

吸着機能性材料の開発と応用

—吸着等温線法による調湿・ガス吸着機能性材料の評価—

野村 隆文, 赤澤 敏之, 稲野 浩行
吉田 憲司, 斎藤 隆之, 勝世 敬一

Development and Application of Adsorption Functional Materials

—Characterization of Functional Materials for Humidity Control or
Gas-Adsorption by Adsorption Isotherms Methods—

Takafumi NOMURA, Toshiyuki AKAZAWA, Hiroyuki INANO
Kenji YOSHIDA, Takayuki SAITOU, Keiichi KATUSE

抄 録

近年、室内環境汚染が深刻な社会問題となり、調湿特性や化学物質、臭気等の吸着特性を有する機能性材料の開発が急務とされている。本研究では、調湿・VOCガス用吸着材料の設計と応用を目的として、各種天然吸着材について、吸着等温線法、定温変湿法及び検知管法により水蒸気・トルエンガスの吸脱着量を測定し、それらの吸脱着挙動を比較検討することにより、調湿・ガス吸着特性の定量的評価に有効な解析方法を確立した。調湿特性では、吸着等温線法は定温変湿法より簡便で精度の高い測定法であり、相対圧0.5-0.9の吸着量の差と0.5-0.7の曲線勾配から、稚内層珪質頁岩は最も優れた調湿材であることが分かった。トルエンガスの吸着特性では、吸脱着挙動は材料表面のH₂O分子の存在状態に依存するため、吸着等温線法と検知管法の併用が効果的であり、相対圧0-0.005の曲線勾配からスペイン産セピオライトが最も吸着量が大きく、差分吸着等温線の相対圧0-0.005の勾配と検知管法によるガス濃度(100ppm)の経時変化からトドマツ炭化物の保持特性は高いことが判明した。

キーワード：調湿特性、ガス吸着特性、吸着等温線、室内環境汚染、VOC

Abstract

In recent years, the indoor environmental pollution has been seriously a social problem and the development of the functional materials with humidity control or chemicals and odor-adsorption properties has been strongly expected. In this study, for the design and application of the good adsorbents for humidity control and VOC (volatile organic compounds) gases, the amounts of water vapor or toluene gas adsorbed on the various natural materials, such as siliceous shale from the Wakkanai formation, spanish sepiolite, Niki zeolite, and abies sachalinensis masters carbide, were investigated by the adsorption isotherm method, the constant temperature and changeable humidity method, and the detector tube method. Comparing the adsorption-desorption behavior, the analytical procedures, which were available for quantitative evaluation of humidity control and gas-adsorption characteristics, can be proposed. For the humidity control characteristic, the adsorption isotherm method would be more convenient and accurate than the constant temperature and changeable humidity method. From the differences in the amounts of water vapor adsorbed between the relative partial pressures of 0.5 and 0.9, and the slopes of the adsorption isotherms in the relative partial pressures of 0.5-0.7, siliceous shale from the Wakkanai formation was found to be the most excellent humidity control material. Concerning the toluene gas-adsorption characteristic, both the adsorption isotherm and detector tube methods would be necessary, because the adsorption-desorption behavior changed depending on the amounts of water molecule on the surfaces of the materials. From the slopes of the difference adsorption isotherms in the relative partial pressures of 0-0.005, and the changes in the toluene gas concentration (100ppm), which were measured by the detector tube method, it was clarified that abies sachalinensis masters carbide had high holding ability for toluene gas.

KEY-WORDS: Humidity control property, Gas-adsorption property, Adsorption isotherm, Indoor environmental pollution, VOC

1. はじめに

近年、住宅建築の高断熱・高气密化は、温熱環境の改善を促進させる一方で、無呼吸性材料や新材材の多用化による室内湿度調整機能の欠如に起因する結露、カビ等の湿害、建材と家具等から発生する揮発性有機化合物（VOC）による室内環境汚染¹⁻⁴⁾を引き起こし、深刻な住環境問題となっている。特に、室内環境汚染では、一般住宅とともに公共建造物の被害が増大し、シックスクール症候群や化学物質傷害が深刻化している。文部科学省は、2002年「学校環境衛生の基準」を改訂し、教室の空気検査事項としてホルムアルデヒドとトルエンの定期検査を義務化した。現場対策では、VOCを含まない建材の使用や換気による室内VOCガス濃度の低減化が行われているが、その効果が十分でないことから、調湿性と同時に化学物質や臭気等の吸着特性を有する機能性材料の開発が急務とされている。

これらの問題に対応するため、調湿及びガス吸着材料の開発はめざましく、特に、珪藻土を利用した調湿・ガス吸着建材は多種多様な製品が開発され、製造・販売⁵⁾されている。たとえば、産業技術総合研究所中部センターでは、インテリジェント型調湿材料の開発⁶⁾、アロフェン、イモゴライトの合成と応用⁷⁻⁸⁾、石灰と廃ガラスから合成した多孔体の水蒸気放出特性等の合成調湿材料の研究開発が実施されている。当試験場でも、天然多孔質無機資源を利用した調湿・ガス吸着材の開発に着目し、本道珪藻土の高度利用と資源評価⁹⁾、健康建材の開発による住環境改善¹⁰⁾の研究開発を検討してきた。一方、住宅・建材メーカーは、ホルムアルデヒド対策として、建材からのホルムアルデヒド揮発量を厚生労働省のガイドライン値（0.08ppm）以下に抑制しているが、塗料等に含まれるトルエン、キシレン等の対策にはほとんど関与していないのが現状である。最近では、木炭を利用することで、調湿性にVOCガス吸着機能を付与した材料開発が検討されている¹¹⁻¹²⁾。これらの開発材料の機能評価法には、検知管法が一般的に採用されているが、測定精度が低く、脱着特性評価は困難であると言われている。

調湿及びガス吸着材料を開発するためには、材料の調湿・ガス吸着機能特性を客観的、定量的に評価することが極めて重要であり、さらに、実環境に即応した評価技術の開発が求められている。大気中における吸着機能材料の評価では、試料表面は様々な不純物に覆われており、特に、最も影響が大きいのは湿度変化に伴う水蒸気¹³⁾である。たとえば、セピオライトのトルエンガス吸着特性は吸着ガスの親水性が影響し、セピオライト表面のH₂O分子層を通して吸着され、活性炭ではH₂O分子を吸着していない表面で吸着されることが報告されている¹⁴⁾。

本研究では、水蒸気環境の有無による材料表面の吸着機能が異なることに着目し、真空中及び大気中における吸着材料

のガス吸着機能特性の把握と調湿・VOCガス用吸着材料の設計・応用を目的として、各種吸着材料について、定温変湿法、検知管法による水蒸気・トルエンガス吸着量の測定および吸着等温線法による水蒸気・トルエンガス吸着量の測定とガス吸着挙動の解明を行い、調湿およびVOC（トルエン）ガス吸着機能材料の評価方法について検討した。

2. 実験方法

2.1 固体表面のキャラクタリゼーション

2.1.1 測定試料の種類

測定試料は、細孔径と細孔容積が異なる4種の代表的な調湿・ガス吸着材料、すなわち、天然多孔質無機材料として①稚内層珪質頁岩（以下WPSと表記）、②スペイン産セピオライト（以下SP）、仁木ゼオライト（以下NZT）を、木炭系材料として④トドマツ炭化物（以下TC）を使用した。

これら4種の試料を粉砕後、0.5mm以下に篩い分け、120°Cで24時間乾燥することにより、測定用供試試料とした。

2.1.2 試料表面の特性評価

得られた試料について、走査型電子顕微鏡（SEM）による表面組織の観察、粉末X線回折（XRD）による鉱物結晶相の同定、N₂ガス吸着のBET多点法による比表面積の測定、N₂ガス吸着のDollimore-Heal法¹⁵⁾による2-200nmの細孔径分布と累積細孔容積の測定等を行った。

2.2 気体吸着の評価方法

2.2.1 調湿及びガス吸着機能評価方法

現在、実施されている主な調湿・ガス吸着特性の評価法を下記に示す。

〈調湿機能評価法〉

- ①定温変湿法：温度一定下で、絶対湿度変化に伴う材料吸湿率を測定
- ②定湿変温法：絶対湿度一定下で、温度変化に伴う材料吸湿率と相対湿度の測定
- ③水蒸気吸着等温線法：温度一定下で、材料の平衡含湿率曲線を測定
- ④チャンバー法：材料を施工した実験住宅を用いた室内温湿度を測定

〈ガス吸着機能評価法〉

- ①検知管法：温度一定下で、試料を投入したデシケータ内初期ガス濃度の経時変化を測定
 - ②流通法：温度一定下で、試料に既知濃度のガスを通させ、そのガス濃度の経時変化を測定
 - ③ガス吸着等温線法：温度一定下で、材料の平衡吸着脱着曲線を測定
- 調湿及びガス吸着機能評価法の中で、一般的な定温変湿法

や検知管法は、①測定精度が低く、②測定点数が不連続であり、③吸着状態が非平衡であると言われている。

2.2.2 吸着等温線法の測定原理と解析法

吸着等温線法は、温度一定下で、ガス吸着量と圧力の関係を測定することで、吸着材の吸着量論的情報を把握する最も一般的な方法である。吸着ガスと吸着材の組み合わせで様々な形態の曲線を示し、その形態は吸着ガスと吸着材の物理的・化学的相互作用を表していることから、吸着材の表面状態や細孔構造を把握するには極めて有効な測定方法である。吸着等温線はBDDTの分類により、5つの典型的な型¹⁶⁾に整理できる。Ⅰ(ラングミュア)型は単分子層吸着エネルギーが大きく、表面吸着サイトの反応活性度が高い化学吸着やマイクロ孔を有し、外部表面積が細孔内部表面積より、圧倒的に小さい場合、低圧部の立ち上がり急で、その後、吸着平衡になる等温線を示す。Ⅱ(BET)型は非多孔性の固体表面での多分子層吸着と親液性表面相互作用の場合に見られる。相対圧が約0.3以上で、等温線が凸になった箇所第1層吸着が完了し、相対圧の増加とともに第2層が形成される。Ⅲ型は表面を疎水化した非多孔性金属酸化物への水蒸気吸着のように疎水性表面相互作用により多分子層吸着が生じる場合で、低圧部では吸着量が少なく、高圧部になるほど増加する。Ⅳ型はⅡ型と同様な表面相互作用を示し、メソ、マクロ孔を持つ吸着で見られる。非多孔性のⅡ、Ⅲ型と異なり、相対圧約0.4以上で吸着ガスの毛細管凝縮により、等温線は急激に立ち上がる。脱着等温線と吸着等温線が一致しない吸着ヒステリシスが見られる。Ⅴ型はⅢと同様な表面相互作用を示す多孔性試料で見られる。

本測定法は、吸着量を気体の体積と圧力の関係から求める容量法と、吸着量を試料重量変化から求める重量法がある。重量法は測定原理と実験方法が簡単であるが、微少天秤の安定した操作技術が要求されるため、微少吸着量の測定は困難である。また、試料が真空中につり下げられているため、室温付近以外の温度では、吸着熱の発生などから、試料が熱平衡に到達していることの確認が必要になる。容量法は気体の吸着平衡圧力と体積を測定し、圧力の変化量から下記の気体の状態方程式①式を用いて、吸着量を測定する。また、試料の前処理および吸着前後で速やかに熱平衡になるため、重量法と比較すると、精度良く、微少吸着量の測定が可能である。本研究では測定精度と微少吸着量で優位な容量法により、吸着等温線を測定した。また、吸着等温線を解析することにより、微分吸着熱や差分吸着量等が把握できる。これらの算出方法を以下に示す。

$$PV = RT \cdots \cdots ① \quad P: \text{圧力}, V: 1\text{molの気体の容積} \\ T: \text{絶対温度}, R: \text{気体定数}$$

〈微分吸着熱〉

固体表面には、様々な吸着サイトが存在し、吸着の初期には強い吸着相互作用を持つ吸着サイトで吸着が起こるため、吸着熱は大きくなり、吸着が進行して吸着分子による表面被覆率が大きくなると、弱い吸着相互作用を持つ吸着サイトでの吸着が起こり、この場合は吸着熱が小さくなる。吸脱着現象では、吸着等温線の低圧、低濃度領域は単分子層吸着であり、吸着材表面とガスの直接相互作用が見られる部分である。吸着はVan der Waals力に基づく物理吸着と化学結合に基づく化学吸着に大別できる。前者の吸着熱はガスの凝縮熱とほぼ同じ値を示し、吸着材とガスおよびガス同士に分子間力が働き、多分子層を形成する。その結果、脱離は容易で、吸着量は温度の上昇とともに低下する。後者の吸着熱は通常、物理吸着より大きく、約 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上である。化学吸着では吸着材とガスの相互作用は化学結合であるため、一般に単分子層吸着である。脱離するには化学結合を切るための活性化エネルギーを必要とするため、物理吸着より困難である。吸着熱は吸着分子と界面原子との相互作用の大きさを表すことから、吸着材表面に対するトルエンガスの吸着強度を把握するため、微分吸着熱を算出した。

微分吸着熱は測定温度 25°C と 35°C の吸着等温線を測定し、Clausius-Clapeyron式②から算出した。

$$Q = RT_1 T_2 (\ln P_2 - \ln P_1) / (T_2 - T_1) \cdots \cdots ② \\ R: \text{気体定数} \\ T_1, T_2: \text{測定温度} \\ P_1, P_2: \text{同一吸着量を示す圧力}$$

〈差分吸着量〉

1次吸着等温線測定後、測定温度で真空脱気し、試料表面に物理吸着しているガスを脱着後、1次と同条件で2次吸着等温線を測定する。1次吸着等温線と2次吸着等温線の差から算出した差分吸着等温線の解析により、差分吸着量(化学吸着量)を把握した。

2.2.3 高精度自動蒸気吸着量測定装置の操作方法

吸着等温線の測定には、自動蒸気吸着量測定装置(日本ベル製BERSORP18)を用いた(図1)。

装置の操作手順概要を図2に示す。試料を試料管に入れ、加熱真空脱気により、試料の前処理を行った後、試料管の容積(死容積)をHeガスを導入して算出した。容量法は上記したように気体の圧力変化と体積から吸着量を算出するため、試料管や試料量によって変化する死容積を正確に測定することは極めて重要である。その後、吸着ガスを試料管に導入し、吸着量の測定を行った。得られた測定データの解析から、吸着量、微分吸着熱、差分吸着量等を算出した。