

ArFエキシマレーザーによるNO<sub>2</sub>の光分解に関する研究(九大院総理工<sup>1</sup>、九大先導研<sup>2</sup>、CREST<sup>3</sup>)野田 健二<sup>1</sup>、仙田 慎<sup>1</sup>、迫 寛之<sup>1</sup>、辻 剛志<sup>1,2,3</sup>、辻 正治<sup>1,2,3</sup>

## 【緒言】

自動車や発電所の排ガス中に含まれるNO<sub>x</sub>は、温室効果やオゾン層の破壊の両方に大きな影響を及ぼす。特に、NO<sub>2</sub>は呼吸器疾患、光化学スモッグ、酸性雨などを引き起こすと報告されている。現在は還元剤を用いるSCR法や乗用車に用いられる三元触媒などがNO<sub>x</sub>処理に使われているが、酸素過多の条件ではN<sub>2</sub>Oが生成、またSO<sub>x</sub>やO<sub>2</sub>の存在により触媒が被毒されるといった報告がなされている。本研究では最近N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>共存下でNO<sub>x</sub>の除去が可能な光分解プロセスの開発研究を行っている。<sup>1)</sup>本研究では193 nmにおいてNO<sub>2</sub>の光吸収係数がN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>と比較して著しく大きいことに着目し、193 nm ArFエキシマレーザーを用いた大気圧窒素、空気中でのNO<sub>2</sub>の分解プロセスに関する研究を行った。<sup>2)</sup>実験結果を光吸収係数と反応速度定数を用いたモデル計算結果と比較し、反応機構を考察した。

## 【実験】

NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合物(NO<sub>2</sub>濃度:200 ppm, 5%, O<sub>2</sub>濃度:20%)を一定量反応セル内に導入し、系内を大気圧に保った後、ArFエキシマレーザー(波長:193 nm, エネルギー:80mJ/pulse, 繰り返し周波数:5 Hz, パルス幅:10 ns)を0~45分間照射した。NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>混合物中のN<sub>2</sub>:O<sub>2</sub>比は四重極質量分析計(QMS)で決定した。レーザー照射前後のNO<sub>x</sub>濃度をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で測定し、NO<sub>2</sub>の残留率とN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NOの生成率を決定した。FT-IRの測定例を図1に示す。NO<sub>2</sub> 200 ppm/AirではNO<sub>2</sub>, NOが観測され、100 ppm/AirではN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub>が同定された。

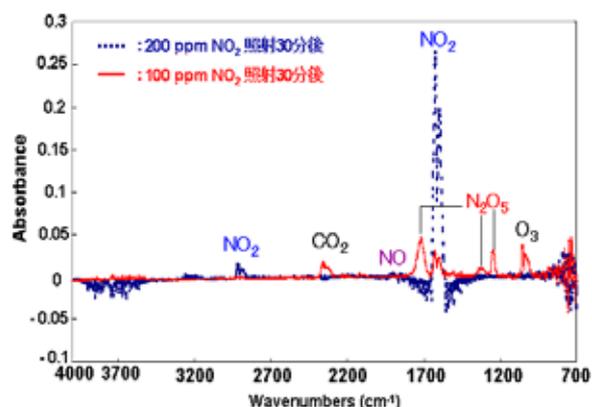


図.1 200 ppm NO<sub>2</sub>/Air中(点線)、100 ppm NO<sub>2</sub>/Air中(実線)での照射30分後のFT-IRスペクトル

## 【結果と考察】

窒素中、濃度5%と200 ppmのNO<sub>2</sub>をレーザー光分解した場合のNO<sub>2</sub>残留率およびN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO生成率の照射時間依存性を図2に、それぞれ破線と実線で示す。濃度5%の場合、NO<sub>2</sub>は主としてNOとO<sub>2</sub>に分解し、残留率は照射時間30分で窒素中77%であった。実際のプロセス中でのNO<sub>2</sub>の排出濃度に近い200 ppmでは照射時間3分でNO<sub>2</sub>はN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>まで分解され、残留率は10%に減少した。実際のNO<sub>2</sub>排ガス中には酸素も含まれ、酸素存在下でも効率よくNO<sub>2</sub>を分解する必要がある。

図3は空気中における図2に対応する測定結果である。NO<sub>2</sub>濃度5%では残留率の顕著な増加(95%)が見られるが、NO<sub>2</sub>濃度200 ppmでは残留率は60%となり、窒素中と同様にNO生成率はN<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の生成率と比べて低かった。

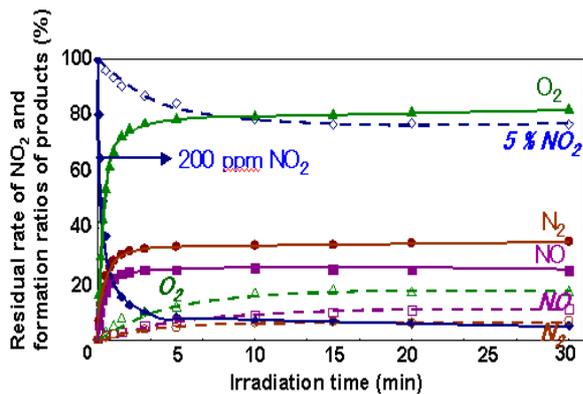


図.2 5% (破線)、200 ppm (実線) NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中の NO<sub>2</sub> 残留率と N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO 生成率の照射時間依存性

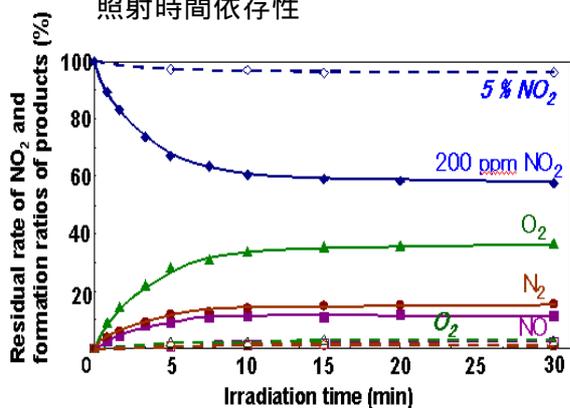


図.3 5% (破線)、200 ppm (実線) NO<sub>2</sub>/Air 中の NO<sub>2</sub> 残留率と N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO 生成率の照射時間依存性

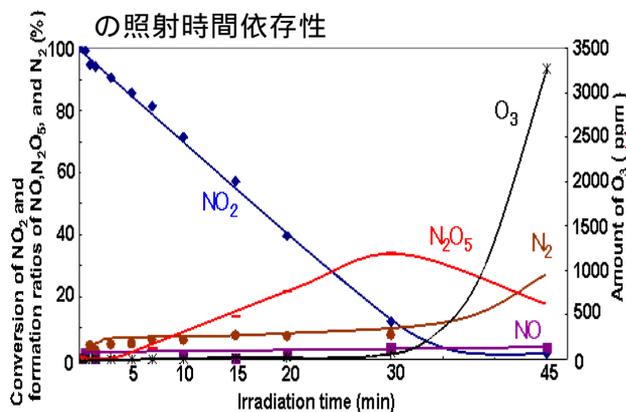
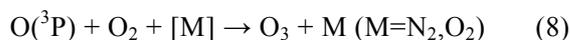
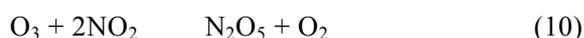


図.4 100 ppm NO<sub>2</sub>/Air 中の NO<sub>2</sub> 残留率と N<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 生成率および生成 O<sub>3</sub> 濃度の照射時間依存性

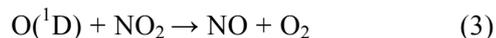
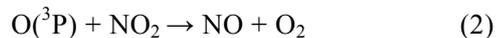
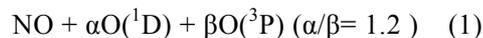
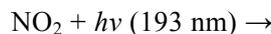
#### オゾン生成反応



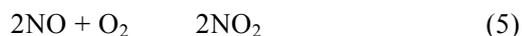
#### オゾン消失反応



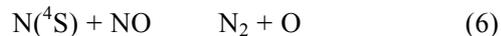
NO<sub>2</sub> の 193 nm 光分解は以下の(1)式の NO と O(<sup>1</sup>D, <sup>3</sup>P) への分解と、それによって生じる O(<sup>1</sup>D, <sup>3</sup>P) と NO<sub>2</sub> との反応(2,3)により進行すると考えられる。



O<sub>2</sub> 存在下で NO<sub>2</sub> の分解が抑制されたのは下の酸化反応が起こるためと考えられる。



低 NO<sub>2</sub> 濃度では NO が N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> まで分解するのは主に(1)-(3)で生成する振動励起 NO(X<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>; v<sup>+</sup>=1~7) が 193 nm 光を再吸収し、高励起状態へ励起後 N + O へ前期解離し、さらに下記の N(<sup>4</sup>S) の反応により NO が分解するためと考えられる。



NO<sub>2</sub> レーザー光分解過程の NO<sub>2</sub> 濃度の影響をさらに調べるために 100 ppm NO<sub>2</sub>/Air の条件下でも研究した(図 4)。100 ppm では 5%, 200 ppm では観測されなかった N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>3</sub> が確認された。空気中では NO<sub>2</sub> 濃度に依らず反応(7),(8)で各レーザーパルス後に一定量の O<sub>3</sub> が生成する。100 ppm では実際に O<sub>3</sub> と N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が観測され、200 ppm 以上では、これらが観測されなかった理由は、高 NO<sub>2</sub> 濃度では(9)式の反応で O<sub>3</sub> が O<sub>2</sub> に戻るのに対して、低 NO<sub>2</sub> 濃度では NO 濃度が低いために O<sub>3</sub> は消費されず蓄積されて高濃度となり、(10)式の NO<sub>2</sub> との三体反応で最終的に N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を与えると考えられる。

1) M. Tsuji et al., *J. Hazardous Mater.*, **108**, 189 (2004).

2) M. Tsuji, K. Noda, H. Sako, T. Hamagami, and T. Tsuji, *Chem. Lett.*, **34**, 496 (2005).