

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月3日現在

機関番号：10106

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760141

研究課題名（和文） レーザラマン分光法による火炎内における炭素質PMの成長挙動と構造形態の解析

研究課題名（英文） Analysis of growth characteristic and structure morphology of carbonaceous PM within a flame by laser Raman spectroscopy

研究代表者

林田 和宏 (HAYASHIDA KAZUHIRO)

北見工業大学・工学部・准教授

研究者番号：80369941

研究成果の概要（和文）： 層流拡散火炎を対象として、レーザ分光計測による燃料、多環芳香族炭化水素（PAHs）、炭素質PM（すす）およびOHの火炎内分布のデータを基に、火炎内における炭素質PMの履歴を評価した。さらに、火炎内の炭素質PMをプローブで採取し、レーザラマン分光法で炭素構造を解析した。その結果、火炎下流に行くに従い炭素質PMを構成する結晶子サイズとアモルファス炭素が増加するものの、OHが存在する領域に入ると、酸化により結晶子サイズとアモルファス炭素が同時に減少することが分かった。これらの結果から、火炎内における炭素質PMの履歴がその炭素構造に強く影響することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）： To clarify the behavior of carbonaceous PM (soot) within a diffusion flame, soot growth and oxidation history was evaluated based on spatial distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), soot and OH within a flame obtained by laser spectroscopy. Furthermore, soot was sampled along the flame axis by using a sampling probe. Soot nanostructure such as graphitic crystallite size and amorphous carbon content was characterized by using laser Raman spectroscopy. The soot Raman spectra show that both graphitic crystallite size and amorphous carbon content in soot were increasing during the soot growth process. Meanwhile in the soot oxidation process by OH, the crystallite size and the amorphous carbon content decrease simultaneously. These results suggest that the soot formation and oxidation history within the flame strongly affects the soot nanostructure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学，熱工学

キーワード：燃焼

1. 研究開始当初の背景

ディーゼル機関から排出される粒子状物質（PM: Particulate matter）は、燃料の不

完全燃焼に起因して生成する有害物質である。ディーゼルPMは主に炭素質PM(すす)、可溶性有機成分（SOF: Soluble organic

fraction) およびサルフェートで構成され、その大気への放出は生体に悪影響を及ぼすと同時に地球温暖化を加速する一因ともなる。近年はコモンレール式燃料噴射システムやターボ過給等の燃焼改善技術により、エンジンから排出されるPMの大幅な低減が実現されているものの、PM排出をゼロにすることは困難であるため、ディーゼル車にはエンジンアウトのPMを捕集するディーゼル微粒子除去フィルタ (DPF: Diesel particulate filter) が装備されている。DPFに捕集されたPMは、酸素(O₂)あるいは二酸化窒素(NO₂)にて連続的に酸化除去(連続再生)されるが、排気温度の低い機関運転条件では連続再生が成立しないため、DPFに堆積したPMを強制的に酸化処理(強制再生)する必要がある。強制再生はDPFを加熱昇温することで実行されるが、これには多くのエネルギーを要するため、強制再生の回数や再生に掛かる時間が増えるほどディーゼル車の燃費に悪影響を及ぼす。

2. 研究の目的

炭素質PMの酸化反応性は、炭素質PMを構成する炭素結晶子のサイズや層間距離、屈曲度といったnmオーダーのナノ構造で異なり、グラファイト化の進んだ結晶子サイズの大きい炭素質PMほど酸化反応性が低いことが知られている。炭素質PMの燃焼性はDPFの再生エネルギーに直接影響を及ぼし、グラファイト化度の高い硬質のPMが多いほどDPF再生時間や再生回数が増加するため、再生に要するエネルギーが増加しディーゼル車の燃費悪化につながる。さらには、DPF内部で酸化処理しきれなかった硬質のPMが大気中に放出される懸念もあり、今後は炭素質PMのグラファイト化を抑制する燃焼技術の開発が求められるものと推測される。

燃焼により生成される炭素質PMの構造形態は、燃料性状やエンジン内部における温度や圧力、混合気濃度等の燃焼で変化するものと考えられるが、その詳細については不明な点が多く、比較的単純な気体燃料の火炎においてもその詳細は明確ではない。

そこで本研究では、単純な層流拡散火炎を対象として、レーザ分光計測で得られた燃料、多環芳香族炭化水素 (PAHs)、炭素質PMおよびOHの火炎内分布のデータを基に、火炎内における炭素質PMの履歴を評価した。さらに、火炎内の炭素質PMをプローブで採取し、レーザラマン分光法でその炭素構造を解析することで、火炎内における炭素質PMの履歴と炭素構造の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

測定対象火炎は、プロパンを燃料とする層

流拡散火炎である。燃料は内径6mmのステンレス円管より鉛直上方に噴出させ、火炎長さが30mm(燃料流量0.05L/min)となるようにした。また、火炎の安定化を図るために、火炎周囲に四分円ノズルで整流した空気流を形成した。

燃料、PAHs、OHおよびPMの分布は、それぞれレーザラマン散乱法、レーザ誘起蛍光法(LIF)およびレーザ誘起赤熱発光法(LII)で測定した過去のデータで把握した。

炭素質PMの炭素構造はレーザラマン分光法で評価した。試料となる炭素質PMは、火炎中心軸上の各高さの炭素質PMをプローブで石英フィルタ上に採取した。

使用したレーザラマン分光装置の構成を図1に示す。光源には488nmのレーザ光が得られるAr⁺レーザを使用した。レーザから照射される光を、レーザラインフィルタで488nm以外の光を除去した後にプリズムで屈折させ、レンズで集光して炭素質PMに照射した。そして、炭素質PMからの後方ラマン散乱光を分光器でスペクトルに分解し、CCDカメラで撮影した。なお、分光器手前にはノッチフィルタを設置し、強度の強いレイリー散乱光とミー散乱光をカットした。

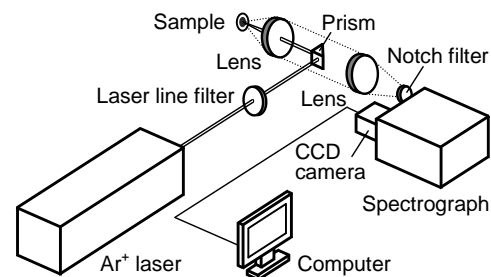


図1 レーザラマン分光装置

4. 研究成果

(1) ラマンスペクトルの解析

炭素質PMにレーザ光を照射して得られるラマンスペクトルの例として、ノズルからの距離 $z=16$ mmの位置で採取した炭素質PMのスペクトルを図2に示す。ラマンスペクトルは、炭素の振動モードの違いによる5つのバンド(Gバンド、Dバンド、D₂~D₄バンド)で構成されるとされ、各バンド成分はプロファイルフィッティングにより分離することができる。このようにして分離した各バンドの強度 I を用いて求められる I_D/I_G と I_{D3}/I_G は、それぞれ、試料のグラファイト結晶子サイズとアモルファス炭素の含有割合を反映すると考えられている。本研究では、 I_D/I_G と I_{D3}/I_G から炭素質PMのグラファイト化とアモルファス炭素割合を評価した。

(2) 測定対象火炎の火炎構造

図3に燃料、PAHs、炭素質PM(soot)、

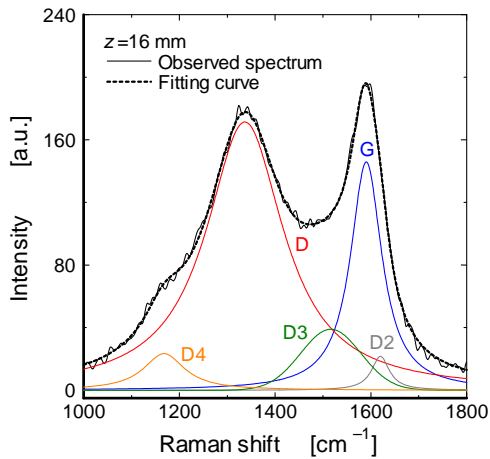


図2 炭素質PMのラマンスペクトル

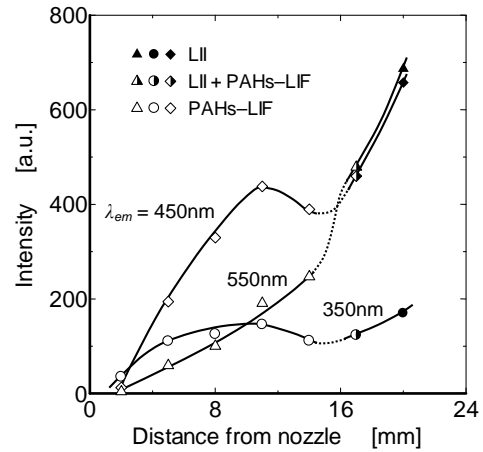


図4 レーザ誘起発光強度の変化

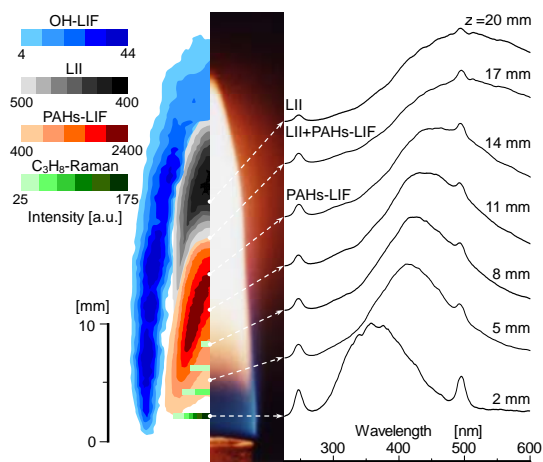


図3 測定対象火炎の火炎構造

OHの濃度分布、および火炎軸上の各位置にレーザ光を照射して得られるレーザ誘起発光スペクトルを火炎写真と併せて示す。これより、ノズル出口より燃料が減少する一方でPAHsが増加し、PAHsは未燃領域に広く分布していることが分かる。炭素質PMはPAHsの下流で形成され、PAHsと炭素質PMを取り囲むようにOHが分布している。

ノズルからの距離 $z=2\sim 14$ mmのレーザ誘起発光スペクトルはPAHsの蛍光スペクトルであり、火炎下流に行くほどピーク波長が長波長側にシフトしている。PAHsの蛍光は、その分子量が大きいほどスペクトルのピーク波長が長波長側に位置することから、図に示されるスペクトルのプロファイル変化は、火炎内におけるPAHsの成長を表すものと理解できる。図3に示したレーザ誘起発光スペクトルの波長 $\lambda_{em}=350$ nm, 450 nm および 550 nmの発光強度の、ノズルからの距離による変化を図4に示す。これより、ノズルからの距離が11 mmまではいずれの波長の発光強度も増加していることが分かる。 $\lambda_{em}=350$ nmよりも450 nmの方が発光強度

の増加率が高く、火炎内におけるPAHsの濃度および分子量の増加を表すものと考えられる。また、ノズルからの距離11~14 mmにかけて350 nmと450 nmの発光強度が減少しているが、これはより分子量の大きなPAHsの形成およびこの波長付近に蛍光を発するPAHsのクラスタリングによる核形成を示唆するものと考えられる。すなわち、この波長域に蛍光を発する炭素数が20~24程度の大きさのPAHsのクラスタリングにより炭素質PMの核が形成されるものと推測される。なお、芳香族のエキシマは可視域にブロードな蛍光を発することが知られており、クラスタリングしたPAHsがレーザ光を吸収してエキシマとなり蛍光を発したため、550 nmの発光強度については11 mmを超えても増加を続けたと解釈することができる。

(3) 火炎内における炭素質PMの構造変化

火炎軸上で採取した炭素質PMのラマンスペクトルとプロファイルフィッティングの結果を図5に示す。これより、GバンドとD3バンドの強度が火炎内で変化する様子を確認できる。

図6に I_D/I_G と I_{D3}/I_G の火炎高さによる変化および燃料、PAHs、炭素質PM、OHの火炎軸上の濃度分布を示す。 I_D/I_G と I_{D3}/I_G ともに、ノズルからの距離が22 mmまではその値が上昇しているが、これは、結晶子サイズの増大とアモルファス炭素の増加を表している。この領域での結晶子サイズの増大は、火炎温度等を考慮すると、水素引き抜きアセチレン付加反応(HACA)機構による炭素質PMの表面成長が主な理由と推察される。

ノズルからの距離が22 mmを超えると I_D/I_G 、 I_{D3}/I_G とも減少に転じており、結晶子サイズが縮小するとともに、アモルファス炭素が減少する様子が伺える。OHに注目すると、22 mm付近よりその濃度が大きく増加しており、アモルファス炭素は、OHを代

表とする酸化剤との反応によって減少したものと推測される。一方、結晶子については、結晶子側面（エッジ面）が酸化を受けることで、火炎下流に行くに従い徐々に結晶子サイズが縮小したと解釈することができる。

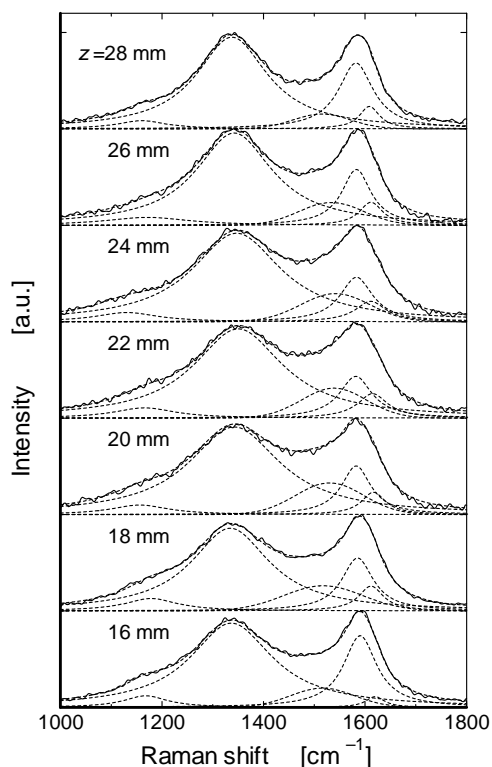


図5 ラマンスペクトルの変化

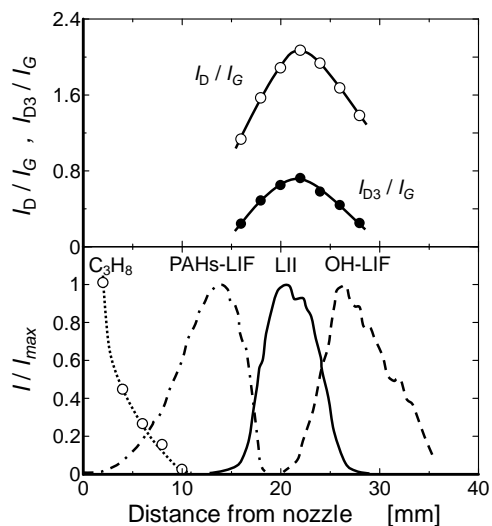


図6 I_b/I_G と I_{b3}/I_G の火炎高さによる変化

(4) 研究成果のまとめ

レーザ分光計測による燃料、PAHs、炭素質PMおよびOHの火炎内分布のデータを基に、火炎内における炭素質PMの履歴を評価

した。その結果、ノズル出口より燃料濃度が減少すると同時にPAHsが形成され、PAHsは火炎下流に行くに従いその濃度と分子量が増加し、炭素質PMの核生成は炭素数が20~24程度の大きさのPAHsのクラスタリングによることが示唆された。

火炎内にサンプリングした炭素質PMの炭素構造をレーザラマン分光法で解析したところ、形成された炭素質PMは火炎下流に行くに従い炭素質PMを構成する炭素結晶子が成長すると同時に炭素質PMに含まれるアモルファス炭素が増加し、そしてOHが存在する領域において両者は同時に減少することが分かった。これらの結果から、火炎内における炭素質PMの履歴がその炭素構造に強く影響することが明らかとなった。

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)

〔雑誌論文〕(計2件)

- ① 宇野昌行, 石谷博美, 林田和宏: ディーゼル排気粒子の炭素構造がその燃焼性に及ぼす影響, 寒地技術論文・報告集, 査読無, Vol. 28, pp. 421-424, (2012).
- ② Hayashida, K., Mogi, T., Amagai, K. and Arai, M.: Growth Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Dimethyl Ether Diffusion Flame, *Fuel*, 査読有, Vol. 90, Issue 2, pp. 493-498, (2011).
DOI: 10.1016/j.fuel.2010.10.012

〔学会発表〕(計4件)

- ① 林田和宏, 長岡将吾, 石谷博美: プロパン拡散火炎内におけるすす粒子のレーザ分光分析, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2012, 2012.11.17, 熊本.
- ② 宇野昌行, 石谷博美, 林田和宏: ディーゼル排気粒子の炭素構造がその燃焼性に及ぼす影響, 第28回寒地技術シンポジウム, 2012.10.31, 弘前.
- ③ 長岡将吾, 石谷博美, 林田和宏: レーザラマン分光法を用いた拡散火炎内におけるすす粒子の解析, 第49回燃焼シンポジウム, 2011.12.5, 横浜.
- ④ 宇野昌行, 長岡将吾, 石谷博美, 林田和宏: レーザラマン分光法によるすす粒子の解析, 日本機械学会北海道支部 第50回講演会, 2011.10.1, 旭川.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林田 和宏 (HAYASHIDA KAZUHIRO)
北見工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 80369941