

固定化酸化マンガン触媒と過酸化水素水によるメチレンブルーの 脱色反応速度に寄与する酸素気泡のサイズ効果

Size effect of O₂ bubbles contributing to the decolorization rate of methylene blue MnO₂ catalyst with H₂O₂

中 村 和 吉, 荒 居 真由子*

Kazuyoshi NAKAMURA, Mayuko ARAI*

1 はじめに

近年の生活様式が多様化によって、環境中に排出される排水中の有害物質の種類、量ともに増加傾向にある。中には通常の排水処理では対応できない難分解性物質や、処理にともない生成する副生成物が有害物質となるケース（次亜塩素酸から有機塩素化合物等の生成）が問題視されている(1)。

排水処理のための高度酸化技術は促進酸化処理法と呼ばれ、オゾンやヒドロキシルラジカル等の化学種の生成により注目を集めている(2)。そのひとつが、有機汚染物質を二酸化炭素と水のような物質に分解することができる古典的なFentonプロセス（鉄(II)イオンと過酸化水素）であるが、伝統的なFenton反応の適用は狭い作動pH範囲(<4)、鉄成分を含む汚泥の分離と回収によって広範な利用は制限される(3-6)。

また鉄イオンに代わり、同様な多重酸化状態を持つマンガン酸化物が新規Fentonプロセスとして注目が始まり、分離・回収の容易を目的とした触媒の不均一化も併せて研究が進められている(7)。

本研究では過酸化水素水による有機着色化合物メチレンブルーの脱色分解反応を排水の促進酸化処理のモデルとして、酸化マンガンに樹脂を混練して固定化を行い、反応系からの分離簡素化を図った。さらに酸化マンガン表面にテフロンナノ粒子を付着させて、ヒドロキシルラジカル生成過程の速度向上、すなわち反応の高効率化を図ったので報告する。

2 実験

2-1 試料

- ・局方オキシドール（3.0 w/v% 過酸化水素水）大洋製薬社製
- ・酸化マンガン（IV）（粉末状）純正化学社製
- ・親水化テフロンナノ粒子（Polysciences Inc. 製, DispersEZ-300, 平均粒子径300nm）
- ・メチレンブルー（特級）関東化学社製
- ・ポリ酢酸ビニル乳化液（樹脂：水 = 55：45 w/w, コニシ社製 木工用ボンド）
- ・ポリオキシエチレンドデシル硫酸ナトリウム水溶液（16%）サラヤ社製 ヤシノミ洗剤

2021.6.28 受理

*平成27年度本学部卒業生

2-2 方法

酸化マンガнтаブレットの調製

- (1) ポリ酢酸ビニル乳化液、水、界面活性剤水溶液を30:10:3(容積比)となるよう秤量して十分に攪拌した後、所定量の親水化テフロン粒子を添加し十分に攪拌した。
- (2) 酸化マンガンを乳鉢にとり、すり混ぜながら1を加えて十分に混練した。
- (3) テフロン板上に直径2cmの円内に納まるよう2を葉さじでとり、自然乾燥した。
- (4) 乾燥したタブレット状の3を紙やすり(#240)で薄く表面を削り取り、内部を露出させ、これを反応に供した。タブレットの直径は2.0cm、厚さは3~4mmだった。タブレット中の酸化マンガんとテフロンナノ粒子の比は30:1(w/w)となった。

2-3 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

酸化マンガнтаブレット試料の表面観察は、電界放射型走査型電子顕微鏡 (JEOL社製JSM-6300F) を用いて行った。観察条件は白金コート厚さ10 nm、加速電圧2.9 kVとした。

2-4 メチレンブルーの脱色反応

初期濃度5.0 mg/Lとなるように所定量のメチレンブルーをオキシドール中に加え、マグネティックスターラーで攪拌しながら酸化マンガнтаブレット試料を投入し脱色反応を行った。反応は室温(22~25℃)で行い、反応液の温度調整は行わなかった。

反応率はメチレンブルーの $\lambda_{\max} = 662.0\text{nm}$ における吸光度から検量線を作成し、初期濃度からの減少量から算出した。吸光度は可視紫外線分光光度計(日本分光社製V-500)にて測定した。

2-5 酸素マイクロバブルのサイズ測定

脱色反応に際して発生する酸素泡沫のサイズ測定は、精密粒度分布測定装置(ベックマンコールター社製Multisizer 4e)を用いて行った。

3 結果と考察

3-1 酸化マンガнтаブレットの表面性状

一般に市販されている酸化マンガンは直径 $10\mu\text{m}$ 程度の粉末状で、ここに直接ナノ粒子を付着させるのは困難であり、かつ繰り返しの使用を容易にできるように樹脂固定化したタブレットを作成した。樹脂は親水性表面を有する酸化マンガんと容易に混和し、適度に耐水性を有するポリ酢酸ビニルの水中油滴型乳化液を使用した。

樹脂固形化した酸化マンガンのタブレットに添加したテフロンナノ粒子の状態を明らかにするため、タブレット試料の走査型電子顕微鏡観察(観察倍率 10^4 倍)を行った。結果を図1に示す。

図1(A)はタブレット調製時に分散剤として非イオン界面活性剤を添加しており、直径 $200\sim 300\text{nm}$ のサイズであるテフロンナノ粒子が個々に存在しているのが確認できた。すなわち、分散剤を添加することでテフロンナノ粒子が凝集をほとんどしない状態で酸

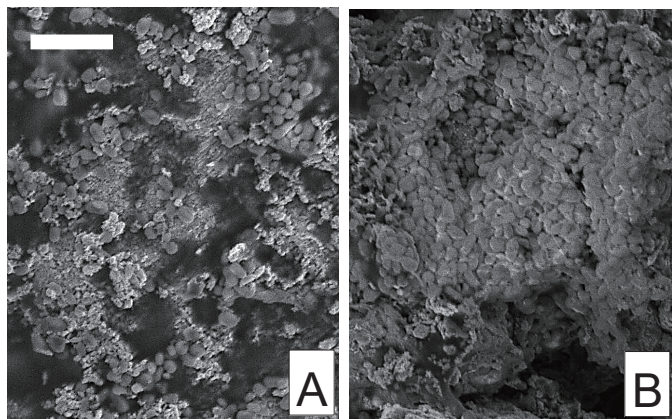


Fig. 1
酸化マンガнтаブレットの電子顕微鏡像。(A): 分散剤を添加した試料、(B): 分散剤無添加の試料。画像中の白いバーは $1.0\mu\text{m}$ を示す

化マンガン表面に付着しているのがわかる。一方、図1(B)は分散剤を添加しないままタブレットを調製したもので、ナノ粒子間の空隙はほとんどなく密に凝集した状態で酸化マンガン表面に付着していることが明らかになった。

これらの電子顕微鏡観察結果より、酸化マンガン表面に付着しているテフロンナノ粒子は分散剤の有無によって、集合形態が疎になったり密になったりしているのが明らかになった。

本研究で調製した酸化マンガンタブレット表面に付着したテフロンナノ粒子の集合について模式的に表現したものを図2に示す。

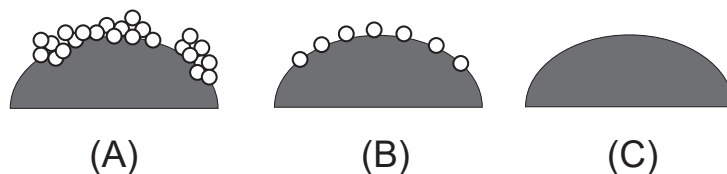


Fig. 2
酸化マンガンタブレット試料中におけるナノ粒子の状況模式図。(A): 分散剤を添加したナノ粒子混入タブレット試料、(B): 分散剤無添加のナノ粒子混入タブレット試料、(C): 酸化マンガンのみからなるタブレット試料

3-2 酸化マンガンタブレットの触媒特性

樹脂固定化した酸化マンガン触媒としたオキシドールによるメチレンブルーの分解脱色反応について検討を行った。結果を図3に示す。図は酸化マンガンのみからなるタブレット (○), テフロンナノ粒子を混和した (分散剤添加: ●, 分散剤無添加: ×) タブレットによる、メチレンブルー反応率の経時変化を示している。

図より分散剤でナノ粒子を分散した試料は、反応開始後から高い反応性を示しており60分経過時には80%近くを分解していることが明らかになった。一方、酸化マンガンだけの試料、および分散剤無添加のナノ粒子混入試料はほぼ同じ反応挙動を取り、前者に比して低い反応性であることが示されている。実際に目視による反応の観察においても、分散剤添加のタブレット試料は、発生する酸素ガスはサイズが小さくかつ量が多く、メチレンブルーの脱色過程も他の試料に比べて短時間のうちに進行していた。

これを定量化するため、タブレット試料の違いによる発生酸素ガスのサイズ分析をおこなった結果を図4に示す。

図はいずれもテフロンナノ粒子を添加した酸化マンガンタブレットに試料による、オキシドールの分解で生成する酸素ガスのサイズ分布を測定したもので、(A)は分散剤を添加した試料、(B)は分散剤無添加の試料を用いている。図より(A)においては泡の直径80 μmにピークトップを有し、一峰性の良い粒径分布が得られている。80 μmのサイズはいわゆるコロイド次元に相当し、水中ではブラウン運動を行い分散安定性の高い状態を保つことができる。一方、(B)においては100 μm以上の粗大化気泡が多く存在しかつピークを形成していないことが示されている。これはサイズの大きい酸素ガス生成が進行していることが示されている。粗大化気泡はブラウン運動せず、合一を繰り返して巨大化し水中から表面へと移動して系外から去って行く。

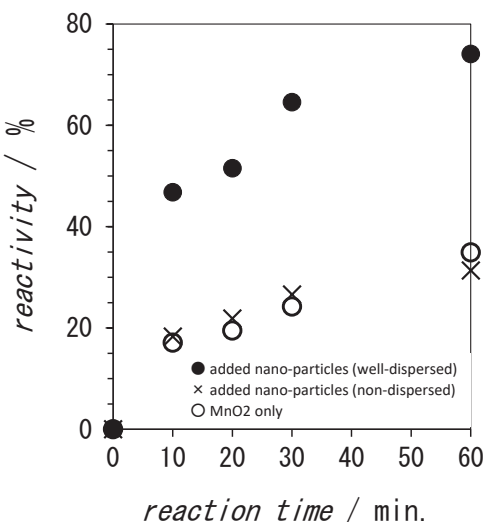


Fig. 3
メチレンブルー (初期濃度 5 mg/L) の反応率の経時変化。●: 分散剤を添加したナノ粒子混入タブレット試料、×: 分散剤無添加のナノ粒子混入タブレット試料、○: 酸化マンガンのみからなるタブレット試料

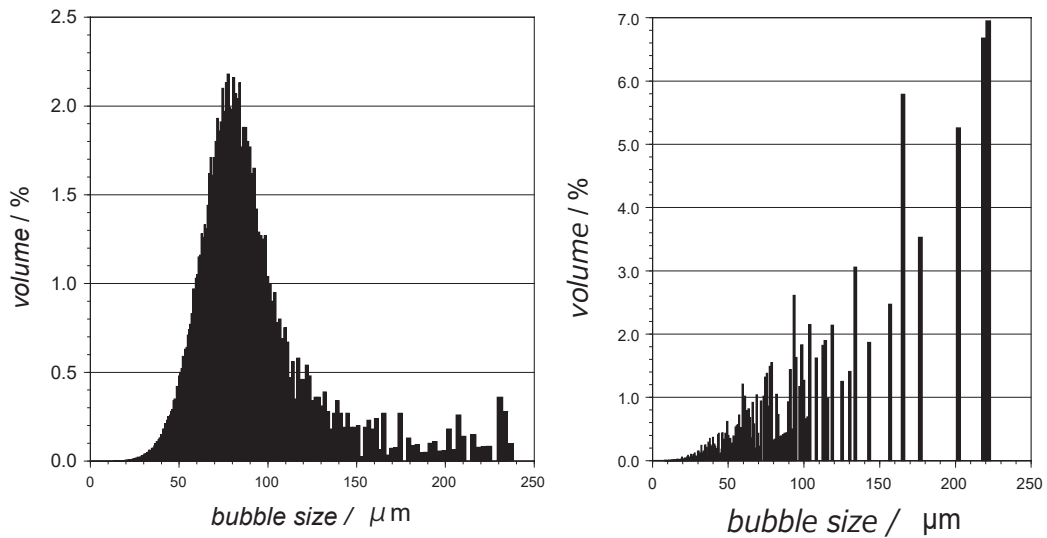


Fig. 4
触媒反応によって生成した酸素泡沫の粒径分布。(A): 分散剤を添加した試料、(B): 分散剤無添加の試料

4 まとめ

過酸化水素水の酸化マンガンに触媒にした分解反応については、現在においてもその詳細は明確にはされていないため、細部の反応過程については言及せず、図5に示すような一般的な理解に基づいて考察する(8-9)。

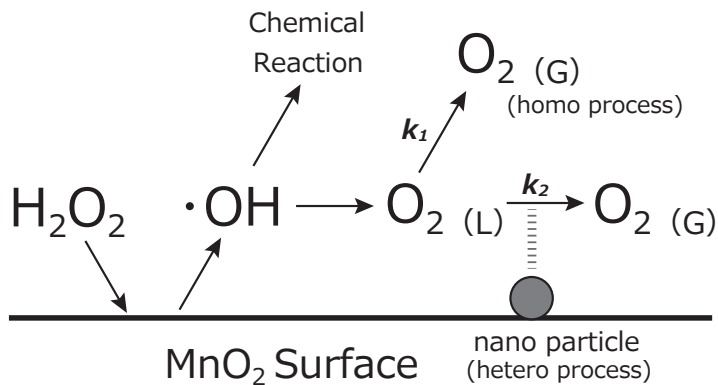


Fig. 5
本研究における酸化マンガン表面近傍における過酸化水素の酸化分解反応
および酸素ガス発生機構

図より、酸化マンガン表面近傍において過酸化水素分子が分解し、ヒドロキシルラジカルを形成する。形成したヒドロキシルラジカルは、メチレンブルーの分解反応に寄与する経路と、酸素分子（液体状態）へと反応する経路に分岐する。酸素の水中への溶解度はきわめて低いため、過飽和状態を経て酸素分子（気体状態）に相転移して気泡となり反応系外へ去って行く。過飽和状態における気泡生成については、濃度揺らぎが契機となる「均一場」型と、微細な第三物質が核になって気泡を生成する「不均一場」型があり、通常では不均一場型の気泡生成が均一場型よりもより緩やかな条件下で生じることが知られている。

本研究で添加したテフロンナノ粒子は、この不均一場型における微小核として存在し、均一場型で形成する気泡よりも小さいサイズの気泡を生じると考えられる。図1の電子顕微鏡像からも明らかなように、分散

剤を添加してナノ粒子を疎に付着させた試料 (A) は、粒子のひとつずつが微小核となり酸素気体の形成速度定数 (k_2) を向上させている(10)。粒子が密集した試料 (B) では孤立した微小核が存在しにくいいため、酸素気体の形成速度定数 (k_1) は低くなっている ($k_2 \gg k_1$)。

化学平衡で考えれば、過剰量の酸素気体生成にともないヒドロキシルラジカル生成過程も著しく進行する。そのため化学反応へ供されるヒドロキシルラジカル量も著しく増加することで、図3で示されたメチレンブルーの高い分解反応性が得られると考える。

本研究で得られた反応方法は、有機物分解反応の高効率化、短縮化が期待できるが、一方で気体として排出される酸素量も増大するため、トレードオフとなるポイントを検討する必要がある。

謝辞

酸素泡沫の粒径計測に際しバックマンコールター(株)、走査型電子顕微鏡観察に際しては新潟県工業技術総合研究所の方々から便宜を図っていただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

1. 日高利夫, 桐ヶ谷忠司, 上條昌彌, 木川寛, 河村太郎, 河内佐十, 「次亜塩素酸ナトリウム処理野菜における残留塩素の消失とクロロホルムの生成」, 食品衛生学雑誌, vol/33(3), pp. 267–273, (1992)
2. 宍田健一, 「促進酸化処理法による難分解性物質の処理」, 環境技術, vol. 29(12), pp. 49–53, (2000)
3. 西田雄三, 「Fenton 反応とヒドロキシルラジカル」, ケミカルタイムズ, vol. 236(2), pp. 8–13, (2015)
4. F. Haber, J. Weiss, “The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts”, *Proc. R. Soc. Lond., Ser. A* 147, pp. 332–351, (1934)
5. D.L. Sedlak, A.W. Andren, “Oxidation of chlorobenzene with Fenton’s reagent”, *Environ. Sci. Technol.* vol. 25, pp. 777–782 (1991)
6. J.J. Pignatello, “Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide”, *Environ. Sci. Technol.* vol. 26, pp. 944–951 (1992)
7. Lili Zhang, Yulun Nie, Chun Hu, Xuexiang Hu, “Decolorization of methylene blue in layered manganese oxide suspension with H₂O₂”, *J. Hazardous Materials*, vol. 190, pp. 780–785, (2011)
8. Si-Hyun Do, Bill Batchelor, Hong-Kyun Lee, Sung-Ho Kong, “Hydrogen peroxide decomposition on manganese oxide (pyrolusite): Kinetics, intermediates, and mechanism”, *Chemosphere*, vol. 75, pp. 8–12, (2009)
9. 池田芳次, 「発生期の酸素・発生期の水素」, 化学教育 vol. 15(1), pp. 50–57, (1967)
10. 中村和吉, 信田理恵, 「ソフトキャンディーと炭酸飲料共存下における急速発泡機構」, 新潟大学教育学部研究紀要 (自然科学編), vol. 8, pp. 137–141, (2016)