

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月14日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06123

研究課題名(和文) 海底資源探査における現地元素調査のための高圧水中プラズマの発生と物性評価

研究課題名(英文) Generation of pressurized underwater plasma and evaluation of physical properties for on-site elemental survey in marine resource exploration

研究代表者

向笠 忍 (Mukasa, Shinobu)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：20284391

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：海底資源の探査において、海底堆積物に含まれる物質の同定を現地で行うための装置開発を目的として、1MPaに加圧した純水ならびに海水を模擬した3wt%のNaCl水溶液中で高電圧パルス放電を発生し、分光器を用いて発光スペクトルの測定等を行った。純水中での発光スペクトルには2つの連続スペクトルが測定された。また、海底堆積物を模擬した酸化金属粉末に放電を接した際の発光スペクトルに、粉末中の金属の発光がみられ、本手法の有効性を示すことができた。海水中での放電実験では、放電を起こす電極を、電気分解で生成した水素で覆うことにより放電を可能にした。放電は一方の電極先端と液面の間で発生した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、加圧した純水およびNaCl水溶液中で放電を起こす実験を行ったものである。これまで海水のような導電率の高い液体中で低消費エネルギーの放電を起こすことは困難とされてきたが、放電領域を気体で覆うことにより可能となった。技術的には単純であるが、海底資源の現地探査の実用化における意義、そして実用化された際の社会にもたらす影響は大きいと考える。また、加圧水中下での放電現象における物理的背景について学術的に興味深く、今後の学術的な発展が期待される。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of developing a device for on-site identification of substances contained in the marine sediments in exploration of marine resources, experiments on high-voltage pulse discharge in pure water and 3wt% NaCl aqueous solution simulating seawater pressurized to 1MPa was conducted. The emission spectrum was measured using a spectrometer. Two continuous spectra were measured for the emission spectrum in pure water. In addition, the luminescence of metal in the powder was observed in the emission spectrum when the metal oxide powder simulating the bottom sediment was exposed to electric discharge, and the effectiveness of this method could be shown. When using NaCl aqueous solution, the discharge was made possible by covering the electrode for the discharge with hydrogen generated by electrolysis of the solution. Discharge occurred between the tip of one electrode and the liquid surface.

研究分野：伝熱工学

キーワード：液中放電 高電圧パルス 純水 海水 加圧 海底資源探査 発光スペクトル 電気分解

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 世界第6位の排他的経済水域を有する日本において、海底熱水鉱床やコバルトリッチクラスト、メタンハイドレートなどの海底資源が国内未踏のエネルギー・金属鉱物資源として注目されている。これらを効率的に回収する方法の確立が今後重要となる。そのために鉱物中に含まれる元素量を測定する必要があるが、現在は海底堆積物を回収後に地上で測定を行っている。より広範囲の分布を得るには同様の測定を海底中で直接行うことが望まれている。

(2) 近年、高密度媒体中でのプラズマが注目されつつある。我々の研究グループでは2003年に初めて液体中でマイクロ波照射によるプラズマ発生に成功した。これは液体中の金属電極にマイクロ波や高周波を印加して、電極先端部でプラズマを発生させる方法である。応用研究として、液体を原料とする化学物質の合成や有害物質の分解、電極金属を原料とするナノ粒子生成などがある。

これまで20 MPa下での二酸化炭素超臨界流体中でプラズマの発生にも成功している。これは、2本の対向する電極棒を用い、電極ギャップ0.5 mm以下の間に高周波を印加して放電を起こすというものである。この方法は安定した放電が得られるものの、電極の損傷が激しく、プラズマが外部と接する面積は小さいため外部へ影響を及ぼすこと、例えば液体を原料とする化学合成を目的とする場合は効率が悪くなる。

(3) 海水中下で放電を起こすための方法としてアーク放電が以前から知られており、海面下の船体の溶接などに利用されている。アーク放電は主として直流電源を用いた低電圧・高電流であり、アーク放電によって発生するアークプラズマは、その内部の電子の温度と、周囲の分子やラジカル等の温度がほぼ等しいため、熱プラズマとも呼ばれている。アーク放電は大きな電力が必要となるため、海底下で独立して移動する装置に組み込むことは困難である。

我々が開発した液中プラズマは高周波やマイクロ波を用いるものであり、電子の移動範囲が短くアーク放電に比べて局所的に発生することからより低いエネルギーでの発生が可能である。また、アーク放電と同様にプラズマのエネルギーが熱に変換され周囲の液体が蒸発してできた気相内で発生するため、液体の導電率の影響を直接受けることはない。このため、海水中でも放電を起こすことは可能である。しかし、純水中に浸漬した単電極に27.12 MHzの高周波を印加してプラズマを発生させる実験を行ったところ、圧力0.4~0.5 MPaにおいてプラズマを維持するための電力は約600 Wであった。加える圧力と維持に必要な電力はほぼ線形関係にあることが実験からわかり、さらなる高圧力下ではより大きな電力が必要になる。さらに、プラズマが維持できずに消滅すると、再度プラズマを発生させるためには一度圧力を大気圧以下まで下げなければならない問題がある。

外部から気体を導入するプラズマジェット方式にすれば、より高い圧力下においても安定してプラズマを維持できることがわかった。しかし、この方式を採用するためには独立した装置に気体を大量に保持する必要があるため実用化は難しい。

2. 研究の目的

(1) 本研究の最終到達地点は、現地での海底資源探査への利用である。そのための基礎となる技術開発と調査が本研究の目的である。具体的には、高圧海水中において低エネルギーで放電を維持するための技術開発と、放電特性の調査を行う。

(2) 低エネルギーで放電を起こす方法として高電圧パルス放電がある。短時間で放電の発生と消滅を繰り返すことから連続的にプラズマを維持するよりも周囲の熱への変換が少なくなり、そのため維持に必要なエネルギーは少なく済む。本研究では、高電圧パルス放電を利用する。しかし、導電率が高い液体中で高電圧を印加することは難しい。つまり、電圧を上げれば液体へ電流が流れてしまい放電が起きる電圧まで昇圧させるためには大きな電力が必要になる。

この問題を解決するために、放電が発生する電極表面と両電極間を気相で覆う方法を考えた。外部からの気体導入なしにこのことを実現するためには、水の電気分解によって気体を発生させる方法が最も有効であると考えた。本研究では、電気分解を起こす回路と、放電を起こす回路をそれぞれ作製して実験を行った。

(3) もっとも簡便かつ有効なプラズマ診断手法として発光分光法が挙げられる。発光スペクトル中の輝線スペクトルから発光種の特定や、励起、回転、振動などの各種温度、電子密度などの情報を得ることができる。

一方、発光スペクトル中の連続スペクトルに関する知見は少ない。我々が過去に行った高周波液中プラズマの発光スペクトル測定において、大気圧を超える高圧下において連続スペクトルの発生が顕著となった。しかし、連続スペクトルの発生要因については明とはならなかった。発生要因を考えるヒントとして、液体中に超音波を照射して発光するソノルミネッセンスにおいて類似した連続スペクトルが発生していることが挙げられる。また、高圧下での高周波液中プラズマの形状についても、大気圧以下におけるプラズマとは違う特徴がみられた。まず、電極先端面の一部から強く発光しながら細長く伸びるプラズマの細長化現象であり、さらに、伸長したプラズマの先端は球形の気泡が発生し、分析結果から、その気泡内から連続スペクトル

が強く発生していることが明らかとなった。

(3) 次に、高圧水中プラズマと水以外の物質との相互作用に関する実験を行う。これまでの高圧水中プラズマは水中でのみ行ってきたが、そこに金属や岩石、鉱物などを近づけたときにどのような挙動を示すかは未だ行われていない。調査手法は分光法であり、発光スペクトルの違いについて考察を行う。特に、金属由来の輝線スペクトルの発光強度について検討し、将来の海底資源探査における in-situ 測定手法への基礎データを取得する。

3. 研究の方法

(1) 高圧下での純水中でパルス放電を発生させる実験を行った。最大 1 MPa まで加圧可能なステンレス製の圧力容器を用い、容器の下部から同軸状の電極を挿入する。電極の中心軸を直径 6 mm の銅棒とし、高電圧パルスを印加させる。銅棒の周囲をテフロンで覆うことで周囲と絶縁し、さらにテフロンの外側を銅管で覆う。銅管は接地されている。中心軸上の銅棒端面に直径 1 mm の短い銅線を中心軸上に延長するように接続し、一方、銅管の端面にも別の直径 1 mm の短い銅線が接続する機構を設ける。それぞれの銅線の先端を 0.1 mm 程度離れた状態で向かい合わせ、それぞれの銅線の先端間で放電を発生させる。

自動車用のイグニッションコイルを高電圧発生用電源として用い、イグニッションコイルの 2 次コイル側に放電用電極を接続し、1 次コイル側には自動車用の鉛蓄電池 (12 V) を接続している。イグニッションコイルはイグナイターと一体化しており、イグナイターに周波数 50 Hz、振幅 5 V、デューティー比 25% の矩形波を送ることにより、矩形波の立下り時に、相互誘導により 2 次コイル側に高電圧が発生する。

容器側面には観察窓が設けられており、放電の様子を観察することができる。容器に純水を入れて加圧した状態で放電を起こし、その発光スペクトルを分光器で測定する。

(2) 容器内に、海底土壌を模擬した酸化亜鉛粉末または酸化アルミニウム粉末を挿入し、粉末表面上に放電を発生させる実験を行った。この実験においては、容器を上下逆さまにして電極を容器上部から挿入するようにしている。一方、粉末を端面上に載せた金属棒を容器下から挿入し、2 本の電極の先端部に粉末表面が触れる程度に近づける。高電圧側の銅線電極の先端は垂直下向きとし、接地側の銅線電極の先端を斜め下方向から一方の電極に近づけるように設置することで、放電が粉末に当たりやすいようにしている。発光スペクトルを分光器で測定した。

(3) 次に、海水を模擬した NaCl 水溶液中での放電実験を行った。最初に、これまでと同様の方法で実験を行ったところ、高電圧は発生せず放電は確認できなかった。そのため、電極の金属表面と液体が接する面積をできるだけ減らして液体中に流れる電流を抑えようと試みたが、0.01wt% 以下の NaCl 水溶液中でなければ放電は起きなかった。

そこで、これまでの放電を発生させる回路とは別に、水の電気分解を発生させる回路を導入し、放電電極先端のギャップを電気分解で発生した水素で覆わせて放電実験を行った。このとき、ステンレスでできた容器全体が電気分解の陽極または陰極となるのを防ぐ必要がある。そのため、2 つの鉛蓄電池を直列に繋ぎ電気分解の陽極の電位を +12V、陰極の電位を -12V とし、容器全体は接地することで電位を 0V にした。次に、放電用の回路について、これまで接地していた片側の電極を装置から完全に絶縁させ、電気分解の陰極を兼ねるようにした。これにより、この電極から水素を発生させて、容易に電極間を水素で覆うことができるようにした。

しかし、放電用回路の一次コイルに接続する電位はこれまで、+12V と 0V であったものがそれぞれ 0V と -12V となり、0V であった箇所が -12V の電位になったことで、感電にはこれまでに以上に注意を払う必要が生じた。同じ理由で、矩形波信号を発生する装置を 100V の AC コンセントから切り離す必要があり、乾電池で作動する簡易な矩形波発生回路を使用することにした。しかし、回路を組み立てた段階で電気分解と高電圧パルス発生を同時に稼働することはできないことが判明したため、放電前に電気分解で水素を発生させた後に、電気分解用の回路のスイッチを切り放電用の回路のスイッチを入れて実験を行うことで、当初の感電のリスクを下げる事ができた。電気分解用の陽極回路として容器側面から挿入した直径 0.3 mm の白金線を使用した。白金を使用する理由は腐食の影響を抑えるためである。

4. 研究成果

(1) 1.0 MPa まで加圧した純水中で放電を発生させることができた。このときの発光スペクトルを図 1 に示す。発光励起種としては水由来の H, OH, O と電極由来の Cu がみられた。我々は過去に高周波印加による加圧された純水中でのプラズマ発生実験とその発光スペクトル測定を行ってきたが、その結果と比較すると、発光励起種に大きな違いはみられないが、スペクトル形状に違いがみられた。まず、加圧にともない 486 nm にピークを持つ H β の発光が大きく広がる様子がみられた。このことから、今回の放電内の電子密度は加圧とともに増加していることがうかがえる。次に、309 nm にピークを持つ OH (A \rightarrow X) の発光が加圧にともない弱まる様子がみられ、特に 0.5MPa 以上においては検出されないほど弱まった。このことから OH ラジカルの励起種は加圧とともに減少していると考えられる。最後に今回の発光スペクトルにおける最も特徴的な点は、430 nm (可視光領域) と 270 nm (紫外線領域) の 2 つのピークをも

つ強い連続スペクトルが観察されたことである。過去に行った加圧水中の高周波プラズマにおいても可視光領域の連続スペクトルはみられたが、紫外線領域の連続スペクトルははっきりとは判別できなかった。判別できなかった理由として、紫外線領域の連続スペクトルはちょうど OH (A→X) の発光と重なっており、高周波プラズマにおいては OH (A→X) の発光が非常に強かったためとも考えられる。可視光領域の連続スペクトルは水分子の励起 (C→A) によるスペクトルと一致する。しかし、水分子の励起状態 C とほぼ同じエネルギー準位に励起状態 B があり、励起状態 B は反結合性であるため解離し OH ラジカルの励起状態 A となり OH (A→X) の発光がみられるはずであるが、今回 OH (A→X) の発光はほとんどみられなかった。紫外線領域の連続スペクトルは水素分子 (H₂) の励起によるものだと考えられる。しかし、詳細は未だ明らかでなく、今後も調査が必要である。

発光スペクトルの H α と H β の発光強度比から励起温度を算出した。減圧時も含めた励起温度の圧力変化を図 2 に示す。全体として圧力増加にともない励起温度は減少するが、減圧時における減少割合に比べると、加圧時におけるその方が小さくなった。また、0.8 MPa 以降に再び減少割合が高くなっているが、理由の一つとして H β のピークのベースがわからないほど広がったため誤差が大きくなったことが挙げられるが、放電に何らかの変化が起きたことも考えられる。放電の様子をデジタルスチルカメラで撮影し、放電画像から放電の断面の大きさを圧力で示したものを図 3 に示す。0.7MPa までは単純増加していた放電の断面積は、0.8MPa 以降はやや減少しほぼ一定となっている。カメラのシャッタースピードは 20 ms であり放電が持続する時間比べて非常に長いことから、画像は 1 本の放電の像ではなく、複数の放電の時間積分した像であると考えられる。次に、放電時の電圧と電流値をオシロスコープで測定した。その結果、高電圧パルスの発生により一度 5 kV 以下まで減少した後、放電が開始していることが電流波形にノイズの様なスパークが発生することからわかる。放電は約 1~2 ms 程度続くが、この間に規則的な時間間隔で断続的な電圧の減少がみられ、電流波形と比較すると、この断続的な減少時に放電は休止しているがわかった。時間間隔は圧力の増加にともない減少するが、1MPa において休止期間が発生する時間間隔の一部に不規則性がみられ、休止期間が明らかに長時間に及ぶ様子がみられる。休止期間が長くなればカメラで撮影された放電の像が小さくなることは説明できる。励起温度の変化については直接説明することは困難であるが、何らかの影響を及ぼしていると予想される。

(2) 海底土壌を模擬した酸化亜鉛または酸化アルミニウム粉末表面に放電を近づけたときの発光スペクトルを図 4 に示す。酸化亜鉛粉末を近づけた場合は 480 nm, 636 nm に Zn の発光、酸化アルミニウム粉末を近づけた場合は 221 nm に Al の発光が確認できた。このことから、本手法による海底土壌に含まれる金属元素の同定は可能であると考えられる。

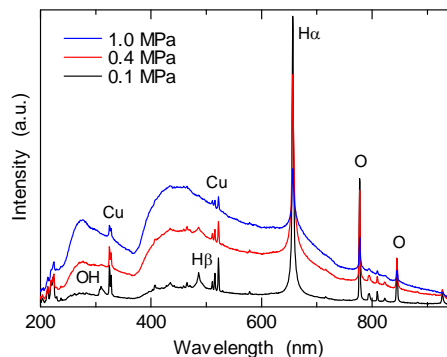


図 1 純水中での発光スペクトル

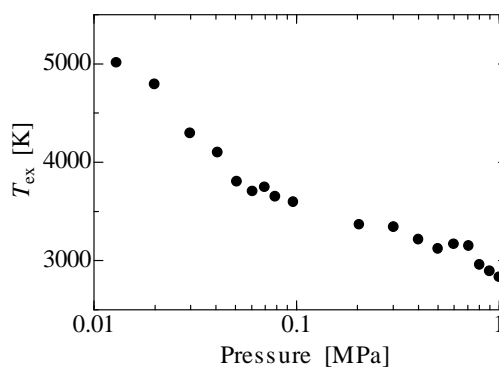


図 2 励起温度

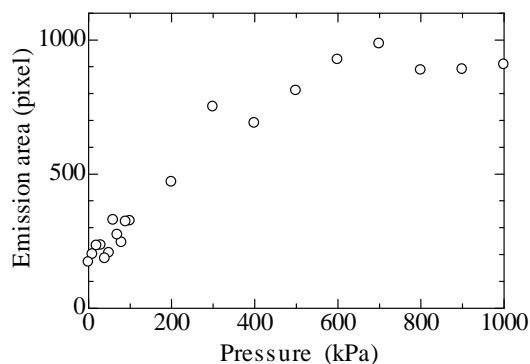


図 3 発光領域の大きさ

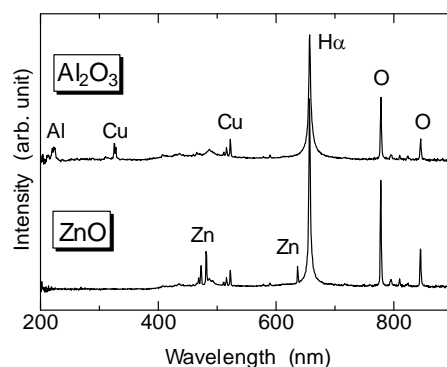


図 4 粉末からの発光スペクトル



(a) 0.14 MPa (b) 0.95 MPa

図5 海水中での放電の様子

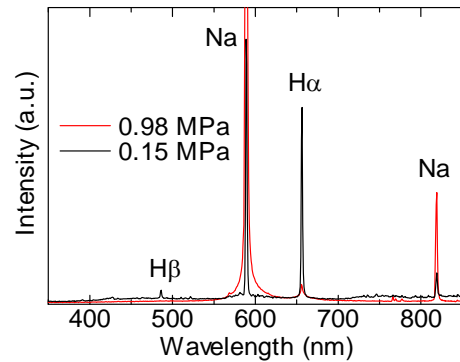


図6 海水中での発光スペクトル

(3) 海水を模擬した 3wt%NaCl 水溶液中において、電気分解により水素を発生させ、発生した水素内で高電圧パルス放電を発生させる実験を行ったところ、1 MPa において放電を発生させることができた。デジタルスチルカメラによる放電の様子を図5に示す。放電は当初予想していた2本の電極間で起きるのではなく、片方の電極先端と液面間で起きていた。これは、2本の放電電極の高さを完全に揃えることはできず、その状態で水素を発生させると短い方の電極は液面から離れる一方、長い方の電極が液と接したままとなる。このとき、電場の向きとして、液面から離れた方の電極先端から液面に向かうことになり、液面に向かって放電は起きやすくなると考えられる。

発光スペクトルを図6に示す。純水の場合と比べて、NaとHの発光が顕著となり、純水の場合にみられた連続スペクトルは確認できなかった。また、圧力の増加にともない、各ピークの圧力による広がりが大きくなった。また、紫外線領域において発光スペクトルはほとんど検出されなくなった。紫外線領域における発光の消失について調査したところ、電気分解時に容器などから発生する鉄イオンが紫外線を吸収していることが判明した。鉄イオンの流出について2つの理由が考えられる。1つは、容器は0Vとしているが、陽極の白金線の表面積が小さいため十分な電子を受け取ることができず、補う形で容器も陽極の役割を果たしていることである。もう1つの理由として、白金線から生じる次亜塩素酸が容器表面を酸化していることが考えられる。いずれにしても現状で鉄イオンの発生を防ぐことは困難であり、今後の課題である。

次に、純水のとくと同様に、加圧した3wt%NaCl水溶液中で酸化亜鉛または酸化アルミニウム粉末に放電を近づける実験を行った。酸化亜鉛の発光は480 nmと636 nmであるが、加圧時における636 nmの発光については、NaのD線(589 nm)の圧力広がりと重なってしまい検出することはできなくなった。今後、Naの発光近くにピークがある物質を同定するためにはNaの圧力広がりの影響を受けないような工夫が必要である。また、紫外線領域で発光する酸化アルミニウムについては鉄イオンによる紫外線の吸収のため検出することはできなかった。実際として、体積に制限がある容器内ではなく、開放系の海底中で鉄イオンの影響をどれだけ受けるかは未知である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計2件)

松田 昌大, 向笠 忍, 名和 賢吾, 野村 信福, 水の電気分解を利用した3wt%NaCl水溶液中の高電圧パルス放電, 第79回応用物理学会秋季学術講演会(2018.9.21, 名古屋)

高木 遼, 向笠 忍, 松田 昌大, 野村 信福, 加圧水中における高電圧パルス放電の特性調査, 第65回応用物理学会春季学術講演会(2018.3.17, 東京)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2)研究協力者

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。