

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5467234号
(P5467234)

(45) 発行日 平成26年4月9日(2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日(2014.2.7)

(51) Int.Cl.		F I
C O 1 B 39/00	(2006.01)	C O 1 B 39/00
C O 1 B 33/40	(2006.01)	C O 1 B 33/40
B O 1 D 61/24	(2006.01)	B O 1 D 61/24

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-190736 (P2009-190736)	(73) 特許権者	504147254 国立大学法人愛媛大学 愛媛県松山市道後樋又10番13号
(22) 出願日	平成21年8月20日(2009.8.20)	(74) 代理人	100119367 弁理士 松島 理
(65) 公開番号	特開2011-42520 (P2011-42520A)	(74) 代理人	100142217 弁理士 小笠原 宜紀
(43) 公開日	平成23年3月3日(2011.3.3)	(72) 発明者	ザエナル アビディン 愛媛県松山市樽味3丁目5番7号 国立大 学法人愛媛大学農学部内
審査請求日	平成24年8月16日(2012.8.16)	(72) 発明者	松枝 直人 愛媛県松山市樽味3丁目5番7号 国立大 学法人愛媛大学農学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イモゴライトナノチューブ合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

オルト珪酸 H_4SiO_4 と硝酸アルミニウムを含む水溶液に尿素またはアンモニアを加え、その水溶液を加熱することを特徴とするイモゴライトナノチューブ合成方法。

【請求項2】

尿素と水酸化ナトリウムの水溶液をオルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液に加えて攪拌し、この混合水溶液を加熱することを特徴とする請求項1に記載のイモゴライトナノチューブ合成方法。

【請求項3】

オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液が入れられる第1の容器とは別の第2の容器に活性炭またはシリカゲルを入れ、この第2の容器にアンモニア水溶液を加え、第2の容器を加熱させてアンモニアを発生させて、このアンモニアを第1の容器に導入することを特徴とする請求項1に記載のイモゴライトナノチューブ合成方法。

【請求項4】

第2の容器を第1の容器内に入れ、第1の容器を加熱することによって第2の容器も加熱することを特徴とする請求項3に記載のイモゴライトナノチューブ合成方法。

【請求項5】

第1の容器と第2の容器にそれぞれに別に加熱装置を設け、第2の容器を第1の容器より低い温度で加熱する請求項3に記載のイモゴライトナノチューブ合成方法。

【請求項6】

10

20

水ガラスと水と塩酸を混合してコロイド状の珪酸塩重合体とし、遠心分離によってこのコロイド状の珪酸塩重合体から過剰の塩化ナトリウムを除去し、珪酸塩重合体を透析膜に入れ、この透析膜を水中に保持することによって、オルト珪酸 H_4SiO_4 を合成し、このオルト珪酸を使用してイモゴライトナノチューブを合成する請求項1から請求項5のいずれかに記載のイモゴライトナノチューブ合成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、イモゴライトナノチューブを合成する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

イモゴライトナノチューブは、火山灰および軽石などの降下火山噴出物を母材とする土壌に現れる準結晶質粘土成分の和珪酸アルミニウム類であって、その特性によりさまざまな用途が期待されている。このイモゴライトナノチューブを得る方法としては、土壌から抽出する以外に、人工的に合成する方法も実施されている。

【0003】

イモゴライトの合成方法としては、オルト珪酸水溶液に塩化アルミニウム水溶液を滴定する方法がある。また、特許文献1には、珪酸およびアルミニウムを含む無機成分にアルカリ水溶液を加えて、加熱し、溶解し、次いで酸性溶液により中性にした後、生成した塩類

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-128520号公開特許公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

オルト珪酸水溶液に塩化アルミニウム水溶液を滴定する方法によれば、高純度のイモゴライトを得ることができる。しかし、塩化アルミニウム水溶液の滴定には多大な時間を要する。また、特許文献1のような水酸化ナトリウムを使用する方法では、合成反応前に遠心分離によって、塩類を除去する工程が必要となり、やはり手間がかかるものである。

30

【0006】

この発明は高純度のイモゴライトナノチューブを短時間で合成することができる方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を解決するために、この発明のイモゴライトナノチューブ合成方法は、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液にアンモニアまたは尿素を加え、その水溶液を加熱することを特徴とする。

40

【0008】

アンモニアを使用する場合には、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液が入れられる第1の容器とは別の第2の容器に活性炭またはシリカゲルを入れ、この第2の容器にアンモニア水溶液を加え、第2の容器を加熱させてアンモニアを発生させて、ゆるやかにアンモニアを第1の容器に導入することが好ましい。第2の容器を加熱するには、第2の容器を第1の容器内に入れ、第1の容器を加熱することによって第2の容器も加熱するようにしてもよい。また、第1の容器と第2の容器にそれぞれに別に加熱装置を設け、第2の容器を第1の容器より低い温度で加熱してもよい。

【0009】

尿素を使用する場合には、尿素と水酸化ナトリウムの水溶液をオルト珪酸と硝酸アルミニ

50

ウムを含む水溶液に加えて攪拌し、この混合水溶液を加熱する。

【0010】

上述のイモゴライトナノチューブ合成方法に使用するオルト珪酸を得るために、水ガラスと水と塩酸を混合してコロイド状の珪酸塩重合体とし、遠心分離によってこのコロイド状の珪酸塩重合体から過剰の塩化ナトリウムを除去し、珪酸塩重合体を透析膜に入れ、この透析膜を水中に保持することによって、オルト珪酸を合成することができる。

【発明の効果】

【0011】

この発明のイモゴライトナノチューブ合成方法は、滴定を行うことなく短時間で高純度のイモゴライトナノチューブを合成することができるという効果を有する。また、合成反応前に塩類を除去する必要がないので、簡単に実施することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】イモゴライトナノチューブ合成方法の第1の例を示す概念図である。

【図2】第1の例のイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフである。

【図3】第1の例のイモゴライトナノチューブのSEM写真である。

【図4】第1の例のイモゴライトナノチューブの熱解析を示すグラフである。

【図5】イモゴライトナノチューブ合成方法の第2の例を示す概念図である。

【図6】イモゴライトナノチューブ合成方法の第3の例を示す概念図である。

【図7】第3の例のイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフである。

20

【図8】第3の例のイモゴライトナノチューブのSEM写真である。

【図9】第3の例のイモゴライトナノチューブの熱解析を示すグラフである。

【図10】オルト珪酸合成方法を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

この発明を実施するための形態について説明する。このイモゴライトナノチューブ合成方法では、オルト珪酸 H_4SiO_4 と硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ を含む水溶液を使用する。ここで、SiとAlの数が1:2の比になるようにする。たとえば、1.6mmol/リットルのオルト珪酸水溶液1リットルと、0.2Mの硝酸アルミニウム水溶液16mリットルを混合し、1リットル程度の溶液を作ることができる。

30

【0014】

この混合液にアンモニアまたは尿素を加え、95-100程度の温度で12~72時間程度加熱する。その後、食塩を加え、遠心分離すると、透明なイモゴライトのゲルが得られる。これを透析膜で脱塩し、さらに乾燥させて粉末にする。生成物がイモゴライトであることは、熱分解、X線解析、赤外線解析、電顕観察により確認された。従来の水酸化ナトリウムを使用する合成方法に比較して、1/8~1/10程度の時間で高純度のイモゴライトを合成することができる。

【0015】

以下、実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。

【実施例1】

40

【0016】

図1は、イモゴライトナノチューブ合成方法の第1の例を示す概念図である。まず、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液を調製する。ここでは、1.6mmol/リットルのオルト珪酸水溶液1リットルと、0.2Mの硝酸アルミニウム水溶液16mリットルを混合し、1リットル程度の水溶液を作った。このとき、SiとAlの数が1:2の比となる。これを第1の容器1に入れる。

【0017】

一方、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液が入れられる第1の容器1とは別の第2の容器3に活性炭またはシリカゲルを入れる。ここでは、試験管などの細かい容器を使用し、活性炭またはシリカゲルを50mg入れた。これに28%のアンモニア水溶液を0.

50

5 mリットル加える。そして、上部に栓4をするとともに、チューブ5を接続し、そのチューブ5の他端を第1の容器1の水溶液中2に入れる。そして、この第2の容器3を加熱することによって、アンモニアが蒸発し、チューブ5を介してオルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液2へ供給される。第2の容器3に入れられた活性炭またはシリカゲルにより、アンモニアは徐々にゆるやかに供給される。

【0018】

第1の容器1はヒータ7によって95 - 100 の温度で加熱される。第1の容器の上部には冷却器6が取り付けられており、第1の容器1の中の水溶液2は還流の状態に置かれる。この状態で、2日間ほど保持される。なお、初めの2時間程度は、この水溶液を攪拌する。

10

【0019】

第2の容器3は第1の容器1の中に入れられる。そして、第2の容器3の下部は、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液2の中に浸かった状態に置かれる。したがって、第1の容器1とともに第2の容器3も同じヒータ7によって加熱される。これによって、第2の容器のためのヒータを設ける必要がなくなり、簡素な装置で実施することができる。

【0020】

2日間の加熱を終えたら、水溶液はpH3程度になる。その後、食塩を加え、遠心分離すると、透明なイモゴライトのゲルが得られる。これを透析膜で脱塩し、さらに乾燥させて粉末にする。短い反応時間で高濃度のイモゴライトチューブを得ることができる。

【0021】

図2は、第1の例のイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフである。珪素SiとアルミニウムAlのモル比Si/Alを0.5とし、アンモニアNH₃とアルミニウムAlのモル比Si/NH₃を2としている。比較として、天然のイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフも表示している。この例によって生成されたものは、天然のイモゴライトナノチューブと同様に2.20、0.92、0.62 nmのピークを示している。図3は第1の例のイモゴライトナノチューブのSEM写真である。長い糸状の構造が確認できる。さらに、図4は、第1の例のイモゴライトナノチューブの熱解析を示すグラフである。やはり、天然のイモゴライトナノチューブと同様に330 ~ 380 に明確なピークが現れており、イモゴライトナノチューブが生成されたことが確認できる。

20

【実施例2】

【0022】

図5は、イモゴライトナノチューブ合成方法の第2の例を示す概念図である。実施例1と同様に、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液を調製する。また、第2の容器3にも実施例1と同様に、活性炭またはシリカゲル50 mgと28%のアンモニア水溶液0.5 mリットルを入れる。チューブ5を接続し、そのチューブ5の他端を第1の容器1の水溶液中2に入れる。

30

【0023】

第1の容器1は、ヒータ7により95 - 100 で加熱され、還流の状態に置かれる。一方、第2の容器3にも別個にヒータ(図示省略)が設けられ、第1の容器1よりも低い温度、たとえば、50 程度で加熱される。このような温度を選択することにより、さらにゆるやかにアンモニアを第1の容器に供給することができる。

40

【0024】

12 ~ 72時間程度加熱する。その後、食塩を加え、遠心分離すると、透明なイモゴライトのゲルが得られる。これを透析膜で脱塩し、さらに乾燥させて粉末にする。

【0025】

なお、実施例4に示す方法で得たオルト珪酸は純度が高いので、このオルト珪酸を使用する場合には、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液に直接アンモニアを投入しても、イモゴライトナノチューブを合成することはできる。

【実施例3】

【0026】

50

図3は、イモゴライトナノチューブ合成方法の第3の例を示す概念図である。まず、オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液を調製する。1.6 mmol / リットルのオルト珪酸水溶液1リットルと、0.2 Mの硝酸アルミニウム水溶液16 mLを混合し、1リットル程度の水溶液を作った。また、1 Mの尿素水溶液3 mLと0.1 Mの水酸化ナトリウム水溶液4 mLを加える。そして、この混合液を30分間攪拌する。

【0027】

攪拌を終えたら、この溶液をオートクレーブにて100℃に加熱して、12～72時間程度加熱する。その後、食塩を加え、遠心分離すると、透明なイモゴライトのゲルが得られる。これを透析膜で脱塩し、さらに乾燥させて粉末にする。

【0028】

この実施例によれば、原料の水溶液を混合し、攪拌し、そして加熱するだけでイモゴライトチューブを合成することができる。したがって、きわめて簡易なイモゴライトチューブ合成方法である。

【0029】

図7は、第1の例のイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフである。珪素SiとアルミニウムAlのモル比Si/Alを0.5とし、尿素と水酸化ナトリウムNaOHのモル比urea/NaOHは変化させながら試験を行っている。比較として、天然のイモゴライトナノチューブおよび滴定法で合成したイモゴライトナノチューブのX線回折を示すグラフも表示している。urea/NaOHが15.5のときは、ほとんどイモゴライトナノチューブは合成されない。しかし、urea/NaOHが3.5および10.2の場合には、生成された沈殿物は、天然のイモゴライトナノチューブと同様に2.20、0.92、0.62 nmのピークを示している。図8は第3の例(urea/NaOH=10.2)のイモゴライトナノチューブのSEM写真である。長い糸状の構造が確認できる。さらに、図9は、第3の例(urea/NaOH=10.2)のイモゴライトナノチューブの熱解析を示すグラフである。やはり、天然のイモゴライトナノチューブと同様に330～380℃に明確なピークが現れており、イモゴライトナノチューブが生成されたことが確認できる。

【実施例4】

【0030】

さらに、この発明の第4の実施例について説明する。ここでは、上述の実施例1から実施例3において原材料として使用するオルト珪酸を製造する方法を説明する。図4はオルト珪酸合成方法を示す概念図である。

【0031】

水ガラスと水と2 Mの塩酸を8:1:4の比で混合する。これにより、コロイド状の珪酸塩重合体ができる。これに遠心分離を行い、塩化ナトリウムを除去する。ここでは、3500 rpmで10分間の遠心分離を3回行った。

【0032】

遠心分離で塩化ナトリウムを除去したコロイド10 mLを透析膜に入れる。また、容器に蒸留水1リットルを入れ、pH 9.5に調製する。そして、この中に、コロイドの珪酸塩重合体を入れた透析膜を入れる。これを70℃程度の温度に保って2日間程度保持する。この間、容器内の液体中の珪素が4 mM未満になるようにしておく。こうして、1.6 mMのオルト珪酸が得られた。

【0033】

以上、水ガラスと塩酸という安価な原材料により、簡単にオルト珪酸を製造することができる。オルト珪酸は一般には流通していないので入手が困難であるが、この実施例により、高純度のオルト珪酸が容易に得られるので、イモゴライトナノチューブの合成に有効である。

【産業上の利用可能性】

【0034】

この発明によれば、イモゴライトナノチューブを簡単に製造することができる。この方法

10

20

30

40

50

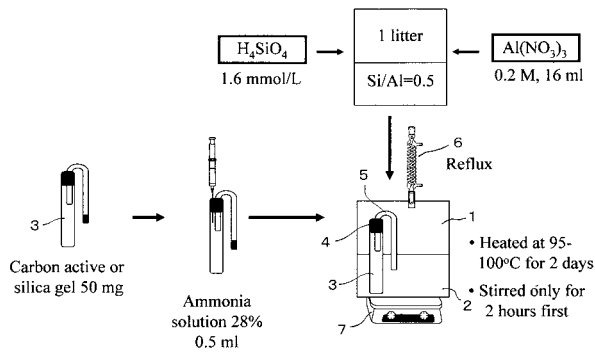
で得られるイモゴライトナノチューブは高純度であり、吸着率も高く、工業上有用であり、たとえば、化粧品のベースなどにも利用できる。

【符号の説明】

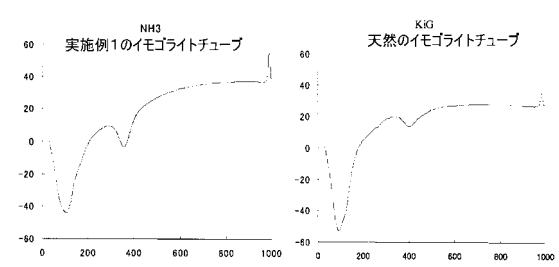
【0035】

- 1. 第1の容器
- 2. オルト珪酸と硝酸アルミニウムを含む水溶液
- 3. 第2の容器
- 4. 栓
- 5. チューブ
- 6. 冷却器
- 7. ヒータ

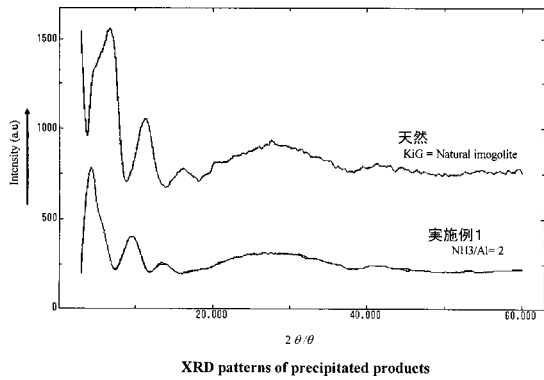
【図1】



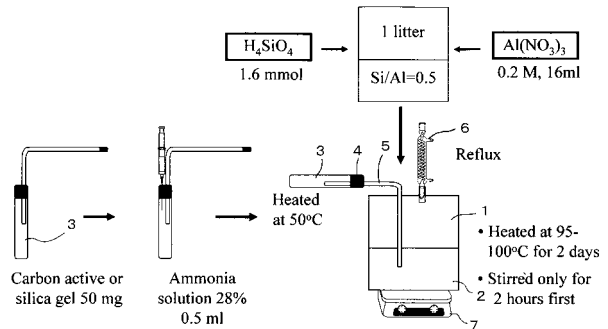
【図4】



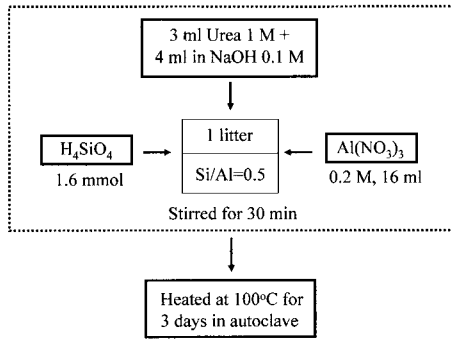
【図2】



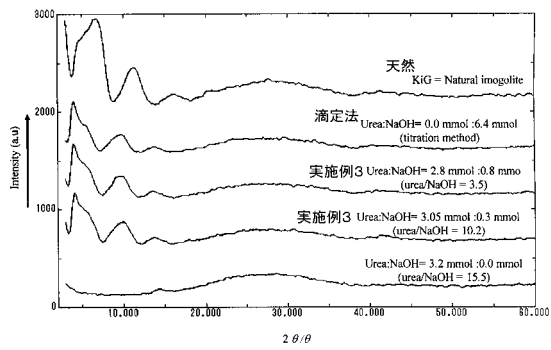
【図5】



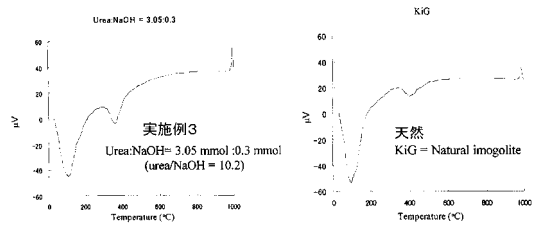
【 図 6 】



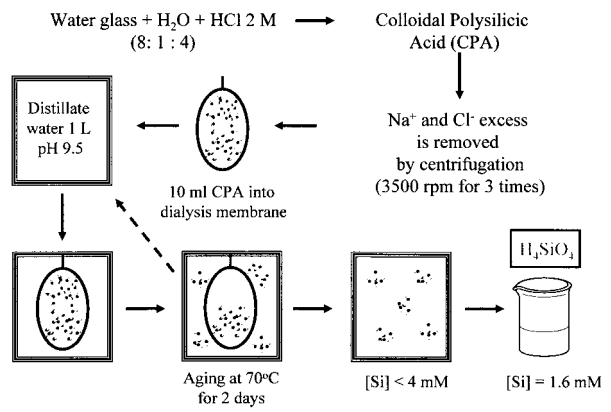
【 図 7 】



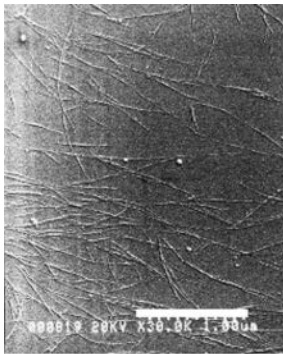
【 図 9 】



【 図 10 】

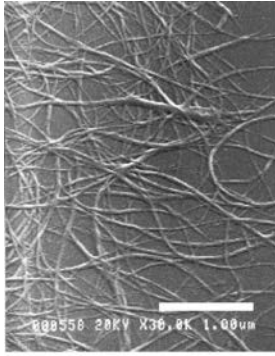


【 図 3 】



NH₃/Al = 2

【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 逸見 彰男

愛媛県松山市樽味3丁目5番7号 国立大学法人愛媛大学農学部内

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特開2004-345892(JP,A)

特開2008-179533(JP,A)

特開平10-324516(JP,A)

特開2000-128520(JP,A)

特開2004-224583(JP,A)

Isabelle JAYMES et al., New aqueous mullite precursor synthesis. Structural study by 27Al and 29Si NMR spectroscopy, Journal of the European Ceramic Society, 1996, Vol.16, pp.155-160

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B33/00-39/54

B01D61/24

CAPLUS(STN)

JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDREAMIII)

Science Direct

Scopus

CiNii