

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14088

研究課題名（和文）冷炎の着火・消炎過程における壁面の化学的効果の解明

研究課題名（英文）Elucidation of Wall Chemical Effects on the Cool Flame Ignition and Extinction Process

研究代表者

李 敏赫（Lee, Minhyeok）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・講師

研究者番号：80828426

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、壁面近傍の冷炎の燃焼特性に対する、燃料、壁面の化学的効果、圧力などの影響を系統的に調べた。MEMS技術を用いて調査対象の材料を壁表面に成膜することで壁面の活性を制御し、加熱壁面に燃料と酸化剤の混合気を衝突させることで、壁面安定化冷炎を形成した。冷炎中のHCHO分子の濃度変化を平面レーザー誘起蛍光法および半導体レーザー吸収分光法により計測するとともに、飛行時間型質量分析計を用いた多種化学種の同時分析を行った。その結果、金属の表面反応による低温酸化反応の抑制効果、燃料炭素鎖長の増加に伴う壁面の化学的効果の減少、燃料の種類によって異なる低温酸化反応に対する圧力の効果などを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、これまで十分に解明されていなかった壁面近傍における冷炎の燃焼特性を明らかにした。燃料、圧力、壁面材料などが冷炎に及ぼす影響に対して、系統的かつ実用的データを提供するとともに、壁面安定化冷炎という新しい実験プラットフォームを通じて冷炎現象の理解を加速させている。本研究により得られた知見は冷炎の制御の可能性を示しており、次世代型燃焼機器の開発に寄与するものでもある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we systematically investigated the effects of fuel, chemical reactivity of the wall surface, and pressure on the combustion characteristics of cool flames near wall surfaces. Wall-stabilized cool flames were formed by impinging a mixture of fuel and oxidizer on a heated wall. By depositing materials of interest on the wall surface using Microelectromechanical Systems (MEMS) technology, the chemical reactivity of the wall surface was controlled. The behavior of cool flames was identified by measuring the concentration changes of HCHO molecules using PLIF and TDLAS. Additionally, simultaneous analysis of multiple chemical species was performed using TOF-MS. The results revealed the suppressive effect of metal surface reactions on low-temperature oxidation reactions, the decrease in wall chemical effects with increasing fuel carbon chain length, and the varying effects of pressure on low-temperature oxidation reactions depending on the type of fuel.

研究分野：燃焼工学

キーワード：冷炎 低温酸化反応 PLIF TDLAS 壁面の化学的効果 DME HCHO

1. 研究開始当初の背景

内燃機関に対するさらなる高効率化および、環境負荷の低減が要求されている。従来の内燃機関では、窒素酸化物やすすの発生を伴う混合比・温度条件で燃焼過程が進行するため、これらの生成が抑えられる低温・希薄条件で動作する燃焼方式に注目する必要がある。700 K 付近の低温領域における燃料の着火過程では、「低温酸化反応」と呼ばれる燃料の連鎖分岐反応により「冷炎」が形成される。例えば予混合圧縮着火 (Homogeneous Charge Compression Ignition, HCCI) 方式のエンジンでは、本着火による熱炎 (通常の火炎) の形成に先立って、微量の熱発生を伴う冷炎が発生する。また、冷炎は火花点火エンジンにおけるノッキングとも関連することが知られている。冷炎の出現は、熱炎の着火可能性やタイミングを支配するため、次世代型の熱機関の開発のためには、冷炎の構造や着火・消炎といった燃焼特性の解明が不可欠である。しかし、現時点において冷炎の理解は必ずしも十分ではなく、冷炎を支配する低温酸化反応の詳細反応機構もまだ確立されていない。

一方、内燃機関のような閉空間内の火炎は、その着火や伝播過程において、剪断層の形成による流体力学的効果、火炎の熱を壁に奪われることによる熱的干渉、そして火炎中の中間生成物が壁表面材料において反応することによる化学的干渉の影響を受ける。Saiki ら (CNF, 2015) は、メタン・空気予混合火炎に対して、800 °C 以上の高温壁温では、熱的效果に比べ化学的效果が支配的になることを報告した。また、ステンレス表面では石英表面に比べ OH ラジカルの顕著な消滅が起こり、Al₂O₃ の表面はほぼ不活性とみなせることを示した。一方、Wan ら (ProCI, 2019) は、マイクロフローリアクタにより形成した DME (Dimethyl Ether) Weak flame の分布が、リアクタ表面の材質によって大きく影響されることを報告した。報告者は、加熱された壁面に DME と酸素の予混合気を衝突させることで、壁面近傍に定常な冷炎を形成する方法を提案し (ProCI, 2019)、SiO₂ 表面で形成された冷炎に比べ、Ni 表面で形成された冷炎では、HCHO と CO の濃度および火炎温度が減少することを示した (日本燃焼学会誌, 2021)。さらに、SiO₂ 表面に比べ Fe と Pt 表面において DME 冷炎の着火がそれぞれ遅延、促進されることを明らかにした (Combust. Flame, 2021)。これらの結果は、冷炎に対しても材質によっては壁面の化学的效果が顕著に現れることを示している。しかし、壁面近傍における冷炎の燃焼特性および冷炎に対する壁面の化学的效果に対する、燃料や圧力の影響についてはまだ解明されておらず、さらなる研究が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、明確な境界条件下で冷炎の形成を可能とする実験系を構築し、レーザ計測法やサンプリング法を用いて冷炎中の主要な化学種の空間的分布もしくは時間変化を計測することで、壁面近傍における冷炎の構造および着火・消炎特性を調べる。燃料の種類や、当量比、圧力、酸素濃度などの条件を変化させることで、これらが冷炎の燃焼特性に及ぼす影響を調査する。また、詳細反応機構を考慮した数値解析の援用により、既存の低温酸化反応の妥当性評価を行う。さらに、MEMS (Micro-electro-mechanical Systems) 技術を用いて壁面に調査対象材料の薄膜を形成することで、壁面の活性をコントロールし、冷炎に対する壁面の化学的效果を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

燃料と酸化剤の混合気を加熱壁面に衝突させることにより得られる壁面安定化冷炎を用い、下記の3つの項目に対して調査を行なった。

(1) アルカン冷炎に対する壁面の化学的效果

図1に、実験系の写真を示す。内径 10 mm の軸対称収縮ノズルから、燃料と酸化剤の混合気を一定温度・流速で噴射した。混合気をノズル出口から 15 mm 離れた壁面に衝突させ、壁面の温度を約 0.7 K/s の一定速度で上昇・降下させることで、冷炎を着火・昇温させた。冷炎の着火・消炎過程における冷炎中の HCHO の濃度変化を、平面レーザ誘起蛍光法 (PLIF) より計測した。炭素数 7 から 10 までの直鎖アルカンを燃料、酸素富化空気 (酸素濃度: 30%, 50%) を酸化剤とした。真鍮製の加熱壁の表面には、調査対象材料の 200 nm 厚の薄膜を形成することで、熱的境界条件を一定に維持しつつ、化学的境界条件のみの変更を可能とした。SiO₂, Fe, Ru 表面における冷炎の特性に注目し、SiO₂ の成膜には原子層堆積装置 (ALD) を、Fe および Ru の成膜にはアークプラズマガン (APG) を用いた。混合気の温度と平均流速はそれぞれ 80 °C, 50 cm/s とした。

(2) 冷炎主要化学種の同時計測

上述した実験系において壁温を 700 K の一定温度に保つことで定常冷炎を形成し、サンプリング法により冷炎中の主要化学種の同時計測を行なった。内径を 250 μm, 外径を 350 μm とするシリカ製キャピラリチューブの先端を冷炎場に直接挿入し、保温自動ガスサンプラを用いて 0.03 mL のガスをサンプリングした。イオンサプレッションを抑えるため、サンプルガスをガスクロマトグラフィ (GC) により予め分離した状態で、飛行時間型質量分析計 (TOF-MS) に導入し、各化学種の検出を行なった。キャピラリチューブの先端をノズル中心軸上の位置でスキャンすることで、冷炎の一次元分布を計測した。壁面には ALD を用いて 200 nm の Al₂O₃ 薄膜を形成す

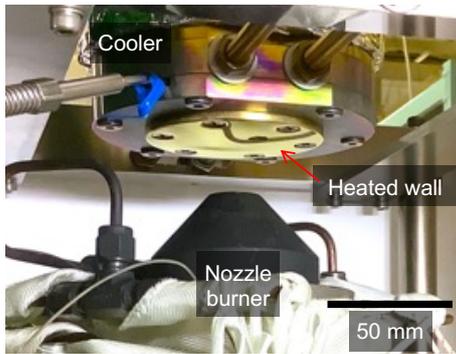


図1. 軸対称壁面安定化冷炎を形成するための実験系。

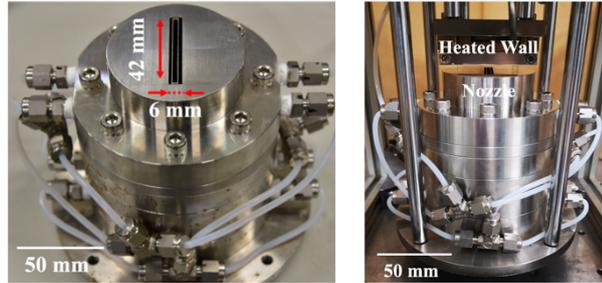


図2. 二次元壁面安定化冷炎を形成するための実験系。(左)スリットノズル, (右)ノズルと加熱壁。

ることで、冷炎に対する壁面の化学的効果を抑えた。燃料と酸化剤としてDMEと純酸素を使用した。常温混合気平均流速は 30 cm/s とし、当量比 0.2 と 0.5 の希薄条件で計測を行なった。さらに、近年提案された4つの反応モデルを考慮した一次元軸対称数値解析を実施し、その結果を計測データと比較することで、モデルの妥当性を評価した。

(3) 冷炎の着火に対する圧力の影響

二次元冷炎を形成するため、図2に示される、出口形状を幅 2 mm 、長さ 40 mm の長方形とするスリット型収縮ノズルを用いた。ノズル出口から 5 mm 離れた位置に加熱壁を設置し、これらを容積 6 L の高圧チャンバーに配置した。壁面の温度を 550 K から 750 K まで約 0.4 K/s の一定速度で上昇させることで冷炎を着火させ、その過程における HCHO の濃度変化を半導体レーザー吸収分光法(TDLAS)により計測した。量子カスケードレーザー(QCL)を用いて、波長 1728.67 cm^{-1} (5784.79 nm)付近の中赤外光を発振させ、 15 mm 厚の CaF_2 窓を通じて高圧チャンバー内に導入した。レーザーをノズルの長辺方向に沿って照射し、透過光の強度をフォト・ディテクタより計測した。燃料として、DMEに加え、直鎖ヘプタンとオクタンを用いた。混合気平均流速は 20 cm/s とし、DMEの場合は大気圧から3気圧まで、直鎖アルカンの場合は4気圧までの昇圧条件で計測を行った。

4. 研究成果

(1) アルカン冷炎に対する壁面の化学的効果

図3は、 SiO_2 表面における直鎖アルカン冷炎の着火・消炎温度の計測結果をまとめたものである。30%の酸素濃度条件では着火・消炎過程においてヒステリシスが現れ、消炎温度が着火温度より低くなるが、50%の酸素濃度条件ではヒステリシスが消失し、同一の着火・消炎温度を示すことが判る。燃料炭素数の増加に伴う着火・消炎温度の減少は、鎖長による低温反応性の増加を示唆する。

図4に、50%の酸素濃度条件において、 SiO_2 、 Fe 、 Ru 表面における冷炎の着火・消炎温度を示す。 SiO_2 表面に比べて Fe と Ru 表面では冷炎の着火・消炎温度が最大 100 K 程度高くなることから、これらの金属表面では低温酸化反応の進行を顕著に抑制する表面反応が発生することが明らかになった。特に、 Ru 表面における冷炎の着火・消炎過程に注目すると、炭素数9以下の直鎖アルカン燃料ではヒステリシスが現れるが、デカンの場合はヒステリシスが失われるとともに着火・消炎温度が急激に減少し、 SiO_2 表面とほぼ近い挙動を示すことが判る。

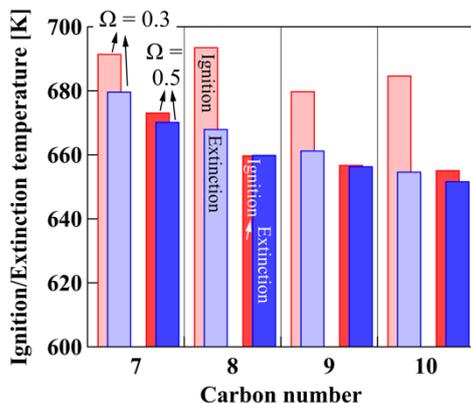


図3. SiO_2 表面における直鎖アルカン冷炎の着火・消炎温度。

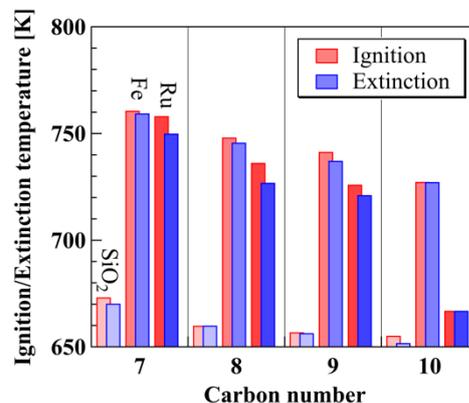


図4. SiO_2 、 Fe 、 Ru 表面における直鎖アルカン冷炎の着火・消炎温度。

(2) 冷炎主要化学種の同時計測

図5は、壁面近傍におけるDME濃度分布の計測結果を数値解析結果と比較したものである。冷炎は壁面から約2mm離れた位置まで分布し、低温酸化反応により、約10~15%の燃料が消費されていることが判る。当量比0.5の条件におけるDME冷炎中のHCHO、CO、CO₂、CH₃OCHOの濃度分布を、図6に示す。HCHOとCOの濃度分布は、DMEの低温反応性を抑えたKurimotoモデルによる数値解析結果と定量的に一致する。一方、CO₂の分布は、Damesモデルとよく一致する傾向を示すが、CH₃OCHOについては、Kurimotoモデルでは過大評価、他の3つのモデルでは過小評価され、更なる反応モデルの精緻化が必要であることが示唆される。

(3) 冷炎の着火に対する圧力の影響

図7に、壁温上昇に伴ったDMEおよび直鎖ヘプタン冷炎中のHCHO濃度変化を示す。DME冷炎の場合、圧力の上昇に伴い同一壁温におけるHCHO濃度が低下し、着火温度が増加する。一方で、直鎖ヘプタンとオクタン冷炎の場合は、圧力の上昇に伴い同一壁温におけるHCHO濃度が増加し、着火温度が減少する傾向を示す。これにより、燃料の種類によって低温酸化反応に対する圧力の効果が異なることが明らかになった。

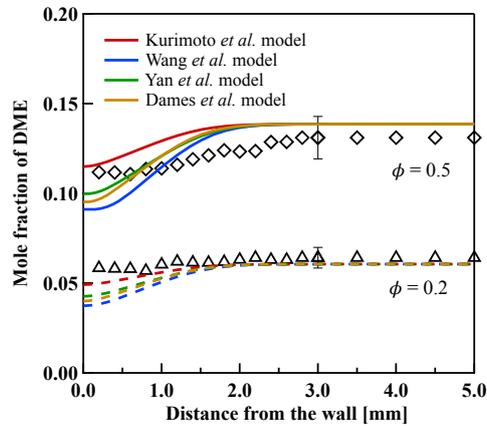


図5. 壁面近傍におけるDMEの分布.

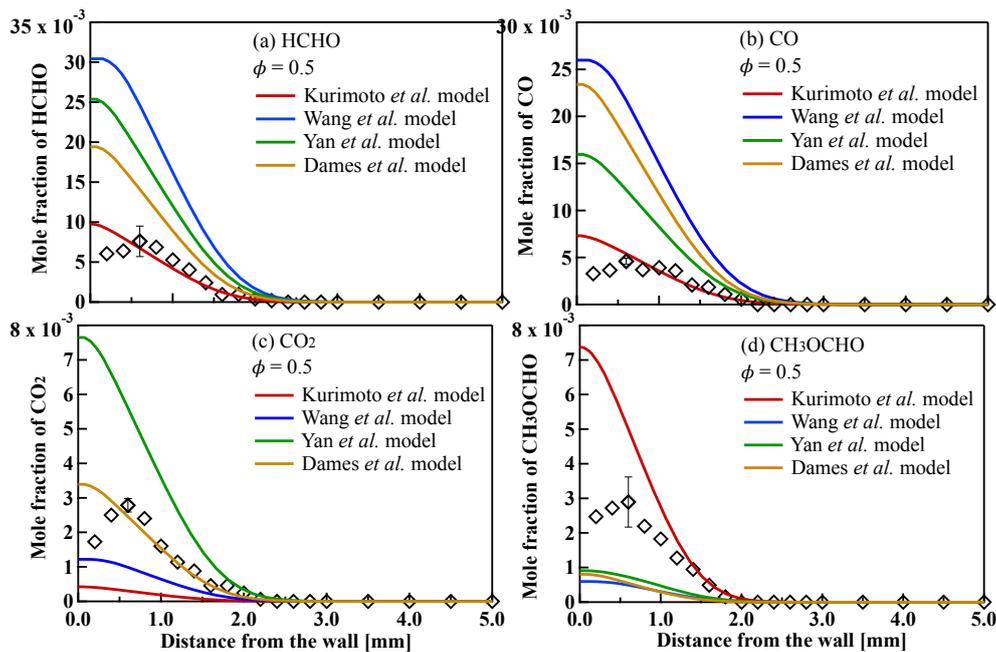


図6. 当量比0.5の条件における、冷炎中 (a) HCHO, (b) CO, (c) CO₂, (d) CH₃OCHOの分布.

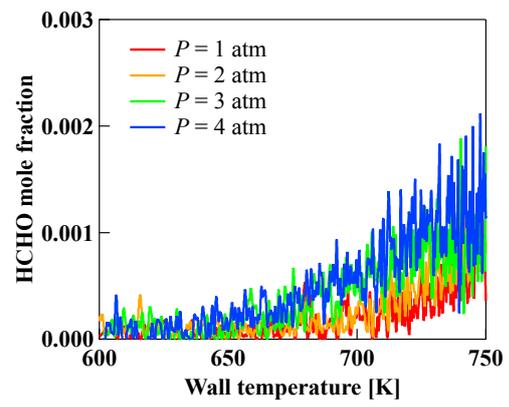
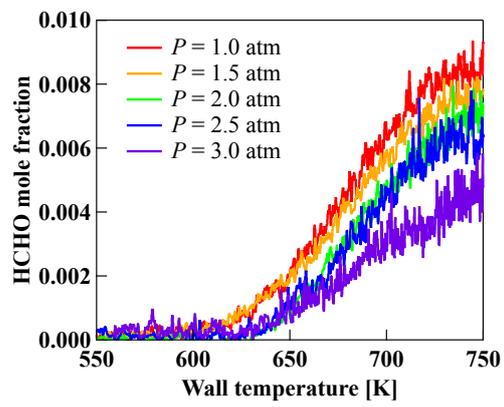


図7. 昇圧条件における (左) DME 冷炎 (右) 直鎖ヘプタン冷炎の着火過程.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 LI Gengyu, SUZUKI Yuji, LEE Minhyeok	4. 巻 65
2. 論文標題 Investigation of Premixed Cool Flame Ignition Characteristics under Mildly-Elevated Pressures by Using TDLAS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本燃焼学会誌	6. 最初と最後の頁 178 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20619/jcombsj.2301	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 Mizuno Tomotaka, Suzuki Yuji, Lee Minhyeok	4. 巻 348
2. 論文標題 Ignition and extinction characteristics of n-alkane cool flames on a heated wall with different surface reactivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Fuel	6. 最初と最後の頁 128587 ~ 128587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.fuel.2023.128587	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12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 周 萌, 鈴木 雄二, 李 敏赫
2. 発表標題 壁面安定化冷炎におけるDME低温酸化反応中間生成物の計測
3. 学会等名 第61回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 周 萌, 鈴木 雄二, 李 敏赫
2. 発表標題 予混合DME冷炎の中間生成物の時間分解計測
3. 学会等名 第61回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2024年

1 . 発表者名 M. Lee, G. Li, and Y. Suzuki
2 . 発表標題 Investigation of Pressure Effects on Cool Flame Ignition Temperature through the Gas Temperature-compensated HCHO-TDLAS Measurement
3 . 学会等名 14th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2023) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 M. Lee, G. Li, T. Mizuno, and Y. Suzuki
2 . 発表標題 Effects of Surface Reactivity and Pressure on Cool Flame Ignition Characteristics
3 . 学会等名 17th International Heat Transfer Conference (IHTC-17) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 M. Zhou, Y. Suzuki, and M. Lee
2 . 発表標題 TOF-MS Measurement of Intermediate Species in Wall-stabilized Premixed Cool Flames
3 . 学会等名 20th International Conference on Flow Dynamics (ICFD 2023) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1 . 発表者名 M. Lee, M. Zhou, and Y. Suzuki
2 . 発表標題 Investigation of Ignition Characteristics of Premixed DME Cool Flames through Time-Resolved Species Measurement
3 . 学会等名 4th International Discussion Meeting on Chemistry and Technology of Combustion Application (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2023年

1. 発表者名 李 耕宇, 李 敏赫, 鈴木 雄二
2. 発表標題 予混合冷炎の着火特性解明のためのHCHO濃度とガス温度の同時計測
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李 耕宇, 李 敏赫, 鈴木 雄二
2. 発表標題 ホルムアルデヒド濃度とガス温度の同時計測による冷炎着火特性の圧力依存性の検討
3. 学会等名 第60回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 G. Li, M. Lee, Y. Suzuki
2. 発表標題 Ignition Characteristics of Premixed Cool Flame at Elevated Pressures Investigated by TDLAS
3. 学会等名 39th International Symposium on Combustion (Combustion 2022), Work-in-Progress Poster (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 水野 智貴, 李 敏赫, 鈴木 雄二
2. 発表標題 直鎖アルカン予混合冷炎の着火・消炎特性に対する壁面の化学的効果
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李 耕宇, 李 敏赫, 鈴木 雄二
2. 発表標題 TDLASを用いた予混合冷炎の着火特性における圧力依存性の計測
3. 学会等名 第59回燃焼シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Mizuno, M. Lee, Y. Suzuki
2. 発表標題 Ignition and Extinction Characteristics of Wall-stabilized Premixed n-Alkane Cool Flames
3. 学会等名 13th Asia-Pacific Conference on Combustion (ASPACC 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021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		
米国	プリンストン大学		