

再構築機能を有する新規の粘土材料の作製とその吸着特性

東京工業大学大学院 理工学研究科

亀 島 欣 一

Clay materials form an important group of inorganic layered compound and are useful materials with a great variety of applications as adsorbents, decolorizing agents, and ion exchangers. In this work, composites of smectite with layered double hydroxide (LDH) were synthesized by various methods and their porous properties and microstructures examined. Commercial saponite and co-precipitated LDH $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ powders were used. Composites prepared by dry mechanical mixing, wet mechanical mixing and soft-chemical processing were characterized by XRD, FT-IR, XPS, SEM, TEM, and N_2 and H_2O adsorption and desorption. The specific surface area of saponite / LDH composites were intermediate between those of LDH and saponite. The value for the dry milled sample ($167 \text{ m}^2/\text{g}$) was smaller than for the other samples (about $250 \text{ m}^2/\text{g}$). The pore size distributions of the saponite / LDH composites differ from those of saponite and LDH, the peaks ranging from 1nm to 30nm according to the synthetic method. The resulting porous properties depend on the laminate structure. The specific surface area estimated from H_2O adsorption of the saponite / LDH composites were ranged from 326 to $390 \text{ m}^2/\text{g}$. These values were very higher than that estimated by N_2 adsorption because of peculiar adsorption of H_2O . A hydrophilicity of these composites was evaluated using a coefficient of specific surface area by H_2O and N_2 , described as $S_{\text{H}_2\text{O}}/S_{\text{N}_2}$. The estimated coefficient of the saponite / LDH composites were ranged from 1.2 to 2.1. The value for the dry milled sample (2.1) was extremely higher than for the other samples (1.2 ~ 1.5). Consequently, dry milling was the most effective method for modifying the porous properties of the composites. Furthermore, the reconstructing function of the laminate structure was controllable by heat treatment in the dry-milled composite.

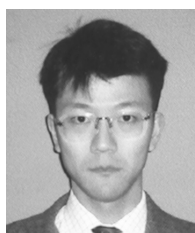
1. 緒 言

粘土は、粒径で言えば $2\mu\text{m}$ 以下の粒子のことを指す言葉である。その主成分は粘土鉱物であり、粘土鉱物の多くは無機層状化合物に分類される。無機層状化合物は、主に SiO_2 の層構造を基本とした積層構造から成り立っており、積層状態の違いで分類される¹⁾。この SiO_2 層の Si 原子は主に Al 原子に置換されることが多く、このために層が負に帯電する。これを補うために層間に陽イオンが配位しているのが一般的である。また、これとは逆に層が正に帯電した粘土鉱物としてハイドロタルサイトがある。これは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 八面体層が層構造を構成し、Mg 原子の一部が Al 原子に置換している。このために層は正に帯電し、層間に負イオンが配位する。この一連のグループは層状複水酸化物 (LDH) と呼ばれる。どちらの物質も、層間を有する高比表面積な材料であり、イオン交換性能を持つ。

この粘土鉱物が持つ機能の中に「再生機能」がある。これは、物理的に層構造を壊された層状化合物が自己組織化して元の構造に戻る現象のことである。例えば、スメクタイトのように層電荷が弱い物質は、水中に投じるだけで層

が剥離してバラバラとなってしまう。このような性質を無限膨張性と言う。このバラバラの層は、乾燥時には再び元の 001 方向の積層を復元する。この機能を利用して、有機物、あるいは無機物をピラーとして層間に立て、細孔特性を制御する研究が行われている^{2)~5)}。これに対して、LDH は 500°C の焼成で層間の炭酸塩を完全に分解させた後に、試料を水中に保持させるだけで、元の構造にまで戻ることが知られている。これを再構築機能という。この時、溶液中の陰イオンを任意に制御することで細孔特性を制御する研究^{6)~8)} やイオン交換による有害物質の除去⁹⁾ に利用されている。

一方、異なる層状化合物が組み合わさった物質に、混合層鉱物がある。これは、例えば雲母の層間のアルカリイオンがスメクタイトの層構造で置き換わることで、各々の積層構造とは異なる新たな周期性が生じた鉱物であり、種々の系が研究されている^{10)~13)}。しかし、前述のような機能性を持つ物質ではない。天然鉱物のクロライトは、負電荷の層がスメクタイトと同構造、正電荷の層が LDH 同様のブルーサイト構造という異なる層状化合物の複合体である。クロライトでは多孔体特性は見られず、これは 2 種類の層が同サイズであるためと考えられる。ここで、比較的粒子の小さいスメクタイトと粒子成長が容易な LDH (ハイドロタルサイト) の組み合わせで多孔化を図ると、前述の各相の機能面が利用可能となり、新たな機能性の付与が期待できると考えられる。そこで、本課題ではスメクタイト / LDH 複合体を合成して、細孔構造と吸着性能の異なる新しい粘土材料の可能性を検討した。



Preparation of clay materials with reconstructive function and their adsorption properties

Yoshikazu KAMESHIMA

Department of Metallurgy and Ceramic Science, Graduate School of Science and Engineering, TOKYO INSTITUTE of TECHNOLOGY

この複合粘土材料を作製するにあたり、まず前述した再生機能を活かした手法を考えた。1つはLDHの再構築機能を複合化に用いる方法で、LDHの再構築中に負の層電荷を持つ分散したスメクタイトを層間に取り込ませる。これにより、均質な複合化が達成され、新たな細孔を有する多孔体材料の作製が可能である。もう1つは、LDHを熱分解させずにスメクタイトと複合化させる方法で、層構造の複雑化（デラミネーション）による反応サイトの拡大が期待される。これにより、熱分解後の再構築時に長鎖の有機酸取り込む等の新たな機能の発現が可能である。

本研究では、スメクタイトとしてサポナイトを、LDHとして $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ を選択して、実験を行った。作製した複合体の多孔体特性と再構築性、および機能性について評価し、新たな機能を有する粘土材料の創製を目的とした。

2. 実験

2.1 試料調製

原料には市販のサポナイト粉末（スメクトンSA：クミネ工業㈱製）と共沈法により作製したLDH（ハイドロタルサイト： $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ）を用いた。硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物をMg/Al比が3となるように所定の濃度に調製し、ここに水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムの混合溶液を投入し、共沈ゲルを作製した。室温で2時間熟成した後、遠心分離器を用いて固液分離・水洗を行い、110℃の恒温槽で乾燥させ、乳鉢で解細して試料粉末とした。

2.2 複合化処理

試料の混合比は、サポナイトとLDHの重量比が1:1と、全層電荷量が等しくなる1:0.157とした。複合化には3つの方法を用いた。1つはボールミルを用いたメカノケミカル効果を利用して混合・複合化を進行させる方法であり、混合粉末を遊星ボールミル中で乾式粉碎（300rpm-1h）して複合粉末を得た [dm]。もう1つは熱分解したLDHの水中での再構築反応を利用して複合化させる方法であり、500℃で1時間熱処理した熱分解LDHとサポナイトの混合粉末を蒸留水中に固液比0.6:100で5時間攪拌し、110℃で乾燥させて複合粉末を得た [sol]。さらに両方を組み合わせた方法として、500℃で1時間熱処理した熱分解LDHとサポナイトの混合粉末を蒸留水中で湿式粉碎（300rpm-1h）し、110℃で乾燥させて複合粉末を得た [wm]。対象試料には、同じ重量比で乳鉢混合した試料を用いた [mix]。

2.3 キャラクターゼーション

試料の結晶相は、粉末X線回折装置（XRD：XRD-6100、島津製作所㈱製）を用いて調査した。また、熱重量

変化とそれに伴う発熱・吸熱挙動を、示差熱重量分析装置（DTA/TG：サーモプラス TG-8120、リガク㈱製）を用いて、細孔構造の測定は窒素吸着法により行い、全自動型窒素吸着測定装置（オートソープ1、カンタクローム㈱製）を用いてそれぞれ測定した。さらに、水蒸気吸着装置（ベルソープ18、日本ベル㈱製）を用いて水蒸気吸着の測定を行った。

試料の微構造、および形態を走査型電子顕微鏡（SEM：JSM-5310、日本電子データム㈱製）と透過型電子顕微鏡（TEM：H-9000、日立㈱製）で観察した。

2.4 機能性の評価

細孔特性などで特異な結果を示した dm 試料について、その機能性の評価を行った。dm 試料を 300、及び 500℃で12時間熱処理し、試料0.1gを50mLの蒸留水中に分散させて1晩静置した。その後、110℃の恒温槽で乾燥させた。静置前後の変化をXRDと窒素吸着法により評価した。

3. 結果と考察

3.1 結晶相

作製した複合試料及び出発原料のXRD回折パターンをFig. 1に示す。尚、ここでは良好な結果が得られたサポナイト：LDHの重量比が1:0.157の試料について報告する。参照のmix試料では混合比に応じた回折強度が観察され、LDHのピークも明確に認められた。これに対して複合試料ではLDHの回折強度が著しく低下した。これは、複合化の過程で00lの積層を完全に復元できなかったことが原因と考えられる。また、サポナイトの00lに対応するピーク形状にも変化が見られた。

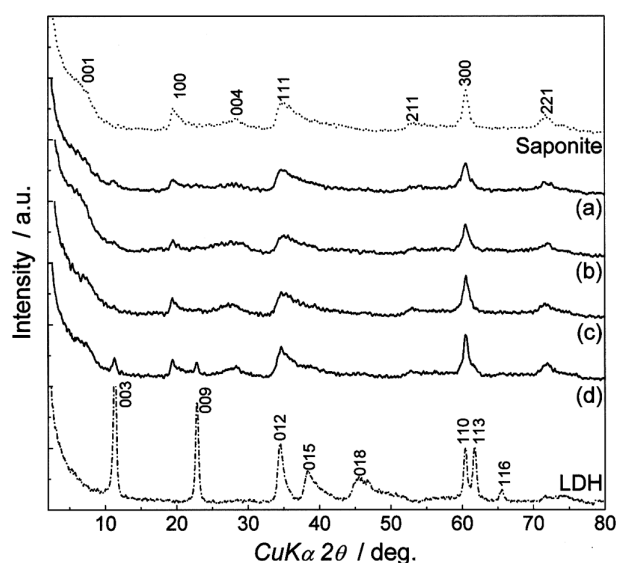


Fig. 1 XRD patterns of smectite / LDH composites prepared from various method (a) dry-mill [dm], (b) wet-mill [wm], (c) solution reaction [sol] and (d) only mix[mix], compared with starting materials.

3.2 比表面積と細孔径分布

窒素吸着における各複合試料の吸・脱着等温線をサポナイトとLDHの等温線とともにFig. 2に示す。いずれの試料もヒステリシスが見られ、BDDTの分類¹⁴⁾によればLDHはV型、他の試料はIV型であった。mix試料では、相対圧が0.8以下の領域ではサポナイトと同様の等温線を示し、0.8以上の高相対圧側ではLDH様の立ち上がりが観察された。これはサポナイトとLDHの両方の特徴を有しているためと考えられる。これに対して、wm・sol試料では全体についてサポナイトと同様の変化が観察された。この時、各々の吸着量の差に応じてヒステリシスの大きさに違いが見られた。一方、dm試料の等温線は明らかに他の試料とは異なり、高相対圧での急激な立ち上がりを示した。この違いはメソ領域において何らかの微細構造の変化が生じたことに対応する結果と考えられた。

そこで、各試料の脱離曲線をもとにBJH法¹⁵⁾を用いて細孔径分布を見積もった。この結果をFig. 3にサポナイトとLDHの結果と共に細孔分布曲線として示す。なお、2nmに見られる鋭いピークは計算課程で生じるfalseピークであり、ここでは無視して構わない。サポナイトの細孔はマイクロ孔が主であり明確な細孔は見られないのに対して、LDHでは8nmを中心としたメソ孔が見られた。この8nmを中心とするメソ孔は、参照であるmix試料でも見られた。一方、複合試料では8nmのメソ孔は全く見られなかった。wm・sol試料では1nm以下のマイクロ孔の増加が認められたのに対し、dm試料では30nmを中心とした

比較的にブロードなメソ孔の生成が認められた。

Fig. 4に各試料の水蒸気吸着における吸・脱着等温線をサポナイトとLDHの結果とともに示す。窒素吸着の結果

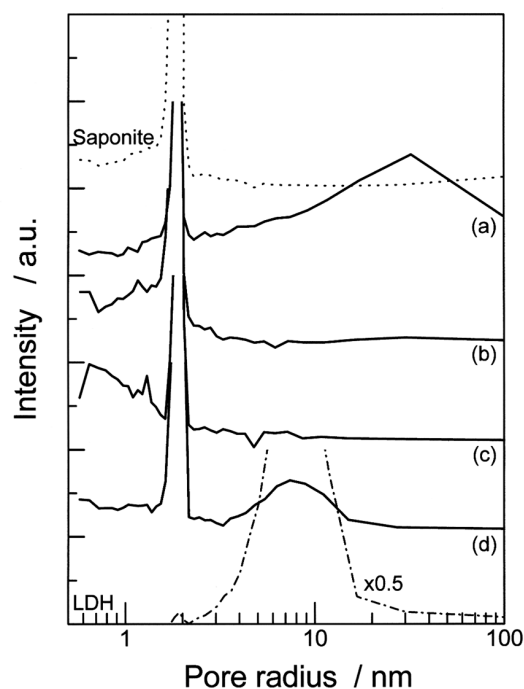


Fig. 3 Pore size distribution of smectite / LDH composites prepared from various method (a) dm, (b) wm, (c) sol and (d) mix, compared with starting materials.

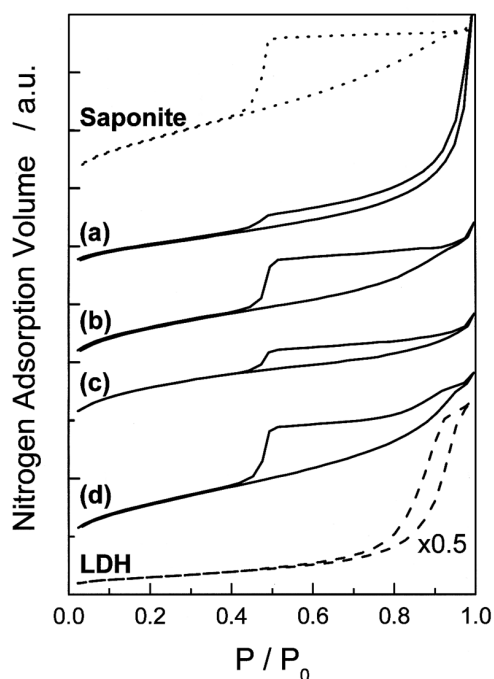


Fig.2 N₂ adsorption and desorption isotherms of smectite / LDH composites prepared from various method (a) dm, (b) wm, (c) sol and (d) mix, compared with starting materials.

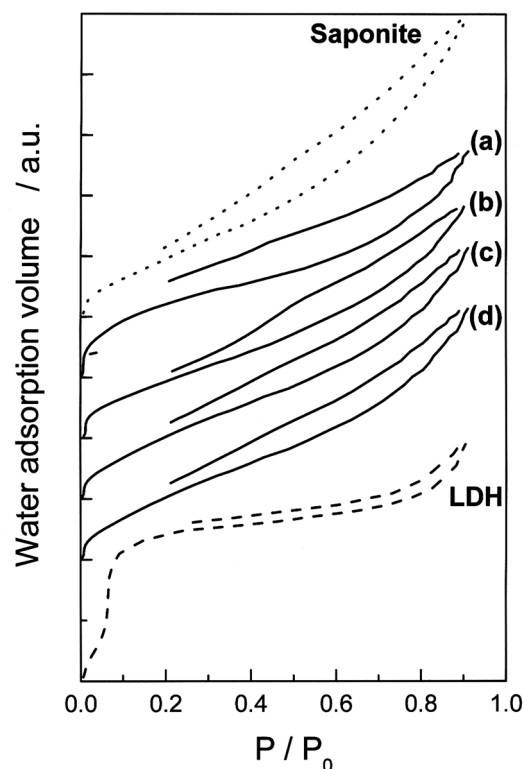


Fig.4 Isotherm curves of smectite / LDH composites prepared from various method (a) dm, (b) wm, (c) sol and (d) mix, compared with starting materials.

とは異なり、脱着曲線ほどの試料でも閉じなかった。これは水蒸気と試料表面との間に何らかの親和性があることに対応した結果である。LDHの等温線は低相対圧で急峻な立ち上がりを示す特異な形状を示していた。これは、LDHに含まれるOH基が

低相対圧で急激に水蒸気と水素結合を生じることが原因と考えられる。しかし、複合試料ではLDHのような変化は見られず、サポナイトの等温線に類似の吸着・脱離等温線が見られた。mix試料はほぼサポナイトと同様の結果であった。これに対し、複合試料ではヒステリシスが大きくなり、それとともに最大吸着量は減少した。また、dm試料のヒステリシスが最も大きく、脱着曲線の戻りも悪いことから、水に対する親和性が他の試料と異なっていることが示唆された。

複合試料の窒素吸着による比表面積と細孔容積の算出結果を、水蒸気吸着の結果より求めた比表面積と細孔容積と併せてTable 1に示す。水蒸気吸着による比表面積 (S_{H_2O}) と窒素吸着による比表面積 (S_{N_2}) の値から S_{H_2O}/S_{N_2} を求め、この比率で試料の水との親和性を判断する方法がSaadaらによって提案されている¹⁶⁾。この値もTable 1に併せて示した。

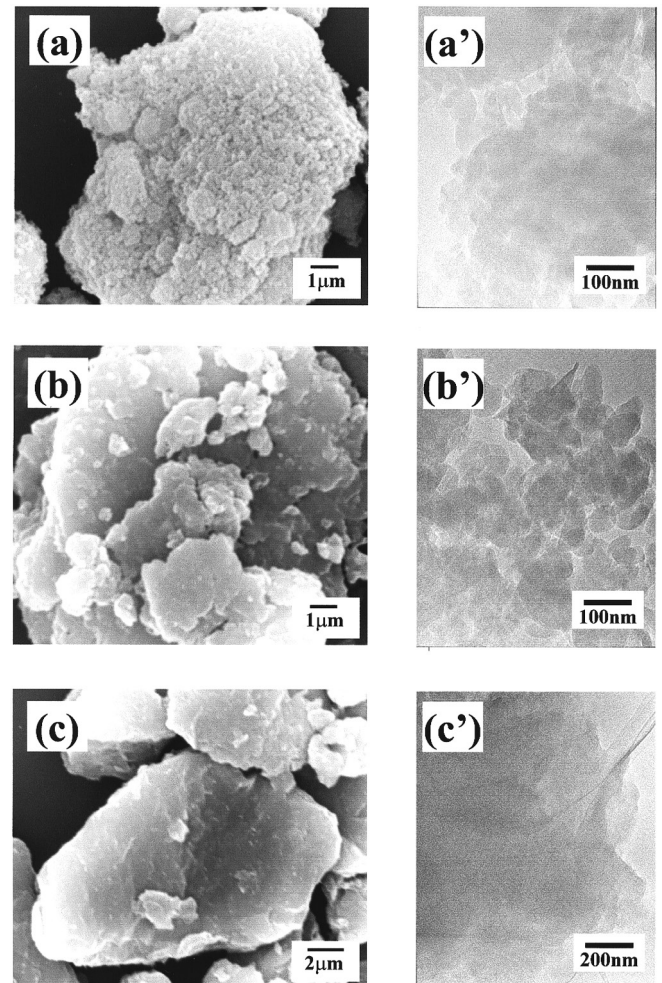
複合体試料の比表面積は170～270 m^2/g となり、これはサポナイトとLDHの間に位置した。しかし、単純な混合比から算出した理論比表面積278 m^2/g よりも小さな値であった。dm試料の比表面積は167 m^2/g で、他の試料に比べ顕著に小さな値であった。乾式粉碎ではメカノケミカル効果により粒子同士の凝着が生じ、これにより比表面積が低下するという報告^{17, 18)}があり、dm試料ではこの効果が顕著であったと考えられる。一方、細孔容積は0.22～0.40 mL/g となった。理論細孔容積を求めると0.34 mL/g となった。dm試料ではこの理論値を超える細孔容積を持っており、複合化の効果が大きく現れていた。一方、他の試料ではいずれも理論値を超えることはなく、mix試料は理論値とほぼ同じ値であった。

水蒸気吸着から算出した比表面積は、窒素吸着による比表面積のような大きな差は複合試料間に見られなかった。wm試料の326 m^2/g が最も小さく、mix試料の390 m^2/g が最も大きな値であった。窒素吸着同様に算術値を求めたところ、380 m^2/g となったことから、mix試料は単純な混合物の値を示しており、他の複合試料は複合化に伴い水蒸気でも比表面積が低下したことが明らかになった。また、全細孔量に関しても同様な結果であった。

各比表面積から算出した試料の親水性には、複合試料間で大きな差が見られた。dm以外の試料では大きな差は見られず、サポナイトと同程度の値であった。一方、dm試料では他の試料が1.2～1.5であるのに対して、2.1という大きな値であった。混合比率から求めた値は1.4になることから、こ

Table 1 Specific surface area (SSA) and total pore volume (TPV) for nitrogen and water adsorption

| Sample | N ₂ adsorption | | H ₂ O adsorption | | Hydrophilicity (S_{H_2O}/S_{N_2}) |
|-----------|---------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|------------------------------------------|
| | SSA [m^2/g] | TPV [mL/g] | SSA [m^2/g] | TPV [mL/g] | |
| dm | 167 | 0.40 | 353 | 105 | 2.1 |
| wm | 268 | 0.29 | 326 | 97 | 1.2 |
| sol | 251 | 0.22 | 357 | 106 | 1.4 |
| mix | 256 | 0.30 | 390 | 116 | 1.5 |
| SmectonSA | 305 | 0.31 | 351 | 104 | 1.2 |
| LDH syn | 104 | 0.52 | 563 | 168 | 5.4 |



Figs.5 SEM and TEM photographs of smectite / LDH composites; (a) dm, (b) wm, (c) sol.

の値は複合試料の割には高い値を示しており、複合化にともなう親水性の発現と考えられる。これは乾式粉碎により生じる30nmを中心としたメソ孔が、想定通りにLDHと粘土の複合構造で構成されていることと、粉碎によるメカノケミカル効果の導入により生じた親水性と言える。これとは逆に、他の複合試料ではサポナイトとLDHのそれぞれの凝集構造が生じてしまい、dm試料のような顕著な変化が現れなかったと推察される。

3.3 微構造

Figs. 5に各試料のSEM写真とTEM写真を示す。SEM

写真では、各複合試料は数 μm の凝集粒子で構成されているが、その表面形態が試料により異なることが観察された。dm 試料では微細な粉末に覆われた形態が観察されたのに対し、wm 試料ではそのような微細構造は僅かにしか観察されず、sol 試料では表面が平坦な粒子のみが観察された。また、TEM の結果から、dm 試料では数 10nm 程度の細孔を有する多孔構造が形成していることが観察された。一方、wm 試料と sol 試料では明確なメソ細孔は観察されなかった。特に、sol 試料では TEM 像でも明確な細孔構造は観察できなかった。この結果は、各試料の細孔径分布の結果と一致した。

3.4 再構築機能

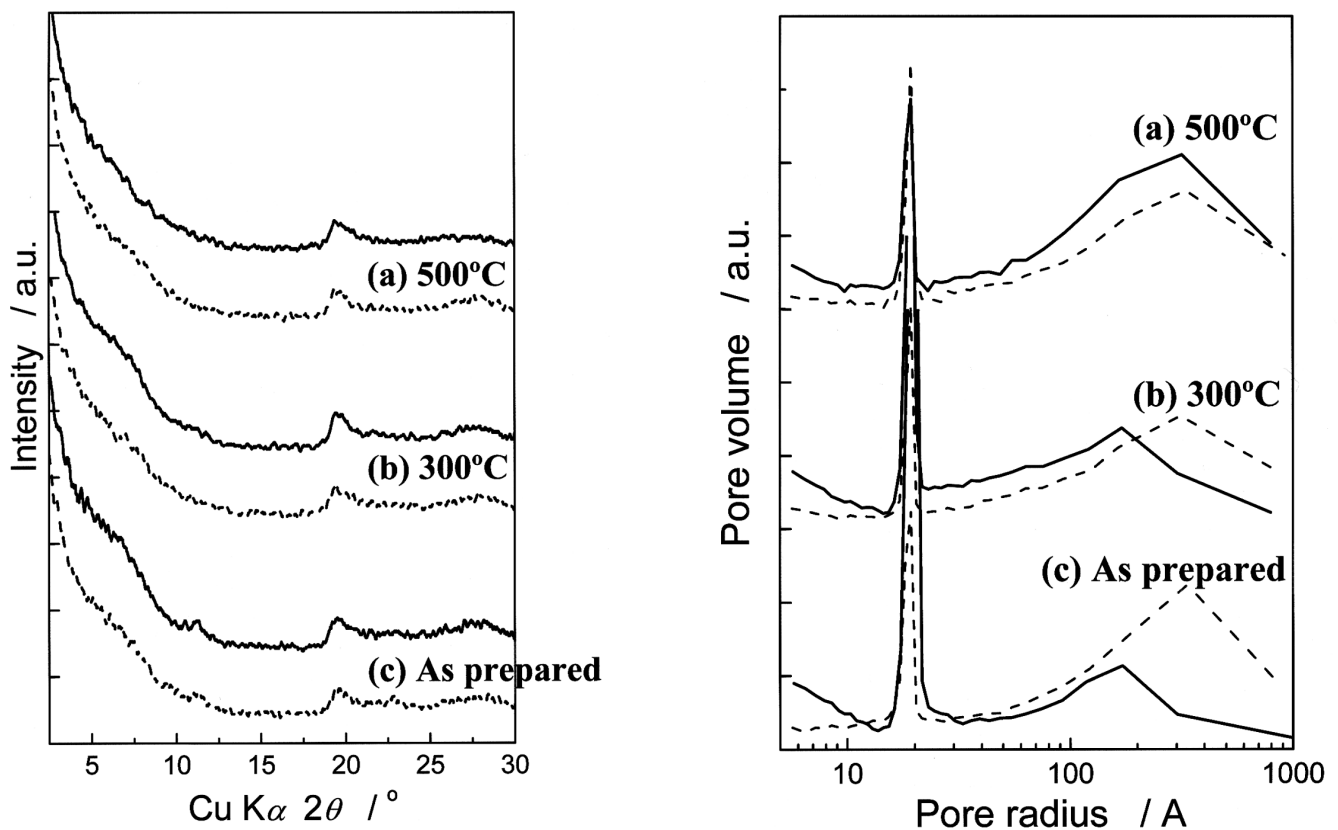
水中で静置させる前後の XRD 回折パターンと窒素吸着より求めた細孔径分布を Figs. 6 に示す。未熱処理、および 300°C 焼成試料では水処理後に 8° 付近のサポナイトの 001 ピークが現れた。また、未熱処理の試料では LDH の 001 ピークも観察された。これに対して、500°C 焼成試料では、このようなサポナイトや LDH の復元は観察されなかった。この変化は、未熱処理試料では、サポナイトと LDH の両方の再構築が生じ、300°C 熱処理試料ではサポナイトの再構築のみが生じたのに対し、500°C 熱処理試料ではどちらの再構築も生じなかったことを示している。

細孔径分布の変化では、各試料による差がより顕著であった。未熱処理試料ではサポナイトによるマイクロ孔の増加と複合化の特徴であった 30nm 付近のメソ孔の減少が見られた。10nm に現れた細孔は LDH の再生によるものと考えられる。300°C 熱処理試料では、マイクロ孔の増加は観察されたが、メソ孔付近は未熱処理試料ほど顕著な変化は見られず、全体にブロードな分布となった。これに対し、500°C 熱処理試料では細孔径分布に大きな変化は観察されず、メソ孔については水処理前処理も水処理後の方が増加した。これは複合化で導入した細孔構造が、500°C の熱処理により強固に保持された結果である。

これらの結果、乾式粉碎処理により合成したサポナイト / LDH 複合多孔体は、その後の熱処理により再構築機能を制御でき、また合成時に導入したメソ孔を 500°C の熱処理で保持できる多機能な多孔体であることが明らかになった。

4. 総括

再構築機能を有する粘土の合成に、サポナイトと LDH の複合体を用いることについて検討した結果、以下のことが明らかになった。(1) 乾式粉碎、熱分解 LDH を用いた湿式粉碎、および熱分解 LDH の再構築反応を利用した溶液処理の 3 つの手法を検討したところ、乾式粉碎試料で



Figs.6 XRD patterns and pore size distribution of (a) 500oC, (b) 300oC heated and (c) as prepared samples. [solid: after water treatment, broken: before one]

30nm 程度を中心とした新しいメソ孔を有するサポナイト / LDH 複合多孔体が作製できた。(2) この多孔体は比表面積が 167m²/g と低いものの細孔容積は 0.4ml/g で単純比より求まる容積を凌駕した。これはサポナイトと LDH がミクロなレベルで均質混合体となった為であることが TEM 観察より明らかになった。(3) この多孔体を熱処理することで、500℃の熱処理では堅固なメソ多孔体、300℃の熱処理でサポナイトの再生能を有する多孔体、および熱処理無しでサポナイトの再生能と LDH の再構築能の両機能を持つ多孔体という機能性の制御が可能であることが示唆された。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、御支援を頂きました(財)コストロジ研究振興財団、および共同研究者に深く感謝いたします。

(引用文献)

- 1) R.E.Grim, Clay Mineralogy-2nd ed., McGraw-Hill (1968), 森本伸男, 砂川一郎, 都城秋穂, 鉱物学, 岩波書店 (1975)
- 2) R.M.Barrer & D.M.MacLeod, Trans. Faraday Soc., 51, 1290 (1955)
- 3) G.W.Brindley & R.E.Semples, Clay Miner., 12, 229 (1977)
- 4) S.Yamanaka, T.Doi, S.Sakako & M.Hattori, Mater.Res Bull., 19, 161 (1984)
- 5) S.Sterte, Clays Clay Miner., 34, 658 (1986)
- 6) S.Miyata & T.Kumura, Chem. Lett., 1973, 843 (1973)
- 7) T.Kwon & T.J.Pinnavaia, Chem. Mater., 1, 381 (1989)
- 8) I.Y.Park, K.Kuroda & C.Kato, Chem. Lett., 1989, 2057 (1989)
- 9) 山岸俊秀, 大柳祐一, 成田栄一.; ハイドロタルサイト様層間化合物の形成と熱処理による有害重金属オキソ酸イオンの除去・固定化, 日本化学会誌, 1993, 329 (1993)
- 10) J.Srodon: Synthesis of mixed-layer kaolinite / smectite, Clays Clay Miner., 28, 419-424 (1980)
- 11) D.D.Eberl, B.Velde, T.McCormick: Synthesis of illite-smectite from smectite at Earth surface temperatures and high pH, Clay Miner., 28, 49 (1993)
- 12) T.Matsuda: Synthesis of a regularly interstratified 2:1 margarite and beidellite (34 angstroms phase), Clay Miner., 33, 363-367 (1998)
- 13) D.Guillaume, A.Neaman, M.Cathelineau, 他 7 名: Experimental synthesis of chlorite from smectite at 300°C in the presence of metallic Fe, Clay Miner., 38, 281-302 (2003)
- 14) S.J.Gregg & K.S.W.Sing, "Adsorption, Surface Area, and Porosity", 2nd Ed., Academic press (1982)
- 15) E.P.Barrett, L.G.Joyner and P.H.Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- 16) A.Saada, B.Sifert and E.Papirer, "Comparison of the hydrophilicity / hydrophobicity of illites and kaolinites", J. Colloid & Interface Sci., 174, 185 (1995)
- 17) G.Suraj, C.S.P.Iyer, S.Rugmini and M.Lalithambika, "The effect of micronization on kaolinites and their sorption behaviour", Applied Clay Sci., 12, 111 (1997)
- 18) P.J.Sanchez-Soto, A.Wiewio'ra, M.A.Avile's, 他 4 名, "Talc from Puebla de Lillo, Spain. II. Effect of dry grinding on particle size and shape", Applied Clay Sci., 12, 297 (1997)