

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25550056

研究課題名(和文) サイドオン型真空紫外エキシマールンプを用いた大気環境浄化装置の開発

研究課題名(英文) Development of air cleaning apparatus using a side-on type of vacuum ultraviolet excimer lamp

研究代表者

辻 正治 (Tsuji, Masaharu)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：30038608

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：真空紫外エキシマールンプを用いて大気環境汚染物質を高価な金属触媒を使用することなく大気圧空气中で連続的に高効率分解処理が可能な装置の開発研究を行った。サイドオン型および比較のためにエンドオン型ランプを用いた装置を試作後、NO、NO₂、N₂O、VOC(ベンゼン、アクロレイン)の分解実験を汚染物質の濃度や流量、ランプの照射時間などを変化させて行い、最適分解条件を決定した。得られた実験結果を分解モデルの計算結果と比較し、分解機構を考察した。これにより実用装置の試作に必要な基礎データが得られた。

研究成果の概要(英文)：The photochemical removal of NO_x and VOC (benzene, aldehydes) was investigated in N₂ or air at atmospheric pressure using a side-on or head-on type vacuum ultraviolet (VUV) excimer lamp. All NO_x and VOC gases could be removed after 172 nm VUV irradiation. The decomposition rates of these gases by using side-on type lamp was faster than those by using head-on one. N₂O can be decomposed by using a 190 nm excimer lamp under greatly suppression of toxic O₃ gas emission. The decomposition of C₆H₆ by 172 nm lamp was studied and the results obtained were compared with those obtained by model calculations. A reasonable agreement between experimental and model calculations was obtained, leading us to conclude that the O(3P) + C₆H₆ reaction plays a significant role in the initial stage of the decomposition of C₆H₆. Not only batch experiments but also flow ones were performed for the practical application of this technique. Many fundamental data for practical application were obtained.

研究分野：大気環境化学

キーワード：大気汚染防止・浄化 環境技術 エキシマールンプ 真空紫外光 窒素酸化物 VOC 貴金属触媒

1. 研究開始当初の背景

CO₂の濃度増加による地球温暖化やNO_x, SO_xによる酸性雨の発生などの大気環境汚染問題は、人類が解決すべき喫緊の課題となっている。大気汚染物質の処理技術は触媒、燃焼、吸着法など、既に一部工業化されている。しかし、これらの従来の技術は年々価格が急上昇しているPtやPd等のコストの高い貴金属触媒を使用するために、経済力が乏しいアジアの発展途上国の発電所では環境汚染物質の処理装置が装備されていない。そのためにNO_x, SO_xなどの大気環境汚染物質が放出され、酸性雨やオゾン層破壊による地球温暖化の原因となっている。

近年、低温プラズマを用いた大気環境浄化法が無触媒プロセスとして注目されているが、低温プラズマ中ではN₂, O₂の反応でNO_xが発生してしまう。これは低温プラズマ中での主要な活性種が高速電子であり、高速電子はNO_x, N₂, O₂と非選択的に反応し、後続する2次反応でNO_xが発生することに起因する。このことは空気中で低温プラズマのみでNO_xの発生を抑制し、かつNO_x, SO_x, VOC, 粒子状物質(PM)などの有害物質を分解除去することは原理的に極めて困難なことを示唆するもので、低温プラズマに代わる有害物質を選択的に分解除去する新たな発想に基づく技術の開発が望まれる。

2. 研究の目的

申請者らは、これまで分子の光吸収波長の選択性や活性酸素が大気汚染物質の分解に有効であることに着目し、エキシマレーザーを用いた光処理技術の開発を行ってきた。^{1,2)}本研究ではレーザーと比較して小型で廉価であり、大気環境汚染物質を大気圧空气中で連続的に高効率分解処理が可能なエキシマランプを用いた実用装置を開発することを目的としている。装置の試作後、NO_x, SO_x, VOCの分解実験を汚染物質の濃度や流量、ランプの波長や照射時間を変化させて行い、最適分解条件を決定する。平成25年度は特にオゾンの発生を抑制可能な新型190 nmランプを使用した病院麻酔ガス処理用N₂O浄化装置の開発を目指した。

また本研究と並行して真空紫外照射を光触媒であるTiO₂粉末存在下で行ったり、エキシマランプと排ガス浄化触媒を併用する際に使用可能な新規Pt, Pd, Ag-Pd, Rh系触媒ナノ微粒子の液相合成に関する研究も実施した。その結果、多くの新規形状・組成の環境触媒の合成に成功した。

3. 研究の方法

最初に図1(a),1(b)に示すようなヘッドオン型およびサイドオン型エキシマランプを用いた大気圧空气中で無触媒で作動する大気環境浄化用の真空紫外光分解装置を試作した。172 nm Xe₂エキシマランプの仕様を

表1に示す。サイドオン型ランプはヘッドオン型ランプと比較して光強度は1/5と低い、照射窓面積は約10倍で、光子数は約2倍である。

装置の試作後N₂O, NOの光分解実験を、実験諸条件を変化させて実施し、最適分解条件を決定した。また実験データのモデル解析を行い、反応機構の詳細を解明することを試みた。次に大気環境汚染ガスの分解処理実験をNO₂, SO₂, VOC(ベンゼン、アクロレイン)を対象として実施し、これらの大気汚染ガスの最適分解条件を決定した。また実験データのモデル解析を行い、反応機構の詳細を解明すると共に高効率な分解を実現するための条件を決定した。

最後に2年間で得られた結果を他の低温プラズマ法と比較することにより、本研究で開発を目指す真空紫外光プロセス装置の利点を明らかにすると共に実用化に向けた更なる改善点を総括した。

本報告書では得られた結果の代表例としてN₂O, ベンゼンを対象とした研究成果を述べる。

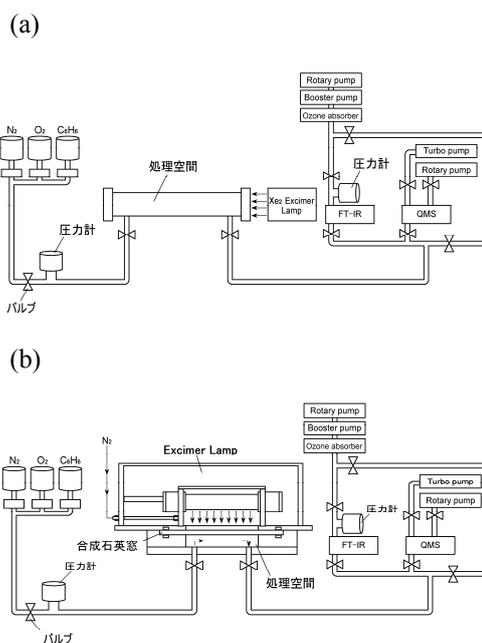


図1. (a) ヘッドオン型、(b) サイドオン型エキシマランプ照射による大気汚染ガス分解装置

表1. 172 nm Xe₂エキシマランプの仕様

	ヘッドオン型	サイドオン型
入力電力	20 W	20 W
光強度	50 mW/cm ²	10 mW/cm ²
照射窓面積	8 cm ²	78.5 cm ²
光子数	3.44×10 ¹⁷ 個/s	6.83×10 ¹⁷ 個/s
チャンバー体積	184 cm ³	236 cm ³

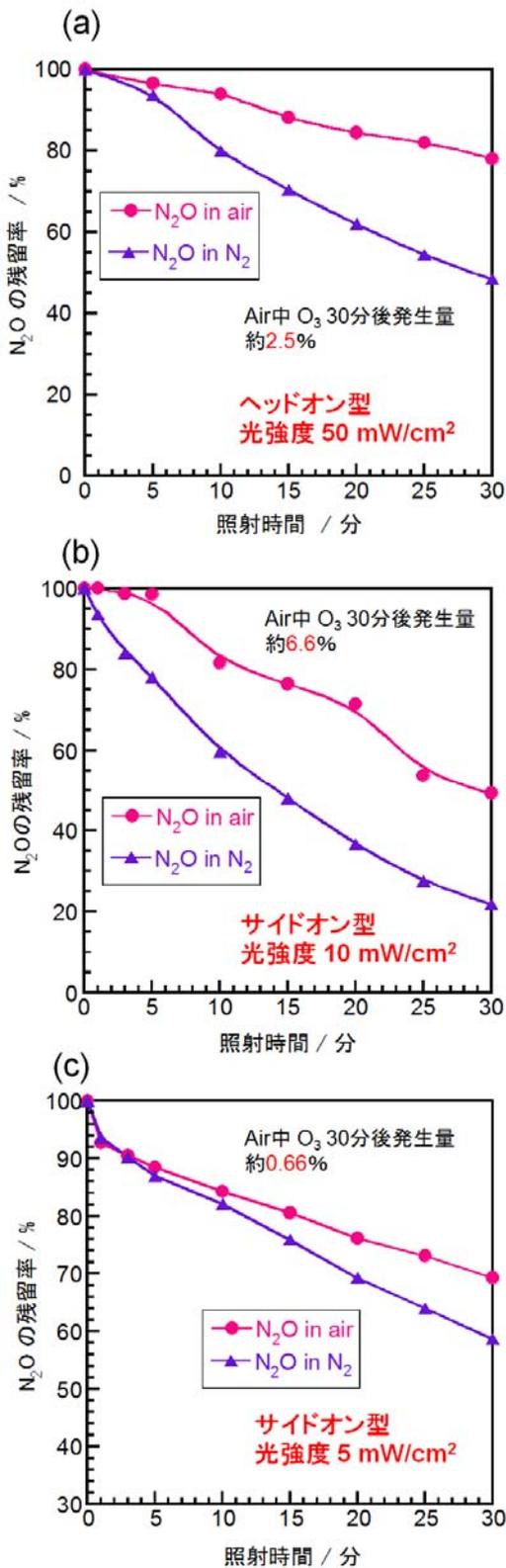


図 2. バッチ系での(a)ヘッドオン型 172 nm、(b)サイドオン型 172 nm、(c)サイドオン型 190 nm エキシマーランプによる窒素中、空気中での N₂O (100 ppm)の光分解。N₂O の残留率の照射時間依存性

4. 研究成果

(1) エキシマーランプによる N₂O の分解・浄化プロセスに関する研究

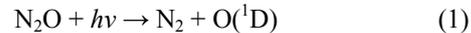
N₂Oは、対流圏に約310 ppb存在する微量成

分で、114年という長い寿命を持ち、温暖化やオゾン層の破壊に大きく寄与することが知られている。選択的触媒法では、O₂やSO_xの存在下では触媒が被毒し、N₂Oの分解は困難である。また、プラズマ分解法では、O₂が存在すると、N₂が分解して生じたNラジカルとの反応により新たなNO_xが生成する。このような状況を克服するために、本研究では172 nm Xe₂ エキシマーランプ照射によるN₂Oの分解を検討した。またウシオ電機により新たに開発された190 nm エキシマーランプを使用した実験も行った。

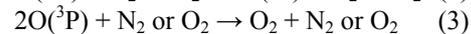
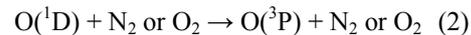
実験には図 1(a), 1(b)に示したヘッドオン型とサイドオン型の 172 nm Xe₂ エキシマーランプ及びサイドオン型の 190 nm エキシマーランプを使用した。

実験は N₂O/N₂ 又は N₂O/N₂/O₂ (N₂ : O₂=4 : 1) 混合ガスを反応セル内に導入し、系内を大気圧に保った後、エキシマーランプ光を照射した。混合ガス中の N₂:O₂ 比は四重極質量分析計で決定した。照射後の N₂O の残留率(%), N₂, O₂, NO の生成率(%), フーリエ変換赤外吸収スペクトル(FT-IR)分析法を用いて決定した。

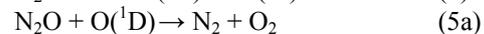
ヘッドオン型エキシマーランプを用いて大気圧窒素、空気雰囲気中で N₂O(100 ppm)を光分解した結果を図 2(a)に示す。窒素中では N₂O を NO や NO₂ のような有害な副産物を発生させることなく最終的に無害な N₂, O₂ に分解可能で、N₂O の残留率は 10 分で 80%、30 分では 48%であった。窒素雰囲気中では、N₂O は 172 nm 光により以下の選択的光解離反応で分解すると考えられる。



O(¹D)は以下の反応で最終的には O₂ へ変換される。



一方、空気中での N₂O の残留率は 10 分で 94%、30 分で 78%であり、窒素中より分解速度が低下した。空気中では O₃ が発生し、その濃度は 30 分照射後 2.5%に達した。空気中では、N₂O より光吸収係数が 5 倍大きな O₂ が 2000 倍存在しているにも関わらず、N₂O が分解可能である。これは空気雰囲気下では、172 nm 光が直接 N₂O を分解するのではなく、O₂ の 172 nm 光分解により生じた O(¹D)が N₂O を分解するためと考えられる。



O(¹D)は(4)の O₂ の光分解以外に O₃ の光分解反応(6)でも発生し、(5)の反応での N₂O の分解に寄与するものと考えられる。



同様に N_2O の 172 nm エキシマーランプによる分解をサイドオン型エキシマーランプを用いて実施した結果を図 2(b)に示す。窒素中での N_2O の残留率は 10 分で 60%、30 分で 22%であった。一方空気中での N_2O の残留率は 10 分で 82%、30 分で 49%であった。

上記の研究からサイドオン型エキシマーランプは光強度はヘッドオン型ランプの 1/5 と低い N_2O の分解速度が速いことがわかった。これは光と N_2O ガスとの直接的な接触面積が広く、窒素中では(1)式、空気中では(5)式による N_2O の分解が効率よく起こるためと考えられる。空気中の O_3 濃度は 30 分照射後は 6.6%まで上昇した。

O_2 の光吸収係数は 190 nm では 172 nm と比べて 4 桁低く、一方 N_2O の吸収係数は両波長で大差はない。よって 190 nm 光を用いると有害なオゾンの発生を抑制した条件で光分解が可能と予測される。実際に図 2(c)に示すように 190 nm 照射ではランプの光強度が 172 nm サイドオン型の 1/2 と弱いにも関わらずオゾン濃度が 1/10 という条件で高い N_2O の分解速度が得られた。

(2) エキシマーランプによるベンゼンの分解・浄化プロセスに関する研究

揮発性有機化合物 (VOC) は光化学オキシダントの原因物質で、分解・除去に関する研究が活発に行われている。主な処理法としては高温での触媒分解や放電プラズマによる分解があるが、運転コストや NO_x の発生など課題も多い。本研究では大気圧・室温で作動し、運転コストも安く触媒を必要としない Xe_2 エキシマーランプを使用して、安定性が高く難分解性のベンゼンの分解機構を調べた。

実験には図 1 に示した装置を使用した。 $\text{C}_6\text{H}_6/\text{N}_2/\text{O}_2$ 混合物を反応チャンバー内に導入し閉鎖系とフロー系で 172 nm 光による分解実験を行った。

① ヘッドオン型ランプによるベンゼン分解
ベンゼンを分解すると HCOOH , CO , CO_2 などの生成物が FTIR スペクトルには観測された。ベンゼンの分解に寄与する活性種は、直接的な VUV 光、主に(4), (7)の反応で生じる $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^3\text{P})$, O_3 である。



大気中の 172 nm 光の透過距離は約 1 cm であるので長寿命の O_3 以外は光源付近で寄与する。 O_3 のみや $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^3\text{P})$ を主な活性種とする複数の実験を実施した結果、ベンゼンはランプ照射窓付近にのみ存在する $\text{O}(^3\text{P})$ の反応で分解していることがわかった。

② サイドオン型ランプによるベンゼンの分解

$\text{O}(^3\text{P})$ が C_6H_6 分解により効率的に寄与する

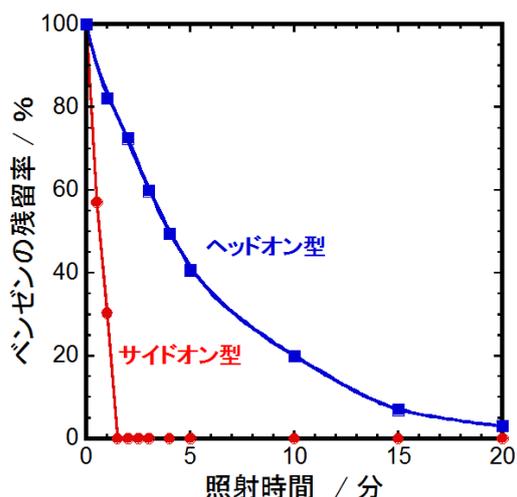


図 3. バッチ系でのヘッドオン型とサイドオン型ランプによる 172 nm 光分解におけるベンゼン残留率の照射時間依存性

ように、反応容積の 4.3 %しか光が直接照射されないヘッドオン型から、全体に光が照射されるサイドオン型へ装置を使用した実験を行った。図 3 にヘッドオン型とサイドオン型ランプ(試料 1000 ppm, 反応容器の厚み 3 cm)のベンゼン残留率の照射時間依存性を示す。サイドオン型では約 90 秒で C_6H_6 を 100 % 分解し、エネルギー効率を約 8.9 倍向上させることに成功した。

③ サイドオン型でのベンゼンの分解シミュレーション

主要な反応として(4)と以下の(8)-(11)の反応を考慮して、全反応を連立微分方程式に表し、ルンゲクッタ法を用い解くことによって実験値を再現した。



計算結果は実験結果とほぼ一致し、上記分解機構でベンゼンの分解が説明できることがわかった。

④ フロー系でのベンゼンの分解

実用化を目指してフロー系での実験をサイドオン型とヘッドオン型ランプを使用して実施した(図 4)。その結果、ヘッドオン型では 10%程度しか分解しないのに対して、サイドオン型を用いると難分解性のベンゼンを約 50%分解可能なことがわかった。

(3) まとめ

172 nm エキシマーランプによる NO_x , VOC の分解を研究した。サイドオン型とヘッドオン型装置を用いて分解速度を比較したところ、サイドオン型の方が著しく速いことがわかった。 N_2O の分解では 190 nm 光を使用することで有害な O_3 の発生を抑制した条件で N_2O を分解可能なことがわかった。ただし、

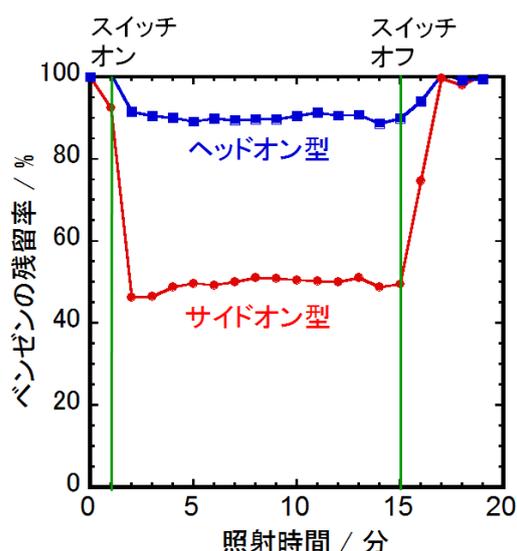


図4. フロー系でのヘッドオン型とサイドオン型ランプによる 172 nm 光分解におけるベンゼン残留率の照射時間依存性

190 nm ランプは現在光照射強度が $5\text{mW}/\text{cm}^2$ と低く、今後さらに高出力エキシマランプの開発が期待される。VOC の分解では安定で難分解性のベンゼンを 172 nm 光照射で分解可能なことがわかった。試作装置ではフロー系で約 50% のベンゼンを分解可能であったが、光源の光照射強度を上げたり、処理ガスと真空紫外光との接触時間を長くすることで実用化レベルの装置が開発可能と思われる。本研究により空気中でのプラズマ処理プロセスで問題となる NO_x の発生を抑制した条件で、 NO_x 、VOC などの様々な大気環境汚染ガスを分解可能なことが明らかになった。これらの研究成果は実用装置の開発に不可欠な多くの基礎的データを提供するものである。

【参考文献】

- M. Tsuji, K. Noda, H. Sako, T. Hamagami, and T. Tsuji, 34, 496 (2005).
 - M. Tsuji, H. Sako, K. Noda, M. Senda, T. Hamagami, and T. Tsuji, 34, 812 (2005).
5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計 8 件)
- 辻 正治、松尾賢典、松永美香、宮脇 仁、尹 聖昊、持田 勲、特集: CO_2 回収型次世代 IGCC 技術開発 I、CO リッチ生成ガスの操作性、日本エネルギー学会誌、Vol. 94、No. 3、2015、pp. 259–266.
 - M. Tsuji, K. Ikedo, et al., “Formation of Au@Pd@Cu Core-Shell Nanorods from Au@Pd Nanorods through a New Stepwise Growth Mode”, *CrystEngComm*, Vol. 15, No. 33, 2013, 6553–6563.
 - M. Tsuji, C. Shiraishi, et al., “Rapid Spontaneous Alloying between Pd Nanocubes and Ag Nanoparticles in Aqueous Solution at

Ambient Temperature”, *Chem. Commun.*, Vol. 49, No. 93, 2013, 10941–10943.

- M. Tsuji, T. Kidera, et al., “Syntheses of Ag–Au and Ag–Pd Alloy Triangular Hollow Nanoframes by Galvanic Replacement Reactions without and with Post-treatment Using NaCl in an Aqueous Solution”, *CrystEngComm*, Vol. 16, No. 13, 2014, 2684–2691.
- M. Tsuji, M. Hamasaki et al., “Synthesis of Ag–Pt Alloy Triangular Nanoframes by Galvanic Replacement Reactions Followed by Saturated NaCl Treatment in an Aqueous Solution”, *Mater. Lett.*, Vol. 121, 2014, 113–117.
- M. Hattori, H. Einaga, T. Daio, and M. Tsuji, “Efficient Hydrogen Production from Formic Acid Using TiO_2 -Supported AgPd@Pd Nanocatalysts”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, No. 8, 2015, 4453–4461.
- M. Hattori, D. Shimamoto, H. Ago, and M. Tsuji, “AgPd@Pd/ TiO_2 Nanocatalyst Synthesis by Microwave Heating in Aqueous Solution for Efficient Hydrogen Production from Formic Acid”, *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, No. 20, 2015, 10666–10670.
- M. Tsuji, Y. Nakashima, et al., “Formation of Rh Frame Nanorods by Using Au Nanorods as Sacrificial Template”, *CrystEngComm*, Vol. 17, 2015, DOI: 10.1039/c5ce00357, 印刷中.

〔学会発表〕(計 2 件)

- 辻 正治、宇都慶子、服部真史、川瀬 極、加茂直大 “エキシマランプによる窒素酸化物の分解・浄化プロセスに関する研究” 第 56 回放射線化学討論会、2013.9.28 (広島)
- 宇都慶子、加茂直大、服部真史、辻 正治 “エキシマランプによる窒素酸化物の分解・浄化に関する研究” 第 51 回化学関連支部合同九州大会、2014.6.28 (北九州国際会議場)

〔図書〕(計 1 件)

- 辻 正治、最新マイクロ波エネルギーと応用技術、ディーゼル PM、東北大・吉川 昇編集、(株) 産業技術サービスセンター、2014、6 章 1.1.1(2)、pp. 640–644.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻 正治 (TSUJI MASAHARU)

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：80687770

(2) 研究分担者

辻 剛志 (TSUJI TAKESHI)

九州大学・先導物質化学研究所・助教、平成

26 年 1 月より島根大学総合理工学部・准教授

研究者番号：50284568