

# アルミナ架橋粘土多孔体の開発

山口敏弘<sup>\*1</sup>、中尾俊章<sup>\*1</sup>

## Development of Mesoporous Alumina Pillared Clay

Toshihiro YAMAGUCHI<sup>\*1</sup> and Toshiaki NAKAO<sup>\*1</sup>

Research and Development Division, AITEC<sup>\*1</sup>

粘土分散ポリビニルアルコール水溶液に、高塩基性塩化アルミニウムを架橋成分として反応させ、アルミナ架橋粘土多孔体の合成を行った。合成の際に、水酸化ナトリウム及び脂肪酸塩で、架橋成分中の塩素の中和を行った。その結果、脂肪酸修飾によって架橋成分に疎水性が付与され、濾過洗浄で懸濁液からの試料の回収が可能となった。また、水酸化ナトリウムによる架橋成分の縮合と、脂肪酸の粘土層間での緩衝作用によって、焼成後の多孔体の細孔径は 10 nm 程度まで拡大した。

### 1. はじめに

層間架橋粘土多孔体は、膨潤性粘土の層間に無機物を挿入して固定化することで得られる多孔体で、耐熱性、耐薬品性に優れており、濾過材、吸着剤、酵素担体、吸湿材や触媒などの幅広い分野への応用が期待されている<sup>1)</sup>。層間への無機物の挿入と固定化は、ポリカチオンゾルやアルコキシド等を陽イオン交換反応によって層間に挿入後、焼成することでなされている<sup>2)</sup>。

これまでに著者らは、シリカ架橋粘土多孔体の合成において、ポリビニルアルコール(PVA)共存下で、カチオン基を有するアミノプロピルトリエトキシシラン(APS)を粘土層間に挿入する方法<sup>3)</sup>、APS とテトラエトキシシラン(TEOS)をゾルゲル反応で予備縮合させ、架橋成分を大きくしてから層間へ挿入する方法<sup>4)</sup>で 1~3 nm の細孔から成る多孔体を合成している。また、アルミナ架橋粘土多孔体の合成においても、PVA 共存下で 3 nm 程度の細孔の形成が報告されている<sup>5)6)7)</sup>。著者らは、架橋成分の一部を脂肪酸修飾することにより、濾過洗浄による試料回収が可能で、1~5 nm の細孔から成るシリカ架橋粘土多孔体の合成が可能であることを見出した(未発表)。

しかし、大きな分子を吸着する濾過材、酵素担体、吸湿材等への応用展開を目的とした場合、10 nm 程度の細孔径特性が必要とされる<sup>1)</sup>。さらに合成工程の簡略化と低コスト化も工業用途への展開では必要である。

そこで本研究では、脂肪酸修飾による細孔径の拡大の技術を用いると同時に、架橋成分の低コスト化と合成手順の簡略化を目的として、高塩基性塩化アルミニウムを架橋成分に用いた、10 nm 程度の細孔から成るアルミナ架橋粘土多孔体の合成を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 アルミナ架橋粘土多孔体の合成

膨潤性合成粘土(ヘクトライト、NHT-70B、イオン交換容量 0.7 meq/g、トピー工業株式会社製)を蒸留水に分散させた 6.6 mass% 懸濁液と、PVA(完全けん化型、重合度 1000、和光純薬工業株式会社製)を蒸留水に加熱溶解させた 10 mass% PVA 溶液から、粘土 5.0 mass% - PVA 2.5 mass% の混合溶液を調製した。この混合溶液に、Al 換算で 0.1 mol/100 g に調製した高塩基性塩化アルミニウム溶液(タキバイン#1500、多木化学株式会社製)を、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で粘土に対する重量比が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Clay = 0.17、0.5、1 となるように加えて攪拌し、80 °C で 40 時間保持して粘土層間へ架橋成分を挿入した。

この塩化アルミニウム中の Cl が焼成時にガス化して排気されるのを防ぎ、また、溶質に疎水性を付与して濾過洗浄を可能とする為、適宜 5N NaOH を滴下し、更に 8.5 mass% 脂肪酸塩(ラウリン酸ナトリウム、和光純薬工業株式会社製)水溶液を加えて攪拌し、80 °C で 20 時間保持して Cl の中和と同時に脂肪酸修飾を行った。Cl の中和の比率(モル比)は、NaOH:脂肪酸塩=0:100、80:20 とした。

溶液を濾過洗浄して得た固形分を大気中で乾燥後、320 °C で脱脂、600 °C で焼成を行い、架橋成分を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化してアルミナ架橋粘土多孔体を得た。比較用試料として、NaOH 滴下及び脂肪酸修飾を行わない試料、粘土-PVA 混合溶液を用いずに架橋成分と脂肪酸を反応させた試料を作製した。また、膨潤性天然粘土(モンモリロナイト、クニピア F、イオン交換容量 1.15 meq/g、クニミネ工業株式会社製)と上記 PVA から調製した粘土 2.0 mass% - PVA 1.0 mass% 混合溶液からも同様の工程で多孔体を合成した。

<sup>\*1</sup> 基盤技術部

## 2.2 アルミナ架橋粘土多孔体の特性評価

窒素吸脱着等温線を Quantachrome 社製 Autosorb-AG1 で測定し、多孔体の細孔特性を評価した。試料の脱ガス処理は 200 で 4 時間とした。細孔分布の解析は、ケルビン凝縮理論による BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 法で行った。相対圧 0.1 以下の吸着データを用いて比表面積の計算を行って評価した。

## 3 . 実験結果及び考察

### 3.1 アルミナ架橋粘土多孔体の合成における脂肪酸修飾の有効性

シリカ架橋粘土多孔体において、脂肪酸修飾は細孔径の拡大と疎水性付与の 2 点の効果があることを著者らは確認している。アルミナ架橋粘土多孔体の合成においても、同様の効果を得ることができるか確認を行った。

図 1 は、合成粘土を用いた多孔体の合成において、脂肪酸修飾の有無を比較した細孔分布の測定結果である。脂肪酸修飾した試料 (a) は細孔径のピークが 6 nm にあり、一方、脂肪酸修飾を行わずに合成した試料 (b) は細孔径のピークが 1 nm と小さいことが分かった。なお、脂肪酸修飾を行った試料 (a) は濾過洗浄可能であったが、脂肪酸修飾を行わずに合成した試料 (b) は濾過洗浄できなかった。従って、アルミナ架橋粘土多孔体の合成においても、脂肪酸修飾による細孔径の拡大と濾過性の向上は可能であることが確認された。

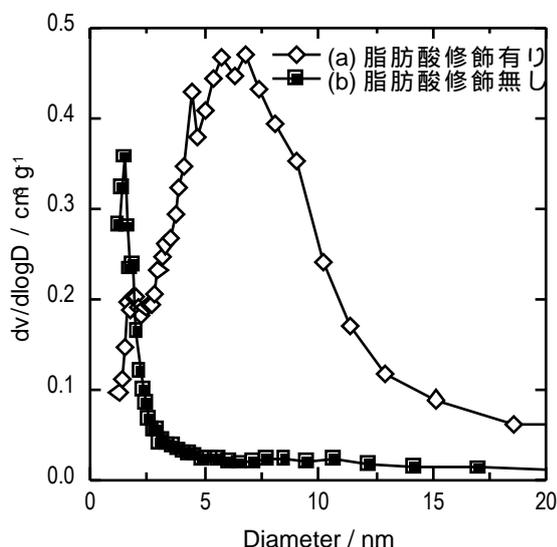


図 1 脂肪酸修飾による細孔径の変化  
(a) 脂肪酸修飾有り、(b)脂肪酸修飾無し  
( $Al_2O_3/Clay=1:1$ 、全 Cl を脂肪酸塩で中和)

### 3.2 粘土層と架橋成分による細孔形成の確認

前項において、脂肪酸修飾による細孔径の拡大を確認した。次に、その細孔径の拡大が、架橋成分が粘土層間

に挿入されたことに因るものであることの確認を行った。

図 2 は、粘土-PVA 混合溶液に架橋成分の塩化アルミニウムと脂肪酸を加えて作製した粘土多孔体 (a) (= 図 1 (a)) と、粘土-PVA 混合溶液を用いずに、架橋成分と脂肪酸のみを反応させて作製した多孔体 (b) の細孔分布の比較である。試料 (a) の細孔径のピークが 6 nm であるのに対し、架橋成分と脂肪酸のみの試料 (b) の細孔径のピークは 4 nm であった。脂肪酸修飾を行わない試料の細孔径は前項の通り 1 nm である為、脂肪酸修飾を行った試料の細孔は、粘土層間に挿入された架橋成分が作用した結果だと考えられる。

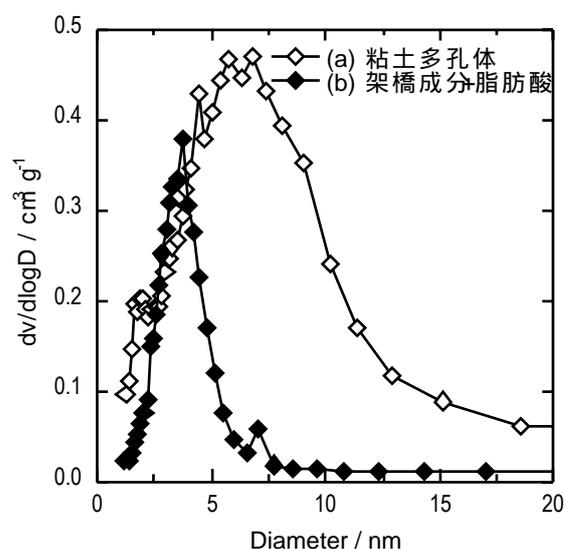
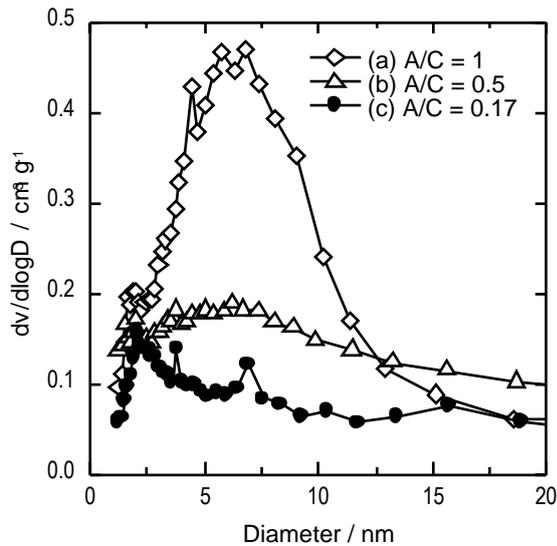


図 2 架橋成分と脂肪酸による反応物との比較  
(a) 粘土-PVA 混合溶液 + 架橋成分 + 脂肪酸  
(b) 架橋成分 + 脂肪酸  
(全 Cl を脂肪酸塩で中和)

### 3.3 粘土と架橋成分の重量比

アルミナ架橋粘土多孔体の合成において、有意な細孔を形成するのに必要な架橋分量を検討する為、粘土に対する架橋成分の重量比と細孔分布の関係を調べた。

図 3 は粘土に対する架橋分量を、 $Al_2O_3$ 換算の重量比で 1 (= 図 1 (a))、0.5、0.17 とした時の細孔分布の比較である。重量比を 1 とした試料 (a) では、前述の通り 6 nm 近辺に分布のピークがあるが、架橋成分が少ない試料 (b)、(c) では細孔径が 2 nm と小さく、またその分布ピーク強度(細孔容積に相当)も小さい値となった。焼成後の試料重量から判断して、加えた塩化アルミニウムは全て  $Al_2O_3$  化して架橋に使われていると考えられる。従って、有意な細孔から成る多孔体を合成する為には、少なくとも重量比で等しい架橋分量が必要であると言える。

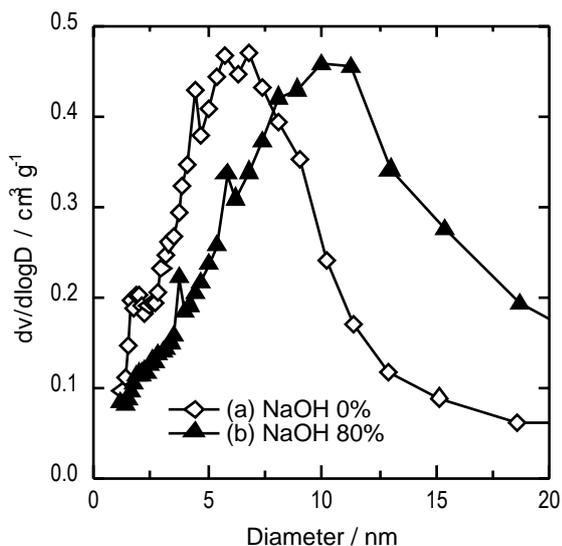


**図3** 粘土に対する架橋成分量と細孔分布の変化  
 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Clay} = 1$  (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Clay} = 0.5$   
 (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Clay} = 0.17$  (全 CI を脂肪酸塩で中和)

### 3.4 CI の中和と架橋成分の縮合

アルミナ架橋粘土多孔体の合成において、塩化アルミニウム中の CI は、疎水性の付与を兼ねて全量を脂肪酸塩で中和してきたが、原料コストの低下と架橋成分の縮合を目的として、NaOH による中和工程の導入を検討した。

**図4** は塩化アルミニウム中の CI を、脂肪酸塩のみで中和した試料 (= 図1 (a)) と、NaOH で 80% を中和後、脂肪酸塩で残分を中和した試料の細孔分布の比較結果である。CI を全て脂肪酸塩で中和した試料 (a) と比較して、CI の 80% を NaOH で中和した試料 (b) の細孔径のピークは 10 nm 程度まで拡大された。これは、NaOH によって塩化アルミ



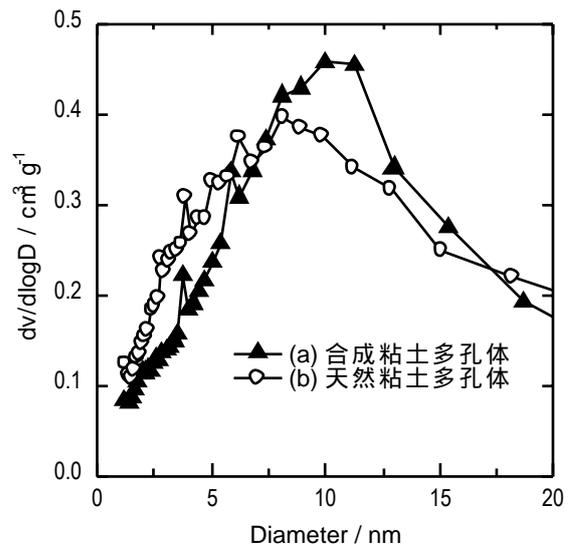
**図4** 架橋成分の縮合と細孔分布の変化  
 (a) 中和源比 NaOH:脂肪酸塩 = 0:100  
 (b) 中和源比 NaOH:脂肪酸塩 = 80:20

ニウムの縮合が進み、架橋成分そのものが大きくなった為だと示唆される。なお、疎水性を付与するための脂肪酸量は相対的に少なくなるが、濾過性は維持されており、10 nm 程度の細孔が必要とされる用途においては、コスト面からも NaOH による中和を行うことが望ましいと考えられる。

### 3.5 原料粘土の検討

原料粘土として合成粘土を用いたが、調湿材等の用途を考えた場合、原料の低コスト化が必要となる。そこで、原料として安価な天然粘土の使用を検討した。

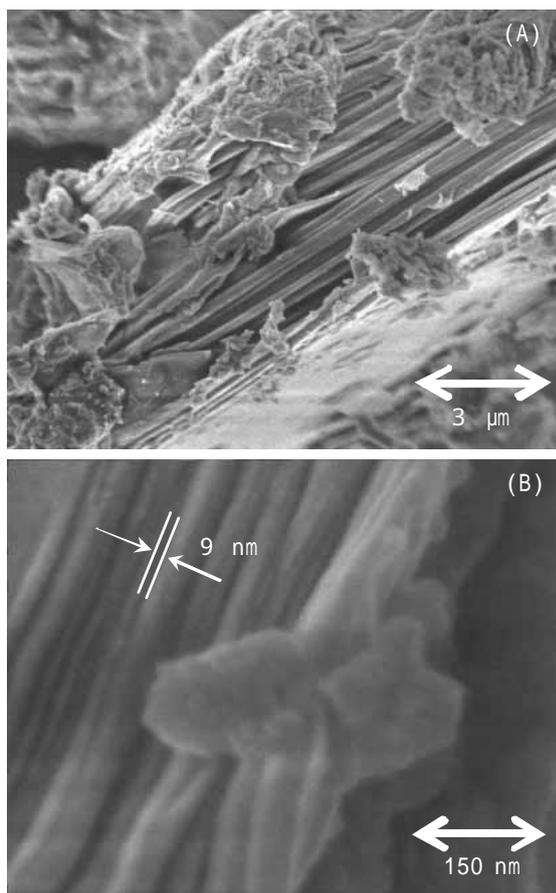
**図5** は原料粘土として合成粘土を用いた試料 (= 図4 (b)) と、天然粘土を用いた試料の細孔分布の比較である。両試料共に、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Clay}=1$ 、全 CI の 20% を脂肪酸塩で中和、の条件で作製した。分布のピーク位置がやや異なるが、合成粘土、天然粘土にかかわらず 10 nm 近辺に細孔径分布のピークがあるアルミナ架橋粘土多孔体を合成することができた。本研究で使用した天然粘土はその原料中に Fe を含むが、それを問題としない用途であれば、十分に適用可能であると考えられる。



**図5** 原料粘土に因る細孔分布の差異  
 (a) 合成粘土多孔体、(b) 天然粘土多孔体  
 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Clay}=1$ 、全 CI の 20% を脂肪酸塩で中和)

### 3.6 微構造観察

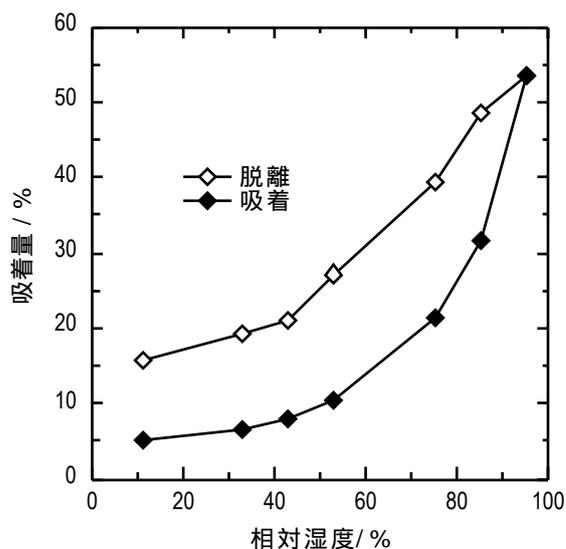
SEM による観察結果を**図6** に示す。アルミナ架橋粘土多孔体は焼成後も層状構造を維持していることが確認できる (**図6 (A)**)。拡大して観察すると、アルミナ架橋によって粘土層間に約 9 nm の空間が形成されていることが明らかとなった (**図6 (B)**)。この空間は細孔分布の細孔径ピーク値に近い大きさであり、粘土層間に細孔が形成されていることを意味する。



**図6** アルミナ架橋粘土多孔体のSEM像  
(A)、(B)共に合成粘土使用、 $Al_2O_3/Clay=1$   
(全Clの20%を脂肪酸塩で中和)

### 3.7 水蒸気吸放湿特性評価

アルミナ架橋粘土多孔体の想定される一つの用途として、デシカント空調用の除湿材料がある。図7に相対湿度10%~95%の範囲における、水蒸気吸着量の測定結果を示す。相対湿度が50%~95%の範囲で吸着量が増加した。この範囲で水蒸気の凝縮が優位に起きる細孔径の計算値は10 nm程度であり、細孔分布の測定結果とよく一致している。ゼオライト等の吸湿材は、低~中湿度が適用範囲となる<sup>2)</sup>。その為、細孔径が大きく、高湿度での吸着に優れる本材料は、既存品とは異なる湿度範囲に適した吸湿材としての応用が期待できる。



**図7** 水蒸気吸放湿測定 (室温)

## 4. 結び

粘土-PVA混合溶液に、シリカに代わる架橋成分として安価な高塩基性塩化アルミニウムを反応させ、アルミナ架橋粘土多孔体を合成した。合成の際に、NaOH及び脂肪酸塩で架橋成分中のClの中和を行った。その結果、濾過洗浄が可能となり、さらに架橋成分の縮合により細孔径は10 nm程度まで拡大した。

水蒸気吸放湿試験では、高湿度領域において優れた吸湿特性を示し、吸湿材としての応用が期待できる。

## 文献

- 1) 黒田一幸ほか：セラミックス, **36**(12), 902(2001)
- 2) 山中昭司, 服部信：表面, **27**, 290(1989)
- 3) 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)
- 4) 中尾俊章：愛知県産業技術研究所研究報告, **4**, 2(2005)
- 5) K. Suzuki *et al* : *Clays and Clay Minerals*, **36**(2), 147(1988)
- 6) K. Suzuki *et al* : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 873 (1991)
- 7) 鈴木憲司ほか：日本化学会誌, **11**, 1310(1992)