

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13891

研究課題名(和文) レーザ誘起ブレイクダウンプラズマを用いた燃焼排気ガス中微細粒子の迅速熱分解酸化

研究課題名(英文) Pyrolysis and oxidation of particulates in exhaust gas by laser induced breakdown plasma

研究代表者

斉藤 寛泰 (Saitoh, Hiroyasu)

芝浦工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80362284

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)：パルスレーザーを物質に集光することで発生するブレイクダウン現象を用いて、炭素微粒子の熱分解酸化が可能かどうかを実験により調べた。予備実験として行った固体炭素試料表面へのレーザー照射では、アブレーションによって試料表面から除去された炭素の一部が雰囲気酸素と結合し、二酸化炭素を生成することが確認された。次に、炭素のナノオーダー粒子を含む配管流れに対してレーザー照射を行なったところ、照射領域を通過した流れに含まれる炭素粒子の総個数が減少することが確認された。現状では低効率だが、レーザー照射による微細炭素粒子の蒸発と酸化が可能であることを示唆する結果を得た。

研究成果の概要(英文)：In this research, pyrolysis and oxidation of fine carbon particles by using laser induced breakdown followed by plasma state were investigated experimentally. First, in an attempt to have basic knowledge about the effects of pulse laser irradiation to carbon, we conducted preliminary experiments of pulse laser irradiation on solid-state carbon specimens. As a result, it was confirmed that carbon removed from the surface of the solid-carbon specimen by ablation is partially oxidized to carbon dioxide. Next, we targeted dispersed two-phase pipe flow in which the size of the solid-carbon particles is nanoscale. The number density of the carbon nanoparticles was confirmed to decrease in the downstream region of the laser irradiation area. Although the removal efficiency of fine carbon particles is not so high at this moment, we believe that the experimental results obtained here suggest the possibility of utilization of laser for vaporization and oxidation of fine carbon particles.

研究分野：燃焼工学、熱工学

キーワード：レーザー誘起ブレイクダウン アブレーション プラズマ 排ガス処理 粒子状物質 すす

1. 研究開始当初の背景

内燃機関から排出される粒子状物質 (PM) の削減を目的として、燃焼場における粒子生成のメカニズムやフィルタの開発、微粒計測の高精度化等についての研究が、実験、理論、解析の側面から国内外の研究機関において行われている。欧州や米国、我が国を始め、諸外国において、自動車排ガスに対する規制はさらに厳しさを増しており、例えば PM に対しては、個数規制 (PN 規制) も本格的に導入されつつある。近年、直噴ガソリン機関からの排ガス中にも多くの PM_{2.5} が含まれていることが確認されており^①、対応が急がれる。これらの微粒子は、肺の内部まで到達し易く、呼吸器疾患の原因となる有害性が指摘されている^②。フィルタを排気管に取り付ける現行の方法には、PM_{2.5} やナノオーダ粒子の捕集効率を増大させれば圧力損失も増大し燃費が悪化することや、フィルタに堆積した微粒子を定期的に除去するためのプロセスが別途必要であることなどの難点がある。

2. 研究の目的

本研究は、エンジンやボイラー等の燃焼機器から排出される微粒子を、レーザ誘起ブレークダウンプラズマ (Laser Induced Breakdown Plasma, LIBP) により迅速に熱分解酸化処理する小型排気処理デバイスの開発を全体構想としている。排気中の微粒子には多種の物質が含まれているが、本研究では、炭素成分に対する高エネルギー密度光照射の影響を調べる基礎的検証を行った。具体的には、

- (1) 固体炭素試料表面上で LIBP を発生させた場合の影響 (試料表面性状の変化や発生するガス成分の分析)
 - (2) ナノオーダの微細炭素粒子を含む流れ中にパルスレーザ照射して LIBP を発生させた場合の粒子処理効果
- の2点を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

前項で述べた目的別に概説する。

(1) 図1に、固体炭素試料の LIBP 処理に用いた定容容器の外観と光学系の概要を示す。容器はステンレス製の円筒容器 (内容積約 0.5 L) で、上部のガラス窓からレーザ光を入射させ、密閉空間内に設置した炭素試料表面を任意の雰囲気組成中でアブレートさせることができる。Nd:YAG レーザ (LOTIS TII, LS-2131M) からのパルスレーザ光 (10 Hz, 波長 532 nm) は、ミラーで3回反射された後、アクロマティックレンズ (シグマ光機, 焦点距離 100 mm) により集光される。試料表面に対するレーザ集光位置の調整は、アクロマティックレンズのホルダ自体をトラバースして行った。

固体炭素試料 (丸善美術商事, サムホルダー用替芯 6 B を切断したものを使用した) を容器内の試料台に設置し、内部を真空引きし

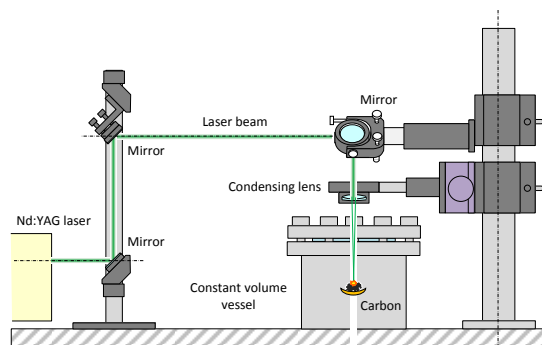


図1 固体炭素試料の LIBP 処理実験

た後、ボンベからの乾燥空気、または、乾燥空気と窒素の混合気を充填して LIBP 処理を行った。容器内充填ガスの窒素と酸素の濃度比 (0 ~ 21 vol%), レーザ光強度 (~100 mJ/pulse), パルス照射回数 (~6000 ショット) を変化させ、固体炭素試料の表面性状変化、質量減少量、容器内ガス中の CO₂ 濃度の変化を調べた。試料表面の性状観察は電子顕微鏡 (Keyence, VE-9800) を用いて行い、LIBP 処理前後での変化を調べた。ガス分析にはガス検知管 (ガステック, 二酸化炭素用 2LL, 検知限度 30 ppm) を用いた。

(2) 図2にナノオーダの炭素粒子を含む配管内流れの LIBP 処理実験装置の概要を示す。装置は、ステンレス製配管 (内径 21.4 mm, 長さ 800 mm), 粒径分布や生成粒子数をコントロールできる炭素微粒子発生器 (PALAS, Aerosol Generator GFG1000), 粒子密度を計測器の測定可能範囲内に調整するための空気希釈器, 時間分解能 0.1 s でナノオーダサイズの微粒子径を計測することが可能な燃焼粒子サイザースペクトロメーター (TSI, Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) Spectrometer, Model 3090), Nd:YAG レーザ, および, 集光光学系から構成される。レーザの集光光学系は前述の光学系と同一である。

炭素微粒子発生器により生成した炭素のナノ粒子群は、キャリアガスのアルゴンに輸送され、ステンレス配管内に導かれる。炭素粒子流入位置の下流 300 mm の位置に、パルスレーザ光入射用のガラス窓が取り付け

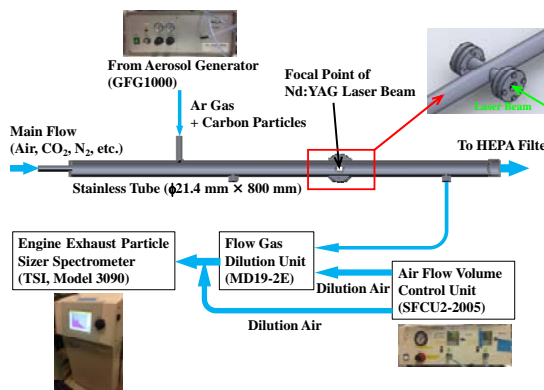


図2 ナノオーダ炭素粒子流の LIBP 処理実験

あり、管断面中央部分に集光点を形成させる。実験は、EEPS の粒子測定値が安定したことを確認した後、

レーザー照射なし (2 分間) →レーザー照射あり (2 分間) →レーザー照射なし (2 分間)

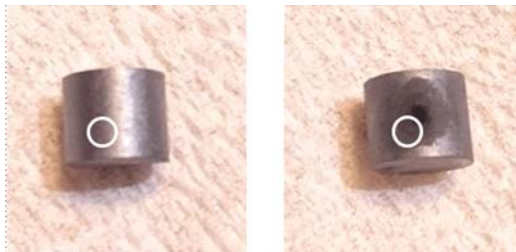
として、合計 6 分間のデータを 1 秒枚に取得した。レーザー焦点位置の下流 200 mm の位置に設けたサンプルガス吸引用ポートから管内流の一部を吸引し、希釈器で空気と混合して粒子流を希釈した後、EEPS により粒子径が計測される。同一条件の粒子流に対するレーザー強度の影響、および、同一のレーザー強度に対する初期粒子数密度の影響について検討した。初期数密度の影響を見る場合には、粒子輸送用のアルゴンガス流量を増減させて粒子数密度を変化させた。ただし、総流量は一定となるように、空気を供給した。

4. 研究成果

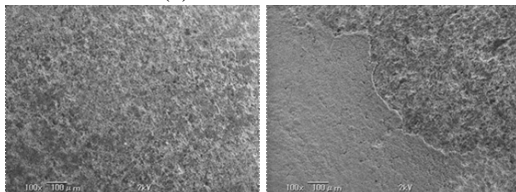
(1) 固体炭素試料の LIBP 処理

レーザー照射前後の固体炭素試料表面を電子顕微鏡で撮影したものを図 3 に示す。パルスレーザー照射によって炭素試料表面にクレータが形成されるが、表面は熔融状態になるのではなく、剥ぎ取られたような状態であることが電子顕微鏡写真からわかる。レーザー光のエネルギー密度 (フルエンス, J/cm^2) が極めて大きい場合、いわゆるレーザーアブレーションが発生していることが確認できる。

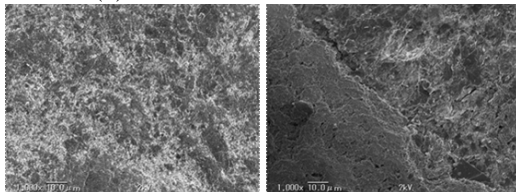
レーザー強度を一定 (68.2 mJ/pulse) にして



(a) 固体炭素試料



(b) 電子顕微鏡写真 (100x)



(c) 電子顕微鏡写真 (1000x)

図 3 レーザー照射前後の炭素試料表面変化 (左: 処理前, 右: 処理後, 電子顕微鏡写真は, (a) に○印で示した部分付近を撮影)

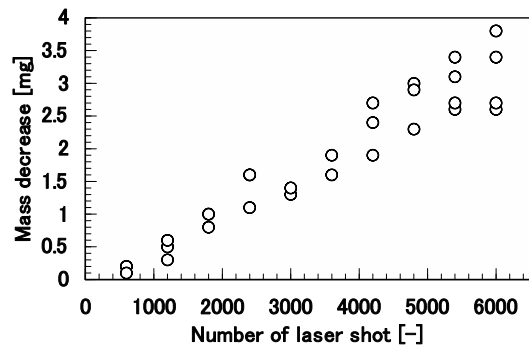


図 4 パルスレーザー照射回数と炭素試料の質量減少量 (レーザー強度: 68.2 mJ/pulse)

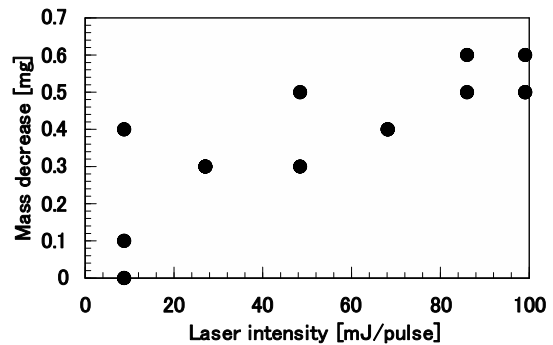


図 5 パルスレーザーエネルギーと炭素試料の質量減少量 (レーザー照射回数: 1000)

パルスレーザー照射回数を変化させた場合、および、レーザー照射回数を一定 (1000 回) にしてレーザー強度を変化させた場合の 2 通りについて、固体炭素試料の質量減少量を電子天秤で計測した結果を図 4, 図 5 に示す。レーザー照射回数、強度を増加させると、いずれも質量減少量が単調増加する結果となった。炭素試料表面に集光されたレーザー光によってアブレーションが発生し、炭素試料が蒸発することによって除去されたと考えられる。

次に、レーザーアブレーションによって放出された炭素原子が、周囲の酸素と反応し、二酸化炭素を生成するかどうかについて、周囲酸素濃度を変化させて調べた結果を図 6 に示す。図から見てとれるように、周囲酸素濃度に対し、ほぼ単調増加の傾向を示した。しか

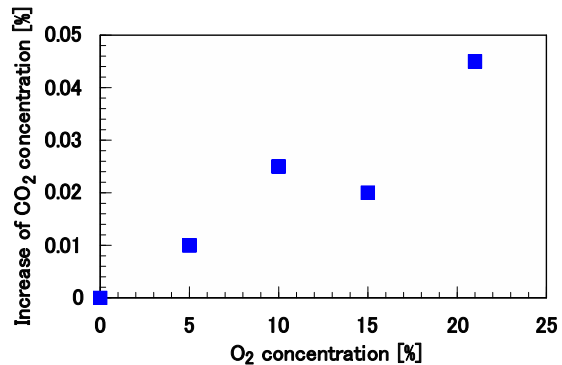


図 6 初期酸素濃度と生成された CO₂ ガス濃度の関係 (レーザー強度: 58.8 mJ/pulse, レーザー照射回数: 6000)

しながら、生成される二酸化炭素量が現状では極めて少なく、アブレーションで放出された炭素原子は、他の炭素原子や炭素クラスタと再結合し、再び炭素粒子となっている可能性があり、効率向上が今後の課題である。

(2) ナノオーダ炭素粒子を含む粒子流れの LIBP 処理

供給するナノオーダ炭素粒子特性（平均粒径、粒径分布、粒子個数）を同一にし、レーザー光強度を変化させた場合の結果を図7に示す。レーザー光を照射している時間（ $t = 120 - 240$ s）は、単位体積当たりの総粒子個数が減少する条件が存在することが分かる。37.7 mJ/pulse までレーザー光強度を下げると粒子個数に変化はみられなくなり、これが本実験系における処理の限界強度である。図8は、図7中の各レーザー強度条件における粒子径測定データから、ザウタ平均粒径（SMD）の時系列変化を求めたものである。レーザー照射中は単位体積あたりの総数密度が減少した条件において、わずかであるが SMD の増大が認められる。レーザー照射前（ $t = 60$ s）、照射中（ $t = 180$ s）、照射後（ $t = 300$ s）の単位体積当たりの粒子個数変化を示した図9のヒストグラムによれば、レーザー照射前に比べ、照射中は小粒径側の粒子個数が減少していることがわかる。そのため SMD が増加したと考えられる。照射後は照射前の分布に回復していることから、レーザー照射により小粒径側の一部の炭素微粒子が蒸発し、消失したものと考えられる。

次に、レーザー光強度を 120 mJ/pulse、配管内の総流量を 6 L/min でそれぞれ一定とし、炭素粒子の初期数密度を変化させた場合にレーザー照射後の流れに含まれる粒子個数がどのように変化するかを調べた。図10に計測結果を示す。同一のレーザー強度下では、初期数密度を減少させるとレーザー照射による粒子個数を減少させる効果が小さくなることわかる。これは、レーザー集光点前後の高エネルギー密度領域を通過する粒子の個数が減少するためであると考えられる。

現状では、レーザー照射の影響を受ける粒子はレーザー集光点前後の微小領域を通過した粒子のみであること、繰り返し周波数 10 Hz での処理であることから、総粒子個数に対する減少分の割合は小さいが、粒子個数の減少自体は確認することができたと考えている。処理効率の向上が今後の課題である。

<引用文献>

- ① 国立研究開発法人国立環境研究所 HP, 最近の直噴ガソリン乗用車からの微粒子排出状況, <https://www.nies.go.jp/whatsnew/2013/20131216/20131216.html>.
- ② R, Li, et al., Effects of ambient PM_{2.5} on pathological injury, inflammation,

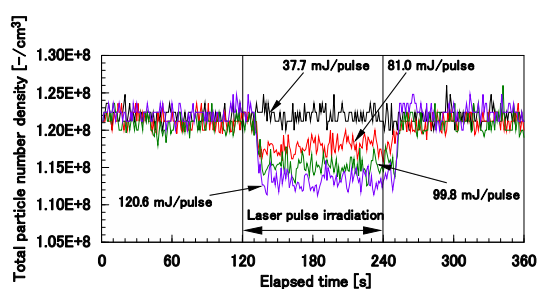


図7 単位体積当たりの炭素粒子個数変化におよぼす照射レーザー強度の影響

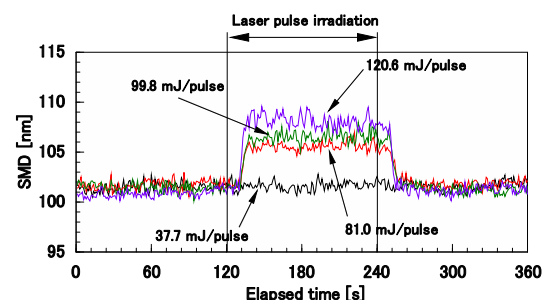


図8 炭素粒子のザウタ平均粒径変化におよぼす照射レーザー強度の影響

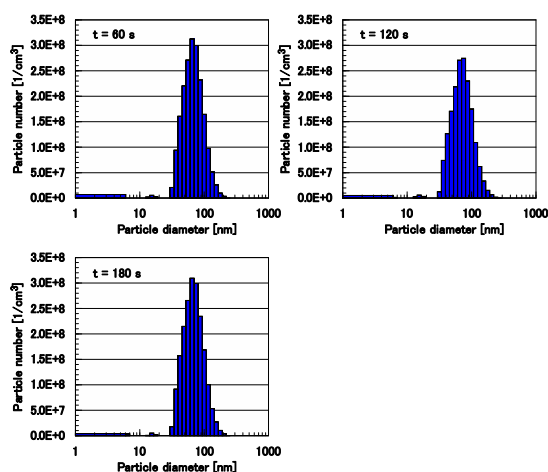


図9 レーザー照射前（ $t = 60$ s）、照射中（ $t = 120$ s）、照射後（ $t = 180$ s）における各粒径範囲の炭素粒子個数計測結果

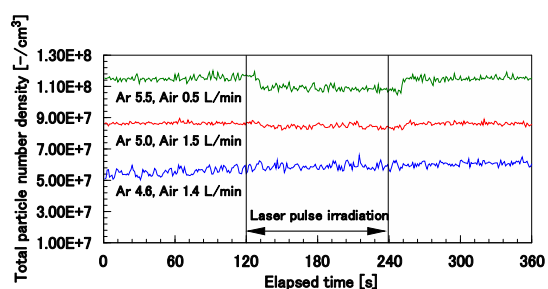


図10 レーザー照射による炭素粒子個数変化に及ぼす初期数密度の影響

oxidative stress, metabolic enzyme, activity, and expression of c-fos and c-jun in lung rats, Environmental Science and Pollution Research, vol.22, No.24, pp.20167-20176.

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)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

斉藤 寛泰 (SAITOH, Hiroyasu)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号：80362284

(2) 研究分担者

斉藤 寛泰 (SAITOH, Hiroyasu)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号：80362284

(3) 連携研究者

前田 真吾 (MAEDA, Shingo)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号：40424808