

明 細 書

発明の名称：

多孔質シリカー粘土複合材料、多孔質シリカー粘土複合材料を含む水浄化剤、多孔質シリカー粘土複合材料を含む土壌用粉体、及び多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質シリカー粘土複合材料、多孔質シリカー粘土複合材料を含む水浄化剤、多孔質シリカー粘土複合材料を含む土壌用粉体、及び多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 多孔質シリカは、ガスや水等を吸着させる用途が知られている。多孔質シリカの吸着性能を向上させるためには比表面積を大きくする必要があるが、それには限界がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-137859号公報

発明の概要

[0004] 本発明に係る一の態様は、重量％で、粘土材料とシリカの和に対する粘土材料の含有率 $\left[\frac{\text{粘土材料}}{\text{粘土材料} + \text{シリカ}}\right] \times 100$ が、1～10％であり、比表面積が、 $1080\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、多孔質シリカー粘土複合材料である。

[0005] 本発明に係る他の態様は、上述の多孔質シリカー粘土複合材料を含む水浄化剤である。

[0006] 本発明に係る他の態様は、上述の多孔質シリカー粘土複合材料を含む土壌用粉体である。

[0007] 本発明に係る他の態様は、 i) 粘土材料と、塩基と、水とを含む第1溶

液と、シリカソースと、酸と、水と、任意に粘土材料とを含む第2溶液と、を混合する混合工程と、(i) 前記混合工程で混合した混合溶液を、加熱し乾燥させる乾燥工程と、を含み、前記混合溶液に含まれる粘土材料の重量と塩基の重量の和に対するシリカソースの重量と酸の重量の和 $\left[(\text{シリカソースの重量} + \text{酸の重量}) / (\text{粘土材料の重量} + \text{塩基の重量}) \right]$ が、 $5.2 \sim 30.0$ である、多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法である。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係る多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明に係る実施形態（以下、「本実施形態」という。）について説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0010] <多孔質シリカー粘土複合材料>

[0011] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料は、粘土材料とシリカの和に対する粘土材料の含有率 $\left[\text{粘土材料} / (\text{粘土材料} + \text{シリカ}) \right] \times 100$ が、重量％で $1 \sim 10\%$ であり、比表面積が、 $1080 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、多孔質シリカー粘土複合材料である。

[0012] まず、本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の成分について説明する。

[0013] 粘土材料 (Clay) は、天然又は人工の膨潤性粘土鉱物である。膨潤性粘土鉱物としては、ベントナイト、サポナイト、スティーブンサイト、ヘクトライト等が挙げられる。これらの粘土材料は、単独で含まれていても、組み合わせられて含まれていてもよい。また、本明細書において粘土材料とは、水分を含んでいない乾燥状態にある粘土材料をいう。

[0014] シリカは、例えば、アルコキシシランの加水分解産物である二酸化ケイ素等のケイ素化合物である。シリカソースとなるアルコキシシランは、例えば

、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、p-ヒドロキシベンジルトリエトキシシラン、p-メルカプトベンジルトリプロポキシシラン等であり、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。また、シリカソースとして水ガラスを用いることもできる。

[0015] 一般に、粘土鉱物は、負電荷を有する四面体の SiO_4 のナノシートの間に負電荷を有する八面体の AlO_6 又は MgO_6 のナノシートが挟まれている3つのナノシートから成る基本構造を1層とし、その基本構造が複数層重なり合って積層になっている。各層間には、カリウムイオン等の交換可能なカチオンが存在し、各層はこれらのカチオンによって互いに静電的に結合しているが、各層間の結合が弱いため、水中で容易に膨潤したり、剥離したりしてしまう。しかしシリカと粘土材料を混ぜ合わせると、粘土鉱物中の各層間にシリカが浸潤し、シリカを介して粘土鉱物の立体構造を維持することができる。

[0016] シリカに対する粘土材料の含有率は、重量%で1～10%である。この含有率が高すぎると粘土材料がサンプル中に均一に混合できなくなってしまう、この含有率が低すぎると比表面積が大きくなりにくくなってしまう。かかる観点からこの含有率の下限は、好ましくは1.1%であり、より好ましくは1.2%であり、更に好ましくは1.25%である。この含有率の上限は、好ましくは9%であり、より好ましくは8%であり、更に好ましくは7%である。

[0017] その他、用途に応じて、着色剤、消色剤、消臭剤、粘性調整剤、pH調整剤、肥料成分等の公知の成分を適量添加することができる。また、上記成分

に限らず、本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の効果が得られる範囲でその他成分を添加することもできる。

[0018] 次に、本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の物性について説明する。

[0019] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の比表面積は、 $1080\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積の下限は好ましくは $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $1150\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $1200\text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積の上限は、例えば、 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ であってよく、 $1950\text{ m}^2/\text{g}$ であってよい。このように高い比表面積を有することにより、高い吸着性、保水性が可能になる。

[0020] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の孔サイズは、 $2\sim30\text{ nm}$ である。孔サイズの下限は、好ましくは 2.5 nm であり、より好ましくは 3 nm であり、更に好ましくは 3.5 nm である。孔サイズの上限は、好ましくは 20 nm であり、より好ましくは 15 nm である。孔サイズをかかるとする範囲とすることにより、細孔内に多様な分子を吸着させることや毛管凝縮による液体の吸収が可能となる。

[0021] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料のカチオン交換容量（CEC）は、 $10\text{ meq}/100\text{ g}$ 以上である。CECの下限は、好ましくは $15\text{ meq}/100\text{ g}$ であり、より好ましくは $16\text{ meq}/100\text{ g}$ であり、更に好ましくは $17\text{ meq}/100\text{ g}$ である。CECの上限は、例えば、 $120\text{ meq}/100\text{ g}$ 、好ましくは、 $110\text{ meq}/100\text{ g}$ である。このように高いCECを有することにより、カチオン性物質の吸蔵、徐放性能を向上させることができる。

[0022] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の吸水率は、 50% 以上である。吸水率の下限は、好ましくは 55% であり、より好ましくは 60% であり、更に好ましくは 65% である。吸水率の上限は、例えば、 410% であってよく、 400% であってよい。このように高い吸水率を有することにより、高い保水性が可能になる。

[0023] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料のメチレンブルー吸着率は、60%以上である。メチレンブルー吸着率の下限は、好ましくは70%であり、より好ましくは80%であり、更に好ましくは85%である。メチレンブルー吸着率の上限は、例えば、99.6%であってよく、99%であってもよい。このように高いメチレンブルー吸着率を有することにより、高い吸着性が可能になる。

[0024] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の全細孔容積は、 $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。全細孔容積の下限は、好ましくは $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、より好ましくは $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、更に好ましくは $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ である。全細孔容積の上限は、例えば、 $4.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ であってよく、 $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ であってもよい。このように高い全細孔容積を有することにより、高い保水性、吸着性が可能になる。

[0025] <多孔質シリカー粘土複合材料の用途>

[0026] 水浄化剤

本実施形態に係る水浄化剤は、上述の多孔質シリカー粘土複合材料を含む。このような水浄化剤は、高い吸着性を有するので、泥水等の浄化されていない水に混ぜると、不純物を吸着し除去することができる。

[0027] 土壌用粉体

本実施形態に係る土壌用粉体は、上述の多孔質シリカー粘土複合材料を含む。このような土壌用粉体は高い保水性を有するので、わずかな雨水でも保水し、雨の少ない乾燥地域や、ビルの屋上等での植物の栽培を可能にする。また原料にリン酸等の肥料成分を採用すれば、土壌の養分にも成り得る。

[0028] その他、上記の用途以外にも、消臭剤、乾燥剤、園芸用スポンジ、ペットのトイレ用の砂、壁材、道路の保水性舗装、水質浄化剤、土壌浄化剤、排気ガス処理、油吸着剤、レアアースや放射性物質の回収、食品添加剤、断熱材、防音材、耐熱材、調湿剤、ドラッグデリバリー担体等にも利用できる。

[0029] <多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法>

[0030] 本実施形態に係る多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法は、図1に示す

ように、

i) 粘土材料と、塩基と、水とを含む第1溶液と、シリカソースと、酸と、水と、任意に粘土材料とを含む第2溶液とを混合する、混合工程と、

i i) 前記混合工程で混合した混合溶液を加熱し乾燥させる、乾燥工程と、を含む。

[0031] i) 混合工程

混合工程では、まず、粘土材料と、塩基と、水とを含む第1溶液、シリカソースと、酸と、水と、任意に粘土材料とを含む第2の溶液を調整する。その後、塩基性の第1溶液と酸性の第2溶液を混合する。第1溶液に含まれる塩基は、第1溶液と第2溶液が混合される直前に、第1溶液に添加されることが好ましい。

[0032] 粘土材料は、天然又は人工の膨潤性粘土鉱物であり、ベントナイト、サポナイト、スティーブンサイト、ヘクトライト等を用いることができる。これらの粘土材料は、単独で含まれていても、組み合わせられて含まれていてもよい。粘土材料は、水分を含んでいない乾燥状態にある粘土材料を用いることが好ましい。

[0033] 粘土材料は、混合溶液に対し、重量%で、0.1～10%の含有率で導入される。混合溶液に対する粘土材料の含有率の下限は、好ましくは0.11%であり、より好ましくは0.12%であり、更に好ましくは0.13%である。混合溶液に対する粘土材料の含有率の上限は、好ましくは9%であり、より好ましくは8%であり、更に好ましくは7%である。尚、粘土材料は、第1溶液だけに全量が導入されても、第1溶液と第2溶液にそれぞれ分割した量で導入されてもよい。

[0034] 水は、混合溶液に対し、重量%で、20～95%の含有率で、適宜第1溶液、第2溶液にそれぞれ分割して導入される。混合溶液に対する水の含有率の下限は、好ましくは30%であり、より好ましくは40%であり、更に好ましくは50%である。混合溶液に対する水の含有率の上限は、好ましくは90%であり、より好ましくは85%であり、更に好ましくは80%である。

。

- [0035] 塩基は、シリカの多孔質性を高めるために第1溶液に導入されるものであり、好ましくは水溶液の形態で導入される。
- [0036] 塩基は、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのアルキルアミンや、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等であり、好ましくはアンモニアである。塩基は、第1溶液に対して、重量%で、0.05～0.3%の含有率で導入される。第1溶液に対する塩基の含有率の下限は、好ましくは0.06%であり、より好ましくは0.07%であり、更に好ましくは0.08%である。第1溶液に対する塩基の含有率の上限は、好ましくは0.2%であり、より好ましくは0.15%であり、更に好ましくは0.1%である。
- [0037] 塩基は、水に粘土材料を添加した後に添加することが好ましい。そして、塩基を添加する前、すなわち水に粘土材料が添加された状態で攪拌工程を行うことが好ましい。
- [0038] 攪拌工程における攪拌は、1～72時間行う。攪拌時間の下限は、好ましくは2時間であり、より好ましくは3時間であり、更に好ましくは4時間である。加熱時間の上限は、好ましくは70時間であり、より好ましくは50時間であり、更に好ましくは30時間である。攪拌は室温で行うことができる。
- [0039] シリカソースは、第2溶液に対して、重量%で、30～90%の含有率で導入される。第2溶液に対するシリカソースの含有率の下限は、好ましくは40%であり、より好ましくは45%であり、更に好ましくは50%である。第2溶液に対するシリカソースの含有率の上限は、好ましくは85%であり、より好ましくは80%であり、更に好ましくは78%である。
- [0040] シリカソースは、アルコキシシラン等であり、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルエトキシシラン、ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、ヒドロキシエチルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチル

ルメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、p-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、p-ヒドロキシベンジルトリエトキシシラン、p-メルカプトベンジルトリプロポキシシラン等であり、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらのシリカソースは、単独で用いても、組み合わせて用いてもよい。

[0041] 酸は、シリカソースを加水分解する時の触媒として第2溶液に導入されるものであり、好ましくは水溶液の形態で導入される。

[0042] 酸は、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、炭酸等であり、好ましくはリン酸である。酸は、第2溶液に対して、重量%で、0.03～0.2%の含有率で導入される。第2溶液に対する酸の含有率の下限は、好ましくは0.04%であり、より好ましくは0.05%であり、更に好ましくは0.06%である。第2溶液に対する酸の含有率の上限は、好ましくは0.19%であり、より好ましくは0.18%であり、更に好ましくは0.17%である。

[0043] 混合溶液に含まれる粘土材料の重量と塩基の重量の和に対するシリカソースの重量と酸の重量の和 $\left[(\text{シリカソースの重量} + \text{酸の重量}) / (\text{粘土材料の重量} + \text{塩基の重量}) \right]$ は、52～300である。この値の下限は、好ましくは53であり、より好ましくは54であり、更に好ましくは55である。この値の上限は、好ましくは290であり、より好ましくは280であり、更に好ましくは270である。このような数値範囲とすることで、高い比表面積とすることができる。

[0044] 混合後は、そのまま放置し、エージングを行ってもよい。エージング温度は、20～100℃である。エージング温度の下限は、好ましくは21℃であり、より好ましくは22℃であり、更に好ましくは23℃である。エージング温度の上限は好ましくは90℃であり、より好ましくは80℃であり、更に好ましくは70℃である。エージング時間は、1～72時間である。エ

ージング時間の下限は、好ましくは2時間であり、より好ましくは3時間であり、更に好ましくは4時間である。エージング時間の上限は好ましくは70時間であり、より好ましくは50時間であり、更に好ましくは30時間である。

[0045] i i) 乾燥工程

乾燥工程における乾燥温度は、20～100℃である。乾燥温度の下限は、好ましくは23℃であり、より好ましくは30℃であり、更に好ましくは40℃である。乾燥温度の上限は好ましくは100℃であり、より好ましくは90℃であり、更に好ましくは80℃である。

[0046] 乾燥工程における乾燥時間は、5～168時間である。乾燥時間の下限は、好ましくは6時間であり、より好ましくは7時間であり、更に好ましくは8時間である。乾燥時間の上限は好ましくは160時間であり、より好ましくは150時間であり、更に好ましくは140時間である。

[0047] 乾燥後に、得られた乾燥物を粉碎することで、多孔質シリカー粘土複合材料を粉末にすることができる。

実施例

[0048] 次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0049] <多孔質シリカー粘土複合材料の製造>

[0050] 後述の表1に示す各成分を含む塩基性の第1溶液、表2に示す各成分を含む酸性の第2溶液を調製した。その後、第1溶液と第2溶液を均一になるまで、室温で1分間混ぜ合わせ、その後、70℃で1日間エージングさせた。続いて70℃で1日間乾燥させ、乾燥後に乾燥物を粉碎して、多孔質シリカー粘土複合材料の粉末を得た。尚、テトラエトキシシランは東京化成工業、ベントナイト、サポナイト、ヘクトライト、スティーブンサイトはクニミネ工業により製造されているものを使用した。

[0051] <物性評価>

[0052] シリカに対する粘土材料の含有率（生成物中のC l a y : w t %）の測定

(総粘土材料重量) / (総粘土材料重量 + 添加した T E O S から得られる S i O₂ 重量) × 1 0 0 により算出した。

[0053] 比表面積、孔サイズ、全細孔容積測定

N₂ ガス吸着試験を行い、B E T 法にて比表面積、孔サイズ、全細孔容積を算出した。

[0054] カチオン交換容量 (C E C) 測定

酢酸アンモニウムで 3 回カチオン交換をし、アルコールで 3 回洗浄し、K C l で 3 回アンモニウムイオンを抽出し、その後、抽出液をろ紙でろ過した。ホルモル法で抽出液中のアンモニウムイオンを定量し、サンプル 1 0 0 g 当たりのカチオン交換容量を算出した。

[0055] 吸水率測定

金属容器底に 2 m m 程度の穴を 7 つ作製し、ガラス繊維フィルターを入れた。金属バットに水を入れ、容器を 6 0 分間静置し、吸水後の重量を測定した。3 g のサンプルを入れ 6 0 分間静置し、吸水後の重量を測定した。吸水率は、(サンプル吸水後重量 - サンプル無しの吸水後重量 - サンプル重量) / サンプル重量 × 1 0 0 で算出した。

[0056] メチレンブルー吸着測定

1 0 0 m L の 0 . 0 5 m M メチレンブルー水溶液に、0 . 1 g のサンプルを添加し、1 日攪拌した。P T F E 製のシリンジフィルターでろ過し、吸光度を測定した。ブランクの吸光度に対する減少率によってメチレンブルー吸着量を算出した。

[0057] 表 1 に塩基性溶液 (第 1 溶液)、表 2 に酸性溶液 (第 2 溶液)、表 3 に第 1 溶液と第 2 溶液の混合溶液について、各実施例及び各比較例の組成を示す。表 4 に、生成物について、各実施例及び比較例の物性値を示す。尚、アルコキシシランは、実施例、比較例共に全てテトラエトキシシラン (T E O S) を使用した。

[0058]

[表1]

実施例・比較例	塩基性溶液（第1溶液）					
	clay	H ₂ O(mL)	clay(g)	NH ₃ aq(uL)	clay(wt%)	NH ₃ (wt%)
実施例 1	ベントナイト	25	0.3	95.57	1.18	0.0949
実施例 2	サポナイト	25	0.1	95.57	0.40	0.0956
実施例 3	スティーブンサイト	25	0.1	95.57	0.40	0.0956
実施例 4	ヘクトライト	25	0.1	95.57	0.40	0.0956
実施例 5	ベントナイト	12.5	0.5	47.785	3.83	0.0923
実施例 6	ベントナイト	8.3	0.333	31.857	3.84	0.0927
実施例 7	ベントナイト	8.3	0.5	31.857	5.66	0.0909
実施例 8	ベントナイト	12.5	0.3	47.785	2.34	0.0938
実施例 9	ベントナイト	12.5	0.1	47.785	0.79	0.0952
比較例 1	ベントナイト	25	0	95.57	0.00	0.0960
比較例 2	ベントナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 3	ベントナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 4	ベントナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 5	ベントナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 6	サポナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 7	スティーブンサイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 8	ヘクトライト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 9	サポナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 0	サポナイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 1	スティーブンサイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 2	スティーブンサイト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 3	ヘクトライト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 4	ヘクトライト	25	0.5	95.57	1.95	0.0941
比較例 1 5	ベントナイト	25	1	95.57	3.83	0.0923
比較例 1 6	ベントナイト	25	0.75	95.57	2.90	0.0932
比較例 1 7	ベントナイト	25	0.05	95.57	0.20	0.0958
比較例 1 8	ベントナイト	25	0.01	95.57	0.04	0.0960

[0059]

[表2]

実施例・比較例	酸性溶液（第2溶液）							
	clay	H ₂ O (mL)	alkoxysilane (mL)	clay (g)	PO ₄ H ₃ aq (μL)	alkoxysilane (wt%)	clay (wt%)	PO ₄ H ₃ (wt%)
実施例 1	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
実施例 2	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
実施例 3	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
実施例 4	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
実施例 5	-	12.5	28.35	0	20.715	68.0	0.0	0.081
実施例 6	-	8.3	28.35	0	13.81	76.2	0.0	0.061
実施例 7	-	8.3	28.35	0	13.81	76.2	0.0	0.061
実施例 8	-	12.5	28.35	0	20.715	68.0	0.0	0.081
実施例 9	-	12.5	28.35	0	20.715	68.0	0.0	0.081
比較例 1	ベントナイト	25	28.35	0.5	41.43	51.0	0.957	0.122
比較例 2	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 3	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 4	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 5	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 6	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 7	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 8	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 9	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 0	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 1	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 2	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 3	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 4	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 5	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 6	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 7	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123
比較例 1 8	-	25	28.35	0	41.43	51.5	0.0	0.123

[0060]

[表3]

実施例・比較例	混合溶液					
	clay	PO ₄ H ₃ (wt%)	NH ₃ (wt%)	alkoxysilane (wt%)	clay (wt%)	(PO ₄ H ₃ +alkoxysilane) / (NH ₃ +clay) 重量比
実施例 1	ベントナイト	0.0827	0.0312	34.5612	0.3891	82.4256
実施例 2	サボナイト	0.0829	0.0313	34.6511	0.1300	215.2805
実施例 3	スティーブンサイト	0.0829	0.0313	34.6511	0.1300	215.2805
実施例 4	ヘクトライト	0.0829	0.0313	34.6511	0.1300	215.2805
実施例 5	ベントナイト	0.0611	0.0231	51.0245	0.9573	52.1069
実施例 6	ベントナイト	0.0487	0.0184	61.0731	0.7632	78.2055
実施例 7	ベントナイト	0.0485	0.0183	60.8403	1.1415	52.4976
実施例 8	ベントナイト	0.0613	0.0231	51.2207	0.5766	85.5042
実施例 9	ベントナイト	0.0615	0.0232	51.4183	0.1929	238.1334
比較例 1	ベントナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 2	ベントナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 3	ベントナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 4	ベントナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 5	ベントナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 6	サボナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 7	スティーブンサイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 8	ヘクトライト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 9	サボナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 0	サボナイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 1	スティーブンサイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 2	スティーブンサイト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 3	ヘクトライト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 4	ヘクトライト	0.0825	0.0312	34.4718	0.6468	50.9705
比較例 1 5	ベントナイト	0.0820	0.0310	34.2503	1.2852	26.0846
比較例 1 6	ベントナイト	0.0822	0.0311	34.3607	0.9670	34.5089
比較例 1 7	ベントナイト	0.0830	0.0313	34.6736	0.0651	360.5761
比較例 1 8	ベントナイト	0.0830	0.0314	34.6917	0.0130	783.7423

[0061]

[表4]

実施例・比較例	clay	生成物中の clay(wt%)	stirring time(h)	surface area(m ² /g)	pore size(nm)	CEC (meq/g)	吸水率 (%)	MB adsorption(%)	全細孔容積 (cm ³ /g)
実施例 1	ベントナイト	3.76	4	1388.4	4.5	43.7	124.1	84.9	1.6
実施例 2	サポナイト	1.28	4	1389.4	4.0	23.1	57.4	86.0	0.9
実施例 3	スティープンサイト	1.28	4	1313.2	4.5	22.6	55.4	97.4	0.9
実施例 4	ヘクトライト	1.28	4	1262.3	3.9	18.0	76.9	88.0	0.7
実施例 5	ベントナイト	6.11	4	1417.3	4.9	40.1	272.7	98.6	1.7
実施例 6	ベントナイト	4.15	4	1590.3	10.4	94.5	405.6	98.7	4.1
実施例 7	ベントナイト	6.11	4	1707.2	6.5	105.3	376.2	99.6	2.8
実施例 8	ベントナイト	3.76	4	1926.3	3.8	27.0	175.8	98.4	1.8
実施例 9	ベントナイト	1.28	4	1286.5	5.3	30.6	172.3	61.1	1.7
比較例 1	ベントナイト	6.11	4	942.4	4.1	33.0	130.8	99.4	0.97
比較例 2	ベントナイト	6.11	4	1010.8	3.2	51.4	111.2	99.6	0.81
比較例 3	ベントナイト	6.11	1	520.73	2.2	35.9	96.3	99.4	0.3
比較例 4	ベントナイト	6.11	4	893.41	4.9	40.3	130.9	99.6	1.1
比較例 5	ベントナイト	6.11	24	950.75	3.6	35.4	122.1	99.1	0.8
比較例 6	サポナイト	6.11	1	780.2	3.0	30.8	107.4	98.7	0.3
比較例 7	スティープンサイト	6.11	1	925.0	6.5	34.4	144.8	98.8	1.5
比較例 8	ヘクトライト	6.11	1	984.0	4.0	33.8	130.2	99.6	1.0
比較例 9	サポナイト	6.11	4	658.2	4.2	31.9	121.2	99.6	0.7
比較例 10	サポナイト	6.11	24	757.4	3.6	36.2	117.1	99.3	0.7
比較例 11	スティープンサイト	6.11	4	656.2	4.6	41.9	138.2	99.5	0.8
比較例 12	スティープンサイト	6.11	24	740.6	4.1	33.0	134.0	98.5	0.8
比較例 13	ヘクトライト	6.11	4	721.1	4.4	32.5	132.0	99.4	0.8
比較例 14	ヘクトライト	6.11	24	939.1	3.8	35.5	122.9	99.4	0.9
比較例 15	ベントナイト	11.51	4	841	3.5	42.7	144.4	98.5	0.7
比較例 16	ベントナイト	8.89	4	628.32	3.3	40.1	126.2	99.5	0.5
比較例 17	ベントナイト	0.65	4	859.47	3.2	32.6	126.2	56.8	0.7
比較例 18	ベントナイト	0.13	4	924.12	3.3	39.2	133.5	52.0	0.8

[0062] 以上より、各実施例の多孔質シリカー粘土複合材料は、高い比表面積、CEC、吸水率、メチレンブルー吸着率、全細孔容積を有することが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 重量％で、
粘土材料とシリカの和に対する粘土材料の含有率 $\left[\frac{\text{粘土材料}}{\text{粘土材料} + \text{シリカ}} \right] \times 100$ が、1～10％であり、
比表面積が、 $1080 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、多孔質シリカー粘土複合材料。
- [請求項2] 請求項1に記載の多孔質シリカー粘土複合材料を含む水浄化剤。
- [請求項3] 請求項1に記載の多孔質シリカー粘土複合材料を含む土壌用粉体。
- [請求項4] i) 粘土材料と、塩基と、水とを含む第1溶液と、シリカソースと、酸と、水と、任意に前記粘土材料とを含む第2溶液とを混合する、混合工程と、
ii) 前記混合工程で混合した混合溶液を加熱し乾燥させる、乾燥工程と、を含み、
前記混合溶液に含まれる粘土材料の重量と塩基の重量の和に対するシリカソースの重量と酸の重量の和 $\left[\frac{\text{シリカソースの重量} + \text{酸の重量}}{\text{粘土材料の重量} + \text{塩基の重量}} \right]$ が、52～300である、多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。
- [請求項5] 前記粘土材料が、膨潤性粘土鉱物である、請求項4に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。
- [請求項6] 前記膨潤性粘土鉱物が、ベントナイト、サポナイト、スティーブンサイト、ヘクトライトから選定されるいずれか1種以上である、請求項5に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。
- [請求項7] 前記混合溶液に対する前記粘土材料の含有率は、重量％で、0.1～10％である、請求項4～6のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。
- [請求項8] 前記塩基が、アンモニアである、請求項4～7のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。
- [請求項9] 前記第1溶液に対する前記塩基の含有率は、重量で0.05～0.

3%である、請求項4～8のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項10] 前記シリカソースが、アルコキシシランである、請求項4～9のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項11] 前記第2溶液に対する前記シリカソースの含有率は、重量%で30～90%である、請求項4～10のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項12] 前記酸が、リン酸である、請求項4～11のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項13] 前記第2溶液に対する前記酸の含有率が、重量%で0.03～0.2%である、請求項4～12のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項14] 前記混合工程において、前記粘土材料と前記水とを混合した後に前記塩基を添加することで前記第1溶液が調整され、

前記塩基を添加する前に、前記粘土材料と前記水とを攪拌する攪拌工程が行われる、請求項4～13のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項15] 前記攪拌工程における攪拌時間が、1～72時間である、請求項14に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項16] 前記乾燥工程における加熱温度が、20～100℃である、請求項4～15のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。

[請求項17] 前記乾燥工程における乾燥時間が、5～168時間である、請求項4～16のいずれか一項に記載の多孔質シリカー粘土複合材料の製造方法。