

3.2.2 水蒸気吸着等温線法による調湿機能評価

①吸放湿量と吸着等温線の勾配

図9に25°Cにおける水蒸気吸脱着等温線を示す。吸着等温線の形状から、WPS、SPはメソ孔を有し、吸脱着過程で顕著なヒステリシスを生じるBDDT分類のIV型に帰属され、NZTはクリノプロチロライトの結晶構造に起因するマイクロ孔により、NZT特有の相対圧0.01以下から急激な吸着量の増加が認められ、相対圧0.05ではほぼ飽和吸着量に到達し、その後は吸着量も徐々に増加するI型を示した。またTCではヒステリシスがあまり認められないII型に近い曲線を示した。なお、SPとNZTは相対圧0.01以下から、急激な水蒸気吸着量の増加が認められることから、N₂ガス吸着法では測定できないH₂O分子(有効分子径約0.28nm)が侵入可能なマイクロ孔を多く有する¹⁸⁻¹⁹⁾ことが推測される。

高機能性調湿材は相対圧変化に対して、H₂O分子が速やかに可逆的に吸脱着する事が重要である。相対圧0.2までの脱着等温線から推測すると、SPとNZTは水蒸気吸着の非可逆性が顕著に認められた。吸着の非可逆性は、試料の前処理に

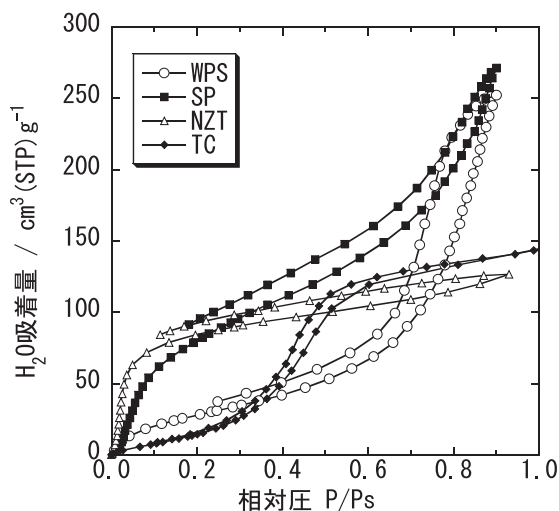


図9 4種試料の水蒸気吸脱着等温線(25°C)

よるヒドロキシル基の縮合と再水和に起因する現象で、表面からのH₂O分子の脱離状態が試料により異なるためと考えられる。

WPSは相対圧0.6以上で急激に立ち上がる曲線を示し、SPは相対圧0.1で立ち上がり、再度0.6以上で立ち上がる曲線を示した。いずれも相対圧0.5-0.7で立ち上がる水蒸気吸着等温線で、調湿機能材料に適した水蒸気吸脱着特性を示した。

相対圧0.9の吸着量は、SPが271cm³(STP)・g⁻¹と最も大きく、次いでWPS(252cm³(STP)・g⁻¹)>TC(139cm³(STP)・g⁻¹)>NZT(123cm³(STP)・g⁻¹)の順であった。相対圧0.5の吸着量もSPが128cm³(STP)・g⁻¹と最も大きく、TC(102cm³(STP)・g⁻¹)>NZT(100cm³(STP)・g⁻¹)>WPS(53cm³(STP)・g⁻¹)となった。

図10に各試料の吸放湿量と相対圧0.5-0.7における吸着等温線の勾配Rhを示す。吸放湿量はWPSが197cm³(STP)・g⁻¹で最も大きく、SP(129cm³(STP)・g⁻¹)>TC(40cm³(STP)・g⁻¹)>NZT(23cm³(STP)・g⁻¹)の順であった。mg・g⁻¹に換算した吸放湿量はWPSが152mg・g⁻¹、SPが105mg・g⁻¹、TCが35mg・g⁻¹、NZTが23mg・g⁻¹であった。いずれの試料も定温変湿法の序列とほぼ一致した。

相対圧0.5-0.7の吸着等温線の勾配Rは、SPが218で最も大きく、WPS(212)>TC(98)>NZT(48)の順であった。

以上の結果から、WPSは、相対圧0.9と0.5の吸着量の差である吸放湿量が最大であり、相対圧0.5-0.7での急激な吸着量の増加を示すことから、最も優れた調湿材であることがわかった。4種試料の吸放湿量は定温変湿法の数値とほぼ一致することから、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ることが明らかとなった。

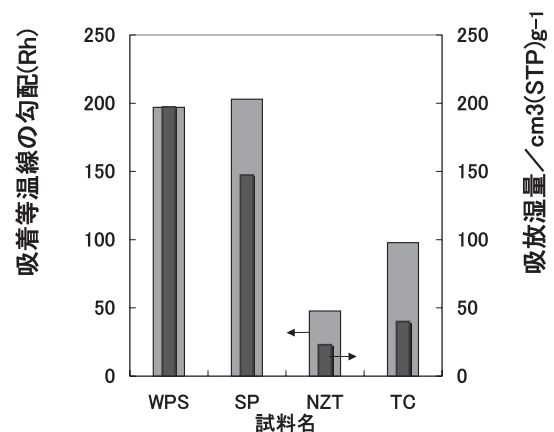


図10 吸放湿量と相対圧0.5-0.7における吸着等温線の勾配Rh

3.3 各種吸着材のトルエンガス吸着機能特性

3.3.1 吸着等温線法によるトルエンガス吸着機能評価

図11に35°Cにおけるトルエンガス吸脱着等温線を示す。

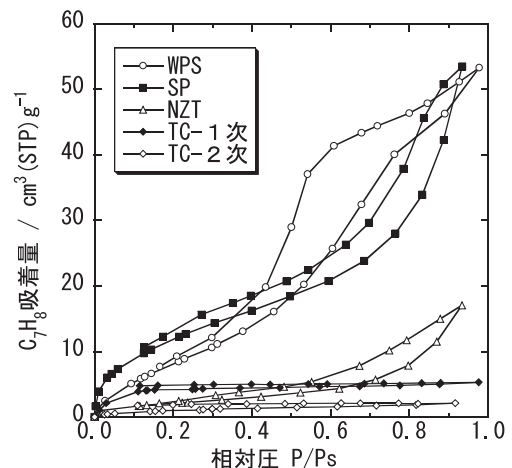


図11 4種試料のトルエンガス吸脱着等温線(35°C)

吸着等温線の形状から、WPSは固体と吸着ガスとの吸着相互作用が、吸着ガス間の相互作用より小さい時に見られるV型を、SPはメソ孔を有する固体への吸着で見られるIV型を、NZTは相対圧0.05以下から曲線が立ち上がり、相対圧の増加とともに吸着量が増加するII型を、TCは相対圧0.1までに急激な吸着量の増加があり、その後、飽和吸着平衡に到達するI型を示した。

試料表面のすべての吸着サイトの吸着現象を的確に評価するため、単分子吸着層に近似可能な $P/P_s = 0.3$ 以上までのトルエンガス吸着量を算出した。相対圧0.3におけるトルエンガス吸着量はSPが $14\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$ と最も大きく、WPS($11\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$) > TC($4.3\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$) > NZT($2.3\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{g}^{-1}$)の序列であった。

図12に各試料の相対圧0-0.005における吸着等温線の勾配 R_g を示す。SPは585で最も大きく、WPS(148) > TC(83) > NZT(64)の順であった。SP、WPS、NZTでは1次吸着等温線と2次吸着等温線が一致し、TCは1次吸着等温線 > 2次吸着等温線であることから、SP、WPS、NZTの差分吸着等温線は算出されず、TCの差分吸着等温線の勾配 R_{gk} は57、差分吸着量は $0.4\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。

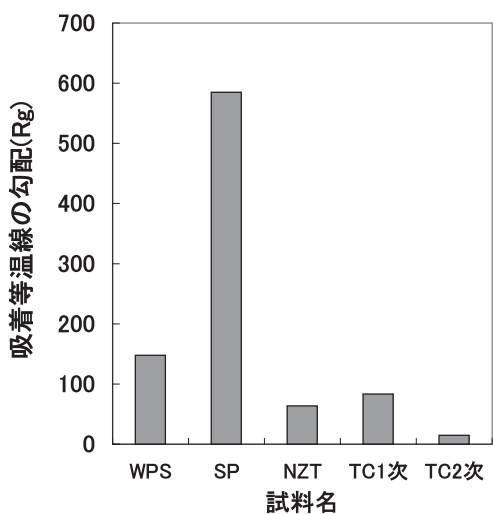


図12 相対圧0-0.005における吸着等温線の勾配 R_g

微分吸着熱については、相対圧0.3-0.4の範囲でSP、WPS、NZTのいずれの試料も $30-40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、その吸着形態は物理吸着と推察される。一方、TCの微分吸着熱は 35°C での吸着量 > 25°C での吸着量であったため、微分吸着熱の算出は不可能であった。これは、TCの N_2 ガス吸着法による吸着等温線では、I型を示すことから、細孔径がトルエンガス分子径に近い場合、micropore filling 効果（マイクロ孔内では細孔壁及び吸着分子間のポテンシャル場の重なりで気体分子の吸着エネルギーは大きくなる）によって吸着平衡に到達するまでの吸着速度が極めて遅く、吸着平衡に完全に到達していないことが原因と推測される。

以上の結果から、3つの試料は可逆吸着であるが、TCは不可逆吸着に近い吸着挙動であることが示唆された。

3.3.2 検知管法によるトルエンガス吸着機能評価

図13に調湿機能特性に優れたWPSとトルエンガス保持特性を有するTCについて、検知管法により測定したデシケーター内トルエンガス濃度の経時変化を示す。

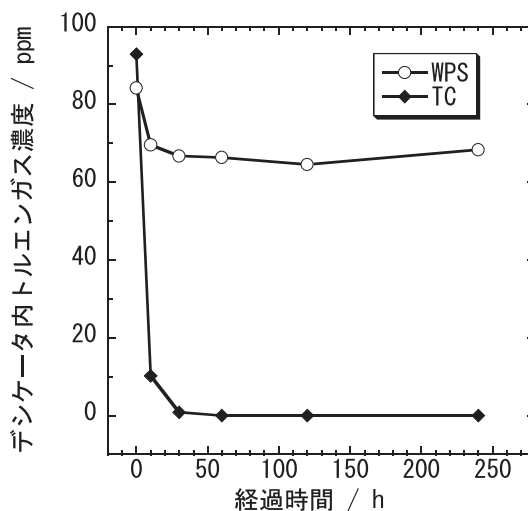


図13 検知管法によるトルエンガス濃度の経時変化

図13は、検知管法によるトルエンガス濃度の経時変化を示す。WPSは初期濃度100ppmから65ppmまで減少し、約10分で吸着平衡に達した。また、TCは約30分で、ほぼ0ppmとなった。トルエンガス吸着量は、検知管法ではTC > WPS、吸着等温線法ではWPS > TCであり、異なる結果を示した。この原因として、吸着等温線法は真空中（試料表面に H_2O 分子が存在しない状態）での測定であり、検知管法は大気中（ H_2O 分子が存在する状態）での測定である。WPSは調湿機能特性に優れることから、大気中では、その湿度に応じた量の H_2O 分子が試料表面に吸着されるため、湿度変化によって疎水性ガスであるトルエンガス吸着量が変化すると考えられ、その吸着量は真空中 > 大気中となる。また、TCは炭化物のため、試料表面は疎水性であり、トルエンガス吸着量は湿度変化の影響をあまり受けないと推察される。さらに、短時間で0ppmまでトルエンガス濃度が小さくなった原因は、WPSが一度、吸着したトルエンガスを吸着平衡圧に応じて、脱着するのに対し、TCは吸着等温線法の結果から、トルエンガス保持特性を有しており、一度、吸着したトルエンガスを脱着しづらいためと推察される。

以上から、トルエンガス吸着量は、試料表面における水の吸着状態が大きく影響することから、トルエンガス吸着機能評価では、吸着等温線法と検知管法の双方の評価による検討が必要であることが判明した。

4. まとめ

4種の代表的な調湿・ガス吸着材料について、吸着等温線法、定温変湿法及び検知管法により水蒸気の吸放湿量とトルエンガスの吸脱着量を測定し、調湿・ガス吸着特性の定量的評価に有効な解析方法を検討した。以下に得られた知見を示す。

- 1) 調湿機能評価は吸着等温線法により、相対圧0.5と0.9の吸湿量の差(吸放湿量)と相対圧0.5-0.7の吸着等温線の勾配で把握できることがわかった。
- 2) 吸着等温線法は従来法(定温変湿法)と比較して、吸放湿量はほぼ一致し、簡便かつ精度の高い評価が可能であった。
- 3) 吸着等温線法による調湿機能評価から、稚内層珪質頁岩(WPS)は、相対圧0.9と0.5の吸着量の差である吸放湿量が最大であり、相対圧0.5-0.7での急激な吸着量の増加が認められることから最も優れた調湿材であることが明らかになった。
- 4) トルエンガスの吸着機能評価は吸着等温線法により、相対圧0-0.005における吸着等温線の勾配と1次2次吸着等温線から算出した差分吸着等温線の勾配で把握できることが分かった。
- 5) 大気中における吸着材のトルエンガス吸着量は、材料表面のH₂O分子の存在状態に依存することから、トルエンガスの吸着機能評価では、検知管法と吸着等温線法の併用が効果的であることが判明した。
- 6) トルエンガスの吸着機能評価から、スペイン産セピオライト(SP)は相対圧0-0.005の曲線勾配から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(TC)の保持特性は高いことが判明した。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、日本ベル株式会社には試料の細孔径分布の測定等で、道立林産試験場利用部化学加工科長本間千晶氏には、検知管法の測定等でご協力頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

引用文献

- 1) 池田耕一：室内空気汚染のメカニズム，鹿島出版会，1-191 (1992)
- 2) 田辺新一：室内化学汚染，講談社現代新書，1-188 (1997)
- 3) 井上雅雄：シックハウス症候群の脅威，日刊工業新聞社，1-265 (1998)
- 4) 大里 厚・東 敏昭：生体影響から見た室内気の安全・快適性，建材試験情報，No. 2, 6-11 (2004)
- 5) 本格普及期を迎えた住宅向け調湿建材，建材レポート，

No.12, 6-29 (2001)

- 6) 前田雅喜他：選択溶解処理法で調製したメソポー多孔質材料による焼成体の作製とその水蒸気吸着特性，Journal of the Ceramic Society of Japan., 106, 428-431 (1998).
- 7) 鈴木正哉他・大橋文彦・犬飼恵一・前田雅喜・渡村信治・芝崎靖雄：過飽和溶液からのアルミノ珪酸塩の合成と生成物の検討，名古屋工業技術研究所報告別刷，Vol46, No.9. 10 (1997)
- 8) 大橋文彦他・前田雅喜・鈴木正哉・渡村信治・和田伸一郎・角藤やす子：急速混合法による中空球状非晶質アルミノケイ酸塩クラスターの合成，名古屋工業技術研究所報告別刷，Vol46, No.8 (1997)
- 9) 野村隆文・高田忠彦・皿井博美・吉田憲司・岡 孝雄・八幡正弘：本道珪藻土の高度利用と資源評価に関する研究，平成6年度共同研究報告書，1-41，北海道立工業試験場・北海道立地下資源調査所 (1995)
- 10) 野村隆文・赤澤敏之・吉田憲司・皿井博美・工藤和彦：健康建材の開発による住環境改善に関する研究，平成10年度共同研究報告書，1-28，北海道立工業試験場・(株)シリックス・YKKアーキテクチュラルプロダクツ(株) (1999)
- 11) 梅原勝雄・山田 敦：トドマツ，カラマツ粉砕物を原料とするVOC吸着用木炭の製造，日本木材学会北海道支部講演集，第35号，(2003)
- 12) NO_x等の吸着・無害化変換材料の開発，平成14年度高度技術開発事業広告書，(株)旭川産業高度化センター(2003) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫：第2版 吸着の科学，1-223，丸善株式会社 (2001)
- 13) Tohru KANNO, Keisuke KAWAMURA, Kiyoshi TADA, Jun-ichi HORIUCHI, Masayoshi KOBAYASHI: Effect of Humidity on Adsorption Behavior of Acetaldehyde on a Diatomaceous Material, Journal of the Ceramic Society of Japan., 111, 396-400 (2003)
- 14) 杉浦 正・福本和広・稲垣伸二：セピオライトによる各種臭気物質の吸着，豊田中央研究所 R & D レビュー，Vol.28, No.2 (1993)
- 15) D.Dollimore and G. R. Heal, *J. Applied Chem.* 14, 109 (1964); *J. Collod Interfasce Sci.* 33, 508 (1970)
- 16) 近藤精一・石川達雄・安部郁夫：第2版 吸着の科学，1-223，丸善株式会社 (2001)
- 17) 新井新夫・水谷孝志・村瀬幸久・花川忠己・佐納良樹：粉体工学会誌，20, 115-20 (1983).
- 18) 福嶋喜章・北山淑江・ト部和夫：セピオライトの吸着・触媒特性，粘土科学，第32巻 第3号，177-183 (1992)
- 19) 原 伸宜，高橋 浩：ゼオライト 基礎と応用，1-330，講談社 (1995)