

セラミック多孔体の細孔構造とその吸放湿特性

深谷 英世 山口 知宏 山崎 達夫 伊藤 政巳

Pore Structure of Porous Ceramics and Its Hygroscopic Property

by

Hideyo FUKAYA, Tomohiro YAMAGUCHI, Tatsuo YAMAZAKI and Masami ITO

吸湿性、放湿性に優れた多孔体を製造するため多孔性原料（セピオライト、ゼオライト、クリストバル岩、珪藻土）とその焼成体の細孔特性を調べ、吸湿特性、放湿特性との関係を調べた。セピオライトは平均細孔半径が20nmと大きいため相対湿度が高い領域での吸湿特性に優れ、その平衡含湿率も高い。800℃で焼成しても細孔分布はほとんど変化しなかった。ゼオライトはLangmuir型吸着等温線を示し、ミクロポアが多いため、相対湿度が低い領域での吸湿特性に優れ、その平衡含湿率も高い。500℃で焼成した場合、ゼオライト中の水分が脱気されて吸湿特性が向上するため、未焼成物よりも平衡含湿率が高くなった。珪藻土は平均細孔半径が4～5nmで、セピオライトに比べて小さく、800℃で焼成しても細孔分布はほとんど変化しなかった。メソポアが多いため窒素の吸着等温線、平衡含湿率曲線はヒステリシスを示し、相対湿度が中～高領域での吸湿特性に優れていた。

1. まえがき

建築材料の吸放湿性は居住環境に影響する重要な性質である。吸湿性、放湿性に優れた多孔体を製造するため多孔性原料とその焼成体の細孔特性を調べ、吸湿特性、放湿特性との関係を調べた。

2. 実験方法

2.1 使用原料

多孔性原料としてセピオライト、ゼオライト、クリストバル岩、珪藻土を使用した。その化学分析値を表に示す。

セピオライトは層状構造を示すカオリン鉱物とは異なる

表 多孔性原料の化学分析値 (%)

| 化学成分 | ゼオライト | セピオライト | クリストバル岩 | 珪藻土 |
|--------------------------------|-------|--------|---------|------|
| SiO ₂ | 73.1 | 60.5 | 84.9 | 78.9 |
| Al ₂ O ₃ | 11.6 | 1.72 | 5.70 | 8.95 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.21 | 0.13 | 2.86 | 3.24 |
| TiO ₂ | 0.10 | 0.06 | 0.24 | 0.41 |
| CaO | 1.02 | 0.57 | 1.17 | 0.23 |
| MgO | 0.12 | 24.8 | 1.02 | 0.77 |
| Na ₂ O | 2.71 | 0.11 | 0.21 | 0.73 |
| K ₂ O | 3.03 | 0.36 | 0.94 | 1.84 |
| lg. loss | 7.00 | 11.8 | 2.54 | 4.73 |

り、繊維構造を示す含水マグネシウムケイ酸塩鉱物で、一次元的なトンネル構造を持ち、ゼオライトの三次元的な結晶構造とは対照的である。

板谷産ゼオライトの主な鉱物組成はモルデン沸石とクリノプチロライトである。

クリストバル岩は非晶質ケイ酸（オパールCT）と結晶質ケイ酸（クリストバライト）の中間生成物であり、トリジマイト、スメクタイトを含む。

稚内産珪藻土の主要鉱物はクリストバライト、オパールCT、 α -石英である。

2.2 細孔構造

定容法による窒素吸着により多孔性原料の吸脱着等温線を測定し、tプロット法、BJH法により比表面積、積算細孔容積、細孔分布等の細孔構造^{1) 2) 3)}を調べた。

細孔の分類はIUPACにより細孔開口部の大きさが2nm以下のものをミクロポア、2～50nmのものをメソポア、50nm以上のものをマクロポアと定義¹⁾されている。

2.3 平衡含湿率

多孔性原料を成形圧25MPaで成形後、300～1000℃で焼成し、塩飽和水溶液で一定の相対湿度（13～97%、7段階）としたデシケータに入れ、72時間放置後質量を測定した。さらに相対湿度の高いデシケータに順次移して秤量し、吸湿過程での平衡含湿率を求めた。また、相対湿度97%で恒量とした後、相対湿度の低いデシケータに順次移して秤量し、放湿過程での平衡含湿率を求めた。

2.4 吸湿特性、放湿特性

試験体を乾燥後、相対湿度97%のデシケータに入れ、質量を連続的に測定し、質量増加から吸湿特性を調べた。また相対湿度97%で恒量に達するまで放置した後、乾燥シリカゲルを入れたデシケータに移し、同様に質量減少から放湿特性を調べた。

3. 実験結果及び考察

3.1 結晶構造への加熱による影響

セピオライトはX線回折から350~400°CでセピオライトI(JCPDS13-0595)からセピオライトII(JCPDS26-1227)に転移するが、IIも800°Cで消失し、エンスタタイトが生成する。TG-DTAから821°Cにエンスタタイトの生成による発熱ピークが認められた。

ゼオライトは熱的に比較的安定で、X線回折から700°Cまでは構造変化は認められないが、800°Cでは回折線に変化が認められ、900°Cでは結晶構造が破壊された。

クリストバル岩は500°C以上で回折線に変化が認められ、クリストバルライトの結晶性が増した。

珪藻土は800°C加熱でも回折線には大きな変化は認められず、1000°C加熱でクリストバルライトの結晶性が増した。クリストバル岩に比べて熱的に安定と考えられる。

3.2 細孔構造への加熱による影響

3.2.1 吸脱着等温線

低温下での物理吸着では、吸着ガス量は相対圧により変化する。吸着ガス量と相対圧との関係を示すものが吸脱着等温線である。相対圧を低い方から変化させて吸着ガス量を測定したものが吸着等温線、相対圧を高い方から変化させて吸着ガス量を測定したものが脱着等温線である。吸脱着等温線の形から、ある程度の細孔構造の推定が可能である。吸着ガス量は吸着等温線よりも脱着等温線の方が大きな値を示す。

ゼオライト、珪藻土、クリストバル岩の150°C、800°C加熱物の吸脱着等温線を図1と図2に示す。図1からゼオライトは相対圧の低い領域でも吸着ガス量が多く、相対圧が高くなっても変化が少ない。これはLangmuir型吸着等温線であり、マイクロポアが多いためと考えられる。珪藻土は吸着等温線と脱着等温線が中圧部で一致せず、インクボトル形のメソポアの存在を示唆している⁵⁾。

図2から珪藻土、クリストバル岩の吸脱着等温線は加熱による影響が少ないが、ゼオライトは加熱による影響が大きく、800°C加熱でマイクロポアが減少したと考えられる。セピオライトの150°C、800°C加熱物の吸脱着等温線を図3に示す。セピオライトは相対圧の高い領域で吸着量が急増するシリカゲルB型に近い吸着等温線を示す。相対圧の低い領域での吸着量も多く、マイクロポアが多いと考えられるが、加熱により吸着量が減少した。

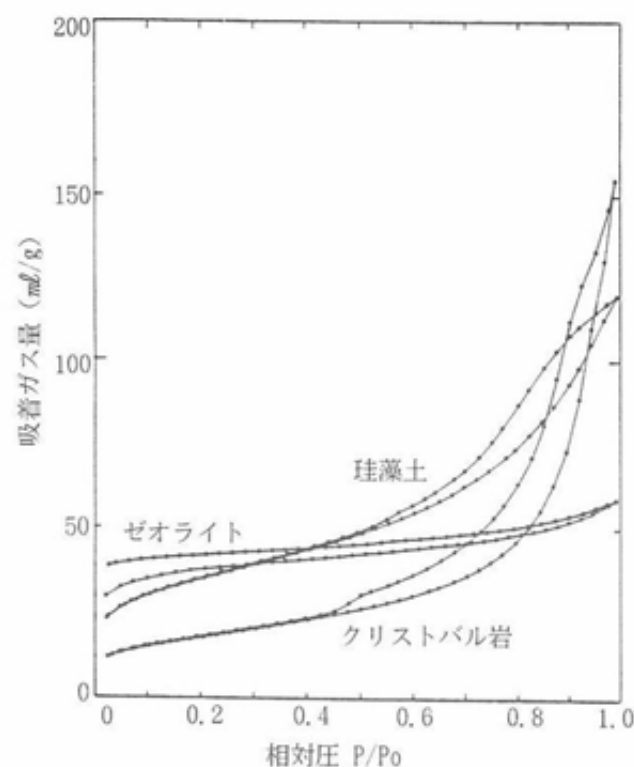


図1 吸脱着等温線 (150°C加熱)

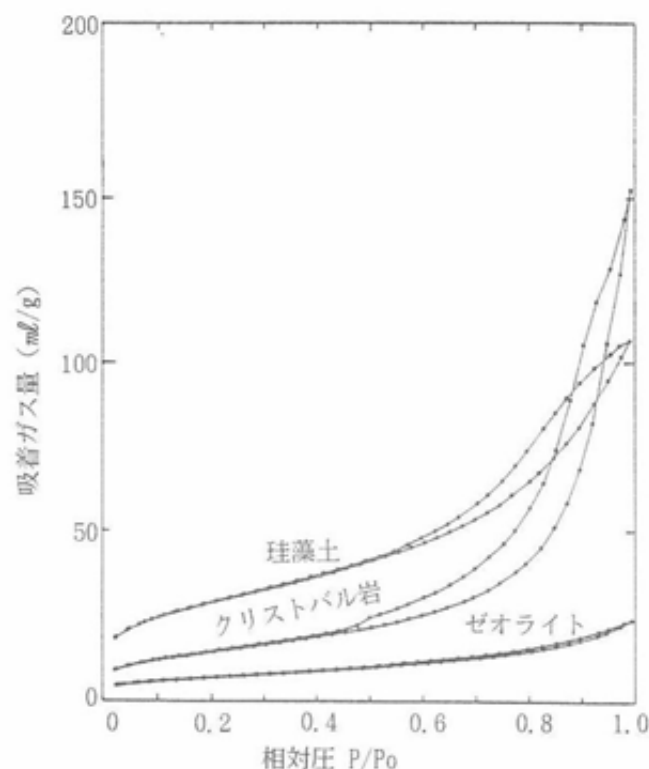


図2 吸脱着等温線 (800°C加熱)

3.2.2 比表面積

セピオライトは比表面積が $218 \text{ m}^2/\text{g}$ と最も大きな値を示した。加熱により 700°C で $127 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 800°C で $83 \text{ m}^2/\text{g}$ と比表面積は減少するが、 1000°C でも $49 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きな比表面積を保っている。

ゼオライトは 150°C 加熱により、比表面積が $36 \text{ m}^2/\text{g}$ から $123 \text{ m}^2/\text{g}$ へと増加した。これはマイクロポア比表面積が $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ から $100 \text{ m}^2/\text{g}$ へと大幅に増加したためであり、マイクロポア表面の吸着成分の揮散、表面活性化等の寄与が考えられる。しかし、 500°C 加熱では $44 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 800°C では $25 \text{ m}^2/\text{g}$ へと比表面積は減少した。

稚内珪藻土は 150°C 加熱で $123 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きな比表面積を示し、他の珪藻土と比較して比表面積が大きい。吸脱着等温線中で中圧部のヒステリシスが大きいことから明かなようにメソポアが多く、メソポア比表面積が $103 \text{ m}^2/\text{g}$ に対してマイクロポア比表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ と少ない。 800°C 加熱の比表面積は $103 \text{ m}^2/\text{g}$ で、セピオライトの $83 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも大きい。しかし、 1000°C では $24 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、セピオライトの $49 \text{ m}^2/\text{g}$ よりも小さくなった。

クリストバル岩の比表面積は 150°C 加熱で $63 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 800°C 加熱で $52 \text{ m}^2/\text{g}$ あり、加熱による影響が比較的少ない。

3.2.3 細孔容積

ゼオライトの細孔容積は 150°C で 0.21 ml/g 、 800°C では 0.04 ml/g となり、加熱により大きく減少した。

珪藻土の細孔容積は 150°C で 0.19 ml/g 、 800°C で 0.17

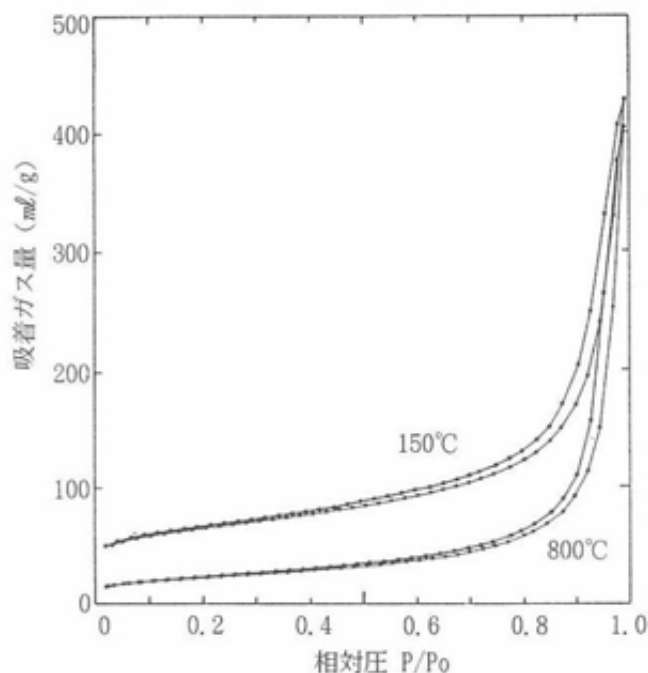


図3 セピオライトの吸脱着等温線

ml/g 、クリストバル岩の細孔容積は 150°C 、 800°C でいずれも 0.24 ml/g 、セピオライトの細孔容積は 150°C で 0.62 ml/g 、 800°C で 0.63 ml/g 、 900°C で 0.60 ml/g であり、いずれも加熱による影響はほとんど無かった。

セピオライト、ゼオライト、珪藻土、クリストバル岩の 800°C 加熱物の積算細孔容積を図4に示す。積算細孔容積はゼオライト、珪藻土、クリストバル岩、セピオライトの順に大きくなり、セピオライトは他の3倍以上も大きく、シリカゲルB形の 0.87 ml/g に近い大きさであった。セピオライトの積算細孔容積は細孔半径 10 nm 以上で急増し、珪藻土、クリストバル岩よりも大きな細孔が多いと考えられる。珪藻土の 800°C 加熱物の比表面積はセピオライトよりも大きい。しかし、細孔が小さいため積算細孔容積は小さくなったと考えられる。

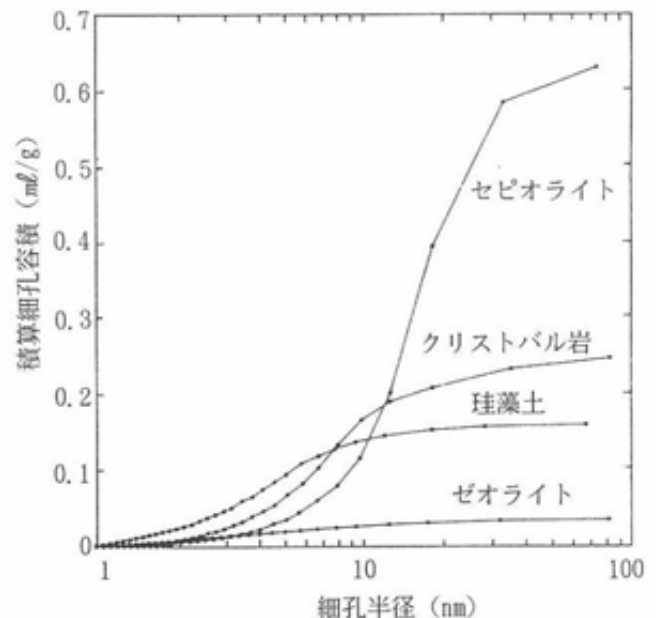


図4 積算細孔容積 (800°C 加熱)

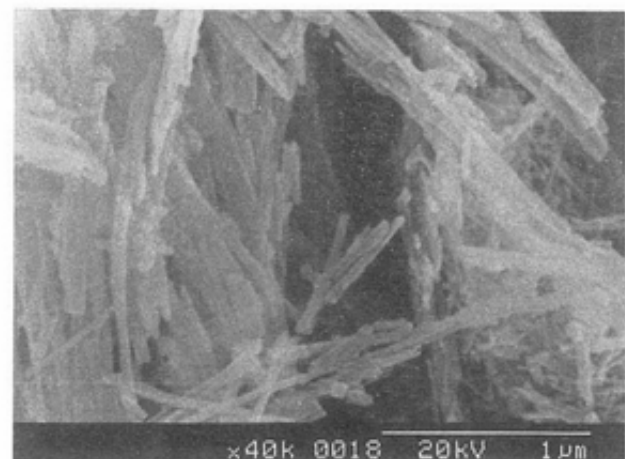


写真 セピオライト ($\times 40000$)

3.2.4 細孔分布

セピオライトのSEM観察結果を写真に示す。セピオライトは直径が $0.04\sim 0.05\mu\text{m}$ の繊維状粘土鉱物であり、これらの繊維の重なりあいにより繊維の直径とほぼ同じ大きさの孔ができる。800~1000°C焼成では、繊維の径がわずかに細くなってはいるが、基本的な繊維構造には変化が認められない。しかし、1200°C焼成では直径 $1\mu\text{m}$ 前後の柱状結晶の生成が認められた。

図5に150、700、800、900°Cで熱処理したセピオライトの細孔分布曲線を示す。細孔半径20nm付近にピークがあり、加熱により細孔半径、細孔容積はほとんど変化しなかった。

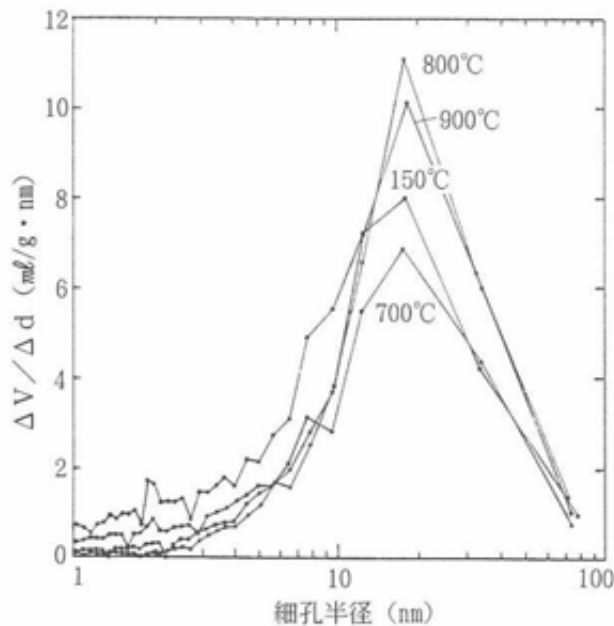


図5 セピオライトの細孔分布

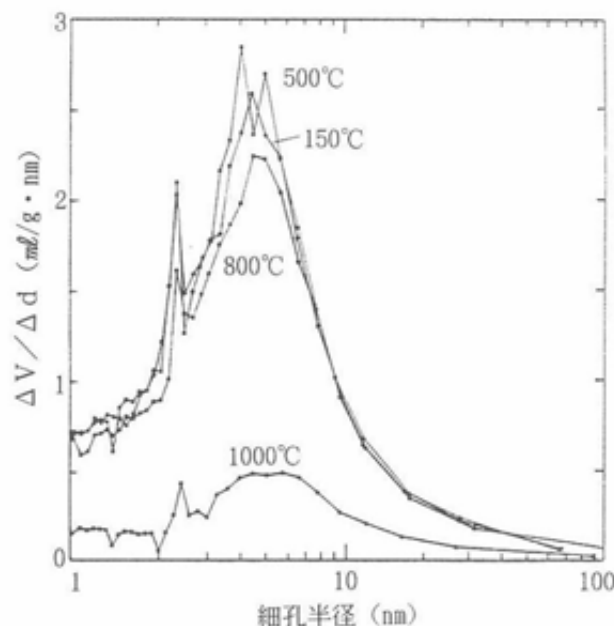


図6 珪藻土の細孔分布

図6に150、500、800、1000°Cで熱処理した珪藻土の細孔分布曲線を示す。細孔半径4~5nm付近にピークがあり、セピオライトよりも細孔半径が小さい。細孔半径は加熱してもほとんど変化しなかった。細孔容積は800°C加熱までは変化しなかったが、1000°C加熱では大きく減少した。

クリストバル岩は細孔半径7~10nm付近にピークがあり、珪藻土よりも大きく、セピオライトよりも小さい。

3.3 平衡含湿率

セピオライト、ゼオライト、珪藻土の800°C焼成物の平衡含湿率曲線を図7~9に示す。

セピオライトの未焼成物はマイクロポアが多いため、相対湿度の低い領域での平衡含湿率は高いが、500°C以上ではマイクロポアが減少するため平衡含湿率は低くなった。しかし、セピオライトの細孔半径は20nmと大きいので800°C焼成体でも相対湿度の高い領域での平衡含湿率は高くなった。

ゼオライトはマイクロポアが多いため、相対湿度が低い領域での吸湿特性に優れ、平衡含湿率が高い。500°C加熱でゼオライト中に含まれている水分が完全に脱気されて吸湿特性が向上し、未焼成物よりも平衡含湿率が高くなった。また、平衡含湿率曲線は相対湿度の低い領域で吸湿過程よりも放湿過程の平衡含湿率が高くなり、吸着した水分が放湿し難いと考えられる。

珪藻土の平衡含湿率曲線は吸脱着等温線と同様なヒステリシスを示した。メソポアが多いため、相対湿度が中~高領域での吸湿特性に優れていた。また、未焼成物、500、800°Cの平衡含湿率曲線がほぼ同じで、加熱による影響が少なかった。

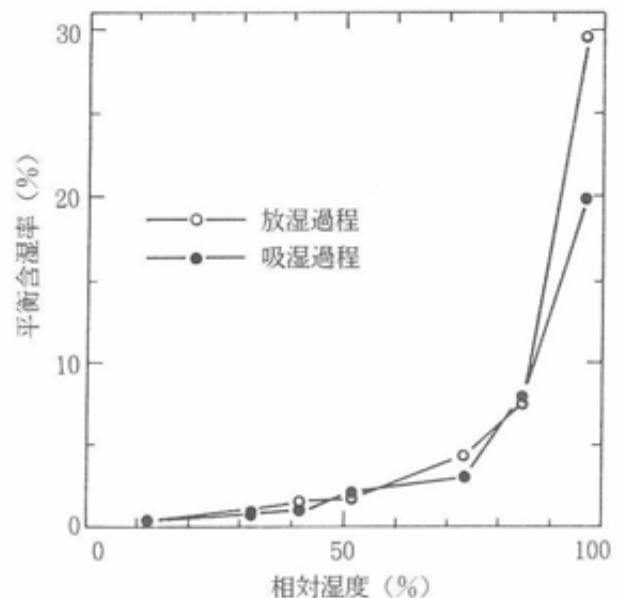


図7 セピオライトの平衡含湿率曲線(800°C加熱)

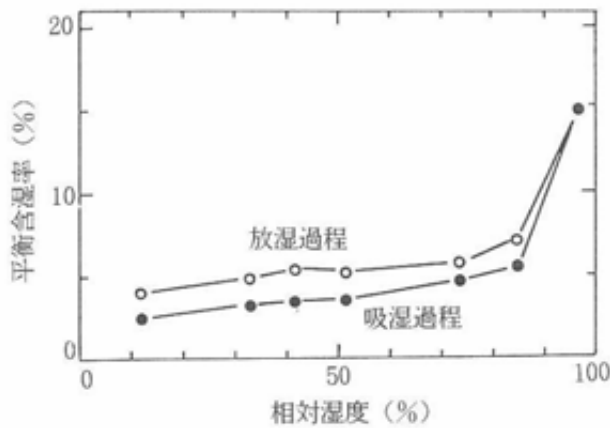


図8 ゼオライトの平衡含湿率曲線 (800°C加熱)

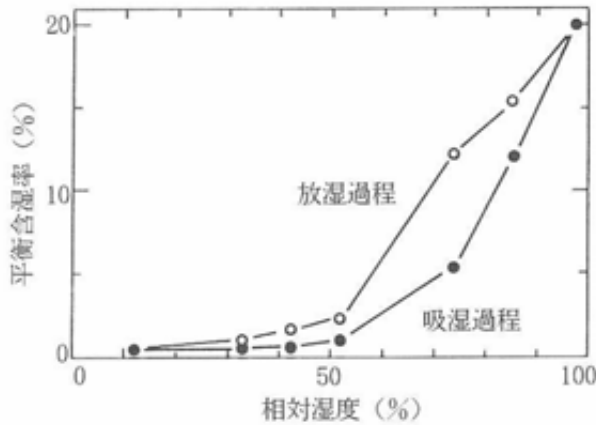


図9 珪藻土の平衡含湿率曲線 (800°C加熱)

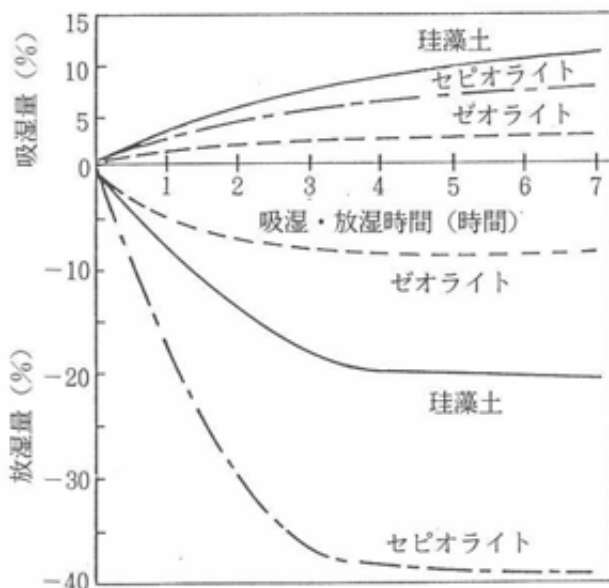


図10 吸湿特性、放湿特性

3.4 吸湿特性、放湿特性

図10にセピオライト、ゼオライトの吸湿特性、放湿特性を示す。ゼオライトの吸湿量は7時間後で2.8%となり、15.5%で平衡となった。セピオライトの吸湿量は7時間後で7.9%となり、40.1%で平衡となった。珪藻土の吸湿量は7時間後で11.9%となり、20.7%で平衡となった。細孔容積が最も大きなセピオライトが、最も大きな平衡吸湿量を示したが、吸湿速度はメソポアの多い珪藻土が最大となった。

放湿量は5~6時間ではほぼ一定となった。セピオライトと珪藻土が平衡吸湿量のほぼ全量を放湿するのに対して、ゼオライトは平衡吸湿量の約半分を放湿しただけであり、水分が強く吸着していると考えられる。

4. まとめ

- (1) ゼオライトはマイクロポアが多く、相対湿度が低い領域での吸湿特性に優れていた。
- (2) 珪藻土は平均細孔半径が4~5 nmで、メソポアが多く、相対湿度が中~高領域での吸湿特性に優れていた。
- (3) セピオライトは平均細孔半径が20nmと大きく、相対湿度が高い領域での吸湿特性に優れていた。
- (4) クリストバル岩は平均細孔半径が7~10nmで、珪藻土とセピオライトの中間的な大きさであった。

謝 辞

稚内珪藻土を提供して頂いた北海道立工業試験場の高田忠彦氏に感謝致します。

文 献

- 1) 後藤誠史, 大門正機, 近藤連一, 多孔材料, 近藤連一編, 技報堂 (1973) pp.45~52.
- 2) 後藤誠史, 粘土科学, 24, 1~12 (1984)
- 3) 慶伊富長, 吸着, 共立出版 (1965) pp.117~130.
- 4) IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry, Pure Appl. Chem., 31, 578 (1972).
- 5) 直野博光, 多孔性セラミックスの開発と応用, 服部信, 山中昭司監修, シーエムシー (1991) pp.10~24.