環境浄化機能材料

指 宿 堯 嗣*

1. 環境汚染問題の変遷とその対策技術

産業・経済活動の発展に伴って、環境は様々な影響を受けてきた。図1にこれらの環境問題を、横軸に年代、縦軸に各環境問題の地域的な広がり(発生源と汚染地域の距離)を取ってまとめた。二酸化硫黄(SO_2)による大気汚染(ロンドンスモッグ)は発生源から数十 km, 光化学大気汚染(ロサンゼルススモッグ/光化学スモッグ)は数百 km の範囲で起こるのに対し、酸性雨(環境の酸性化)は発生源から 1000 km を超える地域でも被害が観測される国境を越える環境問題である。更に、発生源から放出されたフロン(CFCs)、二酸化炭素(CO_2)は大気の循環により地球全体(4 万 km)に広がるために、成層圏オゾン層破壊や温暖化はまさに地球環境

図1 環境問題(原因物質)の時間的および空間的变化。

問題になっている。

図1に示した環境汚染物質は、主に石油、石炭などの化石燃料の燃焼に伴い生成し、大気中に放出される。原因になる物質によって被害を受ける地域の広さが変化するの、各物質の大気中での変換過程、速度が異なるためである。例えば、窒素酸化物(NO_x)の場合には、燃焼で N_2 から生成した一酸化窒素(NO)が、大気中でオゾン(O_3)との反応で二酸化窒素(NO_2)になり、さらにヒドロキシルラジカル(OH)によって硝酸(HNO_3)になる。

発生源に近い環境では NO_2 による健康影響、数百 km の範囲では光化学大気汚染や酸性雨を引き起こす。一方、 CO_2 はそれ以上酸素などによる酸化は受けにくく、様々な発生源から大気中に放出された CO_2 は、植物や海洋の作用で地球を循環する。現在、 CO_2 の大気中濃度は約 350 ppm であり、年間 1.4 ppm の割合で増加を続けている。化石燃料燃焼による CO_2 放出量(炭素換算で約60億トン)の4割程度が、毎年、大気中に蓄積されている。

これらの環境問題に対応して様々な対策技術が開発されてきた(表1)。対策技術に利用されている「環境浄化機能材料」は非常に多岐にわたっているが、ここでは環境汚染物質に接触し、何らかの形で分解・除去あるいは無害で有用な物質に変換する機能をもつ材料と考えることにする。紙面も限られているので、本稿では、 NO_x と CO_2 対策技術に関連する機能材料(主として触媒)を中心に、研究開発状況を紹介する。

* 資源環境技術総合研究所 温暖化物質循環制御部 光利用研究室長(〒305 つくば市小野川16-3)

Materials for Removing Pollutants from Environment; Takashi Ibusuki(National Institute for Resources and Environment, Tsukuba)

Keywords: environmental pollution, countermeasure technology, catalysts, photocatalysts, NO_x , CO_2 , emission sources

1994年2月22日受理

表1 環境汚染物質とその対策技術.

環境汚染物質	対 策 技 術
硫黄酸化物(SO ₂)	重質油脱硫 排煙脱硫
窒素酸化物(NO _x)	低 NO _x 燃焼 排煙脱硝
フロン(CFCs)など 二酸化炭素(CO ₂)	生産・消費全廃 エネルギー利用率向上 非炭素エネルギー利用 人工処理

2. 窒素酸化物浄化機能材料

(1) アンモニアによる NO_x の選択接触還元(固定発生源)⁽¹⁾

表2には各種固定発生源排出ガスの性状と国の NO_x 排出規制値をまとめてある。地方自治体の規制はより厳しく、低 NO_x 燃焼技術だけでは対応できない場合が多く、NH₃ を用いる選択接触還元法(SCR: Selective Catalytic Reduction)が火力発電所、加熱炉、焼却炉などに適用されている。触媒の主成分は、酸化バナジウム(V₂O₅)に酸化モリブデン(MoO₃)や酸化タングステン(WO₃)を添加したものであり、担体として二酸化チタン(TiO₂)が主に用いられる。実用触媒の形状は、触媒成分を一体で押し出し成型したハニカムが一般的である。この形状では圧力損失が小さく、幾何学的な触媒表面積が大きく、機械的強度もあり、重油や石炭燃焼で生じるダストによる目詰まりに強い。

SCR法では、温度 673~723 K の範囲で NO, NH₃ と O₂ の間で起きる反応、

が主なものである。反応機構としては酸点-活性酸素ペアサイト機構が提案されている(図2)。触媒の酸点(Me-OH)に吸着した NH₃ が、NO で攻撃されて N₂ と H₂O を生成する。同時に、金属(Me=V, Mo, W)は還元されて、Me=O が Me-OH になり、これが O₂ で酸化されて Me=O に戻る。MoO₃, WO₃ は高温での NH₃ の酸化分解や SO₂ 酸化などの副反応を抑える働きがある。

この触媒を用いた脱硝プラントは、国内の発電所など大型ボイラーを中心に120基以上、中小発生源を含めると350基以上が稼働中である。触媒の耐久性は高いが、劣化の原因として、(1)担体(TiO₂)の熱によるシタリング(天然ガス燃焼

表2 固定発生源における NO_x 排出状況と規制値.

発 生 源	NO _x 濃度(ppm)	規制値(ppm)
ボイラー(ガス)	~150	60(O ₂ 5%)
(重油)	~300	130(O ₂ 4%)
(石炭)	~1000	200(O ₂ 6%)
ガスタービン	~150	70(O ₂ 16%)
ディーゼルエンジン	~2000	950(O ₂ 13%)

図2 アンモニアによる NO_x の選択接触還元反応のメカニズム (Me: 金属).

ボイラー)、(2)Naなどアルカリ金属による活性点(特に酸点)の被毒(重油焚きボイラー)、(3)ダスト中カルシウムの触媒表面への蓄積による細孔の閉塞(石炭焚きボイラー)が指摘されている。耐毒性のある活性成分の探索、細孔径の制御などの触媒改良に加えて、NH₃の尿素、シアヌル酸などによる代替が、今後の開発課題である。NH₃は毒性があり、その取扱いは容易でなく、プラントが大型で設置・運転条件が厳しくなり、中小ボイラーなどへの適用が制限されるからである。

(2) NO_x の非選択接触還元(移動発生源)⁽²⁾

自動車からの NO_x 排出規制を表3にまとめてある。ディーゼルエンジン車の規制がガソリンエンジン車よりも緩いのは、対策技術の開発が遅れていることを示す。

ガソリンエンジン車の排ガス処理用に開発された触媒は、3元触媒と呼ばれ、NO_xをCOと炭化水素(HC)で還元しN₂にする、

この触媒では酸素(O₂)があるとCO, HCが酸化・消費されてNO_x除去率が急減する(図3)。3元触媒が急速に普及したのは、O₂センサーの開発と燃料-空気の混合比(空燃比)を制御するシステムの開発によっている。

表3 自動車の NO_x 排出規制.

車 種 区 分	規 制 値*
ガソリン車(軽量)	0.25 mg/m
ディーゼル車(軽量)	0.9 mg/m (0.4 mg/m)
(中量)直噴	380 ppm (0.7 mg/m)
副室	260 ppm
(重量)直噴	400 ppm
副室	260 ppm (1.25 µg/J)

*: カッコ内の値は長期目標.

図3 3元触媒によるNO, CO, 炭化水素除去率と空燃比(空気/燃料)(斜線部分で触媒が機能する)

触媒の主成分は白金(Pt), パラジウム(Pd), ロジウム(Rh)の貴金属であり, これらと助触媒であるセリウム(Ce)やランタン(La)などの酸化物が, 担体に担持される。担体の主流はコーゼライト($2\text{MgO}/2\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{SiO}_2$)からなるモノリスにアルミナが薄くコートされたものである。最近, 注目されているのは, 耐熱鋼(Fe-Cr-Al 系合金)の薄板(50 μm 程度)からなるモノリス担体であり, コーゼライトモノリスより圧力損失が小さく, ウォームアップ特性が高い。

現在の実用3元触媒の貴金属成分は, Pt/Rh(比=10)が主流である。Rhは少量で NO_x , CO, HCの3成分除去に優れた活性を示す。Pdは理論空燃比以上の領域でPtよりも高いHC酸化活性を示すが, Ptよりも鉛, 硫黄などの被毒に弱く, Rhとの合金化で合金表面にPdが濃縮してRhの活性を低下させる。 CeO_2 は水性ガスシフト反応($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$)の増進作用と酸素貯蔵作用をもち, NO_x 除去活性の向上(H_2 による還元)と空燃比の変動を吸収するために添加されている。Laの添加は, アルミナの転移防止および CeO_2 のシタリングを防ぎ, 酸素貯蔵能力を向上させる。

現在, Pt, RhとPdの資源量を考慮し, PtのPdによる置換とRh担持量を低減させる触媒開発が行われている。なお, エンジン始動時に触媒層の温度が低く, NO_x , CO, HCが処理されずに排出される問題もある。触媒を金属または炭素系材料に担持してハニカム成型したものを付加し, エンジン始動前にこれに通電して温度を上げ, 排ガスを処理する方法が注目されている。

ディーゼルエンジンはCO, HCの排出量は比較的少ないが, NO_x , 黒煙排出量が多い。燃費がよく, 軽油の価格が低いことから, トラックを中心にディーゼルエンジン車が増加し, 東京など大都市での NO_x 汚染の原因になっている⁽³⁾。

3元触媒は理論空燃比近傍で働くものであり, 高空燃比(酸

表4 炭化水素によるNOの選択還元に活性な触媒。

ゼオライト系	Cu-, H-, Co-, Fe-, Ce-Sr-, Ga-, Pt-ゼオライト(おもにZSM-5), Cu-, Fe-シリケート, Cu-シリコアルミノフォスフェート
金属酸化物系	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CO/, Cu/ Al_2O_3 , Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 , Pt/ WO_3 , Pt/ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SnO_2 , SO_4/ZrO_2

素過剰)で燃焼するディーゼルエンジンの排気ガスには適用できない。前述した選択接触還元法は酸化雰囲気でも有効であるが, NH_3 が危険物であり車に搭載できない問題がある。このため, 酸化雰囲気で NO_x を除去できる触媒の開発が指向され, NOの直接分解($2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$)を起こす触媒として, 銅イオンで交換したZSM-5(ゼオライトの一種)が見いだされた⁽⁴⁾。その後, この触媒が酸素存在下でHCなどによる NO_x 選択還元($\text{NO} + \text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)にも高い活性を示すことが報告され, 現在までに表4に示す数多くの触媒が検討されている⁽⁵⁾。活性の向上, SO_2 , 水による活性低下の抑制, 反応温度域の拡大, 選択性の向上(HCの O_2 との反応抑制), 耐久性の向上など多くの課題が残されているが, 近い将来の実用化が期待される。

(3) 光触媒による低濃度 NO_x の除去(環境大気)

発生源対策技術の積極的導入にもかかわらず大気中の NO_x 濃度は期待したように低減せず, ここ10年間, 横ばいあるいは上昇傾向にある。このため, 最近, NO_x 濃度の高い環境を直接, 浄化する技術開発が提案されている(図4)。都市幹線道路は年々, 高層複雑化し, 新規道路のトンネル化も進んでいる。これら大規模トンネルからの排気には1 ppmを超える NO_x が含まれている。また, ストリートキャニオン(交通量の多い道路両側が高いビル等で囲まれている

図4 光触媒による NO_x 処理の応用例。
(A) 人工光利用の閉鎖系(浄化装置を使用)。
(B) 太陽光利用の開放系(浄化パネル取り付け)。

ところ)では、大気が拡散しにくく環境基準を超える NO_x 濃度が出現しやすい。現在、吸着剤としてシリカゲル、ゼオライトなどを用いてトンネル排気に含まれる低濃度 NO_x を吸着・濃縮し、前述した NH_3 による接触還元法などにより NO_x を処理するプロセスの実用性が検討されている。しかしながら、これらの方法では処理装置建設に必要なスペースは巨大なものになり、さらに、運転に要するエネルギー、コストも大きなものになると推定されている。このように、ppm レベルの NO_x を含む大量の空気を処理するには、従来の発生源対策技術の延長だけでは限界があり、新しい発想に基づいた処理技術の開発が求められている。

筆者らは、土壌粒子とそれを構成する金属酸化物の NO_2 吸着性、反応性を検討し、土壌粒子中に 1% 内外含まれる TiO_2 が強い光触媒作用を示し、相当量の NO_2 が硝酸(HNO_3)になることを明らかにした⁽⁶⁾。サブ ppm レベルの NO_x を除去するのに、この TiO_2 がもつ光触媒作用を積極的に利用することを試みた。

(i) 実験室での NO_x 除去研究⁽⁷⁾

実験には流通式光触媒反応装置を用い、反応ガス(NO_x 2 ppm 程度を含む空気)を毎秒 8.3 cm^3 の流量で 18~36 ks, 200 mg 程度の触媒粉末を塗布したガラス製反応管上を流通させた。反応管を取り囲む 12 本のブラックライト(波長 300~400 nm)で反応管表面の触媒を光照射した。この間、反応ガス中の NO_x (NO , NO_2) 濃度は化学発光式 NO_x 計で連続的にモニターした。実験終了後、反応管を取り外し、純水中で超音波洗浄して触媒を反応管から除去し、ろ過した水に含まれる硝酸イオン(NO_3^-)の量をイオンクロマトグラフで測定した。

表 5 は、 TiO_2 -活性炭(AC)混合触媒並びにこれに酸化鉄(Fe_2O_3)を添加した触媒で得られた結果である。 NO 1.5 ppm, NO_2 0.18 ppm を含む反応ガスを 36 ks 流通したときの NO , NO_2 除去量と HNO_3 回収量をまとめた。 TiO_2 -AC に比べて、 TiO_2 -AC- Fe_2O_3 (I) 触媒(水溶液中で Fe^{3+} を TiO_2 に含浸し、空气中 623 K で焼成して調製)による NO 除去量

表 5 TiO_2 -AC 触媒に Fe_2O_3 を添加することによる NO と NO_2 除去および HNO_3 生成活性の向上(単位: 10^{-6} mol , 反応ガス: NO 1.5 ppm + NO_2 0.18 ppm, 相対湿度: 50%, 反応時間: 36 ks)。

触 媒	pH ³⁾	NO 除去量	NO_2 除去量	HNO_3 回収量
TiO_2 -AC	4.3	10.8	2.1	8.8
Ti-AC-Fe(I) ¹⁾	3.6	14.9	1.8	11.5
Ti-AC-Fe(II) ²⁾ (1) ⁴⁾	3.5	14.8	1.4	13.1
Ti-AC-Fe(II)(2)	3.6	15.7	2.7	16.4
Ti-AC-Fe(II)(3)	3.6	13.8	2.1	14.3

1) Fe^{3+} を TiO_2 に浸漬し、空气中 620 K で一晚焼成。

2) Fe_2O_3 (2 質量%) を TiO_2 -AC と機械的に混合。

3) 触媒を洗った水の pH。

4) 数字(1), (2), (3)は同一触媒の使用回数を示す。

は約 50% 増加し、 HNO_3 回収量も 30% 以上増加している。 TiO_2 -AC- Fe_2O_3 (II) は市販の Fe_2O_3 粉末を TiO_2 , AC と機械的に混合・調製した触媒であるが、その HNO_3 回収量は TiO_2 -AC の 2 倍近い。 Fe_2O_3 単独では光触媒活性を示さないこと、触媒活性の最も高くなる添加量が TiO_2 の 1~3 質量% 程度であることから、 Fe_2O_3 は助触媒であり、 NO の触媒表面への吸着を促進する役割を果たすと考えている。

〈光触媒の NO_x 酸化的除去反応のメカニズム〉

TiO_2 は光照射により電子(e^-)と正孔(p^+)を生成する。酸素(O_2)が NO よりも大量に存在する雰囲気では、電子は酸素の還元で使用され、 O_2^- が生成すると考えられる。

p^+ は酸化反応に用いられるが、その過程はかなり複雑である。これまでの研究から、 TiO_2 に存在する O_2^- , OH^- あるいは H^+ (H_2O) と p^+ , O_2^- との反応で、酸素原子(O), O^- , OH や HO_2 ラジカルが生成する反応、

が推定されている。更に、これらのラジカルと NO , NO_2 の気相での反応、($\text{NO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$, $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2$, $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$, $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO}_3$)はいずれも非常に速く進むことが知られている。これらの知見を基に、図 5 に示す NO_x 酸化反応のメカニズムを推定した。 TiO_2 上に拡散し吸着した NO は、 O , HO_2 あるいは O^- と反応して NO_2 になり、さらに、 NO_2 は OH , O と反応して HNO_3 になる。図 5 にあらわには示していないが、 TiO_2 の粒径は非常に小さく(20 nm 程度)、多数の TiO_2 微粒子が AC や Fe_2O_3 の粒子上に分散している。AC はその表面に TiO_2 上で生成し、気相に脱離しようとする NO_2 を捕捉し、 TiO_2 に NO_2 を HNO_3 に酸化するための場所と時間を提供していると考えられる。

図 5 TiO_2 -活性炭- Fe_2O_3 光触媒による NO , NO_2 の HNO_3 への酸化反応のメカニズム(TiO_2 に生成する活性酸素種と NO , NO_2 の反応)。

(ii) 光触媒による NO_x 除去の実用化研究⁽⁸⁾

この光触媒(TiO₂-AC-Fe₂O₃)を図4に示すようなトンネル排気の浄化に使用するには、大量の空気を処理できるシステムが必要になる。一方、高速道路、ストリートキャニオンなどの開放系大気を相手にする場合には、光触媒を環境中に適切に設置する必要がある。

〈トンネルなど閉鎖系大気からの NO_x 除去〉

トンネルからの排気処理システムの設計に必要なデータを得るために、富士電機株式会社との共同で大規模な装置(円筒形反応器：長さ1.5 m×外径0.2 m)による実験を行っている。円筒内壁に触媒数十グラムを塗布し、蛍光灯形ランプ(300~400 nm)で光照射した。数 ppm の NO_x を含む反応ガスを電気集じん機を介して、毎秒0.5から4 m のガス速度で導入した。

図6に実験結果の一部を示すが、反応ガスがストレートに通り抜けるタイプ(基本タイプ)の反応器では、毎秒2 m のガス速度で NO 除去率は10%程度と低い。一方、黒丸で示したデータは円錐形の衝立て(触媒を塗布)を設置した反応器で得たもので、NO 除去率は大きく向上する。実験室における実験でのガス速度は毎秒0.01~0.02 m であり、反応ガスはガラス管に塗布した触媒に十分接触し、高い NO_x 除去率が得られた。一方、ガス速度が2桁以上大きくなると、触媒と接触せずに反応管をすり抜ける反応ガスの割合が増加する。大量の空気を処理するためには、反応管の形状、大きさや反応ガスの流れを考慮し、反応ガスと触媒層の接触を最適化した反応器が必要である。更に、触媒の光照射や触媒活性の再生に必要な水洗などに適した触媒の塗布、担持方法なども含めて、実用化に向けたシステム開発研究を進めている。

〈高速道路など開放系大気からの NO_x 除去〉⁽⁹⁾

トンネル内で太陽光を利用するのは容易ではないが、高速道路などの開放系では可能である。この場合には人工光のためのエネルギーは不要になり、屋外に設置した光触媒の降雨による水洗も期待できる。すなわち、エネルギーを使用しな

い経済的な NO_x 除去が期待できる。ただし、粉末の光触媒を高速道路の遮音壁やビルの壁に直接塗布するのは問題がある。これらの場所に取り付けが容易で、長期間剥離などが起きないようにした光触媒のパネルなどを用意する必要がある。

このために開発中のものがシート状触媒である。フッ素系樹脂の粉末を触媒粒子と機械的に混合し(質量比で6対4)、これを圧延してシートに成形した。10 cm×10 cm のシートを扁平な密閉ガラス容器に2枚並べて入れ、低濃度(0.05~5 ppm)の NO を含む空気を毎秒8.3 cm³ の流量で43.2 ks 流通する実験を行った。反応器に通すと NO 濃度はほぼゼロになり、この効果は36 ks 程度にわたって維持された。更に除去を継続すると除去率は次第に低下するが、図7に示すように43.2 ks での除去率は、濃度1 ppm 以下では NO₂ と二酸化硫黄(SO₂)も含めて90%を超える。

このシート状触媒を長時間使用すると NO 除去率は次第に低下するが、反応後のシートを水で洗浄すると HNO₃ が回収され、NO 除去活性はほぼ完全に回復した。数十回繰り返し使用しても活性は変化せず、機械的な強度の低下も認められなかった。シート内に触媒粒子が保持されていること、また、フッ素系樹脂で形成するシートに多くの細孔があり、NO を始めとするガスおよび水がシート内部まで容易に拡散、浸透し、触媒と十分に接触することが確認された。このシート状触媒をつくばにある研究所屋上で、長時間(57.6~108 ks)外気に暴露し、水で洗浄すると、1秒当り(56~97)×10⁻¹² mol の HNO₃ が回収された。この期間の大気中 NO_x 濃度を平均0.03 ppm とし、シート状触媒の NO_x 除去効率を100%と仮定すると、毎秒5~8.3 cm³ の空気が処理されたことになる。

今後、野外実験を行い、高速道路の遮音壁、キャニオンストリート両側のビルの外壁などの光触媒設置面に NO_x を含む空気が接触する頻度、速度などを明らかにし、光触媒の設置面積/使用量などを見積もる予定である。もちろん、より

図6 大規模流通式光触媒反応実験装置による低濃度 NO 反応ガス(1~2 ppm)の処理(NO 除去率=出口濃度/入口濃度)

図7 光触媒による NO, NO₂ と SO₂ の除去率(除去率: 43.2 ks 平均値, 反応ガス流量: 8.3 cm³/s)

活性が高く、耐久性のある光触媒の開発は今後とも重要な研究課題である。

3. CO₂ の浄化機能材料

CO₂ の排出量は化石燃料消費量/エネルギー消費量に直結しており、CO₂ 対策には表 1 に示すエネルギー利用効率の向上や非炭素エネルギー利用拡大が有効である。図 8 に現在提案されている人工的 CO₂ 処理技術を示したが、CO₂ 排出量が膨大であり、CO₂ 処理に化石燃料を基にするエネルギーを消費しないあるいは炭素/エネルギーバランスのとれるものが必要である。

CO₂ の分離・回収には吸収法、吸着法、膜分離法などがあり、エネルギー消費量を低減するために無機吸着剤、高効率分離膜の開発が進んでいる。CO₂ の再資源化技術、化学的固定にも種々の技術が提案されているが、大量の CO₂ を処理するためには、資源量の大きいものを CO₂ の反応相手にする必要がある。接触水素化は高速で CO₂ をメタノールなどに変換できる利点があるが、水素の供給に問題がある。CO₂ の水溶液中での電気化学還元は、Cu 電極を中心に精力的な研究が進められているが、必要な電力を太陽光発電など

図 8 CO₂ の人工的な処理技術(分離/回収, 貯蔵/貯留および再資源化)。

図10 種々の半導体のエネルギーバンド構造と水および CO₂ の酸化還元電位。

図 9 人工光合成の 3 基本要素(光吸収, 電子伝達/電荷移動と多電子移動反応)。

で得る必要がある。

筆者らは、水を用い、太陽光をエネルギーとして CO₂ を有機物に変換する人工光合成を検討している。人工光合成システムの基本要素は図 9 に示すように、①光吸収体、②電子移動と電荷分離のセンター、③多電子移動反応(水、CO₂ のような小分子を変換する反応)のための触媒サイトの、の 3 つである。ここでは、③の触媒、特に固体半導体触媒を中心に、現在までの研究をまとめてみたい。

(1) 光吸収および電子移動/電荷分離

金属酸化物、金属硫化物などの半導体は、図10に示すようなエネルギーバンド構造をもっており、バンドギャップ以上のエネルギーをもつ光の照射により、価電子帯(VB)から伝導帯(CD)に e⁻ が移り、VB には p⁺ が生じる。p⁺ と e⁻ は粒子表面に移動・拡散し、それぞれ酸化反応と還元反応に関与する。CO₂ の多電子還元可否は、図10に示す VB と CB のエネルギー準位と CO₂/CH₄ などの酸化還元ポテンシャルを比較することでおおよそ判断できる。

光照射で生成した e⁻ と p⁺ は A(電子受容体)または D(電子供与体)への電荷移動を起こす。電子と正孔の再結合も起こるので、反応効率を上げるためには、電荷移動を速やかに行い、電子と正孔の分離(電荷分離)効率を高めることが重要

である。

(2) 光触媒による CO₂ の還元⁽¹⁰⁾

CO₂ の一電子による酸化/還元反応ポテンシャルは、約 -2 V vs NHE(標準水素電極)と大きく、生成物が不安定なこともあって熱力学的に不利な反応である。光合成でこの反応が効率的に進むのは、複数の電子の授受(多電子移動反応)を可能にする生体触媒(酵素)系があるためである。CO₂ の多電子還元を行うために必要な触媒として、種々の金属錯体、金属酸化物、金属などが検討されてきた。

Honda らは⁽¹¹⁾, TiO₂, ZnO, CdS, GaP, SiC などの半導体粉末触媒(図10参照)を水に懸濁させ、CO₂ を流通しながら照射し、ギ酸、ホルムアルデヒド、メタノール、メタン(微量)の生成を確認した。見かけの量子収率は、最高の SiC でも 5.0×10^{-4} (ホルムアルデヒド), 4.5×10^{-3} (メタノール)程度である。反応の効率は、半導体の伝導帯電位がより負なものほどよく、メタノールの生成効率が半導体の伝導帯電位に相関していることが指摘された。SrTiO₃ では、メタノール>ホルムアルデヒド>>メタン(微量)の生成物が得られ、気固相系よりも水懸濁系の方が効率が高い。TiO₂ 粉末あるいはこれをバイコールガラス、ゼオライトに担持したものをを用いた CO₂ と水の気相反応も検討されている。主生成物はメタンであり、その収率は最高で $47 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ であるが、TiO₂ の種類、担体の種類、水/CO₂ の比、反応温度により変化する。Ti³⁺-O⁻ と CO₂ の反応で生成する炭素ラジカルと H 原子との反応スキームが提案された。CeO₂ を担持した TiO₂ をを用いた CO₂-水気相反応では、H₂ と O₂ に加えてメタンが微量生成する。TiO₂ による水の光分解で生成する H₂ が、CeO₂ 上で CO₂ が還元されて生成する炭素と反応してメタンが生成する機構が推定されている。

以上、CO₂ 還元生成物は半導体の種類、報告者により変化している。一方、電気化学的な CO₂ 還元が組織的に検討され、生成物分布と還元効率は、金属電極の種類によって大きく変化する⁽¹²⁾。例えば、Ag, Pd では CO, Hg ではギ酸、Cu では炭化水素が主として生成するが、Ru や Pt では CO₂ の還元はほとんど起こらない。

半導体に金属を担持すると電荷分離効率が向上し、光触媒活性が高くなることが水の光分解反応で知られている。TiO₂ 懸濁水溶液に Cu 粉末を加え CO₂ で飽和させた系に光照射すると、 μmol オーダーのメタノール、ホルムアルデヒドが生成する。この場合、Cu 粉末は CO₂ の還元サイトになるが、TiO₂ から供給される正孔を引き受ける役割も果たすと推定された。その他、CO₂ 還元効率を上げる試みがなされてきたが、TiO₂ を Hg あるいは Pt で修飾することで、それぞれホルムアルデヒドと炭素生成が促進されたという報告

に留まっている。

筆者らは⁽¹³⁾, 微粒子 TiO₂(Degussa P25, 平均粒径 20 nm)に Pd 等の遷移金属を質量で約 2% 光電着した触媒を用い、水による CO₂ 光還元活性を循環反応装置で検討した。TiO₂ 粉末は精製空気下、620 K で 43.2 ks 加熱し、純水で数回洗浄した。金属を担持した TiO₂(M-TiO₂)も純水で洗浄し、ろ液に有機物が含まれないことを確認した。図11に TiO₂ と M-TiO₂ で得られたメタン生成の結果を示す。TiO₂ ではごく微量のメタンしか生成しないが、Pd など金属の担持がメタン生成を促進し、生成量は時間とともに増加する(Pt を除く)。特に、Pd-TiO₂ は TiO₂ 単独よりも約 35 倍のメタンを生成する。一方、Cu と Ru はメタン生成をほとんど促進しない。表 6 には光照射 18 ks での生成物量をまとめた。Pd-TiO₂ と Pt-TiO₂ では主生成物は 8 電子還元物であるメタンであり、一方、他の金属-TiO₂ では相当量の酢酸が生成し、Cu と Ru を担持した TiO₂ では、酢酸が主生成物

図11 金属担持 TiO₂ による CO₂ 光還元生成物 CH₄ 濃度の時間変化(M-TiO₂: 150 mg, 水: 1.5 cm³)。

表 6 金属(M)を担持した TiO₂ 光触媒による CO₂ 還元生成物。

M-TiO ₂	生成物/10 ⁻⁸ mol				
	CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₃ COOH	HCOOH	CH ₃ OH
TiO ₂	0.7	0.1	<1	<0.5	<1
Pd-TiO ₂	24.7	1.4	<1	<0.5	<1
Rh-TiO ₂	10.0	0.9	5.0	<0.5	<1
Pt-TiO ₂	5.0	<0.1	<1	<0.5	<1
Au-TiO ₂	3.3	0.6	2.8	<0.5	<1
Cu-TiO ₂	1.9	0.2	4.1	0.6	<1
Ru-TiO ₂	0.6	<0.1	2.0	<0.5	<1

150 mg の金属(M)担持二酸化チタン触媒を水 1.5 cm³ に懸濁し、CO₂ 雰囲気下で、18 ks 光照射。

図12 半導体による CO_2 の光還元反応のメカニズム。

になる。この光触媒反応の生成物であるメタンなどの主要炭素源は CO_2 であることを次の事実から結論した。(1) $^{13}\text{CO}_2$ を用いた実験で、 $^{13}\text{CH}_4$ の生成が GC-MS で確認されたこと、(2) 図11に示すように、 N_2 雰囲気中で Pd-TiO₂ 懸濁液を光照射すると、 CO_2 雰囲気の場合よりもメタン生成量はかなり小さく、光照射 14.4~18 ks でメタン生成が停止する。この場合、触媒を洗浄した水に有機物はなかったが、炭酸塩は存在したので、炭素源は触媒に吸着した炭酸塩と考えられた。

以上、TiO₂ などの半導体触媒を用いることで、水を電子源とする CO_2 の多電子還元反応が起こる。反応機構は十分に明らかになっていないが、図12に示すように、 p^+ による水の酸化的分解および e^- , H^+ あるいは H_2 による CO_2 の多電子還元反応が進行すると考えられる。Pd, Pt などの担持された金属は CO_2 を吸着、活性化するとともに、 e^- を引き寄せて H^+ を還元して H , H^- などを生成し、 CO_2 と反応する場所を提供すると推定される。実際、Pd-TiO₂ 触媒を用い、 NaHCO_3 を含む水溶液(犠牲剤としてシュウ酸を使用)の光照射では、ギ酸と水素が生成する。いずれも Pd 表面に生成する Pd-H が CO_2 還元種になると推定されている。反応生成物の担持金属による変化は、金属と CO_2 ならびに金属と水素/ H^+ の結合状態の違いを反映したものと考えられる。従来、光触媒の作用状態においてこれらを検討した研究はなく、今後の重要な研究課題である。

TiO₂ などの半導体は光吸収、電荷分離と多電子移動反応の触媒機能をもっており、最もシンプルな CO_2 還元システムと言えるが、水を還元剤とした時の CO_2 変換速度は $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度に留まっている。今後、金属担持半導体や超微

粒子半導体などの光触媒作用の解明とともに、研究開発の進んでいる光吸収、電子移動/電荷分離システムと触媒系を結合し、半導体粒子単独では限界のある酸化反応の場と還元反応の場の空間的な分離を図る必要がある。

4. ま と め

環境浄化に開発されてきた機能材料を触媒を中心に紹介した。環境浄化に用いられる触媒の主成分は金属、金属酸化物であり、これらを複合して担体に担持・成型し、ボイラーやエンジンなど成分、温度変動が激しい排ガス処理に必要な性能を満たしている。一方の TiO₂ を中心とする光触媒は、光エネルギーを駆動力とする化学反応を実現できる。NO_x の光触媒酸化反応は、環境中の低濃度 NO_x を処理するのに有効であり、真の意味での環境浄化機能材料といえよう。同じ光触媒でも CO_2 の還元反応の効率は低く、実用化のためには何度かのブレークスルーが必要である。

文 献

- (1) 飯田耕三：触媒, **35**(1993), 272; 館 隆広, 加藤 明, 山下寿生：触媒, **33**(1991), 65; 加藤 明, 宮本 明：触媒, **31**(1989), 578.
- (2) 村木秀明：触媒, **34**(1994), 225; 金 英吉, 触媒, **35**(1993), 519; 堀内 真, 高橋洋次郎：触媒, **35**(1993), 298; 船曳正起, 山田貞二：触媒, **31**(1989), 566.
- (3) 環境庁, 平成5年度環境白書, (1993).
- (4) M. Iwamoto *et al.*: Chem. Lett., (1989), 2213.
- (5) 岩本正和, 美津濃哲孝：触媒, **32**(1990), 7; 伊藤建彦, 浜田秀昭他：表面, **30**(1992), 4; 菊池英一, 余語克則：触媒, **35**(1993), 530.
- (6) K. Takeuchi and T. Ibusuki: Heterogeneous Photochemical Reactions and Processes in the Troposphere, in Encyclopedia of Environ. Control Technol., (1989), 279.
- (7) 指宿堯嗣：工業材料, **41**(1993), 59; 指宿堯嗣：PPM, **24**(1993), 55; T. Ibusuki and K. Takeuchi: J. Molec. Cat., **88**(1994), 93.
- (8) 指宿堯嗣, 新貝和照他：日本化学会第63春季年会講演予稿集, 1 F5 38(1992).
- (9) 竹内浩士他：日本化学会第65春季年会講演予稿集 I, 79(1993); 竹内浩士他：第34回大気汚染学会講演要旨集, 2E0915(1993).
- (10) 指宿堯嗣：触媒, **35**(1993), 506.
- (11) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi and K. Honda: Nature, **277**(1979), 637.
- (12) H. Noda, S. Ikeda, Y. Oda, K. Imai, M. Maeda and K. Ito: Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**(1990), 2459; M. Azuma, *et al.*: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 1772.
- (13) O. Ishitani and T. Ibusuki: J. Photochem. Photobiol. A: Chem., **72**(1993), 269.