

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05508

研究課題名(和文) プラズマ分子線源とMEMS壁面の創製によるラジカル表面反応機構の構築

研究課題名(英文) Construction of radical surface reaction mechanisms by using a newly-developed plasma molecular beam apparatus and MEMS wall surfaces

研究代表者

齋木 悠 (Saiki, Yu)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60550499

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：燃焼器の壁面には、壁への熱損失による熱的消炎効果とともに、壁面でのラジカル(活性化学種)の吸着・再結合に起因する化学的消炎効果が存在するが、化学的効果に関しては表面反応の評価が極めて難しいことから、詳細な消炎メカニズムが未解明のままにされてきた。そこで、本研究では、MEMS、プラズマ、分子線、燃焼診断技術を融合することで、ラジカル吸着反応機構を解明することを目的とした。マイクロ流路内火炎を対象としたレーザー計測および数値解析、さらに、新たに開発したプラズマ分子線散乱測定手法を駆使することで、化学的効果において最も重要な水素ラジカルの吸着反応の定量に世界で初めて成功した。

研究成果の概要(英文)：The predictions of flame quenching induced by flame-wall interaction (FWI) are of great importance for development of downsized automotive combustion engines and gas turbine combustors. In the present study, toward a precise modeling for the wall chemical quenching effect in FWI, radical adsorptions on different wall surfaces have been evaluated with MEMS, plasma, molecular beam and combustion measurement/simulation techniques. Firstly, sensitivities of adsorption rates for each radical species to the chemical effect are examined through a series of numerical simulation with detailed gas/surface chemistry. Based on the sensitivity analysis, near-wall H-atom, which is the most influential radical on the flame characteristics, is measured through two-photon absorption laser induced fluorescence in a narrow planar channel flame. In addition, for the first time, H-atom adsorptions are directly quantified by using a newly-developed plasma molecular beam scattering apparatus.

研究分野：燃焼工学

キーワード：化学的消炎効果 表面反応 MEMS 分子線 非平衡プラズマ

### 1. 研究開始当初の背景

内燃機関や工業炉をはじめ、燃焼は壁面に囲まれた状態で利用されるのが一般的である。特に、燃料の高いエネルギー密度を利用した超小型エネルギー源においては、熱電発電、熱光発電はもとより、燃料電池のための昇温・燃料改質も含め多くの場合に、極めて狭い流路での燃焼反応が必要となる。しかし、壁面に近接する火炎は壁の影響を強く受け、安定性が著しく悪化することが知られており、この壁面の消炎効果の正確な予測と制御が、種々の燃焼機器における一層の高効率化・低環境負荷化に向けて重要視されている。

壁面の消炎効果には、壁への熱損失による熱的效果とともに、壁面でのラジカル(燃焼中間生成物)の吸着・再結合反応による化学的效果が存在し得る。ただし、化学的效果に関しては、表面反応の実験的評価が極めて難しいことから、詳細な消炎メカニズムが未解明のままにされてきた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、MEMS 技術、プラズマ技術、分子線技術、燃焼診断技術を駆使することで、化学的消炎機構を解明することを目的とした MEMS プロセスにより異なる材質を持つ壁面を作成するとともに、ラジカル分子線を形成可能なプラズマ分子線装置を新たに開発し、それをを用いた分子線散乱測定により、ラジカルと壁面の吸着過程を直接的に定量することを目標とする。さらに、これに併行して、狭隘流路の燃焼場の壁面近傍においてラジカル濃度測定を行い、ラジカル吸着確率を考慮した数値シミュレーションと比較することで、化学的效果の反応モデルを構築し、種々の燃焼装置における壁面効果を予測可能な解析手法の確立を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) プラズマ分子線散乱計測法の開発

分子線散乱計測では、オリフィスから放出された真空中を直進する分子流れ(分子線)を試料表面に照射し、散乱した分子を質量分析器により検出する。これにより、衝突分子の吸着過程をはじめとした気体-表面相互作用を感度良く評価可能である。従来、本手法は、化学的に安定な分子にのみ適用されてきたが、本研究では、非平衡プラズマを活用することで、ラジカル分子線の散乱測定を可能とする分子線計測設備の構築を行った。

図 1a に、プラズマ分子線散乱計測装置を示す。主室は、直径約 600 mm、高さ約 800 mm のステンレス製円筒容器であり、タンDEM接続された速度 1600 l/s および 300 l/s のターボ分子ポンプにより排気される。残留ガスによるノイズ信号を極力抑制するために、測定時には液体窒素によりさらに圧力を下げ、 $10^{-9}$  Torr 程度の超高真空状態を保持した。

分子線は、主室に接続された3段の差動排気ラインで形成される。第1段および第2・3

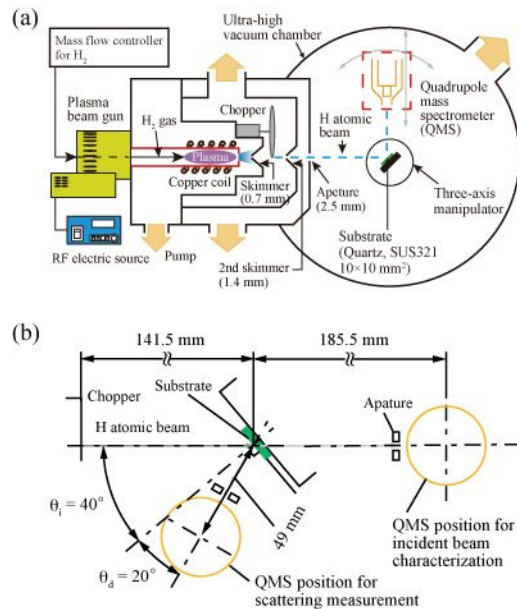


図1 プラズマ分子線散乱装置：(a) 模式図，(b) 分子線，試料壁面，QMS の位置関係

段排気室の圧力は、ターボ分子ポンプにより、それぞれ  $10^{-4}$  および  $10^{-7}$  Torr 台に保った。本実験では、後述するラジカル吸着の感度解析結果に基づき、化学的消炎効果において最も重要となる水素ラジカル(H)の吸着確率の定量を試みた。H原子の作動排気室への供給には、 $\phi 2$  mmのオリフィスを装着したPBN製円筒管およびRF電源から構成される非平衡プラズマ源を適用した。高純度の水素ガス( $H_2$ )を250 Wで駆動されるPBN放電室に供給し、プラズマ分解することで、H原子が生成される。プラズマの着火は、H自発光( $\lambda = 656$  nm)により確認した。オリフィスから噴出したH原子は、 $\phi 0.7$  mm、 $\phi 1.4$  mmのスキマーおよび $\phi 2.5$  mmのアパーチャによりこし取られ、ビーム軸に沿う速度成分を持つもののみ主室に置かれた試料壁面に照射される。また、第2段目排気室には分子線を変調するための回転式チョッパーが設置されており、これにより、壁面での散乱・吸着過程を経た $H/H_2$ の飛行時間分布(TOF分布)の取得が可能となる。ここでは、強い散乱信号を得るため、スリット開口角度が $45^\circ$ のチョッパーを用いた矩形波変調を採用した。

試料壁面は、石英基板( $10 \times 10$  mm<sup>2</sup>、厚さ  $t = 1$  mm、表面粗さ  $R_a = 1$  nm)とともに、石英基板上に実用燃焼器で多用されるステンレス(SUS321)の薄膜をMEMSプロセスにより蒸着したものをを用いた。壁面は、試料ホルダ裏面に備えたPBN/PGヒータにより所定の温度 $T_w$ まで加熱される。なお、測定に先立ち、試料を高真空下において1073 Kでアニーリングすることで、吸着物を脱離させ清浄表面を確保した。

入射および散乱した $H/H_2$ の信号は、可動式の四重極質量分析器(QMS)により検出し、変調チョッパーからQMSまでのTOF分布を取

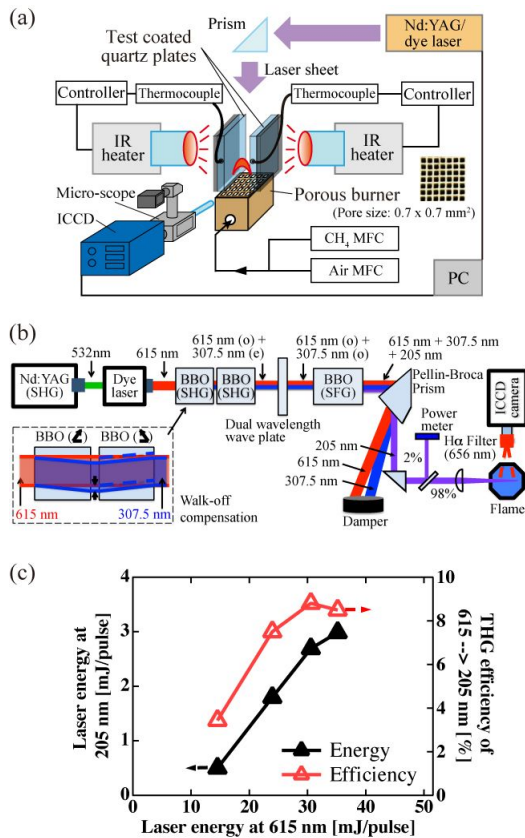


図2 H-TPLIF計測装置: (a) 模式図, (b) 光学系詳細図, (c) 三倍波変換効率.

得した. 図1bに, 入射分子線, 試料壁面およびQMSの位置関係を示す. 入射分子線の評価の際は, QMSをビーム軸上に設置し, 壁面は軸上から退避させた. 一方, 散乱計測では, 壁面を傾げることで分子線の入射角を40°に設定し, QMS位置は20°とした. また, 強い散乱信号を取得するため, QMSと壁面の距離を49mmまで近づけて測定を行った.

## (2) マイクロ流路内火炎のTPLIF計測

上述の分子線散乱計測に併行して, 平行平板に挟まれた火炎を対象とし, 2光子吸収レーザー誘起蛍光法(TPLIF)による壁面近傍でのH原子濃度測定を行った.

図2aに, 実験装置模式図を示す. 薄膜を表面に持つ2枚の石英基板(20×20mm<sup>2</sup>,  $t = 5$  mm,  $R_a = 1$  nm)を3mmの間隔で平行に配置し, ポーラスバーナーを用いてメタン・空気予混合火炎を石英板間に形成した. 壁面温度は, 黒色石英を融着した背面からの赤外線加熱により所定の値に保たれる. 薄膜の材料はSUS321とし, 膜厚を100nmと極めて薄くすることで, 熱伝導率が異なる材質でも, 熱的境界条件は等価とみなせるよう工夫した.

図2bに, H-TPLIFで用いた光学系の詳細図を示す. 励起光源には, Nd:YAG第二高調波励起の色素レーザー(Sulforhodamine640)を用い, 615nmのレーザー光を形成した. 615nmのレーザーは, 二倍波(307.5nm)生成のためのBBO結晶および三倍波(205nm)生成の

ためのBBO結晶を通過する. そして, 205nmのレーザーのみシート状にして火炎に照射し, H原子を励起した. ここで, 二倍波生成の際に, 1対のBBO結晶を用いてウォークオフを補償し, 615nmおよび307.5nmの光学路を同一とすることで, 図2cに示すように最大で8.6%の高い三倍波変換効率を得ることに成功した. また, 励起波長は, 高解像度の波長計を用いて精密に調整し,  $205.145 \pm 0.001$  nmとした. H蛍光画像は, 中心波長656.5nmのバンドパスフィルターを備えたICCDカメラにより取得される.

## (3) マイクロ流路内火炎の数値解析

ラジカル吸着の感度解析および燃焼実験との比較によるラジカル吸着係数の見積もりを目的として, 平行平板流路に形成されるメタン・空気予混合火炎の数値シミュレーションを行った. 流路高さは, 感度解析では0.7mm, 実験を模擬した解析では3mmに設定した. 壁面には等温条件( $T_w = 1273$  K)を課すとともに, ラジカル表面反応を組み込んだ.

気相反応機構は, GRI-mech3.0(53化学種, 325素反応)とし, 表面反応には, H, O, OH, CH<sub>3</sub>の4つのラジカルの吸着および再結合と安定化学種であるH<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の脱離を考慮した基礎モデルを用いた.

式(1)に, Langmuir型モデルに基づくラジカル吸着反応速度 $W_a$  [s<sup>-1</sup>]を示す.

$$W_a = \frac{P}{\Gamma \cdot \sqrt{2\pi MRT_w}} (1-\theta) S_0 \quad (1)$$

上式において,  $P$ ,  $\Gamma$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $\theta$ ,  $S_0$ は, それぞれラジカルの分圧, 表面サイト密度, 分子量, 一般気体定数, 被覆率, 初期吸着係数である. ここで, 燃焼場において, 式(1)に従うラジカルの吸着速度は最大で $10^5$  s<sup>-1</sup>程度である. 一方, 再結合・脱離の反応速度は, 遷移状態理論より約 $10^{13}$  s<sup>-1</sup>と見積もられ, 吸着速度と比較し十分大きく, 従って化学的效果は吸着反応に律速されると考えられる. そこで本計算では, 初期吸着係数 $S_0$ をパラメータとして, 各ラジカル吸着の感度解析およびH-TPLIF計測データとの比較を行った.

## 4. 研究成果

### (1) 吸着ラジカル種の感度解析

はじめに, 化学的消炎効果に対して影響の高いラジカルを選定するため, 各ラジカルの壁面への吸着速度が燃焼特性に与える効果を数値解析により調査した. 図3に, 4つの吸着ラジカルのうち, 1つのみの $S_0$ を0.001~1.0の範囲で変化させ, 残りを1.0に固定した場合のCO排出量および有効発熱量を示す. なお, 有効発熱量は, 不活性(吸着が起きない)条件の値で規格化してある. 図より, OH, O, CH<sub>3</sub>が燃焼特性に及ぼす影響は比較的小さいことが分かる. 一方で, Hに対する化学的效果の感度は極めて高く,  $S_0 = 1.0$ では,  $S_0 = 0.0001$ と比較し, CO排出量および有効

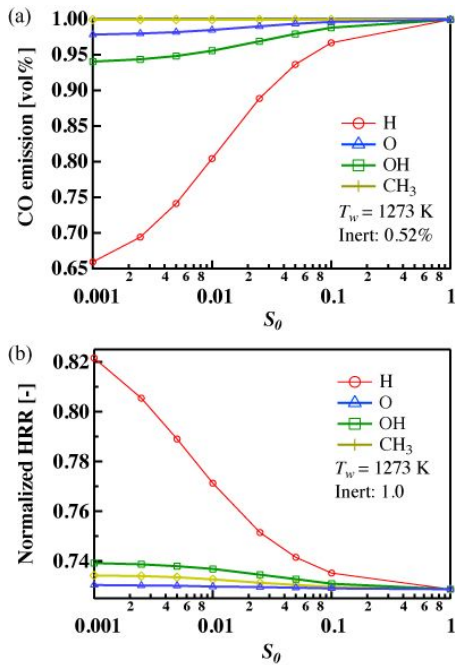


図3 ラジカル吸着の感度解析結果: (a) CO 排出量, (b) 有効発熱量.

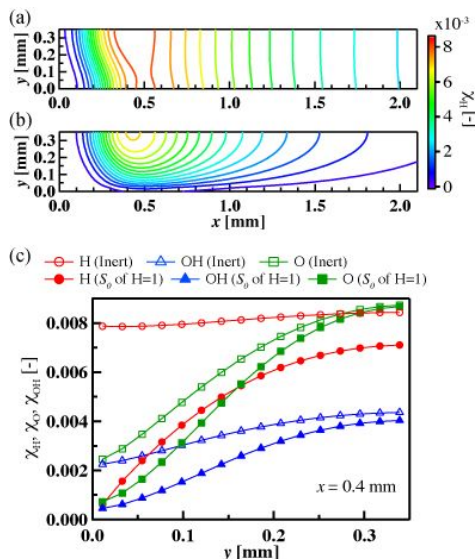


図4 Hの壁面吸着が火炎構造に及ぼす影響: (a)H分布(不活性), (b)H分布(H吸着有り), (c) H, OH, O壁垂直方向分布.

発熱量がそれぞれ約33%および13%悪化する. Hの影響を詳細に評価するため, Hの吸着のみを考慮して火炎構造の変化を調べた. 図4abに, 不活性およびH吸着条件でのH濃度分布を示す. また, 図4cに, 両条件でのH, OHおよびOの壁垂直方向分布を併せて示す. 壁への吸着により, 気相中のH濃度はチャンネル中心に及ぶ広範囲で減少することが分かる. これは, Hの拡散速度が大きいことに起因しており, Hの吸着量が多いことを示している. さらに, Hの吸着は, ラジカルが増加する上で重要となる連鎖分岐反応( $H+O_2=O+OH$ )を直接的に抑制するため, OおよびOH濃度も顕著に低減することが確認され, COの酸化反応

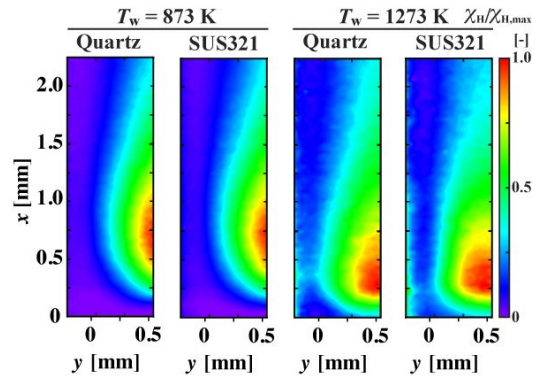


図5 異なる壁温( $T_w = 873\text{ K}$ ,  $1273\text{ K}$ )における石英・SUS壁面近傍H分布.

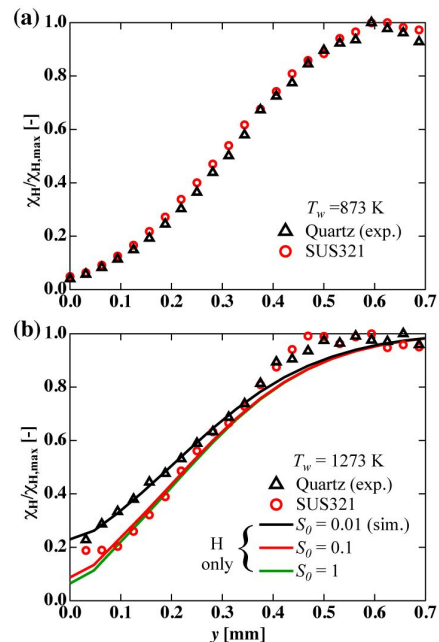


図6 H壁垂直方向分布の計測および計算結果: (a)  $T_w = 873\text{ K}$ , (b)  $T_w = 1273\text{ K}$ .

を妨げる要因にもなる.

以上の感度解析の結果を踏まえ, 本研究では, 燃焼場でのTPLIF計測およびプラズマ分子線散乱計測により, H吸着過程の解明を行うことを最優先の目標とした.

## (2) 壁面近傍火炎のH-TPLIF計測

図5に, 平行平板チャンネル内火炎においてTPLIFにより取得した,  $T_w = 873, 1273\text{ K}$ での, 石英およびSUS壁面近傍のH濃度分布を示す. なお, 壁面の位置は,  $y = 0\text{ mm}$ に相当する. 壁温が高くなることで, 熱的消炎効果が抑制され, Hが壁により近接して存在するようになることが分かる. 壁面材質の影響を詳細に考察するため, 図6に, 石英およびSUS壁面近傍のH壁垂直方向分布を示す. 壁温が低い $T_w = 873\text{ K}$ では, 熱的効果が支配的であり, 各壁面近傍のH濃度が低く, その分布に大きな違いは生じない. これに対し,  $T_w = 1273\text{ K}$ では, 化学的効果が発現し, SUS壁面上では, 石英と比較し, H濃度が顕著に低下する

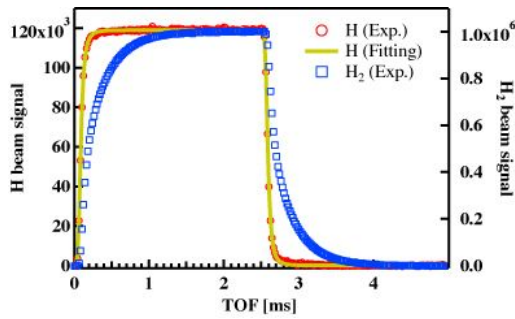


図7 H および H<sub>2</sub> 入射分子線の TOF 分布 .

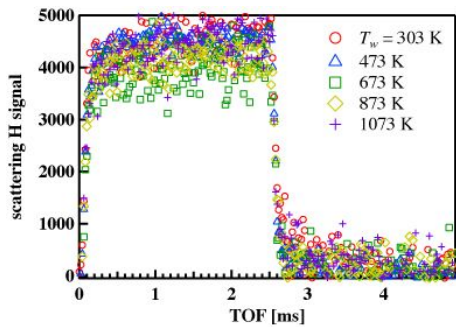


図8 石英壁面における異なる壁温での H 散乱信号 TOF 分布 .

ことが判る．ここで，各壁面でのラジカルの  $S_0$  を見積もるため，図 6b には，数値計算で得た  $S_0 = 0.01$ ,  $0.1$  および  $1.0$  の条件での H 分布を併せてプロットした．石英壁面上の H 分布は  $S_0 = 0.01$  のそれと良い一致を示すことから，石英上でも微弱ながら有為に H が吸着すると言える．一方，SUS の  $S_0$  は  $0.1 \sim 1.0$  と見積もられ，実用燃焼器で多用されるステンレスにはより強い化学的効果が存在することが明らかとなった．

(3) プラズマ分子線散乱による H 吸着計測  
前章で示した通り，燃焼場における吸着反応の同定は，実験と計算結果の比較によるものであり， $S_0$  のオーダー評価が限界である．そこで，ここでは，新たに開発したプラズマ分子線散乱測定装置を用いることで，H 吸着反応の直接的な定量を行った．

まず，本装置で得られる入射分子線の特性を評価した．Shifted Maxwell-Boltzmann 分布に基づく速度を持つ粒子群が，インパルス的に出発した場合に得られる粒子の流束に関する TOF 分布  $I_f(t)$  は，

$$I_f(t) = \text{const} \cdot \frac{L_{cd}^3}{t^5} \cdot \exp\left[-\frac{m}{2k_b T_{in}} \cdot \left(\frac{L_{cd}}{t} - u_{in}\right)^2\right] \quad (2)$$

で示される．ここで， $L_{cd}$ ， $m$ ， $k_b$ ， $T_{in}$  および  $u_{in}$  は，それぞれチョッパー・QMS 間距離，原子・分子質量，ボルツマン定数，並進温度および並進速度である．式(2)に基づき，H 入射線の  $u_{in}$  および  $T_{in}$  を，測定した TOF 分布に対するカーブフィッティングにより求めた．

図7に，実験で取得した H および H<sub>2</sub> 入射線

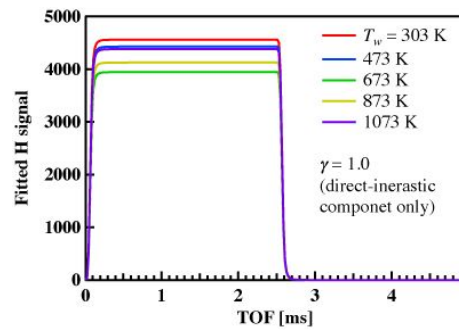


図9 H 散乱信号のフィッティングカーブ .

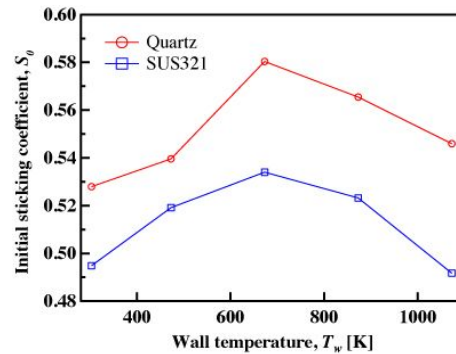


図10 石英・SUS 壁面における異なる壁温での H の吸着確率 .

の TOF 分布を示す．本装置の非平衡プラズマ源により，H<sub>2</sub> が分解され，H 原子線が形成可能なことが確認できる．また，図中に併せて示したフィッティングカーブは実験結果をよく再現できており， $u_{in} = 2348$  m/s， $T_{in} = 282$  K であることが明らかとなった．並進エネルギーは  $E_{in} = 100$  meV であり，これは 873 K の気体分子の並進エネルギーに相当する．

図8に，石英壁面に対して取得した， $T_w = 303 \sim 1073$  K における，H 散乱信号の TOF 分布を示す．H の TOF 信号強度は，弱い温度依存性を持ち， $T_w = 673$  K で極小値を持つ様子が伺える．このことは，H が石英上で有為に反応すること，また反応性が  $T_w = 673$  K で最も高くなることを示している．図9に，H 散乱信号のフィッティングカーブを示す．フィッティングの実験値に対する平均誤差は約 2.7% である．得られた入射および散乱 H/H<sub>2</sub> 信号のフィッティング結果を用いることで，H 吸着確率の算出を行った．

図10に， $T_w = 303 \sim 1073$  K における，石英および SUS 壁面での H の初期吸着係数  $S_0$  を示す．石英および SUS における  $S_0$  は， $T_w = 303, 473, 673, 873, 1073$  K において，それぞれ， $S_0 = 0.54, 0.55, 0.58, 0.57, 0.55$  および  $S_0 = 0.49, 0.52, 0.53, 0.52, 0.49$  である．前述の通り， $S_0$  は， $T_w = 473$  K で最も高くなるが，これは， $T_w < 473$  K では  $T_w$  の上昇とともに再結合の反応速度が増加するものの， $T_w > 473$  K では再結合を上回って脱離反応が促進するためと推測される．SUS 壁面の  $S_0$  の値は，燃焼実験で得られた  $S_0$  の範囲内 ( $0.1 \sim 1.0$ ) であり，良い一致を示す．

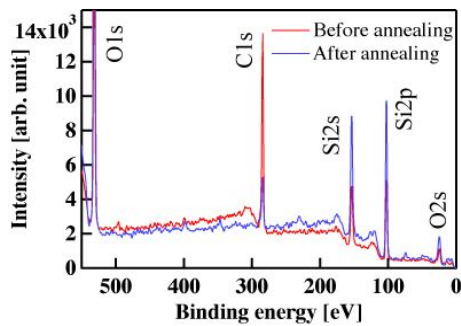


図 11 石英壁面のアニーリング前後の XPS スペクトル分布。

一方、石英壁面の  $S_0$  は、燃焼実験のそれと比較し 50 倍以上高い。ここで、図 11 に、真空下でのアニーリングの前後で取得した石英壁面の XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) スペクトルを示す。アニーリングにより、石英表面に吸着していた有機物が脱離し、C1s (炭素) のピークが顕著に減少している様子が分かる。このことは、石英壁面の反応性を決める上で、表面の清浄度が重要な要因となり得ることを示唆している。

#### (4) 結論

本研究では、MEMS、プラズマ、分子線および燃焼診断技術を融合することで、種々の燃焼装置の一層の高性能化において重要となる、壁面の化学的消炎効果の解明に取り組んだ。まず、吸着ラジカル種の感度解析を行い、H ラジカルが化学的效果において支配的な役割を担うことを示した。これに基づき、平行平板内の火炎を対象として、TPLIF による H 濃度計測および数値シミュレーションを行った。実験と計算結果の比較から、H の壁面吸着確率が、石英および SUS 壁面において、それぞれ 0.01 および 0.1 のオーダーであることを明らかにした。さらに、本課題で独自に開発したプラズマ分子線散乱測定装置を用いて、H 吸着の直接的な定量を試みた。散乱実験の結果、SUS 壁面における吸着確率は 0.5 であることが判り、燃焼実験とも良い一致を示した。一方、石英壁面では、燃焼実験と比較し 50 倍以上高い吸着確率が得られた。大気圧下の石英表面には有機物が吸着しており、本散乱実験の結果は、化学的效果のモデリングにおいて壁面の清浄度を考慮に入れる必要があることを示している。

以上、表面の清浄性に関する考察が今後の課題ではあるものの、化学的消炎において最も重要な H ラジカルの吸着反応を、燃焼実験・実機で多用される石英・SUS 壁面に対して定量・モデル化することに初めて成功した。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Fan Y., Saiki Y., Sanal S. and Suzuki Y., H-TALIF measurement for wall radical quenching modeling in microscale combustion, J. Phys.: Conf. Ser., (2018).

(査読有, 印刷中)

齋木悠, 燃焼器壁面の化学的消炎効果の解明とモデリング, 日本機械学会熱工学部門 NL, Vol. 80, pp. 2-7 (2016). (査読無, 解説)  
<https://www.jsme.or.jp/ted/NL80/>

Saiki Y., Fan Y. and Suzuki Y., Radical quenching of metal wall surface in a methane-air premixed flame, Combust. Flame, Vol. 162, pp. 4036-4045 (2015). (査読有)  
 DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.07.043

〔学会発表〕(計 10 件)

Saiki Y., Kinefuchi I., Fan Y. and Suzuki Y., Evaluation of H radical adsorption on wall surface with a plasma molecular beam scattering measurement, 37th Int. Symp. Combust. (2018).

Fan Y., Saiki Y., Sanal S. and Suzuki Y., Two-dimensional H-TALIF measurements and numerical simulation of methane flame under wall radical quenching, 37th Int. Symp. Combust. (2018).

Fan Y., Saiki Y., Sanal S. and Suzuki Y., H-TALIF measurement for wall radical quenching modeling in microscale combustion, PowerMEMS2017 (2017).

齋木悠, 杵淵郁也, 范勇, 鈴木雄二, 矩形波変調プラズマ分子線散乱法による水素吸着過程の評価, 第 54 回日本伝熱シンポジウム (2017).

齋木悠, 杵淵郁也, 范勇, 鈴木雄二, プラズマ分子線散乱法による水素ラジカル吸着の計測, 第 53 回日本伝熱シンポジウム (2016).

齋木悠, 鈴木雄二, 壁面の化学的消炎効果における吸着ラジカル種の影響, 第 52 回日本伝熱シンポジウム (2015).

〔その他〕

日本燃焼学会論文賞 (2016)

<http://www.nitech.ac.jp/honor/2016/post-35.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

齋木 悠 (SAIKI, Yu)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 60550499

##### (2) 研究協力者

杵淵 郁也 (KINEFUCHI, Ikuya)