

専攻

学籍番号

氏名

※ 3 行ルール (3 行は書くこと! 0~2 行だと減点) 適用。裏面も使ってよい。9:15 まで。

1. ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質を 3 種あげ、それを除去する触媒 (自動車触媒) について構造や触媒金属等について述べよ。

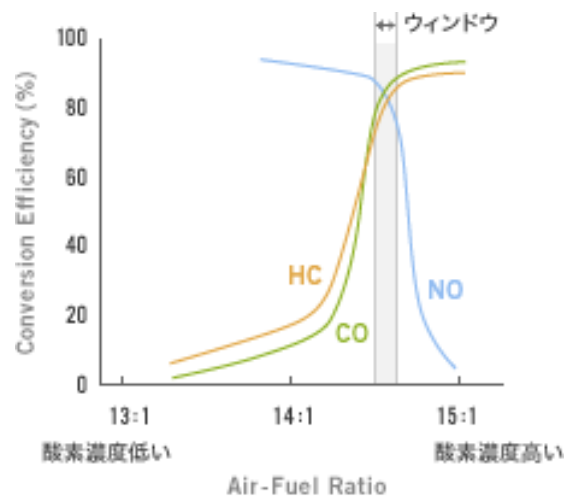
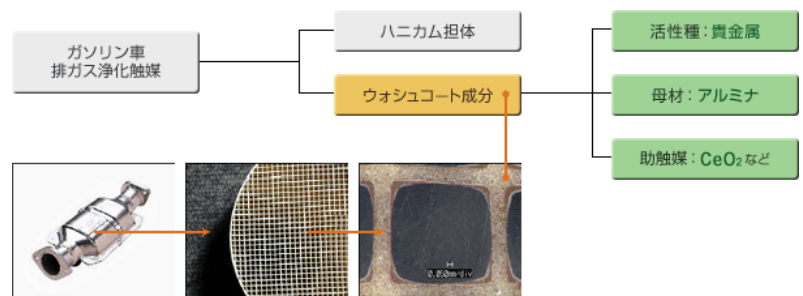
自動車触媒

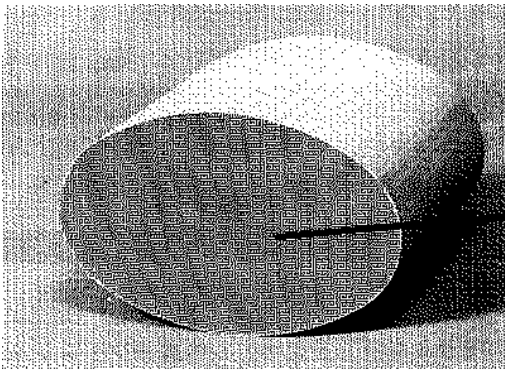
排ガス規制は、当初大型の固定発生源である諸工場から始まったが、それらの排ガス処理が進むにつれて、自動車などの移動発生源からの環境汚染が重要視されるようになった。もちろん、自動車台数の増加という、排ガス量の増大という背景もあって、自動車排ガスの規制は年々強化される方向。

自動車にはガソリンを燃料とするガソリンエンジンと軽油を燃料とするディーゼルエンジンがあり、一般に、ガソリン車は乗用小型車に、ディーゼル車はバス・トラックなどの大型車に使われる (注: ヨーロッパでは、乗用ディーゼル車も多い)。両者の排ガス特性は、燃料と燃焼方式の違いを反映して、大いに異なる。

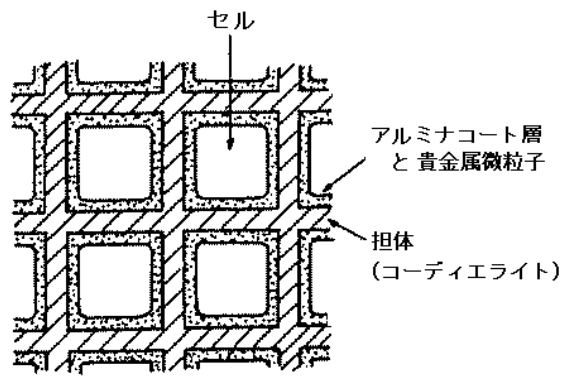
ガソリン車の排ガスに含まれる環境汚染物質は主に、 NO_x 、炭化水素(HC)、CO。1970 年代後半、これらを同時に除去する三元触媒が開発された。これは、一体型成形(モノリス)されたハニカム状コージライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)担体に多孔質アルミナを塗布し、これに白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)などの貴金属を含浸担持したもの。

三元触媒の働きは、性質の異なる反応を同一触媒上で実現した点で画期的ブレークスルーでした。 NO_x の還元には、当然還元領域 (酸素の少ない領域) が好都合だが、酸化反応である HC、CO の燃焼にとっては、不都合で除去率が低くなる。HC、CO の酸化にとって好都合の酸素の多い領域では、 NO_x の除去がうまくできない。理論空燃比 14.6 の前後 (僅かに開いた窓: ウィンドウと呼ばれる) では、 NO_x 、HC、CO すべてが、約 90% の除去率で浄化される。

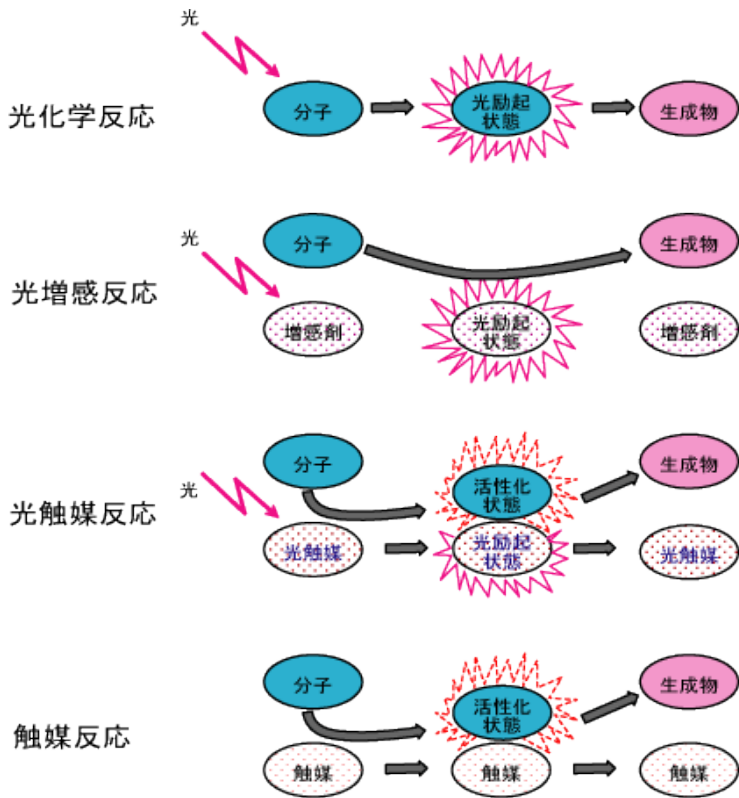




コーディエライトハニカム担体



2. 一般の触媒(熱触媒などと呼ばれる)と光触媒の共通点と相違点をそれぞれ述べよ。



固体の光触媒では、反応物は光触媒に吸着し、光触媒中に光によってできた電子と正孔と反応する。一方通常の触媒は光を使わないが、固体光触媒とは、吸着によって反応が起こるといふ点では同じ。触媒では、反応物が吸着し活性化されて反応を起こす。一方、光触媒反応は、光励起状態の光触媒上に分子が吸着して活性化されて反応する。この活性化の過程が違うだけで、他の過程は触媒も光触媒もほとんど同じ(違う場合もあり。下記参照)。したがって、光触媒反応にも、光が関与しない、過程(ステップ)が含まれる。

光触媒といわれるものの中には、光によって通常の触媒ができ、光を切っても反応が継続するタイプのものもある。できた触媒の寿命が非常

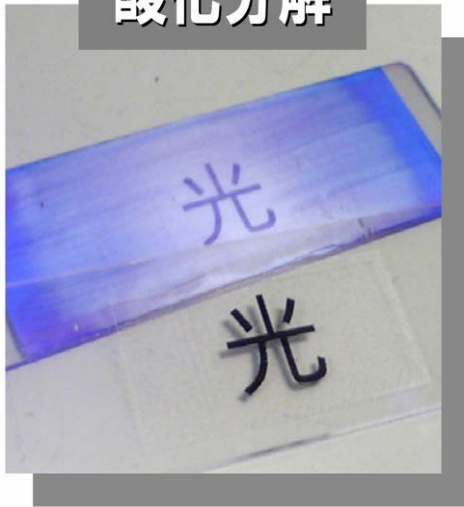
に短いときには、光照射中にしか反応が起こらず光触媒反応のように見えるので、このような触媒も光触媒として取り扱われている。

3. 光触媒は大きく2種類に分かれる。まず、水の光分解について、その反応機構を述べよ。

光触媒酸化反応

通常の空気中や水中で光触媒に光をあてると、空気に含まれる酸素が励起電子により還元されると同時に、いろいろな有機、無機の化合物が酸化される。たとえば、室内の空気中にあるホルムアルデヒドなどの揮発性有機化合物(VOC)が正孔により二酸化炭素(CO₂)

酸化分解



にまで酸化される「無機化」がおこる。

左図の説明： 光触媒による色素(有機物質)の分解の様子。光触媒を塗布した板の上に、濃い青色の色素を塗り重ね、その上にガラス板(マスク)を置いて光を照射した。上の写真の上の方にある青い板が、色素を塗った板で、全体に青色が薄くなり、色素が光触媒作用によって酸化分解されたことを示している。用いたマスク(写真の下の方の透明な板)には黒いインクで「光」と書かれており、文字の部分だけは光が通らない。したがって、色素を塗った板上では「光」という文字の部分だけ元の色素の濃い青色が残っている。

なお、最近の学会の学説では、酸化チタンの活性酸素として、 $O\cdot$ (原子

状酸素)、 $O_2\cdot^-$ 、 $O_3\cdot^-$ が見つかったとしている。これらの活性酸素のマイナス電荷は、酸素の電気陰性度(電子を引きつける力)が強いために、酸化チタンから電子が移行したもの。これらの活性酸素は、通常の

触媒でも見つかったので確からしい。これらの活性酸素の酸化力を調べると、原子状酸素 $O\cdot$ は -200°C 近い低温でも一酸化炭素を酸化できるので、もっとも酸化力が強いことがわかる。その次に酸化力の強いのは $O_3\cdot^-$ で、 $O_2\cdot^-$ は一酸化炭素を酸化できないが、酸化されやすい有機物は酸化できる。

