

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5110552号
(P5110552)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日 (2012.10.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 33/44 (2006.01)

C O 1 B 33/44

B O 1 D 69/06 (2006.01)

B O 1 D 69/06

B O 1 D 71/02 (2006.01)

B O 1 D 71/02 5 0 0

B O 1 J 20/12 (2006.01)

B O 1 J 20/12 A

B O 1 J 20/30 (2006.01)

B O 1 J 20/30

請求項の数 13 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2005-104228 (P2005-104228)
 (22) 出願日 平成17年3月31日 (2005.3.31)
 (65) 公開番号 特開2006-282443 (P2006-282443A)
 (43) 公開日 平成18年10月19日 (2006.10.19)
 審査請求日 平成19年8月7日 (2007.8.7)

(73) 特許権者 301021533
 独立行政法人産業技術総合研究所
 東京都千代田区霞が関1-3-1
 (74) 代理人 100102004
 弁理士 須藤 政彦
 (72) 発明者 石井 亮
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
 ンター内
 (72) 発明者 蛭名 武雄
 宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号
 独立行政法人産業技術総合研究所東北セ
 ンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微空間集積無機膜とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子を収容可能なミクロ細孔が集積、保持された自立膜構造体からなる微空間集積無機膜であって、

1) 層状無機化合物の層間空隙と、該空隙を保持するイオン性有機物から形成されていること、

2) 層状無機化合物が、粘土鉱物類、又は層状ポリ珪酸であること、

3) イオン性有機物が、有機アンモニウム化合物、有機ホスホン酸、ホスホニウム化合物、オキソニウム化合物、スルホニウム化合物、ピリジニウム化合物、又は有機アミン化合物であること、

4) 細孔によって生成する膜内部の表面積が、 $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であること、

5) 無機膜の空隙率が、5%以上、50%以下であること、

を特徴とする微空間集積無機膜。

【請求項 2】

膜外表面の面積が少なくとも 1 cm^2 である請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 3】

膜内部の表面積と膜外表面の面積の比（膜内部表面積 / 膜外表面積）が、1 以上、 10^6 以下である請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 4】

無機膜内の細孔の形状が、直方体である請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 5】

無機膜内の直方体型細孔を構成する三辺のうち、一辺が 0.4 nm 以上、0.8 nm 以下であり、残りの二辺が 0.5 nm 以上、1.2 nm 以下である請求項 4 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 6】

無機膜内の細孔の径が、イオン性有機物の大きさと、その添加量によって制御された請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 7】

イオン性有機物が、炭素原子の数が、1 以上、3 以下のアルキル基を有する請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

10

【請求項 8】

イオン性有機物が、層状無機化合物 100 重量部に対して、1 重量部以上、30 重量部以下である請求項 1 に記載の微空間集積無機膜。

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の微空間集積無機膜からなることを特徴とする分離部材。

【請求項 10】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の微空間集積無機膜からなることを特徴とする吸着材。

20

【請求項 11】

請求項 1 から 8 のいずれかに記載の微空間集積無機膜を製造する方法において、イオン性有機物を含む層状無機化合物微粒子を含有する展開液を基板上に展開した後、該基板上の液膜から溶媒を除去し、膜とした後、該基板から膜を分離する微空間集積無機膜の製造方法であって、

1) 層状無機化合物が、粘土鉱物類、又は層状ポリ珪酸であること、
2) イオン性有機物が、有機アンモニウム化合物、有機ホスホン酸、ホスホニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物、ピリジニウム化合物、又は有機アミン化合物であること、
を特徴とする微空間集積無機膜の製造方法。

30

【請求項 12】

展開液に、膜化しやすい無機物を添加する請求項 11 に記載の微空間集積無機膜の製造方法。

【請求項 13】

膜化しやすい無機物が、粘土鉱物類、ポリケイ酸、又は酸処理したスメクタイト系粘土鉱物類である請求項 12 に記載の微空間集積無機膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔性オルガノピラードクレイの薄膜及びその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、分子を収容可能なミクロ細孔が集積、保持された自立膜構造体であって、層状無機化合物の層間空隙と該空隙を保持するイオン性有機物から形成されていることを特徴とする、その膜外表面が、 1 cm^2 以上の大面積を有する微空間集積無機膜、及びその製造方法に関するものである。本発明は、従来法では作製することが困難であった、大面積を有する多孔性オルガノピラードクレイの自立薄膜を作製し、提供することを可能とするものである。本発明は、吸着、分離等の技術分野において、吸着選択性、分離効率等に優れ、所望の形状の成形体を成形することを可能とする新しい微空間集積無機膜、その製造方法、及びその分離又は吸着部材、例えば、各種分離材、消臭壁材、脱臭シート、又はメンブレンフィルター等の用途を提供するものである。

40

【背景技術】

50

【0002】

層状珪酸塩と、アンモニウム、ホスホニウム、又はスルホニウム化合物のような有機カチオンとのイオン交換により得られた物質は、一般に、オルガノクレイもしくはオルガノピラードクレイと呼ばれている。これらの物質は、親水性の珪酸塩表面が有機イオンによって被覆されることにより、層間の有機親和性を向上させる効果をもたらすことが従来から知られてきた。この効果は、分子サイズの大きい有機化合物を用いた場合には特に顕著であり、例えば、長鎖アルキルアンモニウムイオンによって交換された層状珪酸塩は、有機溶媒と良く混和してゲル状になることが知られていた。この性質を利用することにより、オルガノピラードクレイは、塗料の増粘剤や樹脂の添加剤として用いられている（特許文献1、2参照）。

10

【0003】

他方で、この物質は、サイズの小さい有機化合物を用いた場合には、親水性の珪酸塩表面を完全に被覆できないために親水性であり、上記のような増粘剤や添加剤への使用は困難であった。しかしながら、サイズの小さい有機化合物を用いた場合には、長鎖アルキルアンモニウムイオン等のサイズの大きい有機イオンを用いた場合とは異なり、珪酸塩の層間と有機イオン間に分子サイズの空隙が生じ、この空隙がマイクロ細孔となった多孔性オルガノピラードクレイを生成することが知られていた。例えば、テトラメチルアンモニウムイオンによって、粘土鉱物処理した場合においては、粘土鉱物の層間に縦×横＝0.4×0.7nm程度の細孔を形成する。また、該粘土鉱物は、細孔の生成により比表面積が増加し、その比表面積はゼオライトと同程度であることから、吸着剤や脱臭剤として利用されている（特許文献3参照）。

20

【0004】

この際、この多孔性オルガノピラードクレイは微粒子として得られるため、その微粒子をそのまま用いるか、もしくは成形して微粒子状態の多孔性オルガノピラードクレイとして使用することが行なわれていた（特許文献4参照）。しかしながら、微粒子状態の多孔性オルガノピラードクレイは、微粒子の間に十数から数nm程度の大きな空隙が生じるため（デラミネーションと呼ばれている）、吸着させたい分子が、この大きな空隙に滞留してマイクロ細孔に吸着せず、更に、その空隙を経由して系外に流出してしまうという問題があった。そのため、吸着材や分離材として用いた際に、その吸着選択性や分離効率が低いという欠点があった。

30

【0005】

このような欠点を解消させる方法として、キャスト法等によって、多孔性オルガノピラードクレイを薄膜化する試みが行なわれている（非特許文献1参照）。しかしながら、多孔性オルガノピラードクレイは水溶液中で安定的に分散しないため、キャスト法等によって均一かつ大面積の薄膜を形成することが難しく、また、形成される膜は、中空膜であるため膜の強度が弱く、膜形成に利用した基板との分離が困難であるという問題があった。そのため、従来の方法では、1cm²程度以上の自立薄膜を形成することは困難であった。多孔性オルガノピラードクレイの薄膜を吸着材や分離材に適應するためには、様々な分離条件に利用可能なように、大面積の自立薄膜を得ることが必要であるが、従来、そのような大面積の自立した多孔性オルガノピラードクレイ薄膜は知られていなかった。

40

【0006】

【特許文献1】特許1916469号公報

【特許文献2】特許2514780号公報

【特許文献3】特許3464638号公報

【特許文献4】特開2004-18661号公報

【非特許文献1】「化学と工業」1994年、第47巻、第12号、1574～1576ページ

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

50

このような状況の中で、本発明者らは、上記従来技術に鑑みて、上記従来技術の諸問題を解決することを可能とする、大面積の自立した無機中空薄膜を開発することを目標として鋭意研究を積み重ねた結果、多孔性オルガノピラードクレイを微細化して安定な懸濁液とし、その懸濁液を基板上に展開して薄膜を形成した後、揮発性の溶媒を基板と膜の間に含浸し、乾燥した後、薄膜と基板を分離することにより、所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

本発明は、多孔性オルガノピラードクレイからなる微空間集積無機膜を提供することを目的とするものである。また、本発明は、大面積でかつ自立性を有し、所望の形状に成形することが可能な微空間集積無機膜、及びその製造方法を提供することを目的とするものである。更に、本発明は、膜状吸着材や分離材、例えば、各種分離材、消臭壁材、脱臭シート、又はメンブレンフィルター等として応用することが可能な微空間集積無機膜を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するための本発明は、以下の技術的手段から構成される。

(1) 分子を収容可能なミクロ細孔が集積、保持された自立膜構造体からなる微空間集積無機膜であって、

1) 層状無機化合物の層間空隙と、該空隙を保持するイオン性有機物から形成されていること、

2) 層状無機化合物が、粘土鉱物類、又は層状ポリ珪酸であること、

3) イオン性有機物が、有機アンモニウム化合物、有機ホスホン酸、ホスホニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物、ピリジニウム化合物、又は有機アミン化合物であること、

4) 細孔によって生成する膜内部の表面積が、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、

5) 無機膜の空隙率が、5 % 以上、50 % 以下であること、

を特徴とする微空間集積無機膜。

(2) 膜外表面の面積が少なくとも 1 cm^2 である上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(3) 膜内部の表面積と膜外表面の面積の比 (膜内部表面積 / 膜外表面積) が、1 以上、 10^6 以下である上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(4) 無機膜内の細孔の形状が、直方体である上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(5) 無機膜内の直方体型細孔を構成する三辺のうち、一辺が 0.4 nm 以上、 0.8 nm 以下であり、残りの二辺が 0.5 nm 以上、 1.2 nm 以下である上記 (4) に記載の微空間集積無機膜。

(6) 無機膜内の細孔の径が、イオン性有機物の大きさと、その添加量によって制御された上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(7) イオン性有機物が、炭素原子の数が、1 以上、3 以下のアルキル基を有する上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(8) イオン性有機物が、層状無機化合物 100 重量部に対して、1 重量部以上、30 重量部以下である上記 (1) に記載の微空間集積無機膜。

(9) 上記 (1) から (8) のいずれかに記載の微空間集積無機膜からなることを特徴とする分離部材。

(10) 上記 (1) から (8) のいずれかに記載の微空間集積無機膜からなることを特徴とする吸着材。

(11) 上記 (1) から (8) のいずれかに記載の微空間集積無機膜を製造する方法において、イオン性有機物を含む層状無機化合物微粒子を含有する展開液を基板上に展開した後、該基板上の液膜から溶媒を除去し、膜とした後、該基板から膜を分離する微空間集積無機膜の製造方法であって、

10

20

30

40

50

1) 層状無機化合物が、粘土鉱物類、又は層状ポリ珪酸であること、
 2) イオン性有機物が、有機アンモニウム化合物、有機ホスホン酸、ホスホニウム化合物、オキシニウム化合物、スルホニウム化合物、ピリジニウム化合物、又は有機アミン化合物であること、

を特徴とする微空間集積無機膜の製造方法。

(12) 展開液に、膜化しやすい無機物を添加する上記(11)に記載の微空間集積無機膜の製造方法。

(13) 膜化しやすい無機物が、粘土鉱物類、ポリケイ酸、又は酸処理したスメクタイト系粘土鉱物類である上記(12)に記載の微空間集積無機膜の製造方法。

【0010】

10

次に、本発明について更に詳細に説明する。

本発明の微空間集積無機膜は、分子を収容可能なミクロ細孔が集積、保持された自立膜構造体であって、層状無機化合物の層間空隙と、該空間を保持するイオン性有機物(以下、有機イオンともいう。)から形成されていることを特徴とするものである。

【0011】

本発明の微空間集積無機膜は、有機イオンが担持された層状無機化合物が膜状に成形されたものである。ここで、有機イオンが担持された層状無機化合物とは、イオン交換性層状無機化合物の層間に存在する無機陽イオンもしくはアニオン等が、有機カチオンもしくは有機アニオンで置換され、固定されたものと定義される。また、本発明において、薄膜の膜外表面積とは、薄膜全体の大きさ、すなわち、ものさし等で計測できる膜の外側の表面積と定義され、薄膜の内部表面積とは、膜内の微空間(ミクロ細孔)の全表面積と定義される。

20

【0012】

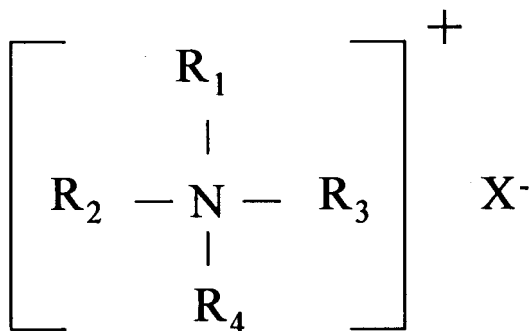
次に、本発明の微空間集積無機膜を構成する、イオン性有機物について説明する。本発明で使用する有機イオンとしては、有機親和性基を有する物質であれば特に制限はなく、例えば、下記一般式1で示される有機アンモニウム化合物、下記一般式2で示される有機ホスホン酸、下記一般式3で示されるホスホニウム化合物、下記一般式4で示されるオキシニウム化合物又はスルホニウム化合物、下記一般式5で示されるピリジニウム化合物、及び下記一般式6で示される有機アミン化合物等を挙げることができる。本発明で好ましく使用されるイオン性有機物としては、サイズの小さい有機イオンが例示され、特に、炭素数1~3のアルキル基を有するものが好適である。また、イオン性有機物の中では、有機アンモニウム化合物及び有機ホスホン酸が特に好適である。

30

【0013】

【化1】

一般式1



40

【0014】

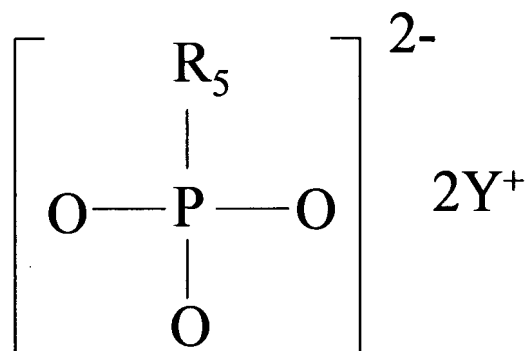
(式中の、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の中の少なくとも1個は、炭素数1~20のアルキル基であり、残りは水素原子であり、 X^- は陰イオン残基を示す。)

【0015】

50

【化 2】

一般式 2



10

【0016】

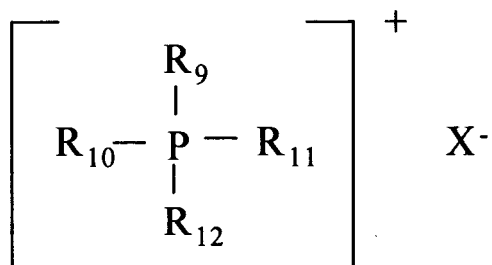
(式中の、 R_5 は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基又はフェニル基であり、 Y^+ は陽イオン残基を示す。)

【0017】

【化 3】

20

一般式 3



30

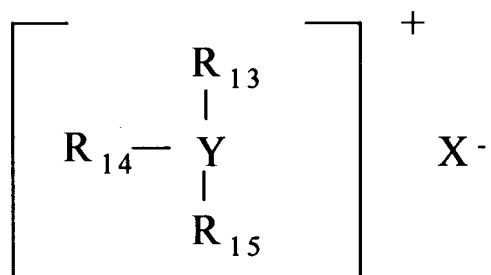
【0018】

(式中の、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、フェニル基又はアルコキシル基であり、 X^- はイオン残基を示す。)

【0019】

【化 4】

一般式 4



40

【0020】

(式中の、 Y は、酸素原子又は硫黄原子、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} は、炭素数 1 ~ 20 の

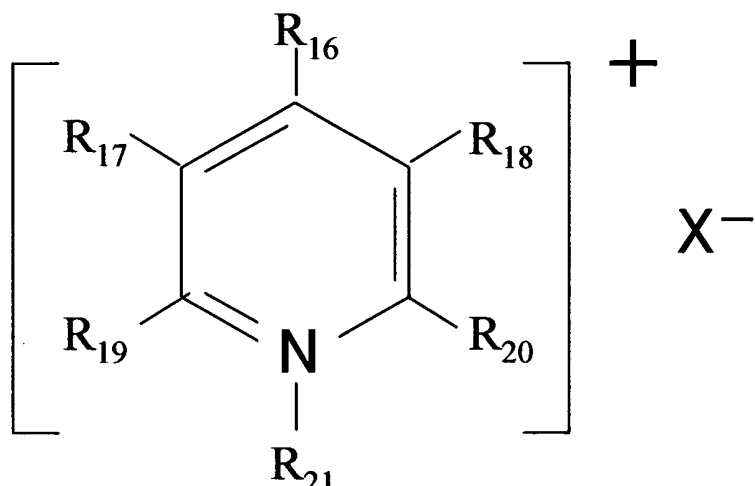
50

アルキル基、フェニル基又はアルコキシル基であり、 X^- は陰イオン残基を示す。)

【0021】

【化5】

一般式5



10

20

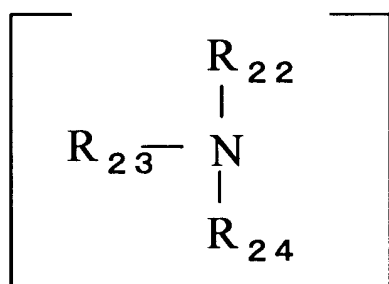
【0022】

(式中の、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 及び R_{21} は、炭素数1～20のアルキル基、フェニル基、アルコキシル基又はピリジニウム基であり、 X^- は陰イオン残基を示す。)

【0023】

【化6】

一般式6



30

【0024】

(式中の、 R_{22} 、 R_{23} 及び R_{24} は、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示す。)

40

【0025】

なお、上記一般式1から6において、 X^- の陰イオン残基としては、ハロゲンイオン、臭素イオン、水酸化物イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、4フッ化ほう素イオン等を、 Y^+ の陽イオン残基としては、プロトンやアルカリ金属イオン等を挙げることができる。

【0026】

次に、イオン交換性層状無機化合物について説明する。このイオン交換性層状無機化合物とは、イオン交換性を有し、電荷を帯びた平面構造を持つ巨大高分子層と、その層間に電荷を中和するためのイオンが挿入されている無機化合物を意味する。このようなイオン交換性層状無機化合物としては、層間に陽イオンを有する層状無機化合物として、例えば、粘土鉱物類、層状ポリ珪酸を挙げることができる。また、層間に陰イオンを有する層状

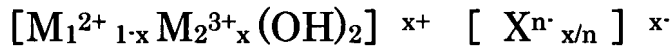
50

無機化合物としては、例えば、ハイドロタルサイト、ハイドロタルサイト型層状複水酸化物を挙げることができる。層状粘土としては、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、セリサイト、モンモリロナイト、スメクタイト、ヘクトライト、サボナイト、バーミキュライト、タルク等の層状構造を有する公知の粘土が例示され、層状ポリ珪酸としては、例えば、ケニアイト、マカタイト、カネマイト、マガディアイト、アイラライト等の公知のポリ珪酸が例示される。また、ハイドロタルサイト型層状複水酸化物としては、例えば、下記の一般式 7 で示される化合物が例示される。

【 0 0 2 7 】

【 化 7 】

一般式 7



【 0 0 2 8 】

(式中の、 M_1 、 M_2 は、2 価もしくは 3 価の金属イオンであり、2 価イオンは、マグネシウム、亜鉛、カルシウム、コバルト、ニッケル、銅から選ばれ、また 3 価イオンは、アルミニウム、クロム、マンガン、鉄、ガリウムから選ばれる。 x は、0.25 から 0.5 の数字を示す。)

【 0 0 2 9 】

次に、イオン性有機物を担持した層状無機化合物について説明する。本発明で用いるイオン性有機物を担持したイオン交換性層状無機化合物は、例えば、前記したイオン交換性層状無機化合物の層間に存在する無機陽イオン等を、有機イオンで置換することにより合成される。この置換反応生成物は、粘土鉱物類もしくは層状ポリ珪酸においては、例えば、有機アンモニウムイオン塩の水溶液にこれらを浸漬し、必要に応じて、50 ~ 90 の温度に加熱しながら 1 ~ 12 時間かきまぜた後、十分に水洗し、乾燥することによって得られる。このようにして、粘土 1 g あたり、0.01 ~ 0.3 g の有機アンモニウムイオンを層間支柱として有するイオン交換性層状無機化合物が得られる。

【 0 0 3 0 】

また、層状ポリ珪酸の場合には、まず、無機酸によって処理することにより、無機陽イオンをプロトンと交換した後に、その水溶液に浸漬することが望ましい。この際のアシルアンモニウム塩としては、テトラ - 、トリ - 、ジ - 、モノ - アルキルアンモニウム塩が好ましく、アルキル基としては、炭素数が 1 ~ 20 程度のものが好ましい。また、ハイドロタルサイト類は、例えば、アルキルホスホン酸塩の水溶液に、同様に浸漬することによって得られる。この際のアシルホスホン酸塩としては、テトラ - 、トリ - 、ジ - 、モノ - アルキルホスホン酸塩であり、アルキル基としては、炭素数が 1 ~ 10 程度のものが好ましい。結果的に、交換された有機イオンの量は、イオン交換性層状無機化合物のイオン交換容量に依存するが、その量は、イオン交換性層状無機化合物 100 重量部あたり、1 ~ 30 重量部である。

【 0 0 3 1 】

前記した有機イオンの置換により、イオン交換性層状無機化合物の層間の空隙が拡張され、ミクロ細孔が形成される。このミクロ細孔の形状は、層間に存在する 2 次元の空隙を拡張した結果、層と有機イオンによって仕切られた直方体の形状を有する。そのため、このミクロ細孔のサイズは、層状無機化合物のイオン交換サイトの間隔と、置換された有機イオンのサイズに依存することになり、層状無機化合物と有機イオンの種類によって、その細孔の大きさを制御することが可能である。その大きさは、直方体型細孔を構成する三辺のうち、層と層の間の距離に相当する一辺が 0.4 nm 以上、0.8 nm 以下、有機イオンの間の距離に相当する残りの二辺が 0.5 nm 以上、1.2 nm 以下である。

【 0 0 3 2 】

また、有機イオンの置換と空隙の拡張は、層状無機化合物微粒子内の全ての層間で進行するため、層状無機化合物全体の空隙率は増加し、好適には、5 % 以上、50 % 以下の空

10

20

30

40

50

隙率を有する化合物となる。更に、空隙の生成によって、化合物内部に新たな表面が生成することとなり、多孔性固体に変化する。この内部表面積は、通常、窒素ガス等の分子を、細孔表面に吸着させることによって間接的に計測することができる。その面積は、層状無機化合物の種類や有機イオンのサイズ、又は置換した有機イオンの量によって変化するが、得られる固体 1 g あたり、 500 m^2 から 30 m^2 の範囲である。

【0033】

次に、前記のイオン性有機物を層間に保持した微空間集積無機化合物の自立膜の調製方法について説明する。微空間集積無機化合物の自立薄膜を調製する方法としては、例えば、イオン性有機物を担持したイオン交換性層状無機化合物を粉碎して微粉末にした後、溶媒に懸濁、振とう後、基板に展開し、 $40\sim70$ の温度で、 $3\sim24$ 時間乾燥する方法が例示される。この場合、イオン性有機物を担持したイオン交換性層状無機化合物の配合割合としては、溶媒 1000 重量部あたり、500 重量部から 1 重量部、すなわち、質量比で 2 : 1 から 1000 : 1 の範囲内で選ぶことが好ましい。溶媒としては、例えば、水、アルコール類が用いられる。また、膜の形成を補助するために、膜化し易い無機物を添加すると、得られる膜の均一性が向上する。

【0034】

ここで、膜化しやすい無機物としては、例えば、粘土鉱物、層状ポリ珪酸、ハイドロタルサイト類、酸処理した粘土鉱物等が例示され、その配合割合としては、溶媒 1000 重量部あたり、100 重量部から 1 重量部、すなわち、質量比で 10 : 1 から 1000 : 1 の範囲内で選ぶことが好ましい。また、懸濁後に、超音波を照射することによって、有機イオンを担持したイオン交換性層状無機化合物を微細化し、懸濁を促進させることが好ましく、更に振とうした後、懸濁液を減圧下に放置することにより、懸濁液内に溶け込んだ気体を取り除くことが、得られる薄膜の膜厚を均一化するために特に好ましい。用いる基板は、鉄、ステンレス、真鍮、樹脂等のいずれの材質でもよいが、平滑な面を有する金型を用いることが、均一な膜形成に寄与する。得られる膜は、金型のサイズに依存するが、 1 cm^2 以上、例えば、 25 cm^2 の面積を有する膜となる。金型面に形成された、有機イオンを担持したイオン交換性層状無機化合物の膜を剥離するにあたっては、揮発性の溶剤、例えば、エタノール、メタノール、プロパノール等のアルコール類、ヘキサン等の炭化水素、もしくはエーテル類を、膜が浸漬する程度に滴下して、基板と膜の間に含浸し、乾燥することにより、薄膜と基板を容易に分離させることが可能となり、大面積で自立した無機中空薄膜が容易に得られる。

【0035】

次に、作製された自立膜の特徴について説明する。本発明の微空間集積無機膜は、有機イオンを担持した層状無機化合物の微粒子が相互に連結することにより薄膜となる。この薄膜形成の過程において、層状無機化合物内に形成されたミクロ細孔が破壊されることはないので、ミクロ細孔は膜内に保持される。結果的に、得られた薄膜は、薄膜の外側と内側に複合的に表面を有する多孔性の薄膜になる。なお、薄膜の外側の面積とは、薄膜全体の大きさのことであり、ものさし等で計測できる面積のことである。また、薄膜の外表面と内部表面の割合は、作製する膜の面積や用いる層状無機化合物と有機イオンに依存するが、外表面と内部表面との割合は、1以上、 10^6 以下である。更に、微粒子が緻密に積層されることによって薄膜を形成するため、通常、粉体に見られるような粒子間の空隙（デラネーション）を生成せず、ミクロ細孔のみが集積された薄膜を形成する。そのため、ミクロ細孔のサイズに対応する特定の分子のみを選択的に捕集する能力が、粉体に比べて飛躍的に高まり、分離膜としての機能が向上する。

【0036】

なお、微空間集積無機膜のミクロ細孔を確認する方法としては、X線回折実験により、イオン性有機物を担持したイオン交換性層状無機化合物の層間距離の変化によって確認する方法がある。更に、そのサイズを、層間距離から推定することができる。また、窒素ガス吸着実験により、ミクロ細孔を確認できるばかりでなく、実際のサイズについても評価することが可能となる。更に、薄膜にミクロ細孔以外の、クラックやデラミネーションを

10

20

30

40

50

含むマクロな空隙が存在する場合には、吸脱着曲線上のヒステシスの存在によって確認することができる。

【 0 0 3 7 】

また、本発明において得られる薄膜は、従来のものに比べて、大面積のものが得られるため、吸着材や分離材として求められる様々な形態に成形することが可能である。例えば、VOC吸着材として、大面積の微空間集積無機膜を壁面に直接固定して使用することが可能である。また、例えば、分離フィルターとして、分離したい化合物が流れるパイプの太さ、形に対応するように成形して用いることができる。更に、薄膜をロール状に巻き、薄膜の厚さ方向に、ガスや液体を流すことによって、化合物を分離することも可能である。

10

【発明の効果】

【 0 0 3 8 】

本発明により、(1)粉体状の多孔性オルガノピラードクレイを、そのミクロ細孔を集積、保持したまま、薄膜状又はシート状に形成した微空間集積無機膜として提供することができる、(2)微空間集積無機膜の層間のミクロ細孔は、粉体と同様に、分離、吸着性能を継続して発現することが可能である、(3)微空間集積無機膜内には、クラックやマクロな空隙、又はデラミネーションによって生成する数十～数nmの空隙がなく、ミクロ細孔が集積しているため、原子、分子等を選択的に分離する性能が粉体に比べて優れている、(4)大面積の薄膜で、成形性が良好であるため、吸着材や分離材として所望の形状に成形することが容易である、(5)微空間集積無機膜を、膜状吸着材や分離材として種々の技術分野で、例えば、各種分離材、消臭壁材、脱臭シート、又はメンブレンフィルター等として応用することが可能である、という格別の効果が奏される。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 9 】

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【実施例1】

【 0 0 4 0 】

(1)イオン性有機物が担持された層状無機化合物の合成
モンモリロナイト(クニミネ工業株式会社製、商品名「クニピア-F」)5gとテトラメチルアンモニウムクロリド3.4gを、温度70℃のイオン交換水中に加え、24時間かき混ぜた後、遠心分離してテトラメチルアンモニウムを層間支柱としたモンモリロナイト(以下、TMA-Mntと略記する。)を得た。この際の遠心分離は、分離した溶液中に、硝酸銀試験によるクロリドイオンの反応が認められなくなるまで繰り返した。次いで、回収したTMA-Mntを風乾した。

30

【 0 0 4 1 】

(2)層状無機化合物から薄膜の作製
TMA-Mnt 0.16gとモンモリロナイト0.04gを秤量し、10mlの蒸留水に懸濁した。その懸濁液を、40mlのテフロン(登録商標)製瓶の中に注ぎ入れ、30分間超音波を照射した。その後、振とう器で30分間振とうした。得られた分散液を、縦×横=5cm×5cmの金属製皿に流し入れ、50℃の乾燥器で一晩乾燥した。乾燥後に、割れの無い平滑な灰色の薄膜が生成した。この薄膜と金属製皿の間にエタノールを含浸し、乾燥した後、薄膜を分離することにより、縦×横=5cm×5cmの自立薄膜を得ることができた。

40

【 0 0 4 2 】

(3)層状無機化合物薄膜と粉体の特性の測定
粉体状のTMA-Mntと、薄膜のX線回折パターンを図1に示す。粉体状のTMA-Mntは、 $2\theta = 6.38^\circ$ に、底面反射に起因する回折ピークが観測された。そのd値は、1.38nmであり、これは、層状珪酸塩であるモンモリロナイト中の珪酸層一層の厚みと層間の空隙幅の和に相当する。珪酸層一層の厚みは約0.9nmであるので、テト

50

ラメチルアンモニウムが層間に挿入されたことにより、層間に、約 0.5 nm の空隙幅が生成したことを示している。薄膜の XRD パターンは、粉体状 TMA-Mnt のパターンと同じであり、薄膜形成によってもその構造が破壊されていないことを示唆した。

【0043】

粉体状の TMA-Mnt とその薄膜の窒素吸脱着等温線を図 2 に示す。粉体状の TMA-Mnt の吸着等温線は、BDDT 分類の I 型の等温線を示した。これは、TMA-Mnt が、ミクロ細孔を有する多孔体であることを示している。観察されたミクロ細孔は、テトラメチルアンモニウムイオンが、珪酸層の層間に挿入されたことによって生成した空隙に由来する。その BET 比表面積は、 $180 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。それに対して、その脱着曲線は、吸着曲線と一致せず、相対圧が 1 から 0.45 付近まで、曲線上の吸着量が、吸着曲線上の吸着量より上回っていた。これは、一般に、ヒステレシスと呼ばれており、数十から数 nm の細孔を有する多孔性固体に見られる現象である。TMA-Mnt の粉体に見られるヒステレシスは、TMA-Mnt 微粒子間に存在する空隙に由来する。

10

【0044】

また、薄膜の TMA-Mnt の窒素吸脱着等温線も、粉体の TMA-Mnt の等温線と同様に、I 型の等温線を示した。これは、薄膜形成後も層間由来のミクロ細孔が保持されていることを示す。その比表面積は、 $25 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。薄膜の比表面積は、粉体状の TMA-Mnt に比べて小さかった。薄膜形成による比表面積の低下は、ミクロ細孔が薄膜内部に封じ込められたためと推定される。また、その脱着曲線には、TMA-Mnt に見られるような、相対圧 1 から 0.45 に見られるヒステレシスは観測されなかった。これは、TMA-Mnt 微粒子の積層化により、デラミネーションが抑制されたためである。得られた膜の窒素透過率を石炭膜流量計によって測定したところ、その透過率は、 $3.41 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \text{ atm day}$ であった。モンモリロナイトによって同様に作製した粘土膜の窒素透過率は、 $3 \text{ cm}^3 \mu\text{m} / \text{m}^2 \text{ atm day}$ 以下であり、TMA-Mnt 膜は粘土膜に比べて、窒素透過率が高かった。これは、窒素分子が、TMA-Mnt 膜中の細孔内を拡散することによって、粘土膜に比べてより早く透過しやすかったためである。

20

【実施例 2】

【0045】

TMA-Mnt 0.49 g とモンモリロナイト 0.12 g を秤量し、35 ml の蒸留水に懸濁した。その懸濁液を、実施例 1 と同様の処理を行なうことにより、TMA-Mnt の分散液を調製した。その後、得られた分散液を、縦×横 = 8 cm × 11 cm の金属製皿に流し入れ、50 の乾燥器で一晩乾燥した。乾燥後、割れの無い平滑な灰色の薄膜が生成した。薄膜と金属製皿の間にエタノールを含浸し、乾燥して薄膜を分離することにより、縦×横 = 8 cm × 11 cm の自立薄膜を得ることができた。

30

【実施例 3】

【0046】

TMA-Mnt 0.2 g を秤量し、10 ml の蒸留水に懸濁した。その懸濁液を、実施例 1 と同様の処理を行なうことにより、TMA-Mnt の分散液を調製した。その後、得られた分散液を、縦×横 = 5 cm × 5 cm の金属製皿に流し入れ、50 の乾燥器で一晩乾燥した。乾燥後、割れの無い平滑な灰色の薄膜が生成した。薄膜と金属製皿の間にエタノールを含浸し、乾燥して薄膜を分離することにより、縦×横 = 5 cm × 5 cm の自立薄膜を得ることができた。

40

【実施例 4】

【0047】

(1) イオン性有機物が担持された層状無機化合物の合成

モンモリロナイト（クニミネ工業株式会社製、商品名「クニピア-F」）5 g とテトラメチルアンモニウムクロリド 3.4 g を、70 のイオン交換水 100 ml 中に加え、24 時間かき混ぜた後、遠心分離してテトラエチルアンモニウムを層間支柱としたモンモリロナイト（以下、TEA-Mnt と略記する。）を得た。この際の遠心分離は、分離した

50

溶液中に、硝酸銀試験によるクロリドイオンの反応が認められなくなるまで繰り返した。次いで、回収したT E A - M n tを風乾した。乾燥後、T E A - M n tのX線回折測定を行ったところ、そのd値は、1.41 nmであった。これは、珪酸層一層の厚みは約0.9 nmであるので、テトラメチルアンモニウムが層間に挿入されることにより、層間に約0.5 nmの空隙幅が生成したことを示している。

【0048】

(2) 層状無機化合物から薄膜の作製

T E A - M n t 0.16 gとモンモリロナイト0.04 gを秤量し、10 mlの蒸留水に懸濁した。その懸濁液を、40 mlのテフロン（登録商標）製瓶の中に注ぎ入れ、30分間超音波を照射した。その後、振とう器で30分間振とうした。その後、得られた分散液を、縦×横＝5 cm×5 cmの金属製皿に流し入れ、50℃の乾燥器で一晩乾燥した。乾燥後、割れの無い平滑な灰色の薄膜が生成した。薄膜と金属製皿の間にエタノールを含浸し、乾燥して薄膜を分離することにより、縦×横＝5 cm×5 cmの自立薄膜を得ることができた。薄膜のXRDパターンは、粉体状TMA-Mntのパターンと同様のパターンを示し、薄膜形成によってもその構造が破壊されていないことを示唆した。

【実施例5】

【0049】

(1) 有機イオンを担持した層状無機化合物の合成

粘土鉱物（クニミネ工業株式会社製、商品名「クニピアールF」）0.2 gと、テトラエチルアンモニウムクロリド0.38 g、もしくはテトラプロピルアンモニウムイオン0.5 gを、70℃のイオン交換水20 ml中にそれぞれ加え、24時間かき混ぜた後、遠心分離して、テトラエチルアンモニウムイオン及びテトラプロピルアンモニウムイオンを層間支柱としたモンモリロナイト（以下、T E A - M n t及びT P A - M n tと略記する。）を得た。この際の遠心分離は、分離した溶液中に、硝酸銀試験によるクロリドイオンの反応が認められなくなるまで繰り返した。次いで、回収したT E A - M n t及びT P A - M n tを風乾した。乾燥後、T E A - M n tとT P A - M n tのX線回折測定を行ったところ、そのd値は、それぞれ1.41 nmと1.65 nmであった。これは、珪酸層一層の厚みは約0.9 nmであるので、テトラメチルアンモニウムイオンないしはテトラプロピルアンモニウムイオンが層間に挿入されることにより、それぞれの層間に、約0.5 nmもしくは0.75 nmの空隙幅が生成したことを示している。

【0050】

(2) 層状無機化合物から薄膜の作製

T E A - M n tもしくはT P A - M n t 0.16 gと、モンモリロナイト0.04 gを秤量し、10 mlの蒸留水に懸濁した。その懸濁液を、40 mlのテフロン（登録商標）製瓶の中に注ぎ入れ、30分間超音波を照射した。その後、振とう器で30分間振とうした。その後、得られた分散液を、縦×横＝5 cm×5 cmの金属製皿に流し入れ、50℃の乾燥器で一晩乾燥した。乾燥後、T E A - M n t及びT P A - M n tのどちらを用いて調製しても、割れの無い平滑な灰色の薄膜が生成した。薄膜と金属製皿の間にエタノールを含浸し、乾燥して薄膜を分離することにより、縦×横＝5 cm×5 cmの自立薄膜を得ることができた。薄膜のXRDパターンは、粉体状のTMA-Mnt及びTPA-Mntのパターンと同様のパターンを示し、薄膜形成によってもその構造が破壊されていないことを示唆した。

【産業上の利用可能性】

【0051】

以上説明したように、本発明は、多孔性オルガノピラードクレイの薄膜及びその製造方法に係るものであり、従来、作製することが困難であった、薄膜の膜外表面の面積が1 cm²以上の大面積の微空間集積無機膜を製造することを可能とするものである。本発明は、粉体状の多孔性オルガノピラードクレイと同様の、分離、吸着性能を継続して発現すること、及び大面積かつ自立性を有し、所望の形状に成形することが可能な微空間集積無機膜を提供することを可能とするものである。また、本発明の微空間集積無機膜は、クラッ

クやマクロな空隙、又はデラミネーションによって生成する数十～数nmの空隙が存在しないこと、及びミクロ細孔が集積した薄膜であることにより、原子、分子等を選択的に分離する優れた特性を発現するものである。本発明は、その特性を利用して、膜状吸着材や分離材、例えば、各種分離材、消臭壁材、脱臭シート、又はメンブレンフィルター等として応用することができる微空間集積無機膜を提供することを可能とするものである。

【図面の簡単な説明】

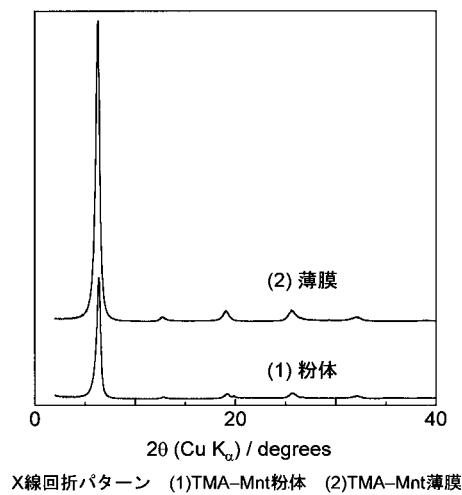
【0052】

【図1】(1) TMA-Mnt粉体と(2) TMA-Mnt薄膜のX線回折パターン示す。

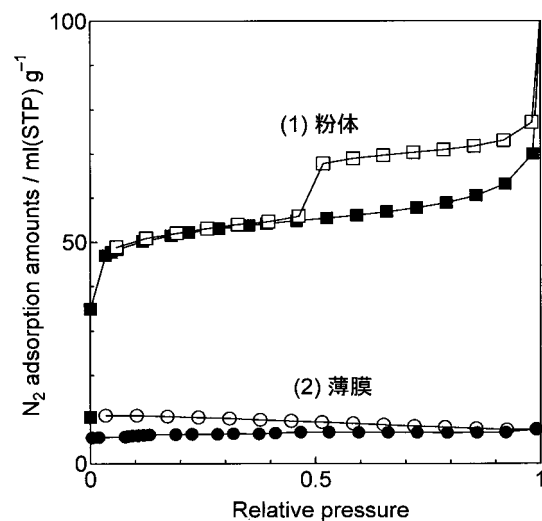
【図2】(1) TMA-Mnt粉体と(2) TMA-Mnt薄膜の窒素吸脱着等温線を示す。

10

【図1】



【図2】



窒素吸脱着等温線 (1)TMA-Mnt粉体(■：吸着等温線、□：脱着等温線)、(2)TMA-Mnt薄膜(●：吸着等温線、○：脱着等温線)

フロントページの続き

(72)発明者 水上 富士夫

宮城県仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号 独立行政法人産業技術総合研究所東北センター内

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平03-228818(JP,A)

特開昭59-223218(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54