

二元細孔シリカ多孔体を用いた 住宅用高機能断熱・調湿材

千葉大学工学部共生応用化学科

高橋 亮治

Bimodal porous silica gel as thermal insulator with humidity control ability for building

Ryoji Takahashi

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Chiba University

1. はじめに

シリカゲルは、20世紀初頭より乾燥剤として利用されている多孔質材料である。現在では、各種吸着材、触媒などの担体、研磨用途などに用いられる紛体としても、広く応用されている^{1),2)}。現在、市販されているシリカゲルのほとんどは、水ガラスと呼ばれる、ケイ砂を水酸化ナトリウムに溶解した、アルカリシリケート水溶液を原料として作製されている。水ガラスは、シリカとソーダの比およびそれらの濃度によって、粘度などの性質が大きく変化するため、JISによって4種類の区分に規格化されている。多孔体として用いるシリカゲルを作製する場合、一般的には、粘度の低いJIS 3号ないしは4号が用いられることが多い。適宜希釈した水ガラスを、過剰量の硫酸水溶液に加えて中和し、酸性溶液を得る。この溶液は濃度にもよるが、静置すると短時間でゲル化する。得ら

れたゲルは、アルカリ除去のための洗浄、メソ孔制御のための熟成の後、乾燥・焼成を経て最終的なシリカゲル製品となる。こうしたシリカゲル作製のプロセスにおいて、ゲル化条件や熟成条件を適宜制御することにより、多様な細孔構造を持つシリカゲルを得ることが可能である。本稿では、最近の筆者らの研究で作製した、二元細孔を有するシリカゲルの、建材としての応用について報告する。

住宅の本来の役割は、雨・風などの好ましくない自然環境と人間の住環境とを分離する、シェルターとして機能することである。それに加え、各地の気候に応じて、暑さ対策、寒さ対策、湿気対策などの工夫、地震や強風に耐えるための構造の工夫、美を意識した装飾などが加えられてきた。これらは、快適で安全な住空間の創造を目的としたものといえる。現在では、こうした建物そのものへの工夫に加えて、エアコンディショナー、エアクリナー、加湿器などの電化製品によって、快適な住環境が容易に得られるようになった。しかしながら、省エネという観点からは、住環境の快適性を維持するための消費エネルギーを低下させる必要がある

〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
千葉大学工学部共生応用化学科
TEL 043-290-3376
FAX 043-290-3376
E-mail: rtaka@faculty.chiba-u.jp

り、新しい材料の利用による、新しい住空間の提案が必要であると考える。

現在の住宅では、外壁に高い断熱性能が求められ、ガラスウール、ポリマーフォームが断熱材として使用されている^{1),3)}。しかし、単に断熱材を施工しただけでは、壁内の温度勾配により断熱材内部に水蒸気が凝縮して、長時間の後には大量の水分がたまり、それがカビの発生や構造材の腐敗を促進する要因となってしまう。これを防ぐために、断熱層の高温側には気密層が必要であり、結果として高气密・高断熱住宅が一つの解として広く採用されるに至っている。また、調湿機能を有する断熱材として、セルロースファイバーを用いた断熱材が採用されるケースもあり、高湿時には湿気を吸収し、乾燥時には放出する機能を利用することにより、壁内結露を防ぐ試みも始まっている⁴⁾。一方で、住宅の高气密化は、室内への有害化学物質の蓄積や結露・カビ、ダニの発生の原因ともなりうる。このため、最近の家では、建築基準法により計画換気設備の設置が義務付けられている。それに加えて、エアコンによる湿度制御も必要不可欠であることから、調湿材を内装材として単独に採用し、自律型の室内湿度環境の制御に利用する試みもはじまっている⁵⁾。

こうしたことを背景に、改めて二元細孔シリカゲルの特徴を見てみると、調湿断熱材としての利用には、他の材料には無い優れた特性が期待できることがわかる。それは、一つの材料で、断熱・調湿・耐熱の3つの機能を併せ持つということである。以下、この材料の作製方法と特性について詳述する。

2. 試料の作製と構造

二元細孔シリカゲルは、中西・曾我によって開発された、ゾルゲル過程に相分離を誘起しその過渡構造を凍結する手法^{6)~9)}を、水ガラス系に応用して作製した^{10)~14)}。分子量 25000 のポリアクリル酸を含む硝酸水溶液に JIS 規格 3 号

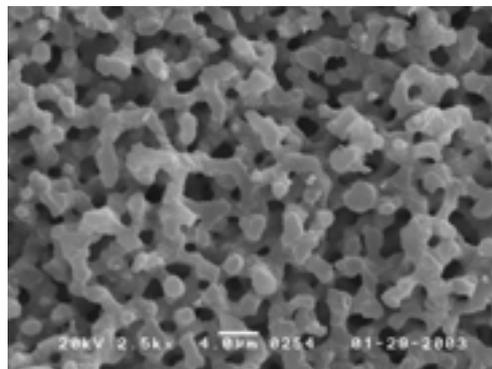


図1 典型的な試料の破断面のSEM写真

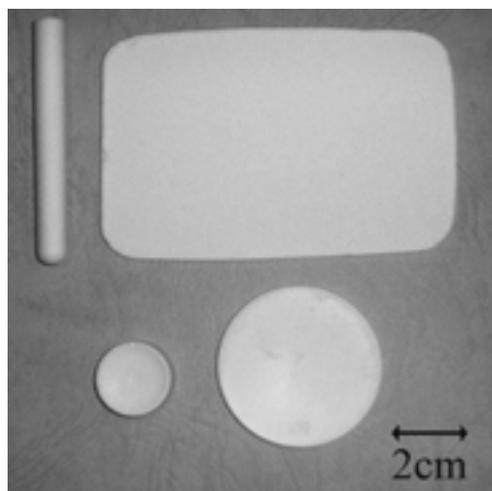


図2 二元細孔シリカ成形体の外観

の水ガラスを加え、均一な酸性溶液を得、これを室温でゲル化させた。この際、組成を調整することにより、相分離の誘起とゲル化による分相の過渡構造の凍結を行うことが可能であり、図1に示すようなモルフォロジーのゲルが得られた¹³⁾。ゲル化後、得られたゲルは洗浄・熟成・乾燥を行い800°Cで焼成してシリカゲルとした。典型的な試料の外観を図2に示す¹²⁾。図1に示される大きなマクロ孔が、乾燥時にゲルに働く毛細管力による応力を低下させるため、タイル程度の比較的大きな板状の試料でも、乾燥を制御すれば割れずに得ることができ

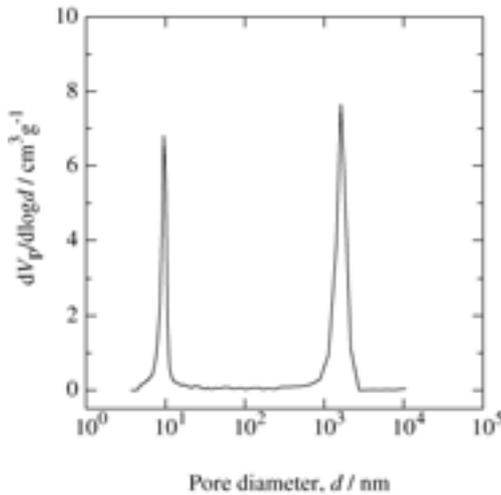


図3 二元細孔シリカの水銀圧入法により得た細孔径分布曲線

る。これらの試料は、図3の水銀圧入法による細孔径分布に示されるように、マイクロメートル領域とナノメートル領域に非常にシャープなピークを示す、二元細孔構造を有している¹³⁾。この試料について、マクロ孔・メゾ孔ともそれぞれ独立にそのサイズを制御することが可能である。図4に熟成条件を制御して作製した試料の、窒素吸着法で得たナノメートル領域の細孔径分布曲線を示す¹³⁾。ミクロ孔領域から10 nmを越えるサイズまで、熟成条件により作り分けできることがわかる。

3. 二元細孔シリカの調湿機能

調湿機能において重要となるのは、人間が快適と感じる湿度環境の可能な限りの維持と、過乾燥や高湿時の結露の防止である。調湿は、エアコンなどの電気製品によっても可能であるが、省エネルギーのための自律型の調湿を指向する場合には、湿度に依存して水蒸気の吸放出を可逆的に行う材料が必要である。こうした材料は、湿度上昇時には水蒸気を吸着し、乾燥時には吸着した水分を放出するため、湿度変化を

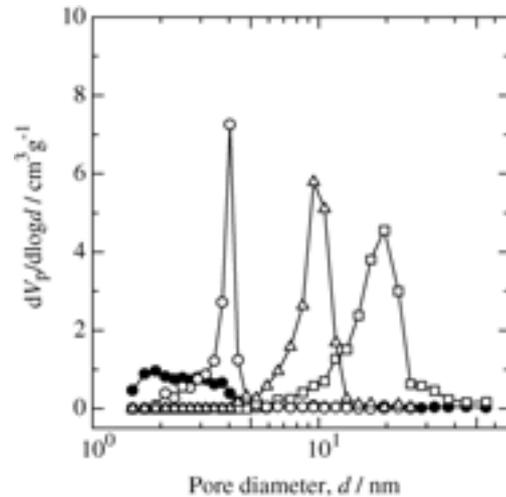


図4 異なる熟成条件で作製した二元細孔シリカの窒素吸着等温線の解析により算出した細孔径分布曲線

緩和する働きが期待できる。

水蒸気の吸放出特性を示す材料のほとんどは多孔体であり、吸着は細孔内の水蒸気の毛細管凝縮によっておこる。毛細管凝縮が起こる湿度は細孔サイズの関数として表現でき、その関係は Kelvin 式により与えられる。

$$\ln(P/P_0) = -\frac{2\gamma V_L \cos \theta}{r_p RT}$$

ここで P/P_0 は湿度を、 γ は表面張力を、 V_L は液相のモル体積を、 θ は接触角を、 r_p は細孔半径を示す。この関係より、細孔内に吸着するガスと気相湿度の間の平衡は、細孔径に依存することがわかる。

人が快適と感じる湿度は、相対湿度でおよそ40–65%であり、まず、この範囲で特異的に水蒸気の吸放出を行う材料が日常使われる調湿材として望ましい。また、湿度が90%を超えると結露が起こりやすくなるため、高湿時に水蒸気を吸着する機能、湿度が40%を下回る過乾燥条件ではウィルスの活性化やアレルギー性皮膚炎の誘起が始まるため、乾燥条件下で水蒸気を放出する機能も必要である。多孔体に水蒸気が吸着する湿度は、Kelvin 式に示されるよう

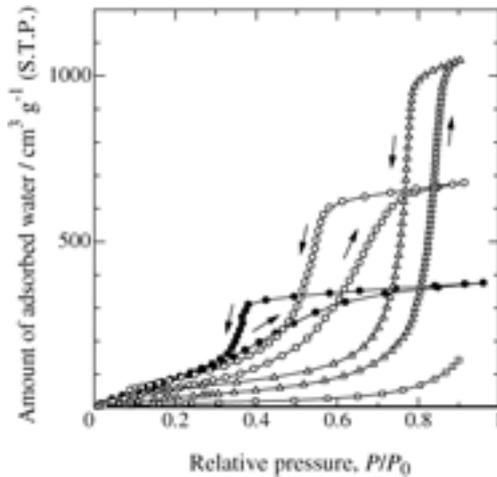


図5 図4に示した試料の水蒸気吸着等温線

に、細孔サイズによって決まるため、メゾ孔の精密な制御により、上記それぞれの湿度域で水蒸気の特異的吸放出を示す材料を作製できる。

図4にメゾ細孔径分布を示した材料の水蒸気の吸着等温線を図5に示す¹³⁾。いずれの試料も水蒸気吸放出のヒステリシスを示し、またヒステリシスの見られる相対圧は、細孔サイズを大きくすることにより、高湿度側にシフトしている。この吸放出の起こる湿度領域は Kelvin 式より見積もられる細孔サイズともよく合致していた。なお、この二元細孔シリカでは、平衡吸着量も従来利用されている調湿材と比べて、格段に大きくなっている。また、マクロ孔が連続してつながった構造を有しており、このマクロ孔が速い物質輸送を担い、湿度変化への素早い応答も期待できる。実際に、二元細孔シリカ成型体について気相の拡散速度評価を行うと、マクロ孔の存在によって細孔内拡散係数が大きく増加することが、実験的にも確認できる¹³⁾。

以上のように、二元細孔シリカは、調湿材料として要求される①調湿能が働く湿度域、②平衡吸着量、③吸放出速度の3つ全ての機能を、高いレベルで満たしているといえる。実際の利用では、住宅が建設される土地の気候風土

に対応して、メゾ細孔の異なるシリカを適宜組み合わせ、良好な調湿性が維持できるように設計することが望ましいと考える。これにより、一年の間のできるだけ長い期間を、湿度が40–65%の範囲に来るように調節でき、その上で梅雨時の結露や冬季の過乾燥を防ぐことが可能となる。

4. 二元細孔シリカの断熱・耐熱性

断熱材の多くは、その内部に空気層を多く含む構造を有している。多孔体の熱伝導率は、空気の対流や輻射による熱伝導を無視すれば、固体の熱伝導率と空気の熱伝導率の和として概略表すことが可能である。空気の室温の熱伝導率は、 $0.03 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、固体の熱伝導率はこれよりもはるかに大きい。そのため、気孔率の高い材料ほど熱伝導率は低くなり、優れた断熱材となりうる。

二元細孔シリカは、メゾ孔に併せてマクロ孔も有している。このマクロ孔の存在により、通常得られるシリカゲルに比べて格段に高い気孔率を有する材料が容易に作製できる。実際に、シリカゲルの気孔率を見てみると、市販されているものの多くは、最大でも70%程度であるのに対し²⁾、二元細孔シリカの場合、60%台から、90%を超えるものも容易に作製できる。なお、超臨界乾燥によって得られるシリカエアロゲルの気孔率は80–98%程度であり¹⁵⁾、二元細孔シリカの気孔率はこれらの材料とほぼ等しく、高い断熱性が期待できる。

気孔率の異なるシリカゲルについて熱伝導率の測定を行ったところ、図6に示すように、全ての試料についてシリカガラスと空気の熱伝導率を結ぶ線上に熱伝導率があることが確認できた¹⁴⁾。今回評価した中でもっとも気孔率の高かった試料(92%)で、 $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の熱伝導率を得た。この値は、住宅用に用いられている断熱材の熱伝導率($0.03\text{--}0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)とほぼ匹敵する値であり、断熱材として

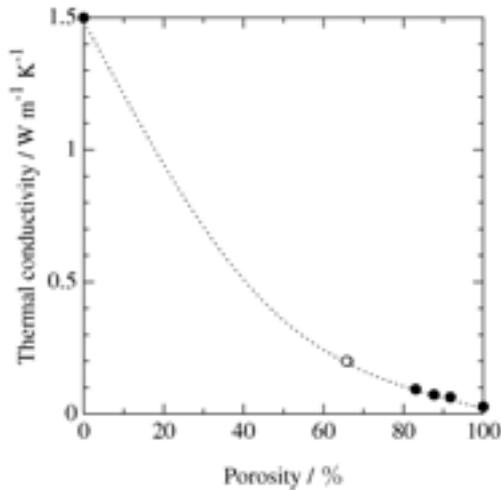


図6 二元細孔シリカの熱伝導率の気孔率依存性

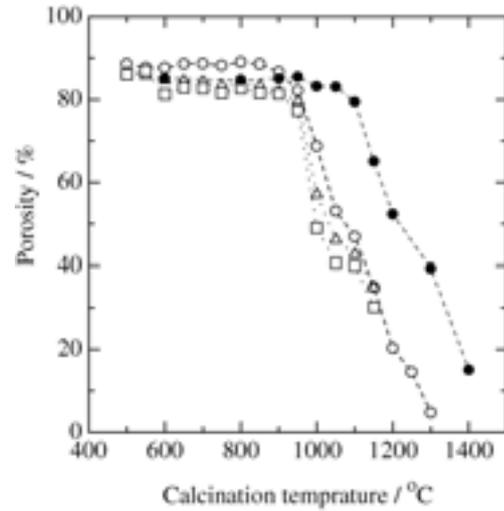


図7 二元細孔シリカ (○, △, □) およびシリカ-ジルコニア (●) の気孔率の温度変化

機能することが十分に期待できる。

また建材として重要な熱的特性として耐熱性がある。火災が発生した場合、高分子フォームは、難燃処理を施されているケースでも燃え上がらないだけで耐熱性は低く、また不完全燃焼による一酸化炭素などの有毒ガス発生の懸念もある。グラスウールは、燃焼こそしないものの、500°C以上で軟化してしまい容易に融け落ちてしまう。通常多孔質シリカゲルは、およそ800°C程度まではその細孔構造を維持する²⁾。実際に本二元細孔シリカも、図7に示すように同程度の耐熱性を有していた¹⁴⁾。さらに、この耐熱性はジルコニアを添加することにより格段に向上し、1000°C以上まで高い気孔率を維持することが確認できた。高温炉などに用いられる断熱材には劣るものの、通常の住宅火災における耐火、防火の観点からは十分な耐熱性を有すると考えられる。さらにシリカへのジルコニアの添加は材料の耐水蒸気特性を向上させる。長期間におよぶ水蒸気の吸放出の繰り返しにより、シリカゲルでは細孔構造の経時変化が起り、調湿特性が低下することも予想されるが、ジルコニアを少量添加することで、こうした問題も解消できる。

5. 実用化の可能性

以上示してきたように、二元細孔シリカは、現在利用されている断熱材と同程度の低い熱伝導率（高い断熱性）を有しており、それに加えて、他の材料には無い、優れた耐熱性と調湿特性を併せ持つ、住宅用の建材としては魅力的な材料であるといえる。更に、シックハウス症候群の原因物質とされるホルムアルデヒドを吸着することによって、その室内濃度を低下させる効果も期待できる。また、我々は本材料の強度評価も平行して進めている。3点曲げ強度評価では、気孔率に見合った強度が得られており¹⁴⁾、実用化において、強度が問題になるケースは比較的低いと考えられる。

ケイ素アルコキッドを原料として作製した二元細孔シリカでも、本材料と同じような特性を示すことは十分予想できる。しかし、アルコキッドを原料とした材料では、マस्पロダクションの分野では、原料コストが大きく、学術的な評価で優れた結果を得ても、実用化につながることはまず期待できない。今回作製した二元細孔シリカは、水ガラスを原料としており、製造

コストに占める原料コストとしては、市販のシリカゲルとほぼ同等レベルまで下げることが可能である。ただし、大きなタイル状の試料を作製する場合には、プロセスにそれなりの時間を必要とする。現状では、製造時間が長いこと、歩留まりが高くないことにより、トータルの製造コストを大きく低下させることは難しい。さらに、乾燥時に微妙な反りや不均一な収縮による変形が起こることも多く、施工のしやすさという点においては、問題点といえる。今回示した、調湿・断熱・耐熱の全ての機能を最大限に利用するためには、タイル状の成形は必要と考えるが、今後の更なる検討により解決が必要な技術的課題といえよう。

しかしながら、石膏ボードや他の材料に分散させるような使い方ならば、製造に時間をかける必要の無い粉粒体でもかまわないため、短時間・低コストでの製造が可能となる。今後、実際に試験ルームへの施工と長時間のテストを行うことによって、こうした特性の実地評価を進めることが重要であろう。

謝 辞

本研究は、千葉大学工学部、袖澤利昭助教授、佐藤智司助教授、富田由美子氏との共同研究として進められた。また、二元細孔シリカの作製にはトクヤマの、建材としての応用研究には荏原総研の協力をそれぞれ頂いた。

参考文献

- 1) 竹内 雍, 多孔質体の性質とその応用技術, フジテクノシステム, (1999).
- 2) 浅野達也, *PETROTECH*, **27**, 132-136 (2004).
- 3) 山川正行, セラミックス, **37**, 2-5 (2002).
- 4) Simonson, C. J., *VTT Research Notes*, 2096, 3-141 (2000).
- 5) 福永浩史, セラミックス, **37**, 6-9 (2002).
- 6) Nakanishi, K. and Soga, N., *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2518-2530 (1991).
- 7) Nakanishi, K. and Soga, N., *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 1-13 (1992).
- 8) Nakanishi, K., *J. Porous Mater.*, **4**, 67-112 (1997).
- 9) Nakanishi, K., Takahashi, R., Nagakane, T., Kitayama, K., Koheya, N., Shikata, H. and Soga, N., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**, 191-210 (2000).
- 10) Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. and Yachi, A., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 577-579 (2001).
- 11) Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. and Azuma, T., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 373-376 (2004).
- 12) Yachi, A., Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Oguma, K., Matsutani, K. and Mikami, N., *J. Non-Cryst. Solids*, in press.
- 13) Tomita, Y., Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. and Otsuda, M., *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 491-495 (2004).
- 14) Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T. and Tomita, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, in press.
- 15) 作花済夫, ゼルゲル法の応用, アグネ承風社, (1997).