

札幌軟石を用いた高湿度域調湿材料の開発

執行 達弘, 野村 隆文, 森 武士, 吉田 憲司, 橋本 祐二

Development of Porous Materials with Humidity Controlling Properties at a High Humidity Level

Tatsuhiko SHIGYO, Takafumi NOMURA, Takeshi MORI,
Kenji YOSHIDA, Yuji HASHIMOTO

キーワード：札幌軟石, シリカゾル, 微細構造制御, 調湿, 鮮度保持

1. はじめに

北海道では、粘土・珪藻土・ゼオライトをはじめとする多様な天然無機資源が大量に産出される¹⁾。多くが多孔質であり、原子サイズ～マイクロメートル規模の細孔をもつ。当場では、それらを活用した材料の研究開発や技術支援に取り組んでいる²⁾。札幌軟石は、火砕流の噴出物からできた溶結凝灰岩であり、明治時代から札幌市で採石される貴重な地場資源である。マイクロメートル規模の細孔に起因して適度に軽く切り出しやすいことから、壁材や敷材として加工・販売されている。その端材の有効活用の要望がある。

調湿材料とは、湿度が上がると吸湿し、乾燥すると放湿する機能をもつ材料である。そのなかで、多孔質無機材料は、相対湿度50～70%に制御された快適な居住空間を提供できる建材の原料として多く用いられている³⁻⁵⁾。調湿機能が高い多孔質無機材料の探索・合成⁶⁻⁹⁾と、それらを用いた建材の製造技術、すなわち、粘土との配合や焼成温度の最適化などに関する研究が多く報告されている⁸⁻¹⁰⁾。一方、近年、相対湿度70～95%の高湿度域で調湿機能を発現する材料への要望が増えている。MA包装による青果物の鮮度保持では¹¹⁾、結露の抑制によりカビや腐敗を発生させないと同時に、高湿度下で青果物の潤いを保たせる材料が求められている。ある電気設備の絶縁不良による事故防止では、水蒸気を吸着した後、高湿度でも脱着し自ら再生する材料が求められている。

本研究では、道産天然無機資源である札幌軟石の有効活用と高湿度域調湿材料の開発を目的とした。札幌軟石のキャラクター化に続き、主に青果物の鮮度保持への適用を想定し、3℃、相対湿度90%で調湿機能を発現する材料の設計・探索・試作を行った。

2. 実験方法

2.1 札幌軟石のキャラクター化

札幌軟石（辻石材工業株式会社製）の破砕物（4～8 mm）について、蛍光X線分析（XRF）による化学組成の測定、X線回折（XRD）による結晶相の同定、走査型電子顕微鏡（SEM）による微細構造観察を行った。多孔特性の評価として、窒素ガス吸着法による細孔径分布・ピーク細孔径・細孔容積（いずれもGCMC法）・比表面積（BETと α_s 法）の測定、水中アルキメデス法による気孔率の測定を行った。調湿機能を発現する相対湿度は、水蒸気吸着法（測定温度3℃）により吸着等温線を作成した後、その曲線の平均変化率が最大となる相対圧から求めた。

2.2 高湿度域調湿材料の設計

合成シリカゲル（富士シリシア化学株式会社製CARiACT Q10/30/50）について、2.1節で述べた手法により、ピーク細孔径と、調湿機能を発現する相対湿度を求めた。それらをケルビン式に代入し、検量線を作成することで、開発する材料がもつべき細孔径を算出した。

2.3 高湿度域調湿材料の探索

既存の天然物として、稚内層珪質頁岩（有限会社稚内グリーンファクトリー製）・珪藻土（北海道ロクシナイ地方で採取したもの）・活性炭（和光純薬工業株式会社製）、合成物として、A型シリカゲル（株式会社東海化学工業所製）・B型シリカゲル（富士シリシア化学株式会社製）・モレキュラーシーブ3A（信和化工株式会社製）について、2.1節で述べた手法により、ピーク細孔径を求め、水蒸気吸着等温線を作成した。

事業名：経常研究

課題名：高湿度域調湿材料の開発（平成28～29年度）

2.4 高湿度域調湿材料の試作

2.1節で述べた札幌軟石を110℃で24h乾燥し、図1のように組んだデシケータ内のピーカーに設置した。真空ポンプでゲージ圧-0.1MPa以下に脱気した後、試料0.1gにつきシリカゾル（株式会社ADEKA製アデライトAT-30、日産化学工業株式会社製スノーテックスST-XL/ZL）10mlを分液漏斗を用いて注入した。さらに10min脱気した後、常温で24h乾燥させることで、札幌軟石の細孔にシリカゾルを含浸・析出させた試料を作製した。得られた試料について、2.1節で述べた手法により、細孔径分布・ピーク細孔径・細孔容積・比表面積を求め、水蒸気吸着等温線を作成し、さらに調湿機能を発現する相対湿度を求めた。

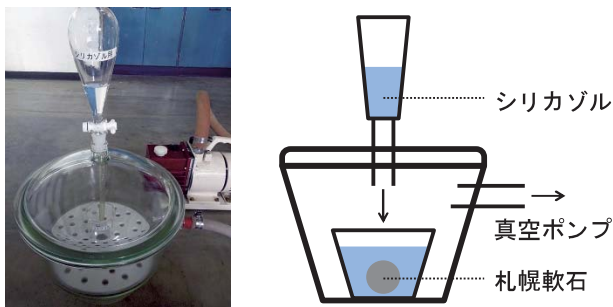


図1 札幌軟石の細孔にシリカゾルを含浸・析出させる装置の概観

3. 結果と考察

3.1 札幌軟石のキャラクターション

図2に札幌軟石の概観を示す。割石という名称で購入できる長軸が8cm程度の端材（図2(a)）は、ジョークラッシャーとロールクラッシャーにより容易に破碎することができた。破碎物を振動篩にかけ、4mmの篩上8mmの篩下を回収したもの（図2(b)）を実験に用いた。



図2 札幌軟石の概観

(a)割石, (b)破碎物 (4~8mm)

表1に化学組成を、図3にXRDパターンを示す。表1より、大部分がSiO₂, Al₂O₃（それぞれ74.3, 13.4mass%, 合計87.7mass%）で、少量のNa₂O, K₂O, Fe₂O₃, CaO（それぞれ4.3, 3.0, 2.2, 1.8mass%, 合計11.3mass%）を含むことがわかった。図3より、結晶相は長石と石英と同定され、2θ=20°付近の盛り上がりからガラス相も含むことがわかっ

た。札幌軟石は一般的な火山噴出物であるといえる。

図4に微細構造を示す。マイクロメートル規模の細孔が無数にあることが確認できた。窒素ガス吸着法では直径20~100nmでも細孔が見られたが（ピーク細孔径・細孔容積と合わせて3.4節で述べる）水蒸気吸着等温線は立ち上がらなかった。BET比表面積は2m²/g、気孔率は39%であった。

表1 札幌軟石の化学組成 (mass%)

F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
0.1	4.3	0.3	13.4	74.3	0.0	0.0
Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO
0.0	3.0	1.8	0.2	0.1	2.2	0.0
As ₂ O ₃	Rb ₂ O	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	

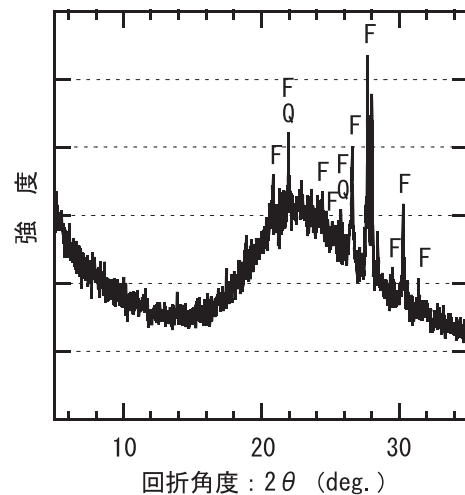


図3 札幌軟石のXRDパターン (F:長石, Q:石英)

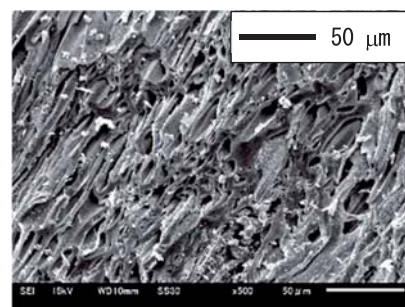


図4 札幌軟石の微細構造

3.2 高湿度域調湿材料の設計

多孔質無機材料が調湿機能を発現する相対湿度と、その材料がもつ細孔径の関係はケルビン式で表される¹²⁾。

$$\ln(P') = -2\gamma V_m \cos \theta / RT(D_p/2) \dots(1)$$

P' : 調湿機能を発現する相対湿度 (=相対圧)

γ : 水の表面張力

V_m : 水のモル体積

θ : 水と固体の接触角

R : 気体定数

T : 絶対温度

D_p : その材料がもつ細孔径 (ピーク細孔径)

(1)式を変形すると,

$$D_p = (\text{定数}) \times -(1/\ln(P')) \dots(2)$$

となる。細孔径が制御された3種類の合成シリカゲルの D_p と P' (表2) を(2)式に適用し、プロットすると直線になった(図5)。この直線(検量線)から $P' = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9$ となる D_p を算出すると、それぞれ3.1, 3.4, 4.0, 5.2, 8.7 nmと求めることができた。この結果は、従来の多孔質無機材料が相対湿度50~70%に制御するものであり³⁻⁵⁾、2~5 nmの細孔を多くもつこと⁶⁻⁹⁾に一致する。そして、本研究で開発する、相対湿度90%で調湿機能を発現する材料がもつべき細孔径は $D_p = 8.7\text{nm}$ であることが明らかになった。

表2 合成シリカゲルの D_p と P'

	D_p (nm)	P'
CARiACT Q10	10.6	0.917
CARiACT Q30	30.9	0.978
CARiACT Q50	41.3	0.981

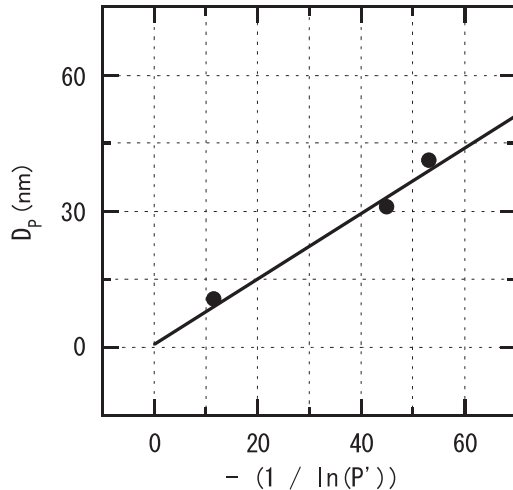


図5 合成シリカゲルを用いて作成した検量線

3.3 高湿度域調湿材料の探索

図6に既存の天然物と合成物の D_p と水蒸気吸着等温線を示す。いずれも $D_p = 8.7\text{nm}$ をもち、 $P' = 0.9$ にもならないことが確認できた。既存の材料では高湿度域で調湿機能を発現しないことから、簡便な手法による新たな材料の開発を試みた。

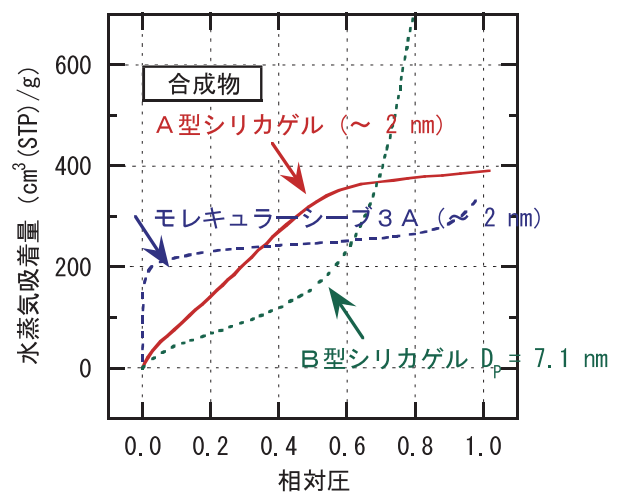
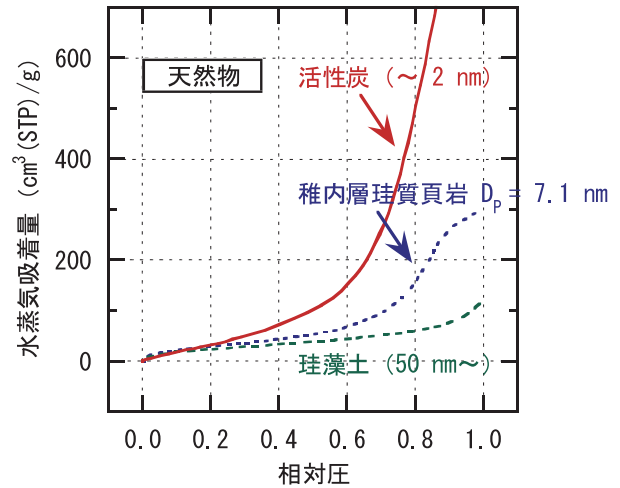


図6 既存の天然物と合成物の D_p と水蒸気吸着等温線
括弧内の数字は一般的に知られている D_p の範囲

3.4 高湿度域調湿材料の試作

合成シリカゲルの細孔にシリカゾルを含浸・析出させた、バイモーダル細孔構造をもつシリカの作製についての報告がある¹³⁾。この材料では、界面活性剤などを用いることなく、含浸・析出のみという簡便な手法によりシリカゲルの50nmの細孔の内壁に5 nmのシリカゾルの粒子からなる細孔が形成されている。この手法を本研究にも応用し、調湿材料としては大きな札幌軟石のマイクロメートル規模の細孔に、ナノメートル規模のシリカゾルを含浸・析出させることで、 $D_p = 8.7\text{nm}$ そして $P' = 0.9$ となる材料の作製を試みた。

図7に札幌軟石と、札幌軟石の細孔に粒径10/50/100nmのシリカゾルを含浸・析出させた試料の細孔径分布を示す。表3にはそれらの D_p ・細孔容積・BET比表面積を示す。得られた試料では、シリカゾルの粒径に応じて細孔径分布と D_p が異なる細孔が形成することがわかった。札幌軟石より比表面積が増加することからも推察できる。一方、札幌軟石がもつ20~100nmの細孔 ($D_p = 44.9\text{nm}$) が減少あるいは見られなくなったことから、そこにシリカゾルが含浸・析出した可

能性がある。しかし、細孔容積は逆に増加している。これについては、比表面積の解析に α_s 法を用いることで(表4)、札幌軟石がもつ20~100nmの細孔(マイクロメートル規模の細孔を含む)の内部に加え、外部にも新たな細孔が形成するためであると推察できる(図8)。

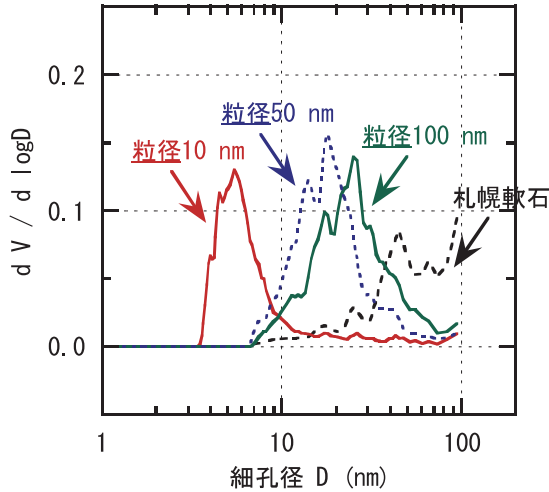


図7 札幌軟石と、札幌軟石の細孔に異なる粒径のシリカゾルを含浸・析出させた試料の細孔径分布

表3 D_p ・細孔容積・BET比表面積

	D_p (nm)	細孔容積 (cm^3/g)	比表面積 (m^2/g)
札幌軟石	44.9	0.037	2
+ 10nm	5.4	0.040	31
+ 50nm	18.0	0.061	13
+ 100nm	26.2	0.059	9

表4 α_s 法で解析した比表面積

	合計 (m^2/g)	内部 (m^2/g)	外部 (m^2/g)
+ 10nm	31	30 (97%)	1 (3%)
+ 50nm	13	9 (69%)	4 (31%)
+ 100nm	9	2 (22%)	7 (78%)

α_s 法：細孔内部と外部を個別に求めることができる比表面積の解析方法

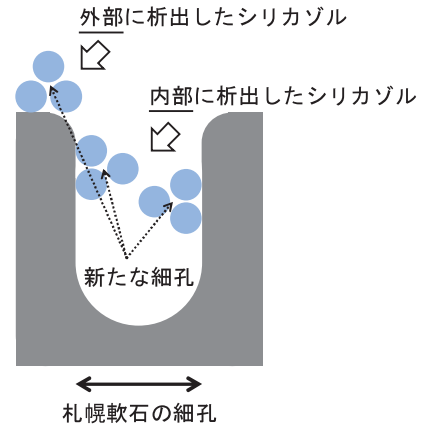


図8 得られた試料のイメージ

図7と表3より、粒径10~50nmの間のシリカゾルを用いたとき $D_p = 8.7\text{nm}$ となる材料が得られると推察できる。その際にはシリカゾルが特注となる。実用化の観点では好ましくないことから、粒径10nmと50nmのシリカゾルを混合して用いることとした。

粒径10nmと50nmのシリカゾルを体積比5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9で混合した場合、得られた試料の D_p は、それぞれ7.1, 7.1, 7.1, 9.0, 10.1nmであった。したがって、体積比2:8で混合した場合に $D_p = 8.7\text{nm}$ に近い材料 ($D_p = 9.0\text{nm}$) を作製することができた。図9に細孔径分布を示す。

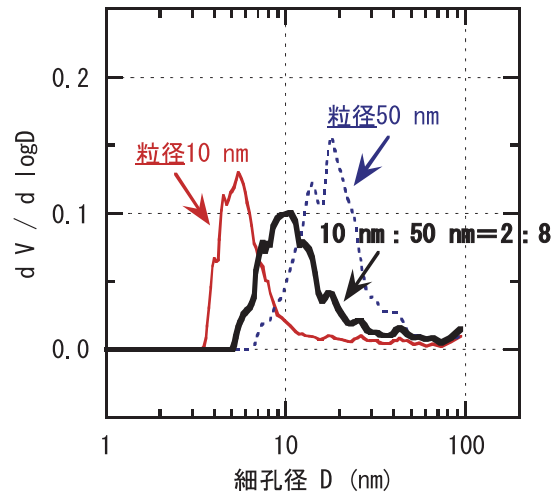


図9 粒径10nmと50nmのシリカゾルを体積比2:8で混合した場合に得られた試料の細孔径分布

図10に水蒸気吸着等温線と P' を示す。既存の材料とは異なり相対圧0.8から曲線が立ち上がり、0.9付近 ($P' = 0.93$) で平均変化率が最大となることが確認できた。細孔容積は $0.047\text{cm}^3/\text{g}$ 、比表面積はBET法、 α_s 法ともに $17\text{m}^2/\text{g}$ 、内部面積は $15\text{m}^2/\text{g}$ で88%、外部面積は $2\text{m}^2/\text{g}$ で12%であった。

含浸・析出の操作を3回繰り返した試料では、細孔容積は $0.059\text{cm}^3/\text{g}$ 、比表面積はBET法、 α_s 法ともに $22\text{m}^2/\text{g}$ 、内部

面積は20m²/gで91%，外部面積は2m²/gで9%であった。含浸・析出の操作が1回の場合と3回繰り返した場合では、相対圧0.9における水蒸気吸着量は34→54cm³(STP)/gに増加した。したがって、さらなる実験条件の最適化により、水蒸気吸着量も増加できるものと期待している。

興味深い結果として、先に述べた既報¹³⁾では含浸・析出させた後、600℃で焼成するのに対し、本研究では常温で24h乾燥させるだけで札幌軟石とシリカゾルの密着性が高い試料が得られた。試料を蒸留水中で10min超音波洗浄し、さらに蒸留水を用いて2.4節の操作を行った試料でも、細孔径分布にも水蒸気吸着等温線にも顕著な変化が見られなかった。析出したシリカゾルが札幌軟石の表面と結合していると考えられる。当場では、同じく天然無機資源である稚内層珪質頁岩に、Ca成分とAl成分そしてシリカゾルを混合した後、成形することで、非焼成でも焼成体相当に硬化することを見出している¹⁴⁾。これらは、近年、ジオポリマーという名称で注目され¹⁵⁾、Ca・Al・Siなど岩石由来の成分とアルカリが反応することで重合し硬化する現象であると推察できる。しかし、詳細の解明にはさらなる実験が必要である。

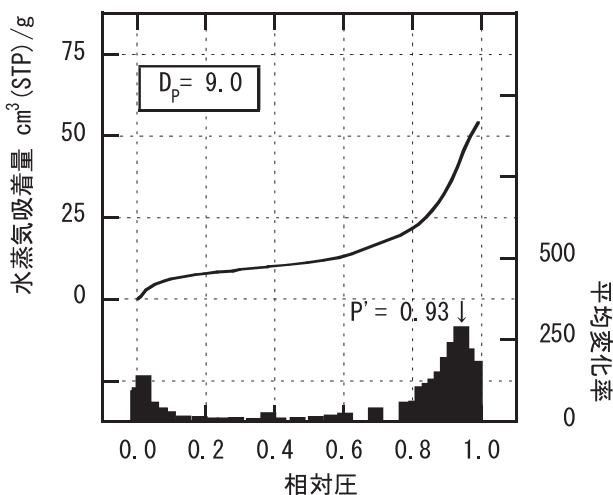


図10 水蒸気吸着等温線とP'

粒径10nmと50nmのシリカゾルを体積比2：8で混合した場合に得られた試料

天然物はブロードな細孔径分布をもつため、8.7nmの細孔をもつものは少なくない。また、細孔を精密に制御した合成物の合成方法も数多く報告されている。しかし、天然物を原料に8.7nmをピーク細孔径にもつ材料の開発と、その材料を高湿度域での調湿に活用しようという発想はオリジナルであると考えている。なお、当場では細孔を精密に制御した合成物で高湿度域での調湿（青果物の鮮度保持）を試みる研究開発にも取り組んでいる^{16,17)}。

4. まとめ

道産天然無機資源である札幌軟石の有効活用と高湿度域調湿材料の開発を目的とし、札幌軟石のキャラクターゼーションと高湿度域調湿材料の設計・探索・試作を行った結果、以下のことがわかった。

- ・3℃、相対湿度90%（≒相対圧0.9）で調湿機能を発現する材料がもつべきピーク細孔径は8.7nmである。
- ・既存の材料では高湿度域で調湿機能を発現しない。
- ・札幌軟石の細孔に、粒径10nmと50nmのシリカゾルを体積比2：8で混合したものを含浸・析出させることで、ピーク細孔径9.0nmの材料を作製することができる。
- ・その材料の水蒸気吸着等温線は、相対圧0.8から曲線が立ち上がり、0.93で平均変化率が最大となる。

実用化には、水蒸気吸着量の増加に加え、実証試験による性能の確認と、コストや歩留まりを意識した量産試作が必要であり、今後の研究で実施する。

謝辞

本研究で使用した自動蒸気吸着量測定装置は、公益財団法人JKAの機械工業振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 日本の窯業原料，工業技術連絡会議窯業連合部会，919 PP.，(1992)
- 2) 野村隆文・執行達弘・赤澤敏之他：道産多孔質資源の利活用と高機能化製品の開発，北海道立総合研究機構工業試験場成果発表会発表要旨集，pp.30-32，(2013)
- 3) 北海道・鈴木産業株式会社：稚内層珪藻土を利用した調湿機能材料の製造法，特許第2652593号，1997-09-10
- 4) 株式会社INAX：独立行政法人産業技術総合研究所・芝崎靖雄・調湿建材及びその製造方法，特許第3368278号，2003-01-20
- 5) 地方独立行政法人北海道立総合研究機構・株式会社加賀谷ブリック：調湿内装材の製造方法，特許第5070529号，2012-11-14
- 6) 犬飼恵一・鈴木正哉：イモゴライトの可能性，セラミックス，Vol.43 No.1，pp.37-41，(2008)
- 7) 鈴木正哉・前田雅喜・犬飼恵一：高性能吸着剤ハスクレイ^(R)の開発，Synthesiology，Vol.9 No.3，pp.154-164，(2016)
- 8) 野村隆文・高田忠彦・皿井博美他：本道珪藻土の高度利用と資源評価に関する研究，平成4年度共同研究報告書

- (北海道立工業試験場・北海道立地下資源調査所), 26PP., (1993)
- 9) 福水浩史：エネルギーを使わずに湿度を調節する，セラミックス，Vol.37 No.1, pp.6-9, (2002)
 - 10) 野村隆文・執行達弘・吉田憲司他：調湿タイルの量産製造技術の開発，北海道立総合研究機構工業試験場報告，Vol.312, pp.123-127, (2013)
 - 11) 岩元睦夫・河野澄夫・岡村憲道他：青果物・花き鮮度管理ハンドブック，サイエンスフォーラム，479PP., (2004)
 - 12) 近藤精一・石川達雄・阿部郁夫：吸着の科学，丸善，223 PP., (2001)
 - 13) Yi ZHANG, Yoshiharu YONEYAMA, Noritatsu TSUBAKI：Bimodal Porous Silica Prepared by Pore-filling of Silica Sol, Journal of the Japan Petroleum Institute, Vol.46 No.5, pp.335-338, (2003)
 - 14) 執行達弘・森武士・野村隆文：焼成工程を必要としない調湿セラミックスの開発，北海道立総合研究機構工業試験場成果発表会発表要旨集，p.44, (2018)
 - 15) Joseph DAVIDOVITS：Geopolymer Chemistry and Applications, Geopolymer Institute, 644PP., (2015)
 - 16) 森武士・執行達弘・野村隆文：精密制御可能なメソメクロ孔の階層構造をもつシリカ多孔体の開発，平成29年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会講演要旨集，p.39, (2017)
 - 17) 執行達弘・森武士・野村隆文：メロンの長期輸送・貯蔵への調湿材の適用，第31回日本吸着学会研究発表会講演要旨集，p.54, (2017)