年間特集「火」：報 文

レーザーラマン分光法による火炎内のすす及び多環芳香族炭化水素の解析

小林 佳弘^{®1}, 新井 雅隆²

本研究では火炎中で生成されるすす及びその前駆物質である多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) の特性や挙動を調査するため直鎖系の液体燃料であるヘキサンによる層流拡散火炎を対象とし、その火炎中に KrF エキシマーレーザーを照射した。レーザー誘起蛍光 (LIF) にて PAHs を、レーザー誘起赤熱発光 (LII) にてすすを、またラマン分光分析によりすすのグラファイト構造を調べた。その結果、グラファイト構造 (sp^2 結合) に起因する G-band 及びグラファイト構造の構造欠陥などに起因する D-band を検出することができた。そしてこれらの強度比 G/D から、火炎下流部に向かうほどすすのグラファイト構造化が進行していく様子も捉えることができた。また、すすの生成されていない PAHs 生成領域中からもこれらのラマンバンドを検出することができ、G/D 比から PAHs の成長過程を推測できた。さらに得られた G/D 比と火炎温度の関係を調べた結果、温度と PAHs 及びすすの G/D 比の間には比例関係が成立することが示された。

1 緒 言

近年、自動車排ガス中に含まれるナノメートルサイズの粒子状物質 (particulate matter, PM) が大気汚染や人体に対して悪影響を及ぼす可能性があることが指摘されている¹⁾。また、このような粒子状物質の前駆物質と考えられる多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbons, 以降 PAHs と略記する) も人体に悪影響を及ぼす場合があり²⁾、これらの抑制のためにも PAHs や粒子状物質の特性や生成過程などについての知見が求められている。

ディーゼル火炎中の PAHs や粒子状物質特性についてはこれまでもいくつかの報告が見られる^{3)~5)}。著者らもこれまでに火炎構造が単純な層流火炎を対象とし、PAHs や、粒子状物質の主な構成成分であるすす (Soot) 粒子について調べてきた⁶⁾⁷⁾。特に、レーザー誘起蛍光 (laser induced fluorescence, 以降 LIF と略記する) 法とレーザー誘起赤熱発光 (laser induced incandescence, 以降 LII と略記する) 法、及びガスクロマトグラフィー (gas chromatography, 以降 GC と略記する) による燃焼ガスの成分分析によって、火炎内の PAHs やすすの空間分布や挙動を調べ、PAHs がすすに遷移する過程を詳細に観察してきた⁸⁾⁹⁾。

ディーゼル機関等から排出される粒子状物質中の炭素はグラファイトまたはアモルファスの構造を持っている。これらの評価を行う手法としてラマン分光分析法により得ら

れる G-band と D-band の強度比による評価法がある。G-band とは sp^2 結合を有するグラファイト構造の伸縮振動に起因したものであり、また D-band とはグラファイト構造の構造欠陥などに起因するものである^{5)10)~16)}。この G-band と D-band の強度比は炭素の構造を知るのに有効な手段であり、いくつかの研究例^{5)10)~16)}はあるものの、そのどれもが採取した固体粒子を対象としたものであり、これを火炎内のすすに対して直接行った例は見られない。また、この G-band 及び D-band はベンゼン環においても炭素と同様に得られるため (ただし、PAHs からの D-band は芳香族の呼吸モードなどに起因¹⁴⁾)、PAHs の挙動調査も行える可能性がある。そこで、本研究では炭化水素燃料による拡散火炎を対象に、火炎内で生成されるすすや PAHs の G/D 比による評価を試みた。

2 実験装置及び実験方法

2.1 測定対象火炎

著者らが得ている従来の研究成果の活用と解析の容易さを勘案した結果、本研究では輝炎 (赤色に光る火炎状態) となるヘキサン火炎を対象とした。ヘキサン (C_6H_{14}) は直鎖系の液体燃料であり、ベンゼン環を持たないが拡散火炎はすす粒子の発光に起因する輝炎となる [すすがほとんど発生しない火炎は赤色には光らず、例えばメタンの希薄予混合火炎などでは青色の火炎 (青炎) となる]。直鎖系の燃料からベンゼン環が生成され、それが多環化し最終的にすすの固体粒子に成長するまでの全過程が観察できるため、研究対象の燃料として選定した。燃料としてヘキサンをを用い、Fig. 1 に示す火炎形成装置により層流拡散火炎を形成

[®] E-mail: ykoba@mail.dendai.ac.jp

¹ 東京電機大学工学部機械工学科: 101-8457 東京都千代田区田田錦町 2-2

² 群馬大学大学院工学研究科機械システム工学専攻: 376-8514 群馬県桐生市天神町 1-5-1

Fig. 1 Pool combustion equipment

Fig. 3 PM sampling system

Fig. 2 Laser diagnostic system

した。この装置は内径 16 mm、深さ 6 mm の燃料プール全体を上下に動かし液面高さを変えることで、燃料消費量を制御することができる。本研究では最も火炎が安定した条件である燃料消費量 $\dot{m} = 3.0 \text{ mg/s}$ (火炎長さ $L_f = 50 \text{ mm}$) における火炎を調査対象とした。本条件で形成された火炎は長時間安定した形状を保つことが可能であり、よって定常火炎とみなすことができる。なお、計測場の座標軸としては、火炎の中心軸を z 軸、半径方向を r 軸とした。

2.2 レーザー計測装置

測定対象とする火炎内のすす及び PAHs 生成領域を決定するために LH 及び LIF により可視化した。Fig. 2 はレーザー計測装置の概略を示している。光源には最大パルスエネルギーが 450 mJ の KrF エクシマーレーザー (LPX-150T, Lambda Physik 製) を用い、OH、NO 並びに H_2O の吸収線に一致しない 248.469 nm に波長を設定した。レーザー光はアパーチャを用いて厚さ 0.5 mm × 高さ 20 mm のシート状にし、このシート光が火炎中心軸上を通るように照射 (1 パルス当たり 17 ns 間) した。このとき発生した LII 及び LIF の光はイメージインテンシファイア付 CCD カメラ (Flame-Star II, La-Vision 製) により検出した。測定場にある分子からのレイリー散乱光がカメラに最初に検出された

時刻から 120 ns 後 (ディレイ = 120 ns) に 10 ns 間カメラを露出させた。なお、火炎の揺らぎやレーザー光強度のパルスごとのばらつきを考慮して 20 パルス分の平均像を求めた。

一方、本研究ではラマン分光法による G-band と D-band の測定も行った。その場合、アパーチャによりレーザー光を厚さ 0.5 mm × 高さ 0.5 mm にし、火炎中心軸上を通るように照射した。レーザー照射により発生するラマン散乱光は分光器 (250IS, Chromex 製) でスペクトルに分解した後に CCD カメラで検出した。ディレイは上述の場合と同様に 120 ns とし露出時間を 50 ns とした。ラマン散乱光は比較的発光強度の弱い散乱光であるため、50 パルス分を積算し、それを 20 回平均した。G-band 及び D-band のレーザー光に対するシフト量は比較的小さく、照射光と同一波長で発生する高強度のレイリー散乱光が干渉してしまい、鮮明に検出できない場合がある。そこで $248 \text{ nm} \pm 4 \text{ nm}$ の光をカットするノッチフィルターを分光器手前に設置した。

レーザー光を火炎中に照射した場合、火炎外観は特に変化は確認できなかった。したがってレーザー照射により火炎中のグラファイトの分解や合成の促進、芳香族の光化学反応の進展などといった影響は無いものと考えられる。

2.3 サンプリング装置

火炎内で生成されたすすを Fig. 3 に示すサンプリング装置により直接採取し、その質量濃度の計測を行った。すすのサンプリングでは Fig. 3 に示すようにステンレス製プローブを火炎内に挿入し、ニードルバルブとシリンジを用いて火炎内のガス及び粒子を流量制御しながら吸引した。流路の途中に設置してある直径 70 mm の石英繊維フィルターによりすす (ただし様々な成分が付着するためフィルターで捕集した時点では粒子状物質と呼ばれる) を捕集する。プローブ先端の粒子吸引速度は火炎形状に影響を与えないように火炎内のガス速度にほぼ等しい条件 (およそ 1 m/s) とした。フィルターにより捕集された粒子状物質

Fig. 4 LIF and LII images

は、フィルターごと超微量 PM 分析装置 (MEXA-1370PM, HORIBA 製) 内に導入し、粒子状物質とその構成成分である Dry-soot 及び SOF (soluble organic fraction) の質量を求め、サンプリング流量を基にそれぞれの濃度に換算した。

サンプリングプローブについては、火炎内部において粒子がプローブ内に詰まるなどの問題があるため、プローブの外径を 3.0 mm また内径を 2.5 mm とした。ここで採取するガス流量は低くかつ少量であるため、サンプリングライン途中のフィルター設置位置において捕集されたガスは常温にまで冷却されていた。なお、火炎内のガスをサンプリングする際にプローブ内壁に粒子状物質や燃焼ガスの一部が凝縮して付着してしまう恐れもあるが¹⁷⁾、ここではサンプリング流路が比較的短いため加熱などの特別な処置は行わなかった。

3 実験結果及び考察

3.1 レーザー計測法による火炎構造の可視化

Fig. 4 は $L_f = 50$ mm におけるヘキサン火炎の写真及びレーザー光を照射した場合に得られる発光像から PAHs-LIF と Soot-LII のそれぞれに分離された像、及びこれらの中心軸上の発光強度分布を示している。

既報⁹⁾でも示しているが、図中の発光像を見ると、火炎内部の上流部に PAHs の LIF が検出され、それを取り囲むように外側及び下流部にすすの LII が検出された。LII ではレーザー光によって加熱され高温で赤熱発光するすすの固体粒子を検出しているため、LII の検出領域にはすすが存在していると推定できる。また、LII の発光強度はすすの体積濃度にほぼ比例する¹⁸⁾。すなわち、火炎中心軸上においておよそ $z = 20$ mm からすすが発生し下流に向かうほどすす濃度が増加していくことが分かる。そして $z = 37$ mm 付近で最大濃度となり、これより下流側では酸化などの理由によりすす濃度は減少してゆくものと考えられる。

一方、PAHs の LIF は $z = 15$ mm 付近でピークとなる発

Fig. 5 Soot distribution

光強度分布となるが、個々の PAH の遷移確率の問題から一概に発光強度と濃度が一致しているとは言えない。またベンゼンやトルエンのような単環の芳香族は LIF の発光強度が弱く検出ができないので、LIF シグナルがピークとなる点より上流側には単環の芳香族炭化水素も存在しているとみられる。著者らは既報⁹⁾においてこの LIF シグナルを分光分析し低分子量 PAHs から高分子量 PAHs へ成長してゆくことや、GC による各種 PAHs の濃度分布測定の結果を報告している。

3.2 直接サンプリング法によるすす測定

次に火炎内の中心軸上においてサンプリング装置により粒子を直接捕集し、石英フィルターごと超微量分析装置へ導入してすすの質量濃度を求めた。ただし、ここでのサンプリング法では火炎内の燃焼ガスごと吸引するため、冷却され液化または固化した炭化水素成分も石英フィルターに捕集されることが予想されるが、本研究で用いた分析装置はすすとこの付着成分の分離計測が可能である。そこで、捕集された粒子状物質中のすす成分のみを分離して検討することにした。最大値を 1 で規格化したすすの質量濃度分布の結果を Fig. 5 に示す。

図上段のサンプリング法によるすすは $z = 20$ mm から下流部において検出され、およそ $z = 35$ mm で質量濃度が最大となった。図下段の LII 発光強度分布と比べると、 $z = 25 \sim 30$ mm 付近では LII 発光強度に比べサンプリング法による質量濃度の方が高い傾向を示したが、 $z = 35$ mm から下流部においては両者はほぼ一致した傾向となった。前述したように LII の発光強度はすすの密度が一定ならば固体粒子としてのすす総体積すなわちすすの質量濃度となる。したがってサンプリングしたすすとの不一致については LII での発光が $z = 25$ mm 付近では弱いことが考えられ

Fig. 6 G-band and D-band signals

る。LII は固体粒子が高温に加熱された後の発光であり、レーザー照射により固体粒子が昇華しないことが前提となっている。一方、後述するように $z = 25$ mm 付近のすす粒子はグラファイト化が進行していないすす粒子である。このすす粒子は固体粒子としての結合状態が安定せず、サンプリングした場合にはすすの固体粒子として捕集される。しかし LII として検出できる結合状態のしっかりとした固体ではなく、そのため LII の発光強度がサンプリングしたすすの質量に比べて低い傾向を示したものと考えられる。

3.3 ラマン分光法による測定

Fig. 6 は中心軸上 $z = 24$ mm の位置におけるレーザーラマン分光分析を行った結果である。ただし、図中のラマンシフト量（カイザー波数）は分光分析により得られたスペクトルから入射光波長である 248.469 nm を差し引いたシフト量で示したものである。

図から、ラマンシフト量（カイザー波数）が 1590 cm^{-1} 付近と 1350 cm^{-1} 付近にピークが現れているが、前者のピークがグラファイト構造（ sp^2 結合）の伸縮振動に起因するラマンバンドである G-band（グラファイト構造が多いほど強くなる）、後者がグラファイト構造の構造欠陥などに起因するラマンバンドである D-band である。これら 2 つの強度比はカーボンナノチューブなどの精度を見積もる際によく用いられている。なお、工業用のカーボンブラックでは G-band はブロードなピークをとり、高純度なファインカーボンでは非常にシャープなピークを持つ⁵⁾。Fig. 6 の G-band ピークを見ると比較的ブロードなピークであり、カーボンブラックに近い構造であることが分かる。

次に、ヘキサン火炎の中心軸上の各位置においてラマン分光分析を行った。得られた G-band の強度分布を Fig. 7 に示す。図から、G-band シグナルは $z = 8$ mm 付近から火炎先端部まで検出された。ただし、Soot-LII 及びサンプリング法による直接測定においてすすはおよそ $z = 20$ mm から下流部でのみ検出することができ、これより上流部ではすすは存在していないものと思われる。すなわち、 $z = 20$ mm より上流部での G-band シグナルはすすによるもので

Fig. 7 G-band signal distribution

はなく、PAHs などのベンゼン環構造によるものであることが推測される。ベンゼン環もグラファイトと同様に sp^2 結合を持つため、グラファイトと同様に G-band シグナルを検出することができる¹¹⁾。仮にベンゼン環からの G-band シグナルもグラファイト同様にベンゼン環の環数が多くなるほど発光強度が増加するのであれば、火炎上流部において G-band 発光強度から、PAHs の多環化が進んでいくことや、PAHs そのものの濃度が増加していくことが考えられる。しかし PAHs の LIF の発光強度が減少していく $z = 15$ mm 前後においても G-band 発光の強度が増加していくことを考慮すれば、PAHs の濃度増加よりも PAHs の多環化が進行していくと考えるのが妥当である。

LII シグナルが検出される $z = 20$ mm から下流部において、G-band 強度分布の増加の傾きが大きくなっている。これは $z = 20 \sim 30$ mm 付近においてすすが急増し、それに伴いグラファイト構造を持つものも急増しているためであると考えられる。また $z = 30$ mm より下流部においては発光強度が減少していくが、これはすすそのものが酸化などにより減少してゆくためであると考えられる。

次に中心軸上における G-band と D-band の強度比 G/D、及び白金-白金ロジウム熱電対によって得られた温度分布について Fig. 8 に示す。熱電対による温度測定については、輻射についての問題や白金による触媒作用などが指摘されているが、今回は特別な配慮はしなかった。また、カーボンブラックの G/D 比はおよそ 0.8 程度、及び高純度グラファイトの場合ではおよそ 3.8 以上であることが参考文献⁵⁾において示されており、高純度のグラファイトほど G/D 比の値が大きくなっていくものである。

図から、全体的に火炎上流部から下流部に向かうほど G/D 比が増加していく傾向であった。ヘキサン火炎中のすす

Fig. 8 G/D ratio

すの G/D 比 ($z = 20$ mm より下流部の G/D 比) はおよそ 1~1.3 程度であり, どちらかと言えばカーボンブラックに近い状態であることが分かる.

$z = 20$ mm より上流部の PAHs 領域において, 下流に向かうほど G/D 比が増加していった. 既報⁵⁾において PAHs-LIF の波長から個々の PAHs を見積もった結果, 下流部になるほど高分子量の PAHs (すなわち多環化) へと移り変わっていくことが推測されている. この G/D 比の増加は PAHs の多環化によるものであると思われる.

次に, $z = 20$ mm より下流部のすす生成領域において, $z = 40$ mm 付近までは G/D 比の傾きが緩く若干 G/D 比は増加するもののその変化量は比較的小さい. しかしながら, $z = 40$ mm から下流部の火炎先端部において G/D 比の値が急増した. 図下段に示した温度分布をみると, $z = 20 \sim 40$ mm 付近まで温度は緩やかに上昇していき火炎先端部付近で温度が急激に増加している. G/D 比分布をみると温度分布と傾向は似ており, 温度上昇に伴いすすのグラファイト化が進行するものと考えられることができる.

Fig. 8 で得られた火炎中心軸上の G/D 比及び温度について Fig. 9 に示すようにまとめた. 図中において, およそ 1200 K 以下の分布については PAHs に起因する G/D 比と温度の関係, 1200 K 以上についてはすすに起因する G/D 比と温度の関係である.

Fig. 9 の結果を見ると, 温度と G/D 比の関係は PAHs 及びすす共に同一直線上にプロットされ, 比例関係が成立しているとみられる. すなわち, PAHs 及びすす共にその G/D 比は温度で見積もることが可能と考えられる. 例えばメタンやプロパンといった燃料の拡散火炎の場合, ヘキサン火炎よりも高温となるが, これらから生成されるすすはヘキサンよりもグラファイト化が進んだものである可能性がある. また, 実際のディーゼル機関から排出された粒子

Fig. 9 Relation between G/D ratio and temperature

状物質についての G/D 比を見積もった研究例⁵⁾があるが, 本研究の火炎よりもディーゼル機関の燃焼場は高温であり, グラファイト化もさらに進んだものであった. ただし, 実際のディーゼル機関の場合では圧力や当量比などの問題もあるので, この推定の検証にはディーゼル機関における温度や圧力等とすす生成の関係を詳細に調べる必要がある.

4 結 言

ヘキサン層流拡散火炎内を対象にレーザーラマン分光分析を行った. 得られた結果を以下に示す.

(1) 火炎内すすにおいてレーザーラマン分光分析を行った結果, G-band 及び D-band を検出することができた. また, すすの生成されていない PAHs 生成領域中からもこれらのラマンバンドを検出することができた.

(2) レーザーラマン分光分析を行った結果, PAHs の G/D 比は下流に向かうほど値が増加していった. これは PAHs の多環化によるものと思われる. 一方, すすの G/D 比も下流に向かうほど徐々に増加していき, 火炎先端部において急増した. すなわち, 下流部に向かうほどすすのグラファイト化が進行していくものと思われる.

(3) 得られた G/D 比と温度の間には PAHs 及びすすにかかわらず比例関係が成立し, 高温になるほどグラファイト化が進行していくことが明らかになった.

文 献

- 1) J. P. Longwell: 19th Symposium (International) on Combustion, The Combust. Inst. 19, p. 1339 (1982).
- 2) J. B. Howard, J. P. Longwell, J. A. Marr, C. J. Pope, W. F. Busby, JR., A. L. Lafleur, K. Taghizadeh: *Combust. Flame*, **101**, 262 (1995).
- 3) 相澤哲哉, 小酒英範: 日本機械学会論文集 (B 編),

- 71, 1708 (2005).
- 4) M. M. Maricq, N. Xu : *Aerosol Sci.*, **35**, 1251 (2004).
- 5) JSAE : Intensive Course Text, “自動車排出微粒子の評価手法の基礎と実践”, JSAE No. 06-10 (2010).
- 6) 林田和宏, 天谷賢児, 新井雅隆 : 日本機械学会論文集 (B 編), **65**, 1793 (1999).
- 7) T. Sako, T. Furuhashi, M. Arai : 2007 JSAE/SAE International PF&L Meeting, p. 1516 (2007).
- 8) 佐藤桂司, 林田和宏, 天谷賢児, 新井雅隆 : 日本機械学会論文集 (B 編), **70**, 1051 (2004).
- 9) Y. Kobayashi, T. Furuhashi, K. Amagai, M. Arai : *Combust. Flame*, **154**, 346 (2008).
- 10) 山田裕之, 大友光彰, 手崎 衆, 越 光男 : 第 43 回燃焼シンポジウム講演論文集, p. 94 (2005).
- 11) 水島三一郎, 島内武彦 : “赤外線吸収とラマン効果”, p. 169 (1958), (共立出版株式会社).
- 12) 炭素材料学会 : “最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編)”, p. 89 (2001), (サイベック).
- 13) D. Zarvalis, A. Zygogianni, S. Lorenzou, C. Severin, M. Schoenen, R. Vedder, M. Fiebig, J. Lavy, S. Zinola, A. Konstandopoulos : *SAE paper*, 2011-01-0606, p. 227 (2011).
- 14) A. C. Ferrari, J. Robertson : *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000).
- 15) C. Thomsen, S. Reigh : *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5214 (2002).
- 16) A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus : *New J. Phys.*, **5**, 139.1 (2003).
- 17) N. Olten, S. Senkan : *Combust. Flame*, **118**, 500 (1999).
- 18) L. A. Melton : *Applied optics*, **23**, 2201 (1984).

Analysis of In-flame Soot and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Laser Raman Spectroscopy

Yoshihiro KOBAYASHI^{®1} and Masataka ARAI²

[®] E-mail : ykoba@mail.dendai.ac.jp

¹ Tokyo Denki University, 2-2, Kanda-nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8457

² Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu-shi, Gunma 376-8514

(Received October 2, 2011 ; Accepted October 27, 2011)

In the present study, we introduced into the laminar diffusion flame to a KrF excimer laser to analyze the formation mechanism and characterization of in-flame soot and its precursor such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). The test fuel was hexane, which was a typical paraffin-type hydrocarbon fuel. The spatial distributions of PAHs and soot were measured using laser-induced fluorescence and laser-induced incandescence methods. The graphite structure of soot was analyzed using a Raman spectroscopic method. From these results, a G-band attributed to the vibration mode of the graphitic lattice and a D-band attributed to the disordered graphitic lattice were detected. When the sampling position approached the downstream part of the flame, G/D ratio (ratio of these bands) of the soot increased. Further, the G/D ratio of PAHs was also detected. It was shown that the G/D ratio attributed to the PAHs and soot was in proportion to the flame temperature.

Keywords : particulate matter ; soot ; PAHs ; G-band ; D-band ; combustion.