二酸化マンガンの結晶構造がホルムアルデヒドの常温酸化分解に及ぼす影響

長岡優輝¹⁾, 関根嘉香^{1*)}, 木村絵夢²⁾¹⁾東海大学大学院理学研究科 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1²⁾日本重化学工業株式会社高岡事業所 〒933-8505 富山県高岡市吉久1-1-145

Effect of crystal form of manganese dioxide on oxidative decomposition of formaldehyde at room temperature

Yuki NAGAOKA¹⁾, Yoshika SEKINE^{1*)} and Emu KIMURA²⁾¹⁾Graduate School of Science, Tokai University, 4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan²⁾Japan Metals & Chemicals Co.,Ltd., Takaoka Works, 1-1-145, Yoshihisa, Takaoka, Toyama, 933-8505 Japan

要 旨

ホルムアルデヒド(HCHO)は、シックハウス症候群を引き起こす有害な物質として知られている。二酸化マンガン(MnO₂)は室温においてもHCHOと反応し二酸化炭素(CO₂)を生成するため、空気清浄材の主要な成分として実際に用いられている。MnO₂には様々な結晶構造があるが、結晶構造の影響については未だ調査されていない。そのため本研究は高効率な空気清浄材のさらなる発展のため、HCHOの酸化分解に及ぼすMnO₂試料の物理特性および化学特性を比較することを目的として行った。本研究において、著者らは破過試験と密閉式試験を用いてHCHOの除去性能および分解性能を検討した。その結果、除去性能にMnO₂の結晶構造が影響することが示された($\gamma > \alpha = \varepsilon$)。一方で、CO₂への転化への明確な影響はみられなかった。

Abstract

Formaldehyde (HCHO) is known as a harmful gas which causes sick house syndrome. Manganese dioxide (MnO₂) is practically used for a major ingredient of air cleaning materials, because it reacts with harmful HCHO to give stoichiometrical carbon dioxide (CO₂) even at room temperature. Although MnO₂ can form various kinds of polymorph, effect of the crystal form has not been yet investigated on the removal efficiency for HCHO. Therefore this study aims to correlate physical and chemical properties of MnO₂ samples on the oxidative decomposition of HCHO for the further development of air cleaning materials with higher performance. Authors tested removal and oxidative decomposition performance of HCHO gas using a breakthrough test and mass balance test. The results showed crystal form of manganese dioxide affected on the removal performance of HCHO in the following order: $\gamma > \alpha = \varepsilon$. On the other hand, significant effect was not found for conversion to CO₂.

Key words: ホルムアルデヒド(Formaldehyde), 二酸化マンガン(Manganese dioxide), 空気清浄(Air purification), 結晶構造(Crystal form), 酸化分解(Oxidative decomposition)

1. 緒言

ホルムアルデヒド(HCHO)は工業的に重要な化学物質である一方、刺激臭のある無色の気体であり、ヒト曝露により目、鼻、喉への刺激、濃度依存性の不快感、流涙、くしゃみ、咳、吐き気などの症状を引き起こす¹⁾。国際がん研究機構(IARC)は2006年に出版したモノグラフの中でHCHOをグループ2A(恐らく発がん性がある)からアスベスト、カドミウム

等と同レベルであるグループ1の「ヒトに発がん性が認められる化学物質」に分類を変更した²⁾。さらにMcGwinら^{3,4)}はHCHO曝露と小児喘息の関係についてメタアナリシスを行った結果、非曝露群に比べて曝露群の方が有意に発症率が高いことを明らかにし、HCHO自身は抗原性を持たないが、特定のタンパク質との結合によりあらたなアレルゲンになる可能性があるとして述べている。わが国では1990年代後半より

*Corresponding author (責任著者) E-mail:sekine@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp Tel: 0463-58-1211 (Ext.3761)

受付: 2014年12月3日 (Received: 3 December 2014)

受理: 2015年2月25日 (Accepted: 25 February 2015)

大きな社会問題となったシックハウス症候群の原因物質の一つと考えられ、HCHOに対する室内の濃度指針値(0.1 mg/m³, 23℃換算0.08 ppm)の設定⁵⁾, 学校環境衛生基準の改訂⁶⁾, 建築基準法に基づくHCHO発散建材に対する規制⁷⁾などの行政的対応がなされた。

筆者らは先に金属酸化物粒子のガス状空気汚染物質に対する化学反応性に関する一連の研究の中で、二酸化マンガン(MnO₂)がHCHOを室温で水(H₂O)と二酸化炭素(CO₂)に分解する現象を初めて見出した⁸⁾。この現象を利用し、MnO₂を有効成分とするパッシブ型分解除去ボード^{9,10)}やハニカム・フィルターおよび空気清浄装置¹¹⁾を開発し、実環境での性能評価^{12,13)}を経て、一般住宅におけるHCHOに起因する室内空気汚染の予防・改善技術を提供した。またMnO₂の試料物性が、HCHOの室温分解除去特性に及ぼす影響を調べ、MnO₂の比表面積の増加はHCHOの吸着速度の増加に寄与し、結晶性や純度が高いほどCO₂転化率の向上に寄与することを明らかにした¹⁴⁾。近年では、ゾルゲル法や共沈法によってMnO₂に二酸化セリウム(CeO₂)等を複合し¹⁵⁾, さらに銀(Ag)¹⁶⁾や白金(Pt)¹⁷⁾を担持してHCHO除去活性の向上を図る研究や、複合酸化物のFe₃O₄-MnO₂およびCuO-MnO₂を用いたHCHOの室温酸化分解に関する研究¹⁸⁾が報告されており、HCHOの酸化分解にMnO₂およびその関連材料の応用が広がっている。

MnO₂には多くの多形が存在し、結晶構造として α 、 β 、 γ 、 δ 、 ϵ および λ 型が知られ、 α 、 β 、 γ 型はトンネル構造、 δ 型は層構造、 λ 型は3次元スピネル構造をとる¹⁹⁾。 ϵ 型は γ 型と類似した構造であるが、ミクロ双晶形成により構造欠陥を多く有する²⁰⁾。これらの結晶構造は、それぞれ物理・化学的性質が異なるために、未解明な点が多いことはあ

まり知られておらず、特に有害化学物質との反応性についてもほとんど検討がなされていない。Zhouら²¹⁾は合成条件を変えて形態の異なるMnO₂試料(ナノロッド、ナノシート、フラワー形状等)を合成し、反応温度60~140℃においてHCHOとの反応性を検証し、試料の形態がHCHOの除去能力に影響することを明らかにした。しかしながらHCHOの常温酸化分解における結晶構造の影響についてはわかっていない。そこで本研究では、物性の異なるMnO₂試料を用いてHCHOの除去性能および分解性能評価実験を行い、MnO₂の結晶構造がHCHOの常温酸化分解に与える影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 MnO₂試料

本研究では、和光純薬工業株式会社製の試薬MnO₂(Reagent grade Manganese Dioxide, 以下RMDと略記)2種類(ϵ 48, ϵ 37)と、日本重化学工業社製の活性化MnO₂(Activated Manganese Dioxide, 以下AMDと略記)4種類(ϵ 245, α 276, γ 163, ϵ 161)の合計6試料を用いた。Table 1に各MnO₂試料の物性を示す。AMDは比表面積が大きい球状多孔質のMnO₂であり¹⁴⁾, 製法を変えて結晶構造の異なる試

Table 1 Material properties of MnO₂ samples used in this study

Sample #	Crystal structure	Specific surface area (m ² /g)	Purity (%)	Abbre.
1	ϵ	48	85.0	ϵ 48
2	ϵ	37	99.5	ϵ 37
3	ϵ	245	81.3	ϵ 245
4	α	276	80.9	α 276
5	γ	163	87.4	γ 163
6	ϵ	161	87.1	ϵ 161

Fig.1 Crystal forms of manganese dioxide used in this study (a) α -type, (b) γ -type, (c) ϵ -type

料を得た。AMDの比表面積は161~276 m²/g(BET法)であり, RMDに比べて比表面積が大であった。AMD中のMnO₂としての純度は80.9~87.4%であり, 比表面積が大きくなるにつれて純度が低下する傾向にあった。Fig.1に α , γ および ϵ 型MnO₂の結晶構造を示す。

2.2 HCHO除去性能評価試験

MnO₂試料によるHCHO除去性能の比較実験を, 流通式カラム試験により行った。反応容器となる試験カラムは, ガラス管(内径4 mm, 長さ120 mm)内に試料0.050 gを入れ, グラスウールで両端に栓をして作成した。インピンジャーにパラホルムアルデヒド(関東化学株式会社, 特級)2.0 gを入れてヒーター上で加熱し, 清浄化した室内空気希釈してHCHOガスを発生させた。室内空気の清浄化には, 活性炭で空気中の有機物を, 0.5 mol/Lの水酸化カリウム(KOH)水溶液で窒素酸化物等の水溶性ガスを除去した。カラムの前後にはインピンジャーを1つつつトラップとして置いた。実験条件として, カラム内に導入するHCHOガスは濃度500 ppm, 温度24.2±0.9℃, 湿度41.5±4.5%, カラム内のガス流量を0.20 L/minとして試験を行った。HCHOガス濃度はガステック社製検知管(No.91M)を用いてカラムの入口側(C_{in})と出口側(C_{out})の濃度を測定した。式(1)からHCHOガスのワンパス除去率 R (%)を算出し, HCHO除去性能の指標とした。

$$R = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100(\%) \quad \dots (1)$$

なお試験開始前の空試験(カラム内に試料を入れない状態)では, 吸着によるHCHOガス濃度の減衰がないこと, 試験期間中に導入するHCHOガス濃度が一定であることを確認した。

2.3 HCHO分解性能評価試験

MnO₂試料における反応物(HCHO)と生成物(CO₂)のマスバランスを調べるため, 密閉式バッチ試験を行った。試料0.1 gをシャーレ(内径67 mm×高さ15 mm)に展開し, 10 Lのフッ素樹脂製サンプリングバッグに入れた。サンプリングバッグ内を脱気した後, 純空気(巴商会社製, G2グレード)で希釈したHCHOガスを10 L導入して密閉し, 20℃に設定した

恒温槽に設置した。HCHO濃度とCO₂濃度はガステック社製検知管No.91, 91MおよびNo.2LCを用いて測定し, (2)式から時間 t (h)におけるHCHOからCO₂への転化率 Q (%)を算出した。

$$Q = \frac{[CO_2]_t - [CO_2]_0}{[HCHO]_0 - [HCHO]_t} \times 100 \quad \dots (2)$$

なお試験開始前の空試験で, サンプリングバッグ内のHCHOガス濃度が減衰しないことを確認した。

3. 結果および考察

3.1 HCHO除去性能

Fig.2に流通式カラム試験によるHCHOのワンパス除去率の経時変化を示す。各プロットは, 2回繰り返し実験の平均値である。いずれの試料も, 実験期間中は経時変化に伴う除去率の低下は見られず, ワンパス除去率は α 276 > ϵ 245 > γ 163 > ϵ 161 > ϵ 48 > ϵ 37となり, 比表面積が大きくなるほど除去率が高くなる傾向にあり, 既報¹⁴⁾を裏付ける結果となった。

Fig.2 Time courses of removal rate for HCHO gas by MnO₂ samples in the column at 296 K ($n=2$)

次にFig.2の結果を結晶構造に着目して考察するため, 試験時間5時間中の除去率の平均値をさらに各試料の比表面積で規準化し, 比表面積あたりの除去率として比較したものをFig.3に示す。グラフ中のエラーバーは標準偏差を示す。 ϵ 48と ϵ 37および ϵ 245と ϵ 161を比較すると, 純度が低いほど比表面積あたりの除去率が高くなる傾向にあった。これは不純物(Fe³⁺, K⁺, SO₄²⁻など)によってMnO₂の結晶格子に欠陥が生じ, 酸素原子を放出しやすくなり, HCHOの酸化性能が向上したためと考えられる。ま

た、 ε 245と α 276および γ 163を比較すると、比表面積あたりの除去率は同等であった。このとき MnO_2 純度が低いほど除去率が高いことを考慮すると、除去性能は γ 型 $>$ α 型 $=\varepsilon$ 型であるといえる。このことから新たな知見として、 MnO_2 の結晶構造はHCHOの除去性能に影響を及ぼすことが明らかとなった。トンネル構造を持つ結晶の場合、分子ふるい効果が働く可能性がある。しかしながら、 α および γ 型の細孔径はそれぞれ4.6 Åと2.3 Å¹⁸⁾であるのに対し、実在気体の状態方程式におけるファンデルワールス定数 b から推定したHCHOの分子直径は5.2 Åであったことから、 MnO_2 はHCHO分子に対して分子ふるい効果は持たないと考えられ、 γ 型の優位性については今後の課題としたい。

Fig.3 Removal rate for HCHO gas normalized by specific surface area of MnO_2 samples in the column at 296K ($n=2$).

3.2 CO_2 への転化率

密閉式バッチ試験におけるHCHO濃度および CO_2 濃度の経時変化をFig.4に示す。各プロットは、2回繰り返し実験の平均値である。いずれの試料も試験開始直後からHCHO濃度が大きく減衰し、 CO_2 濃度は徐々に増加した。ここで ε 245と ε 161に着目すると、比表面積が大きいほどHCHO濃度の減衰が大きくなり、 MnO_2 の純度が高いほど CO_2 生成量が多くなる傾向にあった。Table 2に、試験開始24時間後におけるHCHOから CO_2 への転化率を各試料の比表面積で規準化した値を示す。 ε 245と α 276および γ 163と ε 161をそれぞれ比較すると、同等の純度を有しているAMD間には明確な違いがなく、 CO_2 への転化率に対して結晶構造の影響は見いだされなかった。

MnO_2 によるHCHOの除去機構は不均一反応に基

づき、HCHO分子は結晶格子中の酸素($\text{O}(\sigma)$)により酸化され、表面反応を経て中間体であるギ酸種を経て CO_2 および H_2O に分解される⁸⁾。生成した CO_2 は固体表面から脱離し、気相に拡散する。

(1)~(4)式中の(g)はガス状、(σ)は固体表面上に吸着した状態をそれぞれ表わす。なお、本研究では測定対象にはしなかったが、 H_2O の挙動は湿度によって影響され、気相水蒸気分圧が高い場合は固体表面にとどまる可能性があるため、除去性能試験では温度・湿度は一定に保った。

これらをまとめると全体として(5)式が得られる。

すなわち MnO_2 の結晶構造は、3.1の結果より(1)式の酸化反応において γ 型 $>$ α 型 $=\varepsilon$ 型の順で寄与し、3.2の結果より中間種からの CO_2 生成((3)式)および脱離過程においては重要ではないと考えられた。

Table 2 Conversion rates from HCHO to CO_2 normalized by specific surface area of MnO_2 samples in the closed sampling bag ($t=24$ h, 293K)

Sample	Conversion rate (%/m ²)
ε 48	3.5
ε 37	6.8
ε 245	0.7
α 276	0.6
γ 163	1.6
ε 161	1.9

4. 結言

本研究では、 MnO_2 の結晶形態が及ぼすHCHOの常温酸化分解に及ぼす影響について比表面積、結晶構造および純度の異なる6種の MnO_2 試料を用いて、HCHOガスの除去性能および分解性能を検証した。流通式カラム試験でHCHOガスの除去性能の比較を行った結果、ワンパス除去率は γ 型 $>$ α 型 $=\varepsilon$ 型と

なることがわかり、結晶構造はHCHOの除去性能に影響を及ぼすことが明らかとなった。密閉式バッチ試験でHCHOからCO₂への分解性能を比較した結果、比表面積が大きいほどHCHO濃度の減衰が大きく、MnO₂の純度が高いほどCO₂の生成に有利であったが、

結晶構造の違いによる分解性能への影響はみられなかった。

これらのことから、MnO₂によるHCHOの常温酸化分解において、比表面積やMnO₂の純度だけでなく、結晶構造も影響することが明らかとなった。

Fig.4 Time courses of concentrations of HCHO(●) and produced CO₂ (○) in the closed sampling bag at 293K (n=2)

引用文献

- 1) 日本建築学会：日本建築学会環境基準AIJES-A001-2005, HCHOによる室内空気汚染に関する設計・施工等基準・同解説, pp11-12, 丸善(2005).
- 2) IARC: IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol.88, formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol, WHO Press, Geneva (2006).
- 3) McGwin, G., Lienert, J., Kennedy Jr., J. I.: Formaldehyde exposure and asthma in children: a systematic review, *Environ. Health Perspect.*, 118, 313-317 (2010).
- 4) Tillent, T.: Formaldehyde exposure among children, A potential building block of asthma, *Environ. Health Perspect.*, 118, A131 (2010).
- 5) 厚生省生活衛生局長：室内空气中化学物質の室内濃度指針値及び標準的測定方法について(平成12年6月30日付け生衛発第1093号, 厚生労働省(1997).
- 6) 文部科学省スポーツ・青少年局長：学校環境衛生の基準の一部改訂について, 文部科学省(2002).
- 7) 建築基準法改正 第28条の2(居室における化学物質の発散に対する衛生上の措置), 国土交通省(2003).
- 8) Sekine, Y.: Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmospheric Environment*, 36, 5543-5547 (2002).
- 9) Sekine, Y., Nishimura, A.: Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning board, *Atmospheric Environment*, 35, 2001-2007 (2001).
- 10) 関根嘉香, 西村厚司：室内空气中HCHO除去用パッシブ型分解除去ボードの開発, 臭気の研究, 30(1), 39-47(1999).
- 11) 関根嘉香, 藤江真也, 小田達也：HCHO除去用空気清浄器の性能評価, 資源環境対策誌35(5), 9-14(1999).
- 12) 小座野貴弘, 関根嘉香, 末永義明, 小峯裕己：化学物質に起因する室内空気汚染の対策技術の開発—空気清浄機による室内HCHOの除去, 日本建築学会計画系論文集, 536, 55-62(2000).
- 13) 関根嘉香, 西村厚司, 末永義明, 小峯裕己：室内空气中HCHOおよびギ酸濃度の実態調査と低減化実験, 日本建築学会計画系論文集, 548, 51-55(2001).
- 14) 高尾洋輔, 福田充, 関根嘉香：活性化二酸化マンガンによる空气中ホルムアルデヒドの室温分解除去に関する研究, 東海大学紀要理学部, Vol.46, 141-153(2011).
- 15) Tang, X., Li, Y., Huang, X., Xu, Y., Zhu, H., Wang, J., Shen, W.: MnOx-CeOx catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcinations temperature, *Applied Catalysis B: Environment*, 62, 265-273 (2006).
- 16) Tang, X., Chen, J., Li, Y. Y., Li, Y., Xu, Y., Shen, W.: Complete oxidation of formaldehyde over Ag/MnOx-CeOx catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 118, 119-125 (2006).
- 17) Tang, X., Chen, J., Huang, X., Xu, Y., Shen, W.: Pt/MnOx-CeOx catalysts for the complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature, *Applied Catalysis B: Environment*, 81, 115-121 (2008).
- 18) Wang, Z., Pei, J., Zhang, J.: Catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature- Effect of operation conditions, *Buid. Environ.*, 65, 49-57 (2013).
- 19) Devaraj, S., Munichandraiah, N.: Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4406-4417 (2008).
- 20) Zhou L., Zhang, J., He, J., Hub. Y., Tian, H.: Control over the morphology and structure of manganese oxide by tuning reaction conditions and catalytic performance for formaldehyde oxidation, *Materials Research Bulletin*, 46, 1714-1722 (2011).