

172 nm Xe₂ エキシマーランプによる NO₂ の光分解に関する研究

(九大院総理工¹、九大先導研²、CREST³) ○川原 将史¹、仙田 慎¹、辻 正治^{1,2,3}

【緒言】

自動車や発電所の排ガス中に含まれる NO_x 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、NO₂ 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_x 処理に使われているが、酸素過多の条件では N₂O が生成、また SO_x や O₂ 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。本研究室では最近 N₂, O₂ 共存下で NO_x 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。¹⁾本研究では、これまでの大型で運転コストが高いエキシマーレーザーに代わる小型で廉価な排気 NO_x ガス処理装置の開発を目指して、172 nm Xe₂ エキシマーランプを用いた大気圧窒素、空気中での NO₂ の分解プロセスに関する研究を行った。

【実験】

実験装置図を図 1 に示す。NO₂/N₂, または NO₂/O₂/N₂ 混合物を一定量反応セル内に導入し、系内を大気圧に保った後、Xe₂ エキシマーランプ (172nm、50mW/cm²) を 0~30 分間照射した。NO₂/O₂/N₂ 混合物中の N₂:O₂ 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_x 濃度をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で測定し、NO₂ の残留率と N₂, O₂, NO の生成率を決定した。

【結果と考察】

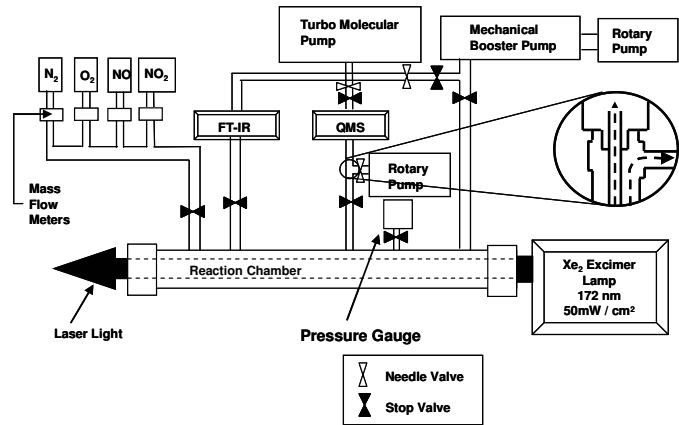


図 1 実験装置図

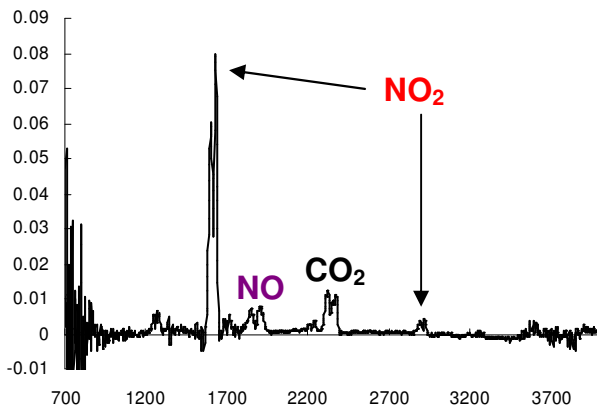


図 2 200 ppm NO₂/N₂ での
照射 10 分後の FT-IR スペクトル

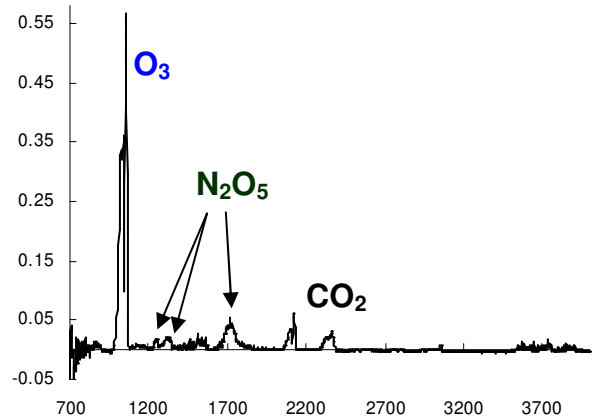
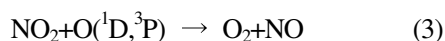
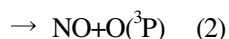
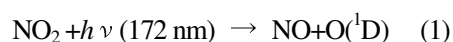


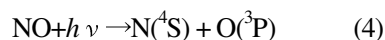
図 3 200 ppm NO₂/5%O₂/N₂ での
照射 10 分後の FT-IR スペクトル

FT-IR の測定例を図 2,3 に示す。図 2,3 の結果と N₂O バランスから 200 ppm NO₂/N₂ 中の生成物は NO, N₂, O₂、一方 200 ppm NO₂/ 5% O₂ /N₂ 中の生成物は N₂O₅, O₃, N₂, O₂ であることがわかった。

窒素中 200 ppm の NO₂ を光分解した場合の NO₂ 残留率および N₂, O₂, NO 生成率の照射時間依存性を図 4 に示す。20 分以上の照射で NO₂ は 90% 以上分解した。下の式の反応が起こっていると考えられる。



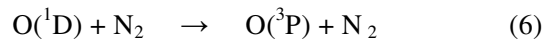
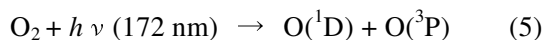
また、NO 生成率は約 10% 以下で N₂, O₂ の生成率と比べて低かった。172 nm の光では N-O 結合 (6.496 eV) の切断が可能である。NO の生成が抑制された一つの理由は



という反応が起こるためと考えられる。

図 5 に、照射時間 10 分における NO₂ 残留率および N₂, O₂, NO 生成率

NO₂ 濃度依存性を示す。10 分間の光照射で 200 ppm では約 80 % の分解率を得たが、1000 ppm では 43 % に留まり、NO₂ 濃度が大きくなるほど、NO₂ の残留率が増加する傾向が見られた。NO₂ の濃度が高い場合ほど分解によって生成された O₂ の量が多くなる。O₂ は 172 nm 光を効率よく吸収するので、NO₂ の光分解を阻害する。また以下の式に示すように光を吸収し分解した O₂ は NO と三体反応を起こし、再び NO₂ を形成する。



この逆反応が起こるので、NO₂ の濃度が高いほど NO₂ の分解率が低下したと考えられる。

200 ppm NO₂/ 5% O₂ /N₂ における照射では NO₂/N₂ 中と比較して高い NO₂ 分解率を示し、生成物として N₂O₅, O₃, N₂, O₂ を得た。酸素存在下での NO₂ 分解の詳細な実験結果については講演で述べる。

【参考文献】

- 1) M. Tsuji, J. Kumagae, T. Tsuji, and T. Hamagami, *J. Hazardous Mater.*, **108**, 189 (2004).
- 2) M. Tsuji, K. Noda, H. Sako, T. Hamagami, and T. Tsuji, *Chem. Lett.*, **34**, 496 (2005).

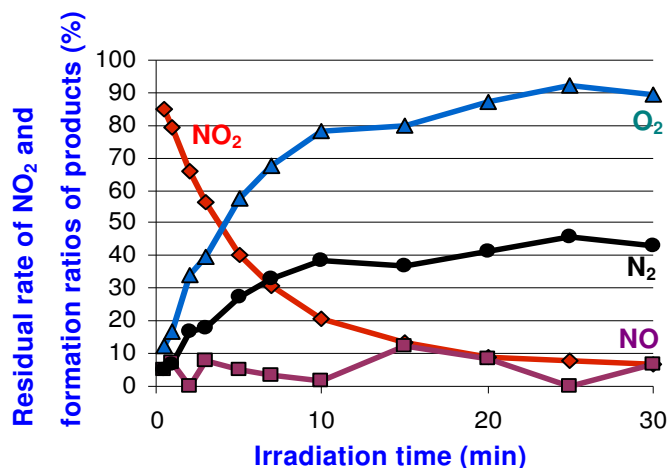


図 4 200 ppm NO₂/N₂ での NO₂ 残留率と N₂, O₂, NO 生成率の照射時間依存性

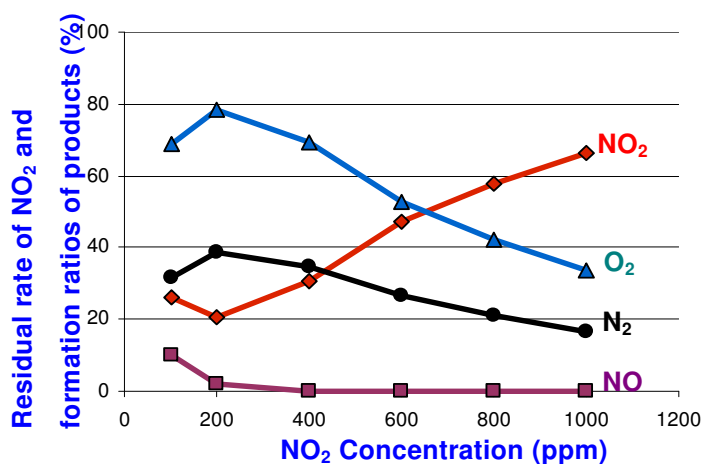


図 5 10 分間照射時の NO₂/N₂ での NO₂ 残留率と N₂, O₂, NO 生成率の NO₂ 濃度依存性