S2-1

表面プラズモンを利用した高効率光熱変換および光水素変換に関する研究

Photo-hydrogen and photo-thermal energy conversion using surface plasmon in metal nanoparticles

○高瀬浩一，木村元昭，須川晃資
*Kouichi Takase, Motoaki Kimura, Kosuke Sugawa

Abstract: We have proposed effective energy conversion systems using sunlight. The first one is hydrogen generation system trough water-splitting using photocatalysis. Second one is the method using thermoelectric semiconductor with gold nanoparticles which can convert photon energy into thermal energy. Third one is hydrogen generation system using metal oxidation reaction under the light focusing.

１．研究背景と目的

現在，太陽光エネルギーの利用と言えば，光エネルギーを直接電気エネルギーに変換する半導体太陽電池が主流であるが，コスト面で課題が多く，安定供給のためには高価な蓄電デバイスを更に要する．一方，半導体を用いるもう一つのエネルギー変換として，**光触媒による水から水素エネルギーへの変換がある**．光エネルギーを容易に貯蔵可能な水素に変換することによって，安定なエネルギー供給が望める．しかし，これにはTiO_2などの広バンドギャップ材料を必要とし，太陽光に僅か（6％）にしか含まれない紫外光でしか駆動しない．最近，この半導体に金属ナノ粒子を複合化させることで、可視光照射によって水素発生が可能になることが報告された．[1]これは金属ナノ粒子に特有な局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）の励起によって光触媒活性が可視光応答化した結果であり，この原理を積極的に活用すれば，理論的には**可視～近赤外に渡る太陽光全波長によって水素発生が可能な光触媒を実現できる**．

有名な半導体デバイスの一つに，バルク半導体内の両端の温度差を利用して発電する**熱電変換**があり，廃熱発電などへの応用が期待されている．一方，金属ナノ粒子のLSPR現象は、他の光機能性材料を遥かに凌駕する光吸収能を有し，それ故，この現象に伴う熱失活過程において多大な局所熱が生じることが知られている．すなわち，**熱電変換半導体／金属ナノ粒子の複合システムを創出できれば，熱エネルギーへの変換を介した高効率な太陽光／電気エネルギー変換システムの創出が実現できる**．このシステムは，光エネルギーを熱容量媒体に蓄える**プロセスを含めることで，安定なエネルギー供給を可能とする**．

上記以外に，水素を発生させる方法として化学反応を用いる方法がある。金属を強制的に水蒸気で酸化させると，その結果として水素のみが残ることになる．太陽光を集光して，金属と水が閉じ込められている容器に照射することで，これらの材料が高温になり，金属蒸気と加熱水蒸気になる．これにより，金属の酸化が起こり水素を取り出すことが可能となる．

上述の３つの方法により，太陽光エネルギーを利用可能なエネルギーに変換できるシステムの実証を本研究の目的とする．

２．実験方法

（1）金属ナノ粒子／半導体複合システム

紫外領域にバンドギャップをもつTiO_2を太陽光の可視光に応答させるために，**Figure 1** に示すような金ナノ粒子／TiO_2複合材料を作成する．単純にTiO_2薄膜上に金ナノ粒子を塗布するだけでは，水分解を行う反応面をただ狭くするだけである．これを回避するために，本研究では，金ナノ粒子／TiO_2ナノワイヤーを作成する．適当な基板上に金薄膜を堆積させ，これを 900 ℃に温める．このとき，金は溶けて液状になるが，表面張力のため金は球状になる．この状態の金に対して，チタンと酸素を供給すれば，チタンと酸素は液体状の金に一度溶け込み，排出される．このとき，チタンと酸素は反応し，単結晶ナノワイヤーが金ナノ粒子直下に作成される．この方法を VLS 成長法と呼ぶ．

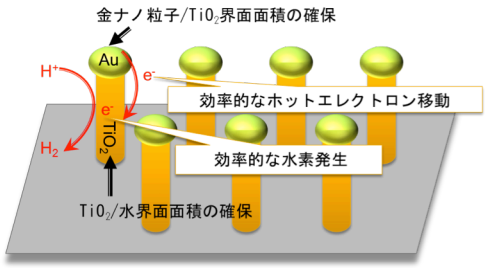

Figure 1. Image of Au nanoparticle/TiO_2 nanowire composite system

（2）金属ナノ粒子／熱電半導体複合システム

熱電半導体から大きな電力を得るためには，半導体の両端に大きな温度を与える必要がある．通常，大きな熱源が使われるが，今回は，太陽光を熱源としたい．このため，半導体の一端に可視光をよく吸収し，熱に変換できる金属ナノ粒子を塗布する．本研究では，可視～近赤外域の光を効率よく吸収し，効率的に熱を生成するナノ粒子として，Au ナノアイランド，Au/Pd ナノ粒子，Ag/Pt ナノプリズムなど複数の異方性，もしくは複合金属ナノ粒子をトップダウン／ボトムアップ的な手法によって合成し，その光熱変換特性を調査した．また，半導体に大きな温度を作るためには，ガラス並みに低い熱伝導率が要求されるとともに，その温度差に対して大きな電圧を出力できるものが望まれる．長年，我々の研究室で研究してきた層状オキシカルコゲナイドは，ガラスと同程度の低熱伝導率をもつ半導体で，高温領域で大きな熱起電力を有することが知られている．本研究では，**Figure 2** に示すように，半導体にオキシカルコゲナイドを選択し，この半導体の一端に金属ナノ粒子を塗布することで，太陽光から電力を取り出すことを試みる．

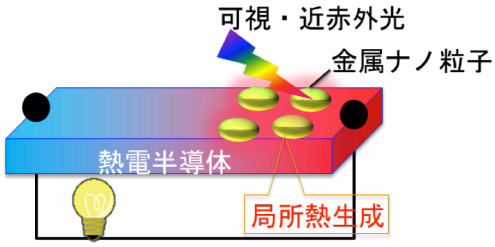

Figure 2. Image of metal nanoparticle / thermoelectric semiconductor composite system

（3）太陽エネルギーを用いた亜鉛と過熱水蒸気の金属酸化反応による水素生成

フレネルレンズを用いて，太陽光を集光して熱エネルギーに変換し，その熱で亜鉛を蒸発させた後，過熱水蒸気を注入し，亜鉛蒸気を反応媒体として酸化反応による水素の生成を試みる．**Figure 3** は上述の水素生成器の模式図である．

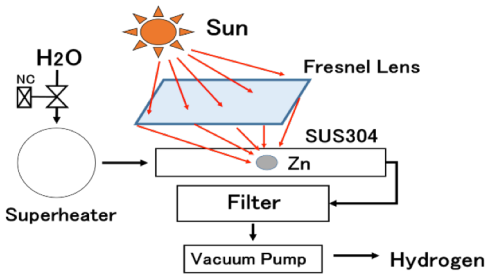

Figure 3. Schematic figure of hydrogen generator

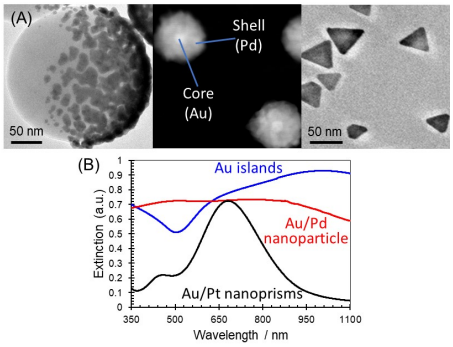

Figure 4. (A) TEM images and (B) extinction spectra of metal nanoparticles.

3．実験結果

（1）金属ナノ粒子／半導体複合システム

VLS 法を用いて結晶成長を試みたところ，現有の成膜装置では酸素の圧力の問題で，作成が不可能であることがわかった．このため，金ナノワイヤーをでコーティングする方法に切り替え，現在は，金ナノワイヤーの作成を行なっている．

（2）金属ナノ粒子／熱電半導体複合システム

合成した種々の金属ナノ粒子の TEM 像と光学特性を **Figure 4** に示す．これらは，いずれも可視～近赤外の幅広い波長域に渡って，局在型表面プラズモン共鳴に帰属される強い光消失現象を確認した．さらに，これら消失成分では光吸収成分が支配的であり，無放射過程による高効率な光熱変換現象が誘起されていることが示唆された．実際，近赤外レーザーによる光熱変換試験では，変換効率 30%以上の高い変換効率を示した．

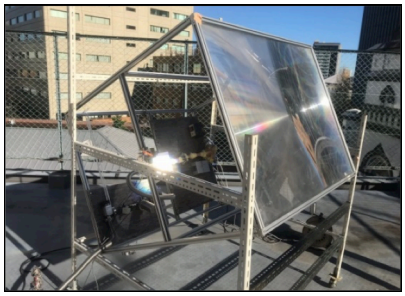

Figure 5. Hydrogen generation system

（3）太陽エネルギーを用いた亜鉛と過熱水蒸気の金属酸化反応による水素生成

Figure 5 に示す装置を用い，過熱水蒸気の噴射時間 0.06 sec とし，直達日射量：961W/m^2，実験時間：1001sec において実験を行ったところ，回収された気体量：2930mL，水素量：632mL，水素濃度：21.57%，エネルギー変換率：0.483%となった．ここでエネルギー変換率とは，到来した太陽エネルギー（実験時間内にフレネルレンズで集光した総熱量）に対し生成回収された水素を燃焼させたときの総発熱量の割合を算出したものである．