

## ディーゼル機関の運転条件がすす粒子のナノ構造と酸化反応性に及ぼす影響\*

林田 和宏<sup>\*1</sup>, 宇野 昌行<sup>\*2</sup>, 石谷 博美<sup>\*1</sup>

## Effect of Engine Operating Conditions on Nanostructure and Oxidation Reactivity of Soot Particles from Diesel Engine

Kazuhiro HAYASHIDA<sup>\*1</sup>, Masayuki UNO and Hiromi ISHITANI<sup>\*1</sup> Kitami Institute of Technology, Dept. of Mechanical Engineering  
Koen-cho 165, Kitami, Hokkaido, 090-8507 Japan

Effect of engine operating conditions on nanostructure and oxidation reactivity of soot particles from diesel engine was investigated experimentally. The soot nanostructure, i.e., the graphitic crystallite size and the amorphous carbon content in the soot particles, was characterized by Raman spectroscopy. Oxidation reactivity of soot was evaluated by temperature-programmed oxidation (TPO). The soot Raman spectra showed that the size of graphitic crystallite in the soot increases with increasing exhaust temperature resulting from the increase of the engine load. In addition, the graphitic crystallite size of soot obtained during lower engine speed was slightly larger than that of higher engine speed of same exhaust temperature. The results of TPO indicated that the oxidation reactivity of soot decreases with the increase of graphitic crystallite size.

**Key Words** : Diesel Engine, Combustion Products, Spectroscopic Measurement, Laser, Soot, Nanostructure

## 1. 結 言

ディーゼル機関から排出される粒子状物質 (PM: Particulate matter) は, 燃料の不完全燃焼に起因して生成する有害物質である. ディーゼル PM は主にすす粒子, 可溶性有機成分 (SOF: Soluble organic fraction) およびサルフェートで構成され, その大気への放出は生体に悪影響を及ぼすと同時に地球温暖化を加速する一因ともなる. 近年はコモンレール式燃料噴射システムやターボ過給等の燃焼改善技術により, エンジンから排出される PM の大幅な低減が実現されているものの, PM 排出をゼロにすることは困難であるため, ディーゼル車にはエンジンアウートの PM を捕集するディーゼル微粒子除去フィルタ (DPF: Diesel particulate filter) が装備されている. DPF に捕集された PM は, 酸素 (O<sub>2</sub>) あるいは二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) にて連続的に酸化除去 (連続再生) されるが, 排気温度の低い機関運転条件では連続再生が成立しないため, DPF に堆積した PM を強制的に酸化処理 (強制再生) する必要がある. 強制再生は DPF を加熱昇温することで実行されるが, これには多くのエネルギーを要するため, 強制再生の回数や再生に掛かる時間が増えるほどディーゼル車の燃費に悪影響を及ぼす.

ディーゼル PM の主要成分であるすす粒子の酸化反応性は, 粒子を構成する炭素結晶子のサイズや層間距離, 屈曲度といった nm オーダーのナノ構造で異なり, グラファイト化の進んだ結晶子サイズの大きいすす粒子ほど酸化反応性が低いことが知られている<sup>(1)(2)</sup>. ディーゼル機関から排出されるすす粒子のナノ構造については, これまでに燃料性状による違い<sup>(2)(3)</sup>を調べた研究があるほか, 排気ガス再循環 (EGR: Exhaust gas recirculation) の影響<sup>(4)(5)</sup>や, 燃焼室内におけるナノ構造の変化について調べた研究<sup>(6)(7)</sup>がある. 最近では, ディーゼル噴霧火炎内で直接採取されたすす粒子のナノ構造解析も行われている<sup>(8)</sup>. 一方, 機関運転条件がすすのナノ構造に及ぼす影響についてもいくつか報告<sup>(9)-(11)</sup>が見られるものの, いずれの研究も運転条件は 3~5 条件と限定的であるうえ, 筒内に

\* 原稿受付 2013 年 5 月 29 日

<sup>\*1</sup> 正員, 北見工業大学 工学部 (〒090-8507 北海道北見市公園町 165)<sup>\*2</sup> 北見工業大学大学院 工学研究科 (現前田道路 (株))

E-mail: hayashka@mail.kitami-it.ac.jp



における燃焼経過の把握に重要な熱発生率を求めているものは少なく<sup>(11)</sup>、機関運転条件がすす粒のナノ構造に及ぼす影響については未だ不明な点が多い。

そこで本研究では、ディーゼル機関の負荷と回転速度を系統的に変化させ、各機関運転条件で排出される PM に含まれるすす粒のナノ構造をレーザラマン分光法で解析するとともに、指圧線図から熱発生率と筒内平均温度を求め、機関運転条件とその際の燃焼特性がナノ構造に及ぼす影響について詳細に調べた。レーザラマン分光法はナノ構造を直接観察することのできる高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM: High resolution transmission electron microscopy) に比べると間接的な解析手法であり、筒内平均温度についても、二色法などの火炎温度計測法に比べて得られる温度情報は間接的なものである。このように、採用した手法は間接的ではあるが、本研究は機関運転条件とナノ構造の関係を系統的に調べることを狙いとしており、各運転条件における筒内温度・滞留時間とナノ構造との関係に着目し解析を行った。さらに、赤外線加熱炉を用いて PM の昇温酸化試験 (TPO: Temperature-programmed oxidation) を行うことで、ナノ構造と PM の酸化反応性の関係についても評価した。

## 2. 実験装置および方法

### 2・1 供試機関

供試機関の主要諸元を表 1 に示す。使用したのは単気筒の水冷 4 サイクル直接噴射式 (DI: Direct injection) ディーゼル機関で、ボア 88 mm、ストローク 96 mm、排気量 618 mL、圧縮比は 17.9 である。燃料噴射ポンプはジャーク式で、噴射時期は -11 deg. ATDC である。燃料にはセタン指数 55.6 の JIS 2 号軽油を使用した。直流電気動力計で機関負荷を測定するとともに、ロータリーエンコーダと圧力センサによりクランク角 1 deg. 毎の筒内圧力を測定し、熱発生率と筒内平均温度を求めた。また、K 型熱電対を用いてエンジンアウトの排ガス温度を測定した。PM は、排気管から分岐したサンプリングラインに石英ガラス製のフィルタを設置し、フィルタ後方より吸引ポンプで排気ガスを吸引することで採取した。ポンプの吸引流量は 33 L/min で、採取量が 10  $\mu$ g となるようにポンプの吸引時間を調節した。機関運転条件 (表 2) は、800, 1200 および 1700 rpm の各回転速度で自律的に運転が可能な負荷 (正味平均有効圧 BMEP: Brake mean effective pressure) の範囲で設定した。

Table 1 Specifications of test engine

Engine type	4-stroke single cylinder water-cooled DI diesel				
Bore $\times$ Stroke	[mm]	88 $\times$ 96			
Displacement	[mL]	583			
Compression ratio		17.9			
Fuel injection pump		Jerk type			
Injection timing	[deg. ATDC]	-11			
Fuel		JIS #2 (cetane index: 55.6)			

Table 2 Engine operating conditions

Engine speed [rpm]	BMEP [MPa]				
	0.13	0.25	0.38	—	—
800	0.13	0.25	0.38	—	—
1200	0.13	0.25	0.38	0.51	—
1700	0.13	0.25	0.38	0.51	0.63

### 2・2 レーザラマン分光システム

フィルタに採取した PM に含まれるすす粒のナノ構造を解析するため、図 1 に示すレーザラマン分光システムを使用した。励起レーザ光は Ar<sup>+</sup>レーザ (NEC, GLG3202) による 488 nm の光であり、レーザから発振される

光をレーザラインフィルタに通して 488 nm 以外の光を除去し、プリズムで屈折させた後、レンズで集光してフィルタ上の PM に照射した。なお、集光したレーザ光による過度の加熱で試料が変質<sup>(12)</sup>するのを避けるため、試料はレンズの焦点距離の手前に設置した。レーザ出力は 10 mW、試料上におけるビームスポット径は約 300  $\mu\text{m}$  である。そして、レーザ光の照射で発生するすすからの後方ラマン散乱光を分光器 (HORIBA Jobin Yvon, iHR320) でスペクトルに分解し、CCD カメラ (Hamamatsu photonics, センサ部 S7031-0908, ヘッド部 C7041) で撮影した。カメラは CCD イメージセンサの縦方向のピクセルの信号を加算するラインビニングで動作させ、3000 ms の露光時間で 10 回測定したデータの平均値を求めた。分光器は Czerny-Turner 型であり、1200 grooves/mm (ブレイズ波長 500 nm) の回折格子を有する。本研究では分光器の入射スリット幅を 700  $\mu\text{m}$  に設定した。この時の波長分解能は約 1.6 nm である。また、分光器手前にノッチフィルタを設置し、強度の強いミー散乱光とレイリー散乱光を除去した。なお、ラマンスペクトルは温度依存性を有することが知られているが、本研究のビームスポット径は 300  $\mu\text{m}$  と比較的大きいことからレーザ光による試料加熱の影響は小さいと考え、温度依存性の影響については考慮しなかった。

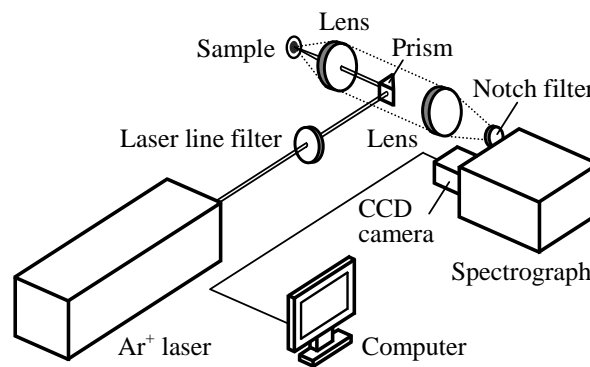


Fig. 1 Schematic illustration of the laser Raman spectroscopy system

### 2・3 PM 昇温酸化試験装置

フィルタに採取した PM の酸化反応性の評価に使用した昇温酸化試験装置の概略を図 2 に示す。赤外線ゴールドイメージ炉 (ULVAC-RIKO, RHL-P44C) の加熱部に石英ガラス管を設置し、その中に PM の付着したフィルタを丸めて納め、ガラス管内に 500 mL/min の流量で乾燥空気を流した。そして、K 型熱電対で空気温度を測定しながら、プログラム温度コントローラ (ULVAC-RIKO, TPC-5000-32-1) により室温～800  $^{\circ}\text{C}$  まで 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の条件で試料と空気を昇温加熱した。この加熱により PM を構成する SOF とすす粒子は順次酸化し、 $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  が生成する。このうち  $\text{H}_2\text{O}$  は炉の下流に設置した吸湿剤に吸着させ、 $\text{CO}$  については触媒で酸化処理して  $\text{CO}_2$  に転換させた。これらの処理で  $\text{CO}_2$  のみとなった酸化生成物を含むガスを  $\text{CO}_2$  分析計 (HORIBA, VIA-510) に導入し、加熱温度による  $\text{CO}_2$  濃度の変化から PM の酸化反応性を評価した。

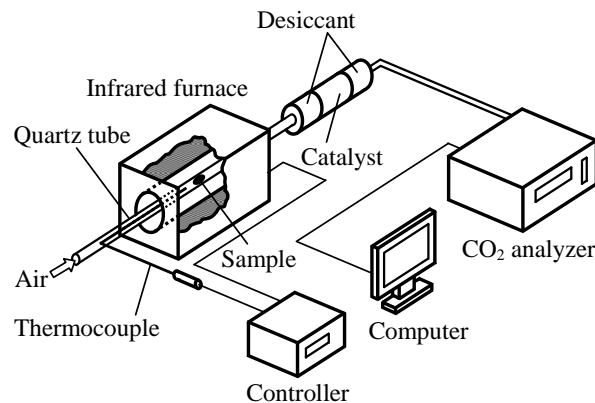


Fig. 2 Schematic illustration of the temperature-programmed oxidation system

## 2・4 ラマンスペクトルの解析

フィルタ上のPMにレーザー光を照射して得られるスペクトルの例として、回転速度 1200 rpm, BMEP 0.13 MPa の運転条件で採取したPMのスペクトルを図3に示す (Observed spectrum). このスペクトルにはバックグラウンド光が重畳しており、このようなバックグラウンド光はSOFの比較的多い軽負荷時<sup>(13)</sup>に現れた. SOFにはレーザー光の照射で蛍光を發する多環芳香族炭化水素 (PAHs: Polycyclic aromatic hydrocarbons) が含まれることから、このバックグラウンド光はPAHsのレーザー誘起蛍光 (LIF: Laser-induced fluorescence)<sup>(14)</sup>によるものと考えられる. 本研究で使用したような可視域のレーザー光によるPAHsのLIFはブロードなスペクトルを呈する<sup>(15)</sup>ことから、図3のような狭い波長範囲 ( $1000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1} = 513.036 \sim 534.994 \text{ nm}$ ) のバックグラウンド光の強度分布は直線で近似できるものとし、観測されたスペクトルにバックグラウンド光が重畳している場合は、推測されるバックグラウンド強度を差し引いたスペクトルをすすのラマンスペクトルと見なすこととした.

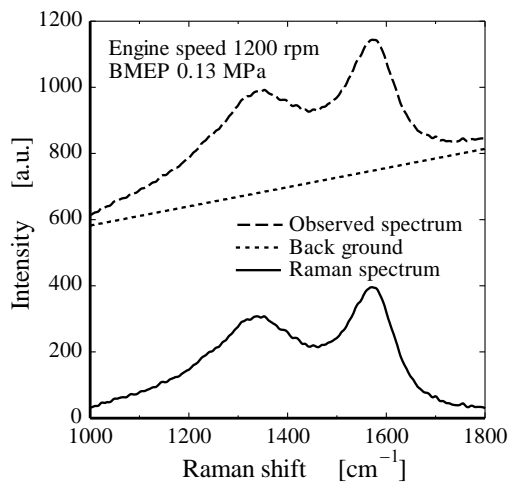


Fig. 3 Observed spectrum and Raman spectrum

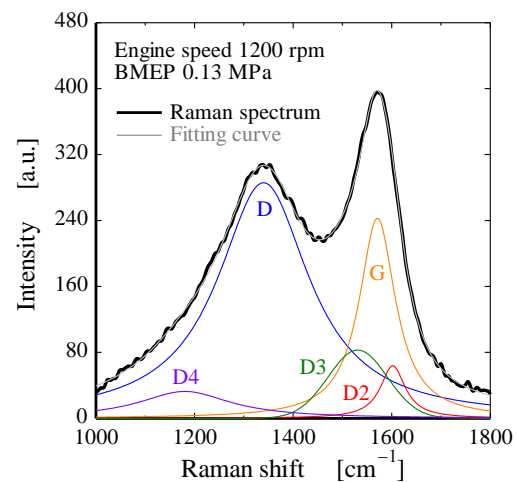


Fig. 4 Curve fitting with the five-band combination

すすのラマンスペクトルは、すすを構成する炭素系物質の振動モードの違いによる5つのバンド (Gバンド, Dバンド, D2~D4バンド) で構成されると考えられている<sup>(16)</sup>. これらのうち、Gバンドは理想的なグラファイト結晶構造の振動 ( $E_{2g}$  symmetry) によるもので、 $1580 \text{ cm}^{-1}$  付近にラマンバンドが現れる<sup>(17)</sup>. これに対し、Dバンド ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) はグラファイト構造に欠陥や乱れが存在する場合に活性となる振動モード ( $A_{1g}$  symmetry)<sup>(17)</sup> であり、D2バンド ( $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ) はグラファイト構造の欠陥や乱れで誘起される振動モード ( $E_{2g}$  symmetry)<sup>(18)</sup>, D3バンド ( $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ ) はアモルファス構造由来<sup>(19)</sup>とされ、D4バンド ( $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) については  $sp^2$ - $sp^3$  混合炭素<sup>(20)</sup>あるいは  $sp^3$ -richの構造<sup>(21)</sup>によるものと推測されているがその帰属は未だ明確ではない.

ラマンスペクトルの各バンド成分は、プロファイルフィッティングにより分離することができる. Sadezkyら<sup>(16)</sup>はバンドプロファイルを表現する関数として、G, D, D2およびD4バンドにローレンツ関数を、D3バンドにガウス関数を適用すると最適なフィッティングになることを報告しており、本研究でも同様の方法でフィッティングを行うこととした. 図4に、図3に示したラマンスペクトルのプロファイルフィッティングの結果を示す. このようにして分離したGバンドとDバンドのそれぞれのピーク強度  $I$  の比 ( $I_D / I_G$ ) は、炭素材料を構成する結晶子のサイズを反映することが知られており<sup>(17)(22)(23)</sup>, 本研究でも  $I_D / I_G$  よりすす粒子のグラファイト化度を評価することとした.

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 機関負荷がナノ構造に及ぼす影響

機関回転速度を一定 (1700 rpm) に保ちながら BMEP を変化させた場合の、各 BMEP における指圧線図、筒内平均温度および熱発生率を図5に示す. 負荷が高くなるにつれ、着火後の筒内圧と筒内温度は高くなっていく.

着火前の筒内圧と筒内温度も若干高くなるのは、主に残留ガス的高温化によるものであり、この効果で高負荷ほど着火遅れ期間が短縮するのを熱発生率より確認することができる。また、負荷が高いほど燃料噴射量が増加するため、拡散燃焼期間における熱発生率が高く、かつ後燃え期間が長期化している。

回転速度 1700 rpm において、各 BMEP で採取した PM に含まれるすすのラマンスペクトルとプロファイルフィッティングの結果を図 6 に示す。なお、すべてのスペクトルは G バンドのピーク強度で規格化されている。プロファイルフィッティングの結果より、負荷が高くなるにつれ D および D2 バンド強度が増加する一方、G バンド強度が減少する様子が確認できる。同様の傾向は 800 および 1200 rpm においても確認されている。

図 7 に BMEP による  $I_D/I_G$  の変化を示す。いずれの回転速度も、機関負荷の増加に伴い  $I_D/I_G$  が上昇することが分かる。一般の炭素材料では、 $I_D/I_G$  は結晶子サイズ  $L_a$  に反比例 ( $I_D/I_G \propto L_a^{-1}$ ) することが良く知られているが<sup>(17)</sup>、近年、この関係は結晶子サイズが小さい場合 ( $L_a < 2 \sim 3$  nm) には成り立たず、この場合  $I_D/I_G$  は  $L_a$  が大きいほど増加することが明らかにされている<sup>(22)(23)</sup>。HRTEM<sup>(2)</sup>と X 線回折 (XRD: X-ray diffraction)<sup>(4)</sup>を用いたすす粒子のナノ構造解析では、すす粒子を構成する結晶子のサイズは概ね 3 nm 未満との結果が得られていることから、図 7 に示した BMEP の増加による  $I_D/I_G$  の上昇は結晶子サイズの増加を反映したものと考えられる。

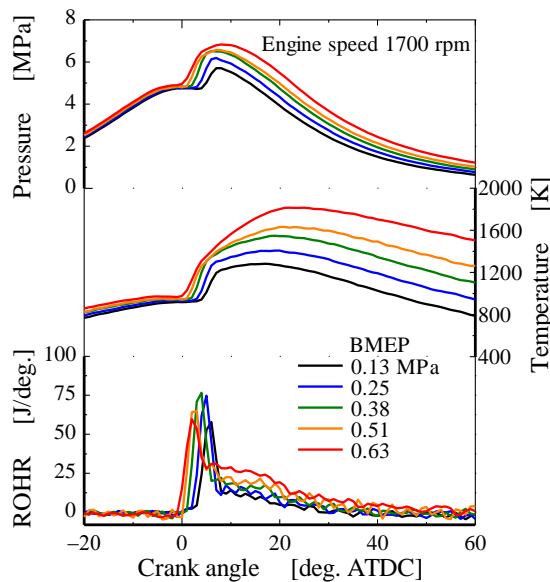


Fig. 5 In-cylinder pressure, temperature, and ROHR diagrams at 1700 rpm

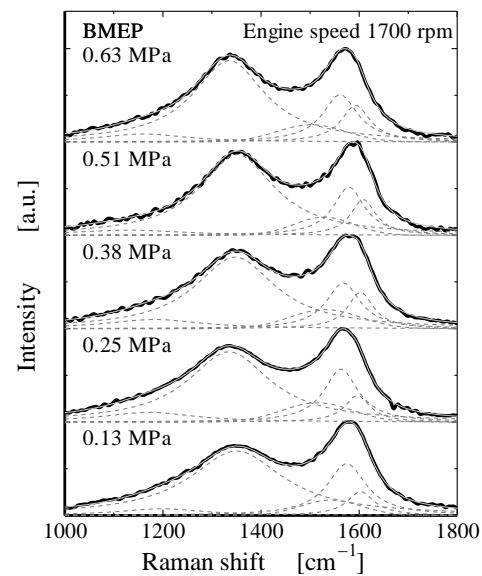


Fig. 6 Raman spectra of soot and results of curve fitting

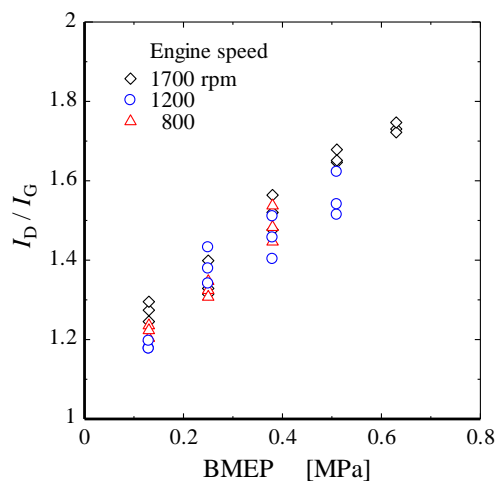


Fig. 7 Relationship between  $I_D / I_G$  and BMEP

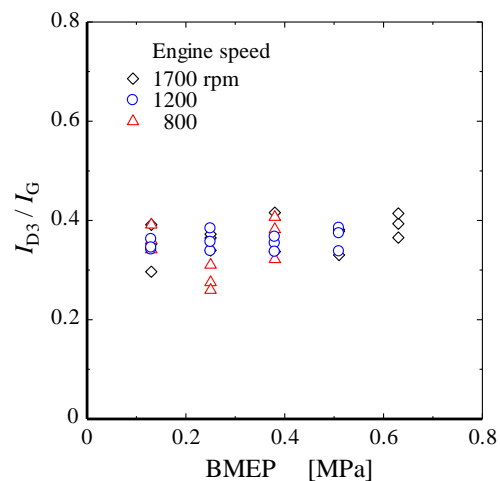


Fig. 8 Relationship between  $I_{D3} / I_G$  and BMEP

すす粒子は主に拡散燃焼期間で形成され、その一次粒子は、気相化学種とすす粒子表面との反応で成長すると考えられている<sup>(24)</sup>。負荷が高くなるほど燃料噴射量の増加に伴い表面成長に寄与する気相化学種が増加する一方、燃焼室内の酸素濃度低下とともに温度と圧力が上昇するため、一次粒子径は大きく増加するとされる<sup>(25)</sup>。表面成長の主要な反応機構に水素引き抜きアセチレン付加反応 (HACA: H-abstraction C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition) 機構<sup>(26)</sup>があるが、この機構は結晶子あるいは PAHs に六員環や五員環<sup>(27)</sup>が付加することで表面成長が進展する。したがって、高負荷ほど燃料の熱分解生成物であるアセチレンが増加するのに加え、着火遅れ期間の短縮と燃料噴射量の増加による拡散燃焼期間の長期化で結晶子がより成長するため、BMEP の増加で  $I_D / I_G$  が上昇したと解釈することができる。また、成長したすす粒子が再燃焼する後燃え期間中の筒内平均温度は機関負荷で大きく異なり、低負荷 (BMEP 0.13 MPa) と高負荷 (BMEP 0.63 MPa) とでは、高負荷の方が 600 ~ 700 K 程度高い (図 5)。運転条件にもよるが、ディーゼル噴霧火炎の火炎温度は後燃え期間中においても 2000 K 程度と高いことから<sup>(28)</sup>、アニーリング<sup>(29)</sup>あるいはシンタリング<sup>(30)</sup>によるグラファイト化の進行も  $I_D / I_G$  の上昇に寄与するものと考えられる。

図 8 に BMEP による  $I_{D3} / I_G$  の変化を示す。 $I_{D3} / I_G$  は炭素材料に含まれるアモルファス成分の割合を反映<sup>(31)</sup>するとされるが、本研究では機関負荷および回転数による明瞭な差異は認められなかった。なお、燃焼温度が比較的低い場合、すす粒子の成長は粒子表面への PAHs の凝縮とそれに続く反応によるものが支配的になるとされ<sup>(32)</sup>、このような条件下で表面成長が進行するのであれば、機関運転条件でアモルファス成分割合が変化する可能性も考えられる。しかしながら、前述の通りディーゼル燃焼は 2000 K を超える高温で進行するため、すす粒子の表面成長は HACA 機構が支配的であると推測され、図 8 はこのことを示唆するものと考えられる。

### 3・2 機関回転速度がナノ構造に及ぼす影響

熱発生率から推測される拡散燃焼開始時からの経過時間でプロットした、指圧線図と筒内平均温度、熱発生率を図 9 と図 10 に示す。図 9 は BMEP が 0.13 MPa、図 10 は BMEP が 0.38 MPa のデータをまとめたものである。いずれの負荷も、回転速度が高いほど拡散燃焼開始から熱発生率が零になるまでの時間が短い。また、拡散燃焼早期の温度については高回転の方が若干高いものの、低回転の方が温度の高い状態が長く続くことが分かる。

図 7 に示した  $I_D / I_G$  を排気温度で整理した結果を図 11 に示す。なお、この図では同一の機関運転条件で得られたデータの平均値をプロットしている。いずれの回転速度も負荷の上昇で排気温度が高くなるにつれ  $I_D / I_G$  が上昇しており、前述の通り熱分解生成物濃度と燃焼温度がグラファイト化の進行に強く影響するものと考えられる。回転速度の比較をすると、同じ排気温度でも回転速度が低い方が  $I_D / I_G$  がやや高い値を示す傾向が認められる。これは、回転速度が低いほど拡散燃焼とそれに続く後燃え期間が長くなるためと理解できる。

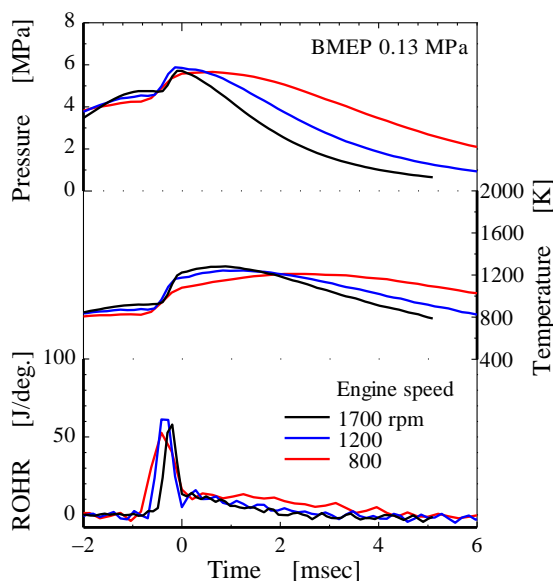


Fig. 9 In-cylinder pressure, temperature, and ROHR diagrams at BMEP 0.13 MPa

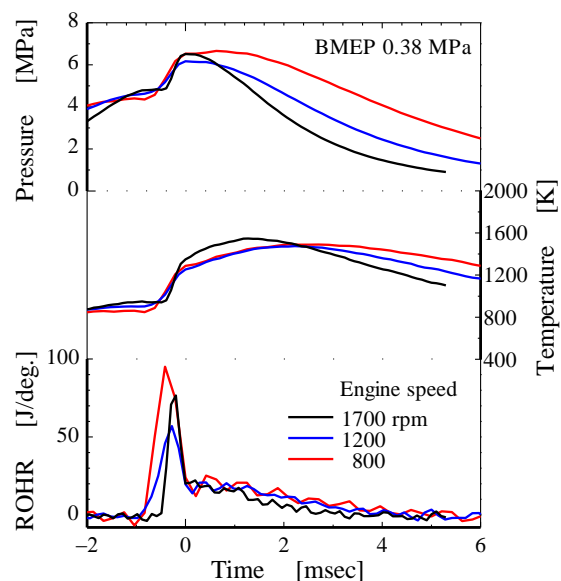


Fig. 10 In-cylinder pressure, temperature, and ROHR diagrams at BMEP 0.38 MPa

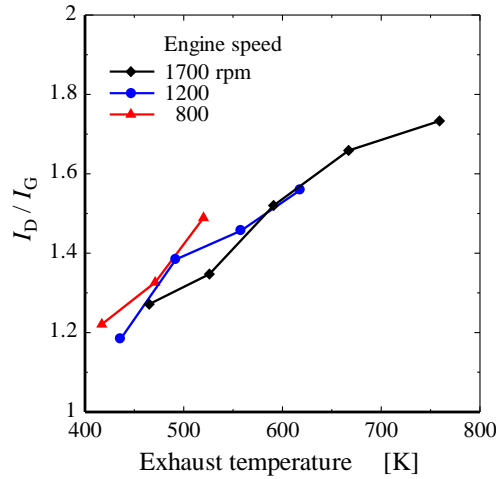


Fig. 11 Relationship between  $I_D / I_G$  and exhaust temperature

### 3・3 ナノ構造が酸化反応性に及ぼす影響

各機関運転条件で採取したPMの酸化反応性をTPOで評価した。図12～14にSOFとすす粒子の酸化によるCO<sub>2</sub>生成濃度と加熱温度の関係を示す。なお、CO<sub>2</sub>濃度は最大値で規格化している。ほとんどのPMで370～520 K

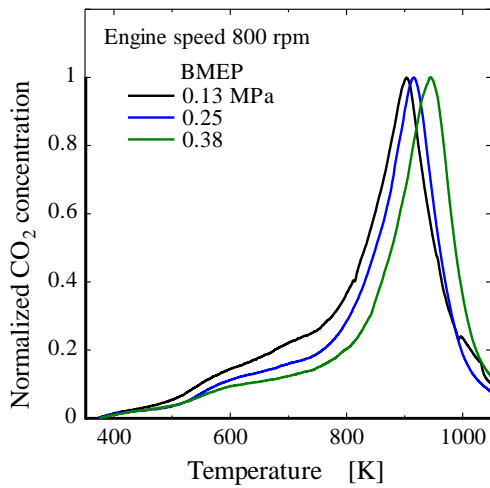


Fig. 12 TPO profiles for PM sampled under 800 rpm

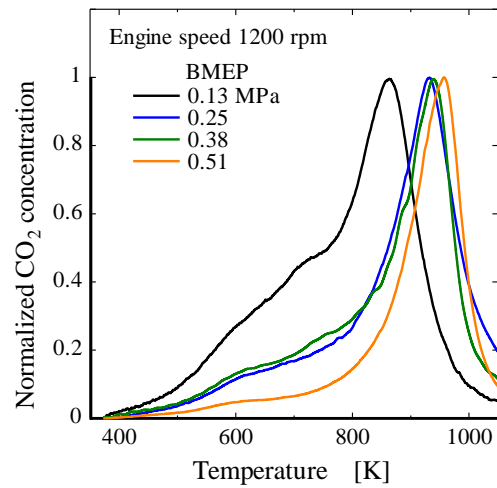


Fig. 13 TPO profiles for PM sampled under 1200 rpm

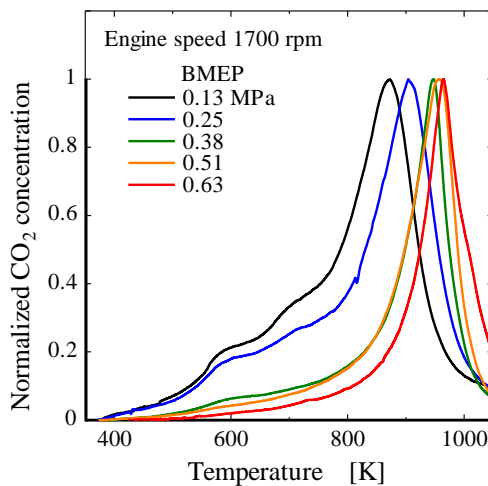


Fig. 14 TPO profiles for PM sampled under 1700 rpm

にかけて  $\text{CO}_2$  濃度の緩やかな上昇が見られるが、これは SOF に由来するものと考えられる。しかしながら、このような低い温度で触媒の助けなしに SOF が酸化するとは考えにくく、加熱を受けてすす粒子から脱離した SOF が加熱炉下流の触媒で酸化したと考えるのが妥当である。520 K を超えると  $\text{CO}_2$  濃度の上昇率が増加しており、加熱炉内で SOF が酸化され始めたことを示唆するものと思われる。また、この時、負荷が低いほど  $\text{CO}_2$  濃度が高いのは、PM に占める SOF の割合が低負荷ほど増加<sup>(33)</sup>することに対応すると理解できる。

800 K 付近からの  $\text{CO}_2$  の急激な上昇はすす粒子の主だった酸化を表すものと考えられる。すす粒子は大きさが数 nm 程度のグラファイト結晶子とアモルファスな構造の炭素で構成されるが<sup>(3)</sup>、後者については酸化反応性が高い<sup>(4)</sup>ため、800 K 付近から始まる主要な酸化よりも低い温度で酸化している可能性もある。 $\text{CO}_2$  濃度がピークを迎える温度は PM によって異なり、いずれの回転速度も高負荷ほどその温度が高温側にシフトしているのは、すす粒子を構成するグラファイト結晶子の大きさが影響していると考えられる。すなわち、グラファイト結晶子の酸化はベール面（炭素六角網平面）では生じにくく、エッジ面（炭素六角網側端）から進行するため<sup>(1)</sup>、結晶子サイズが大きいくほど酸化に要する時間が長くなるためと解釈できる。また、800 K 以下の  $\text{CO}_2$  濃度が比較的高い PM（回転速度 1200 rpm: BMEP 0.13 MPa および回転速度 1700 rpm: BMEP 0.13, 0.25 MPa）については、 $\text{CO}_2$  濃度がピークに達する温度が特に低いが、これは、SOF の酸化熱ですす粒子の酸化が促進されたためと考えることができる。

Ferrari と Robertson<sup>(22)</sup>は炭素材料の結晶子サイズ  $L_a$  が微小である場合 ( $L_a < 2$  nm)、 $I_D / I_G$  は  $L_a^2$  に比例 ( $I_D / I_G \propto L_a^2$ ) するとし、この時の関係式を Zickler ら<sup>(34)</sup>が次の通り示している。

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda_L)}{8} L_a^2 \quad (1)$$

$C(\lambda_L)$  はレーザ光の波長  $\lambda_L$  で変化する係数であるが、Matthews ら<sup>(35)</sup>は  $400 \text{ nm} < \lambda_L < 700 \text{ nm}$  の範囲内では次の関係が成り立つとしている。

$$C(\lambda_L) \approx C_0 + C_1 \lambda_L \quad (2)$$

ここで、 $C_0 = -12.6 \text{ nm}$ 、 $C_1 = 0.033$  である。

図 11 に示した  $I_D / I_G$  の値を用い、式 (1)、(2) より求めた結晶子サイズと  $\text{CO}_2$  濃度がピークに達する温度の関係を図 15 に示す。なお、SOF の割合が比較的多いと思われる PM（回転速度 1200 rpm: BMEP 0.13 MPa および回転速度 1700 rpm: BMEP 0.13, 0.25 MPa）については、前述の通り SOF の酸化熱の影響が大きいと考えられることからプロットから外している。 $L_a$  の大きな PM ほど  $\text{CO}_2$  濃度がピークに達する温度が高くなっており、結晶子の酸化がエッジ面から進行することを裏付けるものと考えられる。

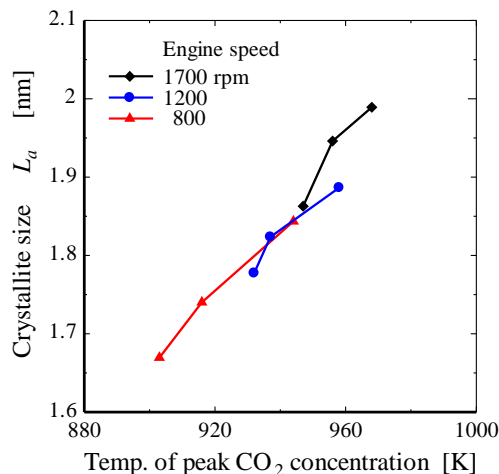


Fig. 15 Relationship between  $L_a$  and temperature of peak  $\text{CO}_2$  concentration



#### 4. 結 語

ディーゼル機関の負荷と回転速度を変化させ、各機関運転条件で排出されるPMのすす粒子のナノ構造をレーザラマン分光法で解析した。また、昇温酸化試験より、PMのナノ構造と酸化反応性の関係性を評価した。以下に得られた主な知見を示す。

- (1) すす粒子からのラマンスペクトルをプロファイルフィッティングにより5つのバンド成分に分解したところ、GバンドとDバンドのピーク強度比 ( $I_D/I_G$ ) は高負荷ほど増加することが分かった。すす粒子を構成する炭素結晶子のサイズは3 nm未満と仮定すると、この  $I_D/I_G$  の増加は結晶子サイズの増加を表すと言える。
- (2)  $I_D/I_G$  はエンジンアウトの排気温度が高いほど高い値を示した。また、同じ排気温度でも回転速度が低い方が  $I_D/I_G$  がやや高い値を示す傾向が確認された。
- (3) GバンドとD3バンドのピーク強度比 ( $I_{D3}/I_G$ ) については、負荷および回転速度による明瞭な差異は認められず、機関運転条件がアモルファス炭素成分の増減に及ぼす影響が小さいことが示唆された。
- (4) フィルタに採取したPMの昇温酸化試験を行ったところ、高負荷で採取したPMほど酸化生成物であるCO<sub>2</sub>濃度がピークを迎える温度が高くなった。
- (5)  $I_D/I_G$  より結晶子サイズを求め、昇温酸化試験でCO<sub>2</sub>濃度がピークに達する温度との関係を調べたところ、結晶子サイズが大きいほどCO<sub>2</sub>濃度がピークに達する温度が高くなることが分かった。

#### 謝 辞

本研究は、公益財団法人 日揮・実吉奨学会による助成のもと実施された。ここに心より謝意を表す。また、一部はJSPS 科研費 22760141の助成によるものである。なお、本研究の遂行には、北見工業大学学生 近江谷徳彰君（現：株式会社アウトソーシングテクノロジー）と柴田学君（現：北海道旅客鉄道株式会社）の協力を得た。あわせて謝意を表す。

#### 文 献

- (1) Vander Wal, R.L., and Tomasek, A.J., "Soot Oxidation: Dependence upon Initial Nanostructure", *Combustion and Flame*, Vol. 134, No. 1-2 (2003), pp. 1-9.
- (2) Yehliu, K., Vander Wal, R.L., Armas, O., and Boehman, A.L., "Impact of Fuel Formulation on the Nanostructure and Reactivity of Diesel Soot", *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 12 (2012), pp. 3597-3606.
- (3) Vander Wal, R.L., and Mueller, C.J., "Initial Investigation of Effects of Fuel Oxygenation on Nanostructure of Soot from a Direct-Injection Diesel Engine", *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 6 (2006), pp. 2364-2369.
- (4) Al-Qurashi, K., and Boehman, A.L., "Impact of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on the Oxidative Reactivity of Diesel Engine Soot", *Combustion and Flame*, Vol. 155, No. 4 (2008), pp. 675-695.
- (5) Al-Qurashi, K., Lueking, A.D., and Boehman, A.L., "The Deconvolution of the Thermal, Dilution, and Chemical Effects of Exhaust Gas Recirculation (EGR) on the Reactivity of Engine and Flame Soot", *Combustion and Flame*, Vol. 158, No. 9 (2011), pp. 1696-1704.
- (6) 藤原康博, 登坂茂, 村山正, 太田紘, "ディーゼル機関において生成されるすす粒子の構造", 日本機械学会論文集 B編, Vol. 55, No. 518 (1989), pp. 3251-3254.
- (7) Li, Z., Song, C., Song, J., Lv, G., Dong, S., and Zhao, Z., "Evolution of the Nanostructure, Fractal Dimension and Size of In-Cylinder Soot during Diesel Combustion Process", *Combustion and Flame*, Vol. 158, No. 8 (2011), pp. 1624-1630.
- (8) Sakai, M., Iguma, H., Kondo, K., and Aizawa, T., "Nanostructure Analysis of Primary Soot Particles Directly Sampled in Diesel Spray Flame via HRTEM", *SAE Paper*, No. 2012-01-1722 (2012).
- (9) Nishizawa, T., Akama, H., Kimura, S., Kitagawa, H., and Tosaka, S., "Study of the Combustion Mechanism of Diesel Particulate Matter", *SAE Paper*, No. 2007-01-3613 (2007).

- (10) Lapuerta, M., Oliva, F., Agudelo, J.R., and Boehman, A.L., "Effect of Fuel on the Soot Nanostructure and Consequences on Loading and Regeneration of Diesel Particulate Filters", *Combustion and Flame*, Vol. 159, No. 2 (2012), pp. 844-853.
- (11) Lu, T., Cheung, C.S., and Huang, Z., "Effects of Engine Operating Conditions on the Size and Nanostructure of Diesel Particles", *Journal of Aerosol Science*, Vol. 47, (2012), pp. 27-38.
- (12) Hu, L., Wang, S., Zhang, B., and Zeng, Y., "Structural Changes in Soot Particles Induced by Diode Laser Irradiation", *Carbon*, Vol. 44, No. 9 (2006), pp. 1725-1729.
- (13) 開米建仁, 常本秀幸, 石谷博美, "小型直接噴射式ディーゼル機関の排出未燃分および微粒子の特性 (第1報, 圧縮端温度・圧力の影響)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 64, No. 628 (1998), pp. 4285-4291.
- (14) Hayashida, K., Amagai, K., Satoh, K., and Arai, M., "Experimental Analysis of Soot Formation in Sooting Diffusion Flame by Laser-Induced Emissions", *Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol. 128, No. 2 (2006), pp. 241-246.
- (15) Miller, J.H., Mallard, W.G., and Smyth, H.C., "The Observation of Laser-Induced Visible Fluorescence in Sooting Diffusion Flames", *Combustion and Flame*, Vol. 47, (1982), pp. 205-214.
- (16) Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R., and Pöschl, U., "Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information", *Carbon*, Vol. 43, No. 8 (2005), pp. 1731-1742.
- (17) Tuinstra, F., and Koenig, J.L., "Raman Spectrum of Graphite", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 53, No. 3 (1970), pp. 1126-1130.
- (18) Escribano, R., Sloan, J.J., Siddique, N., Sze, N., and Dudev, T., "Raman Spectroscopy of Carbon-Containing Particles", *Vibrational Spectroscopy*, Vol. 26, No. 2 (2001), pp. 179-186.
- (19) Jawhari, T., Roid, A., and Casado, J., "Raman Spectroscopic Characterization of Some Commercially Available Carbon Black Materials", *Carbon*, Vol. 33, No. 11 (1995), pp. 1561-1565.
- (20) Bacsá, W.S., Lannin, J.S., Pappas, D.L., and Cuomo, J.J., "Raman Scattering of Laser-Deposited Amorphous Carbon", *Physical Review B*, Vol. 47, No. 16 (1993), pp. 10931-10934.
- (21) Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H., and Silva, S.R.P., "Raman Spectroscopy on Amorphous Carbon Films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 80, No. 1 (1996), pp. 440-447.
- (22) Ferrari, A.C., and Robertson, J., "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon", *Physical Review B*, Vol. 61, No. 20 (2000), pp. 14095-14107.
- (23) Lucchese, M.M., Stavale, F., Martins Ferreira, E.H., Vilani, C., Moutinho, M.V.O., Capaz, Rodrigo B., Achete, C.A., and Jorio, A., "Quantifying Ion-Induced Defects and Raman Relaxation Length in Graphene", *Carbon*, Vol. 48, No. 5 (2010), pp. 1592-1597.
- (24) Xi, J., and Zhong, B.-J., "Soot in Diesel Combustion Systems", *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 29, No. 6 (2006), pp. 665-673.
- (25) Lapuerta, M., Martos, F.J., and Herreros, J.M., "Effect of Engine Operating Conditions on the Size of Primary Particles Composing Diesel Soot Agglomerates", *Journal of Aerosol Science*, Vol. 38, No. 4 (2007), pp. 455-466.
- (26) Frenklach, M., "On Surface Growth Mechanism of Soot Particles", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 26, No. 2 (1996), pp. 2285-2293.
- (27) You, X., Whitesides, R., Zubarev, D., Lester Jr., W.A., and Frenklach, M., "Bay-Capping Reactions: Kinetics and Influence on Graphene-Edge Growth", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, No. 1 (2011), pp. 685-692.
- (28) Zhao, H., and Ladommatos, N., "Optical Diagnostics for Soot and Temperature Measurement in Diesel Engines", *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, No. 3 (1998), pp. 221-255.
- (29) Emmerich, F.G., "Evolution with Heat Treatment of Crystallinity in Carbons", *Carbon*, Vol. 33, No. 12 (1995), pp. 1709-1715.
- (30) Chen, D., Zainuddin, Z., Yapp, E., Akroyd, J., Mosbach, S., and Kraft, M., "A Fully Coupled Simulation of PAH and Soot Growth with a Population Balance Model", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 34, No. 1 (2013), pp. 1827-1835.
- (31) Ivleva, N.P., Messerer, A., Yang, X., Niessner, R., and Pöschl, U., "Raman Microspectroscopic Analysis of Changes in the Chemical Structure and Reactivity of Soot in a Diesel Exhaust Aftertreatment Model System", *Environmental Science & Technology*, Vol. 41, No. 10 (2007) 3702-3707.

- (32) D'Anna, A., "Combustion-Formed Nanoparticles", *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 32, No. 1 (2009), pp. 593-613.
- (33) 開米建仁, 常本秀幸, 石谷博美, "小型直接噴射式ディーゼル機関の排出未燃分および微粒子の特性 (第3報, 燃料性状の影響)", 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 66, No. 649 (2000), pp. 2501-2506.
- (34) Zickler, G.A., Smarsly, B., Gierlinger, N., Peterlik, H., and Paris, O., "A Reconsideration of the Relationship between the Crystallite Size  $L_a$  of Carbons Determined by X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy", *Carbon*, Vol. 44, No. 15 (2006), pp. 3239-3246.
- (35) Matthews, M.J., Pimenta, M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., and Endo, M., "Origin of Dispersive Effects of the Raman  $D$  Band in Carbon Materials", *Physical Review B*, Vol. 59, No. 10 (1999), pp. R6585-R6588.
-