

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25286078

研究課題名(和文) プラズマ支援非平衡燃焼化学のモデル構築

研究課題名(英文) Construction of a model for plasma-assisted nonequilibrium combustion chemistry

研究代表者

佐々木 浩一 (Sasaki, Koichi)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50235248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ支援燃焼に関するミクロな理解を得ることを目的とし、実験およびシミュレーションにより研究を行った。その結果、火炎の余熱帯と呼ばれる部分において、プラズマが生成する高エネルギー電子と酸素分子の衝突で酸素原子が生成されることが、プラズマによる燃焼特性改善の大元であるとの理解を得た。水蒸気が添加された場合には、水蒸気の電子衝突解離で生成されるOHラジカルが燃焼特性改善の大元であることを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The objective of the present work is to obtain the microscopic understanding on plasma-assisted combustion by experiments and simulation. It has been understood that the production of atomic oxygen via collision between molecular oxygen and high-energy electron, which is produced in the plasma, in the premixed zone of the flame is the origin of activated combustion reactions. In the case with the addition of water vapor, it has been suggested that OH radical, which is produced by electron impact dissociation of H₂O, is the origin of activated combustion reactions.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：プラズマ支援燃焼 プラズマ支援着火 レーザー着火 非平衡燃焼化学 誘電体バリア放電 レーザー誘起蛍光法

1. 研究開始当初の背景

プラズマ支援燃焼は、プラズマ工学と燃焼工学の間の学際領域として、応用面が先行する形で研究が立ち上がり、アメリカおよびヨーロッパにおいて活発な研究が行われる状況にあった。特に、アメリカでは、軍事関係技術への応用を背景とした大型予算が認められ、プリンストン大学、オハイオ州立大学、およびスタンフォード大学において基礎面に踏み込んだ学術的にも価値のある研究が進められていた。我が国においては、自動車エンジンの燃費向上を狙った実用指向のプロジェクトが NEDO 予算により行われていたが、プラズマ支援燃焼の物理・化学的機構の解明に踏み込んだ研究はあまり行われていなかった。プラズマ・核融合学会の専門委員会活動として「プラズマ支援燃焼研究会」と称する研究会が本研究の代表者らによって2回開催された経緯があるものの、基礎面での研究はアメリカ等に比較して大きく立ち遅れていた。

このような中、研究代表者らは、平成 22 年度から 24 年度に実施した基盤研究(B)により、定常予混合バーナー火炎におけるプラズマ支援燃焼に関する研究を行い、プラズマ支援燃焼のマクロな挙動に関するある程度の知見を得たが、プラズマによる燃焼特性改善効果の大元はどのようなラジカルの作用によるものかなどのプラズマ支援燃焼に関するミクロな理解は不十分な状況にあった。

2. 研究の目的

本研究は、プラズマ支援燃焼に関するミクロな視点での理解を得ることを目的とした。特に、非平衡プラズマが生成するどのような化学的活性種(ラジカル)が燃焼化学反応を活性化させるのかを理解することに重点をおいた。そのために高度なレーザー応用計測を用いた実験を行うとともに、燃焼化学反応系のシミュレーション解析を行う研究計画を立案した。

3. 研究の方法

シミュレーション研究では、商用の化学反応解析ソフトウェアである Chemkin を導入し、プラズマが生成するラジカルを時間発展化学反応レート解析の初期値として導入し、非平衡プラズマ生成ラジカルが燃焼化学反応にどのような変化を及ぼすかを調べた。

実験研究では、定常予混合バーナー火炎に誘電体バリア放電を重畳する実験装置、および、誘電体バリア放電のアフターグローガス中でのレーザー着火実験装置を構築した。前者は、火炎中央部の未燃ガス領域から半径方向外側に向かって火炎帯および既燃ガス領域に至る空間変化から着火・燃焼過程の詳細を調べるアプローチであり、後者は、レーザー照射位置から外側に膨張する火炎核の伝播の様子の時間分解計測から着火過程の詳細を調べるアプローチである。

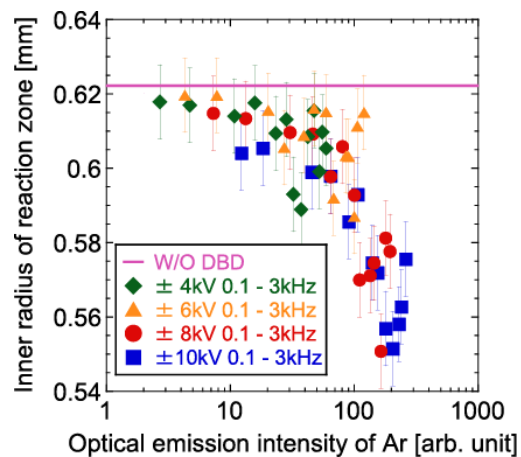


図 1 誘電体バリア放電重畳予混合バーナー火炎における火炎半径とアルゴンの発光強度との関係。

計測には、発光分光法、レーザ散乱法、シャドウグラフ法、およびレーザー誘起蛍光法などの光学的計測方法を適用した。発光分光法により高エネルギー電子の量をモニターするとともに、火炎の形状および発光種(分子)の回転温度を調べた。レーザ散乱法により火炎付近での原子・分子密度を測定し、ガス温度の空間分布を求めた。シャドウグラフ法を用いて、レーザー着火実験における火炎核の伝播の様子を可視化した。レーザー誘起蛍光法によりプラズマおよび火炎中の OH ラジカル密度および原子状酸素密度を測定し、燃焼特性との相関を調べた。

4. 研究成果

(1) 非平衡効果の確認

図 1 は、メタン/酸素/アルゴンの予混合バーナー火炎に誘電体バリア放電を重畳させる実験において、誘電体バリア放電の放電条件を様々に変化させ(印加電圧および周波数を変化)、火炎半径とアルゴンの発光強度との関係を調べた結果である。予混合バーナー火炎では、火炎中の燃焼速度が増加すると、火炎長が短縮し火炎半径が収縮する。したがって、図 1 の縦軸の火炎半径は燃焼速度の目安となり、火炎半径が小さいほど燃焼速度が大きいことを表している。一方、誘電体バリア放電を重畳しない火炎ではアルゴンの発光は観測されないが、誘電体バリア放電を重畳するとアルゴンの発光が観測されることから、アルゴンの発光強度は電子衝突励起反応による電子励起状態アルゴン原子(励起閾値 11 eV 以上)の生成レートをあらわすものであり、これにより火炎に供給された高エネルギー電子の量をモニターできる。燃焼速度は燃焼化学反応のレートに依存し、熱平衡下の通常の燃焼ではガス温度のみで決まるが、図 1 の実験では誘電体バリア放電の重畳によりガス温度に変化が生じないことがレーザ散乱計測により確かめられている。したが

って、図1は高エネルギー電子の非平衡効果により燃焼速度が増加することを示す結果である。

(2) 燃焼化学反応活性化に寄与するラジカル種の同定

本研究で用いた誘電体バリア放電は放電電圧に矩形波を用いており、電圧の立ち上がりおよび立下り時刻において間欠的なパルス放電が発生する。周波数が1 kHzの場合の放電電圧および放電電流の時間変化を図2(a)に示した。このようなパルス放電に対する火炎諸量の時間応答の測定から、プラズマによる燃焼特性改善のキーとなるラジカルを探索・同定した。

図2(b)はアルゴンの発光強度の時間変化で、放電電流が流れる時間帯において高エネルギー電子が間欠的に生成されることを示している。本実験で用いた誘電体バリア放電は非対称型であるため、放電電圧の立下りのタイミングにおいてより多くの高エネルギー電子が生成されている。図2(c)はレーザー誘起蛍光法で測定したOHラジカル密度の時間変化で、誘電体バリア放電を重畳しない場合のOHラジカル密度で規格化して示している。誘電体バリア放電を重畳するとOHラジカル密度は増加するが、その増加はパルスの生成に対する応答が見られない。このことから、OHラジカル密度の増加はプラズマ支援効果の結果のひとつであって、大元の機構とは考えられない。図2(d)はOHラジカルの発光強度、即ちOH(A²Σ⁺)密度の時間変化であり、誘電体バリア放電を重畳しない場合の値で規格化して示している。電流の立下り時期、即ち、高エネルギー電子の量が多いタイミングで観測されたOHラジカル発光強度の方が電流の立ち上がり時期に観測された値より小さいことに注意を要する。これは、OH(A²Σ⁺)の生成が電子衝突励起によるものではなく、化学反応によるOH(A²Σ⁺)の生成(Chemiluminescence)が無視できないことを示している。OHラジカルの発光強度は高エネルギー電子の間欠的生成に反応していることから、OH(A²Σ⁺)を生成する化学反応過程は高エネルギー電子の直接的影響を受けていると考えられる。図2(e)はレーザースカッター法で測定したガス温度の時間変化で、高エネルギー電子の生成によりガス温度が増加していないことを示している。図2(f)は、基底状態およびA²Σ⁺状態OHラジカルの回転温度の時間変化である。誘電体バリア放電の重畳により基底状態OHラジカルの回転温度は低下しており、基底状態OHラジカルの生成化学反応過程が高エネルギー電子の効果で変化したことを示唆している。一方、A²Σ⁺状態OHラジカルの回転温度は高エネルギー電子が間欠的に生成されるタイミングでパルスのように低下している。したがって、高エネルギー電子の影響下で化学反応によって生成さ

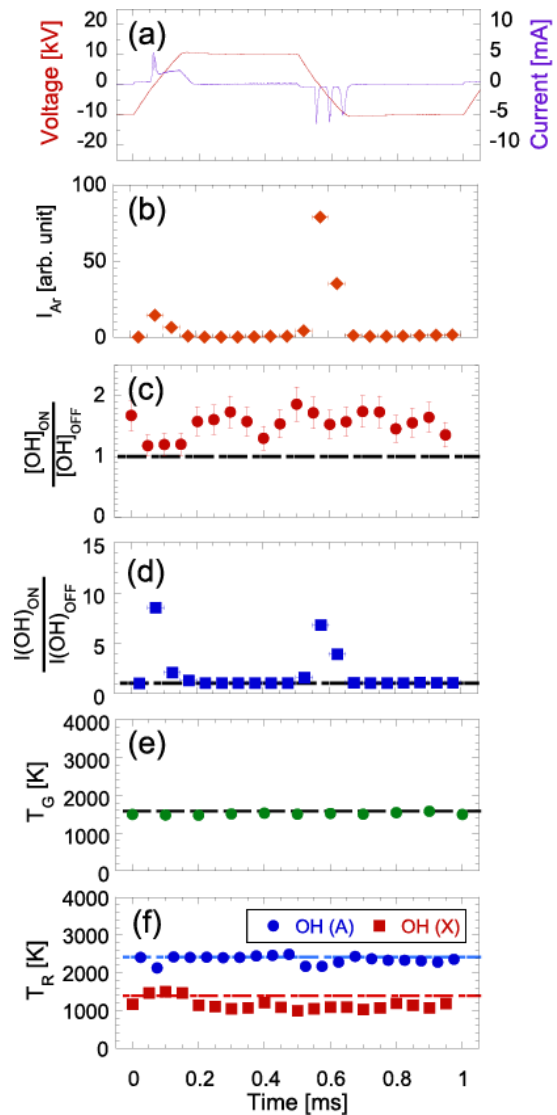


図2 誘電体バリア放電重畳予混合バーナー火炎における(a)放電電圧および放電電流、(b)アルゴンの発光強度、(c)OHラジカル密度、(d)OHの発光強度、(e)ガス温度、および、(f)基底状態および励起状態OHの回転温度の時間変化。

れるOH(A²Σ⁺)は「冷たいOH(A²Σ⁺)」であると言える。

文献調査を行ったところ、Beckerらにより1960年代に実施された研究が見つかった(K. H. Becker and D. Kley, Chem. Phys. Lett. 4, 62 (1969))。これによると、CHO+O→OH(A²Σ⁺)+COの反応は回転温度の低いOH(A²Σ⁺)を生成すると報告されている。したがって、プラズマが生成する高エネルギー電子が酸素分子を解離し、酸素原子を生成するために、高エネルギー電子が間欠的に生成されるタイミングで「冷たいOH(A²Σ⁺)」が生成しているものと考えられた。

次に、2光子レーザー誘起蛍光法により酸素原子密度の計測を行った。図3は、誘電体バリア放電を重畳しない場合の値で規格化した酸素原子密度であり、予混合バーナー火

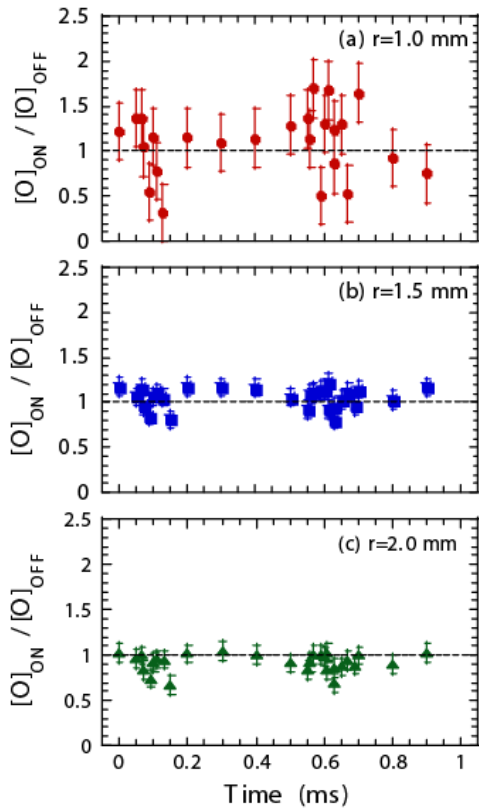


図3 予混合バーナー火炎のノズルから 3 mm の位置における半径方向の 3 点で測定された酸素原子密度の時間変化。

炎の半径方向構造における余熱帯($r=1 \text{ mm}$) および火炎帯($r=1.5 \text{ mm}$ および $r=2 \text{ mm}$) における時間変化を示している。図からわかるように、余熱帯における酸素原子密度は高エネルギー電子が間欠的に生成されるタイミングで激しく変動している。余熱帯において誘電体バリア放電の効果により生成された酸素原子は高い反応性を持ち、生成後ただちに燃焼化学反応によって消費され、一時的にオーバーシュートのような状態に陥るため、酸素原子密度が振動するものと考えられる。一方、火炎帯における酸素原子密度には顕著な時間変化がなく、燃焼化学反応によって生成される酸素原子が誘電体バリア放電によって生成される酸素原子よりはるかに多いことをあらわしている。

以上の結果を総合的に考えると、プラズマ支援による高エネルギー電子の供給に直接的に反応する重要なラジカルは酸素原子であり、余熱帯における酸素原子の生成がプラズマ支援燃焼効果の大元であると考えられる。この理解は、Chemkin を用いた化学反応レート解析において、誘電体バリア放電で生成可能な密度の酸素原子（着火後の酸素原子密度より桁違いに低い）を初期値に用いると着火遅れ時間は速まる結果として再現され、プラズマ支援燃焼における酸素原子の寄与がシミュレーションによっても確認された。

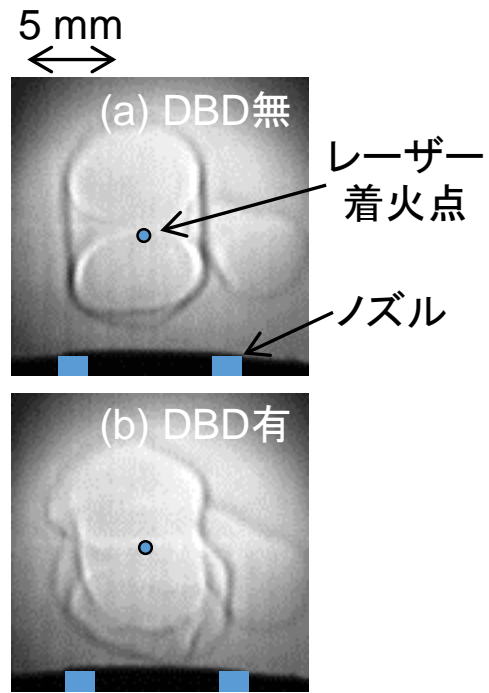


図4 レーザー着火後 1.5 ms が経過したときの火炎核のシャドウグラフ像。(a)誘電体バリア放電を重畳しない場合、(b)誘電体バリア放電を重畳した場合。

(3) 誘電体バリア放電のアフターグローガス中におけるレーザー着火実験

定常予混合バーナー火炎の余熱帯の厚さは 0.5 mm 程度であり、余熱帯領域におけるプラズマ支援効果を詳細に調べるには非常に高い空間分解能の計測が必要となる。火炎帯においては燃焼化学反応によるラジカルの生成が支配的となり、プラズマ重畳の効果を見出すことは難しい。定常予混合バーナー火炎の中心から半径方向外側に向かっての構造は、未燃ガス、余熱帯、火炎帯、および既燃ガスからなるが、これをパルス着火過程に置き換えると、それぞれ、着火前のガス、低温酸化反応の時間帯、着火の瞬間、および燃焼後のガスに対応する。低温酸化反応の時間帯は余熱帯にあたり、数ミリ秒持続するので、低温酸化反応の時間帯の時間分解計測は比較的容易であり、これにより着火（火炎帯）に至る以前のプラズマ支援効果が顕著な時間帯における反応過程を調べられると考え、その実現のため、誘電体バリア放電のアフターグローガス中での着火実験装置を構築した。この装置では、時間発展現象のトリガーをリモートな方法で実現するため、パルス YAG レーザーの集光照射（レーザー着火）を採用した。

図4はレーザー着火後 1.5 ms 経過した時点における火炎核の伝播の様子をシャドウグラフ法で撮影した結果を示している。図の下部にガスノズルがあり、その下方において同軸型の誘電体バリア放電が生成されており、ノズルから約 5 mm 離れた位置に YAG

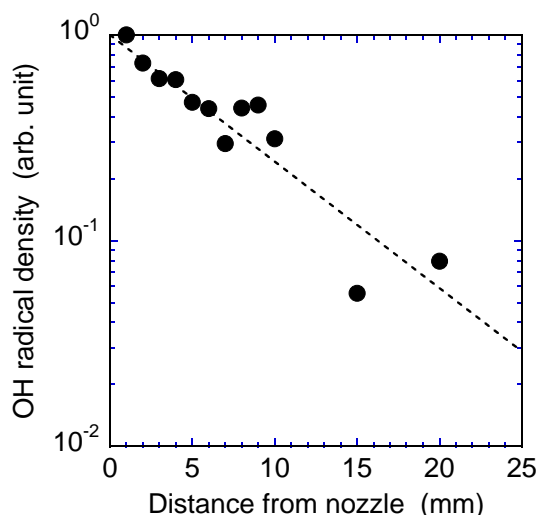


図5 ノズルからの距離に対するOHラジカル密度の変化。

レーザーパルスを集光照射している。レーザー照射点から外側に向かって伝播する火炎核が観察された。火炎核の内側は既燃ガスとなり、火炎核の外側に低温酸化反応が生じる部分と未燃ガスがある。この実験条件におけるガス流はほぼ層流であることが確かめられており、レーザー着火点はガス流にのって鉛直上方に移動し、レーザー着火から1.5 msが経過した図4の時点では図中に描いた位置に移動している。

図からわかるように、誘電体バリア放電を生成すると、特に鉛直下方（ノズル方向）に伝播する火炎帯の伝播速度が大きくなった。また、誘電体バリア放電を生成した場合に鉛直下方に向かう火炎核には複雑な凸凹形状が認められる。火炎核の伝播速度は燃焼速度を反映しており、燃焼化学反応のレートが増加すると火炎核の伝播速度が速まると考えられる。したがって、誘電体バリア放電のアフターグローガス中では燃焼速度が速まると言うことができ、それは、誘電体バリア放電から供給されるラジカルの効果によるものと考えられる。

酸素およびアルゴンの予混合ガスを水中にバブリングすることにより水蒸気を添加し、ガスノズルの上方におけるOHラジカル密度の空間分布をレーザー誘起蛍光法によって測定した。その結果、図5に示すように、OHラジカル密度はノズルからの距離に対して指数関数的に減少し、ノズル直上のOHラジカル密度はノズルから15 mm離れた位置でのOHラジカル密度に比べて一桁程度高密度であることがわかった。メタン/酸素/アルゴンの予混合ガスに水蒸気を添加し、図4に示したのと同じ方法で火炎核の伝播を調べると、やはり、鉛直下方に伝播する火炎核の伝播速度は鉛直上方に伝播する火炎核の伝播速度より大きく、火炎核はノズル付近で複雑な形状に変化することが観察された。即

ち、火炎核の伝播速度はOHラジカル密度の高い空間領域で大きく、OHラジカルが火炎核の伝播に影響を与えている。このように、誘電体バリア放電から供給されるOHラジカルの密度と火炎核の伝播の間には相関があり、水蒸気が添加された条件ではH₂Oの電子衝突解離で生成されたOHラジカルが低温酸化反応を活性化させ、プラズマ支援燃焼効果の大元として働く可能性が示唆された。

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5件)

- ① K. Zaima and K. Sasaki, "Transient change in the shape of premixed burner flame with the superposition of pulsed dielectric barrier discharge", to be published in *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有
- ② K. Zaima, H. Akashi, and K. Sasaki, "Origin of activated combustion in steady-state premixed burner flame with superposition of dielectric barrier discharge", *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 016201 (2016), 査読有
<http://doi.org/10.7567/JJAP.55.016201>
- ③ K. Zaima, S. Tomioka, and K. Sasaki, "Influence of mirror size on ringdown frequency in cavity-ringdown spectroscopy of slender premixed burner flame", *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 088005 (2015), 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.088005>
- ④ K. Zaima and K. Sasaki, "Responses of OH(X²Π) and OH(A²Σ⁺) to high-energy electrons of dielectric barrier discharge in plasma-assisted burner flame", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 110309 (2014), 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.110309>
- ⑤ K. Zaima and K. Sasaki, "Control of burning velocity in premixed burner flame by high-energy electrons of dielectric barrier discharge", *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 066202 (2014), 査読有
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.066202>

[学会発表] (計16件)

- ① 出口 祐世, 佐々木 浩一, 「誘電体バリア放電の空間アフターグローガス中でのレーザー着火実験で観測された火炎核伝播の放電条件に対する依存性」, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016年3月19日, 東京工業大学(東京都目黒区)
- ② 出口 祐世, 佐々木 浩一, 「誘電体バリア

- 放電の空間アフターグロー中でのレーザー着火実験」, プラズマ・核融合学会北海道地区研究連絡会第 19 回研究会, 2016 年 2 月 16 日, 北海道大学 (札幌市)
- ③ K. Zaima, H. Akashi, and K. Sasaki, "Importance of atomic oxygen in preheating zone in plasma-assisted combustion of a steady-state premixed burner flame", 68th Gaseous Electronics Conference / 9th International Conference on Reactive Plasmas, 2015 年 10 月 15 日, Honolulu (USA)
- ④ H. Akashi, T. Yoshinaga, and K. Sasaki, "Enhancement of burning velocity by dissociated oxygen atoms", 68th Gaseous Electronics Conference / 9th International Conference on Reactive Plasmas, 2015 年 10 月 14 日, Honolulu (USA)
- ⑤ 出口 祐世, 佐々木 浩一, 「誘電体バリア放電の空間アフターグロー中でのレーザー着火実験で観測された火炎核の伝播速度」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 15 日, 名古屋国際会議場 (名古屋市)
- ⑥ 明石 治朗, 吉永 智一, 佐々木 浩一, 「プラズマ支援燃焼における解離酸素原子の効果について」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 15 日, 名古屋国際会議場 (名古屋市)
- ⑦ 佐々木 浩一, 「プラズマ支援燃焼反応場の詳細計測: プラズマ支援効果の起点探索」, 化学工学会第 47 回秋季大会, 2015 年 9 月 10 日, 北海道大学 (札幌市), 招待講演
- ⑧ K. Sasaki, "Diagnostics of premixed burner flame with the superposition of dielectric barrier discharge", XXXII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 2015 年 7 月 20 日, Iasi (Romania), 招待講演
- ⑨ 財満 和典, 佐々木 浩一, 「誘電体バリア放電から供給される高エネルギー電子がプラズマ支援バーナー火炎中の化学反応にもたらす効果」, 2014 年 11 月 20 日, 朱鷺メッセ (新潟市)
- ⑩ 財満 和典, 明石 治朗, 佐々木 浩一, 「二光子レーザー誘起蛍光法によるプラズマ支援予混合バーナー火炎内の酸素原子密度計測」, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 19 日, 北海道大学 (札幌市)
- ⑪ K. Zaima and K. Sasaki, "Responses of OH ($X^2\Pi$) and OH ($A^2\Sigma^+$) to the electrical current of dielectric barrier discharge in a plasma-assisted burner flame", International Congress on Plasma Physics, 2014 年 9 月 16 日, Lisbon (Portugal)
- ⑫ 財満 和典, 佐々木 浩一, 「予混合バーナー火炎への誘電体バリア放電重畳による燃焼促進効果の過渡現象」, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 青山学院大学 (相模原市)
- ⑬ K. Zaima and K. Sasaki, "Temporal variation of OH density in DBD-enhanced premixed flame measured by planer laser-induced fluorescence", 8th International Conference on Reactive Plasmas, 2014 年 2 月 6 日, 福岡国際会議場 (福岡市)
- ⑭ K. Zaima and K. Sasaki, "Measurement of OH radical density in DBD-enhanced premixed burner flame by laser-induced fluorescence", 66th Annual Gaseous Electronics Conference, 2013 年 10 月 2 日, Princeton (USA)
- ⑮ K. Zaima, S. Tomioka, and K. Sasaki, "Effect of mirror size in the measurement of OH density by cavity-ringdown absorption spectroscopy in plasma-enhanced premixed burner flame", 16th International Symposium on Laser-Aided Plasma Diagnostics, 2013 年 9 月 23 日, Madison (USA)
- ⑯ 財満 和典, 佐々木 浩一, 「二次元レーザー誘起蛍光法を用いた誘電体バリア放電支援予混合バーナー火炎内 OH 密度の時空間分解計測」, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学 (京田辺市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 浩一 (SASAKI, Koichi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 50235248

(2) 研究分担者

明石 治朗 (AKASHI, Haruaki)
防衛大学校・理工学専攻・准教授
研究者番号: 20531768

(3) 連携研究者

赤松 史光 (AKAMATSU, Fumiteru)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 10231812