《様式Ｂ》

研究テーマ	**「レーザーフィラメントを利用したグリーン水素製造法のスケールアップ技術の開発」**	
研究責任者	所属機関名	芝浦工業大学
	官職又は役職	准教授
	氏　　名	桑原　彬
	メールアドレス	akuwa@sic.shibaura-it.ac.jp
共同研究者	所属機関名	静岡大学
	官職又は役職	准教授
	氏　　名	水嶋　祐基

（令和 4 年度募集）第 35 回 助成研究 完了報告書

上記様式記載後

１．実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要（１，０００字程度）

※産業技術として実用化の可能性や特許出願（予定も含む）の有無についてもご記載ください。

世界中に研究開発が進められている水素製造技術に関する研究である．グリーン水素の製造法として期待される水分解は，高純度の水を原料とする必要があるが，無尽蔵に存在する海水を原料とすることができれば，淡水化処理コストの大幅削減だけでなく，中山間地域や途上国の沿岸部にスマートグリッドを確立できる．

研究責任者は，これまでにフェムト秒レーザー（パルス幅 10^{-13} 秒）を用いて海水を直接利用する水素製造法（MPI-WS）を開発し，さらに，塩素ガス等の有害ガスの排出せずに水素を製造できることを報告している（A. Kuwahara, et. al., *RSC Adv.*, 12, 9304, 2022）．社会実装には製造能力（1 時間当たりの製造量）で 100 倍以上のスケールアップが必要であるが，レーザー誘起の化学プロセスに関するスケールアップ技術は確立されていない．そこで，本研究では，光の自己機能で誘起されるレーザーフィラメントと呼ばれるチャネル状の反応場生成によるスケールアップを試みた．

本研究では、既存のパルスエネルギー0.5 mJ のフェムト秒レーザーの後段にマルチパス型の再生増幅器を構築し，20 mJ（100 fs）までの改造を行った．続いて，既存のフェムト秒レーザーでレーザーフィラメントの生成と水素生成量の定量実験を実施した．0.5 mJ・1 kHz の条件下で焦点距離 75 mm の平凸レンズで集光して水中に照射した場合，最大で約 30 mm まで反応場を延伸すること，反応場全域で気泡が生成されることが確

認された．一方で，フィラメント長が長くなった場合，水素生成量が減少することが確認されており，0.5 mJ の場合にはスポットでの反応が優位であると考えられる．レーザーフィラメント生成には長焦点距離のレンズが適しているが，ビーム径の変化は距離に対して緩やかになり，スポット径も大きくなる．つまり，ビーム断面でのエネルギー密度は小さくなるため，低エネルギーではスポット径による局所反応の水素生成量を上回る効果が得られないことを意味する．

10 cm のレーザーフィラメント生成には，ビーム径，ビームプロファイル，レンズ等の調整・選定が不可欠である．したがって，引き続き物理化学的な基礎研究を進める必要がある．本技術がスケールアップに寄与することができれば，水素製造だけでなく，メタネーション等の他プロセスへの適用が可能になる．

２．実施内容および成果の説明（Ａ４で、５ページ以内）

レーザーフィラメントによるスケールアップのため，既存レーザーにてレーザーフィラメント生成実験を実施した．対物レンズを NA = 0.14，0.28，0.42 と 3 条件設定した．図 1 にレーザーフィラメント生成時の様子を示す．NA の増加とともにレーザーフィラメントの長さが変化していることが分かる．低 NA の方がビーム径の変化が緩やかになり自己収束・発散の影響をより広い範囲で受けながらレーザーフィラメントを生成したと考えられる．これら 3 条件の場合，フィラメント長を約 5 mm まで延伸できることが確認された．

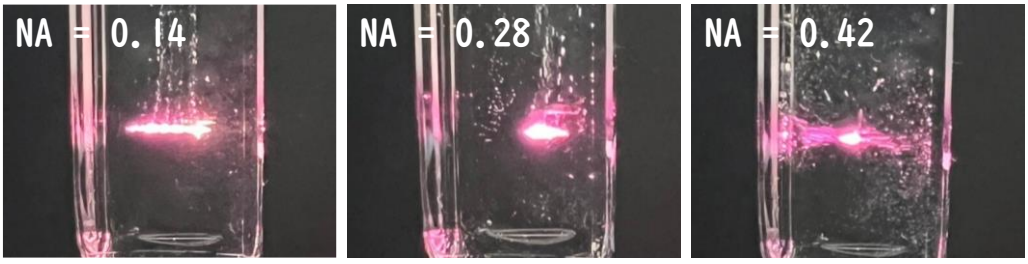

図 1　レーザーフィラメント生成時の様子

図 2 に水素生成量と対物レンズの NA の関係を示す．レーザーフィラメントが短い方が水素生成量が多くなる結果が得られた．これはマルチスポット化と同じく今回の実験条件（パルスエネルギー，レンズの焦点距離）では，レーザーフィラメントによるスケールアップ効果を得るに至らなかったと考えられ，より高エネルギー領域での延伸が必要である．

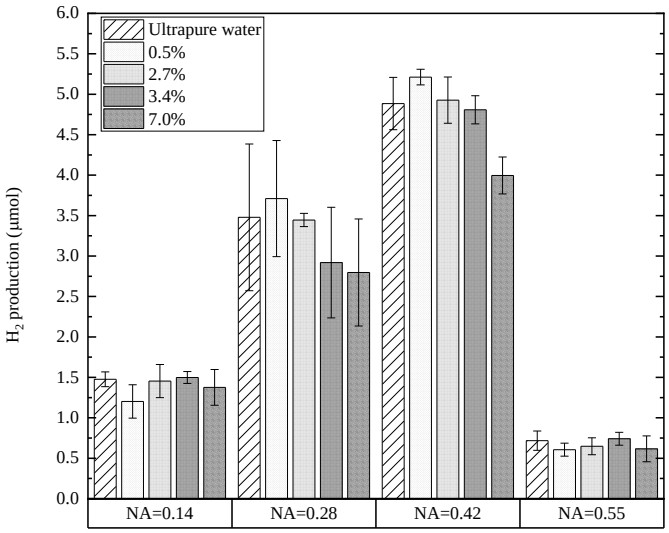

図 2　水素生成量と対物レンズの NA の関係

図 3 に平凸レンズ f = 75 mm，100 mm のレーザーフィラメント生成時の様子を示す．f = 75 mm の場合，フィラメント長を約 30 mm まで延伸できることを示した．f = 100 mm の場合には，レーザー光軸方向に十分なエネルギーを付与することができず，離散的なレーザーフィラメントが生成される様子が見られた．また，これら 2 条件のように焦点距離を長くした場合，レーザーフィラメントの終端部で白色光が確認されており，これは非線形光学効果によるスーパーコンティニウム光であると考えられる．この 1 つの原因として考えられるのが，水中を伝播することによる群速度分散である．非線形光学効果で短波長と長波長間に伝播速度の差が生じてパルス幅が伸長する現象である．水中を 10 cm 伝播するとパルス幅は 100 fs から 122 fs まで劣化してしまう．将来的には影響を低減する対策が必要となる．

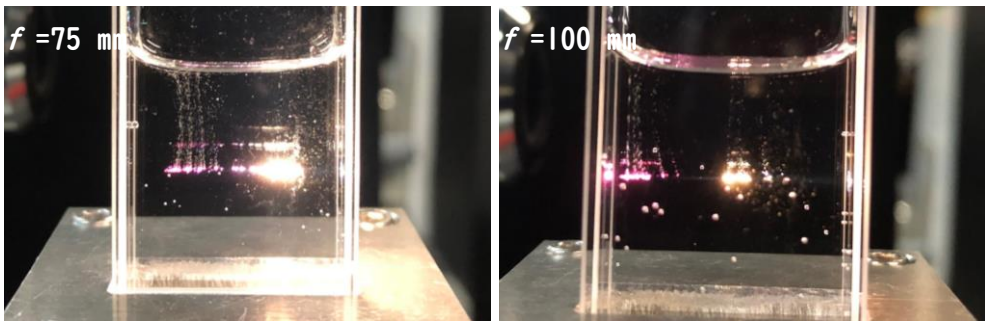

図 3　レーザーフィラメント生成時の様子

本研究助成の研究費を活用して完成したフェムト秒レーザーの再生増幅器について概略を述べる．構築した再生増幅器は，既存フェムト秒レーザーの出力 0.5 mJ をマルチパス式の増幅法で 10 mJ 以上まで増幅できる設計となっている．ただし，Ti:Sa 結晶のポンプ光源である YAG レーザーの入力エネルギーに従い，10 Hz で 20 mJ までは出力可能な運用とした．図 4 に改造レーザーによるレーザーフィラメント生成時の様子を示す．既存レーザーと比べてフィラメント長が 1 cm と短い結果となった．この 1 つの原因として考えられるのが，レーザー光のビームプロファイルである．改造レーザーではパルス圧縮後のビーム径が 15 mm 程度になっており，スポット径が小さくなったことでフィラメント長が延伸していない可能性がある．空気中へ照射した場合には，激しい放電現象が確認されていることからビームプロファイルの変化が関係していると考えられる．また，繰り返し周波数も 1 kHz から 10 Hz と 100 分の 1 になっているが，プラズマの寿命を考慮すると次のショットまでにイオン・電子は存在しておらず，フィラメント長への影響は小さいと考えられる．

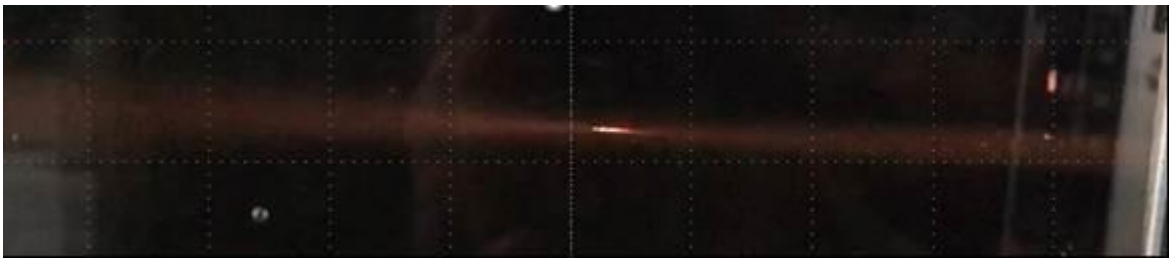

図 4　改造レーザーによるレーザーフィラメント生成時の様子

最後に，ゲルを用いて内部の加工痕からレーザーフィラメントの物理現象を考察した結果について述べる．図 5 にフェムト秒レーザー照射時のゲル内部の様子を示す．

黒い影と横方向に伸びる薄い線状の加工痕の 2 種類が観測された．黒い影はキャビテーションバブルと呼ばれ，高圧の気泡が生成されていることを示す．これらの気泡は，時間とともに縮小し，小さい気泡は消滅することが確認された．次に，線状の加工痕は，レーザーフィラメントの一部として観測されたものである．

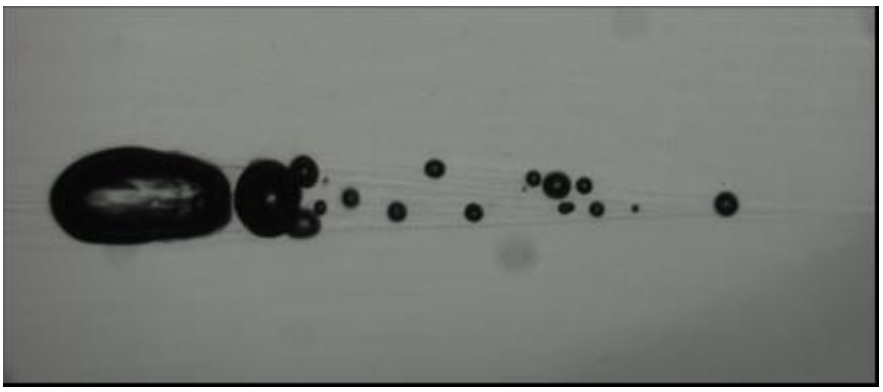

図 5　フェムト秒レーザー照射時のゲル内部の様子

レーザーフィラメントを含む非線形光学効果の 1 つにカー効果による自己収束がある．自己収束は，フェムト秒レーザーのような高いピークエネルギーを有するレーザー光の断面内において，屈折率分布が生じる現象である．非線形屈折率の変化が正であれば，中心の屈折率が高くなるため凸レンズの効果でレーザー光を集光させる．

図 6 に水中とゲルへのフェムト秒レーザー照射時の可視化結果を示す．ここで，レーザー光は紙面左よりレンズで集光しながら入射している．パルスエネルギーは，20 μJ，147 μJ，437 μJ の 3 条件で実施した．各画像の右端付近の白い点線は線形焦点を示している．可視化結果から，パルスエネルギーの増加に伴い気泡（黒い影）の発生点がレンズ側に移動していることから，自己収束が強く作用していることが確認された．図 7 に焦点位置の変化とパルスエネルギーの関係を示す．点線は理論式によるフィッティング結果であるが，理論式から自己収束に関係した 2 次の非線形屈折率を推定することができる．

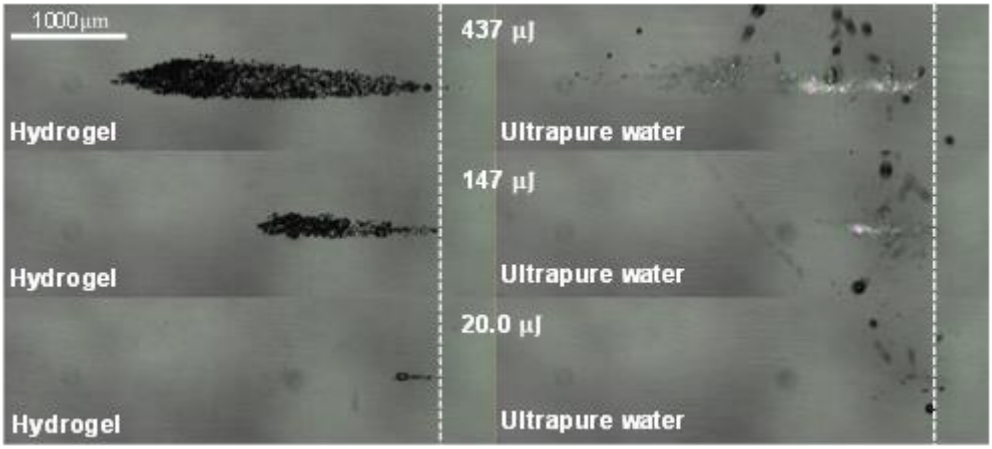

図 6　フェムト秒レーザー照射時の可視化結果
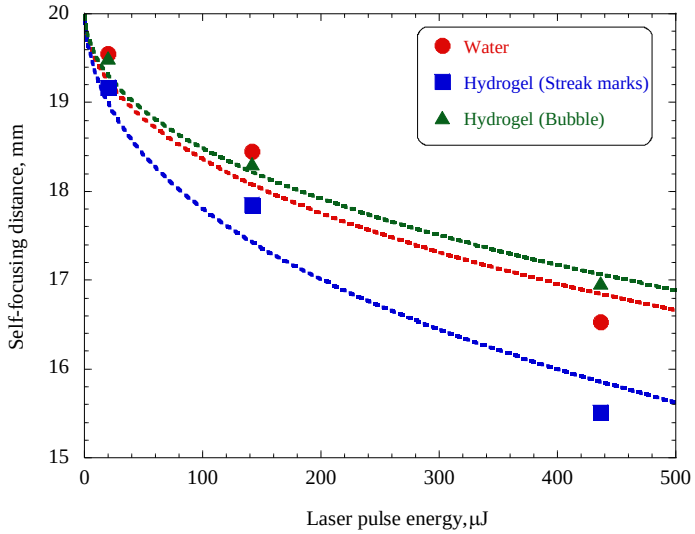
図 7　焦点位置の変化とパルスエネルギーの関係