 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックにおいて、

前記第 1 面が熱源に対向する熱放射性セラミック。

1 - 1 4 . 1 - 1 . から 1 - 1 3 . のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックと、

当該熱放射性セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備える熱光起電力発電装置。

2 - 1 . セラミックと、

前記セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備え、

前記セラミックは、一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有し、 20

前記セラミックの前記第 1 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 1 空孔率と、前記第 2 面から所定の厚さを有する領域の空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なり、

前記セラミックは、少なくとも前記第 2 面に、 $A_a R_b A l_c O_4$ 、 $A_a R_b G a_c O_4$ 、 $R_x A l_y O_{12}$ 、および  $R_x G a_y O_{12}$  のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

$A$  は  $C a$ 、 $S r$ 、および  $B a$  からなる群から選択される一以上の元素であり、

$R$  はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

$a$  は 0 . 9 以上 1 . 1 以下であり、 $b$  は 0 . 9 以上 1 . 1 以下であり、 $c$  は 0 . 9 以上 1 . 1 以下であり、 $x$  は 2 . 9 以上 3 . 1 以下であり、 $y$  は 4 . 9 以上 5 . 1 以下である熱光起電力発電装置。 30

2 - 2 . セラミックと、

前記セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備え、

前記セラミックは波長選択性のある熱放射特性を有し、

前記セラミックの第 1 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 1 空孔率と、前記第 1 面とは反対側の面である第 2 面から所定の厚さの領域における空孔率である第 2 空孔率と、が互いに異なる熱光起電力発電装置。

2 - 3 . セラミックと、

前記セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備え、 40

前記セラミックは

一表面である第 1 面と、前記第 1 面の反対側の面である第 2 面とを有する板状構造を有する熱放射性セラミックであって、

第 1 の領域と第 2 の領域とを有し、

前記第 1 の領域の空孔率は第 1 空孔率であり、

前記第 2 の領域の空孔率は、前記第 1 空孔率とは異なる第 2 空孔率であり、

前記板状構造の一面を構成する第 1 面から前記第 1 の領域までの厚さ方向における距離が、前記第 1 面から前記第 2 の領域までの厚さ方向における距離よりも小さい熱光起電力発電装置。

2 - 4 . 2 - 1 . から 2 - 3 . のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、 50

前記セラミックの、 $800\text{ nm}$ 以上 $1100\text{ nm}$ 以下の波長領域における放射強度の最大値が、 $1100\text{ nm}$ より長波長側の波長領域における放射強度の2倍以上である熱光起電力発電装置。

2-5. 2-1. から2-4. のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、前記第1空孔率は0.5%以上10%以下であり、かつ、前記第2空孔率は25%以上50%以下である熱光起電力発電装置。

2-6. 2-1. から2-5. のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、前記セラミックは第1層と第2層とを含み、前記第1層の一面が前記第1面であり、前記第2層の一面が前記第2面である熱光起電力発電装置。

2-7. 2-6. に記載の熱光起電力発電装置において、前記第1層は前記第2層よりも厚い熱光起電力発電装置。

2-8. 2-1. から2-5. のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、前記第1面から前記第2面に向かって、前記セラミックの空孔率が漸次増加している熱光起電力発電装置。

2-9. セラミックと、前記セラミックから放射された赤外線を電力に変換する光電変換セルとを備え、前記セラミックは、第1面を構成する第1層と、前記第1面とは反対側の第2面を構成し、かつ、前記第1層とは材料が異なる第2層とを含み、

前記第2層は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および $R_x Ga_y O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含み、 $A$ は $Ca$ 、 $Sr$ 、および $Ba$ からなる群から選択される一以上の元素であり、 $R$ はランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、 $a$ は0.9以上1.1以下であり、 $b$ は0.9以上1.1以下であり、 $c$ は0.9以上1.1以下であり、 $x$ は2.9以上3.1以下であり、 $y$ は4.9以上5.1以下である熱光起電力発電装置。

2-10. 2-9. に記載の熱光起電力発電装置において、前記第1層は、前記第2層よりも薄い熱光起電力発電装置。

2-11. 2-9. または2-10. に記載の熱光起電力発電装置において、前記第1層の、可視または近赤外領域において発光準位を有するランタノイドの含有率が1at%以下である熱光起電力発電装置。

2-12. 2-9. から2-11. のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、前記第1層及び前記第2層はいずれもガーネット型構造を有する結晶を含む熱光起電力発電装置。

2-13. 2-1. から2-12. のいずれか一つに記載の熱光起電力発電装置において、前記第1面が熱源に対向する熱光起電力発電装置。

3-1. 一次粒子を成形型に導入して第1の圧力でプレス成形する工程と、前記成形型に前記一次粒子をさらに導入し、前記第1の圧力とは異なる第2の圧力でプレス成形する工程とを含む熱放射型セラミックの製造方法。

3-2. 一次粒子を成形型に導入して圧力でプレス成形して成形体を得る工程と、前記成形体を焼結する工程とを含み、前記焼結する工程では、前記成形体の第1面の温度と前記成形体の前記第1面とは反対側の第2面の温度とを互いに異なる状態にして焼結する熱放射型セラミックの製造方法。

3-3. 3-1. または3-2. に記載の熱放射型セラミックの製造方法において、前記一次粒子は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{12}$ 、および $R_x Ga_y O_{12}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

10

20

30

40

50

AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、

Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である熱放射性セラミックの製造方法。

3-4. 第1の一次粒子を成形型に導入して成形する工程と、

前記成形型に第2の一次粒子をさらに導入して成形する工程とを含み、

前記第1の一次粒子と前記第2の一次粒子とは材料が互いに異なる熱放射性セラミックの製造方法。

3-5. 3-4. に記載の熱放射性セラミックの製造方法において、

前記第2の一次粒子は、 $A_a R_b Al_c O_4$ 、 $A_a R_b Ga_c O_4$ 、 $R_x Al_y O_{1/2}$ 、および $R_x Ga_y O_{1/2}$ のいずれかの組成式で表される化合物を含み、

AはCa、Sr、およびBaからなる群から選択される一以上の元素であり、

Rはランタノイドからなる群から選択される一以上の元素であり、

aは0.9以上1.1以下であり、bは0.9以上1.1以下であり、cは0.9以上1.1以下であり、xは2.9以上3.1以下であり、yは4.9以上5.1以下である熱放射性セラミックの製造方法。

3-6. 3-4. または3-5. に記載の熱放射性セラミックの製造方法において、

前記成形型に導入する前記第1の一次粒子の体積は、前記第2の一次粒子の体積よりも小さい熱放射性セラミックの製造方法。

3-7. 3-4. から3-6. のいずれか一つに記載の熱放射性セラミックの製造方法において、

前記第1の一次粒子及び前記第2の一次粒子はいずれもガーネット型構造を有する結晶を含む熱放射性セラミックの製造方法。

【符号の説明】

【0076】

100 セラミック

11 第1層

12 第1層

13 第2層

14 低空孔率層

16 第1の領域

17 第2の領域

20 光電変換セル

101 第1面

102 第2面

200 熱光起電力発電装置

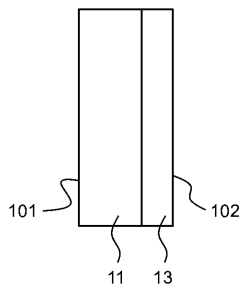
10

20

30

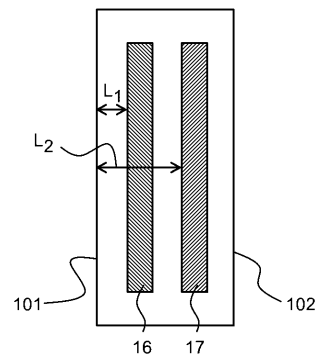
【 図 1 】

100



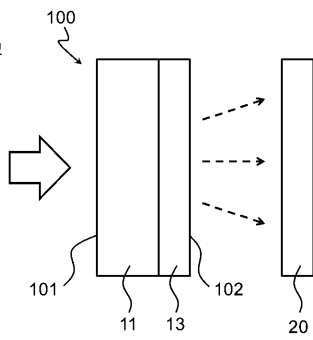
【 図 2 】

100

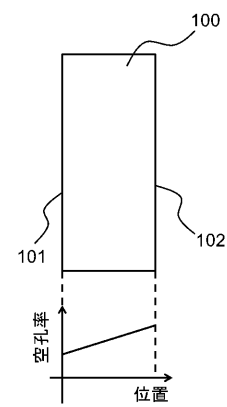


【 図 3 】

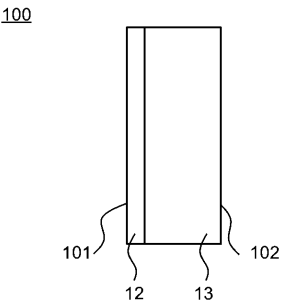
200



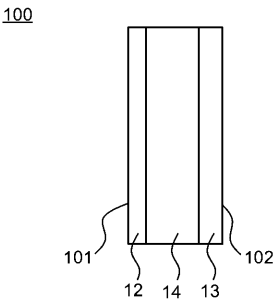
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】

