

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)による

当量比計測技術に関する研究

－ 圧力依存性の検討 －

日大生産工（院） ○中込 匠

日大生産工 今村 宰 山崎 博司 高橋 栄一 大熊 康典 秋濱 一弘

1. 緒言

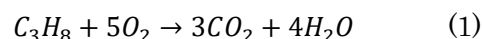
エンジンなどの燃焼排出物である粒子状物質(PM)と窒素酸化物(NOx)は、燃焼温度と当量比に強く依存して生成されている。これらの低減には、燃焼状態の把握が必要不可欠であり、エンジン内部のような燃料と空気の混合が不均一で短時間での変動がある燃焼場での計測技術が求められる。そこで我々は、当量比計測手法として、非接触かつ高い時間分解能を有するレーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS : Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy) に着目した²⁾。これは、測定対象にレーザー光を集光し、原子中の束縛電子に高いエネルギーが与えられると、励起状態を経て、電離状態に至る。電離により生成した自由電子が周囲の原子 と衝突して、自由電子が増加することで、ブレイクダウン（絶縁破壊）を起こす。この際にプラズマが発生し、レーザーエネルギーが途絶えると、自由電子は元の軌道に遷移して、各原子・分子が固有波長の光を発する。このプラズマ発光を分光測定することで、燃料由来（水素原子）と酸化剤由来（酸素原子）の発光の強度比から、局所的な原子数比（当量比）を見積もる。

先行研究²⁾³⁾⁴⁾では、精度の高い当量比計測が積算ならびにシングルショット計測で可能なことを示してきた。またLIBSの温度依存性が極めて小さいことが明らかとなった。そこで本研究ではさらに圧力依存性に着目した。温度依存性が小さいことから定容容器を用いて室温及び0.1~0.7MPaの圧力下において空気と当量比 $\Phi=4, 6, 8$ のスペクトルを取得し、圧力によるスペクトル形状変化を確認することでLIBSの圧力依存性を検討した。また、スペクトル形状の圧力依存性を考慮して発光線高度を求める波長積分範囲を検討し、水素原子と酸素原子の発光強度比H/Oと当量比の関係を調査した。

2. LIBSによる当量比計測

当量比 Φ とは燃空比を両論燃空比で割ることで求めることができ、燃料の濃さを表す指標である。

本実験での燃料はプロパンであるため完全燃焼する際の反応式は以下の(1)式のように求まる。



式(1)よりHとOの原子数を用いることで当量比 Φ (H/O)を以下の(2)式で求めることができる。

$$\Phi(H/O) = \frac{H/O}{8/10} \quad (2)$$

式(2)からLIBSを用いて水素原子と酸素原子の発光強度比H/O（原子数比H/Oに比例）を測定すれば当量比 Φ を非接触で計測可能であることが分かる。

3. 実験方法および測定方法

Fig.1にLIBS実験の概略図を示す。Nd:YAGレーザー（第二高調波、532nm、パルス幅7ns）をレンズ（f=150mm）で集光し、定容容器内で、ブレイクダウン（絶縁破壊）を起こし、プラズマを発生させる。（Fig.2参照）そのプラズマ発光をアクロマティックレンズと光ファイバーで分光装置（HR2000+, Ocean Optics, 波長分解能1.1nm）に送り、25shotの積算スペクトルを10個測定し、平均と標準偏差を求めることでLIBSスペクトルの観測を行った。また検出光路に532nmの散乱光減衰のためのノッチフィルターを挿入した。使用したレーザーの入射エネルギーは100mJ/pulseで実験を行った。また、

Study on measurement method of equivalence ratio by

Laser-Induced-Breakdown-Spectroscopy (LIBS)

－ Investigation of pressure dependence －

Takumi NAKAGOMI, Osamu IMAMURA, Hiroshi YAMASAKI,
Eiichi TAKAHASHI, Yasunori OHKUMA and Kazuhiro AKIHAMA

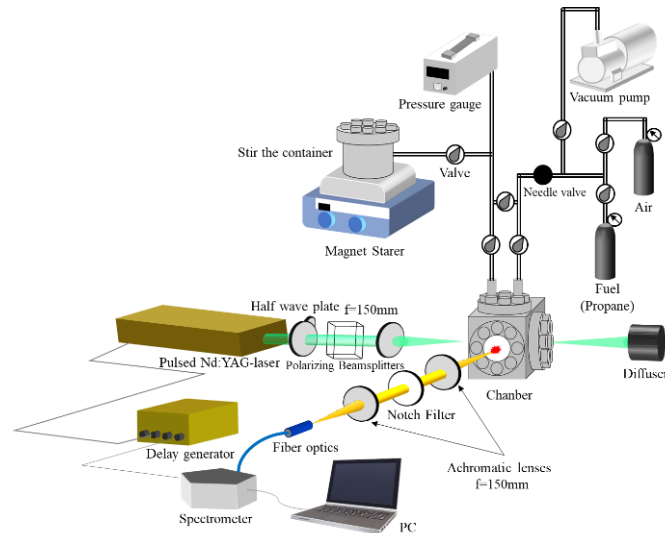


Fig.1 LIBS実験概略図

ディレイジェネレータ（Stanford Research Systems社製Model DG645）を用いて、レーザー発振周波数を1Hzに設定し、分光装置の測定タイミングを同期した。LIBSスペクトルの積分時間（露光時間）は設定可能な最小値である1.0msとした。

測定対象の気体である空気とプロパンを圧力計と調節バルブを使って攪拌容器にそれぞれ導入した。攪拌容器内に攪拌子を入れマグネットスターラー（IKA マグネットスターラー C-MAG HS 4）で攪拌子を回転させて空気とプロパンを十分に混合して、所定の当量比の混合気体を作成して計測を行った。



Fig.2 ブレイクダウンの様子

4. データ処理方法

Fig.3は実験で得たLIBSの生スペクトルである。このように得られた生スペクトルには、プラズマの連続発光が原因であるバックグラウンド

ンドを含んでいる。そのため赤丸で示すように基準点を設定し、それらを線で結ぶベースラインを設定した。このベースラインを差し引くことで、Fig.4のようなベースライン補正を行い、25shotの積算スペクトルを10個測定し、平均と標準偏差を求めた。

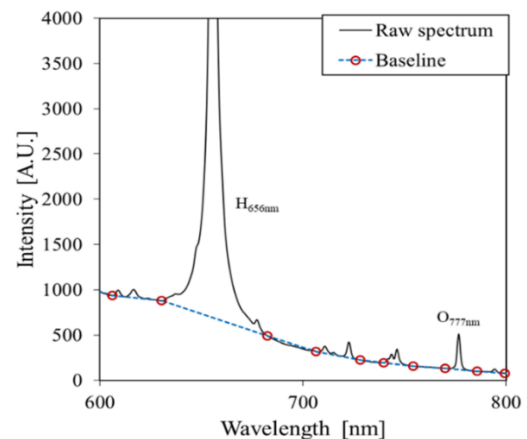


Fig.3 ベースラインを設定した生スペクトル

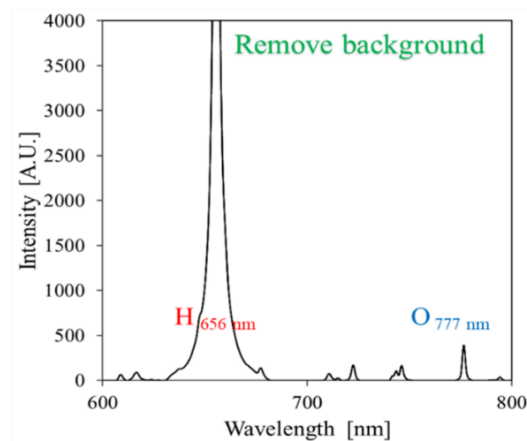


Fig.4 ベースライン補正をしたスペクトル

5. 実験結果および考察

Fig.5 は 0.1~0.7MPa の当量比 $\Phi = 4$ の広波長域スペクトルである。また同図には O777nm の拡大図を示す。圧力が上昇してもバックグラウンドに大きな変化は見られない。これにより、ベースライン補正は従来の方法が適用できることが確認できた。また 532nm 付近はノッチフィルターによる減衰により、発光強度は 0 としている。Fig.6 に Fig.5 をベースライン補正したスペクトルを示す。

Fig.7 は、Fig.6 における水素原子発光 H656nm の規格化スペクトル形状圧力変化の様子である。また Fig.8 は H656nm で規格化した酸素原子発光 O777nm である。圧力の上昇につれてスペクトルの線幅が広がっていく様子が観測された。0.1MPa の H656nm の半値全幅 (FWHM) は 4.2nm , 0.7MPa では 6.2nm に広がる。このように LIBS スペクトルは圧力によって形状変化するが、Fig.7 と Fig.8 の横軸の波長範囲をスペクトル線の積分範囲とすれば、その積分値は圧力によるスペクトル形状変化の影響をほとんど受けないと考えられる。

したがって、後記する H/O 発光強度比を求める際のスペクトルの積分範囲として設定した。

Fig.9 は 0.1~0.7MPa の当量比 Φ と H/O 発光強度比の関係を示す。このグラフから H/O 発光強度比と当量比の線形関係は圧力が変化しても保たれていることが確認できた。これらは本装置系の校正直線に相当する。したがって 0.1MPa 以上の圧力下、おそらく 1MPa 程度の圧力下においては LIBS による当量比計測が可能であることが示された。

今回、1 回の測定は 25 shot の積算スペクトルにて行った。また各条件において 10 回の測定を実施した。図の各点のエラーバーは 10 回の測定における標準偏差を示しているが、ばらつきは極めて小さく校正直線の圧力による傾きの差は有意であると考えられる。Fig.10 には Fig.9 の校正直線の傾きによる圧力依存性を示す。圧力上昇によって、傾きが 0.1MPa から 0.7MPa までに約 31%低下している。したがって、計測時には圧力に応じて傾きの補正が必要となることが分かる。

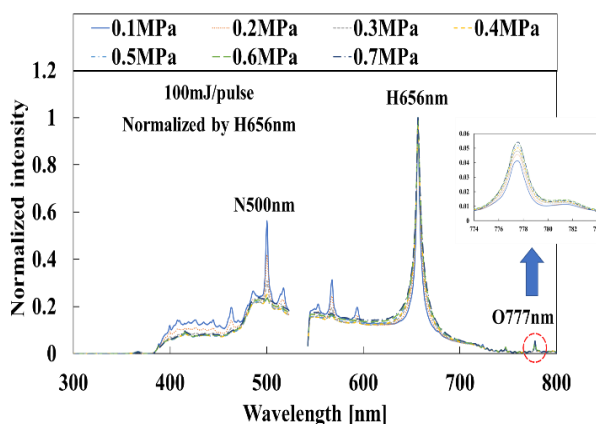


Fig.5 当量比 $\Phi = 4$ の広波長域スペクトル

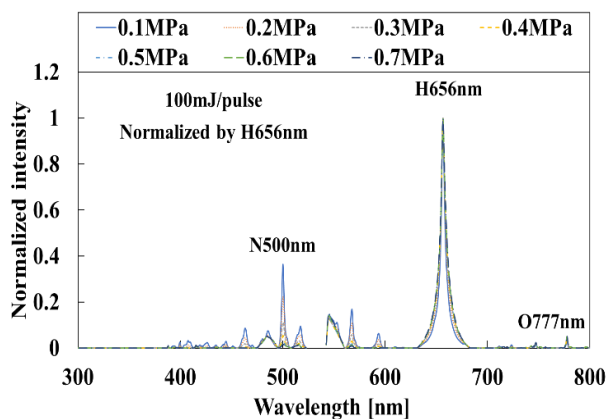


Fig.6 ベースライン補正後のスペクトル

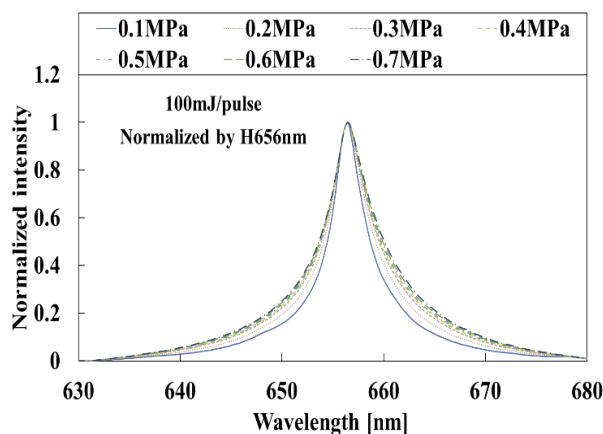


Fig.7 当量比 $\Phi = 4$ で 0.1~0.7MPa ごとの H656nm 拡大図

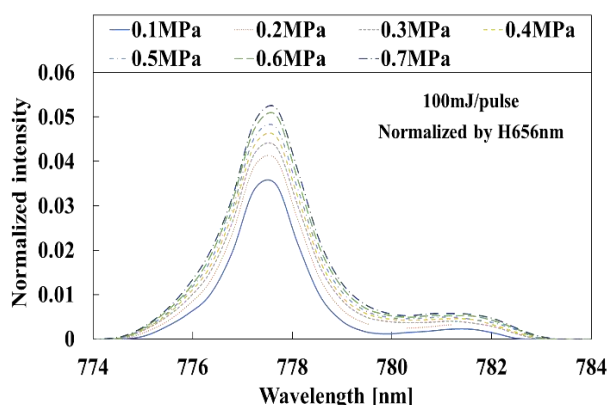


Fig.8 当量比 $\Phi = 4$ で0.1~0.7MPa ごとの
O777nm 拡大図
(H656 にてノーマライズ)

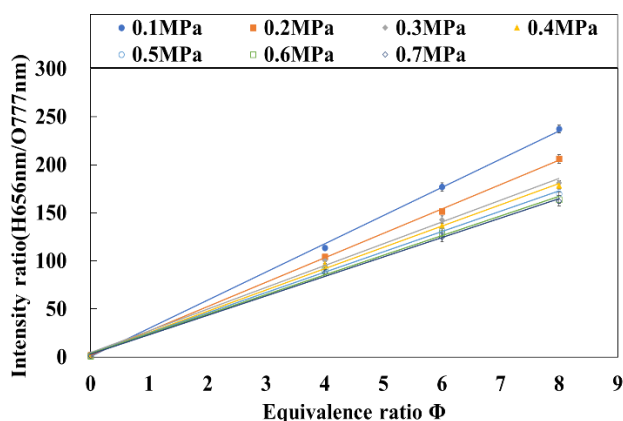


Fig.9 0.1~0.7MPa ごとの校正直線

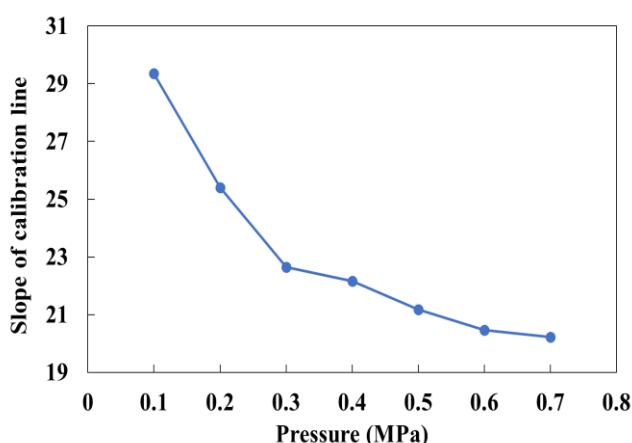


Fig.10 校正直線の傾きの圧力依存性

6. 結言

本研究では、定容容器を用いてLIBS計測における圧力依存性を検討して以下の知見を得た。

- (1) LIBSスペクトルは圧力によって広がる形状変化が起こることがわかった。
- (2) 圧力が上昇してもH/O発光強度比と当量比 Φ の線形関係は保たれていることが確認できたが、その傾きは圧力依存性がある。
- (3) 傾きは圧力によって低下していく傾向がある。

以上の知見から、1MPa程度の圧力下においてはLIBSによる当量比計測が可能であると考えられる。ただし、圧力に応じて校正直線の補正が必要である。

さらなる高圧下での実験が望ましいが、実験装置の都合上現時点では難しい。そのため今後の検討課題とする。

参考文献

- 1) Kazuhiro Akihama, Yoshiki Takatori, Kazuhisa Inagaki, Shizuo Sasaki, Anthony M. Dean, "Mechanism of the Smokeless Rich Diesel Combustion by Reducing Temperature", SAE technical paper, 2001-01-0655 (2001), pp. 1-15.
- 2) 秋濱一弘, 高月基博, 岩田和也, 今村幸, 山崎博司, 福井健二, 冬頭孝之, レーザー誘起ブレイクダウン分光法による過濃燃焼場の当量比計測 — 対向流バーナー輝炎を用いた基礎検討 —, 自動車技術会論文, Vol. 48, No. 6, (2017), pp. 1185-1192.
- 3) Kazuya Iwata, Hiroki Koide, Osamu Imamura, Hiroshi Yamasaki, Kazuhiro Akihama, "Experimental measurement of atomic composition in sooting luminous flame by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", ENERGY, Vol. 188, No. 1, (2019), p. 115959.
- 4) 内藤 匠, 今村 幸, 大熊 康典, 山崎 博司, 秋濱 一弘, レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)による当量比計測に関する研究, 第58回燃焼シンポジウム, (2020), A334