

## 超臨界乾燥法による粘土層間化合物の合成

山田義和 丹羽智子 安井克幸

Synthesis of Pillar Interlayered Clay Prepared by Supercritical Drying Method

Yoshikazu YAMADA, Tomoko NIWA and Katsuyuki YASUI

セラミック多孔体の新規の需要に対処するため、ナノオーダーレベルに細孔設計された粘土層間化合物を合成し、架橋剤の種類及び添加量と層間距離との関係を把握すると共に、その乾燥過程において異なる手法を検討し、乾燥方法の相違が諸性状に及ぼす影響を調べた。

その結果、層間架橋反応における架橋剤には、アルミナゾル、ポリビニールアルコール、金属アルコキシドから調製したジルコニアゾルが有効で、それぞれ添加量の増加に伴って層間距離が拡張する傾向が見られた。金属アルコキシドの場合、層間距離の変化は、アルコキシドの添加量によって制御されるほか、ジルコニアゾルを調製する際の触媒の種類、添加量によっても影響が認められた。また、アルミナゾルとポリビニールアルコールは、それぞれ単独で作用させるよりも併用した方が効果が大きく、併用の場合、アルミナゾル単独での反応と比べて、層間距離は1.5~4.4倍に拡張した。

一方、粘土層間化合物の乾燥では、超臨界乾燥法が最も優れ、層間距離、比表面積ともに大きな白色綿状の多孔体を得られた。これに対して、恒温乾燥法では、微粉末とならず堅固な灰白色の塊状と化し、また、噴霧乾燥法では、外観上は超臨界乾燥法と類似した粉体を得られたが、比表面積が極端に少なく、層間距離も小さくなった。

### 1. 緒 言

セラミック多孔材料は、これまでに断熱材や軽量建材、濾過・吸着材、排ガス浄化用触媒担体等、産業分野で広く実用化されてきたが、近年、従来よりも孔径を一層小さく制御した多孔体が、新たな用途として注目を浴びている。殊に、粘土鉱物を始め、グラファイト、リン酸ジルコニウム、層状ポリケイ酸等の層状構造を有する化合物の中には、層間に含まれる原子や分子、イオン等を別種のものに交換して層間距離を制御し、マイクロな多孔体として利用できるものがある。こうした外部から異質物質を層間に挿入する手法をインターカレーションといい、それによって層間距離を制御する反応を層間架橋反応と定義する。<sup>1)</sup>

この反応で形成された多孔体は、マイクロあるいはメソポア領域の孔径を有し、ゼオライト類似の細孔構造にあるため、固体酸触媒、有機分子の分離剤、リチウム電池の電極材料、光触媒担体等への応用化が有力視されている。<sup>2)~5)</sup>

このような現況において、良好な粘土質資源を生かし、多孔材料として新規の需要に対処するため、ナノオーダーレベルに細孔設計された粘土層間化合物を合成して、環境素材や機能材料等への応用化を図ることは極めて有意義であり、新分野への活路を見出すことも可能である。

本研究は、こうした観点から、新しいセラミック多孔体の製造及びその評価方法の確立を目指して、平成8年度よ

り3ヶ年計画で実施している。平成8年度は、シリコンアルコキシドを出発原料とし、ゾルーゲル反応過程で添加する触媒を選択してゲル化及び剥離時間を制御、良好な湿潤ゲルを作成したのち超臨界乾燥を行って、歪のない超低密度の透光性を有するシリカ多孔体を開発した。<sup>6)</sup>

本年度は、粘土質原料としてスメクタイト族モンモリロナイトを取り上げ、粘土層間に含まれる交換可能な陽イオンをインターカレーション手法により架橋剤と反応させ、架橋剤の種類及び添加量が層間距離に与える影響を把握すると共に、層間距離を制御して目的の孔径を有する粘土層間化合物の合成を行った。架橋剤となる物質には、無機金属の水酸化オリゴマー<sup>7)</sup>、多核金属水酸化イオン<sup>8)</sup>、金属アルコキシドから生成させたゾル<sup>9)</sup>や有機分子ポリマー<sup>10)</sup>などが報告されているが、本研究では、イオン交換が比較的容易で、架橋反応による層間化合物が安定に調製可能な点を考慮して、市販のアルミナゾル及び金属アルコキシドから調製したゾルに限定して実験を進めた。

一方、粘土層間化合物の乾燥手段として、通常の加熱乾燥機を用いる恒温乾燥のほか、噴霧乾燥、凍結乾燥、超臨界乾燥等様々な手段が提案されている<sup>11)</sup>が、ここでは、恒温乾燥 噴霧乾燥及び超臨界乾燥を試み、乾燥方法の相違による性状の変化を調べると共に、かさ密度が小さく細孔容積の大きな粘土多孔体の製造技術を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 出発原料及び架橋剤

最初に粘土多孔体製造フローチャートを図1に示す。

出発原料は、市販の高純度モンモリロナイト（クニミネ工業製、クニビアード）を用いた。これは、山形県月布鉱山産出の天然原料で、水箴し微粉碎されたものである。外観は褐色を帯びた乳白色を呈し、僅かの石英、鉄化合物を夾雑しているが、主成分は、結晶層が $\text{Na}^+$ を介して結合したソジウムモンモリロナイトで構成され、その底面間隔は、1.24nmである。<sup>1)</sup>

架橋剤は、市販のアルミナゾル及び金属アルコキシドから調製した4種類のゾルを用いた。市販のアルミナゾルは、アルミナゾル-100（日産化学工業製、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含有量10~11%）を選択した。これは、複数のアルミナ分子が重合したペーマイト系水和物で、一つの粒子径が5~200nmのコロイド集合体をなし、表面電荷は正に帯電している。<sup>2)</sup> 原液の粘性はかなり高く、調合の際にそのままでは正確な添加量を把握することが難しいため、使用の都度純水で10倍に稀釈して用いた。

金属アルコキシドは、テトラエチルオルソシリケート（ナカライテスク製、試薬95%）、ジルコニウム n-プロポキシド（キシダ化学製、70% 1-プロパノール溶液）、アルミニウムトリイソプロポキシド（和光純薬工業製、試薬）及びチタン酸テトライソプロピル（ナカライテスク製、試

薬）の4種類から選択し、加水分解及び縮重合反応によってゾルを調製した。この際、反応を促進させるため、通常は触媒を添加するが、ここでは、pH調整が容易な塩酸、硝酸及び硫酸（いずれもナカライテスク製、試薬特級）選定し、純水で規定の濃度に調整して用いた。

このほか、有機高分子として、ポリビニールアルコール（PVA、ナカライテスク製、重合度500）を選び、アルミナゾルとの架橋反応に併用した。

### 2.2 インターカレーション

#### 2.2.1 アルミナゾル法

モンモリロナイト 3gを秤量し、これに純水300mlを加えて十分に分散させ、次いで、アルミナゾル10%溶液を、モンモリロナイト 1gに対して3~200mlの割合で、攪拌しながら徐々に添加した。約2時間攪拌を継続したのち、密封して室温にて一昼夜放置した。これから一部を分取して噴霧乾燥用試料とし、残りは、高速遠心分離機（日立工機製、CR22E）により10分間、15000rpmで分離し、純水で洗浄後、遠心分離操作を繰り返して試料調製した。これを二分し、一方はそのまま恒温乾燥用試料として、また、他方はエタノール（ナカライテスク製、試薬一級）に浸漬して含有する水分を置換したのち、超臨界乾燥用試料として用いた。

一方、これらとは別に、有機高分子の影響を調べるため、モンモリロナイト 3gをポリビニールアルコール0.5~5%溶液300mlに分散させたものを調製し、純水の場合と同様にアルミナゾル10%溶液を添加して層間架橋反応を起こさせ、一部を分取して噴霧乾燥用試料に、残りを遠心分離操作後二分して、恒温乾燥及び超臨界乾燥用試料とした。

#### 2.2.2 アルコキシド法

初めにモンモリロナイト 3gを純水500mlに分散させたものを調製しておき、次に、触媒として酸を規定の濃度に調整した溶液から50mlを量り取って、これに一定量の金属アルコキシドを添加し、加水分解によって生成した白色沈殿を完全に溶解させたのち、先に調製したモンモリロナイト懸濁液に加えた。約60°Cで2時間攪拌を継続したのち高速遠心分離機により、5分間、15000rpmで試料を分離し、二分して一方は恒温乾燥用試料とし、他方はエタノールに浸漬、水分を置換後超臨界乾燥用試料として用いた。

なお、モンモリロナイトには、風乾状態で約7%の付着水分が含まれているが、特別に乾燥はせずにそのまま実験用試料に供した。

### 2.3 粘土層間化合物の乾燥

恒温乾燥法は、送風装置付恒温乾燥器（東京理化工機製、WFO-600ND）を用いて、磁製蒸発皿に入れた試料を40°Cに保持して約3日間乾燥した。

噴霧乾燥法は、噴霧装置として二流体ノズル方式の小型スプレードライヤー（ヤマト科学製、GA32）を、また、加圧装置としてコンプレッサー（日立工機製、SC-61）を使用した。実験条件は、入口温度180°C、噴霧空気圧0.2MPa、風量45 $\text{m}^3/\text{min}$ に設定し、懸濁試料の送液量500 $\text{ml}/\text{hr}$ として乾燥を行った。このとき、試料出口温度は85~90°Cに

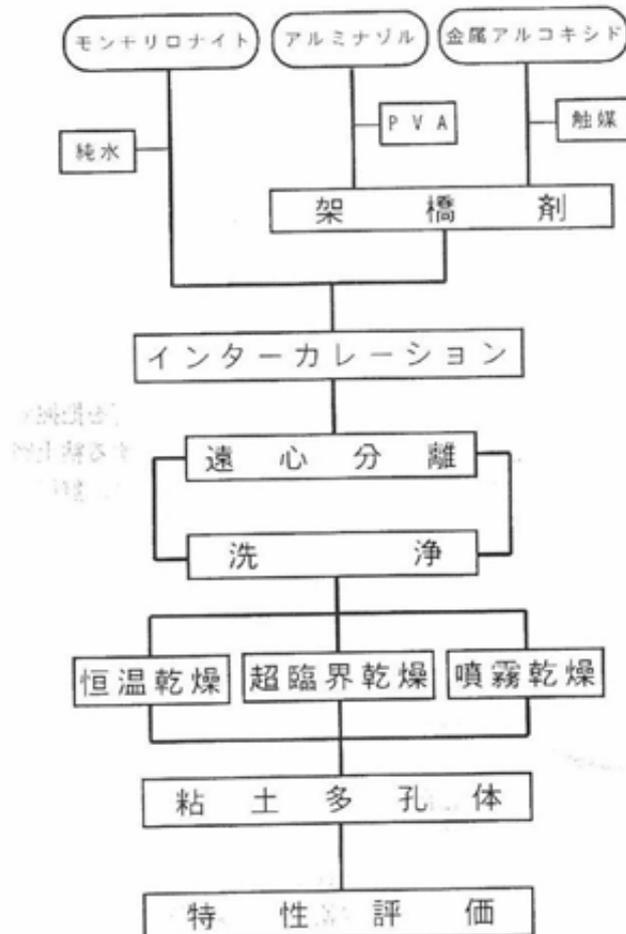


図1 粘土多孔体の製造フローチャート

保たれており、チャンバ内での試料の滞留時間から考慮して、溶媒の除去は充分行われていると思われる。

超臨界乾燥法は、オートクレーブ法とCO<sub>2</sub>抽出法とが知られているが、ここでは主としてCO<sub>2</sub>抽出法で実験を行った。装置は、超臨界流体抽出乾燥装置(AKICO製、VE-03)を使用し、溶媒には、エタノールを用いた。

実験の手順は、まず、遠心分離後エタノールに浸漬した粘土層間化合物をビーカーに入れ、マグネチックスターラー(アドバンテック東洋製、SR-550)で攪拌して充分にほぐし、次に、テフロン製円筒容器(内径35mm、高さ60mm、容量60ml)に移し入れ、新しいエタノールを加えて超臨界乾燥装置の抽出セル(SUS 316製、内容積330ml、最高温度120℃、最大圧力34.3MPa)に装填した。次いで、臨界温度(31.0℃)以下に冷却したCO<sub>2</sub>を抽出セルに供給、続いてセル内の昇圧を行い、30分で所定の圧力まで加圧した。その後に加熱を開始し、約2時間で抽出セルの内部温度を定常状態とした。

超臨界乾燥条件は、温度が72.0±2.0℃及び78.0±2.0℃、圧力が16.0±0.3MPa及び24.0±0.3MPaの二段階で行い、所定の温度、圧力に到達後、直ちに抽出操作を開始した。抽出は、流量50~60l/hrでCO<sub>2</sub>をフローさせ、抽出セル内のCO<sub>2</sub>濃度を徐々に高めながらエタノールを外部へ排出した。エタノールは途中のトラップで捕集し、CO<sub>2</sub>はガスメーターを通じて大気中へ開放した。抽出時間は、エタノールの量によって6~16時間に決め、抽出完了後、大気圧まで減圧し、加熱を停止して試料を取り出した。

## 2.4 粘土多孔体の性状測定

### 2.4.1 底面間隔

インターカレーションに伴って変化した粘土層間化合物の底面間隔を回転対陰極形強力X線回折装置(理学電機製、Rotaflex)によって調べた。管球はCuK $\alpha$ ( $\lambda=0.154\text{nm}$ )、フィルターはNiを用い、測定条件は、管電圧40kV、管電流80mA、走査速度1°/minとし、 $2\theta=2\sim 40^\circ$ の範囲で測定を行い、回折ピークの最大位置の角度 $2\theta$ を読み取って、Braggの公式 $2d\sin\theta=n\lambda$ から、底面[001]の面間隔 $d$ を求めた。

### 2.4.2 比表面積

粘土多孔体の比表面積を多点法表面積測定装置(湯浅アイオニクス製、Quanta Sorb Jr)により測定した。測定方法は、試料0.05~0.25mgをサンプル管に量り取り、これを110℃、1hrで乾燥、脱気処理を行った後装置にセットし、B.E.T. 1点法による液体窒素温度におけるN<sub>2</sub>吸着量から値を求めた。

### 2.4.3 陽イオン交換容量

粘土多孔体のイオン交換容量を把握するため、次の手順に従って陽イオン交換容量を求めた。

モンモリロナイト0.2gに対して純水80mlを加え、超音波洗浄器(ヤマト科学製、Branson 5200)中にて15分間よく分散させた。これを二分して、一方には10mlの純水を、他方には、10mlの純水に0.13gのAlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(ナカライテック製、試薬特級)を溶解したものを加え、さらに15分間分

散を続けた後、15000rpmで30分間遠心分離操作を行い、上澄み液中に溶出したNa<sup>+</sup>を原子吸光分析装置(日立製作所製、Z-8200)で測定した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 アルミナゾルによる反応

図2~3にアルミナゾル添加量(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)と粘土層間化合物の底面間隔との関係を示す。図2は、40℃恒温乾燥を行った試料、図3は、超臨界乾燥を行った試料である。

この結果、アルミナゾルの添加により、モンモリロナイトの底面間隔はいずれも拡張することが判った。添加量が25.0ml(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.266g)までは、乾燥方法を問わずほぼ直線的に増加するが、25.0mlを超えると、恒温乾燥法の場合は増加の割合が緩慢となった。これに対して、超臨界乾燥法では、それ以上でも比例関係を保ち、添加量の大きい範囲でより拡張していると言える。例えば、アルミナゾル

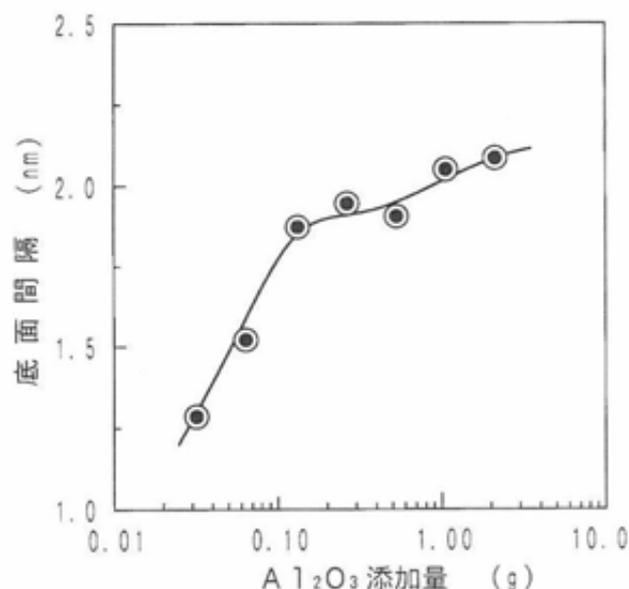


図2 アルミナゾル添加量と底面間隔の関係

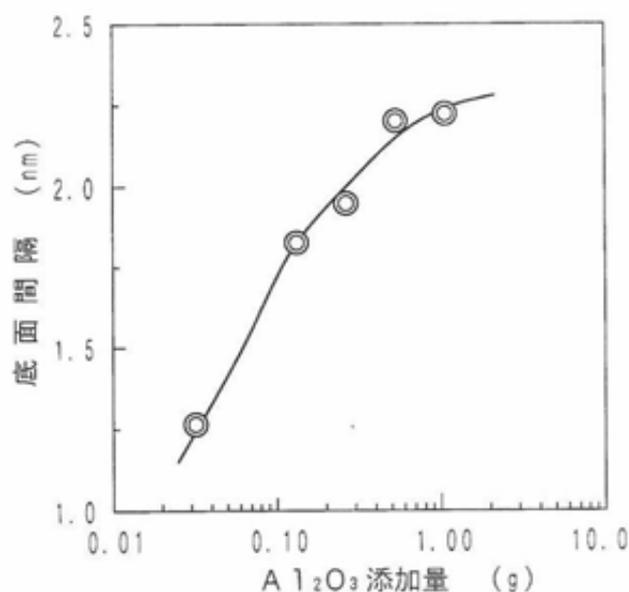


図3 アルミナゾル添加量と底面間隔の関係

添加量25.0mlでは、恒温乾燥法、超臨界乾燥法ともに底面間隔の拡がりは1.95nmであったが、添加量が100mlになると、恒温乾燥法が2.05nmに留まるのに対して、超臨界乾燥法では、2.22nmと約1割近く増大した。

このことは、層間架橋反応のメカニズム<sup>10</sup>から説明される。つまり、アルミナゾルがインターカレーションによって層間に挿入され、順次積層して重合度の大きな粒子となり、層間距離の拡張に寄与すると考えると、超臨界乾燥法では、粘土層間にインターカレートした架橋剤の配列がそのまま維持されるのに対して、恒温乾燥法では、乾燥に伴って発生する歪のため層間の構造が押しつぶされ、その結果、層間間隔が縮小したものと推察される。アルミナゾル添加量の少ない範囲では、層間物質の重合度が小さいため、加熱乾燥による影響はほとんど受けなかったと思われる。

なお、ここで定義する層間距離というのは、X線回折から求めた底面間隔から、モンモリロナイトの結晶構造におけるシリカ四面体シートとアルミナ八面体シートからなる2:1層のシリケート単位結晶層の厚さ0.96nm<sup>11</sup>を差し引いたものである。それによれば、アルミナゾル無添加の場合、X線回折から得られる底面間隔は1.24nmであるから、これより層間距離を求めると0.28nmとなる。また、アルミナゾル100ml添加の場合、同様に計算すると、恒温乾燥法では1.09nm、超臨界乾燥法では1.26nmとなっており、無添加の場合と比較して、恒温乾燥法で約3.9倍、超臨界乾燥法で約4.5倍に拡張することが判った。

次に、アルミナゾルによる層間架橋反応において、モンモリロナイト層間に含まれるNaイオンと交換してインターカレートする理論的なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を計算した。

モンモリロナイトの陽イオン交換容量を測定した結果、純水で溶出するNa量は14.6ppm、塩化アルミニウム溶液で溶出するNa量は53.8ppmで、イオン交換したNa量は39.2ppmと計算される。これを粘土100g当たりの交換容量に換算すると、84.8mg当量となる。一方、カタログ<sup>12</sup>によれば、全体の陽イオン交換容量は119mg当量/100gで、このうち交換性カチオンのNa組成比は86.9%であるから、これよりNaイオン交換容量を計算して103mg当量/100gとなる。本研究で測定した結果は、この値よりやや小さくなったが、これは測定方法の相違によるもので、誤差範囲内と考えられる。この結果に基づいてインターカレートするAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量を求めると、Naの交換容量84.8mg当量/100gに相当するAlの量は28.3mg当量で、モンモリロナイト1g当たりでは0.28mg当量となり、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量に換算して9.52mgである。使用したアルミナゾルは、含有量10.5%のものを10倍に稀釈した溶液で、この中にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は11.6mg/ml含まれる<sup>13</sup>から、すべてのNaを交換するのに必要なアルミナゾルの容量は、おおよそ1mlとなる。ただし、この計算は、インターカレートするAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は単分子層であると仮定した場合であって、実際は、数十mlを超えて添加してもなお層間距離は拡大傾向にあることから、層間架橋反応に際して、アルミナゾルは幾層かに積層してインターカレートし、層間間隔を拡げると説明できる。

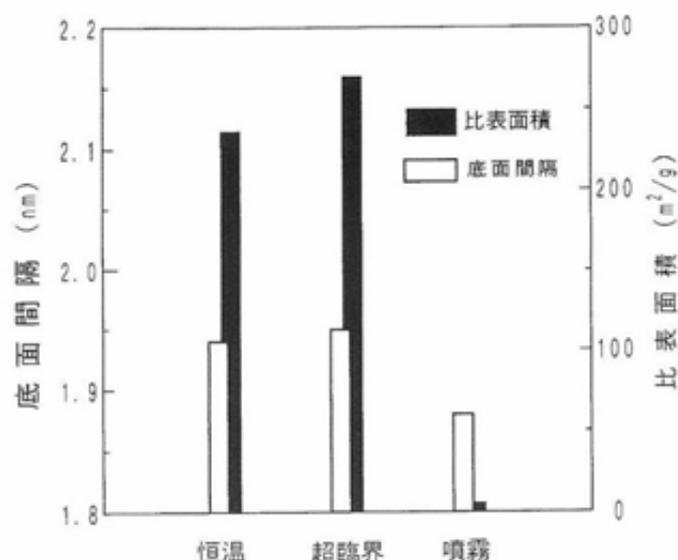


図4 乾燥方法による底面間隔及び比表面積の変化

次に、乾燥方法の相違による底面間隔及び比表面積の変化を調べた。結果を図4に示す。

図4は、アルミナゾル25mlを添加して層間架橋反応させたものを、恒温、超臨界及び噴霧乾燥を行って比較したものである。

これより、底面間隔、比表面積共に超臨界乾燥法が最も大きく、噴霧乾燥法が最も小さくなることが判った。特に、比表面積の差は甚だしく、恒温乾燥法が236 m<sup>2</sup>/g、超臨界乾燥法が270 m<sup>2</sup>/gであるのに対して、噴霧乾燥法では、僅か5.5 m<sup>2</sup>/gであった。それぞれの方法で乾燥させた試料の形状を比べてみると、恒温乾燥法では、乾燥前の状態から著しく収縮し、灰白色の堅固な塊状と化して容易に潰すことはできなかったが、超臨界乾燥法及び噴霧乾燥法では、外観上は白い微粉末が得られた。それにもかかわらず、噴霧乾燥法では、超臨界乾燥法よりはるかに比表面積が小さく、ほとんど細孔を有しない粉体となったのは、その乾燥過程において、100°Cを超える高温気流中へ試料を噴霧させ、瞬時に溶媒を蒸発させるため、粘土同士が強く固着して細孔が潰れ、多孔体の構造がかなり損なわれたものと思われる。実際、噴霧乾燥試料は、X線回折図も非晶質に近いパターンを示した。これは、丁度モンモリロナイトがかなり風化を受け、非晶質化する過程で見られるパターンと類似しており<sup>14</sup>、その影響がうかがわれる。

### 3.2 ポリビニールアルコールによる反応

有機高分子としてポリビニールアルコールを層間架橋反応に適用した研究は、鈴木ら<sup>15</sup>の報告例があるが、ここではアルミナゾルとの併用による反応について検討した。

図5にポリビニールアルコール添加量と底面間隔の関係、図6にポリビニールアルコール添加量を1%に固定の場合のアルミナゾル添加量と底面間隔の関係を示す。

図5より、ポリビニールアルコール単独の場合及びポリビニールアルコールにアルミナゾルを一定量(25ml)添加した場合のいずれもインターカレーションによる底面間隔の拡張は見られ、ポリビニールアルコールが架橋剤として

有効に働くことが判った。添加量は1%までではほぼ飽和し、それ以上の添加による効果は得られなかった。また、アルミナゾルとの併用の場合は、ポリビニールアルコール単独に比べて総体に拡張し、全体で1.2~1.6倍大きくなった。

図6より、ポリビニールアルコール固定の場合、モンモリロナイトの底面間隔は、無添加の場合と同様にアルミナゾル添加量の増加に伴って拡張した。この場合、底面間隔で1.3~1.8倍、層間距離にして1.5~4.4倍に拡がり、特に、アルミナゾル添加量の少ない範囲ほど割合が大きかった。

このことは、インターカレーションにおける架橋剤の働きとして、ポリビニールアルコールの方がアルミナゾルに先だてて優先的に寄与し、アルミナゾルの添加量がある範囲以上になると、次第にその効果が現れてくることを示す。

### 3.3 金属アルコキシドによる反応

金属アルコキシドから調製したゾルをモンモリロナイトに加え、インターカレーションによる層間距離の変化をア

ルコキシドの種類との関連で調べた。その結果、テトラエチルオルソシリケートを用いたものは、ほとんど層間距離が変化しなかった。これは、シリカゾル粒子が負に帯電しているため、層間架橋反応を生じなかったと考えられる。

その他の金属アルコキシドでは、ジルコニウム *n*-プロポキシドが最も効果が大きく、以下、チタン酸テトライソプロピル、アルミニウムトリイソプロポキシドの順であった。そこで、金属アルコキシドとしてジルコニウム *n*-プロポキシドを選定し、触媒の種類、濃度、金属アルコキシドの添加量などを様々に変化させて、X線回折による底面間隔との関係について検討を行った。

まず、触媒の種類による底面間隔を比較した。その結果、塩酸では1.78nm、硝酸では1.74nmとなってほぼ同じ程度の底面間隔を示したが、硫酸では1.50nmと金属アルコキシド無添加の場合とほとんど変化しなかった。このため、以下の実験では、触媒として塩酸を使用することとした。

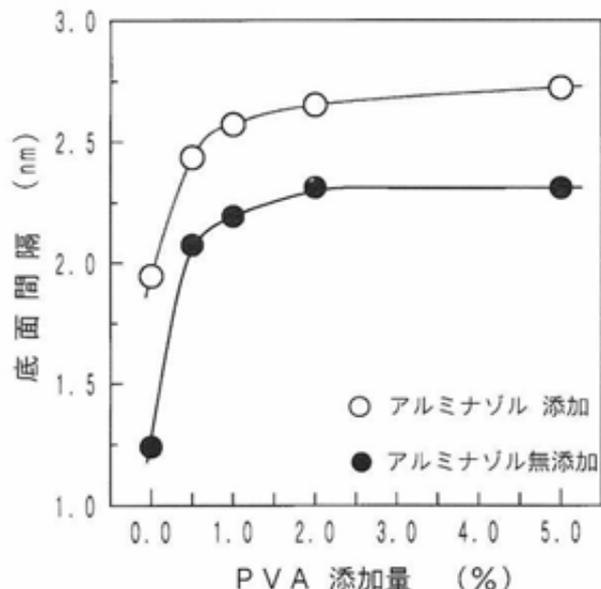


図5 ポリビニールアルコール添加量と底面間隔の関係

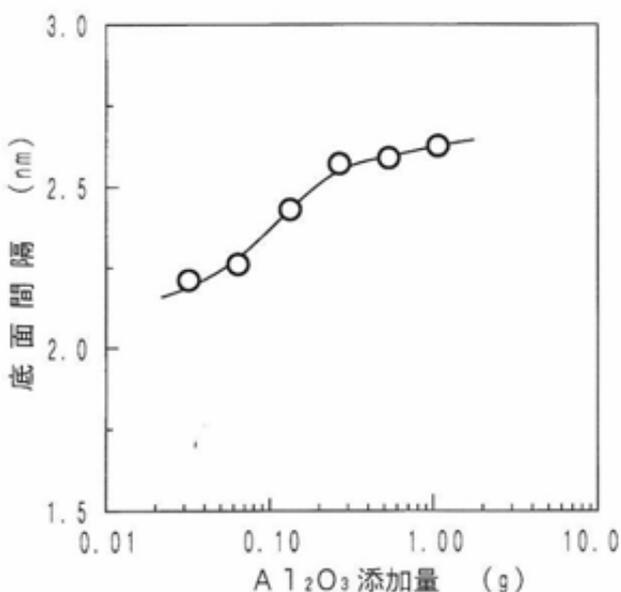


図6 アルミナゾル添加量と底面間隔の関係

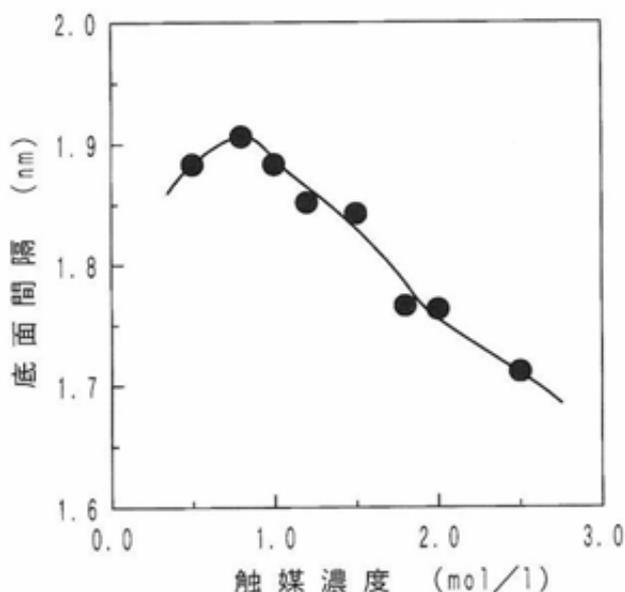


図7 触媒濃度と底面間隔の関係

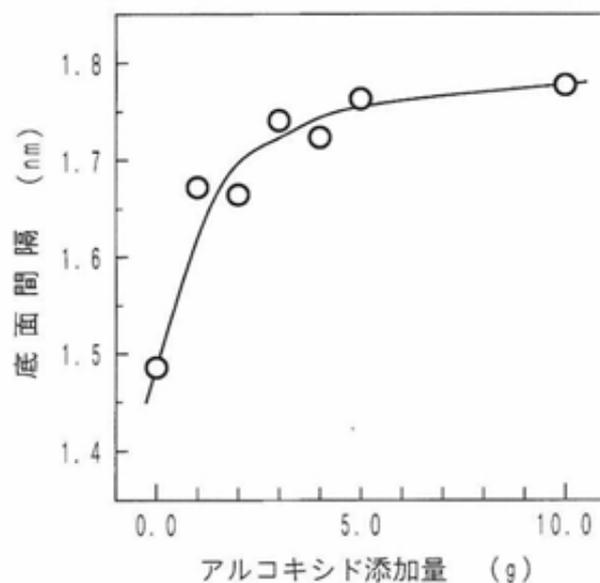


図8 金属アルコキシド添加量と底面間隔の関係

次に、ジルコニウム *n*-プロポキシドの添加による底面間隔の変化について求めた。ジルコニウム *n*-プロポキシド添加量を一定とし、触媒濃度を变化させた場合の関係を図7、触媒濃度を一定とした場合の関係を図8に示す。

図7より、モンモリロナイトの底面間隔は、触媒濃度により影響されることが判った。底面間隔が最も広がったのは、触媒濃度が0.8mol/lのときで、高濃度領域では、次第に間隔は縮小する傾向が見られた。このことは、金属アルコキシドの縮重合反応速度は、触媒濃度で左右されるため、それによって重合度の異なるゾルを生成し、これが層間距離に変化を与えたと考えることができる。

図8より、金属アルコキシドの添加量が増すにつれて底面間隔は拡大するが、添加量が5.0gを超えるとその割合は緩慢となり、10.0gでほぼ飽和に達することが判った。

この結果は、アルミナゾルによる層間架橋反応と類似の傾向にあり、同様のメカニズムによって説明できる。つまり、金属アルコキシドの添加量が少ない範囲では、ゾルゲル反応の進行が制限されるため層間には重合度の小さなゾルしか入らず、添加量の増加につれて、重合度の大きなゾルが導入されて層間間隔が広がるが、添加量がある範囲を超すと、それ以上縮重合反応は進まないためゾルの大きさが限界に達して、層間距離が一定になったと解釈される。

次に、ジルコニア-シリカ複合ゾルによる層間距離の変化について検討した。通常、シリカゾルのように表面電荷が負に帯電しているものは、単独で層間に導入することは難しいが、何らかの方法で正に帯電させることができれば、層間への導入が可能となる。例えば、シリカゾルにチタニアゾルを加え、表面電荷を正に荷電させて、層間化合物を合成した例が報告されている。<sup>15)</sup>ここでは、ジルコニアゾルを正の荷電物質として捉え、ジルコニア-シリカ複合ゾルによる層間化合物の合成を試みたが、ジルコニアゾル単独の場合と比較して、層間間隔の拡がりか総体にやや低くなる傾向にあった。この原因については、今後、更に検討の余地があると思われる。

#### 4. 結 論

粘土質原料のインターカレーションによって粘土層間化合物を合成し、架橋剤の種類及び添加量と層間距離との関係を把握すると共に、その乾燥過程において異なる手法を検討し、乾燥方法の相違が諸性状に及ぼす影響を調べた結果、次の事項が判明した。

- (1)アルミナゾルを架橋剤として層間架橋反応させた粘土は、架橋剤の添加に伴って層間距離が拡張する傾向が見られた。これは、無添加の場合と比べて、恒温乾燥法で約3.9倍、超臨界乾燥法で約4.5倍の拡がりか得られた。
- (2)架橋剤としてポリビニールアルコールも有効に作用し、アルミナゾルと併用した場合、アルミナゾル単独での反応と比べて、層間距離は1.5~4.4倍に拡張した。

(3)金属アルコキシドでは、ジルコニウム *n*-プロポキシドが架橋剤として最も効果が大きかった。この場合、層間距離の変化は、アルコキシドの添加に伴って制御されるほか、金属アルコキシドからゾルを調製する際の触媒の種類、添加量によっても影響が認められた。

(4)粘土層間化合物の乾燥では、超臨界乾燥法が最も優れ、層間距離、比表面積ともに大きな白色綿状の多孔体が得られた。これに対して、恒温乾燥法では、微粉末とならず堅固な灰白色の塊状と化し、また、噴霧乾燥法では、外観上は超臨界乾燥法と類似した粉体が得られたが、比表面積が極端に少なく、層間距離も小さくなった。

#### 附 記

本研究は、平成9年度先端技術共同研究推進事業として、(財)ファインセラミックスセンターとの共同研究で実施したものである。

#### 文 献

- 1) 加藤忠蔵, 黒田一幸編, “層間化合物の開発と応用”, シーエムシー(1985), PP.1-8
- 2) 服部信, 山中昭司編, “多孔性セラミックスの開発・応用”, シーエムシー(1984), PP.171-186
- 3) 古賀嶺, ニューセラミックス, 11(4), 7-13 (1998)
- 4) 遠藤守信, 唐木俊明, 藤野剛正, ニューセラミックス, 11(4), 46-52 (1998)
- 5) 黒田一幸, 化学と工業, 50(8), 1083-85 (1997)
- 6) 山田義和, 丹羽智子, 安井克幸, 愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 26, 20-24 (1997)
- 7) 堀尾正和, 鈴木憲司, 増田浩之, 森聰明, 名古屋工業技術試験所報告, 40, 214-219 (1991)
- 8) S.Yamanaka, Am.Ceram.Soc.Bull., 70, 1056-58 (1991)
- 9) 高濱孝一, 横山勝, 平尾正三, 松下電工技法, 43, 25-29 (1991)
- 10) 菅原義之, 杉本健一, 黒田一幸, 加藤忠蔵, 窯協誌, 94, 38-43 (1986)
- 11) 大谷朝男, セラミックス, 23, 738-741 (1988)
- 12) クニミネ工業, “クニビアーF” カタログ
- 13) 日産化学工業, “アルミナゾル” カタログ
- 14) 金丸文一, 耐火物, 31, 409-415 (1979)
- 15) 日本粘土学会編, “粘土ハンドブック”第二版, 技法堂出版(1987), PP.58-68
- 16) 吉村尚久, 神山宣彦, 鉱物学雑誌, 15, 特別号, 210-222 (1981)
- 17) 鈴木憲司, 増田浩之, 森聰明, 堀尾正和, 渡辺栄次, Chemistry Express, 2, 265-268 (1987)
- 18) S.Yamanaka, T.Nisihara, M.Hattori and Y.Suzuki, Mat. Chem. Phys., 17, 87-101 (1987)