

すすの生成および酸化の  
反応機構に関する研究

原野 安土

①

## すずの生成および酸化の 反応機構に関する研究

原野安土



## 序文

火炎には数多くの自然原理が凝集しており、そのため、学問の対象として格好の題材となってきた。ここ百年の間に数多くの燃焼研究が行われ、学問としての体系化も進んできている。一方、火炎は前世紀以来、エネルギー変換の主役を担ってきたことから、実用としての側面を強く持つ。したがって、燃焼研究は科学と技術の融合した学問と捉えることができる。しかし、実用燃焼においては、経験や試行錯誤によって培われてきた技術が多く、基礎的な燃焼研究との接点は極めて少ないのが現状である。

このような状況の中、大きな社会問題として環境問題が取り上げられ、燃焼研究においても新しい局面が訪れている。すなわち、 $\text{NO}_x$ 、粒子状物質、 $\text{CO}_2$ などの環境規制が年々厳しくなる中、実機に役に立つ燃焼研究が求められている。しかし、従来の経験や試行錯誤による方法論のみでは、既に改善は頭打ちの状態にあり、このような状況を打破するためには、基礎に立ち返り、実機に強く結び付いた燃焼現象の把握が重要となる。特に、環境問題においては火炎内で最も複雑である化学反応機構の解明を行なわなければならない。

近年のレーザー計測技術の発達により、燃焼場での各種化学種の測定が可能となってきた。また、計算機の発達により、燃焼過程のモデル化が着実に進んでいる。このような中で、基礎研究として最も重要なことは、燃焼過程での各機構を正確に把握することであり、また、実機での複雑な燃焼過程での普遍法則に結び付けることである。本研究もその一端を担うものであり、環境問題の1つであるすすの生成および酸化機構の解明を扱ったものである。

以下に本論文の構成を示す。第1章は本研究の背景および工学的意義について述べ、研究目的を示す。さらに、すすの生成および酸化に関する既往の研究をまとめる。第2章は新しいすす生成の前駆体として可能性のある炭素クラスターの生成過程を、超音速ジェット法と質量分析法を駆使して探る。第3章は生成した炭素クラスターからすす粒子への成長過程を、レーザー誘起ブレイクダウン法を適応して検討する。第4章では酸素を含む活性化学種によるすすの酸化過程を、無声放電および分光測定法を用いて検討する。さ

らに、すすの酸化機構を反応工学的に解析を行う。第5章では本研究全体の総括を述べる。

本論文は、著者が群馬大学大学院修士課程および東京大学大学院後期博士課程に在籍した間の研究をまとめたものであり、東京大学工学博士の学位を申請するものである。



## 謝辞

本博士論文をまとめるにあたり、終始懇切な御指導と御鞭撻を賜りました東京大学工学部化学工学科 幸田清一郎教授に心から感謝いたします。研究の初心者である筆者がこの様な成果を果たせたのも、研究の当初からまとめるに至るまで、根気強く御指導くださいました幸田清一郎教授の御厚情によるものであります。

また、東京大学工学部化学工学科 定方正毅教授には、群馬大学の学部時代から群馬大学大学院修士課程、更には、現在所属している研究室に至るまで、多くの御指導および援助を頂き、心から感謝いたします。

本論文の作製にあたり、多くの助言を頂きました東京大学工学部反応化学科 松為宏幸教授、同学部同学科 平野敏右教授、同大学航空学科 河野通方教授に深く感謝いたします。特に、平野教授には、1年間ではあります但し同じ研究室で御指導を頂き、誠に有り難うございました。

また、3章のレーザー誘起ブレイクダウン法の研究を進めるにあたり、東京大学工学部工業分析化学科 北森武彦助教授には多くの的確な助言および討論を頂き、深く感謝いたします。4章の無声放電の実験を進める上では、放電装置および高周波電源の御協力を頂きました東京大学工学部電気工学科 増田閃一名誉教授に心から感謝の意を表します。

また、群馬大学時代にお世話になった群馬大学工学部生物化学工学科 佐賀井武名誉教授、同学部同学科 佐藤正之教授に感謝いたします。

現在は卒業して実社会に出られましたが、第3章の研究に携わって下さいました東大幸田研 木下仁、東大澤田研 伊藤健司の両氏、第4章の研究に携わって下さいました群大佐賀井研 角田勝義、石鍋尚也、湯浅秀子の各氏に深く感謝いたします。そして、幸田研究室をはじめとして、佐賀井研、定方研と共に過ごした教職員、研究生、学生の皆様をはじめ、多くの方々から助言、激励を頂きました。あらためて皆様に感謝いたします。

最後に、現在に至るまで、筆者を影ながら見守って下さいました両親および婚約者である坂本博美さんに心から感謝いたします。

# 目次

序文	.....	i
謝辞	.....	iii
第1章 研究の背景と目的	.....	1
1-1 本研究の背景と工学的意義	.....	2
1-2 本研究の目的	.....	6
1-3 既往の研究	.....	7
1-3-1 すすについて	.....	7
1-3-2 火炎内でのすすの挙動	.....	9
1-3-3 火炎内でのすすの生成	.....	14
1-3-4 すすの生成反応機構	.....	16
1-3-5 すすの生成機構の検討	.....	18
1-3-6 すすの酸化に関する研究	.....	32
1-4 本章のまとめ	.....	34
第2章 すす前駆体としての炭素クラスターの生成過程の解明	.....	36
2-1 はじめに	.....	37
2-2 炭素クラスターの生成および測定装置の開発	.....	38
2-2-1 真空装置およびTOF型質量分析計の構成	.....	38
2-2-2 レーザー蒸発法による炭素クラスター生成ノズルの試作	.....	42
2-2-3 タイミングの同期と信号処理	.....	46
2-2-4 ベンゼン多光子イオン化によるTOF型質量分析装置の検定	.....	51
2-3 実験結果と考察	.....	51
2-3-1 炭素棒のレーザー蒸発によるTOF質量スペクトル	.....	51
2-3-2 反応管内でのクラスター成長のモデル	.....	62
2-3-3 炭素クラスターとH <sub>2</sub> の反応	.....	65
2-3-4 炭化水素からの炭素クラスターの生成	.....	70
2-4 本章のまとめ	.....	77
第3章 レーザー誘起ブレイクダウン法による超音速ジェット内の炭素粒子の計測	.....	79
3-1 はじめに	.....	80
3-2 レーザー誘起ブレイクダウン粒子計測法	.....	81



3-3	実験装置および方法	81
3-4	実験結果	85
3-4-1	レーザー加熱による発光スペクトルの観察	85
3-4-2	レーザー誘起ブレイクダウンの発光スペクトル	89
3-4-3	ブレイクダウン用レーザーに対する発光強度変化	93
3-5	データ解析	95
3-5-1	ブレイクダウンしきい値分布の決定	95
3-5-2	ブレイクダウンしきい値と粒径の関係	96
3-6	考察	100
3-6-1	炭素の物質収支からの考察	100
3-6-2	L I B法で粒径を算出する際の問題点	102
3-7	本章のまとめ	105
第4章	無声放電によるすすの酸化およびその機構の解明	106
4-1	はじめに	107
4-2	無声放電によるすすの酸化実験	108
4-2-1	無声放電装置および酸化実験方法	108
4-2-2	実験結果および考察	110
4-3	共鳴吸収法によるOHラジカルの定量	117
4-3-1	共鳴吸収によるOHラジカルの測定法	117
4-3-2	無声放電の放電特性とOHラジカル濃度の測定	118
4-4	OHラジカルによるすすの酸化シミュレーション	128
4-4-1	無声放電器内での反応モデル	128
4-4-2	計算結果および考察	130
4-5	本章のまとめ	136
第5章	結言	138
参考文献		143



本研究は、日本の経済成長と労働市場の関係を明らかにすることを目的とする。特に、高度経済成長期における労働力の供給と需要のバランス、およびその変化を分析する。本研究は、労働市場の構造、労働者の移動、および労働者の教育と訓練の役割を重点的に検討する。また、労働市場の効率性と公平性の観点から、政策提言を行う。本研究は、労働市場のダイナミクスを理解し、労働政策の改善に貢献することを目的とする。

## 第1章

### 研究の背景と目的

本研究の背景は、日本の高度経済成長期における労働市場の急激な変化にある。この時期、労働力の供給と需要のバランスが崩れ、労働市場の構造が大きく変化した。労働者の移動が活発化し、労働者の教育と訓練の重要性が認識された。本研究は、この変化を分析し、労働市場のダイナミクスを理解することを目的とする。また、労働市場の効率性と公平性の観点から、政策提言を行う。本研究は、労働市場のダイナミクスを理解し、労働政策の改善に貢献することを目的とする。

## 1-1 本研究の背景と工学的意義

すすの生成および酸化に関する研究は古くから数多く行われているが、その現象が複雑なために未だに多くの問題を抱えている。図1.1は、すすの生成過程の全貌を模式的に示めたものである。この生成過程の中で、表面成長過程 (Surface Growth)、合体過程 (Coagulation) および凝集過程 (Aggregation) は、過去の研究により、その機構はほとんど明らかにされている。しかし、核粒子の生成過程 (Nucleation) は、依然大きな問題として残されており、現在の燃焼研究の中心課題の1つとなっている。また、すすの酸化に関しても、OHラジカルやO原子などの活性化学種による酸化については不明確な点が残っており、また、核生成、成長、凝集のいずれの過程とも平行して進行するため、その評価が大切である。そこで、本研究では核の生成過程および酸化過程を研究対象として取り上げ、特に、どのような方法論でこれらの問題に対処するかを中心課題として研究を進める。

すすの生成に関しては数多くのモデルが提案されているが、どれも定性的な議論の域を出ていない。その第一の理由は、すすの生成速度が非常に速いということにあり、すなわち、火炎においてわずか数msの間に燃料分子から数十nmといった固体粒子まで成長することにある。このような高速、かつ、複雑な連鎖反応は、反応経路の同定を難しいものになっている。また、すすの排出量は温度、圧力、火炎の種類、空燃比、燃料の種類等によって、大きく左右される。最近になって、ようやくこれらの影響が体系的に整理されてきたが (Haynes, 1981; Glassman, 1988)、以前はこれらの因子の影響が複雑に絡み合い混乱を招いていたと考えられる。また、定性的な域をでない要因の1つに、すす生成に関与するラジカル、イオン、多環芳香族炭化水素 (PAH) などの同定および定量が難しかったことが上げられる。しかし、最近では質量分析や分光学的方法が発達して、火炎中の不安定な化学種の定量ができるようになり、提案されたモデルの検証が可能となってきた。しかし、このような同定ができるようになっても、問題はさらに深いものがある。火炎においては、無数の化学種 (小さな分子からPAHのような大きな分子、さらにはそれらのラジカルやイオン種) が、

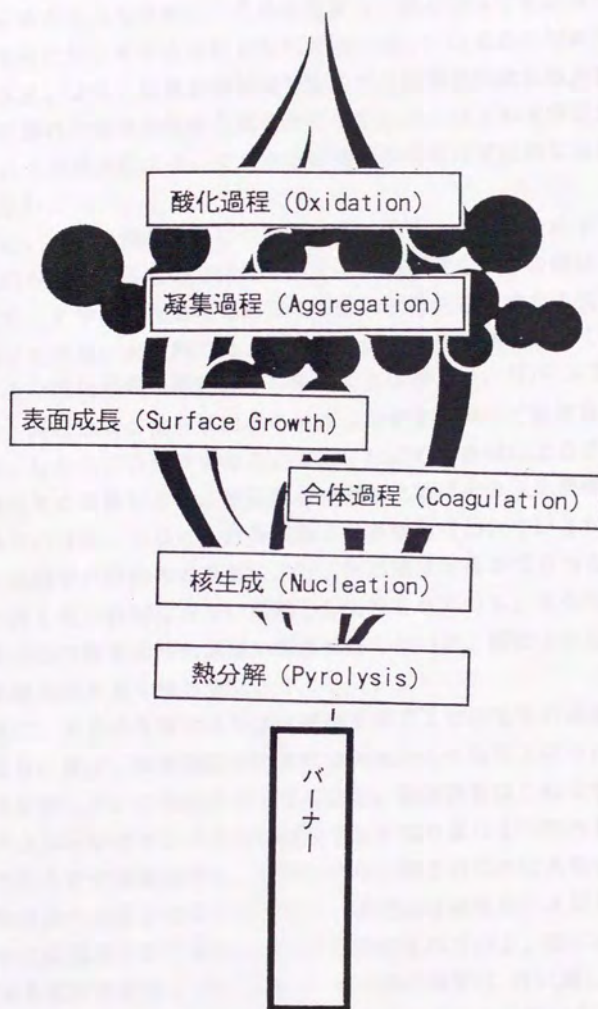


図 1. 1 すす生成過程の模式図  
(火炎のシンボルはSiegla, 1981の表紙より借用)



ある分布をもって存在し、それらが密接に絡み合って反応場を形成している。そのため、すす生成にどの化学種が効いているのか判断することが困難となる。また、実際の燃焼法である間欠燃焼や乱流拡散火炎に至っては、さらに流れや温度の急激な変化が伴うために、ほとんど解析が不可能である。以上の理由により、すすの生成過程の解釈は定性的な議論にならざるをえない。

次に、すすの酸化過程について考えてみる。火炎からのすすの排出量は生成のみで決まるものではなく、火炎後流部でのすすの酸化が重要である。よって、すすの酸化過程を探ることは、直接的に、すすの低減策につながるものである。火炎内では、すすを酸化する化学種が数多く存在するために、その酸化過程を直接見きわめることは難しい。 $O_2$ によるすすの酸化速度は、炭化水素の熱分解により生成したすすを用いて精度良く測定されている。しかし、OHラジカル、O原子などの活性種によるすすの酸化は、火炎内での実験が多く、反応場が複雑なためにその反応機構は十分に理解されていない。さらに、火炎以外での実験も行われているが、使用したすすの種類や実験条件の差異により、反応速度定数のばらつきが大きく、今後検討しなければならない問題として残されている。火炎内において、このような含酸素活性化学種の濃度は高くないが、酸化力が強いために、すすの酸化に大きく寄与する。

次に、すすの生成および酸化機構を探る上での工学的意義について考えてみる。最近、環境問題が世界的な問題として取り上げられ、各種法的環境規制がしだいに強化されてきている。熱機関をはじめとする種々の熱システムから排出されるすす状微粒子もその対象の1つである。燃焼過程で生成するすす状微粒子は、サブミクロン粒子のために大気中に長く浮遊し、大気汚染の原因となるだけでなく、表面には発癌性PAHが吸着しているために健康障害を引き起こすことが指摘されている。特に、都市近郊での環境悪化の主原因とされるディーゼル車の規制は、特に厳しいものがあり、日本においても大幅な規制強化が進められようとしている。1989年に中央公害対策審議会が、今後10年を見通してディーゼル車を中心とした $NO_x$ および微粒子状物質の低減についての答申を行なっている。それによると、短期規制は従来行われてきた規制基準の延長上にあり、既往の技術

によって実現可能であるが、長期規制の目標値は、中小型車で現行の33～35%、大型車では2～17%の $\text{NO}_x$ を削減し、これと同時に微粒子状排出物質を20%削減するという厳しい値を設定しており、現在の技術을駆使しても、その達成は困難といえる（村山、1992）。また、最近においては建築機械や船舶用といった大きなディーゼルエンジンの排出規制も進められようとしており、今後、新しい抑制技術の開発が必要不可欠になっている。

ディーゼルエンジンの排気は酸素濃度が高く、かつ、温度が低いために、火花点火エンジンのような三元触媒が使用できない。そのため、 $\text{NO}_x$ レベルが高い。また、拡散燃焼であるために、すす状微粒子の排出量は、ガソリンエンジンに比べ数倍から数十倍多い。このような欠点を抱えながらも、今日のバスやトラックなどのディーゼル車の普及は、その熱効率の良さと、それに伴う低燃費にをうところが大きい。これを、二酸化炭素による地球温暖化問題の立場で考えてみると、環境汚染車のレッテルを張られているディーゼル車が、逆に環境にやさしいエンジンということになる。また、ディーゼルエンジンは、適応可能な燃料が多様であることにも注目しなければならない。アルコールや植物油などの含酸素燃料はもとより、CWM（Coal Water Mixture）やCOM（Coal Oil Mixture）などの広範囲の燃料を用いることができることから、資源問題にも充分貢献できる。このように、ディーゼルエンジンは $\text{NO}_x$ と粒子状物質の問題さえ解決できれば、逆に自然に優しい車になる可能性を秘めている。

ディーゼルエンジンでの汚染物質抑制の難しさは、粒子状物質の排出と $\text{NO}_x$ 排出とがトレードオフの関係にあり、また、燃費と $\text{NO}_x$ の関係も、同様にトレードオフの関係にある所にある。ディーゼルエンジンから排出される $\text{NO}_x$ はサーマル $\text{NO}_x$ であることから、温度を低く、空燃比を小さくすれば排出を抑制することができる。すなわち、燃料の噴射時期を遅くして、燃焼ガス温度の高温保持時間を短くしてやれば、 $\text{NO}_x$ は低減することができる。しかし、逆にすすは増加し、また熱効率も低下してしまう。したがって、粒子状物質の抑制技術の確立は、同時に $\text{NO}_x$ 対策としても重要な意味を含んでおり、常に両方を考えながら研究、開発を進めなければならない。



すす状微粒子の抑制に対して、様々な方法が提案されている。その流れとして、発生源である燃焼過程で阻止するか、排気での後処理で行うかの2つの方向がある。例えば、前者においては燃料噴射時期の制御、高圧燃料噴射、制御排気再循環（EGR）などがある。また、後者では酸化触媒、パティキュレートトラップ、電気集塵などの方法が提案されている。しかし、未だに完全な制御に成功していない。したがって、より基礎に立ち返り、すすの酸化や生成機構を解明していくことが今後重要である。すすの生成機構は複雑な化学反応が何千何万と絡み合っており、その反応経路さえ明確となっていない。また、すすの酸化においてラジカルと超微粒子の反応が重要であるが、反応機構の理解は未だ不十分である。よって、すすの生成および酸化の過程をより詳細に検討することが、新しいすすの抑制技術の開発に結びつくものと考ええる。

## 1-2 本研究の目的

先に述べたように、すすの生成および酸化機構の解明を妨げている原因は、やはり、火炎という複雑な反応場にある。それゆえ、提案された個々のモデルの検証さえできない。最近では、減圧の予混合拡散火炎や衝撃波管を用いて各種化学種の同定を行ない、反応シミュレーションと比較を行ないながら、すすの生成機構を判定する研究が盛んである。しかし、反応シミュレーションで用いている素反応の反応速度定数および熱力学的データには欠如しているものが多く、何らかの見積りを行なっており、計算結果の信頼性において問題が残る。

そこで、火炎のような複雑な反応場から離れ、より単純化したすす生成の反応場を設定することが重要となる。すなわち、すす生成に有効だと考えられる化学種だけを選択的に生成、反応する場を作ることが重要な鍵となる。さらに、このような方法論で見いだした反応経路が反応速度論的に火炎内のすすの生成を説明できるかどうか検討を行なうことによって、すすの生成機構が明らかになると考える。また、機構が見えなくても、提案されたすす生成モデルの中の律速段階と考えられる素反応の速度論的データを得ることができれば、モデルの良否の判定が可能になり、大きな成果



となる。例えば、火炎内の素反応の研究は、このような方法論の有効性を示す良い例である。現在、素反応の研究は火炎の中で行われることはまれで、真空場でレーザーなどを用いて目的の反応場を選択的に作りだし、その反応速度および反応機構を評価している。このように評価されたデータは、一見まったく関係ないような火炎内の現象を理解する上で、欠くことのできないものとなっている。また、すすの酸化反応においても、火炎内で実験を行っている例が多く、その複雑な反応場により同様の問題を抱えている。

本研究では、すすの生成および酸化機構を火炎場ではなく、各過程で重要であると思われる化学種を選択的に供給できる反応場を設計し、その反応挙動について詳細に検討することを目的とする。図1、2に本論文で取り上げた研究の位置づけを示す。すすの生成に関しては、最近提案された炭素クラスター経由でのすす生成を、モデル反応場として取り上げ、炭素クラスターの生成過程および炭素クラスターから粒子への成長過程を調べる。また、すすの酸化については、すす粒子と含酸素活性化学種（OHラジカル、O原子）との反応場を作り、酸化機構および速度論的検討を行なう。実験においては、分光学的手法や質量分析の方法を用いて化学種の同定を行い、反応場の動的挙動をin situに追跡する。また、すすの酸化の実験は、ディーゼルすすの後処理技術としての応用も考え研究を進める。

### 1-3 既往の研究

#### 1-3-1 すすについて

すすは人類が“火”を発見して以来からの付き合いである。古くは、中国の殷の時代にすすを原料とした墨を使用した記録が残っている。現在でもすすはインクや印刷機のトナー、タイヤゴムの補強材、炭素繊維など生活に必須な材料であり、さらに、新材料の1つとして現在でも盛んに研究が行われている。また、燃焼炉内のすすは固体輻射により壁への伝熱を促進する効果を持っている。

すすは大別すると、気相析出形すすと残炭形すすとに分けられる。気相析出形すすは、高温場にさらされた炭化水素等が熱分解し、生じたフラグ





メント（分子、ラジカル、イオン等）がすすへと成長したものである。残炭形すすは重質油や石炭燃焼の燃え残りであり、平均粒径が $10 \sim 100 \mu\text{m}$ と大きい粒子である。本研究では前者の気相析出形すすのみに絞って話を進める。

すす粒子は非常に小さいために、その姿を観察するには高空間分解能を有する電子顕微鏡が必要である。すすの電子顕微鏡写真（写真1. 1）を観察すると、小さな粒子（一次粒子）が凝集して鎖状の塊（二次粒子）を形成していることがわかる。一次粒子は球形であり、粒径は燃料の種類や生成条件によっても大きく異なるが、大体 $10 \sim 100 \text{nm}$ 程度である。すすの色は黒色であるが、茶色を帯びたものもある。すすの化学成分は炭素のみではなく水素をかなり含んでおり、重量比でいうと $0.5 \sim 1\%$ 、原子比でいうと $6 \sim 12\%$ 程度である。

すす粒子の内部構造は、X線回折および高分解能電子顕微鏡によりその詳細が調べられている。図1. 3に示すように、大きさが大体 $1 \sim 3 \text{nm}$ の微小結晶が、粒子の内部に数千個程度ランダムに並んでおり、粒子の表面では同心円状に微結晶が配向して球形を形成していると考えられている。微小結晶はグラファイトの結晶と似ており、六角形が平面上に敷きつめられ、この平面が2から5層程度重なっている。しかし水素が存在するため、その六角形の辺の長さや層の間隔はグラファイトとは異なった値を示めている。

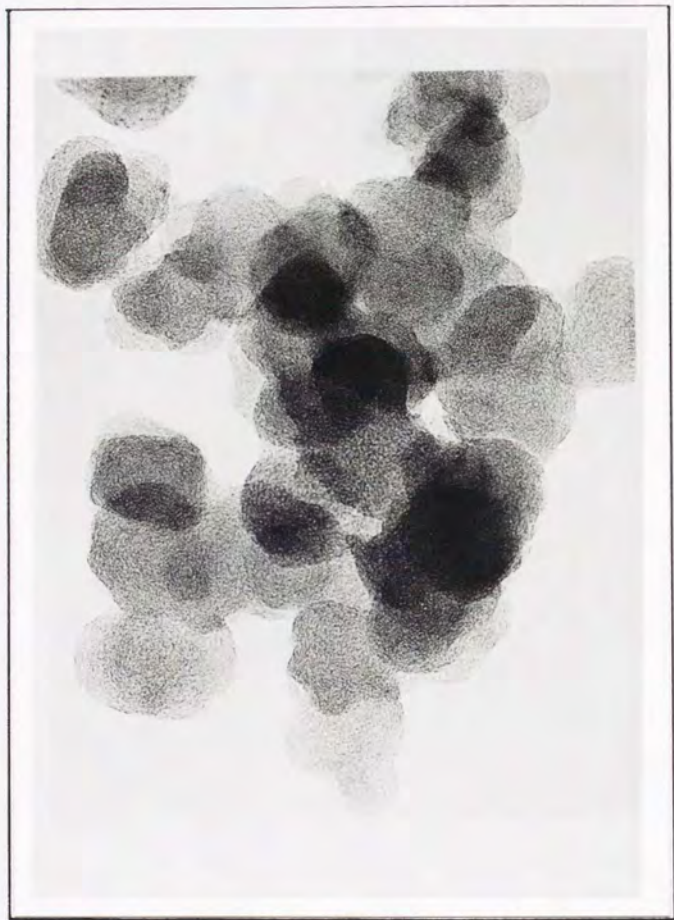
### 1-3-2 火炎内でのすすの挙動

図1. 1に火炎内でのすすの生成過程を示す。以下にその過程の概要に触れる。

#### (1) 燃料の熱分解 (Pyrolysis)

炭化水素のほとんどは、高温の空気不足状態で熱分解を起こし、多くの活性化学種を生成する。熱分解によって生じた活性種が、その後、すす生成の原材料となることから、この過程を明らかにすることは重要である。一般に、熱分解反応は吸熱反応であり温度依存性が大きい。そのため、す





10 nm

写真1. 1 メタン火炎より排出されたすすの  
電子顕微鏡写真（茂木、1989）



図1. 3    すす粒子の微細構造モデル (Donnet, 1976)

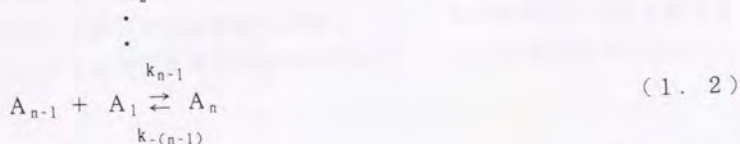
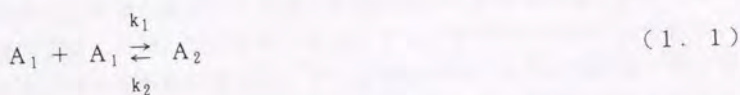


すの生成も温度依存性が大きくなる。

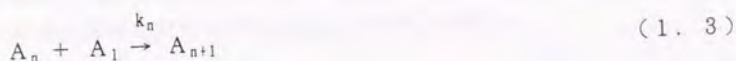
比較的高温（1800 K以上）または酸素が少量含まれているときの炭化水素の熱分解では、主な生成物はアセチレンである。これは、すすが生成する以前にアセチレンが多量に存在していることを示すものであり、アセチレンがすすの生成に重要だといわれる由縁である。また、比較的低温または酸素が含まれないときの熱分解の生成物は、燃料の種類と密接な関係があり複雑となる。したがって、予混合拡散火炎では酸素が十分あり高温になるので、どの燃料でも熱分解生成物はアセチレンが多く、すすの生成に対してあまり燃料の影響が反映されない。それに対して、拡散火炎では、比較的低温かつ酸素不足の所で熱分解が起こるため、燃料の構造の影響を直接に受ける。このように、熱分解過程はすす生成を考える上で重要な位置を占め、熱分解過程だけでもその反応機構は複雑であり、現在でも十分理解されていない。

## (2) 核生成 (Nucleation)

核の定義を簡単に表わすと、“分解や他の反応よりも迅速にすすへの成長ができるようになる化学種”となる。より厳密に示すとBauer (1978)らの表記がわかり易い。例えば、 $A_1$ という化学種が次々と反応してすすの核を生成していくと考える。このとき、すすの核になった化学種を $A_n$ とすると、核生成以前の反応は、



となる。この状態では会合反応と解離反応が釣り合って、定常状態を形成しており、 $k_{n-1} [A_1] \rightleftharpoons k_{-(n-1)}$ と考えることができる。次に、いったん核の生成が起きると、次のような段階に移行する。



核生成以降では、定常状態が一方方向によってのみ達成され、 $k_{n+1} \approx k_n$ となる。したがって、反応はエンタルピー因子のみによって支配されるようになる。このような $n$ が臨界核と呼ばれ、臨界核生成以前の反応過程を核生成過程と呼ぶ。

現在まで、核生成に関する多くのモデルが提案されているが、すすの生成を十分説明できるモデルは確立していない。核生成のモデルについては、多くの優れたレビューが多数あるのでそれを参照されたい (Palmer, 1965; Homann, 1967; Calcote, 1981)。また、最近、特に核生成に対して勢力的に研究が行なわれ、優れた結果が得られている。その成果については1-3-4および1-3-5の節で詳しく説明する。

### (3) 表面成長過程 (Surface Growth)

生成初期のすす粒子をESR分析で調べると不対電子を多くもっている (Thomas, 1962)。したがって、すす核の表面は非常に反応性が高く、周囲の炭素質化学種と反応して迅速に成長が進むと考えられる。成長に寄与する化学種としては、主にアセチレン、PAHやポリアセチレンであり、他の炭化水素も可能性があるが、その寄与は小さいと考えられる。その後、表面成長に必要な化学種濃度が減衰し、かつ、すすの表面の活性が低下することにより表面成長速度は緩やかになり、10 nm程度で粒子の成長は止まる。

### (4) 合体過程 (Coagulation)

すす粒子がまだ軟らかい (液滴に近い) 状態では、粒子同士が衝突すると合体し球形粒子となる。この過程を合体過程と呼び、粒子の個数濃度の



減少と粒径の増大をもたらす。合体の速度については、Grapham (1977) の論文にその詳細が記述されているので参照されたい。

#### (5) 凝集過程 (Aggregation)

すす粒子の成長が終了した後は、粒子が硬く（固体に）なるために、粒子が衝突すると、粒子同士は合体せずに鎖状の凝集体を形成する。一般的には、写真 1. 1 のようなすす凝集体が観測されるが、ディーゼルエンジンのシリンダーからサンプルしたすすでは、このような凝集体は観測されない。これは、ディーゼルエンジンの燃焼プロセスが非常に短いことを示しており、凝集過程まで到達しないことを示している。

#### (6) 酸化 (Oxidation)

火炎中でのすすの酸化に関しては、 $O_2$ だけでなく、OHラジカルやO原子といった活性化学種による酸化も重要である。詳細については 1-3-6 で述べる。

### 1-3-3 火炎内でのすすの生成

すすの生成は火炎の構造や環境によって大きく異なるので、すすの生成機構を述べる上では、火炎条件を分けて考えなければならない。ここでは、層流の拡散火炎および予混合火炎に分けて話を進める。

#### (1) 層流拡散火炎でのすすの発生

ロウソクやライターのような拡散火炎は黄白色である。この発光の波長スペクトルを測定すると、その強度分布はPlanckの黒体放射の式と一致する。したがって、この連続スペクトルの発光源は分子や原子ではなく、加熱されたすす粒子からの固体放射である。

拡散火炎では、火炎面の内側が熱分解領域であり、ここでの空気不足が多量のすすを発生させる。一般に、拡散火炎での発煙傾向（すすの発生し易さ）は、すすが発生しはじめるときのバーナーポートから発光の頂点までの高さをい、これを発煙高という。すすの発生し易い燃料では、炎を少し大きくするとすぐにすすが生成することから、この高さが小さい。文

献によっては発煙高の逆数を用いているものもあるので注意したい。一般には、燃料によるすすの発煙傾向は

芳香族系>アルキン系>アルケン系>アルカン系

の順番になる。このように、すすの発煙傾向は燃料分子のC/H比が重要な因子となるが、分子構造なども関係し、鎖の分岐が多いほどすすの発生は盛んになる。

Glassman (1988) は発煙高の代わりに、発煙をはじめたときの燃料の質量流速を用いて、すすの発煙傾向を詳細に検討している。すすの発煙傾向は温度の上昇とともに大きくなり、その傾向はアレニウスプロットに乗る。拡散火炎では空気不足の領域で熱分解およびすす核の生成が起こるために、熱分解が重要な過程となる。拡散火炎ではすすの酸化領域は生成領域と異なっているために、すすの酸化過程はすすの生成履歴には影響しない。したがって、温度上昇とともに熱分解が促進されアレニウス型の傾向を示すと考えられる。また、燃料の種類による一律の整理は、後で述べる予混合火炎のようにではなく、1-3-2の熱分解のところで述べたように前駆体生成に至る燃料の差異が顕著に表れる。

## (2) 層流予混合火炎でのすすの発生

予混合火炎はあらかじめ燃料と空気を混合してあるので、燃料の熱分解と酸化反応のバランスによりすすの生成傾向が決まる。したがって、すすの発煙傾向を、すすが発生しはじめるときの当量比 $\phi$ またはC/Oの原子数の比で表すことが多い。この臨界当量比の値が小さいほど、すすは生成し易い。すすの発煙傾向を示す臨界当量比の決定は、目視による黄炎の観測により行われる。この黄炎の現れ方には3種類あり、内炎の外側表面全体から黄炎が現れるものを、アセチレン型、内炎の先端から現れるものをベンゼン型と呼び、その中間にあたるものが存在する。アセチレン型の燃料としては、アセチレンの他にエチレンなどがある。ベンゼン型は、芳香族、プロパンより大きなパラフィン、シクロパラフィンやアルコール、ケトンなどの酸素を含有した燃料がその代表である (Homman, 1967, 1968)。



Glassman(1988)は予混合火炎についても、その発煙傾向について詳細にまとめている。すすの生成傾向の温度依存性は拡散火炎と異なり、温度が上昇するとすすの発煙傾向が小さくなる。すなわち、熱分解反応よりも酸化反応がすすの生成量を支配している。また、熱分解過程よりも酸化過程のほうが大きな活性化エネルギーを持つ。

燃料によるすす発煙傾向も拡散火炎とは異なっており、

芳香族系>アルカン系>アルケン系>アルキン系

である。この傾向は火炎温度によって説明することができ、アルキンやアルケンなどはアルカンに比べ火炎温度が高くなることから推測されよう。また、火炎の温度を一定として、燃料のC-C結合の数ですすの生成傾向をまとめるときれいな線にデータが並ぶ。したがって、予混合火炎では火炎の温度を決めることができれば、あとは燃料の種類がすすの生成傾向を決定していると考えて良い。

以上見てきたように、すすの生成は燃料の種類、火炎の構造や環境により複雑に影響を受ける。したがって、ディーゼルエンジンのような乱流拡散火炎での諸量の影響を考慮することは難しい。しかしながら、初期の反応過程を理解することは重要である。

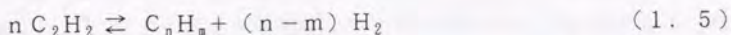
#### 1-3-4 すすの生成反応機構

##### (1) すす前駆体の熱力学的安定性

炭化水素からすすに転化する反応にあずかる化学種は、まず反応温度(800~3000℃程度)において、熱力学的に安定でなくてはならない。なぜなら、成長するよりも速く分解してしまうと、すすの前駆体として働くことは不可能である。特に注意しなければならないことは、室温と高温では熱力学的安定性が劇的に変化することにある。例えば、ポリアセチレンなどは室温では、爆発するほど不安定な化学種であるが、高温域ではパラフィンよりも安定となる。したがって、すすの反応経路を同定する上で、まず熱力学的な考察が必要となる。しかし、すす生成に関与すると

考えられる多くの化学種の熱力学的データは、現在でも実験的にはほとんど明らかにされていない。そこで、Stein (1978, 1985) らは、これらの熱力学的データをBensonの加成則 (Benson, 1968) を基礎にした半経験則を用いて、算出を行なっている。1500~3000 Kの温度領域で、 $C_2H_2$  から $C_{42}H_{18}$ までの化学種の熱力学的データの算出を行い、安定な化学種の予測を行なっている。その結果によると、PAHは比較的低温では安定に存在するが、高温側 (3000 K以上) では不安定になり、すす生成における前駆体として不利になることを示している。一方、ポリアセチレン類は低温側では不安定であるが、高温側ではPAHよりも安定になる。

また、Stein (1988) らは、先に求めた炭化水素種がすすの前駆体として働くかどうか検討するために、以下の検討を行なっている。ほとんどの炭化水素が熱分解するとアセチレンと水素となることから、



の平衡関係が成り立っているときの、炭化水素の平衡濃度が重要となる。すなわち、平衡濃度が大きいほど水素・アセチレン共存下で安定であることを示している。PAHを経由してすすが生成する経路を考えると、1500 K以下における重合反応では熱力学的障壁は存在せず、すす生成は速度論的因子によってのみ支配される。しかし、1500 K以上になると、PAHのベンゼン環の数を大きくしていくと、安定性がはじめ低下し、その後増加する傾向を示す。すなわち、PAHを経由した反応経路には熱力学的なボトルネックがある。最も不安定なPAHが、この障壁の位置に当たり、この障壁は温度の上昇とともに増加する傾向を示す。もし、この熱力学的障壁がすす生成の速度論的障壁と考えるならば、この障壁に位置する化学種がすすの臨界核と見なすことができる。すすの生成においてはこのようなボトルネックを速やかに越える反応機構を見いだすことが重要となる。

Frederick (1988) らは、アセチレンと水素の濃度を一定にした押し出し流れ反応器の実験により、生成した炭化水素の同定および定量を行なっている。その結果は、Steinが予測したPAHの存在を確認するものであり、



かつ、小さなPAH（ベンゼンやトルエンなど）においてはアセチレンと水素との局所平衡が成り立っている。一方、大きなPAHは平衡に達しておらず、Steinの予測より2から3桁小さい濃度である。

池上（1990）は、PAHよりも脱水素の進んだ炭素クラスターのほうが高温では熱力学的に安定であることを指摘し、すすの生成に参与する前駆体として炭素クラスターを提案している。炭素クラスターの熱力学的データは、Bauer（1977）らによるSCK（Self-Consistent Kinetic）モデルから求めている（図1. 4）。この結果によれば、比較的低温ではPAHの多環化が自然であり、高温になるとポリアセチレン類や炭素クラスターが安定になり、すす生成において重要であることを示している。ポリアセチレン類は重合が進むにつれて、ギブスの自由エネルギー変化が増加するので、すすの前駆体としては考え難く、炭素クラスターのほうが有利である。したがって、衝撃波管のような瞬時に高温になる反応系でのすす生成には、炭素クラスターを経由した反応経路も考える必要があると指摘している。最近の実験で、炭素クラスターがアーク放電（Krätschmer, 1990）やレーザー蒸発法（Kroto, 1985）などの高温場において安定に存在することが確認されており、池上らの説を支持するものである。

### 1-3-5 すすの生成機構の検討

#### （1）ベンゼンの生成機構

すす生成反応に預かる前駆体は、成長に対する速度が他の反応に対して抜きんでて大きくなくてはならない。すなわち、約 $10^5 \sim 10^{10}$ の炭素原子を含むすすまで成長するのに、わずか数ms程度で進行する反応が必要である。現在でも多くの反応機構が提案されているが、それらを構築している反応速度の検討は行なわれておらず、推定の域を出ていない。今後は、すす生成モデルを速度論的に検証することが重要である。

最近では、火炎内の不安定な化学種の定量が可能となり、また、シミュレーション技術が進んだことから生成機構の解明は急速に進展している。ここでは、どのような方法ですすの生成過程を速度論的に扱うかを、比較

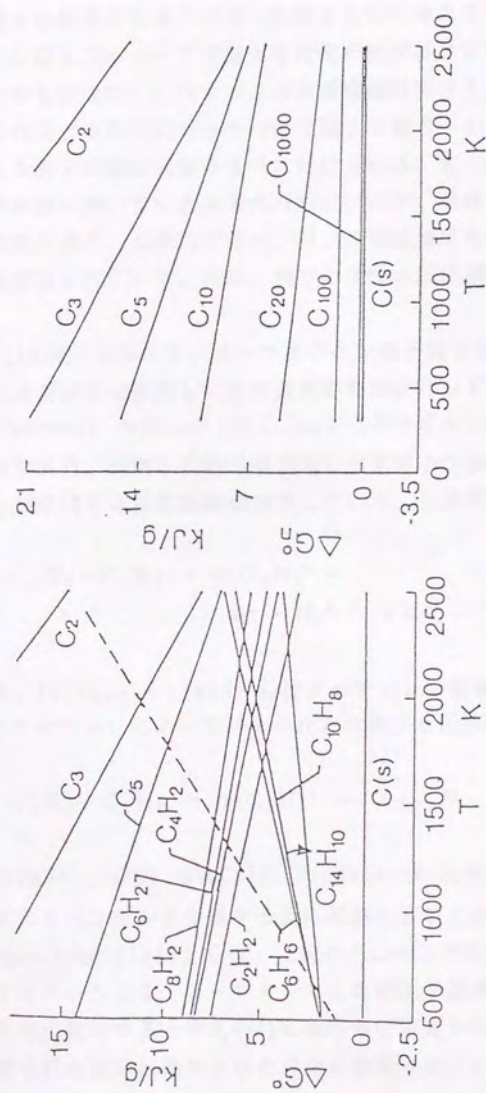


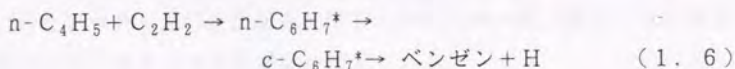
図1. 4 各種炭化水素と炭素クラスターのギブスの自由エネルギーの温度変化 (池上, 1990)



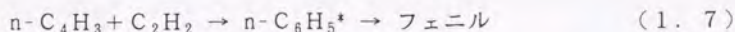
的解析が進んでおり、かつ、すすの前駆体として有力であるPAHの中でも最も基本の骨格になるベンゼンの例をとって考えてみる。

ベンゼンの生成については様々な経路が提案されているが、今のところ認められたものはない。ベンゼンの生成機構は大きく分けて、古くから環化反応の代表とされるDiels-Alder反応、 $\pi$ 結合へのラジカルの付加反応とラジカル同士の会合反応の3つに分けられる。古くは、Diels-Alder型の反応が有効に効いていると考えられていたが、現在では他の反応に比べて反応速度が遅く、火炎内でのベンゼンの生成速度を説明することはできないため否定されている。次に、残りの2つの反応機構について検討してみる。

Cole (1984) らは、1, 3-ブタジエンの予混合平面火炎を用いて、ベンゼンの濃度分布を測定し、生成経路の同定を行っている。それによると、1, 3-butadienyl radical ( $n\text{-C}_4\text{H}_5$ ) とアセチレン分子との付加反応が律速段階であり、付加した後、環状化し水素原子が脱離することによってベンゼンが生成する反応経路を提案している。生成反応のスキームは、



と書ける。Frenklach (1984) らはアセチレンの衝撃波管の実験から、 $n\text{-C}_4\text{H}_3$  とアセチレンによってフェニルが生成する反応経路を提案している。



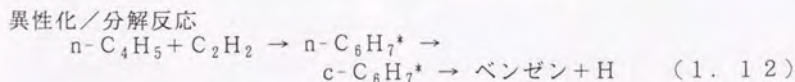
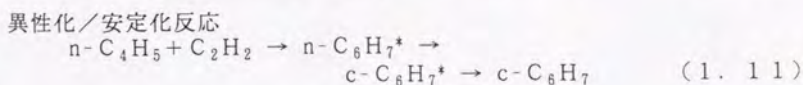
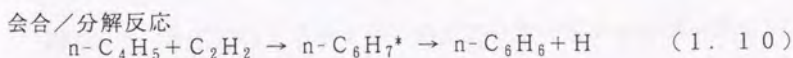
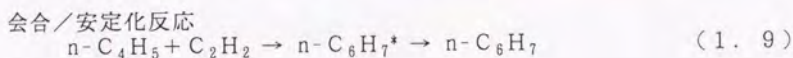
また、Colket (1986) らはCole、Frenklachの経路の他に $\text{C}_2\text{H}_3$ と $\text{C}_4\text{H}_4$ の反応によりベンゼンを生成する反応経路も重要であると指摘している。

Westmoreland (1989) らは、上記のベンゼンの生成経路を検討するために、アセチレンと1, 3-ブタジエンの減圧予混合火炎を用いて、ベンゼンの生成に寄与すると考えられる化学種の定量を行なった。それにより、先に提案された反応経路およびその他に提案されている経路も含めて、速度定数および濃度分布から予測されるベンゼンの生成速度を算出し、実験

結果と比較を行ない、反応経路の判別を行なっている。また、彼らは過去の研究でベンゼンの生成速度を説明するときに高圧限界での速度定数を用いて比較を行っているが、これには問題があり、反応がfall-off領域にあるために、エネルギー移動を十分考慮した速度定数を用いなければならないと指摘している。一般に、小さな炭化水素種R, R' の会合反応により生成したA分子は振動および回転に関して基底状態ではなく、化学的に活性な(励起されている)A\*を生成する。



活性状態A\*は第三体の衝突により安定化され基底状態に戻るが、安定化が遅い場合は(第三体の濃度が低いとき)基底状態に遷移せず、過剰エネルギーによりA\*は単分子分解を起こし、新たな生成物を生じたり、異性化を起こして新しいI\*(Aの異性体の活性状態)になる可能性がある。また、I\*はA\*に戻ることもできるが、第三体により安定化されIを生成したり、または、単分子分解して新たな分子を生成することも考えられる。例えば、n-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>とアセチレンの会合反応に関するエネルギー図(図1.5)を参照すると、以下の4つの反応経路が考えられる。



これらの反応速度定数は、反応中間体の衝突安定化と単分子分解との競合によって決定される。RRK理論を用いて、可能な反応経路の速度定数の



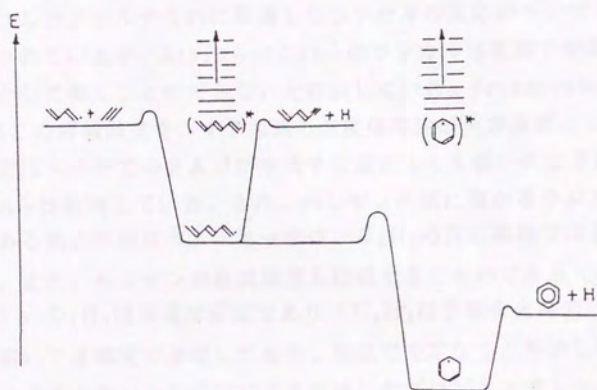


図1. 5  $n\text{-C}_4\text{H}_9$  + アセチレンの反応におけるエネルギー図  
(Westmoreland, 1989)

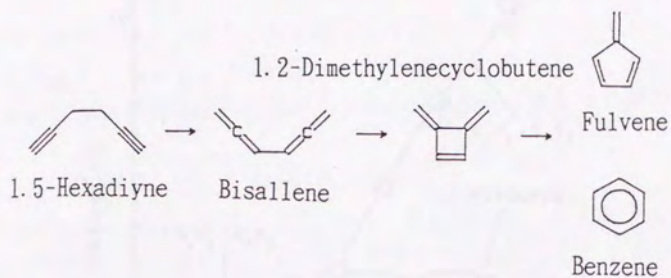
圧力依存を予測し、火炎内のベンゼンの生成速度と比較を行った。その結果によると、 $C_4H_5$ および $C_4H_3$ のラジカルと $C_2H_2$ との会合反応(Cole、Frenklachの経路)のみが、ベンゼンの生成速度を説明することができる。また、比較的低い温度での1, 3-ブタジエンの火炎では、 $C_2H_3$ と $C_4H_6$ の付加反応も重要であるとしている。

Stein (1990) らは、Propargyl radical ( $C_3H_3$ ) の会合反応によってベンゼンを生成する反応経路を提案している(図1. 6 (a))。一般に、ビニルラジカルやそれに関連したラジカルの反応がベンゼン生成に有効だとされているが、Steinらはこれらのラジカルは高温で解離しやすく、前駆体として働くことができないと指摘している。Westmoreland (1989) らはこの解離温度を、すす生成の温度依存性の天井温度としているが、その温度は火炎中でのPAHが生成する温度よりも低いため矛盾しているとSteinらは批判している。また、ベンゼン生成に預かるラジカル・分子反応にある熱力学的なボトルネックは、 $C_3H_3$ の反応経路では避けることができ、また、ベンゼンの生成速度も説明することができる(図1. 6 (b))。 $C_3H_3$ は高温で安定であり( $C_3H_3$ は予混合火炎で、特に、酸化領域において高濃度で存在しており、高温で安定なことを示している。)、メチレンとアセチレンの反応により生成したプロピンとアレンの水素原子が引き抜かれることによって生成すると考えられている。また、Steinらは1,5-hexadiyneの熱分解の実験を行ってベンゼンの生成を確認し、その速度を用いてアセチレン予混合火炎のベンゼンの生成速度と比較を行なっている。 $C_3H_3$ の会合反応が生成経路として矛盾しないことを示し、ColeとFrenklachの経路よりもベンゼンの生成速度をより良く再現していると指摘している(図1. 7)。さらに、Steinは大きなPAHの生成に対しても $C_3H_3$ の付加モデルを拡張し、すすの生成経路として新しく提案している。

以上述べてきたように、ベンゼンの生成だけをとっても、数多くの反応経路が提案されており、依然、複数の反応経路が有力視されている。幸いベンゼンの生成の場合には、ベンゼンを生成する素反応の速度定数が求められているために、それを基にして、火炎内および衝撃波管内のベンゼンの生成速度を解釈することができる。しかし、すすの生成、そこまで至ら



(a)



(b)

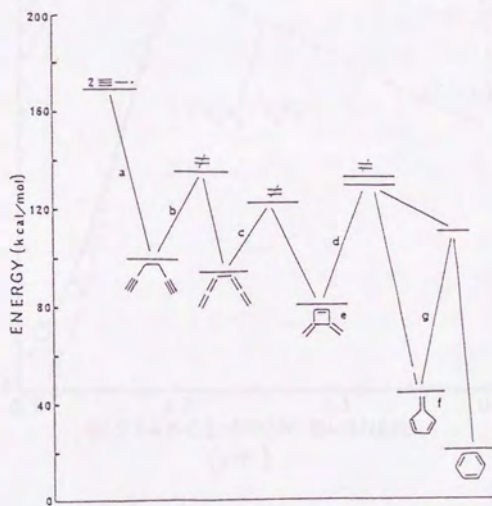


図 1. 6  $C_3H_3$  の会合反応によるベンゼンの生成モデルとエネルギー図 (Stein, 1990)

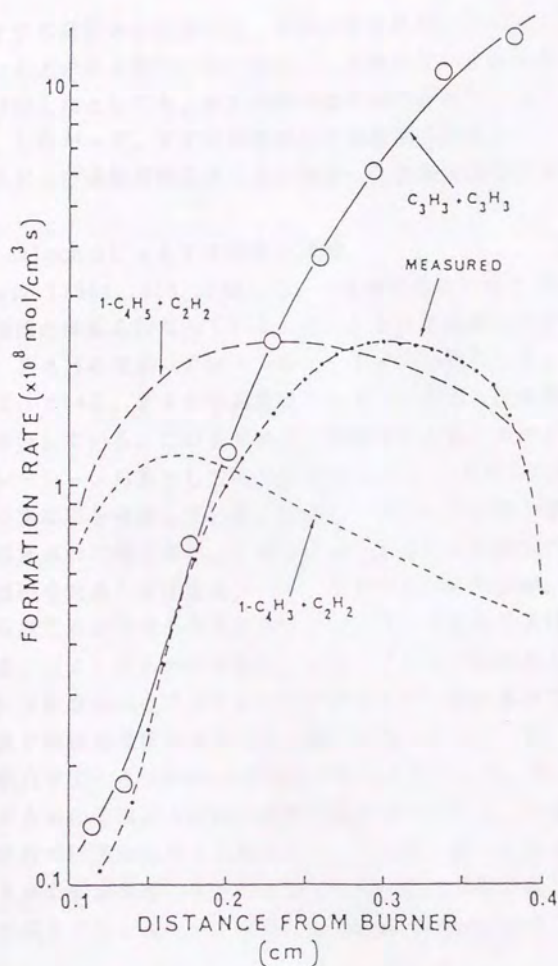


図 1. 7 アセチレン予混合火炎内で測定されたベンゼンの生成速度と提案されている反応経路より見積もったベンゼンの生成速度との比較。(Stein, 1990)



なくともすすの前駆体の生成では、生成に含まれている素反応および速度定数がほとんど求められていないために、火炎内での前駆体および活性な化学種を同定したとしても、反応経路の速度論的評価を行なうことが不可能である。したがって、すすの前駆体の生成機構を探る上で、それに関連した素反応および速度定数を求める仕事が、今後最も重要な研究となる。

## (2) Frenklachらによるすすの生成機構

Frenklach (1984, 1986, 1988) は、一見強引ともいえる方法により、すすの生成機構の解釈を行なっている。彼はPAHを経由してすすが生成すると考え、PAHの生成(コロネンまで)をモデル化しシミュレーション計算を行なっている。すすの生成量はコロネンを通過した炭素がすすになるとして評価している。このモデルは、衝撃波によるアセチレンの熱分解をシミュレーション対象として取り上げたもので、180の化学種と約600の正逆の素反応を考慮している。しかし、ほとんどの熱力学データと反応定数は概算された値であり、この点においてはかなり強引な方法といえる。反応経路を大きく分けると、(1)アセチレンの熱分解、(2)分解生成物から生じる分子やラジカルの生成、(3)小さなPAHおよびラジカルの生成、(4)PAHの成長から成る。PAHの生成および成長過程は水素の引き抜き反応とアセチレンの付加反応の一連が基本であり、水素原子の移動や複雑な異性化はここでは起こらないとしている。ほとんどの化学種の熱力学データはBensonの加成則から求めている。得られた結果は、定性的なPAHの生成および釣り鐘型の温度依存性についてはほぼ満足できるが、化学種の時間変化やその濃度については食い違いを生じている。その後、PAHの会合反応、すすの合体やすすの酸化を加えることによって、すす粒子生成までシミュレート可能にしている(Frenklach, 1990)。

## (3) 炭素クラスター機構

レーザー蒸発法の開発により炭素クラスターが生成可能となり、これらの物性、構造、反応性等に関する研究が勢力的に行なわれている。炭素クラスターの研究については多くのレビュー(梶本、1992; 谷垣、19

92; Hammond, 1991; Weltner, 1988; Kroto, 1991など)があるので、ここでは、その概略に触れることにする。

最近、炭素クラスターの中でもバックミンスターフラーレン ( $C_{60}$ ) と呼ばれるサッカーボール型分子が注目されている。Kroto (1985) らは、レーザー蒸発法と分子線技術を組み合わせた巧妙な実験方法によって炭素クラスターを生成し、その質量スペクトルを得ることに成功している。この時、炭素クラスターが十分成長できるような実験条件にすると、驚いたことに  $C_{60}$  の質量ピークのみが特異的に強く現れる。彼らはこの安定性を幾何学的構造によるものと考え、サッカーボールの頂点を炭素原子で置き換えた切頭 20 面体 (truncated icosahedron) 構造を提案した。この形状は建築家バックミンスターフラーによって設計されたドームの構造に似ていることから、その名をとってバックミンスターフラーレンと命名され、また、このような籠状の炭素クラスターを総称してフラーレンと呼んでいる。また、計算化学の分野では高い対称性のために格好の題材となり、構造の安定性や物理的性質に関する計算が盛んに行われている。しかしながら、この時点では  $C_{60}$  がサッカーボールの形状をしているという直接的な実験的証拠は得られないままであった。

1990年にW. Krätschmer (1990) らが  $C_{60}$  の単離に成功したことにより、研究は新段階へと急速に発展した。合成方法は約 100 Torr の He 中で黒鉛の電極をアーク放電し、すすを生成させる。このすすを集めて有機溶媒に分散させると、 $C_{60}$  は可溶性であるため抽出することができる。この褐色の溶液を加熱固化すると黒褐色の結晶状の  $C_{60}$  の誕生である。この結晶の中には、同時に  $C_{70}$  (ラグビーボール型の安定構造をもつ) も重量で 2~10% ほど含まれているが、カラムにアルミナを用いたクロマトグラフィーを用いることにより、 $C_{60}$  と  $C_{70}$  を高純度で分離することができる。 $C_{60}$  がグラムオーダーで合成されたことから、 $C_{60}$  の基礎的性質がいろいろな手段 ( $^{13}\text{C}$ -NMR、赤外、可視および紫外吸収スペクトル、粉末 X 線回折、電子回折、各種の質量分析、走査トンネル顕微鏡等) により分析可能となり、そのすべての分析結果は  $C_{60}$  がサッカーボールの形状をしていることを支持するものである。



この魅力的な新物質の応用はすでに始まっている。A. F. Hebard (1991)らは、カリウムをドーピングした $C_{60}$ のフィルムを作ったところ、18 Kで超伝導になることを発見している。最近ではセシウムとルビジュウムをドーピングすることにより転移温度がさらに33 Kまで上昇している。また、 $C_{60}K_x$ はカリウム原子から $C_{60}$ に電子移動する性質をもっていることから、カリウムがドナーとして働くn型半導体としても期待されている。一方、芳香族化合物の典型的な反応であるBirch還元反応(Li、液体 $NH_3$ 、テトラノール)を $C_{60}$ に対して試みると、生成物として $C_{60}H_{36}$ と $C_{60}H_{18}$ などが同定されている(Haufler, 1990)。このことは $C_{60}$ が芳香族化合物として働くことを示しており、新しい芳香族化学の展開が期待される。そのほか、 $C_{60}$ が小さなベアリングとして働く潤滑剤としての用途があるとか、ジクロロメタンに溶かした $C_{60}$ は容易に陰イオンになることから、電池としての可能性があるとか、また、 $C_{60}$ の内側に金属原子を閉じ込めることによって、新しい性質をもつ光学および電気素子を作ろうとか、様々な応用の可能性が示されている。また、最近ではさらに大きなフラーレン $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ などが単離され(Diederich, 1991)、また、チューブ状のフラーレンともいえるカーボンナノチューブも発見(Iijima, 1991)されており、今後独自の応用が期待される。

数多くの興味ある性質をもったフラーレンであるが、その生成機構については未だに謎な部分が多い。この問題に対して幾つかのモデルが提案されているが、大きく分けて3つのモデルに代表される。次に、3つのモデルについて触れる。1つは $C_{60}$ の発見者であるKrotoら(1988)が初期に提案したモデルであり、ここでは開殻成長モデルと呼ぶ。このモデルは図1. 8(a)に示すように、中心に5角形でその回りに6角形が集まったコニュラレン構造の炭素クラスターが骨格となっており、 $C_2$ や $C_3$ などが結合を作りながら付加して成長していくモデルである。成長は螺旋上に巻き付くような形で、開殻構造を維持しながら成長していく。その成長の途中で、螺旋構造をとりそこなっており、一部原子の再配列を起こして閉殻構造をとったものがフラーレンであるという筋書きである。

2つ目のモデルは、Heath(1991)の開殻成長モデルである(図1. 8(b))。炭素蒸気が反応すると、鎖状の炭素クラスター( $C_n$ :  $n < 10$ )

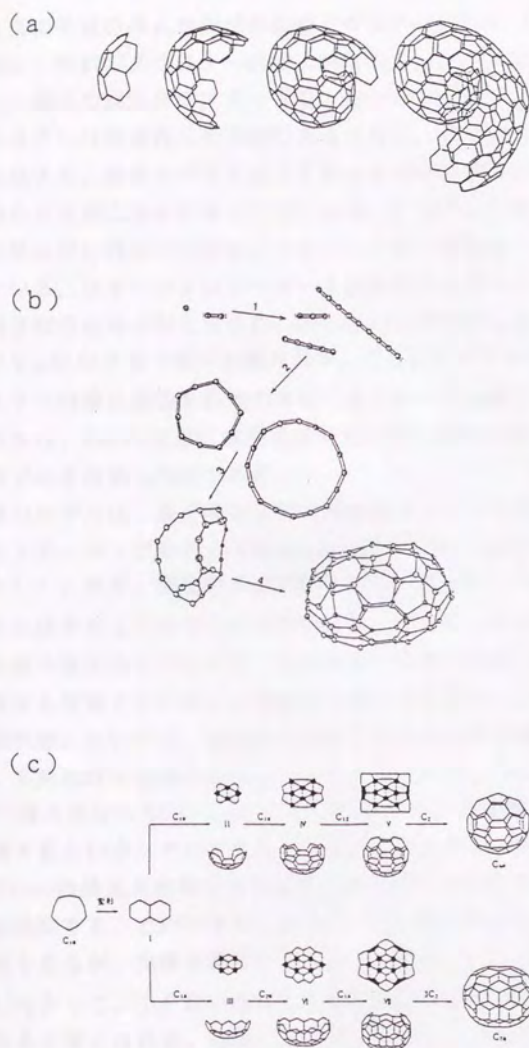


図 1. 8 炭素クラスターの生成モデル  
 (a) 開殻成長モデル (Kroto, 1988)  
 (b) 閉殻成長モデル (Heath, 1991)  
 (c) リングスタッキングモデル (Wakabayashi, 1992)



と、さらに生成の進んだ環状の炭素クラスター ( $C_n: 9 < n < 20$ ) を生成する。次に、環状のクラスターの中に鎖状のクラスターが入り込むような形で新しい構造の炭素クラスター ( $C_n: 21 < n < 32$ ) が生成する。これらの炭素クラスターは構造的に不安定であるために、すばやく成長してフラーレンを生成する。閉殻モデルと大きく異なるのは、フラーレン生成後の成長が閉殻のまま起こるとするところにある。O'Brien (1988) らはフラーレンを磁場の中に浮かべておき、それにレーザーを照射し、分解する過程を調べている。フラーレンはレーザーを照射するたびに、2個またはそれ以上の偶数個の炭素が叩き出され、どんどん殻が縮小していく。そして、最終的に  $C_{32}$  になるまで縮小を繰り返す。 $C_{32}$  にレーザーを照射すると、このクラスターは籠状構造を維持できなくなり粉々に分解してしまう。この実験事実から、Heathは逆に成長過程でも同様な機構が考えられるとして、閉殻モデルを提案したのである。

最後のモデルは、最近都立大学の阿知波らによって提案されたもので、リングスタッキングモデル (Wakabayashi, 1992) と呼ばれている (図 1.8 (c))。まず、環状の  $C_{10}$  が変形して、ナフタレン構造の炭素クラスターを生成するところから反応が始まる。そこに、環状のクラスターが次々と積み重なるようにして、籠状構造の骨格を形成していく。この時に、積み重なる炭素クラスターは偶数のものだけである。また、籠が形成される中間状態においても、構造が5角形と6角形のみで構成されるように、また、5角形同士が隣り合わないよう (IPR: Isolated Pentagon Rule) に積み重なっていく。そして、最後に  $C_2$  が穴を塞ぐようにフラーレンを生成するというシナリオである。また、このモデルを用いると、 $C_{76}$  や  $C_{84}$  といった構造異性体をもつ炭素クラスターのなかで生成可能なクラスターを推測することができる。例えば、 $C_{84}$  は IPR を満たす異性体は24種類もあるが、実際単離できているものは  $D_2$  と  $D_{2d}$  対称のものだけである。したがって、IPR のほかに生成機構によってクラスターの構造が限定されると考えられる。実際、リングスタッキングモデルにある条件を加えて適用すると、2つの異性体しか生成しないことが示されている (若林, 1992)。

このような炭素クラスターフィーバーの中、炭素クラスターを経由してすすの粒子核が生成するとした新しいすす生成のモデルが、Zhang (1986) や Kroto (1988, 1990) により提案され、燃焼の分野においても関心が持たれている。すすの生成機構としては、図 1. 8 (a) のような開殻構造を保ちながら成長し、すすが生成するというモデルである。また、最近ポリマー、PAH、すす等をレーザー蒸発し、生成したイオンを同定しようとする実験が、高分解能質量分析計を用いて行なわれている (Creasy, 1988; So, 1984; Lineman, 1989)。それによると、低質量側では水素を含んだ炭素質イオンが、高質量側においては炭素のみのイオン、すなわち、炭素クラスターイオンが主な生成物であることが示され、さらに、そのクラスターの炭素数は数百にもおよぶことが確認されている。また、火炎内においても、同様な炭素クラスターイオンが確認されており (Gerhardt, 1987, 1988)、これらがすす生成とどのような関係があるのか興味を持たれている。

最近、Howard (1991) らのグループも、同様に低圧のベンゼン・酸素予混合火炎のすすから  $C_{60}$  や  $C_{70}$  が抽出できることを報告している。このことは、 $C_{60}$  や  $C_{70}$  が炭素クラスターからすす粒子に成長する際に生成する副産物である可能性を示唆するものである。しかし、炭素クラスター機構に対する反論もいくつか報告されている。Ebert (1988, 1990) はディーゼル燃料から生成したすすの X 線回折、NMR 分析等を行い検討したところ、炭素クラスターから生成したすす構造では結果の説明が困難であることを指摘しており、古典的な PAH モデルを支持している。

名武 (1990) らは、高温では炭素クラスターを経由するすす生成が、熱力学的に優位になることを踏まえ、反応モデルを立てシミュレーション計算を行なっている。仮定したクラスター成長反応は



であり、ここで、 $C_n$  は  $n$  量体の炭素クラスターあり、 $C_i$  は炭素蒸気であり  $i$  は 1 から 5 の値を用いた。また、反応速度定数は Bauer (1977) らの SCK モデルにより算出し、炭素クラスターの酸化は OH ラジカルによる



もののみを考慮して計算を行なっている。計算結果では、衝撃波管によるアセチレン熱分解から生成するすすを定量的に予測でき、かつ、釣り鐘型の温度依存性もFranklachよりも良好に再現している。しかし、このモデルにおいてもFrenklachの計算と同様に、反応速度定数や熱力学的データは推算されたものであり、計算結果の信頼性が低いことが問題となる。また、Creasy (1990) は炭素クラスターの生成モデルを立て、レーザー蒸発法により観測された質量スペクトル分布の説明を行なっている。そのモデルの中には、質量分布に現われる魔法数や偶数クラスターの優位性を再現するために、いくつかの反応経路を提案している。このモデルは、池上らのようなすすの生成を説明するものではないが、炭素クラスターの生成機構を探る上で重要な情報を与えてくれる。

炭素クラスター機構は、まだ提案されたに留まっており、未だに、様々な問題を残している。その可能性については、より詳細な検討が必要であり、本研究で取り上げる。

### 1-3-6 すすの酸化に関する研究

#### (1) 火炎以外の環境下でのすすの酸化

すす排出の低減をはかるには、その酸化機構を理解することが必要不可欠である。すすは生成履歴によって物理的および化学的性質が異なるために、系統的な研究を行なうのが難しく、また、複雑な反応場での固気相反応であるため、その機構の解明が非常に難しい。すすの酸化の研究は大きく火炎内と火炎以外との実験に分けられる(表1. 1)。

すすの酸素による酸化速度式は、Nagle-Strickland-Constableの式が多く用いられている。この式は炭化水素の熱分解より生成したすすを、高温場(1273~2273K)で酸素を導入することにより酸化させ、その酸化した量を測定することにより求めた半経験式である(Nagle, 1962)。この式は炭素の表面での反応サイトを2つの型に仮定したモデルを定式化したものであり、各定数は実験で求めたものを用いる。Park (1973) らは衝撃波管を用いて酸素によるカーボンブラックの酸化実験を行っており、Nagle-Strickland-Constableの式との一致を見ている。

表 1. 1 過去行われたすすの酸化実験の代表例

Environment	Oxidant	Temperature/K	Investigators
Flame	CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	1400-2000	Tesner, 1967
	O <sub>2</sub>	1300-1700	Lee, 1962
	OH	1530-1890	Fenimore, 1967
	OH	1600-2000	Millikan, 1962
Non-Flame	O <sub>2</sub>	1273-2273	Nagle, 1962
	O <sub>2</sub> , O	1700-4000	Park, 1973
	O	300-850	Wright, 1975
	O	298	Wicke, 1986, 1987
	OH	298	Mulcahy, 1975



火炎以外での研究は、含酸素活性化学種（O原子やOHラジカル）を放電により生成し、グラファイトやすずと反応させる研究が数多く行われている。Rosner（1965）らやWicke（1986, 1987）らは、酸素分子を放電してO原子を作り、真空中ですずやグラファイトと反応を行ない、生成物であるCO、CO<sub>2</sub>を測定することによりすずの酸化を定量している。しかしながら、これらの酸化速度は実験条件によりばらつきが大きく、正確な値を決めるのが困難である。これは、すずやグラファイトの表面状態の差異が原因ではないかと考えられる。Malcahy（1975）らはマイクロ波放電流通法を用いてOHラジカルを生成し、グラファイトとの酸化実験を行なっている。その結果によると、O原子よりもOHラジカルの方が酸化力が強いことを報告している。

## （2）火炎内のすずの酸化

Lee（1962）らは炭化水素の予混合火炎を用いて、酸素濃度および温度を変化させて、酸素によるすずの酸化速度式を求めている。また、柴山（1968）らは、重油の噴霧燃焼から生成するすずの酸素による酸化速度式を提案している。一方、Fenimore（1967）らは酸素濃度が低い条件ではすずの酸化速度が酸素濃度にあまり依存しないことを発見し、このような条件でのすずの酸化は酸素分子によるものではなく、OHラジカルの寄与が大きいと結論している。同様に、Millikan（1962）は光散乱法とサンプリング法を用いてすずを測定し、OHラジカルがすずの酸化で重要であることを示している。また、定方（1989）らは重油二段燃焼を行なうと、水素、COの再燃焼に伴い、すずが迅速に減衰することを見出している。この減衰パターンは柴山らが提案している酸素によるすずの酸化速度式では説明できず、FenimoreらのOHラジカルによる酸化反応速度式を考慮する必要があると報告している。

## 1-4 本章のまとめ

環境問題が大きな社会問題となっている現在、様々の人たちが環境について興味を持っている。現在、酸性雨、オゾン層破壊、二酸化炭素による地

球温暖化などの問題はマスコミにも常に登場し注目を集めている。しかし、ディーゼル車などから排出されるすす状微粒子についてはあまり関心が高くない。しかし、すす状微粒子は人体に直接影響を及ぼすことから考えると、むしろ、最も緊急に解決しなければならない問題である。今後は、微粒子の排出規制がより厳しい方向に向かうことから、すすの生成および酸化の基礎的機構を解明することが、すすの制御に対して直接および間接的に役に立つ知見を与えるものである。

従来より、数多くのすすの生成過程に関する研究が試みられてきたが、未だにその機構については十分理解されていない。その原因は、詳細な反応速度論的検討が行なわれていないことにある。近年、火炎中の活性な炭化水素化学種の同定および定量が可能となり、かつ、計算機の発達により複雑な化学反応に対してもシミュレーションが適用できるようになり、ようやく、すすの生成機構の解明にも光が見えてきている。そこで、本研究は火炎から排出されるすす粒子低減のための基礎的研究として、すす粒子に至る成長過程およびすす粒子の酸化過程について、反応速度論的な立場から研究を行う。



## 第2章

### すす前駆体としての炭素クラスターの 生成過程の解明

## 2-1 はじめに

従来のすすに関する研究は、火炎構造、燃料の種類、圧力、温度などがどのようにすすの発生傾向に影響を与えるかといった巨視的な観点から実験が行われてきた。しかし、このような方法のみではすすの生成機構の詳細を説明することはできない。最近では質量分析やレーザー技術等の応用により火炎内をより微視的に解釈しようとする試みが勢力的に行なわれ、生成機構の解明に大きく貢献している。

第1章で述べたように、すすの生成機構の解明を妨げている1つの原因は火炎という複雑な反応場にある。したがって、すすの生成に有効だと考える炭素質化学種のみを選択的に生成し、その成長過程を追跡することができる反応場を設定できれば、すすの生成機構の解明は急速に進展すると考える。このような反応場を設計する上で、近年、飛躍的な進歩があったクラスターの研究が参考になる。クラスターとは原子または分子が10～1000個程度結合した集合体であり、分子でもなく固体でもない性質をもつことから、最近特に注目されている。この方法を用いると任意の大きさのクラスターを生成し、その反応性や成長過程を追跡することができる。クラスターの範囲は、すす生成過程においては核生成過程の領域に相当すると考えられることから、すす核生成および成長過程を探るには最適な反応系であると考えられる。

断熱膨張を利用した超音速ジェットとレーザー蒸発法を組み合わせた方法の開発により、クラスターの研究は急激に発展した。Rohlfingら(1984)やKrotoら(1985)はこの方法によって炭素クラスターの生成に成功した。生成した炭素クラスターはTOF(Time of Flight Type)型質量分析計により測定し、その構造について情報を与えた。また、Zhang(1986)らは $C_{60}$ なる安定な化学種が存在することを示し、これをすすの生成機構に関連させて議論している。超音速ジェットによるクラスター生成法は、従来とはまったく異なる手法で、すす粒子の生成および反応過程の研究が可能であることを示唆している。実際、超音速ジェットでのクラスターの成長は、エアロゾルの生成過程と類似性を持つと考えられ、炭素クラスターの生成もすす生成過程となんらかの関連性があると考えられる。



そこで本章では、火炎を用いずに、レーザー蒸発法と超音速ジェット法を用い、炭化水素または炭素棒から炭素質ラジカルを生成し、その成長過程をTOF型質量分析の方法を用いて追跡する。そして、すすの前駆体としての炭素クラスターの可能性を検討する。

## 2-2 炭素クラスターの生成および測定装置の開発

### 2-2-1 真空装置およびTOF型質量分析計の構成

真空装置の構成図を図2. 1、実験装置および方法の模式図を図2. 2に示す。この装置は超音速ジェット用のノズル室とTOF型質量分析計室の2つの真空槽で構成し、ノズル室は $4.9 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup>の拡散真空ポンプ（アルバック社：YH500A型）で、TOF型質量分析計室は $1.7 \times 10^{-1}$  s<sup>-1</sup>のターボ分子ポンプ（Balzers：TPU170）で排気している。2つの真空槽はスキマー（先端が2 mmの穴の開いた円錐、ケーキ作成の生クリームの絞り口を使用）により仕切られており、超音速ジェット噴出時には、ノズル室は $5 \times 10^{-4}$  Torr、TOF型質量分析室は $2 \times 10^{-6}$  Torr程度に真空を保持している。また、質量分析計室は真空度を上げるために、液体窒素で冷却した銅製の囲いを、TOF型質量分析計の電極全体の回りを取り囲むように設置している。これにより、イオン化部に進入してくるバックグラウンド分子（拡散ポンプやチャンバーから発生する炭化水素類）をトラップすることができ、飛躍的にバックグラウンド分子のイオン信号を低減することができる。

TOF型質量分析計の加速電極部の構造を図2. 3に示す。質量分析計の電極（Jordan社）は、内径10 mm、外径30 mmのSUS304製の円環電極で構成されており、上の3つの電極の円環内はNi製のグリットメッシュが張られており、メッシュの粗さは100 lines inch<sup>-1</sup>である。このTOF型質量分析計の測定方法はリニアモード（図2. 3（a））とリフレクトロンモード（図2. 3（b））の2つの運転モードを選択できる。リニアモードはイオンを直線的に飛行させる方式で、この場合、質量スペクトルの分解能は低下するが、電極のメッシュを通過する回数が少ないため検出感度が高い。一方、リフレクトロンモードは電極板に対して垂直

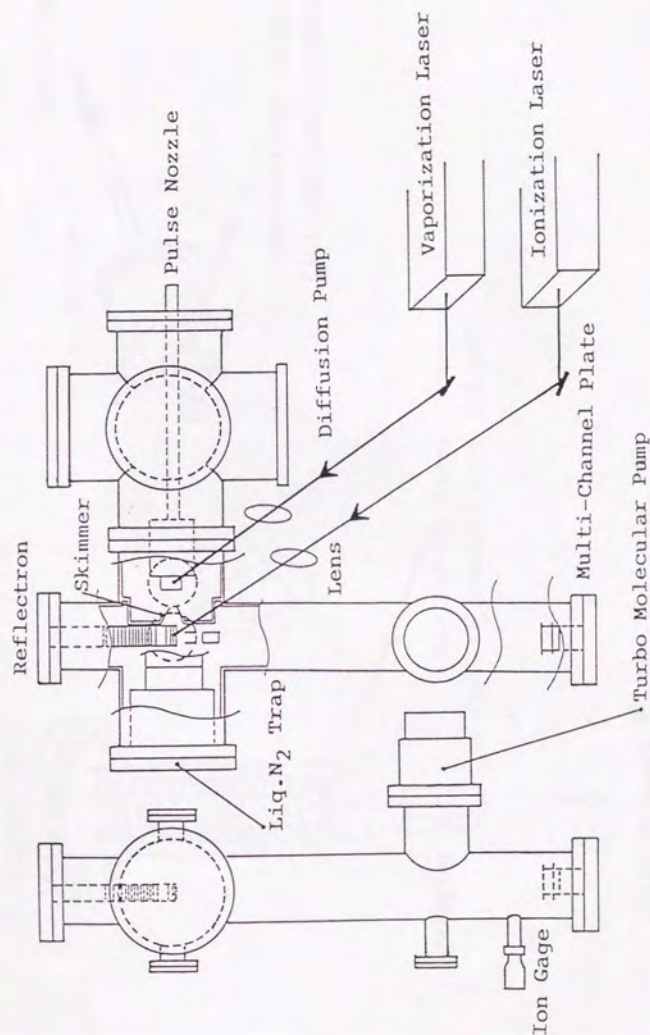


図2. 1 クラスター生成用ノズル室とTOF型質量分析計室の真空装置の構成



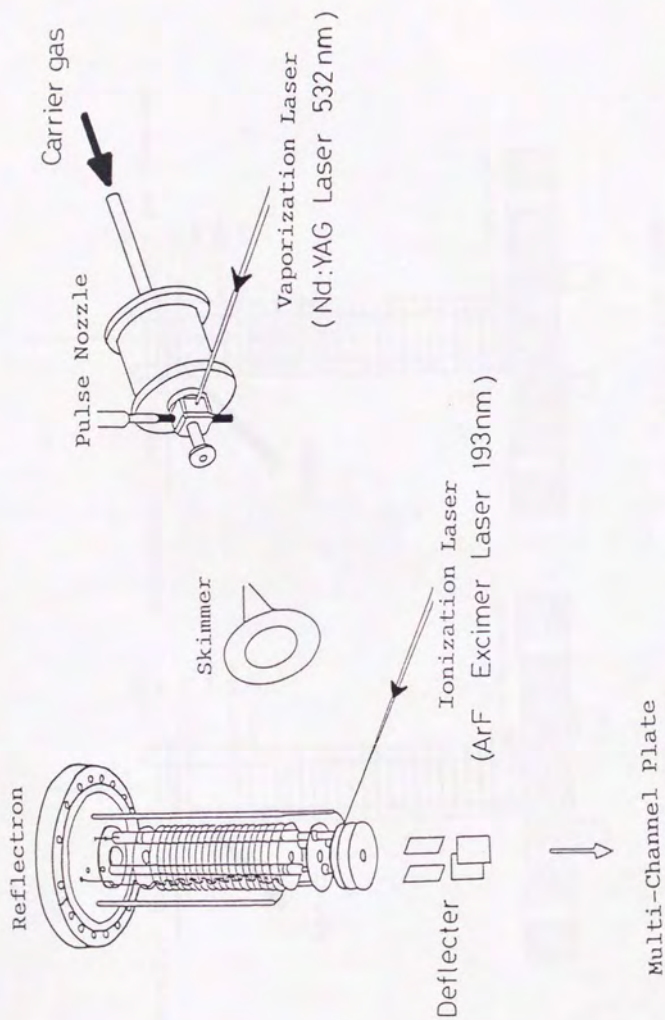


図 2. 2 実験装置および方法の模式図

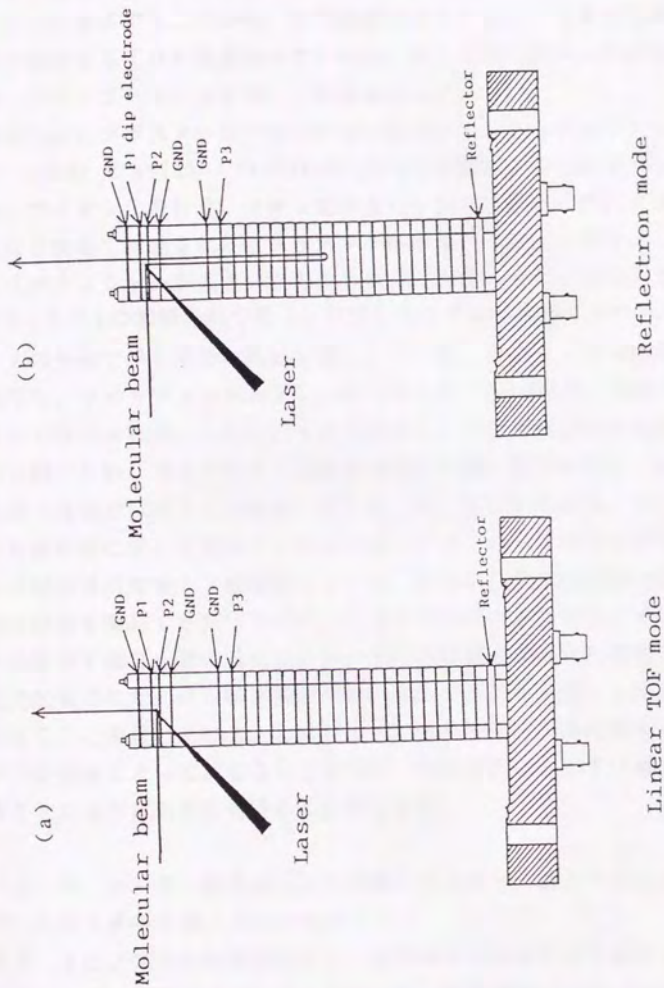


図 2. 3 TOF 型質量分析計の加速電極部の構造とイオンの軌跡  
(a) リニアモード、(b) リフレクトロンモード



方向のイオンの運動を、電界により反転させることにより補正し、質量分析計の分解能を高くする機能を持っている。しかし、イオンは数多くのメッシュを通過することから、信号強度は低下するという欠点を持つ。本研究で報告するTOF質量スペクトルは、信号強度が弱かったため、1部を除いてリニアモードを用いて実験を行っている。

測定したいクラスターは中性化学種であるので、ArFエキシマレーザー (Lamda Physik社: EMG53MSC) 光を焦点距離40cmの石英レンズで集光してイオン化を行う。イオン化すると中性化学種は一荷のプラスイオンになり電極で加速される。クラスターの2荷のイオンの寄与は、第2イオン化ポテンシャルが大きいことから無視できる。イオン化は図2. 3に示す $P_1$ と $P_2$ の電極の間で行う。生成したイオンは電極により加速され図2. 2の矢印で示すような軌跡を描く。その後、自由ドリフト空間60cmを飛行し、マルチチャンネルプレート (MCP: Jordan社、増幅率 $10^8$ ) によって検出される。しかし、イオンはジェットの流れ方向に運動エネルギーを持つため、自由ドリフト空間を飛行する間に進路がずれ、MCPの検出面 (直径でほぼ1cm程度) に入射しない可能性がある。そこで、イオンを検出面に対して偏向できるように、イオンの飛行方向と平行にステンレス製の偏向電極を2組設置している。また、この偏向電極はジェット方向の速度を補正するだけでなく、バックグラウンド分子のイオンを検出器から反らす働きも兼ね備えている。TOF型質量分析計の原理は、同じ電圧で加速されたイオンは質量の小さいものほど速く、重いものほど遅く飛行することを用いている。したがって、MCP検出に到達する時間 (TOF) が質量によって異なることとなり、MCPからのイオン電流を観測することにより質量分布を得ることができる。

## 2-2-2 レーザー蒸発法による炭素クラスター生成ノズルの試作

### (1) クラスター生成ノズルの構成

図2. 4にノズルの断面図を示す。炭素蒸気を生成する方法として、ここではレーザー蒸発法を用いる。試料となる炭素棒をパルスバルブ先端の直後に置き、Nd:YAGパルスレーザー (Spectra Physics社、DCR11、パルス幅: 9ns) の532nmの光を、棒の表面に集光して炭素を蒸

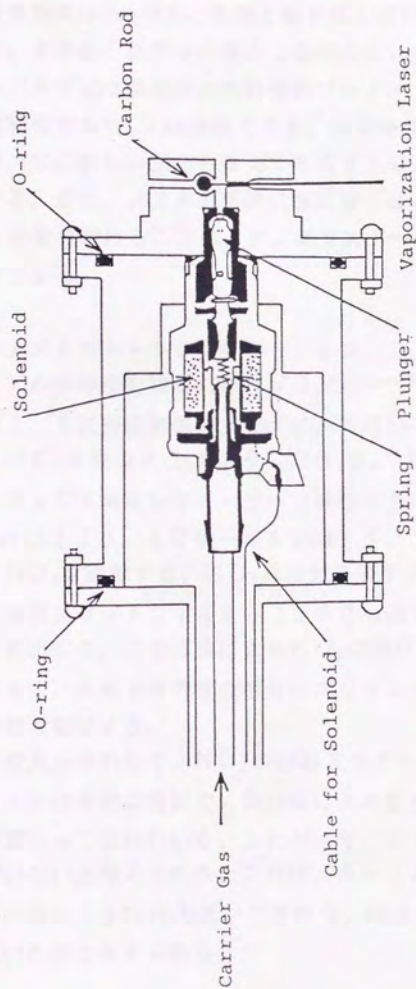


図 2. 4 クラスタ生成用ノズルの断面図



発する。このとき、炭素棒表面上に高温プラズマが発生し、炭素質ラジカルが生成する。レーザー光導入部は単に小さな穴が開いているだけで、ガスが逃げないように細い穴（径1～2mm）を長くしてある。パルスバルブからHeガスを噴出し、それと同期してNd:YAGレーザーを照射する。生成した炭素蒸気はHeガスと衝突と繰り返しながら冷却され、クラスターを形成する。その後、真空中に噴出し衝突のない状態にして反応を停止する。パルスバルブには自動車の燃料噴射ソレノイドバルブを用いており、開口時間は最低でも0.5ms程度である。炭素棒はマイクロメーターの先端に取り付け、常に新しい面から蒸発できるようにステッピングモーターにより回転する。また、ノズルの下流に反応管（径4mm、長さ2、4、6、8cmのもの）を取り付けることにより、クラスターの生成および成長を制御することができる。

## （2）クラスターノズルのキャラクタリゼーション

まず始めに、ノズルの特性を知るために $\text{NO}_2$ のレーザー誘起蛍光法の実験を行なった。図2.5に実験装置を示す。ノズル出口には2cmの反応管が取り付けられており、0.5%の $\text{NO}_2$ を混合した $\text{N}_2$ を、パルスノズルから噴出する。その後、XeClエキシマレーザー（浜松ホトニクス）励起の色素レーザー（Cumarin120、420～440nm）をノズル出口から2mmの距離に照射し、 $\text{NO}_2$ を励起する。 $\text{NO}_2$ は蛍光を発するので、その蛍光をレンズで集光し短波長カットフィルター（500nm以下カット）を通して光電子増倍管で検出する。この方法により $\text{NO}_2$ の飛行時間プロフィールを求めることができる。光電子増倍管の信号はプリアンプにより増幅し、ボックスカー積分器で処理する。

色素レーザーの波長を掃引して、 $\text{NO}_2$ の励起スペクトルの測定を行なった。LIFスペクトルは非常に複雑で、熱分布による数多くの回転および振動準位の遷移が重なって表れている。したがって、ジェットによる冷却が十分行なわれていないと考えられる。これは、キャリアガスが $\text{N}_2$ であること、ノズルの背圧が520Torrと低いことから、噴出するジェットは超音速になっていないためと考えられる。

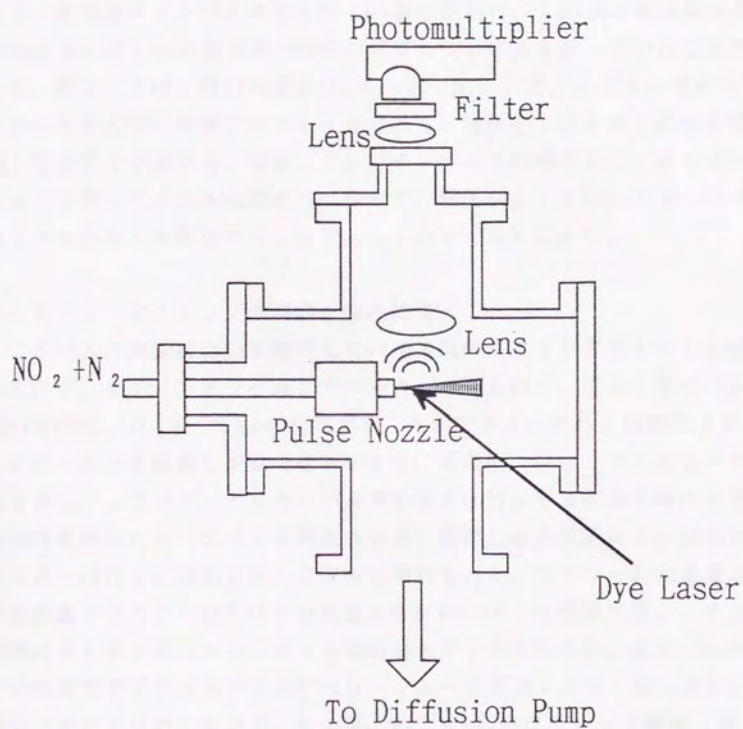


図 2. 5  $\text{NO}_2$  のレーザー誘起蛍光法の実験装置



次に、色素レーザーの波長を431nmに固定し、パルスバルブを開くためのメインパルスから色素レーザーを照射するまでの遅延時間を変えながら、蛍光強度の変化を測定した。この実験により、超音速ジェットの実飛行時間プロフィールを求めることができる。図2.6はノズルの背圧を520 Torr一定に保ち、パルスノズルの開口時間を変えて行なった実験結果である。蛍光はメインパルスから約1ms後に現われ、2ms後に最大値をとる。半値幅ではば1msの幅を持つ飛行時間プロフィールを持っていることがわかる。図2.7は、開口時間を0.7msと一定にして、ノズルの背圧を変化させたときの飛行時間プロフィールである。背圧を上げるほど蛍光強度は強くなることわかる。なお、ソレノイドバルブの構造上、バネでプランジャーを押してノズルを閉めているので、背圧が210 Torrと低いときにはノズルの開く時間が早くなりジェットが早く出てしまう。

### 2-2-3 タイミングの同期と信号処理

このパルス実験において使用したパルス間のタイミングチャートを図2.8に示す。まず、メインパルスでパルスバルブを開く。このときのバルブ開口時間は、0.5~1msに設定することができる。それと同時にステップモーターを駆動し炭素棒を回転する。その後、Nd:YAGレーザーのフラッシュランプにトリガーパルスを加え、Heガスが炭素棒に到達する適当な時刻にQスイッチ発振させる。蒸発した炭素蒸気や生成したクラスターはHeに同伴され、真空中に噴射される。スキマーの穴を通り抜けた炭素クラスターはTOF型質量分析計のイオン化領域に達し、それと同時にArFエキシマレーザーを照射しイオン化を行なう。また、レーザーの光でデジタルシグナルアベレージャーとデジタルストレージオシロスコープにトリガーを送る。その後、約2 $\mu$ s以内にディップ電極(図2.3のP<sub>1</sub>電極)にトリガーを与え、TOF質量スペクトルを得る。以上の動作を10Hzで繰り返し行い、質量スペクトルの信号の積算を行なっている。

クラスターの生成量は極めて微量であるので、マルチチャンネルプレート(MCP)検出器からの信号も微弱である。とりわけ高質量側のスペクトルは信号強度も小さく再現性も良くない。そこで、この微弱な信号からS/N比の良いTOF質量スペクトルを高速、かつ、高感度で得るために、

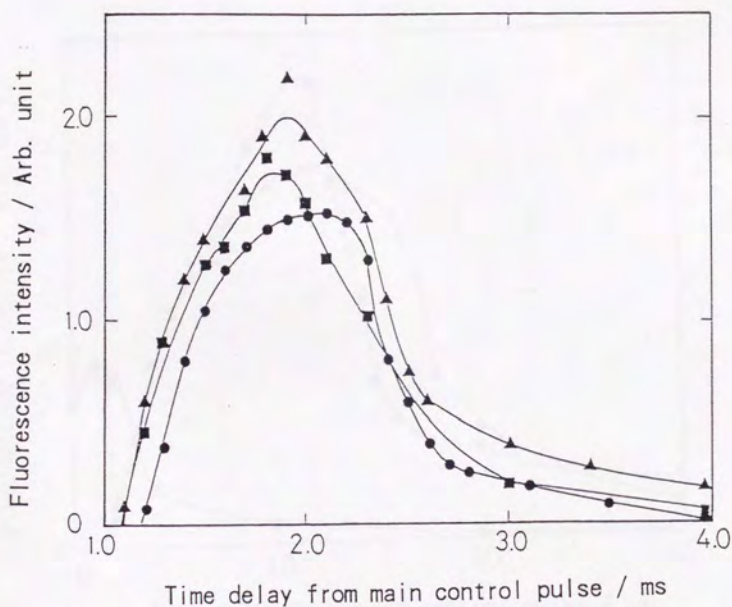


図2. 6 パルスノズルの開口時間を変えたときの飛行  
時間プロフィール変化  
波長431nmでパルスバルブの背圧520Torrで  
行なった。  
● : 開口時間0.7ms、▲ : 0.8ms、■ : 0.9msを示す。



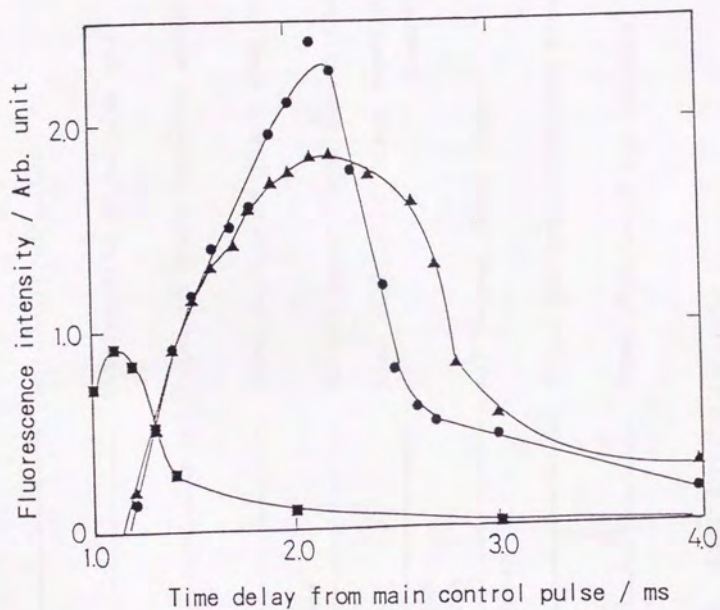


図 2. 7 パルスバルブの背圧を変化させたときの飛行  
時間プロフィール変化  
波長 431 nm で、パルスバルブの開口時間を  
0.7 ms と一定で行なった。  
● : 600 Torr、▲ : 400 Torr、■ : 210 Torr を示す。

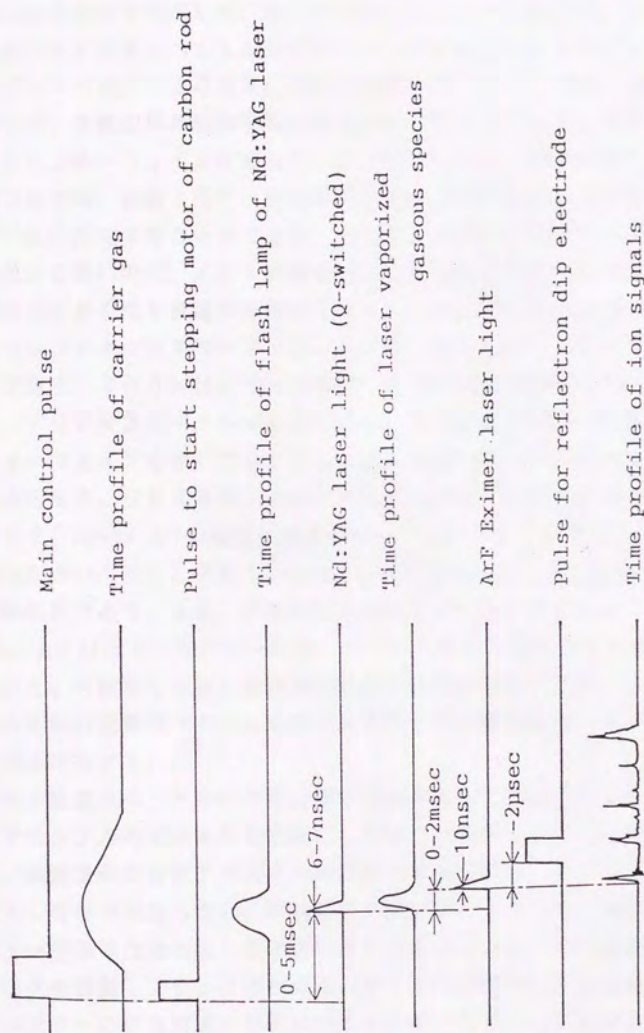


図 2. 8 実験におけるタイミングチャート



2つの測定回路を用意した。第一の方法は、レーザー光1ショット毎に得られるTOF質量スペクトルをデジタルシグナルアベレージャー（川崎、サンプリング速度：20MHz、データ精度：8bit、データ長：4kword）を用いて、多数回単純加算平均するものである。サンプルしたデータはGPIBインターフェイスを通して、コンピュータに転送することできる。この方法では、記憶メモリーが大きいことから広範囲に及ぶ質量スペクトルを一度に測定することができる。ところが、データの取り込み時間が20MHzと遅いので、イオンの質量が大きくなると質量差に対する飛行時間の差が小さくなり質量の分離ができない。第二の方法は、高速なデジタルストレージオシロスコープ（ソニーテクトロニクス：2440、サンプリング速度：500MHz、データ精度：8bit、データ長：1kword）を用いて、TOF質量スペクトルを取り込む。取り込まれたデータはGPIBインターフェイスを通してコンピュータへ高速転送し、コンピュータ内で積算を行なう。GPIBボードはエルムデータ製のもので、DMA転送時には200kbyte s<sup>-1</sup>の速度を有するが、デジタルオシロスコープの転送速度の方が遅いために、実質1kwordを転送すると、くり返しは約十数Hz程度が限界である。また、単純加算の演算をPC9801RX（CPU：80286、10MHz）で行なった所、データの転送と演算をリアルタイムに行なうと、可能なくくり返し周波数は数Hz程度まで低下する。この方法では高分解能の質量スペクトルを得られるが、狭い質量範囲しか測定ができない欠点を有する。

TOF質量スペクトルの信号強度の強弱をもとに考察を行なう上で、データサンプル時での条件を明確にしておく必要がある。この実験系において、高質量側の炭素クラスターを計測するためには、タイミングを正確に設定しなければならない。同じ条件で実験を行なっても、高質量側のクラスターを得るためには、その度にArFエキシマレーザーの照射するタイミングを調整してやる必要がある。すべての実験データは高質量側の炭素クラスターの信号強度が最高になるように、タイミングを調整したもので、信号強度の比較は高質量側の炭素クラスターの最高濃度の値を比較していることに相当する。

## 2. 2. 4 ベンゼン多光子イオン化によるTOF型質量分析装置の検定

試作したレーザーイオン化TOF型質量分析計が、正常に動作するか調べるために、以下のような実験を行なった。ベンゼンをHeに5%添加しておき、ノズルの背圧400 Torrでパルスノズルから噴出させ、ArFレーザーで多光子イオン化(MPI)を行う。光解離により生成する種々のフラグメントイオン種をTOF型質量分析を用いて観測する。このときの質量分析計のモードはリフレクトロンモードである。図2. 9にベンゼンのTOF質量スペクトルを示す。(B)は(A)よりもArFレーザー強度を弱くしたときのもので、ベンゼンからのフラグメントピークが少なくなり、ベンゼンの親ピークが強く見える。また、フラグメント生成状態は、Reilly (1980) らの実験結果と一致しており、質量分析計が十分に動作していることが確認できる。また、リフレクトロンモードでは、質量分離が良く水素原子1つの差も区別できる。ただし、以後の実験ではクラスターの信号強度が弱さを補うためにリニアモードを使用しており、分解能は今回のTOF質量スペクトルよりも低い。

## 2-3 実験結果と考察

### 2-3-1 炭素棒のレーザー蒸発によるTOF質量スペクトル

最初に、炭素棒をレーザー蒸発し、炭素蒸気の組成について検討を行った。キャリアガス(He)を噴出しないで、炭素棒(炭素99.99%)をNd:YAGレーザー(532nm)で蒸発したときの光イオン化TOF質量スペクトルを図2. 10に示す。 $C_1$ から $C_3$ までが観測され、中でも $C_3$ の強度が特異的に強いことがわかる。Leider (1973) らは超高温場での炭素の気固平衡を考え、気相における $C_1$ から $C_7$ までの化学種の各蒸気圧を熱力学的計算によって求めている(表2. 1)。レーザー蒸発において熱的平衡が成り立ち、さらに、TOF質量スペクトルの信号強度が $C_1 \sim C_3$ の濃度に対応していると考え、Nd:YAGレーザー(532nm)が約30 mJ pulse<sup>-1</sup>で固体表面は約3000 K程度と見積もることができる。



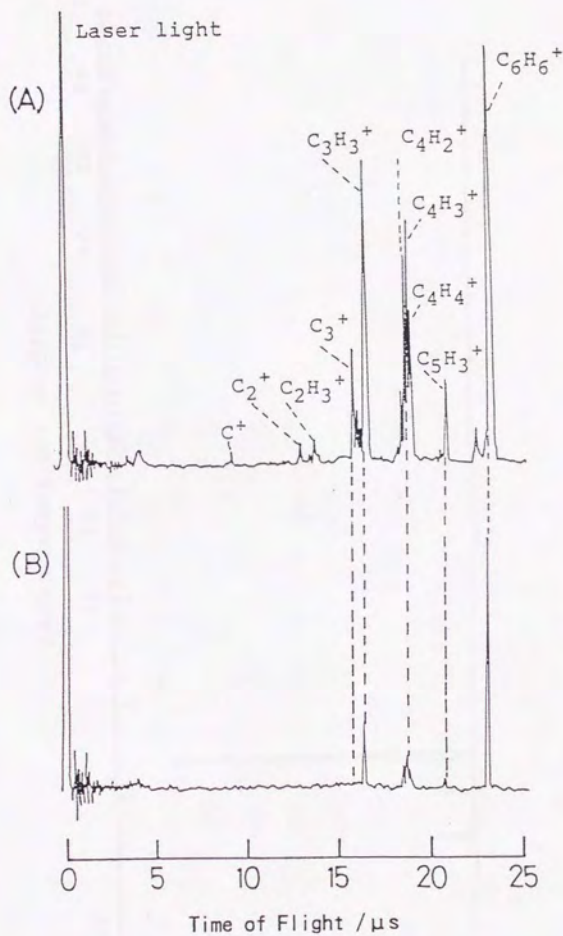


図 2. 9 ベンゼンの多光子イオン化TOF質量スペクトル

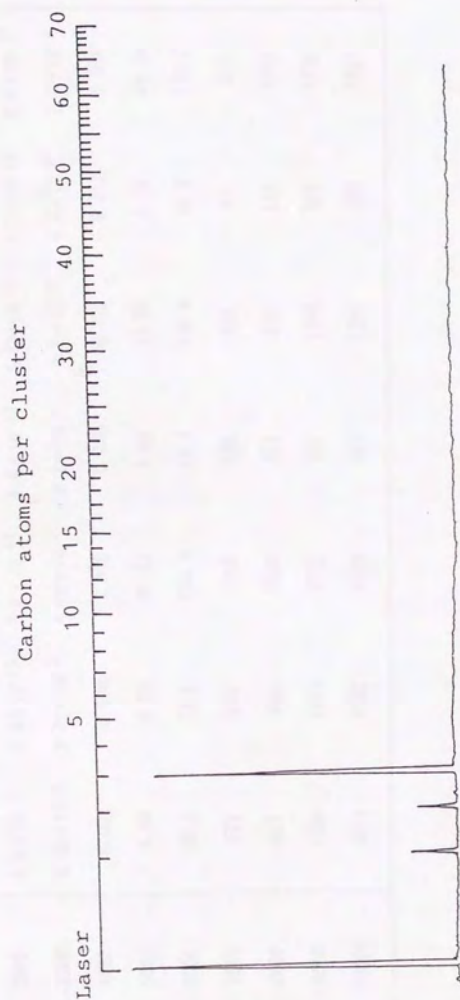


図2. 10 レーザー蒸発によって生成した炭素蒸気の光イオン化TOF質量スペクトル



表 1. 1 高温場での炭素の気固平衡組成 (Leider, 1973)

$\frac{P}{atm}$ T / K	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
2000	$4.5 \times 10^{-11}$	$3.4 \times 10^{-12}$	$5.3 \times 10^{-11}$	$6.6 \times 10^{-15}$	$5.1 \times 10^{-15}$	$1.2 \times 10^{-18}$	$2.2 \times 10^{-19}$
3000	$6.26 \times 10^{-5}$	$3.72 \times 10^{-5}$	$4.99 \times 10^{-4}$	$2.7 \times 10^{-6}$	$5.2 \times 10^{-6}$	$6.8 \times 10^{-8}$	$6.8 \times 10^{-8}$
4000	0.070	0.108	1.280	0.045	0.123	0.012	0.038
5000	4.00	9.02	81.67	7.69	24.66	6.08	34.14
6000	38.8	73.5	383.3	43.2	108.8	30.2	173.5
7000	193	289	1146	139	302	87	512
8000	637	834	2570	317	619	177	1068
9000	1599	1871	4777	581	1048	294	1799
10000	3351	3592	8029	967	1657	458	2861

次に、名武(1990)らのモデルに従い、生成した炭素蒸気が炭素クラスターまで成長できるか否か検討を行った。このために、ノズルの噴出口の先端に口径4mm・長さ40mmの反応管を取り付け、パルスバルブから背圧1.5atmのHeガスを噴出して実験を行なう。Heは第3体として働き、反応によって生成した活性な炭素クラスターから過剰なエネルギーを奪い、安定化させる役割を演じる。第3体が存在しないと、生成した活性な炭素クラスターは解離してしまい成長することができない。図2.11(a)にTOF質量スペクトルを示す。Heガスを流すことにより、 $C_3$ 以上の炭素クラスターが新たに現れ、約 $C_{80}$ までのクラスターが観測できる。また、 $n=11, 15, 19, 23$ の炭素クラスターは前後のクラスターに比べて信号強度が強く、4個おきの周期性を持つ。また、サイズが $n=30$ 前後で2つの分布に分かれており、 $n$ の小さな領域では偶奇数の両方とも存在するが、 $30$ より $n$ の大きな領域では偶数のみしか観測されない。また、 $C_{50}$ 、 $C_{60}$ の信号強度は他のサイズの信号強度よりも強く、籠型安定構造に対応すると考えてよい。これらの魔法数は既往の研究(Rolhfing, 1984; Kroto, 1985; Weltner, 1988)と一致している。特に、 $C_{60}$ はサッカーボールと同じ構造であり、バックミンスターフラーレンと呼ばれ、最近、特に興味を持たれている。これらのクラスターの構造であるが、クラスターの内部温度が低いときは、 $n < 10$ 以下では偶数、奇数によらず鎖状構造(直線構造)が安定であり、 $n \geq 10$ においては環状構造が安定であると予測されている(Pitzer, 1959)。ab initio計算(Raghavachari, 1987)では $n=4, 6, 8$ は鎖状と環状はほぼ同じ生成エネルギーをもっているが、実験では多くのものが鎖状構造であると報告されている。一方、内部温度が高温のときは、 $n > 10$ のときでも鎖状構造が存在し、大きいものでは $n=40$ 程度まで存在すると言われている(阿知波, 1992)。 $n$ が30より大きいところでは、先に述べたように籠状の構造が安定となり、一般にこれらをフラーレンと呼んでいる。フラーレンの研究は、現在最も盛んに行われており、詳細はレビュー(Kroto, 1991; Hammond, 1991)を参考されたい。

図2.11(b)は、(a)よりも炭素クラスターをジェットに対して逆方向に追い帰すように、偏向電極に電圧を印加したときのTOF質量ス



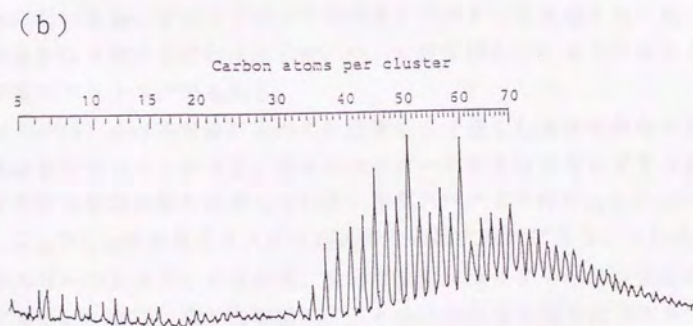
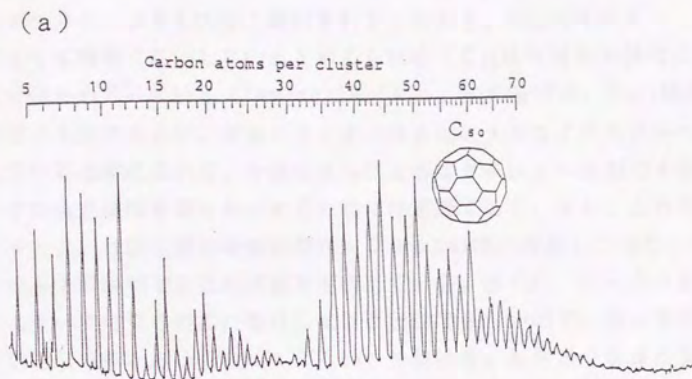


図2. 11 炭素蒸気がお互いに反応して生成した炭素クラスター  
TOF質量スペクトル  
(a) : 偏向電極電圧15 V、(b) : 偏向電極電圧19 V

ペクトルである。低質量側のクラスターが検出面から外れて信号強度が低下するが、新たに高質量側のクラスターが観測できる。また、 $C_{70}$ の強度が両側のクラスターよりも大きく観測されることから、 $C_{70}$ はラグビーボールのような構造に対応していると考えられる( $C_{70}$ はNMRの測定により構造が確かめられている(Taylor, 1990))。本実験では、 $C_{100}$ 程度までが測定の上限であるが、炭素クラスターはさらに大きなクラスターへと成長していると考えられる。今後はさらに大きなクラスターを測定することがすすの生成機構を明らかにするためには重要である。また、これらの炭素クラスターは反応管の滞留時間約400  $\mu$ sの間に成長しており、すす核の生成を十分説明できる反応速度を有している。さらに、 $n=30$ 前後のクラスターでは歪みのため籠状になることができないので、熱力学的にも不安定となりほとんど存在していない。それゆえ、 $n=30$ 前後の炭素クラスターが臨界核に相当すると考えることができる。レーザー蒸発法のような超高温のプロセスでは、このような熱力学的ボトルネックは、容易に乗り越えることができるので、大きな炭素クラスターが得られる。また、実験においても、 $n=30$ 以上の高質量クラスターを生成するには、実験条件をかなり整えなければならないが、一度生成してしまうとほとんど同じ質量スペクトルが得られる。

Kroto (1985) らは本実験に比べて反応管をより長くし滞留時間を大きくして実験を行なった。すると、炭素クラスターがさらに成長してTOF型質量分析計の観測範囲を通過していき、質量スペクトルは $C_{60}$ と $C_{70}$ のみとなる。 $C_{60}$ や $C_{70}$ は炭素クラスター成長時での副生成物であり、これらの炭素クラスターの存在は、すなわち、大きな炭素クラスターへの成長を示すものである。しかし、我々の実験では、6 cmの反応管を取り付けても、4 cmの時の質量スペクトルとまったく同じ形であり、さらに8 cmの反応管を取り付けると、ほとんどスペクトルが観測できない。我々の実験では、パルスバルブのHe背圧が低いために(Krotoらは10 atmに対して、ここでは1.5 atm)、3体反応であるクラスターの成長速度が遅いために、2 cm、4 cm、6 cmの反応管でもスペクトルに差がなく、逆に、あまり長く反応管を取り付けると拡散により壁にクラスターが付着してしまうためスペクトルが観測できないのではないかと推測している。以上より、Gerhardt



(1987, 1988) や Howard (1991) らが火炎で  $C_{60}$  や  $C_{70}$  の観察を行なっているが、これは、火炎内でも炭素クラスターを経由して大きなクラスターに成長する反応が進行していると考えることができる。

図 2. 12 は、メインパルスから ArF レーザーを照射するまでの遅延時間を変化することにより、 $C_3$  の飛行時間プロフィールを求めたものである。比較のために、図 2. 9 で示したベンゼンの親ピーク、すなわち、キャリアガスの飛行時間プロフィールをプロットしてある。 $C_3$  の飛行時間プロフィールは、キャリアガスに比べて広がり狭く、レーザーの蒸発によって生成していることがわかる。また、 $n=30$  以上の高質量炭素クラスターの飛行時間プロフィールは、さらに狭く  $10 \mu s$  の半値幅をもつ。

次に、Nd : YAG レーザー光の強度を変化させて、 $C_3$  の信号強度の変化を測定した。実験結果を図 2. 13 に示す。レーザー光が強くなるほど  $C_3$  の強度が小さくなる。これは、レーザー光を強くすると、非常に高温のプラズマが炭素棒の表面で形成され、中性化学種がかなりの割合でイオン化するためと思われる。実際、Nd : YAG レーザー光の照射と同時に TOF 質量分析の電極をディップすると、ArF レーザーを照射しなくてもかなりのイオン信号が MCP により検出される。しかし、Nd : YAG レーザーが弱いとイオン種は検出されない。過去の多くの研究 (Pradel, 1985; O'Keefe, 1986 など) で、炭素棒を単にレーザー蒸発するだけで、多量の炭素クラスターイオンが生成している。これは、イオン・分子反応によるクラスターの成長が、炭素蒸気の中で起きていることを示しており、ここでの中性種の炭素クラスターの生成とは反応機構が異なると考える。本研究では中性の炭素蒸気の反応によるクラスターの成長を追跡したいので、蒸発用レーザー光の強度を極力弱くし、イオンの生成を抑えて実験を行った。

図 2. 14 に示すように ArF レーザーの光強度を変化させて  $C_3$  のイオン信号の強度変化を両対数グラフにプロットすると、 $C_3$  は ArF レーザー強度の約 2 乗に比例する。Rohlfing (1984) らの実験によると  $C_3$  のイオン化ポテンシャルは  $9.98$  から  $11.61$  eV の間にあるので、ArF レーザー (1 光子  $6.42$  eV) の 2 光子でイオン化が可能である。 $C_3$  が大きな炭素クラスターからのフラグメンテーションから生成していることも考え

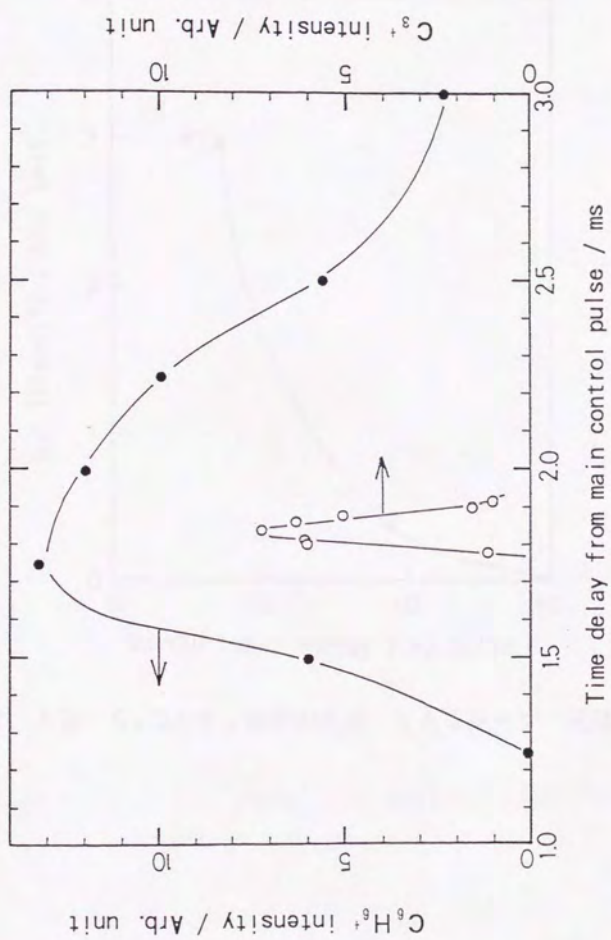


図2. 12 キャリアガス（ベンゼンの親ピーク）と $C_3$ の飛行時間のプロファイル



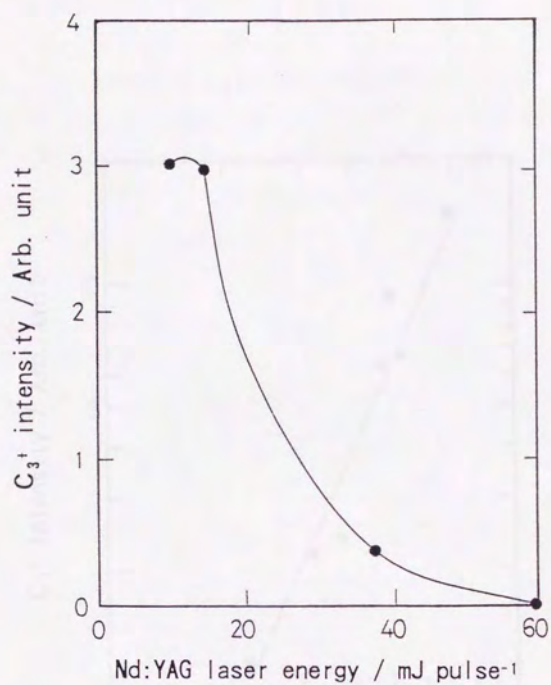


図2. 13 C<sub>3</sub>のイオン強度のNd:YAGレーザー光強度依存性

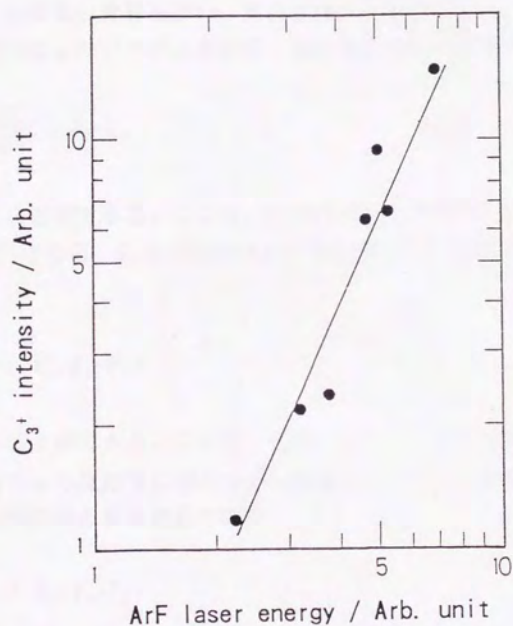


図2. 14 ArFレーザーの光強度と $C_3$ の信号強度の  
両対数プロット



られるが、レーザー強度を増加させても依存性が変化するところがないので、 $C_3$ は大きな炭素クラスターからのフラグメンテーション生成物であるとは考えにくい。

### 2-3-2 反応管内でのクラスター成長のモデル

反応管内の反応場を明確にするために、幾つかの計算を行なった。まず、簡単な圧力収支の計算を行い、反応管内の圧力を見積る。図 2.15 (a) に計算を行なったシステムを示す。反応管内の圧力変化は

$$V_r \frac{dP_r}{dt} = Q_v - Q_c \quad (2.1)$$

と表わすことができる。ここで、 $P_r$ は反応管内の圧力[Torr]、 $V_r$ は反応管の体積[l]である。 $Q_v$ はパルスバルブから流入する流量[Torr l sec<sup>-1</sup>]であり、

$$Q_v = C_v(P_s - P_r) \quad (2.2)$$

と表わすことができる。ここで、 $P_s$ はパルスノズルの背圧であり、 $C_v$ はパルスバルブから反応管に流入するときのコンダクタンス[l sec<sup>-1</sup>]である。 $Q_c$ は真空槽に流出する流量であり

$$Q_c = C_c(P_r - P_c) \quad (2.3)$$

となり、 $C_c$ は反応管を出るときのコンダクタンスである。また、真空槽内の圧力変化は、

$$-V_c \frac{dP_c}{dt} = P_c S - Q_c \quad (2.4)$$

と表わすことができる。ここで、 $V_c$ は真空槽の体積[l]、 $P_c$ は真空槽内の圧力[Torr]、 $S$ は油拡散ポンプの排気速度「l sec<sup>-1</sup>」である。各コンダクタ

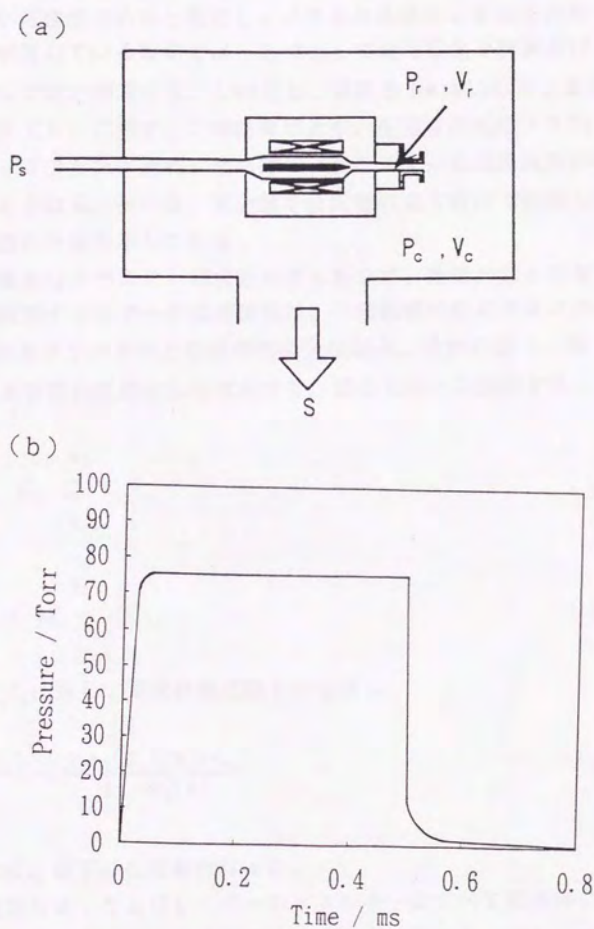
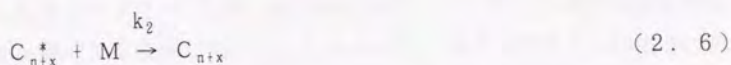


図 2. 15 反応管内の圧力変化の計算  
 (a) システムの構成  
 (b) 反応管内の圧力変動の計算結果

ンスは流体が粘性流であると仮定し、ノズルの形状から算出を行なう。パルスノズルが閉じている時間では、 $Q_v=0$ として経時変化の計算を行なう。パルスノズルの開口時間を0.5 msとし、背圧を1 atmにしたときの結果を図2.15(b)に示す。この結果により、反応管内には70 Torr前後の圧力でキャリアガスが流れ、その間に、クラスターの成長反応が進行していると考えられる。その後、圧力計を反応管に取り付けて測定したところ、ほぼ一致した値を示している。

以下に、簡単なクラスターの成長モデルを立て、数値計算を行なった結果を記す。炭素クラスターの成長機構は、平面構造の炭素クラスター( $C_1 \sim C_{20}$ )と炭素クラスターとの段階的会合反応と、それに続く、第3体との衝突による安定化反応により構成する。反応スキームを記すと



となる。 $C_{n+x}^*$ に対して定常状態近似を行なうと

$$\frac{d[C_{n+x}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [C_x][M][C_n]}{k_{-1} + k_2 [M]} \quad (2.7)$$

となる。次に、以下の仮定を行なった。

(a) 蒸発用Nd:YAGレーザーのエネルギーがすべて炭素棒に吸収され、蒸発した量の10%がクラスター生成反応に預かる。また、生成した炭素原子は図2.10の強度比に従って $C_1 \sim C_3$ に分配する。

(b) レーザー照射後、炭素蒸気は瞬時に反応管内の0.1 cm<sup>3</sup>の空間に広がり、その過程では反応は起こらない。(反応管内での流速は100 m s<sup>-1</sup>であり、図2.12の $C_3$ の飛行時間プロフィールが半値巾0.1 msであることから、反応管内を長さ1 cmの円柱流体内に炭素蒸気が含まれて流れていると考え、その体積はほぼ0.1 cm<sup>3</sup>である。)



(c) 流れはプラグフローであり、反応時間  $200\ \mu\text{s}$  (反応管  $2\text{ cm}$ ) まで計算を行なう。

(d) フラーレンのような大きな炭素クラスター ( $C_n: n > 20$ ) の合体反応や、クラスターの分解反応は無視する。

(e) 反応定数はクラスターの大きさに依存せず一定で、Creasy (1990) の値を採用する。 $k_1$  は  $1 \times 10^6\ [\text{s}^{-1}]$ 、 $k_2$  は  $1 \times 10^{-12}\ [\text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}]$  で、 $k_1$  の値を変えて計算を行なう。

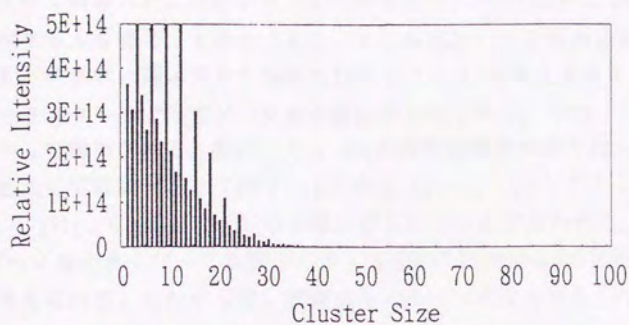
数値計算は、パソコン上でオイラー法を用いて行なう。 $k_1$  の値を変化させた計算結果を図 2. 16 に示す。 $k_1$  が  $1 \times 10^{-12}\ [\text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}]$  ではクラスターの成長は  $n=40$  程度であるが (図 2. 16 (a))、 $5 \times 10^{-12}\ [\text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}]$  にするとクラスターは成長し、 $C_{70}$  まで生成する (図 2. 16 (b))。さらに、 $k_1$  を大きくして  $5 \times 10^{-11}\ [\text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}]$  にすると、会合反応に預かる  $C_{20}$  以下の炭素クラスターはすべて消費してしまい、これ以上大きな炭素クラスターへは成長はできない。実験結果では、 $200\ \mu\text{s}$  で  $C_{100}$  以上まで成長していることから、 $k_1$  は  $1 \times 10^{-11}\ [\text{cm}^3\ \text{molecules}^{-1}\ \text{s}^{-1}]$  以上の速度定数を持たないと実験結果を説明できない。したがって、炭素クラスターの会合反応は非常に高速度な反応であることがわかる。また、大きな炭素クラスターの会合過程を考慮しないと、さらに大きな炭素クラスターまで成長することは、このモデルでは不可能である。

このモデル計算は多くの仮定が入っており、十分に反応管内の現象を表わしているとはいえない。しかし、ここでは、1つのアプローチとして炭素クラスターの成長過程を定量的に追いかけてみた。今後は、さらに反応管内の現象をより忠実に再現できるモデルの構築が必要と考える。

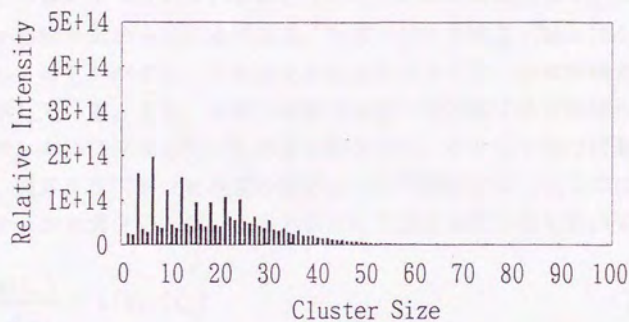
### 2-3-3 炭素クラスターと $\text{H}_2$ の反応

火炎におけるすすの成長の場合には、多量の水素分子および水素原子が存在する。そこで、 $\text{H}_2$  を添加することによって炭素クラスターがどのような形で水素を取り込み、また、炭素クラスターの成長にどのような影響を及ぼすか検討を行なった。この実験は予めキャリアーガスである  $\text{He}$  に  $\text{H}_2$  を添加しておくもので、水素分子の反応のみならず炭素棒表面でのレーザー

(a)



(b)



(c)

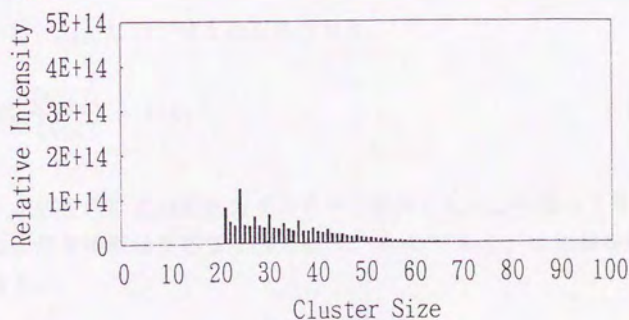


図2. 16 炭素クラスターの簡易成長モデルの計算結果  
(a)  $k_1 = 1 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}]$   
(b)  $k_1 = 5 \times 10^{-12} [\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}]$   
(c)  $k_1 = 5 \times 10^{-11} [\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}]$



プラズマ中で解離されたH原子も反応に寄与する。H<sub>2</sub>を添加しないときの質量スペクトルを図2. 17の(a)、13%添加したときの結果を図2. 17(b)に示す。両スペクトルを比較すると、H<sub>2</sub>添加によりn>6以上の炭素クラスターはすべてピークが全体的に小さくなり、かつ、ピークの幅が広がって観測される。特に、C<sub>6</sub>、C<sub>8</sub>の信号強度が小さくなっている。さらに拡大して観測すると(図2. 17の(a)', (b)')、C<sub>5</sub>H、C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>とC<sub>8</sub>H<sub>2</sub>の位置に新しいピークが現われる。また、C<sub>7</sub>もピークも小さくなって右肩が広がっており、これはC<sub>7</sub>Hに対応していると考えられる。したがって、炭素クラスターは水素と反応してC<sub>n</sub>H<sub>m</sub>型の水素化物を生成することが明らかになった。しかし、質量分解能が低いため、水素が1つ付いているかどうかの判定は非常に難しく、C<sub>8</sub>以上ではピークの幅が広がったのみである。水素化物の水素原子数mは小さく、1ないし2のことが多い。これは小さな炭素クラスターが鎖状構造であることを示している。また、イオン化部で水素が光脱離する可能性も残っているので、本当に生成している水素化物を見ているかどうかは問題が残る。

次に、炭素クラスターと水素の反応について検討する。ここでは、炭素クラスターが水素分子と反応すると仮定して反応速度定数を算出する。

$$-\frac{d[C_n]}{dt} = k[H_2][C_n] \quad (2.8)$$

[H<sub>2</sub>] >> [C<sub>n</sub>] なので擬1次反応となり、

$$\ln\left(\frac{[C_{n0}]}{[C_n]}\right) = k[H_2]t \quad (2.9)$$

となる。反応管内の圧力を圧力センサーで測定したところほぼ70 Torr前後であり、滞留時間は反応管4 cmで約400 μsである。この値を代入して計算すると、

$$k = 6 \times 10^{-15} \quad [\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (2.10)$$



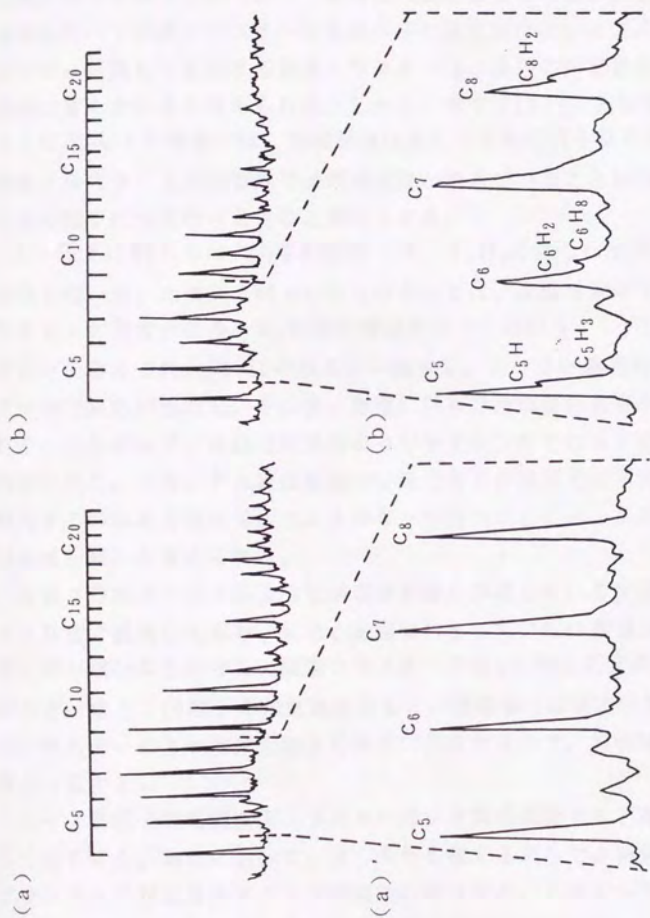


図2. 17  $H_2$ をキャリアガスに添加したときの炭素クラスターTOF質量スペクトルの変化  
(a) Heキャリアガス、(b) Heに $H_2$ 濃度1.3%添加したキャリアガス

となり、遅い反応となる。ここでは、水素分子がプラズマ内を通過することから、水素原子との反応も考えられるが、水素原子濃度の見積もり、および、どの程度反応に寄与しているかわからないので、水素分子とすべて反応すると考えた。このことは、水素分子と反応したときの反応速度定数の最大値を求めることであり、実際にはこの値より小さい。したがって、室温において炭素クラスターと水素分子の反応性は低いと考えられる。

レーザー蒸発して生成する炭素クラスターは、分子の内部温度が高く、反応性に富んでいると考えられる。しかし、木下(1992)と和田(1992)の $\text{SiC}_2$ のLIF実験では、回転温度はかなり冷えて約80 K程度であった。炭素クラスターも反応管内では内部温度が冷えていることが予測され、反応性の低下につながったものと考えられる。

Stein(1985)らの熱力学的計算では、 $\text{C}_8\text{H}_8$ のような安定な化学種は存在しないが、水素が2個ついたものとしては、高温で安定であるポリアセチレンが考えられる。 $\text{C}_8$ が鎖状構造を持つことから、 $\text{C}_8\text{H}_2$ はポリアセチレンと考えられ、Steinの結果と一致する。レーザー蒸発時の高温プラズマ中で反応が進行し、その後、急激にHeで冷却され真空中に吹き出される。したがって、高温で安定なポリアセチレンがそのまま検出されると推測される。一方、PAHは低温で安定であるが高温では不安定であり、環化するのにある程度活性化エネルギーを持つことから、このような系では生成し難いと考えられる。

炭素クラスターはこのような水素が多量に存在している反応場でも、 $n=30$ まで成長しており、また、水素の付加していない炭素クラスターのピークが強いことから、炭素クラスターが $\text{H}_2$ に対して安定であることがわかる。池上(1990)らの計算によると、高温場では熱力学的に炭素のみのクラスターの方が水素化物より安定に存在するので、実験結果は計算結果と一致する。

$n=30$ 以上の籠型炭素クラスターは、水素を添加すると信号強度が著しく低下する。実験において、少し条件を変えるだけで、高質量側の炭素クラスターに対するタイミングが微妙に変化する。したがって、条件を変える度にタイミングを合わせなければならない。水素を添加したときも同様であるが、いくらタイミングを合わせても、高質量側の炭素クラスター



信号強度を強くすることができなかった。よって、水素の添加効果は高質量の炭素クラスターの成長を妨げると考えることができる。しかし、低質量の炭素クラスターが反応によって水素化物を作り、クラスター成長反応を妨げたのか、第3体が $H_2$ に変わった効果によるものなのかは判定できない。

$H_2$ の他には、 $O_2$ の添加効果についても検討を行なった。 $O_2$ をキャリアガスに数%添加して実験を行なったところ、すべての炭素クラスターの質量スペクトルが消失した。これは、炭素クラスターが酸化されたものと考えられるが、生成物である $CO$ 、 $CO_2$ も質量スペクトルに現われない。これは、 $CO$ 、 $CO_2$ はイオン化ポテンシャルが約14 eVと高く、Ar Fレーザーでは3光子（炭素クラスターは2光子）必要なことから、イオン化できなかったと考えられる。

#### 2-3-4 炭化水素からの炭素クラスターの生成

図2. 18は炭素棒をレーザー蒸発し、キャリアガスに純粋なHe（図2. 18（a））とエタンを25%添加したHe（図2. 18（b））を用いたときの、光イオン化TOF質量スペクトルである。観測された炭素クラスターは、両スペクトルともまったく同じ形の分布であるが、炭素クラスターの信号強度は全体にエタンを添加した方が大きい。さらに、図2. 18（b）を見ると、水素が周囲環境に存在するにも関わらず水素化物はほとんど観測できない。また、炭化水素の種類をメタンやエチレンに変化させても同様な結果が得られたことから、増加した炭素クラスターは周囲の炭化水素と反応して生成するのではなく、レーザープラズマ内で分解した炭素質ラジカルが、炭素クラスターの前駆体となっていると考えられる。この結果は、すすの生成を考える上で重要であり、火炎中で炭化水素が分解し、その生成物から炭素クラスターが成長できることを示唆している。しかし、炭素クラスターが $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ といった炭素のみのラジカルから成長しているのか、それとも、水素を含んだラジカルが炭素クラスターに付加した後に脱水素して成長しているのかは現在のところ不明である。

従来、レーザー蒸発法で得られる炭素クラスターの成長は、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ といった炭素蒸気、または、それらのイオンが成長して炭素クラスター



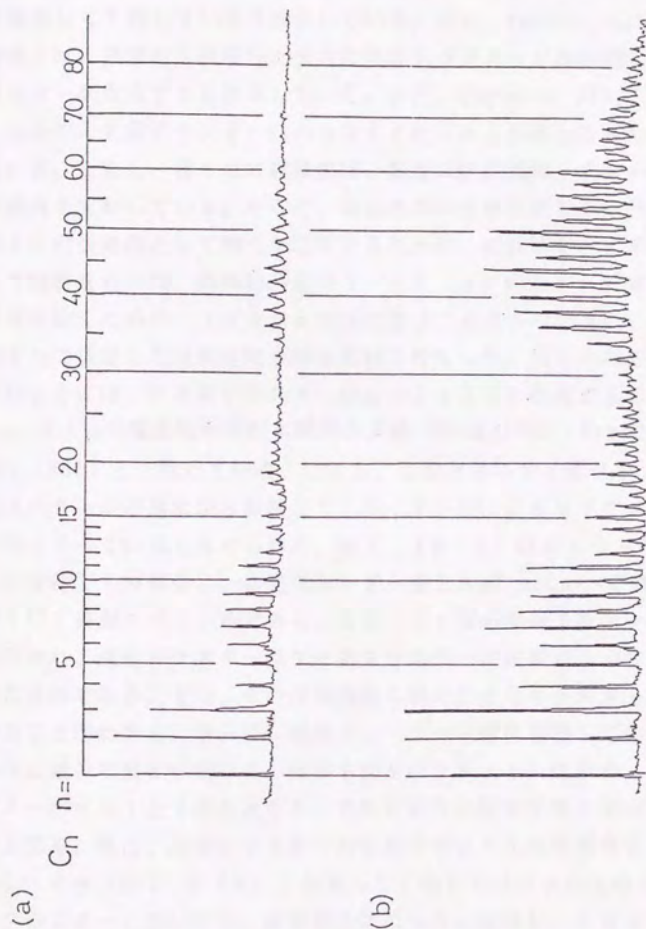


図 2. 18 エタンをキャリアガスに添加したときの炭素クラスターTOF質量スペクトルの変化  
 蒸発用Nd:YAGレーザ(532nm)を18mJ pulse<sup>-1</sup>で照射した。  
 (a): Heキャリアガス、(b): エタンを25%添加したHeキャリアガス

を生成するとした気相成長モデルと、固体表面または微粒子からのフラグメンテーションによって生じるとした脱離モデルが提案されている。Cox (1988) らのグループは、 $n > 30$  の炭素クラスターは、いったん生成した大きな炭素クラスターまたはすすが炭素棒や壁に付着し、次のレーザー光で脱離して生成していると報告している。また、Kroto (1985) も初期の研究では、表面から脱離した大きな炭素クラスターが再配列して籠状のクラスターが生成すると提案していた。また、Gerhardt (1987, 1989) らも、火炎中の炭素クラスターは小さなすす粒子から脱離してきたものと考えている。しかし、我々の実験結果は、前者の生成過程、すなわち、気相反応機構を支持している。そこで、炭化水素の分解生成物が本当に炭素クラスターの供給源として働くか立証するために、炭素棒をケイ素棒に置き換えて実験を行った。実験結果を図 2. 19 (a) に示す。付着した炭素の影響を除くために、ノズルおよび反応管はアルコールで洗い、さらに、紙やすりで蒸着した炭素を取り除き実験を行なった。He のみのキャリアガスのときには、ケイ素クラスターの  $n = 11$  までを観測することができ、 $Si_8$ 、 $Si_{10}$  の魔法数の存在も既往の文献 (Beck, 1989; Trevor, 1987; Heath, 1985) と一致している。ただし、このときのケイ素クラスターは、質量スペクトルの形状から判断して、光イオン化によるフラグメントをかなり含んでいると考えられる。図 2. 19 (b) は He キャリアガスにエタンを約 11% 混合し、蒸発用レーザーを  $15 \text{ mJ pulse}^{-1}$  で照射したときの TOF 質量スペクトルである。炭素・ケイ素の混合クラスターの生成が観測され、混合クラスターはケイ素クラスターに炭素が 1 つないし 2 つ付いたものである。また、その信号強度も親のケイ素クラスターに依存していることがわかる。さらに、蒸発用レーザーの強度を増していくとスペクトルに顕著な変化が起こる。結果を図 2. 19 (c) に示す。ケイ素クラスターが  $n = 1$  と 2 のみとなり、そのかわりに炭素クラスターが主な生成物となる。特に、炭素クラスターの質量スペクトルは炭素棒をレーザー蒸発したとき (図 2. 9 (b)) とまったく同じスペクトルを与えている。混合クラスターにおいても、炭素が主体のものに変化し、炭素クラスターにケイ素が 1 つ 2 つ付いたものが観測される。また、エタンをメタンやエチレンに変えた実験においても、まったく同様な質量スペクトルが得られ

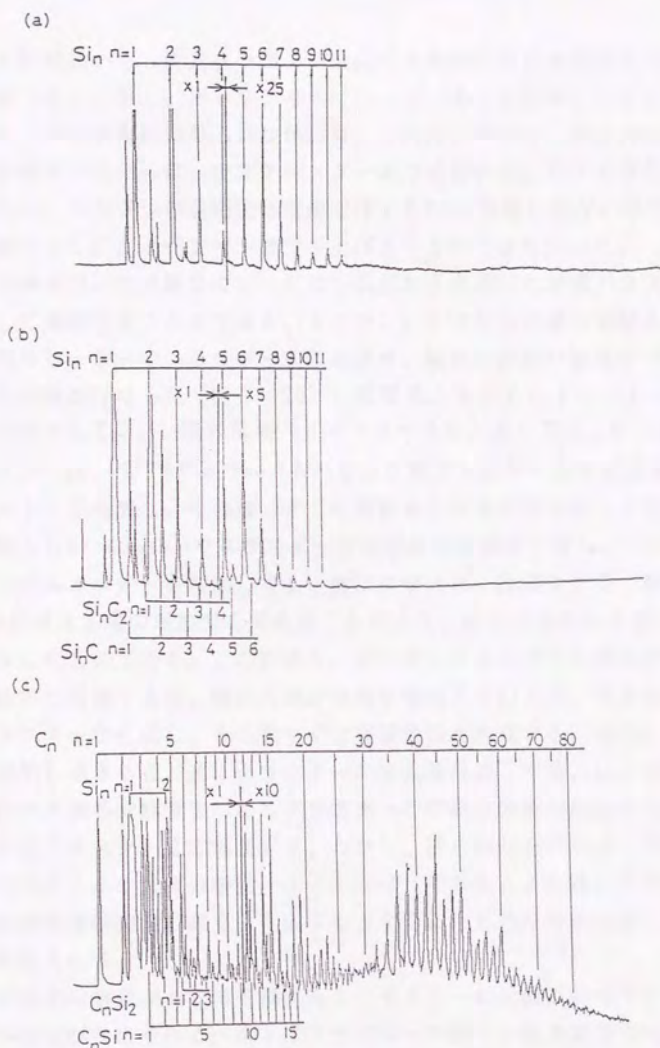


図2. 19 ケイ素棒を用い、Heキャリアガスにエタンを添加したときのTOF質量スペクトル変化

- (a) : Heのキャリアガスで、蒸発用レーザー15mJ pulse<sup>-1</sup>、  
 (b) : Heにエタンを11%添加し、蒸発用レーザー15mJ pulse<sup>-1</sup>、  
 (c) : エタン11%のHeキャリアガスで、蒸発用レーザー105mJ pulse<sup>-1</sup>



る。以上の結果から、炭素クラスターは炭化水素の分解生成物のみで十分成長可能である。但し、キャリアガスにベンゼンを1%添加したときには、炭素クラスターの生成は見られなかった。これは、ベンゼンの分解生成物の濃度が低すぎるために、炭素クラスターまで成長することができないと考えられる。ベンゼンの蒸気圧は室温では10 Torr程度しかないので、本実験装置ではこれ以上ベンゼン濃度を上げることができなかった。

ケイ素棒を用いた実験系においては、気相から生成した炭素クラスターを分離して観測することができる。そこで、いくつかの定量的実験を試みた。蒸発用レーザーのエネルギーを変化させ、炭化水素の分解量をコントロールし実験を行なった(図2. 20)。低質量クラスター( $n=4\sim30$ )の代表として $C_{11}$ 、高質量側( $n=30\sim80$ )として $C_{60}$ を示す。炭素クラスターは、 $23\text{ mJ pulse}^{-1}$ あたりから高エネルギー側で低質量の炭素クラスターが生成し、その後、すぐに高質量の炭素クラスターが立ち上がる。約 $50\text{ mJ pulse}^{-1}$ でクラスターの生成量は最高値に達し、それ以上レーザーのエネルギーを増加しても、逆にクラスターは減少する。図2. 21は同様に炭化水素の添加量を変えることにより、炭化水素の分解量をコントロールしたものである。この結果も、レーザーエネルギーを変化させたときの結果と同様であり、炭化水素の濃度を増加していくと、まず低質量側のクラスターが生成し、その後すぐに高質量側が生成する。また、炭化水素を添加し過ぎると、逆にクラスターの生成量は低下する。以上の結果から、炭化水素の分解量すなわちクラスターの前駆体の量が増加すると、より大きなクラスターまで成長する。しかし、得られたクラスターのTOF質量スペクトルの強度分布は、ほとんど同じであることから、クラスターの成長速度は非常に速く、生成するとすぐに定常的な分布に達してしまうと考えられる。

炭化水素の分解量がある値を越えるとクラスターの生成量が低下するのは2つの理由が考えられる。第1はクラスターが我々の観測範囲を越えて成長してしまうことによるもの、第2はプラズマ状態の変化によりクラスターの前駆体の量の低下することが考えられる。この実験からは、クラスターの生成速度を見積ることは困難であるので、今後、クラスターの成長を制御できる実験系の開発が必要であると考えている。

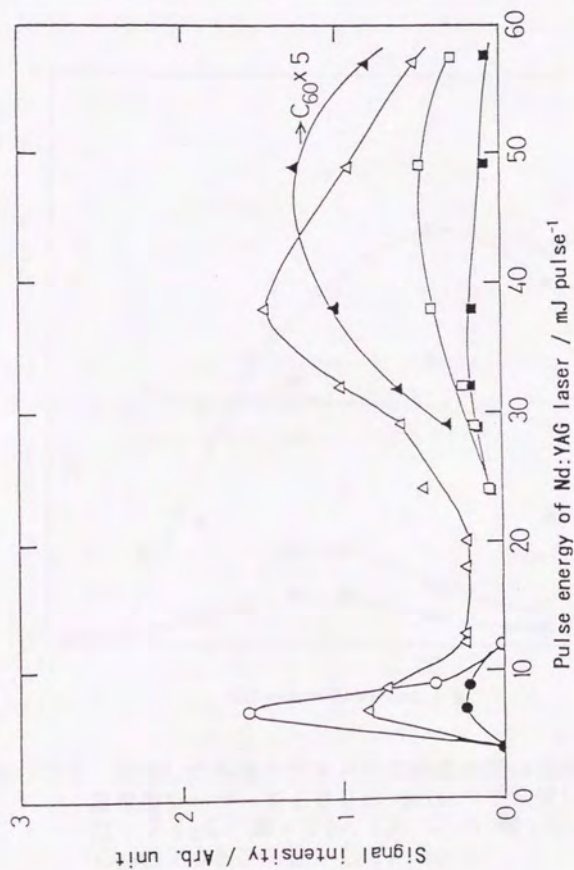


図 2. 20 He キャリア ガス に エチレン を 15 % 添加 して 得 ら れ た 各 種 クラ ス ター の 蒸 発 用 レーザー の エネルギ ー 依 存 性  
 ○ : Si<sub>6</sub>、● : Si<sub>3</sub>C、△ : Si<sub>2</sub>C、▲ : C<sub>60</sub>、□ : C<sub>11</sub>、■ : C<sub>8</sub>Si を 示 す。  
 C<sub>60</sub> に 関 して は 実 際 の 信 号 強 度 の 6 倍 の 値 を 図 示 し て あ る。

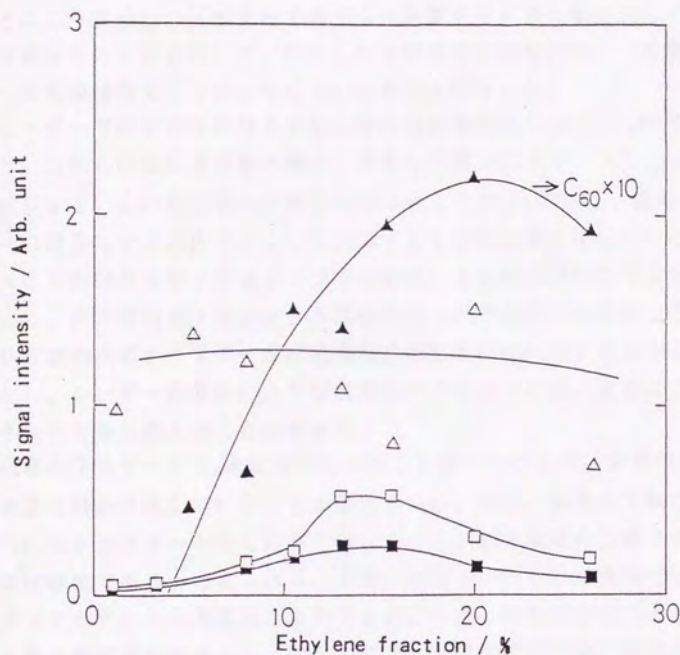


図2. 21 生成した各種クラスターの炭化水素の添加量依存性  
 蒸発用レーザーを  $100 \text{ mJ pulse}^{-1}$  で照射した。  
 △:  $\text{Si}_2\text{C}$ 、▲:  $\text{C}_{60}$ 、□:  $\text{C}_{11}$ 、■:  $\text{C}_8\text{Si}$  を示す。  
 $\text{C}_{60}$  は 10 倍して図示してある。



## 2-3 本章のまとめ

最近注目を集めているレーザー蒸発法と超音速ジェット法を組み合わせ、炭素質ラジカルを生成し、これをすす生成の模擬反応場として用いた。炭素質ラジカルは炭化水素または炭素棒をレーザーで分解および蒸発することにより供給し、反応管内で反応させ炭素クラスターを生成した。TOF質量分析の方法を用いて、生成した化学種の同定を行ない、炭素クラスターの生成過程および反応性について検討を行なった。

レーザーで炭素棒を蒸発させたときの炭素蒸気は $C_1$ から $C_3$ が主成分であり、これらは反応管を通る間に、大きな炭素クラスター( $C_{100}$ 以上)まで成長する。この反応管内の滞留時間は約 $400\mu s$ であり、炭素クラスターの成長はすすの核生成を十分説明できる反応速度を有している。また、 $n=30$ 前後の炭素クラスターはその構造により熱力学的に不安定になるために、熱力学的ボトルネックと見なすことができる。したがって、 $n=30$ 前後の炭素クラスターが成長過程での臨界核に相当するものとする。しかし、レーザー蒸発法のような超高温のプロセスでは、容易にこのボトルネックを乗り越えることができる。

炭素クラスターと $H_2$ または $H$ との反応を調べたところ、少量の $C_nH_m$ 型の水素化物が生成していることが観測された。また、水素が1個ないし2個ついたクラスターが多く存在することから、低質量側の炭素クラスターは鎖状構造であると考えられる。また、2個ついたものは高温で安定であるポリアセチレンと考えることができる。一方、低温で安定であるPAHはあまり観測されなかった。炭素クラスターは水素が多量に存在している反応場でも、 $n=30$ まで成長しており、また、水素の付加していない裸の炭素クラスターのピークが強いことから、室温では水素に対しての反応性は低い。池上らが指摘しているように、熱力学的にも高温場では水素化物より炭素のみのクラスターの方が安定に存在することから、実験結果は矛盾しないとする。  $n=30$ 以上の籠型クラスターは水素を添加すると信号強度が著しく低下する。このことから、 $H_2$ の存在は炭素クラスターの成長を阻害する効果を持つ。

炭素棒をレーザー蒸発し、キャリアガスにエタンを添加すると炭素クラスターの増加が観測され、水素が周囲環境に存在するにも関わらず水素化物はほとんど観測されない。また、炭化水素の種類をメタンやエチレンに変化させても同様の結果が得られたことから、炭化水素はレーザー照射により固体表面でプラズマ化され分解し、生成した炭素質ラジカルが炭素クラスターの前駆体となって成長を助長したと考えられる。さらに、炭素棒の代わりにケイ素棒を用いた実験を行なった結果、蒸発用レーザーの強度が強いときには、炭素クラスターが主な生成物となり、炭素クラスターは炭化水素の分解生成物のみで十分に成長可能であることが示唆された。

以上の結果より、炭素クラスターはすすの核生成に対して十分な成長速度を持ち、また、炭化水素の分解生成物から成長することができる。このような反応機構は火炎内で観測された炭素クラスターの生成機構にも適用できると考える。

### 第3章

## レーザー誘起ブレイクダウン法による 超音速ジェット内の炭素粒子の計測



### 3-1 はじめに

すすの生成過程を調べる上で、炭素蒸気から生成した炭素クラスターが、その後、どのような挙動を示すのか、また、最終的にはすす粒子まで成長することができるのか興味をもたれる。しかしながら、超音速ジェット中の粒子の測定例は非常に少なく、クラスターから粒子までの成長過程を追跡した実験はほとんど皆無に近い。その理由としては、高質量のクラスターから数十nm程度の領域を測定できる万能装置を用意しなければならないことにある。TOF型質量分析計においては低質量のクラスター( $m/e$ で約数千)程度が測定可能な上限であり、nmオーダーには到達することはできない。また、レーザー散乱法では周囲の気体のレイリー散乱により測定可能な最小粒径は、100nm程度に抑えられている。期待される方法としては、DMA(Differential Mobility Analyzer)と凝縮核カウンター(CNC)を組み合わせた装置があるが、やはりCNC内での均一核生成により10nm程度が測定の下限である。したがって、このような粒径範囲をカバーできる測定法としては、高分解能電子顕微鏡が唯一であるが、超音速ジェット中の粒子をin situで計測できないことから、粒子の成長などの動的挙動を探るのには適していない。よって、超音速ジェット中の粒子の生成過程を調べるには、超微粒子をin situで測定する実験方法の開発が必要である。

唯一、超音速ジェット内の粒子を計測した例がある。Rohlfing(1988)は炭素固体をレーザー蒸発し、キャリアガスとともに真空中に噴出することにより超音速ジェットを生成した。ジェット中に生成した微粒子をレーザー加熱し、高温になった粒子からの連続発光を分光することにより、微粒子の平均粒径の算出を行った。しかしながら、粒径の算出において、炭素微粒子の光屈折率などの物性が不明確であるなどの問題点があり、十分に信頼できる値とは言えない。また、粒径分布や数密度と言った詳細な情報が得られないことも、粒子の成長過程を解明する上で問題となる。

本章では、粒子計測法の一つであるレーザー誘起ブレイクダウン(LIB)法を取り上げ、超音速ジェット中に存在すると考えられる炭素微粒子の計測にはじめて適用した。粒子の数密度についてはブレイクダウンの起

る頻度から算出し、粒径に関してはブレイクダウンしきい値から推定を行なった。また、生成した微粒子の炭素量とレーザーにより蒸発した炭素量との間の物質収支を考察することにより、微粒子の生成過程について言及する。

### 3-2 レーザー誘起ブレイクダウン粒子計測法

高出力なレーザー光を集光すると、ビームウェストでプラズマが生成する。これは、レーザー光の持つ大きな電界による誘電破壊現象である。一般の可視レーザーでは、光子エネルギーが気体のイオン化エネルギー（電離エネルギー）より小さいために、1光子だけでは電離は起こらない。しかし、レーザーを集光すると多光子吸収が起こり電離が起こる。これが、引き金となってカスケード的に電子が増倍して、最終的には強いプラズマが生成する（Smith, 1971; Kroll, 1972; Docchio, 1988; Kitamori, 1989）。気体においてもブレイクダウンは起こるが、ビームウェストに粒子などが存在すると、ブレイクダウンしきい値（プラズマが生成し始めるときのレーザー強度）が数オーダー低下する。このとき発生する衝撃波や発光を測定することにより、微粒子を計測する方法がレーザー誘起ブレイクダウン（LIB）法である（図3.1）（Lencioni, 1974; Smith, 1977; Chylek, 1986）。LIB法は小さな粒子が引き金となって高強度のプラズマが生成することから、光散乱法などと比べると微粒子を高感度に計測することができる。したがって、微粒子に関わる多くの分野での応用の可能性があり、特に粒子を嫌う超LSIなどの製造過程での粒子の計測法として注目を集めている。本章では、LIB法のもつ微粒子検出の高感度性を、クラスター領域から微粒子までの粒径範囲のin situ測定に適用し、その可能性を探る。

### 3-3 実験装置および方法

炭素クラスター生成用ノズルとLIB法を組み合わせた実験装置を図3.2に示す。クラスター生成ノズルは第2章とほぼ同様のものを使用するが、



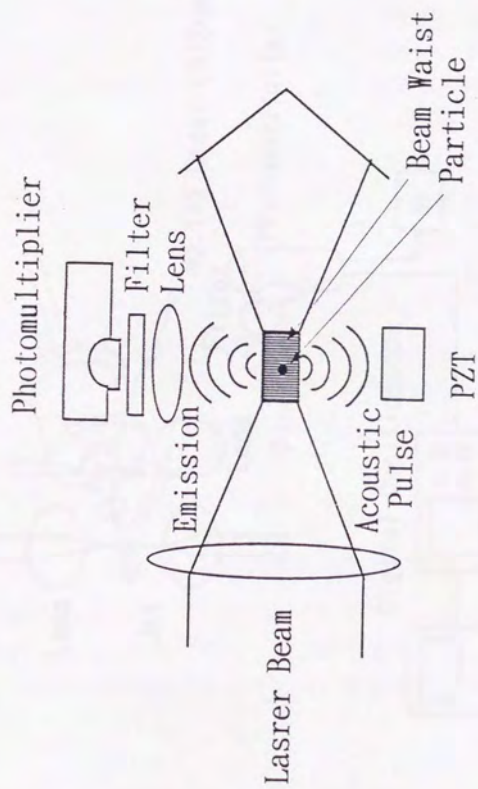


図 3. 1 レーザー誘起ブレイクダウン法による粒子計測



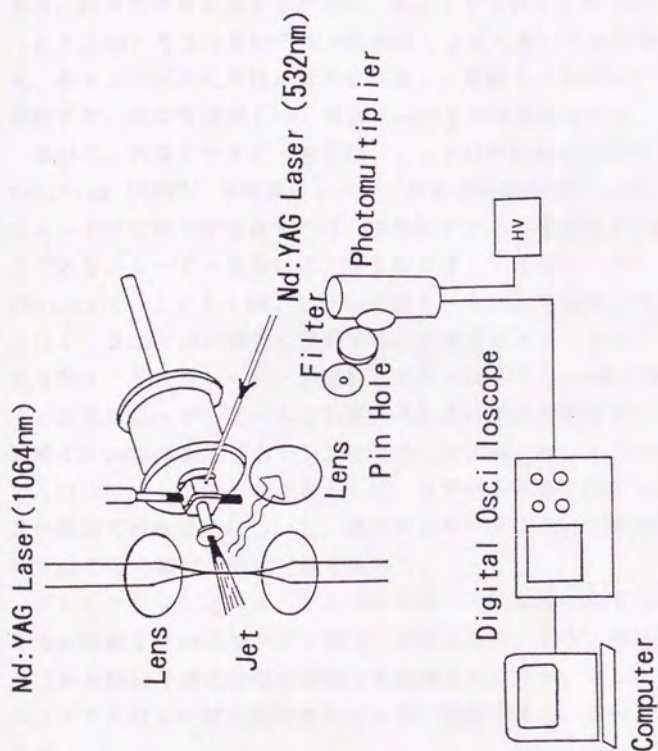


図3. 2 LIB法によるジェット中の粒子計測のための実験装置図

自動車の燃料噴射用のバルブは、市販のパルスノズル (General valve 社) と置き換えて性能の向上をはかった。燃料噴射用バルブの背圧は最高 2 atm 程度であるが、市販のパルスバルブに代えたところ 10 atm まで加圧できた。また、バルブの開閉時間もかなり短いところまで行なうことができる。炭素蒸気を生成するために、Nd : YAG レーザーの第 2 高調波 (532 nm) を 400 mm の焦点距離のレンズを用いて炭素棒表面に集光する。キャリアガスには He ガスを使用し、背圧 1.0 atm でパルスバルブを噴射する。反応管は径 4 mm、長さ 4 cm のものを取り付ける。

最初に、炭素クラスターを含むジェットの中に粒子が存在するかどうか、Rohlfing (1988) と同様のレーザー加熱の実験を行なった。もし、我々のジェット中に粒子が存在すれば、加熱粒子からの連続発光が観測されるはずである。レーザー加熱には、第 2 の Nd : YAG レーザー (Spectra Physics 社、1064 nm、ビームの径 6.5 mm) を集光しないで、ノズル出口 1.5 cm 下流の位置に照射する。加熱用の Nd : YAG レーザーは蒸発用 Nd : YAG レーザーが照射してから約 400  $\mu$ s 後に照射し、ジェットと加熱用レーザービームとの交差点からの発光を観測する。発光は焦点距離 40 cm の熔融石英のレンズで集め、分光器 (Jobin Yvon: HR-640) の入口スリットに像ができるように、光学系の調整を行なった。また、発光が観測可能な空間について、発光ダイオードを用いて測定したところ、約 4 mm の径の領域が測定可能であった。

ブレイクダウンは Nd : YAG レーザーの基本波である 1064 nm の光を焦点距離 50 mm のレンズで集光して行なった。また、測定領域は反応管出口から数 mm 下流の位置に固定して実験を行なった。ブレイクダウン用の Nd : YAG レーザー光をガウス分布と仮定すると、ビームウェストの半径は

$$R = 1.2 \frac{F}{D_{op}} \frac{\lambda}{n} \quad (3.1)$$

で表わされる。ここで、 $D_{op}$  はレーザービーム径 [cm]、 $F$  はレンズの焦点距離 [cm]、 $\lambda$  はレーザーの波長 [cm]、 $n$  はその波長での周囲ガスの屈折率 [—] を表わす。また、ビームウェストの長さは



$$L = \frac{F}{D_{op}} \cdot 2.4 \cdot \frac{F}{D_{op}} \frac{\lambda}{n} \cdot 2 \quad (3.2)$$

であり (Kitamori, 1988)、今回行なった実験条件で計算を行なうと、直径  $7.9 \times 10^{-4} \text{cm}$ 、長さ  $2.04 \times 10^{-2} \text{cm}$  となり、ビームウェストの体積、すなわち、ブレイクダウンが誘発できる体積は約  $4.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3$  となる。

ブレイクダウンの時間分解発光スペクトルは、25cmの分光器 (ニコン: P-250) にマルチチャンネル測光システム (SMA、東京インスツルメンツ: IRY-700G) を取付けて測定を行なう。このマルチチャンネル測光システムは5nsのゲートが可能で、ブレイクダウンの過渡的現象も追うことができる。ブレイクダウン発光の時間変化はUVフィルター (東芝: UV-D36A、310~400nm透過) を通して光電子増倍管 (浜松ホトニクス: R928) により検出を行ない、その経時変化をデジタル・オシロスコープ (ソニーテクトロニクス: 2440) により測定を行なう。発光の時間変化のデータはGPIBインターフェイスを用い、パソコンにDMA (Direct Memory Access) 転送し、そのデータの積分値をその都度計算しながらRAMに保存する。RAMにデータを落とす関係上、書き込み時間が必要であり、約3Hz程度のデータ取り込み時間である。また、1回の実験においては、時間変化のデータを5000回パソコンに取り込みディスクに保管し、後で解析を行なう。

### 3-4 実験結果

#### 3-4-1 レーザー加熱による発光スペクトルの観察

最初に、ジェット中の微粒子の存在を確認するために、粒子をレーザー加熱し、固体輻射の測定を試みた。チャンネル出口から数mm下流に、加熱用の集光していないNd:YAGレーザーの基本波 (1064nm) を照射し、微粒子の加熱を行なった。その結果、可視から赤外領域におよぶ広い波長範囲の発光を観測することができた。モノクロメーターの波長を400nmに固定し、オシロスコープにより発光の時間変化を測定すると、約10μsの



発光が観測された(図3. 3)。この発光は比較的直線的に減衰することから、誘起レーザーにより加熱された炭素微粒子が、固体輻射の光を放ちながら観測の視野を横切ったものと考えられる。測定可能な視野は4mm程度であるので、加熱粒子は $400\text{ m s}^{-1}$ 程度の速度で視野を横切っており、この結果はTOF型質量スペクトルを用いた実験での炭素クラスターの飛行速度とほぼ一致している。したがって、観測された微粒子は極めて小さいもので、炭素クラスターと同程度の速度をもって飛行していると考えられる。

モノクロメーターを用いて発光スペクトルの観測を行なった(図3. 4)。この発光スペクトルは、モノクロメーターの波長感度を補正した値をプロットしたものである。発光スペクトルをプランクの固体放射の式でフィットし温度を見積ると、約 $2500\text{ K}$ の黒体輻射に相当する。また、発光の観測位置をレーザー加熱位置より下流数mmのところにも移動しても、発光スペクトルはほとんど変化がなく、粒子の冷却は起きていなかった。そこで、ジェット中の粒子の冷却過程をモデル化し、粒径に関する情報を引き出す試みを行なった。レーザーで約 $2500\text{ K}$ に加熱された粒子はジェット中を飛行しながら冷却される。その冷却速度は熱収支式から、

$$-m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = Q_r + Q_c \quad (3. 3)$$

となる。 $m_p$ は粒子重量[kg]であり( $\rho \frac{\pi D_p^3}{6}$ )、 $C_p$ は比熱 [ $\text{J kg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ]、 $T_p$ は粒子の温度[K]、 $t$ は時間[s]、 $Q_r$ は放射伝熱によって奪われる熱量 [ $\text{J s}^{-1}$ ]、 $Q_c$ は対流伝熱により奪われる熱量 [ $\text{J s}^{-1}$ ]である。 $Q_r$ は

$$Q_r = A_p \phi_{ps} \sigma (T_p^4 - T_w^4) \quad (3. 4)$$

であり、 $T_w$ はチャンパー壁の温度[K]、 $\sigma$ はステファン・ボルツマン定数 [ $\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ]、 $A_p$ は粒子の表面積 [ $\text{m}^2$ ]、 $\phi_{ps}$ は粒子とチャンパー壁との角関係[-]であり、ここでは1と仮定した。また、 $Q_c$ は粒径が小さく、ジェット中で圧力も低いことから、分子流領域の対流伝熱の式

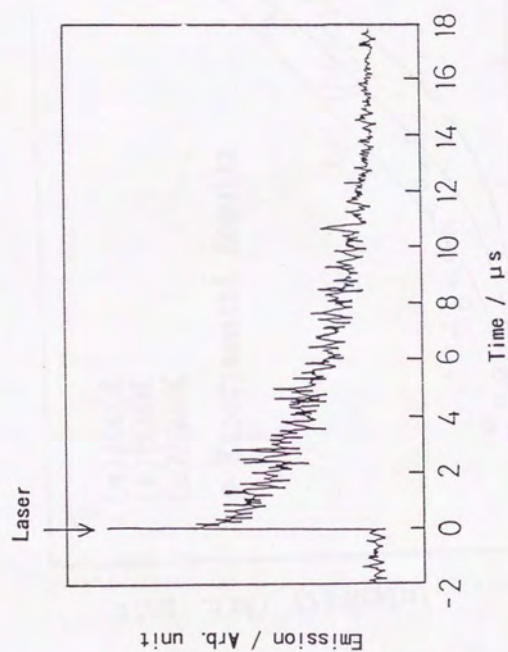


図 3. 3 視野を横切る加熱粒子の発光時間変化

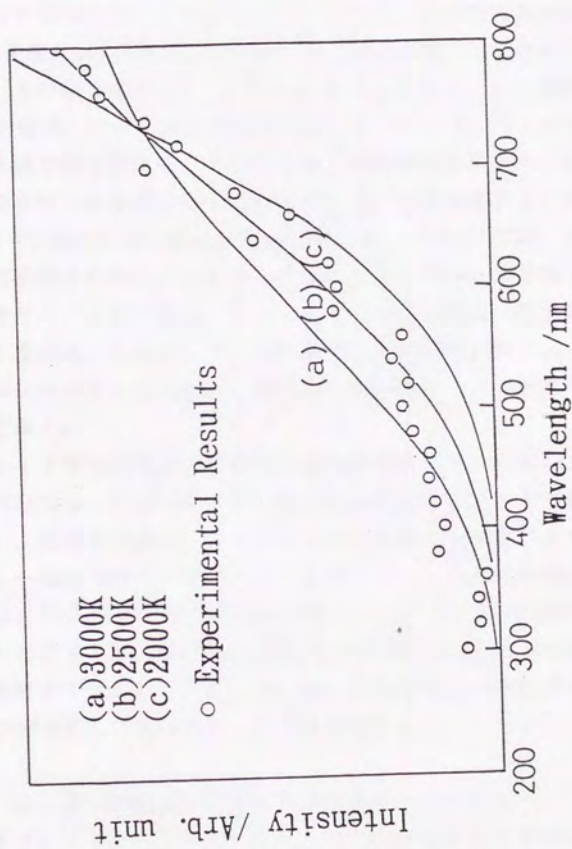


図 3. 4 加熱粒子からの発光スペクトル



$$Q_c = 18.2 A_p \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \alpha \frac{1}{\sqrt{MT_*}} p (T_p - T_*) \quad (3.5)$$

を適用した（アルバック（1989））。ここで、 $\gamma$ は気体の比熱比[-]、 $M$ は気体の分子量、 $p$ は気体の圧力[Pa]、 $\alpha$ は適応係数[-]でありHeに対して $\alpha = 0.3$ の値を使用した（アルバック（1989））。気体の圧力は約数Torrと仮定して、対流伝熱量を計算した。式（3.3）の基礎式はルンゲクッタ法で数値計算し、粒子の冷却の経時変化を求めた。図3.5は粒径を変化させて計算を行なった結果である。加熱位置から下流数mm（ $400 \text{ m s}^{-1}$ で飛行しているとする）、加熱後 $10 \mu\text{s}$ では、粒子の冷却はほとんど観測されないことから、粒径約 $1000 \text{ nm}$ 以上の粒子が存在していると考えることができる。但し、粒子の冷却は対流伝熱量の影響を非常に大きく受ける。したがって、本計算では適応係数 $\alpha$ やジェット内の圧力など曖昧な点が多いことから、得られた粒径はオーダー計算であることを指摘しておく。

次に、ジェット中の粒子がどのような飛行時間プロフィールをもっているかを、2つのNd:YAGレーザー間の遅延時間を変化させて測定した（図3.6）。比較のために、ノズルから噴出されるキャリアガスの飛行時間プロフィールを同時にプロットしてある。キャリアガスの飛行時間プロフィールは、 $\text{NO}_2$ をキャリアガスに添加し、レーザー誘起蛍光法により検出を行ったものである。粒子はキャリアガスが噴出し終わった後でも、かなり長い時間まで噴出している。これは、反応管内に一度粒子が沈着し、それが徐々に再飛散して飛び出してくるためである。

### 3-4-2 レーザー誘起ブレイクダウンの発光スペクトル

粒子によるブレイクダウンが起こると、それに起因するプラズマ発光を観測することができる。したがって、プラズマ発光の分光を行なうことにより、粒子によるブレイクダウンの有無を確かめられる。発光スペクトルの一例を図3.7に示す。このスペクトルはブレイクダウン用レーザーから $10 \text{ ns}$ 後にSMAのゲートを開き、ゲート幅 $110 \text{ ns}$ で測定を行った結果である。スペクトル中に炭素原子およびイオンに帰属する発光が観測されることから、このブレイクダウンプラズマは炭素粒子によるものであり、

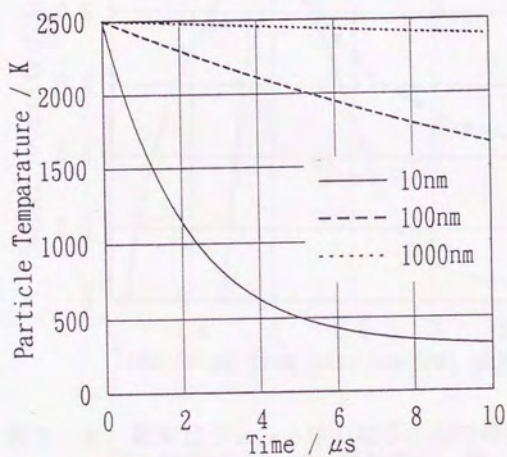


図3. 5 加熱微粒子の冷却モデルによる計算結果

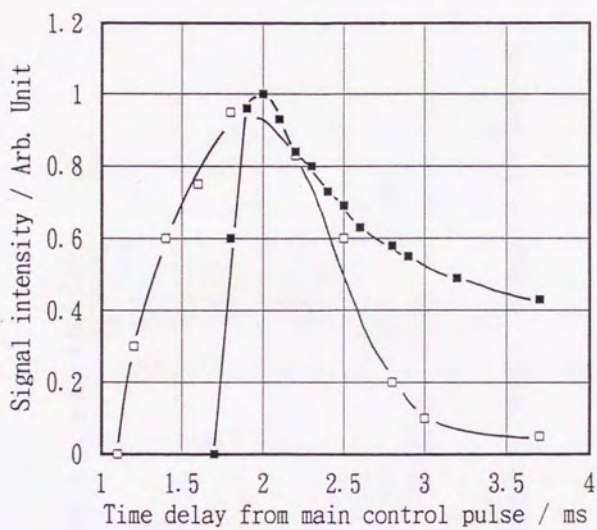


図3. 6 超音速ジェット中の粒子の飛行時間プロフィール  
 □ : NO<sub>2</sub>のレーザー誘起蛍光、■ : 加熱粒子の発光



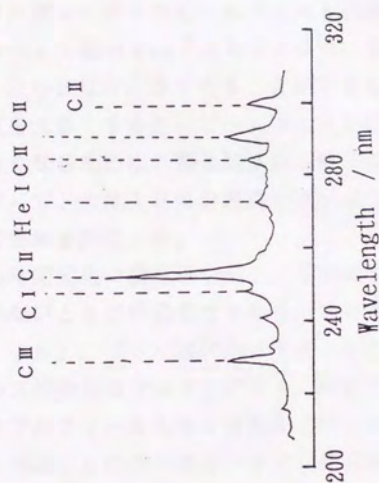


図3. 7 粒子によるブレイクダウン発光のスペクトルの一例

また、イオン線やHeの発光も同時に観測されたことから、プラズマ発光であることがわかった。その上、測定全波長領域においてベースが上がっており、これは高温プラズマによる連続発光と考えられる。

一般に、大気圧または液中でのブレイクダウンの発光は高温プラズマによる連続光が極めて強いのにに対し、超音速ジェット中のブレイクダウン発光は周囲が減圧のために、強いプラズマが形成されず各種の線スペクトルが観測される。よって、微粒子の組成分析の応用を考えたとき、ジェット法は優れた特徴を有している。

### 3-4-3 ブレイクダウン用レーザーに対する発光強度変化

ブレイクダウン用レーザーのビームウェストの体積は非常に小さく、かつ、レーザーのパルス幅が9 nsであることから、粒子とレーザーが相互作用する確率を1よりかなり小さくすることができる。あまりブレイクダウンの起こる頻度を大きくすると、ビームウェストに1個以上の粒子が存在する確率が大きくなるために、発光強度から粒子の粒径を求める上で問題となる。したがって、大体10%の頻度でブレイクダウンが起こるように条件を設定して実験を行なった。

LIB発光の時間変化の測定例を図3. 8に示す。(a)はブレイクダウンが生じていないときの時間変化であり、レーザーの散乱光のみが観測される。一方、(b), (c)はブレイクダウンが発生したときの時間変化である。パルスの発光はフォトンパルスに対応しており、発光は数 $\mu$ s程度続き、そのプロファイルも様々な形をしていることが見て取れる。

この研究の目的は、これらの発光パターンから粒子の粒径についての情報を抽出することである。そこで、発光の時間変化のパターンが様々であることから、発光強度のピーク値でのデータ比較は適当でないと考え、発光強度の時間積分（ここではSで表わす）、すなわちUVフィルターを通してきた全発光量を指標としてデータ処理を行った。

生成する微粒子の密度、粒径を一定にするために、蒸発用のレーザーを一定にして実験を進めた。まず、ブレイクダウン用レーザー強度のみを変化させ、各強度に対して時間積分値を5000個パソコンに取り込み、ブレイクダウン発光のレーザー強度依存性を調べた。発光量Sをヒストグラ

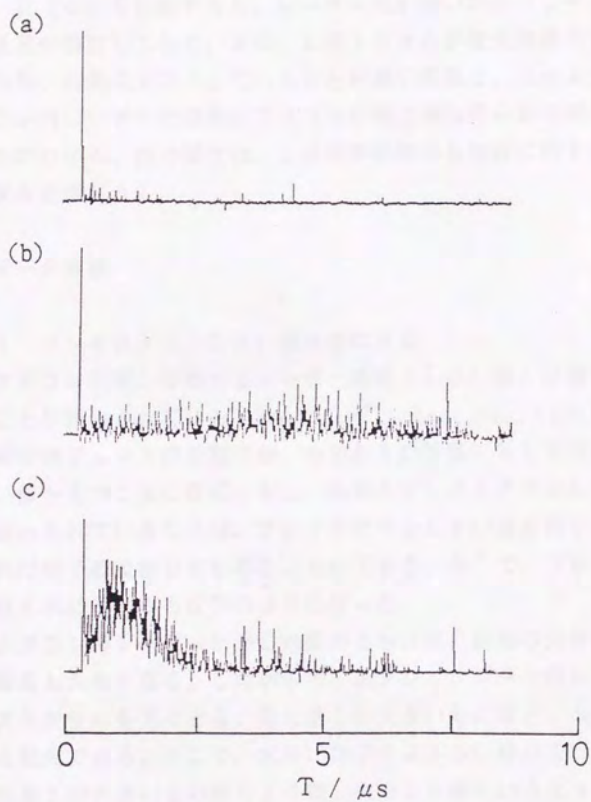


図 3. 8 LIB 発光の時間変化の測定例  
 (a) ブレイクダウン用レーザーの散乱光  
 (b) と (c) はブレイクダウン発光の時間変化



ム化すると図 3. 9 になる。(a) は蒸発用レーザーを照射しないものであり、ジェット中に粒子が存在しないときのバックグラウンド発光に相当する。(b) と (c) は蒸発用レーザーを照射したものであり、(c) は (b) よりもブレイクダウンレーザー光強度を大きくしたときのものである。(b) と (c) を比較すると、レーザー光が強い方がブレイクダウンの起こる頻度が増加しており、また、ヒストグラムが発光強度の大きい方向、すなわち、右側にシフトしていることが見て取れる。このように、ブレイクダウン用レーザー光強度とプラズマの発光量は何らかの関係を持っていることがわかる。次の節では、この実験結果から粒径に関する情報を引き出す試みを行なう。

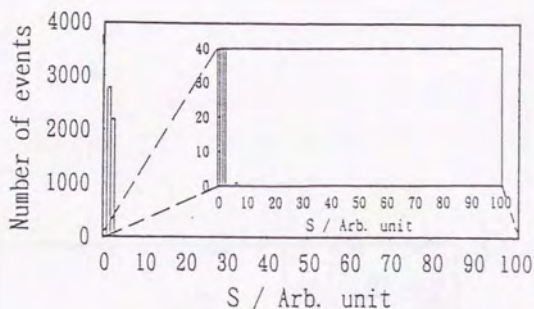
### 3-5 データ解析

#### 3-5-1 ブレイクダウンしきい値分布の決定

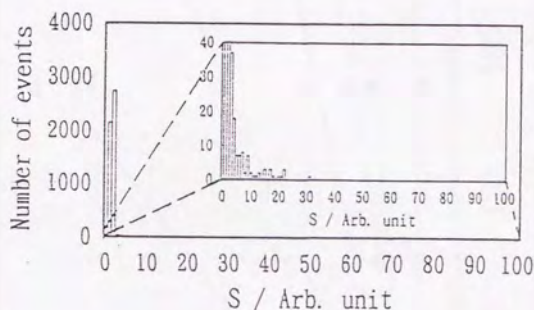
ブレイクダウンが起こり始めるレーザー強度(しきい値)は粒径によって異なることが報告されている(Smith, 1971; Lencioni, 1974)。したがって、超音速ジェット内の粒子が、その各々の粒径に対してブレイクダウンしきい値をもつことになる。もし、粒径とブレイクダウンしきい値との関係が求められているならば、ブレイクダウンしきい値を何らかの方法で測定すれば粒子の粒径分布を得ることができる。そこで、ブレイクダウンしきい値を求める試みを以下のように行った。

ブレイクダウン用レーザーが同じ強度のときには、粒径の大きいものほど全発光量  $S$  も大きくなる。したがって、各ブレイクダウン用レーザー強度でのヒストグラムを見ると、発光量  $S$  が大きいものほど、大きい粒子に起因する発光である。そこで、大きい粒子からふるい分けを行なうために、全発光量  $S$  の大きいものから 50 個、次の 50 個というように発光量が小さい方向へグループ分けを行なう。そして、各グループの発光量の平均値  $\bar{S}$  とブレイクダウンレーザー強度をプロットした結果が図 3. 10 である。黒丸(●)はバックグラウンドの  $\bar{S}$  である。したがって、このバックグラウンドの線と個々のグループの線を外挿して交わったところ  $\bar{S}$  が、

(a)



(b)



(c)

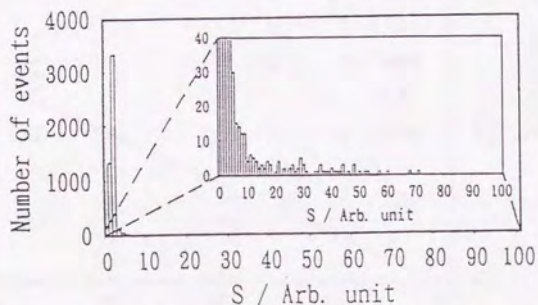


図 3. 9 収集した 5000 個のデータの発光量  $S$  のヒストグラム  
(a) 蒸発用レーザー:  $0 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 、LIB 用レーザー:  $350 \text{ mJ pulse}^{-1}$   
(b) 蒸発用レーザー:  $55 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 、LIB 用レーザー:  $40 \text{ mJ pulse}^{-1}$   
(c) 蒸発用レーザー:  $55 \text{ mJ pulse}^{-1}$ 、LIB 用レーザー:  $350 \text{ mJ pulse}^{-1}$

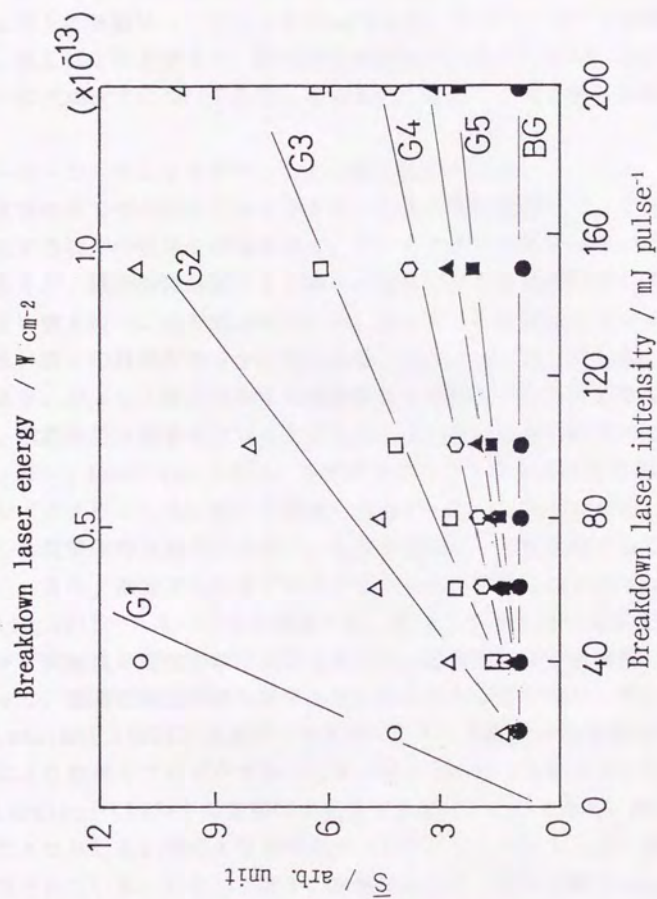


図3. 10 グループ分けした粒子の発光量平均値  $\bar{S}$  とブレイクダウンレーザー光強度の関係



グループ分けした粒子の平均したブレイクダウンしきい値となる。この結果を、表3. 1の最初から2番目の列に示す。

一方、ジェット中の粒子の数密度は、ブレイクダウンが起こる頻度をビームウェストの体積で割ることにより算出することができる。ビームウェストの体積は $4.0 \times 10^{-8} \text{cm}^3$ であり、ブレイクダウンの起きる確率が、例えば1%とすると、粒子の数密度は $2.5 \times 10^5 \text{個} \cdot \text{cm}^{-3}$ となる。各々のグループについて行なった結果を、表3. 1の3番目の列に示す。

### 3-5-2 ブレイクダウンしきい値と粒径の関係

実験結果で得られたブレイクダウンしきい値に基づいて、ジェット中に存在する粒子の粒径分布を求める。ブレイクダウン現象はランダムな事象であるが、統計的に処理すると各々の粒径に対して固有のブレイクダウンしきい値を持つことが知られている。よって、この粒径とブレイクダウンしきい値との関係が明らかにできれば、表3. 1に示したしきい値のデータより、ジェット中に存在する炭素微粒子の粒径分布を求めることができる。超微粒子に関するブレイクダウンしきい値を実験的に求めた例は少なく、唯一、Lencioni (1974) らがグラファイトの超微粒子を用いて粒径とブレイクダウンしきい値との関係を求めている。しかしながら、我々の使用した実験条件と異なるために、そのままのデータを使用することはできない。また、微粒子によるブレイクダウンのモデル (Armstrong, 1984; Smith, 1977) もいくつか提案され、粒径としきい値の関係を算出しているが、実験値を定性的には説明できるが、定量的には一致は難しい。したがって、理論計算で求めた関係を用いることも適当でない。そこで、我々はLencioni (1974) らのデータを基にして、実験条件の相違を補正することにより粒径とブレイクダウンしきい値との関係を求めることにした。

Lencioni (1974) の実験は大気圧で実験が行われており、粒子でのブレイクダウンしきい値の上限が周囲ガスのブレイクダウンしきい値によって制限されている。しかし、我々の実験は減圧下 (数から数十Torr) で行っていることから、ガスブレイクダウンしきい値の上限が上昇すると思われる。このことは、減圧下では大気圧下よりもより小さな粒子まで測定可能になることを示している。そこで、Lencioni (1974) のデータをより

表 3. 1 各粒径グループに対しての数密度、平均粒径、全個数濃度および粒子に含まれる炭素原子数

Group Name	L1B Threshold [ $\text{V cm}^{-2}$ ]	Number density [ $\text{cm}^{-3}$ ]	Particle Diameter [ $\mu\text{m}$ ]	Total Number of particles [pulse $^{-1}$ ]	Amount of carbon atoms [pulse $^{-1}$ ]
G1	$6.41 \times 10^{10}$	$2.50 \times 10^5$	10.5	$5.00 \times 10^6$	$3.41 \times 10^{20}$
G2	$3.20 \times 10^{11}$	$2.50 \times 10^5$	0.8	$5.00 \times 10^6$	$1.51 \times 10^{17}$
G3	$6.41 \times 10^{11}$	$2.50 \times 10^5$	0.4	$5.00 \times 10^6$	$1.89 \times 10^{16}$
G4	$7.05 \times 10^{11}$	$5.00 \times 10^5$	0.35	$1.00 \times 10^7$	$2.53 \times 10^{16}$
G5-G17	$7.69 \times 10^{11}$	$3.00 \times 10^6$	0.32	$6.00 \times 10^7$	$1.16 \times 10^{17}$
G5-G32	$1.28 \times 10^{12}$	$3.75 \times 10^6$	0.21	$7.50 \times 10^7$	$4.10 \times 10^{16}$
				total	$3.42 \times 10^{20}$



大きなしきい値に対して外挿を行った。この外挿はChylek (1990) の実験データによってその正当性が支持されている。彼らの実験では、水滴のブレイクダウンしきい値を、周囲のガスの種類または圧力を変化させて調べている。その結果によると、800 Torr以下では水滴のしきい値は周囲のガス圧に依存せず一定であるが、ガスブレイクダウンしきい値は圧力の減少とともに単調に増加することが報告されている。

もう1つ異なる点は、レーザーのパルス幅の違いである。Lencioni (1974) の実験では100 nsに対して、我々の用いたレーザーでは9 nsである。ブレイクダウンの起こる機構が、カスケード的な電子増倍であるとするときレーザーパルス幅としきい値は反比例することが知られており、実験的にも確認されている (Smith, 1977; Pinnick, 1988)。以上の補正を施したLencioni (1974) のデータを図3. 11に示した。したがって、この関係によりブレイクダウンしきい値から粒径を求めることができる。得られた粒径分布を表3. 1の4番目の列に示す。

表3. 1の結果を見るとミクロンオーダーの大きな粒子 ( $G_1$ ,  $G_2$  グループ) も存在しているが、ほとんどが100 nmのオーダーの粒子である。この結果はRohlfingの粒子からの輻射実験から得られた結果とほぼ一致しており、また、我々のレーザー加熱の実験で求めた粒径に対しても矛盾しない。

以上見てきたように、粒径としきい値の關係に曖昧さが残るものの、LIB法により粒径分布まで測定可能であることを示した意味は大きい。今後、均一粒径の標準粒子等を用いた検定実験を行うことが必要であるが、このような系で均一超微粒子を凝集なく真空中にフィードすることは非常に難しい。

### 3-6 考察

#### 3-6-1 炭素の物質収支からの考察

以上の結果から微粒子の生成機構を考察するために、レーザーにより蒸発した炭素量と粒径分布および数密度から算出した炭素量の比較を行った。グラファイトの蒸発熱は717 kJ mol<sup>-1</sup>である。蒸発用レーザーの強度を



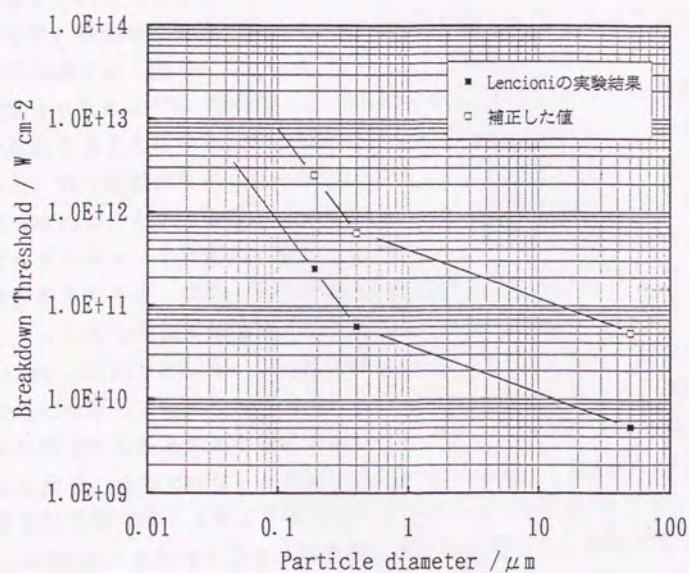


図 3. 11 Lencioniのデータの補正を施した粒径とブレイクダウンしきい値との関係

5.5 mJ pulse<sup>-1</sup>で、このエネルギーがすべてC原子の蒸発に消費するとすると、レーザー1ショット当たり  $4.6 \times 10^{16}$  atoms pulse<sup>-1</sup> 蒸発する。この値は、蒸発することのできる炭素量の上限を意味している。

次に、粒径分布と数密度のデータから全粒子に含まれる炭素原子数を算出する。レーザー1ショットで生成した粒子が、超音速ジェット中にどの程度含まれて噴出するか考える。図3. 12に考慮したジェットの模式図を示す。観測点で粒子を見るとグラフに示すような飛行プロフィールで粒子が通過する(図3. 6)。粒子のレーザー加熱による実験から、粒子は速度  $400 \text{ m s}^{-1}$  で、視野を1msで通過するので、約  $20 \text{ cm}^3$  の空間に粒子が存在することになる。その空間中に粒子が均一に分布していると仮定すると、粒子の数密度からレーザー1ショットで生成する各グループの粒子数を求めることができる。結果を表3. 1の4番目に列に示す。粒子の密度をグラファイトと同じと仮定し、各グループに分けた粒子に含まれる炭素数を求めると、表3. 1の最後の列になる。以上から、蒸発用レーザー1ショットで生成する全粒子に含まれる炭素原子の数は  $3.42 \times 10^{20}$  atoms pulse<sup>-1</sup> となる。この値は蒸発用レーザー光のエネルギーをすべて吸収したとして計算した蒸発量の値を4桁ほど上回っており、蒸発したものが粒子になるとすると物質収支が矛盾する。そこで、大きな粒子は気相から成長したのではないと推測することができる。すなわち、とりわけ大きな粒子群である1番と2番目のグループ( $G_1$ と $G_2$ 、 $1 \mu\text{m} \sim 10.8 \mu\text{m}$ の粒径)を除去すると、蒸発量とほぼ同程度となり矛盾がなくなる。このことから、ミクロンサイズの粒子は、炭素蒸気から成長したのではなく、表面からレーザー光によって、そのまま大きな粒子として脱離して生成したものであることが最も妥当である。一方、約  $200 \text{ nm}$  程度の粒子は、その粒径も実際のすすと同程度であり、かつ、物質収支も成立することから、炭素蒸気の気相反応により炭素クラスターを経由して微粒子へと成長したものであることができる。

### 3-6-2 LIB法で粒径を算出する際の問題点

以上の結果から、LIB法がジェット中の微粒子の粒径分布測定に対して適用可能であることがわかった。しかしながら、粒径分布の算出を行う

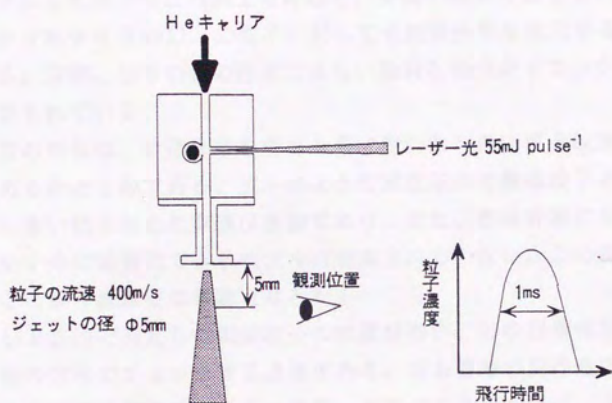


図3. 12 超音速ジェットに含まれる炭素量の求めるときのモデル図



際に、いくつかの問題点がある。その問題の1つは、統計処理する上でのデータの信頼性である。ブレイクダウンはランダムな事象であるため、かなり多くのデータが必要となるが、今回の実験においては、実験条件（特にノズルの操作）の安定性のために、1回の実験条件に対して5000回程度のデータを取り込むのが限界であった。したがって、実験条件を安定させ、データの信頼性を上げることが今後必要である。また、データを多くサンプルしてS/N比の向上を計ると、今回の実験ではしきい値が確定できなかった200nm以下の粒子に対しても粒径分布を決定することが可能になる。実際、しきい値の決定できない微弱な発光がヒストグラムの中に多数含まれている。

2番目の問題は、粒径分布を求める際に用いたしきい値と粒径の関係が正当であるかどうかである。我々のような減圧条件で超微粒子のブレイクダウンしきい値を求めた実験は皆無であり、また、理論計算においても実験結果を十分に定量化できるモデルは提案されていない。この関係を明確にすることが今後重要な課題となろう。

今回LIB法で測定した炭素粒子の粒度分布が、どの程度信頼がおけるのか、他の方法でチェックする必要がある。最も信頼の置ける方法としては、高分解能電子顕微鏡がある。実際、木下(1992)は、今回と同じ実験条件で、反応管出口に電顕用のマイクログリットを設置し炭素粒子を捕捉し、透過型電子顕微鏡で観測を行なっている。電顕写真の観察によると、10nm程度の一次粒子が数百nmの凝集体を形成しているものが多く見られ、また、1 $\mu$ m以上の大きな塊も時々存在が確認される。したがって、LIB法で求めた値とそれほど大きな食い違いは生じていない。しかし、捕捉時でのジェットによる粒子の吹き飛びや、グリット上での凝集などの問題があり、検定法として用いるには、かなり問題が残されている。

桜井(1992)の実験では、100TorrのHe雰囲気中で炭素棒をレーザー蒸発し生成した粒子の質量を、偏向型の質量分析装置により測定している。炭素粒子の密度をグラファイトの値とすると数十nmの粒子が最も多く存在し、測定した粒子が1次粒子の凝集体と考えればLIB法で求めた粒径とほぼ同等になると考える。しかし、今後何らかの方法により検定が必要となろう。

### 3-7 本章のまとめ

超音速ジェット中の微粒子に対してLIB法をはじめて適応し、その可能性について検討を行なった。Nd:YAGレーザー光を超音速ジェットの中に集光すると、粒子に起因したブレイクダウンプラズマが観測され、LIB法が低真空領域でも有効である。また、ブレイクダウンの発光時間変化のデータの統計的処理により、ふるい分けした粒子グループに対してのブレイクダウンしきい値を求めた。そして、これらのしきい値から粒径分布の算出を行った。その結果によると、200nmまでの炭素粒子を測定でき、かつ粒子の数密度についての情報も同時に得ることができた。

炭素粒子の粒度分布と数密度を考慮した物質収支によると、粒子の生成機構が2つ存在することが示された。1つは炭素棒の表面からはがれ落ちるような形で脱離した大きな粒子と、もう1つは、炭素質ラジカル類が気相反応によりクラスターを経由して成長した数百nm程度の超微粒子である。このような小さな粒子の気相成長は、炭素蒸気からのすす生成機構を支持するものであり、火炎中においても同様の炭素クラスター経由でのすすの生成も十分に可能であると考ええる。

今回の実験では、目標としていたクラスターから超微粒子への成長過程を追うことはできなかった。最終的にはかなり大きな粒子の測定になってしまったが、ブレイクダウン発光の中には、かなり微弱な発光が数多く存在している。これらの発光に関しては、今回はバックグラウンドとの区別ができないために、ブレイクダウンしきい値が求められず、粒径として算出することはできなかった。このような弱い発光は200nmよりも小さな粒径に起因するものであり、S/N比が改善できれば10nmのオーダー、さらには高質量のクラスターの領域まで測定することが期待できる。しかし、測定の限界は周囲のガスのブレイクダウンのしきい値で制限される。



#### 第4章

### 無声放電によるすすの酸化および その機構の解明



#### 4-1 はじめに

各種燃焼システムから排出されるすす粒子は、火炎内で生成されたすすの量よりもかなり少ない。この違いは、すす生成領域以降でのすすの酸化によるものである。したがって、すすの酸化機構を理解することは、すすを抑制する上で最も重要な課題である。しかし、すすの酸化の研究はここ10年来ほとんど進展がなく、特に火炎環境でのすすの酸化機構は、反応場が複雑なために十分理解されない。

すすの酸素分子による酸化は、Nagle and Strickland-Constableの半経験式(1662)によって、かなり広い条件に渡って、すすの酸化速度を説明することができる。しかし、火炎中には、酸素分子以外の活性な含酸素化学種が存在することから、すすの酸化においてこれらの化学種を考えることが重要である。

Millikan (1962) や Fenimore (1967) らは火炎中においてOHラジカルがすすの酸化で重要であると指摘しており、すすとの反応確率は0.1から0.2という高い値を報告している。しかし、これらの実験ではO原子やOHラジカルなどの含酸素ラジカルは直接測定しておらず、また、火炎という複雑な反応場での局所平衡を仮定して濃度算出を行っており、問題が残る。また、火炎環境以外でもO原子またはOHラジカルによるすすの酸化実験は行なわれている。しかし、すすとの反応確率の値は大きくばらついており、依然課題として残されている。その原因は、活性ラジカル種の同定が間接的に行なわれており、また、酸化速度がグラファイトの表面状態に強く依存するためと考えられる。

本研究では、火炎内のすすの酸化を定量するために、グラファイト等ではなく燃焼火炎から排出するすすを用いる。活性な含酸素ラジカルの生成は無声放電により行ない、特に、OHラジカルによるすす酸化について注目し実験を行なう。さらに、OHラジカルを共鳴吸収法を用いて定量することにより放電内の現象を把握し、さらには、放電内の反応シミュレーションを行うことにより速度論的にすすの酸化反応を解析する。

本章の研究は第1章でも述べたように、現在深刻な問題になっているディーゼルすすの低減のための技術開発を、重要な課題の1つとして取り

上げている。一般に、すすの酸素分子による酸化は約700℃以上の温度が必要であり、ディーゼルエンジンの排気温度はこれより低いためにすすを再燃焼させることはできない。そこで、より低い温度ですすを燃焼させることができる活性化学種（O原子、OHラジカル）に着目し、酸化触媒やパティキュレートトラップとはまったく異なった新しい酸化処理技術の開発を試みる。したがって、常圧で放電可能な無声放電を選び、比較的低温での実験を中心にすすの酸化した量を見きわめる。

#### 4-2 無声放電によるすすの酸化実験

##### 4-2-1 無声放電装置および実験方法

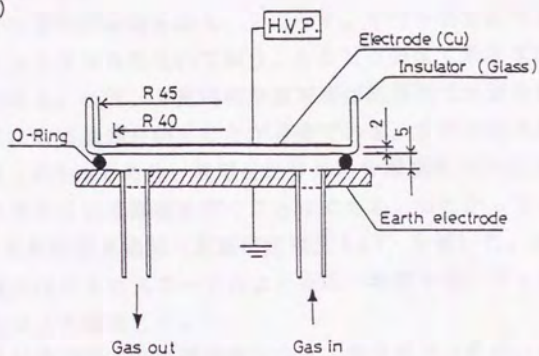
無声放電はオゾナイザーとして広く使用されており、大気圧で、かつ、大面積に放電可能な特徴を持つ。また、少量の電流で放電可能であるために消費電力が比較的小さいことも特徴である。無声放電とは放電路に誘電体を介在させ、そのギャップに交流を印加して放電させるものであり、誘電体がアーク放電への移行を防いでいる。コロナ放電は直流でも放電可能であるが、無声放電では直流放電は起こらず、必ず交流を印加する必要がある。

本研究で用いた無声放電反応装置を図4.1に示す。本実験では2種類の無声放電反応器を用いた。平行平板型放電器（図4.1（A））は、フィルター上に捕集したすすを、電極間に据え付けて酸化実験を行うもので、基礎的な反応性を検討するために用意した。2重円筒型放電器（図4.1（B））は、流通系で酸化実験を行うもので、ディーゼルエンジンの後処理の実用化を狙った装置として用意した。

平行平板型放電器は誘電体にガラスを用い、高圧電極側は銅の導電性粘着テープをガラスに張り付け、アース電極は真鍮を使用した。放電ギャップは5mmであり、放電面積は50cm<sup>2</sup>である。2重円筒型無声放電器は、放電電極にタングステン、誘電体にセラミックス（1mmの厚さ）、アース電極にステンレスを使用した。2重円筒の内側の円筒径は61.5mm、外側の円筒径は65.5mm、長さは250mmであり、放電ギャップは2mmで、放電空間容量は100cm<sup>3</sup>である。この放電装置は放電エネルギーが大きいため



(A)



(B)

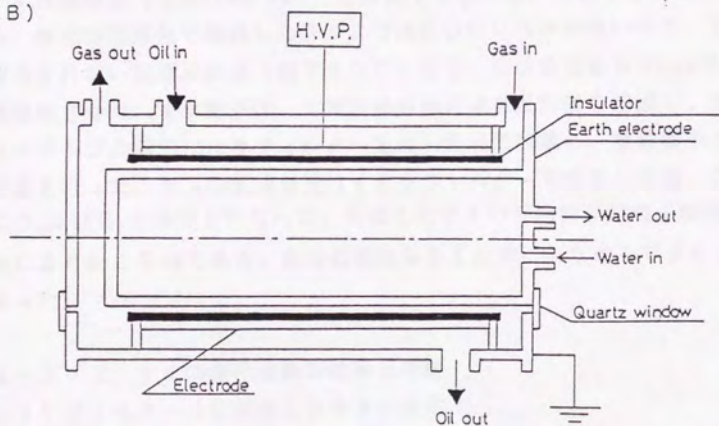


図 4. 1 実験に使用した 2 種類の無声放電反応器の断面図



に放熱が必要であり、高電圧電極側にオイル、アース電極側に水を流し冷却を行なっている。

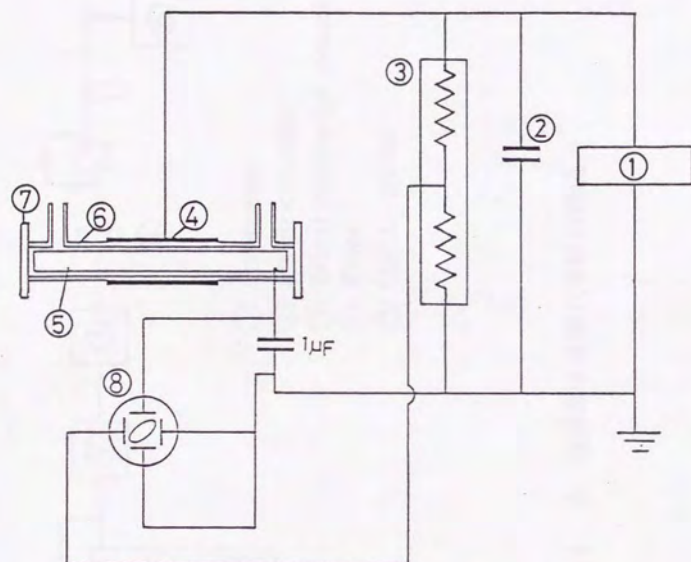
放電装置の電気回路図を図4. 2に示す。平行平板型放電器の電源は、商用のネオントランスを用いており、50 Hz固定で最高電圧23 kVまで印可可能である。一方、2重円筒型放電器は流通型で実験を行なうために、すすの電荷による集塵を防ぐことが必要である。すすの電気集塵の特定数を検討すると約1msであり、放電をかけた場合周波数1kHz以上の周波数の電源を用いればある程度集塵を防ぐことができる。したがって、電源としては5 kHzの高周波交流電源（最高印加電圧5 kV）を用いた。放電により消費された電力はオシロスコープにより電圧-電荷リサージュ図形の面積を求めることにより算出した。

図4. 3に流通系での実験装置を示す。都市ガス（ $\text{CH}_4:\text{C}_2\text{H}_6:\text{C}_4\text{H}_{10}=85:6:4$ ）を拡散火炎バーナーを用いて還元性雰囲気中で燃焼して、ディーゼルの模擬排ガスを生成した。ディーゼルエンジンから排出されるすす濃度程度（ $100\text{ mg Nm}^{-3}$ ）に類似させるために窒素で希釈を行い、また、還元性雰囲気中で燃焼した排ガスではCOのレベルが高いので、すすが酸化されない程度に昇温（約700℃）して、CO濃度を50 ppm程度まで再燃焼させた。すす粒子は、2重円筒型無声放電反応器を通過し、ロータリーポンプの吸引によりフィルター上に一定時間捕集し、重量濃度として定量を行った。ガスの組成分析はすすをフィルターで捕集した後、CO、CO<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>の測定を行なった。生成したすすの平均粒径は電子顕微鏡写真により約25 nmであり、比表面積はBET分析により約105 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>であった。

#### 4-2-2 すすの酸化実験の結果と考察

##### (1) フィルター上に捕集したすすの酸化

初めに、無声放電によって生成した活性な含酸素ラジカルが、すすを酸化するか否かを検討するために、パッチ形式の初歩的な実験を試みた。あらかじめフィルター上に捕集したすすを、平行平面放電容器内に設置し長時間放電を行い、すすの減少量を定量するものである。供給ガスはAr、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oを適宜加えたものを使用した。無声放電器のガス出口にはフィ



- |                     |                           |
|---------------------|---------------------------|
| ① H.V. power supply | ⑤ Earth electrode (brass) |
| ② Condenser         | ⑥ Insulator (glass)       |
| ③ H.V. probe        | ⑦ Quartz window           |
| ④ Electrode (Cu)    | ⑧ Oscilloscope            |

図 4. 2 放電装置の電気回路図

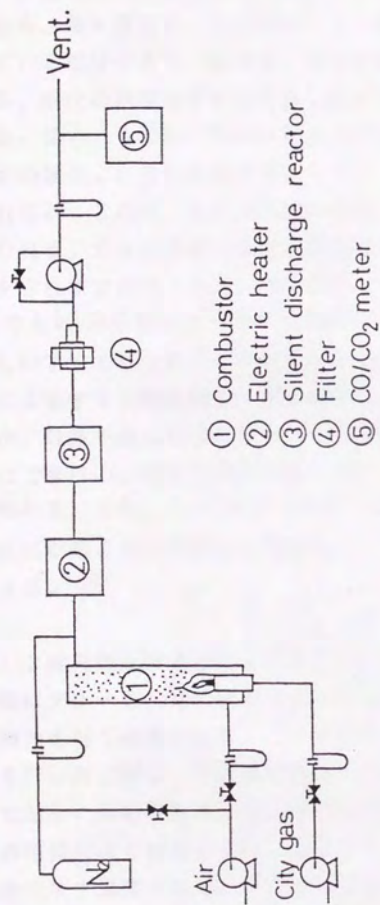


図 4. 3 流通系すす酸化実験の略図











ルターを取り付け、放電によるスパッタで飛び出したすすを捕集した。しかし、捕集したすすは微量であり実験結果の解釈にはほとんど影響を及ぼさない。放電前と放電後のフィルター上のすすの目視による変化および重量変化を、各々写真4. 1と図4. 4に示す。写真で黒い部分がすすが付着している部分であり、放電後、明らかに白い部分が増加していることがわかる。渦状の模様はすすを捕集したときの自然対流の影響で生じたものである。図4. 4で黒い帯は放電後のすす重量であり、差の部分の白い帯がすすの酸化した量に相当する。Arキャリアのみにおいてすすの減少が見られるが、これは、Arガスに含まれる極微量の水分が放電により解離してOHラジカルを生成しすすを酸化したか、それとも、放電によりスパッタされすすがフィルター外に飛散したかどちらかと考えられる。また、 $O_2$ よりも $H_2O$ を添加する方が効果的であり、特に $O_2$ 、 $H_2O$ の共存系が最も著しいすすの減少を示している。以上の結果は、O原子よりもOHラジカルによるすすの酸化能力の方が優れていることを支持していると予想されるが、O原子およびOHラジカルの定量を行っていないために断言することはできない。すすとの反応性については4-4のシミュレーションの節で触れる。また、 $O_2$ と $H_2O$ 共存下での著しい減少は、放電器内での酸水素反応が起こり、活性な含酸素ラジカルの増大によるものと考えることができる。

## (2) 2重円筒型放電器による流通系でのすすの酸化

実際にディーゼル車の後処理として放電器を用いる場合、流通系でのすすの酸化を行う必要がある。この目的のために2重円筒型放電器を用いて実験を行った。図4. 5は無声放電によりすすの酸化した量を滞留時間に対して示したものである。反応器内は押し出し流れを仮定し、滞留時間は流量の増減により変化させた。●は放電を行わないときのすす濃度、○は放電後のすす濃度である。明らかに滞留時間とともにすすが減少していることがわかる。滞留時間3sでのすすの減少量は、他のデータの傾向と異なり少なくなっている。この実験結果は誤差でなく再現性のあるデータである。この結果は、すすの酸化生成物であるCO濃度の増加が原因として考えられる。COが多量に存在するとOHラジカルが気相反応で消費されて

写真4. 1 放電前後でのフィルター上のすすの写真  
 $\text{H}_2\text{O}$  : 2%、 $\text{O}_2$  1%で放電時間2時間、消費電力17W

	Run1	Run2	Run3	Run4	
放電前					$\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{Ar}$
放電後					$\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$



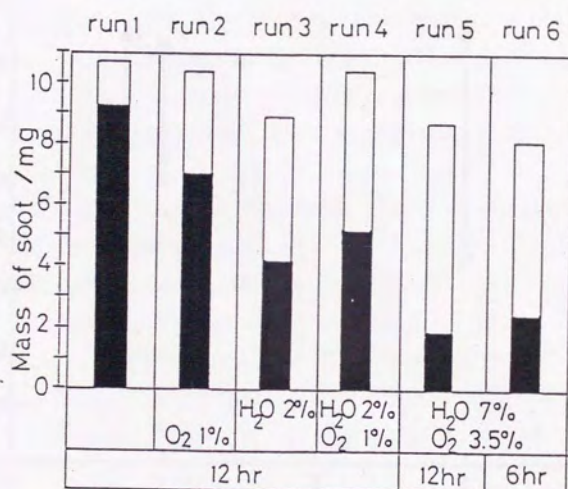


図4. 4 放電前後でのフィルター上のすすの重量変化  
Arキャリアガスで放電の消費電力1.7W



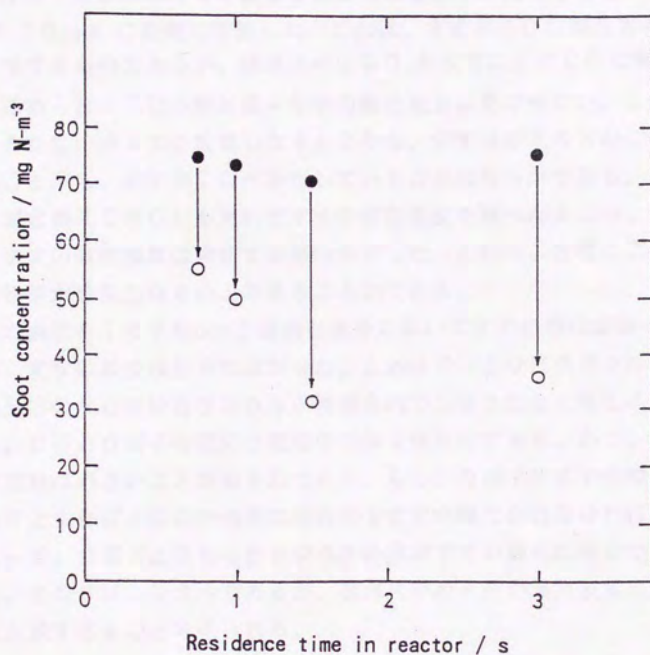


図4. 5 無声放電によるすすの酸化量の滞留時間依存性  
 $\text{CO} < 50 \text{ ppm}$ 、 $\text{H}_2\text{O} : 1.2\%$ 、 $\text{O}_2 : 1\%$ 、  
 放電消費電力  $180 \text{ W}$ で行った。  
 ●：放電前のすす濃度、○：放電後のすす濃度を示す。

しまい、すすの酸化を妨害してしまうためである。また、すすの酸化が進行するとすす表面の反応活性が低下も考えられる。以上の実験より、放電消費電力180W、滞留時間3sで、すす濃度75mg Nm<sup>-3</sup>を30mg Nm<sup>-3</sup>まで再燃焼することができた。

フィルターの後流部でCO濃度を測定したところ、放電と同時に50ppmから600ppmに急激に増加した。これは、すすがCOに酸化されたことを意味するものであるが、排ガス中のCO<sub>2</sub>が放電によりCOに解離することも認められ、COの増加量=すすの酸化量とは見なせない。しかし、すすを含まない排ガスを放電したときよりも、すす共存下の方がCO増加量多いことから、すすがCOへ転化していることは明らかである。また、凝縮核測定器(CNC)を用いてすすの個数濃度を調べたところ、放電を行うとすすの個数濃度は増加する傾向を示した。これは、放電により、すすの凝集体が分裂したものと考えることができる。

COの濃度を1400ppmと過剰な条件においてすすの酸化実験を行ったところ、すすの減少は見られなかった。これはCOとOHラジカル的高速な気相反応のためにOHラジカルが消費されてしまうためと考えることができる。COとO原子の反応は気相中では3体反応であり、かつ、その反応速度定数は小さいことが知られており、もし、O原子がすすの酸化に効いているとすれば、COが過剰な条件でもすすが酸化されなければならない。よって、O原子よりもOHラジカルの方がすすの酸化に有効であると考える。そのOHラジカルであるが、排ガス中の水分が無声放電により解離して生成するものと考えられる。

#### 4-3 共鳴吸収法によるOHラジカルの定量

##### 4-3-1 共鳴吸収によるOHラジカルの測定法

以上述べてきたように、放電で生成した活性化学種がすすの酸化に有効に働くことがわかった。しかし、その評価はすすの減少量だけに頼っており、放電器内の現象はブラックボックスとして扱ってきた。したがって、放電器内の酸化現象がほとんど見えてこない。このブラックボックスをより見通しの良いものとするには、やはり活性な含酸素ラジカルの同定およ



び定量が不可欠である。そこで、ここでは酸化の主役を演じていると考えられるOHラジカルの濃度を共鳴吸収法を用いて定量し、すすの酸化を定量的に評価する。

図4. 6に共鳴吸収法の装置の略図を示す。モニター光はAr + H<sub>2</sub>Oをマイクロ波放電させ、OHラジカル自身の発光線を光源として用いた。モニター光はレンズで平行光とし、無声放電反応器を通過した後、焦点距離12 cmのレンズで集光し、モノクロメーターに入る。モノクロメーター（日本分光：CT-50C）は、回折格子60.0 lines mm<sup>-1</sup>でブレイズ波長500 nmのものをを用いた。モノクロメーターによりOHラジカルの吸収線であるA<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> ← X<sup>2</sup>Πの(0, 0)バンドを選別し、その光の強度は光電子増倍管（浜松フォトリクス：R763）によって電気信号に変換し、ロックインアンプ（NF回路：5600）で増幅し記録計に出力した。

OHラジカルが放電器内に存在するならば、共鳴線を吸収することになる。共鳴吸収は一般的には、ランベルト・ベールの法則から外れるが、ここではOHラジカルの概略な濃度を求めたいので、ランベルト・ベールの法則を用いて定量を行なった。OHラジカルの吸収断面積は、1600°Cまで昇温できる炉を作成し、水蒸気を導入することによりOHラジカルを生成させ、平衡が成り立っているとしてOHラジカルの濃度を算出した。温度を変化させた場合と、水蒸気の濃度を変化させた場合の2通りの検定を行なった。どちらの吸収断面積の値もほぼ一致し、 $1.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$ となった。

#### 4-3-2 無声放電の放電特性とOHラジカル濃度の測定

OHラジカルの測定結果を述べる前に、無声放電の放電特性について簡単に述べる。無声放電は電極間に介在している誘電体が放電の局所的な集束を妨げ、グローやアークのような発達した放電形式に移行することを抑制した放電である。したがって、放電形態は短時間内に放電柱が発生と消滅を繰り返す微細なパルス放電の集合となる（図4. 7）。したがって、実際の放電の起こっている空間は、反応器体積の約1%から数%程度と考えられる。また、放電の時間についても50 Hzの商用トランスを用いたときは、一回のパルス放電時間は約5 ms程度、5 kHzの電源を使用した



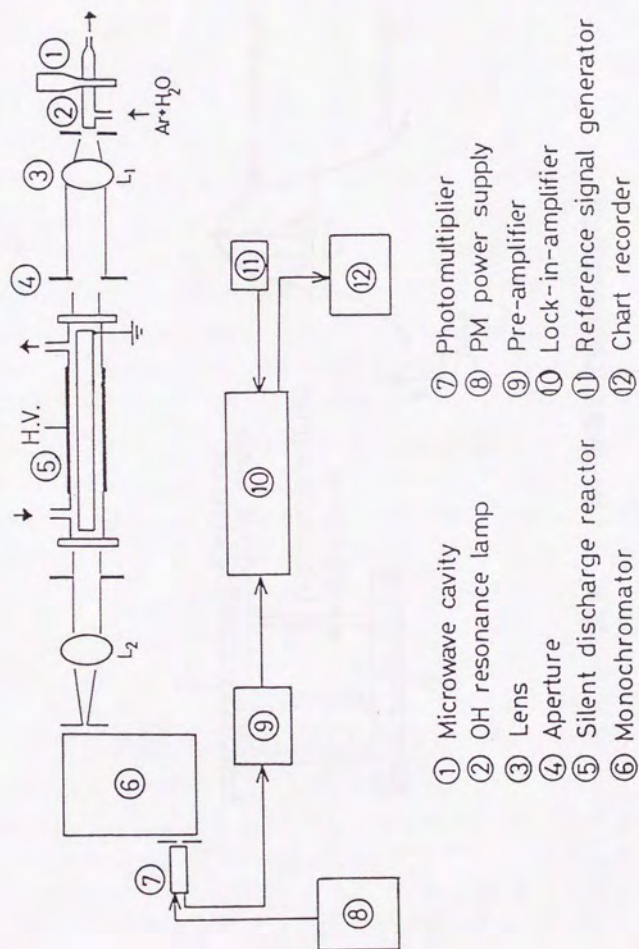


図 4. 6 共鳴吸収法の装置の略図

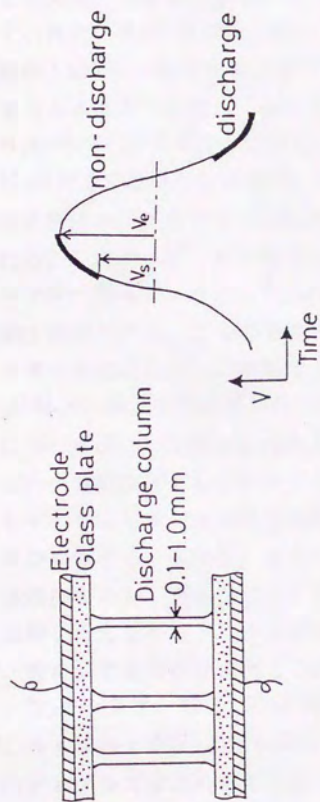


図 4. 7 無声放電の放電形態の模式図

ときは約  $20 \mu\text{s}$  程度の放電が起こっていることが、プラズマからの発光測定より確かめられた。(交流電源の1周期あたり2回の放電が発生している。)

図4. 8に印加ピーク電圧と放電消費電力との関係を示す。放電開始電圧はHeが一番低く、Ar、 $\text{N}_2$ の順に高くなっている。HeはArと $\text{N}_2$ に比べ平均自由行程が1atm下で約3倍も大きいので、電子が加速される空間が大きいために電子エネルギーが高く、低い印加電圧から放電が開始する。一方、Ar、 $\text{N}_2$ は平均自由行程はほぼ等しいののに対し、放電開始電圧が異なるのは、 $\text{N}_2$ は分子であるために電子との衝突が非弾性衝突となり、電子エネルギーが分子内のエネルギーに(回転や振動など)に移移してしまうためと考えられる。したがって、同じ印加電圧の場合、電子エネルギーはHeのプラズマが一番高く、Ar、 $\text{N}_2$ の順に低くなると考えられる。このように、印加電圧が同じであっても放電内のガスの種類が異なると放電特性(電子エネルギーや密度など)が極端にことなる。特に、電子を付着し易い分子( $\text{H}_2\text{O}$ など)は、少量放電器内に加えるだけで放電の様子が急変する。この点についてはいつも注意を払わなければならない。

図4. 9に印加ピーク電圧に対するOHラジカル濃度を示す。印加電圧を上げていくと、各々のキャリアーガスの放電開始電圧に達したすると同時に、OHラジカルが生成する。その後、さらに印加電圧を増加させていくとOHラジカルは増加するが、あるところで頭打ちとなる。また、上記の結果は印加電圧は等しくてもキャリアーガスの違いにより放電消費電力が異なっているので、放電消費電力密度に関して再プロットを行なった(図4. 10)。He、 $\text{N}_2$ キャリアーでは、ほぼ同程度の効率でOHラジカルを生成しているが、ArはHeや $\text{N}_2$ よりも高効率でOHラジカルを生成する。ArプラズマはHeプラズマより電子エネルギーは低いが、電離能率が高いため(イオン化ポテンシャルがArのほうがHeより低いため)、Heよりも高密度で電子が存在する。そのためにOHラジカルの生成が効率良く行われると考えられる。あるいは、準安定励起状態である $\text{Ar}^*$ (11.53, 11.72eV)との衝突により $\text{H}_2\text{O}$ が解離するプロセスが加わり、OHラジカルが高効率で発生しているとも考えられる。



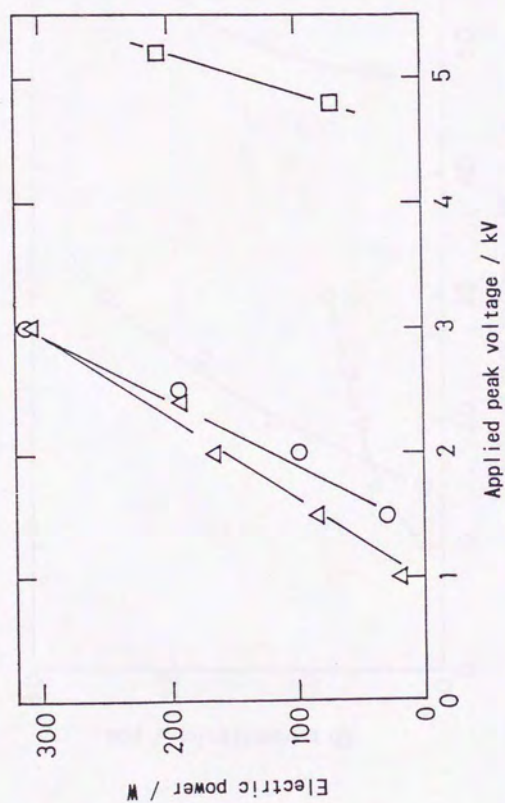


図4. 8 印加ピーク電圧と放電による消費電力との関係  
○: Ar, △: He, □: N<sub>2</sub>を示す。

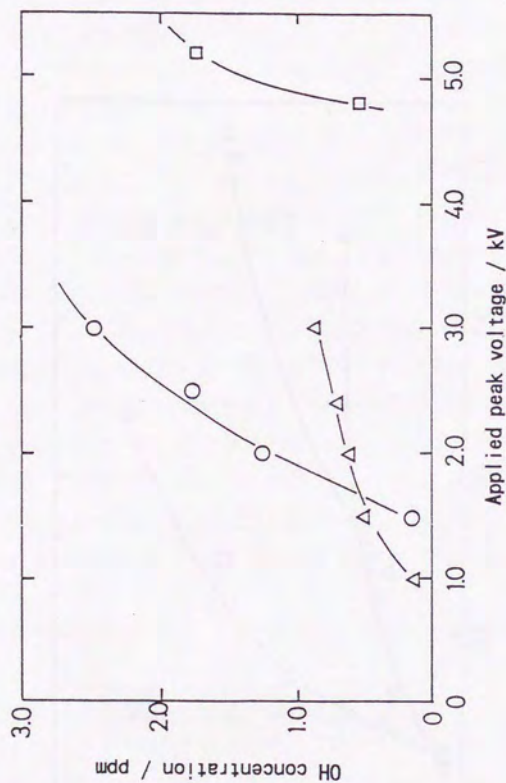


図4.9 印加ピーク電圧に対するOHラジカル濃度  
 $H_2O$  : 1.6%,  $O_2$  : 1%で行った。  
 ○ : Ar, Δ : He, □ :  $N_2$ を示す

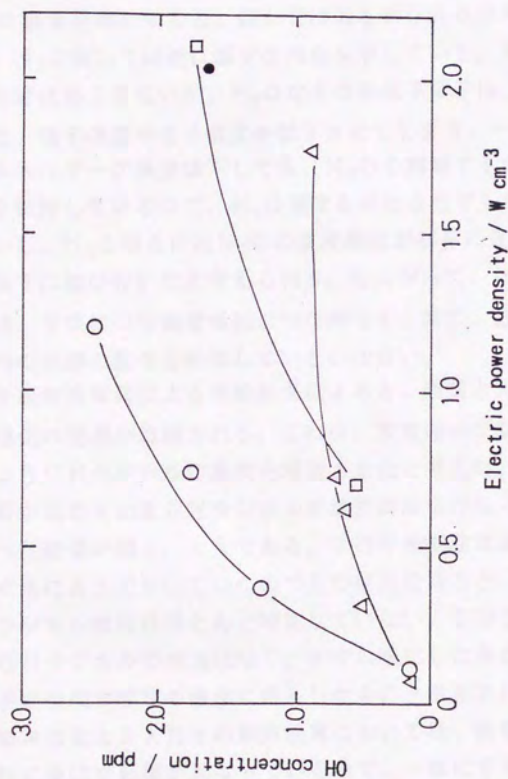


図4.10 放電消費電力密度に対するOHラジカル濃度  
 $\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ : 1.6%,  $\text{O}_2$ : 1%で行った。  
 ○: Ar, △: He, □:  $\text{N}_2$ , ●: 排ガスを示す。



無声放電反応装置をディーゼルすす除去に用いることを想定したとき、酸化に有効なOHラジカルをいかに高効率に生成させるかが問題となる。そこで、水蒸気の濃度と酸素濃度を変化させ、OHラジカルの生成にどのような影響を及ぼすか調べ、最適な条件を探った。

図4. 11にOH濃度に及ぼす $H_2O$ 濃度の影響を示した。放電プラズマ内の $H_2O$ 濃度を増加させることは、電子と $H_2O$ との衝突回数を増加させ、結果的にOHラジカルの生成速度の増大が期待できる。ArとHeにおいては $H_2O$ 濃度を増加すると、僅かではあるがOHラジカル濃度は増加しているが、 $N_2$ に関しては逆に減少の傾向を示している。希ガスや窒素分子は電子の付着は起こさないが、 $H_2O$ などの多原子分子は、電子を付着しやすいために、電子密度や電子温度を低下させてしまう。一方、Ar、Heでは電子エネルギーが多少低下しても、 $H_2O$ を解離するのに十分な電子エネルギーを保持しているので、 $H_2O$ 濃度を増加させてもOH濃度は減少しない。しかし、 $N_2$ の場合には $H_2O$ の濃度増加が顕著に電子密度および電子温度の低下に結び付いたと考えられる。したがって、 $H_2O$ 濃度を増加させることは、単純にOH濃度増加につながらず、常に、放電ガスの種類による放電内の状態の変化を熟知しないとイケない。

平行平板型放電器による実験結果によると、酸素と $H_2O$ を共存させるとすすの酸化の促進が観測される。これは、放電器内で酸水素反応が起きることによりOHラジカルの濃度を増加させたと考えた。そこで、これが正しいか否か酸素を加えOHラジカルの濃度測定を行なった。酸素濃度の影響を調べた結果が図4. 12である。平行平板型放電器の実験ではバッファーガスにArを用いていたのでその結果を見ると、少量酸素を加えてもOHラジカル濃度はほとんど増加していない。このことは、酸水素反応によるOHラジカルの増加はなく、すすの酸化した量が増加したのはたぶんO原子の生成がすすの酸化に寄与したものと推測される。しかし、50 Hzの無声放電と5 kHzの無声放電においては、放電ガスの種類などの放電特性に及ぼす影響が異なっているので、一概に5 kHz電源の放電の実験結果を50 Hzの電源に適用することは危険である。

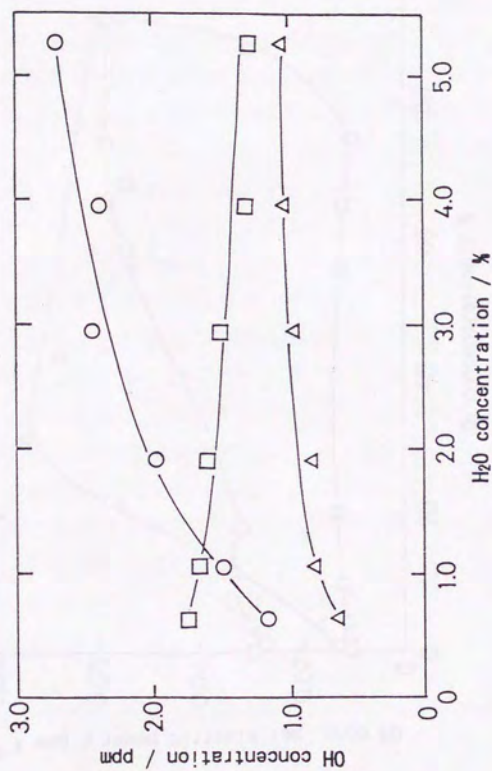


図4. 1.1 OHラジカル濃度に及ぼすH<sub>2</sub>O濃度の影響  
 O<sub>2</sub>: 0%で行った。  
 ○: Ar、△: He、□: N<sub>2</sub>を示す。

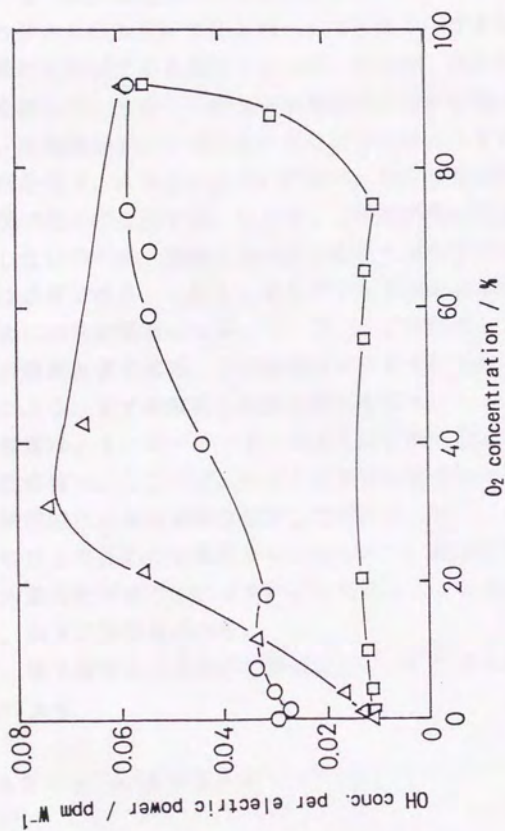


図4. 12 OHラジカル濃度の酸素濃度の影響  
H<sub>2</sub>O : 1.7%で行った.  
○: Ar, △: He, □: N<sub>2</sub>, を示す。



#### 4-4 OHラジカルによる酸化シミュレーション

##### 4-4-1 無声放電器内での反応モデル

OHラジカルの測定が可能となり、ようやく、すすとOHラジカルの酸化を定量的に評価できる段階となった。そこで、測定を行ったOHラジカル濃度を用いて、2重円筒型無声放電器内のすすの酸化シミュレーションを行い、実測値のすすの減少量からOHラジカルとすす粒子の反応性について検討を行う。すすを含まない排ガスに無声放電を行うと、約2 ppmのOHラジカルが生成する。そこで、この値を用いて放電内のすすの酸化を評価したいのだが、実際にはすすが共存するときのOHラジカル濃度が計算には必要である。しかし、すすが存在するとモニター光が散乱してしまうために測定が困難となる。そこで、すすが存在していない放電場での各化学種の解離速度を求め、この解離速度をすすの共存下においても適用することにより、すすの酸化した量の算出を行う。

無声放電は、4-3-2で述べたように時間的にも空間的にも不均一な放電特性を持つ。ここでは、モデルを簡単化するために、空間的に一様で、かつ、時間的に連続な放電と仮定して考える。シミュレーションの目的はすすとOHとの反応性を検討することなので、放電のモデル化は単にOHラジカル濃度を再現できれば良い。したがって、このような簡略化は正当である。以下に方法を述べる。

まず、電子衝突による分子の解離反応について考える。AB分子が電子の衝突により



に解離するとき、解離速度は次のように定義される。

$$-\frac{d[AB]}{dt} = k_d[AB][e] \quad (4.2)$$

ここで、 $k_d$ は解離速度定数、 $[ ]$ は個数濃度を表わす。また、解離速度定数は一般に

$$k_d = \int_0^{\infty} \sigma(E) \sqrt{\frac{2e\bar{E}}{m_e}} f(E) dE \quad (4.3)$$

で表すことができるので、電子のエネルギー分布 $f(E)$ と分子の解離断面積 $\sigma(E)$  [ $\text{cm}^2$ ] が得ることができれば、解離速度定数 $k_d$  [ $\text{cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ] を求めることができる。ここで $E$ は電子エネルギー [ $\text{eV}$ ]、 $\bar{E}$ は平均電子エネルギー [ $\text{eV}$ ]、 $e$ は電子の電荷 [ $\text{C}$ ]、 $m_e$ は電子の質量 [ $\text{kg}$ ] である。ここでは、分子の $\sigma(E)$ は Kieffer (1969) 文献から引用し、電子のエネルギー分布 $f(E)$ はMaxwell-Boltzmann分布を仮定した。定常放電中の電子エネルギー分布は、電界が存在するためにMaxwell-Boltzmann分布からずれて、Druyvesteyn分布となる。しかし、電子密度が大きいと電子の相互作用のためにMaxwell-Boltzmann分布に近づく(静電気学会、1981)。実際に、無声放電はアーク放電に近い放電がパルス状に起きているので、電子の密度は高く、Maxwell-Boltzmann分布と仮定しても差し支えないと考える。

OHラジカルによるすすの酸化速度式はFenimore (1969) が提案している

$$-\frac{1}{m_c} \frac{dm_c}{dt} = \varepsilon Z A \frac{12}{N_a} \quad (4.4)$$

を用いた。ここで、 $m_c$ はすすの濃度 [ $\text{mg Nm}^{-3}$ ]、 $\varepsilon$ は反応確率 [-] で Fenimoreらは火炎内でのすすの酸化の実験より0.1を提案している。 $A$ はすすの比表面積 [ $\text{cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ]、 $N_a$ はアボガドロ数 [ $\text{個 mol}^{-1}$ ] である。 $Z$ はすす表面に単位時間、単位面積当たりに衝突するOHラジカルの分子数 [ $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ] であり

$$Z = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} [\text{OH}] \quad (4.5)$$

と表わすことができる。



#### 4-4-2 計算結果および考察

電子による分子の解離反応を表4. 1に、各反応の平均電子エネルギーに対する解離速度定数を図4. 13に示す。OHラジカルの生成速度は解離反応DR3とDR4の速度の和である。放電内の気相反応は表4. 2の素反応を考慮し、連立微分方程式の解法としてGear法を用い、反応シミュレーションを行った。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oなどの過酸化水素類の反応は、ほとんどOH濃度に影響を与えないのでここでは除外した。計算の際、未知となる因子として平均電子エネルギーと電子密度があり、電子密度はアースに流れる電流を測定することにより求める。排ガスに放電したとき、消費電力180Wで $[e] = 10^8$  [個 cm<sup>-3</sup>]である。この値は空間的にも時間的にも平均したものであり、実際のプラズマ中には、これより4桁ほど高い密度で電子が存在している。次に、平均電子エネルギーを求める。平均電子エネルギーはすすの共存していない放電場で実測されたOHラジカル濃度と反応シミュレーションで計算されたOH濃度と一致するように決定する。一致したときの平均電子エネルギーは約9. 5eVとなり、そのときの計算結果を滞留時間に対してプロットしたものが図4. 14である。結果から、O原子の濃度はOHラジカルに比べ1/4程度の濃度であり、OHラジカルと同じすすの酸化力があるとしても、その寄与は1/4程度である。

次に、この電子密度 $10^8$  [個 cm<sup>-3</sup>]と平均電子エネルギー9. 5eVを用い、すすが共存する放電場について反応シミュレーションを行った。また、放電の状態はすすが存在しても変化しないものと仮定する。反応確率をFenimoreが提案している0. 1として計算を行なうと、図4. 15の結果が得られ、すすの減少量の計算結果は実験値と良好に一致する。したがって、Fenimoreらが求めた火炎内でのすすとOHラジカルとの反応確率が、そのまま室温でも適応できることがわかった。したがって、この反応の活性化エネルギーは小さいと考えられ、すす表面の反応性が高いことを示している。このモデルではCO+OHの反応も加えており、滞留時間3秒でのすすの減少量の差異は、COの生成効果では説明できない。した



表 4. 1 シミュレーションで考慮した電子衝突による解離反応

No.	Dissociative reactions
DR1	$\text{H}_2 + e = \text{H} + \text{H} + e$
DR2	$\text{O}_2 + e = \text{O} + \text{O} + e$
DR3	$\text{H}_2\text{O} + e = \text{OH} + \text{H} + e$
DR4	$\text{H}_2\text{O} + e = \text{OH} + \text{H} + 2e$
DR5	$\text{CO} + e = \text{O} + \text{C} + e$
DR6	$\text{CO}_2 + e = \text{CO} + \text{O} + e$

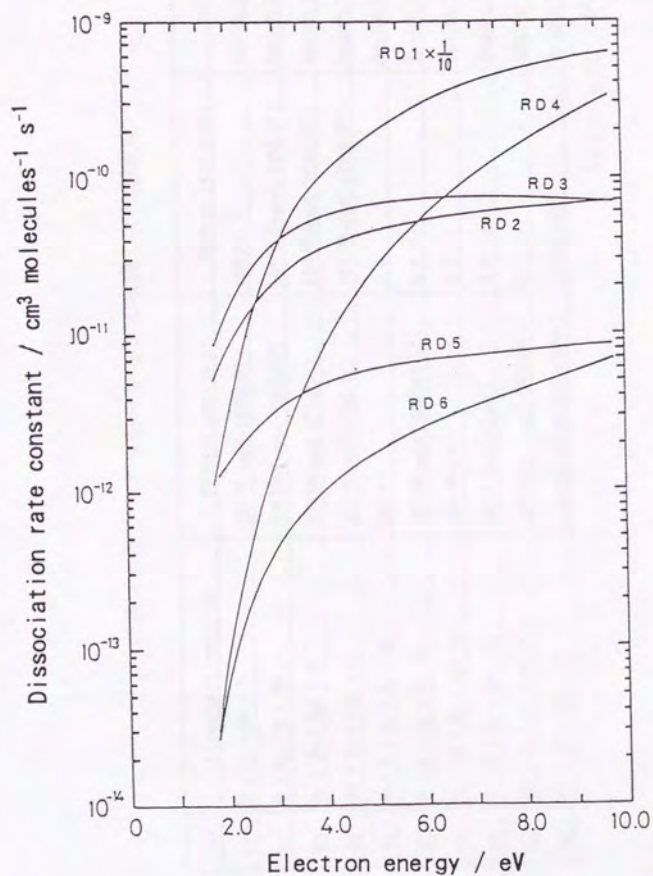


図 4. 1 3 表 4. 1 の解離反応の平均電子  
エネルギーに対する解離速度定数

表4. 2 シミュレーションで考慮した気相反応

No.	Elementary reactions	Forward rate const.	Reverse rate const.	Reference
R1	$H + O_2 = OH + O$	$10^{14.342} \cdot \exp(-16800/RT)$	$10^{13.114}$	Baulch, 1972, 1976
R2	$O + H_2 = H + OH$	$10^{16.255} \cdot T \cdot \exp(-8900/RT)$	$10^{16.519} \cdot T \cdot \exp(-6950/RT)$	Baulch, 1972, 1976
R3	$H_2 + OH = H_2O + H$	$10^{13.342} \cdot \exp(-5150/RT)$	$10^{13.966} \cdot \exp(-20360/RT)$	Baulch, 1972, 1976
R4	$OH + OH = H_2O + O$	$10^{12.799} \cdot \exp(-1100/RT)$	$10^{13.833} \cdot \exp(-18350/RT)$	Baulch, 1972, 1976
R5	$H + H + N_2 = H_2 + N_2$	$10^{16} \cdot T^{-1}$	0.0	Baulch, 1972, 1976
R6	$O + O + N_2 = O_2 + N_2$	$10^{14.037} \cdot \exp(1788/RT)$	0.0	Baulch, 1972, 1976
R7	$H + OH + N_2 = H_2O + N_2$	$10^{22.342} \cdot T^{-2.0}$	0.0	Baulch, 1972, 1976
R8	$O + H + N_2 = OH + N_2$	$10^{15.0} \cdot \exp(497/RT)$	0.0	Wagner, 1974
R9	$CO + O + Ar = CO_2 + Ar$	$10^{19.0} \cdot T^{1.5} \cdot \exp(-5000/RT)$	0.0	Zellner, 1979
R10	$CO + OH = CO_2 + H$	$\log k = 10.847 + 3.995 \times 10^{-4} \cdot T$	$2.601 \times 10^{-5}$	Wright, 1974

Unit: mol, cm<sup>3</sup>, s, cal



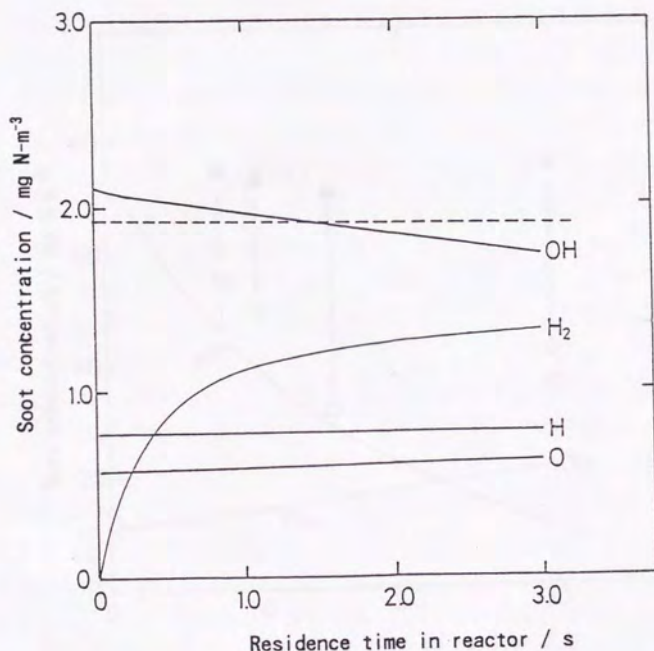


図4. 14 すすの存在していない放電場でのシミュレーション結果  
 初期条件は $\text{H}_2\text{O}$ : 1.7%,  $\text{O}_2$ : 1%,  $\text{N}_2$ がキャリア  
 ガスで行なった。電子密度は $10^8$ 個  $\text{cm}^{-3}$ 、平均電子  
 エネルギーは9.5 eVを用いた。  
 OH濃度の測定結果が点線で計算結果が実線で示してある。

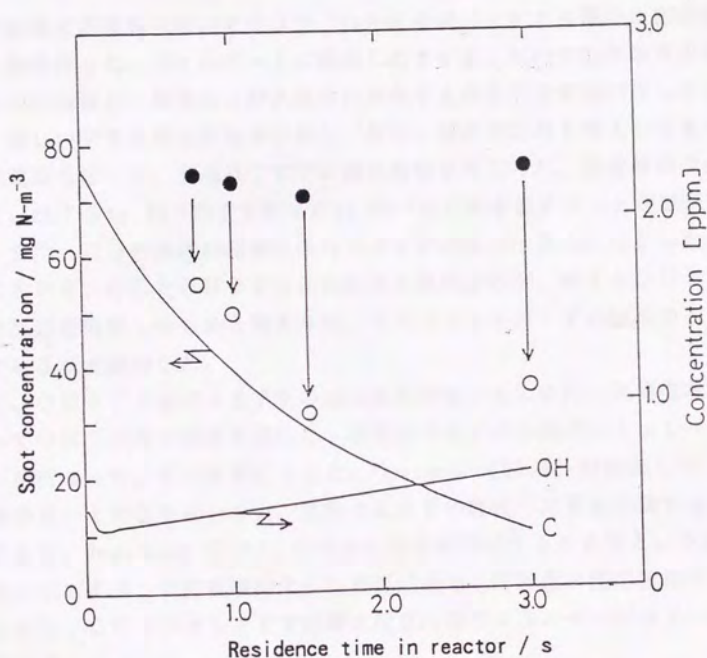


図4. 15 すずとOHラジカルとの反応確率をFenimoreが提案している  
 初期条件は $\text{H}_2\text{O}$  : 1.7%、 $\text{O}_2$  : 1%、 $\text{CO}$  : 50 ppm、  
 $\text{CO}_2$  : 3.0%  $\text{N}_2$ がキャリアガスで行なった。電子密度は  
 $10^8$ 個  $\text{cm}^{-3}$ 、平均電子エネルギーは9.5 eVを用いた。  
 ● : 放電前のすず濃度、○ ; 放電後のすず濃度、実線が計算  
 結果を示す。

がって、すす表面の反応性の低下の寄与が大きい寄与していると推測される。

#### 4-5 本章のまとめ

無声放電反応装置を用いてOHラジカルを生成し、すすの酸化反応の基礎的実験を行った。フィルター上に捕集したすすを、平行平板型無声放電装置の中に設置し、酸素および水蒸気が存在する条件で放電を行なったところ、著しいすすの減少が観測された。次に、実用的応用も考えて2重円筒型放電器を用いて、流通系ですすの酸化実験を行なった。滞留時間3sにおいて、約75 mg Nm<sup>-3</sup>のすすが30 mg Nm<sup>-3</sup>まで再燃焼することが確認できた。また、COの濃度が過剰な条件ではすすの減少は見られなかった。このことから、COとOHラジカル的高速な気相反応が、すすとOHラジカルを反応を阻害したものと考えられ、OHラジカルがすすの酸化の主な原因であること結論した。

次に、OHラジカルによるすすの減少量を評価するために、共鳴吸収法によってOHラジカル濃度を測定し、放電場内のすすの酸化シミュレーションを行なった。その結果によると、Fenimore (1969) が提案している反応効率0.1の値を用いると、実験でのすすの酸化した量を説明することができた。Fenimore (1969) の求めた反応確率は1500℃という高温で求めた値であり、この実験のような室温近辺でも同程度の反応確率であることから、OHラジカルとすすの酸化反応は活性エネルギーが小さいと考えられる。

放電により生成したO原子による酸化反応も無視はできないが、シミュレーションによると放電器内のO原子の濃度はOHラジカル比べ1/4程度であり、かつ、過去の研究においてO原子とすすの反応確率は比較的低温では小さい値を取るのので (Mulcahy, 1975; Write, 1974)、その影響は少ないと考える。

ディーゼル車から排出するすすの低減を行なう上で、エンジン自体の改良による低減は、NO<sub>x</sub>とすすの排出量のトレードオフの関係や燃焼効率から考えてもはや限界にきている。したがって、排気系での後処理技術の開



発が重要な課題となるが、現在のところ決定的な処理技術は確立していない。今回提案した無声放電器による方法も、後処理技術の1つとして十分魅力を秘めたものである。しかし、今回の実験によると180Wの消費電力、滞留時間3sですすの低減率が6割となったが、実際の後処理として考えるときにディーゼル車の排気時間が0.1s程度であること、消費電力が大きいことなどを考えると、まだまだ実現には大きな問題が残っている。今後は、より高効率にOHラジカルを生成することが重要な鍵になると考える。

## 5章

## 結言

すすの生成および酸化機構を明らかにするための基礎的研究を行った。本論文では、火炎のような複雑な反応場を避け、より単純な反応系を設定することにより、すす生成および酸化過程の詳細を検討した。

レーザー蒸発法と超音速ジェット法を組み合わせた方法は、分子から粒子への成長過程を追跡するのに適した反応場を供給する。レーザー蒸発法は、任意のラジカルや原子を生成し、成長させることが可能であり、また、その他の分子やラジカルとの反応性についても検討することができる。超音速ジェット法は、真空中にジェットとして噴出ので、高速度な反応を停止させて活性な化学種の同定を行うことができる。そこで、本論文では高速度な連鎖反応であるすす生成過程の模擬反応場として、レーザー蒸発法と超音速ジェット法を組み合わせた方法を適用した。すすの生成に関しては、最近提案された炭素蒸気から生成する炭素クラスター経由でのすす生成を取り上げた。すすの酸化に関しては、燃焼火炎でのすす粒子の酸化過程を明らかにするために、燃焼炎から生成したすすと放電により生成した含酸素ラジカルとの反応性を検討した。

すべての測定はin situで化学種を同定するために、分光学的手法および質量分析の方法を用いた。炭素クラスターの同定にはTOF型質量分析計、微粒子の分析にはレーザー誘起ブレイクダウン法、OHラジカルの測定は共鳴吸収法を用いた。本論文で使用した測定装置はすべて自作である。

以下結果について総括する。第2章では、炭素クラスターの生成機構について検討した。レーザーで炭素棒を蒸発すると炭素蒸気( $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ が主成分)が生成し、これらがHeキャリアガスに同伴しながら反応管を通る間に大きな炭素クラスター( $C_{100}$ 以上)まで成長する。また、室温ではこれらの炭素クラスターと $H_2$ や炭化水素などの分子との反応は遅く、炭化水素ではほとんど炭素クラスターの水素化物は観測できなかった。しかし、高質量側の炭素クラスターは水素を添加すると信号強度が著しく低下したことから、 $H_2$ の存在は炭素クラスターの成長を妨げると考えられる。水素を添加したときに生成した水素化物は、水素が1個ないし2個ついたものが多く、PAHはほとんど観測されなかった。一方、炭化水素をレーザー照射により固体表面でプラズマ化し分解すると、炭素クラスターが生成した。これは、レーザープラズマ内で分解した炭素質ラジカルが炭素クラス



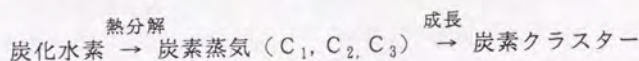
ターの前駆体として働くことを示している。また、周囲に水素が存在するにもかかわらず、クラスターの水素化物はほとんど観測されなかった。

第3章では粒子計測法の一種であるレーザー誘起ブレイクダウン法を取り上げ、超音速ビーム中に存在すると考える炭素微粒子の計測に適用した。粒子の数密度についてはブレイクダウンの起こる頻度から算出し、粒径に関してはブレイクダウンしきい値との関係から求めた。超音速ジェット内の粒子の粒径を求めると、100 nmオーダーのものが非常に多く存在し、今回の実験では約200 nmまでの粒子が測定可能であった。このような小さな粒子は、炭素蒸気が気相反応し、炭素クラスターを経由して成長したものと推定される。また、粒子の中には一部ミクロンサイズのもが存在するが、これらはレーザーにより炭素棒の表面からはがれ落ちる形で脱離したものと考える。

第4章では無声放電反応装置を用いて含酸素ラジカルを生成し、すすとの酸化実験を行った。2重円筒型放電器を用いた流通系のすすの酸化実験では、滞留時間3 sにおいて、約75 mg Nm<sup>-3</sup>のすすが30 mg Nm<sup>-3</sup>まで酸化した。また、COの濃度が過剰な条件ですすの酸化実験を行ったところ、すすの減少は見られなかった。これは、COとOHラジカル的高速な気相反応が、すすとOHラジカル反応を阻害したためと考えられ、OHラジカルがすすの酸化の主な化学種であることを結論した。OHラジカルによるすすの酸化の反応性を評価するために、共鳴吸収法によってOHラジカル濃度を測定し、放電場内のすすの酸化シミュレーションを行なった。その結果によると、Fenimore (1969) が提案している反応効率0.1の値を用いると、実験でのすすの減少量を説明できた。

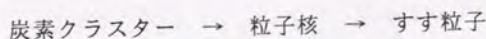
以上の実験結果から、すすの生成および酸化機構について考えてみる。レーザー蒸発法は固体表面上に超高温場を形成することから、池上(1990)が指摘しているように炭素クラスターの熱力学的安定性が優位になる。実験において周囲に水素や炭化水素が存在しても、炭素クラスターの濃度は水素化物よりも優位を占める。また、水素や炭化水素、さらに、それらが分解して生成したラジカルなどが固体表面に生成しているにもかかわらず、炭素クラスターの成長はすばやく進む(水素を共存させると、高質量側のクラスターの生成は阻害される)。すすの生成における前駆物質

の必要条件は、(1) 反応温度において熱力学的に安定であること、  
(2) すずへの成長反応が他の反応よりも速く進むことである。したがって、高温場においてはこの2つの条件を炭素クラスターは十分に満たしていることになる。さらに重要なことは、炭化水素の分解生成物から、炭素クラスターが高速に生成することである。この結果は、



の経路が、すず生成において可能であることを示している。

次に、炭素クラスターが核となりすず粒子まで成長するか否かをLIB法で確かめた。それによると、100nmオーダー(すずとしてはかなり大きい)、LIB法の粒径測定信頼性から、大体のオーダーとして考えるべきである。)の炭素粒子が観測されたことから、



の成長が明らかとなった。また、これらの粒子は400 $\mu$ sという短い時間に生成することから、火炎中のすずの生成よりも、10倍以上速い成長速度を有している。火炎内では他の化学種によって成長反応が阻害されるので、10倍速いことに問題はない。実際、水素を添加した実験では高質量の炭素クラスターの成長は阻害されている。

以上の考察より、衝撃波管のような瞬時に高温になる反応系でのすず生成には、炭素クラスターを経由した反応経路も考える必要があると考える。また、Gerhardt (1987, 1989) らは、火炎中の炭素クラスターイオンは小さなすず粒子から脱離して生成すると考えているが、我々の結果では炭素質ラジカルからの気相成長による、炭素クラスターの生成の可能性も十分あると考える。実際の高温火炎場において、炭素クラスターを生成し得るだけの炭素蒸気(C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>)が存在するか、現在のところは不明である。レーザー蒸発により主に生成するC<sub>3</sub>については、火炎のスペクトル分析では極めて微量しか存在しない。C<sub>2</sub>に関しても、火炎の予熱部ではC<sub>2</sub>の吸収スペクトルが見られないことから、C<sub>2</sub>は熱分解より直接生成するの



ではなく、その後の反応により生成すると考えられる。したがって、 $C_2$ から炭素クラスターを生成するには、それだけの炭素フラックスを供給する $C_2$ 生成反応を見出さなければならない。Jensen (1974) は、 $C_2H + H \rightarrow C_2 + H_2$ の反応を予測しているが、速度的な問題が残されている。したがって、今回提案した炭素クラスター経由のすす生成機構は、火炎内のすすの生成機構に適用するには、まだまだ多くの問題を抱えている。

火炎内のすすの生成を探る上で、酸化過程を理解することは重要である。火炎中においてのすすの酸化は、酸素分子以外の活性な含酸素化学種が重要であるが、その検討は十分なされていない。特に、OHラジカルとすすの反応においては火炎で行なわれた実験での反応確率に比べ、真空中で放電によって行なった実験では反応確率が2桁ほど低い値を示している。この原因をすす表面状態の違いと考え、火炎中からのすすをそのまま流通して用い、かつ、常圧で放電を行ない、すすの酸化実験を行なった。その結果、火炎内と同じ反応確率の値を得た。また、OHラジカルとすすの反応には活性化エネルギーが小さいことから、低温でも十分にすすの酸化が可能である。したがって、今回提案した無声放電器によるすすの低減法はディーゼルエンジンの後処理技術の1つとして十分魅力がある。

すすの研究は奥が深く、本研究のみではその全貌を明らかにすることはできない。しかし、火炎という反応場から離れ、個々の過程を新しい手段により解析したことは十分に意義があり、今後より詳細な情報を提供できると考える。最終的には、すすの前駆体の生成速度および各素反応の速度論的情報を与えることができれば、計算機シミュレーションの発達と合い重なって、火炎内のすすの生成過程が解明できると考える。



## 参考文献

A :

阿知波 : 真空-特集号「クラスター」-、vol. 35、p. 741 (1992)

アルバック : 真空ハンドブック-改訂版Ⅲ-、p. 117 (1989)

Armstrong, R. L. : J. Appl. Phys., vol. 56, p. 2142 (1984)

B :

Bauer, S. H. and D. J. Frurip: J. Phys. Chem., vol. 81, p. 1015 (1977)

Bauer, S. H., C. F. Wilcox, Jr. and R. Steven: J. Phys. Chem., vol. 82, p. 58 (1978)

Baulch, D. L., D. D. Drysdale, D. G. Horne, and A. C. Lloyd: Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions, Butterworths, Vol. 1 (1972); Vol. 2, 1973; Vol. 3 (1976)

Beck, S. M. : J. Chem. Phys., vol. 90, p. 6306 (1989)

Benson, S. W. : Thermochemical Kinetics, John Wiley & Sons Inc. (1968)

C :

Calcote, H. F. : Combust. Flame, vol. 42, p. 215 (1981)

Chylek, P., M. A. Jarzembski, N. Y. Chou and R. G. Pinnick: Appl. Phys. Lett., vol. 49, p. 1475 (1986)

Chylek, P., M. A. Jarzembski, V. Sribastava and R. G. Pinnick: Appl. Opt., vol. 29, p. 2303 (1990)

Cole, J. A., J. D. Bittner, J. P. Longwell and J. B. Howard: Combust. Flame, vol. 56, p. 51 (1984)

Colket, M. B. : Tenty-First Symposium (International) on Combustion, p. 851, The Combustion Institute (1986)

Cox, D. M., K. C. Reichmann nad A. Kaldor: J. Chem. Phys., vol. 88, p. 1588 (1988)

Creasy, W. R. and J. T. Brenna: Chem. Phys., vol. 126, p. 453 (1988)

Creasy, W. R. : J. Chem. Phys., vol. 92, p. 7223 (1990)

D :

Diederich, F., R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, K. C. Khemani and A. Koch: Science, vol. 252, p. 548 (1991)

Docchio, F., P. Regondi, M. R. C. Capon and J. Mellerio: Appl. Opt., vol. 27, p. 3669 (1988)

Donnet, J. B. and A. Voet: Carbon Black - Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement, Marcel Dekker Inc. (1976)

E :

Ebert, L. B. and J. C. Scanlon: Energy & Fuels, vol. 2, p. 438 (1988)

Ebert, L. B. : Science, vol. 247, p. 1468 (1990)

F :

- Fenimore, C. P. and G. W. Jones: J. Phys. Chem., vol. 71, p. 593 (1967)  
 Fenimore, C. P. and G. W. Jones: Combust. Flame, vol. 13, p. 303 (1969)  
 Frederick, W. L., J. B. Howard and J. P. Longwell: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, p. 323, The Combustion Institute (1988)  
 Frenklach, M., D. W. Clary, D. W. Gardiner, Jr. and S. E. Stein: Twentieth Symposium (International) on Combustion, p. 887, The Combustion Institute (1984)  
 Frenklach, M., D. W. Gardiner, Jr. and S. E. Stein: Twenty-First Symposium (International) on Combustion, p. 1067, The Combustion Institute (1986)  
 Frenklach, M., T. Yuan and M. K. Ramachandra: Energy & Fuels, vol. 2, p. 462 (1988)  
 Frenklach, M. and H. Wang: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p. 1559, The Combustion Institute (1990)

G :

- Gerhardt, P., S. Löffler and K. H. Homann: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, p. 395, The Combustion Institute (1988); Chem. Phys. Lett., vol. 137, p. 306 (1987)  
 Glassman, I.: Twenty-Second Symposium (International) on Combustion, p. 295, The Combustion Institute (1988)  
 Graham, S. C.: Sixteenth Symposium (International) on Combustion, p. 663, The Combustion Institute (1977)

H :

- Hammond, G. S. and V. J. Kuck: Fullerenes -Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters-, ASC Symposium Series 481 (1991)  
 Harris, S. J., A. M. Weiner and R. J. Blint: Combust. Flame, vol. 72, p. 91 (1988)  
 Haufler, R. E., J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, and R. E. Smalley: J. Phys. Chem., vol. 94, p. 8634 (1990)  
 Haynes, B. S. and H. G. Wagner: Prog. Energy Combust. Sci., vol. 7, p. 229 (1981)  
 Heath, J. R., Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel and R. E. Smalley: J. Chem. Phys., vol. 83, p. 5520 (1985)  
 Heath, J. R.: Fullerenes -Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters-, p. 1, Edited by Hammond, G. S. and Kuck, V. J., ASC Symposium Series 481 (1991)  
 Hebard, A. F., M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. M. Palstra, A. P. Ramirez, and A. R. Kortan: Nature, vol. 350, p. 600 (1991)  
 Homann, K. H.: Combust. Flame, vol. 11, p. 265 (1967)



- Homann, K. H. and H. Gg. Wagner: *Proc. R. Soc. Ser. A*, vol. 307, p. 141 (1968)
- Howard, J. B., J. T. McKinnon, Y. Makarovsky, A. L. Lafleur and M. E. Johnson: *Nature*, vol. 352, p. 136 (1991)
- I :
- 池上: シンポジウム「燃焼機構の解明と制御」資料集、p. 35、重点領域研究「燃焼機構」、(1990)
- Iijima, S.: *Nature*, vol. 354, p. 6348 (1991)
- J :
- Jensen, D. E.: *Proc. Roy. Soc.*, vol. 333, p. 375 (1974)
- K :
- 梶本編: クラスターの化学、培風館 (1992)
- 木下: 東京大学工学部反応化学学科、修士論文 (1992)
- Kieffer, L. J.: *Atom. Data*, 1, pt. tt. 1, 19 (1969)
- Kitamori, T., K. Yokose, K. Suzuki, T. Sawada and Y. Gohshi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 27, p. L983 (1988)
- Kitamori, T., K. Yokose, M. Sakagaki and T. Sawada: *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, p. L195 (1989)
- Kr ätschmer, W., L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: *Chem. Phys. Lett.*, vol. 170, p. 167 (1990); *Nature*, vol. 347, p. 354 (1990)
- Kroll, N. and K. M. Watson: *Phys. Rev. A*5, p. 1883 (1972)
- Kroto, H. W., J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: *Nature*, vol. 318, p. 162 (1985)
- Kroto, H. W.: *Science*, vol. 242, p. 241 (1988)
- Kroto, H. W.: *Pure & Appl. Chem.*, vol. 62, p. 407 (1990)
- Kroto, H. W., A. W. Allaf and S. P. Balm: *Chem. Rev.*, vol. 91, p. 1213 (1991)
- L :
- Lee, K. B., M. W. Thring and J. M. Beer: *Combust. Flame*, vol. 6, p. 137 (1962)
- Leider, H. R., O. H. Krikorian and D. A. Young: *Carbon*, vol. 11, p. 555 (1973)
- Lencioni, D. E.: *Appl. Phys. Lett.* vol. 25, p. 15 (1974)
- Lineman, D. N., K. V. Somayajula, A. G. Sharkey and D. M. Hercules: *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 5025 (1989)
- M :
- 村山: 日本機械学会誌、vol. 95, p. 394 (1992)
- 茂木: 群馬大学工学部化学工学科、修士論文 (1989)
- Millikan, R. C. and W. I. Foss: *Combust. Flame*, vol. 6, p. 210 (1962)
- Mulcahy, M. F. R. and B. C. Young: *Carbon*, vol. 13, p. 115 (1975)
- N :
- 名武、吉原、池上: 第28回燃焼シンポジウム(水上)、p. 446 (1990)



Nagle, J. and R.F. Strickland-Constable: Proc. of the Fifth Carbon Conf. I, p. 154 (1962)

O :

O'Brien, S.C., S.C. Heath, R.F. Curl and R.E. Smalley: J. Chem. Phys., vol. 88, p. 220 (1988)

O'Keefe, A., M. Ross and J.T. Brenna: Chem. Phys. Lett., vol. 130, p. 17 (1986)

P :

Palmer, H.B. and C.F. Cullis: Chemistry and Physics of Carbon (P.L. Walker, Jr. and A. Trower, Eds.), vol. 14, p. 265, Marcel Dekker, New York (1965)

Park, C. and J.P. Appleton: Combust. Flame, vol. 20, p. 369 (1973)

Pinnick, R.G., P. Chylek, M.A. Jarzembki, V. Srivastava, G. Fernandez, J.D. Pendleton and A. Biswas: Appl. Opt., vol. 27, p. 987 (1988)

Pitzer, K.S. and E. Clementi: J. Am. Chem. Soc., vol. 81, p. 4477 (1959)

Pradel, P., P. Monchicourt, J.J. Laugagne, M. Perdrix and G. Watel: Chem. Phys. Lett., vol. 158, p. 412 (1985)

R :

Raghavachari, K. and J.S. Kinkley: J. Chem. Phys., vol. 87, p. 2191 (1987)

Reilly, J.P. and K.I. Kompa: J. Chem. Phys., vol. 73, p. 5468 (1980)

Rohlfing, E.A., D.M. Cox and A. Kaldor: J. Chem. Phys., vol. 81, p. 3322 (1984)

Rohlfing, E.A.: J. Chem. Phys., vol. 89, p. 6103 (1988)

Rosner, D.E. and H.D. Allendorf: Carbon, vol. 3, p. 153 (1965)

S :

桜井: 東京大学工学部化学工学科、卒業論文 (1992)

定方、原野、湯浅、佐藤、重久: 化学工学論文集、第15巻、p. 719 (1989)

柴山、小泉、青木: 日本機械学会誌、vol. 34, p. 769 (1968)

静電気学会: 静電気ハンドブック、p. 210、オーム社 (1981)

Siegla, D.C. and G.W. Smith: Particulate Carbon - Formation During Combustion, Plenum Press (1981)

Smith, D.C.: Appl. Phys. Lett., vol. 19, p. 405 (1971)

Smith, D.C.: J. Appl. Phys., vol. 48, p. 2217 (1977)

So, H.Y. and C.L. Wilkins: J. Phys. Chem., vol. 93, p. 1184 (1989)

Stein, S.E.: J. Phys. Chem., vol. 82, p. 566 (1978)

Stein, S.E. and A. Fahr: J. Phys. Chem., vol. 89, p. 3714 (1985)

Stein, S.E., J.A. Walker, M.M. Suryan, and A. Fahr: Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, p. 85, The Combustion Institute (1990)

T :

谷垣勝巳、菊池耕一、阿知波洋次、入山啓治: フラーレン、産業図書 (1992)

- Tanigaki, K., T. W. Ebbesen, S. Saito, J. Mizuki, J. S. Tsai, Y. Kubo and S. Kuroshima: *Nature*, vol. 352, p. 222 (1991)
- Taylor, R., J. P. Hare, A. K. Abdul-Sada and H. W. Kroto: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 20, p. 1423 (1990)
- Thomas, A.: *Combust. Flame*, vol. 6, p. 46 (1962)
- Trevor, D. J., D. M. Cox, K. C. Reichmann, R. O. Brickman and A. Kaldor: *J. Chem. Phys.*, vol. 91, p. 2598 (1987)

W :

- 若林 : 第 8 回化学反応討論会講演要旨集 (三重)、p. 197 (1992)
- 和田 : 第 8 回化学反応討論会講演要旨集 (三重)、p. 99 (1992)
- Wakabayashi, T. and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.*, vol. 190, p. 465 (1992)
- Wagner, H. Gg. and F. Zabel: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 78, p. 705 (1974)
- Weltner, W. Jr. and R. J. Van Zee: *Chem. Rev.*, vol. 89, p. 1713 (1989)
- Westmoreland, P. R., A. M. Dean, J. B. Howard, and J. P. Longwell: *J. Phys. Chem.*, vol. 93, p. 8171 (1989)
- Wicke, B. G., C. Wong and K. A. Grady: *Combust. Flame*, vol. 66, p. 37 (1986)
- Wicke, B. G. and K. A. Grady: *Combust. Flame*, vol. 69, p. 185 (1987)
- Wright, F. J.: *Fifteenth Symposium (International) on Combustion*, p. 1449, The Combustion Institute (1974)

Z :

- Zellner, R.: *J. Chem. Phys.*, vol. 83, p. 18 (1979)
- Zhang, Q. L., S. C. O'Brien, J. R. Heath, Y. Lin, R. F. Curl, H. W. Kroto and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, vol. 90, p. 525 (1986)



