

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686108

研究課題名(和文) 太陽光励起紫外レーザーによる高効率バイオエタノール生成技術に関する研究

研究課題名(英文) Research on efficient bio-ethanol production using solar-pumped UV lasers

研究代表者

小川 貴代(Ogawa, Takayo)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・研究員

研究者番号：80506717

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年、太陽光発電をはじめ、様々な自然エネルギーが検討されている。本研究では、太陽光から蓄積型エネルギーを得るための手段として太陽光励起レーザーに着目した。紫外線レーザーを木質系バイオマスの前処理に用いることにより、低コスト・高効率なバイオエタノール生成を目指す。我々は太陽光を高効率で吸収する新規レーザー結晶の開発に成功し、太陽の放射強度が高い紫外～緑色領域で、従来結晶の70倍以上の吸収量を達成した。またバイオマスへの紫外線レーザー照射によるアブレーション効果について、バイオマスと照光との相互作用と照射条件を詳細に検討し、エタノール生成効率を未照射時に比べ約30%向上させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：Recently, many kind of renewable energy has been studied including solar power. In this study, we focused on the solar-pumped laser as a means to obtain storage-type energy from sunlight. We attempted to improve the efficiency of generation of bio-ethanol by using an ultraviolet laser to the pre-treatment of the woody biomass. New laser crystals that absorb sunlight at a high efficiency were successfully grown. We have succeeded in increasing the amount of absorbed energy to more than 70 times that of conventional crystals. Furthermore, by utilizing the solar-pumped laser to the pretreatment of woody biomass, we are aiming to establish a method to improve the production efficiency. We attempted preliminary experiment of biomass fuels production using the laser. In the experiment, pulsed UV laser was irradiated to the powder of xylem. As the result, about 30% increase of production efficiency of ethanol was demonstrated.

研究分野：レーザー物理・工学

キーワード：太陽光励起レーザー 再生可能エネルギー バイオマス 太陽光利用 紫外線レーザー レーザーアブレーション エネルギーシステム

1. 研究開始当初の背景

化石燃料や原子力に代わる自然エネルギーとして、近年、太陽発電をはじめ、水力、風力、地熱など様々な資源が検討されているが、気候による発電量の変動の問題や、コスト面で採算が合わないため、普及が進んでいないのが現状である。また最近ではレアメタル（インジウム等）を利用した太陽電池など、クリーンエネルギーを高効率で得るための様々な方式が提唱されているが、レアメタルも化石燃料と同様、埋蔵量に限りがあり、長期的視野では資源枯渇の問題が残る。一方、バイオマス燃料は原料を生産することにより比較的安定したエネルギー生成が可能であり、化石燃料に乏しい我が国では注目すべき資源の一つである。実際に世界各国で、クリーンエネルギーとしてのバイオマスの導入が進みつつある。しかしながら、バイオマス燃料の原料は、現在、穀類が中心になっており、本来なら食料・飼料として流通するはずの穀類が不足し、価格高騰や発展途上国の食糧不足の原因となっていることが問題となり始めている。そこで我々は木質系バイオマスに着目した。木質系バイオマスは、樹木や草花などの木質を原料とする。すなわち廃棄物となる間伐材や廃材、稲藁や、さらには被災地の瓦礫などから燃料を生成することができるため、資源・エネルギー源としての活用に加え、環境問題の一助にもなることが期待される。

バイオマスを実用的な燃料として普及させるためには、他の自然エネルギー同様、コストの大幅な低減と、原料からバイオエタノールへの変換効率の向上が必要不可欠であり、世界でそのための研究がおこなわれているが、大幅な改善が進んでいない。草や樹木の木質部の構成要素であるリグノセルロースをエタノール生成に効率よく利用するためには、その三大成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンからなる強固な構造を崩し、そこからセルロースなど目的成分を分離する処理が必要となる。これまでに、エタノール生成の前処理として、原料に電子線を照射することにより、セルロースの分解が効率よく行われることが報告されている(引用文献①)。しかしながら、電子線による前処理は装置が大型かつコストがかかるため、実用的ではない。また最近では、紫外線パルスレーザーを照射することにより、電子線より安価で分解作用が得られることが確かめられているが、やはり実用的なコストには届いていないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、木質系バイオマスを、自然エネルギーである太陽光を励起源としたレーザーを利用して、前処理することにより、酵素処理と併せて効率良く単糖類に分解、エタノール発酵を行うことで、低コストかつ生成効率を向上する手法を確立するとともに、紫外

線とのインタラクションによるバイオマス分解のメカニズムの解明を目的とする。

本研究を遂行するためのキーポイントは、これまでにない高効率太陽光励起紫外線レーザーの実現と、レーザーアブレーションによるセルロースの効率的な分解の2点である。

太陽光励起レーザーは、太陽光を集光性の高いレーザー光に変換することで、高強度な光エネルギーを得ることができることで実用化が期待されているが、現在、様々な原因から太陽光からレーザー光への変換効率が2%程度と、実用化に至っていない²⁾。我々は、太陽光励起レーザーのキーデバイスである集光レンズやレーザー結晶の開発から、レーザー共振器、太陽光追尾システムまで一貫して開発を行い、太陽光励起レーザーの高性能化を図る。

また、バイオエタノール生成の前処理には、レーザー照射によるアブレーション効果を用いる。バイオマス原料に高強度な紫外線パルスレーザーを照射することにより、木質中のリグニンとセルロースの結合を切断することにより、通常の酵素処理と併せて効率良く単糖類に分解、エタノール発酵を行うことで、高効率すなわち低コストバイオエタノールの生産を実現する。レーザーアブレーションのメカニズムは、材料の性質と照射光の性質によって大きく異なり、特に植物系材料に対するメカニズム研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、様々な照射条件を検討し、効率的なバイオエタノール生成のための条件最適化を行うとともに、紫外線とバイオマスとのインタラクションによる分解のメカニズム解明を目指す。

3. 研究の方法

本研究を遂行するためのキーポイントは、これまでにない高効率太陽光励起紫外線レーザーの実現と、レーザーアブレーションによるセルロースの効率的な分解の2点である。

太陽光励起レーザーは、太陽光を集光性の高いレーザー光に変換することで、高強度な光エネルギーを得ることができることで実用化が期待されているが、現在、様々な原因から太陽光からレーザー光への変換効率が2%程度と、実用化に至っていない。我々は、太陽光励起レーザーのキーデバイスであるレーザー結晶の開発から、集光レンズやレーザー共振器、太陽光追尾システムまで一貫して開発を行い、太陽光励起レーザーの高性能化を図る。

また、レーザー照射によるアブレーション効果を用いたバイオエタノール生成の前処理を行う。バイオマス原料に高強度な紫外線パルスレーザーを照射することにより、木質中のリグニンとセルロースの結合を切断し、通常の酵素処理と併せて効率良く単糖類に分解、エタノール発酵を行うことで、高効率すなわち低コストバイオエタノールの生産を実現する。レーザーアブレーションのメカ

ニズムは、材料の性質と照射光の性質によって大きく異なり、特に植物系材料に対するメカニズム研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、様々な照射条件を検討し、効率的なバイオエタノール生成のための条件最適化を行うとともに、紫外線とバイオマスとのインタラクションによる分解のメカニズム解明を目指す。

4. 研究成果

(1) 太陽光励起レーザー用結晶の開発
我々はまず、レーザーの特性を最も左右する、レーザー結晶の開発を行った。結晶の育成には、浮遊帯溶融法 (Floating zone: FZ 法) を利用した。この方法では坩堝を使わずに結晶の育成を行うことができるため、坩堝の融点による制約がなく、原料の蒸発も抑制されるため、これまで難しかった高融点の結晶を、高い品質で育成することが可能となった。

我々はまず、Nd:YVO₄に着目した。この結晶は Nd:YAG の 5 倍程度の誘導放出断面積を持つことが知られており、大幅な効率向上が期待できる。そこで Nd:YVO₄ に、紫外領域に吸収を持つ Cr を共添加した Nd,Cr:YVO₄ 結晶の育成を行った。育成された結晶を図 1-1 に示す。

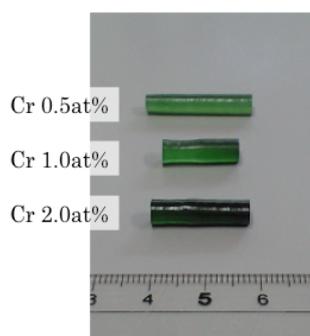


図 1-1. Nd,Cr:YVO₄ 単結晶

図 1-2 は、Cr 濃度 0 at%、0.5 at%、1.0 at%、2.0 at% の 4 種類の結晶の、 π 方向の吸収スペクトルである。図に示す通り、すべての結晶で、600 nm 帯及び 800 nm 帯に、Nd³⁺由来の大きな吸収が存在する。一方、350~500 nm の紫外~青色領域に、通常の Nd:YVO₄ には存在しない、極めて大きく広帯域な吸収帯が見られる。この吸収帯は Cr³⁺に由来するものであり、Cr 濃度を増やすに従い、吸収が増加することが確かめられた。

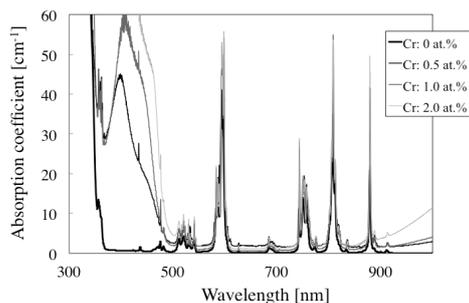


図 1-2. Nd,Cr:YVO₄ の吸収スペクトル

チタンサファイア (Ti:s) レーザーの第 2 高調波 (SHG) を用い、Cr³⁺の吸収ピークである 400 nm 近傍で励起したところ、900 nm 帯や 1 μ m 帯に Nd³⁺特有の蛍光が発生し、Cr³⁺によって吸収されたエネルギーが Nd³⁺に移乗していることが確かめられた。また我々は、808 nm 及び 400 nm で励起したときに得られる蛍光の上準位寿命を測定した。Nd2 at%、Cr1.0 at%を添加した Nd,Cr:YVO₄ の、波長 1 μ m での上準位寿命は約 53 μ s であった。Cr³⁺から Nd³⁺へのエネルギー移乗効率 γ を、Cr³⁺の上準位から基底状態への遷移確率と、Nd³⁺の上準位への遷移確率の比率と定義すると、移乗効率は次式で示される (引用文献②)。

$$\gamma = \frac{\tau_{Cr'}}{\tau_F} = 1 - \frac{\tau_{Cr'}}{\tau_{Cr}} \quad (1)$$

ここで、 τ_F は Cr³⁺から Nd³⁺の上準位への緩和時間、 $\tau_{Cr'}$ および τ_{Cr} はそれぞれ Nd,Cr:YVO₄ と Cr:YVO₄ の上準位寿命である。 $\tau_{Cr'}$ を計測で求めたところ、11 μ s 程度となり、 τ_{Cr} の値を 1ms と仮定すると (②)、 γ は 90% を超え、非常に効率よくエネルギー移乗が行われていることがわかった。この結晶では太陽光の紫外領域を効率よくレーザーの励起に用いることができるため、太陽光励起に適した特性を有することが確かめられた。

紫外~可視領域の吸収帯をさらに広帯域化するために、Nd と Cr を同時に置換できる新たなホスト結晶を検討し、CaYAlO₄ に着目した。図 1-3 は FZ 法により育成された Nd,Cr:CaYAlO₄ 結晶である。育成時の成長速度や雰囲気などの条件を適切に制御することにより、直径 5mm、長さ 20mm 以上の結晶を得ることに成功している。



図 1-3. Nd,Cr:CaYAlO₄ 単結晶

開発した Nd,Cr:CaYAlO₄ 結晶の吸収スペクトルを図 1-4 に示す。活性イオン濃度は Nd が 1.0 at%、Cr は 0.1 at% である。紫外領域から可視領域にわたる非常に幅広く大きな吸収帯をもち、太陽光の放射エネルギーが最大となる 500 nm 帯近傍の波長でも十分な吸収を示した。また、同図に同じ添加濃度の Nd,Cr:YAG の吸収スペクトルも併せて示す。従来結晶である Nd,Cr:YAG と同じ波長 (430 nm) でその吸収断面積を比較すると、70 倍以上の大きな値を示すことが分かった。このような吸収特性は既存の結晶にはなく、本研究で初めて開発した Nd,Cr:CaYAlO₄ に特有のもので、太陽光励起に極めて適した吸収特性を

持つことが確かめられた。

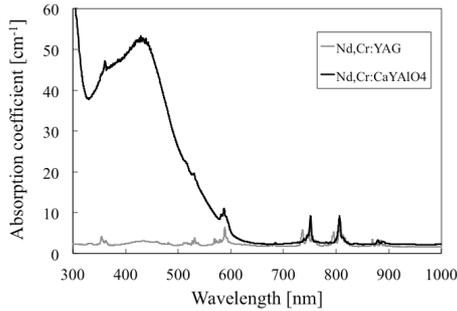


図 1-4. Nd,Cr:CaYAlO₄ の吸収スペクトル

(2) レーザーシステムの開発

上記で開発した Nd, Cr:YVO₄ 結晶が、実際に太陽光励起レーザー用結晶としての性能を有しているかを確認するために、Nd³⁺を励起した場合のレーザー発振実験を行った。図 2-1 に実験系を示す。

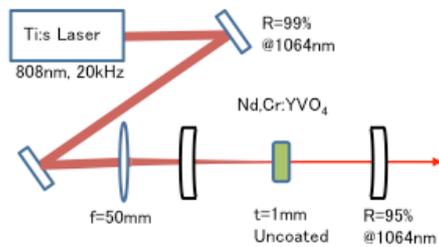


図 2-1. レーザー発振実験図

励起光源として Ti: Sapphire レーザー (波長 808.5 nm、繰り返し周波数 20 kHz) を用いた。共振器は端面励起の構成を取り、出力ミラーの反射率は 95%とした。結晶は光学評価の結果最も特性が良かった Nd2.0 at%, Cr1.0 at%: YVO₄を用い、鏡面研磨のみを施した。その結果、波長 1064nm のレーザー発振に成功した。その入出力特性が図 2-2 であり、発振閾値は 306 mW、スロープ効率は 18%が得られた。結晶に励起波長の反射防止膜 (AR コート) を施すことで、飛躍的に効率の向上が期待される。以上により、本結晶はレーザー結晶として高いポテンシャルを有しており、上述の光学評価により高効率で Cr から Nd にエネルギーが移譲可能であることが確認出来ていることから、Nd: YVO₄ に Cr をドープした場合においても十分にレーザー発振可能

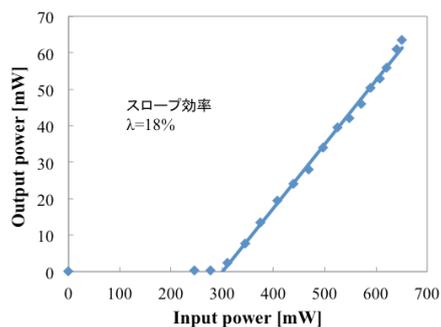


図 2-2. 入出力特性

であることを確認することが出来た。

また我々は、新規レーザー結晶の開発と平行して、太陽光励起レーザーの高効率発振を目指し、自動追尾型太陽光集光システムの開発を推進した (図 2-3)。本課題では、理化学研究所・大森素形材工学研究室の超精密加工技術により作成されたレンズを利用した。1m × 1m の大型フレネルレンズを搭載したレンズフレームは、水平方向 (東西) と上下方向 (高さ) の 2 軸制御可能とし、コンピューター制御により、太陽の軌道に合わせてレンズを回転させることができる。本集光システムを用いることで、1m × 1m の面積に降り注ぐ太陽光およそ 1MW を、直径約 1.5mm 程度に長時間効率的に集光することが可能となった。



図 2-3. 太陽光集光システム試作機

更に、非線形光学結晶を用いた波長変換実験では、レーザー結晶の励起に半導体レーザー (LD) を利用し、非線形光学結晶は、レーザー共振器の外部に設置した。第 2 高調波発生には KTP 結晶を、第 4 高調波発生には、BBO 結晶を用いた。実験の結果、波長変換の最大の変換効率は、基本波から第 2 高調波への変換において 50%、第 2 高調波から第 4 高調波への変換効率は 20%であった。また、第 3 高調波の発生では、LBO 結晶が利用可能であり、変換効率はおよそ 17%であった。

(3) バイオマスへのレーザー照射実験

木質系バイオマスの構成要素であるリグノセルロースをエタノール生成に効率よく利用するためには、木質内の強固な構造を崩し、そこからセルロースなど目的成分を分離する処理が必要となる。そこでパルスレーザーを木質系バイオマスに照射し、アブレーションによるセルロースの分解を試みた。アブレーションには高強度なレーザーを用いるため、バイオマスを損傷することなく分離が行えるよう、調整可能な集光光学系を組み、間伐材 (スギ、ヒノキ等) をターゲットとして照射実験を行い、実際にリグニンとセルロースの分解効果を確認する。バイオエタノール生成については、光産業創成大学院大学・太田万理准教授にご協力いただいた。

レーザー照射実験に際して、まず、松および白樺を微細化処理したものを用いた。松および白樺は粉末製造機で粉碎した後、乾燥させ、平均粒径が 500 μm 以下のものを集めて使用した。実験には、Q スイッチ Nd:YAG パ

ルスレーザーの基本波(波長 1064nm, 繰り返し周波数 5Hz, 5ns) およびその高調波(532nm, 355nm, 266nm)をそれぞれ 5mJ になるよう出力調整して使用した。木質バイオマス微細粉末をスライドガラス上に配置し、それぞれの波長のレーザー光を照射した。試料のレーザー照射による損傷(炭化)を防ぐため、集光レンズは利用せず、レーザー光を直接照射した。次に、照射後の木質バイオマス粉末の粒子状態を、走査型電子顕微鏡(SEM: JOEL 社製 JSM6330F)を用いて観察した。観察用のサンプルは、0s 膜を施した。

一例として、白樺粉末の、未照射および波長 532nm・355nm・266nm レーザー照射後の SEM 写真を図 3-1 に示す(倍率: 1000 倍)。どの波長を照射した試料も、未照射のバイオマスと大きな変化が見られず、アブレーションの効果が得られていないと考えられる結果となった。この原因としては、炭化を防ぐためエネルギー密度を低く設定したこと、試料の条件(粉末の大きさ、溶媒など)が最適でないことが考えられ、より詳細な条件検討が必要であることがわかった。

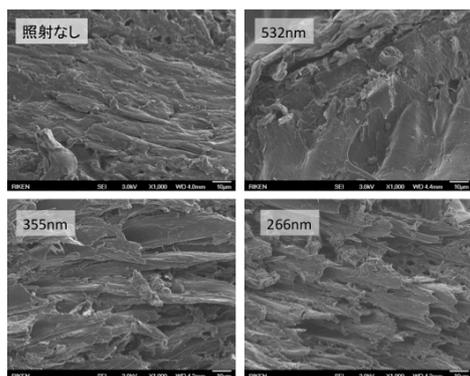


図 3-1. 白樺粉末の SEM 画像

そこでレーザー照射条件およびサンプルの条件を変更し、再度、照射実験を行った。レーザー照射実験に際しては、タケおよびスギを微細化処理したものを用いた。タケおよびスギは粉末製造機で粉砕した後、乾燥させ、平均粒径が $50\mu\text{m}$ 以下のものを集めて使用した。実験には、のレーザーを用い、10Hz, 1mJ になるよう出力調整し、 $f=75\text{mm}$ のレンズで集光して照射を行った。また、レーザー照射による炭化防止と、バイオマスの浸潤のため、木質バイオマス微細粉末 1g に水 100ml を加え、攪拌しながら照射した。照射後のサンプルを走査型電子顕微鏡(SEM: Keyence 社製 VE8800)を用いて観察した。観察用のサンプルは乾燥させ、カーボン膜を施した。結果の一例として、竹粉末の、波長 355nm のレーザー照射後の SEM 写真を図 5-6 に示す。左側には参照として、照射していない試料の写真を示している(倍率: 上 2000 倍、下 5000 倍)。レーザー照射後の画像を見ると、未照射のバイオマスに比べ繊維が表面に剥き出し、繊維がほぐれている様子が見える。また、レーザー照射によるバイオエタノール

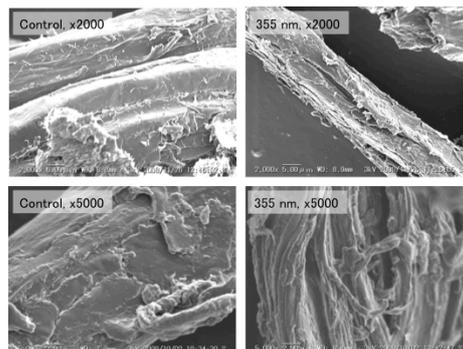


図 3-2. 竹粉末の SEM 画像

生成効率の違いを検討するため、竹および杉の微細粉末のセルラーゼ処理における還元糖量の変化を検討した。その結果、レーザー未照射の試料と比較し、波長 355nm のレーザーを照射した試料は、セルラーゼによる 3 時間処理で糖化率が約 3 割高くなった。エタノールの生成量は、還元糖量に依存する。即ち、アブレーションの効果により、エタノール生成効率の大幅な向上が期待できることが実証された。一方、より波長が短い 266nm のレーザー照射では、糖化率はほとんど変化がみられなかった。この理由としては、バイオマス試料のレーザー照射による損傷(炭化)を防ぐために溶媒として利用した水が原因考えられる。水は波長 300nm 以下で大幅に光透過率が低下するため、照射したレーザーの光エネルギーがバイオマスに伝わらず、アブレーションの効果が得られなかったと考えられ、アブレーション条件の最適化が重要であることが実証された。

5. 謝辞

本研究の推進には、フレネルレンズ開発については、理化学研究所・大森整主任研究員に、レーザー結晶の開発については北海道大学大学院・樋口幹雄准教授に、波長変換による紫外光発生については理化学研究所・和田智之チームリーダーに、バイオエタノール生成については、光産業創成大学院大学・太田万理准教授に、それぞれご協力いただきました。ここに謝意を表します。

<引用文献>

- ① 太田万理他、特願 2010-048054「リグノセルロース系バイオマスの処理方法」2010/03/04.
- ② 並木翔、小川貴代、清原一樹、蓬田翔平、樋口幹雄、大森整、和田智之: “太陽光励起レーザーのための Nd, Cr:YVO4 結晶の開発と光学評価” レーザー学会学術講演会第 32 回年次大会、仙台市、1 月(2012).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 11 件)

- ① Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Mikio Higuchi, Development of Nd, Cr co-doped laser materials for solar-pumped

lasers, Proceedings of SPIE, 査読無,
8959 巻, 2014, 89591J
DOI: 10.1117/12.2041649

- ② Aki Ueda, Mikio Higuchi, Daiki Yamada, Sho Namiki, Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Kiyoharu Tadanaga, Float zone growth and spectral properties of Cr,Nd:CaYAlO₄ single crystals, Journal of Crystal Growth, 査読有, 404 巻, 2014, 152-156
DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2014.07.027
- ③ Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Mikio Higuchi, Development of Nd,Cr co-doped laser materials for solar-pumped lasers, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 53 巻, 2014, 08MG03/1-4
DOI: 10.7567/JJAP.53.08MG03
- ④ 小川貴代, 和田智之, 樋口幹雄 革新的エネルギー利用のための高効率太陽励起レーザーの開発、OHM、査読無、4 巻、2013、2-3
<http://www.ohmsha.co.jp/ohm/201304h.htm>
- ⑤ 小川貴代, 和田智之, 樋口幹雄、太陽光励起レーザーの開発とそのエネルギー応用、オプトロニクス、査読無、374 巻、2013、103-107
<http://optronics-media.com/publication/20130306/1999/>

[学会発表] (計 20 件)

- ① 和田智之、小川貴代、藤井克司、光制御技術を用いた再生可能エネルギーの生成、理研シンポジウム 第 4 回明るい未来の光熱エネルギー、2016 年 1 月 8 日、理化学研究所、埼玉県和光市
- ② Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Mikio Higuchi, Development of Nd,Cr co-doped laser materials for solar-pumped lasers, SPIE Photonics West 2014, 4 Feb. 2014. The Moscone Center, San Francisco, USA
- ③ Takayo Ogawa, Satoshi Wada, Mikio Higuchi, Development of Efficient Solar-Pumped Laser for Renewable Energy Creation, 18th Micro-optics Conference, 28 Oct. 2013, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan (招待講演)
- ④ 和田智之、小川貴代、樋口幹雄、太陽光励起 Nd,Cr 共添加レーザーの開発、レーザー学会学術講演会第 33 回年次大会、2013 年 1 月 30 日、姫路商工会議所、兵庫県姫路市 (招待講演)
- ⑤ 小川貴代、革新的自然エネルギー利用のための高効率太陽光励起レーザーの開発、第 11 回産官学連携推進会議、2012 年 9 月 28 日、東京ビックサイト、東京都中央区

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)
名称: レーザー媒質、レーザー発振装置およびレーザー発振方法
発明者: 樋口幹雄、山田大貴、小川貴代、和田智之、並木翔
権利者: 樋口幹雄、山田大貴、小川貴代、和田智之、並木翔
種類: 特願
番号: **2012-148655**
出願年月日: **2012.7.2**
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 貴代 (OGAWA, Takayo)

国立研究開発法人理化学研究所・光量子工学研究領域・研究員

研究者番号: 80506717