

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：10106

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420144

研究課題名(和文) 燃料性状と火炎構造が炭素質PMのナノストラクチャに及ぼす影響の解明

研究課題名(英文) Research on influence of fuel property and flame structure on nanostructure of carbonaceous PM

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：炭素質PM(すす粒子)のナノストラクチャに及ぼす諸因子の影響を明らかにすることを目的として、定常な層流火炎内で生成する炭素質PMを採取し、そのナノストラクチャをレーザーラマン分光法と高分解能透過型電子顕微鏡を用いて解析した。その結果、炭素質PMを構成する炭素結晶子のサイズは火炎内における炭素質PMの生成・成長挙動や熱履歴、燃料性状で異なり、炭素結晶子は水素引き抜きアセチレン付加反応(HACA)機構により成長することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify influence of certain factors on nanostructure of carbonaceous PM (soot particles), carbonaceous PM was sampled from a stable laminar sooty flame and its nanostructure was characterized by laser Raman spectroscopy and high-resolution transmission electron microscopy. From the results, it was revealed that the size of graphitic crystallite in carbonaceous PM depends on formation and growth behaviors, thermal history, and fuel property. Furthermore, it was suggested that growth of graphitic crystallite occur through hydrogen-abstraction-acetylene-addition (HACA) mechanism.

研究分野：熱工学

キーワード：Combustion Diffusion flame Soot Nanostructure Laser Raman spectroscopy HRTEM

1. 研究開始当初の背景

ディーゼルエンジンから排出される粒子状物質 (PM) は、燃料の不完全燃焼に起因して生成する有害物質であり、主に炭素質 PM (すす粒子) と可溶性有機成分から構成される。炭素質 PM 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にもなるため、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) が装着されている。

炭素質 PM はそのナノレベルの内部構造 (ナノストラクチャ) で酸化反応性が異なり、炭素質 PM を構成する炭素結晶子のサイズが大きくグラファイト化の進んだ PM ほど酸化反応性が低いことが知られている。このような PM は DPF 再生に多くのエネルギーを必要とするため、ディーゼル車の更なる燃費向上を図るうえで、PM のグラファイト化を抑制する技術は重要と言える。

2. 研究の目的

炭素質 PM を構成する炭素結晶子のサイズは、燃料性状や火炎内における炭素質 PM の生成・成長挙動等で変化すると考えられているが、その詳細は明らかではない。エンジン内部では極めて非定常性の高い流れや大きな圧力変動等を伴いながら燃焼が進行するため、その炭素質 PM の解析は極めて困難である。

そこで、本研究では定常な層流火炎を対象として、燃料性状や燃焼条件の異なる複数の火炎内における炭素質 PM の生成・成長挙動を調べると同時に、火炎内の炭素質 PM を採取してそのナノストラクチャを解析する。そして、燃料性状や燃焼条件が炭素質 PM のナノストラクチャに及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 測定対象火炎

燃料性状の影響を調べるため、炭素数が同一で分子構造の異なるヘキサン (n-パラフィン) とベンゼン (芳香族) を燃料とする定常なプール拡散火炎を形成し、それぞれの火炎で生成する炭素質 PM のナノストラクチャの比較を行った。液体燃料の定常な拡散火炎を形成するために、小さな容器 (プール) に燃料を満たしたプール燃焼器を使用した。プールは外径 20 mm、内径 16 mm、深さ 6 mm の円筒形であり、プール上部に長さ 50 mm の拡散火炎を形成した。

また、炭素質 PM のナノストラクチャは炭素質 PM 成長時の熱履歴の影響を受けると予想されるため、エチレンを燃料とする層流拡散火炎ならびに燃料流に空気を添加した部分予混合火炎を形成し、火炎温度や炭素質 PM の火炎内滞留時間等がナノストラクチャに及ぼす影響を調べることとした。燃料ならびに空気を添加した予混合気は内径 6 mm のステンレス円管ノズルより鉛直上方に噴出さ

せ、長さ 30 mm の火炎を形成した。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を流した。

これら測定対象火炎の内外で炭素質 PM を採取し、そのナノストラクチャをレーザラマン分光法と高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) で解析した。

(2) ナノストラクチャの解析方法

レーザラマン分光法の光源には 488 nm 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 488 nm 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。

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 16 mm の位置で採取した炭素質 PM のスペクトルを図 1 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  $I_D/I_G$  は、試料の炭素結晶子サイズを反映することが知られており、本研究では、 $I_D/I_G$  から炭素質 PM の結晶子サイズを評価した。

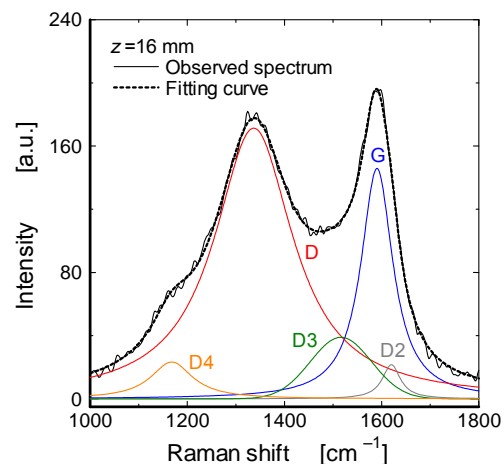


図 1 炭素質 PM のラマンスペクトル

炭素質 PM のナノストラクチャを直接観察するため、加速電圧 200 kV、粒子分解能 0.19 nm の HRTEM を使用した。レーザラマン分光計測に使用した炭素質 PM をエタノールに超音波分散させ、すす粒子の懸濁したエタノール液を TEM グリッド (Lacey carbon film coated grid, 300 mesh) に滴下、乾燥させることで観察用の試料を作製した。

(3) 炭素質 PM 成長挙動の評価

火炎内における炭素質 PM の成長挙動を調

べるため、炭素質 PM とその前駆物質である多環芳香族炭化水素 (PAHs) の火炎内濃度分布を、レーザ誘起赤熱発光法 (LII) とレーザ誘起蛍光法 (LIF) でそれぞれ測定した。LII 計測には Nd:YAG レーザの第二高調波 (532 nm) を使用し、LIF 計測にはこの第二高調波を色素レーザと波長変換ユニットを通して得た光 (283 nm) を使用した。これらのレーザ光を 2 枚のシリンドリカルレンズを通してレーザシート光を形成し、バーナ上の火炎中心軸を通るように照射した。そして、レーザ光の照射に伴う火炎からの発光を ICCD カメラで撮影した。

また、火炎内における炭素質 PM の一次粒子径を求めるために、直径 1 mm に成形した Nd:YAG レーザの第二高調波 (532 nm) を火炎中心軸上に照射した。そして、炭素質 PM からの LII シグナルを光電子増倍管 (PMT) で検出し、この LII シグナルと理論的に求めた理論 LII シグナルとの時間減衰曲線のフィッティング性から一次粒子径を求めた。具体的には理論式に入れる一次粒子径の値を変更していき、実験で得られる LII signal との差が最も小さくなることを近似値とした。LII signal の例として、図 2 にエチレン拡散火炎のノズルからの高さ 20 mm の位置における LII signal とフィッティングさせた理論 LII signal を示す。

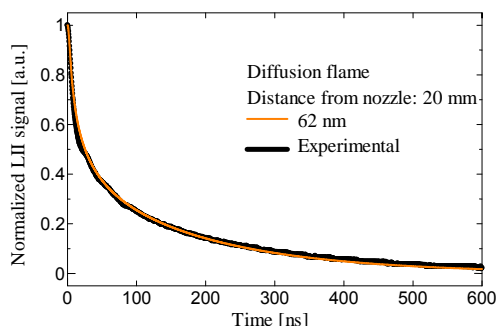


図 2 理論 LII シグナルとのフィッティング

#### 4. 研究成果

##### (1) 燃料性状の影響

ヘキサンとベンゼンのプール拡散火炎から火炎外に放出される炭素質 PM を採取し、レーザラマン分光法を用いて解析を行った。その結果、ヘキサン火炎の炭素質 PM を構成する炭素結晶子のサイズは、ベンゼン火炎のものよりも大きいことが分かった。炭素結晶子の成長機構の一つに水素引き抜きアセチレン付加反応 (HACA) 機構があるが、ヘキサン火炎はヘキサンの熱分解により火炎内にアセチレンが比較的豊富に存在するため、HACA 機構により結晶子が成長したと考えることが出来る。

図 3 はそれぞれの火炎の PM を HRTEM で観察した画像である。この画像より、炭素質 PM の一次粒子径はベンゼン火炎の方が大きいものの、炭素結晶子のサイズについてはヘキサン火炎の方が大きいことが確認できる。

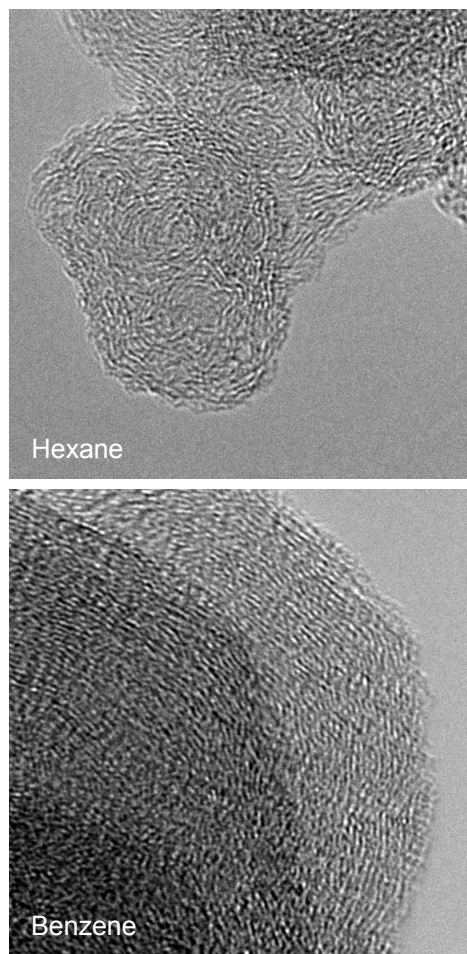


図 3 ヘキサン火炎とベンゼン火炎の炭素質 PM の HRTEM 画像

##### (2) 火炎内熱履歴の影響

火炎内における炭素質 PM 成長時の熱履歴がナノストラクチャに及ぼす影響を評価するため、エチレンを燃料とする拡散火炎と部分予混合火炎の火炎中心軸上において炭素質 PM を採取し、そのナノストラクチャをレーザラマン分光法で解析した。また、R 型熱電対を用いて火炎中心軸上の温度を測定した。図 4 に火炎中心軸上における各火炎の炭素質 PM の  $I_D/I_G$  の変化と火炎温度分布を示す。

図より、当量比の低い火炎ほど全体的に  $I_D/I_G$  の値が大きく、このことは、炭素質 PM を構成する炭素結晶子のサイズが大きいことを表している。当量比が低い火炎の方がノズルから噴出するガス流量が多く、また、火炎長さは 30 mm と同一であるため、炭素質 PM の火炎内滞留時間は当量比が低い火炎ほど短くなる。それにもかかわらず結晶子サイズが大きくなる理由として、火炎温度の影響が考えられる。すなわち、火炎内における炭素質 PM の成長は温度が高くなると HACA 機構が支配的になるとの報告があるため、火炎温度の高い当量比の低い火炎ほど HACA 機構によって炭素結晶子が成長したと考えることが出来る。



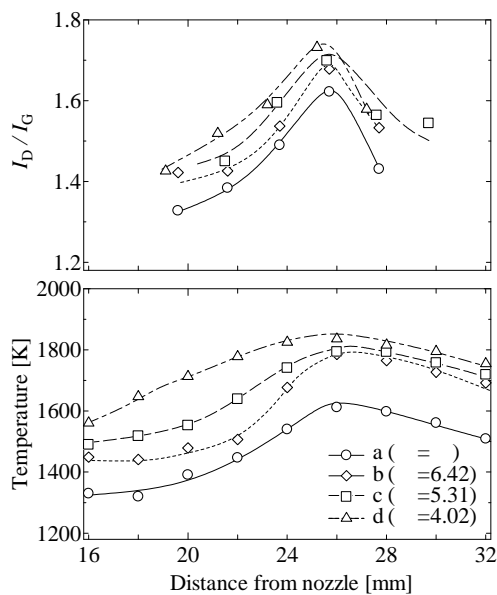


図4 火炎中心軸上における  $I_D/I_G$  と火炎温度

いずれの火炎も  $I_D/I_G$  は火炎温度の上昇とともに増加し、火炎温度がピークとなる位置付近で最大となった。ノズルからの距離が約 26 mm の位置から  $I_D/I_G$  の値が減少するが、この要因として、OH ラジカルによるすす粒子の酸化が考えられる。OH ラジカルは強い酸化作用を有する中間生成物であり、火炎外縁部に存在することが知られている。OH ラジカルによる酸化は結晶構造の外縁から進行するため、 $I_D/I_G$  が低下したと考えられる。

### (3) 炭素質 PM の生成・成長挙動

LII および LIF 計測により、エチレンを燃料とする層流火炎内における炭素質 PM の生成・成長挙動を評価した。図 5 に炭素質 PM による LII と PAHs による LIF の火炎中心軸上のシグナル強度分布を示す。これらのシグナル強度はそれぞれの濃度を反映している。

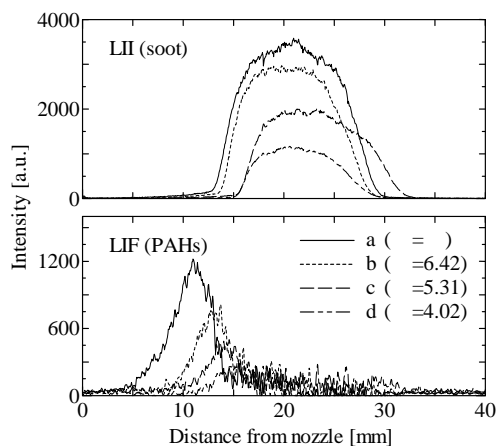


図5 火炎中心軸上における炭素質 PM と PAHs の分布

これより、当量比  $\phi$  が高くなると PAHs の生成位置が火炎上流側にシフトすることが確認できる。PAHs は燃料の熱分解生成物の環

化で形成されるが、酸素濃度が低くなるほど熱分解生成物が増加するため PAHs の生成位置が上流側へシフトしたと考えられる。また、当量比が高いほどノズルから噴出するガス流量が低下するため、流速の低下による熱分解生成物の火炎内滞留時間の増加も影響したと考えられる。いずれの火炎も PAHs のピーク位置付近より LII が検出し始めており、PAHs がピーク位置付近で凝縮することにより、すすの一次粒子が形成されたと考えられる。

図 6 にカーブフィッティングにより得られた火炎中心軸上における炭素質 PM の一次粒子径の変化を示す。一次粒子径は当量比  $\phi$  の高い火炎ほど大きく、PAHs が存在しなくなる位置付近（図 5 参照）で粒子径が最大となることが分かる。そして、火炎内における粒子径の増加率も当量比の高い火炎ほど大きい傾向が確認できる。これは燃料濃度が高くなるほど燃料の熱分解生成物が相対的に多くなり、炭素質 PM の表面成長が促進されるためだと考えられる。

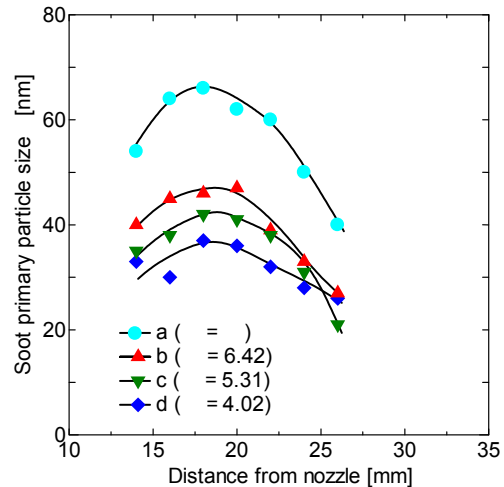


図6 火炎中心軸上における一次粒子径の変化

なお、前述の通り、一次粒子を構成する結晶子サイズは当量比の高い火炎ほど小さい。本研究より、当量比の高い火炎ほど火炎内における一次粒子の成長は速やかであるにもかかわらず、粒子を構成する結晶子の成長は緩やかであることが明らかとなった。このことは次のように理解することができる。すなわち、粒子径が大きくなるほど、HACA 機構による結晶子成長において粒子外層部のアセチレンが付加するサイトが減少する。このため、当量比の高い火炎ほど結晶子の成長が緩やかとなる。なお、ノズルからの距離 18~20 mm 以降で徐々に粒子径が減少するのは、OH による酸化を受けるためと考えられる。

### (4) まとめ

火炎内における炭素質 PM の生成・成長挙動や熱履歴、燃料性状が炭素質 PM のナノストラクチャに及ぼす影響に関する重要な知見を得ることが出来た。

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)

[学会発表](計2件)

三木耀平, 林田和宏, 石谷博美: 火炎内におけるすす粒子成長挙動のレーザ解析, 第31回寒地技術シンポジウム, 2015.11.5, 札幌市教育文化会館(北海道・札幌).  
今野陽介, 石谷博美, 林田和宏: 小型DIディーゼル機関から排出されるすす粒子の炭素構造の解析, 日本機械学会北海道支部第52回講演会, 2013.9.28, 函館工業高等専門学校(北海道・函館).

[その他]

ホームページ等

<http://www.mech.kitami-it.ac.jp/labo/106/index.html>

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