

DLC 中の sp^2 結合欠陥に対する地熱発電シリカスケールの付着挙動Silica adhesion behavior at defect inside sp^2 bonds in DLC coating on geothermal power generation systems

富士電機 (正) *中島 悠也 名大・工 (正) 梅原 徳次 岐大・工 (正) 上坂 裕之

名大・工 (正) 野老山 貴行 東北大・工 (正) 村島 基之

Yuya Nakashima*, Noritsugu Umehara**, Hiroyuki Kousaka***,

Takayuki Tokoroyama**, Motoyuki Murashima****

*Fuji Electric Co., Ltd., **Nagoya University, ***Gifu University, ****Tohoku University

1. 緒言

地熱発電プラントでは、地下から噴出した蒸気を蒸気タービンに通気することで発電が行われる。地熱蒸気に含まれるシリカ等の不純物が蒸気タービン内で析出・堆積するスケーリングにより、発電出力の低下や予定外のタービン開放清掃などを招く問題がある。熱水配管では、従来はスケールの主成分であるシリカの析出抑制のため、熱水中への酸注入により、シリカの析出速度を遅らせる対策などが行われている。しかしながら、硫酸による腐食の懸念があることから、スケールの堆積速度を遅らせるには限界があること、薬品の継続的な注入が必要でありコストがかかるため、抜本的な解決には至っていない。そこで、本研究では炭素系無機膜である DLC の低摩擦特性を活用し、スケールの主成分であるシリカが低付着となる表面の創生に取り組んでいる。これまでに、DLC 中の sp^2 結合量の減少および水素含有量の増加によりシリカを低付着化できることを確認している。本稿では、DLC におけるシリカ付着機構の解明のため、DLC の単純化モデルとして sp^2 結合のみで構成されるグラフェンにおけるシリカ付着試験および第一原理計算を用いて、 sp^2 結合中の欠陥に対するシリカ付着挙動および水素によるシリカ付着低減挙動を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 グラフェンサンプル

DLC は $10^{17} \sim 10^{20}/\text{cm}^2$ のダングリングボンドを含む²⁾ことから、 sp^2 結合自身だけでなく sp^2 結合に含まれる欠陥がシリカ付着因子となることが考えられる。そのため、評価サンプルとして無欠陥のグラフェンとして高配向性熱分解グラファイト (HOPG)、および欠陥を有するグラフェンとして CVD グラフェンを用いた。HOPG は新生面を露出させるため、カーボンテープを用いて層間剥離を行った。また、CVD グラフェンは Cu 箔上に成膜された単原子層のグラフェンを Si ウェハ上に転写したものである。両グラフェンサンプルの sp^2 結合中の欠陥有無の確認のため、ラマン分光分析を用いた。

2.2 シリカ付着模擬試験方法

地熱熱水を模擬溶液した溶液にてシリカを析出し、実機同等のシリカ析出付着現象を再現した。Table 1 に地熱模擬溶液組成を示す。各サンプルを地熱模擬熱水に 50°C 1 hr 浸漬した後、1 min 流水洗浄した。残存したシリカをグラフェンに強固に付着したシリカと定義し評価対象とした。グラフェン中の欠陥位置とシリカ付着箇所の相関を確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) の In-lens SE 検出器により欠陥位置を可視化した。

2.3 第一原理計算

炭素原子 112 個からなる単層のグラフェンシートに対してシリカの最小単位であるケイ酸イオン ($\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$) を吸着させた。グラフェンを構成する 6 員環から炭素原子 1 個を取り除くことでダングリングボンド 3 個を有する計算モデルを作成した。また、DLC 中の水素含有量増加を模擬してダングリングボンドを水素により終端した。これら無欠陥、欠陥有、欠陥を水素終端したものの 3 モデルにより、 sp^2 結合中の欠陥に対するシリカの付着挙動を計算した。

Table 1 Silica adhesion test condition	
Chemical component	$\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : 40 \text{ mmol/L}$
	$\text{NaCl} : 200 \text{ mmol/L}$
pH	8.5: adjusted by HCl

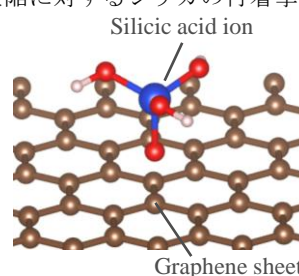


Fig. 1 Adsorption model of first-principles calculation

3. 実験結果および考察

3.1 グラフェン中の欠陥に対するシリカ付着形態

Fig.2 にラマンスペクトルを示す。HOPG では、 1580cm^{-1} 付近に G ピークのみがみられた。一方、CVD Graphene では G ピークの他に 1330cm^{-1} 付近に D ピークと思われるピークがみられた。HOPG では sp^2 結合中に欠陥がなく、CVD graphene では欠陥があるものと推察される。Fig.3 にシリカ付着試験後の HOPG および CVD graphene 表面のシリカ付着形態を示す。HOPG ではシリカ付着量が少ない。一方、CVD graphene ではシリカ付着量が多く、シリカ付着位置は黒色線状パターンに沿っている傾向がある。SEM の In-lensSE 像はグラフェンの仕事関数増加により黒色コントラストとして検出され³⁾、グラフェンの欠陥増加により仕事関数は増加する⁴⁾報告がある。このことから、CVD graphene の黒色線状パターンは sp^2 結合中の欠陥であり、 sp^2 結合中の欠陥にシリカが選択的に付着しているものと推察される。

3.2 水素終端によるシリカ付着低減効果

Fig.4 に第一原理計算後のグラフェンとケイ酸イオン距離を示す。無欠陥のグラフェンでは、グラフェン-ケイ酸イオン間距離は 2.66\AA であったが、欠陥有りでは 1.59\AA に減少した。グラフェン中に欠陥があることにより、グラフェンに対するケイ酸の吸着力が強くなったものと推察される。また、グラフェン中の欠陥を水素終端することにより、グラフェン-ケイ酸イオン間距離は 2.08\AA となった。よって、グラフェンに対する吸着力は欠陥有り、水素終端、欠陥無しの順に減少するものと推察される。前項のシリカ付着試験においても sp^2 結合中の欠陥に対してシリカが付着する傾向がみられ、第一原理計算においても同様の傾向がみられた。シリカ付着試験および第一原理計算結果から、DLC 中の sp^2 結合中の欠陥がシリカ付着点となり、その欠陥を水素終端することによりシリカの吸着力が低減されることが考えられる。よって、DLC 中の sp^2 結合量の減少および水素含有量の増加によりシリカの付着を抑制できたものと推察される。

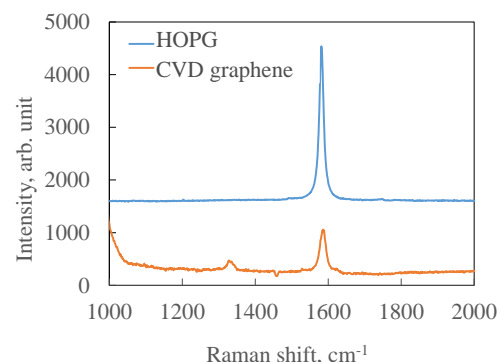


Fig. 2 Raman spectra at HOPG and CVD graphene

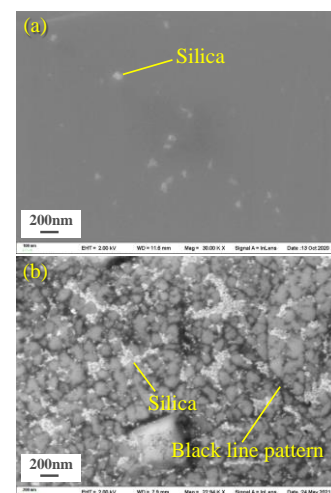


Fig. 3 Adhered silica distribution on (a) HOPG, (b) CVD graphene

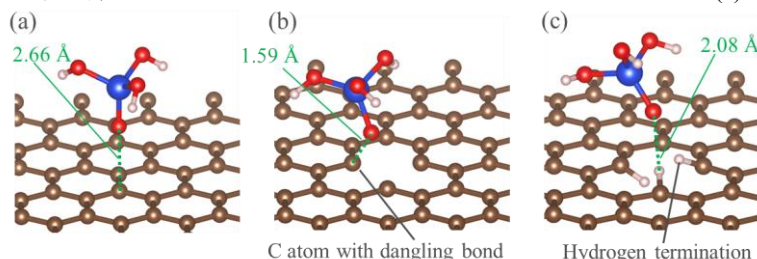


Fig. 4 Distance from graphene to silicic ion after first-principles calculation at (a) defect-free, (b) defected, (c) hydrogen-terminated graphene

結言

HOPG および CVD グラフェンに対してシリカ付着試験を行い、 sp^2 結合中の欠陥に対するシリカの付着挙動を明らかにした。また、第一原理計算により sp^2 結合中の欠陥の水素終端によるシリカ付着低減効果を明らかにした。

- (1)シリカ付着試験において、無欠陥の sp^2 結合からなる HOPG と比較して欠陥を有する sp^2 結合からなる CVD graphene ではシリカの付着量が多かった。
- (2) 第一原理計算において、無欠陥の sp^2 結合からなるグラフェンでは、グラフェン-ケイ酸イオン間距離は 2.66\AA であったが、 sp^2 結合中の欠陥の水素終端により 2.08\AA 、 sp^2 結合中の欠陥では 1.59\AA に減少した。

4. 文献

- 1) 中島・梅原・上坂・野老山・村島：地熱発電システムにおけるシリカ付着低減に及ぼす DLC 最表層構造の影響，トライボロジー会議予稿集，(2021)200-201
- 2) 中島・宮地・李・村島・野老山・梅原・上坂：地熱発電システムにおけるシリカ付着低減に及ぼす DLC 構造の影響，トライボロジー会議予稿集，(2020)195-196
- 3) Zhou Y, Fox DS, Maguire P, O'Connell R, Masters R, Rodenburg C, Wu H, Dapor M, Chen Y, Zhang H. Quantitative secondary electron imaging for work function extraction at atomic level and layer identification of graphene. Scientific Reports, 6, (2016) 21045.
- 4) K. Akada K, Terasawa T, Imamura G, Obata S, Saiki K. Control of work function of graphene by plasma assisted nitrogen doping. Applied Physics Letters, 104,13, (2014) 131602.