

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 26 日現在

機関番号：33811

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246176

研究課題名(和文)輝度変換による太陽エネルギーの金属への高効率蓄積に関する研究

研究課題名(英文) Study on efficient storing of renewable energy into metal chemical potential using brightness conversion

研究代表者

内田 成明 (Uchida, Shigeaki)

光産業創成大学院大学・光産業創成研究科・客員教授

研究者番号：20260177

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 35,400,000円

研究成果の概要(和文)：太陽光など再生可能エネルギー(RE)を保存性、輸送性の高い「金属マグネシウム(Mg)燃料」に蓄積、利用することにより、REの時空間偏在性を解消し基幹エネルギーとして利用可能とするエネルギー循環を目的とする研究である。研究の対象は循環の核心となる自然に存在するMg酸化物にエネルギーを注入し燃料を再生する過程の解明である。燃料再生は太陽光から変換したレーザー光をMgOに照射し直接金属マグネシウムに還元することにより実現する。還元の効率がエネルギー注入効率に直結するため最重要パラメータであり、レーザー加熱により一旦解離された酸素とMgの再結合が効率低下要因である。

研究成果の概要(英文)：Renewable energies, RE such as solar light needs to be fully utilized in convenient, efficient and environmentally benign manner in order to realize a sustainable and conflict free society. Hindrance of substantial use of REs is its maldistribution both in time and space and thus some kind of leveling technology system is crucial. One solution is to pack solar energy into "fuel". This investigation has been devoted for developing a key technology of recycling the solar fuel in the form of metallic magnesium through a reducing process of magnesium oxide, MgO. In the process, solar power is converted to laser radiation only which can reduce MgO with using no additional chemicals and resulting in an efficient energy system. Combination of experimental and theoretical investigations showed the possibility of reducing MgO with a high efficiency and the feasibility of energy recharging technology.

研究分野：レーザー理工学

キーワード：再生可能エネルギー レーザー 太陽光 金属燃料 燃料空気電池 超高温化学反応

1. 研究開始当初の背景

人類が直面するエネルギー源の確保と炭酸ガス排出削減の課題に対しては太陽光を起源とする再生可能エネルギー源を基幹的に利用する必要がある。その潜在力を引き出す鍵を握るのは、一般に再生可能エネルギーが特性とする偏在性、不安定性、低密度性などを克服するエネルギー蓄積技術である。しかし、太陽光の賦存量を十二分に活用できる技術は未だ存在しない。現状では太陽光は電力やバイオマスへの変換が想定されるが、二次電池の耐久性や植物の低効率性は太陽光を基幹エネルギーとして利用可能とする切り札にはなり難い。一方、太陽光エネルギーを熱として利用し安定な化学ポテンシャルに蓄積する手法は金属の酸化還元ポテンシャル差を利用するもので、長年の研究が積み重ねられており、安定な太陽エネルギーの蓄積技術として期待されている。しかし、集光太陽光を直接熱源として利用するとエネルギー輝度*が低いため十分な高温が得られず、金属酸化物の還元エネルギー的に貴重な還元剤が必要となり、また装置が大きくなり過ぎるため将来のエネルギープラントへの規模拡大に見通しがつけにくいなどの問題がある。これを回避するため従来は比較的低温でも還元されやすいアルミニウムや亜鉛が用いられてきたが、それでも還元剤や複雑な化学反応プロセスが必要である上に、資源量が人類の基幹エネルギーを支えるには十分でない。この点を克服するため提案者らは太陽光を一旦レーザー光に変換し輝度を高め、これを酸化マグネシウムに照射し金属マグネシウムに還元する手法を提案している⁽¹⁾。レーザー光に変換することにより金属酸化物の中でも比較的高温の酸化マグネシウムの還元温度(4000K)を上回る温度を容易に実現することができ、還元材も不要となる。マグネシウムは海水や砂漠の砂に無尽蔵に存在するので人類が必要とするエネルギー媒体として余りある量を確保できる。

次にこれまでに提案者らが行った研究について述べる。レーザーは一般に効率が低くエネルギーシステムの要素にはなり難いと考えられるが、提案者らが開発した太陽光直接励起レーザー技術により高効率に太陽光をレーザー光に変換可能となった。こ

れは太陽光の高帯域スペクトルに整合した吸収スペクトルを持つレーザー結晶を用いることにより光-光変換効率 40%を達成した技術に基づく⁽²⁾。これにより太陽エネルギーの利用率を大きく落とさずにその集光性能を向上させ、有効な化学ポテンシャルに高効率変換するエネルギーサイクル実現の可能性が出てきた。

酸化マグネシウムの還元剤を用いない還元反応の実証は実験室において高出力炭酸ガスレーザーを用いて行った。レーザー照射点で 4000K 以上の高温が実現され、還元剤を使用せずに 30%以上の酸化マグネシウムが還元されていることが判明した。マグネシウムの酸化反応について活性化エネルギーを用いたアーレニウスモデルより再酸化率の温度依存性を評価し、マグネシウム蒸気の温度制御によりレーザー還元反応においてマグネシウム回収率をさらに向上させる手法に見通しが立った。これが本研究の提案に至った経緯である。

*輝度はエネルギーの空間的、時間的集中度と光源の大きさを指標化する光エネルギーの品質を表す量のひとつである。大きな輝度を持つ光源はより小さな口径から大きなパワー集中が行える。例えば太陽光そのものの輝度は $10^7 \text{ W/m}^2\text{sr}$ であるが、レーザーに変換することで $10^{14} \text{ W/m}^2\text{sr}$ 以上にもなり得る。

1) 矢部孝、内田成明:“レーザー推進と新エネルギーサイクル”, レーザー研究, 34 巻 p. 408-413, 2006.

2. 研究の目的

偏在性、不安定性などの欠点を克服し太陽光エネルギーを人類の基幹エネルギーとなすことを目的とする。この目的を達成するため安定で利便性に優れた太陽エネルギー蓄積技術の構築を目指し、太陽光からレーザー光への変換技術を通じてエネルギー輝度を高めることにより炭酸ガス排出を伴わない金属酸化物還元技術(レーザー製錬)の基礎を築く。レーザー製錬の還元効率に大きな影響を与える再酸化現象のメカニズムを明らかにし、金属蒸気中の酸化率の温度依存性に着目した高効率還元技術の基礎を拓く。太陽光を高輝度レーザー光に変換し利用することにより従来にない制御性を持った非平衡高温状態を作り出すことが可能となり、新しい化学反応や高いエネルギー効率を有するプロセスが実現する。

3. 研究の方法

レーザー加熱された金属（マグネシウム）酸化物の蒸気を吸収・発光分光、光干渉計などを用いて観測し、温度、密度を評価することによりその還元、再酸化機構を調べた。真空チャンバー（図1）を製作し内部に突き固めた酸化マグネシウム塊を設置し連続発振型高出力レーザーを照射することにより酸化マグネシウムの解離状態（4000K）を実現した。生じたマグネシウムと酸素の混合気体の状態を分光で直接観察するとともに凝縮させた固体を分析し、マグネシウムの再酸化状態を計測した。再酸化の進行制御は上記混合気体にケイ素および一酸化ケイ素を混合し、両者が酸化マグネシウムから解離した酸素を先に吸収し、マグネシウムが金属単体のまま固体として回収されることを利用した。マグネシウムの回収は酸化マグネシウムのレーザー照射点から5cm情報に設置した同棲プレートを用いた。



図1 酸化マグネシウムを設置した真空チャンバー

4. 研究成果

図2はレーザー照射され、マグネシウムと酸素が解離して発生した蒸気プルームである。高速ビデオカメラ撮影から推定された蒸気の上昇速度は6.5 m/sであり、蒸気発生から銅板上への凝縮まで数ミリ秒である。

図3にプルームの発光分光の一例を示す。酸化マグネシウムの他に中性マグネシウムおよび一価電離の酸素が同定され、酸化マグネシウムが解離していることが示された。連続スペクトル形状に黒体輻射を当てはめると蒸気の温度は5000K程度である。

プルームの発光は酸化マグネシウム面から

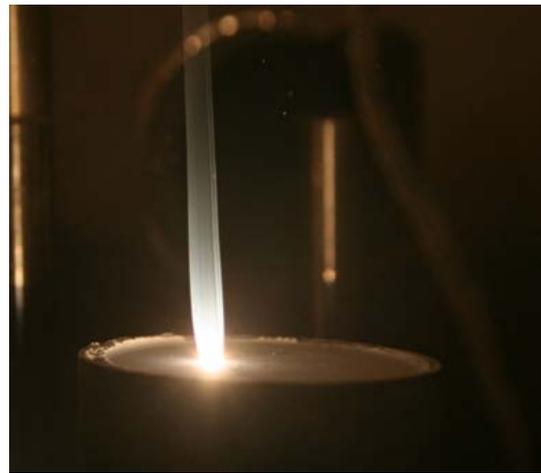


図2 加熱された酸化マグネシウムから発生する酸素とマグネシウムの蒸気プルーム

数cm離れたところで急激に弱まっており、蒸気温度が低下していることが分かる。蒸気の温度が解離温度（4000度）を下回ると逆に再結合が開始し、その度合いは高温ほど大きい。再結合が起こり酸化マグネシウムが増加するとマグネシウム+酸素系の化学ポテンシャルが低下し、結果としてレーザーで注入されたエネルギーがマグネシウムのエネルギーとして取り出せなくなり、効率が低下する。ここで効率は酸化マグネシウムの解離に投入しているレーザーパワーに対する回収されるマグネシウム化学ポテンシャルの収率[J/s]である。

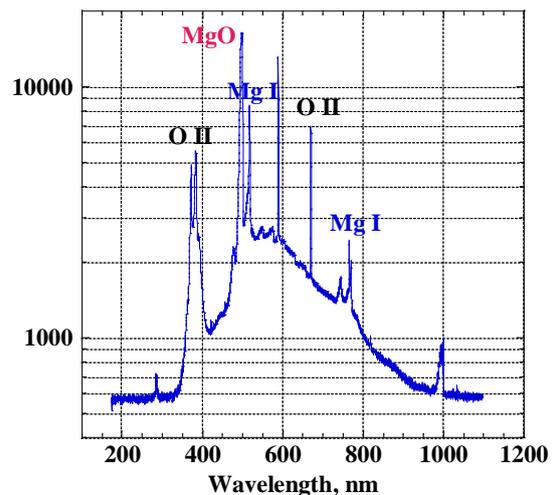


図3 プルーム発光スペクトルと元素同定

酸化マグネシウムの解離と再結合過程を検証するために、還元剤としてケイ素と一酸化

ケイ素を加えてレーザー照射を行った。ケイ素はマグネシウムよりも酸化に関する自由エネルギー変化が小さく、還元剤として作用する。一酸化ケイ素は還元剤としての作用がケイ素に比べて弱い。図4にマグネシウム回収のエネルギー効率がレーザー照射強度と還元剤の有無及び種類に依存する様子を示した。

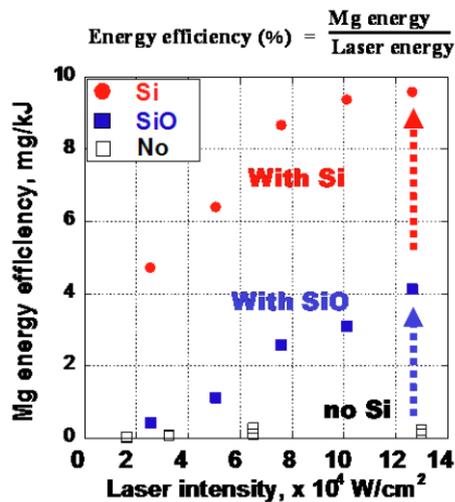


図4 マグネシウム回収効率のレーザー強度および還元剤依存性

レーザー照射強度を上げると効率が高くなる。これはレーザーによる加熱が強まると蒸気の温度が上昇し、マグネシウムの酸素との再結合が阻害されるためであると考えられる。エネルギー効率は0.26mg/kJである。マグネシウムの化学ポテンシャルを26MJ/kgとすると、上記は0.26%となる。

一酸化ケイ素を加えるとエネルギー効率は4mg/kJ、すなわち10%となる。さらに有利な還元剤（ケイ素）を介在させると効率は10mg/kJとなり、26%のエネルギー効率が得られることになる。

【考察】

以上の実験結果を基にレーザー照射により酸化マグネシウムを解離（還元）し、投入したレーザーエネルギーをマグネシウム化学ポテンシャルエネルギーとして取り出す効率を考察する。

先ず、マグネシウムの回収メカニズムとして酸化マグネシウムがレーザー加熱により解離温度以上に加熱され一旦マグネシウムに解離（還元）され、その後再酸化せずに回収用銅

プレートに到達したマグネシウムが回収されるとする。ケイ素は酸化マグネシウムから解離した酸素を先に吸収し、マグネシウムの再酸化を防いでいると考えられる。したがってレーザー照射時の酸化マグネシウムの解離率は回収されるマグネシウムの量（または回収効率）の最大値を与えることになる。還元剤の存在下で得られる回収率はレーザー照射点における解離率に漸近すると考えられる。また、還元剤の存在しない条件での回収率は、蒸気の飛行時間と併せて酸素とマグネシウム混合蒸気内での再結合速度 r を与える、と考えられ、その表式は

$$n(t) = n_0 e^{-rt}$$

となる。ここで $n(t)$ 、 n_0 は時刻 t 後および解離直後のマグネシウム原子数である。

まずマグネシウム蒸気の飛行時間（5cm ÷ 6.5m/s ~ 1ミリ秒）と還元剤が存在しないときのマグネシウム回収率0.26%を用いると $r=6000s^{-1}$ を得る。これが酸化マグネシウムの解離温度（4000K）から酸素+マグネシウム蒸気を自由に膨張させた時の再結合速度（Reoxidation rate）である。

ケイ素を還元剤として用いた場合には照射したレーザーエネルギーのうち26%が酸化マグネシウムからマグネシウム単体への化学ポテンシャル増に変換されたと考えられる。当然ながら酸化マグネシウムに吸収されたレーザーエネルギーのうちマグネシウム単体へ変換されたエネルギーが100%の基準となるので、実験では加熱された酸化マグネシウムの少なくとも約26%は一旦解離しているはずである。

以上でマグネシウム+酸素混合ガスの温度制御により再酸化を抑制しマグネシウム金属すなわち有効な燃料を回収する効率をアーレニウス型の反応速度式を用いて評価する準備ができた。

$$r = \frac{dN_{MgO}}{dt} = N_{Mg} N_{O} k e^{-E_a/RT}$$

ここで N 、 E_a 、 k はそれぞれ原子（分子）数密度、再結合活性化エネルギー、反応係数である。

図5に再酸化速度の温度依存性をプロットした。酸化マグネシウムの解離温度における再酸化速度に規格化している。蒸気温度が2000度まで下がると再酸化速度は100分の1に、1000度まで下げると100万分の1にまで

再酸化速度を落とすことができる。例えば2000度では6000s⁻¹であった酸化速度が60s⁻¹まで緩和でき、1msの飛行時間ではマグネシウムが再酸化されずに回収される割合がexp(-60×10⁻³)=94%と大きく改善されることが分かる。

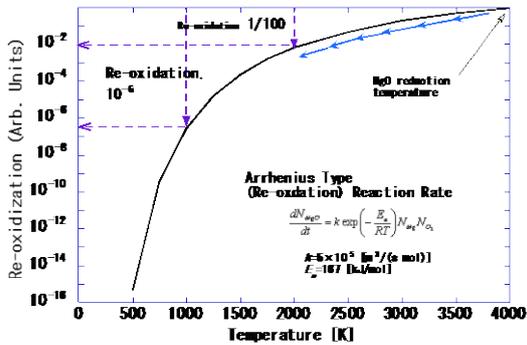


図5 アーレニウス型反応速度によるマグネシウム+酸素ガス中の再酸化速度の温度依存性

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3件)

1. S.Uchida, B. Behgol, B. Wang, A new energy cycle for significant use of renewable energies, Proc. Solar PACES2012, Marrakech, Morocco, 2012
2. S.Uchida, B. Behgol, B. Wang, SOLAR POWER CONCENTRATION USING LASER TECHNOLOGY FOR THE MAGNESIUM ENERGY CIRCULATION, SolCHES 2012, Sendai, Japan, 2012
3. B. Behgol, S. Uchida, Thermal analysis in a solar pumped laser for Mg energy cycle, in Nonimaging Optics: Efficient Design for Illumination and Solar Concentration IX, Proceedings of SPIE Vol. 8485

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: マグネシウム金属電池、交換式電池および電源装置
 発明者: 板倉啓二郎、内田成明、平木博久
 権利者: (株)ELPIS 総合技術研究所
 種類: 特許
 番号: 特願 2015-46044
 出願年月日: 平 27. 3. 9
 国内外の別: 国内

名称: 分離装置および分離システム
 発明者: 内田成明、大久保友雅、佐藤雄二
 権利者: (株)ペガソスエレクトラ
 種類: 特許
 番号: 特願 2011-178228
 国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田成明 (UCHIDA Shigeaki)

大阪大学・接合科学研究所・招聘教授

研究者番号: 20260177

(2) 研究分担者

塚本雅裕 (TSUKAMOTO Masahiro)

大阪大学・接合科学研究所。准教授

研究者番号: 90273713

(3) 連携研究者

バゲリベフグル (BAGHERI Behgol)

東京大学・GS+I・特任助教

研究者番号: 70615541

(4) 連携研究者

大久保友雅 (OKUBO Tomomasa)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号: 50431995