

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18935

研究課題名（和文）月資源利用を目指した先進的アルミナ還元技術の研究

研究課題名（英文）Research on Advanced Alumina Reduction Technology for Lunar Resources Utilization

研究代表者

小紫 公也（KOMURASAKI, KIMIYA）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：90242825

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：酸化アルミニウム（アルミナ）焼結体のレーザーアブレーションを利用して酸化アルミニウムを還元し、アルミニウムと酸素に分離する技術について研究を行った。まず焼結体表面でのレーザー強度とレーザースポットの面積占有率を最適化し、理論最大アブレーション速度(42 mg/s)を達成した。次にアルミナ・ジルコニア混合物を用いてブルーム過熱限界温度の向上を試みたが、この組み合わせが正の共沸であることが明らかとなり温度は上昇しなかった。最後に、アルミニウムの回収のために焼結体表面に析出するアルミニウムを観察し、析出条件の解析・最適化を検討した結果、回収系の表面温度はアルミニウム融点を上回る必要があると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

提案するアルミ製錬技術が完成すると月面における長期有人活動に道を開くことができる。また水素貯蔵技術・サイクルとしても画期的であり、アルミ燃料輸送の方が液体水素輸送よりも安全で効率的なこともあり、温室化ガスを排出しない航空機や船舶用燃料としても期待でき、月面、宇宙ステーション、地上、極地などにおいて、太陽光と水のみでエネルギーサイクル（エネルギーの備蓄と発生）を構築することもできる。

研究成果の概要（英文）：I studied the technology that reduces aluminum oxide (alumina) and separates it into aluminum and oxygen by using laser ablation of alumina sintered rod. First, the laser intensity on the surface of the sintered rod and the area occupancy of the laser spot were optimized, and the theoretical maximum ablation rate (42 mg/s) was achieved. Next, an attempt was made to improve the ablation plume temperature upper limit (superheat limit temperature) by using an alumina/zirconia mixture, but it was found that this combination has a positive azeotrope, and the temperature did not rise. Finally, by observing the state of aluminum deposited on the surface of the sintered rod for the recovery of aluminum and examining the analysis and optimization of theoretical precipitation conditions, the surface temperature of the recovery system needs to exceed the aluminum melting point.

研究分野：航空宇宙工学

キーワード：航空宇宙工学 エネルギー全般 プラズマ レーザー アルミニウム

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

JAXA, ESA は 2030 年をめどに月面基地の建設を考えている。月面基地の建設および基地を拠点とした活動のためには、大量の建築資材、生命活動に不可欠な酸素が必要となるが、これらを地球から月に輸送するにはコストおよび時間の問題から困難である。この課題を解決する方策として、資材および酸素を月面上の砂礫から生成することが挙げられる。そこで提案されるのが、月資源に含まれる金属酸化物を精錬し金属と酸素を分離した状態で回収することである。

従来の酸化アルミニウムの還元法はホール・エルー法と呼ばれ、炭素電極を還元剤として大量に消費するため、月面における還元には不向きである。還元剤を用いることなくアルミニウムを精錬する方法として、我々は、無電極で一萬度以上の温度を容易に得ることが出来る「レーザープラズマ風洞」という技術をアルミ還元の熱源として利用することを提案している。連続発振のレーザー光を酸化アルミニウムに集光して熱解離させた後、超音速ノズルによって加速すると、アルミニウムと酸素はいわゆる凍結流の過程で常温以下まで冷却され、酸素を分離することができると考えている。

### 2. 研究の目的

本研究前半に取り組んだ酸化アルミニウム微粒子をレーザー支持プラズマによって還元し、超音速ノズルで冷却する方法では、酸化アルミニウムの供給量に対するアルミニウム発生量(モル還元率)および回収量が非常に少なかったため、この方法を発展させ、酸化アルミニウム焼結体のレーザーアブレーションを利用して、モル還元率を大幅に向上させることを試みた。

- (1) まず、単位レーザーパワー当たりのアブレーション速度の最大化を目指す。使用可能なレーザーの出力は2キロワットであるため、その出力で最大のアブレーション速度を達成するための条件を調べる。
- (2) レーザーアブレーションによって生じるブルームの過熱限界温度向上を意図して酸化アルミニウムに酸化ジルコニウムを添加した焼結体を用いてアブレーション実験を行う。酸化ジルコニウムは沸点 4600 K を有する代表的な高沸点材料であり、酸化アルミニウムの 3250 K を大きく上回る。そのため、酸化アルミニウム・酸化ジルコニウムの混合物は酸化アルミニウム単体より高沸点となり、過熱限界温度の向上が期待される。
- (3) レーザーアブレーションで生じたブルーム中のアルミニウムの回収に向け、収率の高い回方法を検討する。

### 3. 研究の方法

- (1) 単位レーザーパワー当たりのアブレーション生成率を最大化するために、酸化アルミニウム焼結体表面におけるレーザー強度とレーザースポットの面積占有率を最適化する。
- (2) 酸化アルミニウム・酸化ジルコニウム混合物の配合割合を変えてレーザーアブレーションを行い、ブルーム温度を計測して、その変化を検証する。またその比較対象として純酸化ジルコニウム焼結体のアブレーションブルーム温度を測定し、酸化アルミニウム・酸化ジルコニウム混合物がブルーム温度上限(過熱限界温度)に達する実験条件を決定する。
- (3) アルミニウム回収板表面あるいは酸化アルミニウム焼結体表面に析出するアルミニウムの状態を観察し、理論的な析出条件の解析・最適化を行う。また、実験を通して得られる知見から、収率の高いアルミニウム回収系を検討する。

### 4. 研究成果

#### (1) レーザー強度とレーザースポットの面積占有率の最適化

円柱形の酸化アルミニウム焼結体に出力2キロワットの定常炭酸ガスレーザーを照射してアブレーションブルームを発生させた実験では、酸化アルミニウム表面におけるレーザースポットの面積占有率とレーザー強度を最適化し、ほぼ理論最大アブレーション速度(42 mg/s)を達成した。図1にアルミナ焼結体から生じるレーザーアブレーションブルームの写真を示す。一番下の写真が理論最大アブレーション速度を達成した時のアブレーションブルームの様子である。アブレーション速度はレーザースポット径拡大により1.4-2.5倍向上し、レーザーパワー500-2000 Wに対して0.82-2.6 mg/sとなった。単位面積当たりのアブレーション速度のレーザー強度に対する依存性はレーザースポット径によらなかったため、アブレーション速度の増加はアブレーション部の面積拡大によるものとわかった。よってさらなるレーザースポット径拡大によってアブレーション速度向上が達成されると考えられる。

アブレーションガス温度は、レーザースポット径によらず4100 Kと得られ、アブレーション

オンガス温度上限に達していた。この際還元率は $\eta_{re}=32\%$ と得られた。さらなるレーザースポット径拡大を行った低レーザー強度条件においても還元率を維持できると考えられる。

(2) 酸化アルミニウム・酸化ジルコニウム混合によるプラーム過熱限界温度の向上

純酸化ジルコニウムおよびモル比 5:1 の酸化アルミニウム・酸化ジルコニウム混合物に対してレーザーアブレーション実験を行い、プラーム温度を測定した結果、純酸化ジルコニウムではレーザー強度  $0.32 \text{ GW/m}^2$  以上でプラーム温度上限に達し、プラーム温度  $5000 \text{ K}$  であった。これは酸化アルミニウムのプラーム温度上限  $4100 \text{ K}$  より高く、酸化ジルコニウムの高沸点によるものと考えられる。

図 2 に示すように、モル比 5:1 の混合焼結体においてプラーム温度は温度上限に達したが、 $3950 \text{ K}$  にとどまり、酸化ジルコニウム混合によるプラーム温度上昇は見られなかった。これは酸化ジルコニウムと酸化アルミニウムが正の共沸に該当し、混合焼結体の沸点が酸化アルミニウムに比べて低下したことによると推測される。

(3) 析出したアルミニウム粒の観察

アブレーション後の酸化アルミニウム焼結体の表面を SEM により観察したところ、図 3 に示すように多数の球体が附着している様子が観察された。球体はアブレーションを起こした部分の周辺にのみ観察され、中心のレーザーが当たっていた部分には観察されなかった。

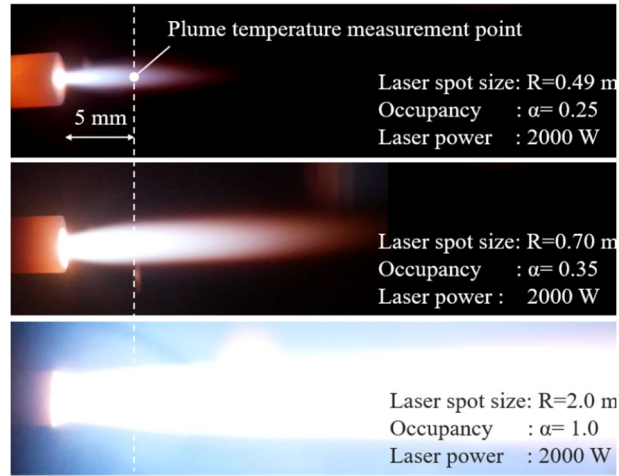


図 1 酸化アルミニウム焼結体から生じるレーザーアブレーションプラーム。レーザー出力はすべて  $2000 \text{ W}$ 。

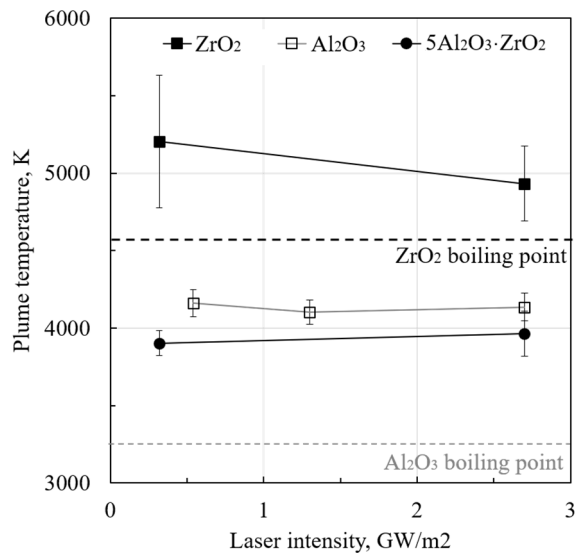


図 2 酸化アルミニウム・ジルコニア混合焼結体におけるアブレーションプラーム温度。

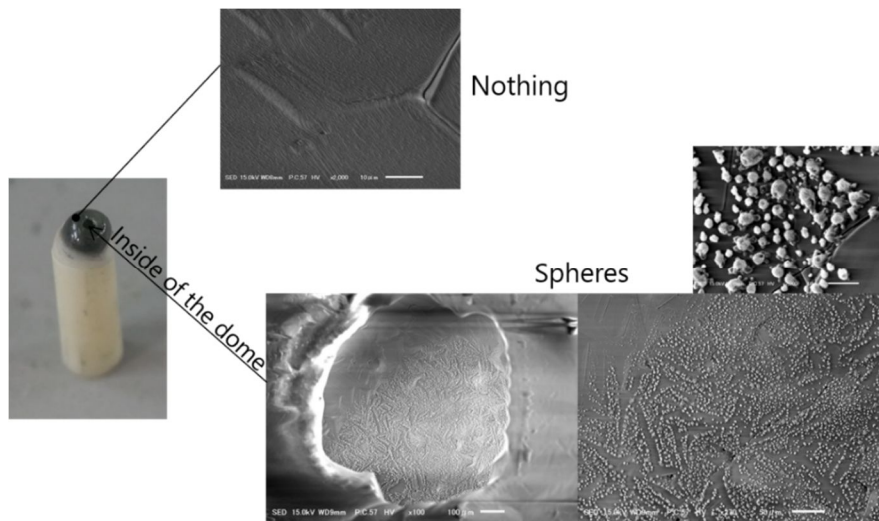


図 3 レーザーアブレーション後の酸化アルミニウム焼結体表面の SEM 画像

この観察を行った後に水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してアルミニウムを反応させ再度 SEM により表面の観察を行ったところ、図 4 に示すように球体に穴が開き殻のような形で残っている様子が見られ、球体内部はアルミニウム、残った殻状物質は酸化アルミニウム皮膜であると考えられる。

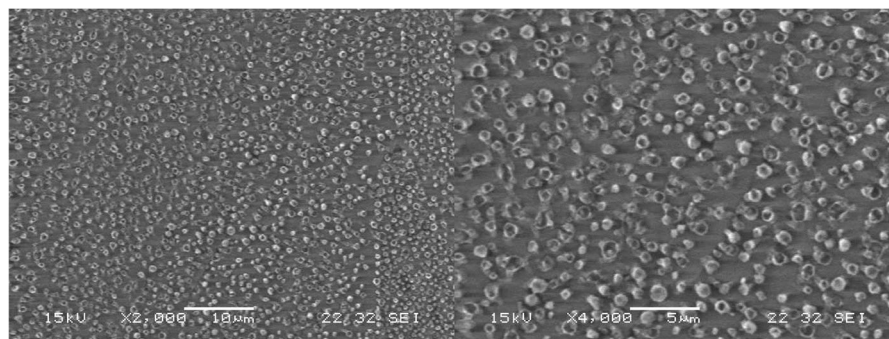


図 4 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後の焼結体表面の SEM 画像

また、本現象は滴状凝縮が起きたものと推察される。融解領域、非融解領域に依らずロッド中心部と周辺部にアルミ球が確認されなかったことから、アルミニウムの凝縮には温度に関する条件が存在するものと考えられ、本実験ではロッド表面を界面として不均一核生成が起きたものと考えられる。接触角は画像から判断して $90^{\circ}$ から $100^{\circ}$ であった。

この領域で凝縮の条件 $P/P_s(T) > 1$ が満たされた範囲で凝縮が起きたと考えられる。また、本実験において適当な値として $P/P_s(T) > 1.01$ 、 $\sigma = 0.8 \text{ N/m}$ 、 $\rho_L = 2100 \text{ kg/m}^3$ 、 $R = 300 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ 、 $T_G = 3000 \text{ K}$ とすると、凝縮液滴の臨界半径 $r^* < 0.08 \text{ }\mu\text{m}$ が得られる。すなわち、大きく見積もっても半径 $0.08 \text{ }\mu\text{m}$ が臨界半径であり、これより大きいアルミニウム液滴は自発的に成長する。観察された球体は最小のものでも直径 $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 程度あったため、凝縮は連続的に起きていたといえる。

一方で、回収板ではアルミニウムが回収されなかった。先述の通り、ロッド上のアルミニウムは凝縮により液体で付着したものがレーザーの照射停止とともに冷却され凝固してできたと考えられる。これはロッド表面がアルミニウムの融点 $933 \text{ K}$ を上回っていたであろうことから受当な解釈といえる。雰囲気中に酸素が多く含まれていても液体アルミニウムは表面に酸化皮膜を形成するにとどまり内部までは酸化されない。一方で回収板は常温であったため、その表面温度はアブレーションルームにより加熱されていたとはいえアルミニウムの融点を下回っていたものと考えられる。このことから、回収板においてアルミニウムは急冷され固体に昇華して回収板上に付着したものと推測される。気相から固相へ急冷され昇華すると $\text{nm}$ サイズの粒径が形成されることが知られており、仮に回収板上にアルミニウムが付着しても周囲の酸素原子によって直ちに内部まで酸化されてしまうと考えられる。不動態における酸化皮膜の厚さは数 $\text{nm}$ であり、この深さまではアルミニウム中に酸化反応が進む。以上のようにアルミニウムが液相で回収されたことが回収板実験と大きく異なる点であり、回収系の温度はアルミニウムの融点を上回る必要があると結論できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Tanaka Seiya, Yamada Shin, Soga Ryota, Komurasaki Kimiya, Kawashima Rei, Koizumi Hiroyuki	4. 巻 印刷中
2. 論文標題 Alumina reduction by laser ablation using a continuous-wave CO <sub>2</sub> laser toward lunar resource utilization	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Vacuum	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.vacuum.2018.07.054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 山田慎、田中聖也、小紫公也、川嶋嶺、小泉宏之	4. 巻 66
2. 論文標題 アルミナのレーザーアブレーションにより生じた還元生成物の同定	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 プラズマ応用科学	6. 最初と最後の頁 33～38
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山田慎、田中聖也、小紫公也、小泉宏之、川嶋嶺
2. 発表標題 月資源利用を目指したCWC02レーザーによるアルミナ還元・回収実験
3. 学会等名 日本航空宇宙学会第49期年会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiya Tanaka, Shin Yamada, Kimiya Komurasaki, Makoto Matsui, Rei Kawashima, and Hiroyuki Koizumi
2. 発表標題 Alumina Reduction by Laser Ablation Using a Continuous-Wave CO <sub>2</sub> Laser Toward Aluminum Energy Cycle
3. 学会等名 AIAA Propulsion and Energy Forum（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中聖也, 山田慎, 小紫公也, 小泉宏之, 川嶋嶺
2. 発表標題 レゴリスからのアルミニウムおよび酸素の獲得を目指したCWレーザーアブレーションによるアルミナ還元
3. 学会等名 第62回宇宙科学技術連合講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中聖也, 山田慎, 小紫公也, 小泉宏之
2. 発表標題 レーザーアブレーションを用いたアルミナ還元における試料予加熱によるエネルギー変換効率向上
3. 学会等名 レーザー学会学術講演会第39回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Seiya Tanaka, Shin Yamada, Kimiya Komurasaki, Hiroyuki Koizumi
2. 発表標題 Alumina Reduction by Laser Ablation Towards Use of Moon Resources
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Applied Plasma Science (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 田中聖也, 山田慎, 小紫公也, 小泉宏之
2. 発表標題 レゴリスからの金属回収を目指したCWレーザーアブレーションによるアルミナ還元
3. 学会等名 宇宙エネルギーシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田慎, 田中聖也, 小紫公也, 小泉宏之, 川嶋嶺
2. 発表標題 月資源利用を目指したCWC02レーザーによるアルミナ還元・回収実験
3. 学会等名 日本航空宇宙学会年会講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中聖也, 山田慎, 小紫公也, 小泉宏之
2. 発表標題 月面でのアルミナ還元に向けたアブレーションガス温度のレーザースポット径依存性の計測
3. 学会等名 日本航空宇宙学会第50期年会講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

月資源レーザー還元研究 <a href="http://www.al.t.u-tokyo.ac.jp/cw/index.html">http://www.al.t.u-tokyo.ac.jp/cw/index.html</a>
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考