

# レーザー・放射光融合による 光エネルギー変換機構の解明

高エネルギー加速器研究機構  
物質構造科学研究所

足立伸一

# 本研究課題の目標

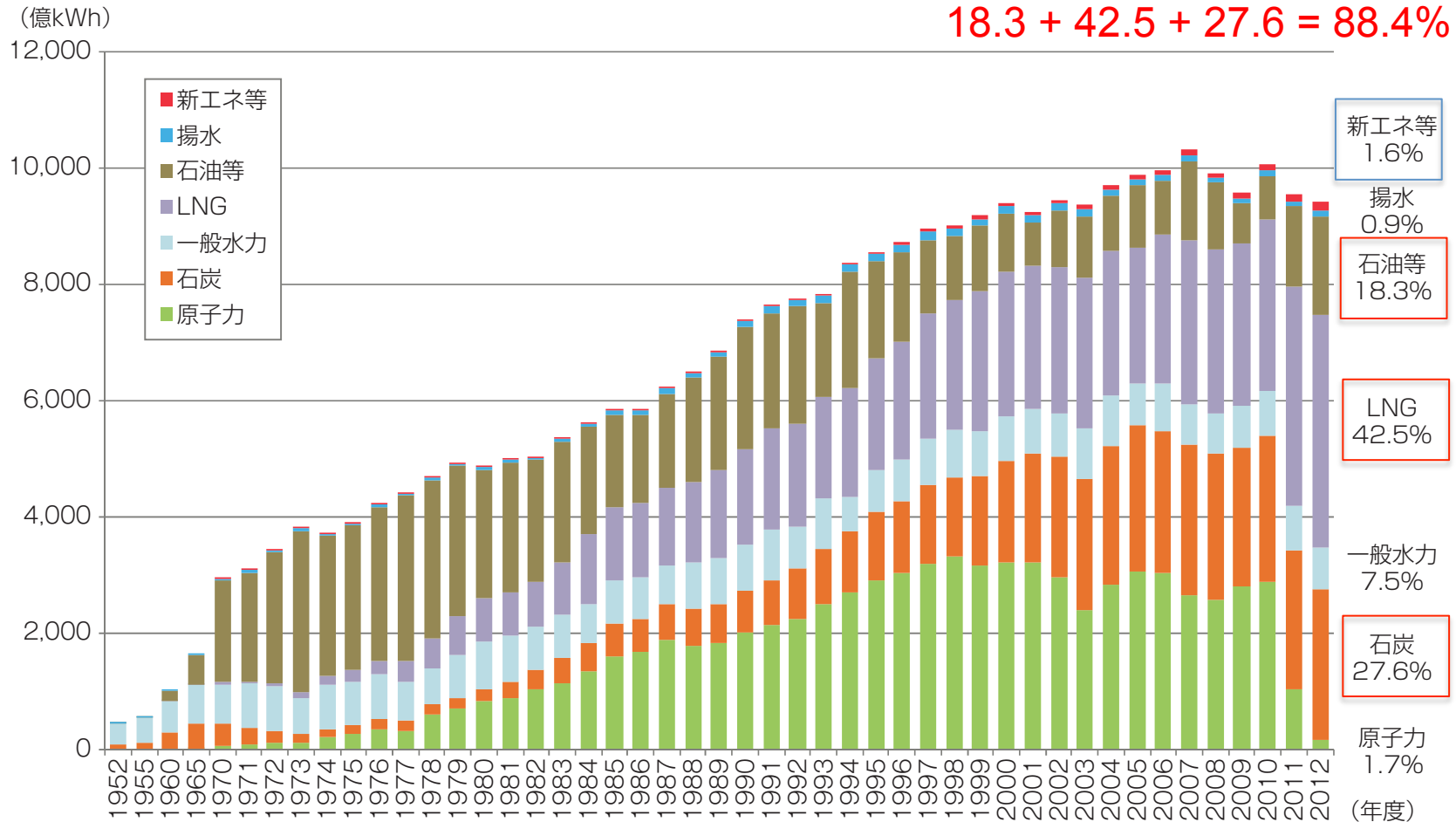
太陽光エネルギーの化学エネルギー変換  
(人工光合成)の高効率化に貢献する研究を展開



# 国内の発電電力量の推移

(経産省資源エネルギー庁資料)

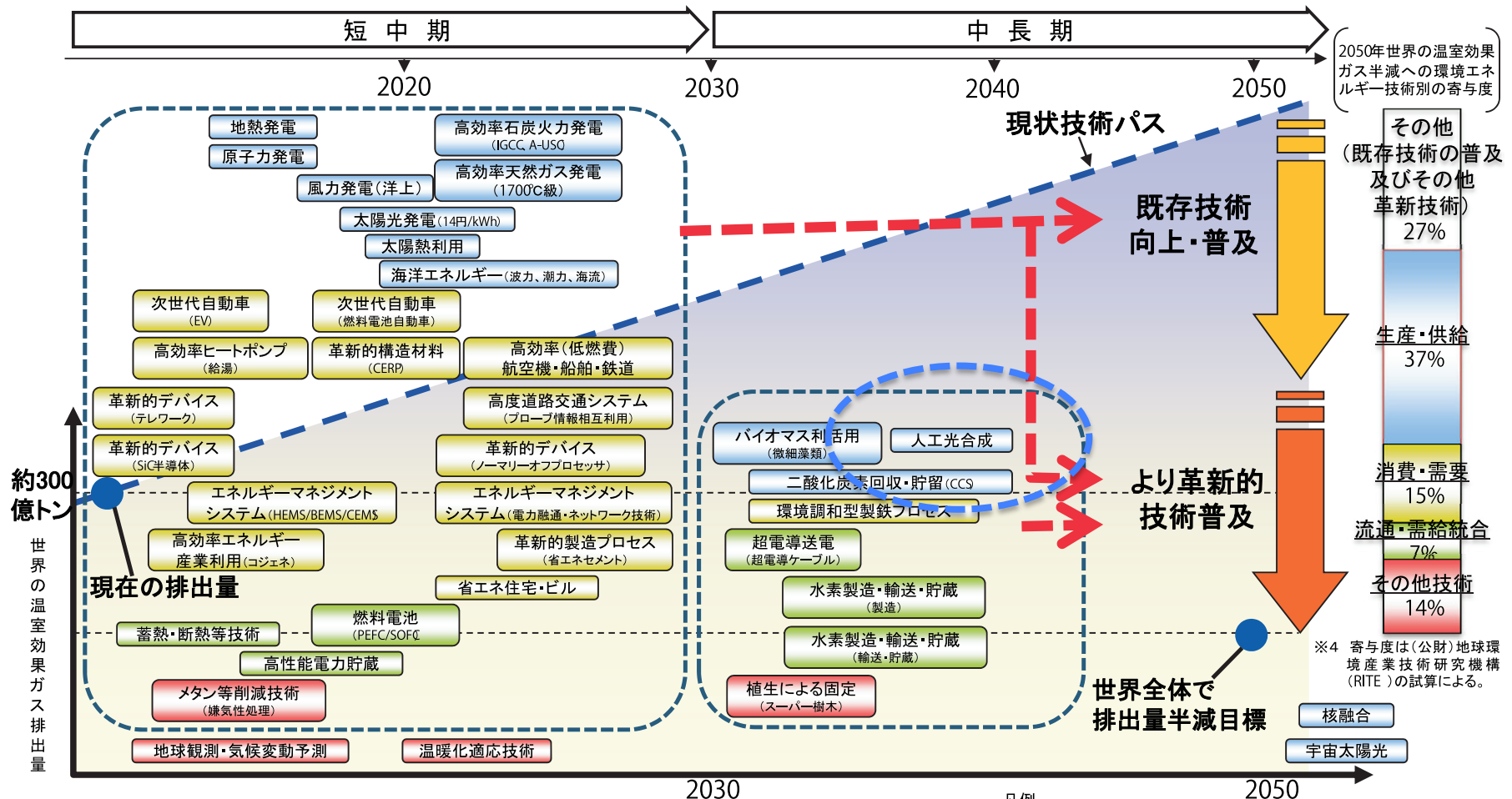
2012年の化石燃料の比率  
 $18.3 + 42.5 + 27.6 = 88.4\%$



(注) 1971年度までは9電力会社計。

出典: 平成25年度エネルギー白書

# 我が国の環境エネルギー技術の世界への貢献 (CSTP資料)



※1 環境エネルギー技術の横軸上の位置は、各技術のロードマップを踏まえ、本格的な普及のおおよその時期を示すものである。

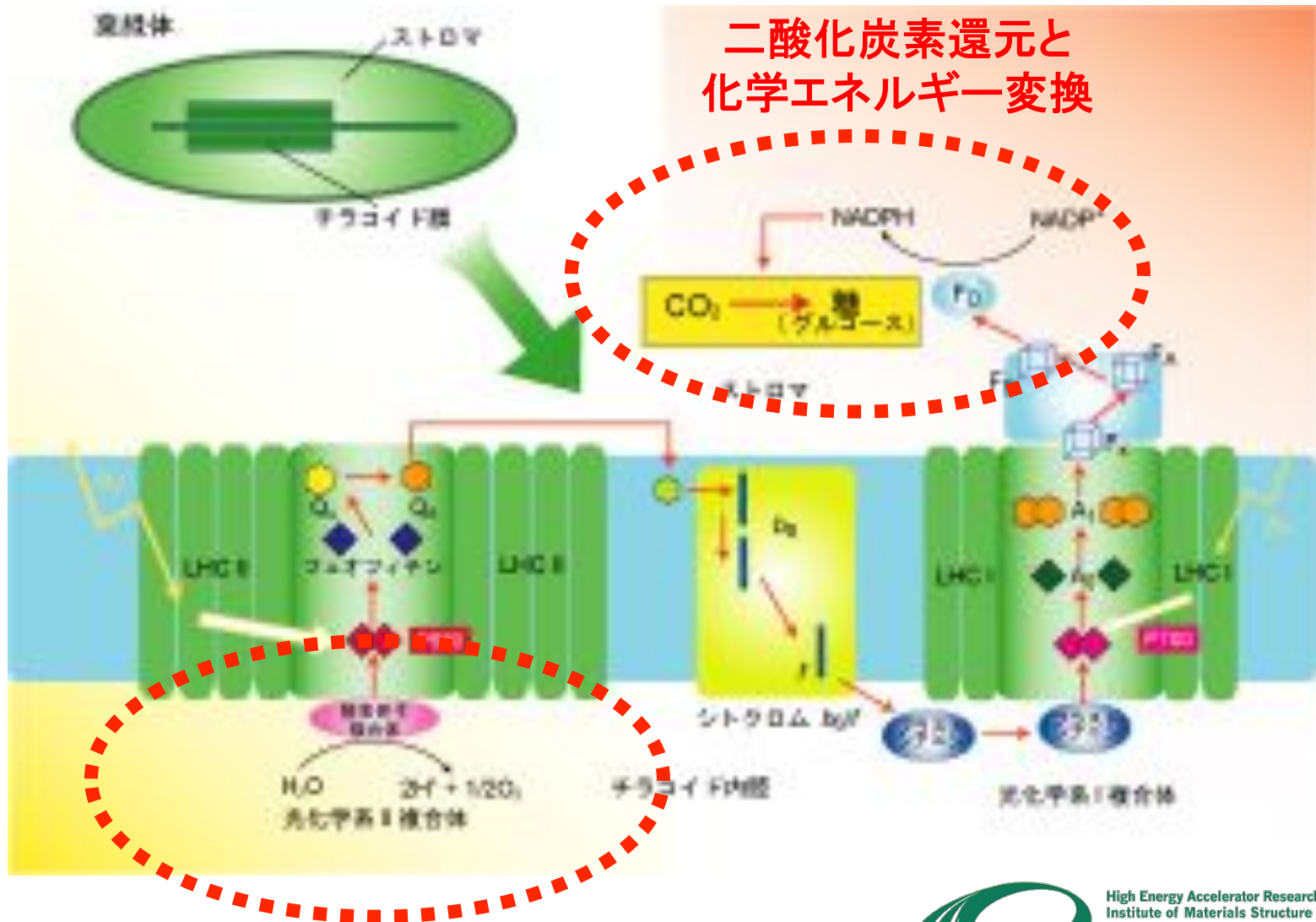
※2 「現状技術パス」は、各種技術の効率(例えば、石炭火力発電の発電効率)が変化しない場合の世界全体のおおよその排出量を示すものである。

※3 「既存技術向上・普及」及び「より革新的な技術普及」の矢印は、世界全体で排出量半減の目標を達成するためには、既存技術の向上・普及だけでなく、より革新的な技術の普及による削減が必要であることを示すものであり、それぞれの技術による削減幅を示すものではない。

※1 枠の横幅の中ほどが本格的な普及のおおよその時期を示す

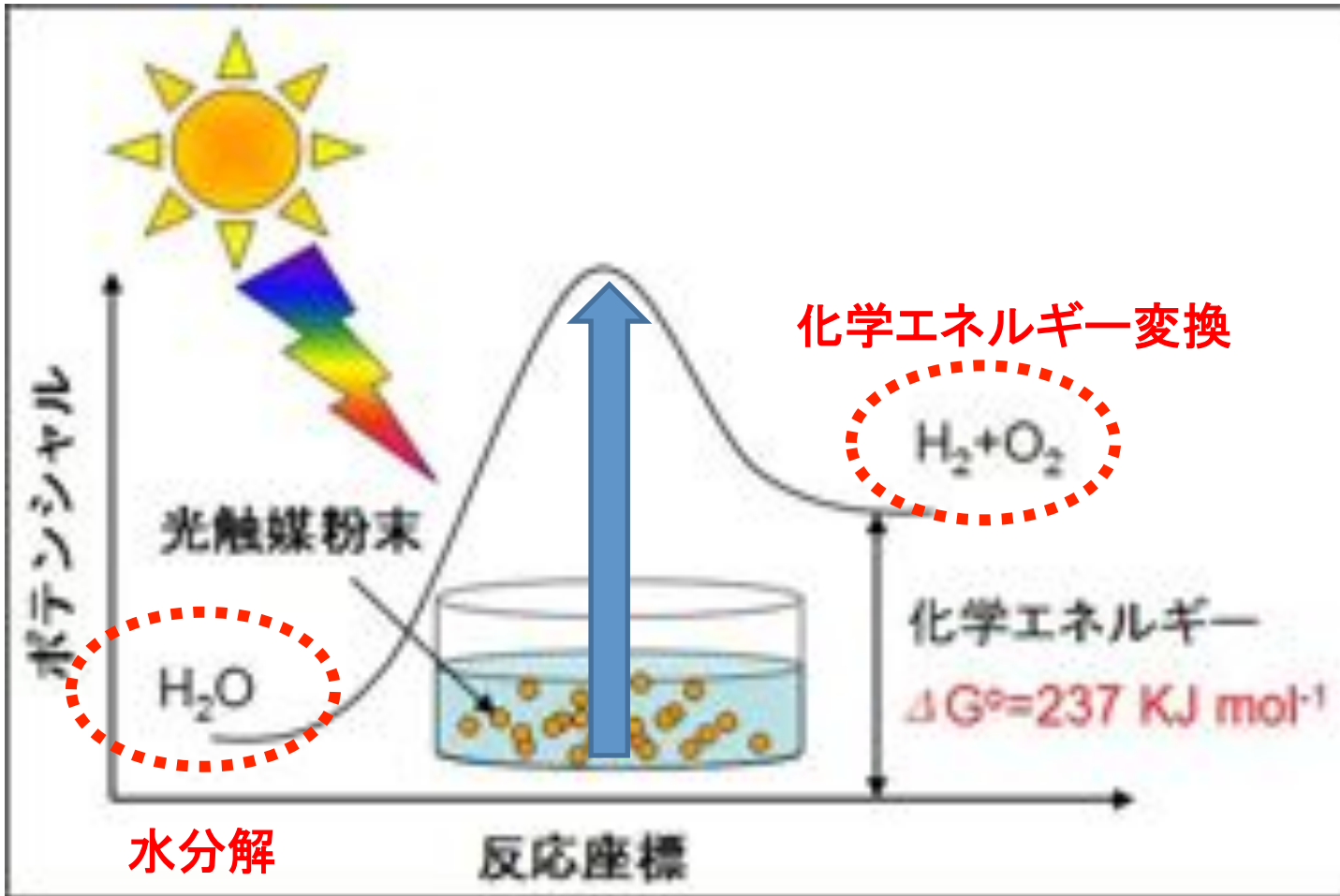
※2 括弧の中は、各項目における技術の一例を、本文の短中期、中長期の分類に合わせて抜き出したもの

# 天然の光合成に学び、 「人工の光合成」へ

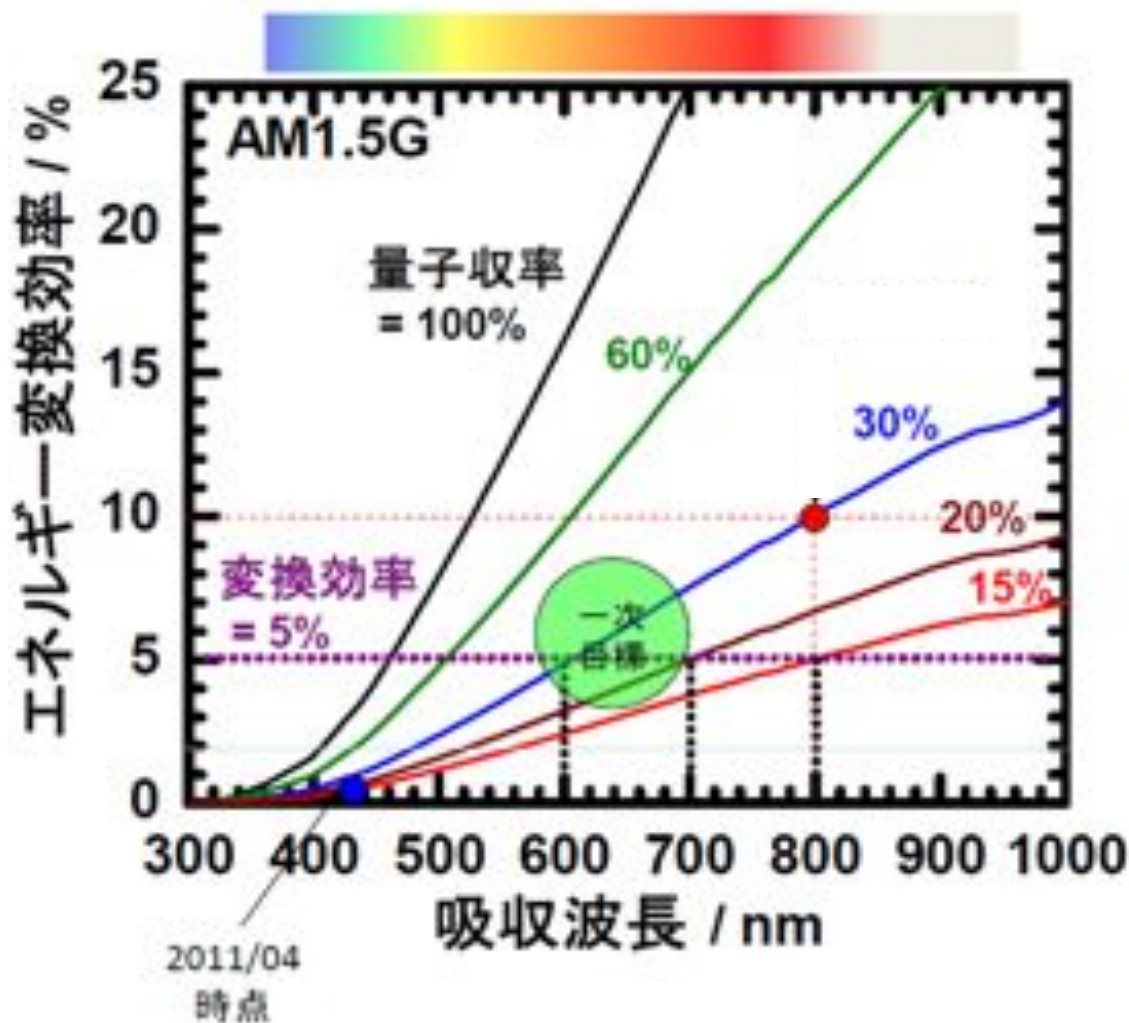


水分解と酸素発生

# 太陽光エネルギーの化学エネルギー変換 に向けた取組み 人工光合成



# 水分解光触媒の現状と開発目標



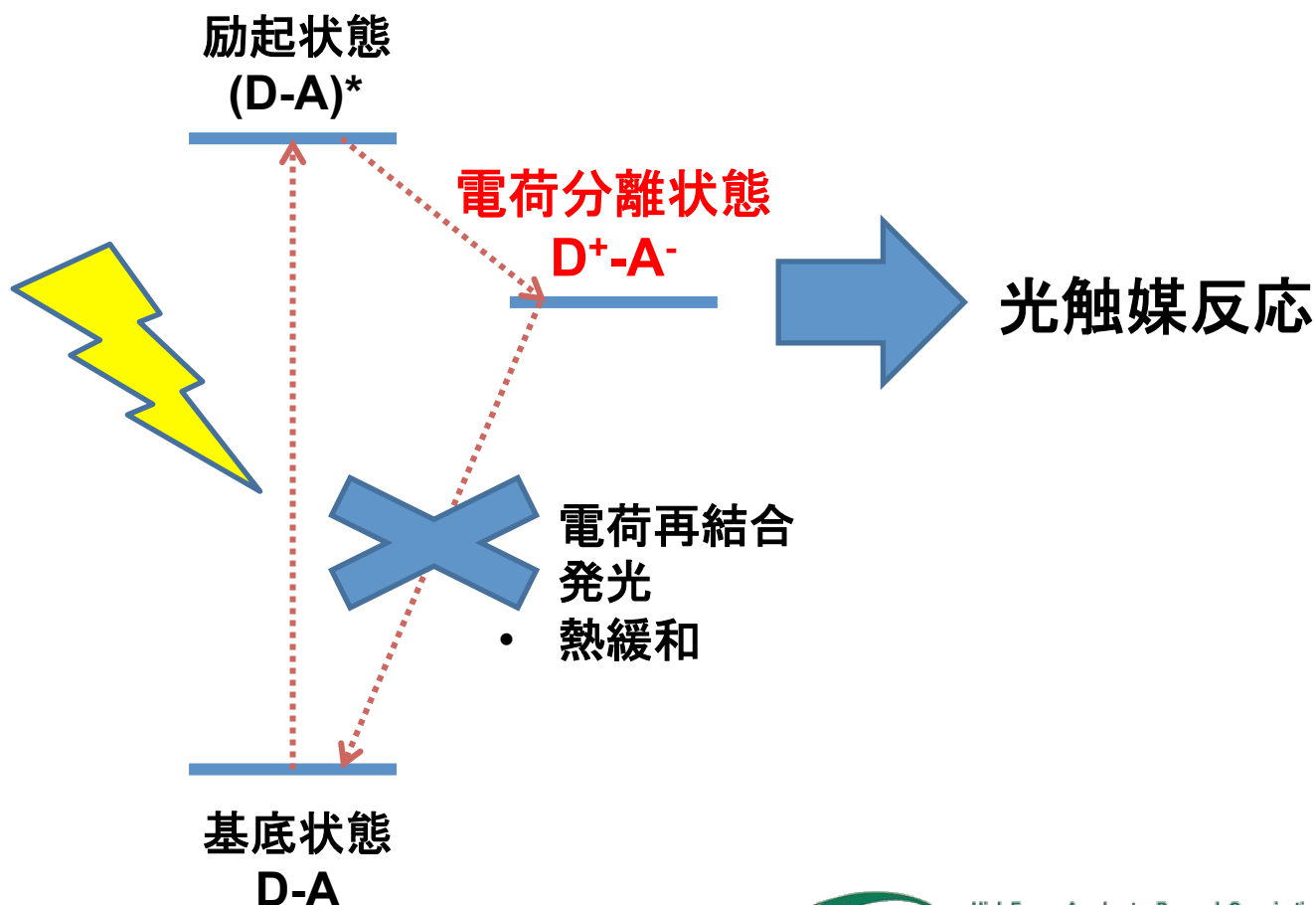
# エネルギー変換効率は 光励起後の電荷分離状態の安定性が決める！



均一系溶液光触媒  
(主に金属錯体溶液)



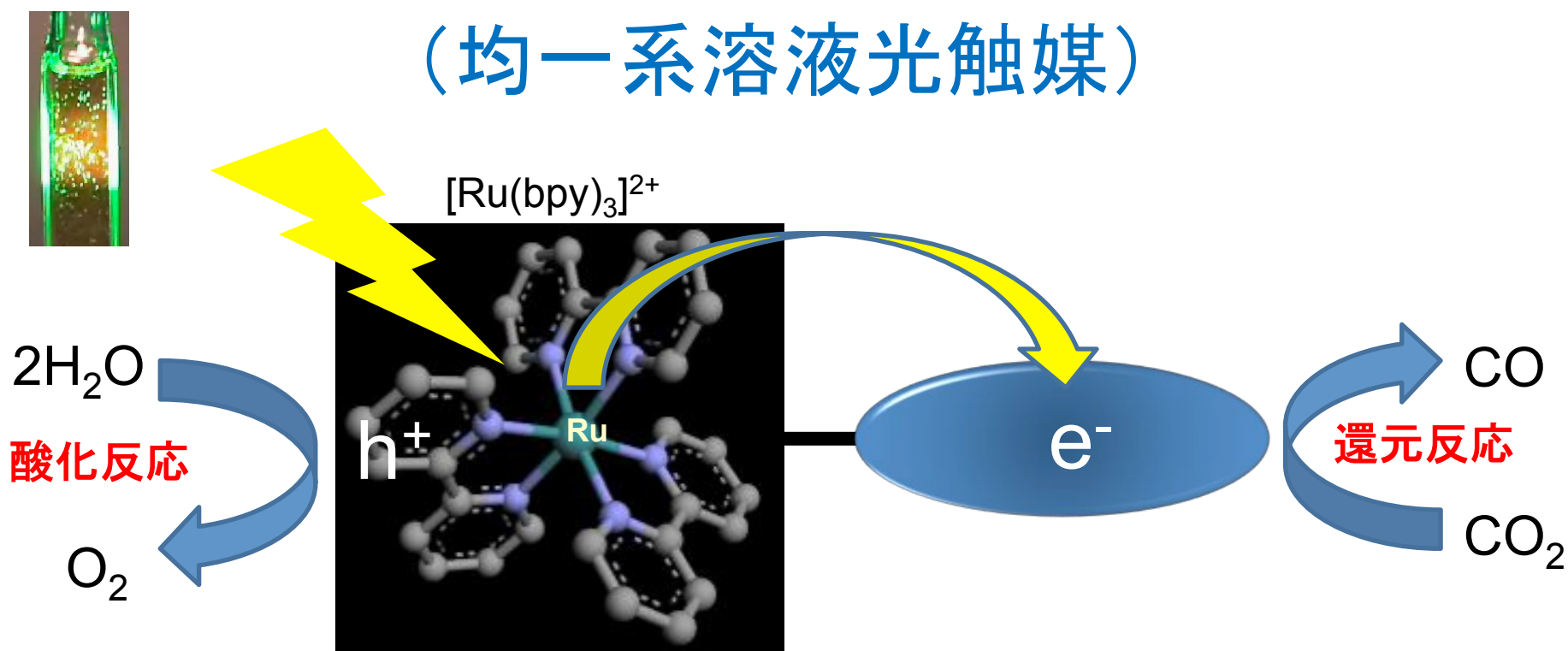
不均一系固体光触媒  
(酸化物、窒化物など)



# 人工光合成のための光触媒開発

## その特徴と解決すべき課題

### (均一系溶液光触媒)



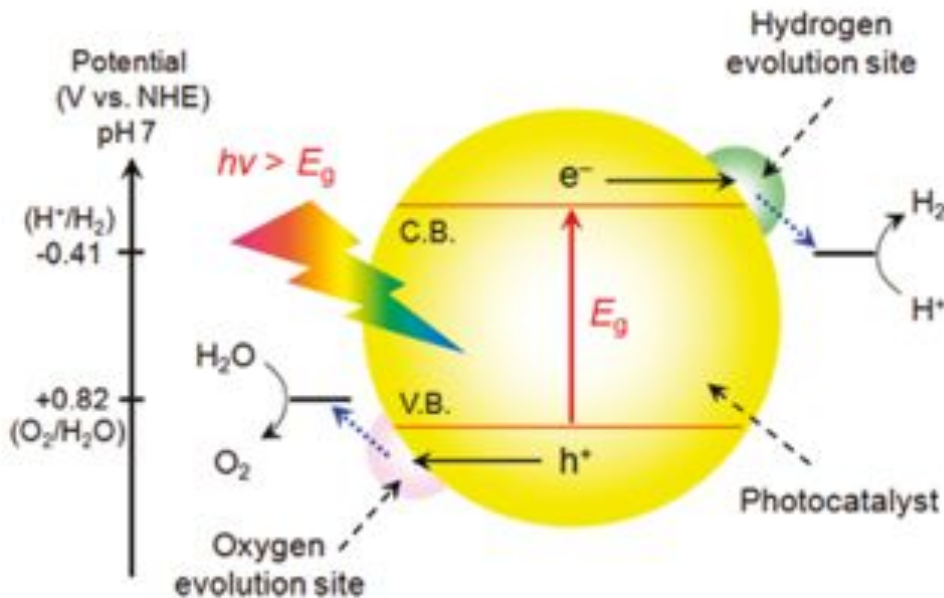
#### 【課題】

- 過渡的な電荷分離状態にある光触媒の電子状態、構造情報の解明

# 人工光合成のための光触媒開発

## その特徴と解決すべき課題

### (不均一系固体光触媒)



#### 【課題】

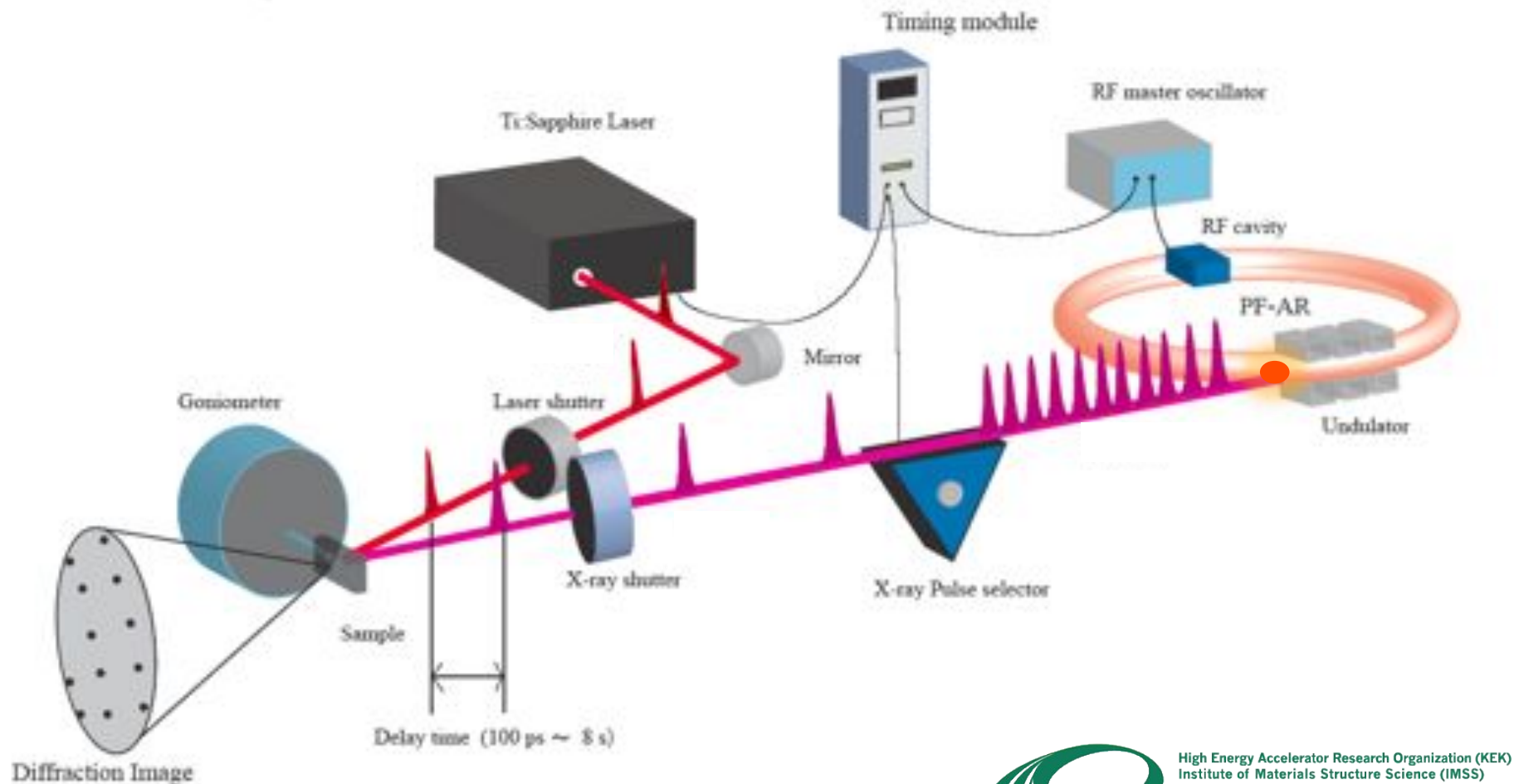
- 過渡的なキャリア分離・再結合機構の解明と、より効率的なキャリア分離の実現

# いかに放射光は貢献するか？ 放射光のパルス特性：



Institute for Storage Ring Facilities <http://www.isa.au.dk/>  
Electron Injection, Storage and Synchrotron Radiation Light Generation  
in the Storage Ring ASTRID. (Credit: Coldvision Studio/ISA)

# レーザー・放射光融合により 光触媒の過渡的な構造・電子状態を解明する



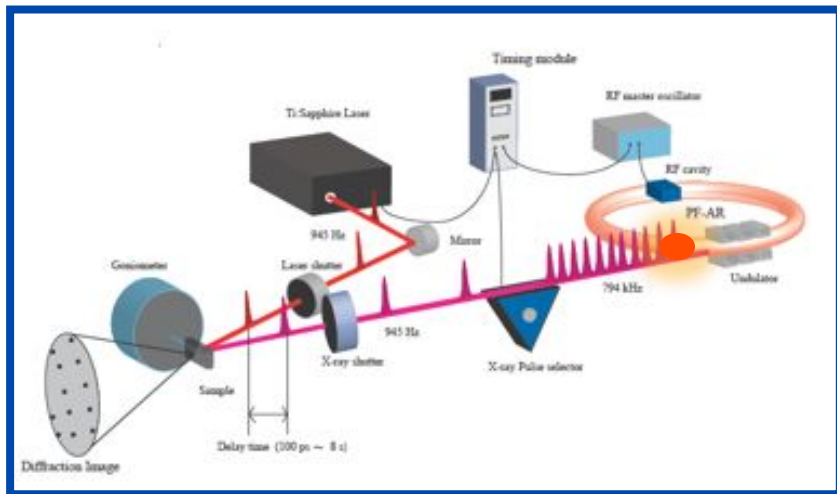
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
Institute of Materials Structure Science (IMSS)

**Photon Factory**

# アプローチ

## 電荷分離状態にある光触媒の過渡的な構造・ 電子状態情報の解明に向けて

- レーザー光と放射光の連携による**光反応ダイナミクス精密計測プラットフォームを形成する**
- 触媒化学、光化学、材料科学分野の研究者との緊密な協力体制の下で、レーザー光・放射光を用いた**共同研究を推進する**



硬X線  
時間分解構造解析

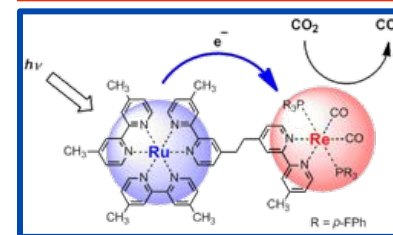
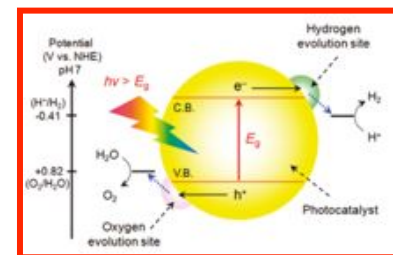
**PF-AR (6.5GeV)**

軟X線  
時間分解電子状態解析

**PF(2.5GeV)**

フェムト秒・テラヘルツ  
時間分解解析

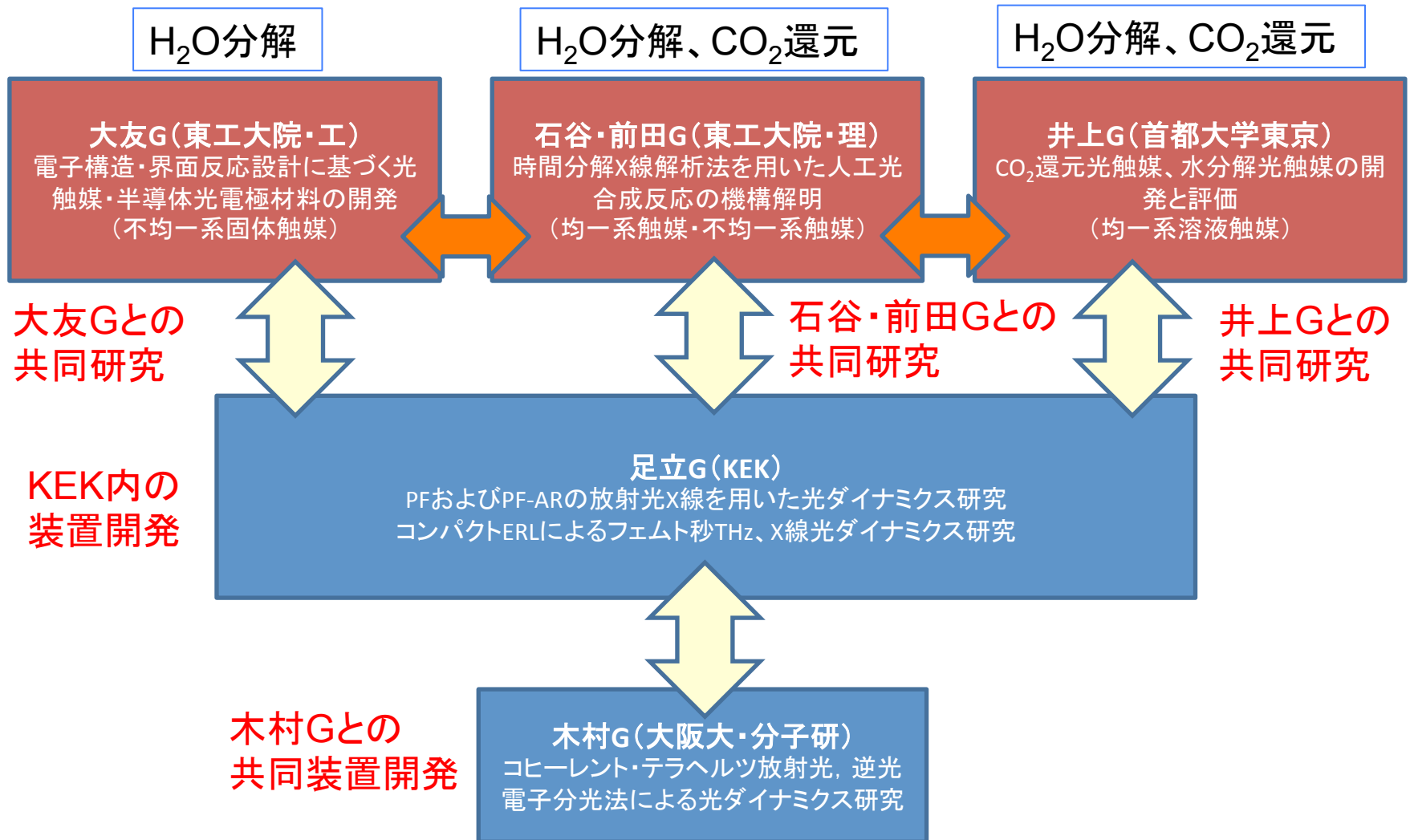
**UVSOR、コンパクトERL**



High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
Institute of Materials Structure Science (IMSS)

**Photon Factory**

# これまでの進捗状況



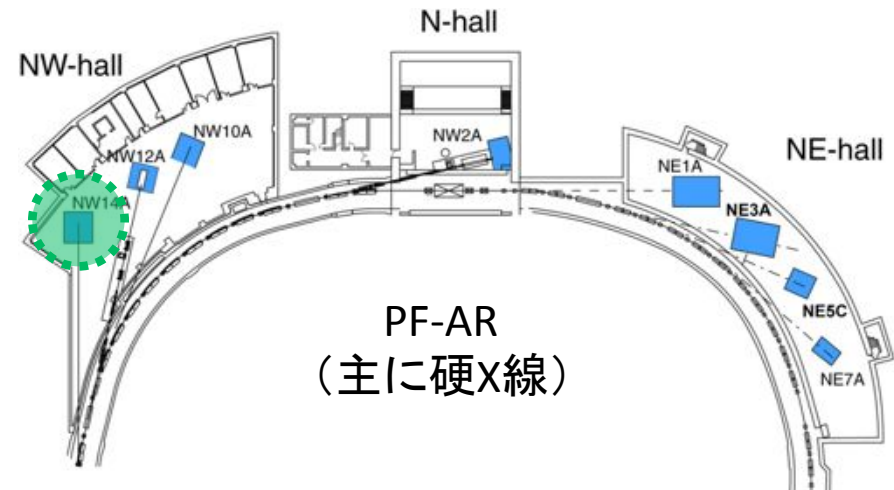
グループ全体の連携

# KEK内の装置開発

## KEKの放射光施設(PF, PF-AR)における時間分解測定整備

### NW14 時間分解専用BL 4-25 keV

1 kHz, 4mJ フェムト秒レーザー  
10 Hz, 1J YAGレーザー  
800 kHz, 20μJ ファイバーレーザー  
10J ガラスレーザー



### BL-19 0.07-1.2 keV

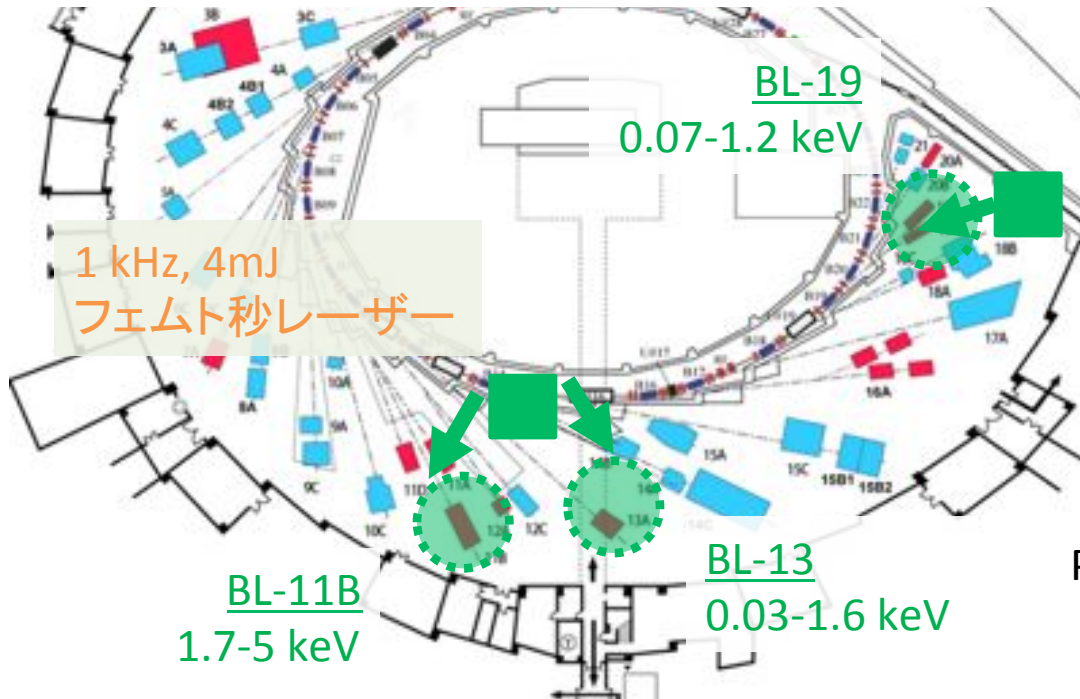
1 kHz, 4mJ  
フェムト秒レーザー

1 kHz, 2.5mJ  
ピコ秒可動式  
YAGレーザー

### BL-11B 1.7-5 keV

### BL-13 0.03-1.6 keV

PF (主に軟X線)



# KEK内の装置開発

## (例) 高繰り返しファイバーレーザー

### Ybファイバーレーザー

パルス長: 10 ps以下

外部同期精度: 10 ps以下

最終ビームサイズ:  $60\ \mu\text{m(H)} \times 60\ \mu\text{m(V)}$

繰返し周波数: 794.656 kHz

( = 508.58 MHz / 640 )

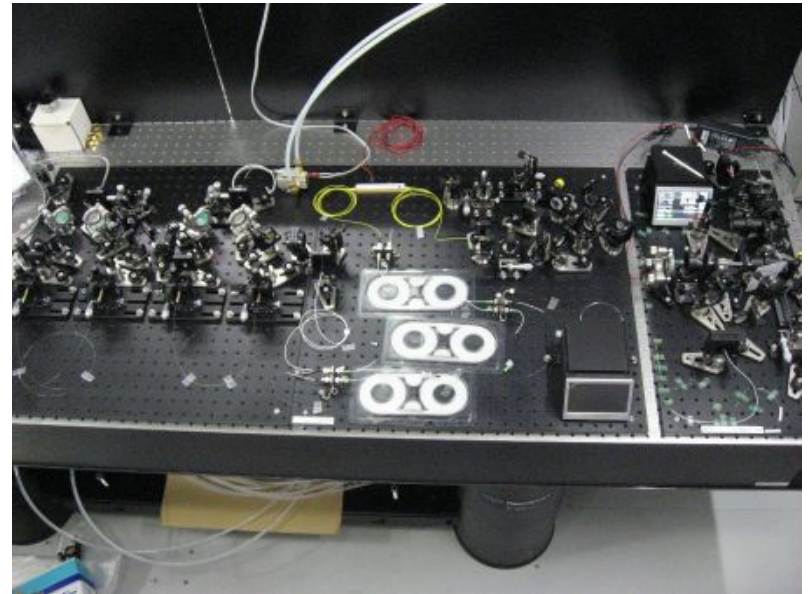
波長: 基本波 1030nm

二次高調波 515nm

三次高調波 257nm

エネルギー:  $20\ \mu\text{J/pulse @ 515nm}$

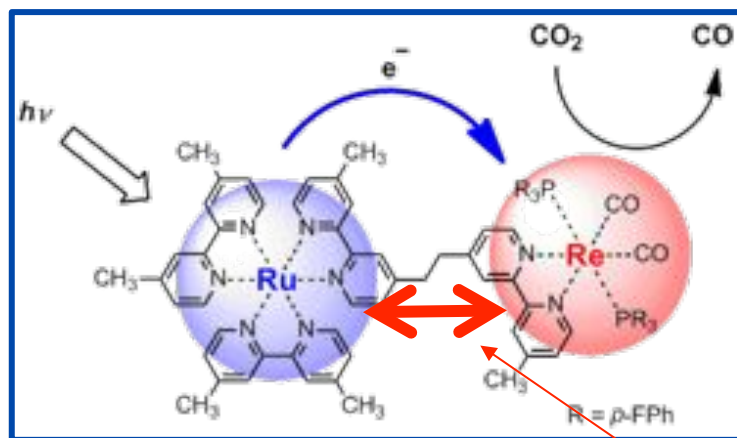
機器サイズ:  $1 \times 2\ \text{m}^2$  の定盤上に設置可能



2014年度10-12月期ビームタイムより使用開始予定

# 木村グループとの共同装置開発

励起状態にある光触媒の過渡的な構造、電子状態  
情報の解明に向けて  
(コヒーレント・テラヘルツ光源)

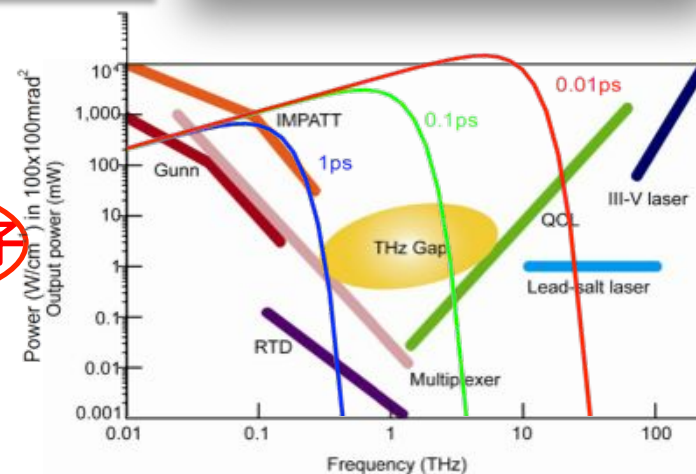


木村G(大阪大・分子研)  
との共同開発

大強度THz-CSR



(例)光励起による電子移動で生じた**電気双極子**  
を**テラヘルツ振動分光**で観察



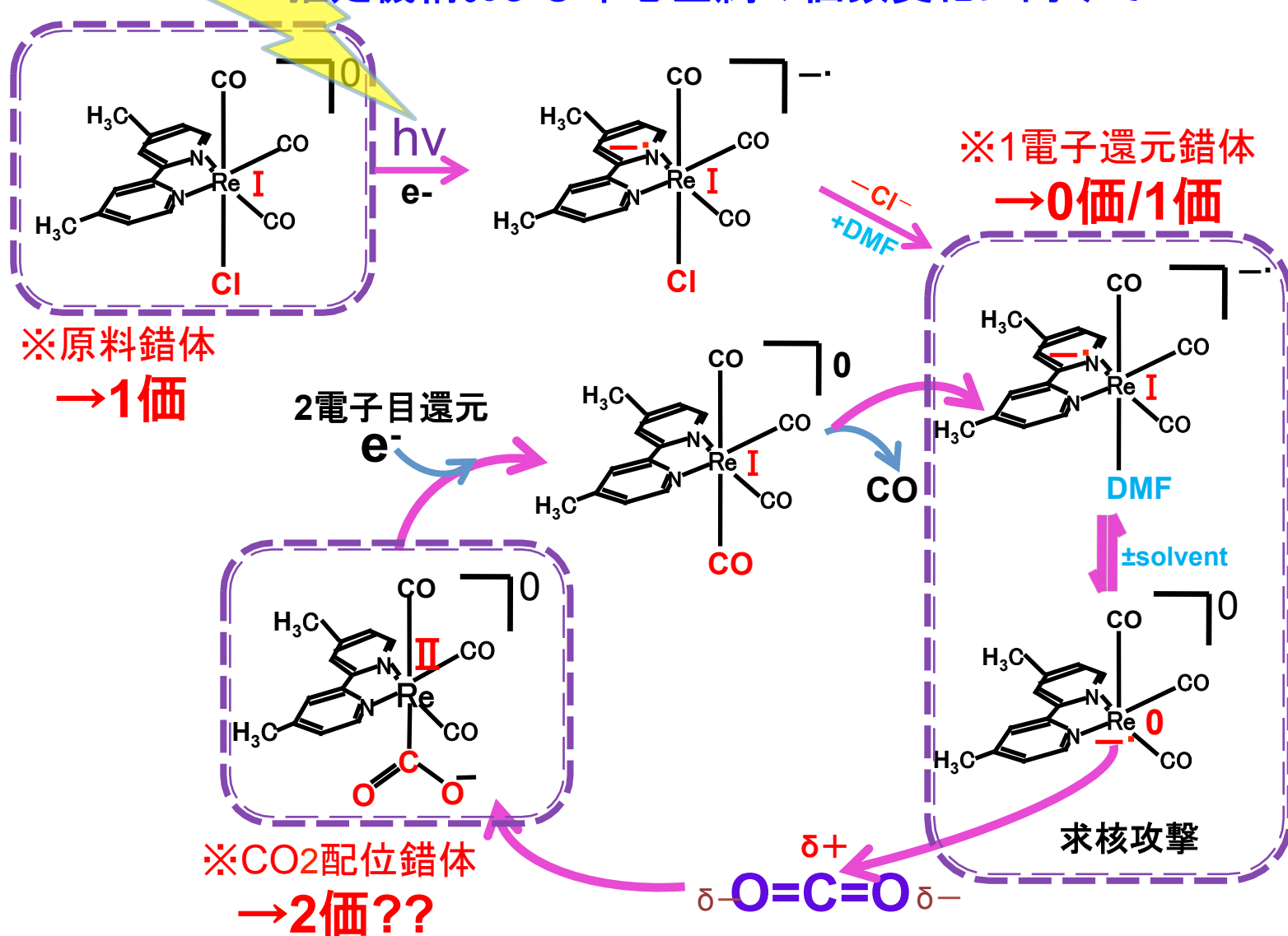
High Energy Accelerator Research Organization (KEK)  
Institute of Materials Structure Science (IMSS)

Photon Factory

# 井上グループとの共同研究

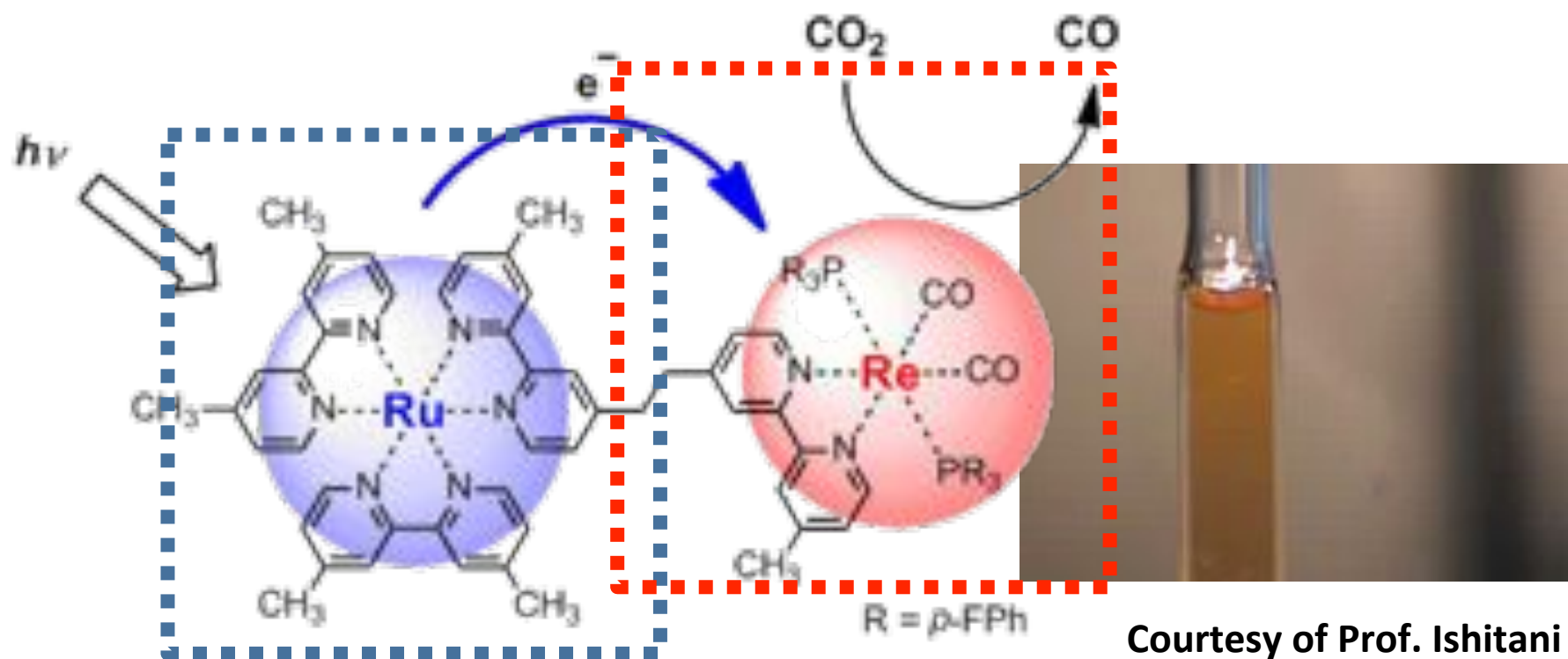
## Re(Cl)錯体のCO<sub>2</sub>光還元反応

推定機構および中心金属の価数変化に向けて



# 石谷・前田グループとの共同研究

均一系CO<sub>2</sub>還元光触媒(レニウム錯体)の光励起状態

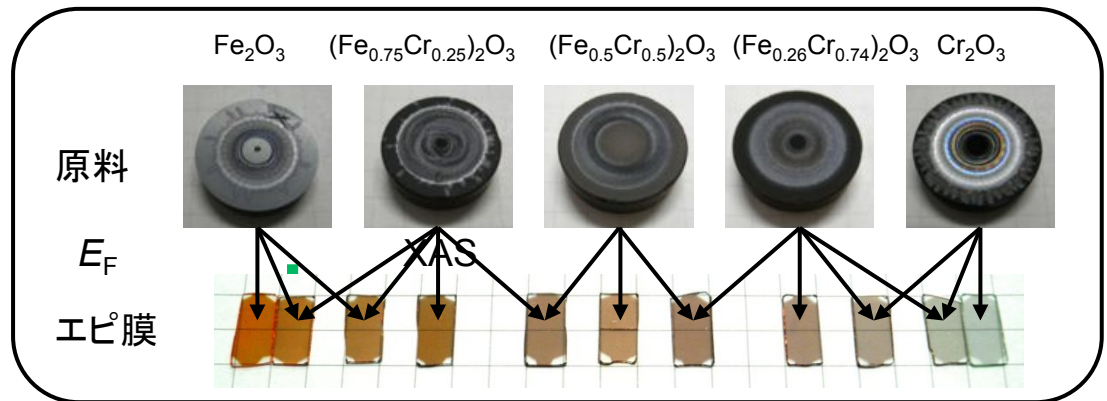
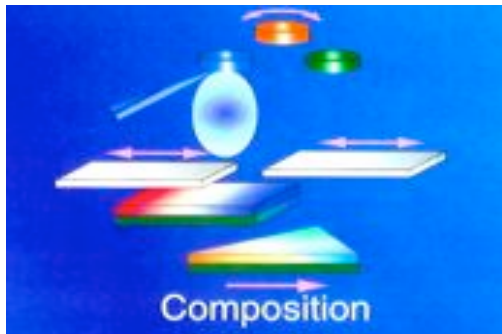


Y. Tamaki, K. Watanabe, K. Koike, H. Inoue,  
T. Morimoto and O. Ishitani  
*Faraday Discuss.*, **155**, 115 (2012).

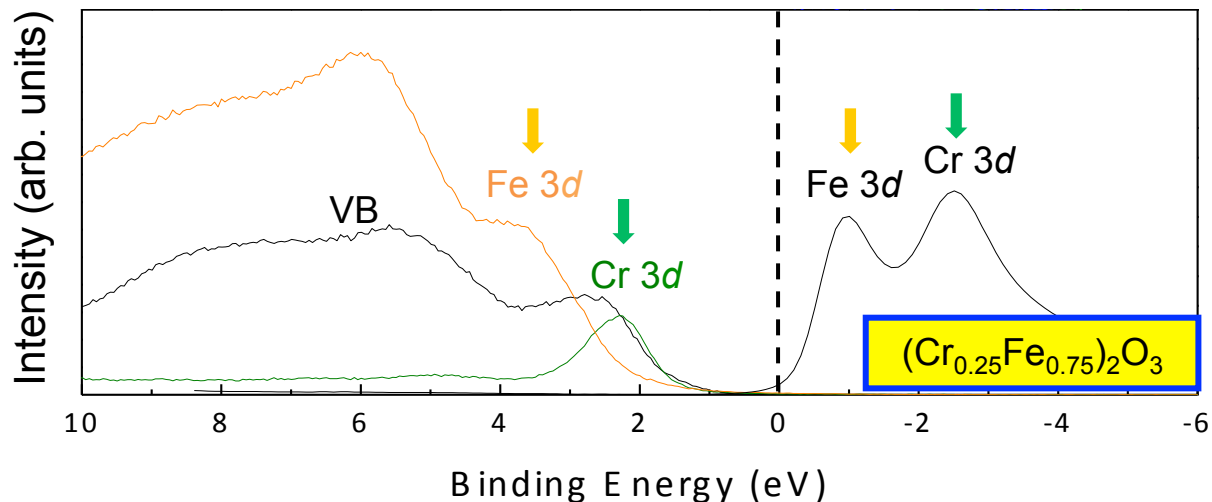
# 大友グループとの共同研究

## 不均一系光触媒開発に向けた半導体薄膜試料作成

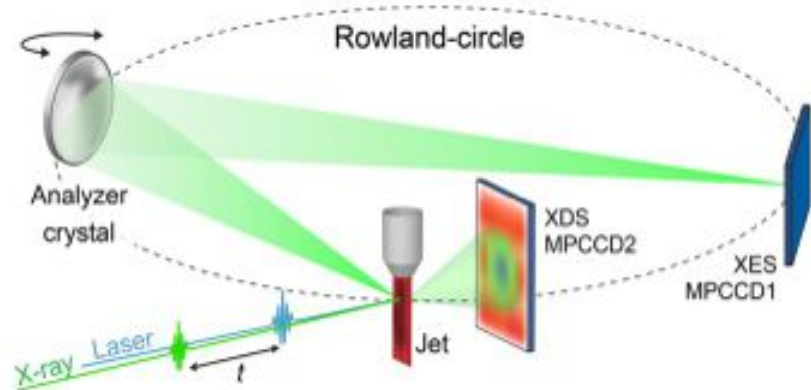
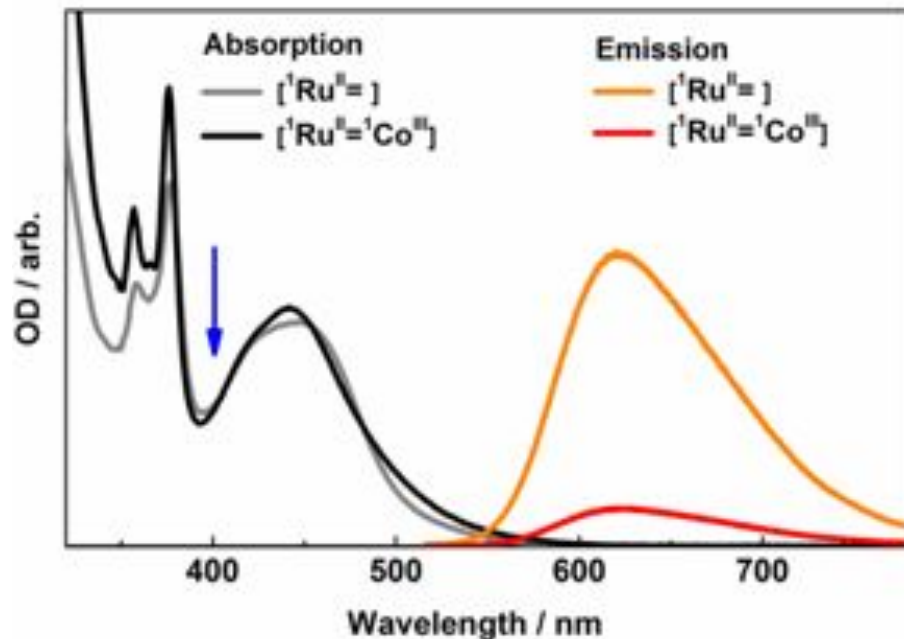
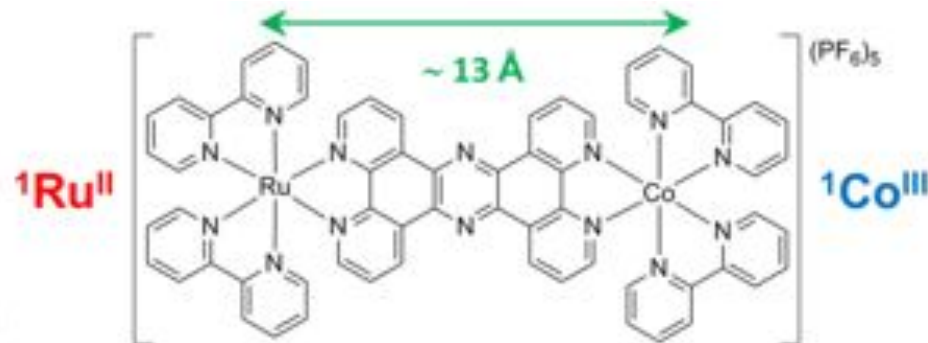
### パルスレーザ堆積法



### 放射光光電子分光・X線吸収測定による同定

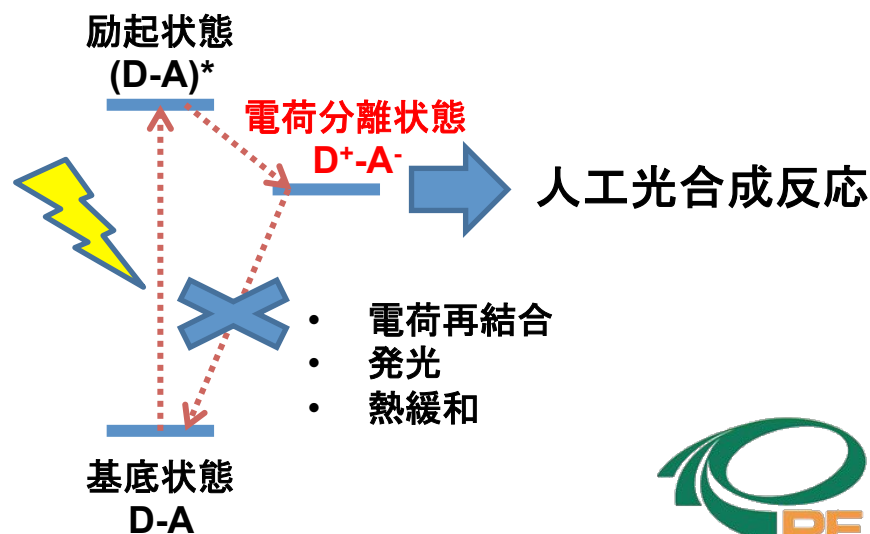
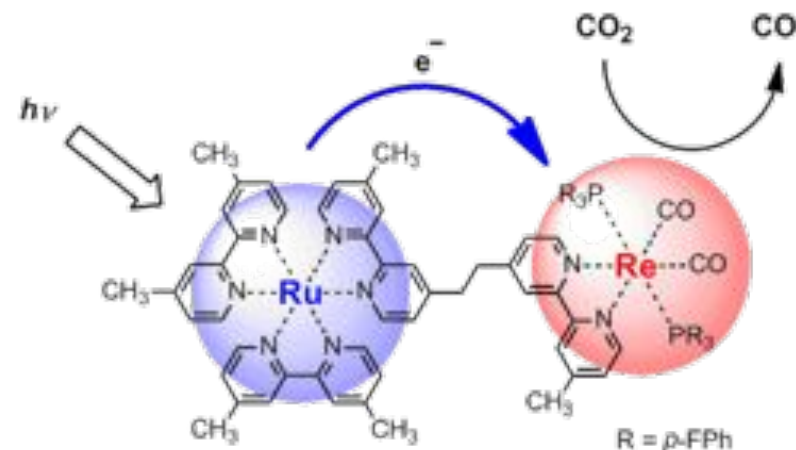
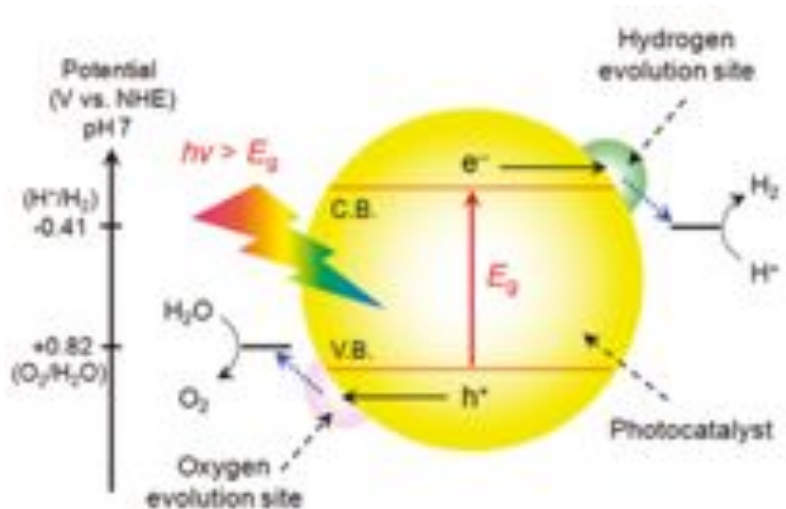


# フェムト秒オーダーの電荷分離反応測定 X線自由電子レーザーSACLAの利用実験 (Lund大学他との共同研究)



# まとめ

## レーザー・X線融合が明らかにする 光エネルギー変換



end