

# 修士論文

## 題目

高圧海水中マイクロアーク放電プラズマの発光分光測定

**Optical emission spectroscopy of micro-arc discharge  
plasma in high pressure seawater**

## 報告者

学籍番号：1235110

氏名：伊藤彰悟

## 指導教員

八田 章光 教授

令和3年 2月 12日

高知工科大学 基板工学専攻 エネルギー工学コース



# 目次

第1章	序論	1
1.1	研究の背景	1
1.2	研究の目的	1
1.3	本論文の構成	2
第2章	放電プラズマ	3
2.1	プラズマ	3
2.2	気体放電	4
2.2.1	グロー放電	5
2.2.2	アーク放電	5
2.3	原子の励起と発光	5
第3章	実験装置	7
3.1	放電回路	7
3.2	放電回路とカメラの同期	10
3.3	放電電極の作製	12
3.4	高耐圧容器と加圧ポンプ	14
3.5	分光器	15
3.6	人工海水	16
第4章	放電の再現性向上	17
4.1	目的	17
4.2	実験装置と方法	17
4.3	放電電極の腐食による放電への影響	18
4.4	発光強度に対する放電エネルギー	19
4.5	写真による発光の比較	20
4.6	考察	21
第5章	高圧海水中マイクロアーク放電による発光分光測定	23
5.1	目的	23
5.2	実験装置と方法	23
5.3	発光分光測定	24
5.4	考察	27
第6章	結論	29
	謝辞	30
	参考文献	31

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

IT等の最先端技術の発展に伴いレアメタルやレアアースの需要が増加している。レアメタルの一種であるリチウムを用いたリチウムイオン電池は電気自動車の二次電池として重量または体積当たりの出力密度およびエネルギー密度の点から最も優れた性能を有している。そのためレアメタルの需要は今後も伸びていくと予想されている。しかし、陸域でのレアメタル資源の埋蔵量は地域的に偏在しており、生産国は海外の少数国に限定されていることから情勢変化等による供給不安に直面するリスクを抱えている。一方、日本の周囲は海に囲まれているため海洋資源の開発に期待されている。日本の周辺海域には石油や天然ガスに加え、メタンハイドレートや海底熱水鉱床など海洋エネルギーや鉱物資源の賦存が確認されている[1][2]。しかし、海洋エネルギーや鉱物資源を開発するためには賦存量と状況の把握とそれに伴う環境への影響の把握が必要不可欠である[3]。

海水中に低濃度で溶存する微量元素を分析する方法として、採取した海水を化学的プロセスにて濃縮し誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)や誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES)による定量分析が行われている[4]。深海から海水を汲み上げ採取し分析を行うには時間とコストが多くかかることも課題として挙げられている。そこで筆者らのグループでは海水組成をその場分析し、短時間で広範囲の資源探査を可能にすべく海水中で放電プラズマを生成し発光分光測定による海水組成の分析を提案した。

筆者らのグループでは、導電性の高い海水中で放電プラズマを生成し、プラズマの発光分光測定によって海水中の組成を分析することを目的とし、天然や人工の海水中でマイクロアーク放電によるプラズマ生成と発光分光測定を行ってきた[5][6]。海底熱水鉱床は一般に700~3,000 mの深海であり、これまでに経済産業省と(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)が沖縄近海の水深1,600 mで熱水鉱床の鉱石を採掘した実績が報告されている。水深1,600 mにおける水圧は約16 MPaで大気圧の160倍である。

筆者らは深海中を再現するため高圧海水中での放電を目指し加圧下での放電を試み、12 MPaでの放電と発光分光測定を行った[7]。海水中の元素組成を分析するために発光分光スペクトルの再現性が重要であるが、発光強度が放電ごとに異なることが報告されている。

## 1.2 研究の目的

先行研究[7]では発光分光測定を行う際に放電電極が放電部以外での放電や、放電電極が固定されておらず発光を取り込むための光ファイバ光軸に対して斜めに光が入

射され発光スペクトルが測定ごとに異なるなど装置に課題が残っていた。そこで、本研究では実験装置を見直し再構築することや電極構造の改良を行い発光分光測定のスぺクトルを放電ごとに再現させる。そして、ステンレス棒を用いた放電電極での高圧海水中発光分光測定を行うことを目標とする。

### 1.3 本論文の構成

本論文の構成として、第2章ではプラズマや放電の基本特性、原子の励起による発光の原理を説明する。第3章では本研究に使用する放電回路の動作の説明、放電電極の作製手順と構造、高圧容器、加圧ポンプ、分光器の性能の説明、人工海水の成分について説明する。第4章では発光分光測定をした際に起こる発光強度のばらつきを低減するために大気圧下での影響を調査し述べる。第5章では高圧海水中での発光分光測定の結果について述べる。第6章では本研究の結果をまとめ、結論を述べる。

## 第2章 放電プラズマ

### 2.1 プラズマ

プラズマという言葉は1928年 Langmuir によって電気放電を形成している陽光柱部分に対して名付けられたものである[8]。ここでは電離された気体をプラズマとする。物質の基本的な状態は図 2.1.1 に示すように固体、液体、気体であり第4の状態としてプラズマを加えたものである。固体は分子間力が強く引き合う状態であり、粒子自体が持っている運動エネルギーよりも分子間力が大きい。粒子の並びは規則的で格子状に整列している。固体の状態にエネルギーを与えると、液体の状態に変化する。液体は固体に比べ分子間力より運動エネルギーが大きいため自由に粒子が動くことが出来る。ただし、分子間力は残っているため、分子同士が干渉し合う状態である。液体の状態にエネルギーを与えると、気体の状態に変化する。気体は液体に比べ分子のもつ運動エネルギーが非常に大きい状態である。そのために、分子間力も強く干渉せず、自由に分子が動くことが出来る。気体の状態にエネルギーを与えると、プラズマの状態に変化する。気体での原子はエネルギーを与えられると、電子が原子核の束縛から離れる。この状態を電離と呼ぶ。電離された状態では電子が自由電子として存在し、原子核は軌道電子を失ったことにより陽イオンとなる。

電離状態にあるプラズマに含まれる粒子は、必ずしも全て電離状態にあるわけではなく、部分的に電離したプラズマ状態も存在する。これは弱電離プラズマと呼ばれ、完全に電離された完全電離プラズマと区別されて呼ばれることがある[9]。

電離した状態の原子は不安定である。そのため周囲の電子と結合し電氣的に中性になろうとする。その際に電子軌道の外側から内側へと電子が再結合する。電子軌道の外側よりも内側の方がエネルギーは小さいため電子は余分なエネルギーを光として放出する。これを蛍光発光という。この発光は身近なところで蛍光管中や炎、稲妻などで確認できる。

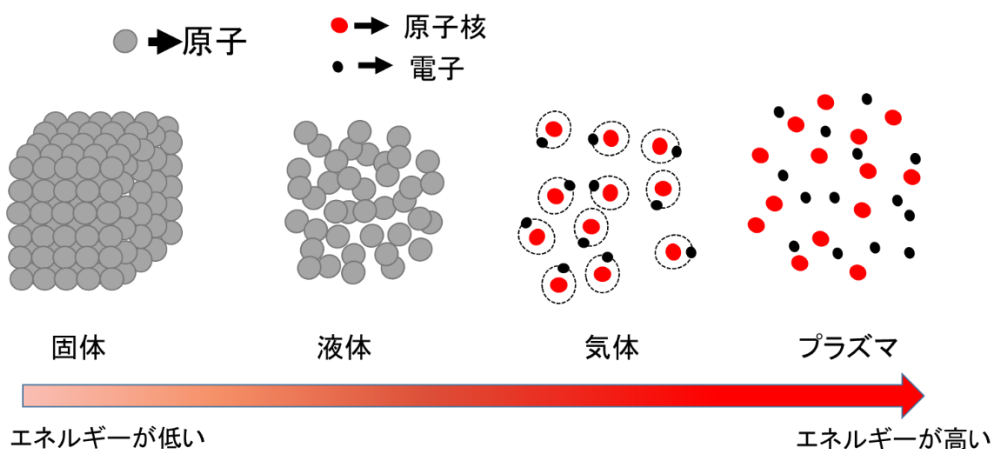


図 2.1.1 物質の状態

## 2.2 気体放電

気体は一般的に絶縁物として知られているが、高度に電離されると導体のような振る舞いをする。このように絶縁物が導体に変化する現象を絶縁破壊という。絶縁破壊は気体だけでなく液体や固体にもある。気体内に向かい合った電極に加える電圧を大きくしていくと絶縁破壊が起き強い音が伴い火花を発生しながら電流が急増する。これを火花放電という。火花放電は絶縁破壊が起き電流の急増と、強い音や発光により確認される。

気体の絶縁破壊を説明するにあたりタウンゼント放電という理論がある。電離して発生した電子やイオンが電界により加速されエネルギーを増し、分子に衝突しその衝突により衝突された分子が電離する。これを衝突電離という。この衝突電離によって発生した電子もまた電界により加速され衝突電離を起こす。このように連鎖反応を重ね電離度をなだらかに増加させることで絶縁破壊の状態になる[10]。このような電子の衝突により気体分子を電離する作用を  $\alpha$  作用といい、イオンの衝突により 2 次電子を放出させる作用を  $\gamma$  作用という。絶縁破壊が起きるときの放電開始電圧  $V$  と、ガス圧  $p$  および電極間距離  $d$  の積  $pd$  の関係を描いたものがパッシェン曲線である。パッシェンの法則は

$$V = \frac{B \times pd}{\ln(A \times pd) - \ln\left\{\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right)\right\}}$$

と表され、参考文献[9]を参考に最低放電開始電圧が 330V になるような値である  $A=14.6$ 、 $B=365$ 、 $\gamma=0.007835$  を使用し記載したパッシェン曲線が図 2.2.1 である。パッシェンの法則では放電開始電圧とガス圧、電極間距離の積が U 字型のカーブとなっており曲線の最小値が存在する。気体放電において気温が一定であるならば、放電開始電圧はガス圧と電極間距離によって求めることができる。

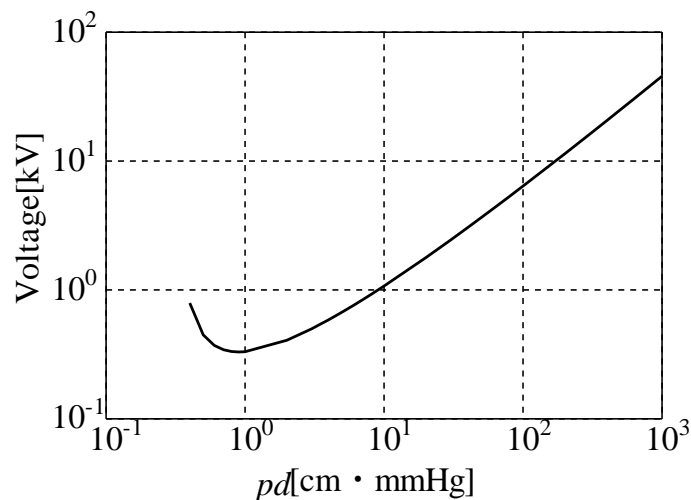


図 1 パッシェン曲線

### 2.2.1 グロー放電

グロー放電は電流が安定して流れ続ける持続放電の一種で、特に低気圧で安定して観測される現象である[11]。パッシェンの法則より放電開始電圧を超えると、放電管内空間でタウンゼント理論の  $\alpha$  作用、 $\gamma$  作用によりプラズマが生成される。このプラズマをグロー放電プラズマと呼び、グロー放電プラズマの特徴として放電管内の発光状態に発光する部分と発光しない部分が現れる。

身近なグロー放電プラズマとしてネオンサイン放電管などで用いられている。

### 2.2.2 アーク放電

グロー放電領域を超えて電流を増加させると電極間の急激な電圧低下とともにアーク放電に移行する。グロー放電での電極間電圧は 400V 程度であるがアーク放電に移行すると放電維持電圧は数十 V 前後となる。アーク放電は低電圧で大電流の放電である。

放電電流の増加にともない陰極面での電流密度が大きくなるので、電極表面に局所的な加熱が起こる。そこで十分な温度上昇を得ることができれば熱により熱電子放出が発生する。

アーク放電は、気体温度が 5,000~6,000 K に達することから、金属の溶融などに用いられアーク炉、アーク溶接などに利用されている[11]。またアーク放電によるプラズマであるアークプラズマは輝度の高い発光が特徴的で光源としても利用されている。

## 2.3 原子の励起と発光

試料から発光した光を分析する手法が発光分光法であり、光をスペクトルに分ける役割をするのが分光器である。原子の放出する光は特定の振動数を持っている。この光を分光器で観測したときに 1 本の線として観測される場合は線スペクトルと呼ばれる。原子は原子核のまわりに電子が存在するような構造を持っている。この原子核のまわりの電子の状態により原子のポテンシャルエネルギーが変化する。

原子のエネルギーが最も低い状態基底状態を考える。原子の基底状態から十分なエネルギーを与えられると原子内の価電子がより高いエネルギー準位の軌道に遷移する。この価電子の遷移を励起と呼ぶ。励起原子または励起原子イオンは高いエネルギーの軌道に上がった電子がより低いエネルギーの軌道に遷移（緩和）するとき、軌道間のエネルギー差( $\Delta E$ )に等しい光エネルギーを放出する。このエネルギーをプランク定数  $h$ 、電磁波の振動数  $\nu$  として式に示すと

$$\Delta E = h\nu$$

となる。これらの励起と緩和による発光を図で示したものが図 2.3 である。



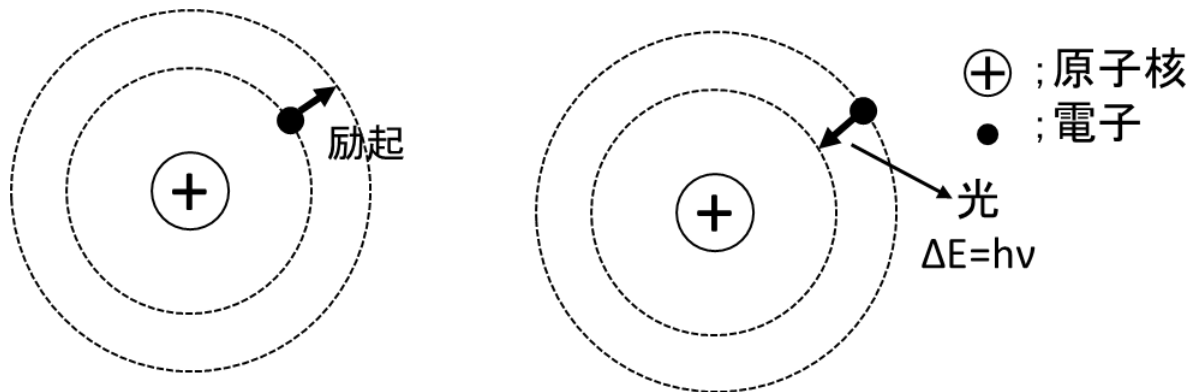


図 2.3 水素原子の励起と緩和による発光

電磁波の波長を $\lambda$ とすると波長と振動数の関係より

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (c: \text{光速})$$

となる。このことから発光のエネルギーは

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

と表せる。緩和によって生じる光の波長は、軌道のエネルギーと量子力学的に許容される遷移パターンによって決まるため元素に固有な複数の発光波長が生じる。

プラズマから放射される発光スペクトルには多くのプラズマに関する情報が含まれている。スペクトル線の測定で得られる情報は波長、強度、スペクトル線の広がり幅などがある[11]。これらの情報から有用な情報を抽出する必要がある。プラズマから放射される発光スペクトルの波長を分光器により測定することで、発光した元素を特定することが可能である。

スペクトルの発光強度は濃度と相関関係があるため強度から定量分析が可能となる。スペクトル強度は試料内の励起中の原子濃度、電子遷移の確率、原子状態の存在確率に比例する[12]。そのため励起原子や励起原子イオンの割合が高いほど得られる発光線の強度が高くなり、濃度あたりの測定強度が得られ、試料内の原子割合が高いほど高い感度で得られる。

## 第3章 実験装置

### 3.1 放電回路

先行研究から導電性の高い海水中で火花放電を開始す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することが報告され、放電開始に必要な瞬時大電流を供給する必要があると報告されている。そのため瞬時に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う。回路図を図 3.1.1 に示す。抵抗  $R$ 、インダクタ  $L$ 、キャパシタ  $C$ 、スイッチが繋がれており、 $R$ 、 $L$ 、 $C$  はそれぞれ電気抵抗、インダクタのリアクタンス、キャパシタの電気容量である。

インパルスジェネレーター回路の動作として、キャパシタに充電する電圧を  $E$ 、キャパシタの電圧を  $V_C$ 、インダクタの電圧を  $V_L$ 、抵抗の電圧を  $V_R$ 、電流を  $i(t)$  として  $t=0$  秒の時にスイッチを閉じた時を考えると回路の初期条件は、

$$t = 0 \text{ のとき、 } i(0) = 0, \quad L \frac{di(0)}{dt} = E$$

となる。キルヒホフの電圧側より、

$$V_C = V_L + V_R - \textcircled{1}$$

となり、式①を電流の形で書き直すと

$$-\frac{1}{C} \int i(t) dt = L \frac{di(t)}{dt} + Ri(t) - \textcircled{2}$$

となる。式②の両辺を時間  $t$  で微分すると

$$\frac{1}{C} i(t) + L \frac{d^2 i(t)}{dt^2} + R \frac{di(t)}{dt} = 0 - \textcircled{3}$$

となる。微分方程式を電流について解くと

$$i(t) = A_1 \exp\left\{-\frac{R}{2L} + \omega\right\}t\} + A_2 \exp\left\{-\frac{R}{2L} - \omega\right\}t\} - \textcircled{4}$$

となる。ここで

$$\sqrt{\left(\frac{R}{2L}\right)^2 - \frac{1}{LC}} = \omega - \textcircled{5}$$

とした。⑤の値が実数、複素数、0 になる条件で場合わけして考える。

$\left(\frac{R}{2L}\right)^2 > \frac{1}{LC}$  のとき  $\omega$  が実数になる。 $t=0$  の初期条件から  $A_1$  と  $A_2$  を求めると  $A_2 = -A_1$

となる。④に代入すると、

$$i(t) = \frac{E}{2\omega L} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right)\{\exp(\omega t) - \exp(-\omega t)\}$$

となり、電流は $\exp(-\frac{R}{2L}t)$ で指数関数的に減少していく。

$(\frac{R}{2L})^2 < \frac{1}{LC}$  のとき $\omega$ が虚数となる。 $t=0$ の初期条件から $A_1$ と $A_2$ を求めると $A_2 = -A_1$ となる。④に代入すると、

$$i(t) = \frac{E}{j2\omega L} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) \{\exp(j\omega t) - \exp(-j\omega t)\}$$

$$= \frac{E}{\omega L} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) \frac{\{\exp(\omega t) - \exp(-\omega t)\}}{j2} = \frac{E}{\omega L} \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) \sin \omega t$$

となり、電流は $\exp(-\frac{R}{2L}t)$ で減衰し、周波数 $\omega$ で振動する。

$(\frac{R}{2L})^2 = \frac{1}{LC}$  のとき  $\omega$ は0となる。2重解を持つことから過渡解、一般解を考えると

$$i(t) = \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right) (C_1 + C_2 t) \text{ --- ⑥}$$

となり、 $t=0$ の初期条件 $i(0) = 0$ から $C_1 = 0$ となり、 $L \frac{di(0)}{dt} = E$  から $C_2 = \frac{E}{L}$  となる。よって電流は

$$i(t) = \frac{E}{L} t \exp\left(-\frac{R}{2L}t\right)$$

となる。

この結果を用いてインパルスジェネレーター回路の電流、電圧波形の理論値を導くことができるので、回路の条件をキャパシタ 220 nF、インダクタ 137  $\mu$ H、抵抗 90  $\Omega$ 、キャパシタの充電電圧を 800 V とし、0秒でスイッチを閉じた時、抵抗間の電圧、電流の理論波形を求めた結果が図 3.1.2 である。

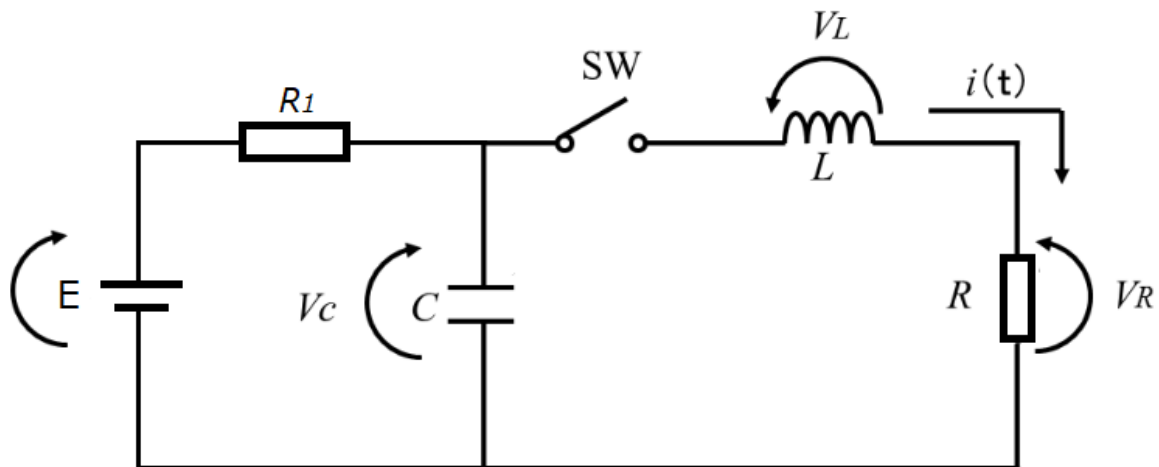


図 3.1.1 インパルスジェネレーター回路

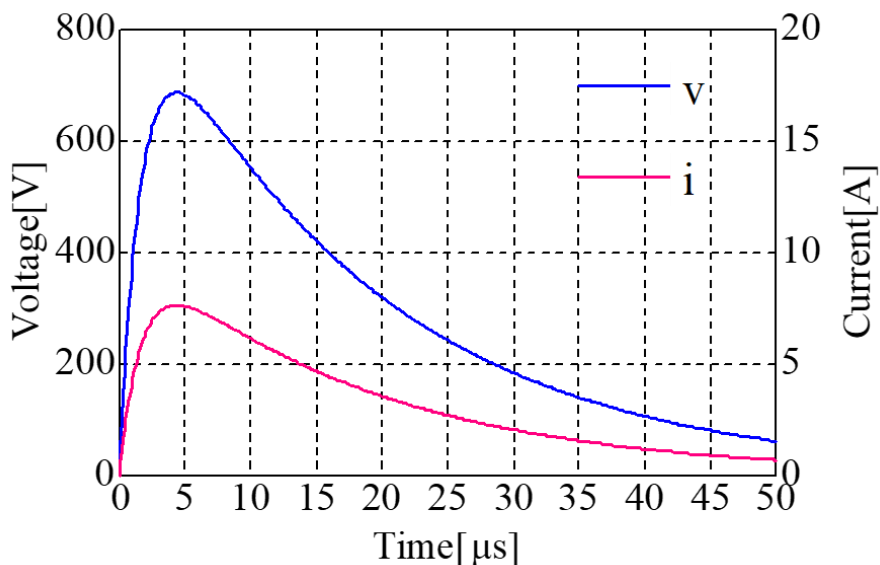


図 3.1.2 インパルス電流回路の電圧、電流理論波形

図 3.1.3 に海水中で回路条件キャパシタ 220 nF、インダクタ 137  $\mu$ H、キャパシタの充電電圧 800 V として放電した時の電圧、電流波形を示す。図 3.1.4 に電圧電流から算出した導電率の波形を示す。海水中放電の電圧電流波形は(1)予熱段階、(2)マイクロプラズマ放電、(3)コンデンサの逆充電による負の振動の 3 つの段階に分けられる。(1)の予熱段階は電圧電流波形の 2  $\mu$ s までにあたり、インパルス電流回路の理論波形にほぼ一致し、導電率も一定の値である。この時海水中の電流でジュール加熱が起き海水が熱されることで海水が水蒸気へと変化するため、電極間にマイクロバブルが発生する。プラズマ状態は気体からさらにエネルギーを高くし電離した状態であるため(2)のマイクロプラズマ放電ではバブル内やバブルと海水の界面でマイクロプラズマが生じる。電圧電流波形の 2.5  $\mu$ s では電圧の立下りが見られプラズマの終了まで一定の電圧になる。電流はピーク電流が 23 A まで大きくなりプラズマの終了まで電流は減少する。図 3.1.4 に電圧電流波形より算出された電極間の導電率波形を示す。導電率波形の 2.5  $\mu$ s で立ち上がりがあることから絶縁破壊が起こっているといえる。また第 2 章で述べた火花放電の特徴である強い音と光も観測されるため火花放電が開始されていることが分かる。また火花放電開始後から 32  $\mu$ s までの電圧が約 20 V と低電圧であることから第 2 章で述べたアーク放電の特徴である低電圧で大電流の放電に当てはまるためアーク放電であるとわかる。(3)のコンデンサの逆充電による負の振動では電流が減ってきて起こるインダクタの誘導起電力により、電圧が負の向きに大きくなる。そのため電圧と電流が負の発振にかわる。32  $\mu$ s までマイクロアーク放電が接続電流の減少で火花放電が維持できなくなると電圧が立ち上がり導電率は火花放電前の一定値に戻る。

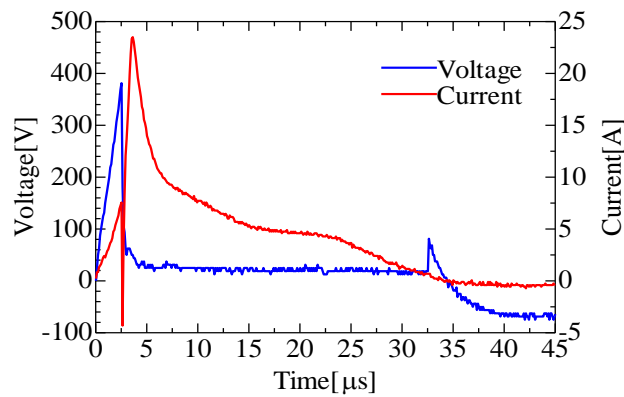


図 3.1.3 海水中放電の代表的な電圧、電流波形

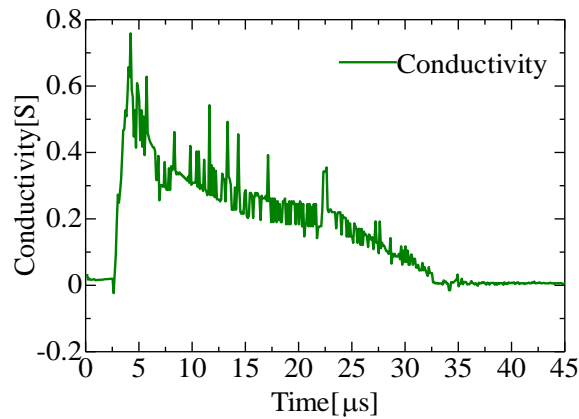


図 3.1.4 海水中放電の導電率波形

### 3.2 放電回路とカメラの同期

海水中プラズマの発光強度比較をカメラで撮影することによって行うことにしたが、海水中プラズマの発光時間が数十マイクロ秒と短いため放電回路とカメラの露光を同期させる必要がある。先行研究で作製された放電への信号と分光器への入力信号、カメラへの信号の同期回路を使用した[13](図 3.2.1)。

カメラへレリーズを使用し、レリーズに電圧を加えることでシャッターを切る。レリーズへの信号入力から約 82 ms 遅れて露光が開始する。分光器は信号入力してから約 9 μs の遅れがあり露光が開始される。そのためタイマーICである LMC555 を使用し 83 ms のパルスを出力しカメラに入力、その後分光器に 100 μs のパルスを入力し、0.5 ms のパルスで放電が開始される。これらの信号のタイミングを図 3.2.2 のタイミングチャートに示す。

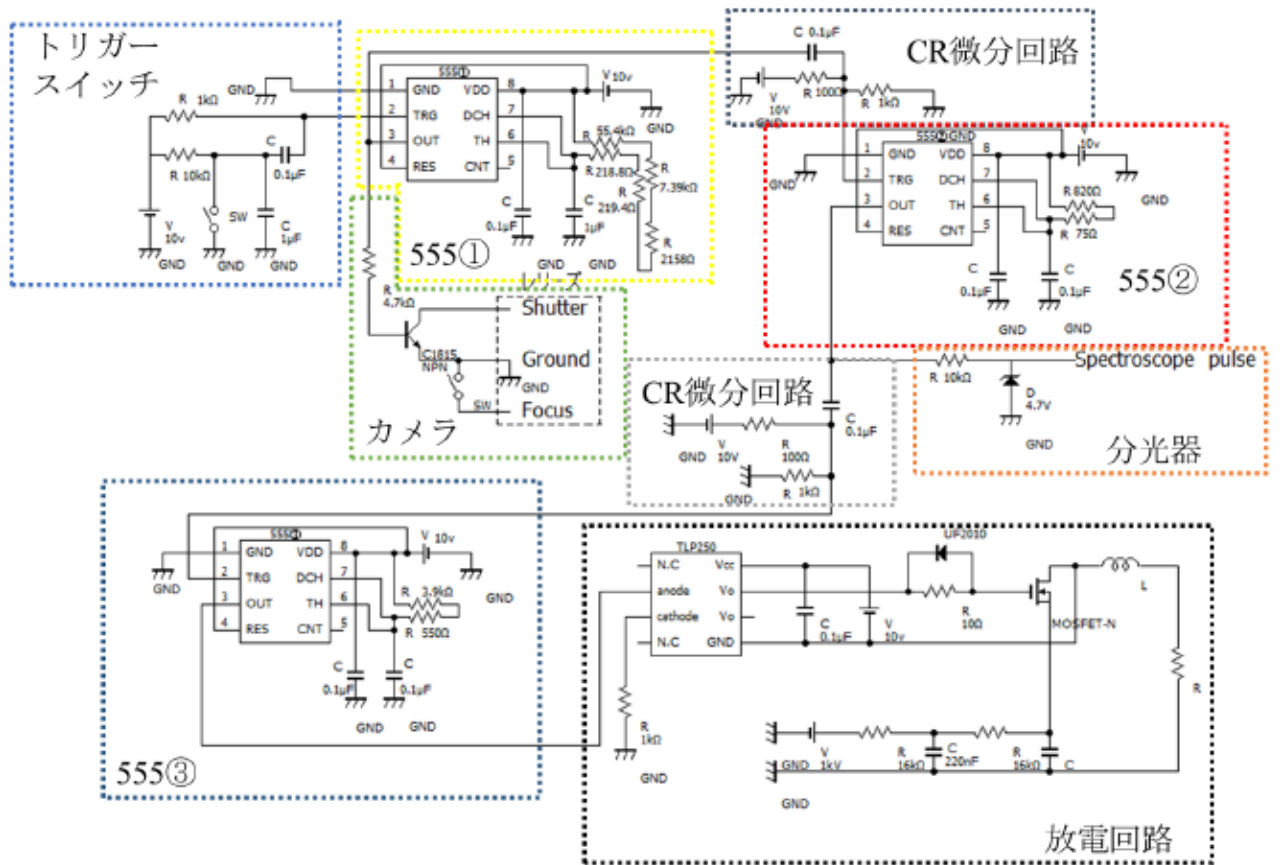


図 3.2.1 海水中放電撮影回路図[13]

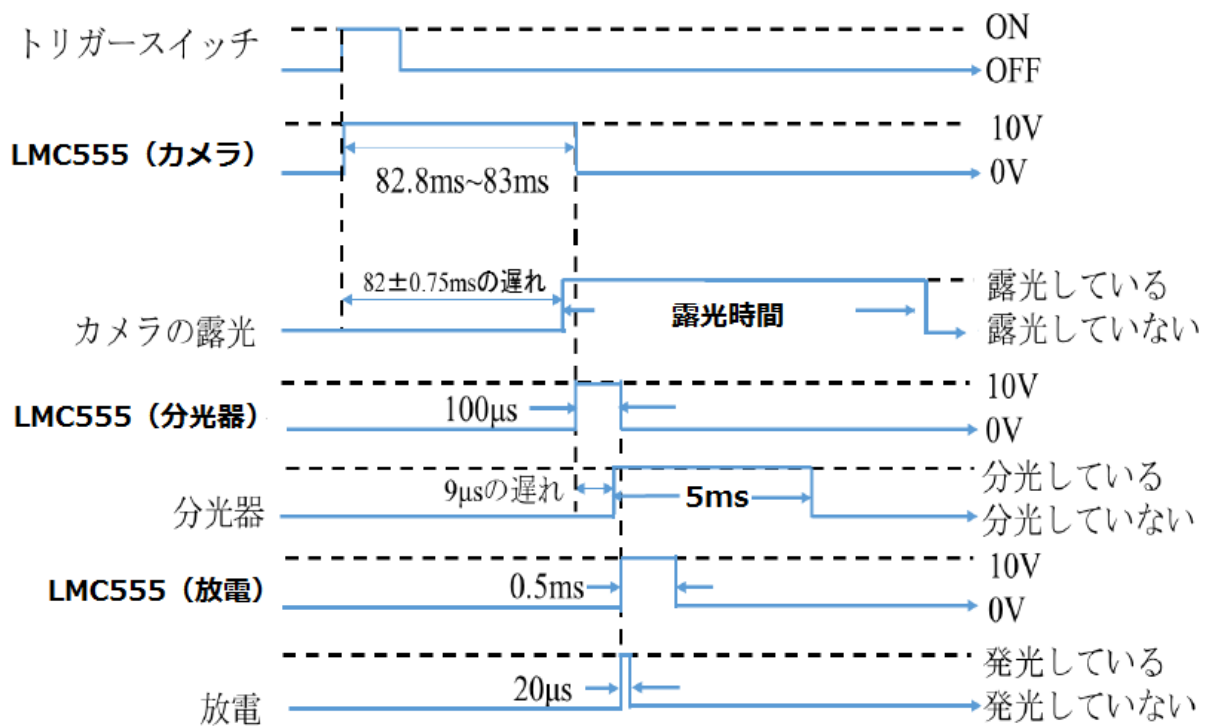


図 2.2 海水中放電撮影回路タイミングチャート

### 3.3 放電電極の作製

図 3.3.1 に先行研究[7]で使用した放電電極の構造を示す。直径 0.5 mm の 2 本のステンレス製棒(SUS304)をギャップ約 100  $\mu\text{m}$  で平行に固定している。一方の棒に円形断面の直径が約 150  $\mu\text{m}$  の PE (ポリエチレン) ライン(釣り糸)を強く巻きつけて、1 層に巻きつけた PE ラインを挟んで約 100  $\mu\text{m}$  のギャップを空け、さらにもう一方の棒といっしょに全体を PE ラインで強く巻きつけて平行に固定した。放電部の長さ (Length)を先端から約 0.5 mm 残して、PE ラインごとエポキシ系接着剤により固めた。

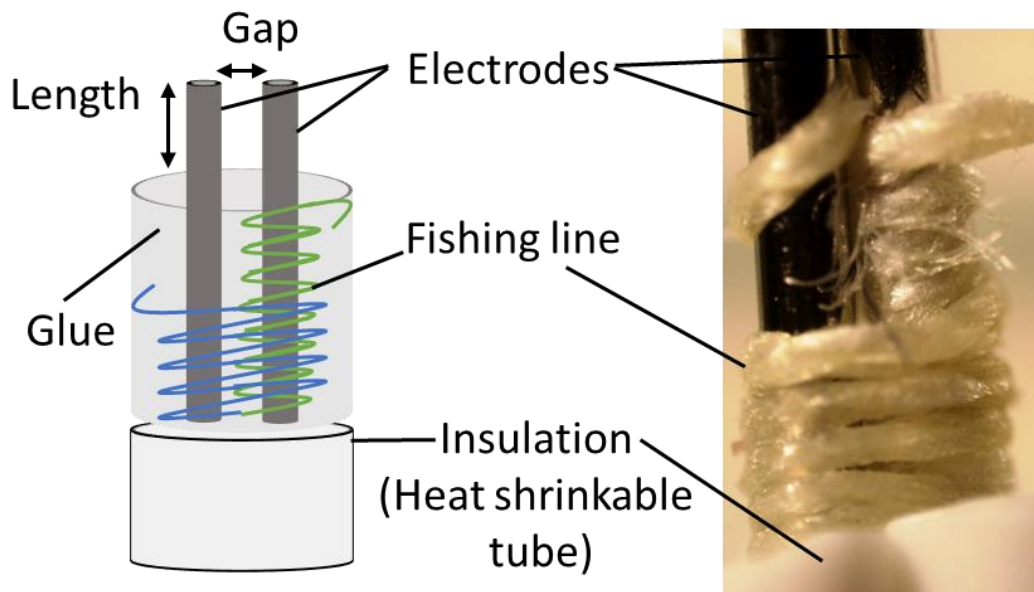


図 3.3.1 先行研究で使用した放電電極の構造

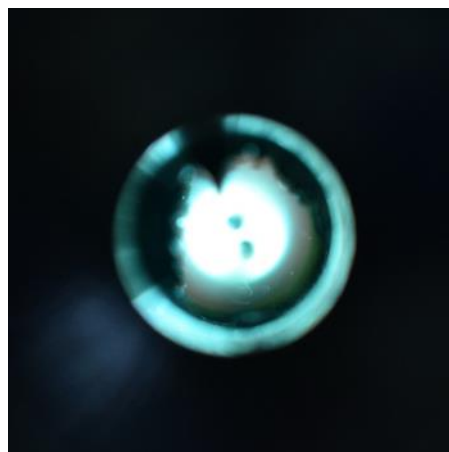


図 3.3.2 接着剤内部での放電

図 3.3.1 の電極では PE ラインごとエポキシ系接着剤で固定しているため PE ラインに海水が染み込み接着剤の内部で放電する可能性がある。接着剤内部で放電したときの

放電写真を図 3.3.2 に示す。接着剤内部で放電すると発光分光測定する際に海水中の発光スペクトルが正しく取得できないため、次に示す新たな構造の放電電極を作成した。

図 3.3.3 に本研究で使用する放電電極の作製手順を示す。直径 0.5 mm の 2 本のステンレス製棒(SUS304)の先端と先端から 5 mm 空けて PE ラインを強く巻き付け約 100  $\mu\text{m}$  のギャップを作り、2 穴セラミックチューブを根元側から挿入する。エポキシ系接着剤では金属と接着剤の隙間ができ内部で放電してしまうため接着剤をアロンセラミックに変更し、2 つの巻き付けた PE ライン間を固定する。アロンセラミックが乾いた後 PE ラインを外し、アロンセラミックとセラミックチューブ間をアロンセラミックで固定する。アロンセラミックの硬化のために、24 時間室温で乾燥させ、約 90°C で 1 時間加熱脱水しさらに 150 °C で 1 時間加熱硬化させる。その後電極先端が約 0.5 mm 残るように電極を切る。以上の方法で作成した電極を図 3.4.4 に示す。

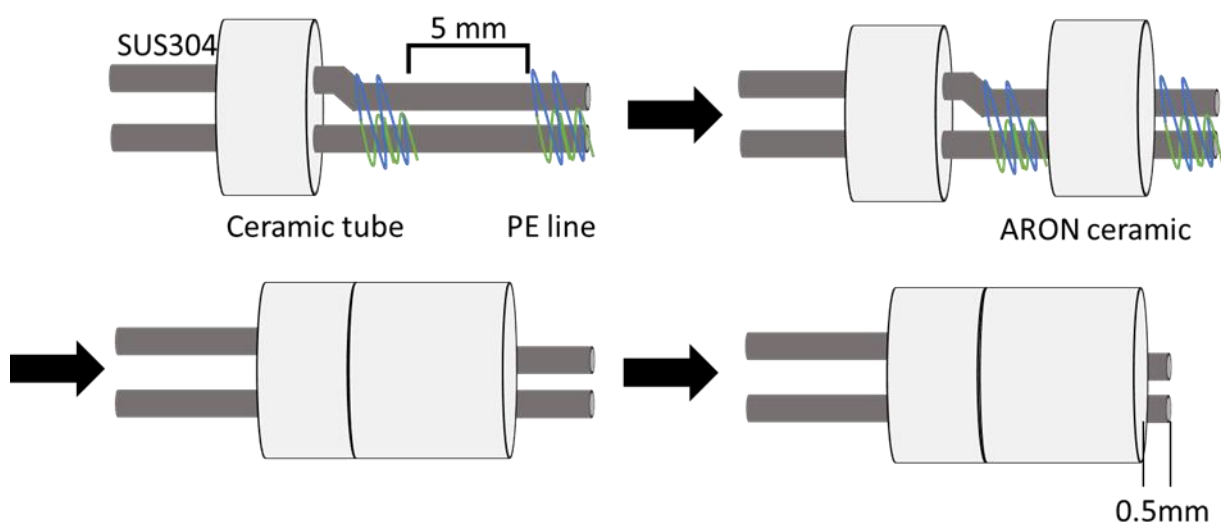
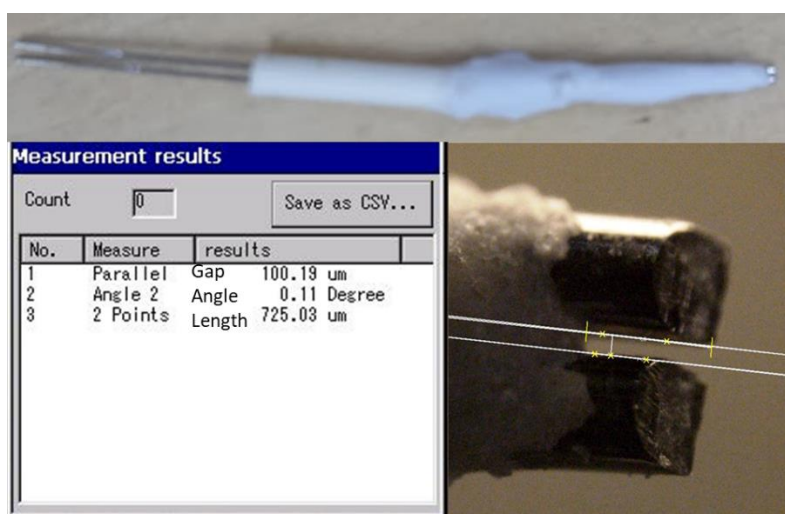


図 3.3.3 放電電極作製手順





### 図 3.3.4 放電電極構造

#### 3.4 高耐圧容器と加圧ポンプ

深海中を模擬した高圧海水中で発光分光測定を行うため、最大圧力 20 MPa（水深 2000 m 相当）の加圧実験システムを構築した。図 3.4 に高圧海水中実験装置を示す。高耐圧容器には swagelok の配管部品(SUS316)のパイプ継ぎ手クロス(SS-16-CS)、ティー(SS-16-ST)、六角ニップル(SS-16-HN)、VCO オスコネクター(SS-8-VCO-1-8)、ナット(SS-8-VCO-4)を組み合わせて構築した。加圧ポンプは最大加圧 20MPa、設定流量範囲 0.01-10.00ml/min の株式会社フロム製の KP-22 を用いて海水を供給し加圧を行った。装置内に入り込んだ空気を取り除くために脱気機能とポンプの劣化を防止する自動洗浄機能を備えた株式会社フロム製の分析用溶媒脱気装置(Gastorr AG-32)を使用した。実験に海水を使用するため、海水による腐食や異常磨耗による加圧ポンプなどの装置の劣化を防ぐために洗浄ポンプ(Cleaning WP-11)を使用した。放電電極は前述の電極をガラス窓近くに固定し、高圧フィードスルーで給電する。分光は配管終端のガラス窓から観測する。

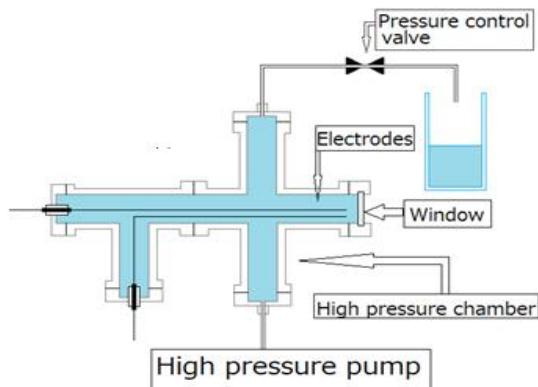


図 3.4.1 高圧海水中実験装置

電極位置を固定するために高耐圧容器内の内径に合わせてニッケル線を張り中央に固定する方法をとった。電極の給電線を海水でも腐食しないセラミック絶縁管(HB-07)に通し、セラミック絶縁管の周囲をニッケル線で巻き付け高耐圧容器の内径サイズに合うように調整した。セラミック絶縁管の設置場所が高耐圧容器内のパイプ継ぎ手ティーと六角ニップルにわたっているためそれぞれ内径が異なり、ティーが内径 18 mm、六角ニップルが 9 mm であるため、ニッケル線の長さは内径の半径からセラミック絶縁管の大きさ(3 mm)を引いた 6mm と 1.5 mm に設定した。図 3.4.2 に作製した放電電極固定のためのセラミック絶縁管を示す。

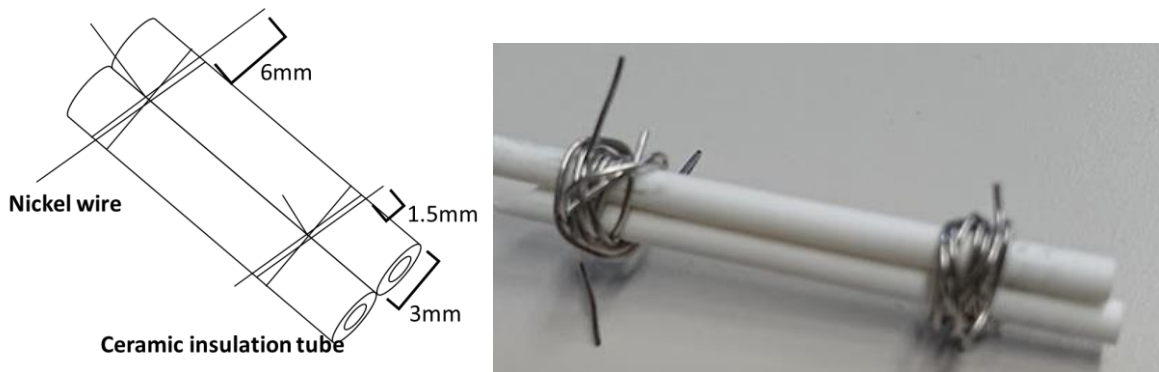


図 3.4.2 放電電極固定のためのセラミック絶縁管

### 3.5 分光器

分光器は光を波長に応じて分けることが可能な装置で、光の波長を横軸に光の強度を縦軸で表したグラフでスペクトルを示す。分光スペクトルを取得することで光の波長と強度がわかる。

図 2.3.2 に発光分光測定で使用する分光器と Breakout Box を示す。発光分光測定を行うために Ocean Optics 製の小型ファイバ光学分光器 USB2000+を使用した。測定可能な波長範囲は 200-1100 nm である。Ocean Optics 製の Breakout Box(HR4000)は分光器 USB2000+の持つ外部トリガ、汎用入出力、光源、アナログ入出力などへのマルチインタフェースを可能にする装置である。本実験では第 3-2 章で示した海水中放電撮影回路の分光器への信号を取り込み分光器の分光開始の指示を出す外部トリガとしての動作を目的として使用する。

測定をする放電発光と同期させるために Breakout Box に放電回路から信号を入力し 5ms の積算時間で分光測定を行う。分光器の立ち上がり時間を考慮し放電発光よりも約 100  $\mu$ s 早く露光を開始しておく。測定は積算時間を 5 ms として行う。



図 2.3.2 分光器と Breakout Box

### 3.6 人工海水

実験に用いた海水は海洋研究などで一般的に用いられる 10ASW と呼ばれる人工海水であり、表 3.6.1 に示す 10 種類の試薬を規定の濃度になるように脱イオン化水に溶解させたもので、天然海水と同じ程度の組成と濃度である。実測した導電率は 48 mS/cm(26.0°C)である。

表 3.6.1 10ASW の人工海水 1kg に含まれる元素組成

Ingredient	Mass[g]
NaCl	23.939
MgCl <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	10.849
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.994
CaCl <sub>2</sub>	1.123
KCl	0.667
NaHCO <sub>3</sub>	0.196
KBr	0.098
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.027
SrCl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	0.004
NaF	0.003

## 第4章 放電の再現性向上

### 4.1 目的

先行研究[7]では発光分光測定が発光強度が小さいことが問題として挙げられ、発光強度を上げるためキャパシタンス 220 nF と 440 nF で発光分光測定を行った。キャパシタンスの大きさで放電維持時間が大きくなるため発光時間も大きくなり発光強度も大きくなると想定していたが、220 nF と 440 nF の発光強度の差はほとんどなかった。このことから正確な発光分光測定が出来ていないと考えられていた。そこで発光分光測定の再現性向上を行う。発光強度のばらつきの原因として電極の腐食、放電エネルギー、電極の発光位置が考えられるため原因を特定し改善することで発光分光測定の再現性の向上を目指す。

### 4.2 実験装置と方法

図 4.2.1 に大気圧海水中放電の実験装置を示す。放電を行う容器にビーカーを使用し、放電回路の電源電圧(E)を 800 V、キャパシタンスを 660 nF、インダクタンスを 87  $\mu$ H として実験を行った。放電を行う際に連続して繰り返し放電をすると、ジュール加熱による海水温度上昇、および電極間にバブルが滞留することにより放電が再現しなくなるため、放電には約 30 秒の間隔を空けてそれぞれワンショットパルスで行った。電極間電圧は高圧プローブで、放電電流はロゴスキーコイルの電流プローブ(SS-281、岩通)を用いて検出し、デジタルオシロスコープ(LT364、岩通レクロイ)に取り込んだ。

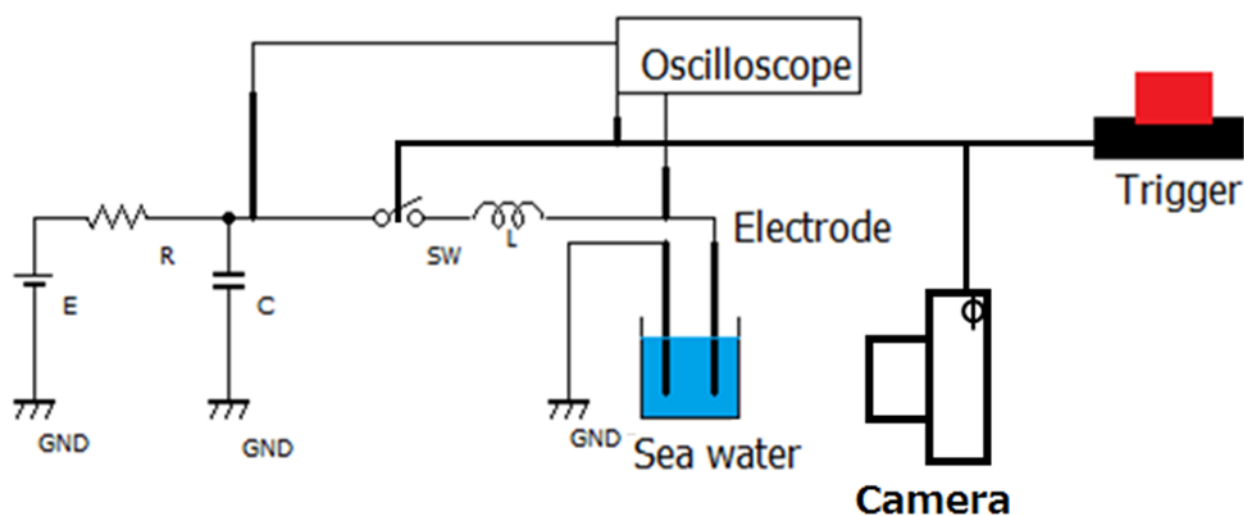


図 4.2.1 ビーカー内放電実験装置図

図 4.2.2 に高耐圧容器を使用した発光分光測定装置図を示す。高耐圧容器内に放電電極を設置し放電をおこなうため加圧ポンプで容器内を海水で満たし、大気圧下で放電させ発光を光ファイバに取り込み分光器によって測定を行った。電極の先端部分が高耐圧容器内の窓から見えるように容器端部の窓近傍で窓の中心部にくるように固定し、放電部以外の導線は熱収縮チューブによって絶縁した。高耐圧容器のフィードスルーから電極までがすべて高圧海水に浸かっており、導線間のリーク電流は放電に寄与しないため絶縁が重要となる。

発光強度は分光器からの得られたデータを参照し、電圧電流の値から算出した放電エネルギーの関連性を調査した。放電は 5 回行い 5 回測定したデータから傾向を調べる。

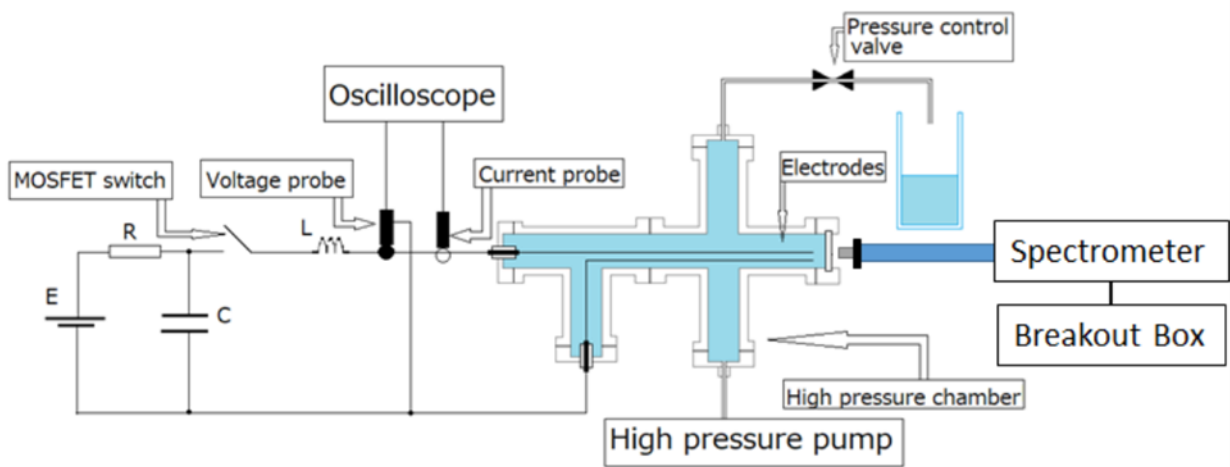
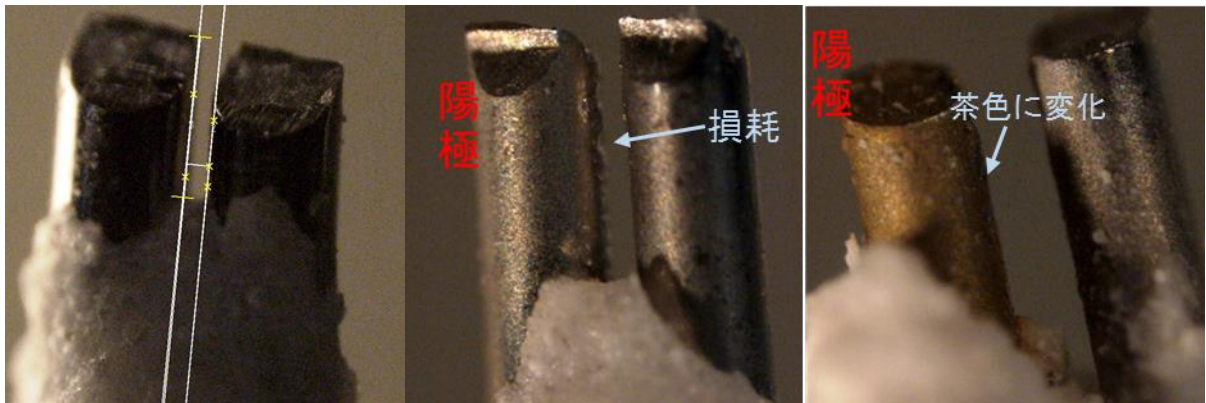


図 4.2.2 高耐圧容器内で発光分光測定装置図

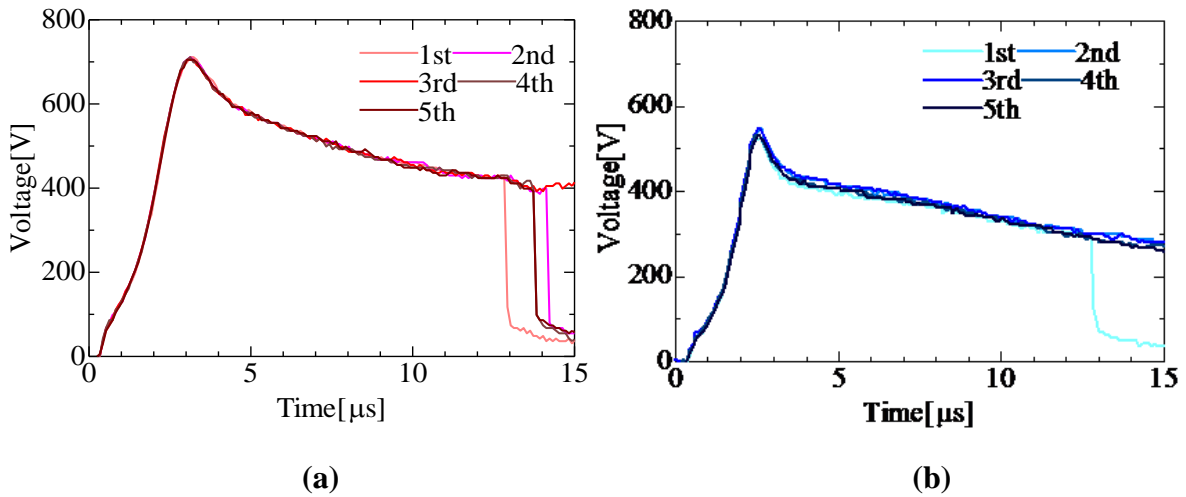
放電の写真は海水中放電撮影回路でカメラのシャッターと放電のタイミングを合わせてビーカー内の放電を撮影した。放電の発光強度が高く白飛びが起るため ND フィルターを使用し光を 1/32 に減衰させ撮影した。

### 4.3 放電電極の腐食による放電への影響

図 4.3.1 に実験に使用した放電電極を光学顕微鏡で観察した画像を示す。図 4.3.1(a) は放電する前の電極、(b) は電源電圧 800 V で 50 回放電した後の電極、(c) は電源電圧 800 V で 50 回放電した後海水中で一日放置した電極である。図 4.3.1(b) では陽極内側に損耗が確認され、(c) では陽極が茶色に変化していることが確認された。図 4.3.1(b)、(c) の電極を使用しビーカー内で放電を行ったときの放電電圧を図 4.3.2 に示す。放電波形の予熱段階は放電ごとに再現するはずであるが、海水中に放置し茶色に変色した電極では予熱段階の電圧波形が放電ごとに電圧に差が生じており再現していないことが確認される。また、図 4.3.1(b) の 50 回放電したときでは電極表面の損耗を確認されるが放電波形の予熱段階は放電ごとに同じ波形となっているため再現できている。



(a) (b) (c)  
 図 4.3.1 電極の腐食(a)放電前(b)50 回放電(c)50 回放電後海水中放置



(a) (b)  
 図 4.3.2 予熱段階の電圧波形(a)50 回放電した電極(b)海水中放置した電極

#### 4.4 発光強度に対する放電エネルギー

表 4.4 5 回測定した発光強度と放電エネルギー

Intensity	(wavelength 657.19nm)			
1st	2nd	3rd	4th	5th
835.57	7726.11	2253.94	3583.36	334.70
discharge-energy(mJ)				
1st	2nd	3rd	4th	5th
13.76	14.90	14.87	14.98	13.39

発光強度は放電に使用されたエネルギーに依存していると考えたため、放電エネル

ギーを電極間の電圧と電流から算出し、発光強度と比較する。表 4.4 に 5 回放電したときの発光強度と放電エネルギーを示す。発光強度は波長 657.19 nm の特徴的なピークを抜き出し比較した。発光強度と放電エネルギーを比較したグラフを図 4.4 に示す。放電エネルギーと発光強度は正の相関があると推測したが、表 4.4 の 2nd、4th の発光強度と放電エネルギーを比較すると放電エネルギーが小さくても発光強度が大きいことがわかる。

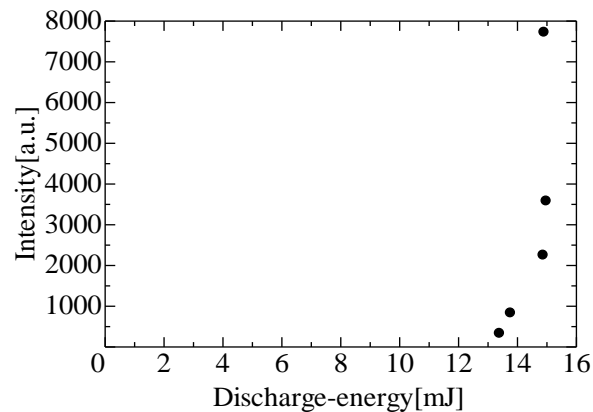


図 4.4 放電エネルギーに対する発光強度

#### 4.5 写真による発光の比較

図 4.5 にビーカー内で 8 回放電したときの写真を示す。放電なしの写真は実験系がわかるように明るく写し、放電写真はプラズマを写すために暗くし撮影した。

放電ごとに放電位置が異なり発光強度も異なることが確認される。発光写真を見る限りでは発光位置と発光強度の依存関係は確認できない。



図 4.5 ビーカー内の発光写真（左上：放電なし）

#### 4.6 考察

電極の腐食による放電への影響について考察する。50 回放電し海水中で放置すると放電電極の陽極が茶色に変化していたことから錆付いていると考えられる。放電波形の予熱段階は放電ごとに同じ波形になるはずであるが、錆付いた電極では予熱段階の放電波形が錆によりばらつく。このことから錆によって放電へ影響があるかどうかは放電波形の予熱段階を見ることで判断できることがわかる。錆付いた電極を使用しないようにするためには放電波形の予熱段階が毎回同じ波形となっているかを確認すればよい。

発光強度と放電エネルギーの関係について考察する。図 4.4 から放電エネルギーの



増加に伴い発光強度が増加することは大まかに当てはまりそうであるが、放電エネルギーが小さくても発光強度が大きい場合もあることから発光強度のばらつきは放電エネルギーのみに影響されるわけではないと考えられる。

発光位置が放電ごとに異なることによる高耐圧容器の発光分光測定への影響について考察する。高耐圧容器で発光分光測定を行うときの光ファイバと放電電極の状態を図 4.6 に示す。光ファイバと電極の光軸があっていないと発光位置が放電ごとに異なることで電極が影になり光全てが取得出来なくて発光強度のバラつきが生じてしまう。そこで集光に使用する光ファイバの光軸と放電電極の根元まで一直線になるような角度で配置することで発光位置による発光分光測定への影響をなくせると考える。発光分光測定を行う際には、光軸と電極根元まで一直線にするために、カメラで電極の根元まで写ることを確認しカメラと同じ角度で光ファイバを固定する必要がある。

写真で発光を確認し、発光強度にバラつきがあったことについて考察する。発光強度が放電ごとに異なることに関しては、放電エネルギーのばらつき、海水中にプラズマ生成のプロセスである気泡や気液界面の変化、プラズマ中の電子密度や温度が関連していると考えられる。

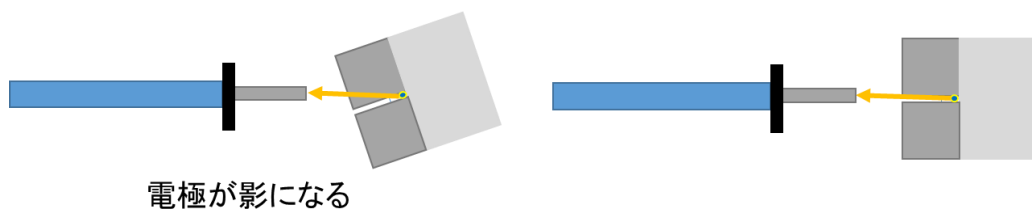


図 4.6 光ファイバと放電電極

## 第5章 高圧海水中マイクロアーク放電による発光分光測定

### 5.1 目的

海底資源探査を行うことを考えると海底での高水圧は無視できない。そのため高耐圧容器内で深海中を模擬し発光分光測定を行う。

先行研究[14]で圧力の増加にともない発光強度が増加することが報告されている。圧力を変化させ発光写真を撮ることで発光強度の変化を確認する。

### 5.2 実験装置と方法

4章で使用した図 4.2.2 の装置で実験を行う。高耐圧容器の排出側に設けた流出調整バルブを用いて容器内の海水圧力を調整し実験を行った。システム全体としては 20 MPa まで加圧可能であるが圧力の増加にともない予備加熱エネルギーの増加により火花放電が開始されなくなるため、7.5MPa までの加圧実験を行った。

海水の圧力を 0.1 MPa (大気圧)、1 MPa、2.5 MPa、5 MPa、7.5 MPa、と変化させ放電は各 5 回行った。放電回路のキャパシタンスは 660nF、インダクタンスは 87  $\mu$ H、電源電圧は 0.1 MPa、1 MPa、2.5 MPa では 800 V、5 MPa では 900 V、7.5 MPa では 1000 V とした。

放電電極の先端部分が高耐圧容器内の窓から見えるように容器端部の窓近傍で窓の中心部にくるように固定する。カメラは Nikon 製の D3300 にマクロレンズ(AF-S DX Micro NIKKOR 40mm f/2.8G)を取り付け放電部が見えるようにした。また、発光強度が大きいと ND フィルターで光を 1/32 にして撮影を行った。カメラの中央に電極が位置するようにカメラを設置し、図 5.2 に示すような放電電極根元が見えていることを確認する。そのうえでカメラと同じ角度でガラス窓に光ファイバ付け設置する。分光器の積算時間を 5ms として測定を行った。

0.1、2.5、5、7.5 MPa の各圧力で発光写真を撮影し、写真による圧力による発光強度の比較を行った。

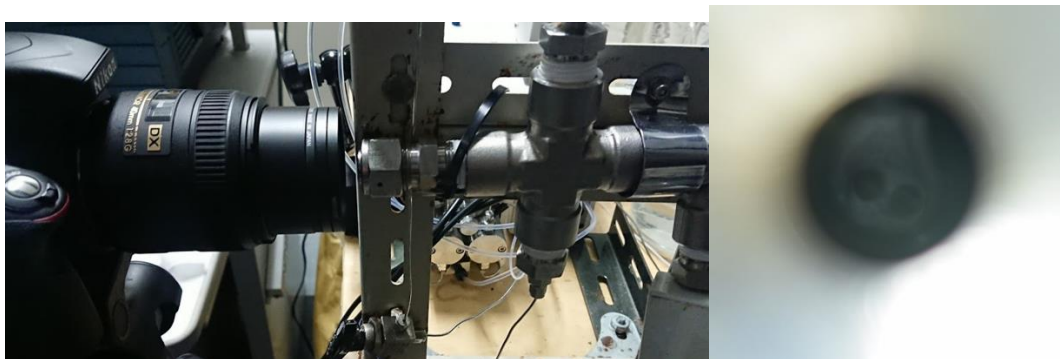
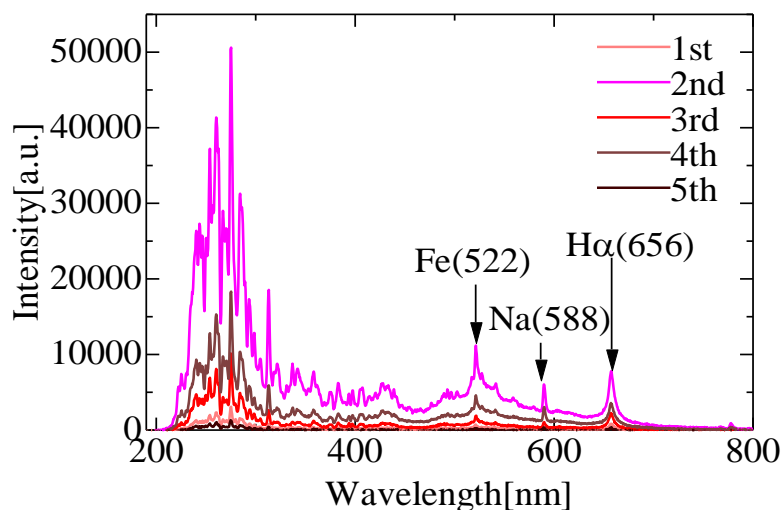


図 5.2 高耐圧容器内の放電電極写真撮影のための設定と放電電極写真

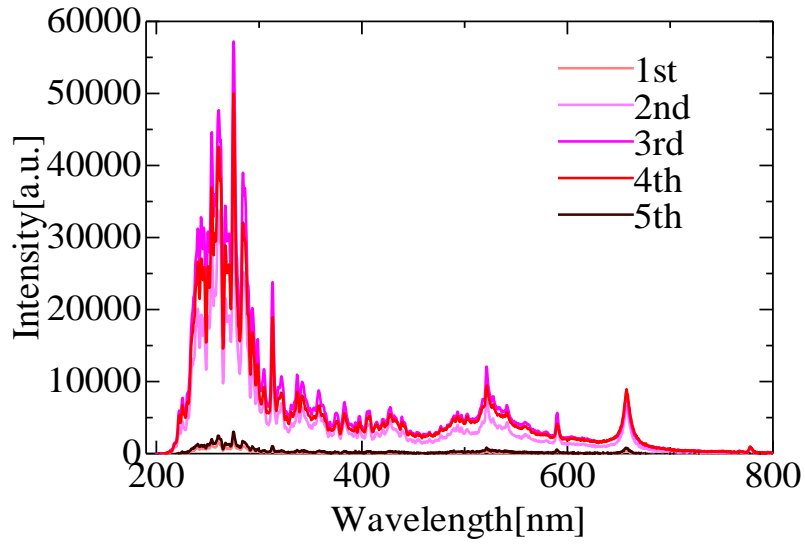
### 5.3 発光分光測定

図 5.3.1 に 0.1、1、2.5、5、7.5 MPa の 200-800 nm 範囲で発光スペクトルを示す。5 回の測定の中で発光強度のバラつきが確認されるが、5 回測定したスペクトルの発光ピークは一致している。低圧力では波長 200-300 nm の発光強度が 400-700 nm の発光強度と比べ強い発光強度が確認されるが、圧力を上げ 7.5 MPa になると 200-300 nm の発光強度がほとんどなくなっている。圧力を上げるほど波長 400-700 nm の発光強度に比べ波長 200-300 nm の発光強度が小さくなる。

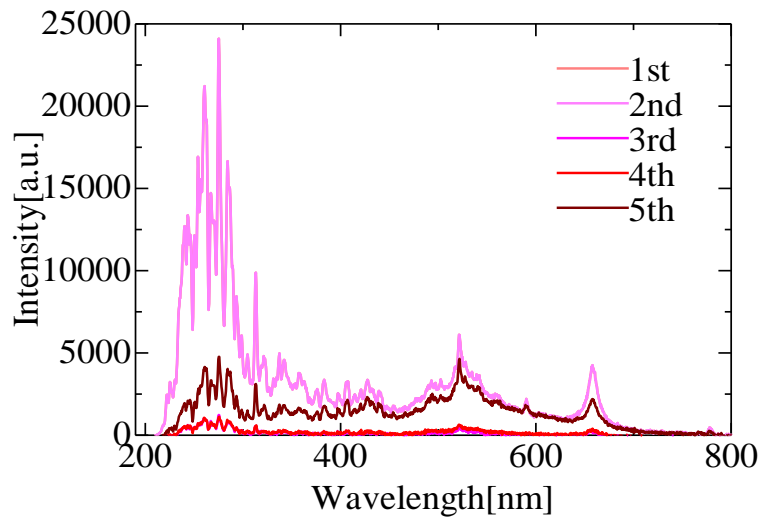
NIST Atomic Spectra Database や先行研究[14]から各原子の線スペクトルデータを参考にし、取得したスペクトルを同定する。これまでに同定された  $H\alpha$ (656 nm)、Na(588 nm)、Fe(522 nm) の特徴的な発光ピークが確認される。0.1 MPa、1 MPa、2.5 MPa ではシャープな発光ピークが確認される。5 MPa、7.5 MPa では発光ピークがスペクトルの波長方向への広がりが出てきている。圧力が増加するほどスペクトルの広がりが大きくなっている。Na(588 nm) の発光ピークが 5 MPa と 7.5 MPa では発光強度の特徴が異なり、発光強度が減少していることから Na の吸収スペクトルが確認される。



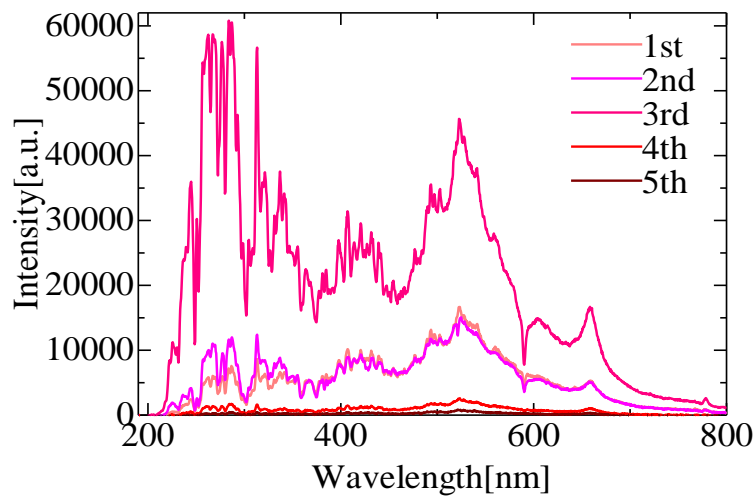
(a) 0.1 MPa



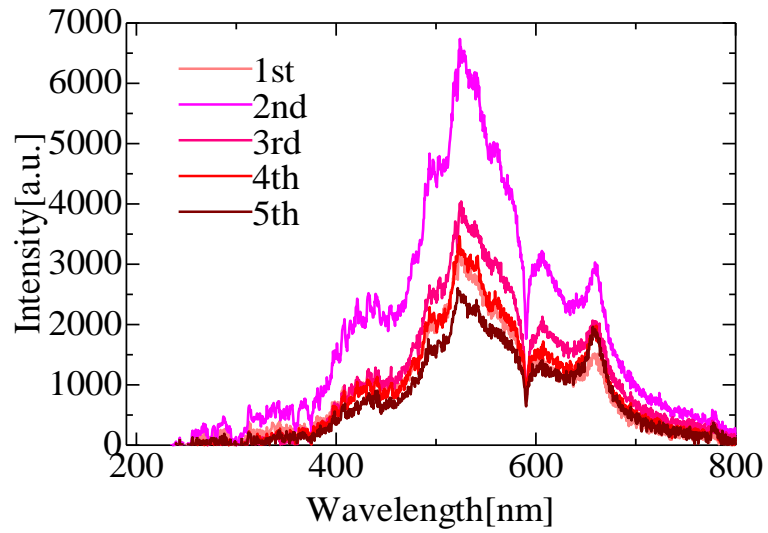
(b) 1 MPa



(c) 2.5 MPa



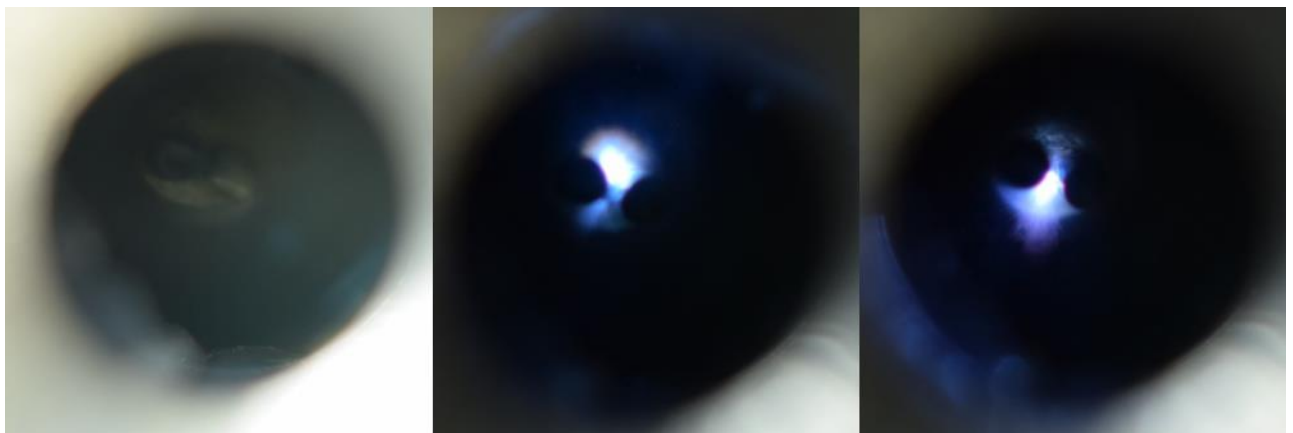
(d) 5 MPa



(e) 7.5 MPa

図 5.3.1 発光スペクトル(a)0.1 MPa(b)1 MPa(c)2.5 MPa(d)5 MPa(e)7.5 MPa

圧力が上がることで発光強度の変化を確認するために各圧力での発光写真を撮る。各圧力の放電の発光写真を図 5.3.3 に示す。各圧力の発光写真を見ると圧力の変化にともなった発光強度の大きな差は見られない。



(a) 放電なし

(b) 0.1MPa

(c) 1MPa

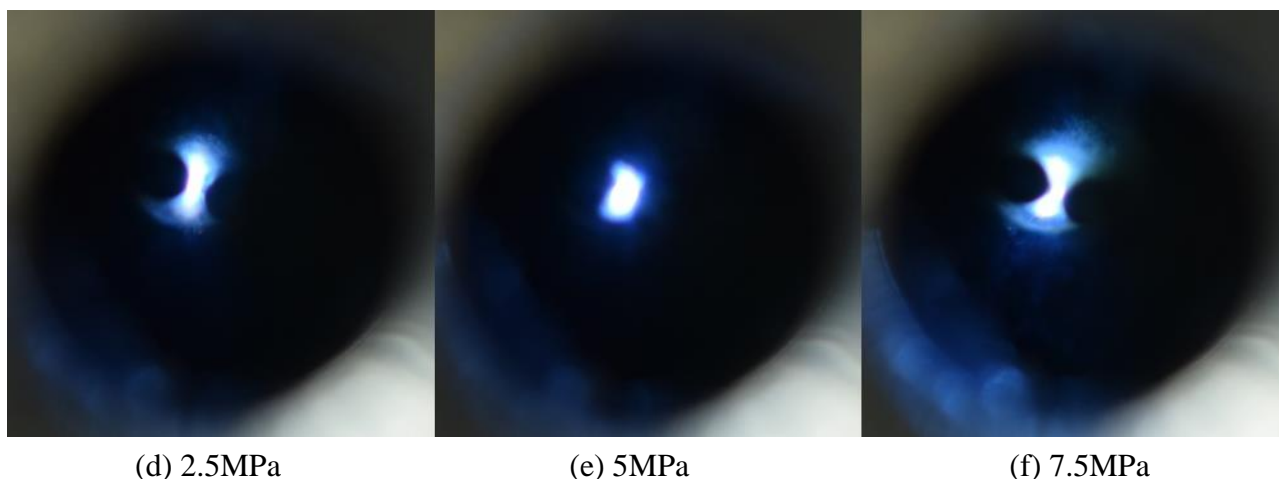


図 5.3.3 放電写真(a)放電なし(b)0.1 MPa(c)1 MPa(d)2.5 MPa(e)5 MPa(f)7.5 MPa

## 5.4 考察

発光分光測定を行った結果の発光強度がばらつくことについて考察する。放電エネルギーのばらつき、海水中にプラズマ生成のプロセスである気泡や気液界面の変化、プラズマ中の電子密度や温度により 5 回の測定でも発光強度のばらつきがあると考えられる。

海水の組成に含まれない元素である鉄(Fe)が発光分光測定により検出されたことについて考察する。鉄の発光ピークは電極材料であるステンレスがアークによって発光しているものと考えられる。

5 MPa 以上の高圧下ではスペクトルの広がることについて考察する。圧力が上昇するほどスペクトルが広がることから、物理学的原因によるものと考えられる。原因としては、発光原子の熱運動に起因するドップラー広がりや、電子とイオンの衝突によるシュタルク広がりが考えられる。

深海での発光分光測定を想定すると水深 2000 m(20 MPa)も想定する必要があり 7.5 MPa での圧力広がりよりさらにスペクトルが広がると考えられる。そうなるとスペクトルのピークが広がり特定が困難になる。海水中の成分を変えることでスペクトルから元素を割り当てることは可能である。しかし、実際の海水中で発光分光測定によって元素組成分析を行うことを考えると、海の組成は複雑であるため水深が深くなり圧力が上がると元素組成分析が困難になると考えられる。そのため、圧力による圧力広がりの影響を受けにくい波長域を調査し行う必要があると考える。7.5 MPa では波長の短い 200-300 nm の発光強度がほとんどなくなったため、赤外域よりも長波長で圧力広がり影響を受けにくい可能性があると考えている。

5 MPa、7.5 MPa で Na の吸収スペクトルが確認されたことについて考察する。Na の吸収スペクトルは Na が励起し発した光が別の基底状態の Na 原子によって吸収される自己吸収によるものと考えられる。自己吸収は放電電極の発光源から光ファイバま

での海水中に含まれる Na によって起こると考えられる。圧力が増加するほど吸収スペクトルが強く見えていることから圧力の増加で自己吸収が強まると考えられる。

先行研究[14]では圧力を増加させるほど発光強度が増加することが報告されていた。0.1、5、15、17.5 MPa で Ni 棒を使用したマイクロアーク放電プラズマの発光スペクトルを図 5.4 に示す。先行研究の圧力の増加で発光強度が増加したことと、7.5 MPa までの圧力での発光写真から発光強度が同じに見えることについて考察する。発光写真が発光強度のばらつきで偶然同じ発光強度に見えていた可能性もあるが、発光源の発光強度が大きすぎて白飛びしてしまっているため写真で発光強度が同じに見えるのではないかと考える。発光強度の強さから点光源としての応用が期待できると考えている。

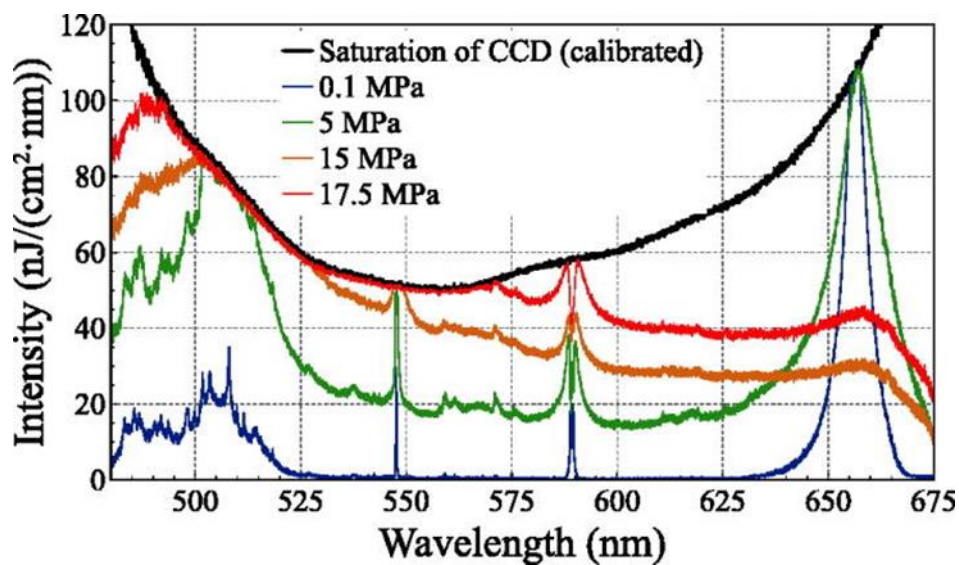


図 5.4 Ni 棒電極での 0.1、5、15、17.5 MPa でのマイクロアーク放電プラズマの発光スペクトル[14]

## 第6章 結論

本研究では装置と電極の改良を行い、発光分光測定の実現性向上とステンレス棒を用いた放電電極での高圧海水中発光分光測定を試みた。

海水中での放電には、ステンレス棒を平行にアロンセラミックで固定した放電電極を人工海水(10ASW)で満たされた高耐圧容器内に入れ固定し、インパルス電流回路でアーク放電を生じさせ実験を行った。

第4章では大気圧海水中で放電を行い、発光強度の実現性向上のために電極の腐食、放電エネルギー、電極の発光位置による影響を調査した。電極の腐食は電圧波形の実現を確認することで電極が腐食しているかどうか分かる。放電エネルギーと発光強度の関係を調べると、放電エネルギーと発光強度は大まかな関係がありそうだが、放電エネルギー以外の影響も大きいことが分かった。発光位置は放電ごとに異なり、発光強度も放電ごとにバラバラで規則性はなかった。

第5章では最大 7.5 MPa まで加圧し発光分光測定を行った。発光強度は放電ごとにばらつくがスペクトルの特徴は一致していた。5 MPa 以上の圧力になるとスペクトルが波長方向に広がる。電極材料と考えられる鉄の発光ピークが検出された。



## 謝辞

本研究の遂行において手厚いご指導をしていただきました八田章光教授、古田寛教授に心より感謝申し上げます。副査を引き受けて下さった田上周路准教授に感謝いたします。本研究の前任者でもある Vladislav Gamaleev 様には実験装置の使用方法をはじめとする多くのご教授頂きました。ありがとうございます。研究室のメンバーである、SukmaWahyu Fitriani 博士、野村恵吾様、一ノ瀬傑様、滝野結公様、鈴木裕紀様、沢田侑斗様、西森秀人様、野村慧梧様からは研究に対する刺激をいただき、楽しく過ごすことができました。ありがとうございました。

最後に、私が辛い時期には寄り添い支えてくれ、大学院まで通わせてくれた両親に感謝を申し上げます。

人工海水 10ASW は岡村慶教授(高知大学)より提供して頂きました。

研究活動にご支援、ご協力していただいた皆様に深く感謝いたします。

## 参考文献

- [1]志賀美英,海底熱水鉱床の分布と分類,資源地質, pp167-186,1996
- [2]一般社団法人エンジニアリング協会,平成 24 年度海水中レアメタル等捕集可能性調査報告書, ENAA2012-0DF1, 2013.3
- [3]内閣府 政策統括官(科学技術・イノベーション担当), 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)革新的深海資源調査技術研究開発計画, 2020.5.11
- [4]新垣輝生,石垣輝幸,山口真実,伊藤彰英,沖縄県久米島海洋深層水の多元素プロファイリングアナリシスと微量元素濃度及び存在状態の特徴, BUNSEKI KAGAKU Vol.58, No 8, pp707-714, 2009
- [5] Vladislav Gamaleev, Jun-Seok Oh,Hiroshi Furuta,Akimitsu Hatta: "Investigation of Effect of Needle Electrode Configuration on Microplasma Discharge Process in Sea Water",IEEE Transaction on Plasma Science,45,754-760 , 2017.
- [6] Vladislav Gamaleev, Hiroshi Furuta, and Akimitsu Hatta: "Detection of metal contaminants in seawater by spectral analysis of microarc discharge", Jpn. J. Appl. Phys., 7,0102B8-1-5 , 2018.
- [7]伊藤彰悟,"高圧海水中マイクロアーク放電の特性", 高知工科大学,学士論文, 2019
- [8]奥田孝美, プラズマ工学, (株)コロナ社, 東京, 1975
- [9]川田重夫, プラズマ入門, (株)近代科学社, 東京, 1991
- [10]八田吉典, 気体放電, (株)近代科学社, 東京, 1960
- [11]飯島徹穂, 近藤信一, 青山隆司, はじめてのプラズマ, (株)工業調査会, 東京, 1999
- [12]村上雅彦,"原子分光分析法の原理と発展-炎色反応から誘導結合プラズマ発光分析法まで-",化学と教育 65 卷 3 号, 2017
- [13]松浦廉太郎, "海水中放電撮影のためのデジタル同期回路の作製", 高知工科大学, 学士論文, 2020
- [14] Vladislav Gamaleev,Hiroshi Furuta,and Akimitsu Hatta: "Generation of micro-arc discharge plasma in highly pressurized seawater", Jpn. J. Appl. Phys.Lett., 113,214102, 2018.

・ 付録

高耐圧容器内に海水を満たすまでの手順と、株式会社フロム製の加圧ポンプ(Dual Pump KP-22)、分析用溶媒脱気装置(Gastorr AG-32)、洗浄ポンプ(Cleaning WP-11)と高耐圧容器との配管方法を記す。

使用する装置を示す。最大加圧 20MPa、設定流量範囲 0.01-10.00ml/min、圧力センサー付きの加圧ポンプ(Dual Pump KP-22)を図 1 に示す。

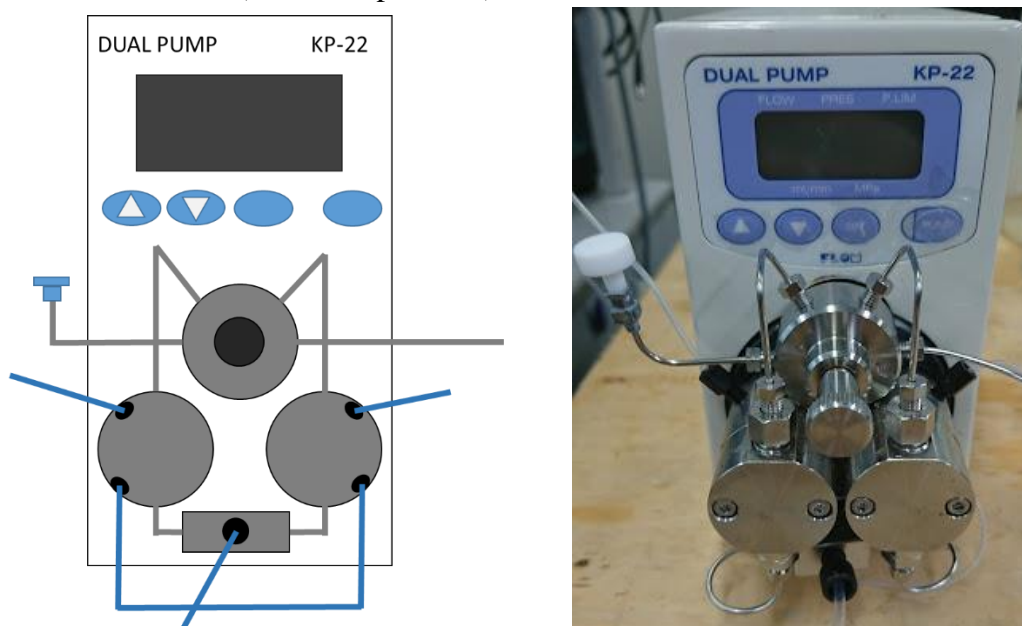


図 1 加圧ポンプ

装置内に入り込んだ空気を取り除くために脱気機能とポンプの劣化を防止する自動洗浄機能を備えた株式会社フロム製の分析用溶媒脱気装置(Gastorr AG-32)を図 2 に示す。

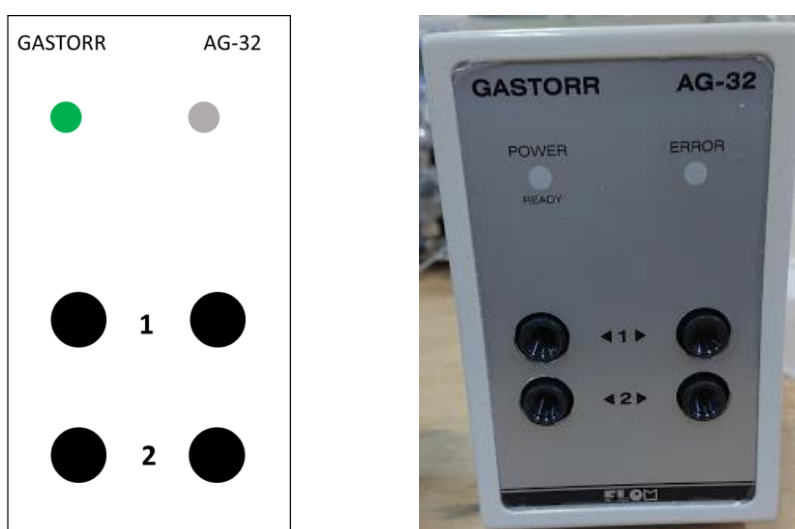


図 2 脱気装置

実験に海水を使用するため、海水による腐食や異常磨耗による加圧ポンプなどの装置の劣化を防ぐための洗浄ポンプ(Cleaning WP-11)を図3に示す。

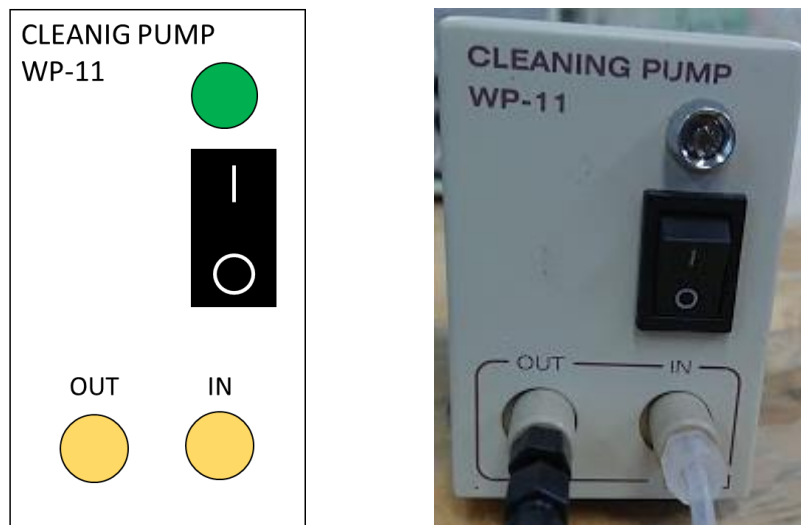


図3 洗浄ポンプ

配管内に流れる流体の向きを切り替えるための Swagelok 3 方タイプ・ボール・バルブ (SS-41GXS1)を図4に示す。図4の下方向から流体が流入し左右にどちらかに分けることが出来る。上の黒い取っ手部分を手で切り替えることで左右の流れを切り替えることが出来る(図4では左方向に流れる)。

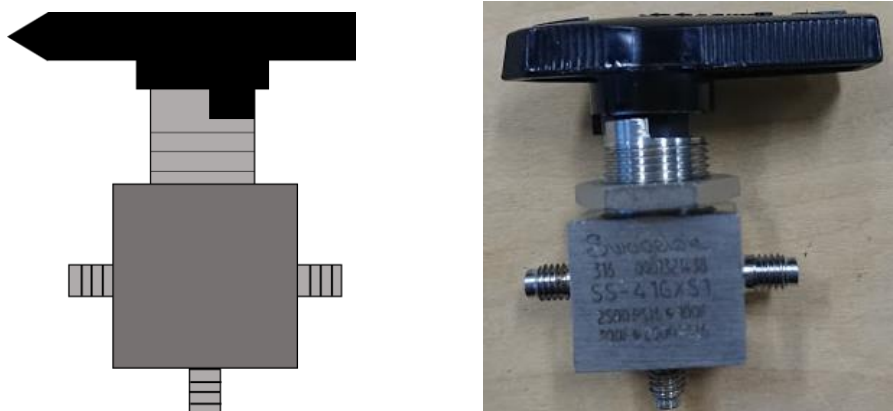


図4 ボールバルブ

バルブのハンドルを回すことで流量の調整が可能なニードルバルブを図5に示す。

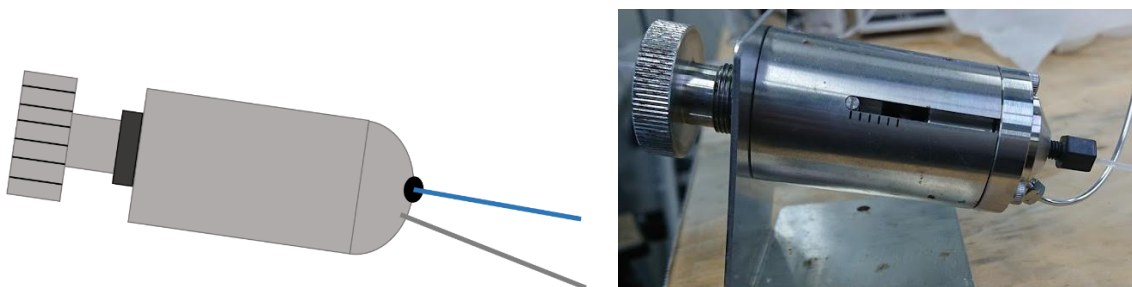


図5 ニードルバルブ

これらの装置を配管したものを図 6 に示す。海水の流れは脱気装置から洗浄ポンプを通り加圧ポンプへと流入され、その後ボールバルブを通過し高耐圧容器内へと流入されニードルバルブを通過し排出される。

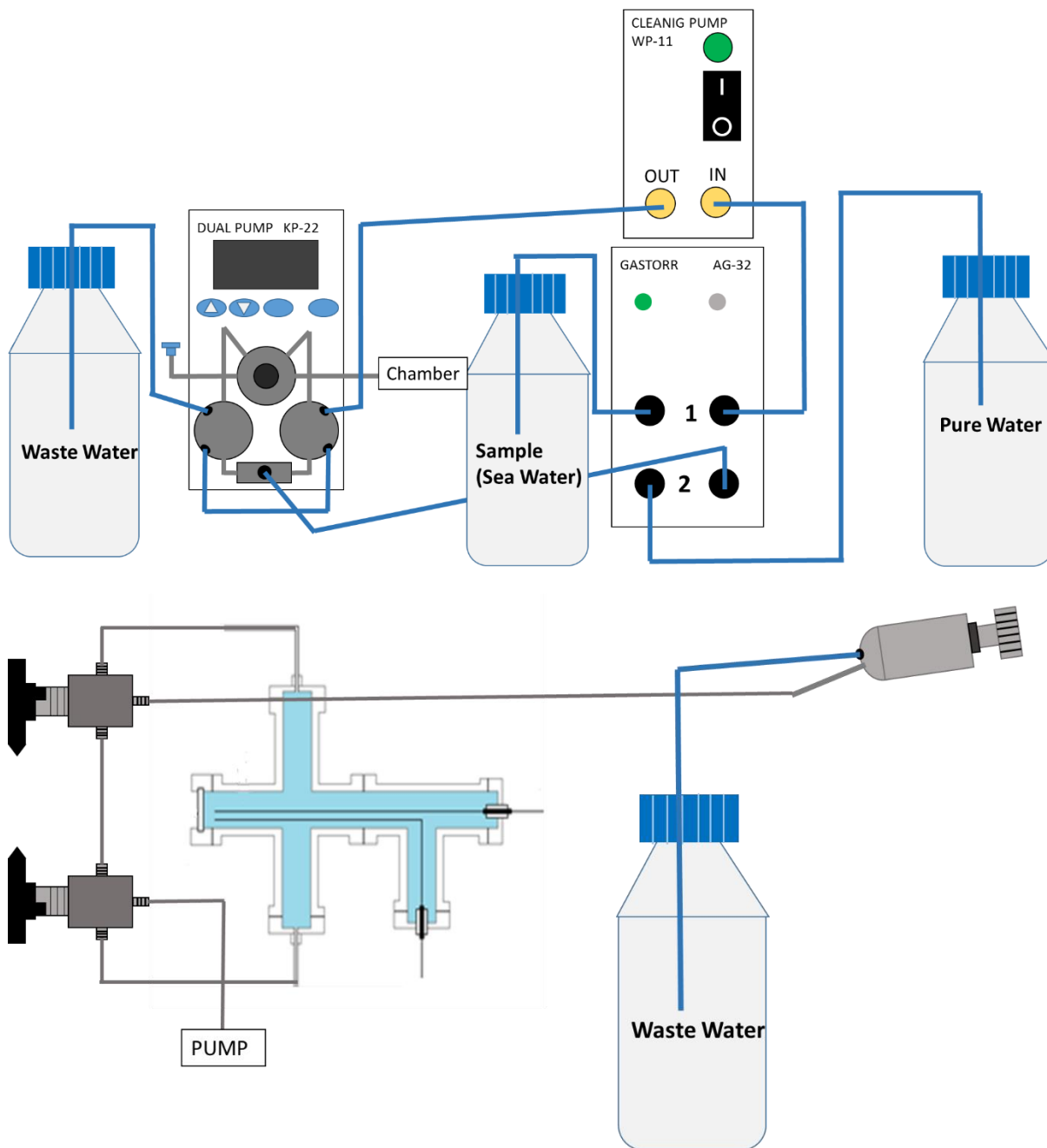


図 6 配管図

高耐圧容器内に海水を満たすまでの手順を記す。ボールバルブを高耐圧容器内に流入しない方向に切り替え、加圧ポンプ、脱気装置、洗浄ポンプの電源を入れ加圧ポンプで数分間海水を流し配管とニードルバルブ内に海水を満たす。その後加圧ポンプの送液を止め、ボールバルブを切り替え、加圧ポンプの送液をスタートし高耐圧容器内

に海水を満たす。高耐圧容器内が海水で満たされたらニードルバルブのハンドルを回し流量を調整することで高耐圧容器内の圧力を変化させる。

実験終了後、高耐圧容器内の海水を排出する。その後、ボールバルブを切り替え、流していた海水から純水に変え装置や配管内を純水で満たす。

以上が高耐圧容器内に海水を満たすまでの手順と、加圧ポンプ、脱気装置、洗浄ポンプと高耐圧容器との配管方法である。