



図1 自動蒸気吸着量測定装置



図2 装置操作手順の概要

### 2.2.4 測定試料の前処理法

前処理条件によって、試料表面の性質やバルクの構造が変化するため、本来の固体表面の性質を把握するためには、最適前処理条件の設定が必要である。本研究では各試料を粉碎、分級後、120℃で24時間乾燥した粉末を、150℃、6時間真空脱気して、試料表面を前処理した。なお、真空度は $1.33 \times 10^{-3}$  kPa以上とした。

## 2.3 調湿機能の評価方法

### 2.3.1 定温変湿法による吸放湿量の測定

定温変湿法は最も簡便かつ普及しているものであり、温度一定で絶対湿度変化を与えた時の試料重量変化から調湿機能の評価する方法である。例えば、25℃、相対湿度90%（以下90%RHと明記）雰囲気中で24時間試料を放置後、吸湿重量を測定する。次に、25℃、50%RH雰囲気中で24時間放置後、吸湿重量を測定する。湿度変化に伴う試料の重量変化が大きい試料は、調湿機能が優れていると判断される。

測定条件は各試料を120℃で24時間乾燥し、重量( $W_A$ :乾燥重量)を測定後、温度25℃、90%RHの恒温恒湿槽(タバイエスペック社製PR-2F)へ入れ、24時間放置後、重量( $W_B$ :吸湿重量)を測定し、(1)式により吸湿量( $H_{90}$ )を算出した。同様にして、恒温恒湿槽内を25℃、50%RHに設定し、24時間放置した試料の吸湿重量を測定し、吸湿量( $H_{50}$ )を算出した。次に、(2)式により、25℃、90-50%RH条件下における試料の吸放湿量( $H_{CA}$ )を算出した。

$$\text{吸湿量 } H_{90} \text{ (または } H_{90})(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = (W_B - W_A) / W_A \quad (1)$$

$$\text{吸放湿量 } H_{CA}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = H_{90} - H_{50} \quad (2)$$

### 2.3.2 水蒸気吸着等温線の測定方法

水蒸気吸着等温線は測定温度25-35℃、相対圧0-0.9の範囲で、吸着平衡に到達した水蒸気吸着量を測定した。試料量は0.2g(粒径0.5mm以下)とし、試料の前処理は120℃で24時間予備乾燥後、150℃、6時間真空脱気を行った。なお、吸着液体は液だめ試料管に入れた蒸留水を液体 $N_2$ でゆっくりと冷却、結晶化させ、溶存ガスを除去した再蒸留水を用いた。

吸着等温線法による調湿機能材料の評価として以下の2項目を主に検討した。

#### ① 吸放湿量

脱着等温線から算出した最大吸着量になる相対圧0.9の吸着量( $V_{90}$ :単位重量当たりの吸着量( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ))と吸着量が急激に増加する境界の相対圧0.5における吸着量( $V_{50}$ )の差を吸放湿量とした(図3)。

$$\text{吸放湿量 } H(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) = V_{90} - V_{50}$$

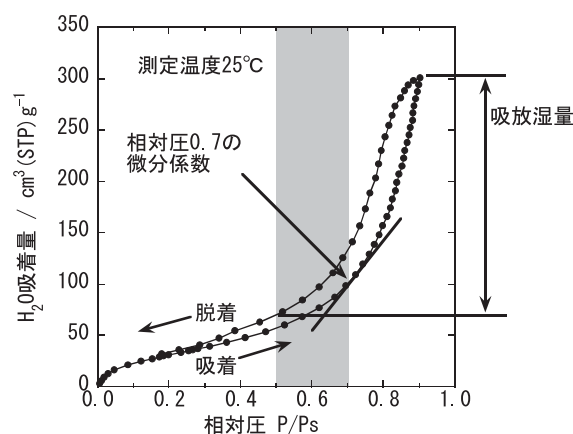


図3 吸着等温線法による調湿機能材料の評価方法

#### ② 吸着等温線の勾配

快適な室内湿度環境を維持するために必要な調湿機能は、50%RH以下で吸湿せず、それ以上で吸湿し、湿度変動を抑制することである。水蒸気吸着等温線において相対圧が0.5-0.7で急激に立ち上がり、吸放湿量が多い試料は調湿機能が優れていると判断できる(図3)。相対圧0.5-0.7における吸着等温線の勾配Rh(相対圧0.5-0.7における回帰曲線の微分係数平均値)を指標として湿度変動抑制効果の相対的な評価を行った。

## 2.4 ガス吸着機能の評価方法

### 2.4.1 吸着等温線法によるトルエンガスの吸着特性

水蒸気吸着等温線の測定と同様にトルエンガス吸着等温線を測定温度25-35℃、相対圧0-0.9の範囲で、吸着平衡に到達したトルエンガス吸着量を測定した。試料量および試料の前処理は水蒸気と同条件で行った。2次吸着等温線の測

定は、吸着・脱着等温線を測定した後、試料管を装着したまま、測定温度で6時間真空脱気した後、再度、同様にして測定を開始した。なお、吸着液体はトルエン特級試薬（和光純薬製）から、水蒸気と同様に溶存ガスを除去したものをを用いた。

吸着等温線法によるトルエンガス吸着機能材料の評価として以下の2項目を主に検討した。

①低濃度領域での吸着等温線の勾配

室内環境汚染で問題となるトルエンガス濃度は極めて低濃度（数 ppm 以下）であるため、吸着等温線法では、圧力センサーの感度や配管リーク等の装置上の問題から低濃度雰囲気での定量的な測定は困難である。よって、低濃度ガスの吸着機能評価は低濃度領域（相対圧 0-0.005）における吸着等温線の勾配  $R_g$ （相対圧 0-0.005 における回帰線の微分係数）を指標として相対的な評価を行った（図4）。

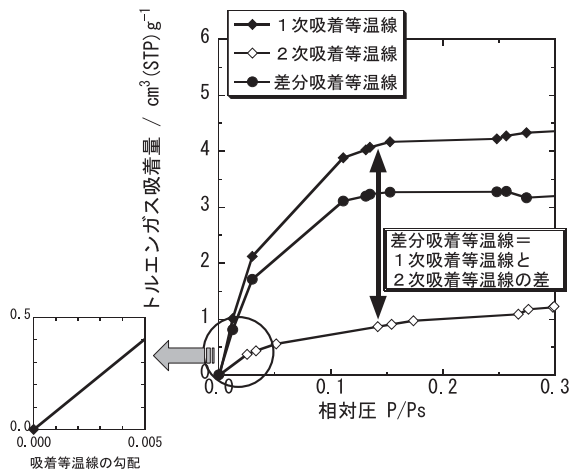


図4 吸着等温線法によるトルエンガス吸着機能材料の評価方法

②トルエンガス保持特性

VOC ガス吸着材の機能として、一度吸着したガスを再放出しない保持特性が不可欠である。トルエンガス保持特性は、1次吸着等温線測定結果から、吸着等温線と脱着等温線が最終的に一致しない不可逆吸着の場合、1次吸着等温線と2次吸着等温線の吸着量の差から、各相対圧に対する差分吸着等温線を算出し、相対圧 0-0.005 における差分吸着等温線の勾配  $R_{gk}$ （相対圧 0-0.005 における回帰線の微分係数）を指標として相対的な評価を行った（図4）。

2.4.2 検知管法によるトルエンガス吸着量の測定

25℃、50% RH の条件でデシケーター（容積 15L）内のブランクガス濃度が 100ppm となるように調整し、試料を 1g 投入後、密閉した。その後、デシケーター内のガス濃度を検知管により、測定した。なお、吸着液体として、トルエン特級試薬を用い、デシケーター内のガス濃度を均一化するため、常時、

スターラーで攪拌した。

3. 結果及び考察

3.1 各種吸着材の表面特性

図5に、4種試料のXRDパターンを示す。WPSはクリストバライト（オパールCT）相、石英相からなる珪藻土系硬質頁岩、SPはセピオライト相等の含水珩酸マグネシウム系繊維状粘土鉱物、NZTはクリノプチロライト相、石英相等のアルミノ珩酸塩で、火山性水熱反応により生成した天然ゼオライト、TCは無定形木質系炭化物であることが分かった。

図6にSEMによる表面組織を示す。WPSはサブミクロンの超微粒子で構成される多数の数μmの微粒子が、SPは直径約10-100μmの粒子上に0.1μmの球状超微粒子やこれらが連結した長さ約1μmの繊維状微粒子が、NZTは直径約10-100μmの粒子上に0.1μmの球状超微粒子の集合体が、TCは表面及び断面に木材組織由来の筋状及び直径約10-20μmのハニカム構造組織を持つ直径約300μmの粒子やそれらが破碎された数十μmの粒子が認められる。

図7にN<sub>2</sub>ガス吸着法による細孔径分布を、表1にBET比表面積および累積細孔容積を示す。

累積細孔容積曲線とその微分曲線から、SPは細孔径3-4nmにピークを持ち、2-4nmの細孔容積（0.04cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>）と20-180nmの細孔容積（0.25cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>）が他の試料より大きく、WPSは4-10nmにピークがあり、4-20nmの細孔容積が0.23cm<sup>3</sup>・g<sup>-1</sup>と最大値を示した。NZTは3-4nmに細孔ピークが認められるが、2-180nmのいずれの細孔領域においても他の試料より細孔容積は小さかった。TCは3-4nmにピークを持ち、それ以上の細孔は減少した。

以上の結果から、WPSはメソ孔（2-50nm）領域の細孔

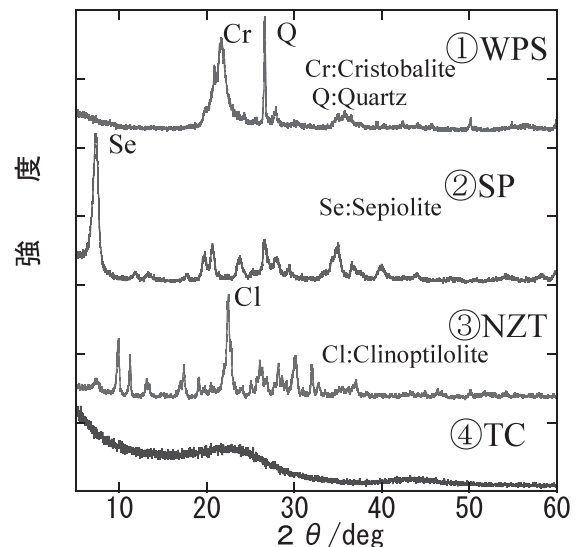


図5 4種試料のX線回折パターン

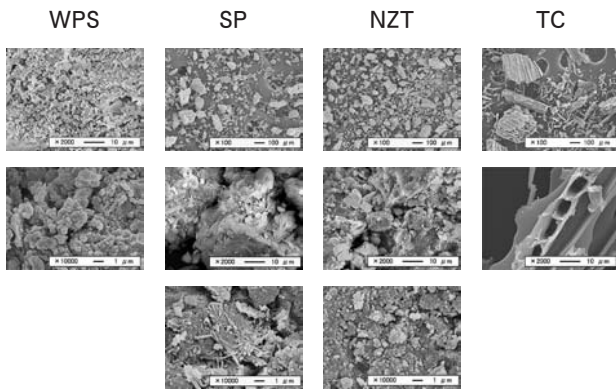
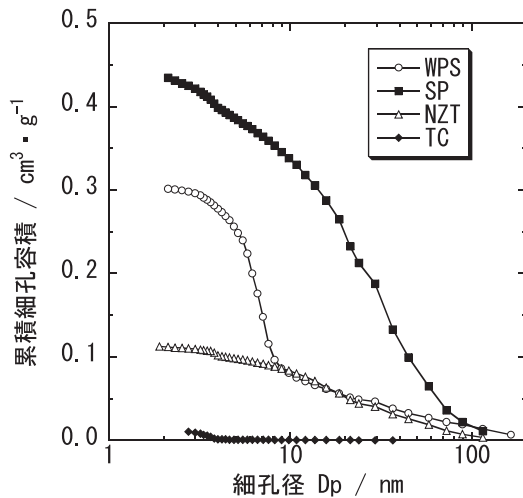
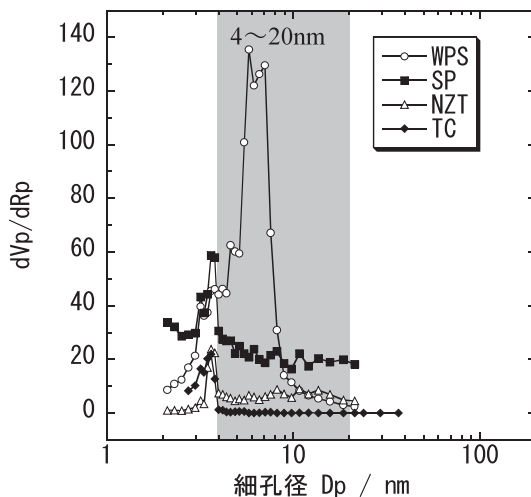


図6 4種試料表面の微細構造



(A) 累積細孔容積曲線



(B) 微分曲線

図7 N<sub>2</sub>ガス吸着法による細孔径分布

表1 4種試料のBET比表面積と累積細孔容積

|   | WPS   | SP    | NZT   | TC    |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 累積細孔容積(cm <sup>3</sup> ・g <sup>-1</sup> ) | 0.301 | 0.434 | 0.112 | 0.010 |
| 比表面積(m <sup>2</sup> ・g <sup>-1</sup> )    | 122   | 252   | 26    | 175   |

(4-20nm) を, SP はメソ孔の中でも微細孔(2-4nm)とメソ孔-マクロ孔(50nm以上)領域の大きい細孔(20-180nm)を多く有する。NZT は全ての細孔領域(2-180nm)で細孔容積が最も小さく, TC は4nm以下の細孔を多く有していることから, それぞれ細孔径と容量が異なる特徴的な試料であることがわかった。

### 3.2 各種吸着材の調湿機能特性

#### 3.2.1 定温変湿法による調湿機能評価

図8に4種試料の吸放湿変化を示す。吸放湿の振幅が大きいほど, 調湿機能特性に優れている。吸放湿量はWPSが最大値174mg・g<sup>-1</sup>を示し, SP(116mg・g<sup>-1</sup>) > NZT(34mg・g<sup>-1</sup>) > TC(25mg・g<sup>-1</sup>)の序列となった。WPSは, 高湿度側(90%RH)での吸湿量が大きく, 低湿度側(50%RH)での吸湿量が最も小さいため, 高湿度では吸湿し, 低湿度では吸湿しない良好な調湿特性を示した。SPは90%RHでの吸湿量では, WPSとほぼ同量であるが, 低湿度側の吸湿量が最も大きいため, 吸放湿量はWPSより小さい値となった。NZT及びTCはいずれも高湿度側の吸湿量が小さく, 低湿度側の吸湿量が大きいことから, 吸放湿量が小さくなり, 調湿機能特性はWPSやSPより劣ることが判明した。

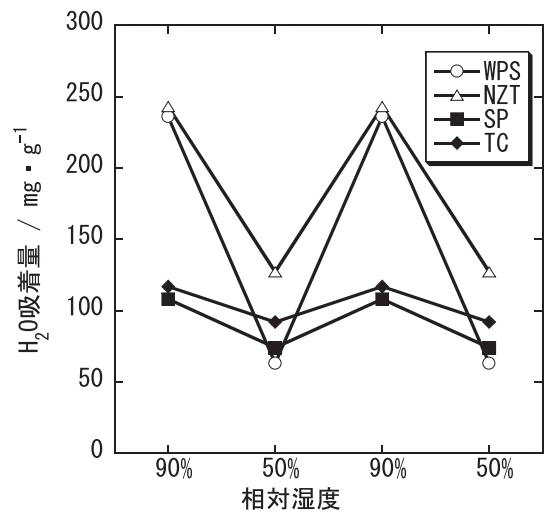


図8 4種試料の定温変湿法による吸放湿変化

一般に, ケルビンの毛細管凝縮理論では, 湿度と細孔径の関係において, 低湿度条件で小さな細孔が, 高湿度条件で大きな細孔が選択的にH<sub>2</sub>Oを吸着し, 吸湿有効細孔径は50%RHで4nm, 90%RHで20nmと算出される<sup>17)</sup>。

WPSは低湿度で吸湿に関与する細孔径(4nm以下)の容量が小さく, また高湿度で吸湿に関与する細孔径(4-20nm)の容量が大きいため, 調湿材として良好な特性を示したと考えられる。