

【助成 39-37】

表面プラズモン共鳴型光ファイバーセンサーによる地熱スケールの計測

代表研究者 明治大学理工学部 助教 岡崎 琢也

〔研究の概要〕

地熱で発電に利用される熱流体からのスケールの析出が重大な問題になっている。本研究では、表面プラズモン共鳴 (SPR) を利用した光ファイバーセンサーによってスケールを計測する技術を開発した。室内実験では、SPR センサー表面に SiO_2 を析出させ、その SPR 波長シフトを得た。また水晶振動子マイクロバランス法によって付着する SiO_2 の質量変化を計測し、SPR 応答との比較を行った。電子顕微鏡によって付着した SiO_2 の膜厚の観察を行った。確立したセンサーを実際の地熱発電所の熱水に応用した結果、スケールの形成による明瞭な SPR 応答が得られ、硫酸添加の効果が 5 時間程度で評価できることがわかった。

〔研究経過および成果〕

地熱発電などの利用に際し、熱水に溶存する成分の析出はスケールと呼ばれ重大な問題になっている。特にシリカ、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムがよく見られ、その抑制のための研究が進んでいる。一方で、それらの析出量や抑制法の効果を評価する手法は開発されていなかった。我々は、光ファイバーを利用した「スケールセンサー」を開発してきた。これは、光ファイバーのコアを熱水へ露出させ、スケール生成に伴う透過光の変化を用いる。一方で、このセンサーは感度や操作性に改善の余地を残している。特に、高温の熱水を多量に扱う際に、センサーの操作性は使用者の安全性に直結する。本研究では、より高感度な検出系として表面プラズモン共鳴 (SPR) に着目した。光ファイバーコアに金薄膜を付着させることで SPR が生じ、表面の屈折率変化、すなわちスケールの生成によって波長シフトとしての応答が得られる。また、金による光の反射面を利用することで試料水にセンサーを直接挿入することが可能である。

実験では、マルチモード光ファイバー (FT200EMT,

Thorlabs) を使用した。1 m 程度の光ファイバーを用い、片方の端面のクラッドを 5 mm 除去し、金をスパッタした。光源は一般的なハロゲン光源を使用し、分光器として小型の紫外可視分光光度計 (SEC2000, BAS) を用いた。反射光を検出するため、2 本の光ファイバーを利用し、それぞれ片方のコアを 1 つのコネクターにまとめる分岐ケーブルを作製して使用し、センサーを接続した。また、それぞれ他方を光源と分光器に接続した。センサーの空気中での光強度をリファレンスして SPR 応答を得た。室内実験では、まずメタけい酸ナトリウム九水和物を 1000 mg SiO_2/L となるように溶解した。これを 85°C まで加熱した後に硫酸で pH8 となるよう中和して SiO_2 の重合を安定させた。この溶液に自作の昇降機にて光ファイバーの先端を自動的に出し入れし、浸漬と乾燥を繰り返した。乾燥時間を 60 秒、浸漬時間を 120 秒とした。

図 1a に、浸漬、乾燥回数による水溶液中でのセンサーの吸収スペクトルの変化を示し、図 1b に SPR ピーク波長の変化を示した。図のように、浸漬・乾燥に伴う SiO_2 の付着によって SPR スペクトルの高波長側

へのレッドシフトが見られた。ピーク波長も回数によって増加し、概ね直線関係が得られた。

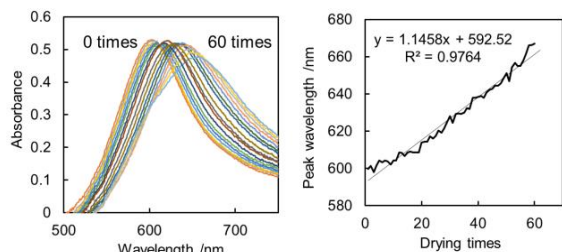


図1 ケイ酸水溶液へのセンサーの浸漬・乾燥による吸光度スペクトルの変化(a)および波長シフト(b)

続いて、付着量と応答の関係を明らかにするために水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を導入した。この方法では、水晶振動子に被覆した金などの表面の質量変化を振動子の周波数から測定できる。実験では、QCM測定装置(THQ-100P-SW, 多摩デバイス)を用いた。9 MHzの金被覆型(直径5 mm)の振動子に防水処理を施し、前述のセンサーと同様に浸漬と乾燥を繰り返した。また、QCMは水中での測定において溶媒の粘性に強く影響を受ける。本実験においても、水中での急激な周波数低下がみられたことから、空気中での乾燥重量を測定値とした。結果では乾燥回数に対する直線的な質量増加が得られた。同様の実験を3度行い、乾燥回数に対する質量変化 $0.11 \pm 0.020 \mu\text{g}$ を得た。

これを、QCMの電極面積あたりに換算し、図1におけるSPRセンサー($\phi 0.2 \text{ mm}$, 5 mm)の波長シフト1.2 nm/乾燥回数に適用すると0.066 nm/ngであった。検出限界(3σ)に換算すると20 ngであり、センサーに付着するこの量の SiO_2 を検出可能であることが示された。

続いて、金表面に付着する SiO_2 を電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)にて観察した。実験では、

金を1 minスパッタした0.5 mm厚のTi基板に、センサーと同様の浸漬実験を行い、20回と60回乾燥を行った試料を得た。洗浄と乾燥後、 SiO_2 表面にカーボンをスパッタした。FE-SEM内で試料を 53° 傾斜させ、カーボンをさらに被覆した後に収束イオンビーム(FIB)にて垂直に表面を掘って観察を行った。断面の写真からは、下からTi, Au, SiO_2 , Cの4層が確認できた。また、EDX分析により、SiとAuの応答を得た。 SiO_2 の厚みを計測し、乾燥回数との関係性を評価したところ、良好な直線性が得られた。

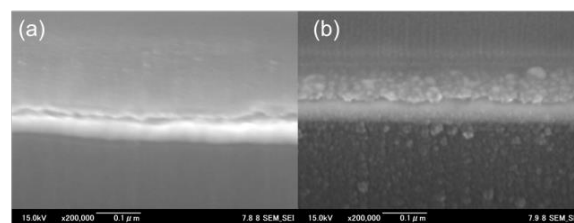


図2 断面のSEM画像、乾燥回数(a) 20回、(b) 60回

最後に、九州地方のバイナリー地熱発電所にて実際の熱水におけるスケールの測定を行った。ここでは、ケイ酸マグネシウム系のスケールの生成が知られている。原熱水と硫酸添加によってpHを5にしたものをそれぞれ桶に流し、SPRセンサーによって測定を行った。原熱水では280分で約80 nmのピークシフトが得られ、pH 5では目立ったピークシフトが得られなかった。このことから、スケール防止策の影響が数時間で評価できることが示された。また、露出させたコアを利用する従来のセンサーにおいて280分時点ではデータのふらつきに対して比較的明瞭な結果を得たことから、わずかに高い感度を有することが示唆された。以上のことから、SPRセンサーは地熱スケールの計測に有用であることが本研究によってはじめて示された。