二酸化マンガンによるメタノールガスの常温酸化分解に関する研究

林 大貴, 長岡優輝, 関根嘉香*

東海大学大学院理学研究科 〒259-1292 神奈川県平塚市北金目4-1-1

Oxidative decomposition of methanol gas by manganese dioxide at room temperature

Hiroki HAYASHI, Yuki NAGAOKA and Yoshika SEKINE

Graduate School of Science, Tokai University, 4-1-1, Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa, 259-1292 Japan

要 旨

メタノールはこれまで生活環境中の空気汚染物質として、あまり注目されてこなかったが、自動車用燃料や燃料電池の水素源として新たな用途が広がりつつあり、生活環境中にメタノールガスが拡散する可能性が指摘されている。二酸化マンガンは室温でホルムアルデヒドと反応し二酸化炭素を生成することから、空気清浄材料の成分として実用に供されている。この二酸化マンガンが常温でメタノールガスをホルムアルデヒドにまで酸化できれば、ホルムアルデヒドの酸化分解と同様に常温常圧下で二酸化炭素にまで無機化できる可能性がある。そこで本研究では、物性の異なる4種類の二酸化マンガン粒子とメタノールガスの反応性を密閉式試験で調べた。その結果、室温において試験容器内の気中メタノール濃度は著しく減衰し、その減衰速度は二酸化マンガン粒子の比表面積に依存した。同時に気中二酸化炭素濃度の有意な増加が観測され、二酸化炭素への転化率は結晶構造に関係した。また反応容器中に中間体として極微量のホルムアルデヒドおよびギ酸種の生成を認めた。このことから、二酸化マンガンがメタノールガスに対しても常温酸化分解活性を有することが明らかとなった。

Abstract

Methanol has become recognized as a potential air pollutant in our living environment because many new uses of methanol are being proposed including automotive fuel and hydrogen source for fuel cell. Manganese dioxide (MnO_2) is practically used for a major ingredient of air cleaning materials, because it reacts with harmful formaldehyde to give stoichiometrical carbon dioxide even at room temperature. When methanol can be oxidized to formaldehyde by MnO_2 , methanol can be also converted to carbon dioxide at room temperature. Then, this study aimed to investigate the heterogeneous reaction between gaseous methanol and MnO_2 powder in a closed bag under ambient temperature. The results showed methanol concentration in air successfully decreased with time depending on the specific surface area of the MnO_2 samples, and significant conversion to carbon dioxide was found with a formation of trace amount of formaldehyde in air and formate species on the surface of MnO_2 as intermediates. This means MnO_2 also shows high activity in the deep oxidation of methanol to carbon dioxide even at room temperature.

Key words: メタノール (Methanol), 二酸化マンガン (Manganese dioxide), 空気清浄 (Air purification), 中間体 (Intermediate), 酸化分解 (Oxidative decomposition)

1. 緒言

メタノール(メチルアルコール, CH_3OH)は有機合成の原料や一般溶剤として幅広く利用され、工業的に重要な化学物質の一つである。しかしながら、メタノールガスの吸入曝露による健康影響は古くから知られており¹⁾、日本産業衛生学会では作業環境における許容濃度を200 ppmと定めている。メタノール

は体内に取り込まれた後、アルコール脱水素酵素によりホルムアルデヒド(HCHO)に酸化され、さらにアルデヒド脱水素酵素によりギ酸(HCOOH)に分解されて尿中に排泄される²⁾ため、作業環境におけるメタノール曝露指標として尿中ギ酸濃度の測定が有効であると報告されている³⁾。これまでメタノールは生活環境中の空気汚染物質としては、あまり注

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

受付: 2017年3月21日 (Received: 21 March 2017)

受理: 2017年4月10日 (Accepted: 10 April 2017)

目されてこなかった。しかしながら近年、メタノールを燃料とする自動車が北米を中心に普及しはじめ、また燃料電池の水素源としてメタノールが利用されるなど新たな用途が広がりつつあり、生活環境中にメタノールガスが拡散する可能性が指摘されている^{1,4)}。

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、二酸化マンガンを(MnO_2)がホルムアルデヒドを室温で水(H_2O)と二酸化炭素(CO_2)に分解する現象を初めて見出した⁵⁾。この現象を利用し、二酸化マンガンを有効成分とするパッシブ型分解除去ボード^{6,7)}やハニカム・フィルターおよび空気清浄装置⁸⁾を開発し、実環境での性能評価^{9,10)}を経て、一般住宅におけるホルムアルデヒドに起因する室内空気汚染の予防・改善技術を提供した。現在、試料物性の異なる種々の二酸化マンガおよびその複合酸化物が新たに合成され、試料物性(結晶型、形態、比表面積、純度など)や環境条件(温度、湿度など)がホルムアルデヒドの低温酸化分解に及ぼす影響について数多くの研究が報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。

一方、空気清浄を目的としたメタノールの酸化分解に関して、学術的基礎が十分に示された文献は少ない。Litcheva¹⁵⁾は573~773 Kにおける MnO_2 - MoO_3 系複合酸化物によるメタノールガスの酸化反応について検討し、 MnO_2 の組成割合が高くなるほど二酸化炭素への転化率が高くなり、二酸化マンガがメタノール酸化の活性中心であると報告している。そこで筆者らは、二酸化マンガがメタノールガスを常温ホルムアルデヒドに酸化することができれば、ホルムアルデヒドの酸化分解と同様に、常温常圧下で二酸化炭素まで無機化できるのではないかと考え、本研究を着想した。本研究の目的は、二酸

化マンガ粒子とメタノールガスの反応性を調べることであり、二酸化マンガがメタノールガスに対しても常温酸化分解活性を有することを見出したので報告する。

2. 方法

2.1 二酸化マンガ試料

二酸化マンガにはいくつかの多形が存在し、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¹⁶⁾。 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¹⁷⁾。本研究では、先に長岡ら¹⁴⁾がホルムアルデヒドの常温酸化分解に関する研究で用いた二酸化マンガ粒子のうち、和光純薬工業社製の試薬二酸化マンガ($\text{Reagent Grade MnO}_2$ 、以下RMDと略記する)1種類(ϵ 48)、日本重化学工業社製の活性化二酸化マンガ(Activated MnO_2 、以下AMDと略記する)3種類(ϵ 245、 α 276、 γ 163)の合計4試料を用いた。Table 1に各試料の物性を示す。AMDは比表面積の大きい球状多孔質の二酸化マンガであり、製法を変えて結晶構造の異なる試料を得た。AMDの比表面積は163~276 m^2/g (BET法)で

Table 1 Material properties of MnO_2 samples used in this study

Type	Crystal structure	Specific surface area (m^2/g)	Purity (%)	Abbrev.
RMD	ϵ	48	85.0	ϵ 48
AMD	ϵ	245	81.3	ϵ 245
AMD	α	276	80.9	α 276
AMD	γ	163	87.4	γ 163

RMD: Reagent grade MnO_2

AMD: Activated MnO_2

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

あり、RMDに比べて比表面積が大であった。AMD中の MnO_2 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 MnO_2 の結晶構造を示す。

2.2 メタノールガス分解試験

メタノールガスと二酸化マンガン粒子の反応性を調べるため、密閉式バッチ試験を行った。試料5.0 gをシャーレ(内径67 mm×高さ15 mm)に展開し、これを10 Lのフッ素樹脂製サンプリングバッグに入れ、脱気した後、メタノールガスを導入して密閉した。メタノールガスは、インピンジャーに希釈したメタノール水溶液を10 mL入れ、清浄空気を導入してバブリングすることで得た。濃度レベルは、許容濃度の2倍値(400 ppm)とした。メタノールは和光純薬工業社製の試薬特級を用いた。サンプリングバッグ中の気中メタノールガスおよび二酸化炭素濃度を密閉してから1, 2, 3, 4, 5, 6, 7および24時間後に気体検知管(ガステック社製, No.111L, 111LLおよび2LC)により測定し、①式から時間 t におけるメタノールの二酸化炭素への転化率 $Q(\%)$ を算出した。

$$Q = \frac{[\text{CO}_2]_t - [\text{CO}_2]_0}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}]_t} \times 100 \quad \dots \textcircled{1}$$

試験開始前の空試験で、サンプリングバッグ内のメタノールガス濃度が減衰しないことを確認した。試験時の実験室内の温度は298 Kであった。

2.3 反応生成物の追跡試験

反応容器としてフッ素樹脂製サンプリングバッグ(10 L)を7枚用意し、内6枚に ε 48粒子5.0 gを展開したシャーレ(内径67 mm×高さ15 mm)を設置した。残りの1枚にはシャーレのみ設置した。次にすべてのバッグにメタノール液をマイクロピペットで直接注入して密閉し、これに純空気10 Lを導入してメタノールを気化させた(即時に気化した)。シャーレのみを設置したバッグを反応初期($t=0$)とみなし、以後、 ε 48粒子を設置したバッグについて1, 2, 3, 4, 7および24時間後にメタノール、二酸化炭素、ホルムアルデヒドおよびギ酸の気中濃度、さらに二酸化マンガン粒子上のギ酸種(HCOO^-)を定量した。各

成分の測定方法は以下の通りである。

気中メタノールおよび二酸化炭素濃度：2.2と同様、気体検知管を用いて測定した。

気中ホルムアルデヒド濃度：ホルムアルデヒドの測定には2,4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)含浸カートリッジ捕集 - 高速液体クロマトグラフ法を用いた。サンプリングバッグにDNPH含浸カートリッジ(GL Science社製, Mini AERO DNPH)およびミニポンプ(柴田科学社製MP- Σ 300N)を取り付け、バッグ内の空気を2.0 L捕集した。捕集後、DNPH誘導体をアセトニトリルで溶出し、10 mLに定容して試料溶液とした。ホルムアルデヒド濃度の定量には高速液体クロマトグラフ法を用いた。装置の構成は以下の通りである。送液ポンプ：日立社製 L-2130, UV検出器：日立社製 L-2400, 分離カラム：GL Science社製 Inertsil-ODS3, 5 μm , 4.6 mm×150 mm, 溶離液：アセトニトリル/水 = 60/40, 流量：0.5 mL/min, インジェクション量：20 μL , 吸光度測定波長：360 nm。定量下限値(LOQ)はブランク値の標準偏差の10倍と定義し、本捕集条件では0.85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

気中ギ酸濃度：ミゼットインピンジャーに捕集液として1 mM水酸化カリウム水溶液15 mLを入れ、ミニポンプ(柴田科学社製 MP- Σ 300N)に接続してバッグ内の空気を2.0 L吸引した。捕集後、捕集溶液中のギ酸イオンをイオンクロマトグラフ装置により定量した。装置の構成は以下の通りである。送液ポンプ：Dionex社製 ICS-90, 検出器：電気伝導検出器, ガードカラム：Dionex社製 Ion Pack AS-9-HC Guard, 4 mm×50 mm, 分離カラム：Dionex社製 Ion Pack AS-9-HC Analytical, 4 mm×250 mm, 再生液：15 mM 硫酸溶液, 溶離液：5.0 mM 炭酸ナトリウム溶液, 流量：1.0 mL/min, インジェクション量：25 μL 。定量下限値(LOQ)はブランク値の標準偏差の10倍と定義し、本捕集条件では12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

固相表面上のギ酸種：使用した ε 48粒子をサンプリングバッグから取り出し、0.50 gを5.0 mLのイオン交換水で振とう抽出した。次いで10分間遠心分離を行い、得られた上澄み液の内2 mLをろ過し、ろ液中のギ酸イオン濃度をイオンクロマトグラフ装置により定量した。

Fig.2 Time courses of concentrations of CH_3OH (●) and produced CO_2 (○) in a closed sampling bag at 298 K employing four kinds of MnO_2 samples ($n=2$, MnO_2 :5.0g, volume: 10 L)

3. 結果

3.1 メタノールガスの常温酸化分解

密閉式バッチ試験における気中メタノールガス濃度および二酸化炭素の増加量 ΔCO_2 ($=[\text{CO}_2]_t - [\text{CO}_2]_0$) の経時変化をFig.2に示す。各プロットは、2回繰り返し実験の平均値である。いずれの試料においてもメタノールガス濃度は著しく減衰し、減衰速度は $\alpha 276 \approx \varepsilon 245 > \gamma 163 > \varepsilon 48$ の順となり、比表面積が大きくなるほど減衰速度が高くなる傾向にあった。これは比表面積が大きいほど、メタノールガスの吸着速度が高くなるためと考えられる。一方、サンプリングバッグ内における ΔCO_2 の変化に着目すると、いずれの試料においても二酸化炭素濃度の顕著な増加が見られた。このことから、二酸化マンガンはメタノールガスを常温である298Kで二酸化炭素にまで分解したことがわかる。

Table 2に各試料の反応開始24時間後における CO_2 転化率を示す。 CO_2 転化率は、 $\varepsilon 48$: 76%, $\varepsilon 245$: 76%, $\alpha 276$: 63%, また $\gamma 163$: 50% となった。長岡らは既報¹⁴⁾においてホルムアルデヒドから二酸化炭素への転化率に対して、二酸化マンガンの結晶構造の影響は見いだせなかったと報告しているが、メタノールの酸化分解に関しては ε 型二酸化マンガンの試料で高い転化率となった。また、比表面積あたりの転化率は、 $\varepsilon 48 > \varepsilon 245 \approx \gamma 163 > \alpha 276$ となり、同じ結晶構造の場合は純度の高い試料 ($\varepsilon 48$) で高い CO_2 転化率を示した。比較として、同じ試験方法により500 ppmのホルムアルデヒドガスを出発物質とした時の比表面積あたりの CO_2 転化率¹⁴⁾をTable 2に併記する。メタノールガスを出発物質とする時の CO_2 転化率は、ホルムアルデヒドガスを出発物質とする時の10分の1程度であり、ホル

Table 2 Conversion rates from CH_3OH to CO_2 normalized by specific surface area of MnO_2 powders in a closed sampling bag ($t=24$ h, temp.: 298 K)

Sample	Conversion rate at 24h		
	from CH_3OH	from HCHO^*	
	(%)	(%/m ²)	(%/m ²)
$\varepsilon 48$	76	0.32	3.5
$\varepsilon 245$	76	0.062	0.70
$\alpha 276$	63	0.046	0.60
$\gamma 163$	50	0.061	1.6

* Cited from Nagaoka et al. (2015)¹⁴⁾

ムアルデヒドを原料とする場合に比べて二酸化炭素の生成速度が緩やかであることがわかる。これは反応物から生成物に至るまでの反応ステップ数の相違によるためと考えられる。

3.2 反応生成物の追跡試験

メタノールは分解の過程で、中間体(ホルムアルデヒド, ギ酸種)を経て二酸化炭素に変化すると考えられる。そこで, メタノールガスと二酸化マンガン粒子の反応機構を考察するため, ε 48を用いて反応物(メタノールガス), 中間生成物および最終生成物(二酸化炭素)を追跡調査した。Table 3に各反応時間におけるサンプリングバッグ内の各成分の物質質量(μmol)を示す。表中の値は, 3回繰り返し実験の平均値である。

気中メタノール量の減少につれて, 一時的に極微量のホルムアルデヒドガスが検出され, 次いで二酸化マンガン粒子上にギ酸種が生成し, ギ酸種の減少につれて気中の二酸化炭素量が増加した。尚, 気相中にギ酸ガスは検出されなかった。

これらの結果から次の反応機構が推定される。尚, 以下の(1)~(6)式中の(g)はガス状, (σ)は固体表面上の活性点に吸着した状態をそれぞれ表す。二酸化マンガンによるメタノールの酸化は不均一反応に基づいており, メタノール分子は結晶格子中の酸素($\text{O}(\sigma)$)によりホルムアルデヒドに酸化される。

ホルムアルデヒドは揮発性が高いため, 気相中にごくわずかに放散される。

しかしながらホルムアルデヒドは, 二酸化マンガンの結晶格子中の酸素と速やかに反応し, 中間体であるギ酸種を経て二酸化炭素および水に分解される⁸⁾。中間体の $\text{HCOO}(\sigma)$ は, 水溶媒で抽出されるとギ酸イオンとして検出されるが, ギ酸ガスとして気相に放出されることはない。一方, 生成した二酸化炭素は固体表面から脱離し, 気相に拡散すると考えられる。

Litchevaは¹⁵⁾, 598 Kにおける MnO_2 - MoO_3 系複合酸化物によるメタノールガス酸化時の気相生成物を検討し, MnO_2 単独では二酸化炭素のみが生成し, MoO_3 が増加するにつれてホルムアルデヒドの生成量が増加すると報告している。メタノールガスの無機化には, ホルムアルデヒドの酸化過程を経ねばならず, 常温においても二酸化マンガンを用いることにより, 二酸化炭素を最終生成物として得ることができると明らかとなった。

Table 3 Mass table of the reactant, possible intermediates and product during the course of reaction of methanol gas with ε 48 in the closed sampling bags (temp.: 293 K, ε 48:5.0g, volume:10L, Unit: μmol)

Time (h)	CH_3OH (g)	HCHO (g)	HCOO^-	HCOOH (g)	CO_2 (g)	Total
0	208	<LOD	ND	<LOD	<LOD	208
1	78	0.34	1.3	<LOD	32	111
2	62	0.43	1.0	<LOD	76	140
3	35	0.32	1.5	<LOD	114	150
4	28	0.25	0.84	<LOD	130	159
7	10	0.12	0.84	<LOD	173	184
24	7	<LOD	0.18	<LOD	200	207

<LOD: below LOD, ND: Not detected

4. 結言

メタノールは自動車用燃料や燃料電池の水素源として用途が広がりつつあり、今後生活環境中にメタノールガスが拡散し、室内空気汚染を引き起こす可能性がある。本研究において、二酸化マンガン粒子とメタノールガスの反応性を密閉式試験で調べた結果、二酸化マンガンがメタノールガスに対しても常温酸化分解活性を有することが明らかとなり、室内空気汚染対策材料としての利用可能性が示唆された。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、活性化二酸化マンガンを試料を提供して頂いた日本重化学工業株式会社・白子響氏、木村絵夢氏に記して深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) Vyskocil, A., Viau, C.: Proposal for reference concentrations (RfC) for inhalation exposure to methanol, *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 9, 9-18 (2000).
- 2) Liesivuori, J., Savolainen, H.: Urinary formic acid as an indicator of occupational exposure to formic acid and methanol, *Am. Ind. Assoc. J.*, 48(1), 32-34 (1987).
- 3) Ogata, M., Iwamoto, T., Kawai, T.: Enzymatic assay of urinary formic acid as an index of methanol exposure, *Ind. Health*, 27, 125-129 (1989).
- 4) Ernstgård, L., Shibata, E., Johanson, G.: Uptake and Disposition of Inhaled Methanol Vapor in Humans, *Toxicol. Sci.*, 88 (1), 30-38 (2005).
- 5) Sekine, Y.: Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmos. Environ.*, 36, 5543-5547 (2002).
- 6) Sekine, Y., Nishimura, A.: Removal of formaldehyde from indoor air by passive type air-cleaning board, *Atmos. Environ.*, 35, 2001-2007 (2001).
- 7) 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).
- 8) 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).
- 9) 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).
- 10) 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).
- 11) 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).
- 12) 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).
- 13) Wang, Z., Pei, J., Zhang, J.: Catalytic oxidation of indoor formaldehyde at room temperature- Effect of operation conditions, *Buid. Environ.*, 65, 49-57 (2013).
- 14) 長岡優輝, 関根嘉香, 木村絵夢: 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, 室内環境, 18(1), 27-32 (2015).
- 15) Litcheva, P. A.: Catalytic purification of gases polluted with methanol, *J. Environ. Protect. Ecology*, 3(1), 187-190 (2002).
- 16) Devaraj, S., Munichandraiah, N.: Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4406-4417 (2008).
- 17) 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).