

PVA を用いたシリカピラー化粘土の合成

中尾俊章

Synthesis of Silica-Pillared Clay Using Polyvinyl Alcohol

Toshiaki NAKAO

Research and Development Division, AITEC

粘土分散ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液に、アミノプロピルトリエトキシシラン (APS) とテトラエトキシシラン (TEOS) をピラー成分として反応させてシリカピラー化粘土の合成を行った。シリカピラー前駆体を予め APS と TEOS のゾルゲル反応により予備縮合を行って合成した。合成されたシリカピラー化粘土はシリカ前駆体の TEOS と APS のモル比によって細孔径が変化し、シリカ成分が多い前駆体を反応させるほどピラー化粘土の細孔径は大きくなった。

1. はじめに

ピラー化粘土は無機化合物からなる多孔質材料で耐熱性、耐薬品性に優れており、ろ過剤、吸着剤や触媒など幅広い分野への応用が期待され研究がなされている。ピラー化粘土は膨潤性粘土鉱物の層間に陽イオン交換反応によってポリカチオンゾルやアルコキシドを導入し、焼成することで合成できる¹⁾。またその無機物の大きさや導入量によって粘土層間距離 (ピラーの高さ) が固定されることで細孔の大きさがきまる。本研究で目的とする吸放湿特性に優れた調湿材や大きな分子を吸着することができるろ過材等では数nmの大きさの細孔が要求されるが、実際には導入する無機化合物の形態からそこで形成される細孔は 1nm以下である場合が多く、ピラー化粘土合成において数nmの細孔を形成することが難しかった。インターカレーション成分の導入量を増やす方法として PVA存在下で粘土と相互作用できるカチオン基を有する APSを粘土層間に同時インターカレーションすることにより、粘土層間を約 2nmに拡げられることを確認した²⁾。しかしながら、APSのみからなるシリカ前駆体を層間導入した場合、シリカ成分の添加量増加に伴って粘土層間が広がる一方で、期待されたようなナノレベルの孔は形成されなかった。原因としては導入されるシリカ成分の大きさが小さいこと、またそのシリカ成分が拡げた粘土層の空間を充填してしまっていると考えられた^{1) 2)}。

よって期待される大きさのナノレベルの細孔を形成するためには層間に導入するピラー成分のサイズを大きくする必要がある。そこで本研究では粘土の層間に挿入するシリカ前駆体を APSと TEOSの組成比を変えて調製し、PVA 溶液に分散したモンモリロナイトと反応させること

によって、シリカピラー化粘土の粘土層間距離を制御することを試み、その粘土構造変化と細孔特性の関連について考察を行った。

2. 実験方法

2.1 シリカ架橋前駆体の合成

APS (2.54g、信越化学製) を HCl (2.30cm³、5mol/dm³) で中和した後 (pH2~4)、TEOS/APSのモル比が 0~1.5 になるように前述の APS反応溶液に TEOS (エチルシリケート 28、コロコート製) を滴下する。溶液は透明で 2~4 時間で透明なゲルとなる。さらに室温で 1 週間静置した後、そのゲルを蒸留水 (10cm³) に再溶解しシリカ架橋前駆体溶液とする。

2.2 シリカピラー化粘土の合成

粘土分散溶液は次のような方法で調製した。50 cm³の蒸留水に 1gのモンモリロナイト (クニピアF、クニミネ工業製、イオン交換容量 1.15meq/g) を分散した溶液に PVA (WAKO純薬製、ケン化度 96、重合度 1000) 水溶液 (10wt%、10g) を加えて 1 時間攪拌後、上記シリカ架橋前駆体溶液を滴下する。イオン交換反応を充分行うために 80 °C で 24 時間保持した後、遠心分離および洗浄を行った。沈殿物を大気中 80 °C で乾燥した後、600 °C で 3 時間焼成を行った。

2.3 ピラー化粘土の特性評価

合成された多孔体について、粘土層間の構造変化を調べるために X線回折 (理学電機製 RINT2200、CuK α) を行った。細孔特性評価は脱ガス処理 (150 °C、4 時間) した後、窒素吸脱着等温線を Quantachrome 社製 Autosorb-AG 1 で測定した。細孔分布の解析には BJH法

を用いた。比表面積の計算には相対圧 0.1 以下の吸着データを用いて評価した。シリカピラー化粘土のシリカ成分の分析には蛍光 X 線分析 (System3270、理学電機製) を、残留炭素分の分析には燃焼赤外吸光分析 (EMIA-110、堀場製作所社製) を用いて行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 インターカレーションされたシリカ量について

表 1 に調製したシリカ前駆体から計算した理論シリカ成分量と蛍光 X 線分析による実際のシリカ成分量を示す。理論シリカ成分量は、加えたシリカ前駆体が全量粘土に取り込まれたと仮定し求めた。TEOS/APSのいずれの組成においても計算値と実測値はよく一致している。一般にシリカゾルは負に帯電している、負の層電荷を持つ粘土とは相互作用しないため³⁾、本研究で調製したシリカ前駆体ではアンモニウム基を有するAPSとTEOSが加水分解によりSi-O-Si結合⁴⁾を形成したと考えられる(図 1)。またAPS由来のアンモニウム基は粘土と相互作用するが、加えたシリカ前駆体の中のアンモニウム基の総電荷量は

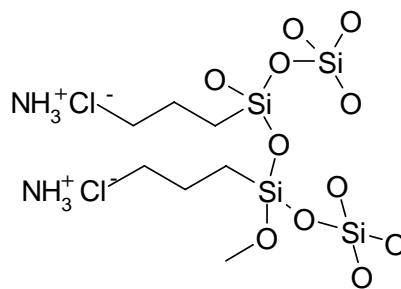


図 1 インターカレーションシリカ前駆体 (APS-TEOS 複合体)

粘土のもつイオン交換容量の 10 倍であるため、そのアンモニウム基の一部が粘土との相互作用に寄与していることになる。よってAPSとTEOSの加水分解物からなるシリカ前駆体は縮合して結合しているために、粘土との相互作用に関与しないシリカ成分 (APSおよびTEOS由来の) が粘土層間にとどまることができると推察される(図 2)。

3.2 ピラー化粘土の構造と細孔特性について

TEOS/APS	SiO ₂ 成分 計算値 wt%	SiO ₂ 成分 測定値 wt%	比表面積 /m ² g ⁻¹	細孔容量 /cm ³ g ⁻¹	細孔分布から求 めたピーク位置/nm	XRD から求めた ピラー高さ/nm
0(PVA無し)	79.1	78.1	522	0.26	<1.4	0.7
0	79.1	78.5	561	0.34	<1.4	1.1
0.5	82.7	81.7	687	0.41	1.6	2.1
1.0	85.2	85.5	675	0.42	2.0	2.7
1.5	87.1	87.4	690	0.53	2.6	3.3

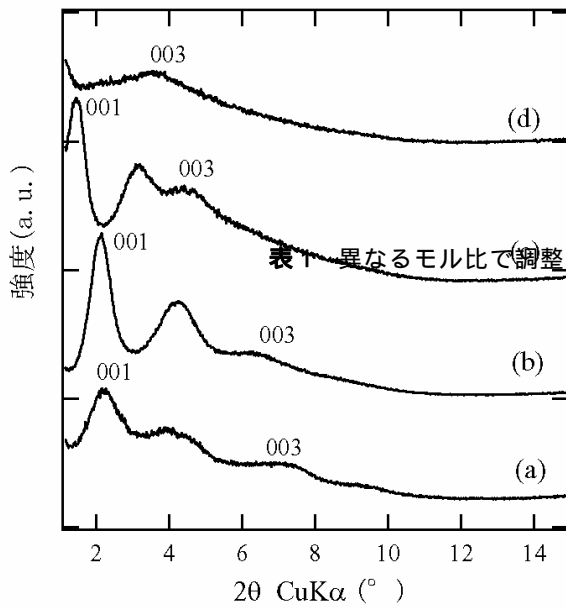


図3 PVA存在下で合成したシリカピラー化粘土のXRDパターン(焼成前). TEOS/APS モル比 0(a), 0.5(b), 1.0(c), 1.5(d)

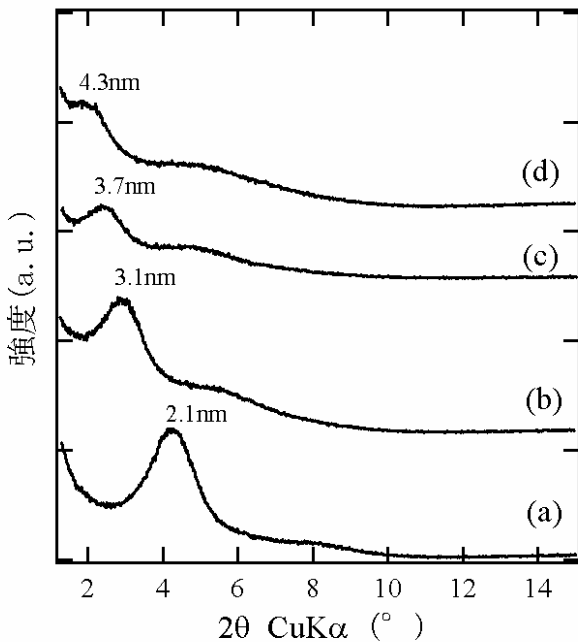


図4 PVA存在下で合成したシリカピラー化粘土のXRDパターン(600 焼成後). TEOS/APS モル比 0(a), 0.5(b), 1.0(c), 1.5(d)

焼成前の合成したシリカピラー化粘土のX線回折を図3に示す。TEOS/APSモル比が増加するにつれて、低角度側にシフトしている。アルミナピラー化粘土合成においてPVA同時インターカレーションが粘土構造層間拡大に有効であるという報告⁵⁾⁶⁾と同様の結果であり、このことからPVA存在下でシリカ前駆体が同時インターカ

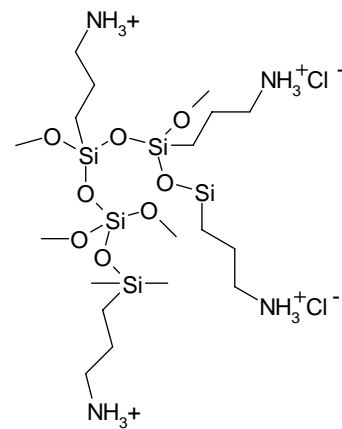


図2 粘土 - シリカ前駆体複合体

レーションされ、粘土層間が広がっていることを示唆している。焼成後のシリカピラー化粘土のX線回折を図4に示す。全てのサンプルにおいて焼成によりd値は高角度側へシフトしており、有機物が取り除かれ焼成前より層間距離が縮小したことがわかる。また焼成後の結果も同様であり、TEOS/APSのモル比が大きいシリカ前駆体をインターカレーションしたサンプルほど粘土層間が広がっていることが確かめられた。ピラー化粘土のピラーの高さはXRDパターンから得られるd値から粘土の単層厚み(0.96nm)を引くことで求めることができる(表1)。APSのみから成るシリカ前駆体をPVAを用いずにインターカレーションして合成した場合のピラーの高さは0.7nmで、これはJ. Ahenachら⁷⁾および金子らの結果⁸⁾と一致している。PVAを用いた場合は、APSのみから成るシリカ前駆体をインターカレーションするとピラー高さが1.1nmであり(表1)、さらにTEOS/APS=1.5まで増加させると、ピラーの高さは3.3nmまでシリカ量に対応して大きくなることがわかった。シリカピラー化粘土においてこのようにインターカレーション成分の組成によって細孔特性を変化させた報告はほとんどない。このときPVAがインターカレーションにおいて粘土層間をより広げる役割とより多くのピラー化成分を粘土層間に取り込むことを助ける役割を果たしていると考えられる。

図5にシリカピラー化粘土の窒素吸脱着等温線を示す。これらの等温線は、細孔特性がTEOS/APS比に依存していることを示している。TEOS/APS比が大きくなるほど、相対圧=0.99での全窒素吸着量が増加し、また吸着等温線も傾きが大きくなっていることがわかる。窒素吸着データを用いて求めた細孔分布曲線はTEOS/APS比が0.5以上の時は、メソポア存在を示すようにピークを持つ曲線となり、その比が大きくなるほど細孔直径が大きくなるようにシフトした(図6)。APS単体のインターカレーションでは、細孔分布曲線にピークが見られずその細孔がマイクロポアであることを示唆している。

シリカピラー化粘土の比表面積および細孔容量を表1に示した。残留炭素の分析を行ったところ、すべての

サンプルで残留炭素が 0.5wt% 以下であった。加熱により有機物は殆ど取り除かれており、PVA等の残留有機物質による細孔特性への影響は無いと考えられる。TEOS/APSの比が大きくなると比表面積および細孔容量ともに大きくなった。比表面積の値がTEOS/APS=0 のとき $561\text{m}^2/\text{g}$ であるのに対し、TEOS/APS=1.5 のとき $690\text{m}^2/\text{g}$ で約 23% 増加した。また細孔容量についてはTEOS/APS = 0 のとき $0.34\text{cm}^3/\text{g}$ であるのに対し、TEOS/APS=1.5 のとき $0.53\text{cm}^3/\text{g}$ で約 56% 増加している。このことは粘土層間にシリカ前駆体がインターカレーションし、ピラーとなって粘土の層構造に変化をもたらし、その結果細孔特性を変化させるという推論と一致している。粘土が理想的に単層剥離した場合、粘土の比表面積は約 $800\text{m}^2/\text{g}$ であり¹⁾、仮にピラーが細孔を持たなければピラーの高さにかかわらず比表面積は変化しない。実際にはピラーも有効な比表面積を持つが、ピラーの高さの変化は比表面積への影響は小さく、主に細孔容積の変化をもたらすと考えられる。図6から求めた細孔分布曲線のピーク位置とXRDパターンから求められるピラーの高さの関係(表1)もそのピラー構造の変化を示唆する結果となっている。XRDから求めた粘土のピラーの高さと窒素吸着法によって求めた細孔直径

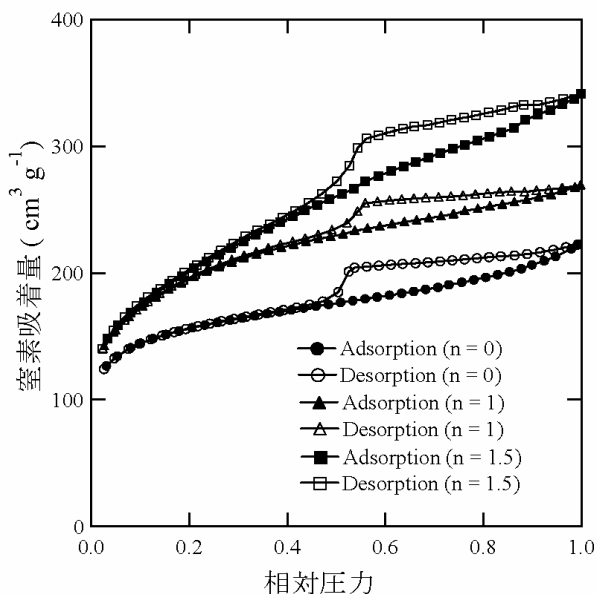


図5 シリカピラー化粘土多孔体の窒素吸着等温線(77K)

の値はほぼ一致しており、粘土の構造変化と細孔特性変化に相関が見られる。焼成

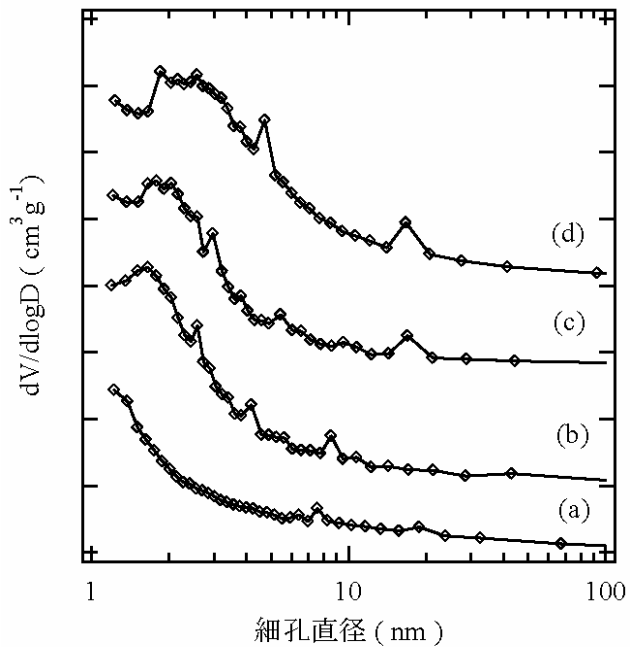


図6 シリカピラー化粘土の細孔径分布。TEOS/APSモル比0(a),0.5(b),1.0(c),1.5(d)

によって有機成分が燃焼して粘土層間から取り除かれ、粘土と固定化されたピラーによって数 nm の空間が形成されたことになる。その空間は導入されるシリカ前駆体のTEOS/APSの比が大きくなるほど、シリカ前駆体の縮合度が上がり、より大きな空間を形成したと考えられる。

4. 結び

PVA存在下においてAPS、TEOS、モンモリロナイトから様々なサイズのマイクロポア及びメソポアを有するシリカピラー化粘土を合成することができた。ピラーの高さはシリカピラー前駆体予備合成のTEOSとAPSの比によって制御できた。そして約1~3nmのポア直径をもつシリカピラー化粘土を合成した。本研究で開発したメソ多孔体は、空気中の水蒸気吸着に適切な細孔径であり、調湿材料に適している。また微細な分子の分離吸着ろ過材など分離材料に適した材料であると考えられる。

文献

- 1) 山中昭司, 服部信: 表面, **27**, 290 (1989)
- 2) 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)
- 3) S.Yamanaka, *Ceram. Bull.*, **70**, 1056 (1991)
- 4) K.Yao, Y.Imai, L.Y.Shi, E.Abe, Y.Adachi, K.Nishikubo, H.Tateyama, *Chem. Lett.*, **33**, 1112 (2004)
- 5) K.Suzuki, M.Morio, H.Matsuda, T.Mori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1991)

- 6) T.Yamaguchi , K.Kitajima , E.Sakai , M.Daimon ,
J.Ceram.Soc.Jpn. , **111** , 567 (2003)
- 7) J.Ahenach , P.Cool , E.Vansant , O.Lebedev ,
J.V.Landuyt : *Phys.Chem.Chem.Phys.* , **1** , 3703 (1999)
- 8) Y.Kaneko , N.Iyi , T.Matsumoto , K.Kitamura : *Chem.
Lett.* , **33** , 1486 (2004)