

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17991

研究課題名(和文)キャビティ増幅吸収分光法による高温場での化学反応追跡手法の開発

研究課題名(英文)Cavity-enhanced absorption spectroscopy for high-temperature chemical kinetics

研究代表者

松木 亮(Matsugi, Akira)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・安全科学研究部門・主任研究員

研究者番号：90634668

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高温化学反応の速度論的研究を行うための新規手法の開発および高温反応への適用を行った。衝撃波加熱された試料気体の過渡吸収スペクトルを広帯域キャビティ増幅吸収分光法により追跡する手法を開発した。本手法を用いて二酸化窒素の熱分解反応、ホルムアルデヒドの生成及び熱分解反応を追跡し、高温反応の速度論的研究に十分な性能を有していることを確認した。さらに本手法をニトロメタン、ベンジルラジカル、およびアニソールの高温反応に適用し、各反応について速度定数及び反応機構に関する新たな知見を獲得した。

研究成果の概要(英文)：A novel method for studying high temperature reaction kinetics has been developed and applied to some high temperature reactions. In this method, transient absorption spectra of shock-heated sample gases are recorded by using broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy technique. Kinetics of thermal decomposition reaction of nitrogen dioxide and formation and decomposition reactions of formaldehyde have been studied by using the method developed. The results demonstrated the applicability of the method to kinetic studies of high-temperature reactions. The method has also been applied to investigate the high-temperature reactions of nitromethane, benzyl radical, and anisole, for which new kinetic and mechanistic insights have been obtained.

研究分野：化学反応論、燃焼化学

キーワード：高温化学反応 燃焼反応 衝撃波管 広帯域キャビティ増幅吸収分光法

1. 研究開始当初の背景

燃焼における化学反応の数値シミュレーションでは、多数の反応過程の組み合わせとして表される「化学反応モデル」を用いて、反応が関与する現象を記述する。しかし、これまで数十年来の化学反応研究にもかかわらず、未だに一部の燃料を除き十分な定量性を達成できていない。特に、すすの生成過程で重要とされる不飽和炭化水素や芳香族化合物、あるいは近年開発されている代替燃料などのヘテロ原子を含む成分が関与する系については、現象を定性的に再現することすら難しいのが現状である。上記困難の一つの理由として、高温場における化学反応の観測手法が限られている、ということが挙げられる。

高温化学反応の観測のためには、温度が均一かつ精度良く定められた高温の反応場を作る必要があり、そのためのほぼ唯一の方法は、衝撃波管を用いて試料気体を衝撃波加熱することである。反応の観測では、反応に関与するラジカルなどの活性種をリアルタイム検出し追跡することが望ましいが、衝撃波管法では観測時間が短く、活性種の検出手法が限られてしまうという問題があった。これまで開発されてきた検出手法では観測可能な反応に限られていたため、燃焼現象に重要な寄与をもつ反応過程に関する情報が不足しており、このことが化学反応モデル構築における障壁となっていた。例えば広く活用されている共鳴吸収法では、反応追跡に適した高感度検出が可能なのは、原子種、あるいは一部の二原子ないし三原子分子に限られる。しかし、課題となっている不飽和炭化水素、芳香族やヘテロ化合物についての化学反応モデルでは、多原子分子ラジカルの反応が重要な役割を担っている。例えばすすの前駆体である多環芳香族炭化水素の生成過程の研究では、不飽和炭化水素ラジカルや芳香族ラジカルの反応が特に重要な寄与を持つことが明らかになっている。従って、定量的な化学反応モデル構築を実現するためには、高温場において様々な活性種を感度良くリアルタイム検出できる手法の開発が望まれる。

2. 研究の目的

衝撃波管を用いて発生させた高温場において、多原子分子ラジカルを含む多数の活性種や反応中間体を高感度かつリアルタイムに検出し、それらの反応追跡を可能にする手法を開発することを目的とした。検出手法としては、近紫外および可視域での広帯域キャビティ増幅吸収分光法を導入する。マイクロ秒オーダーの時間分解能を有し、キャビティ増幅により高感度化し、かつ広帯域な吸収検出が可能なる手法の開発を目標とする。さらに、開発した手法の適用性を検証し、高温反応追跡に活用し、定量的な化学反応モデル構築のための知見を得ることを第二の目標とした。

3. 研究の方法

高温反応の計測に適した衝撃波管装置に、時間分解広帯域キャビティ増幅吸収分光法（時間分解 BBCEAS 法）を適用した。多数の不飽和ラジカル種が吸収を持つと想定される近紫外域を中心に広帯域な測定を実現するため、近紫外波長付近での測定に適した光源、キャビティ、分光器、および検出器を導入し、光学系を構築した。また、近紫外域での吸収特性が知られているホルムアルデヒドおよび二酸化窒素を用いて性能検証を行った。また、手法の有効性の更なる検証として、ニトロメタンの熱分解実験における二酸化窒素の追跡を行った。その後、炭化水素への適用としては、ベンジルラジカルの熱分解およびアニソールの熱分解における活性種の過渡挙動を追跡した。

4. 研究成果

(1) 装置開発

衝撃波管装置としては、二重ピストン型の無隔膜式衝撃波管（低压部内径 5.0 cm，長さ 4.2 m）を用いた。本装置は再現性に優れた衝撃波を発生させることができ、典型的な衝撃波速度の再現性は 0.3% 程度である。また、大気解放を伴うことなく、5-10 分程度の間隔で繰り返し実験が可能である。これらの特性は本研究の様な新規検出手法の開発に適している。構築した時間分解 BBCEAS 法の光学系の概略を図 1 に示す。

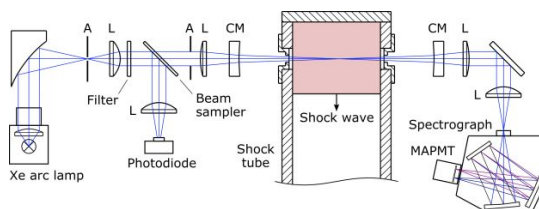


図 1. 衝撃波管・時間分解広帯域キャビティ増幅吸収分光装置の概要図(A: 開口, CM: キャビティミラー, L: レンズ).

衝撃波管末端部から 3 cm の位置に反射防止コートされた観測窓を設け、その外側に凹面ミラーの対を配置することでキャビティを構成した。光源にはキセノンアークランプを用い、非軸放物面鏡、レンズ、および虹彩絞りをを用いてコリメートした後、レンズを用いてキャビティ内に入射させた。これらの光学系はできるだけ多くの光を効率良くキャビティに結合させるよう最適化してある。入射した光は二つの凹面ミラー（キャビティミラー）間で反射を繰り返しながら徐々にキャビティ外に透過する。凹面には誘電体多層膜による反射コーティングが施されている。本研究では、吸収増幅率と透過光強度のバランスを考慮し、反射率 95-98% 程度のミラーを用いた。透過光は、キャビティ内を実質的に複数回往復した後、出口側から透過するものであるとみなすことができる。キャビティ内に

吸収物質が存在する場合、その吸光係数 α は以下の様に表される。

$$\alpha = \sigma c = (I_0/I - 1) / l_{\text{eff}}$$

ここで、 σ と c はそれぞれ吸収物質の吸収断面積と濃度、 I_0 と I はそれぞれ吸収物質が存在しない場合とする場合の透過光強度、そして l_{eff} は実効的な吸収光路長である。

透過光はレンズによって集められ、Czerny-Turner型スペクトログラフの入射スリットに集光させた。スペクトログラフの出射側には16チャンネルのリニアアレイ型マルチアノード光電子増倍管が備えられており、分光された光はMAPMTの光電面に結像される。MAPMTの各アノードからの信号電流はプリアンプによって電圧に変換し、デジタルオシロスコープによって記録した。また、光源由来の光強度変動の影響を補正するため、光源から出射される光の一部をビームサンプラによって分岐させ、フォトダイオードによって検出し、参照信号とした。

本MAPMTのチャンネル間隔は1mmであり、本研究におけるスペクトログラフの構成では波長分散は1チャンネル当たり約2nmであった。従って本装置では単発の測定でおよそ32nmの波長範囲における吸収を同時に計測することができる。より広い領域にわたる吸収スペクトルの測定を行う時には、再現性に優れた衝撃波を発生させることのできる無隔膜式衝撃波管の利点を活かし、中心波長を変えながら測定を繰り返し、データを結合させることで広帯域のスペクトルを得ることができる。

開発した装置の検出感度は実効光路長に左右される。実効光路長は、理想的にはキャビティを構成するミラーの反射率から決定できるが、実際には光路の非理想性や、本研究のようにキャビティ内部に窓が介在する場合は窓における損失があり、理想値から低下する。定量的な吸収測定には実効光路長を精度良く決定する必要があるため、ここでは近紫外から可視域の広範囲において特徴的な吸収を持つ二酸化窒素の吸収を参照として実効光路長を求めた。その結果、波長280-420nmにおいて60-240cmの実効光路長を得た。単経路の光路長は5cmであるため、吸収を12-48倍に増幅して検出することが可能である。

また、計測系の帯域幅はおよそ1MHzであり、信号は10MS/s以上のサンプリングレートで集録した。吸収測定の時間分解能は、衝撃波管内での光路幅と衝撃波の通過速度に左右される。本装置における時間分解能は5 μ s以下であり、高速反応の追跡に十分な性能を有している。

(2) 高温反応への適用性評価

高温反応への適用性を評価するために、ホルムアルデヒドの高温場での吸収スペクトルの測定と反応追跡を行った。ホルムアルデヒドは炭化水素の酸化過程における重要な

中間体であり、近紫外領域に構造を持ったブロードな吸収を有する。ここでは、1,3,5-トリオキサンの熱分解によりホルムアルデヒドを生成し、吸収スペクトルを測定するとともに、高温での分解挙動を追跡した[発表論文(2)、学会発表(2)(5)]。

測定例として、反射衝撃波背後の圧力100kPa、温度1708Kの条件において、アルゴンで2000ppmに希釈された1,3,5-トリオキサンを熱分解した際の過渡吸収挙動を図2に示す。ここでは反射衝撃波の通過を時間ゼロとしている。時間ゼロおよび-0.1ms付近に現れている二つの筋は、それぞれ反射および入射衝撃波の通過時の密度変化による透過光強度の過渡変動(シュリーレンスパイク)である。反射衝撃波通過後、生成したホルムアルデヒドが時間とともに分解・消費されていく様子が観測されている。吸収量の時間減衰は、既知の分解速度定数を用いることで精度良く再現でき、従って本手法により高温反応の速度定数を精度よく決定できることが確認された。また、吸収スペクトルにはいくつかの振動バンド構造が現れている。これらはホルムアルデヒドの知られている吸収構造と一致している。高温域での定量的な吸収スペクトルの計測例は稀であり、従って本装置は高温の分光研究にも有効であることが示された。

また、二酸化窒素およびニトロメタンについても同様に高温域での熱分解挙動を追跡しており、いずれにおいても本手法の優れた適用性を裏付ける結果を得た[発表論文(1)、学会発表(1)(4)]。

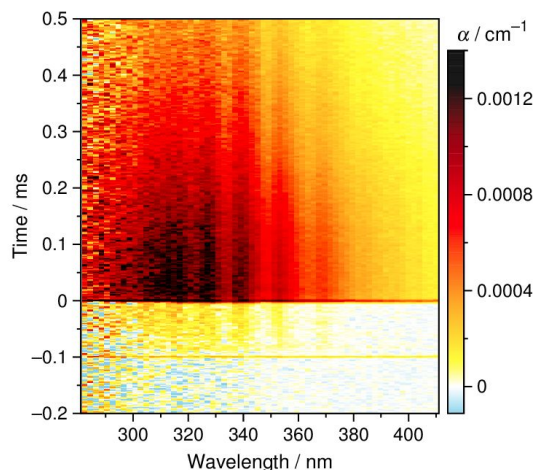


図2. 衝撃波背後での1,3,5-トリオキサンの熱分解に伴う過渡吸収スペクトルの例

(3) 炭化水素ラジカル高温反応への適用

二つの適用例を記す。一つ目はベンジルラジカルの熱分解である。ベンジルラジカルは、実用燃料に含まれる代表的な芳香族成分であるトルエンから生成する重要な反応中間体であるが、その分解反応機構は極めて複雑であり、断片的な情報が報告されているのみ

である。本研究では、ベンジルラジカルの熱分解反応に関する新たな知見を得るための試みとして、波長域 280-410 nm における過渡吸収スペクトルを計測した。スペクトルからは、ベンジルラジカルの分解による減衰挙動だけでなく、過渡的な反応中間体の存在が確認された。その吸収スペクトル形状から、分子内に 5 員環を有するフルベナレンやフルベナレニルラジカルが生成していることが示唆された。フルベナレニルラジカルは燃焼における芳香族の成長に關与する重要なラジカルであると提案されており、本結果は、その生成機構の片鱗を明らかにするものである [学会発表(3)]。

二つ目の適用例はアニソールの熱分解である。アニソールの研究は二つの意義がある。一つは、リグニンを主成分とするバイオマスの燃焼を理解するためのモデル化合物としての重要性である。アニソールはフェノキシ基を有する最も単純な炭化水素化合物であるため、その熱分解反応機構を解明することはフェノール性高分子であるリグニンの分解挙動を理解する手掛りとなる。もう一つの意義は、燃焼における芳香族成長の重要な前駆体とされている、シクロペンタジエニルラジカルの生成挙動に關係する。最も単純な芳香族ラジカルであるフェニルラジカルの酸化ではフェノキシラジカルが生成するが、このラジカルはシクロペンタジエニルラジカルに分解することが提案されている。シクロペンタジエニルラジカルは自己反応により 2 環芳香族であるナフタレンを生成すると予想されており、従って芳香族成長の重要な過程を担うと考えられている。アニソールの熱分解ではフェノキシラジカルが生成するため、上記の反応を追跡するための適した系であるといえる。開発した手法を用いてアニソール熱分解後の過渡吸収スペクトルを計測したところ、フェノキシラジカルおよびシクロペンタジエニルラジカルに歸属すると考えられる吸収を観測することに成功した [学会発表(2)]。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

- (1) Akira Matsugi and Hiroumi Shiina, “Thermal Decomposition of Nitromethane and Reaction between CH_3 and NO_2 ”, *J. Phys. Chem. A*, 掲載決定, DOI: 10.1021/acs.jpca.7b03056, 査読有。
- (2) Akira Matsugi, Hiroumi Shiina, Tatsuo Oguchi, and Kazuo Takahashi, “Time-Resolved Broadband Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy behind Shock Waves”, *J. Phys. Chem. A* 120 (2016) 2070-2077. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b01069, 査読有。
- (3) Akira Matsugi, “Collisional energy transfer in

polyatomic molecules at high temperatures: Master equation analysis of vibrational relaxation of shock-heated alkanes”, *Chem. Phys. Lett.* 635 (2015) 295-300. DOI: 10.1016/j.cplett.2015.06.084, 査読有。

[学会発表](計 5 件)

- (1) 松木 亮・椎名 拓海, 「ニトロメタンの気相熱分解と生成物の再結合反応」, 平成 28 年度衝撃波シンポジウム, 2017 年 3 月 8 日、ヴェルク横須賀(神奈川県横須賀市)。
- (2) Akira Matsugi, “A Sensitive and Broadband Transient Absorption Spectroscopy for High-Temperature Reaction Kinetics”, International Discussion Meeting on Chemical Kinetics for Aerospace Applications, 2016.12.9, Bangalore, India.
- (3) 松木 亮, 「ベンジルラジカルの熱分解について」, 第 54 回燃焼シンポジウム, 2016 年 11 月 23 日、仙台国際センター(宮城県仙台市)。
- (4) Akira Matsugi and Hiroumi Shiina, “Thermal Decomposition of Nitromethane Studied by Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy behind Shock Waves”, 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (第 32 回化学反応討論会), 2016 年 6 月 2 日、大宮ソニックシティ(埼玉県大宮市)。
- (5) 松木 亮・椎名 拓海・小口 達夫・高橋 和夫, 「衝撃波管/時間分解広帯域キャピティ増幅吸収分光法」, 平成 27 年度衝撃波シンポジウム, 2016 年 3 月 9 日、熊本大学(熊本県熊本市)。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松木 亮 (Akira Matsugi)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・

安全科学研究部門・主任研究員

研究者番号: 90634668