

# 多孔質セラミックスの合成と評価

深澤 正芳 前田 雅喜\*

Synthesis and Characterization of Porous Ceramics

by

Masayoshi FUKAZAWA and Masaki MAEDA

合成カオリナイトを出発原料とした多孔質セラミックスを選択溶解法により合成し、自律的調湿材料としての特性を評価した。合成カオリナイトは850~1150℃で24時間か焼し、非晶質シリカと $\gamma$ -アルミナに分相させた後、水酸化カリウム水溶液で非晶質シリカを選択的に溶解して多孔質セラミック粉体を得た。出発原料や850℃か焼物を選択溶解処理した場合には比表面積は増加しなかったが、か焼温度950℃以上では比表面積が増加し、か焼温度1050℃で最大となった。選択溶解処理では水酸化カリウム濃度も影響し、1050℃か焼物では3 mol/lのときに比表面積が最大になり、出発原料の3倍程度になった。この条件で合成した多孔質セラミック粉体は細孔半径が2 $\mu$ m程度に揃った細孔径分布を示し、相対湿度60%付近での水蒸気吸脱着等温線の傾きが大きく、水蒸気吸着量も大きいため、良好な自律的調湿材料であると考えられる。

## 1. まえがき

愛知県はタイル、れんが等の伝統的セラミック建材の主要な産地である。しかしながら他産地や他種建材との競合により現状の製品では収益性が低い。

調湿性セラミックスは省エネルギー、環境保全の面で住宅内装用建材としての応用が有益と考えられ、伝統的セラミック建材の高付加価値化の一手法として将来的に期待されている。そこで、湿度条件に応じて水蒸気を吸収、放出する性質を持つ、自律的調湿材料として有望である多孔質セラミックスを選択溶解法により合成し、その特性を評価した。

## 2. 多孔質セラミック粉体の合成

多孔質セラミック粉体の原料として合成カオリナイト(TDシリーズ)を使用した。合成カオリナイトの212 $\mu$ mふるい下を850~1150℃で24時間か焼し、非晶質シリカと $\gamma$ -アルミナに分相させた。か焼後の粉体は5倍量の1~4 mol/l水酸化カリウム水溶液とともにテフロン製回転式反応容器に封入し、回転溶解反応試験機を用い、90℃、50rpmで24時間反応させ、非晶質シリカを選択的に溶解した。反応後、粉体をろ別し、最初は1 mol/l水酸化カリウム水溶液で、その後蒸留水で5回洗浄し、100℃乾燥後乳鉢で解砕し、212 $\mu$ mふるい下を

回収して多孔質セラミック粉体を得た。

## 3. 多孔質セラミック粉体の評価

### 3.1 X線回折による評価

粉体の選択溶解処理前後の鉱物学的変化を調べるためCu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折分析を行った。

図1にか焼粉体のX線回折を示す。850℃では非晶質相の幅広いハローしか見られないが、950℃では $\gamma$ -アルミナの幅広いピーク(2 $\theta$ =67°付近)が出現し、カオリナイトの分相により非晶質シリカと $\gamma$ -アルミナが生成した。1050℃では非晶質、 $\gamma$ -アルミナのピーク強度が増加し、分相が更に進んだ。

図2に1 mol/l水酸化カリウムで選択溶解処理したか焼粉体のX線回折を示す。950℃以上では非晶質ピークが消失しており、非晶質シリカが選択溶解処理により溶出した。 $\gamma$ -アルミナ、ムライトは選択溶解処理の影響を受けなかった。850℃では若干の非晶質ピークが残っているが、これは非晶質シリカではなく、選択溶解処理では溶出しない何らかの非晶質相であると考えられる。

### 3.2 比表面積による評価

粉体の比表面積は比表面積自動測定装置により、窒素ガスを用いたBET法で測定した。

図3に1 mol/l水酸化カリウム選択溶解処理前後の出発原料及びか焼物の比表面積を示す。出発原料の比表

\*名古屋工業技術研究所セラミックス応用部原料技術研究室

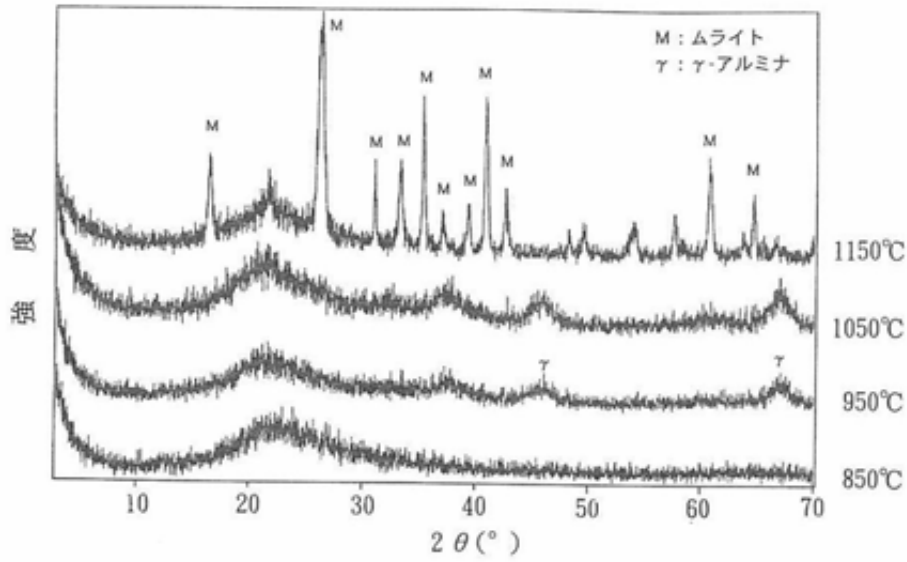


図1 か焼粉体のX線回折

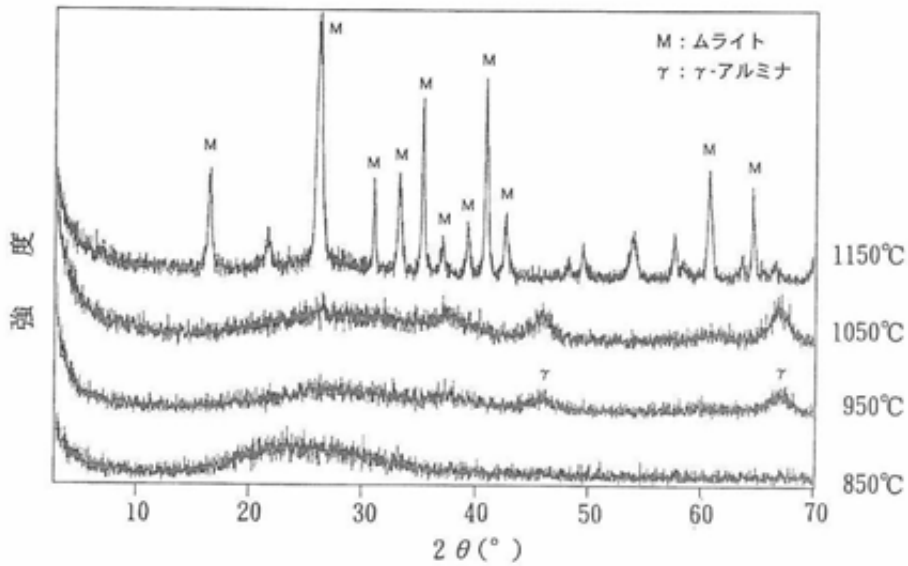


図2 KOH選択溶解処理物のX線回折

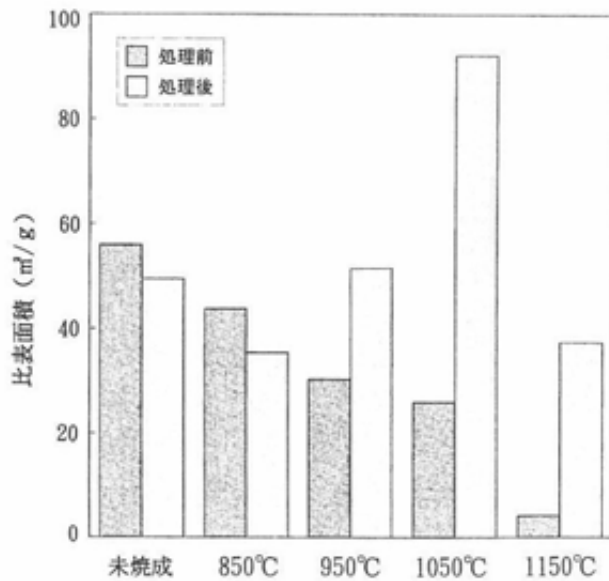


図3 選択溶解処理前後の比表面積の変化

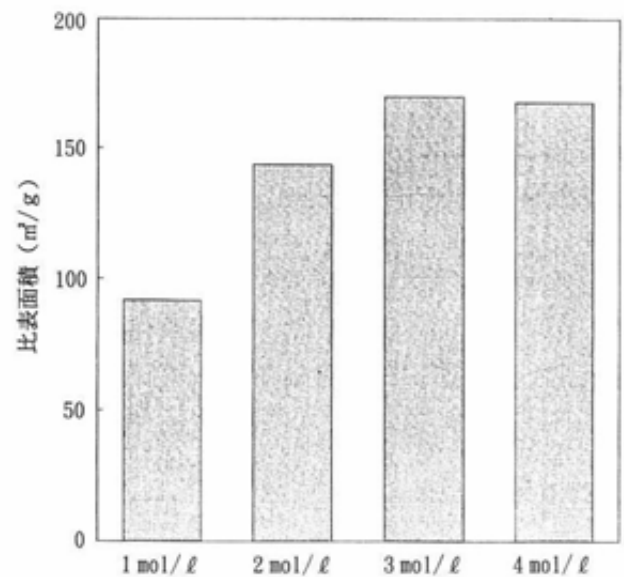


図4 KOH処理濃度による比表面積の変化

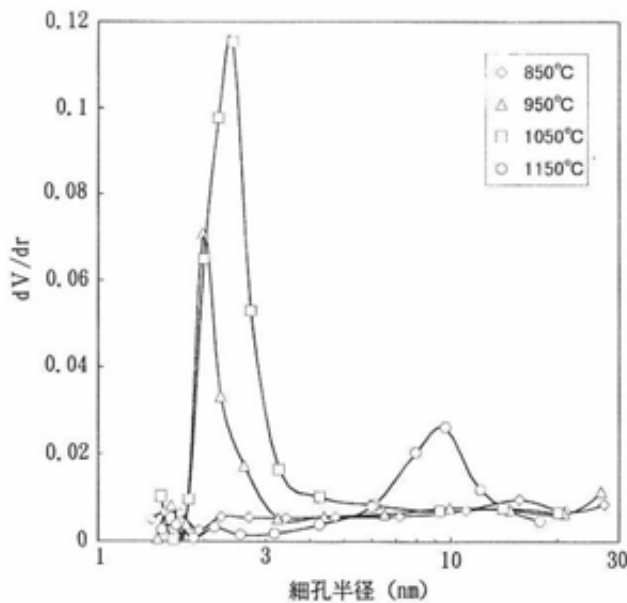


図5 選択溶解処理物の細孔径分布

面積は $56 \text{ m}^2/\text{g}$ だが、か焼温度を上げるに依り比表面積は小さくなった。選択溶解処理した場合、 $850^\circ\text{C}$ のか焼物では比表面積の増加は見られないものの、 $950^\circ\text{C}$ 以上では比表面積が増加し、 $1050^\circ\text{C}$ で最大となった。図1及び2のX線回折から判断できるように、 $850^\circ\text{C}$ のか焼温度ではカオリナイトの分相による非晶質シリカと $\gamma$ -アルミナの生成が不十分なために、選択溶解処理を行っても比表面積が増加しなかった。また、 $1150^\circ\text{C}$ では非晶質シリカと $\gamma$ -アルミナが反応してムライトが生成し、非晶質シリカの量が減少したために選択溶解処理による比表面積の増加が小さくなったと考えられる。

図4に $1050^\circ\text{C}$ でか焼した粉体を水酸化カリウム濃度を変化させて選択溶解処理した場合の比表面積変化を示す。濃度を増加させるに依り非晶質シリカの溶解が進み、比表面積が増加した。 $3 \text{ mol/l}$ 処理で $170 \text{ m}^2/\text{g}$ と最大になり、出発原料の3倍程度まで達したが、 $4 \text{ mol/l}$ 処理では下がり始めた。これは非晶質シリカが溶解し過ぎて細孔構造が壊れる選択溶解モデル<sup>1)</sup>を反映していると考えられる。

### 3.3 細孔径分布による評価

粉体の細孔径分布は比表面積自動測定装置により、窒素ガスを用いたBJH法で測定した。出発原料やか焼粉体では、細孔径 $1\sim 30 \text{ nm}$ の範囲で細孔径分布は見られなかった。

図5にか焼粉体を $1 \text{ mol/l}$ 水酸化カリウムで選択溶解処理した場合の細孔径分布を示す。 $850^\circ\text{C}$ では細孔径分布は見られなかったが、 $950^\circ\text{C}$ で細孔径 $2 \text{ nm}$ 付近をピークとした分布が現れ、 $1050^\circ\text{C}$ では最も鋭い分布を示した。しかし $1150^\circ\text{C}$ では細孔径 $9 \text{ nm}$ 付近をピークとした幅広い分布になった。

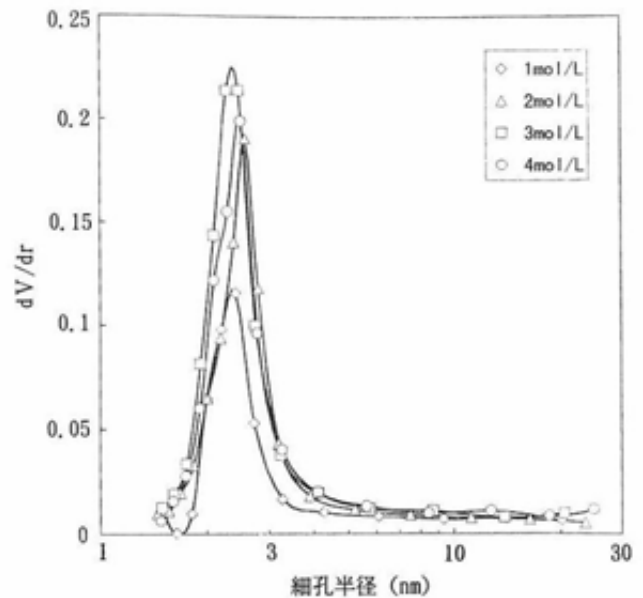


図6 KOH処理濃度による細孔径分布の変化

多孔質セラミック粉体が自律的調湿材料となるためには比表面積が大きいだけでなく、自律的調湿に必要な細孔径分布を持つ必要がある。人間に快適と言われる相対湿度範囲 $50\sim 70\%$ を作り出すために必要な細孔径は約 $2 \text{ nm}$ であり<sup>2)</sup>、 $950^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ では自律的調湿に望ましい細孔径分布が得られている。このか焼温度では分相によって生成する非晶質シリカが丁度良い大きさになっているものと推定される。しかし $1150^\circ\text{C}$ では非晶質シリカの消失や肥大化が起こったためか、処理後の細孔径は広がり、望ましい細孔径分布が得られなかった。

図6に水酸化カリウム濃度を変化させて $1050^\circ\text{C}$ か焼物を処理した場合の細孔径分布を示す。濃度を高くするに依り非晶質シリカの溶解が進むために細孔が増加し、 $3 \text{ mol/l}$ で最も大きくなった。しかし $4 \text{ mol/l}$ になると非晶質シリカの溶解が進み過ぎ、小さな細孔が崩壊し始め、小細孔径側の分布が小さくなる傾向を示した。

### 3.4 水蒸気吸着量による評価

粉体の調湿特性評価のため、吸着平衡測定装置により、 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $10\sim 95\%$ における水蒸気吸着量を測定した。

図7にか焼粉体を $1 \text{ mol/l}$ 水酸化カリウムで選択溶解処理した場合の水蒸気吸脱着等温線を示す。 $850^\circ\text{C}$ 、 $1150^\circ\text{C}$ では高湿度側で水蒸気の吸脱着が見られた。 $950^\circ\text{C}$ 、 $1050^\circ\text{C}$ では水蒸気の吸脱着によるヒステリシス曲線が得られ、 $1050^\circ\text{C}$ では水蒸気吸着量が最も大きくなり、また細孔径分布で予想された通り相対湿度 $60\%$ 付近の傾きも大きい。

図8に出発原料、 $1050^\circ\text{C}$ か焼物、および $1050^\circ\text{C}$ か焼物を水酸化カリウムで処理した場合の水蒸気吸脱着等温線を示す。 $3 \text{ mol/l}$ 処理は $1 \text{ mol/l}$ 処理よりも水蒸気吸着量が増加し、相対湿度 $60\%$ 付近の傾きも大きく、良好

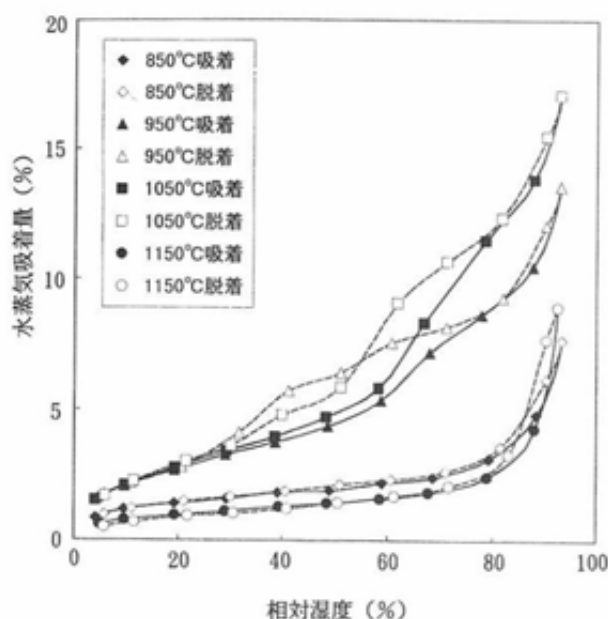


図7 選択溶解処理物の水蒸気吸脱着等温線

な自律的調湿材料であると考えられる。なお、細孔径分布の観測されなかった出発原料及びか焼物は高湿度側で吸放湿するため、自律的調湿材料ではないと考えられる。

#### 4. まとめ

- (1) 合成カオリナイトを950～1150℃でか焼することにより、非晶質シリカが生成した。1050℃でか焼した場合に最も非晶質シリカが多く、有望な自律的調湿材料の前駆体となる。
- (2) 合成カオリナイトのか焼物を選択溶解処理する場合、水酸化カリウムの最適濃度は3 mol/lであった。4 mol/l以上にすると非晶質シリカの溶出が進み過ぎて細孔が崩壊し始めた。
- (3) セラミック粉体の水蒸気吸脱着挙動は細孔径分布を反映しており、1050℃か焼物を3 mol/lの水酸化カリウムで処理したものは自律的調湿材料として最も良好な挙動を示した。

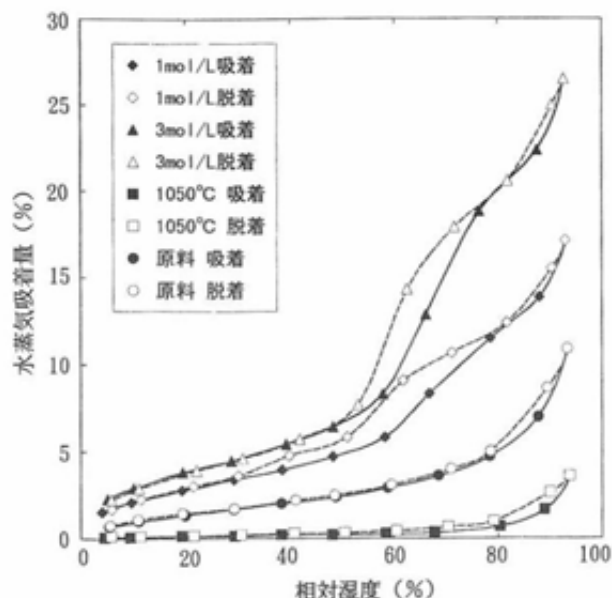


図8 選択溶解処理前後の水蒸気吸脱着等温線の変化

#### 謝 辞

選択溶解法による自律的調湿材料の合成及び評価については、通商産業省名古屋工業技術研究所セラミックス応用部原料技術研究室において行った「多孔質セラミックス原料の合成と評価」の実習に基づくもので、御指導いただいた関係各位に感謝します。

#### 文 献

- 1) 岡田 清, 秋田大学鉱山学部素材資源システム研究施設報告, 62, 49～58(1997).
- 2) 前田雅喜, 王 新江, 渡村信治, 大橋文彦, 鈴木正哉, 岡田 清, 日本セラミックス協会学術論文誌, 106, 428-431(1998).