

「液中レーザーアブレーションによる活性金属ナノ粒子生成と水素生産への応用」

公益財団法人レーザー技術総合研究所・レーザーバイオ化学研究チーム

谷口 誠治

1 研究の背景と目的

燃料電池の燃料に用いられる水素は、化石燃料の枯渇や地球温暖化問題を解決するクリーンなエネルギーとしてその供給システムの実用化が期待される。このことから水素生産技術に関する研究、中でも鉄やアルミニウム、マグネシウム等、水との反応性が高い金属（活性金属）を用いて水を還元し、水素を得る手法は早くから注目されている¹⁻⁴。一方この手法では、水との反応効率を上げるため金属の表面積を大きくする、つまり微粒子化（ナノ粒子化）する必要があり製造コストが大きいこと、また水と反応して酸化した金属（金属酸化物）を再利用するためには、化石燃料由来の水素や、二酸化炭素を放出する炭素等を用いて金属酸化物を再還元する必要がある等の課題もある。これらの課題を解決するため、申請者はレーザー光をエネルギー源とする液中レーザーアブレーション法を用い、金属酸化物の直接還元とナノ粒子化を一段階で行う手法を提案している。液中レーザーアブレーション法は簡便なナノ粒子生成法として知られ、近年この手法を用いた金属や金属酸化物、有機化合物等、多種多様なナノ粒子の生成に関する研究が行われるようになってきた⁵⁻⁷。本研究では、液中レーザーアブレーション法により酸化鉄等の金属酸化物から活性金属ナノ粒子を作成し、照射条件による効果や生成物の物性評価を行うとともに、その水素発生能について検討することにより、ナノ粒子生成と水素生産に関する新たな知見を得ることが目的である。

2 研究方法・研究内容

(1)液中レーザーアブレーション法による活性金属ナノ粒子の作成と物性評価

液中レーザーアブレーション法とは、液相中でバルク材料にパルスレーザー光を直接照射して原子化、およびプラズマ化する手法である。原理図を図1に示す。容器内に水等の液体を満たし、底部にターゲットとなる金属板等の材料を配置する。1) 光強度が高いパルスレーザーを材料に集光することにより、その近傍にのみ数 1000°Cの高温状態が発生する。

2) 光照射を受けた材料は瞬時に蒸散（アブレーション）し、原子化、プラズマ化する。ターゲットが酸化物である場合、この時点で酸素が脱離（還元）する。3) 集光点近傍を離れたら周囲の水により急速に冷却され、4) 原子同士が凝集しナノ粒子を形成する。この手法は気相法（CVD法）等のように気圧、ガス組成を制御するチャンバーや冷却剤等を必要とせず、装置の作成が容易である。また生成ナノ粒子は液中に分散するため回収率が高く、環境への負荷が少ない等の利点もある。本研究では、出発材料に通常粉体として存在する金属酸化物を用いるため、図2(a)、(b)に示した粉体へのパルスレーザー照射用の実験系を作成した。図2(a)では、ガラス容器中に溶媒と出発物質である金属酸化物粉体を定量加えた後、溶媒中の酸素および還元時に発生すると予想される酸素を除去するため、アルゴンガスにより空気を置換した。またレーザー光が均等に照射されるよう、実験中は試料液を

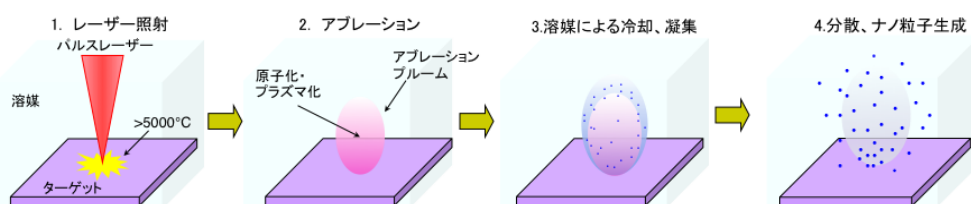


図1 液中レーザーアブレーション法の原理図

マグネットスターラーにより攪拌した。レーザー光はレンズ等により集光、あるいは拡大して照射強度を調整し試料液に照射した。図2(b)には、還元金属ナノ粒子の生成効率および回収率向上のため、容器に底部が円錐状となっている梨型フラスコを用い、その底部から

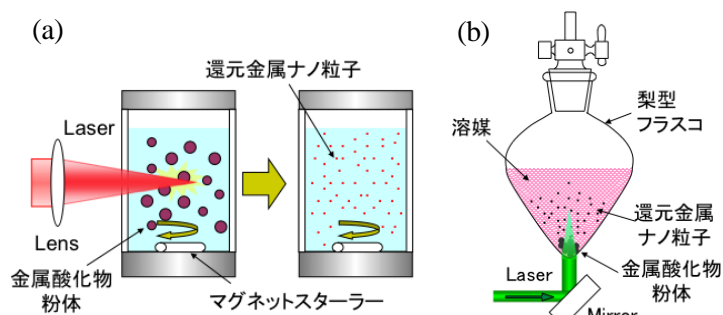


図2 液中レーザーアブレーション実験図

レーザー光を打ち上げる方式に改良したものを示す。この方式では粒径の大きな金属酸化物粉体はフラスコの底部に沈殿するため、光径が小さい場合でもレーザー光を原料に直接照射できる。またこの方式ではナノ化した還元金属粒子は溶媒内に分散するが、溶媒の熱対流により攪拌と同様の効果が得られるためマグネットスターラーによる攪拌を必要とせず、フラスコの容積を大きくすることで1実験あたりの試料の重量を増大させることも可能である。金属酸化物試料として、本研究では酸化鉄（酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、粒径約 $45\mu\text{m}$ (325 mesh) 純度 >98% (キシダ化学)) を用いた。特に酸化鉄は高い水素発生能を示すだけでなく、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、酸化第一鉄 (FeO) と還元が進むに従い色彩も異なるため、レーザー照射時の鉄の酸化状態の変化を目視で確認できる利点もある。溶媒には、アセトン ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 、分光分析用 純度 >99%、和光純薬) を主とした有機溶媒を用いた。通常この手法では溶媒に水が用いられることが多いが、この場合アブレーションにより生成した鉄やアルミニウムが周囲の水と反応し再酸化する可能性があるためである。これまでの研究において、アセトン溶媒中で酸化銀や酸化銅のナノ粒子化が起こり、またアセトン分子がキャップ剤と同様の働きを果たす為、ナノ粒子の凝集抑制効果があることも報告されている⁸。レーザー光源には、ナノ秒パルス Nd:YAG レーザー (Surelite II (Continuum)、パルス幅 8ns (FWHM)、光径 6mm ϕ 、強度 <300mJ/pulse、繰り返し周波数 10Hz) の基本波 (1064nm) とその第二高調波 (532nm) を主に用いた。得られた生成物は、動的散乱式粒径分布計測 (LB-550 (HORIBA))、XRD 解析 (XRD6000 (SHIMADZU))、透過型電子顕微鏡 (H-800B、HITACHI) 等により分析した。

(2) 活性金属ナノ粒子による水素生成

本手法により作成した活性金属ナノ粒子の水素性性能について検討するため、小型の水素発生装置(図 3(a))を作成して水素生成実験を行った。実験図を図 3(b)に示す。容器内に作成したナノ粒子を入れ、水 (水蒸気) を容器内に通してナノ粒子と反応させた。ただし、鉄は常温では水との反応性が低いため、ホットプレートによる加熱を行った。水は還元金属により直接還元を受け水素と酸素に分解し、水素は気体として取り出すことができる。加熱した装置の一方から少量ずつ純水を注入し、生成した気体を水上置換法により回収して気体 (水素) 発生量を測定し、用いた還元金属ナノ粒子の重量、注水量および気体発生量から水素生成効率を求めた。

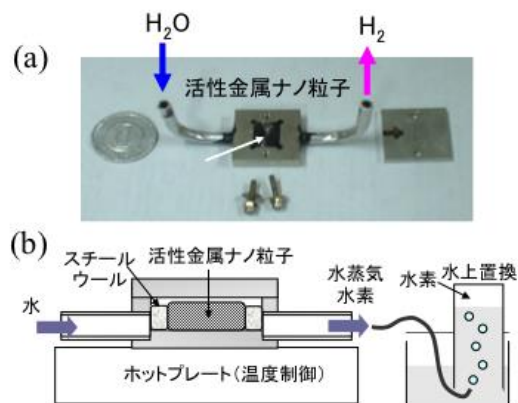


図3 (a)水素生成装置写真、(b)水素生成実験図

3 研究成果

(1) レーザーによる酸化鉄の還元・ナノ粒子化

図4の上段に、6mlのアセトンに酸化第二鉄(Fe_2O_3)1mgを加えた懸濁液試料と、ナノ秒パルス YAG レーザーの基本波 (1064nm) を 0.5~2W(50mJ~200mJ/pulse)の各照射光強度で10分間照射した後の写真を示す。照射前の試料は Fe_2O_3 の赤色を呈しており、粒径が大きいいため沈殿する。光強度が低い場合には、 Fe_2O_3 粉末はレーザーにより粉碎され微細化し、溶媒中に分散するようになるが、光強度の増大と共に試料は徐々に黒色化し、1Wを越えると試料はほぼ全て黒色化した。黒色化した試料はスターラーチップに付着したことから、レーザー照射により Fe_2O_3 から酸素が脱離(還元)し、磁性を持つ Fe_3O_4 、Feのいずれかが生成することがわかった。また溶媒は茶色に着色し、光強度の増大に伴いその濃度は大きくなった。これらの結果から、 Fe_2O_3 ではレーザー照射により微細化が優先して起こり、 Fe_2O_3 を還元するためには複数回のレーザー照射が必要であると考えられる。図4下段には、レーザー波長依存性について検討するため YAG レーザーの第二高調波 (532nm) を用い、各照射強度で10分間照射した試料の写真を示す。基本波の実験結果と比較すると、照射レーザーエネルギー量が同じ場合でも、波長が短い方が反応は速く進行することがわかる。これは酸化鉄の Fe_2O_3 の波長に対する光吸収性の変化によるものと考えられる。レーザー照射後の生成物の粒径分布を計測した結果を図5に示す。観測試料には光強度1Wで10分間照射した試料を用いた。平均粒子径は25.3nmで、10~500nmにわたる粒径分布が得られ、レーザー照射によるナノ粒子化が確認された。

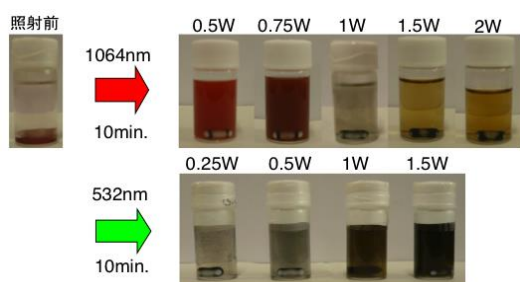


図4 (上) 波長1064nm、(下) 532nmでの各光強度におけるレーザー照射後(10分)の Fe_2O_3 /アセトン試料

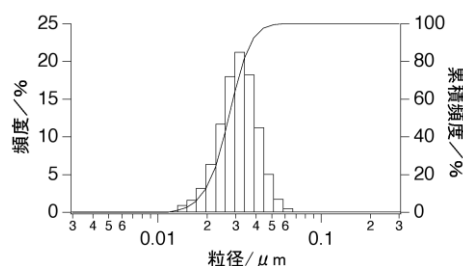


図5 レーザー(1064nm)照射後の Fe_2O_3 /アセトン試料の粒径分布

レーザーを下方から打ち上げる方式(図2(b))での Fe_2O_3 のレーザー照射実験結果を図6に示す。アセトン30mlと Fe_2O_3 5mgを容積50mlの梨型フラスコに入れ、アルゴン置換を行った後、波長1064nm、光強度1Wでレーザー照射を行った。その結果15分の照射で試料はほぼすべて黒色化した(図6(b))。図4での実験と光強度は同一であるため、照射方式の改良により生成効率は約3倍(~20mg/h)になったことになる。さらに、生成物を遠心分離(2800rpm、30分)すると、堆積物の中心部には灰色を呈する部分が見られたことから(図6(c)) Fe_2O_3 の還元がFe(鉄)まで進んだものと考えられる。また、波長532nmで同様にレーザー照射を行ったところ、試料の黒色化はさらに速くなり、1Wあたりの効率は1064nm照射時の約6倍(~120mg/h)に増大した。

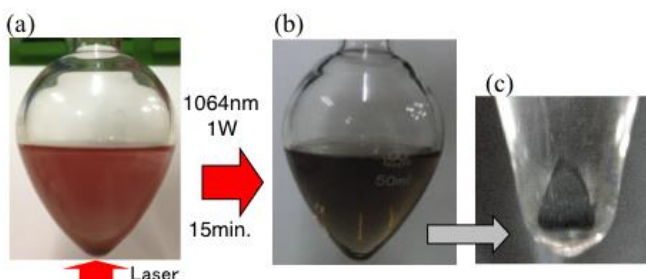


図6 (a)レーザー(1064nm)照射前、(b)15分照射後、(c)遠心分離後の Fe_2O_3 /アセトン試料

溶媒効果について検討するため、分子構造および物性が異なる数種の溶媒を用いた実験を行い、 Fe_2O_3 の還元・ナノ粒子化過程の違いを比較した。 Fe_2O_3 30mg をそれぞれの溶媒 (30ml) に加えて 532nm、1 W (100 mJ/pulse) のレーザー照射を 20 分行った。その結果、いずれの溶媒中でも試料は赤色から黒色に変化し Fe_2O_3 の還元が起こった。有機溶媒 (エタノール、アセトニトリル、シクロヘキサン) 中では、アルコール中において反応がやや速く進行するものの、溶媒の分子構造や分子中の酸素等の影響は顕著に見られなかったが、水中では反応が遅くなった。次にレーザー照射後の試料を一定時間静置し、生成物の分散・凝集性を調べた。図 7 に、照射直後および 1 時間経過後の各試料の写真を示す。水およびシクロヘキサン中では 1 時間以内に生成物はほぼ沈殿し、粒子の凝集性は高い。アセトン、エタノール中では 1 時間経過後にはある程度生成物は沈降するがある程度の分散性はある。一方、アセトニトリル中では生成物粒子の多くは沈降せず、分散性が高いことがわかる。これらの挙動は溶媒の密度や粘度との関連は無いが、水を例外とすれば溶媒の誘電率 (極性) との相関がある。アセトン (比誘電率 20.7) で報告されているナノ粒子の凝集抑制作用⁸は、分子中のカルボニル基がナノ粒子周囲に配向しキャップ剤と同様の働きを持つためであると考えられるが、アセトニトリル (比誘電率 37.5) の場合はシアノ基 (-CN) が、エタノール (比誘電率 24.3) はヒドロキシ基がその役割を果たすと考えられる。アセトニトリルは極性が大きいため粒子への配向性も高くなり、凝集抑制効果も大きくなると考えられる。水中での凝集性については、水和物の形成等、水分子と鉄との化学的な反応が関連すると考えられる。

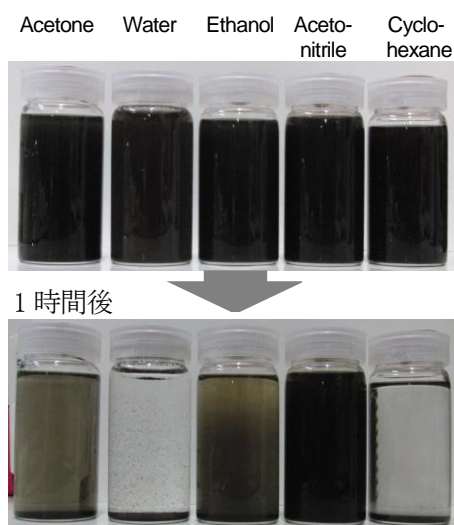


図 7 各溶媒中での 1 時間後の生成物の沈殿の様子

Fe_2O_3 /アセトン試料の生成物について、透過型電子顕微鏡 (TEM) による観測と XRD による組成分析を行った。図 8(a)、(b) に生成物の明視野 TEM 画像、電子線回折像を示す。1 次粒径数 nm~30nm の粒子が多く観測されており、電子線回折においても Debye リングが明確に観測できていることから Fe_2O_3 がナノ粒子化したことがわかる。形状はいずれも球状で、レーザーにより Fe_2O_3 がアブレートされた後、溶媒により冷却され粒子化されたことを示す。一方粒径分布については、1 次粒径 500nm 以上の大きな粒子の生成もみられるが、これはレーザーにより一旦生成した小粒径のナノ粒子が再度レーザー照射を受け、粒子同士が融着することにより生成したものであると考えられる。XRD の観測結果を図 8(c) に示す。 Fe_3O_4 のピーク (図中白丸) が主に観測されるが、 $\gamma\text{-Fe}$ (オーステナイト) のピーク (図中白四角) も観測されており、このことからレーザーによる Fe_2O_3 の還元が Fe にまで進んでいることがわかった。 $\gamma\text{-Fe}$ は通常高温下で生成するため、還元過程はレーザーにより発生する高温状態で起こるものと考えられる。生成比率については明らかで

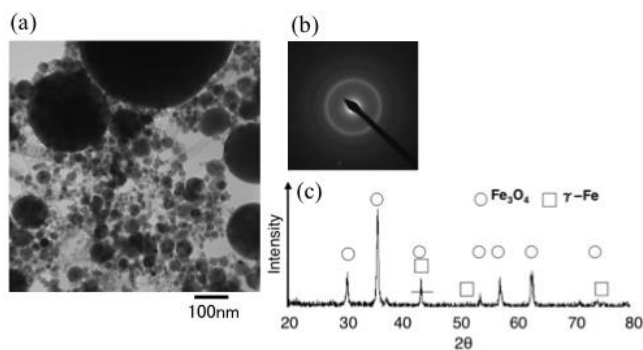


図 8 Fe_2O_3 レーザー照射試料の(a)明視野 TEM 画像、(b)電子線回折画像、(c)XRD 分析結果

はないが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(43.1^\circ)$ と $\gamma\text{Fe}(42.8^\circ)$ のピーク比の比較から γFe の方が多量に生成しているものと推察される。

(2) 還元鉄ナノ粒子を用いた水素生成実験

作成した還元鉄ナノ粒子の水素発生能について検討するため、小型の水素発生装置を作成して水素生成実験を行った。実験には Fe_2O_3 / アセトン懸濁液のレーザー (532nm) 照射により得られた生成物を回収したもの (65mg) を用いた。比較のため、粒径 3-5 μm の鉄粉末、粒径約 50 μm の Fe_3O_4 粉末 100mg を用い 400 $^\circ\text{C}$ での水素発生実験を行った。結果を図 9 に示す。鉄粒子を用いた場合 (図中黒三角) に気体発生が見られた。鉄による水の還元には通常 700-800 $^\circ\text{C}$ の高温が必要とされるが、鉄ナノ粒子を用いると表面積の増加により反応性が大きくなり、反応温度は低下する。気体発生量は水 25ml の添加に対し 34ml であった。Fe 原子の全てが水を還元し、最終生成物である Fe_2O_3 が生成する場合、Fe100mg あたりの水素発生量の理論値は 59.8ml である。水の添加量の理論値は 48ml であるため、水 25ml を加えた場合の水素生成効率の理論値は 52% で、観測値から求めた生成効率 (56%) と比較的良く一致した。 Fe_3O_4 粒子を用いた場合 (図中黒四角) には気体発生は殆ど見られなかったが、水素発生量の理論値は Fe_3O_4 粒子 100mg あたり 4.8ml であり、実験値と定性的に一致した。還元鉄ナノ粒子を用いた実験結果を図 10 に示す。水を 25ml 加えるまで気体発生は続き、全体で 37.4ml の気体が生成した。この条件での水素発生量の理論値は 39ml であり実験値と一致したが、水素濃度計による計測では発生気体中の水素濃度は 35%(v/v) であった。作成した還元鉄試料は黒色を呈していることから、試料内には Fe_3O_4 が相当量含まれていると考えられ、有機溶媒と反応し炭化した鉄の存在や、試料の表面酸化等もこの要因の一つと考えられるが、それらを考慮してもレーザーアブレーションにより作成した還元鉄ナノ粒子が比較的高い水素発生能を持つことがわかった。

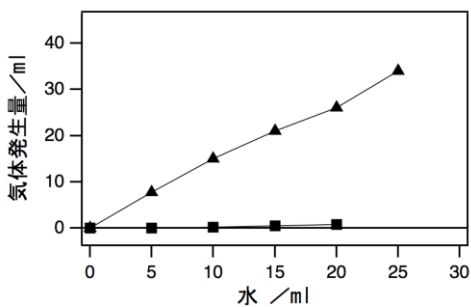


図 9 鉄粉体(▲)、四酸化三鉄 (Fe_3O_4) (■)の水素発生実験結果 (400 $^\circ\text{C}$)。横軸は水の添加量、縦軸は気体

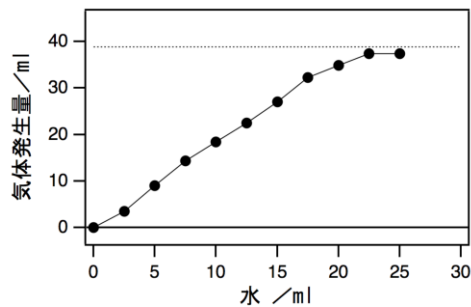


図 10 Fe_2O_3 レーザー照射試料を用いた水素発生実験結果 (400 $^\circ\text{C}$)。横軸は水の添加量、縦軸は気体

4 生活や産業への貢献および波及効果

エネルギー効率のよい水素生産手法の構築は、地球温暖化等の問題を解決するためのクリーンなエネルギー供給システムの確立のため必要であり、社会への貢献度は高い。しかしながら、レーザーを社会や産業へ応用する際の課題もある。その一つに挙げられるのがレーザー発振に必要な電力コストである。これに対し当研究所では以前から、太陽光を励起エネルギー源とした太陽励起レーザーの開発を進めてきた。図 11 に装置例を示す。太陽励起レーザーは太陽光をレーザー光へ直接的に変換するため、レーザー発振

に必要な電力を基本的に必要とせず、またレーザーのパルス化（高強度化）も可能である。太陽励起レーザーを本手法の光源に用いることができれば、多くの課題を同時に解決でき、さらには図 12 に示すような、活性金属ナノ粒子をエネルギー蓄積材に用いたクリーンな水素生産サイクルの構築も可能である。また近年、ガン治療に用いる酸化鉄ナノ粒子や、医療用器具や電子基板等のコーティング材料、太陽電池材料等、ナノ粒子の高い機能性に注目した研究も数多く行われていることから、本手法のような低コストで

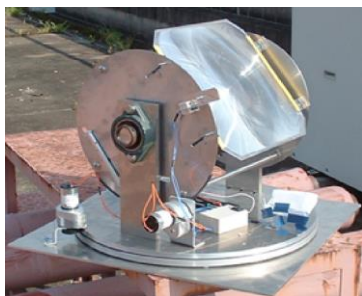


図 11 太陽励起レーザー装置例

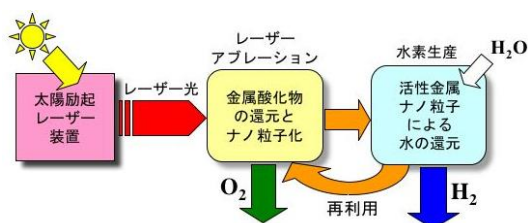


図 12 太陽励起レーザーを用いた水素生産サイクル

大量生産が可能なナノ粒子作製法を実用化できれば、将来的な社会面、産業面への貢献度は非常に高いものと考えられる。

参考文献

- (1) P. Charvin, S. Abanades, F. Lemort, G. Flamant, *Energy & Fuels*, **21**, 2919 (2007).
- (2) M. S. Mohamed, T. Yabe, C. Baasandash, Y. Sato, Y. Mori, L. Shi-Hua, H. Sato, S. Uchida, *J. Appl. Phys.*, **104**, 113110 (2008).
- (3) P. B. Tarman, D.V. Punwani, *Proc. Intersoc. Energy Convers. Eng. Cont.* **11**, 286 (1976).
- (4) K. Otsuka, T. Kaburagi, C. Yamada, S. Takenaka, *J. of Power Sources*, **122**, 111 (2003).
- (5) F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9111(2000).
- (6) I. L. Liu, B. C. Lin, S. Y. Chen, P. Shen, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4994 (2011).
- (7) V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5140 (2011).
- (8) M. Kawasaki and N. Nishimura, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15647 (2008).