

〈特別研究課題〉 可視光応答型光触媒のメソポア材料への
高分散化によるインテリジェンス建材創製
助成研究者 名古屋大学 鈴木 憲司



可視光応答型光触媒のメソポア材料への高分散化による インテリジェンス建材創製

鈴木 憲司
(名古屋大学)

Design of the intelligence building material by high dispersion of a visible light responding photocatalyst on the mesoporous material

Kenzi Suzuki
(Nagoya University)

Abstract:

The possibility of brownmillerite type calcium ferrite, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, as a visible light responding photocatalyst was examined. The formation of this phase was found to respond to the visible light. However, the photo-catalytic activity of calcium ferrite was low, because the specific surface area was small. The photo-catalytic activity improved sharply by distributing calcium ferrite on the porous silica. Some kinds of thin porous boards were produced by pressing the mixture of lime and xonotlite with different mixture ratios. It was found that the thin boards had both functions of humidity control and moisture permeation.

はじめに

我が国の家屋は、オイルショック以降、省エネルギー化の進行と快適性の追求により、風通しの良い伝統的家屋から高气密・高断熱性構造へと大きく変貌した。壁紙の貼り付けや塗装等で使用されるVOCs（トルエンやホルマリン等）の室内環境での充満がアレルギーの原因となるため、その除去が重要である。また、室内環境において、乾燥及び高湿状態は不快感を与えるだけでなく、健康面にも様々な影響を及ぼす。湿度40%以下の乾燥状態では、風邪などのウィルスが活性化され、

70%以上ではアレルギーの原因でもあるカビやダニが発生しやすくなると言われている。したがって、カビや微生物にとって好適な湿度環境を作らないことが重要である。今日、快適な室内環境を省エネで実現するために、①「VOCs除去」と②「調湿」の両機能を有するインテリジェンス建材の創製が強く求められている。今日、「VOCs除去」を実現するためにTiO₂光触媒が用いられるが、TiO₂光触媒の励起に380nm以下の近紫外線が有効であるため、可視光応答型光触媒への転換による可視光の効率的な利用が求められる。また、室内を快適な湿度（40～60%）に制御するためには、メソ細孔を有する多孔性物質（メソポア材料）が有効であり、備長炭、竹炭、珪藻土、シリカ鉱石、火山灰（シラス）、ほたて貝殻などの多孔質材料が商品化されている。

本研究では、国内資源として豊富な石灰や酸化鉄を出発原料とする可視光応答型光触媒及び調湿材料を作製し、基礎的な試験結果からインテリジェンス建材の製造指針を得ることを目的とする。

1. 石灰と酸化鉄を原料としたCa-Fe系複合酸化物の可視光応答型光触媒

生活環境の汚染物質であるVOCsの分解を実現するためにTiO₂光触媒が用いられるが、その励起には380nm以下の近紫外線のみが有効であるため、可視光応答型光触媒への転換による光エネルギーの効率的な利用が求められる。本研究では、酸化鉄をベースとしたカルシウムフェライト(Ca₂Fe₂O₅)を作製し、その可視光応答型光触媒への適用について評価した。

1-1. カルシウムフェライト粉末の作製

Ca-Fe系複合酸化物の平衡相図を図1-1に示す。1000℃のラインで生成物を確認すると、カルシウムフェライト（ブラウンミラライト型、Ca₂Fe₂O₅）はFe/Caモル比が50%（等モル比）のときに生成する。それよりCaOが多いときの生成物はCa₂Fe₂O₅+CaO、逆にFe₂O₃が多いときはCa₂Fe₂O₅+CaFe₂O₄（スピネル型）、Fe₂O₃がさらに多くなるとCaFe₂O₄+Fe₂O₃となる。

原料となるCaOはCa(OH)₂を電気炉によって空気雰囲気下1000℃で5時間保持して脱水、脱炭酸処理したものを用いた。得られたCaOとFe₂O₃をFe/Ca =1.0モル比となるように秤量し、遊星ボールミルによりエタノール中で300rpm、1時間の条件下で湿式粉碎・混合を行った。その後、エタノールを温熱乾燥によって除去した。混合試料はマッフル炉により空気雰囲気下で室温から昇温速度3℃/minで所定温度まで昇温し、5時間保持した後自然放冷して酸化物粉体試料を得た。焼成温度は600℃、800℃、1000℃の3パターンに設定した。焼成した試料は外気に触れないように試料瓶に入れて保存した。得られた試料のXRDパターンを図

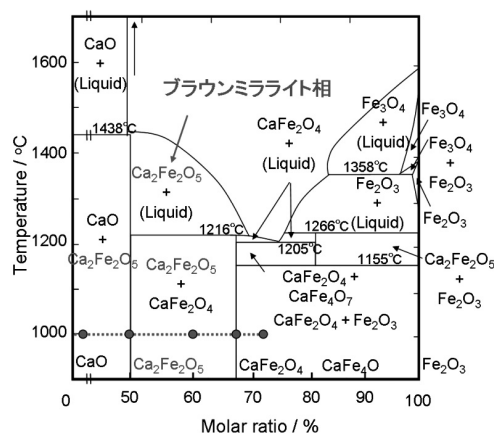


図1-1 Ca-Fe系複合酸化物の平衡相図

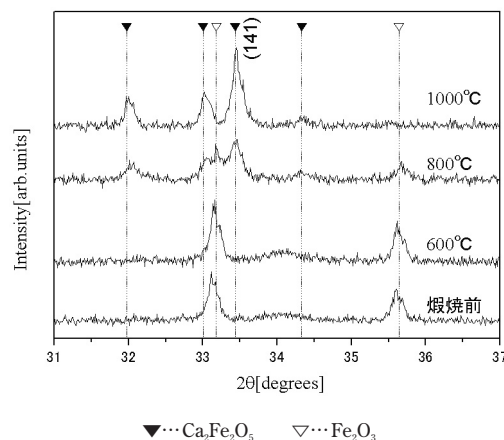


図1-2 作製した試料のXRDパターン

1-2に示す。焼成前のXRDパターンは原料である Fe_2O_3 のみであり、600℃焼成後においても変わっていない。800℃焼成後に $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成が認められるが、原料である Fe_2O_3 が僅かであるが依然として存在している。1000℃焼成でようやく $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ のみ、すなわち単相での生成が確認された。

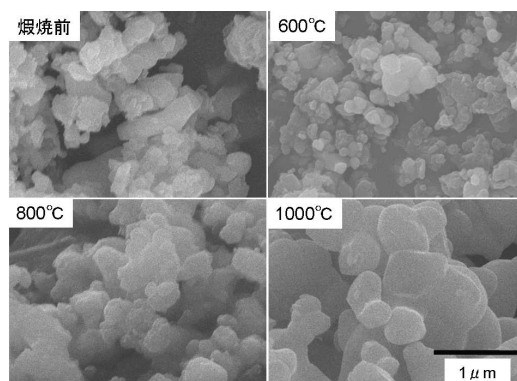


図1-3 作製した試料のSEM画像

作成した試料のSEM画像を図1-3に示す。焼成前の原料粒子はサブミクロン程度の粒子の凝集体で構成されている様子が確認できる。600℃で焼成した場合、非晶性の固体により凝集粒子が結びつき空隙が喪失した構造が認められるが、これは焼成時に生成したCaOが大気中の水蒸気と反応して微細構造が失われたためである。しかしながら、焼成前と類似した凝集構造が一部残存しており、それらの粒子径は焼成前と同じサブミクロン程度であった。これは600℃では構成粒子の粒成長や結晶成長などが起こっていないことを示唆している。焼成温度を800℃、1000℃と高めることにより、凝集体の構成粒子の外形が明確となりそれらの粒子径が増加していることが確認できる。これは800℃以上では $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ が生成するために粉末の水との反応性がなくなり、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の結晶が成長することに起因していると考えられる。その他、微細構造の特徴は、凝集構造を構成する粒子の粒径が比較的大きなものと小さな物が共存していることである。これは小粒子が互いに焼結して中粒子を構成し、さらにそれぞれが凝集体を構成することを示している。この傾向は、温度が高くなるとともに強くなり、1000℃では数 μm 程度の中粒子に1 μm 以下の小粒子が付着した構造を持つ様子が確認できる。これは $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ の生成が原料酸化物であるCaOと Fe_2O_3 のそれぞれの微粒子の固相反応に基づくために比較的小きな微粒同士から反応が進行するために、得られた凝集体の粒成長速度が原料の凝集一次粒子の粒度分布に強く依存して成長度に差異が生じるためと考えられる。

光触媒としてカルシウムフェライトを使用する際、その比表面積は重要な要素となる。各焼成温度での比表面積を表1-1に示すが、粒子径の大きさを反映して比較的小さいものであった。

表1-1 作製した試料の比表面積

焼成温度 / °C	焼成前	600	800	1000
比表面積 / m^2/g	7.0	7.7	4.8	0.8

1-2. カルシウムフェライト/シリカ複合酸化物の作製

カルシウムフェライトの高比表面積化(微粒子化)を目的として、多孔質シリカへの高分散化を試みた。テトラメトキシシラン ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS) のエタノール溶液に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を添加・混合し、室温にて12時間静置した後、さらに室温で12時間乾燥してキセロゲルを得た。キセロゲルを800℃、5時間焼成することにより $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 複合酸化物を作製した。なお、TMOS、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の混合比は1 : 0.1 : 0.1モル比とした。得られた複合酸化物の

液体窒素温度におけるN₂吸着等温線を図1-4に示すが、ラングミュア型の吸着等温線であることから、ミクロポアを多く含む多孔体であると言える。比表面積：385m²/g、平均細孔径：1.45nm、細孔容積：0.140cm³/gであった。同じ方法で作製したシリカゲルのN₂吸着等温線も図1-4と同じラングミュア型であるので、図1-4の結果はシリカゲルの微細構造が強く反映した結果と考えられる。XRD測定からはアモルファスパターンのみが観察され、Ca₂Fe₂O₅に帰属する回折線は認められなかったものの、TEM観察（図1-5）ではカルシウムフェライトと思える100nm程度の微粒子の存在が確認された。

作製した試料について可視光吸収スペクトルを測定し、次いでメチレンブルーの脱色反応の経時変化を測定することにより光触媒活性を評価した。

1-3. UV/VIS吸収スペクトル測定

UV/VIS吸収スペクトルを反射スペクトルを測定することにより求めた。なお、測定にあたりMgOをキャリブレーション用試料とした。反射スペクトルの吸収スペクトルへの変換はKubelka-Munk式（1式）を用いて行った。

$$F(R_{\infty}) = k/s = (1-R_{\infty})^2/2R_{\infty} = (1-r_{\infty})^2/2r_{\infty} \quad (1)$$

ここで、F(R_∞): Kubelka-Munk function, k: absorption coefficient, s: scattering coefficient, R_∞: reflectivity of the sufficiently thick sample, r_∞: relative reflectivity である。

図1-6にアナターゼ型TiO₂（触媒学会参照光触媒、JRC-TIO-4）、Fe₂O₃、Fe₂O₃/SiO₂複合酸化物（Fe₂O₃：SiO₂＝1：1モル比、SGF10）、Ca₂Fe₂O₅/SiO₂複合酸化物（SGCF10）、のUV/VIS吸収スペクトルを示す。アナターゼ型TiO₂の吸収スペクトルは400nm以下の近紫外域で吸収が認められ、可視光域での吸収はなかった。Fe₂O₃の吸収スペクトルは200nmから800nmの広い範囲で吸収が認められた。Ca₂Fe₂O₅の吸収スペクトルもFe₂O₃のそれとほぼ同じであった。一方、SGF10及びSGCF10の吸収スペクトルはほぼ同じで、200nmから800nmの広い範囲で吸収が認められた。

2式より[F(R_∞)hν]² vs. hνのグラフを描き、バンドギャップ（E_g）を求めた。

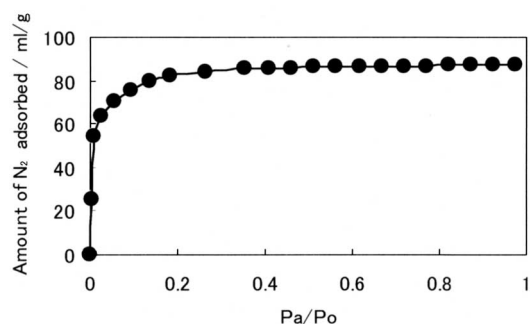


図1-4 N₂吸着等温線

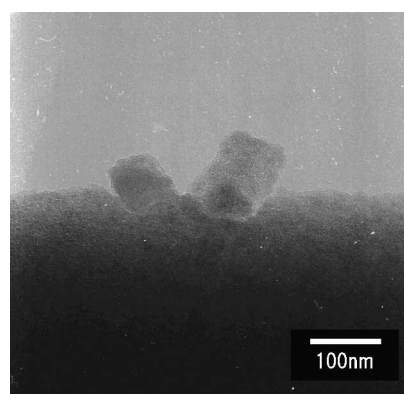


図1-5 Ca₂Fe₂O₅/SiO₂複合酸化物のTEM画像

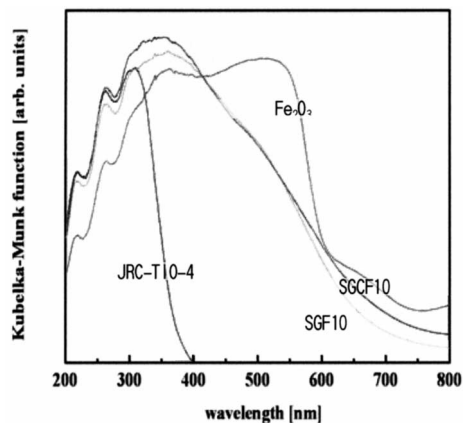


図1-6 各試料のUV/VIS吸収スペクトル

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

ここで、 $h\nu$: energy of the light, A: constant, E_g : energy gap である。

実験により得られたアナターゼ型TiO₂の吸収端及びバンドギャップは3.34eV (371nm) であった。また、Ca₂Fe₂O₅の吸収端波長は加熱温度で異なり、600℃: 577nm、800℃: 576nm、1000℃: > 600nmであった。

1-4. 光触媒活性の評価

光触媒活性は20ppmのメチレンブルー (MB) 水溶液40mlに粉末状の試料10mgを添加し、マグネチックスターラーで攪拌しながら吸着平衡に達するまで静置した後、光照射 ($\lambda \geq 400\text{nm}$) を開始し、脱色の経時変化を調べた (図1-7)。また、比較データを得るために紫外線照射による実験も行った。

図1-8に600、800、1000℃加熱で作製したCa₂Fe₂O₅を触媒とし、可視光を照射したときのMB濃度の経時変化を示す。なお、比較試料としてFe₂O₃の結果も付記した。MB濃度は照射開始時の濃度をC₀、t時間照射後の濃度をCとして $\ln(C/C_0)$ で表現してある。 $\ln(C/C_0)$ と時間tの関係がほぼ一次に比例することから、直線の傾きから反応速度定数を求めた。結果を表1-2に示す。

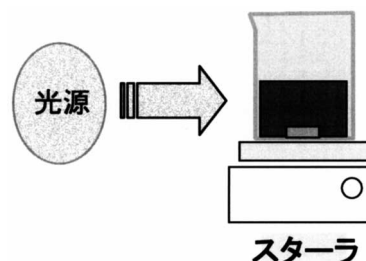


図1-7 光触媒評価装置の概略図

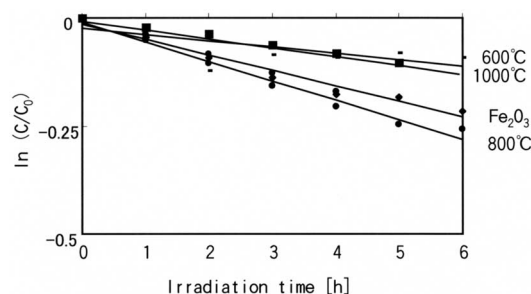


図1-8 600、800、1000℃加熱で作製したCa₂Fe₂O₅に可視光を照射したときのMB濃度の経時変化

表1-2 MB分解反応の反応速度定数

試料	反応速度定数 / S ⁻¹ (×10 ⁶)
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (600℃)	4.1
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (800℃)	12.7
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (1000℃)	5.7
Ca ₂ Fe ₂ O ₅ /SiO ₂ 複合酸化物 (SGCF10)	25.2
Fe ₂ O ₃	9.8
Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ 複合酸化物 (SGF10)	3.5
TiO ₂ (JRC-T10-4)	4.4

Fe₂O₃の反応速度定数は $9.8 \times 10^{-6} \text{S}^{-1}$ であるのに対し、600℃加熱で作製した試料のそれは約1/2の $4.1 \times 10^{-6} \text{S}^{-1}$ と小さかった。XRDの結果から600℃ではCa₂Fe₂O₅の生成が認められず、Fe₂O₃とCaOの混合物であった。したがって、MBの分解はFe₂O₃によるものであり、反応速度定数が小さい理由はFe₂O₃がCaOで希釈された結果が反映されたものと考えられる。また、完全にCa₂Fe₂O₅の生成が認められた1000℃加熱の試料が $5.7 \times 10^{-6} \text{S}^{-1}$ と小さいのは、比表面積が極端に

小さくなってしまったことに起因すると考えられる。Fe₂O₃の反応速度定数より大きなそれ(12.7×10⁻⁶S⁻¹)を示した試料は、Ca₂Fe₂O₅の生成が認められ、また4.8m²/gの比表面積を有する800℃加熱で作製した試料であった。なお、TiO₂の反応速度定数は4.4×10⁻⁶S⁻¹であった。以上のことからFe₂O₃にCaOを混合して作製するCa₂Fe₂O₅は可視光に応答する光触媒であること、そして比表面積が触媒活性に強く影響することが分かった。

Ca₂Fe₂O₅の微粒子化(高比表面積化)を目的として作製したカルシウムフェライト/シリカ複合酸化物の反応速度定数は25.2×10⁻⁶S⁻¹であり、Ca₂Fe₂O₅のみの約2倍、TiO₂の約6倍であった。この結果はCa₂Fe₂O₅の微粒子化が触媒活性を大きくするための手段として有効であることを再度証明するものである。

2. 調湿材料の作製と性能評価

室内をカビやダニの繁殖しない快適な湿度に維持するために微細孔を有する珪藻土、セピオライト、活性炭、ゼオライト、シリカゲル、珪酸カルシウム等を原料とした調湿材が開発され、利用されている。また、メソポアシリカ、選択溶融法カオリン、アロフェン等についても評価されている。さらに最近、漆喰が見直され、石灰系調湿材の開発が試みられている。これらの調湿材は微細孔による水蒸気の吸放出現象を利用したものであり、長時間高湿度に曝されると細孔内が凝縮水で満たされ、調湿機能を喪失してしまう。こうした調湿材の欠点を補うために、連通孔を有する多孔体の透湿機能に着目した。

2-1. 試料作製

2-1-1. 石灰薄板の作製

表2-1に記す各種の消石灰粉末(Ca(OH)₂)を出発原料とし、乾式プレス法及び湿式法の二通りの方法で消石灰薄板を作製した。前者の作成法は消石灰粉末5.0gを内径42mmφ、ピストン長さ100mmの金型に入れ、圧力10kg/cm²でプレスする方法であり、後者の作成法は消石灰5.0gに蒸留水7.0mlを注いで得た懸濁液を石膏型(38mmφ)に入れて自然乾燥する方法である。得られた薄板を室温で飽和蒸気圧のデシケーターに入れ、CO₂を流通しながら3日間放置して炭酸化(硬化)処理を行った。また、成形性の向上を目的として消石灰5.0gにセルロース0.5gを混ぜた薄板を作製した。さらに作製した薄板の片面に衣料用防水スプレーを塗布することにより疎水化処理を施した。

表2-1 本研究で使用した消石灰

	品名	粒度分布 / %			
		>150	150~75	75~45	<45μm
A	微粉消石灰				100
B	特号消石灰	3.6	6.9	6.9	82.6
C	ユーエスライム GC-1 ¹⁾				100
D	ユーエスライム GC-2 ¹⁾	0.2	0.7	2.1	97.0
E	塩焼き消石灰-1		7.0	7.2	85.8
F	塩焼き消石灰-2				100

1) 上田石灰製造株式会社製

2-1-2. (石灰+ゾノトライト) 混合薄板の作製

蒸留水と消石灰の懸濁液を調製し、それにゾノトライト粒子（日本インシュレーション製、 $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を添加・攪拌・混合し、消石灰とゾノトライト混合物の懸濁液を得た。ゾノトライトは中空状と充填状の2種類があるが、本研究では中空状のゾノトライトを使用した（図2-1）。消石灰とゾノトライトの混合割合（消石灰/ゾノトライト）は0～5.0g/gとした。室温で2、14、28日間エージングした後、内径40mm ϕ 、ピストン長100mmの円筒状金型に充填し、油圧プレス機でゆっくり圧力をかけながら水抜きをした後、設定した圧力で1分間プレスすることにより湿潤状態の薄板を得た。引き続き85℃の温風乾燥器で乾燥した。なお、プレス圧は1、3、5t/40mm ϕ （159、478、796kg/cm²）とした。得られた湿潤状態の薄板を前述と同条件で炭酸化、乾燥を行った。また、前述と同様の処理で疎水化処理を行った薄板も作製した。

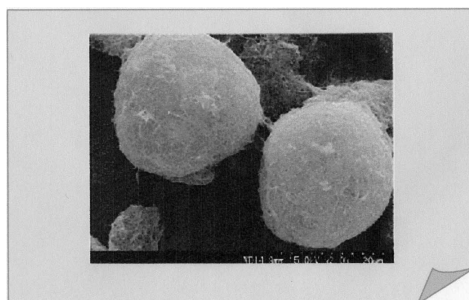


図2-1 ゾノトライトのSEM像

2-2. 測定

薄板の透湿係数及び透湿率をJIS-A1324に準じて求めた。薄板をCaCl₂あるいは水の入ったプラスチック製容器に被せ、薄板の側面をアルミニウムテープで、薄板と容器の接触面をゴムパウンドでシールした後（図2-2）、温度25℃、湿度50、70、90%に制御された恒温恒湿槽に入れた。恒温恒湿槽内での容器重量の経時変化を測定し、薄板の透湿係数及び透湿率を求めた。また、内容積500mlのステンレス製湿度測定容器に薄板を貼り付けたものを25℃の恒温恒湿槽に入れ、外部湿度変化に対する湿度測定容器内の湿度変化を長時間モニタリングした（図2-3）。

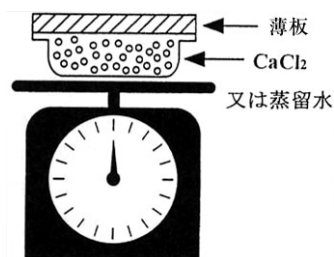


図2-2 薄板の透湿性能測定法

消石灰及びゾノトライトの粒度分布を湿式法にて測定した。また、薄板のSEM観察を行った。薄板の炭酸化を確認するために、薄板表面をサンドペーパーで少しずつ削りながらXRD測定を行った。さらに、液体窒素温度での窒素吸着等温線からBET比表面積、細孔容積、細孔径分布を求めた。また、25℃における水蒸気吸着等温線を求め、水蒸気に対する親和性について検討した。

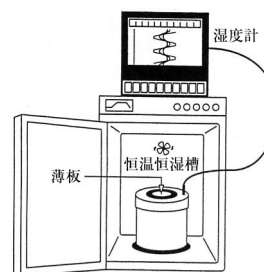


図2-3 透湿性能評価装置

2-3. 結果及び考察

2-3-1. 石灰薄板の透湿性能

石灰薄板を蒸留水又はCaCl₂の入ったプラスチック製容器に被せ、温度：25℃、湿度：50%（水蒸気圧：11.87mmHg）に制御された恒温恒湿槽に入れ、容器重量の経時変化を21時間後まで測定した。蒸留水の入ったプラスチック製容器の場合は容器中の飽和水蒸気（水蒸気圧：23.74mmHg）が薄板を通して蒸発するため重量減少、一方CaCl₂の場合は外部から薄板を通して入り込む水蒸気によりCaCl₂が吸湿するため重量増加になる。結果の一例を表2-2及び図2-4に示す。なお、薄板の記号は、用いた消石灰の種類（A～F）、乾式法（d）又は湿式法（w）の別、炭酸化処理の有（1）無（2）で表記してある。それぞれの薄板で時間に比例して重量変化が認められたが、その変化量は薄板の種類及び放湿・吸湿の別により異なった。薄板を被せないで蒸留水のみを蒸発させた結果及びCaCl₂が吸湿した結果も併せて測定したが、4時間後の蒸留水の蒸発量とCaCl₂の吸湿量を比べると後者の方が前者の約2.5倍であることが分かる。このことが放湿・吸湿の結果に影響したものと考えられる。薄板の結果は、それぞれの薄板が連通孔を有すること、さらに水蒸気の透過性能が薄板毎で異なることから細孔径あるいは水蒸気に対するアフィニティーが異なることを示唆する。

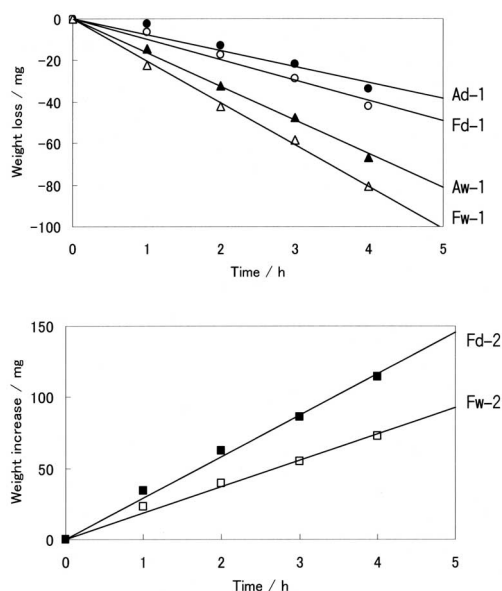


図2-4 石灰薄板の透湿実験

2-3-2. 石灰薄板の透湿係数、透湿率

温度：25℃、湿度：50%における石灰薄板の透湿係数及び透湿率を表2-3に示す。なお、試料名で「C」の添え字が付記されたものはセル

表2-2 石灰薄板の透湿実験結果

時間 h	Ad-1 ¹⁾ mg	Fd-1 ¹⁾ mg	Aw-1 ¹⁾ mg	Fw-1 ¹⁾ mg	Fd-2 ²⁾ mg	Fw-2 ²⁾ mg	H ₂ O ¹⁾ mg	CaCl ₂ ²⁾ mg
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	-2.7	-6.4	-14.4	-22.1	23.2	34.5	-122.2	269.6
2	-12.9	-17.5	-32.0	-42.1	39.7	62.1	-202.1	449.9
3	-22.0	-28.5	-47.6	-58.2	54.8	86.2	-286.2	670.0
4	-33.9	-41.9	-66.7	-80.9	73.0	114.2	-339.3	822.0
5							-393.3	981.9
21	-183.1	-204.7	-279.7	-287.4	301.9	481.3		

1) 蒸留水の蒸発による重量減少 2) CaCl₂の吸湿による重量増加

ローズ0.5gを添加して作製した薄板である。消石灰量は各試料共に5.0gで作製されているが、湿式法で作製した薄板の厚みは乾式法で作製したそれより厚い。プレス時に水の存在が影響したのであろう。

塩焼き消石灰を乾式でプレスして作製した「Fd」の透湿係数は、炭酸化前後においてそれぞれ1.99及び1.03 g/m²・h・mmHgであり、厚みを補正して得られる透湿率はそれぞれ4.96×10⁻³及び2.57×10⁻³g/m・h・mmHgであった。炭酸化処理を施すことにより透湿係数、透湿率共に約

表2-3 石灰薄板の透湿係数、透湿率

試料	消石灰 g	ローズ g	板厚 mm	透湿係数 g/m ² ・h・mmHg	透湿率 (X10 ³) g/m・h・mmHg
Ad-1	5.0	—	2.4	1.07	2.57
			疎水化(内側)	0.999	2.40
			疎水化(外側)	1.15	2.76
Fd-1	5.0	—	2.5	1.03	2.57
			疎水化(内側)	0.989	2.47
			疎水化(外側)	1.10	2.74
Fd-2 未炭酸化	5.0	—	2.5	1.99	4.96
			疎水化(内側)	1.54	3.85
			疎水化(外側)	2.04	5.11
Aw-1	5.0	—	4.3	2.35	10.1
			疎水化(内側)	2.27	9.78
			疎水化(外側)	3.04	13.1
Bw-1	5.0	—	3.1	2.65	8.21
			疎水化(内側)	2.52	7.80
			疎水化(外側)	3.44	10.7
Cw-1	5.0	—	4.6	1.75	8.06
			疎水化(内側)	1.68	7.74
			疎水化(外側)	1.98	9.13
Dw-1	5.0	—	4.6	1.96	9.00
			疎水化(内側)	2.05	9.44
			疎水化(外側)	2.56	11.8
Ew-1	5.0	—	4.0	2.56	10.2
			疎水化(内側)	2.62	10.5
			疎水化(外側)	3.43	13.7
Fw-1	5.0	—	3.9	2.74	10.7
			疎水化(内側)	2.71	10.6
			疎水化(外側)	3.68	14.4
ACd-1	5.0	0.5	2.7	1.81	4.90
			疎水化(内側)	1.75	4.73
			疎水化(外側)	2.21	5.97
BCd-1	5.0	0.5	2.7	1.51	4.01
			疎水化(内側)	1.40	3.70
			疎水化(外側)	1.45	3.85
CCd-1	5.0	0.5	2.9	1.30	3.78
			疎水化(内側)	1.28	3.73
			疎水化(外側)	1.47	4.27
DCd-1	5.0	0.5	2.9	1.25	3.63
			疎水化(内側)	1.27	3.69
			疎水化(外側)	1.53	4.43
ECd-1	5.0	0.5	2.6	1.55	3.95
			疎水化(内側)	1.40	3.58
			疎水化(外側)	1.71	4.37
FCd-1	5.0	0.5	2.8	1.69	4.64
			疎水化(内側)	1.55	4.27
			疎水化(外側)	1.84	5.07

1/2になり、これは「Fd」は炭酸化により水蒸気が透過しづらくなったことを意味する。

Ad-1とFd-1の透湿率を比較すると共に $2.57 \times 10^3 \text{g/m} \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ であり、透湿率は粒度が変わらなければ石灰の種類にほとんど影響されないことが分かる。一方、乾式法と湿式法では大きな違いが認められた。例えば、Ad-1とAw-1の透湿率は前者が $2.57 \times 10^3 \text{g/m} \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ であるのに対し、後者は約4倍の $10.1 \times 10^3 \text{g/m} \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$ であった。細孔径及び細孔容積を水銀ポロシメーターで測定したところ、Ad-1のそれらは $0.13 \mu\text{m}$ 、 0.18ml/g 、Aw-1のそれらは $0.87 \mu\text{m}$ 、 0.51ml/g であることから、乾式法と湿式法での透湿率に大きな違いが認められた原因は、湿式法で作製された薄板には大きな径の孔が多量に存在するためと考えられる。

2-3-3. 疎水化処理による効果

疎水化処理前後の各石灰薄板の透湿係数及び透湿率を表2-3に示す。疎水化した板面をプラスチック製容器の内側に貼り付けた試料で測定された結果を「疎水化（内側）」、疎水化した板面をプラスチック製容器の外部に向けて貼り付けた試料で測定された結果を「疎水化（外側）」と表記してある。なお、実験において水蒸気は試料（薄板）の外側から内側に向かって流れた。

それぞれの薄板の疎水化（内側）と疎水化（外側）の透過率は後者の方が前者より大きな値であった。さらに興味深い事実として、疎水化処理を行っていない薄板の透湿率は疎水化（内側）と疎水化（外側）の間の値を示した。すなわち、透湿率は以下の序列であった。

疎水化（内側） < 未処理 < 疎水化（外側）

以上の結果は、疎水化処理を行った板面を水蒸気側に向けると水蒸気を良く通し、逆に向けると通しづらくなることを意味しており、疎水化処理が明らかに石灰薄板の透湿率に影響を及ぼしている。

2-3-4. (石灰+ゾノトライト) 混合薄板の調湿、透湿性能

薄板の作成で使用した消石灰及びゾノトライト ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の粒度分布曲線を図2-5に示す。消石灰の粒子径は $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲に存在し、 0.5 及び $10 \mu\text{m}$ に頻度のピークが認められた。一方、ゾノトライトの粒子径は $3 \sim 40 \mu\text{m}$ に存在し、 $10 \mu\text{m}$ にのみピークが認められた。メジアン径は消石灰が $6.7 \mu\text{m}$ であるのに対し、ゾノトライトでは約2倍の $13.3 \mu\text{m}$ であった。

ゾノトライトのみで作製した薄板の炭酸化前後のXRD測定から以下のことが分った。炭酸化

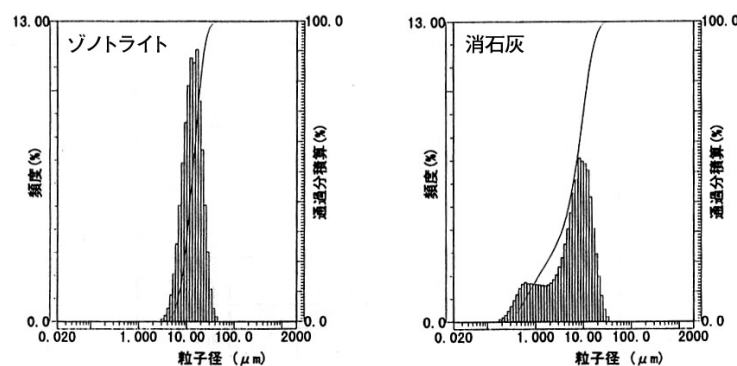
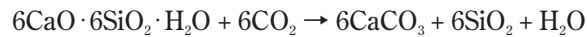


図2-5 消石灰及びゾノトライト ($6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の粒度分布曲線

前はゾノトライトのみであったが、炭酸化後ではゾノトライトの存在は認められず、Calcite、Aragonite、Vaterite（いずれもCaCO₃）と非晶質物質（SiO₂）の混合物に変化した。反応式を下式に示す。



厚さ2.0mmの薄板を表面から深さ方向に削りながらXRD測定を行った結果、内面も炭酸化が進み表面と同様なXRDパターンであった。以上の結果から、ゾノトライトのみで作製した薄板はガス透過性能が高く、炭酸化が早く起きたものと考えられる。

消石灰1gとゾノトライト2gから作製した薄板（厚み3.1mm）に炭酸化処理を施し、得られた薄板の深さ方向のXRD測定を行った。表面はゾノトライトに帰属する回折線とCalciteのそれが認められたものの消石灰に帰属する回折線は観察されなかった。Calciteはゾノトライトの一部が炭酸化したことにより、及びほとんどの消石灰の炭酸化により生成したものと考えられる。表面から深くなるにつれてCalciteの回折線は消滅し、ゾノトライトの回折線強度が徐々に増加する傾向であった。以上の結果から、ゾノトライト単独の薄板の炭酸化は内部まで容易に進行するものの、消石灰が混ざった薄板では内部までの炭酸化は長時間を要することが分った。

ゾノトライト4.0gに消石灰を0～4.0gの範囲で混合し、3tでプレスして作製した消石灰+ゾノトライト薄板を試料とし、水蒸気吸放湿特性を調べた。表2-4に試料の一覧を示す。薄板の大きさは、直径42mm、板厚は消石灰混合量により異なり、消石灰量が増えるに従い3.17mmから5.40mmまで変化した。試料を温度23℃、湿度53%で放置して重量変化が無くなるまで養生した後、湿度を75%に上げて24時間重量測定を行った。その後、湿度を53%に下げ、さらに24時間重量測定を行った。重量の経時変化を図2-6に示す。測定開始24時間後の重量の増加量は湿度が53%から75%に上がることによる吸湿量、さらに24時間後の重量減少量は湿度が75%から53%に下がることによる放湿量であり、その結果を表2-5に示す。なお、表2-5にはそれぞれの薄板の透湿係数及び透湿率、板厚を25mmとして換算した吸湿量及び放湿量についても併せて記した。

表2-4 水蒸気吸放湿特性測定に用いた試料

試料名	消石灰/ゾノトライト g/g	炭酸化 h	板面積 cm ²	板厚 mm	密度 g/cm ³
XC42-2 XC42-1CO ₂	0/4.0	未処理 96h	14.0	3.17 3.53	0.910 1.07
XC39-2 XC39-1CO ₂	2.0/4.0	未処理 96h	14.0	4.41 4.30	0.946 1.06
XC40-2 XC40-1CO ₂	3.0/4.0	未処理 96h	14.0	4.93 4.76	0.989 1.13
XC41-2 XC41-1CO ₂	4.0/4.0	未処理 96h	14.0	5.40 5.27	1.03 1.12

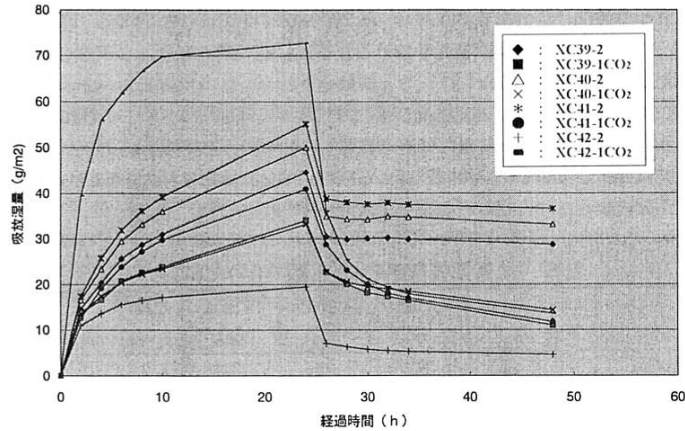


図2-6 (消石灰+ゾノトライト)薄板の水蒸気吸放湿量の経時変化
測定条件：23℃、53%RH→75%RH→53%RH

表2-5 水蒸気吸放湿特性測定結果

試料名	透湿係数 g/m ² ・h・mmHg	透湿率 g/m ² ・h・mmHg	吸湿量 g/m ²		放湿量 g/m ²	
			実測値	計算値	実測値	計算値
XC42-2	0.719	2.28	19.4	153	14.8	117
XC42-1CO ₂	0.955	3.37	72.7	515	59.2	419
XC39-2	0.715	3.15	44.6	253	15.9	90.1
XC39-1CO ₂	0.0986	0.424	34.0	198	23.1	134
XC40-2	0.731	3.60	50.0	254	16.9	85.7
XC40-1CO ₂	0.0775	0.369	33.2	174	18.9	99.3
XC41-2	0.741	4.00	55.1	255	18.5	85.6
XC41-1CO ₂	0.0874	0.460	40.9	194	29.2	139

■：板圧を25mmとしたときの計算値

3. まとめ

快適な住環境を得るために、可視光応答型光触媒の研究開発及び調湿/透湿材料の研究開発を行った。可視光応答型光触媒の研究開発では、最初にカルシウムフェライト (Ca₂Fe₂O₅) の合成条件について検討し、カルシア (CaO) と酸化鉄 (Fe₂O₃) を2：1モル比で混合し、800℃程度で加熱することによりカルシウムフェライト (Ca₂Fe₂O₅) を合成することができた。カルシウムフェライトは可視光 (>400nm) で励起され光触媒として作用するが、その触媒活性は低かった。比表面積の小さいことがその原因と考えられたので、ゾル-ゲル法で作成したシリカゲル多孔体にカルシウムフェライトを微粒子状で高分散化させることにより触媒活性の向上が認められた。

調湿/透湿材料の研究開発では、消石灰に多孔質なゾノトライトを混合した薄板を作成し、調湿及び透湿機能を調べた。透湿率は消石灰とゾノトライトの混合比、炭酸化の程度、表面性質 (親水性/疎水性) の違い、等により異なることが分った。本研究の成果を基に今後、調湿/透湿材料に微粒子カルシウムフェライトを高分散で担持したインテリジェンス建材の開発を目指したい。