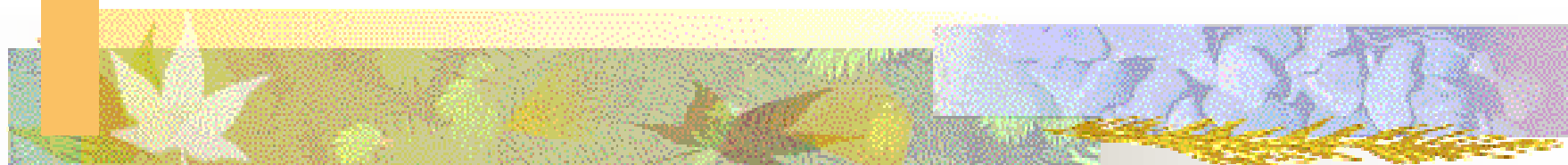


界面・電気化学講義

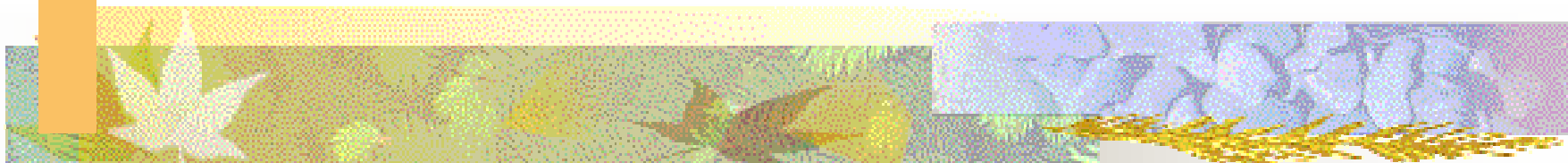


<http://www.iamp.tohoku.ac.jp/~liquid/MURA/kogi/kaimen/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

村松淳司

環境触媒





環境触媒とは何だ？

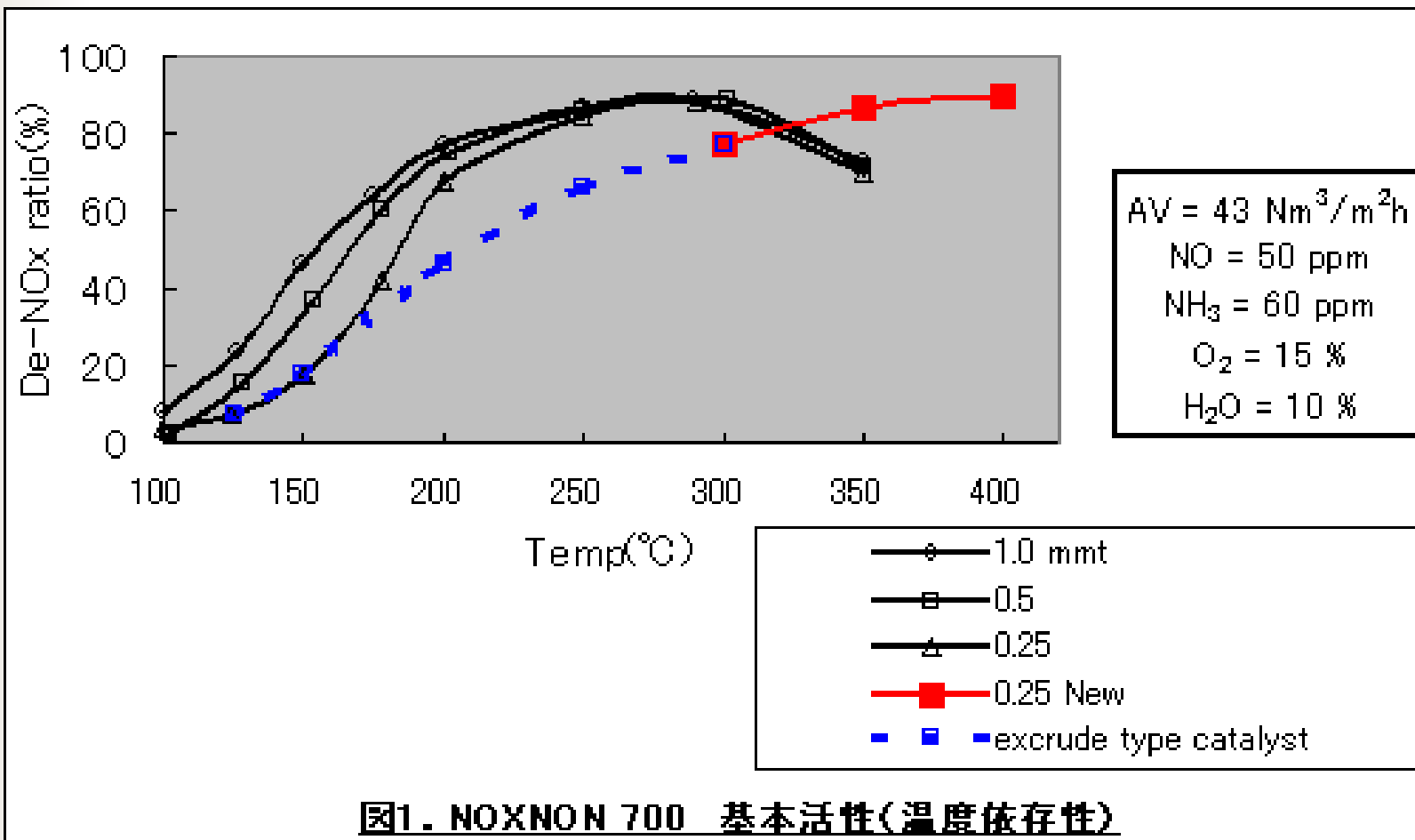
- 脱硝触媒
 - 光触媒
 - 脱硫触媒
- など

環境触媒、環境触媒

脱硝触媒といっても2種類ある

- ボイラー、自家発電装置、燃焼炉等各種固定燃焼装置、金属エッチングなどから発生する窒素酸化物(NO_x)の除去。還元剤としてアンモニアを使用する選択的還元法触媒。
- NO_x (窒素酸化物)の分解反応触媒。炭化水素(HC)、CO、 NO_x の3成分を同時処理する三元触媒 = **自動車触媒**

脱硝触媒

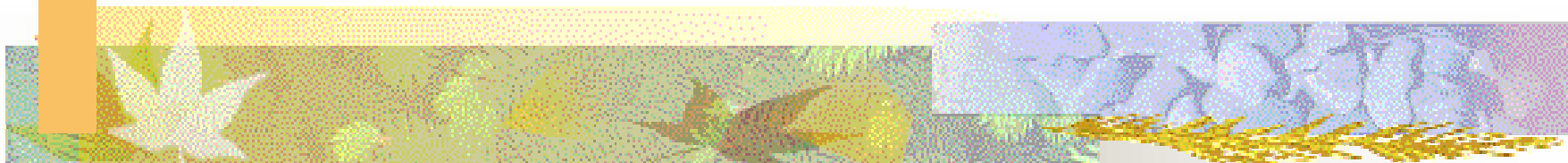


应用例

自動車触媒

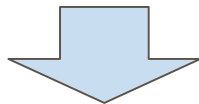
- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- ロジウムは窒素酸化物(NO_x)の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成では HC 、 CO 、 NO_x のバランスがとれているため、 HC と CO の酸化反応と NO_x の還元反応を同時に行わせることができる。

光触媒



光触媒の特異性

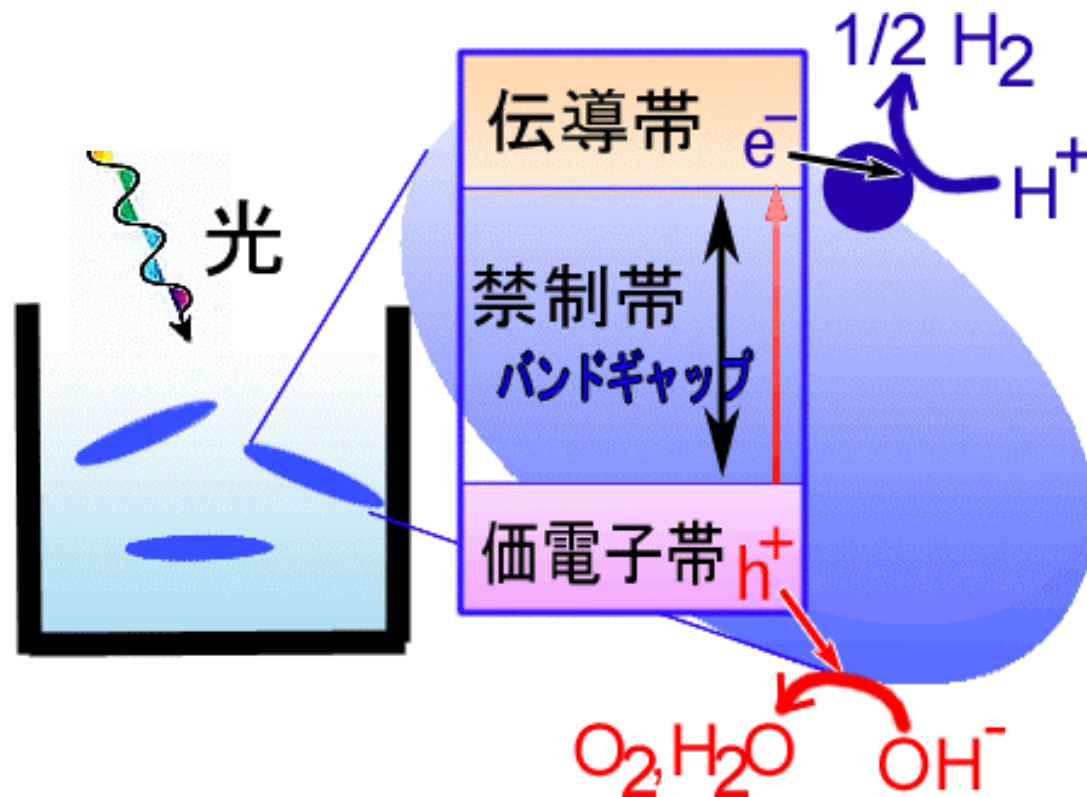
- 電子と正孔の生成
 - 光励起はバルクの役割
- 電子 + プロトン 水素生成
 - 水素生成は表面触媒機能



- 表面機能とバルク機能の両方の制御が必要

本多・藤嶋効果

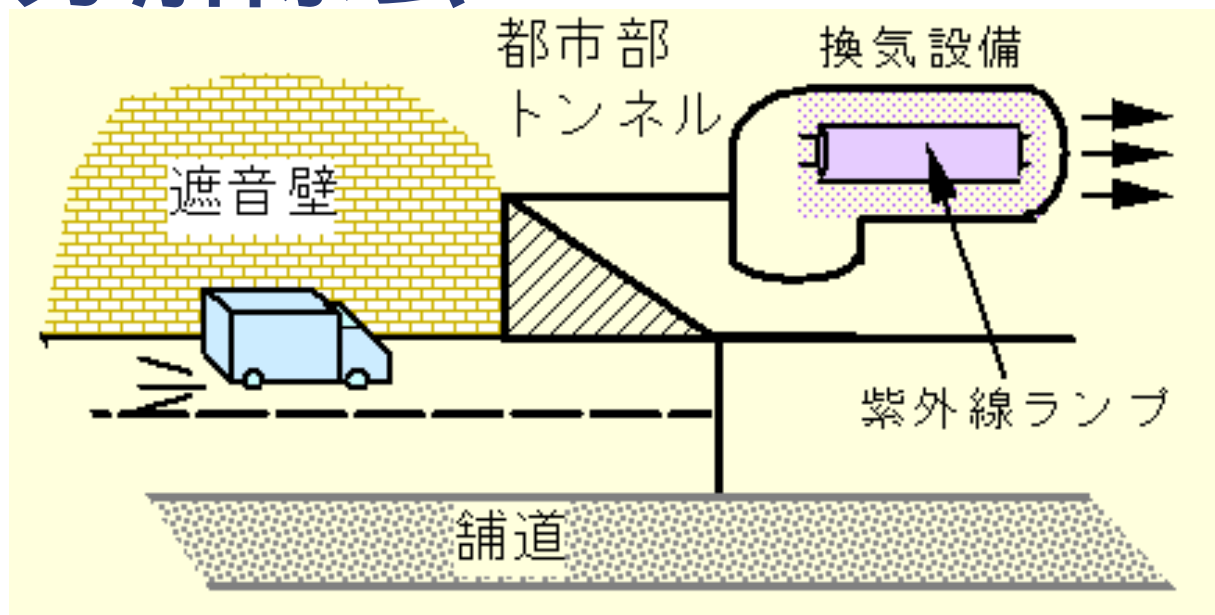
水 水素発生



解説

光利用効率を上げることが必須

自動車由来有害大気汚染物質 の光分解除去



低濃度 NO_x の分解除去から、アルデヒド類、BTX、多環芳香族炭化水素、粒子状物質中の有機分など各種の有害大気汚染物質の除去へ。
光触媒の固定化・性能向上が必要

人工光合成システムで可視光による水の完全分解に世界で初めて成功（産総研・光反応制御研究センター）

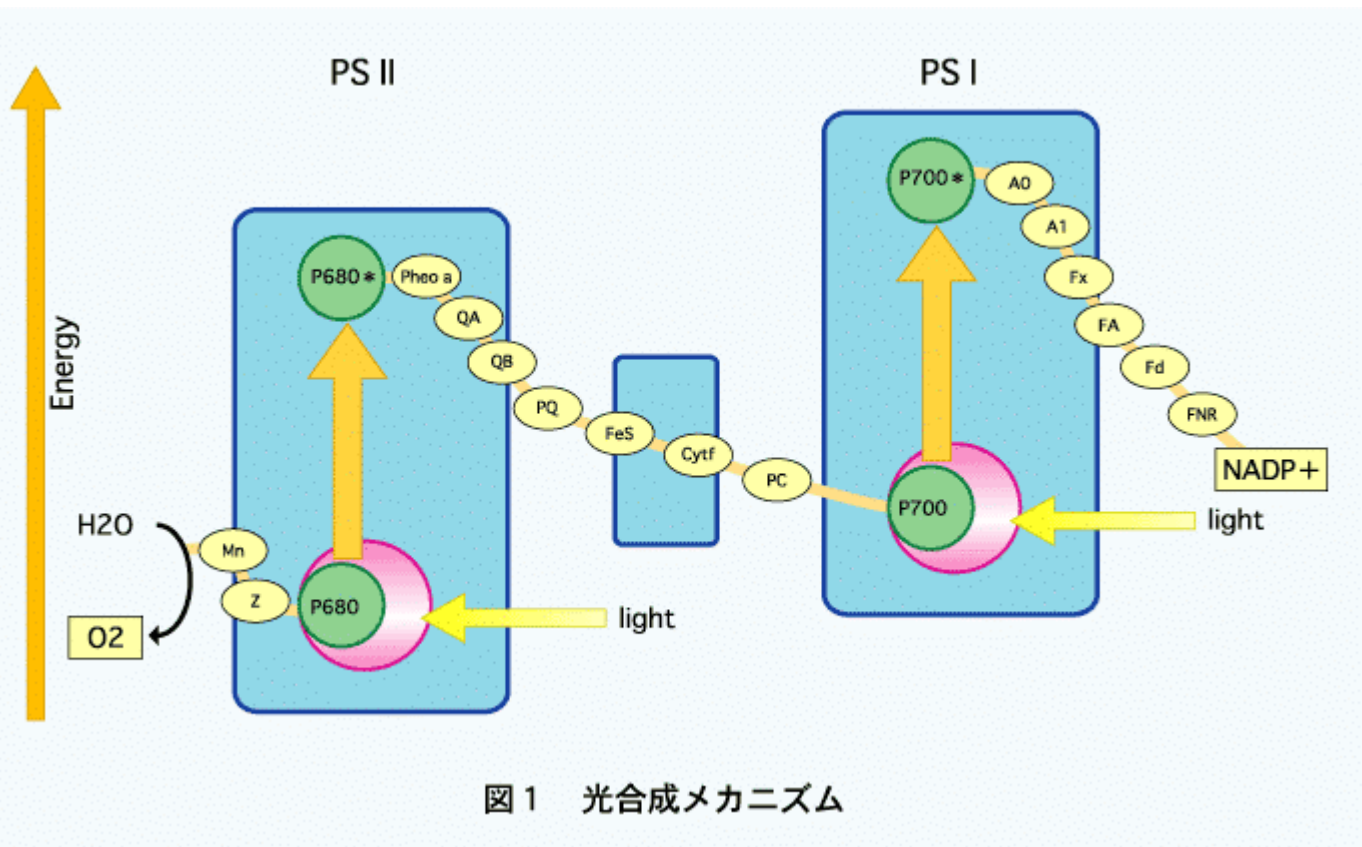


図1 光合成メカニズム

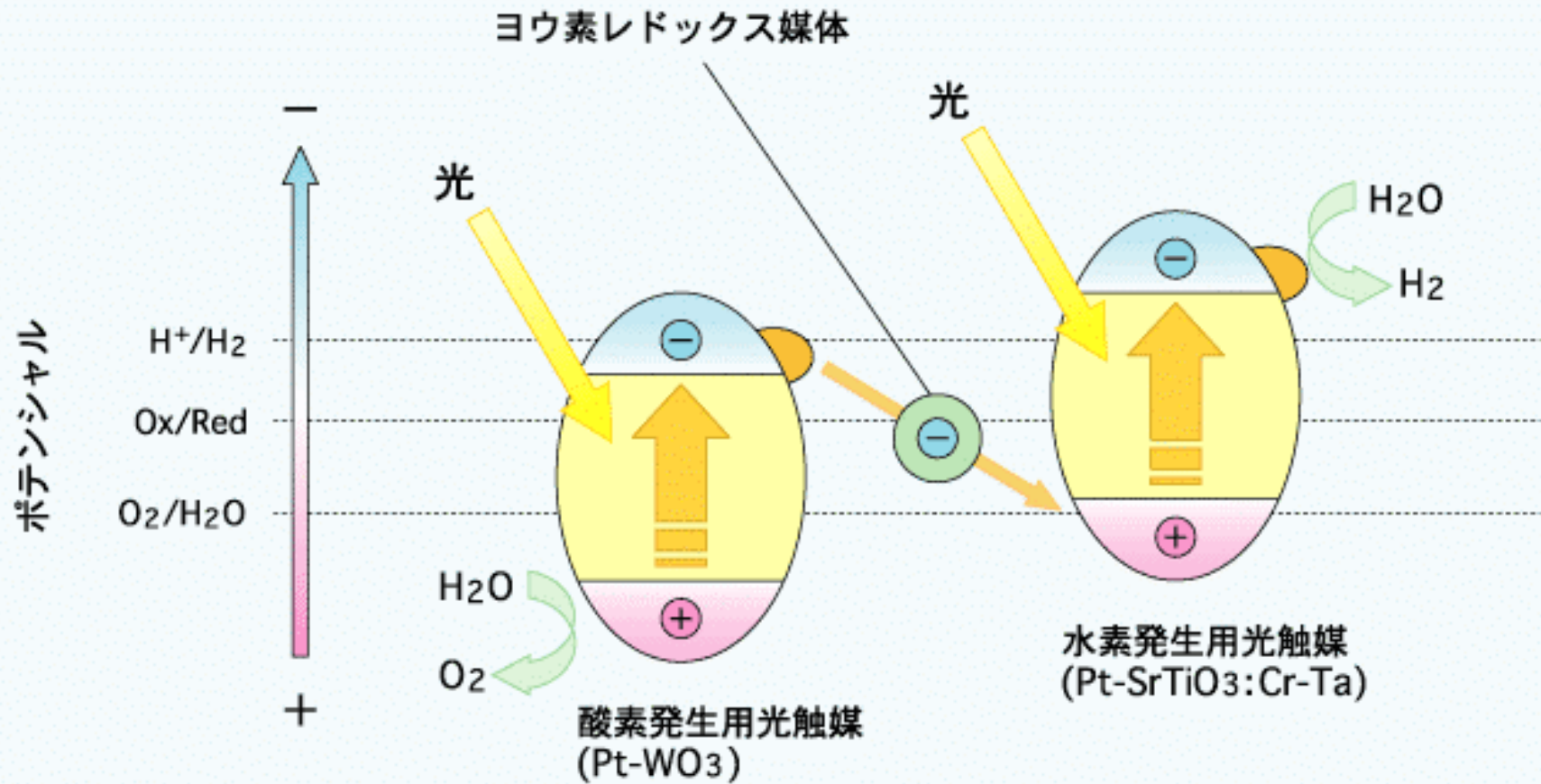
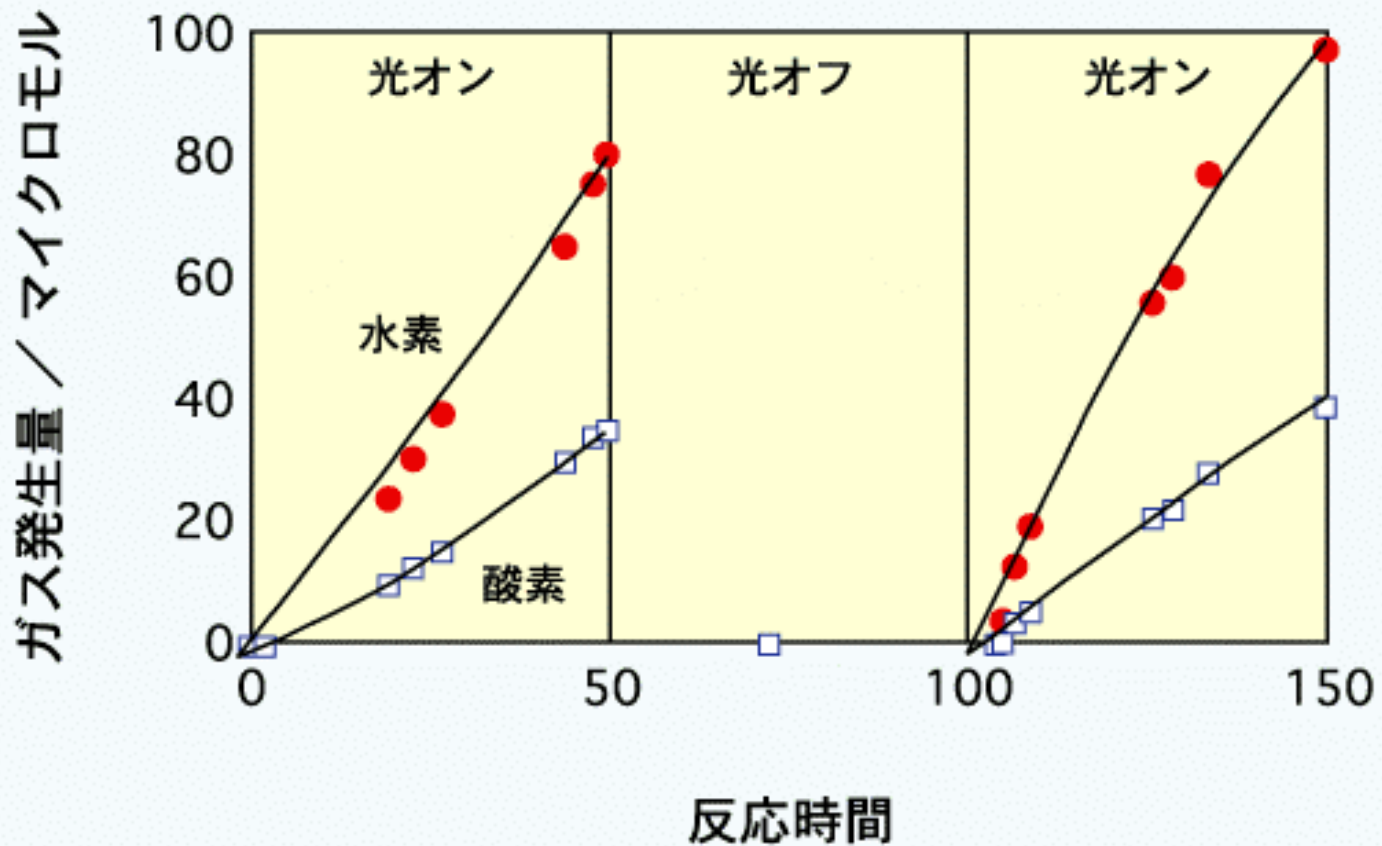
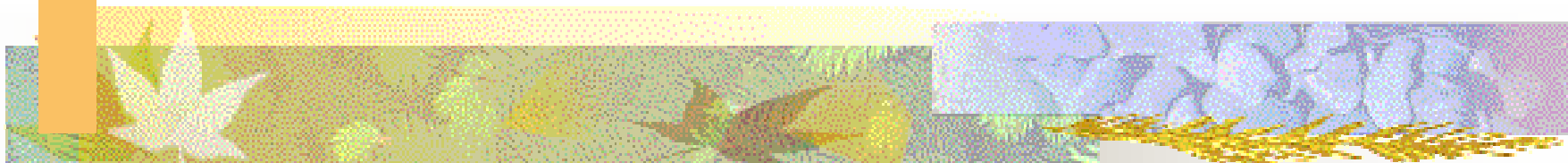


図2 二段階光励起反応のメカニズム



光触媒による可視光での水の完全分解による水素と酸素発生の際時変化

環境問題





地球規模の環境問題

- 地球温暖化
 - ダイオキシン
 - 環境ホルモン
 - NO_x, SO_x
- など



身の回りの環境問題

- ゴミ問題
- 環境汚染
 - 川や海の汚染問題
 - 大気汚染問題

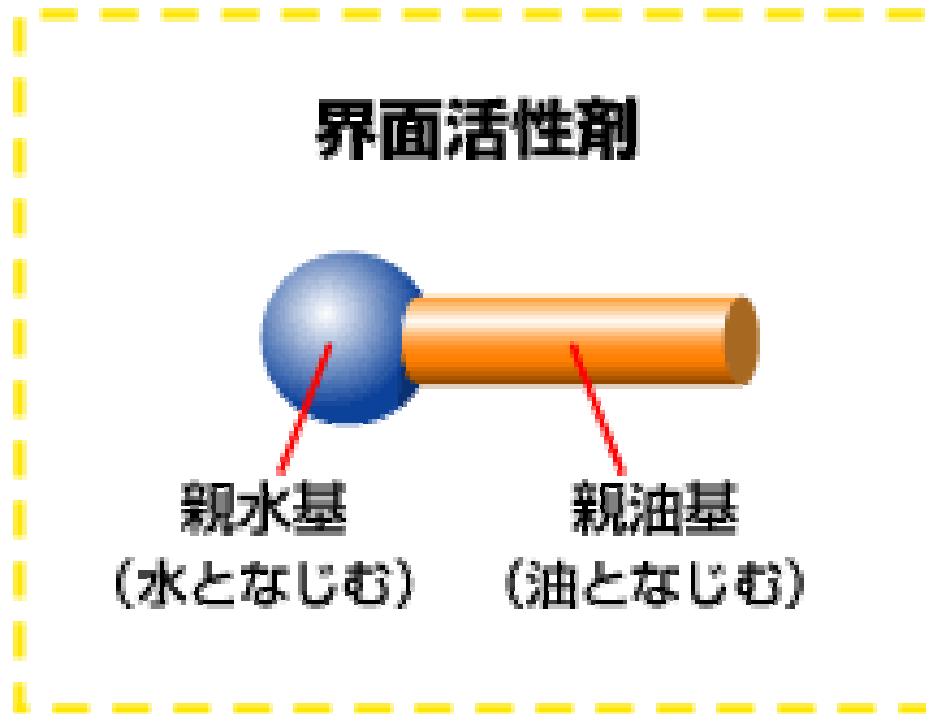


環境問題と界面電気化学

- 界面活性剤
 - 環境汚染につながるのか？
 - CO₂排出と関係あるのか？
- ダイオキシン

界面活性剤とは

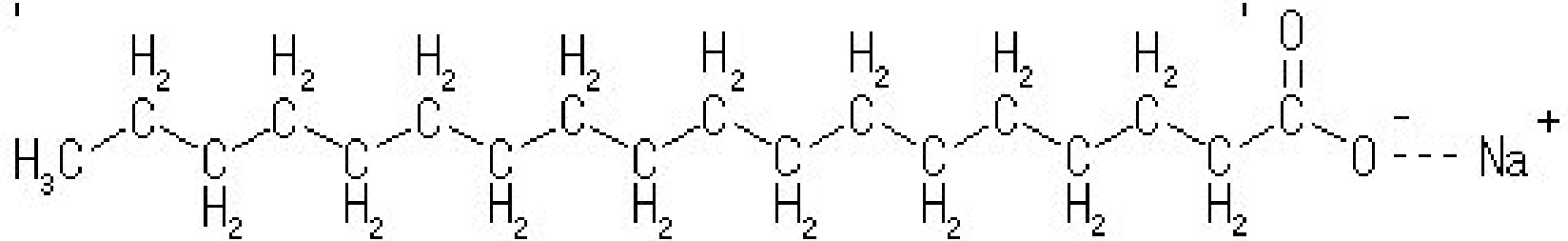
- 界面活性剤 Surfactant

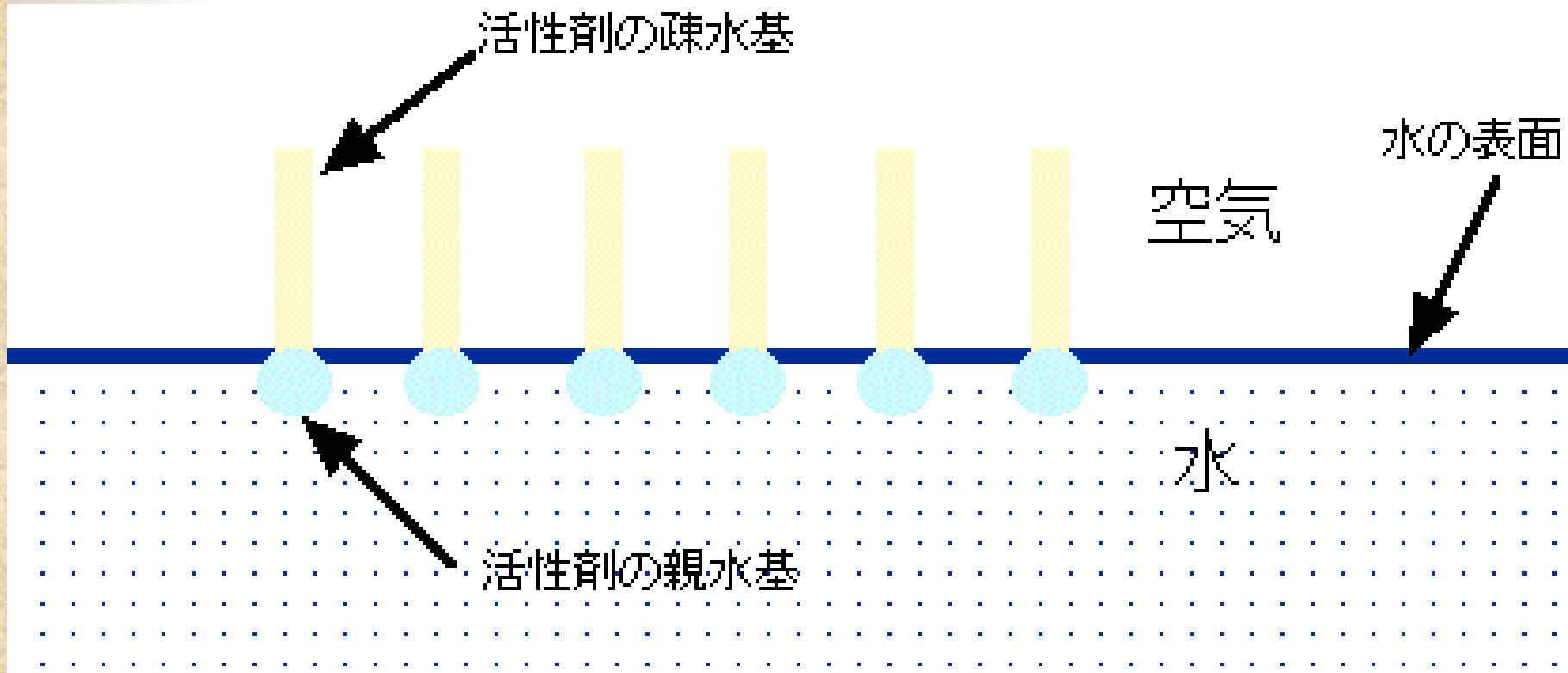


石鹼の構造

疎水基 (親油基)

親水基





界面活性剤の洗淨作用

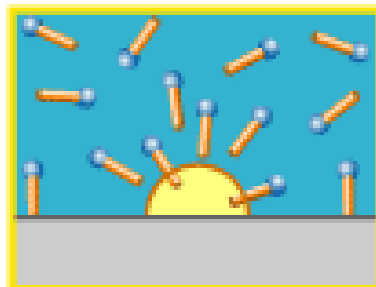
1 汚れ

油汚れがついた布を
水にひたした状態
です。



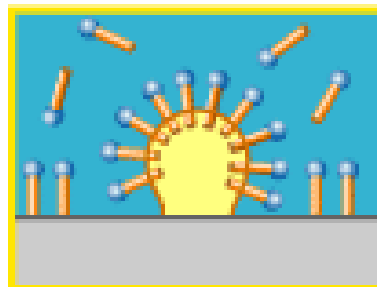
2 洗剤を入れる

水に溶けた界面活性
剤が油汚れをとりか
こみます。



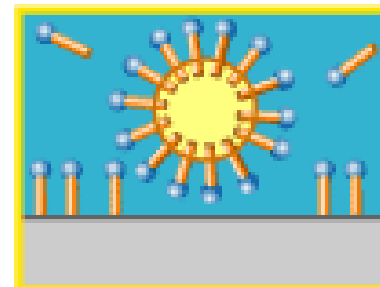
3 汚れがとれる

界面活性剤が油汚れ
を包み込んで浮き上
がらせます。



4 すすぎ

界面活性剤に包み込
まれた油汚れが洗い
流されます。



石鹼の洗淨作用とは

- 水と油を混ぜ合わせる働きを持つ物質を界面活性剤という。界面活性剤の分子(界面活性分子)はその一端(親油基)が油に、もう一方の端(親水基)が水に馴染む性質を持っており、無数の界面活性分子の一端である親油基が油などの汚れを包み込むように取り巻くと、取り巻かれた汚れの外側は親水基で覆われるため、汚れは水に引っ張りだされる。これが、界面活性剤の洗淨作用。炭が水に分散するときの膠(にかわ)の働きと同じである。



石鹼と合成洗剤

- 洗淨用の界面活性剤の中で、脂肪酸ナトリウムと脂肪酸カリウムを『石鹼』と呼び、それ以外のものを『合成界面活性剤』と呼んでいる。

石鹼と洗剤

- 石けん：
 - 純石けん以外の界面活性剤を含有しないもの。すなわち界面活性剤が石けんのみのもの。
- 複合石けん：
 - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以下、台所用では40%以下のもの。
- 合成洗剤：
 - 全界面活性剤中の石けん以外の界面活性剤が、洗濯用では30%以上、台所用では40%以上のもの。

(1)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸系	高級脂肪酸塩(石けん)		$R-CO_2Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
	直鎖アルキルベンゼン系	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
	高級アルコール系	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
		(モノ)アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$
	アルファオレフィン系	α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
ノルマルパラフィン系	アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$	
非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	じょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

非イオン系 (ノニオン系)	脂肪酸系	ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
		脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$
	高級アルコール系	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
アルキルフェノール系	ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$	
両性イオン系	アミノ酸系	アルキルアミノ脂肪酸塩		$R-NHCH_2CH_2CO_2Na$
	ベタイン系	アルキルベタイン		$R-N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$
	アミノオキシド系	アルキルアミノオキシド		$R-N^+(CH_3)_2-O^-$
陽イオン系 (カチオン系)	第4級アンモニウム系	アルキルトリメチルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_3Cl^-$
		ジアルキルジメチルアンモニウム塩		$R_2-N^+(CH_3)_2Cl^-$
		アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩		$R-N^+(CH_3)_2CH_2PhCl^-$
	アミン塩系	Nメチルビスヒドロキエチルアミン脂肪酸エステル・塩酸塩		$(R-CO_2CH_2CH_2)_2NCH_3 \cdot HCl$

(2)

区分	系列	種類	略号	構造
陰イオン系 (アニオン系)	脂肪酸塩型	高級脂肪酸塩 (石けん)		$R-CO_2Na$
	硫酸エステル型 (サルフェート型)	アルキル硫酸エステル塩	AS	$R-OSO_3Na$
		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$

陰イオン系 (アニオン系)		アルキルエーテル硫酸エステル塩	AES	$R-O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$
	スルホン酸型 (スルホネート型)	直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩	LAS	$R-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$
		α -スルホ脂肪酸メチルエステル塩	α -SF	$R-CH(SO_3Na)CO_2CH_3$
		α -オレフィンスルホン酸塩	AOS	$R-CH=CH(CH_2)_nSO_3Na$ $R-CH_2CH(OH)(CH_2)_nSO_3Na$
		アルカンスルホン酸塩	SAS	$R-SO_3Na$
リン酸エステル型 (フォスフェート型)	(モノ) アルキルリン酸エステル塩	MAP	$R-OPO(OH)ONa$	
非イオン系 (ノニオン系)	エーテル型	ポリオキシエチレンアルキルエーテル	AE	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$
		ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	APE	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエーテル型	アルキルグリコシド	AG	$R-O-A$
	エステル型	ポリオキシエチレン脂肪酸エステル		$R-CO_2(CH_2CH_2O)_nH$
	多価アルコールエステル型	しょ糖脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A$
		ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル		$R-CO_2-A-(CH_2CH_2O)_nH$
その他	脂肪酸アルカノールアミド		$R-CON(CH_2CH_2OH)_2$	

合成界面活性剤の悪夢

- 石鹼(高級脂肪酸のナトリウム塩)は 24時間 で水と二酸化炭素に完全に分解されるが、水温 10 の条件下では、LAS (合成洗剤の主成分：陰イオン系合成界面活性剤=直鎖型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム) はほとんど分解しない。

合成界面活性剤の悪夢

- 20 の条件下になっても、ABS(分枝型アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム)はほとんど分解されず、LAS は8日目にして界面活性はなくなるが、まだ有機炭素という形で残存する。また、石鹼カスは微生物の栄養源となり生態系にリサイクルされるが、LAS の場合は1日目にはまだ90%も残っており、毎日洗濯していればLAS は衣類にずっと残っていることになる

臨界ミセル濃度

- 界面活性剤の水中での濃度を高くしていくと、ある濃度以上で界面活性剤分子が数十個集合して塊を作る。これをミセル（会合体）といい、このミセルのできる濃度を臨界ミセル濃度 (CMC) と呼んでおり、この濃度以上で洗浄力を発揮する。

石鹼のCMC

- 合成界面活性剤に比べて大きい
- 粉石けんの場合、種類にもよるが0.05%前後である。むやみに多く使う必要はないが少ないとCMC以下になり洗淨力が発揮できないことになる。汗等で汚れが多い時、石けんが少ないとCMCに達せず、汚れがポリエステルなどの化繊に吸着し、黒ずむことがある。

石鹼と合成界面活性剤

- 石鹼の方が多く使う
 - CMCが大きいいため
- 石鹼の方のBOD(生物的酸素要求量)が多い(LASの7倍程度)
- 従って、石鹼も環境に優しいとは必ずしも言えない