

Xe エキシマ光照射による一酸化窒素の分解

上野 仁啓^{*1} 大山 龍一郎^{*2}

A Nitric Oxide Removal Process by Xe Excimer Light Irradiation

by

Kimihiko UENO^{*1}, Ryu-ichiro OHYAMA^{*2}

(Received on Mar. 31, 2008 and accepted on June 5, 2008)

Abstract

For air pollution control to the global environment and for health, effective NO_x treatment processes are required. In this work, a photochemical effect of vacuum ultra-violet (VUV) light on NO removal was experimentally investigated. The experiment was conducted by using a Xe excimer lamp as the VUV light source. The quantitative measurement of NO concentration was conducted by a NO_x analyzer with electrochemical sensors and the supplementary qualitative measurement was conducted by analyzing FT-IR spectra. The photon energy radiated from the Xe excimer lamp can easily dissociate the NO molecule's bond. For NO/N₂ or NO/N₂/O₂ mixture gas at the atmospheric pressure, the NO concentration was decreased with increasing the VUV radiation time. On the other hands, the NO₂ concentration was slightly increased due to the O₃ molecule generated from the O₂ molecule by the photochemical effect and the NO oxidation by the dissociated O atoms from the NO molecules. In this paper, the experimental process and the results are presented in the photochemical effect on NO removal.

Keywords: Nitrogen oxide, Xe excimer light, Vacuum ultra-violet, Photochemical process

1. はじめに

一酸化窒素(NO)は酸性雨や光化学スモッグを引き起こす燃焼排ガス中の窒素酸化物(NO_x)の主成分である。主に火力発電所やゴミ処理場などにおける燃焼プロセスにより発生する。この NO_x は人体に対しても有害な性質を有しているために、排出量削減対象として定められている⁽¹⁾。現在我が国では、この NO_x 削減手段として、アンモニアなどを用いた選択還元触媒法(SCR)が導入され成果を挙げている。しかしながら、この SCR はコストがかさんでしまうといった欠点を有している⁽²⁾のために、発展途上国を中心に導入を行っていない国が多数存在する。その結果、アジア地区の NO_x 排出量は 1980 年から 2000 年の 20 年間で、およそ 2 倍に跳ね上がっている⁽³⁾。その影響は海を挟んだ我が国にもおよんでおり、NO_x の排出量が減少傾向にあるはずの我が国で、NO_x 由来の光化学オキシダント(Ox)の濃度が増加していることが報告されている⁽⁴⁾。特に九州地方においてこの Ox 濃度の増加が顕著に発生しており、2006 年、佐世保市(長崎県)と熊本市(熊本県)において観測史上初めての光化学スモッグ注意報が発令され、さらに翌年の 2007 年 4 月にも再び光化学スモッグが発生し、住民の生活を脅かしている⁽⁴⁾。

また、ディーゼルエンジン自動車も代表的な NO_x

の排出源として挙げられる。このディーゼル自動車は、二酸化炭素(CO₂)の排出量が少ないために、地球温暖化抑制の観点から近年注目を浴びているが、それと同時に最大の欠点である NO_x の低減技術への要求も高まっている。

近年の NO_x 低減技術に対しては、各種放電プラズマを用いた方式⁽⁵⁾や、オゾン(O₃)の持つ強い酸化力と吸着剤を併用した方式⁽⁶⁾などが研究されている。しかしながら、これらの方式には NO_x 処理効率が低いといった面で課題が残されている。そこで本研究では、NO_x の主成分である NO を除去する一つの手段として、キセノン(Xe)エキシマより放射される波長 172 nm の真空紫外光(Vacuum Ultra-Violet: VUV)による光化学反応を利用した方式を提案している⁽⁷⁾。この方式は、VUV の持つ高い光子エネルギーを利用した光量子プロセスの一種で反応選択性に優れた方式である。つまり、窒素(N₂)の解離反応を引き起こさないために、窒素活性種による新たな NO の生成を抑制することが可能となる。本研究では、大気圧状態の NO_x 模擬ガスにおいて Xe エキシマランプより放射される真空紫外光の光化学反応による NO の光化学反応について実験による検討を行っている。

2. 実験装置および方法

Fig.1 に実験装置の概略を示す。真空紫外光源および NO 処理用チャンバには、エキシマ光照射ユニット

* 1 電気電子システム工学専攻 修士課程

* 2 工学部電気電子工学科 教授

(Ushio Inc., UER20-172C)ならびに同ユニット専用の内容積 1.87 L の 5 インチチャンバ(Ushio Inc., P0032)を用いた。このエキシマ照射ユニット内部には Dielectric Barrier Discharge (DBD)型の Xe エキシマランプが搭載されており、専用電源より高電圧を印加することで中心波長 172 nm, 半値幅 14 nm の VUV が放出される。実験は、まず 5 インチチャンバ内を真空ポンプで脱気後、NO_x 模擬ガスとして NO/N₂ 標準ガス(NO:500 ppm)を N₂ 標準ガス(純度 99.9 vol.%)あるいは乾燥空気により希釈した混合ガスを大気圧にて封入した。次に、5 インチチャンバ上部に設置された合成石英ガラス窓を介して VUV の照射を行った。なお、この時に照射される VUV の照射強度 P_I は 8.31 mW/cm² である。VUV 照射前後の NO の定量分析には定電位電解式 NO_x 分析計(Testo K.K., testo-350M/XL)を使用した。また、NO_x 模擬ガスの定性分析は、5 インチチャンバ内の供試ガスを光路長 100 mm のガスセルに移した後、FT-IR(JASCO Co., FTIR-410)を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 酸素混在がおよぼす影響

本実験では、O₂ 混在の違いによる影響を検討するために、以下の 2 種類の NO_x 模擬ガスを使用した。

- ① NO/N₂ 標準ガス+N₂ 標準ガス(NO/N₂ ガス)
- ② NO/N₂ 標準ガス+乾燥空気(NO/N₂/O₂ ガス)

なお、NO/N₂ 標準ガスと希釈ガス(N₂ 標準ガス、乾燥空気)との混合比は、封入時に圧力比を変化させることで調整を行った。実験は、NO/N₂ 標準ガスと希釈ガスとの圧力([kPa])比を 60.5:39.5 として実験を行った。この圧力比の設定は、ディーゼル燃焼排ガスを模擬するために、②の O₂ 混在の条件として O₂ 濃度が 10% 以内となるように行なったものである。Fig.2 に NO_x 模擬ガス①と②に VUV を照射した際の、NO 濃度特性を示す。両者ともに紫外光照射時間 t の経過に伴って、

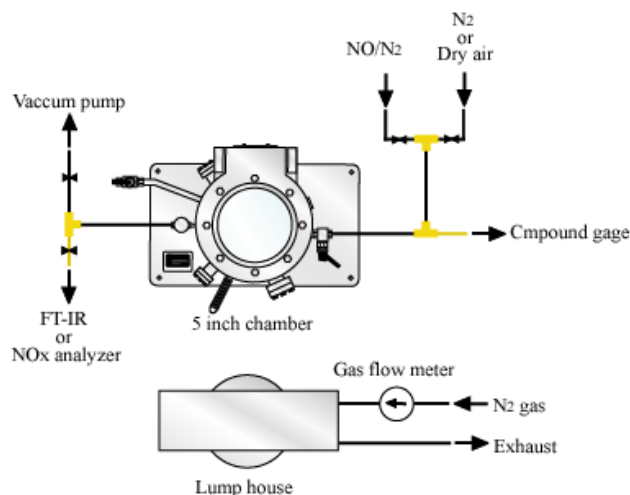
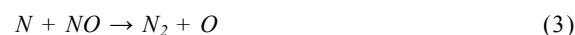


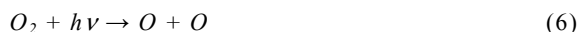
Fig. 1 Illustration of experimental system.

NO 濃度 C が減少する傾向を見せた。これは、NO 分子が波長 172 nm の VUV に対して吸収帯を有しており、かつその結合解離エネルギーが波長 172 nm の光子エネルギー(165 kcal/mol)よりも小さな 150 kcal/mol であるために、VUV 照射により以下に示す解離反応および結合反応⁽⁸⁾が発生したものと考えられる。



ここで、M は第三物質であり、本実験においては NO, N₂, O₂ などがその役割を担っている。

また、照射時間 t が 60 s までの間に、①では NO の残留、②においては 30 s 間の VUV 照射でほぼ全ての NO が処理されている。これは、乾燥空気に含まれる O₂ の影響によるものであると考えられる。O₂ は波長 172 nm の VUV を吸収し、その結合解離エネルギー(118 kcal/mol)が光子エネルギーよりも小さいために、(1)式の NO の解離反応と併せて、次に示す(6)式の O₂ の解離反応も同時に発生する⁽⁸⁾。(6)式により生成された O 原子により(2)式、(3)式の反応がより活発に発生する。



さらに、O 原子と O₂ は(7)式の反応により O₃ を生成する⁽⁹⁾。



この O₃ は極めて強い酸化力を有しており、(8)式に示すように短時間で NO と反応し NO₂ を生成する^{(1),(9)}。つまり、紫外光分解法により NO を処理する場合、O₂ の混在は効果的な働きをすると考えられる。



Fig.2 に示した NO/N₂ ガスの結果は、その成分中に O₂ を含んでいないことから、(1)式に示した NO の光化学反応の結果であると考えられる。そこで、NO/N₂/O₂ ガス内においても(1)式に示した NO 分解が同じように進行したと仮定すると、Fig.3 に示すように O₃ の酸化反応などにより処理された NO 分子数の割合が見積もられる。O₃ の酸化反応により処理された NO 分子が占める割合は照射時間 t の増加に伴って上昇し、 $t=30$ s の時に最大値約 50 % を示し、その後、減少傾向を示している。この減少傾向は、 $t=30$ s 以降の残存 NO 分子が相対的に少ないことが理由である。以上の結果より O₂ 混在下における NO 処理では、少なくとも半数以上の NO 分子が O₃ などの O₂ 由来の物質による酸化反応によって処理が行われていると考えられる。

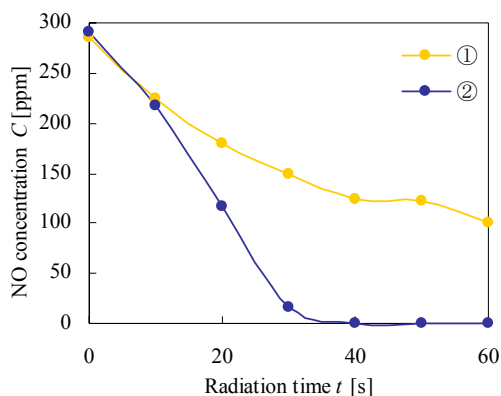


Fig. 2 NO concentration C as a function of VUV radiation time t for NO/N₂ or NO/N₂/O₂ mixture gas. ①NO/N₂ gas, ②NO/N₂/O₂ gas.

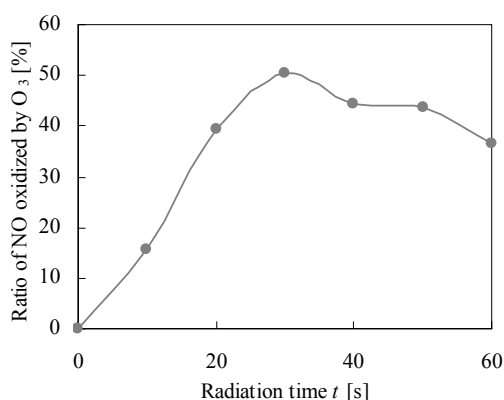


Fig. 3 Ratio of NO oxidized by O₃ in total.

次に、両 NO_x 模擬ガスの NO 処理効率 η について検討を行う。なお、NO 処理効率 η は次式より算出した。

$$\eta = \frac{\Delta NO \times V \times N_m \times 60 \times 10^{-3}}{22.4 \times P_1 \times S \times t} \quad (9)$$

ここで、 ΔNO [ppm]は NO 処理濃度、 V [L]はチャンバの容積、 N_m [g/mol]は NO 分子量(=30.01 g/mol)、 S [cm²]は VUV 照射面積(=100 cm²)である。Fig.4 に NO/N₂ ガスおよび NO/N₂/O₂ ガスにおける NO 処理効率の比較を示す。NO/N₂ ガスにおける NO 処理効率 η は、照射時間 t の増加に伴って減少する傾向を示している。これは照射時間 t の経過とともに残存 NO 濃度が減少するためである。つまり、NO/N₂ ガスに紫外光分解法を適用した場合、チャンバ内に照射された光子の数に対して残存する NO 分子の数が多いほどより高い処理効率 η を示す。一方、NO/N₂/O₂ ガスの NO 処理効率 η は、NO/N₂ ガスの減少傾向と異なり、 $t=30$ s においてピークを示す。また、NO 処理効率 η は常に NO/N₂/O₂ ガスの方が高い値を示している。これは、両者の主たる NO 処理要因が異なるために生じた結果である。すなわち、NO/N₂ ガスの場合、NO 処理反応はほぼ VUV による NO の光化学反応だけに頼っており、NO 分子に衝突しなかった光子がエネルギーロスの要因となっていると考えられる。それに対して、NO/N₂/O₂ ガスで

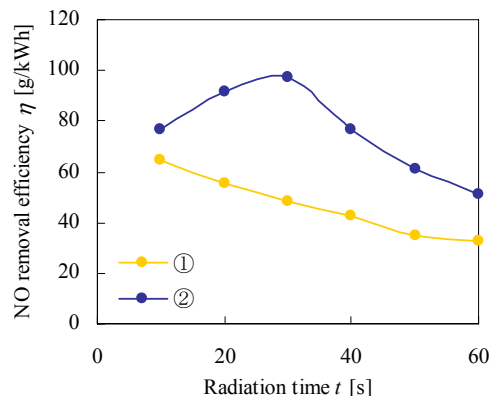


Fig. 4 NO removal efficiency η as a function of radiation time t for NO/N₂ or NO/N₂/O₂ mixture gas. ①NO/N₂ gas, ②NO/N₂/O₂ gas.

は、O₂ が混在することで、Fig.3 に示したように O₃ による NO 酸化も NO 減少に関わることで NO 処理効率が比較的高くなっている。

3.2 NO 初期濃度特性

先に述べたように、紫外光分解法による NO 処理において O₂ の存在は有利に作用される。そこで、NO/N₂/O₂ ガスについて以下に示すように NO/N₂ 標準ガスと希釈ガス(乾燥空気)の混合比(圧力比)を調整して、NO 初期濃度がおよぼす影響について検討する。ここで、実験に供試した NO_x 模擬ガスは NO/N₂ ガスと希釈ガスの混合圧力([kPa])比は次の(a)から(c)の 3 種類である。

- (a) 60.5:39.5
- (b) 47.4:52.6
- (c) 34.2:65.8

Fig.5 に VUV 照射時における(a)~(c)の NO/N₂/O₂ ガス中の NO 濃度変化特性を示す。(a)~(c)全ての条件下において VUV の照射により NO がほぼ完全に処理される結果を示している。そこで、紫外光分解法により処理された NO 分子の数 N を用いて各 NO_x 模擬ガスの比較を行う。なお、紫外光照射により処理された NO 分子の数 N [個]は次式より算出した。

$$N = \frac{\Delta NO \times V \times N_A \times 10^{-6}}{22.4} \quad (10)$$

ここで、 V [L]はチャンバの容積、 N_A [個/mol]はアボガドロ数(=6.02×10²³)である。Fig.6 に紫外光分解法により処理された NO 分子の数 N を示す。各 NO_x 模擬ガスを同一の照射時間 t で比較すると、NO 初期濃度が低いものほどより多くの NO 分子が除去されている。NO 初期濃度が低い NO/N₂/O₂ ガスほど、その成分中により多くの O₂ を含んでいる。通常、放電プラズマや紫外光を用いて O₃ 生成を行う場合、対象ガス中に含まれる O₂ の量が多いほど生成される O₃ の量が多く、またその生成反応速度も早くなることが知られている⁽⁹⁾。これらのことを踏まえて考えると、

NO/N₂/O₂ガスにおけるNO処理反応は、NO_x模擬ガス中に含まれるNO分子とO₂分子の比率O₂/NOの値が大きいほど、より短い時間で反応を示すと考えられる。なお、供試した全てのNO_x模擬ガスにおいてほぼ完全にNOを処理できていることから、それぞれの飽和値は、処理前に存在していたNO分子の総数を示しているものと考えられる。

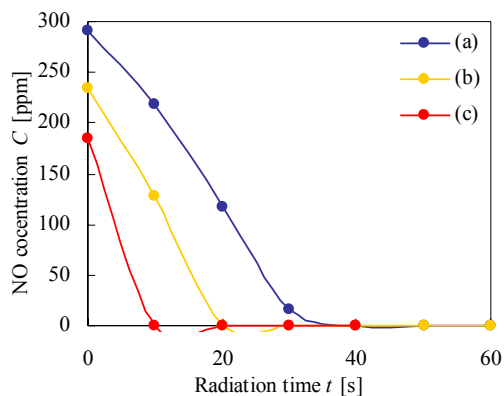


Fig. 5 NO concentration C as a function of radiation time t for NO/N₂/O₂ mixture gas. (a) 60.5:39.5, (b) 47.4:52.6, (c) 34.2:65.8 in NO/N₂ gas: dry air.

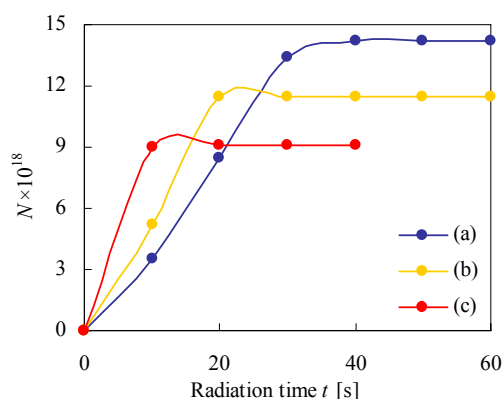


Fig. 6 Number of treated NO molecules N by VUV irradiation for NO/N₂/O₂ mixture gas. (a) 60.5:39.5, (b) 47.4:52.6, (c) 34.2:65.8 in NO/N₂ gas: dry air.

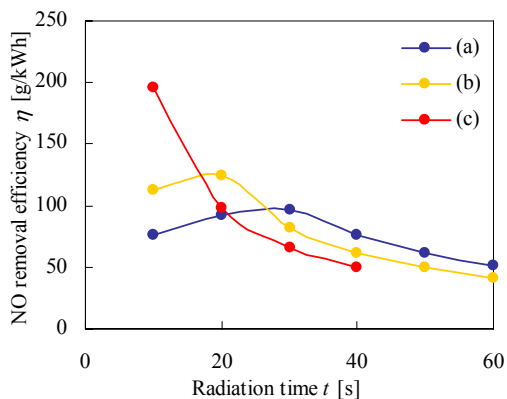
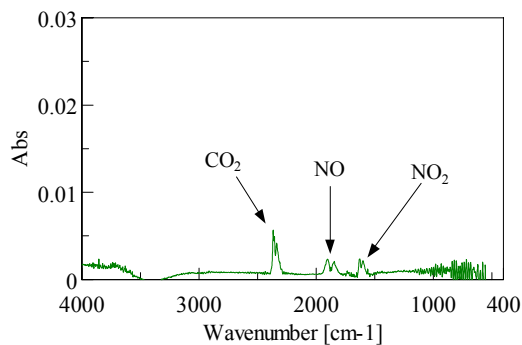


Fig. 7 NO removal efficiency η as a function of radiation time t for NO/N₂/O₂ mixture gas. (a) 60.5:39.5, (b) 47.4:52.6, (c) 34.2:65.8 in NO/N₂ gas: dry air.

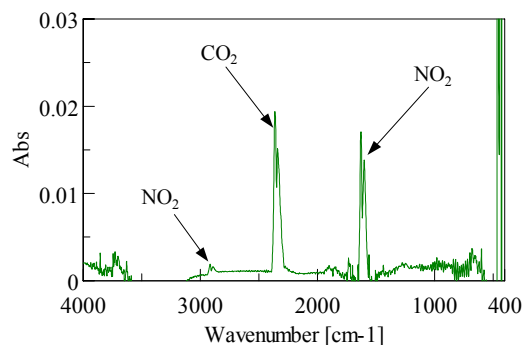
Fig.7にNO/N₂/O₂ガスにおけるNO処理効率 η の照射時間特性を示す。NO処理効率 η は、 $t=10$ sの時にNO初期濃度の低いNO_x模擬ガスほどより高い値を示している。そして、照射時間 t の経過と共に η はNO初期濃度が高いものほど比較的高い値を示している。 η の低下は、残存NO分子の減少によるものである。また、各混合ガスを比較すると、最大NO処理効率はNO初期濃度の低いものほどより高い値を示している。NO初期濃度が低いということは、NO_x模擬ガス中におけるNOに対してO₂が占める割合O₂/NOの値が高いということである。つまり、NO/N₂/O₂ガス中に紫外光分解法を適用する場合、O₂/NOの値が大きいほどより高いNO処理性能を示すと考えられる。

3.3 分解副生成物

Fig.8にNO/N₂/O₂ガスにおけるVUV照射前および照射時間 $t=60$ sにおける赤外吸収スペクトル(IRスペクトル)の例を示す。Fig.8-(a)においては、主なピークとしてNOの1850 cm⁻¹、NO₂の1600 cm⁻¹、CO₂の2349 cm⁻¹の3種類のピークが検出された。このNOのピークはNO_x模擬ガスに用いたNO/N₂標準ガスのNO成分であり、またNO₂はこのNOが乾燥空気内のO₂により酸化して生成されたものであると考えられる。一方、Fig.8-(b)では、(a)で確認されたNOのピークがほぼ消えており、NO₂およびCO₂のピークが上昇している。また、新たに2900 cm⁻¹のNO₂のピークが検出された。なお、CO₂のピークはFT-IR装置内のガスセルとセンサー間の空気中CO₂であり、室内CO₂濃度の変化に対応している。



(a) Before treatment.



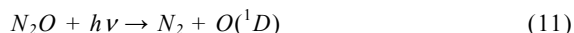
(b) $t=60$ s.

Fig. 8 IR spectrum for NO/N₂/O₂ mixture gas.

4. まとめ

次に、処理後の分解副生成物に及ぼす模擬ガス成分の影響を検討するために、 N_2 ガス、 NO/N_2 ガス、 $NO/N_2/O_2$ ガスの IR スペクトルの比較を行う。ベースラインの値の異なる複数の IR スペクトルを比較するために、全データを通してほとんど変化の見られなかった 2000 cm^{-1} の Abs 値を基準(=0)として各成分の Abs 値を算出した。なお、検討対象には Fig.8 で検出された $NO(1850\text{ cm}^{-1})$ 、 $NO_2(1600\text{ cm}^{-1})$ のほか、 $N_2O(2224\text{ cm}^{-1})$ の 3 種類を選択した。Fig.9 に N_2 ガス、 NO/N_2 ガス、 $NO/N_2/O_2$ ガスにおける各成分の Abs 値の照射時間特性を示す。 NO/N_2 ガス、 $NO/N_2/O_2$ ガス共に、 NO が減少傾向を示し、 NO_2 が増加傾向を示す結果となった。これは、先に示した濃度特性の結果と類似した結果である。

また、分解副生成物として予想された N_2O は、全条件を通して検出されなかった。これは、 N_2O が使用した Xe エキシマの放出光の波長 172 nm の VUV に対して吸収帯を有しているために、紫外光分解法を適用すると以下の反応が発生する^{(1),(8)}。



この N_2O の分解反応によって、処理後に N_2O が残存していないものと考えられる。

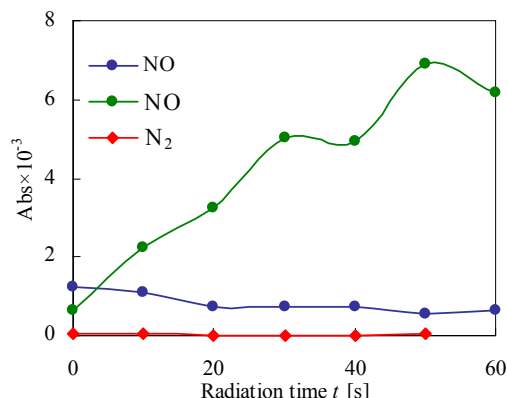
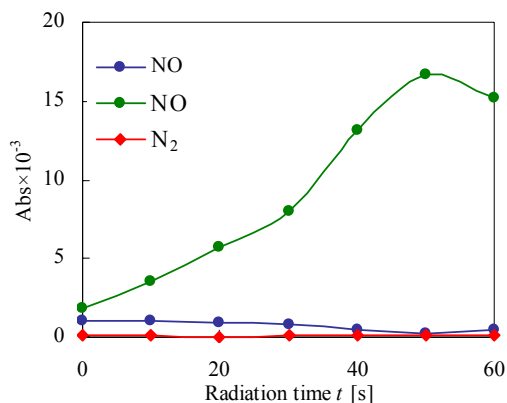
(a) NO/N_2 mixture gas.(b) $NO/N_2/O_2$ mixture gas.

Fig. 9 Absorption intensity of NO , NO_2 and N_2O as a function of radiation time t for NO/N_2 or $NO/N_2/O_2$ mixture gas.

本研究では、大気圧状態の NO_x 模擬ガスにおいて Xe エキシマランプより放射される真空紫外光の光化学反応による NO の処理実験を試みた。本稿では、 NO/N_2 ガスおよび $NO/N_2/O_2$ ガスを用いて、 O_2 混在が NO 処理性能および分解副生成物生成反応に及ぼす影響について、また NO 初期濃度の異なる 3 種類の $NO/N_2/O_2$ ガスを用いて NO と O_2 の割合が及ぼす影響について検討を行った。まず、本手法により NO の処理が可能であり、また NO_x ガス成分中に O_2 を混在させることで O_2 の光化学反応を同時に引き起こし、生成した O_3 の強力な酸化力を利用することで NO 処理性能を大きく向上させることが可能であることを明らかにした。次に、 O_2 混在下においては、 NO に対する O_2 の割合が大きいほどより短い時間での反応、高い処理効率を示すことを明らかにした。最後に、FT-IR を用いて、分解後の NO_x 模擬ガス成分中に分解生成物として N_2O が残留していないことを示した。

謝辞

本研究は独立行政法人科学技術振興機構における実用化検討に関わる可能性試験(課題番号 04-149)の研究奨励補助金を受けて行ったものである。

参考文献

- (1) 長 哲郎, 佐藤 伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋 甫, 富永博夫: NO_x の科学, 共立出版 (1978) pp.15-18.
- (2) 佐藤大樹, 向川政治, 高木浩一, 藤原民也, 三浦友規: 「誘電体バリア放電式 NO_x 除去の初期 NO 濃度依存性」, 電気学会パルスパワー研究会資料, Vol.PPT-07, No.36, pp.35-39 (2007).
- (3) 山地一代, 秋元肇: 「最近のモデルの研究による東アジアオゾン汚染の現状と将来予測」, 資源環境対策, Vol.43, No.7, pp.28-34 (2007).
- (4) 藤 哲士, 森 淳子, 鶴野伊津志: 「九州地方における光化学オキシダント高濃度化への対応 -長崎県の取り組み-」, 環境資源対策, Vol.43, No.7, pp.36-41 (2007).
- (5) Jen-Shih Chang: 「大気汚染物質の環境対策技術と課題 -低温プラズマ技術を中心として-」, 応用物理, Vol.69, No.3, pp.268-277 (2000).
- (6) K.Sano, K.Teshima: “ NO Removal from Diesel Engine Exhaust by Ozone Injection Method”, J. Adv. Oxide Technol., Vol.6, No.2, pp.143-149 (2003).
- (7) 大山龍一郎, 佐久間亮介, 上野仁啓: 「Xe 放電ランプを用いた大気混在下の NO の光化学的除去に関する試み」, 電学論 A, Vol.127, No.12, pp.741-746 (2007).
- (8) H.Okabe ed.: Photochemistry of Small Molecules, John Wiley & Sons Inc., New York (1978) pp.171-177.
- (9) 杉光英俊: オゾンの基礎と応用, 光琳 (1996) pp.88-92.