

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 3月 31日現在

機関番号：74417
研究種目：若手研究（B）
研究期間：平成23年度～平成24年度
課題番号：23760792
研究課題名（和文） レーザーアブレーション法による光・熱化学反応制御とエネルギー蓄積媒体の開発
研究課題名（英文） Development of energy storage material for sustainable energy cycle by laser ablation method
研究代表者
佐藤 雄二（SATO YUJI）
レーザー技術総合研究所 レーザー技術開発室
研究者番号：40422547

研究成果の概要（和文）：

マグネシウムは、軽量かつ高エネルギー密度を有するため、エネルギー貯蔵媒体として有用であるが、マグネシウムは精錬に多大なエネルギーを使うためエネルギー効率が低い。そこで本研究では、省エネルギーかつグリーンプロセスな精錬法を開発するために、レーザーを用いてマグネシウムの精錬を試み、マグネシウム精錬の阻害する因子を明らかにした。さらにレーザー精錬したマグネシウムのエネルギー貯蔵媒体としての特性評価を行った。

研究成果の概要（英文）：

Magnesium, which has a light weight and high-energy density, is useful as an energy storage medium; however production energy efficiency of magnesium is very low. In this research, in order to develop energy saving and green refining process, we demonstrated the magnesium were refined by laser ablation in order to develop the energy saving and no-CO₂ gas emission.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：地球・資源システム工学

科研費の分科・細目：総合工学・再生可能資源・エネルギー

キーワード：レーザーアブレーション、エネルギー蓄積媒体、マグネシウム、ナトリウム

1. 研究開始当初の背景

太陽光など再生可能エネルギーを利用する技術は多数実用化されているが、これらのエネルギーは間欠的であり、安定したエネルギーを供給するためにはエネルギー蓄積媒体が必須である。従来のエネルギー蓄積手段としては、燃料電池としての水素、バイオ燃

料、水力発電の位置エネルギーなどが挙げられる。しかし、水素は気体であるためエネルギー密度が低く、水素脆弱、水力やバイオ燃料では、将来の基幹エネルギーとなるには膨大な面積の耕地を必要とするなど課題が多い。

そこで本研究では、エネルギー蓄積媒体として金属元素に着目した。金属原子は、地殻中に多量に存在し、大気中で酸素と反応してエネルギーを放出する (Table. 1)。中でも、マグネシウムは、常温常圧で安定かつエネルギー密度が高い。たとえばマグネシウムのエネルギー放出量は1k gあたり25[MJ]と、石炭の30[MJ]に匹敵する。従来のマグネシウム生成法は放電やコークスの熱を利用して約1500 度に加熱した酸化マグネシウムをフェロシリカなどの還元剤と反応させてマグネシウムを生成している。この技術は材料精製のための過程であるのでエネルギー効率や物質の循環などは考慮されておらず、多大な温室効果ガスの排出やエネルギー消費量が極めて大きいプロセスである。温室効果ガス削減が叫ばれている中、既存のマグネシウム生成方法は環境負荷の観点から有用とはいえず、新たなマグネシウム生成方法が求められている。

Table. 1 地殻中の金属原子の存在度

元素名	地殻中の存在度 [%]
ケイ素	27.72
アルミニウム	8.13
鉄	5.00
カルシウム	3.63
ナトリウム	2.83
カリウム	2.59
マグネシウム	2.09

2. 研究の目的

エネルギー蓄積媒体の金属元素（マグネシウム）を有する酸化物を低圧真空状態でレーザー光を照射すると露光部のみにエネルギーが注入され、脱酸素反応がおりマグネシウムが生成される。そこで本研究では、以下の項目を目的とした。

(1) レーザーによる金属精錬法の開発

①酸化マグネシウムにレーザー光を照

射して、局所的に熱垂離した酸素とマグネシウムが再び酸化してしまう再酸化因子を解明する。

(2) レーザー精錬法の他の金属精錬への応用とエネルギー蓄積媒体の性能および特性評価

3. 研究の方法

(1) レーザーによる金属精錬法の開発

金属酸化物である酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素の粉末をそれぞれ圧縮成型しターゲットとする。このターゲットを真空チャンバー内に配置し、真空排気後、CW レーザーを集光照射する (Fig. 1)。照射部はレーザー吸収量に比例して温度が上昇しアブレーションが起こる。ターゲット上方に設置した熱交換型金属捕集器に蒸着させて単離した金属を生成させる。

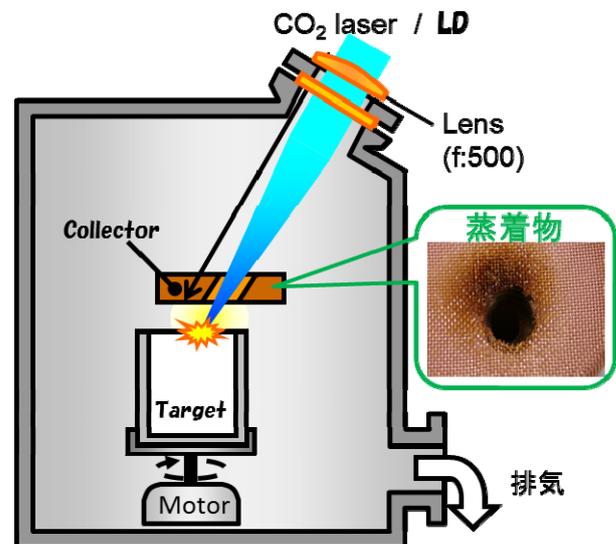


Fig. 1 実験装置図

(2) エネルギー蓄積媒体の性能評価および特性評価

捕集した各種金属のエネルギー蓄積量を算出するためにマグネシウム、アルミニウムでは、希塩酸、ケイ素では、フッ化ナトリウム水溶液に浸漬させ、発生水素量からエネル

ギー蓄積量を算出する。

4. 研究成果

(1) レーザーによる金属精錬法の開発

酸化マグネシウムにレーザーを照射したときのレーザー強度に対するマグネシウム生成効率依存性を Fig. 2 に示す。光源には、波長が 808nm の LD と $10.6\ \mu\text{m}$ CO₂ レーザーを用いている。レーザー波長に寄らずレーザーパワー密度に依存してマグネシウムの生成効率が大きくなっていく事が判る。CO₂ レーザーの場合には、レーザーパワー密度が $1.2 \times 10^4 [\text{W}/\text{cm}^2]$ のときに生成効率が $0.2 [\text{mg}/\text{kJ}]$ が最大であったが、LD では、パワー密度が $3.3 \times 10^4 [\text{W}/\text{cm}^2]$ のときに生成効率が $0.2 [\text{mg}/\text{kJ}]$ と CO₂ レーザーを用いた場合の方が効率が高くなったが、いずれも生成効率は低い。これは、レーザー照射によって高温蒸気となり、熱乖離したマグネシウムが冷却過程で再び酸素と反応することに起因すると考えられる。

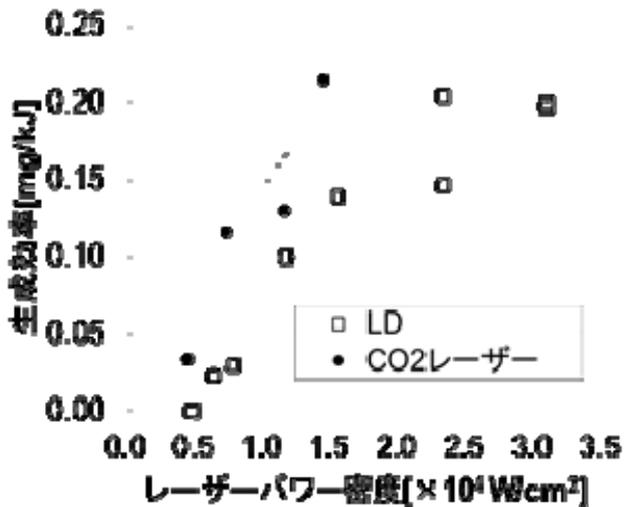


Fig. 2 レーザー強度に対するマグネシウム生成効率

次に酸素固定材としてターゲット内に Si をモル比で 1:4 含有させたターゲットを作成した。その結果を Fig. 3 に示す。生成効率は、CO₂ レーザーを照射したサンプルでは、レーザ

ー強度 $2.0 \times 10^4 [\text{W}/\text{cm}^2]$ の時生成効率が $15.2 [\text{mg}/\text{kJ}]$ 、LD ではレーザー強度 $2.5 \times 10^4 [\text{W}/\text{cm}^2]$ のとき、生成効率は $23 [\text{mg}/\text{kJ}]$ と酸素固定材無の時に比べて大幅に向上することが分かった。

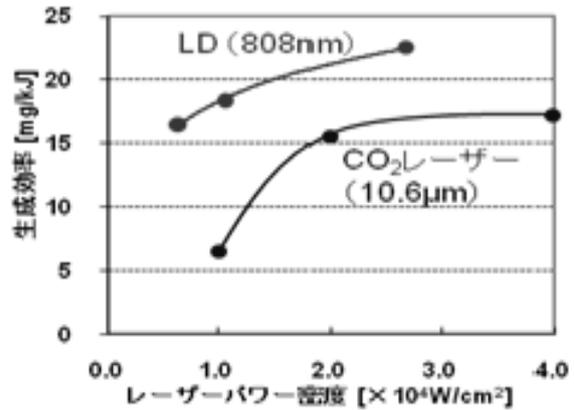


Fig. 3 Si 含有ターゲットを用いたレーザー強度に対するマグネシウム生成効率

Si を含有させたときのレーザー照射直後の酸素分子を質量分析計で測定した結果を Fig. 4 に示す。

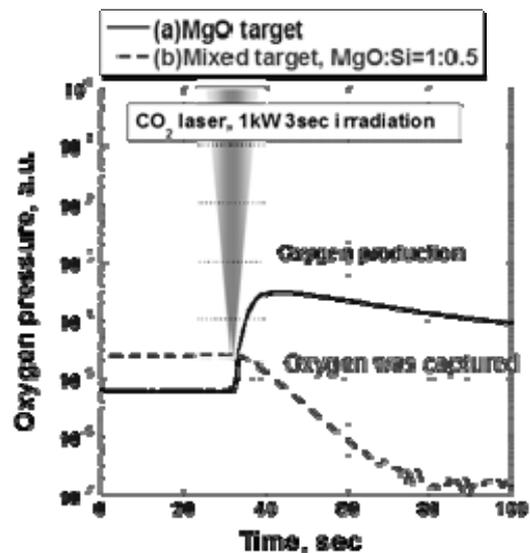


Fig. 4 レーザー照射中に発生した酸素分圧

酸化マグネシウムのみレーザーを照射した場合は、レーザー照射とともに酸素分圧が上昇していく事が判る。一方、シリコンを

含有したターゲットでは、レーザー照射後、酸素分圧は線形に下がっている。これは、レーザーによって蒸発したシリコンが雰囲気中の酸素と反応してSiOあるいはSiO₂を生成したためである。SiO₂の融点は1650℃とマグネシウムの融点650℃に比べて高いため、マグネシウムよりも先に酸素を不活性化させることが出来る。その結果、Mgの生成効率が高くなったと考える。

また、従来の熱還元法のマグネシウム生成効率は、5.2 [mg/kJ]である。シリコンを含有させたマグネシウムの生成効率は22[mg/kJ]と高くなったが、これは、本実験に用いたシリコンの純度が99.99%と高い事、熱還元法の還元剤には純度の低いフェロシリコンが用いられているためである。

(2) レーザー精錬法の他の金属精錬への応用とエネルギー蓄積媒体の性能および特性評価

エネルギー貯蔵媒体として求められる特性には、豊富な資源量、エネルギー密度、などが挙げられる。Table. 2 に示したように、地殻中に存在率が多いケイ素、アルミニウム、マグネシウムなどは地殻中の存在率、エネルギー密度が高い材料である。そこで、(1) で示したレーザー精錬法を用いて各種金属の精錬を行った。その結果、各種金属の生成効率は、アルミニウムは0.15 [mg/kJ]、ケイ素は2.9 [mg/kJ]、マグネシウム0.2 [mg/kJ]の生成効率であった。一方、常温で酸素と反応するナトリウムでは、エネルギー密度がマグネシウムより低いが生成効率が111 [mg/kJ]と高く、総合的に試算してもエネルギー貯蔵媒体として最も有用な物質であると考えられる。

エネルギー貯蔵材料の特性	レーザー精錬法			電解法
	Mg	Al	Si	Na
生成効率 [mg/kJ]	0.2	0.15	2.9	111
融点 [°C]	650	660	1414	97
エネルギー密度 [MJ/kg]	25	31	33	18

Table. 2 エネルギー蓄積媒体の評価

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)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Yuji Sato, Shinji Motokoshi, Masahiro Nakatsuka and Masataka Murahara VUV photon induced strain free amorphous silica coating with hard protective waterproof property for high power laser optics, Mater Res Soc Proc (有)、1520、2013 p.1-6、
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.91>
- ② Masataka Murahara, Yuji Sato and Toshio Ohkawara, Salt as alternative energy source to fossil fuel, Mater, Res Soc. Proc. (有)、1492、2013、p.1-6
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.219>
- ③ M. Murahara, Y. Sato, T. Jitsuno, Y. Okamoto, Role of oxidizing agent: thin film formation by photo-oxidizing silicone oil for vacuum UV rays transmittance and high hardness, Proc SPIE (有) 8530 2012 86300s
doi:10.1117/12.977393

〔学会発表〕（計6件）

- ① 佐藤雄二、本越伸二、中塚正大、エネルギー貯蔵のためのレーザーを用いたマグネシウムの精錬、秋季第73回応用物理学会学術講演会、2012年9月11日～14日 愛媛大学
- ② Yuji Sato, VUV photon induced strain free amorphous silica coating with hard protective waterproof property for high power laser optics, 2012 Material Research Society Fall Meetings, 29 Nov. 2012, Hynes Convention Center, Boston, M. A. (America)
- ③ Masataka Murahara, Yuji Sato and Toshio Ohkawara, Salt as alternative energy source to fossil fuel, 2012 Material Research Society Fall Meetings, 29 Nov. 2012, Hynes Convention Center, Boston, M. A. (America)
- ④ M. Murahara, Y. Sato, T. Jitsuno, Y. Okamoto, Role of oxidizing agent: thin film formation by photo-oxidizing silicone oil for vacuum UV rays transmittance and high hardness, Laser-induced Damage in Optical Materials 2012, Boulder, CL (America)
- ⑤ 佐藤雄二、松永栄一、内田成明、レーザーアブレーションによる酸化マグネシウムの還元、第72回応用物理学会学術講演会、2011年8月31日、山形大学
- ⑥ Yuji Sato, Masataka Murahara, Photo-Oxidized coating for high power resistance and waterproof, 2011 Material Research Society Fall Meetings, 29 Nov 2012, Hynes Convention Center, Boston, M. A. (America)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 雄二 (SATO YUJI)

公益財団法人レーザー技術総合研究所

レーザー技術開発室・研究員

研究者番号：40422547