

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18864

研究課題名（和文）熱輻射定在波によるプラズモン誘起電荷分離を用いたメタン改質水素生成反応促進

研究課題名（英文）Enhancement of methane reforming hydrogen production reaction using plasmon-induced charge separation by thermal radiation standing wave resonance

研究代表者

湯上 浩雄（Hiroo, Yugami）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：60192803

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ドライリフォーミング反応のメカニズムを解明するため、TiO₂-Pt界面と局在電場強度の変化を調査した。TiO₂-Pt界面がある場合、H₂とCOの生成量が増加し、界面の長さに比例した反応促進効果が観察された。また、赤外光照射により水素生成量がさらに増加することが確認された。これはプラズモン誘起電荷分離が反応促進に寄与しているためであり、TiO₂-Pt界面と局在電場強度が重要な因子であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

メタン改質による水素生成反応の低温化は将来のCO₂利用を考える上で重要な課題であるが、従来の水蒸気改質およびドライリフォーミングは反応に大きな熱エネルギーを要することが大きな問題であった。したがって従来の熱化学反応に加え、光化学反応を組み込むことができれば熱力学的平衡を大きく上回る反応促進効果を得られる可能性があり、プロセス温度の低減に起因するCO₂排出量の大幅な削減への貢献が期待される。さらに、熱心く射定在波による局在電場増強に加え、近赤外光による電場増強効果も併せることで太陽光を高効率に利用した、メタン原料を出発点とする低炭素排出型CO₂利用システムの実現が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In order to elucidate the mechanism of the dry reforming reaction, we investigated the TiO₂-Pt interface and changes in the localized electric field intensity; in the presence of a TiO₂-Pt interface, the production of H₂ and CO increased, and a reaction enhancement effect proportional to the length of the interface was observed. The amount of hydrogen production was further increased by IR irradiation. This is because plasmon-induced charge separation contributes to the reaction enhancement, indicating that the TiO₂-Pt interface and the localized electric field strength are important factors.

研究分野：エネルギー変換工学分野

キーワード：プラズモン誘起電荷分離 微小共振器 熱輻射 ドライリフォーミング

1. 研究開始当初の背景

現在、地球温暖化問題対応として産業活動等から排出される CO₂ 利用を考える場合は、市場が大きく大量の CO₂ 原料化が見込める化学品・燃料製造への利用が期待されている。CO₂ から広く化学品・燃料合成へつなげる中間物質として、合成ガス (CO + H₂) やメタノール等が着目されているが、エネルギーレベルの低い CO₂ から物質を合成するためには水素源が必要であり、大量に利用可能、安価、かつ製造・利用過程で CO₂ 排出増につながらず水素調達が大きな課題である。究極的には製造過程で CO₂ を排出しない再エネ由来水素の低価格化が期待されるが、現実的にはメタンを水素源として利用した C1 化学による化学品生産基盤確立による CO₂ 原料利用化学プロセスの早急な構築が重要である。

メタンからの水素生成プロセスにおける大きな課題は代表的なメタン改質法である水蒸気改質やドライリフォーミングが大きな吸熱反応であるため 800 ~ 1000 の高温反応プロセスが必要な点であり、CO₂ 排出量削減と構成材料低コスト化の観点から反応プロセスの低温化は重要である。これに対し我々はメタン分子の振動準位に相当する波長 (≈ 3.3μm) において、波長と同程度の微小共振器構造を有するエミッタを用い波長選択的に熱ふく射を照射することで熱力学的平衡を超える改質反応促進効果をこれまでに報告している^[1]。しかし、ガスをエミッタへ接触させた場合にはさらに反応促進効果が大きくなるなど、その詳細については未解明な部分があった。

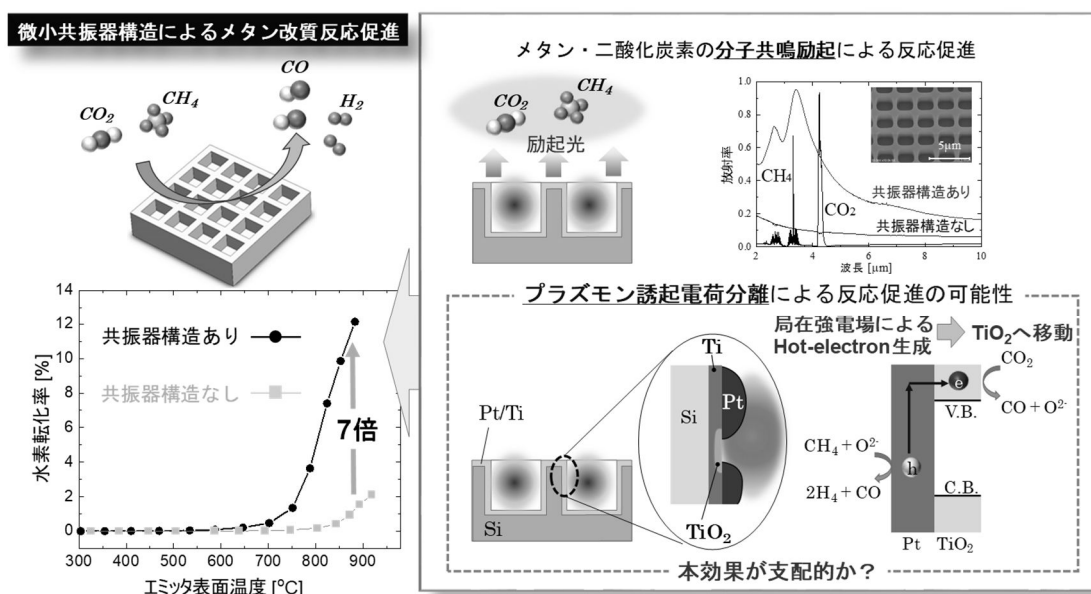


図1 微小共振器構造によるメタン改質反応の促進効果と考える反応促進メカニズム

これに関し 2020 年に、東工大の宮内教授らのグループによって SrTiO₃/Rh 触媒を使用し、SrTiO₃ のバンドギャップに相当する光 (380nm) 照射によりドライリフォーミングが促進するという研究結果が報告された^[2]。これは励起光によって生じた電子が Rh へ移動することによって電荷分離され CO₂ の還元と CH₄ の酸化が進むことによる。この現象に基づいて考えると、微小共振器構造内で生じる熱ふく射定在波により誘起される局在強電場によって、構造表面を覆っている Pt においてホットキャリアが発生し、部分的に表出している下地 Ti 表面の TiO₂ へと移動するプラズモン誘起電荷分離が生じている可能性があると考えられている (図 1 参照)。もしこの現象に基づくとすればメタン改質プロセス温度の低減のみならず、例えば北大の三澤教授らのグループが報告しているように^[3]、近赤外光に共振する金属ナノ粒子の局在プラズモン共鳴を用いることで近赤外光でもプラズモン誘起電荷移動が可能となることから、全波長太陽光利用による熱と光を用いた新たなメタン改質システムの創出にも繋がると考えている。

[1] Y. Maegami et al., *Appl. Phys. Lett.*, 97 (2010). [2] S. Shoji et al, *Nat. Catal.*, 3 (2020). [3] K. Ueno and H. Misawa, *NPG Asia Mat.* 5 (2013).

2. 研究の目的

本研究ではプラズモン誘起電荷移動に基づくと考えられるメタン改質反応促進を実験によって明らかにするとともに、反応促進のためのエミッタ微細構造の概念設計を行い、これまで以上の反応促進効果を実現することを目的として研究を行った。

3. 研究の方法

本研究開発では先述したメタン改質反応促進効果の実験的な検証を行った。実験には図 2 に示す反応チャンバーを使用し、様々なエミッタでガスを加熱して改質効果を検証した。

(1)以前行った実験では微小共振器構造表面を原子層堆積法により Al_2O_3 で完全被覆したエミッタを用いた場合には反応促進効果が大きく減少する結果が得られており、これは微小共振器内壁表面が反応場として機能していることを示唆している。プラズモン誘起電荷分離による反応への寄与パラメータとしては共振器構造を構成する TiO_2 -Pt 界面長と共振器内の局在電場強度が考えられる。したがって TiO_2 -Pt 界面長を変化させた微小共振器構造を有するエミッタによって界面長と水素転化率の相関を評価し、また、同一界面長で局在電場強度の異なる微小共振器構造を用いて局在電場強度と水素転化率の相関性を評価する。

(2)また共振器構造を構成する TiO_2 表面に近赤外光に共鳴する bow-tie アンテナ構造、もしくは局在プラズモン共鳴を有する金ナノ粒子構造を形成し、近赤外光照射の有無による水素転化率の変化を評価する。

4. 研究成果

(1)ドライリフォーミングを用いたメタン改質反応促進効果のメカニズム解明のため、プラズモン誘起電荷分離が生じていると考えられる TiO_2 -Pt 界面および共振器内の局在電場強度を変化させ、実験を行った。まず界面がある場合とない場合において実験結果を比較したところ、ドライリフォーミング反応によって生成される H_2 と CO の生成量が大きく異なり、界面が存在する場合に大きくなっていることが明らかとなった。 H_2 では約 1000K から、また CO では 900K から明確な差が生じていた。また、同じ共振器構造を用いた局在電場強度一定の条件下においては界面長長さに比例した反応促進効果が見られた(図 3 参照)。一方で、界面長一定で局在電場強度が異なる放射体を用いた場合には電場強度が大きい方が反応量も大きくなるという結果が見られた。

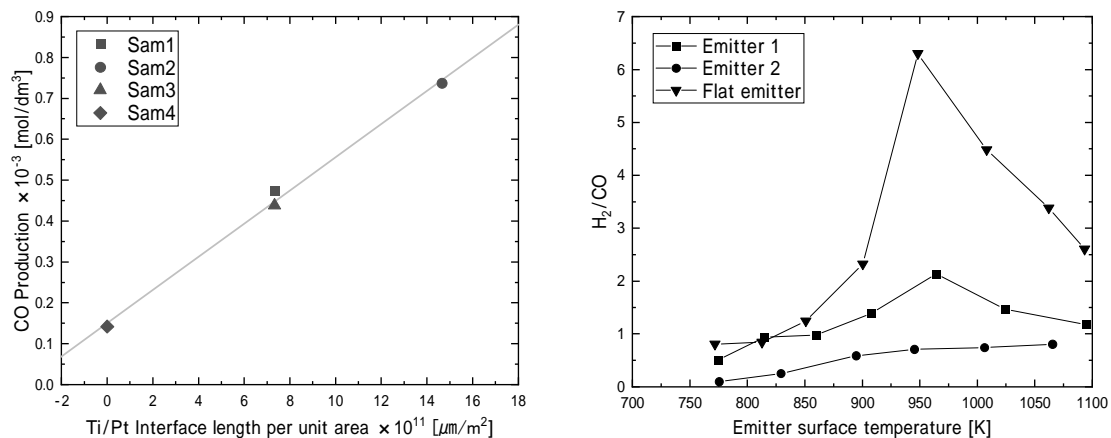


図3 (左) TiO_2 -Pt 界面長と CO 生成量の関係 (右) 各エミッタにおける化学量論比

またドライリフォーミング反応は生成物である H_2 と CO の化学量論比が理論的には 1:1 となる。一方で本実験においてはすべてのエミッタにおいてエミッタ温度の上昇にともない H_2/CO 比が増加している。またある特定の共振器構造を有するエミッタのみ H_2/CO 比が単調増加し 1 に近づいているが、ほかのエミッタではある温度を境に減少していることが確認できる。これはドライリフォーミング反応に付随する他の副反応が関わっている可能性が考えられた。まず TiO_2 -Pt 界面がないエミッタ (Flat エミッタ) においては、Pt 表面でのメタンの熱分解が支配的であり、それにより生成された H_2 の一部と CO_2 が反応し CO が少量生成されていると考えられる。一方で TiO_2 -Pt 界面が存在する共振器構造エミッタでは CO の生成が促進されること、また H_2 反応生成量の温度依存性における傾向の違いから Flat エミッタとは異なる反応機構であると考えられる。また別の共振器構造エミッタでは、メタンの熱分解が起きずに TiO_2 -Pt 界面における電荷分離によってドライリフォーミング反応が生じていると考えられる。これは TiO_2 -Pt 界面における CO_2 の還元が反応の律速となっており、電場が局在している TiO_2 -Pt 界面において CO_2 が還元され、 CO と O_2 になることで改質反応が進み H_2 と CO が生成されることが考えられる。これよりメタン改質反応促進にはプラズモン誘起電荷分離の反応場として考えられる TiO_2 -Pt 界面の量および局在電場の強さ・そして空間での量子共鳴励起が反応促進において寄与する因子であることが示された。

(2) 近赤外光照射の有無による反応促進効果についても検証を行った。赤外ランプの照射が可能な反応チャンバーを作製し、 TiO_2 -Pt 界面がないエミッタと TiO_2 -Pt 界面を持つ共振器構造エミッタにおいて赤外ランプの有無による水素生成量を比較した。その結果 TiO_2 -Pt 界面がないエミッタにおいては赤外光照射の有無による水素生成量の差はほぼ見られなかったものの、共振器構造エミッタにおいては赤外線照射条件において有意に水素生成量が増加する結果が得ら

れた。これはエミッタの加熱によって生じる熱誘起の局在電場によるプラズモン誘起電荷分離に加え、外部からの共振波長における赤外光入射による局在電場増強効果が合わさったことで、改質反応が促進されたことを示唆している。

以上の結果から本研究を通して、共振器における熱誘起局在電場増強によってプラズモン誘起電荷分離が生じ、それに伴うドライリフォーミングメタン改質反応が促進することが示された。また、プラズモン誘起電荷分離はドライリフォーミング反応の主反応だけでなく付随する副反応にも影響していると考えられ、その電場局在程度および $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ 界面長とのバランスによってそれらの反応効率が変化していることも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Liu Zhen, Shimizu Makoto, Yugami Hiroo	4. 巻 30
2. 論文標題 Emission bandwidth control on a two-dimensional superlattice microcavity array	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 13839 ~ 13839
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.455722	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Zhen Liu, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Hybrid Resonance Mode Based Narrowband Emission in 2D Superlattice Photonic Microcavity
3. 学会等名 13th World Conference on Thermophotovoltaic Generation of Electricity（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhen Liu, Makoto Shimizu, Hiroo Yugami
2. 発表標題 Narrowband Thermal Radiation from Superlattice Microcavity Consist of a Refractory Metal
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	清水 信 (Shimizu Makoto) (60706836)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------