

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：31303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630498

研究課題名(和文) 中赤外ホルミウムレーザーを用いた二酸化炭素からの高効率燃料再生技術の研究

研究課題名(英文) Research on technologies for recycling of carbon dioxide to fuels using a mid-infrared Ho laser

研究代表者

佐藤 篤 (Sato, Atsushi)

東北工業大学・工学部・准教授

研究者番号：00322686

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、温室効果ガスとして知られる二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)をメタンなどのガス燃料へリサイクルすることを目的としたCO<sub>2</sub>リサイクルシステムを開発した。本システムでは、金ナノ粒子を修飾した酸化チタン(Au/TiO<sub>2</sub>)触媒に紫外光を照射し光還元反応によりCO<sub>2</sub>からのメタン生成を行う。このとき、触媒表面付近のCO<sub>2</sub>を中赤外レーザー光で振動励起しておくことにより、レーザー照射のない場合に比べ、メタン生成効率が1.7倍向上することを実証した。Au/TiO<sub>2</sub>触媒の透過型電子顕微鏡による観察の結果からは、触媒作製条件の最適化による、さらなる高効率化の可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：A carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) recycle system utilizing photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to gas fuels such as methane (CH<sub>4</sub>) was developed. In this system, CH<sub>4</sub> can be produced by CO<sub>2</sub> photoreduction under deep-ultraviolet light irradiation on an Au-nanoparticle-deposited TiO<sub>2</sub> (Au/TiO<sub>2</sub>) catalyst. We introduced mid-infrared laser irradiation for the excitation of CO<sub>2</sub> on the Au/TiO<sub>2</sub> catalyst surface in order to improve the CH<sub>4</sub> production efficiency. As a result, the CH<sub>4</sub> production efficiency can be increased by a factor of 1.7, compared with that without the CO<sub>2</sub> excitation. The result of observations of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts by using a transmission electron microscope suggests that further improvement in the CH<sub>4</sub> production efficiency can be obtained by optimizing the deposition of Au nanoparticles on the TiO<sub>2</sub> catalyst.

研究分野：レーザー工学

キーワード：エネルギー生成 レーザ 光触媒 二酸化炭素 中赤外

## 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化対策として、温室効果ガスである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出量削減が求められているが、将来的に排出ゼロを目指すためには、排出されたCO<sub>2</sub>の回収・貯留などの追加対策も必要であることが指摘されている。その一方で、エネルギー需要は高まってきており、ライフサイクルCO<sub>2</sub>排出量がゼロとなる新エネルギーの開発も重要課題となっている。これら2つの問題を同時に解決する手段となり得る新技術として、光触媒反応を利用した光還元によりCO<sub>2</sub>をメタンなどのガス燃料へとリサイクルする技術がある。このとき、光触媒として金ナノ粒子を修飾した酸化チタン(Au/TiO<sub>2</sub>)を用いることにより、従来、紫外光しか利用できなかったTiO<sub>2</sub>触媒において波長600nm付近までの可視光も利用できるようになり、将来的には太陽光利用の可能性も見えてくる。さらに、CO<sub>2</sub>を中赤外レーザー光(波長4.3μm)で振動励起しておくことにより、光還元反応によるメタン生成効率を向上できる可能性があることが確認されており、我々はこれらを組み合わせたCO<sub>2</sub>リサイクルシステムの着想に至った。CO<sub>2</sub>の振動励起用光源は、将来的な実用化及び大型化を考慮すると、高出力化が容易でかつ光触媒で利用できない赤色～近赤外域の太陽光がエネルギー源となり得る固体レーザーが望ましいと考えられるが、このような光触媒技術とレーザー技術を融合させたCO<sub>2</sub>リサイクル技術は存在していなかった。

## 2. 研究の目的

光触媒を利用したCO<sub>2</sub>リサイクル技術では、その高効率化が実用化に向けた最大の課題となっている。本研究では、中赤外レーザー光により励起されたCO<sub>2</sub>を利用することにより実現する、従来にはない太陽光スペクトルを最大限に有効利用した「高効率CO<sub>2</sub>リサイクルシステム」(図1)を提案し、将来的に太陽光エネルギーのみで動作可能でかつCO<sub>2</sub>化学変

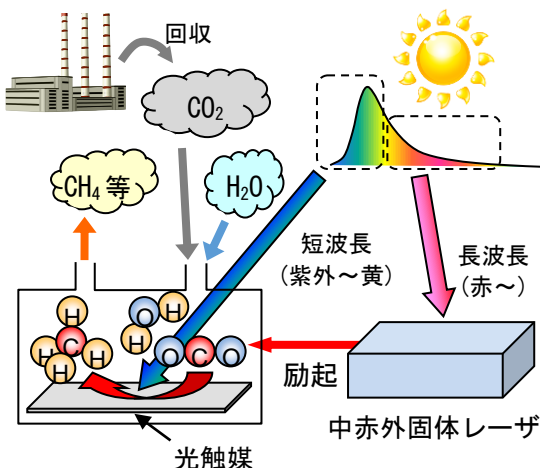


図1. 高効率CO<sub>2</sub>リサイクルシステム

換に適した中赤外レーザー光源の開発と、CO<sub>2</sub>の振動励起によるCO<sub>2</sub>光還元反応の高効率化の検証を行う。また、提案する高効率CO<sub>2</sub>化学変換システムのプロトタイプモデルを構築し、本システムの実現可能性と大型化に向けたレーザー光源及び光触媒の設計指針、ならびに炭化水素生成のための最適動作条件を明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 波長2.05μm中赤外レーザーの開発

CO<sub>2</sub>を振動励起するための中赤外レーザーの開発を行う。レーザー結晶には、波長2.05μm帯で発振するTm,Ho:GdVO<sub>4</sub>を用いる。振動励起に必要なレーザー照射量が明らかになっていないため、先行事例である波長4.3μmレーザー照射実験での出力より1~2桁高い1Wクラスを目標とすることとした。これを室温条件下(20°C)において実現する。

### (2) Au/TiO<sub>2</sub>触媒の作製

CO<sub>2</sub>光還元反応時に電子-ホール分離時間を大きくし、再結合を防止するとともに、多電子反応の確率を向上させることを目的に、堆積沈殿法により金ナノ粒子をTiO<sub>2</sub>アナターゼ粉末表面に堆積させAu/TiO<sub>2</sub>触媒を作製する。pH条件によりナノ粒子サイズが影響を受けることが考えられるが、本研究においてはpH=6の条件で作製を行う。

### (3) CO<sub>2</sub>ガスセルの作製と光学系の構築

深紫外(DUV)ランプ光と中赤外レーザー光の同時照射が可能で、相対湿度50%のCO<sub>2</sub>ガスを封入可能なガスセルを作製する。さらに、ガスセル内に置かれたAu/TiO<sub>2</sub>触媒にDUVランプ光を照射し、同時に触媒表面付近のCO<sub>2</sub>に中赤外レーザー光を照射するための光学系を構築する。

### (4) メタン生成効率の評価

波長2.05μm中赤外レーザー光によるCO<sub>2</sub>の振動励起効果をメタン発生量の測定から定量的に評価する。メタン発生量の評価は、FT-IRを用いた分光測定により行う。

## 4. 研究成果

図2に開発した波長2.05μm Tm,Ho:GdVO<sub>4</sub>レーザーの外観を示す。レーザーは、厚さ0.7mm

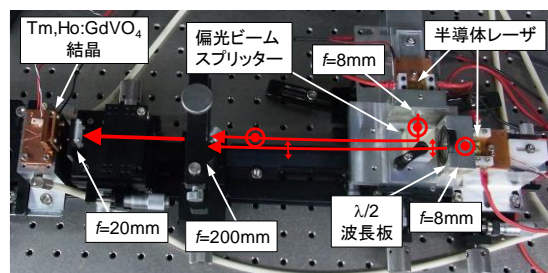


図2. Tm,Ho:GdVO<sub>4</sub>レーザーの構成

のディスク状  $Tm, Ho:GdVO_4$  マイクロチップ結晶を用いた端面励起型構成とした。励起光源には、波長  $0.8\mu m$  の赤色半導体レーザを 2 個使用し、偏光ビームスプリッターでビーム合成した後、レーザ結晶に入射させた。レーザの入出力特性を図 3 に示す。励起用半導体レーザは、繰り返し周波数 100Hz、パルス幅 1ms で疑似連続発振動作させた。最大平均出力は 0.47W であり、デューティ比 10% の動作であるので、ピーク出力は 4.7W に達する。

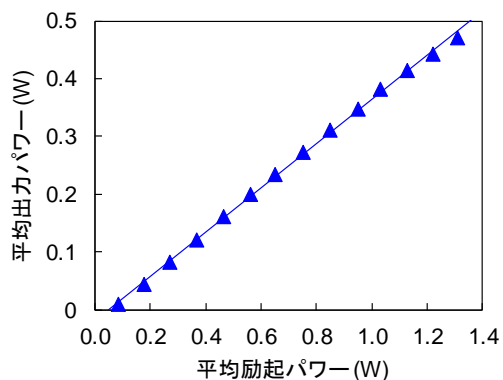


図 3. レーザの入出力特性

レーザ開発と並行して、触媒の作製を行った。DUV 光及び中赤外レーザ光の同時照射実験に用いた触媒は堆積沈殿法で pH 条件が 6 で合成した  $Au/TiO_2$  であり、その組成分析及び透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行なった結果、Au 粒子のサイズは平均 20 nm、含有量は重量比で 1%、TEM 画像の面積比で数%以内であり、 $TiO_2$  表面はほとんど Au ナノ粒子と接触していないことが明らかになった。ただし Au 含有率が低いにもかかわらずメタン生成の触媒性能は 3 倍向上しており、中赤外レーザ光照射の効果を検証するのに十分な生成量であると判断し、この条件で生成した  $Au/TiO_2$  を  $20mm \times 20mm$  の石英ろ紙上に固定して評価に用いた。

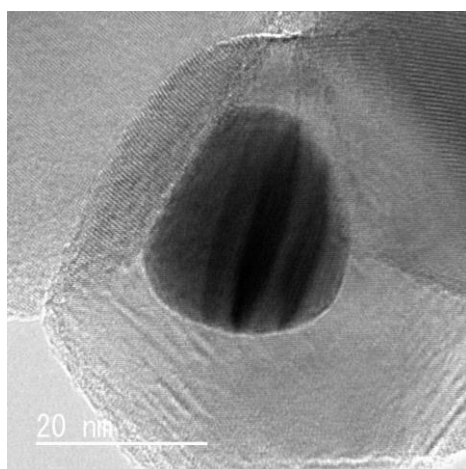


図 4.  $Au/TiO_2$  触媒の TEM 像  
黒い粒子が金ナノ粒子

光照射実験は、図 5 に示されるように直径 30mm、長さ 120mm のガスセル内の入射窓 ( $BaF_2$  製) 付近に  $Au/TiO_2$  触媒を置き、ガスセル内部に相対湿度 50% の  $CO_2$  を封入して行った。図 6 に光照射実験のために構築した光学系を示す。ガスセルは、 $22^\circ$  傾斜させて固定し、DUV 光の入射角が触媒表面に対し  $68^\circ$  となるように配置した。中赤外レーザ光は、レンズでコリメートした後、ガスセルの後部より触媒表面を通過するように入射させた。ガスセルの位置でのレーザビーム半径は、ナイフエッジ法による測定の結果、約 4mm であった。触媒表面を通過したレーザ光は、DUV 光の入射窓から一度、ガスセル外部へと出射し、全反射鏡により再びガスセル内へと入射する。その後、レーザ光はさらにその先の全反射鏡でも反射を繰り返し、合計で 6 回触媒表面を通過しながら、触媒表面付近の  $CO_2$  をマルチパス励起するように調整した。

メタン生成量の評価は、DUV 光を照射し、1 時間ごとにフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) でメタンの吸収線波長における吸光度の変化をモニターすることにより行った。

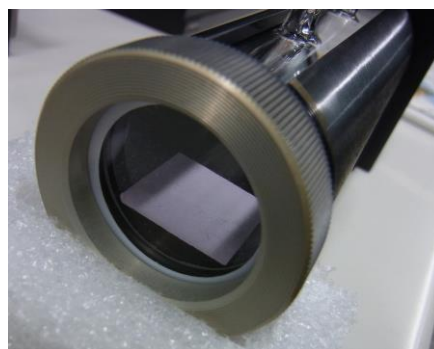


図 5. ガスセル内に配置した  $Au/TiO_2$  触媒

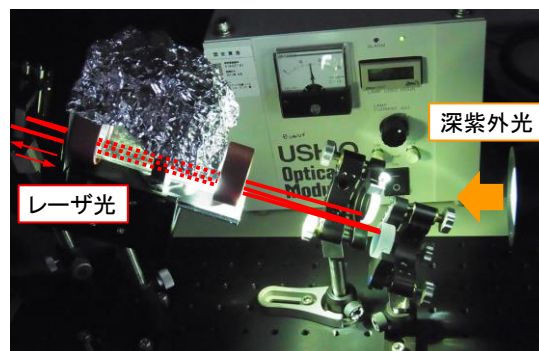
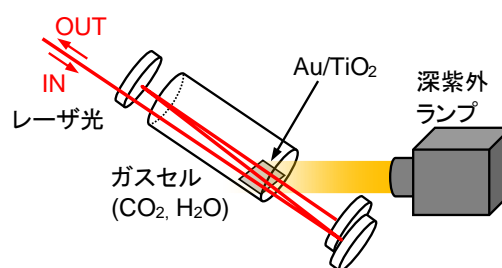


図 6. 光照射実験の光学系

中赤外レーザー照射による CO<sub>2</sub> 振動励起の効果は、DUV 光照射のみの結果と、DUV 光及び中赤外レーザー光の同時照射下での結果を比較することにより評価した。図 7 に FT-IR でモニターした 3018cm<sup>-1</sup> 付近のメタンの吸収線の吸光度変化の一例を示す。図 7(a) 及び (b) は、それぞれ DUV 光のみの照射下及び DUV 光とレーザー光の同時照射下での測定結果を示している。いずれの照射条件下でも、吸収線における吸光度は、照射時間の経過と共に増加していくことが確認された。この結果から求めたメタン生成量の評価結果を図 8 に示す。実験は、再現性の確認のため、別の日に複数回行った。ガスセル内のメタン濃度は、5 時間の DUV 光照射の間、増加し続けたが、中赤外レーザー光による振動励起下の方が、振動励起を行わない場合に比べ、1.7 倍のメタン生成効率が得られており、本研究で提案する CO<sub>2</sub> リサイクルシステムの有効性が実証された。前述の通り、本研究で用いた Au/TiO<sub>2</sub> 触媒における Au 含有率は低いため、今回の結果は触媒性能をまだ十分に発揮できていない状況下で得られており、これは触媒作製条件の最適化により、今後、メタン生成効率の飛躍的な向上が期待できることを示唆している。

本研究で使用した Tm, Ho:GdVO<sub>4</sub> レーザは、緑色レーザーポインタ内部のネオジウムレーザーの励起に使われている波長 0.8 μm の半導体レーザーで励起が可能であることから、非常に実用性が高い中赤外レーザーである。太陽光の有効利用という観点では、太陽光の赤色～近赤外波長成分で直接レーザーを励起する選

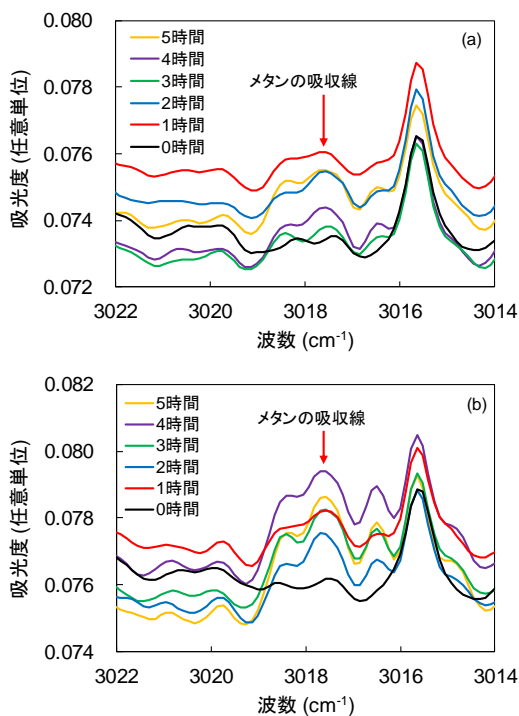


図 7. 光照射時間の経過に伴う FT-IR スペクトルの変化. (a) 深紫外ランプ光のみ照射, (b) 深紫外ランプ光及び中赤外レーザー光の同時照射

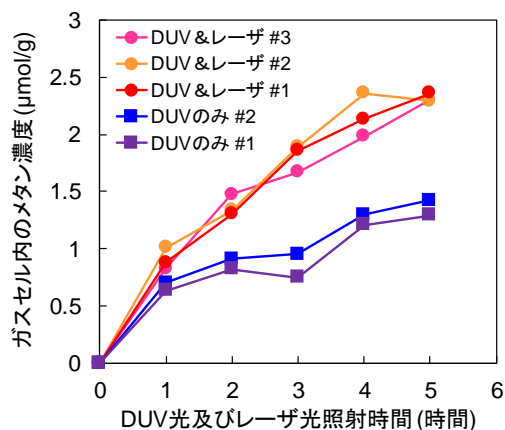


図 8. DUV 光及び中赤外レーザー照射に伴うガスセル内メタン濃度の時間変化

択肢もあるが、太陽光励起レーザーの実用上の効率が低いことや、太陽光追尾や排熱の煩雑さも考慮すると、将来的には、光触媒には太陽光の短波長成分を照射し、CO<sub>2</sub> 励起用レーザーの駆動には太陽光の長波長成分を利用し太陽電池で発電した電力を使用するシステムが目標となり得る。本研究の成果は、中赤外レーザーによる CO<sub>2</sub> の振動励起を導入した CO<sub>2</sub> リサイクルシステムの初めての実証例であり、今後の実用化への足掛かりになると確信する。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 16 件)

- (1) 佐藤 篤, 阿部凌太, 近藤 翼, 丸尾容子, 中赤外レーザー照射による Au/TiO<sub>2</sub> 触媒でのメタン生成効率の向上, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017 年 3 月 14 日-17 日, パシフィコ横浜(神奈川県横浜市).
- (2) T. Kondoh, Y. Y. Maruo, and A. Sato, CO<sub>2</sub> photoreduction performance of Au/TiO<sub>2</sub> catalyst with simultaneous mid-infrared laser irradiation, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, March 2-5, 2017, Suzaku Campus, Ritsumeikan University (Kyoto, Japan).
- (3) 佐藤 篤, 阿部凌太, 近藤 翼, 丸尾容子, 中赤外レーザー照射下における Au/TiO<sub>2</sub> 触媒での CO 及びメタン生成, Optics & Photonics Japan 2016, 2016 年 10 月 30 日-11 月 2 日, 筑波大学東京キャンパス文京校舎(東京都文京区).
- (4) Y. Y. Maruo, M. Sasaki, S. Hino, and A. Sato, Effect of TiO<sub>2</sub> crystal structure on CO<sub>2</sub> photoreduction using

Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub> catalyst,  
IEEE 16th International Conference on  
Nanotechnology, August 22-25, 2016,  
Sendai International Center (Sendai,  
Japan).

- (5) 佐藤 篤, 那須祥彦, 佐々木正史, 丸尾容子, ホルミウムレーザーを利用した二酸化炭素リサイクルシステムの開発, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年 3 月 19 日-22 日, 東京工業大学 (東京都目黒区).
- (6) 佐藤 篤, 那須祥彦, 三宅良宜, 丸尾容子, 二酸化炭素励起用中赤外固体レーザーの開発, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 3 月 11 日-14 日, 東海大学 (神奈川県平塚市).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤 篤 (SATO, Atsushi)  
東北工業大学・工学部・准教授  
研究者番号 : 00322686

### (2) 研究分担者

丸尾 容子 (Maruo, Yasuko)  
東北工業大学・工学部・教授  
研究者番号 : 50545845