

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K13709

研究課題名(和文)高繰り返し型衝撃波管を活用した燃焼反応の分光学的追跡

研究課題名(英文)Kinetic spectroscopy of combustion reactions using a high-repetition-rate shock tube

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・エネルギー・環境領域・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)：高温環境下で進行する気相化学反応の研究のための実験装置の開発等を行った。特に、既存装置であるピストン駆動式無隔膜衝撃波管装置を改良し、繰り返し運転の自動化による実験の効率化を行うとともに、新規の小型高繰り返し型衝撃波管の開発および性能検証を行った。これらの改良、開発により、高温化における化学反応中間体の高感度検出が可能となった。化学種の検出方法としては過渡吸収分光法および時間分解レーザー誘起蛍光法を実装し、燃焼反応に関わるラジカル種や芳香族化合物の高温反応挙動を観測し、速度定数や反応メカニズムを解明した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化合物の燃焼や熱分解において進行する高温化学反応の進行速度やメカニズムを解明することは、物理化学の基礎のみならず、燃焼機関等多くの応用にとって重要な課題である。しかし高温条件下で化学反応を観測する方法は限られており、得られる実験データは限定的である。本研究において、様々な反応中間体を感度良く観測できる実験装置を開発したことにより、これまで観測されてこなかった高温反応を対象とした実験が可能となった。これは、今後の高温反応研究の発展に貢献する成果である。

研究成果の概要(英文)：Experimental apparatuses for high-temperature kinetic studies are developed. In particular, the existing piston-driven, diaphragm-less shock tube has been modified to improve the efficiency of experiments by automating the repetitive operation. Furthermore, a novel, small-sized high-repetition-rate shock tube has been developed and its performance has been examined. These improvements and developments have made it possible to detect reaction intermediates at high temperatures with high sensitivity. Transient absorption spectroscopy and time-resolved laser-induced fluorescence methods have been implemented for the detection of chemical species, and the high-temperature reaction behavior of radical species and aromatic compounds involved in combustion have been observed to elucidate the rate constants and reaction mechanisms.

研究分野：化学反応論

キーワード：高温化学反応 化学反応論 衝撃波管 過渡吸収分光 レーザー誘起蛍光

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

化学反応モデルを用いた数値シミュレーションは、様々な化合物の燃焼性の予測に活用されている。燃焼における化学反応を理解することは、燃焼現象を定量的に予測する技術の開発に不可欠な要素である。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」を用いた数値シミュレーションにより、様々な化合物・条件における層流燃焼速度や均一系の着火現象を、再現または予測することが可能になりつつある。さらに近年では、計算機の性能向上と計算手法の発達により、数値シミュレーションにおいて化学反応と流体现象を同時に扱うことが現実的となり、実規模の燃焼を定量的に予測するための基礎が固められ始めている。しかし一部の化合物を除き、十分な定量性を有する化学反応モデルは未だ構築されていない。その主要因として、高温場において十分な感度で検出可能な活性種・反応中間体の種類が限られており、実験的に得られる反応速度定数が不足している、あるいはその精度が不十分であることが挙げられる。

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、反応に参与するラジカルなどの活性種を検出し、その過渡挙動を追跡する必要があるが、衝撃波管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る。高温反応の追跡のため、これまで衝撃波管実験で用いられてきた代表的な化学種検出手法としては、共鳴吸収分光法や、レーザー等の光源を用いた過渡吸収分光法・周波数変調分光法等が挙げられる。これらの手法は対象化学種を分光学的に直接追跡できるため、高温反応研究における主流であった。しかし、反応追跡に適した高感度検出が可能である化学種は原子あるいは一部の二ないし三原子分子のみである。さらに衝撃波管の特性上、シグナルの積算による精度(S/N比)向上が困難であるため、これらの化学種についても得られる速度定数の精度は限られる。このように、従来の衝撃波管装置と検出法では、その特性上、追跡可能な化学反応の種類が非常に限られていた。

### 2. 研究の目的

本課題では、上に挙げた衝撃波管の欠点を克服すべく、高速で繰り返し測定が可能な「小型高繰り返し型衝撃波管装置」を構築し、同装置を過渡吸収分光法やレーザー誘起蛍光法といった検出手法と組み合わせることで、従来法に比べ飛躍的に高い感度での反応中間体等の過渡挙動追跡を実現することを目的とした。さらに、課題代表者がこれまで開発してきた従来型の無隔膜型衝撃波管についても主要な運転動作を自動化し、繰り返し性能を向上させることで、より高感度での反応追跡の実現を試みた。

### 3. 研究の方法

衝撃波管実験において高い繰り返し頻度を実現するためには、衝撃波管そのものを小型化し排気に要する時間を短縮する必要がある。開発した装置の概略図を図1に示す。

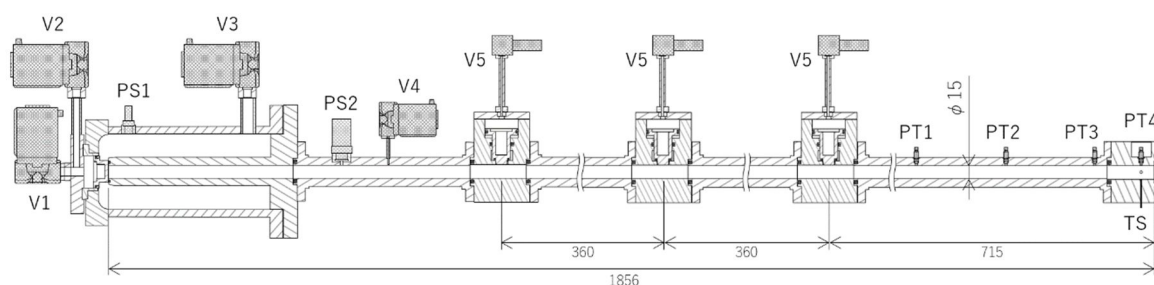


図1 .小型高繰り返し衝撃波管装置(V1-5: 電磁弁, PS,PT: 圧力センサー, TS: 温度センサー)

本装置では衝撃波管の高圧室と低圧室をピストンで隔てており、高圧室には電磁弁 V3 からヘリウムガスを、低圧室には電磁弁 V4 からアルゴンガスで希釈した試料ガスを、それぞれ供給する。各室の充填圧は圧力センサー PS1 および PS2 により測定する。低圧室は内径 15 mm、長さ 1856 mm であり、三か所に高速排気のためのピストン作動式バルブを備える。それぞれのバルブの開口は 10 mm であり、4 ポート式電磁弁 V5 により圧縮ガスを供給および排気することでピストンを作動し開閉を行う。電磁弁(V1 および V2)の操作により、高圧室と低圧室を隔てるピストンの背後に充填した圧縮ガスを急速排気することでピストンを後退させ、衝撃波を発生させる。衝撃波が管末端の壁で反射した後、その反射波の背後で加熱された試料ガスを対象として後述の計測を行った。その後直ちに当該ピストンを元の位置に戻し、ピストン作動式バルブを開くことで低圧室の残留ガスを排気する。真空排気にはドライルーツポンプを用い、約 4 秒間排気した後、次の試料ガスを充填する。排気、充填、および実験の一連の過程は 5 秒で完結するため、0.2 Hz の周期で繰り返し測定が可能である。

入射衝撃波速度は管端近くに設置された4つの圧力センサーPT1-4を用いて測定する。内径が小さいため、入射衝撃波背後に形成される境界層の影響を考慮し、反射衝撃波背後の状態量を求める。

実験方法としては、低圧室末端から15 mmの位置に観測窓を設け、重水素ランプを用いた紫外吸収分光法およびNd:YAGレーザーを用いたレーザー誘起蛍光法を適用した。紫外吸収分光では、管内を通過した光を分光した後、波長200-300 nmの光を光電子増倍管によって検出した。レーザー誘起蛍光法では波長266 nmのナノ秒パルスレーザーを上述の窓から入射させ、発生した蛍光を管末端部の観測窓を通して光電子増倍管により検出した。

性能評価実験として、紫外領域に吸収を持ち、その高温での吸収断面積が既知であるCF<sub>2</sub>ラジカルの測定を行った。また、同ラジカルは266 nmでのレーザー誘起蛍光により検出可能であるため、レーザー誘起蛍光法の実験にも用いた。

#### 4. 研究成果

まず、開発した小型高繰り返し型衝撃波管装置の繰り返し性および再現性の例を記す。試料として100 ppmの*c*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/Arを用い、初期圧  $p_1 = 5$  kPa として500回繰り返し実験を行った時の反射衝撃波背後の温度  $T_5$  および圧力  $p_5$  の履歴を図2に示す。まず  $T_5 \approx 1800$  Kとなるよう高圧室圧力  $p_4$  を設定し、200回目で  $p_4$  を増加させ  $T_5 \approx 2200$  Kとし、300回目で  $p_4$  を元の値にもどしている。同じ条件で繰り返し実験を行った際の  $T_5$  の標準偏差は  $T_5 \approx 1800$  Kで16 K、 $T_5 \approx 2200$  Kで18 Kであり、概ね1%未満の再現性を確認した。また、一度  $p_4$  を変更したあと元の値に戻した場合でも元の  $T_5$  と同じ値を得ることができており、条件変更に対する再現性も確認できた。また、本装置は特段のメンテナンスや部品交換等をせずに20000回以上続けて実験可能であることを確認しており、十分な繰り返し性を有する。

次に、 $T_5 = 1800$  Kにおいて測定された吸収係数の時間履歴を図3に示す。吸収係数は単位長さ当たりの吸収量であり、CF<sub>2</sub>濃度と吸収断面積の積である。ここでは波長234-267 nmにおける平均値を用いている。図には400回積算した平均値を示してある。反射衝撃波の通過を時間ゼロとしており、観測位置における圧力センサーPT4の出力  $p_{sig}$  もあわせて示す。*c*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>は1600 K以上では直ちに熱分解し、4倍量のCF<sub>2</sub>ラジカルを生成する。従って反射衝撃波通過後の吸収は400 ppmのCF<sub>2</sub>ラジカルによるものである。この条件下ではCF<sub>2</sub>ラジカルはほとんど反応しないため、その時間履歴は約0.3 ms経過するまで平坦である。0.3 ms時点で圧力がやや増加し、それを反映するように吸収も増加している。これは衝撃波管の非理想性によるものであると考えられる。従って、反射衝撃波通過後約0.3 msの間は一定温度で反応の計測が可能であると言える。吸収係数から求められた吸収断面積についても、文献と一致する値が得られた。反射衝撃波背後の気体密度が正確に定められていると言える。

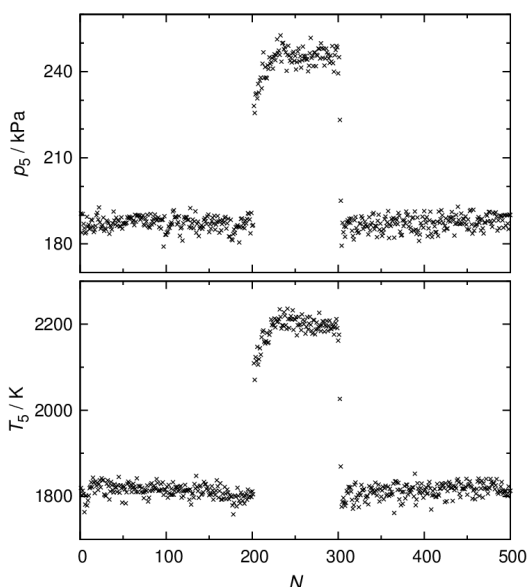


図2. 初期圧力5 kPaにて500回繰り返し実験を行った時の反射衝撃波背後の温度圧力の履歴

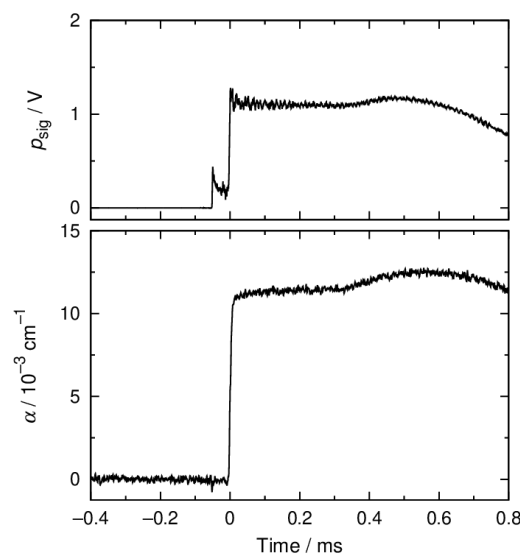


図3. *c*-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>熱分解時のCF<sub>2</sub>による吸収係数の時間履歴(下;  $T_5 = 1800$  K, 400回積算)と圧力センサーの信号(上)

さらに  $T_5$  の値が妥当であることを検証すれば、反射衝撃波背後の状態量が正確であることを確認できる。その検証のために、温度に強く依存するCHF<sub>3</sub>熱分解の速度定数を測定した。CHF<sub>3</sub>の熱分解は多数の測定例があり、その速度定数はほぼ確立している。 $T_5 = 1800$  Kで200 ppmのCHF<sub>3</sub>を熱分解させ、生成したCF<sub>2</sub>ラジカルによる吸収を測定した。結果を図4に示す。CHF<sub>3</sub>はほぼ排他的にCF<sub>2</sub>とHFに分解するため、CF<sub>2</sub>濃度の時間履歴からCHF<sub>3</sub>熱分解の速度定数を求めるこ

とができる。その結果図4の条件では、その値は  $1.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  と求まり文献値と一致した。また、 $T_5 = 1880 \text{ K}$  において 8 ppb の  $\text{CHF}_3$  を熱分解させたときのレーザー誘起蛍光法による  $\text{CF}_2$  検出結果を図5に示す。この場合の熱分解速度定数は  $2.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  であり、こちらも文献値と一致した。従って衝撃波背後の温度が妥当であることが確認できた。

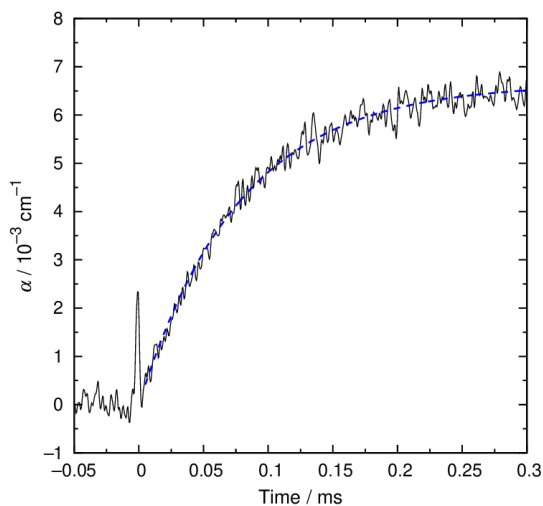


図4 .  $\text{CHF}_3$  熱分解時の  $\text{CF}_2$  による吸収係数の時間履歴(実線;  $T_5 = 1800 \text{ K}$ , 135 回積算)と速度式によるフィッティング結果(鎖線)

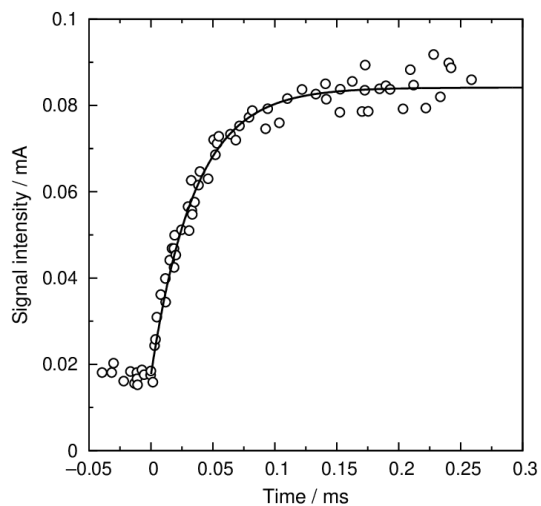


図5 .  $\text{CHF}_3$  熱分解時の  $\text{CF}_2$  によるレーザー誘起蛍光シグナル(丸;  $T_5 = 1880 \text{ K}$ )と速度式によるフィッティング結果(実線)

上記の性能検証実験の結果、本装置を用いて紫外吸収分光法およびレーザー誘起蛍光法による高温反応の研究が可能であることが実証された。これらの手法は炭化水素ラジカルや芳香族化合物など、燃焼における重要な高温反応を追跡するのに適しており、ベンジルラジカル、アリルラジカル、プロパルギルラジカル、トルエン、エチルベンゼンなどを含む化学種の反応速度定数および反応メカニズムの解明に活用される。また、本装置の開発過程で構築された衝撃波操作機構の一部を、既存の無隔膜型衝撃波管に応用することで、主要な運転動作を自動化することができ、繰り返し性能を向上させた。これにより当該装置においてもより高感度での反応追跡が可能となった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 124
2. 論文標題 Thermal Decomposition of Benzyl Radicals: Kinetics and Spectroscopy in a Shock Tube	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 824-835
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.9b10705	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 91
2. 論文標題 A high-repetition-rate shock tube for transient absorption and laser-induced fluorescence studies of high-temperature chemical kinetics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 54101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0007394	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 123
2. 論文標題 Origin of Bath Gas Dependence in Unimolecular Reaction Rates	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 770
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpca.8b11081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akira Matsugi, Hiroumi Shiina	4. 巻 707
2. 論文標題 Kinetics of the thermal decomposition of CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 140-143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2018.07.054	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Matsugi	4. 巻 225
2. 論文標題 Modeling third-body effects in the thermal decomposition of H2O2	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Combustion and Flame	6. 最初と最後の頁 444-452
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.combustflame.2020.11.019	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Akira Matsugi
2. 発表標題 Third-body effects in thermal unimolecular reactions
3. 学会等名 第35回化学反応討論会 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松木 亮
2. 発表標題 化学反応の第三体効果を計算する試みと反応モデルへの実装について: $H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$
3. 学会等名 第57回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Matsugi
2. 発表標題 Collision models for use in master equation analysis of unimolecular reactions
3. 学会等名 The 256th ACS National Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------