微量のエチレンを低温で除去する触媒 果物、野菜、花の鮮度を保つ技術

われわれの身の回りにある果物や野菜などさまざまな植物からエチレンが放出される。このようにして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。ため、0℃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。

これまでにエチレンを除去する方法として複数の方法が考案され、実際に利用されてきた。その一つが、活性炭やゼオライトなどの多孔質材料にエチレンを吸着させて除去する手法である。別の手法として、酸化力の強い金属成分によるエチレン分解除去剤の利用も拡大した。しかしながら、これらの吸着剤および分解除去剤はいずれも、再利用することができず、効力を失った場合には交換をしなければならない。また、オゾンガスを発生させることによって空気中のエチレンを分解する製品も実用化されているが、大型の設備になってしまう。

そこでわれわれは、交換の必要がなく繰り返し利用可能で効率の高い触媒を開発しようと思った。「触媒」とは、自身は変化せずに化学反応を加速する物質のことで、化学反応を大幅に効率化させる。紫外線や可視光を照射することで機能する「光触媒」を用いる手法⁽¹⁾もあるが、われわれは光を照射する必要のない触媒の研究開発に着手した。われわれは以前に、燃料電池に用いられる水素の中の微量の一酸化炭素を効率良く酸化除去する触媒を開発した⁽²⁾。その知見と経験を活用して、さまざまな種類の金属を数ナノメートル（ナノメートルは 10^{-9} メートル）の小さな微粒子状にして種々の材質の上に固定化することで触媒を作製した。低濃度のエチレンガスを空気と同濃度の酸素と混合した後、触媒の中を通してエチレンが除去される効率を評価した。

種々の触媒で試した結果、数ナノメートルの細孔を有するメソポーラスシリカの細孔の中に固定化した白金の微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いだした⁽³⁾（図1）。ここで用いたメソポーラスシリカとは、2～50ナノメートルの規則的な形の穴をもつシリカ（ SiO_2 、二酸化ケイ素）であり、吸

着材や触媒としての用途開発が進められている。

この触媒を用いると、0℃の低温下で50 ppm（0.005%）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。この際、エチレンは二酸化炭素と水に酸化される。微量のエチレンを低温で除去するこの触媒の性能はこれまでに論文で報告されていたいずれの触媒⁽⁴⁾の性能も超えており、実用化も可能ではないかと期待している。

この触媒を長時間使用すると、触媒の効力が少しずつ減少してきた。エチレンの酸化によって生成する水が触媒の表面に吸着することが性能低下の原因ではないかと考えた。そこで、単純に触媒を加熱してみると元の効力が回復され、エチレンの除去に繰り返し利用できることが確認された。

系統的なスクリーニングによってわれわれが見いだした白金とメソポーラスシリカの組み合わせは非常に重要であることがわかった。メソポーラスシリカを用いても金属がパラジウム、金、銀などほかのものになると著しく触媒の性能が劣る。一方で、同様の大きさの白金の微粒子が存在していても、固定化に用いる材料がチタニア、アルミナ、ジルコニアなどシリカ以外の酸化物であるところからも高い活性を得ることができない。

高い性能の触媒を発見できたことで十分という考え方もあるかもしれないが、われわれは、白金とメソポーラスシリカの組み合わせがなぜ必須なのかを解明したい。これまでに複数の測定手段を適用して触媒の詳細な構造

図1 ■ メソポーラスシリカに担持した白金ナノ粒子によるエチレンの低温除去

や性質を調べてきた。電子顕微鏡を用いて金属ナノ粒子の形状の確認を行ったほか、X線を照射して得られる回折パターンから金属の結晶性やサイズに関する情報を得た。また、反応中の触媒に赤外線レーザーを導入することによって得られる吸収スペクトルを介して、触媒の表面に存在する化学種を観察する試みも行った。この赤外分光を用いる手法からは、触媒反応のメカニズムに関する重要な情報が得られた。エチレンの分解過程において一酸化炭素が反応中間体になっていることが示されたのである。つまり、本触媒系では、エチレンがまず一酸化炭素にまで分解し、生成した一酸化炭素が酸化されることで最終生成物の二酸化炭素になるというメカニズムでエチレンの除去反応が進行していることが明らかになった。さらに赤外分光を用いた観察を詳細に行ったところ、反応中間体の一酸化炭素が消失する速度は、白金とメソポーラスシリカの組み合わせである活性の高い触媒表面において高いことがわかった。現在、さらに検討を行っており、なぜこのような反応が起こるのかを解明したい。

われわれの身の回りには、エチレン以外にもさまざまな悪影響をもたらす揮発性有機化合物（VOC）が存在する。VOCとは、蒸発して大気中で気体状となる有機化合物の総称である。住宅資材から放出されるホルムアルデヒドやトルエンはシックハウス（室内大気汚染）の原因となる化合物であり、これらを除去する技術の開発が望まれている。VOCの除去に対しても、今回開発した触媒に関する知見を応用できると期待している。また、貴金属以外の安価な金属を用いた触媒の開発も今後展開すべき方向であると考えている。

家庭やオフィス、また、運輸や貯蔵の場において、われわれの開発した触媒が実際に利用されることを夢見つつ、より高性能で実用性のある触媒の開発に今後も日々取り組んでいきたい。

- 1) D. R. Park, J. L. Zhang, K. Ikeue, H. Yamashita & M. Anpo: *J. Catal.*, **185**, 114 (1999).
- 2) A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto & M. Ichikawa: *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10120 (2007).
- 3) C. Jiang, K. Hara & A. Fukuoka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 6265 (2013).
- 4) C. Y. Ma, Z. Mu, J. J. Li, Y. G. Jin, J. Cheng, G. Q. Lu, Z. P. Hao & S. Z. Qiao: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 2608 (2010).

(原 賢二, 福岡 淳, 北海道大学)

プロフィール

原 賢二 (Kenji HARA)

＜略歴＞2001年東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士後期課程中退（就職のため）／同年北海道大学理学部化学科助手（後に助教）／2007年同大学触媒化学研究センター准教授（現職）＜研究テーマと抱負＞分子性の触媒の概念と固体や表面を扱う触媒の概念を融合した触媒づくりに挑戦しています。そのような挑戦のなかから社会に貢献するブレークスルーにつながる成果が出てくればと願っています＜趣味＞山登りなどのアウトドア、温泉、旅行、週末の料理

福岡 淳 (Atsushi FUKUOKA)

＜略歴＞1982年東京大学工学部合成化学科卒業／1986年北海道大学触媒研究所助手／1991年東京農工大学工学部講師（のち助教）／1997年北海道大学触媒化学研究センター助教／2007年同教授／2010年同センター長＜研究テーマと抱負＞役に立つ触媒づくりを目標に、固体触媒によるバイオマス変換とメソポーラス物質の触媒作用の2つをテーマとして研究を行っています＜趣味＞読書、適度な運動