

エチレン除去触媒の高機能化を指向した構造解析 Structure Analysis of the Ethylene Removal Catalysts for Further Improvement of Catalytic Performance

原 賢二^a, 石戸 信広^a, 南部 宏暢^b, 笠間 勇輝^b, 清水 一雄^b
Kenji Hara^a, Nobuhiro Ishito^a, Hironobu Nanbu^b, Yuuki Kasama^b, Kazuo Shimizu^b

^a 北海道大学, ^b (株)太陽化学
^a Hokkaido University, ^b Taiyo Kagaku Co., Ltd.

果物、野菜、花の鮮度を保って保管や輸送を行う際に、低温下においてエチレンを除去できる技術の開発は重要である。我々は、メソポーラスシリカに担持した白金ナノ粒子が非常に高い効率でエチレンを除去する触媒となることを見出した。触媒の作用機構の解明のために、エチレン酸化反応条件下における XAFS(X-ray absorption fine structure)測定を行った。

キーワード： エチレン、XAFS、食品、白金、触媒

背景と研究目的：

果物や野菜など様々な植物から放出されるエチレンの量は微量ではあるが、果物、野菜、花の腐敗を進める作用をもつために効率的な除去方法の開発が求められてきた。特に、冷蔵下で果物、野菜、花の鮮度を保って保管や輸送を行う社会的な要請は大きい。0°Cなどの低温下においてもエチレンを除去できる技術の開発は重要である。我々は、近年、数ナノメートルの細孔を有するメソポーラスシリカの中に固定化した白金のナノ粒子が非常に高い効率でエチレンを除去する触媒として機能することを見出した(図1)[1]。この触媒を用いると、0°Cの低温下で50ppmという低濃度のエチレンでも完全に除去することが可能である。

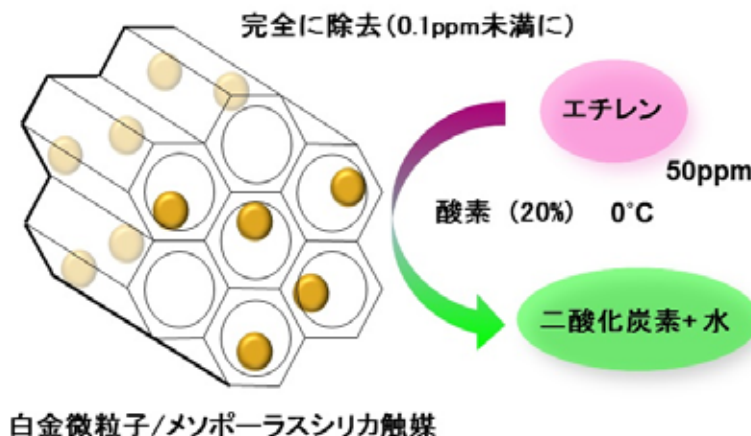


図1. メソポーラスシリカ担持白金ナノ粒子触媒による低濃度エチレンの低温における除去

本課題では、この特異なエチレンガス分解性能を有する触媒の作用機構を明らかにすることを目的とした。これにより、さらに高いエチレン除去機能を得るための指針が得られるものと期待され、冷蔵・輸送技術としての食品関連産業への大きな波及効果が見込まれる。

これまでに反応中の白金ナノ粒子上の化学種の観測を赤外分光法により行い、エチレンの分解過程に一酸化炭素が存在することを確認している。先行課題では、一酸化炭素をエチレンの酸化分解反応の中間体と想定し、一酸化炭素の酸化反応条件下における白金の構造を明らかにするための XAFS 測定を実施した。この測定では、一酸化炭素の酸化反応条件下において、白金はほ

とんど酸化された状態であることが確認された。これを踏まえて本課題では、実際の反応ガスであるエチレンの酸化反応条件下における XAFS 測定を行った。なお、メソポーラスシリカエチレンを反応ガスとするガス設備を利用した初めての実験であったために、実験条件の設定と最適化、基準スペクトルの測定などに想定以上の時間を要した。そのため、実験計画時に予定していた他の担体を用いて作製した触媒を用いた同様の測定は実施できなかった。これらの測定は、引き続き課題の中で実施することとした。

実験：

含浸法にて作製した白金ナノ粒子を担持したメソポーラスシリカ(1 wt% Pt/SiO₂、粉末をペレット成形)を試料とした。Pt L₃ (11.5 keV) 吸収端について、ビームライン付設のガス供給排気装置を利用して、ガスフロー型イオンチャンバー透過法(室温~200°C)でエチレンの酸化反応条件下における XAFS 測定を BL14B2 で行った。

結果および考察：

前処理(水素気流下 200°Cで加熱)を行った触媒に反応ガス(0.05% C₂H₄, 20% O₂, 80% He, 40 mL/min)を室温で導入する前後の測定結果を図2に示す。

今回の測定において、エチレン酸化反応条件下において白金の電子状態が調製時と比較して顕著に異なることが明らかとなった。XANES スペクトルの形状から判断して、反応条件下において触媒種の白金はかなり酸化されていると思われる。また、 $k=2\sim 13 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエリエ変換した後の動径構造関数においても、標準試料の白金箔のスペクトルとの比較などから、金属上の構造が一部残っているもののほとんどが酸化された白金の状態であると判断される。

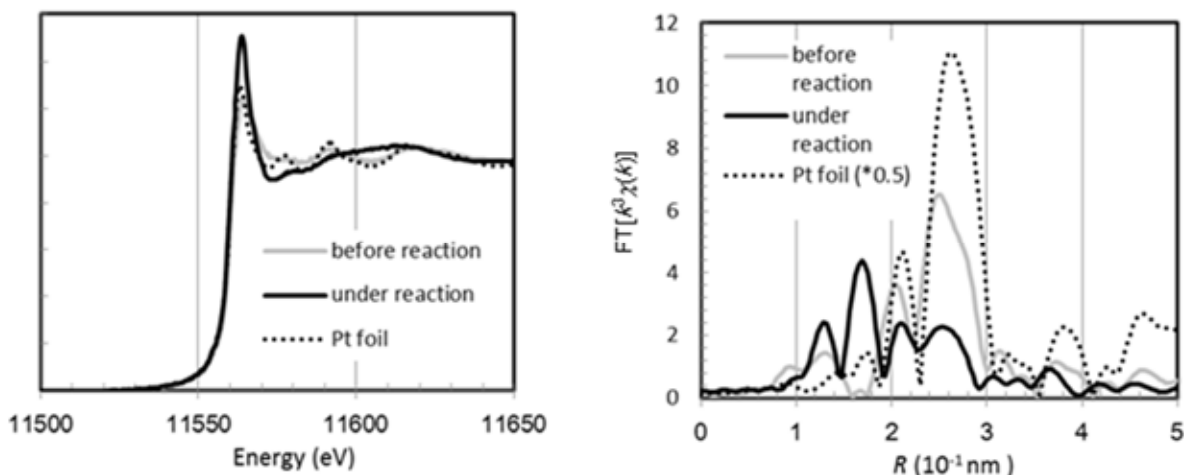


図2. エチレン酸化反応前と反応中(室温)のPtナノ粒子を担持したメソポーラスシリカのPt L₃吸収端XANESスペクトル(左)および動径分布関数(右)

今後の課題：

他の担体を用いて作製した触媒を用いた同様の測定を行い、白金の構造上の差異を確認することにより、本触媒反応の機構を明らかにする。

参考文献：

[1] C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6268 (2013).

謝辞：

This work was financially supported by Scientific Research on Innovative Area "Exploration of nanostructure-property relationships for materials innovation" (25106010) and "Molecule Activation Directed toward Straightforward Synthesis" (25105703) from MEXT, Japan. This work was also supported by Technical Division of Institute for Catalysis, Hokkaido University.