

## 層状粘土鉱物を利用したメソポア材料の開発

野村 隆文, 執行 達弘, 吉田 憲司, 橋本 祐二, 板橋 孝至, 赤澤 敏之, 工藤 和彦

### Development of Mesoporous Materials using Layered Clay Minerals

Takafumi NOMURA, Tatsuhiro SHIGYO, Kenji YOSHIDA, Yuji HASHIMOTO  
Koji ITABASHI, Toshiyuki AKAZAWA, Kazuhiko KUDOH

キーワード：層状粘土鉱物，層間架橋粘土，モンモリロナイト，メソポア，水蒸気吸脱着

#### 1. はじめに

粘土鉱物は金属イオンを層間に含む層状構造をもつため、容易に水を吸着、イオン交換し、層間化合物を生成する。特に、膨潤機能を有するスメクタイト系粘土鉱物には、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト等がある。モンモリロナイトを主成分としたベントナイトは膨潤性、各種化学物質の吸着、イオン交換能を有することから、農業分野の徐放材料、廃棄物処理で遮水材、食品分野で吸着材等、様々な産業分野で利用されている<sup>1,2)</sup>。

道産粘土鉱物資源の主要な用途分野は暗渠土管や煉瓦等の農業、土木・建築分野であるが、近年、その生産量は年々減少傾向にあり、業界から新規用途開発が切望されている。一方、農業や食品加工分野等において、調湿・吸着徐放性の機能性無機材料のニーズが増加している<sup>3,4)</sup>。

層状粘土鉱物では、粘土層間に種々の交換性陽イオンを多核金属水酸化物イオン等でイオン交換後、焼成、層間に酸化物支柱を形成することにより、多種多様な機能性無機複合材料（層間架橋粘土）の開発が可能である<sup>5)</sup>。従来、層間架橋粘土の合成では、多くの研究が報告されているが、そのほとんどがマイクロ領域（2 nm以下）の細孔制御に関する研究である<sup>6,8)</sup>。近年、建材、食品分野では、メソポア領域付与層間架橋粘土の合成技術がメソポア領域（2～50nm）多孔体の作製技術として注目されている<sup>9)</sup>。

本研究では、道産粘土鉱物資源の高機能化と応用を目的として、モンモリロナイト含有天然粘土資源に対し、層間挿入法によりメソポア（細孔径2～50nm）を付与した層間架橋粘土複合体の最適作製条件を検討し、その水蒸気吸脱着量の

測定から、気固系吸脱着特性に及ぼす微細構造の影響を検討した。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 層間架橋粘土複合体の作製条件

出発原料として、粘土原料には、精製モンモリロナイト（クニミネ工業製クニピアF: K0）、天然ベントナイト（ホーゲン製穂高: B0）、天然ゼオライト（共成レンテム製とかちゼオライト: Z0）、層間挿入物質には、層間の酸化物架橋の前駆体として塩基性塩化アルミニウム（多木化学製タキバイン1500: PA）、層間拡大に寄与する有機物として、ポリビニルアルコール（和光純薬工業製ポリビニルアルコール1000、完全けん化型、平均重合度900-1100: PVA）、ラウリン酸ナトリウム（和光純薬工業製: LN）を用いた。

図1に、層間架橋粘土複合体の作製方法を示す。粘土原料と蒸留水を混合、超音波分散した粘土懸濁液とPVA溶液を混合・攪拌し、粘土2.0mass%-PVA1.0mass%懸濁液を調整した。その懸濁液にPA溶液を添加、混合・攪拌後、60℃で24h養生した。それにLN溶液を混合、60℃で24h養生、吸引ろ過洗浄、室温乾燥後、300～600℃で4h焼成により精製モンモリロナイト、天然ベントナイト、天然ゼオライトの層間架橋粘土複合体KP、BP、ZPを作製した。層間挿入物質の層間密度による細孔構造の変化を検討するため、配合重量比（PA（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算）/C（粘土原料））とLN配合重量比（LN/C）は、それぞれ、0.25～1と0.5～2.2に調製した。

事業名：経常研究

課題名：層状粘土鉱物を利用したメソポア材料の開発  
（平成21～22年度）

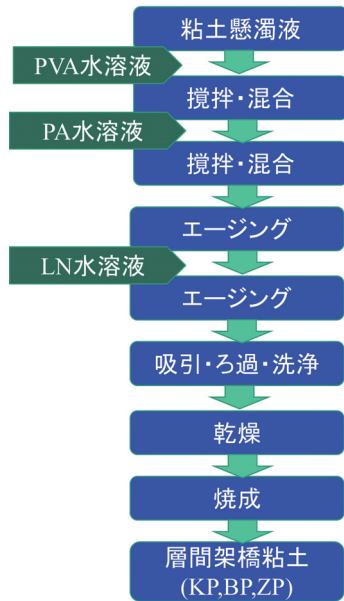


図1 層間架橋粘土複合体の作製方法

## 2.2 層間架橋粘土複合体の各種物性評価

原料粘土及び得られた試料について、X線回折により生成相を同定、窒素ガス吸着法により比表面積、細孔径分布の測定、示差熱重量分析を行った。気固系水蒸気の吸脱着特性では、25℃、相対分圧0～0.9における水蒸気吸脱着等温線の測定を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 精製モンモリロナイトによるメソポア付与条件の検討

精製モンモリロナイト (K0) を用いてメソポアを付与するため、PAの最適添加量を検討した。合成粘土を用いたメソポア付与に効果的な添加量<sup>9)</sup>として、LN/C=1.1で固定し、PA/C=1, 0.5, 0.25の条件で、層間架橋粘土複合体 (KP) を作製した。図2に、KPの細孔径分布曲線を、表1に、KPの比表面積、全細孔容量及びメソポア細孔容量を示す。

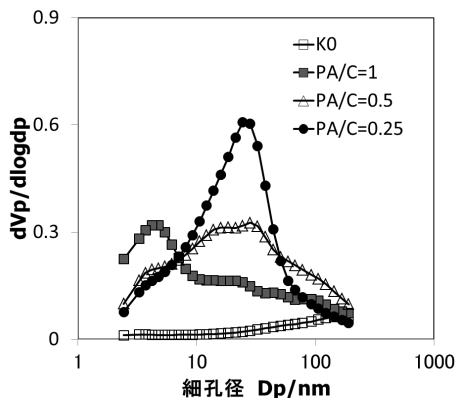


図2 K0に対するPA添加量と細孔径分布の関係

K0と比較して、KPはいずれもメソポア領域 (直径2～50 nm) の細孔付与が認められた。PA添加量の増加に伴い、比表面積は減少し、細孔容量は増加した。PA/C=0.25のメソポア細孔容量は、K0の17倍増加し、0.445 cm<sup>3</sup>/gと最大値になった。

表1 KP (PA/C=0.25-1) の多孔特性

試料名	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)	メソポア細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)
K0	24.6	0.058	0.026
KP(PA/C=1)	358.7	0.379	0.295
KP(PA/C=0.5)	197.0	0.451	0.355
KP(PA/C=0.25)	157.1	0.520	0.445

図3に、K0とKP (PA/C=0.25) のX線回折パターンを示す。モンモリロナイト相に帰属される底面反射ピークが低角度側へシフトしていることから、酸化物架橋による粘土層間の拡大が示唆された<sup>10)</sup>。一般に、層間拡大による多孔質化は比表面積と細孔容量の増加をもたらすが、PA/C=0.25では、比表面積が減少、細孔容量が増加していることから、メソポアの付与は粘土層間の拡大のみならず、粘土粒子の結合状態 (層間剥離に起因する多孔構造) と考えられる<sup>11)</sup>。

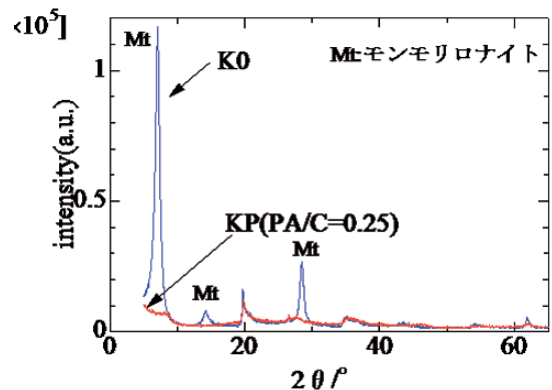


図3 K0とKP (PA/C=0.25) のX線回折パターン

次にメソポア付与に効果的なLNの最適添加量を検討した。PA/C=0.25を固定し、LN/C=0.5, 1.1, 2.2の条件でKPを作製した。図4にKP (LN/C=0.5-2.2) の細孔径分布曲線を、表2に比表面積、全細孔容量及びメソポア細孔容量を示す。

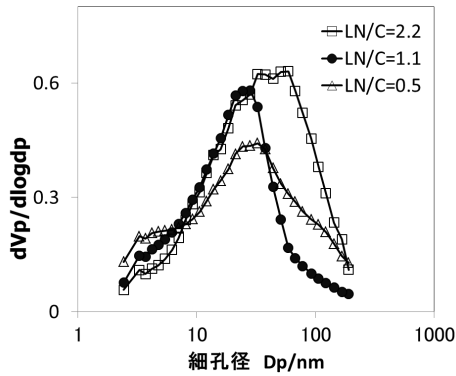


図4 K0に対するLN添加量と細孔径分布の関係

表2 KP (LN/C=0.5-2.2) の多孔特性

試料名	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)	メソポア細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)
KP(LN/C=2.2)	138.1	0.710	0.460
KP(LN/C=1.1)	157.1	0.520	0.445
KP(LN/C=0.5)	273.2	0.570	0.400

LN添加量の増加に伴い、比表面積は減少し、全細孔容量は増加した。LN/C=2.2では、メソ-マクロポア領域の細孔が顕著に増加していることから、LNは造孔剤として機能し、粘土層間の拡大に寄与すると推測される。

メソポア細孔容量の序列はLN/C=2.2>LN/C=1.1>LN/C=0.5、メソポア細孔容量と全細孔容量の比率の序列はLN/C=1.1(0.88)>LN/C=0.5(0.73)>LN/C=2.2(0.66)となった。

### 3.2 天然ベントナイト及び天然ゼオライトを用いたメソポア材料の作製

メソポアを付与できる層間架橋粘土複合体の作製条件として、PA/C=0.25、LN/C=1.1またはLN/C=0.5を選定し、天然ベントナイト (B0) と天然ゼオライト (Z0) に対し、層間架橋粘土複合体 (BP, ZP) を作製した。図5にBPの細孔径分布曲線を、表3にBPの比表面積、全細孔容量及びメソポア細孔容量を示す。

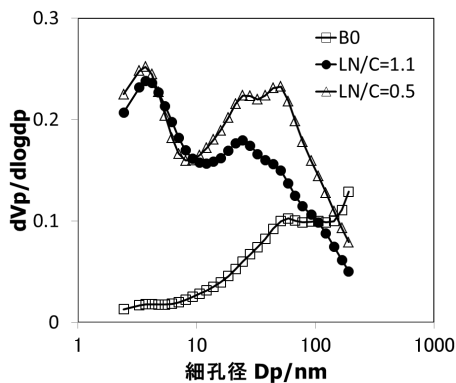


図5 BP (LN/C=0.5-1.1) の細孔径分布曲線

表3 BP (LN/C=0.5-1.1) の多孔特性

試料名	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)	メソポア細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)
B0	25.9	0.114	0.060
BP(LN/C=1.1)	243.9	0.365	0.305
BP(LN/C=0.5)	288.8	0.440	0.330

LN/C=1.1と0.5のメソポア細孔容量は、B0と比較して、それぞれ6.1倍、6.6倍に増加した。いずれも2つのピークを持つ細孔分布を示し、特にLN/C=0.5はメソポアからマクロポア領域に大きなピークが認められた。X線回折パターンでは、モンモリロナイト相の底面反射ピークが低角度側ヘシフトしていることから、粘土層間の拡大が示唆された (図6参照)。

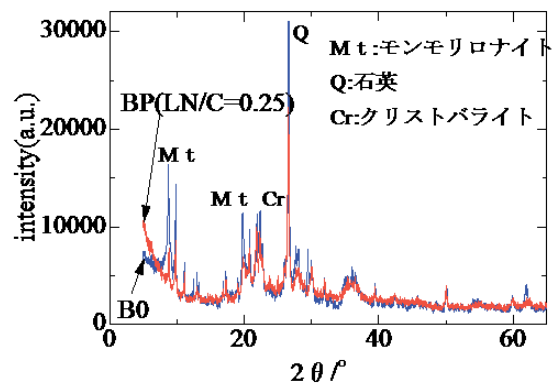


図6 B0とBP (LN/C=0.5) のX線回折パターン

図7にZPの細孔径分布曲線を、表4に比表面積、全細孔容量及びメソポア細孔容量を示す。LN/C=1.1と0.5のメソポア細孔容量は、Z0と比較して、それぞれ3.3倍、4.3倍に増加したが、B0より、その増加量は少なかった。メソポア領域でのピークは認められず、B0とは異なる曲線を示した。

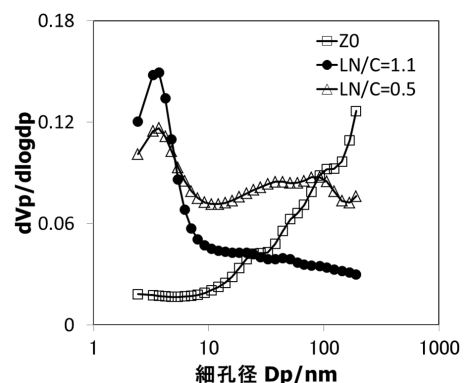


図7 ZP (LN/C=0.5-1.1) の細孔径分布曲線

表 4 ZP (LN/C=0.5-1.1) の多孔特性

試料名	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)	メソポア細孔容量 (cm <sup>3</sup> /g)
ZO	59.6	0.090	0.030
ZP(LN/C=1.1)	136.2	0.180	0.100
ZP(LN/C=0.5)	60.1	0.145	0.130

図 8 の X 線回折パターンでは、モンモリロナイト相の底面反射ピークの低角度側へのシフトがみられ、B0と同様に粘土層間の拡大が示唆された。X線回折による鉱物組成では、B0はモンモリロナイト相、石英相、クリストバライト相が、Z0はモルデナイト相、モンモリロナイト相、石英相が同定された。

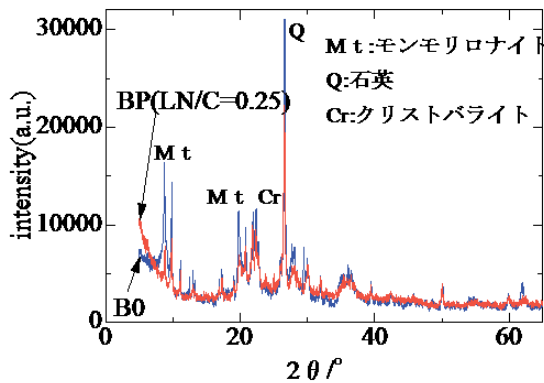


図 8 Z0とZP (LN/C=0.5) の X 線回折パターン

モンモリロナイト相は層間にある陽イオンの種類により、Na型とCa型に大別され、層間膨潤性はCa型がNa型より小さいと言われている<sup>12)</sup>。Na型とCa型の簡便な判定法は示差熱重量分析 (TG-DTA) により、Na型は層間水の脱水による吸熱ピークが100°C付近のシングルピークに対し、Ca型は150-200°Cに肩を持つダブルピークで判別できる<sup>13)</sup>。TG-DTAより、B0は100°C付近と150°C付近の弱いダブルピーク、Z0は100°C付近と155°Cに明確なダブルピークが認められたことから、前者はNa-Ca混合型で、後者はCa型と推察される。

粉末X線解析リートベルト法による鉱物定量<sup>14)</sup>は、実測回折パターンに計算パターンを一致させ、試料中の鉱物量を求める方法である。この方法を用いて算出した天然ベントナイト (B0) と天然ゼオライト (Z0) のモンモリロナイト含有量は、それぞれ40.8mass%、6.2mass%であった。

K0と比較して、B0ではメソポア領域のシャープな細孔ピークは認められず、3 nm付近と10nm以上の2つのピークが認められた。この結果は、モンモリロナイト相は層間膨潤性が大きいNa型と膨潤性が小さいCa型の混在に起因している。B0と比較して、Z0ではメソポア領域の細孔の付与が少なく、10nm以上に細孔ピークが認められなかった。その要因は、

モンモリロナイト相の含有量が小さいこと、モンモリロナイト相が膨潤性に劣るCa型であるためと推察される。

以上の結果から、層間架橋粘土複合体のメソポアの増加は、モンモリロナイト相の種類や含有量に比例した層間や粒子間隙の増加に起因すると推察される。

### 3.3 層間架橋粘土複合体の水蒸気吸脱着特性

図 9 に、KP(LN/C=1.1)、BP(LN/C=0.5)、ZP(LN/C=0.5) の水蒸気吸脱着等温線を示す。すべての試料において、相対圧0.6~0.8でメソポア細孔に起因する吸着等温線の立ち上がりが見られた。BP(LN/C=0.5)、ZP(LN/C=0.5) では相対圧0.01以下から急激な水蒸気吸着量の増加が認められた。これは層間粘土およびゼオライトに起因しており、N<sub>2</sub> ガス吸着法では測定できないH<sub>2</sub>O分子 (有効分子径約0.28nm) が侵入可能なマイクロ孔を多く有する多孔体と考えられる。

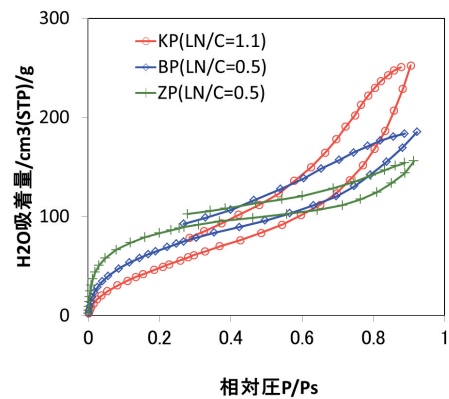


図 9 層間粘土複合体のH<sub>2</sub>O吸脱着等温線

試料表面の親水性・疎水性の評価<sup>15)</sup>をH<sub>2</sub>Oと N<sub>2</sub>の吸着等温線から算出したBET比表面積の比率 (比表面積 (H<sub>2</sub>O)/比表面積 (N<sub>2</sub>)) で検討した。ZP(LN/C=0.5):3.9>KP (LN/C=1.1):1.1>BP(LN/C=0.5):0.67の序列であった。最も親水性が高いZP(LN/C=0.5) はゼオライトに起因する親水性と推察される。BP(LN/C=0.5) は最小値となり、ZP(LN/C=0.5) やKP(LN/C=1.1) よりも疎水性表面を有していることから、水蒸気共存下でのガス吸着材に有効と考えられる。

疎水性発現の要因は、一般に、粘土層間にある陽イオンが架橋物で置換されることにより、疎水的な吸着特性を示す<sup>16)</sup>と言われている。また、層間拡大に寄与する挿入物質 (PVA, LA) が完全に焼失せず、残留炭化物として存在している可能性も考えられ、今後、詳細な検討が必要である。

## 4. まとめ

モンモリロナイト含有天然粘土資源に対し、層間挿入法によりメソポア (細孔径 2-50nm) を付与した層間架橋粘土複

合体の最適作製条件を検討した結果、モンモリロナイト以外の不純物を含有する粘土資源においても、層間及び粘土粒子の層間剥離に起因する多孔構造により、メソポアの付与が可能であることを確認した。層間架橋粘土複合体の生成に伴うメソポアの増加は、モンモリロナイト相の種類や含有量に比例した層間や粒子間隙の増加に起因することが分かった。

今後、種々の道産粘土鉱物資源へ本技術の導入・適用を検討する予定である。

## 引用文献

- 1) 日本粘土学会, ベントナイト利用研究グループ資料集 (1), 57 (1993)
- 2) 鈴木啓三: 放射性廃棄物処分におけるベントナイトの役割, デコミッショニング技報, 13号, 52-61 (1995)
- 3) 多孔質吸着材ハンドブック, フジテクノシステム, 1-715 (2005)
- 4) 徐放技術と用途展開, 東レリサーチセンター, 1-366 (2002)
- 5) 黒田一幸・佐々木高善: 無機ナノシートの科学と応用, 1-416 (2005).
- 6) 山中昭司・服部 信: 表面, 27, 290-301 (1989)
- 7) 高濱孝一・横山 勝・平尾正三・山中昭司・服部 信: 日本セラミックス協会学術論文誌, 99[1], 14-18 (1991).
- 8) 中尾俊章・野上正行: 日本セラミックス協会学術論文誌, 113, 435 (2005).
- 9) 山口敏弘・中尾俊章: アルミナ架橋粘土多孔体の開発, 愛知県産業技術研究所研究報告, 5号, 2-5 (2006).
- 10) 中尾俊章: PVAを用いたシリカピラー化粘土の合成, 愛知県産業技術研究所研究報告, 4号, 2-5 (2005).
- 11) 多孔質体の性質とその応用技術, フジテクノシステム東レリサーチセンター, 119-120 (1999).
- 12) Fukushima, Y. Clays Clay Miner., 32, 320-326 (1984).
- 13) 鈴木啓三・榎戸洋之・伊藤弘志: 山形産モンモリロナイトの交換性陽イオン組成, 粘土科学, 第45巻 第1号, 14-18 (2005).
- 14) 日本分析化学会X線分析懇談会: 粉末X線解析～リートベルト法入門～, 朝倉書店, 1-196 (2002).
- 15) 川端浩二・藤井英司・村岡賢: 水蒸気吸着等温線測定による多孔質粉体の評価, 岡山県工業技術センター報告, 33号, 11-13 (2007).
- 16) 多孔質体の性質とその応用技術, フジテクノシステム東レリサーチセンター, 117 (1999).