

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

－燃料依存性の検討－

日大生産工(院) ○新井 喬也

日大生産工 秋濱 一弘 齋藤 郁 今村 幸 高橋 栄一

1. 緒言

近年、エンジン燃焼に伴う大気汚染などの環境問題が深刻化している。我々の日常生活は多くの人が自動車を利用しており、自動車の必要性は当分の間、変わることはないと考えられる。その一方エンジン燃焼に伴う粒子状物質(PM)や窒素酸化物(NO_x)などの大気汚染物質の低減が求められる。

Φ -Tマップから、粒子状物質(PM)と窒素酸化物(NO_x)は温度と当量比(量論条件を1とした燃料と酸化剤の相対量比)に強く依存して生成されることが知られている¹⁾。よって、これらを避けるような条件での燃焼が求められるが、エンジン筒内の燃焼は温度分布や燃料濃度分布が存在するため²⁾、クリーンなエンジンを開発する上では局所的な燃焼状態の把握が求められる。そこで、非接触で計測可能なレーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)に着目した。

レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy)は、原子・分子発光分析の一種である。

原理は、原子・分子はレーザー誘起ブレイクダウンにより生じるプラズマ内で原子内の電子が安定なエネルギー状態(基底状態)から、高いエネルギー状態(励起状態)に遷移する。励起状態は電子が不安定な状態であり、基底状態にもどる。高エネルギー準位から低エネルギー準位に遷移する際、そのエネルギー差に相当する光を原子・分子の固有波長にて発光する。この発光強度と波長を分光器で測定し、測定対象の定性・定量分析を行い、HやCに代表される燃料由来の原子・分子とNやOに代表される空気由来の原子・分子との発光強度比から原子数比(当量比)を見積もる。

本研究の最終目標は、非接触当量比計測技術の確立である。先行研究ではプロパンを用いて、すすを生成する燃焼場でのLIBSによる当量比計測およびシングルショット計測の可能性や圧力依存性の検討を行ってきた^{3)~6)}。本研究では、これまで使用してきたプロパンに加えて、H/C比の異なるメタンや二重結合をもつエチレンを用いてLIBS計測を行い、燃料種による違いを

調査した。さらに液体燃料の計測も試みるとともに、H/Cが異なる燃料に対する校正線に関して検討した。

2. 実験

2.1 LIBS実験装置

実験装置図をFig.1に示す。真空ポンプでチャンバー内を真空にし、圧力計と調節バルブを用いて空気と気体燃料を攪拌容器にそれぞれ混入し、必要に応じて加熱、気化させて、チャンバー内で設定したい当量比の混合気体を作る。なお本研究ではレーザーブレイクダウンによる点火を防止するため可燃範囲外の当量比(4以上)を設定している。攪拌容器内の攪拌は20分以上行った。その後混合気体を、真空排気されたチャンバー内に圧力が0.1MPaになるまで充填した。混合気体が充填されたチャンバー内にNd:YAGレーザー(第二高調波532nm)をレンズで集光し、チャンバー中央部でブレイクダウンを起こし、プラズマを発生させた(Fig.2)。プラズマからの原子・分子発光を2枚のachromatic lens ($f=150\text{mm}$)により光ファイバーに入射して分光器に送り、LIBSスペクトルの測定を行った。今回使用したレーザーエネルギーは100 mJ/pulseである。532nm散乱光減衰のためのノッチフィルターを光路に挿入した。発振周波数はディレイパルスジェネレーター(Stanford Research Systems, DG645)を用いて、1Hzに設定し、分光器(Ocean Optics, HR2000+)の測定タイミングの同期を行った。分光器の露光時間を最小設定値の1 ms、スペクトルの積算回数は25回にて実施した。

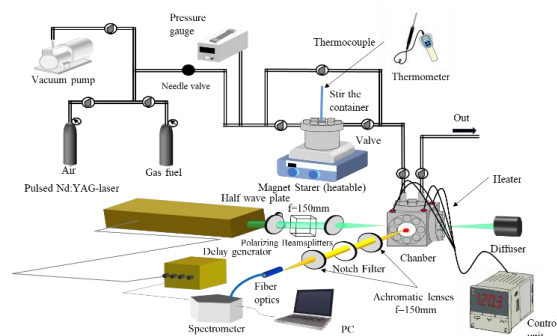


Fig. 1 実験装置図

Study on Measurement Method of Equivalence Ratio by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) － Investigation of fuel dependence －

Takaya ARAI, Kazuhiro AKIHAMA, Iku SAITOU,
Osamu IMAMURA and Eiichi TAKAHASHI

2.2 チャンバー

寸法は縦、横、奥行き、全て10cmの立方体構造である(Fig.2). 容器本体はステンレス製, 中央部の窓には合成石英を用いた. 容積は約200cm³である. また, 上面四隅にはチャンバー加熱用にカートリッジヒーターを差し込んでいる.

2.3 攪拌装置

装置本体はステンレス製であり, 容積は約 515cm³である. 装置内には, 直径約 5.5cm, 高さ約 3cm の攪拌子が内蔵されている.

2.4 加熱方法

液体燃料を用いて実験を行う場合, 液体を加熱し気化させて計測を行う. 加熱するのは攪拌容器-チャンバー間で攪拌容器の底はマグネットスター, その側面と sus チューブにはリボンヒーターが巻き付けられている. チャンバーにはカートリッジヒーターを差し込んだ. 今回設定温度は 125℃に設定し, 熱電対による温度制御を行いながら加熱した.

2.5 データ処理方法

Fig.3は縦軸が発光強度, 横軸が600nmから800nmの波長における, LIBSの生スペクトルである. 生スペクトルにはバックグラウンドが含まれる. この原因として主にプラズマの連続発光が挙げられ, 我々はLIBSの原子・分子発光とは無関係だと考えた. そのためにFig.3の丸で示すように基準点を設け, それらを線で結ぶベースラインを設定し, それらを差し引くことで, Fig.4に示す最終的なLIBSスペクトルを得た. その後LIBS発光強度比の指標に用いるH656nmとO777nmの強度の面積計算を行い, H/O発光強度比として算出した.

2.6 供試燃料のH/O原子数比と当量比の関係

本研究では, 表1と表2に示す気体および液体燃料を用いた. LIBS計測ではH/O発光強度比から当量比を見積もっており, HとOの発光強度は混合気体の燃料と酸素の割合に関係している. さらに燃料によってH/Cが異なるため, 燃料ごとに当量比とH/O原子数比との関係は異なる. 表1と表2には燃料ごとに当量比とH/O原子数比の計算値を示す.



Fig. 2 チャンバー内のブレイクダウンの様子

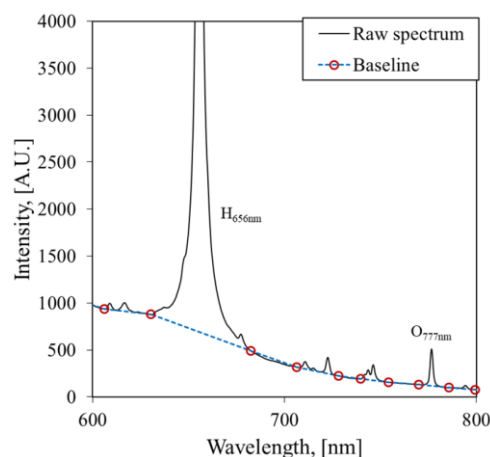


Fig. 3 LIBS の生スペクトル

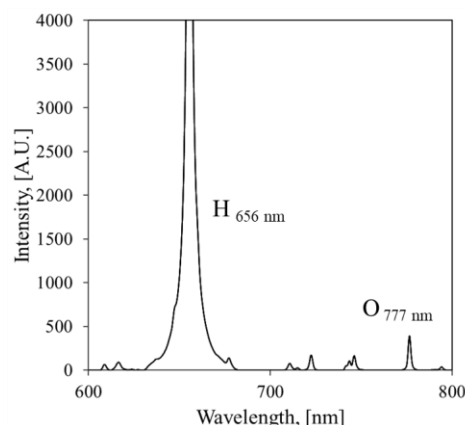


Fig. 4 LIBS スペクトル(ベースライン補正後)

表1 気体燃料における当量比ごとのH/O原子数比

		Methane	Ethylene	Propane	H/O atomic ratio
		CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	
H/C		4	2	8/3	
Equivalence Ratio	4	4	8/3	16/5	
	6	6	4	24/5	
	8	8	16/3	32/5	

表2 液体燃料における当量比ごとのH/O原子数比

		Heptane	Octane
		C ₇ H ₁₆	C ₈ H ₁₈
H/C		2.29	2.25
Equivalence Ratio	4	2.91	2.88
	6	4.36	4.32
	8	5.82	5.76

3. 結果および考察

3.1 気体燃料の当量比とH/O発光強度比の関係(燃料ごとの校正線)

当量比を H/O 発光強度比から求めるためには, 通常は燃料ごとに校正が必要となる. Fig.5 は気体燃料の当量比と H/O 発光強度比の関係, すなわち校正線を測定した結果である. エラーバーは試行回数 10 回のデータのばらつきを示している. Fig.5 から当量比に対する H/O 発光強度比は燃料ごとに異なる値を示している. 表 1 から分かるように燃料によって H/C が異なるため校正線の傾きも異なり, 通常燃料ごとの校正が必要である.

3.2 H/O発光強度比とH/O原子数比の関係

Fig.5 の校正線は燃料種ごとすなわち H/C ごとに傾きが異なる. ここで測定場の混合気中の H と O 原子の数は, 混合気の H/C と当量比により一義的に決められる(表 1 参照). そこで, Fig.5 の横軸を当量比から H/O 原子数比に置き換えれば, 燃料種によらず統一的に整理が可能と推定される.

Fig.6 は Fig.5 のデータを再整理したグラフである. レーザーブレイクダウンによるプラズマ生成において, その場の燃料と酸素がすべて原子状に分解されていれば, 燃料種に依らず H/O 発光強度比と H/O 原子数比は, 同一線上に存在すると予想される. ただし燃料ごとに原子間結合エネルギーが異なり, その中でもエチレンの二重結合は他と比べて大きいため, 分子が完全に分解されないことが懸念された. しかし Fig.6 に示すように実験結果は同一線上に整理されることから, 本研究の実験条件のプラズマ化において, 気体燃料と空気の分子がほぼ 100%原子状に分解されていることが実証された.

3.3 液体燃料のH/O発光強度比とH/O原子数比の関係

前述の気体燃料と同様に液体燃料についても検討する. Fig.7 は液体燃料の校正線を測定したグラフである. これを再整理し(表 2 参照), Fig.6 に追加プロットしたのが Fig.8 である. 比較してみると, 気体燃料と液体燃料のプロットが同一線上に位置する. この結果は気体燃料と同様にレーザープラズマによって液体燃料の C-H 結合が完全に切断されていることを示している.

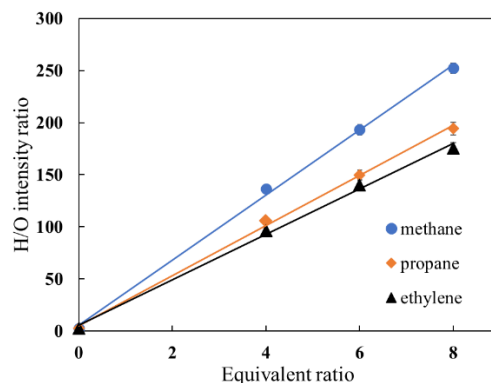


Fig. 5 気体燃料の校正線

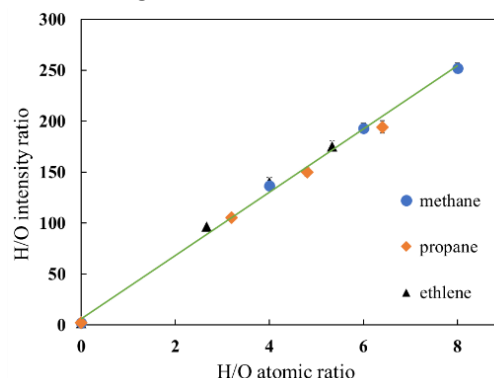


Fig. 6 H/O 原子数比と H/O 発光強度比の関係 (気体燃料)

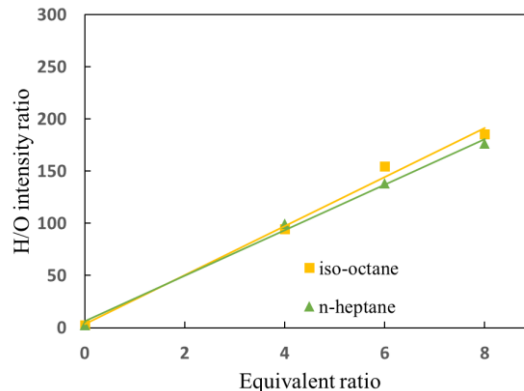


Fig.7 液体燃料の校正線

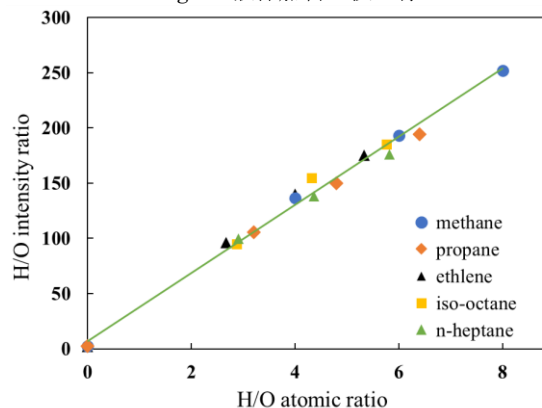


Fig.8 H/O原子数比とH/O発光強度比の関係 (液体燃料と気体燃料)

3.4 H/Cの異なる燃料の校正線予測

Fig.8 の関係は、燃料種に依らず成立する。したがって、LIBS 計測において、ある 1 つの燃料(例えばメタン)の校正線(Fig.5 のメタンの校正線)があれば、任意の H/C の燃料の校正線は計算によって求めることができる。すなわち燃料ごとの校正実験の必要がない。このことは LIBS による当量比計測において利便性が向上することを意味する。また校正実験において、実験しやすい燃料を用いることができることも利点と考えられる。

そこで例としてメタンの校正線のみが既知であると想定する。すなわち Fig.5 のメタンの校正線の傾きの測定値(=31.2)のみが既知とする。次に Fig.8 のメタンの実験値から、使用している LIBS 測定系の H/O 原子数比に対する H/O 発光強度比の関係が分かる。さらに表 1 の H/C と H/O 原子数比の関係から、Fig.9 の破線で示すような燃料の H/C と校正線の傾きの関係を計算によって求めることができる。なお図中の●は Fig.6 の傾きの実験値をプロットしているが、計算値と良く一致している。Fig.9 のグラフから燃料の H/C が分かれば、使用する測定装置の校正線の傾きが容易に得られる。燃料は単成分のみならず多成分、また校正線が不明な燃料であっても H/C が分かれば校正実験なしに校正線が予測できる。

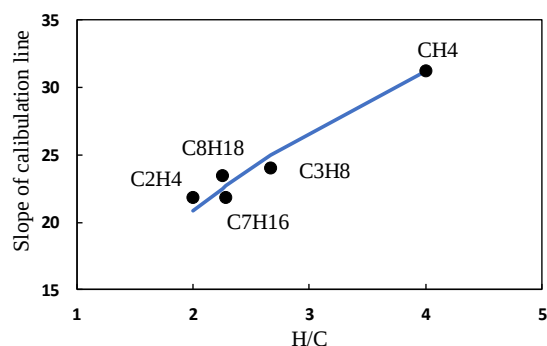


Fig. 9 H/C 比と校正線の傾きの関係

4. 結言

本研究では、異なる燃料種の LIBS 当量比計測の検討を行い以下の知見を得た。

- 燃料ごとの校正線を H/O 原子数比という観点で再整理すると、気体、液体に関わらずプロットが同一直線上に並んだことから、燃料に依らずレーザー誘起プラズマによって、炭化水素燃料分子の C-H 結合を完全に切断していることが実証された。
- H/C が既知の燃料の校正線があれば、H/C が異なる他の燃料の校正線を校正実験なしに予測することが可能である。

エンジン実験では標準燃料としてイソオクタンとノルマルヘプタンの混合燃料が用いられている場合も多い。オクタン価を変化させるために混合割合を変化させるため、通常は燃料ごとに校正実験を実施する必要があると考えられている。しかし本研究の結果は、レーザー誘起プラズマによって燃料分子が完全に分解していれば燃料ごとの校正実験を行うことなく、校正線を予測できることを示唆している。今後はトルエンやガソリンサロゲート燃料など、エンジン実験で用いる燃料を用いて LIBS 計測の有用性の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) Kazuhiro Akiham, 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, ϕ -T マップとエンジン燃焼コンセプトの接点, 日本燃焼学会誌, Vol 56, No 178, (2014), pp. 291-297.
- 3) 秋濱一弘, 高月基博, 岩田和也, 今村宰, 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.
- 4) Kazuya Iwata, Hiroki Koide, Osamu Imamura, Hiroshi Yamasaki, Kazuhiro Akiham, "Experimental measurement of atomic composition in sooting luminous flame by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy", ENERGY, Vol. 188, No. 1, (2019), p. 115959.
- 5) 内藤匠, 今村宰, 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.
- 6) 中込匠, 内藤匠, 秋濱一弘, 高橋栄一, 今村宰, 大熊康典, 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, 第 59 回燃焼シンポジウム, (2020), A321.