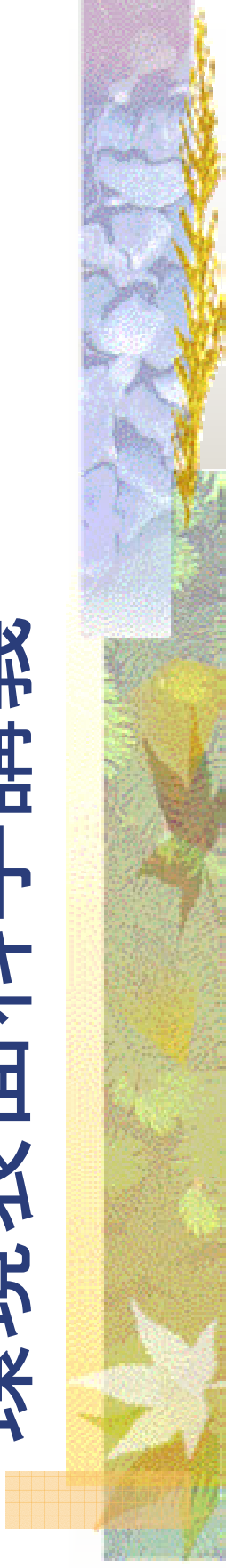


環境表面科学講義



<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？

- 脱硝酸触媒
 - 光触媒
 - 脱硫触媒
- など

環境触媒って何？

- 20世紀の負の遺産というべきか、地球環境問題の深刻化。非難の矛先はいつも「化学」だけど「化学」の恩恵をありったけ受けているのは人間サマなのですぞ。それは兎も角、蒔いた種は自分で刈るわけで「化学」の21世紀の任務は"Save the Earth"。汚染物質を浄化するには、触媒は欠くことのできない技術、触媒化学は地球を救うのだ！というわけで環境浄化に使われる触媒はどんなものがあるかというと...



環境触媒

- 自動車排ガス浄化触媒(NO_x 、CO、HC)
- 脱硝触媒(火力発電所などの NO_x)
- デーゼルパーティキュレート浄化触媒
- ダイオキシン分解触媒
- フロン分解触媒
- 環境光触媒(NO_x 、VOC、有機成分など)
- VOC分解触媒(揮発性有機成分、sickhouse症候群の原因)
- オゾン分解触媒
- 脱臭触媒
- 自動車をはじめ、身の水浄化触媒(硝酸イオン、アンモニアなど) などなど



環境触媒

- 触媒は、それ自体は反応を起こさずに、気体や流体などが化学反応を起こすのを助ける物質です。これまでも石油の精製や自動車の排ガス浄化に使われてきましたが、最近では環境問題に対する関心の高まりとともに、21世紀の快適環境を創造する切り札として「環境触媒」が注目を集めています。

環境触媒

- これは、日本が世界に先駆けて提起した技術発想で、1) 水処理、2) 脱臭、3) 排ガス浄化、4) 防汚・抗菌・殺菌の4分野を中心に、生活・社会・産業環境のクリーン化に役立つ高機能の触媒を指します。現在の市場は推定で約2000億円ですが、2005年には10倍の2兆円規模に急成長すると予測され、多種多様な応用開発が進んでいきます。とくに、光をあてるだけで反応活性を示す「光触媒」は、高温超伝導体の実用に比較されるほど革新的な触媒で、日用品から燃料電池まで幅広い用途で環境問題の解決に貢献すると期待されています。

■ (広告577, 平成12年2月4日掲載)

●環境触媒の用途と市場予測

- 三菱総合研究所の調査によると、触媒を組み込んだ装置などを含む環境触媒の市場は、全体で約2000億円に達し、うち光触媒が約400億円を占めると推定されます。これが2005年には、全体で10倍の2兆円。なかでも光触媒は20倍の1兆1000億円強に急拡大すると予測されています。

●環境触媒の用途と市場予測

- 分野別の予測は次のとおりです。1)下水処理、水殺菌処理など水処理分野で3500億円、2)冷蔵庫や石油暖房機などの脱臭、消臭・抗菌繊維など脱臭分野で9100億円、3)自動車エンジンや船舶用ディーゼルエンジン、ダイオキシン除去装置などの排ガス浄化分野で4000億円、4)建材・インテリア用品・トイレなどの防汚・抗菌・殺菌分野で2400億円。

●脱硝触媒

- 脱硝触媒は、光触媒と並ぶ主要な環境触媒です。NO_x(窒素酸化物)の分解反応を助けて、無害な窒素ガスと酸素ガスにします。HC、CO、NO_xの3成分を同時処理する三元触媒など、反応活性の高い脱硝触媒の開発が進んでいます。すでに自動車排ガスの触媒燃焼に活用されていますが、今後はディーゼルエンジンを搭載したトラックや船舶の排ガスに含まれるNO_xの低減化への応用が強く望まれています。

脱硝触媒といっても2種類ある

- ボイラー、自家発電装置、燃烧炉等各種固定燃烧装置、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

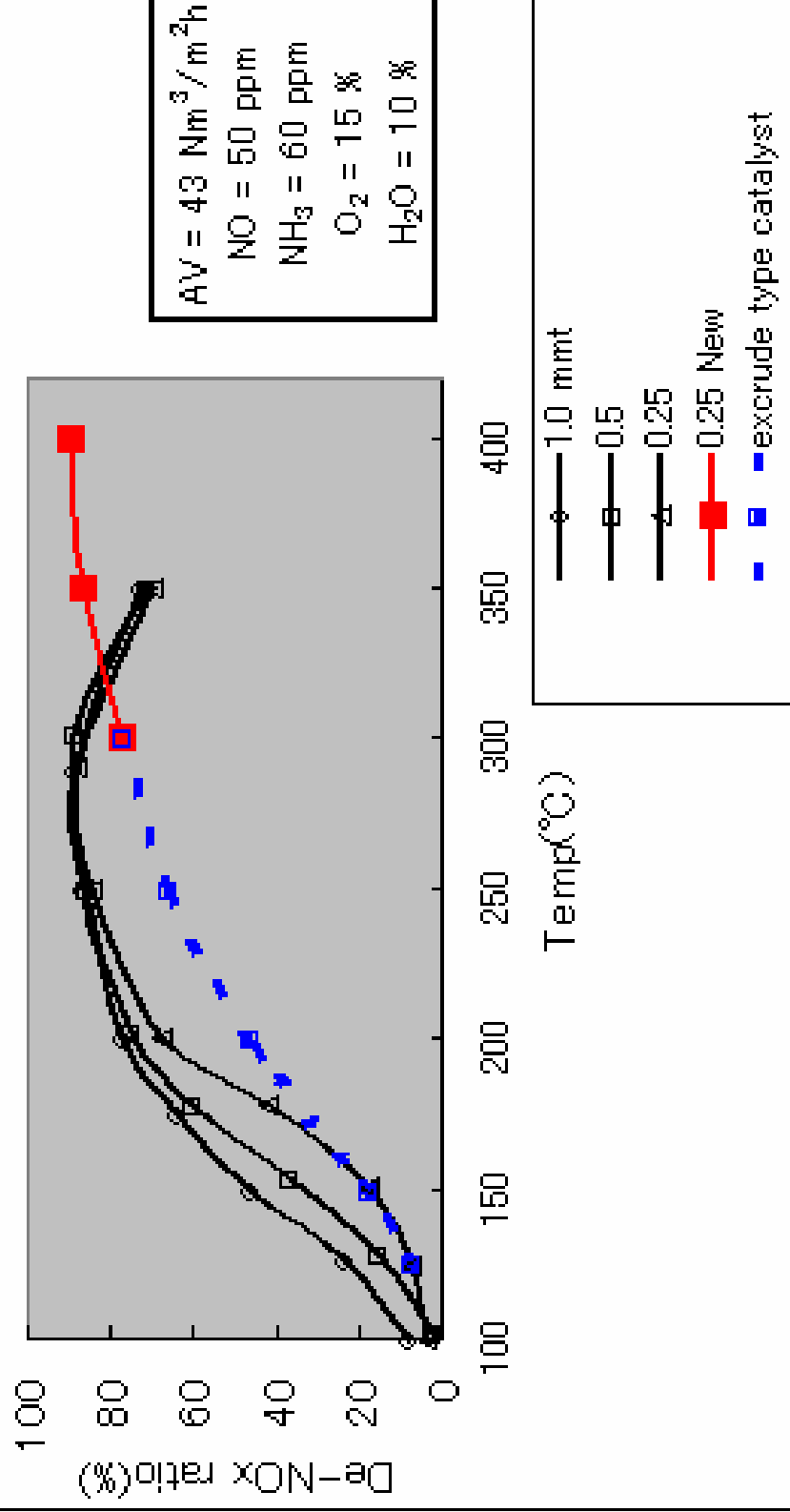
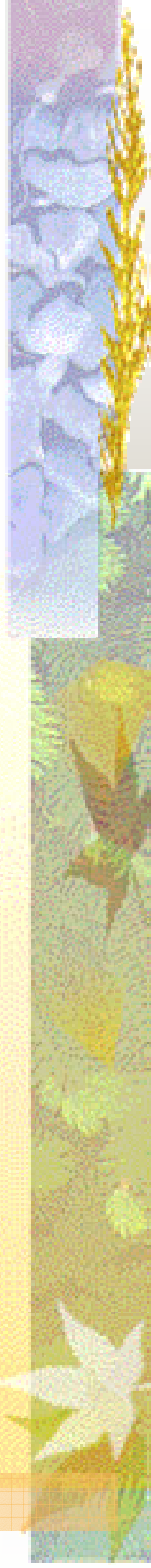


图1. NOXNON 700 基本活性(温度依存性)

自動車触媒

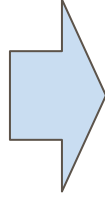
- 現在、アルミナをベースとし白金、パラジウム、ロジウムを加えた三元触媒が主。
- ロジウムは窒素酸化物(NO_x)の還元能力が高く、白金とパラジウムは炭化水素(HC)と一酸化炭素(CO)の酸化能力が高い。
- ガソリンエンジンの排ガス組成ではHC、CO、 NO_x のバランスがとれているため、HCとCOの酸化反応と NO_x の還元反応を同時に行わせることが出来る。

光触媒



光触媒の特異性

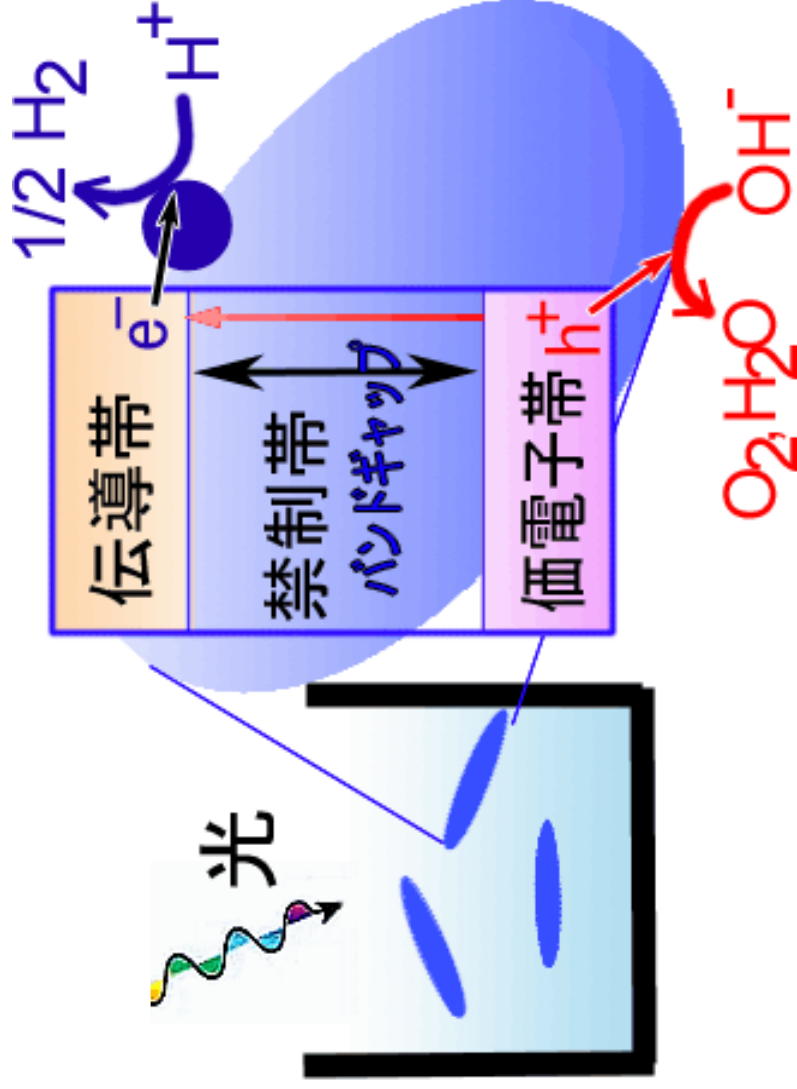
- 電子と正孔の生成
 - 光励起はバルクの役割
- 電子+プロトン→水素生成
 - 水素生成は表面触媒機能



- 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

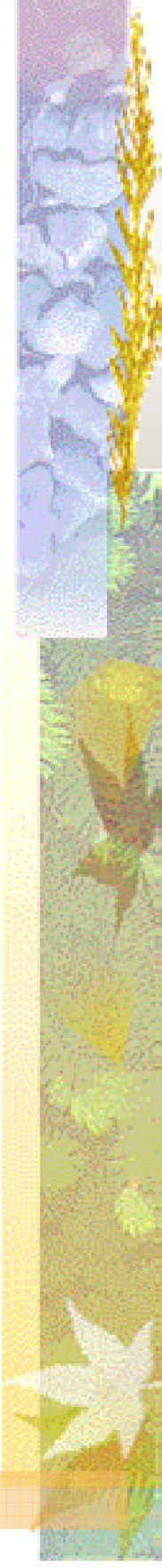
水→水素発生



解説

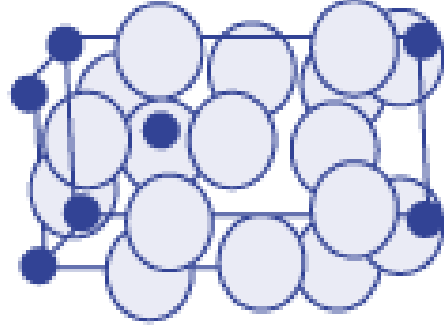
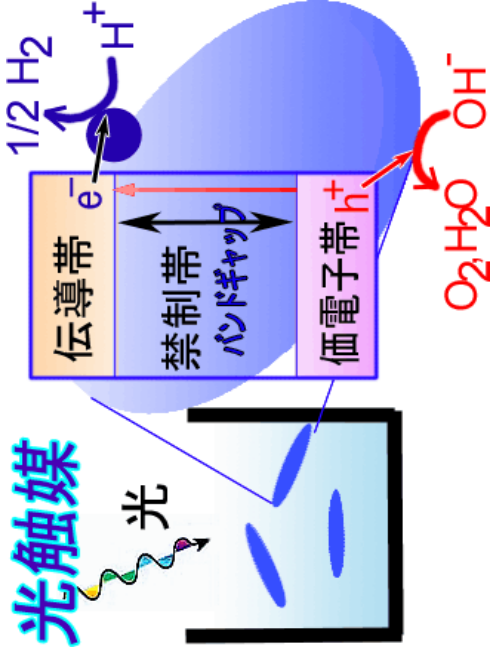
光利用効率を上げることが必須

北大名誉教授・佐藤先生のページから



<http://www.geocities.co.jp/Technopolis-Mars/2024/>

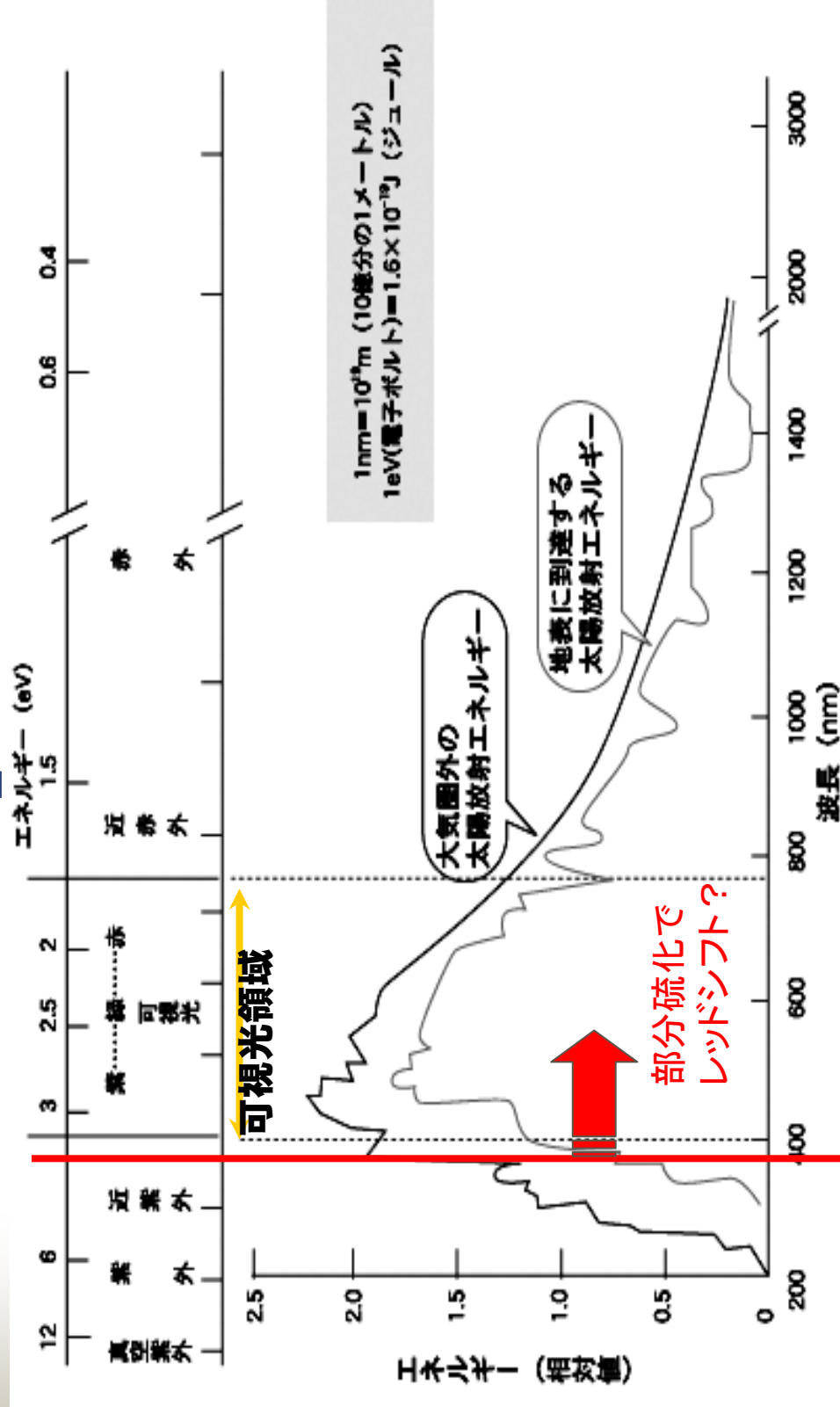
石原産業TiO₂ - ST01



アナターズ構造

村松研の成果

太陽光とTiO₂



TiO₂アナタキース
バンドギャップ

村松研の成果

TiO₂-ST01の部分硫化

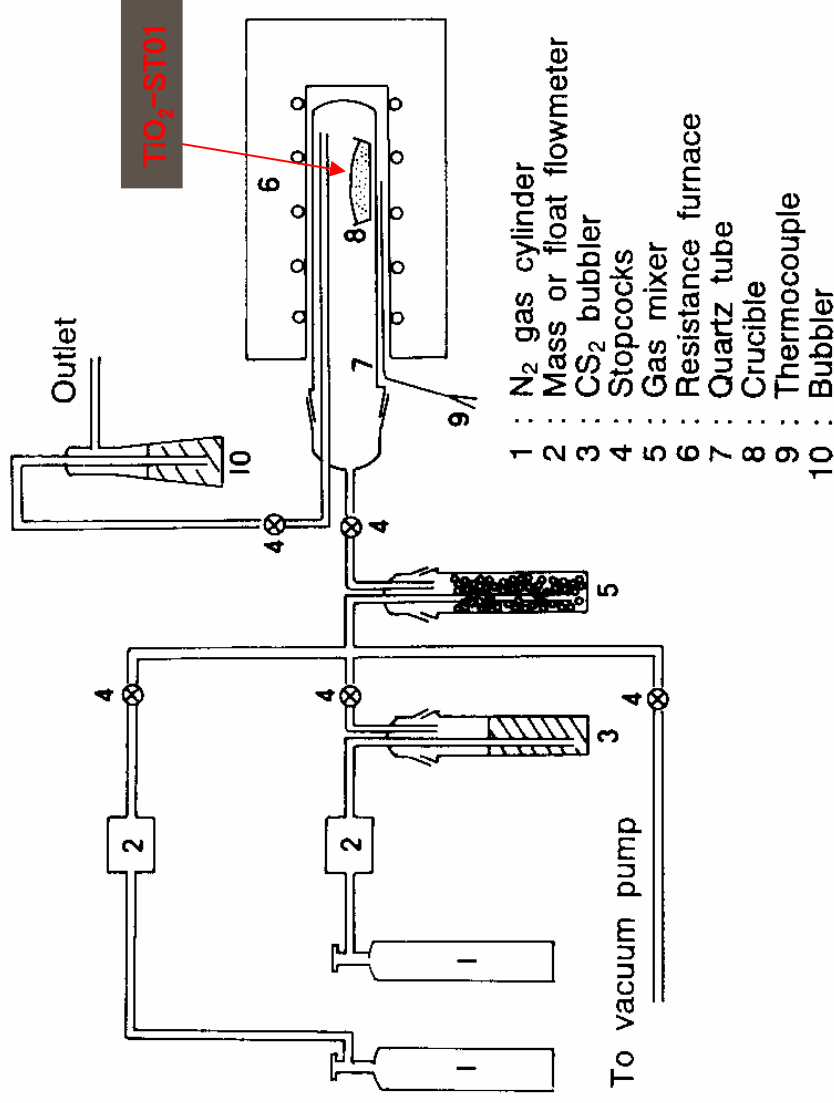
TiO₂-ST01のTG

T > 450°C

顕著な重量増加
硫化物生成

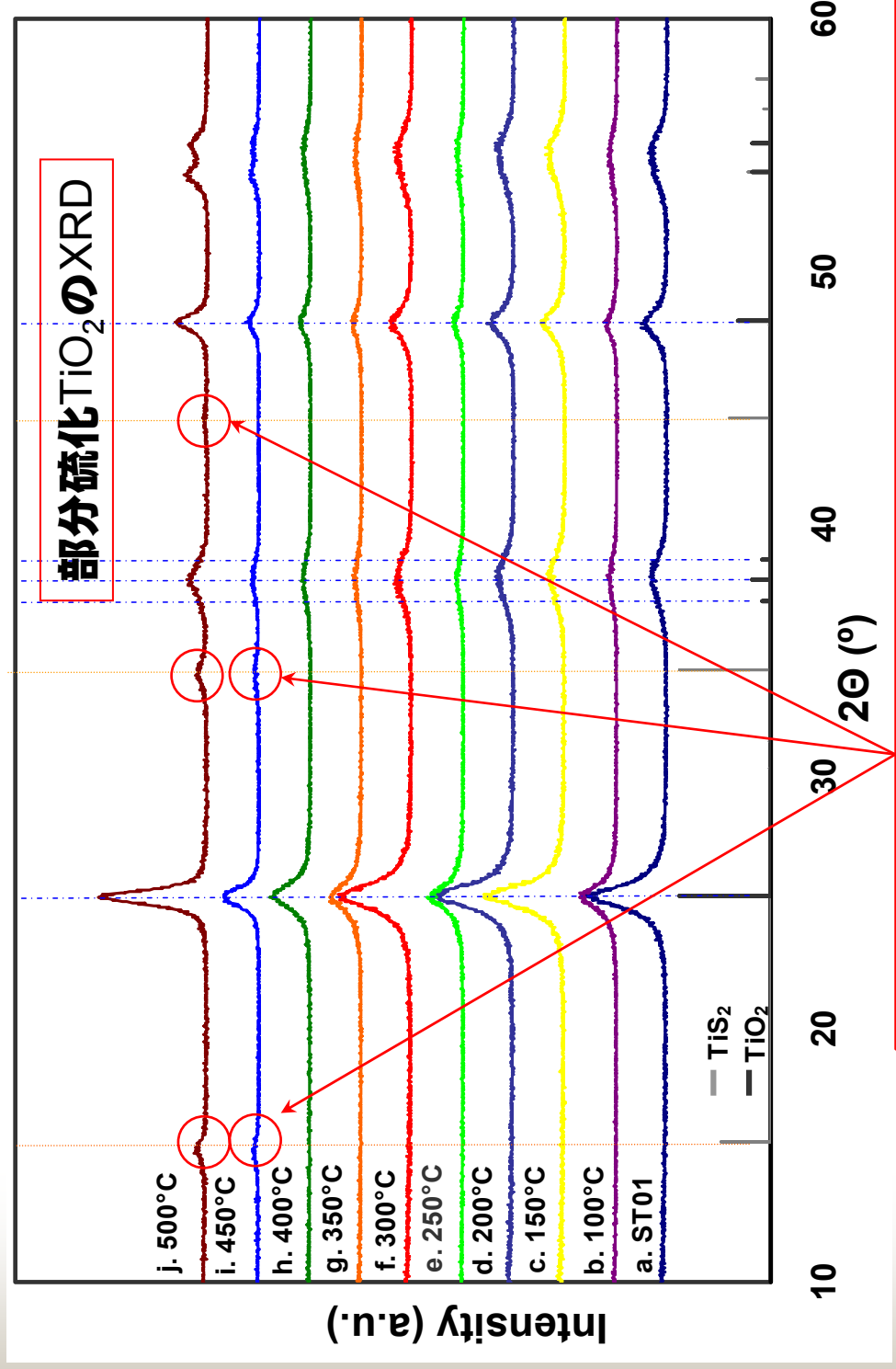
T < 450°C

硫化反応？



村松研の成果

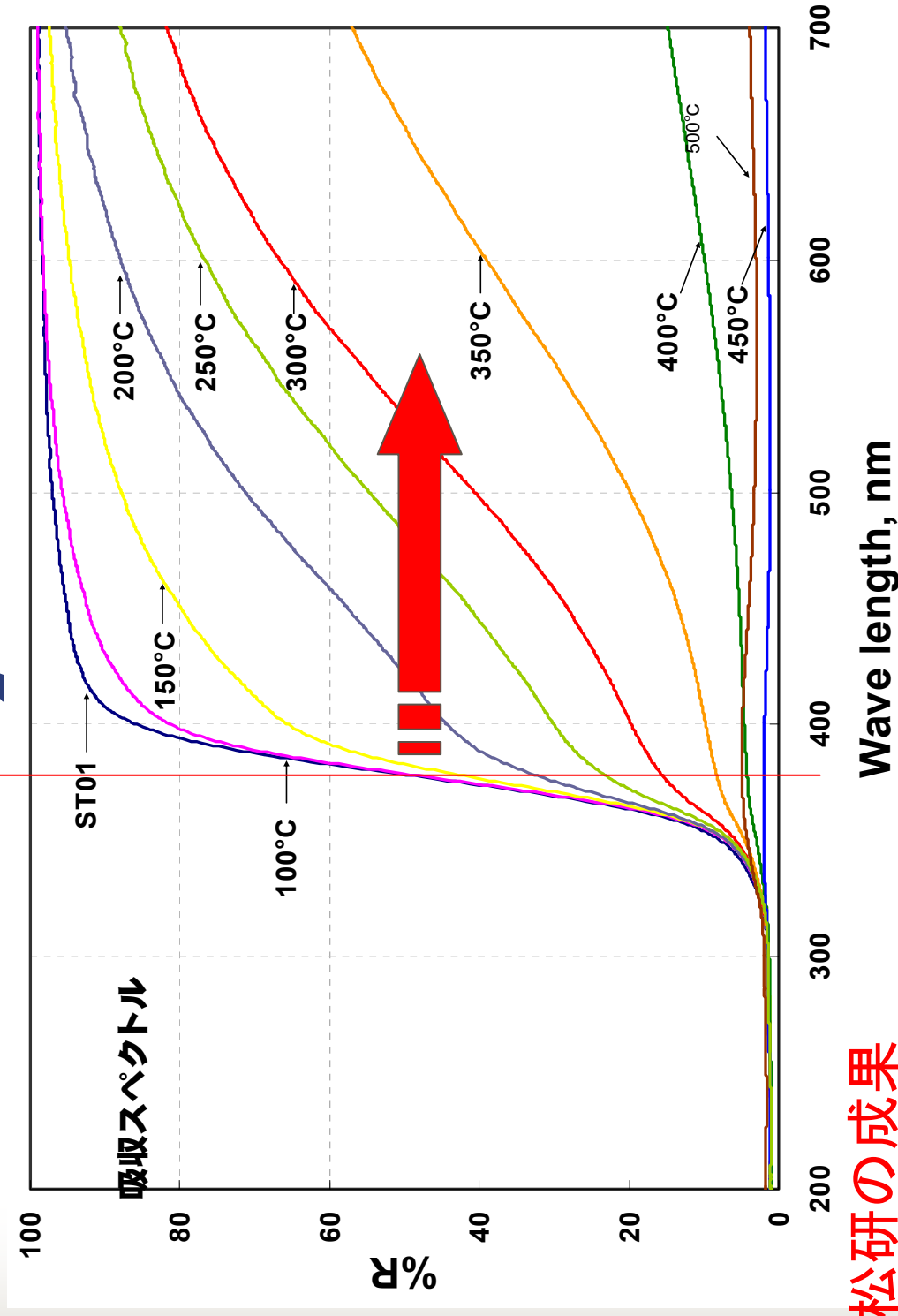
部分硫化装置概略図



村松研の成果

硫化温度を450°C以上にすると、TiS₂(二硫化チタン)が生成してしまう

部分硫化TiO₂の吸収スペクトル



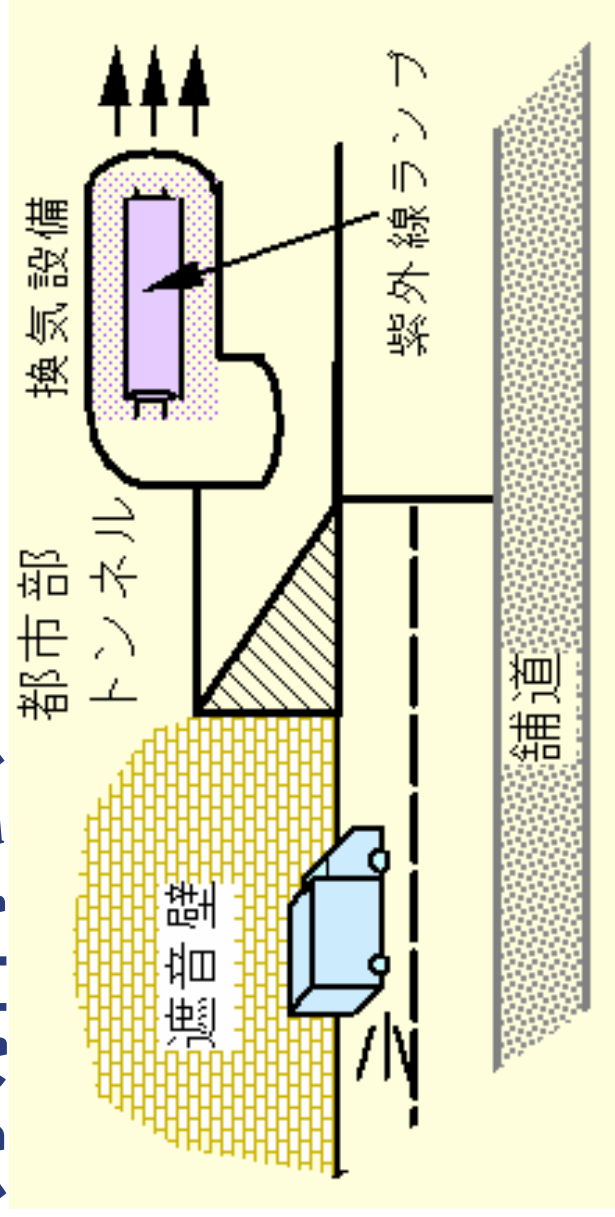
村松研の成果

処理温度	外観	結晶構造	紫外線 光触媒性能	可視光 光触媒性能
未処理	白色	TiO ₂ (a)のみ	505	4.0
100°C	白色	TiO ₂ (a)のみ	745	8.4
150°C	白色	TiO ₂ (a)のみ	780	6.8
200°C	ベージュ	TiO ₂ (a)のみ	743	8.8
250°C	薄茶色	TiO ₂ (a)のみ	833	9.5
300°C	薄茶色	TiO ₂ (a)のみ	637	8.5
350°C	黄土色	TiO ₂ (a)のみ	516	4.3
400°C	焦茶色	TiO ₂ (a)のみ	595	0.0
450°C	黒色	TiO ₂ (a)+TiS ₂	93	0.0
500°C	黒色	TiO ₂ (a)+TiS ₂	109	0.0

要約

- 酸化チタン微粒子ST01の二硫化炭素による硫化挙動を説明した。
- 硫化物が生成し始める温度(500°C)以下で部分硫化した。
- 部分硫化酸化チタンの構造は、部分的に付着しているか、格子上の酸素と一部置換しているか、あるいは結晶構造の格子内に入り込んでチタンや酸素と結合している状態にある。
- この状態の部分硫化酸化チタンは、可視光吸収性を示し、可視光動作型光触媒としても有用であることがわかった。(特許出願済)

自動車由来有害大気汚染物質 の光分解去



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）

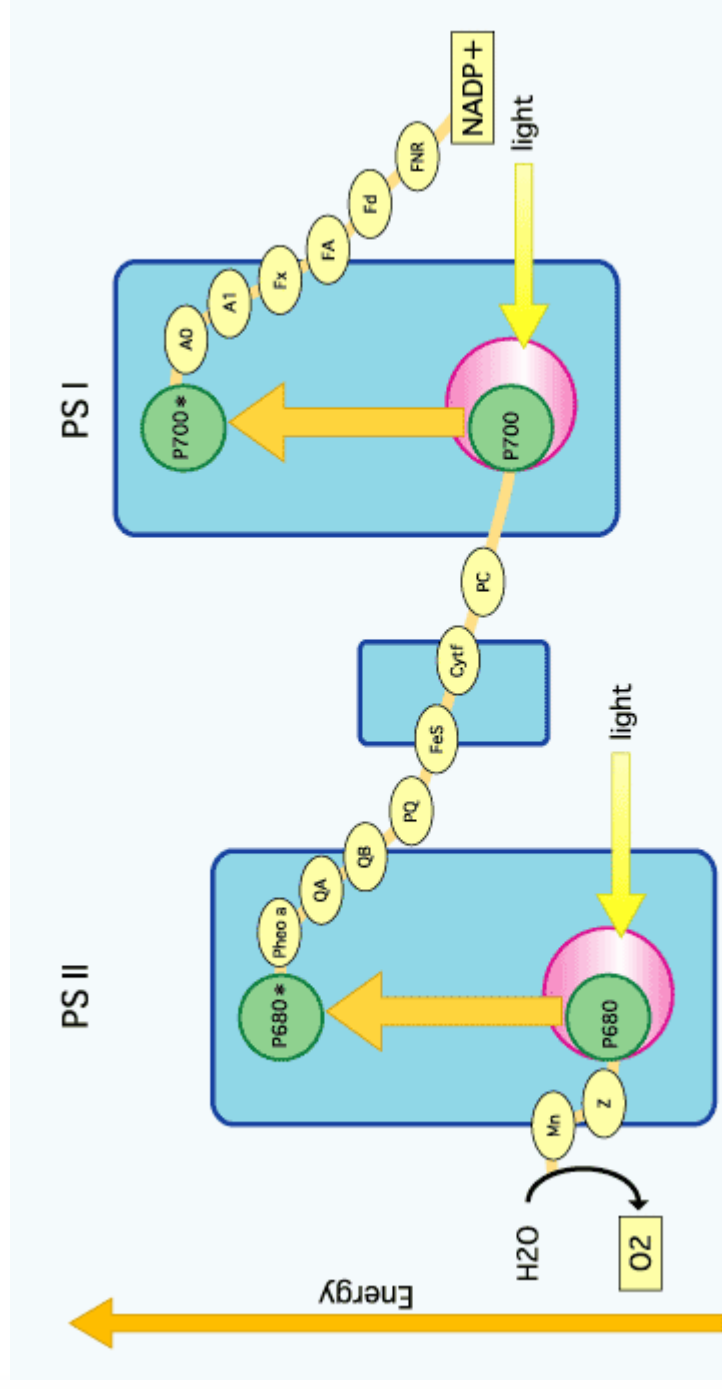


図1 光合成メカニズム



ヨウ素レドックス媒体

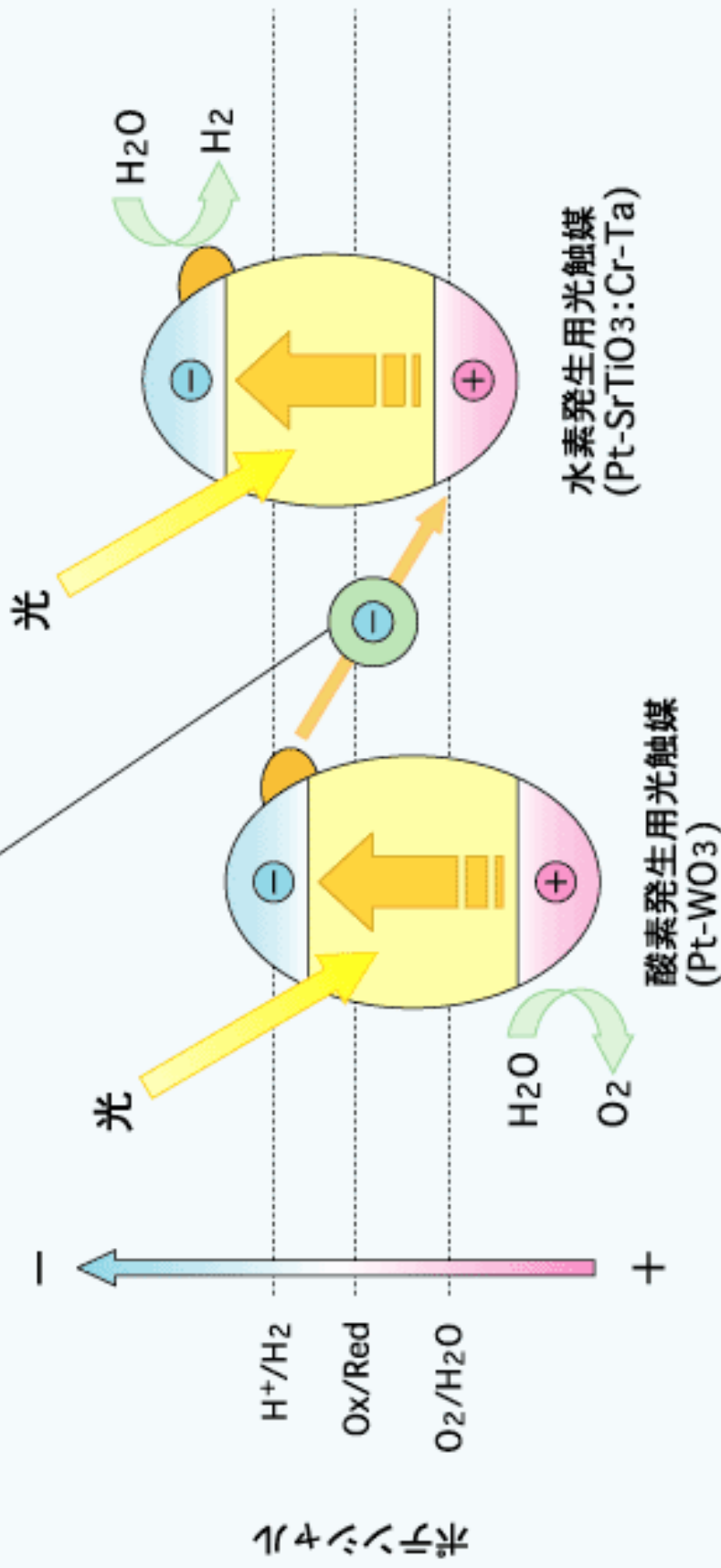
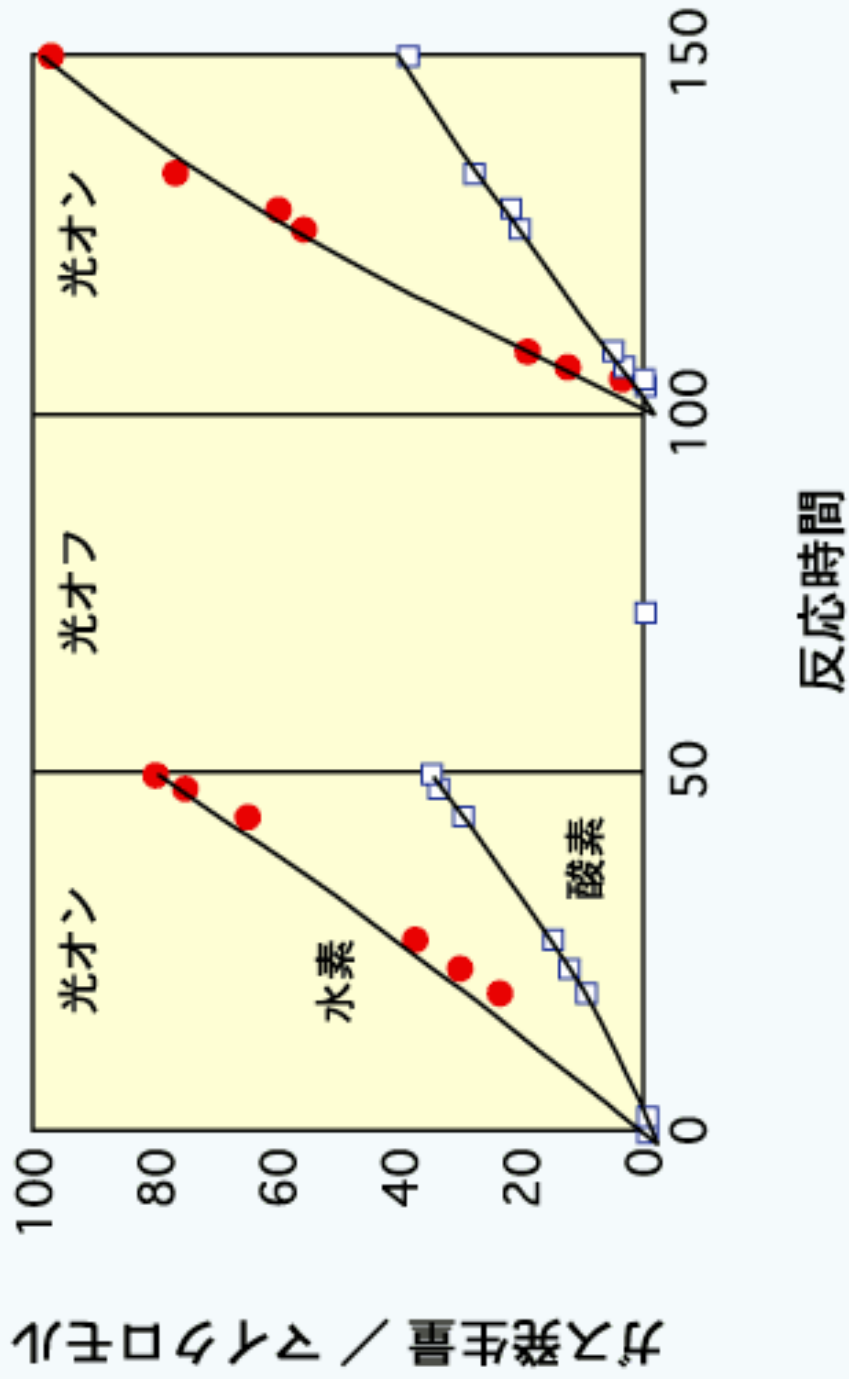


図2 二段階光励起反応のメカニズム



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