

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26450352

研究課題名(和文) 青果物鮮度維持のためのエチレンプラズマ分解システムにおける電力消費量の9割削減

研究課題名(英文) Development of highly-efficient plasma reaction system for 90% reduction of energy consumption in decomposition of ethylene that degrades freshness of fruits and vegetables

研究代表者

水嶋 生智 (Mizushima, Takanori)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60239233

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：青果物の鮮度を低下させる空気中の低濃度エチレンを選択的に吸着したのち、短時間のプラズマ照射で一気に分解する高効率プラズマ触媒システムを構築した。シリカコーティングと銀担持を行ったメンブレン状触媒管を作製し、管状プラズマ反応器に設置したところ、周期的プラズマ照射によるエチレン分解の速度は約4倍に増加した。

また、装置の大型化に向けて平板積層型プラズマ触媒反応器の開発も行った。電極表面にシリカコーティングを行うことにより表面積は増加し、プラズマ放電の均一性も向上した。さらに空気中のエチレンを吸着・濃縮するための平板メンブレン状触媒も作製した。現在、これらを組み合わせて装置を構築している。

研究成果の概要(英文)：A highly efficient plasma catalytic system was developed for selective adsorption and subsequent decomposition of low-concentrated ethylene in air that degrades freshness of fruits and vegetables. Inserting the silica-coated and silver-loaded membrane-like catalyst tube in the tubular plasma reactor resulted in an about 4-fold increase in a rate of ethylene decomposition by periodic short-term plasma irradiation.

In addition, a flat-plate-stacked plasma catalytic reactor was designed for increasing the system size. Silica coating on the flat electrodes increased in the surface area and homogeneity of plasma discharge between the electrodes. A flat membrane-like catalyst was also prepared for adsorptive condensation of ethylene in air. The system is now built by combining the electrodes and catalysts.

研究分野：触媒化学、プラズマ化学、環境化学

キーワード：流通管理 エチレンプラズマ分解 電力消費量削減 高効率化 プラズマ触媒反応 メンブレン状触媒

1. 研究開始当初の背景

多くの青果物は自分自身が排出したエチレンガスによって成熟・老化が進行し、青果物の種類によっては数 ppm という非常に低濃度でも鮮度が著しく低下することが知られている。したがって、青果物を長期間保存あるいは輸送する際にはエチレンを除去または分解する必要がある。その方法として、ゼオライト、活性炭等の吸着剤による吸着除去法、過マンガン酸カリウム、臭素塩等の酸化剤による酸化法、触媒やプラズマを利用する空気酸化法などが開発されている。

と エネルギーを必要としないが、次第に能力が低下するため、定期的に吸着剤や酸化剤を交換しなければならない。メンテナンスフリーで処理能力も大きい、運転には電力等のエネルギーを投入する必要がある。青果物の鮮度維持で問題となるエチレンは数～数百 ppm という非常に低濃度であり、これを分解するために常時エネルギーを投入するのは効率が悪く、改善が必要である。

プラズマ分解法はメンテナンスフリーで処理能力も大きく、装置が小型であるという利点を有する。また、触媒法などの酸化・燃焼法では稼働温度に達するまでに時間を要するが、プラズマ法では電源の ON / OFF により直ちに運転 / 停止ができ、効率良く反応を制御できるという利点もある。エチレンの分解効率を低下することなく電力消費量を抑制するためには、プラズマ中に設置可能な吸着剤の利用が有効と考えられる。すなわち、プラズマ無照射時には吸着剤がエチレンを捕捉し、その後短時間のプラズマ照射によって捕捉したエチレンを一気に酸化・分解し、吸着能力を回復する、という反応システムである。この方法ではプラズマの照射時間を大幅に短縮して消費電力を大幅に削減できると期待される。

このようなプラズマ反応システムを構築するためには、プラズマ中に設置可能で、プラズマにより損傷しない吸着剤・触媒が不可欠である。研究代表者は、誘電体バリア放電型プラズマ反応器用の触媒として、メンブレン状アルミナ(MA)管を開発した。この触媒は管表面に垂直に、すなわち、内部電極と外部電極に対して垂直に成長した直径約 100 nm の貫通孔を多数有しているため、この細孔を通じてプラズマ放電が可能となっている。しかも、細孔内壁に金属や酸化物を容易に析出できるので、目的にあわせて表面の改質や触媒活性成分の付与が可能である。窒素 / 水素混合ガスのプラズマ中にルテニウムを担持した MA 管を設置したところ、アンモニア生成量が 2 倍に増加することを確認し、プラズマ反応におけるこの触媒の有効性を示すことができた^(1,2)。

2. 研究の目的

本研究では、上記の MA 管を吸着剤・触媒として利用して高効率なエチレンプラズマ

分解システムを構築することを第 1 の目的とした。そのために、MA 管に SiO₂ コーティングや金属担持を行ってエチレン吸着・濃縮能の改善を図り、その効果を種々のキャラクターゼーションや周期的プラズマ照射によるエチレン分解反応試験により検証した。また、SiO₂ コーティング処理した平板電極と平板メンブレン触媒を開発し、それらを積層することによって大型化したプラズマ触媒反応システムを構築することを第 2 の目的とした。

3. 研究の方法

(1) メンブレン状触媒管を用いたエチレンプラズマ分解の高効率化

触媒調製

MA 管は陽極酸化法により作製した。アルミニウム管(直径 5 mm、厚さ 0.05 mm、純度 99.5%) 内に 1 wt% (COOH)₂ 水溶液を通じながら、アルミニウム管を陽極、管内に通した炭素棒を陰極として DC100V で 10 h 陽極酸化することにより、管内壁に多孔質酸化膜を形成した。洗浄後、15 wt% HCl - 0.1M CuCl₂ 水溶液に浸漬して外側の地金を溶解し、さらに 25 wt% H₃PO₄ 溶液に浸漬して底部の非多孔質アルミナ層(バリア層)を溶解することにより細孔を貫通させた。これを電気炉中で焼成(500℃、4 h)して MA 管を得た。この MA 管を 80℃ で 24 h 攪拌したケイ酸エチルエチレングリコール混合溶液に浸漬したのち焼成(500℃、4 h)することにより、SiO₂ コーティングした SiO₂/MA を得た。さらに 2 wt% 硝酸銀水溶液に浸漬して Ag を担持し、同条件で焼成して Ag/SiO₂/MA を調製した。

エチレンプラズマ分解

管状プラズマ触媒反応器の概略図を Fig. 1 に示す。メンブレン状触媒管を内部電極であるステンレス管の外側に固定し、これを石英管の中心に固定した。反応ガスはこのステンレス管からステンレス管中央に設けた孔を通して触媒管内に導入され、触媒管の細孔を通過して系外に排出される。プラズマは石英管の外周に巻きつけたアルミニウム箔と内部電極との間に $V_{rms} = 3.5 \text{ kV}$ 、21.5 kHz の交流電場を印加することによって発生させた。この反応器を 500 ppm エチレン / 空気混合ガスを充填した約 7L の容器に接続し、ポンプで循環させながら 5 s/min の割合で周期的にプラズマを照射した。エチレン濃度はガス口により分析した。

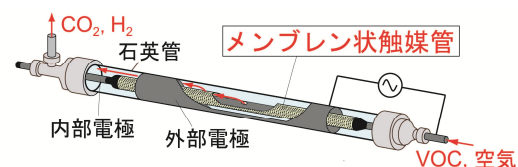


Fig. 1 管状プラズマ触媒反応器

(2) 平板積層型プラズマ触媒反応器の開発

装置の概略図を Fig.2 に示す。電極には SiO₂

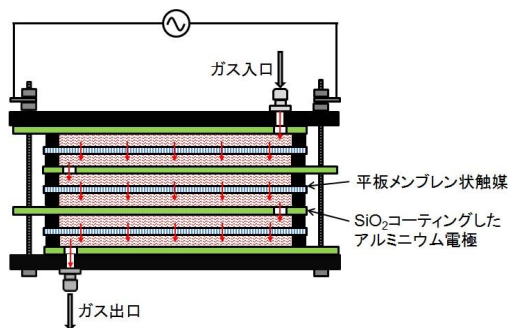


Fig. 2 平板積層型プラズマ触媒反応器

コーティングしたアルミニウム板を使用し、2枚の電極の間に板状メンブレン触媒を設置する。ガスは電極に設けた孔から第一プラズマ層に導入され、触媒の細孔を通り、次の電極の穴から第二プラズマ領域に移動する。電極とメンブレンを積層することにより、大型化が可能である。

SiO₂ コーティング電極の作製

2枚の平板電極に電圧を印加して均質なプラズマを発生させるためには、ガラス等の誘電体を電極間に設置する必要がある。本研究では、誘電体としての役割とエチレン吸着剤としての役割を兼ね備えた SiO₂ コーティング膜をアルミニウム電極表面に作成した。密着性を高めるため、アルミニウム板を 1 wt% (COOH)₂ 水溶液中、DC50 V、4 h 陽極酸化して表面に酸化物質層を形成した。この板にケイ酸エチル エタノール 水 塩酸の混合溶液を一定温度で攪拌して粘度を調整した SiO₂ ゼルをスピコートし、焼成 (500、4 h) した。

平板メンブレン状触媒の作製

アルミニウム板を 1 wt% (COOH)₂ 水溶液中、DC80 V、10 h 陽極酸化して表面に多孔質酸化膜を生成したのち、電圧を段階的に降下することにより細孔径を減少させた。その後逆電圧を印加してアルミニウム 酸化膜界面付近で水素を発生させることにより、多孔質酸化膜をアルミニウム板から剥離した。焼成 (500、4 h) 後、ケイ酸エチル エタノール 水 硝酸混合溶液に浸漬し、再び同条件で焼成して SiO₂/MA 板を得た。さらに、硝酸銀水溶液に浸漬したのち焼成して Ag/SiO₂/MA 板を調製した。

4. 研究成果

(1) メンブレン状触媒管を用いたエチレンプラズマ分解の高効率化

陽極酸化により作成した MA 管の内壁には管外壁に貫通する直径約 130 nm の細孔が生成したことが SEM により確認された。未処理の MA 管の表面積は約 6 m²/g であるが、シリカコーティングによって 46 m²/g に増加し、Ag 担持によって 25 m²/g に減少した。パルス吸着法により、エチレンは未処理の MA にはほとんど吸着しないこと、SiO₂/MA にはわずかに吸着すること、Ag の担持 (Ag/SiO₂/MA) により吸着量は 150 倍にも増加すること、が

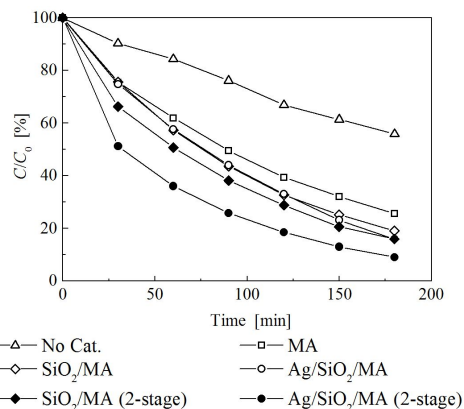


Fig. 3 周期的プラズマ照射 (5 s/min) によるエチレン分解反応における触媒管の効果

明らかとなり、Ag はエチレンの吸着・濃縮に効果的であることが示された。

周期的プラズマ照射 (5 s/min) による循環型反応器内のエチレン濃度の変化を Fig. 3 に示す。パルス吸着法では MA 管表面に化学吸着するエチレンを検出できなかったにも関わらず、MA 管挿入によりエチレン分解速度は無触媒時の 2.4 倍に増加した。おそらく MA 上には物理吸着したエチレンが存在し、これらがプラズマ照射によって分解されたものと推察される。エチレン分解速度は SiO₂/MA や Ag/SiO₂/MA でわずかに増加したが、Ag のエチレン吸着・濃縮効果は観察されなかった。

そこで、触媒 プラズマ領域の下流に小さな第 2 のプラズマ領域を設けた 2-stage 反応器で同様な実験を行ったところ、Fig. 3 に示すように、SiO₂/MA での分解速度は 4% の増加であったのに対し、Ag/SiO₂/MA では 34% も増加した。これは、Ag 上に吸着したエチレンはプラズマ照射により脱離するが、分解はほとんど起こらないこと、脱離したエチレンは第 2 プラズマ領域を通過する際に分解されることを示唆している。

1-stage 反応器に 500 ppm のエチレンを含む空気を通じながらプラズマ照射したときの反応器出口におけるエチレン濃度の変化を Fig. 4 に示す。無触媒の場合、プラズマ照射中はエチレンがほとんど分解されて濃度はゼロとなるが、放電を停止するとエチレン濃

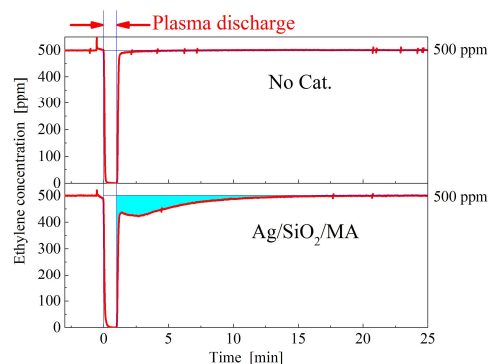


Fig. 4 プラズマ照射による反応器出口エチレン濃度の変化

度は直ちに増加し、導入濃度と等しくなった。Ag/SiO₂/MA 管が存在すると、放電終了後も約 10 分間はエチレン濃度が低い状態が続いた。これはプラズマによって清浄になった触媒上にエチレンが吸着していることを明示している。

結論として、エチレンの吸着・濃縮にはメンブレン状 Ag/SiO₂/MA 触媒が有効であり、これにより周期的プラズマ照射によるエチレン分解の効率を無触媒時の約 4 倍に増加させることが示された。

(2) 平板積層型プラズマ触媒反応器の開発

SiO₂ コーティング電極の作製

スピコート法で均一なシリカコーティング膜を作成するには、シリカゾルの粘度の調整が重要となる。種々の条件で調製を試みたところ、ケイ酸エチル:エタノール:水:塩酸の比が 1:3:10:0.07 の混合溶液を 80 で 4h 攪拌したとき、適した粘度 (50–80 mPa·s) を得ることができた。このシリカゾルを陽極酸化処理したアルミニウム板にスピコートし、焼成 (500、4 h) した試料の断面 SEM 像を Fig.5 に示す。コーティング回数の増加にともない、シリカ膜の厚さが増加している様子が窺える。また、表面積もコーティング回数とともに増加し、20 回 (SiO₂(20)/Al₂O₃/Al) では 1.9 m²/cm² となった。この電極 2 枚を間隔 1 mm で設置して交流電場を印加したときの断面の写真を Fig. 6 に示す。Al₂O₃/Al 電極では Al₂O₃ 膜が薄いために放電が一点に集中しているが、SiO₂/Al₂O₃/Al 電極では誘電体の厚さが増加したため、広い範囲で放電が起こり、均一性が改善されたことが分かる。

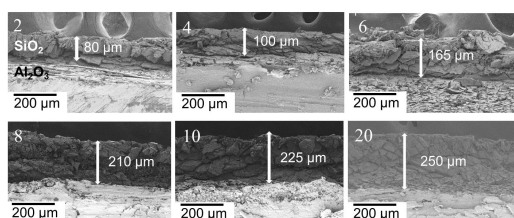


Fig. 5 アルミニウム板上のシリカコーティング膜の断面 SEM 像
写真左上の数値はコーティング回数を表す

(a) Al₂O₃/Al (b) SiO₂/Al₂O₃/Al



Fig. 6 プラズマ放電の様子

平板メンブレン状触媒の作製

種々の条件を検討したところ、陽極酸化電圧 80 V、処理時間 16 h が最適であり、そのときのメンブレン膜の厚さは約 0.1 mm となることが分かった。得られたメンブレン膜の SEM 像を Fig.7 に示す。溶液側表面から約 180

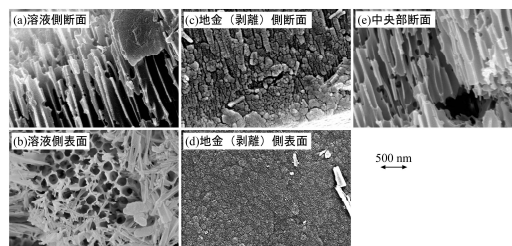


Fig. 7 平板メンブレン状アルミナの SEM 像

nm の細孔が垂直に成長していることが確認された。多孔質膜をアルミニウム板から剥離するために陽極酸化電圧を段階的に降下したことから、地金(剥離)側では細孔径が徐々に減少し、開口径は 10 nm 以下となった。SiO₂ コーティングや Ag 担持のあとメンブレン状触媒の構造に大きな変化は観察されなかった。

MA、SiO₂/MA、Ag/SiO₂/MA の表面積はそれぞれ 17、22、14 m²/g であり、SiO₂ コーティングによって増加するが、Ag 担持により減少した。しかし、Ag/SiO₂/MA は SiO₂/MA の約 13 倍のエチレン吸着能を示し、Ag の有効性が確認された。現在、SiO₂ コーティング電極とメンブレン状 Ag/SiO₂/MA 触媒を組み合わせる積層型プラズマ触媒装置の構築を行っている。

参考文献

- (1) T.Mizushima, K.Matsumoto, H.Ohkita, N.Kakuta, Plasma Chem. Plasma Process., 27, 1-11(2007).
- (2) T.Mizushima, K.Matsumoto, J.Sugoh, H.Ohkita, N.Kakuta, Appl.Catal.A:General, 265, 53-59(2004).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Shota AZUMA, Hideto YAMADA, Go KAWAMURA, Hiroyuki MUTO, Takanori MIZUSHIMA, Atsunori MATSUDA, "Development of multilayer coating system based on electrophoretic deposition process", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol.125, 2017, pp.317–321.

DOI:http://doi.org/10.2109/jcersj2.16278

Shota AZUMA, Kota AIYAMA, Go KAWAMURA, Hiroyuki MUTO, Takanori MIZUSHIMA, Tetsuo UCHIKOSHI, Atsunori MATSUDA, "Colloidal processing of Li2S–P2S5 films fabricated via electrophoretic deposition methods and their characterization as a solid electrolyte for all solid state lithium ion batteries", Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol.125, 2017, pp.287–292.

DOI:http://doi.org/10.2109/jcersj2.16205

Takanori Saeki, Kensaku Tsuda, Hironobu Ohkita, Noriyoshi Kakuta, Takanori

Mizushima, “Compositional effects of a Ceria-supported Nickel–Copper catalyst on its reduction behavior and catalytic performance for ethanol steam reforming”, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有, Vol.59, 2016, pp.16–23.

DOI:dx.doi.org/10.1627/jpi.59.16

Takanori Saeki, Hironobu Ohkita, Noriyoshi Kakuta, Takanori Mizushima, “Synergistic effects of CeO₂-supported bimetallic Ni-Cu, Co-Cu, and Ni-Fe catalysts on steam reforming of ethanol”, Journal of the Ceramic Society of Japan, 査読有, Vol. 123, 2015, pp.955–960.

DOI:http://dx.doi.org/10.2109/jcersj2.123.955

Takanori Saeki, Hironobu Ohkita, Noriyoshi Kakuta, Takanori Mizushima, “Effects of metal oxide support and non-noble metal active species on catalytic steam reforming of ethanol for hydrogen production”, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有, Vol. 58, 2015, pp.341–350.

DOI:dx.doi.org/10.1627/jpi.58.341

[学会発表](計5件)

Ku Azzuin Binti Ku Azmi, 大北博宣, 水嶋生智, Ag を担持したメンブレン状触媒管によるエチレンプラズマ分解の高効率化, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016.11.5, 豊橋技術科学大学

WONG SI GEE, 近藤将大, 大北博宣, 水嶋生智, 角田範義, Al 源の異なる Al₂O₃ 担持 CeO₂-ZrO₂ 触媒の酸素貯蔵能に対する調製法の効果, 第5回 CSJ 化学フェスタ 2015, 2015.10.14, タワーホール船堀

佐野湧紀, 大北博宣, 角田範義, 水嶋生智, アルミナ担持 LaFe_{1-x}Pd_xO₃ 触媒の合成と熱安定性, 第116回触媒討論会, 2015.9.17, 三重大学

Takanori Saeki, Hironobu Ohkita, Noriyoshi Kakuta, Takanori Mizushima, Synergistic Effects of CeO₂-Supported Bimetallic Catalysts on Steam Reforming of Ethanol, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2014.6.2, Kyoto TERRSA

大園啓太, 大北博宣, 角田範義, 水嶋生智, メンブレン状触媒管を利用したエチレンのプラズマ酸化・分解の高効率化, 第4回 CSJ 化学フェスタ 2014, 2014.10.16, タワーホール船堀

6. 研究組織

(1)研究代表者

水嶋 生智 (MIZUSHIMA Takanori)

豊橋技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号： 60239233