

氏 名	ご とう ま さ し 後 藤 万 佐 司
学位(専攻分野)	博 士 (地球環境学)
学位記番号	地 環 博 第 1 号
学位授与の日付	平 成 17 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	地 球 環 境 学 舎 地 球 環 境 学 専 攻
学位論文題目	Kinetics of Atmospheric Chemical Reactions of Fluorinated Hydrocarbons (フッ素化炭化水素の大気化学)
論文調査委員	(主 査) 教 授 川 崎 昌 博 教 授 田 村 類 助 教 授 川 崎 三 津 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、代替フロン的一种であるフッ素化炭化水素およびその分解生成物の、分光特性、気相ラジカル種との反応速度及び反応機構を論じることを通じて、その大気放出時における環境への影響を評価した結果を纏めたものであって、全6章からなっている。

第1章は序論であり、人為起源ガスの環境評価の意義およびその手法が述べられている。人為起源ガスがもたらす環境汚染には、歴史上光化学スモッグやオゾン層破壊などがあり、現在は地球温暖化がもっとも重要なトピックスである。環境評価は、まず大気中で最初の反応相手である OH ラジカルや NO<sub>3</sub> ラジカルなどとの反応速度から大気寿命を見積もり、次に分解生成物や反応中間体を明らかにし、その環境評価を行う。

第2章では、本論文の研究に用いられた実験方法とその装置について詳しく述べられている。本実験で用いられた装置は、時間分解型キャビティーリングダウン分光法とフーリエ変換赤外吸収分光器 (FTIR) を備えたスモッグチャンバーの2つである。時間分解型キャビティーリングダウン分光法は、非常に高感度なレーザー長光路吸光法であるキャビティーリングダウン分光法にレーザー閃光光分解法を組み合わせた反応速度測定装置であり、実時間で高感度なラジカル反応の追跡が可能である。そのため、従来の測定法では困難とされていた実際の大气条件下での高感度測定を行うことができ、ラジカル反応が実際の大气に及ぼす影響を正確に見積もることが可能である。FTIR-スモッグチャンバーでは比較法による反応速度定数の測定、分解生成物の同定、温暖化係数を見積もる上で重要な赤外スペクトルの測定などを行った。

第3章では、フッ素化炭化水素の大气中における分解生成物の一つである FCO ラジカルの O<sub>2</sub> や NO との反応速度定数を時間分解型キャビティーリングダウン分光法で測定した。FCO ラジカルの O<sub>2</sub> や NO との反応速度定数が強い圧力依存性を示すことを明らかにし、実験結果から Troe の式のパラメータである  $k_{\infty}$  と  $k_0$  を見積もった。FCO ラジカルが成層圏でのオゾン層破壊に寄与しないことを明らかにした。

第4章では、代替フロンのハイドロフルオロエーテル (HFE) の一種である CH<sub>2</sub>FOCH<sub>2</sub>F の大気寿命・分解生成物を明らかにした。CH<sub>2</sub>FOCH<sub>2</sub>F は HFE の中でも、非常に簡単な分子構造を持つ物質であり、CH<sub>2</sub>FOCH<sub>2</sub>F をモデルとして HFE の大気化学を論じることが目的としている。CH<sub>2</sub>FOCH<sub>2</sub>F の Cl 原子に対する反応性を他の HFE と比較したとき、その順列が C-H 結合エネルギーの大きさの順列と同じであることを明らかにした。また、CH<sub>2</sub>FOCH<sub>2</sub>F の大気中分解生成物の一つである CH<sub>2</sub>FOC(O)HF ラジカルの分解過程の一つとして、他の HFE には無い水素脱離反応が存在することを明らかにした。また、他の HFE の結果と合わせて、Cl ラジカルとの反応速度定数から OH ラジカルとの反応速度定数を見積もる経験式を得た。

第5章では、ハイドロフルオロエーテルの一種である、HFE-7500 (*n*-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CF(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CF(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) の大気寿命・分解生成物・地球温暖化係数 (GWP) を明らかにした。HFE-7500 は商品化されている HFE で、本研究は HFE-7500 の環境評価を行った最初の研究である。HFE-7500 の大気寿命は2.2年で、GWP は0.06 (20年), 0.02 (100年) であり、HFE-

7500 の使用による環境負荷は極めて少ないことを明らかにした。

第 6 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文で得られた主な成果は次のとおりである。

1. FCO ラジカルと酸素や一酸化窒素との反応速度定数及びその圧力依存性を、新規の超長光路吸収分光法であるキャビティーリングダウン分光法により測定した。実験結果を Troe の式により整理した。このことにより、反応速度定数を成層圏条件に適用することが出来た。成層圏における FCO ラジカルは、主に酸素と反応することを明らかにした。FCO のソースはフッ化炭化水素であり、今回得られた知見は、フッ化炭化水素の大気中における分解過程の一部を明らかにした。
2. 新規代替フロンであるハイドロフルオロエーテル (HFE) の一種である  $\text{CH}_2\text{FOCH}_2\text{F}$  の大気反応過程を明らかにした。分解生成物分析の結果から、反応中間体である  $\text{CH}_2\text{FOC}(\text{O})\text{HF}$  ラジカルの分解過程において水素原子脱離過程が存在することを明らかにした。また、NO との反応から生じた  $\text{CH}_2\text{FOC}(\text{O})\text{HF}$  ラジカルは熱励起状態にあり、 $\text{O}_2$  との反応が起こる前に自己分解することを明らかにした。上記の分解反応特性は HFE 分解過程における初めての知見である。また HFE と Cl ラジカルとの反応速度定数から HFE と OH ラジカルとの反応速度定数を見積もる経験式を得ることで、HFE の大気寿命を予測する手法を開発した。これらの知見は、今後の HFE の環境負荷の予測や効率的な新規 HFE の開発に寄与する。
3. HFE-7500 ( $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CF}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ ) の大気寿命、分解生成物、地球温暖化係数 (GWP) を明らかにした。HFE-7500 は米国にて実際に商品化されている HFE の一つであり、本研究はその大気化学過程を明らかにし、環境への影響を初めて調べたものである。具体的には、OH ラジカルとの反応速度定数を測定し、HFE-7500 の大気寿命を 2.2 年、GWP を 90 (100 年、 $\text{CO}_2$  比) であると推定した。反応生成物分析において、難分解性物質や人体蓄積性物質は見られなかった。以上の結果から、HFE-7500 の使用による環境負荷は極めて少ないことが明らかになった。また、HFE-7500 の分解生成物であるアルコキシラジカルの反応機構は、他の HFE をソースとするアルコキシラジカルと異なる。これらの大気分解反応過程を比較することにより、HFE ラジカルのフッ素化度が高いと  $\text{O}_2$  との反応が主となることを明らかにした。また、エーテル化により、HFE では RO-基の結合する C 原子の C-C 結合が弱まっており、そのために自己分解反応が起こり易いことが示唆された。

このように本論文は、フッ化炭化水素およびラジカル種の反応速度定数測定や反応機構を解明することを通じて、代替フロンとしてのフッ化炭化水素の環境適合性を評価した。本研究で得られた新しい知見は、新規の代替フロンの開発、ならびに実大気中で起こっている化学反応の理解、また今後の大気環境予想に役立つものと考えられる。よって、本論文は博士 (地球環境学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 17 年 1 月 28 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。