

## 天然鉱物のナノ構造の再現と利用

鈴木 正 哉\*

## 1. はじめに

ナノカプセルあるいはナノチューブというすぐに思い浮かぶのは、 $C_{60}$  やカーボンナノチューブなどであるが、天然にも無機物質からなるナノカプセルやナノチューブが存在する。それらは、アロフェン、イモゴライトという物質であり、軽石や火山灰など火山噴出物に由来する土壤中の風化生成物として存在する。アロフェンは直径 3.5~5.0 nm の中空球状の形態をした非晶質アルミニウムケイ酸塩であり、その外壁には水分子が内部へ出入りできる大きさの細孔を有している<sup>(1)</sup>。一方イモゴライトは外径 2.2~2.8 nm、内径約 1 nm、長さ数十 nm~数  $\mu\text{m}$  の中空管状体である(図 1)<sup>(2)-(4)</sup>。

アロフェン・イモゴライトは、天然の土壤中に存在するナノマテリアルであるがゆえ、自然と調和した物質という点からも、使用後の廃棄なども含め安全性が高いものである。本稿では、自然に学ぶ超低環境負荷型ものづくり技術の一つと

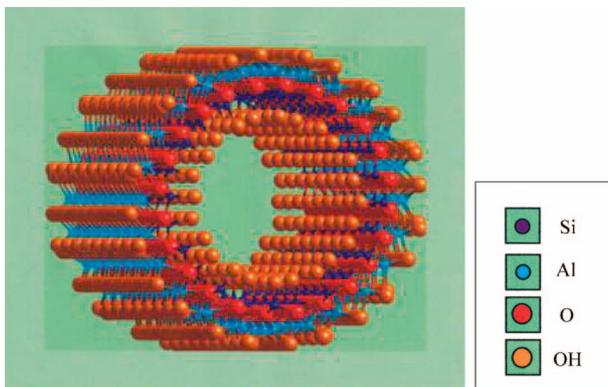


図 1 イモゴライトの構造模式図<sup>(4)</sup>。

して、アロフェン・イモゴライトおよびそれらの合成方法について紹介するとともに、これらを用いた応用として、自律的調湿材料や省エネ型吸着式エネルギーシステムにおける吸着剤としての性能についても紹介を行う。

## 2. アロフェン・イモゴライトの合成

## (1) アロフェンの合成

アロフェンは単量体ケイ酸とアルミニウムイオンを含む溶液に水酸化ナトリウム水溶液をアルミニウムのモル数の 3 倍のモル数だけ添加し、還流冷却器をつけて沸点近くで数日間加熱することによって得ることができる<sup>(5)</sup>。この合成における単量体のケイ酸溶液は、オルトケイ酸エチル( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )を水中で加水分解させることによって得られるが、ケイ酸ナトリウム水溶液をイオン交換することによっても得ることができる<sup>(6)</sup>。この方法においてアロフェンが合成された溶液条件は、オルトケイ酸エチルのケイ酸濃度 2 mM、塩化アルミニウムのアルミニウム濃度 0.5~4 mM である。アロフェンの生成条件においては、 $\text{Si}/\text{Al}$  モル比と添加した  $\text{NaOH}/\text{Al}$  モル比が大きな要因となっているが、 $\text{NaOH}/\text{Al}$  モル比が 3 の場合、 $\text{Si}/\text{Al}$  比が 0.5~4 の範囲においてすべてアロフェンが生成されており、アロフェンの生成に関して  $\text{Si}/\text{Al}$  モル比はかなり幅広い範囲を有していることが明らかとなっている。

アロフェンの高濃度合成においては、ケイ酸源としてオルトケイ酸ナトリウムを用いており、 $\text{Si}/\text{Al}$  モル比は 0.75、溶液混合前の初期溶液濃度としてオルトケイ酸ナトリウム水溶液、塩化アルミニウム水溶液ともに 100 mM からの合成に成功している<sup>(7)</sup>。希薄溶液からの合成手順と異なる点は、オルトケイ酸ナトリウム水溶液と塩化アルミニウム水溶液を混

\* 鈷産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門主任研究員(〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第 7)

Reproduction and the Use of the Natural Mineral Nanostructure; Masaya Suzuki (Institute for Geo-Resources and Environment, AIST, Tsukuba)

Keywords: *imogolite, allophane, absorbent, heat pump, desiccant air-conditioning*

2008年11月10日受理

合した際に多量の塩を含むため、前駆体生成後に遠心分離による脱塩処理を行っていることである。

## (2) イモゴライトの合成

イモゴライトの合成は、まずオルトケイ酸エチルを加水分解したケイ酸濃度 1.4 mM の単量体ケイ酸溶液と、アルミニウム濃度 2.4 mM の塩化アルミニウム水溶液を混合し、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウム溶液をゆっくりと滴下し溶液の pH を 5 とする。この後溶液 1 L あたり 1 mmol の塩酸と 2 mmol の酢酸を添加して沸点近くで加熱することによって得られる<sup>(8)</sup>。しかし溶液濃度を高くした合成では、陰イオン濃度の増加によりイモゴライトの合成が阻害され、塩化物イオン濃度が 25~30 mM 以上になるとイモゴライトはほとんど生成されないことが報告されている<sup>(8)(9)</sup>。

イモゴライトの合成においては共存陰イオン濃度が生成の阻害因子になっていることから、高濃度溶液を用いての合成では共存陰イオン濃度を低くするための合成法が検討された。その一つの方法として、有機のケイ素およびアルミニウムを用いる方法が検討された<sup>(10)</sup>。この方法ではオルトケイ酸エチルと、アルミニウム-s-プトキシド ( $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ) を用い、両者の混合物を過塩素酸中で加水分解させ、加熱することによってイモゴライトを得ている。

もう一つの共存陰イオンを低くする方法は、無機の試薬を用いており最初に開発された合成法とほぼ同じであるが、前駆体生成後加熱を行う前に遠心分離にて脱塩処理を行うことにより陰イオン濃度を低くしている<sup>(11)</sup>。

また別の共存イオンを取り除く合成法として、脱塩工程にて透析膜を用いて透析し塩濃度を低減させた後に加熱する方法が開発されている<sup>(12)</sup>。現在ではこの透析膜を用いた合成法が、加熱時において最も高濃度な条件でイモゴライトを合成できる方法である。

イモゴライトは、加熱時の温度を変えることにより異なる外径サイズのものを得ることができる。イモゴライトの合成は通常 95~100°C にて加熱するが、室温で 7 年かけてイモゴライトの合成を試みたところ、生成したイモゴライトチューブの径は天然のものとほぼ同じ 2.2~2.4 nm であることが報告されている<sup>(13)</sup>。

さらにイモゴライト構造中のケイ素やアルミニウムを他の元素で置換した合成も行われている。ケイ素をゲルマニウムに置換した合成では、ケイ素をすべてゲルマニウムに置き換えた合成に成功している<sup>(14)</sup>。このゲルマニウムに置換したイモゴライトの外径は約 3.3 nm であり、ケイ素だけからなるイモゴライトよりも大きな外径を有している。またアルミニウムの一部を鉄で置換したイモゴライトの合成も報告されている<sup>(15)</sup>。しかしアルミニウムを鉄で置換した場合、そのすべてを鉄が置換することはできず、約 5% 程度の鉄がアルミニウムを置換できるようである。

## 3. アロフェン・イモゴライトの応用

アロフェンおよびイモゴライトはナノサイズにおける特異な形状とそれによる高い比表面積を有するのみならず、水との親和性や吸着能力にも非常に優れている。この特長から、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿剤<sup>(16)</sup>、天然ガスの燃料貯蔵媒体<sup>(17)</sup>、産業廃棄物処理場における有害汚染物質吸着剤、太陽熱や温泉水などの低温熱源を用いて冷媒を作る多孔質材料-ヒートポンプシステム熱交換剤<sup>(18)</sup>、高吸脱着応答性の一側面を利用した速乾性乾燥剤<sup>(19)</sup>など、さまざまな応用が期待されている。本章では、すでに実用化されている自律的調湿材料と、実用化に向けて研究が進められている省エネ型吸着式エネルギーシステム(吸着式ヒートポンプやデシカント空調)における吸着剤について紹介する。

### (1) 自律的調湿材料と結露防止剤

無機材料による自律的調湿材料として、アロフェンを用いた調湿建材が挙げられる<sup>(20)</sup>。現代の住環境は、省エネルギーと快適性の両立を目的としたため、高断熱・高機密化が進められてきた。しかし、日本のような湿潤気候において高断熱・高气密化は、建物内部が高湿度になり結露やアレルギーの原因とされているカビ・ダニの繁殖が問題となる。それゆえエアコン等による除湿や換気によりこれらの問題に対応しているが、電力消費が過多になる等の別の問題が発生する。これら諸問題の解消のために、湿度条件に応じて水蒸気を吸収・放出する自律的調湿材料の開発が行われた。

無機材料による調湿機能は、調湿材料が有するナノサイズの細孔での毛細管凝集によって起こるものである。つまり、材料の表面に存在する毛細管は、周囲の湿度が高くなると水蒸気を凝縮液化し湿度が低くなると凝縮水を気化する。快適な住空間を維持するためには、相対湿度を 40~70% に制御することが望ましい。この湿度範囲で吸・脱着する水蒸気の蒸気圧と細孔半径の関係を Kelvin の毛細管凝縮理論式に新井の補正を加えた式で試算すると、相対蒸気圧 40% での細孔直径は 3.1 nm, 70% では 7.1 nm となる<sup>(16)</sup>。この結果から、細孔径としては 3~7 nm の範囲における細孔径を有する材料であれば、調湿材料としての効果が期待される。

このような背景から、無機系多孔質材料として、珪藻土・ケイ酸カルシウム・ゼオライト(メソポーラスシリカ)・シリカゲル・アロフェン・セピオライトなどについて探索が行われた。実際の開発段階においては、優れた調湿特性が得られる条件として毛細管凝縮による効果だけでなく、吸放出の速度特性として水蒸気の拡散効果が重要なことも明らかになった。このことをふまえて、ナノサイズの細孔とマクロ領域の細孔の両方を合わせ持つアロフェンを用いて調湿タイルが開発された。

また高气密な日本の住宅において冬場の結露は大きな問題となっている。結露防止を目的とした吸着剤は開発されているものの繰り返し利用できる結露防止材の開発が望まれている。

る。特に結露防止が可能な壁材や壁紙の開発は強く切望されているのが現状である。

イモゴライトの優れた性質として、水蒸気吸着特性が挙げられる。合成イモゴライトの水蒸気吸着等温線を図2に示す<sup>(21)</sup>。イモゴライトの水蒸気吸着の特徴は、低湿度側と高湿度側に急峻な立ち上がりを示すことである。相対湿度0~10%の範囲における水蒸気の吸着は、イモゴライトのチューブ内への吸着によるものであり、相対湿度10%以上の領域における吸着は、イモゴライトのチューブとチューブの間隙によって形成される細孔によるものである。中でも相対湿度90%以上の吸着量が非常に多く、相対湿度90~96%における吸着量は40 mass%を超えるとともに、吸着された水蒸気は湿度の低下に伴い放出される。このことは結露防止材として最適な材料であることを示している。結露防止材としての利用は、イモゴライトのチューブとチューブの間隙によって形成される細孔を有することによって可能となるが、これはイモゴライトが一軸方向にのみ成長する一次元結晶であること、またフレキシビリティが非常に高いことによるものである。このようにイモゴライトは内側と外側の2種類の異なるサイズの細孔を有するという長所を持つ一方で、チューブとチューブの間隙に形成される細孔の大きさを制御することは難しいという欠点を合わせ持つ物質である。そのような点でもイモゴライトを一方向に配列させるなど、今後配列等に関しては更なる制御が求められている。

## (2) 吸着式ヒートポンプ熱交換剤

地球温暖化問題における二酸化炭素の排出削減を受け、省エネルギーあるいは新しいエネルギーの利用法が求められている。エネルギーの効率的な利用法としては、燃料電池やコジェネレーションなど様々な熱利用が開発されており、また

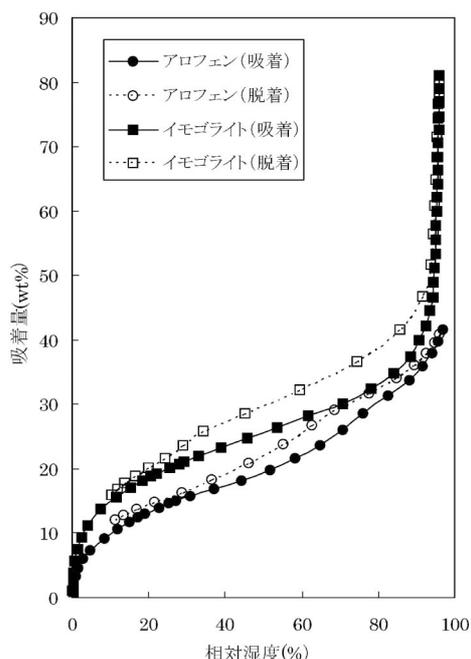


図2 アロフェン・イモゴライトの水蒸気吸着等温線<sup>(21)</sup>。

工場等から排出される廃熱の利用技術も相当進んでいる。しかしながら40~60°C程度の温水廃熱はほとんど利用されていないのが実情である。実際温水廃熱のうち40~60°Cのエネルギーとしての割合は約半分近くを占めているため、40~60°C程度の低温廃熱の利用が求められている<sup>(22)</sup>。以上の背景から、低温での熱エネルギーを効率的に使用できる吸着式ヒートポンプシステムが着目されている<sup>(23)(24)</sup>。現在では、合成ゼオライト Mg89-A (Na-A 型ゼオライトの交換性陽イオン電荷の89%を Mg<sup>2+</sup> で置換したもの) が最も熱交換能力が高いとされているが<sup>(25)</sup>、Mg-A 型ゼオライトは脱水温度が100°C以上でのみ大きな熱交換能力を有するため、さらなる低温領域で大きな熱交換能力をもつ物質の探索が行われている。

熱交換剤としていくつかの物質を調べた結果、アロフェン・イモゴライトが優れた性能を有することが明らかになった<sup>(18)</sup>。さらにイモゴライトにおける水蒸気の吸脱着応答性を上げるため、チューブ長の短い材料の開発を行った。イモゴライトのチューブ長を短くすると、X線回折的に非晶質になるため、非晶質イモゴライトと名付けた<sup>(26)</sup>。アロフェン、イモゴライト、非晶質イモゴライトの各脱水処理温度における熱交換可能量を図3に示す。真空中に引きながら脱水した場合、脱水温度40°Cにおけるイモゴライトの脱水率は24.9 mass%であり、Mg-A 型ゼオライトの8.6 mass%やシリカゲルB型の7.3 mass%と比較して、非常に高い脱水率を有している。脱水処理温度40°Cにおけるイモゴライトの熱交換可能量は405 kJ/kgであり、Mg-A 型ゼオライトの182 kJ/kgと比較して2.2倍の熱交換能力を有する。また脱水処理温度80°Cにおいても、イモゴライトの熱交換可能量は468 kJ/kgであり、Mg-A 型ゼオライトは270 kJ/kgと比較して1.7倍の熱交換能力を有する。以上のようにイモゴライトは低温排熱利用のヒートポンプ熱交換材として大いに期待されている。

## (3) デシカント空調

低温再生型の吸着剤はデシカント空調における除湿剤としても応用が期待されている。デシカント空調は、空気温度を下げる前に水蒸気を取り除くことにより電力消費量の削減を

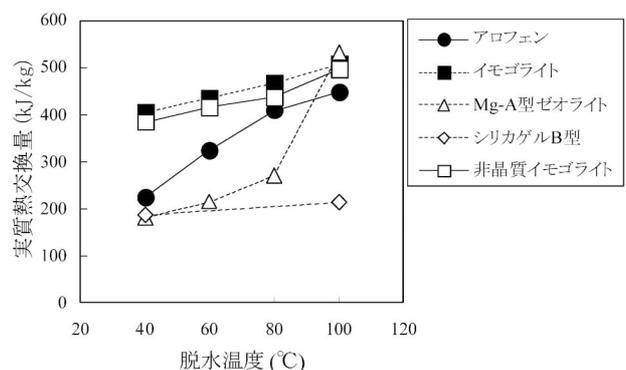


図3 脱水温度と実質熱交換量の関係。

