

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14086

研究課題名（和文）多環芳香族炭化水素からのカーボンナノ粒子発生メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of Carbon Nanoparticle Formation from Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

研究代表者

松川 嘉也（Matsukawa, Yoshiya）

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：30882477

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では世界で初めてPAHのみを原料とした熱分解で生成させたすすを評価した。異なる反応サイトを持つPAHではPAHの濃度に対するすすの生成挙動が全く異なることが明らかになった。特にArmchairサイトを持つPAHであるフェナントレンを原料とした場合には、ごくわずかな濃度であってもすすが生成することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

すすは炭化水素の不完全燃焼また熱分解で生成しすすの前駆体である多環芳香族炭化水素（Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH）の核生成および表面成長によって生成する。既往の研究ではPAHを反応中間体や添加物として評価することはあったがPAHを原料に用いた検討は未だ行われていなかった。本研究では世界で初めてPAHのみを原料とした熱分解で生成させたすすを評価した。

研究成果の概要（英文）：In this study, for the first time in the world, we evaluated soot produced by pyrolysis using only PAHs as raw material. It was found that PAHs with different reaction sites showed completely different soot formation behavior in relation to PAH concentration. In particular, when phenanthrene, a PAH with an Armchair site, was used as a raw material, soot was formed even at very low concentrations.

研究分野：熱工学

キーワード：Soot PAH Pyrolysis Carbon

1. 研究開始当初の背景

気相からのカーボンナノ粒子(すす)生成の未知に迫るものである。すすおよび化学蒸着(CVD)による炭素材料の分野では、多環芳香族炭化水素(PAHs)が固体炭素の重要な前駆体の一つであることが知られている。特に炭素材料と大気汚染物質との2つの側面を持つすすは50年以上の長きにわたり世界中で研究され、気相で重合・成長したPAHsから核生成が起こり、粒子核が凝集することですす粒子となることが明らかになってきた。我々の実験的検討では、PAHを原料に添加した場合、ピレン C₁₆H₁₀などの分子量が比較的小さいPAHを添加した場合と比べ、コロネン C₂₄H₁₀を添加した場合に飛躍的にすすの生成量が大きくなった(図2)ことから、コロネンが非常に重要であることが明らかになっていった。しかしながら、具体的にどのようなPAHsがどのようなメカニズムで核となるかはさまざまな説が乱立している。不均一核生成による物理的二量化の後に結合ができるメカニズムやオリゴマー生成反応による化学反応に起因して核生成するメカニズムなどが今なお盛んに議論されている。世界中の科学者の不断の努力にもかかわらず、結論が未だ出ない理由として、シミュレーションによる検討では、ReaxFFなどの反応を考慮した分子動力学シミュレーションを行う必要があり、計算コストが高すぎるために実際の反応のタイムスケール相当の長さでのシミュレーションが困難であることが挙げられる。また実験的検討では、我々の検討を含めて、PAHのみを直接フィードしてすすを生成させた実験例が無かったことが挙げられる。従来の実験の反応場ではPAHから核生成が起こる際には数百種の化学種が混在し、数万種類の化学反応が同時並行で起こっており、支配的な因子の特定が困難であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、すすの核生成におけるPAHsの役割を定量的に明らかにすることである。すすの分野でのPAHsに関連する実験的検討は、気相でのPAHの生成機構・濃度あるいはすすから抽出したPAHsに関するものがほとんどであり、その間であり最も重要な部分、PAHsが核になるメカニズム・PAHsの反応性の実験的検討は皆無である。原料としてPAHのみ蒸発させ、N₂などの不活性ガスとともにフィードしてすすを生成させることができれば、PAHsが核になるメカニズム・PAHsの反応性を明らかにすることができ、本研究の目指すところである。なお、オートクレーブなどを利用し、液体あるいは固体のPAHsを原料として多層グラフェンを生成させる実験例は多くみられ、PAHs単独の反応性が検討されているといえる。しかし、液相や固相は分子間の距離が常に近いうえに、PAHsが積層構造をある程度保った状態であるため、その反応性は本研究で対象とする気体のPAHs同士の反応性とは大きく異なる。ゆえにそれらの知見を直接適用することはできない。

PAHは融点140以上の固体であるため、バブリングやシリンジポンプによる方法での安定フィードは極めて困難である。要求される供給速度が数百mg/h～数g/hと非常に小さいため、粉体フィーダーのスペックをはるかに外れており、仮に要求を満たすフィーダーがあったとしても、粉体が1粒落ちた瞬間と落ちない時間との時間変動があるため、精密な実験が困難である。本研究では、微量固体の気化フィードを安定して行える方法を模索する。

すすは炭化水素の不完全燃焼または熱分解で生成し、すすの前駆体である多環芳香族炭化水素の核生成および表面成長によって生成する。既往の研究では炭化水素原料に環状化合物を添加し、反応場におけるPAHの生成量を評価した実験的検討やC2-8で構成された炭化水素種からPAH生成経路の提案などが行われてきた。しかしこれらの検討のようにPAHを反応中間体や添加物として評価することはあったがPAHを原料に用いた検討は未だ行われていない。本研究ではPAHを原料とした熱分解で生成させたすすを評価する。

3. 研究の方法

初めに原料であるPAHsを気化装置と保温配管により安定フィードするための装置を製作する。その後、数種類のPAHsを原料としてすすを生成させ、PAHsの反応性および粒子核のできやすさを明らかにする。気化装置からすす生成装置までの配管は十分に保温し、露点を下回ることによるPAHsの析出が起こらないようにする。

すす生成装置の出口にオリフィスを設けたサンプリング管を設置する。希釈用N₂・2次空気流量とポンプのバランスによりサンプリング管内にわずかな負圧を作り出すことでサンプリングし、同時に希釈・クエンチすることができる。2次空気流量を変化させることで希釈率をコントロールできる。すすの粒度分布をDifferential Mobility Analyzer (DMA)およびCondensation Particle Counter (CPC)により測定し、すすが生成しない条件とわずかに生成する条件との境目(Sooting Limit)を見つける。PAHのフィード濃度に対するSooting Limitを検討することで、それぞれPAHが核の前駆体となるために必要な濃度目安が明らかになる。

4. 研究成果

図 1-3 に各実験で測定された粒度分布を示す。ナフタレン、アントラセンおよびフェナントレンのいずれの場合においても、原料濃度の増加とともに粒度分布のピークが右にシフトした。これは原料ガス内の PAH が増加したことにより核生成および表面成長が活発になり、粒子が成長したことが考えられる。また、図 3 でナフタレン(1.60×10^{-4} wt%)、アントラセン(1.65×10^{-4} wt%)およびフェナントレン(1.50×10^{-4} wt%)の粒度分布を比較すると、原料ガスの PAH 濃度がほぼ同じであるが、粒度分布の結果からすすの生成量はフェナントレン、アントラセンおよびナフタレンの順で多くなった。これは原料 PAH の芳香環の数が多くなり、分子量の大きな PAH の生成がより行われたことおよびフェナントレンが Armchair サイトが存在することからアントラセンに比べて反応性が高いために、PAH がより成長したことが考えられる。

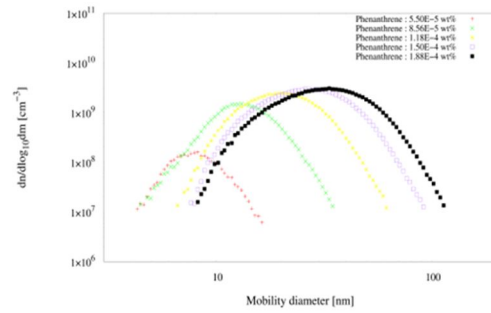
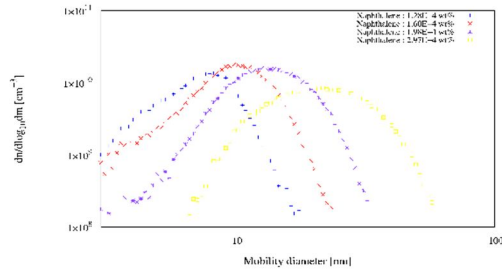


図 1 ナフタレンを原料としたすすの粒度分布

図 2 フェナントレンを原料としたすすの粒度分布

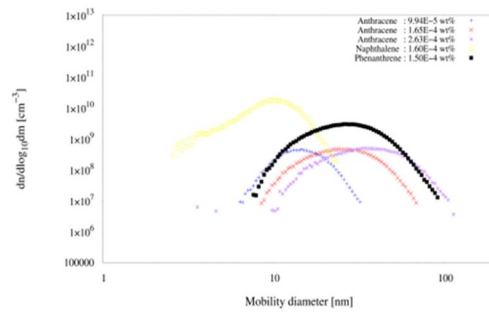


図 3 アントラセンを原料としたすすの粒度分布

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤蓮大, 松川嘉也, 青木秀之
2. 発表標題 多環芳香族炭化水素を原料とした熱分解で生じるすすについての検討
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023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
---------	---------