

1P166 スモッグチャンバー/FT-IRおよび真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いた代替フロン CH_3CHF_2 の反応過程

(名大院理¹・名大STE研²・フォード自動車³) ○竹谷文一^{1,2}, 中山智喜^{1,2}, 高橋けんし^{1,2}, 松見豊^{1,2}, A. Toft³, M. P. Sulbaek Andersen³, M. D. Hurley³, T. J. Wallington³

はじめに

成層圏オゾン破壊の原因となるため、フロン類(CFCs)は、1990年代の初めから使用や放出に関して国際的に規制がなされてきた。現在は、その特性により近い化合物(代替フロン)が数多く使用されている。代替フロンの一つであるハイドロフルオロカーボン類は、オゾン層破壊能は0であり、様々な物質が開発されてきた。その中の CH_3CHF_2 (1,1-Difluoroethane (HFC-152a))は、優れた冷媒能力を持つものとして使用され始めている。本研究では、 CH_3CHF_2 の大気中への放出後の反応過程について、詳細な情報(OHラジカル, Cl原子との反応性および消滅過程, 生成物収率)をスモッグチャンバー/FT-IRおよび真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法を利用して得たので報告する。

実験

[スモッグチャンバー/FT-IR] 図1に実験装置図を示す。室温条件下において、 CH_3CHF_2 と反応気体およびバッファーガス(Air: 全圧700Torr)をパイレックス製スモッグチャンバー(140L)内に貯留した。ブラックランプを照射することによる Cl_2 もしくは CH_3ONO の光解離反応によりCl原子, OHラジカルを生成し、 CH_3CHF_2 と反応させた。反応前, 反応後にフーリエ変換赤外分光(FT-IR)計(有効光路長27.2m)を用いて反応物, 生成物の観測を行った。

[真空紫外レーザー誘起蛍光法] 図2に実験装置図を示す。反応セルにHCl(6 mTorr)と CH_3CHF_2 およびバッファーの混合気体を流し, ArFエキシマーレーザー(193 nm)照射によるHClの光分解より, スピン-軌道基底 $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$, 励起状態 $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ の塩素原子を生成した。2種類の塩素原子を真空紫外レーザー誘起蛍光(VUV-LIF)法により検出した。解離と検出レーザーの遅延時間を変化させ $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$, $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ の蛍光強度の時間変化を観測した。

結果および考察

図3に真空紫外レーザー誘起蛍光法を用いて, バッファー CF_4 , CH_3CHF_2 分圧620 mTorr(全圧: 3 Torr)の条件下で観測した $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$, $\text{Cl}^*(^2\text{P}_{1/2})$ の蛍光強度の経時変化を示す。Clの反応速度定数を決定するため, バッファーガスに CF_4 ($k_{\text{Cl}^* \rightarrow \text{Cl}} = 2.3 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を用い, Cl^* を効率よくClに失活させた(図3右上)。 Cl^* の約95%以上が失活した後, Clの蛍光強度が単一指数減衰していることを

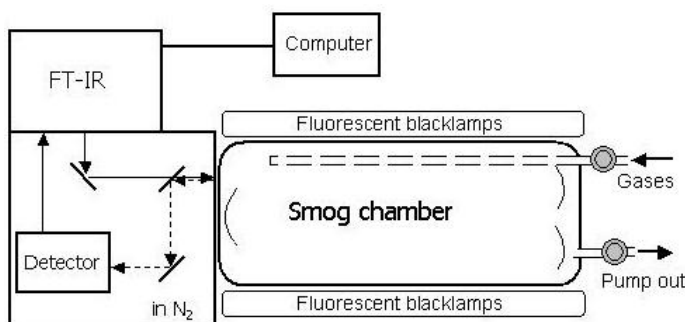


図1. 実験装置図(スモッグチャンバー/FT-IR)

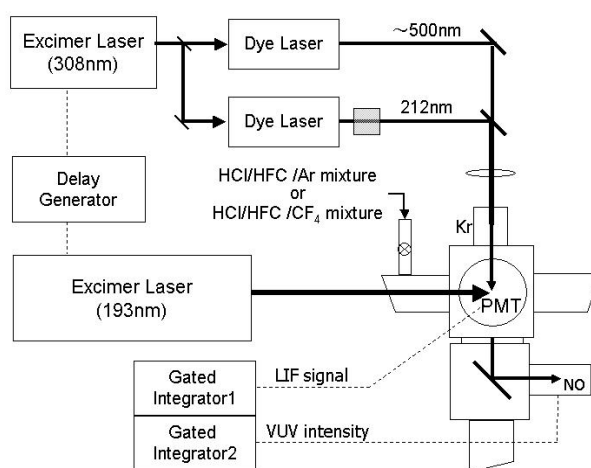


図2. 実験装置図(真空紫外レーザー誘起蛍光法)

利用し、Clの減衰速度を求め、分圧依存性からClとCH₃CHF₂との反応速度定数 $k_{(\text{CH}_3\text{CHF}_2+\text{Cl})}$ を

$$(2.54 \pm 0.25) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

と決定した。さらに、Cl*(²P_{1/2})減衰速度のCH₃CHF₂分圧依存性からCl*のCH₃CHF₂による失活速度定数 $k_{(\text{CH}_3\text{CHF}_2+\text{Cl}^*)}$ を決定した。

$$(2.21 \pm 0.21) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

また、スモッグチャンバー/FT-IRを用いて、反応速度定数が既知の化合物を利用した相対速度法からCH₃CHF₂とCl原子、OHラジカルとの反応速度定数を(単位: cm³ molecule⁻¹ s⁻¹)

$$k_{(\text{CH}_3\text{CHF}_2 + \text{Cl})} = (2.36 \pm 0.31) \times 10^{-13}$$

$$k_{(\text{CH}_3\text{CHF}_2 + \text{OH})} = (3.08 \pm 0.62) \times 10^{-14}$$

と決定した。塩素原子との反応速度定数に関して、真空紫外レーザー誘起蛍光法、スモッグチャンバー/FT-IRを用いた結果は誤差内でよい一致を示した。

塩素原子、OHラジカルとも以下に示す2つの過程から反応が進行するが、



反応生成物の詳細な濃度依存性から、CH₃CHF₂ + Clは99.2%が(a)の過程、0.8%が(b)の過程で反応が進行することが明らかとなった。さらに、OHラジカルとの反応では、>75%が過程(a)、<25%が過程(b)であることも明らかとなった。また、空气中でCl原子とCH₃CHF₂の反応の生成物は、(97 ± 5)%がCOF₂であることがわかった。

図4にCH₃CHF₂: 8.1 mTorr, NO: 56 mTorr, Cl₂: 260 mTorrにおいて観測した赤外吸収スペクトルを示す。反応前にNOの吸収のみが観測されたエネルギー領域に新たな吸収が現れた(図4C)。得られたIRスペクトルの帰属により、大気中におけるCH₃CHF₂の反応生成物はCH₃COF, COF₂, CH₃CF₂ONOであることを明らかにした。また、これらの生成物の収率にNO濃度依存があることを見出した。この事実は、生成過程の反応中間体に励起分子が存在していることを示唆している。講演では、CH₃CHF₂の反応過程についてさらに詳細に検討する。

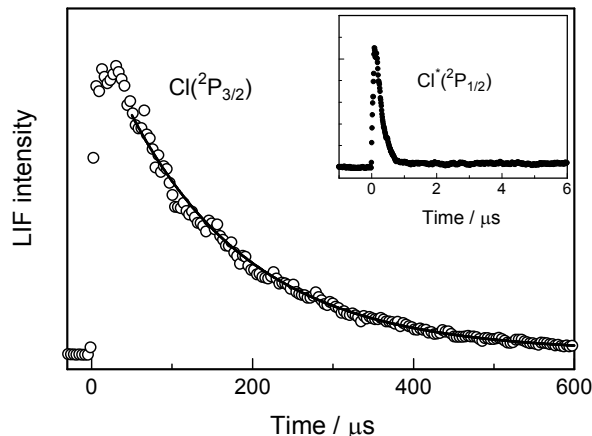


図3. Cl(²P_{3/2}), Cl*(²P_{1/2})の蛍光強度の時間変化
HCl: 6 mTorr, CH₃CHF₂: 620 mTorr, 全圧: 3 Torr(CF₄)

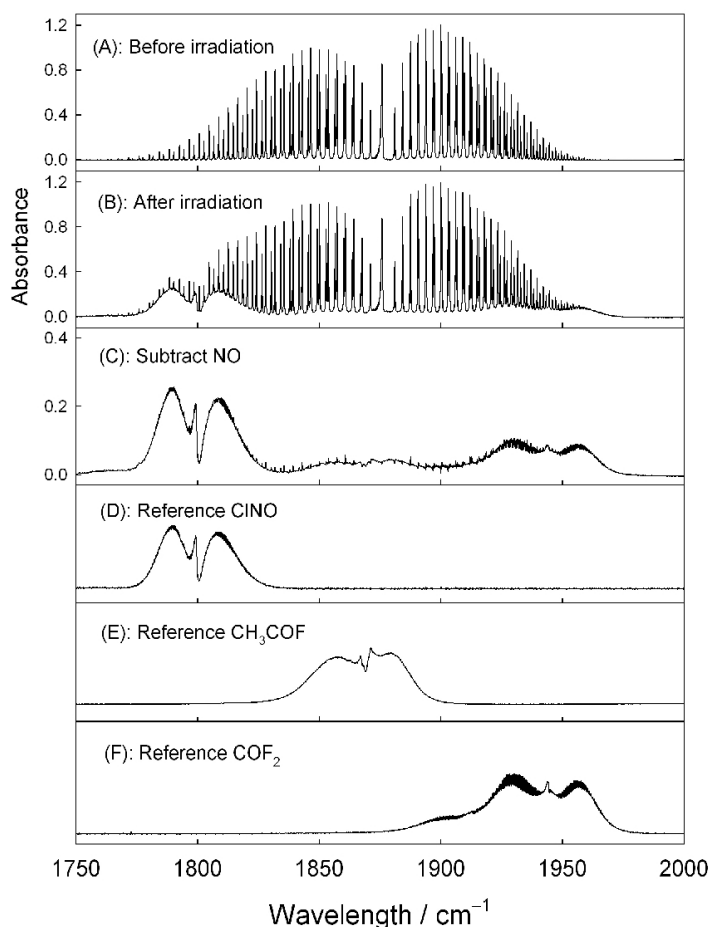


図4. NO存在下におけるCH₃CHF₂とClの反応
A: 反応前, B: 反応後, C: (反応後)-(NOの吸収)
D, E, F: 参照スペクトル