

# マイクロフローリアクタの排気冷却堆積物分析によるすす粒子生成過程に関する研究

日大生産工 (院) ○武田 拓也 日大生産工 岩田 和也  
日大生産工 今村 幸 日大生産工 秋濱 一弘

## 1. 緒言

現在、自動車から排出される粒子状物質 (PM) によって大気汚染などの環境負荷が問題視されている。これらを受け、自動車のエンジンから排出されるすすを含むPMの排出規制が厳格化されており、排ガス中のすす等の含有率を減らす排ガスのクリーン化技術が注目されている。その手法としてPM除去フィルターがある。しかしPM除去フィルターを装着すると燃費が悪化するという問題があり、燃費向上の妨げとなっている。そこで、PM除去フィルターを装着させずに排ガス規制に対応可能な排ガスクリーン化の基盤技術を構築することが課題となっている。しかしながら、すす生成過程において粒子核生成に関する知見は未だ十分に得られていないのが現状である。そこで本研究ではマイクロフローリアクタを用いてすす粒子核形成<sup>2)</sup>を含む一連のすす生成過程を解明することを試みる。本報告では、その第一段階として、マイクロフローリアクタをベースとした排気冷却堆積法という手法およびその実験装置の概要、並びに現時点での分析結果例を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 マイクロフローリアクタによる排気冷却堆積法

通常のマイクロフローリアクタですすを生成させると、温度が低下する出口付近においてすす生成過程に関係していると思われる、黒、茶、黄色の堆積物が確認できる。そこで、本研究ではこれに着目し、マイクロフローリアクタ排気部における冷却速度を制御し排気成分を堆積させた。ここで緩やかに冷却することにより排気成分の堆積範囲を空間的に拡大させられるとともに、それらをガラス管やガラス基板などに堆積させて回収することが可能になる。前段のマイクロフローリアクタをすすが十分に生成するような加熱条件とすることで、その排気成分はすすとすす生成関連物質の混合成分になると考えられる。これらを緩やかに冷却する場で徐々に堆積させることで、すす生成過程を徐々に堆積できる可能性がある。そしてこの堆積物のオフライン分析を別途行うことで、様々な高度分析技術を適用でき、すす生成過程を詳細に解明できる可能性がある。この実験手法を排気冷却堆積法と呼ぶ。実

験装置概略図をFig.1に示す。装置は、電気炉で加熱される内径2mm外径4mmのガラス管をマイクロフローリアクタとして用い、1次元のすす生成反応場を形成する。従って、このガラス細管内壁にはすすが堆積する。そしてマイクロフローリアクタ出口の排気を徐々に冷却し、成分をガス流れ方向に堆積させるために電気炉の終端部付近に内径6mm外径8mm、長さ200mm程度のガラス管を設置した。なお、内径4mm外径6mmのガラス管を内径2mm外径4mmと内径6mm外径8mmのガラス管と連結させることで空気の混入を防いでいる。さらに内径6mm外径8mmのガラス管にカンタル線ヒータを巻いた内径15mm外径17mmのガラス管を覆いかぶせることで加熱を行い、排気の冷却速度を制御し、ガラス管内壁に排気成分を堆積させた。この領域がサンプル領域となる。更にサンプル領域のガラス管に厚さ1mm幅1mm長さ100mmのガラス基板を挿入することで、ガラス管と同じ位置でサンプルを基板上に堆積させることが可能になる。

### 2.2 実験および分析方法

燃料はメタンを使用し、マイクロフローリアクタ内で熱分解によってすすを生成させた。なお実験手順は次の通りである。窒素をガラス管内に流した状態で電気炉およびカンタル線ヒータを所定の温度まで加熱した。ガラス管内の流体をメタンに切り替え流入させ一定時間加熱した。その後、再び窒素に切り替えた。Table1

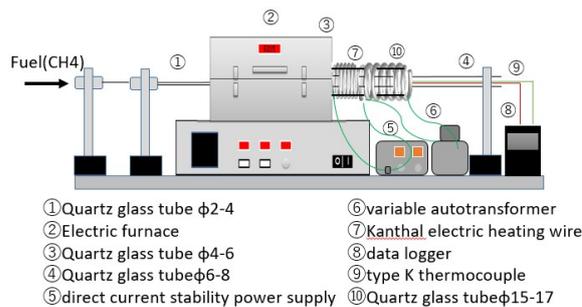


Fig.1 Micro-Flow Reactor with a Cooling Speed Control of Exhaust Gases

Table 1 Experimental Condition

Heating temperature	Heating time	Flow rete
1100[°C]	20[min]	4.03[cm/s]

Study on Soot Formation Process by Analysis of Cooled Exhaust Gas Deposits Using Micro-Flow Reactor

Takuya TAKEDA, Kazuya IWATA, Osamu IMAMURA and Kazuhiro AKIHAMA

に加熱実験条件を示す。

この実験によって得られたガラス管の排気成分堆積物を分析することですす生成過程解明の可能性を検討した。既報<sup>3)</sup>では堆積物を溶媒(ジクロロメタン)を用いて溶かし、得られた溶液に蛍光マトリックス測定を実施した結果、有機可溶堆積物はPAH(多環芳香族炭化水素)だと推定した。Fig.2に堆積温度、堆積ガラス基板(上)および溶媒洗浄後のガラス基板(下)を示す。領域をA~Gと7分割しPAHが堆積している領域はF,Gと推定される。また、Fig.2における下の溶媒洗浄後ガラス基板A~Cには、有機不溶成分であるすすが残留している。上下基板の写真の比較から、領域DおよびEが固相のすす粒子から気相のすす前駆体への相変化領域と推定される。本報では溶媒洗浄前の基板に対してLDI-MS(レーザー脱離イオン化-質量測定)およびラマン分光法を用いてガラス基板に堆積している分子の質量および構造について調べ、すす生成過程の解明を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 LDI-MS(レーザー脱離イオン化-質量分析)

7分割したサンプル堆積ガラス基板に対して、各領域における分子量を測定するために、LDI-MSを実施した。Fig.3に得られた検出イオンの質量範囲および炭素数を示す。縦軸に検出強度、横軸に質量電荷比を示す。各成分は分子イオンで検出されたと仮定し、炭素および水素から構成されると仮定して組成式を推定した。低温側から高温側に行くにつれて炭素数が増加していることが分かる。

#### 3.2 ラマン分光

7分割したサンプル堆積ガラス基板に対して、各領域における構造を解析するために、ラマン分光分析を実施した。分析条件として励起波長は514.5nmとし、測定はマクロモードで行った。レーザーのスポット径は約100 $\mu\text{m}$ であり、レーザー照射範囲全体から平均的な情報が得られるようにした。各領域におけるラマンスペクトルの比較結果をFig.4に示す。縦軸に規格化したラマン信号強度、横軸にラマンシフト[ $\text{cm}^{-1}$ ]を示す。1600 $\text{cm}^{-1}$ 付近にグラファイトに共通して現れるGバンド、1350 $\text{cm}^{-1}$ にグラファイト構造の乱れ・欠陥に起因するDバンドが検出される。いずれもC=C伸縮振動に由来するラマンバンドであり、これらが検出されることはグラファイト構造が存在していることを示している。図4から高温に近づく領域AおよびBではグラファイトのラマンスペクトルが得られていることが分かる。一方、低温側に向かうほどバックグラウンドが上昇してスペクトルが変化していき、領域F、Gでは明確なグラファイト構造のラマンバンドは観測されない。このことからAからGに向かって固体のグラファイトからすす前駆体やPAHへと堆積物が増加していると推定される。

### 4. 結言

排気冷却堆積法を用いて堆積物の分析を行った結果、

以下の結論を得た。

(1)ラマン分光分析の結果から、領域Eから高温側に近づくにつれてカーボン由来のラマンスペクトルが観測されることから気相から固相への相変化が起こっている可能性が高いと推定される。

(2)LDI-MSの結果から領域D、Eの炭素数はC22~C68と比較的環数が多いPAH、あるいはその集合体に相変化が起こっている可能性が高いと推定される。

今後の分析法は現在検討中であるが、領域D、Eを中心に液体クロマトグラフによる堆積位置とPAH環数の関係、堆積物の高倍率電子顕微鏡観察などを予定している。

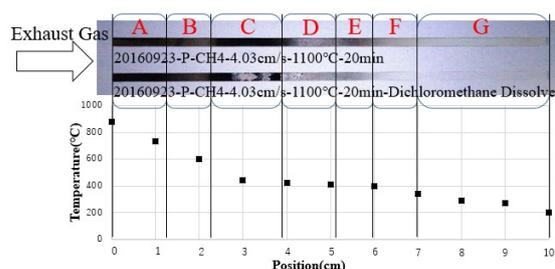


Fig.2 Sample Deposition Substrate in Each Temperature Region

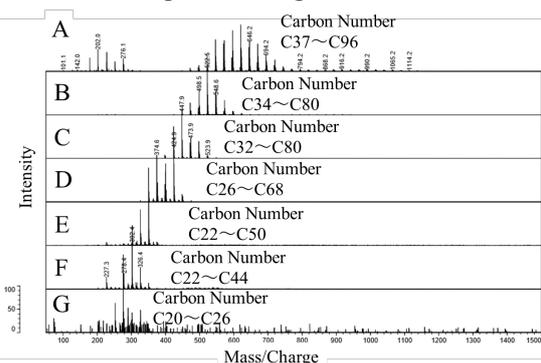


Fig.3 Carbon Number and Mass Spectra of Region A to G by LDI-MS

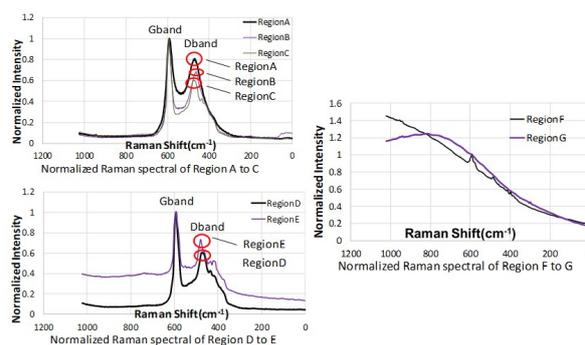


Fig.4 Normalized Raman Spectra of Region A to G

### 参考文献

- 1) 清水ほか, 第52回燃焼シンポジウム講演論文集, pp.16-17 (2014)
- 2) 高島, 秋濱, 燃焼研究, 122号, pp.21-34 (2000)
- 3) 秋濱ほか, 第54回燃焼シンポジウム講演論文集, P201 (2016)