

二酸化マンガンによるホルムアルデヒドの常温酸化分解に関する研究

6BSKM009 林 大貴
指導教員 関根嘉香

1. 緒言

二酸化マンガン(MnO_2)は、シックハウス症候群の主な原因物質であるホルムアルデヒド(HCHO)を常温常圧下で二酸化炭素に分解する。酸化セリウム(CeO_2)と混合させると($\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$)、 MnO_2 、 CeO_2 および気相中酸素間の相互作用により自己酸化還元サイクルが生じ、これによる HCHO 分解性能の向上が報告されている。しかし、分解性能に関し温湿度による影響は報告されていない。本稿では、温湿度変化の HCHO 分解性能への影響を流通式試験法により検討した。また、試料表面を走査型プローブ顕微鏡(SPM)で測定し表面水分量と分解性能の関係を調査した。

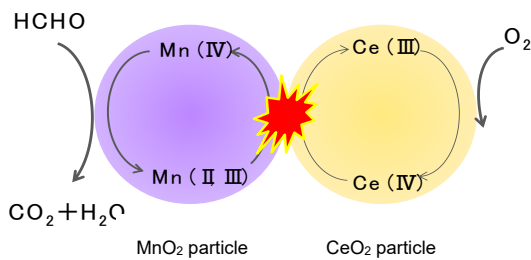


Fig.1 Proposed redox cycle for the decomposition of HCHO at the interface of MnO_2 and CeO_2 particles²⁾

2. 実験方法

2.1 温湿度変化による影響

$\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ 混合粒子 (日本重化学工業社製) 0.5 g をシャーレに展開し、デシケータ内に設置した。密閉後、室内空気を活性炭および0.5 M水酸化カリウム水溶液で浄化し、加熱したパラホルムアルデヒドを入れたインピンジャーに通じ、高濃度 HCHO ガス(500 ppm)を流量 6.76 L/h でデシケータ内に導入した(換気回数 1/h)。

デシケータは恒温槽内に設置し 25 °C、35 °C、45 °C および 50 °C に温度調整した。湿度は室内空気導入時、シリカゲルを通じ 50 % 一定とした。

一方、シリカゲルの流通量を制御し 6 %、25 %、50 % および 80 % に湿度調整した。デシケータ内の温度は恒温槽を用いて 25 °C で一定に設定した。

時間 t (h) のデシケータ出入口 HCHO 濃度 $[\text{HCHO}]_t$ および CO_2 濃度 $[\text{CO}_2]_t$ をガステック社製検知管 (91M、2LC) を用いて測定した。(1) 式から CO_2 転化率を算出し、性能評価の指標とした。

$$\text{転化率(\%)} = \frac{[\text{CO}_2]_t - [\text{CO}_2]_0}{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HCHO}]_t} \times 100 \dots (1)$$

2.2 SPM による固相表面状態観察法の検討

$\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ 混合粒子 (日本重化学工業社製) を恒温槽内で加熱乾燥し(120 °C、2 h)、カバーガラスに固定し試料とした。SPM 装置は島津製作所社製 SPM-9700 を使用した。走査範囲は 500 nm~5 μm 、走査速度は 1 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。探針は窒化ケイ素 (SiN_2) 製のものを用い、測定モードはコンタクトモードで行った。

2.3 SPM による湿度変化時の固相表面状態の観察

$\text{MnO}_2/\text{CeO}_2$ 混合粒子 (日本重化学工業社製) を恒温槽内で加熱乾燥し(120 °C、2 h)、ステンレス版に固定し試料とした。試料をデシケータ内に設置し密閉後、活性炭および 0.5 M 水酸化カリウム水溶液で浄化した室内空気を導入した。シリカゲルの流通量を制御し 6 %、25 %、50 % および 80 % に湿度調整した。デシケータ内の温度は恒温槽を用いて 25 °C で一定に設定した。

SPM 測定条件は、走査範囲を 500 nm~5 μm 、走査速度を 1 $\mu\text{m}/\text{s}$ とした。窒化ケイ素 (SiN_2) 製の探針を用い、測定はタッピングモードで行った。

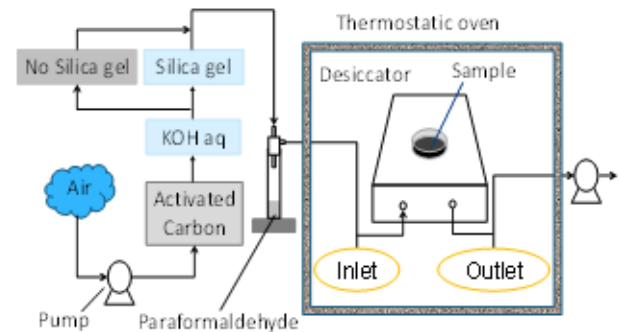


Fig.2 Schematic view of the small chamber system with a constant gas flow of 500 ppm HCHO

3. 結果及び考察

3.1 温度による影響

Fig.3 に湿度 50 %一定条件下の各温度における、出口側 HCHO 濃度の経時変化を示す。空試験値は試料を展開しない時の出口濃度である。25 °C および 35 °C では、空試験値と比較して HCHO 濃度減少が見られ 5 時間後から定常状態となり、CO₂ 発生も確認された。しかし、45 °C 以上となると予想に反して出口側濃度は空試験時同様の傾向を示し、HCHO 除去および CO₂ 発生も認められなかった。

3.2 湿度変化による影響

Fig.4 に温度 25 °C 一定条件下の、湿度変化に伴う出口側 HCHO 濃度の経時変化を示す。HCHO 除去性能は相対湿度が増加するにつれて低下した。いずれの湿度でも CO₂ の発生が確認されたが、CO₂ 発生量は相対湿度の増加に伴い減少した。測定開始から 7 時間後までの CO₂ 転化率は相対湿度 6 %、25 %、50 % および 80 % の順に、52.4 %、48.9 %、44.6 % および 19.5 % となった。これらのことから相対湿度の増加は、HCHO の酸化分解を阻害することがわかった。

3.3 SPM による固相表面状態の観察

Fig.5 に調温調湿済室内空気に曝露させた MnO₂/CeO₂ 混合粒子表面の解析画像を示す。湿度 6 % および 25 % では、Mn 粒子同士が接する部分を鮮明に確認することができた。一方で、50 % および 80 % と湿度が高くなるにつれ、Mn 粒子表面を覆う水分子による新たな層の形成を確認した。水分子層による表面被覆は HCHO 分子の接触点を減少させる。本結果は、湿度増加に伴う HCHO 分解性能の衰退を支持した。

4. まとめ

MnO₂/CeO₂ 混合粒子は、室温かつ低湿度条件下で HCHO を効率よく分解することが分かった。SPM 測定により、Mn 粒子表面を覆う水分子による新たな層の形成を確認し、湿度増加に伴う HCHO 分解性能の衰退を支持した。

5. 参考文献

- 1) Y. Sekine : Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature, *Atmospheric Environment*, 36, 5543-5547(2002)
- 2) Y. Takao, Y. Sekine : Oxidative decomposition of formaldehyde at room temperature by manganese dioxide blended with ceria, *Indoor Air* 2011, a725,1-6(2011)

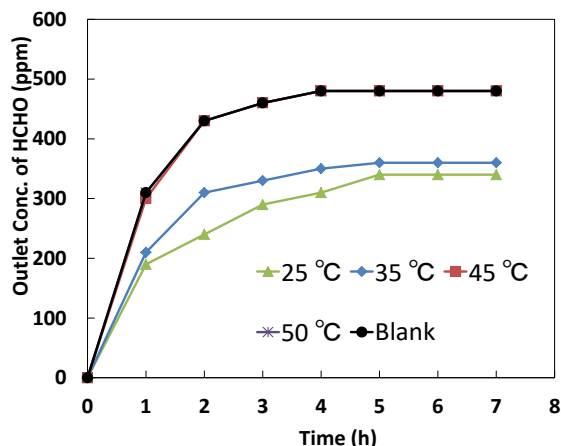


Fig.3 Effect of temperature of the outlet concentration of HCHO during breakthrough tests using MnO₂/CeO₂ blended particles (R.H. = 50 %)

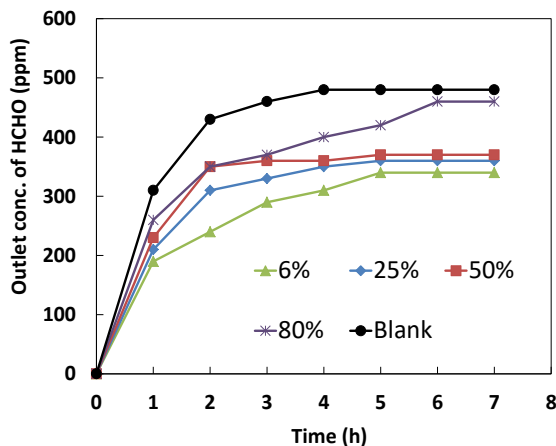


Fig.4 Effect of relative humidity of the outlet concentration of HCHO during breakthrough tests using MnO₂/CeO₂ blended particles (T = 298 K)

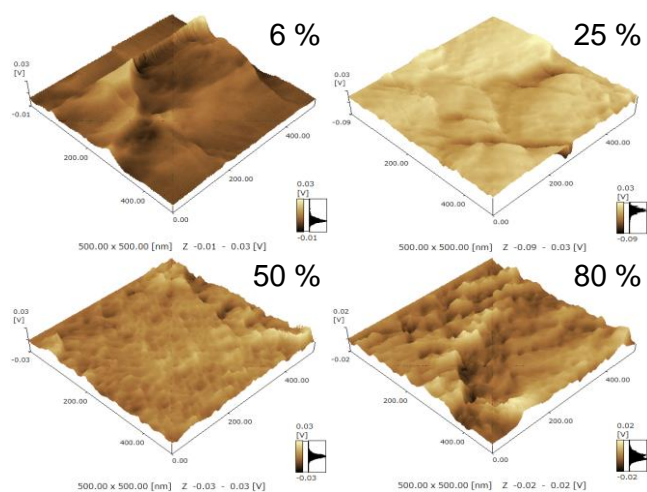


Fig.5 Surface condition of MnO₂/CeO₂ blended particles observed by tapping mode scanning