

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 23 日現在

機関番号：26402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600129

研究課題名(和文) 高圧水中放電プラズマ分光による深海中レアメタルイオンのその場分析

研究課題名(英文) In-situ analysis of rare metal ions under deep sea by optical emission spectroscopy of discharge plasma operated in high-pressure water

研究代表者

八田 章光 (HATTA, Akimitsu)

高知工科大学・工学部・教授

研究者番号：50243184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧下の海水(人工海水：10ASWおよび天然の室戸深層水)中で、針-平板電極を用いたマイクロギャップにインパルスジェネレータのパルス電流を印加してマイクロ放電プラズマを再現性良く生成し海水プラズマの発光分光測定を行った。発光分光スペクトルのピークを同定するため、人工海水10ASWの成分毎に放電プラズマ生成と分光測定を行った。海水プラズマの発光には海水組成元素の一部、および電極材料と考えられる発光ピークが検出された。

研究成果の概要(英文)：It has been succeeded to ignite reproducible micro-discharge plasma by applying pulse current using an impulse generator circuit to pin-to-plate electrodes in sea water (artificial sea water: 10ASW and natural deep sea water sampled at Muroto) and to observe optical emission spectra from the plasma. To assign the emission peaks in the spectra to each elements, micro-discharge and optical emission spectroscopy was carried out also for each solution of ingredient in 10ASW. In the emission spectra from plasma of sea water, emission peaks from composition elements and contaminants from electrodes were found.

研究分野：放電プラズマの生成、制御、応用

キーワード：レアメタル 液中プラズマ 発光分光法 マイクロ放電 マイクロプラズマ 海水

1. 研究開始当初の背景

海洋資源開発は我が国の持続可能な発展の礎となる重要課題であるが、周辺国との競争が激化し、海洋国家である我が国の優位性が脅かされている。持続可能という人類共通の価値観に基づき、将来にわたって安定な資源確保と有効利用を図るためには、環境の保護、エネルギーと資源の有効利用技術で世界を先導してきた我が国が、海洋資源開発におけるイニシアティブを今後も発揮し続けることが望まれる。中でもレアメタルなど有用な資源が期待される熱水鉱床の探索では、その成否が我が国のハイテク産業の盛衰を左右する可能性があり、様々な分野の技術を結集して探索技術の革新を進めることが急務である。

海水中の微量元素を分析する方法としては、化学的プロセスで濃縮した上で ICP-MS による定量分析が行われている。一部の調査船では船上分析も可能であるが、採取から濃縮処理、分析まで長時間を要する。本研究は熱水鉱床の噴出口など、本来的に高濃度でレアメタル等の有用元素を含むと考えられる海水を、深海でその場分析するシステムを提案することを目標とする。

水中や液中放電の応用は高井らによるナノ微粒子合成[1]と秋山らによる水質浄化[2]が先駆的であり、また高圧放電では超臨界プラズマ[3]が注目される。申請者らは特定領域研究『マイクロプラズマ』(H15~19年度)に参画し、これらの先駆的研究と関わりながらマイクロプラズマ電極の開発を行ってきた。本研究はこれまでに蓄積された水中マイクロプラズマの研究成果を高圧海水中という特殊環境への応用に結びつけようとする挑戦的課題である。高圧海水中で電圧パルスを加し高密度マイクロプラズマを生成、発光スペクトル分析により、海水中の主要元素を定量的に検出することを目指す。

参考文献[1] J. Phys.: Conf. Ser. 417 (2013) 012030. [2] Pulsed Power Conference, 2007 16th IEEE International. [3] Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 070213.

2. 研究の目的

(1) 高圧海水中での放電特性評価

純水及びモデル海水中で、プレナー形マイクロギャップに高圧パルスを印加し、放電電圧・電流波形、プラズマ形状、サイズの時間変化、発光特性を測定する。水圧依存性として大気圧~20MPa (200気圧、深度2,000m相当)、モデル海水の濃度依存性、水温依存性を明らかにする。

(2) モデル海水とレアメタルの発光スペクトル分析

モデル海水の発光スペクトルピーク同定、実際の海水サンプルの分析、電極材料のスパッタやアークによる発光スペクトルの検討、及び主要なレアメタルイオンを添加した場合の発光ピーク同定とピーク強度測定を行

う。さらに塊状鉱床の破碎微粒子を想定し、マイクロサイズの固形物を電極近傍に浮遊させた場合、放電によって微粒子組成が検出される可能性を調べる。

(3) 深海その場分析システムの提案

上記の知見を基に電極構造、形状、サイズ、材質の最適化、高効率で集光できる光学系の設計、深海中での動作を想定した電源等のコンパクト化、安全確保などを検討し、実際の調査船による探索の実情を調査した上で、実現可能な深海その場分析システムを提案する。

3. 研究の方法

(1) 海水中での放電プラズマ生成

事前の計画ではプレナー形マイクロギャップ電極を構想したが、導電性の高い海水中での放電特性を理解するには針-平板電極でギャップ長を連続的に変化させる実験がより有効であると考えた。海水などの液中でマイクロステージにより Pd 合金のプローブニードルを、Si や Pt の平板電極に近づけ、電極間隔を $1\mu\text{m}$ 以下の精度で微調整した。純水、人工海水 (3ASW, 10ASW) で再現性の高い放電生成方法を試行した。

① 高圧パルス電源による放電生成

絶縁性の高い純水では最大 3kV の高圧パルス電圧源を用いて、針電極が陰極の場合と負極の場合、液滴中 (図 1) と空気中で比較した。Si 平板電極と Pd 針電極を 6~70 μm のギャップに調整しギャップ間を液滴で満たして高圧パルス電源による放電特性を評価した (図 2)。



図 1 針-平板電極と液滴中のプラズマ発光

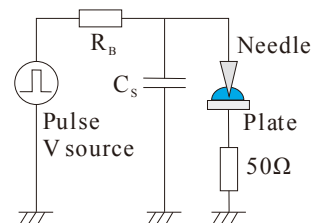


図 2 高圧パルス電圧源による放電回路

② 大電流パルスによる放電生成

導電性の高い海水ではインパルスジェネレーター (C に充電して MOSFET スイッチを閉じ、L を通して過渡的に大電流パルスを生成する回路、図 3) により最大数 10A、パルス幅最大数 10 μs の電流を与え、平板電極を陰

極としたマイクロアーク放電を行った。

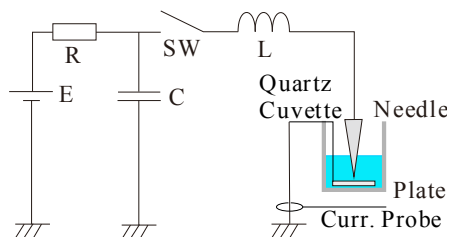


図3 パルス電流源放電回路

(2) 海水プラズマスペクトルの解析

純水、人工海水、天然の深層水（室戸）、及び人工海水（10ASW）の10種類の溶質の各水溶液（表1）についてマイクロアーク放電等でプラズマを生成、発光分光スペクトルを収集し解析を行った。放電は石英セル中で海水中に電極を沈めて行った。発光は石英レンズで光ファイバーに集光し、マルチチャンネル分光器で分光測定した。海水の温度上昇や電極の消耗を最小限に抑えるため、10秒以上の間隔を空けて1ショットの放電を行い、分光器を同期させて1ショット毎にスペクトルを測定した。発光ピークはNTSTのデータベースで検索し同定を行った。

表1 実験に用いた人工海水の組成

Type	Ingredient	Concentration
3ASW	NaCl	16.07g/500ml
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	3.75g/500ml
	NaHCO ₃	0.09g/500 ml
10ASW	NaCl	23.939g/1kg
	MgCl ₂ ·6H ₂ O	10.849/1kg
	Na ₂ SO ₄	3.994/1kg
	CaCl ₂	1.123/1kg
	KCl	0.667/1kg
	NaHCO ₃	0.196/1kg
	KBr	0.098/1kg
	H ₃ BO ₃	0.027/1kg
	SrCl ₂ ·H ₂ O	0.004/1kg
	NaF	0.003/1 kg

(3) コプラナー電極の作製

高圧海水中での放電実験を行うため、薄膜プロセスを用いてガラス基板上にマイクロギャップのコプラナー形電極を試作した。2つの円形パッド部を線幅の細い金属チャンネルでつなぐ形状の成膜を行うため、レーザー加工によりパターンニングスパッタ成膜用のメタルマスク（SUS箔）を試作した。線幅100μm、50μm、及びレーザー加工の最小幅（約20μm）で作製し、ガラス上にPt膜のパターンを形成した。メタルチャンネル部分をFIB加工により断線し、放電ギャップを形成した。人工海水中で放電実験を試みたが、放電時にPt層が剥離しこれまでのところ再現性が得られていない。現在、剥離を回避するためのバッファ層について検討している。今後、改善し高圧海水中放電実験をすすめる。

(4) 高圧海水中実験装置の作製

深海中を模擬した高圧海水中放電特性及び発光分光測定を行うため、最大圧力20MPa（水深2000m相当）の加圧実験システムを構築した。図4のように液クロ用の加圧ポンプ（株式会社フロム製KP-22）を用いて試料海水を高耐圧容器（Swagelock配管部品）に供給し、内部で放電実験を行う。電極は前項で開発したコプラナー形電極を挿入し、高圧フィードスルーで給電する。分光は配管のエンドポートにサファイア板を用いて観測する。高圧海水の供給を確認した。



図4 高圧海水中実験装置

4. 研究成果

(1) 海水中での放電プラズマ生成

① 高圧パルス電源による放電生成

大気中のPd針電極-Si板電極間に液滴（脱イオン加水：DI Water）を満たした場合の放電開始電圧のギャップ長依存性を図5に示す。針電極が陰極の場合は空気の放電電圧と同程度であるが、針電極が陽極の場合は空气中放電の3倍程度となる。

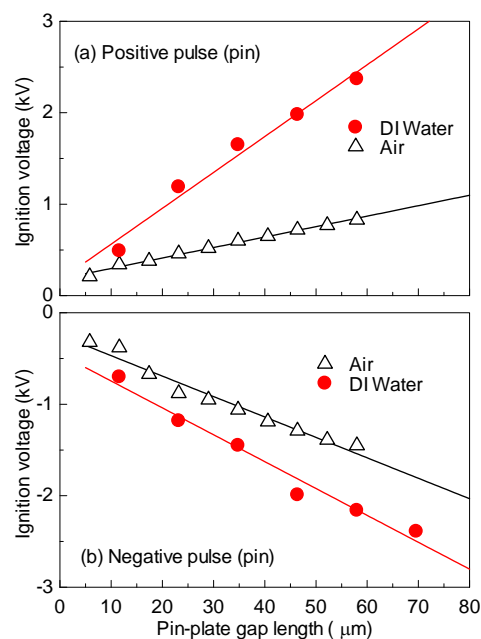


図5 放電電圧のギャップ長依存性

放電電流、放電電圧の時間波形は図6(a)のように、放電開始後、グロー様の安定な直

流放電と、放電開始と消弧を繰り返す自励的なパルス放電がランダムに切り替わる。放電状態が切り替わる要因は明らかでないが、自励的なパルスは放電によって電極周辺の浮遊容量に分布した電荷が急激に失われ、電流を持続できないために放電が消弧、その後再びバラスト抵抗で放電開始電圧まで充電されるという繰り返しである。

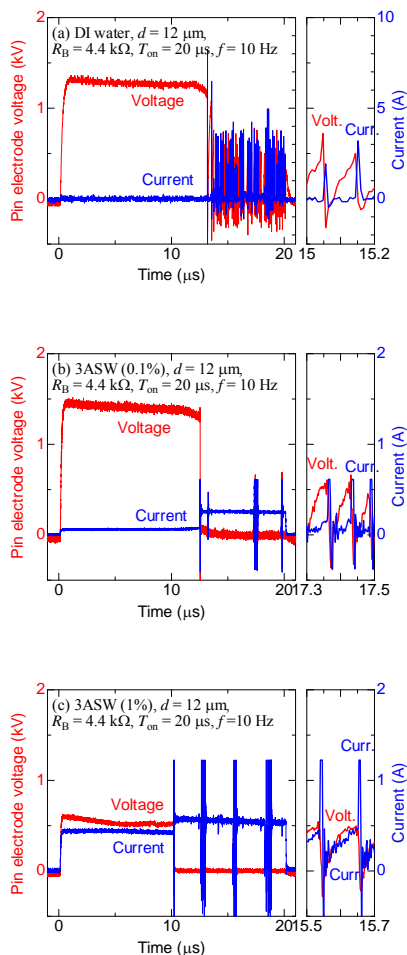


図6 (a) 脱イオン化水、(b) 0.1%人工海水、及び(c) 1%人工海水の放電電圧電流波形

図6(b)に示すように人工海水(3ASW)を0.1%希釈した場合には、脱イオン加水と同様の放電が可能である。しかし濃度が1%になると導電性が高くなるため、図6(c)に示すように、火花放電が始まる前に大きな電流が流れ、電源の出力インピーダンスによって電圧が低下してしまう。この結果から導電性の高い海水に放電開始電圧を与えるためには大きな電流が必要であることがわかる。放電開始に必要な瞬時の大電流を供給するため、次項のパルス電流源が必要となった。

②大電流パルスによる放電生成

導電性の高い海水中で放電するため、瞬時の大電流が得られるインパルスジェネレーター回路を用いて放電を行った。希釈していない人工海水(10ASW, 45mS)を石英セルに入れてパルス電流で針電極を陽極、板電極を

陰極として放電させたときの電流電圧波形の一例を図7に示す。コンデンサに充電後、MOSFETスイッチを閉じると放電ギャップ間の海水の抵抗と、コンデンサ、コイルのR、L、Cにより減衰振動が開始する。約3μsまで電流、電圧が上昇した後、電極間に火花放電が発生する。放電中の電極間電圧は数10V、電流はコイルで制限されるが、最大20Aを超える程度まで流れ、減衰する。電流が低下すると放電が消弧し電流、電圧は減衰振動の波形に戻る。

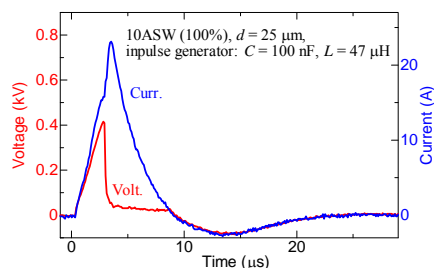


図7 パルス電流による海水中放電の電流電圧

電流、電圧の波形はコンデンサCとコイルLの値、及び電極間の海水の導電性に依存する。放電によってPd合金の針電極が損耗しまたPt平板電極に直径100μm程度のアークスポット痕跡が生じる。針電極先端は当初曲率半径約50μmの球形であるが、放電後には平坦化している。電極の影響を極力低減するため、L、Cの値を調整し、放電開始時の電圧は100V程度まで低下した。低電圧かつ大電流で放電開始することから、電流集中によるジュール加熱で誘起されるアーク放電であると推測される。

(2) 海水プラズマスペクトルの解析

図8は典型的な海水プラズマの発光スペクトルを示している。これまでに確実に同定されたピークは656nmの水素原子(Hα)、589nmのナトリウム原子である。その他のピークはいくつかの候補がある。520nmと545nmに強い発光ピークがあり、塩素や硫黄なども考えられるが、針電極のPd合金に多量に含まれる銀の発光である可能性が高い。

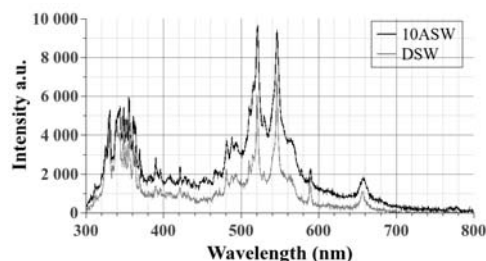


図8 人工海水(10ASW)と天然深層水(DSW)中でのプラズマ発光スペクトル

元素の同定に向けて、人工海水10ASWの各原料水溶液についてすべて放電スペクトルを測定し比較したが、異なる水溶液でも同じピークが多く認められた。これは電極材料が

アークやスパッタによって発行しているものと考えられる。現在、電極材料やその組み合わせを変更し、また放電条件をさらに最適化することで1ショットあたりのエネルギーを低減し、電極材料からの発光ピークの除去を試みている。

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1件)

- ① Vladislav Gamaleev, Yo Okamura, Kensuke Kitamura, Yusuke Hashimoto, Jun-Seok Oh, Hiroshi Furuta, and Akimitsu Hatta: "Investigation of microplasma discharge in sea water for optical emission spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 55 (2016) 07LC03.
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.07LC03>

[学会発表] (計7件)

- ① Vladislav Gamaleev, Hayato Morita, Jun-Seok Oh, Hiroshi Furuta, Akimitsu Hatta: "Analysis of microplasma discharge process in sea water", 第63回応用物理学会春季学術講演会(2016年3月19-22日, 東工大岡山キャンパス), 21p-W611-7.
- ② Vladislav Gamaleev, Yo Okamura, Kensuke Kitamura, Yusuke Hashimoto, Jun-Seok Oh, Hiroshi Furuta, Akimitsu Hatta: "Characterization of Microplasma Discharge in Sea Water", APSPT-9/SPSM-28 (Dec.12-15, 2015, Nagasaki Univ.) 13AM-B-3.
- ③ Vladislav Gamaleev, Yo Okamura, Kensuke Kitamura, Yusuke Hashimoto, Jun-Seok Oh, Hiroshi Furuta and Akimitsu Hatta: "Investigation of Microplasma Discharge in Sea Water", INTERMATIC-2015 (Dec.1-5, 2015, Moscow).
- ④ Vladislav Gamaleev, Yo Okamura, Kensuke Kitamura, Yusuke Hashimoto, Jun-Seok Oh, Hiroshi Furuta and Akimitsu Hatta: "Characteristics of Microplasma Discharge in Sea Water", 3rd ISNPEADM 2015 (Oct.26-29, 2015, Reunion, France).
- ⑤ Vladislav Gamaleev, Akimitsu Hatta, Hiroshi Furuta, Jun-Seok Oh, Yo Okamura, Kensuke Kitamura, Yusuke Hashimoto: "Optical Emission Spectroscopy of Microplasma Discharge in Sea Water" ICRP-9/GEC-68/SPP-33 (Oct.12-16, 2015, Hawaii), Abstract ID: BAPS.2015.GEC.OR1.7.
- ⑥ 岡村 鷹, ブラチスラヴ ガマリーフ, 呉 準席, 古田 寛, 八田 章光: "インパルス

電流発生回路を用いた海水中マイクロプラズマ放電", H27 電気関係学会四国支部連合大会 (2015年9月26日, 高知工科大学) 2-6, 講演論文集 p.46.

- ⑦ ブラディスラヴ ガマリエフ, 岡村 鷹, 北村 謙典, 橋本 裕介, 呉 準席, 古田 寛, 八田 章光: "海水中でのマイクロプラズマ生成と発光分光測定", 第76回応用物理学会秋季学術講演会(2015年9月13-16日, 名古屋国際会議場), 15p-2V-15, 講演予稿集 07-062.

[その他]

ホームページ等

http://www.kochi-tech.ac.jp/kut/about_KUT/faculty_members/prof/hatta-akimitsu.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八田 章光 (HATTA, Akimitsu)
高知工科大学・システム工学群・教授
研究者番号: 50243184

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

呉 準席 (OH, Jun-seok)
高知工科大学・システム工学群・助教
研究者番号: 90533779

(4) 研究協力者

岡村 慶 (OKAMURA, Kei)
高知大学・教育研究部・教授