車両排出揮発性ナノ粒子の詳細物性*

久保 修一^{*1}, 茶谷 聡^{*2}, 近藤 照明^{*2}
山本 正美^{*2}, 井上 雅枝^{*2}

Detailed Properties of Diesel Volatile Nanoparticles

Shuichi KUBO^{*3}, Satoru CHATANI, Teruaki KONDOH,
Masami YAMAMOTO and Masae INOUE^{*3} Toyota Central Research & Development Laboratories, Inc.,
41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi, 480-1192 Japan

This study was focused on the volatile nanoparticles consisting of hydrocarbons under idling and deceleration conditions. Diesel nanoparticles were collected on aluminum substrates using an impactor (MOUDI and Nano-MOUDI) and were analyzed with a gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) and a time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS). Main components of the volatile nanoparticles under idling and deceleration conditions were some combination of the lubricating oil and the fuel heavy hydrocarbons ($> C_{19}$). Oxygenated fuel hydrocarbons and $> C_{35}$ lubricating oil hydrocarbons which had lower volatility than the main components had been detected in the volatile nanoparticles under idling and deceleration conditions respectively. We could simulate the volatile nanoparticles were formed via homogeneous nucleation of these lower volatile molecules, considering the existence of the lower volatile molecules in engine-out exhaust. It was concluded that the lower volatile molecules (oxygenated fuel hydrocarbons and $> C_{35}$ lubricating oil hydrocarbons) were nucleation materials and the formation of the volatile nanoparticles consisting of hydrocarbons was dominated by homogeneous nucleation.

Key Words: Diesel Engine, Nucleation, Condensation, Nanoparticle, Diesel Fuel, Hydrocarbons

1. 緒 言

ディーゼルエンジン車両から排出される粒子状物質には、大きく分けて固体と揮発性物質から構成される粒子が存在することが知られている。固体粒子は、主に 25nm 前後の炭素状一次粒子の凝集体構造を有しているススが主体である。ススの粒径分布は、燃焼状態に依存するが、現状のエンジンシステムでは 50nm ~ 100nm 近傍に数濃度ピークを持つ対数正規分布を示し、“Accumulation mode”と呼ばれている。これに対して、揮発性粒子に関しては、燃料、エンジンオイル由来の高沸点炭化水素⁽¹⁾⁽²⁾や硫酸⁽³⁾⁽⁴⁾が主成分⁽⁵⁾であることがわかってきている。これらの揮発性粒子の生成は、雰囲気温度、希釈率、滞留時間、湿度及びスス濃度に大きく依存して変化する⁽⁷⁾⁽⁸⁾ことより、ススが生成するエンジン筒内よりも下流で進行すると考えられる。このため、揮発性粒子の粒径分布は、ススの粒径分布より低粒径側 (30nm 以下) に数濃度ピークを

持ち、“Nucleation mode”と呼ばれている。また、揮発性粒子の粒径が一般的に 30nm 以下であることより、揮発性ナノ粒子とも呼ばれている。しかし、このような揮発性ナノ粒子を強制的に蒸発させると完全蒸発せずに数 nm の固体核が残存することを示した報告⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾により、揮発性ナノ粒子が 100%揮発性物質で構成されていない可能性が指摘され始めた。揮発性ナノ粒子に固体核が存在するかどうかは、生体に及ぼす影響度が全く異なるため、更なる検討が必要であると考えられる。

本研究では、燃料及びエンジンオイル由来の揮発性ナノ粒子に着目し、詳細な物性解析と理論解析を通して車両から排出される揮発性ナノ粒子の生成メカニズムについて検討した。

2. 実 験

2-1 エンジン実験および粒子計測 ディーゼルエンジン車両から排出されるナノ粒子を解析するために使用したエンジン実験および粒子計測の概要を図 1 に示す。エンジンは、4 気筒コモンレール式直噴ディーゼルエンジン (排気量: 2,000cm³) が用いられ、エン

* 原稿受付 2006 年 3 月 1 日。

^{*1} 正員, (株)豊田中央研究所機械分野制御研究室 (〒480-1192 愛知県長久手町湊横道 41-1)。^{*2} (株)豊田中央研究所機械分野制御研究室。

E-mail: syu-kubo@mosk.tytlabs.co.jp

Fig.2 Change of number weighted particle size distributions in an exhaust pipe under idling condition

Fig.3 Coagulation simulation result for the evolution of change of particle size distribution in an exhaust pipe under idling condition

し、炭化水素起因のナノ粒子に関する詳細な物性および生成メカニズムは、殆ど解っていない。

ここでは、アイドリング時および減速時に観測されるナノ粒子に着目して、排気管内での粒子挙動について検討する。

アイドリング時に観測されるナノ粒子の排気管内での挙動を把握するために、排気管内の流れ方向に対して3地点（ターボチャージャー下流 0.5m, 1.5m および 3m 位置）における粒径分布変化を測定した。排気管内における粒径分布変化を図2に示す。図の縦軸は、粒子数（N）濃度を示し、横軸は粒子径（Dp）をログスケールで示した。ターボチャージャー直後からサンプリング位置が下流に行くに従って粒径 15nm 近傍に数濃度ピークを示すナノ粒子の粒径分布は、粒径のピーク位置が大粒径側にシフトしながら数濃度の低下が見られる。このような粒径分布の変化が排気管内における粒子のどのような振る舞いによるものかを調べるために、ターボチャージャー直後の粒径分布を初期条件として、粒子の衝突凝集を扱う (1) 式を用いて排気管内における粒径分布変化を計算した。アイドリング時の排気流速は吸入空気量と

Fig.4 Effect of exhaust gas temperature on nanoparticle formation under deceleration condition

燃料量から算出した 1.6 m/sec を用い、凝集速度定数は、Fuchs の凝集速度定数⁽²⁾を用いた。この凝集速度定数は、粒子物性には依存せずに粒径のみに依存するため、粒子物性が明確に解っていない今回の解析に適していると考えられる。計算結果を図3に示す。図2の実験結果と比較すると、計算結果は実験結果にあるナノ粒子の粒径分布変化を正確に再現している。これは、アイドリング時における炭化水素起因のナノ粒子が 100°C を超える排気管内に既に存在しており、排気管下流に運ばれる間にブラウン拡散による粒子同士の衝突・凝集が主に進行した結果であると考えられる。

次に、車両の加減速過程における減速時に観測されるナノ粒子の排気管内挙動を解析するために、図1に示した2段希釈器導入位置における排気管内ガス温度が 300°C 近傍となるエンジン運転条件（2500rpm-110Nm）から燃料カットを強制的に実施して再現性の良い減速条件を作り出して解析した。図4に燃料カット後の排ガス温度低下に応じた粒径分布変化を示す。燃料カット直後ではナノ粒子の生成は全く認められないが、排ガス温度が 200°C 以下になると明確なナノ粒子生成が進行していることがわかる。また、高濃度のナノ粒子は、排ガス温度が 150°C 以下の排気環境において顕著に観測される。

アイドリング時および減速時における炭化水素起因ナノ粒子の排気管内挙動解析により、150°C 以下の排ガス温度となる排気管内においてナノ粒子が急激に生成し安定に存在するが、200°C 以上の排ガス温度ではナノ粒子は生成しないことがわかる。このことより、Idle 時および減速時のナノ粒子は、固体核が存在せずに揮発性物質の均質核形成により生成した 100% 揮発性物質で構成されていることが推察される。

3・2 ナノ粒子生成に対する理論解析 炭化水素起因ナノ粒子の排気管内における生成を理論的に解明するために、2・3に示した理論計算モデルを用いて検討した。

解析対象は、図2に示した排気管内におけるアイドリング時のナノ粒子とした。

まず、アイドリング時のナノ粒子の主成分が燃料成分の高沸点炭化水素⁶⁾であることより、主成分の均質核形成によるナノ粒子生成の可能性を評価した。主成分の代表物質として燃料成分炭化水素の高沸点成分である $C_{26}H_{54}$ (n-Paraffin) の物性値を用いて検討した。

図2のターボチャージャー直後の排ガス温度 113°C において 10^8 個/ cm^3 のナノ粒子が存在するために必要な核形成速度と $C_{26}H_{54}$ 濃度との関係を図5に示す。 113°C における $C_{26}H_{54}$ の飽和蒸気圧は 0.25Pa であり、約 25ppm で飽和となるが、核形成速度は限りなくゼロに近い値であり、十分な核形成速度を得るためには、排気中に $C_{26}H_{54}$ が 250ppm 以上存在しなければならないことがわかる。

この結果を踏まえて、排気中に $C_{26}H_{54}$ が 250ppm 存在すると仮定して、アイドリング時の粒径分布変化をシミュレートした結果を図6に示す。高濃度 (250ppm) の $C_{26}H_{54}$ が気相に存在するため、十分な核形成速度が得られ急速に核形成が進行するが、同時に凝縮も進行し、数マイクロメートルの粒子へと短時間 (20msec) で成長する。この計算結果は、アイドリング時に観測される実験結果 (図2) を全く説明することができない。アイドリング時に排気管内で観測されるナノ粒子の主成分は、燃料成分の高沸点炭化水素であるが、ナノ粒子が生成するために必要な核を形成する物質は、これら主成分とは異なる物性、すなわち低濃度で高い核形成速度を持ったものを考えなければならない。

この計算結果を踏まえて、アイドリング時のナノ粒子生成を説明することができる揮発性物質の物性を推定する検討を実施した。核形成速度の支配因子は、(3) 式より過飽和度 (飽和蒸気圧) と表面張力であるため、 10^8 個/ cm^3sec 以上の核形成速度を 1ppm 以下の低濃度で得るために必要な飽和蒸気圧と表面張力との関係を調べた。図7に核形成速度に及ぼす飽和蒸気圧と表面張力の関係を示す。

このときの雰囲気温度は 113°C とし、揮発性物質濃度は 0.25ppm として計算した。 10^8 個/ cm^3sec 以上の核形成速度を得るためには、飽和蒸気圧として $C_{26}H_{54}$ の $1/10^4$ 以下であり、表面張力は $C_{26}H_{54}$ の 80% 程度である物性値を持った揮発性物質が存在しなければならないことがわかる。

この物性値を用いて、アイドリング時の粒径分布変化をシミュレートした結果を図8に示す。仮定した物質の初期濃度は、 0.25ppm とし、排気バルブ通過時には筒内で生成した Soot の存在も仮定して計算した。

計算結果は、アイドリング時の排気管内で観測される粒径分布を正確に再現できていることがわかる。すなわ

Fig.5 Relationship between $C_{26}H_{54}$ conc. and nucleation rate

Fig.6 Change of particle size distributions simulated by considering nucleation of $C_{26}H_{54}$

Fig.7 Effect of vapor pressure and surface tension on nucleation rate

Fig.8 Simulated particle size distributions under idling condition compared to experimental result

ち、炭化水素起因ナノ粒子の主成分とは異なる均質核形成に寄与する揮発性物質がアイドリング時および減速時のエンジン排気中に存在していると考えられる。

3・3 ナノ粒子の核形成物質 30nm 以下のナノ粒子を化学分析するために図 1 に示した MOUDI および Nano-MOUDI を用いて粒径別に粒子をサンプリングした。詳細な化学分析を行うためには、数マイクログラム程度のサンプル量が必要となるため、数時間エンジンを定常運転する必要がある。このため、過渡運転過程である減速を模擬するために、油・水温は、80℃に保ち、燃料カット条件であるモータリング（モーターでエンジンを強制的に回転させる。エンジン回転数：1,250rpm）条件で粒子サンプリングを実施した。

アイドリング時および減速を模擬したモータリング時に排出される粒子（図 9）を粒径別に捕集し、ナノ粒子の粒径領域である 18nm-36nm の粒子区分サンプルを加熱脱着 GC/MS を用いて分析した結果を図 10 に示す。比較のために、使用したエンジンオイルと使用燃料の 310℃ 蒸留残分のトータルイオンクロマトグラムも併せて示す。Idle 時と減速を模擬したモータリング時のナノ粒子のクロマトグラムは大きく異なっている。Idle 時の場合、燃料の高沸点成分（310℃蒸留残分）とエンジンオイルの混合したクロマト形状を示し、モータリング時では、燃料の寄与は無くエンジンオイルの影響を強く受けたクロマト形状である。この結果は、前報⁶⁾で示した Idle 時およびモータリング時に排出される全ての粒子状物質から抽出された SOF（Soluble organic fraction）成分の GC/MS 分析結果と一致しており、ナノ粒子の主成分は SOF 成分と大きな違いがないことがわかる。

次に、アイドリング時および減速時におけるナノ粒子の核形成メカニズムを検討する上で重要な化学成分の情報を得るために、高い質量分解能を持ち、GC/MS では測定できない高分子量物質の測定が可能な TOF-SIMS による分析を実施した。図 11 にアイドリング時およびモータリング時における粒径別粒子サンプルに含まれる含酸素系炭化水素と脂肪族炭化水素のフラグメント（ $C_3H_5O^+$ と $C_4H_9^+$ ）イオンカウントと $C_3H_7^+$ イオンカウントとの比率を示す。 $C_3H_7^+$ イオンは、全ての炭化水素からフラグメントとして計測されることから、全炭化水素量で規格化するために用いている。減速過程を模擬したモータリング時は、揮発性粒子しか存在しないため、50nm 以上の粒子が極端に少ないため、56nm 以上の測定結果は存在しない。

アイドリング時の場合、 $C_3H_5O^+$ は粒径の低下と共に存在比率が増加するが、 $C_4H_9^+$ は明確な粒径依存性が見られない。これに対して、モータリング時の場合は、

Fig. 9 Averaged number size distributions derived from SMPS at 750rpm-0Nm (idling) and 1,250rpm-motoring (deceleration)

Fig.10 GC/MS total ion chromatograms of 18-36nm size-separated nanoparticle samples under idling and deceleration conditions

Fig.11 Abundance ratios both of $C_3H_5O^+$ that is a fragment ion of oxygenated hydrocarbons and $C_4H_9^+$ that is a fragment ion of aliphatic hydrocarbons to $C_3H_7^+$ in each size-separated particle sample: (a) under idling condition and (b) under deceleration condition

粒径の低下と共に $C_4H_9^+$ の存在比率増加が見られる。粒径の低下と共にイオンカウント比が増加することは、そのイオンの親分子が非常に低い蒸気圧を有し、揮発

Fig.12 TOF-SIMS ion count weighted mass distributions of three samples: (a) 10-18nm size-separated particle sample under deceleration, (b) that under idling condition and (c) the lubricating oil sample

性ナノ粒子の核形成に寄与した物質であると考えられる。アイドリング時のナノ粒子には、 $C_3H_5O^+$ をフラグメントイオンとして生成する含酸素系炭化水素が核形成物質と考えられる。また、アイドリング時のナノ粒子生成特性は、燃料の蒸留性状に依存する⁶⁾ことより、含酸素系炭化水素は燃料成分炭化水素の低温酸化物（燃料成分炭化水素の骨格を持った過酸化物）であると推定される。モータリング時のナノ粒子には、 $C_4H_9^+$ をフラグメントイオンの親分子としてエンジンオイル由来の脂肪族系炭化水素の存在が示唆される。

モータリング時の場合、フラグメントイオンの情報だけでは脂肪族系炭化水素の詳細な物性を把握することができない。このため、脂肪族系炭化水素の親イオンを検出するために、Ag（銀）蒸着法を用いたTOF-SIMS分析⁽¹⁴⁾をモータリング時における10nm-18nm粒径区分のサンプルに対して実施し、比較のためにアイドリング時のナノ粒子サンプルとエンジンオイルに対しても実施した。図12に三つのサンプルに対するTOF-SIMSで検出される親イオンの分子量分布を示す。モータリング時のナノ粒子サンプルは、アイドリング時のサンプルおよびエンジンオイルの質量分布とは異なり、炭素数35 (C_{35})以上の脂肪族炭化水素の存在が顕著に現れている。これは、モータリング時、すなわち減速時におけるナノ粒子の核形成物質として、 C_{35} 以上のエンジンオイル由来の脂肪族炭化水素が考えられる。

以上のことより、理論計算によって得られた核形成物質の性質を満足する成分として、蒸気圧が $C_{26}H_{54}$ に比べ確実に低いと考えられる高沸点炭化水素の低温酸化物や C_{35} 以上の脂肪族炭化水素類がナノ粒子の詳細物性解析により抽出された。

Fig.13 Estimated effect of soot concentration on the formation of nanoparticles

Fig.14 Estimated temperature dependency of nucleation rate of the volatile material which has 1/10,000 of $C_{26}H_{54}$ saturation vapor pressure and 80% of $C_{26}H_{54}$ surface tension

3・4 ナノ粒子生成特性の理論解析 理論計算から算出された揮発性核形成物質の物性値を用いて、ナノ粒子の生成に及ぼすSoot濃度と排ガス温度の影響を検討した。

図13にナノ粒子生成に及ぼすSoot濃度の影響を示す。Soot濃度は、ナノ粒子の生成を支配しており、Sootが存在しない条件では高い数濃度のナノ粒子が生成する。これは、ディーゼル排気後処理システムの一つであるDPF（Diesel particulate filter）下流ではナノ粒子が生成し易い排気環境となるため、ナノ粒子の核形成に寄与する高沸点炭化水素類の酸化促進が重要となることを示唆している。

図14に揮発性物質の核形成速度と排ガス温度との関係を示す。核生成速度は120°C付近で最大となっており、その両側では核生成速度が低下している。高温側の核形成速度の低下については飽和蒸気圧が高くなって過飽和度が小さくなることにより、低温側については表面張力が高くなり核生成するために必要なエネルギーが増大することが主な影響因子である。排ガス温度が170°Cから120°Cに低下する過程での核形成速度の急激な増加は、図4に示した減速時のナノ粒子生成特性と良い一致を示

しており、車両排気におけるナノ粒子生成では、排ガス温度が高温から低温に下がる高温側の核形成速度の変化が鍵を握る。これは、揮発性物質の核形成が積極的に進行する温度（170℃以下）になる前の温度条件で酸化触媒を利用した完全酸化を行うことがナノ粒子生成抑制には効果的であることを示している。

4. 結 語

ディーゼルエンジンのアイドリング時および減速時に排出される炭化水素起因ナノ粒子の詳細物性を把握し、生成メカニズムを解明することを目的としてエンジン実験、理論解析および物性解析を実施し、以下の結論を得た。

1. アイドリング時および減速時に観測される炭化水素起因ナノ粒子は、150℃以下の排ガス温度となる排気管内において急激に生成し安定に存在するが、200℃以上の排ガス温度条件では排気管内に存在しない。
2. アイドリング時および減速時のナノ粒子は、固体核が存在せずに揮発性物質の均質核形成により生成した 100%揮発性物質で構成されていることが推察される。
3. 理論解析により、炭化水素起因ナノ粒子の主成分とは異なる均質核形成に寄与する揮発性物質がアイドリング時および減速時のエンジン排気中に存在していると考えられた。このような揮発性物質の物性を算出し、その物性値は、飽和蒸気圧として $C_{20}H_{34}$ の $1/10^4$ 以下であり、表面張力は $C_{20}H_{34}$ の 80%程度である。
4. 詳細物性解析により、理論計算によって得られた核形成物質の物性を満足する成分として、アイドリング時では燃料成分高沸点炭化水素の低温酸化物、減速時ではエンジンオイル由来の C_{35} 以上の脂肪族炭化水素類が抽出された。

5. ディーゼル排気後処理システムの一つである DPF 下流ではナノ粒子が生成し易い排気環境となるため、炭化水素起因の揮発性物質の核形成が積極的に進行する温度（170℃以下）になる前の温度条件で酸化触媒を利用した核形成物質の完全酸化を行うことがナノ粒子生成抑制には効果的であることが考えられた。

文 献

- (1) Nakano, M. et al., Formation of diesel nanoparticles (first report)-Effect of hydrocarbons on nanoparticle formation, *SAE Technical Paper*, (2003), 20035130.
- (2) Sakurai, H. et al., On-line measurements of diesel nanoparticle composition and volatility, *Atoms Environ.*, (2003), Vol. 37, No. 9-10, pp. 1199-1210.
- (3) Andersson, J. et al., Fuel and lubricant effects on nucleation mode particle emissions from a Euro III light duty diesel vehicle, *SAE Technical Paper Series*, (2004), 2004-01-1989.
- (4) Maricq, M.M. et al., The effects of the catalytic converter and fuel sulfur level on motor vehicle particulate matter emissions: Light duty diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, (2002), Vol. 36, No. 2, pp. 283-289.
- (5) Kubo, S. et al., Formation of diesel nanoparticles (second report)-Effect of sulfate on nanoparticle formation, *SAE Technical Paper*, (2003), 20035132.
- (6) Kubo, S. et al., Formation characteristics of diesel nanoparticles, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series B*, to be submitted.
- (7) Abdul-Khalik, I. et al., Nanoparticle growth during dilution and cooling of diesel exhaust: Experimental investigation and theoretical assessment, *SAE Technical Paper Series*, (2000), 2000-01-0515.
- (8) Mathis, U., Influencing parameters of nanoparticle formation from diesel exhaust, *Proceedings of the 6th International ETH Conference on Nanoparticle Measurements*, (2002).
- (9) Abdul-Khalik, I., Solid and total exhaust particle mass, number, and size emissions from a diesel powered generator, *Proceedings of the 8th International ETH Conference on Combustion Generated Particles*, (2004).
- (10) Montajir, R.M. et al., Thermal Conditioning of Exhaust Gas: Potential for Stabilizing Diesel Nano-Particles, *SAE Technical Paper Series*, (2005), 2005-01-0187.
- (11) Friedlander, S. K., Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Dynamics, (2000), Oxford University Press, Oxford.
- (12) Fuchs, N.A., *Mechanics of Aerosols*, (1964), Pergamon, New York.
- (13) Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., *Atmospheric chemistry and physics*, (1998), Wiley-Interscience, New York.
- (14) Inoue, M. et al., Molecular Weight Evaluation of Poly(dimethylsiloxane) on Solid Surfaces Using Silver Deposition/TOF-SIMS, *Analytical Sciences*, (2004), Vol. 20, pp. 1623-1628.