アルジェリア民主人民共和国産ハロイサイトの加熱における構造変化

今井崇人・山本武志・浦部和順・中野裕美・大柳満之

龍谷大学理工学研究科物質化学専攻, 520-2194 滋賀県大津市瀬田大江町横谷 1-5

Structural Change of Fired Halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria

Takahito IMAI, Takeshi YAMAMOTO, Kazuyori URABE, Hiromi NAKANO and Manshi OHYANAGI

Department of Material Chemistry, Ryukoku University, 1-5, Yokoya, Seta-Ohe-cho, Ootsu-shi 520-2194

Halloysite transformed into intermediate compound with two dimensional structure at 1223 K before fully converting to the spinel compound above 1473 K. This reaction was studied by transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffractometry (XRD) and thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA). Heat treatment at 1223 K provided the oriented intermediate phase with two dimensional structure which was characterized by the selected area diffraction (SAD) with tilting the specimen in TEM. A small amount of fine spinel crystal in nanometric size was also confirmed with the two dimensional intermediate phase by TEM and XRD. Most of the spinel compound formed at the temperature higher than 1473 K decomposed and subsequently formed both of mullite and silica at 1673 K.

[Received April 5, 2005; Accepted July 21, 2005]

Key-words : Halloysite, Kaolinite, Spinel, Mullite, TEM, TG-DTA, XRD

1. 緒 言

カオリナイト鉱物の研究の歴史は古く、土壌や岩石の風化による地質学的な粘土鉱物発生の研究から、カオリナイト鉱物の構造及び形態に関する結晶学的な研究などが行われている^{1)~5)}。特に加熱による構造変化の研究は一時期盛んに行われた^{6)~13)}。中でも加熱反応におけるスピネル (γ - Al_2O_3 - SiO_2 solid solution) の生成過程は、結晶構造学的にも興味深い。

カオリナイトの加熱反応によるスピネル形成に関しては、初期に Brindley と Nakahira らが多くの研究を行った^{9)~13)}。彼らは、1173 K 以上の温度でカオリナイトがメタカオリンを経てスピネル構造をとり、そのスピネル構造を持つ化合物はアルミナとシリカからなると推測した⁸⁾。それに対し Aksay らは、カオリナイトの加熱反応過程において生成するスピネルには、シリカが固溶しておらず、 γ -アルミナが生成しているものと考えた。しかし、その後の研究によって、純粋な γ -アルミナが生成するよりは、むしろわずかにシリカを含むスピネルの生成が有力な結果とされている^{13)~17)}。

また、カオリナイトは、加熱に伴う脱水反応を経由して非晶質のメタカオリン、更にスピネルへの結晶化、スピネルと非晶質シリカからムライト形成、残った非晶質シリカがクリストバライトへ結晶化することが分かっている^{6),7)}。特にメタカオリンからスピネルが形成される過程で、カオリナイトの b 軸方向とスピネルの $[110]$ 方向が一致するように結晶化が進行する¹⁸⁾。スピネルと非晶質シリカからムライトが生成する反応では、両者で結晶方位が一致することはない。

一方、カオリナイト鉱物の一つであるハロイサイトも、ケイ酸塩とアルミン酸塩が 1 : 1 型構造を持つ粘土鉱物である。カオリナイトが、六角板状の結晶であるのに対し、ハロイサイトは、菅状構造を有している。この粘土鉱物は、ケイ酸塩層 (Tetrahedral sheet: T) とアルミン酸塩層 (Octahedral sheet: O) の層状構造で構成される。ハロイサイトでは TO-TO 層間にカオリナイトに比べて 2 倍の水分子が配位しているため TO-TO 層間の結合がカオリナイトに比べて弱くなり、TO-TO 層間にひずみを生じるため菅状構造をとるといわれている^{19),20)}。した

がって菅の長軸方向は、ちょうどハロイサイトの b 軸方向と一致しているが、結晶構造が歪んでいるのでハロイサイトの加熱過程で形成される中間生成物が、単なるスピネル相であるのかを調べるのが課題となる。また、この結晶の歪みが中間生成物の構造と方位にどのような影響を及ぼすかが、六角平板状のカオリナイトからのスピネル相の結晶成長方位と比較するうえで大変興味深い。

カオリナイトやハロイサイトから加熱反応を経由してスピネルが生成する過程を結晶学的に調べるために、透過型電子顕微鏡 (TEM) 像はその構造を解析するうえで非常に効果的である。しかし、カオリナイトやハロイサイトなどのように、結晶内部に構造水を持つ鉱物は多くの場合、熱などに敏感で、そのため TEM の真空環境や電子線による加熱で容易に脱水を起こし、TEM 観察による研究には工夫を要する²¹⁾。著者らは測定条件を工夫することにより、ハロイサイトの格子像を観測することに成功した²²⁾。

本研究は、カオリナイトに比べて TO-TO 層間により多くの結晶水を持つ管状のハロイサイト^{19),20)}の加熱変化を、熱分析と TEM を用いた構造解析により調べるものである。特にハロイサイトの結晶方位と加熱反応過程で形成される生成物の形態や結晶方位の関係を明らかにし、また更なる加熱により形成されるムライトの形態と原料ハロイサイトの菅状構造との相関など比較検討した。

2. 実験方法

実験に使用するハロイサイト (アルジェリア民主人民共和国産) を粉末 X 線回折 (XRD; Rigaku Rint 2000: 40 kV, 100 mA) にて同定を行った。示差熱重量同時分析 (TG-DTA; Rigaku Thermo Plus 2) にて、昇温速度 10 K/min、到達温度 1673 K の条件で測定し、ハロイサイトが構造変化をおこす温度域の特定を行った。TG-DTA 測定の結果にもとづいて目的温度を決定し、管状炉 (空气中、室温~1673 K) を用いて加熱処理を行った。昇温速度は 10 K/min で目的温度に到達後、1, 10, 50 h、保持し、その後、急冷した。加熱処理における目的温度は 1173 K

Fig. 1. XRD pattern of halloysite at room temperature.

から50 K 刻みで、1673 K までとした。加熱処理を行った試料は、XRD 測定によって構造解析を行った。また、TEM 観察については、原料ハロイサイトを、アンモニア分散剤を数滴加えた蒸留水に分散させめう乳鉢で粉碎した。加熱試料については、エタノール中に分散させ同様にめう乳鉢で粉碎した。それぞれの試料をマイクログリッド貼り付けの銅製メッシュに担持させ、TEM (JEOL; JEM4000EX, JEM3000FX) による観察とエネルギー分散型 X 線分光 (EDS) 測定による評価を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 原料ハロイサイトの分析

非加熱での原料ハロイサイトの XRD 測定の結果を図 1 に示す。この XRD パターンからは c 軸長が 1.0 nm のハロイサイトと部分的に脱水されたピークが同定された 0.7 nm のハロイサイトのピークが同定された²³⁾。X 線回折の検出レベルではハロイサイト以外の結晶性の物質は確認できなかった。このハロイサイトをミクロトームによりスライスし、薄片試料を TEM 観察したところ、時折、中空管状のハロイサイト以外に微量ではあるが六角板状の結晶性物質が検出された。この物質は制限視野回折 (SAD) よりカオリナイトであることが分かった。天然の粘土鉱物では単相ということは極めて稀であり、しかも同じカオリナイト鉱物であるためカオリナイトが、混在していることは十分に考えられる。ただし、XRD 測定では検出できないほど微量であると考えられる。原料ハロイサイトの TG-DTA 測定の結果を図 2 に示す。DTA 曲線は三つの鋭い大きなピークと一つのプロードなピークが確認できる。Brindley らによる報告から⁹⁾、一つ目の鋭い 353 K 付近のピークはハロイサイトの層間水の脱水 (c 軸長の変化) による吸熱ピークであることが分かる。また、793 K 付近のピークはハロイサイトの結晶格子中に存在する結晶水の脱離と、それに伴うアモルファス化による吸熱ピークであり、1273 K 付近に見られるピークはスピネル相あるいは他の中間相の生成による発熱ピークであると考えられる。また TG 曲線からも水及び結晶水の消失が確認できる。これらはカオリナイト粘土鉱物によく見られる変化である⁹⁾。以上の結果から、今回使用したハロイサイトがアモルファス化する温度 (700 K~900 K)、アモルファス相からスピネル相あるいは中間相が生成する温度 (1200 K~1300 K) を特定し、今回の実験の加熱条件として利用した。

Fig. 2. TG-DTA curve of halloysite.

Fig. 3. XRD patterns of halloysite at the temperature.

3.2 加熱したハロイサイトの構造解析

原料のハロイサイトの加熱による構造変化を、XRD 測定及び TEM 観察にて詳しく観察した。各温度で熱処理したハロイサイトの XRD 測定結果を図 3 に示す。1173 K ではハロイサイトのピークは消失し、アモルファス状態にあり、1223 K 以上ではわずかながらスピネル相のピークが確認できた。また 1473 K 以上ではスピネル結晶が主成分として生成し、加えてムライトのピークが確認できた。これらの結果は図 2 に示した TG-DTA 測定の結果とよく一致している。

ハロイサイトはカオリナイトと同じカオリナイト鉱物に属している。ハロイサイトとカオリナイトは同じケイ酸塩とアルミン酸塩が 1:1 型の粘土鉱物であるが、ハロイサイトは TO-TO 層間にカオリナイトの 2 倍の水を含んでいる。そのため層間の結合力が弱くなり、TO-TO 層間のミスフィットを緩和するために管状になっているといわれている^{19),20)}。一方、カオリナイトの結晶は六角平板状である²⁴⁾。カオリナイトの加熱過程でスピネル相が生成するとき、カオリナイトの b 軸方向とスピネルの [110] 方向が一致するように結晶化が進行することが知られている¹⁸⁾。図 4(a) には加熱していないハロイサイトを、図 4

Fig. 4. TEM images and SAD patterns of halloysite (a) at room temperature, (b) fired at 1223 K.

Fig. 5. (a) SAD patterns of halloysite fired at 1223 K, rotated from 0° to $+20^\circ$ around the Y -axis is illustration (c). (b) SAD patterns of halloysite fired at 1223 K, rotated from 0° to $+20^\circ$ around the X -axis is illustration (c). (c) Illustration of rotation-axis for observation to SAD pattern.

(b)に1223 Kに加熱したハロイサイトのTEM写真とSADパターンを示す。図4(a)ではSADパターンから脱水の影響によると思われる散漫な回折が観察された。図4(b)では管状ハロイサイトの長軸方向、つまりハロイサイトの b 軸方向に対応している方向にのみ強い電子線回折が現れた。図5に図4(b)の試料を回転、傾斜させ観察したSADパターン(a, b)を示す。また、回転、傾斜方向を説明する模式図(c)も併せて現した。管状ハロイサイトの b 軸を中心として 10° ずつ回転(図5(c)のtilt: (a))、及び b 軸に垂直方向を回転軸として試料を 10° ずつ傾斜(図5(c)のtilt: (b))させながらSAD観察を行った。それぞれの場合、回転は $0^\circ \sim +20^\circ$ の範囲で行った。図5(a)に示したように角度の変化によるSADの変化は見られなかった。この変化の見られなかった(図5(c)における、tilt: (a))強い回折点の d 値はスピネル結晶の(440)面の面間隔に近い値(0.140 nm)であった。しかしながら角度によってSADに変化が現れないことから、このSADパターンを示す物質は2次元の平面構造を有していると予想される。一方、図5(b)のSAD

パターンは傾斜角度にともない変化した(図5(c)における tilt: (b))。これらのことから2次元構造を持つ物質は配向して存在していると考えられる。また、SADパターンに多結晶リングが確認されたことから3次的に成長した結晶の存在も確認できる。図6に1223 Kに加熱したハロイサイトの明視野像とSADパターン及び、暗視野像を示す。暗視野像は管状ハロイサイトの長軸方向、つまり b 軸方向に現れる強い回折点を用いた。これらによっても2次元結晶物質がドメインを形成し、分布していることが分かる。

次に1223 Kで熱処理した管状ハロイサイトをTEMで、更に詳しく観察した。図7に1223 Kで熱処理したハロイサイトの低倍率TEM像、高分解能TEM(HR-TEM)像を示す。加熱したハロイサイトの形状は加熱前と変わらず、中空管状であった。中空管状ハロイサイトの視野の一部を拡大すると、5 nm前後の大きさを持つ結晶子が観察された。この結晶子の格子像の間隔はスピネル結晶の(220)面の d 値と一致した。したがってこの結晶はスピネル相であると考えられる。つまり、アモル

Fig. 6. TEM images and SAD pattern of halloysite fired at 1500 K: (a) Bright field image, (b) SAD pattern and (c) Dark field image corresponding to the strong diffraction appeared in direct of $[110]$ of spinel.

Fig. 7. TEM image and HR-TEM image of halloysite fired at 1223 K: White arrows indicated $[110]$ direction of spinel. Distance of lattice plane corresponds to d -(220) of spinel.

ファス領域中に数 nm のスピネル微結晶が分布していることが分かる。このことより、図 5 で示された弱い強度の SAD に対応する 3 次元結晶はこのスピネル結晶によるものであると推測できる。

この試料を引き続き 1473 K で熱処理した結果、図 3 の XRD から分かるようにスピネル結晶が支配的に生成していることが分かった。また、図 8 にハロイサイトを 1673 K で 10 h 保持したときの HR-TEM 像及び EDS 測定の結果を示す。図 8 中の a, b, c の各円で囲まれた部分を EDS により元素分析を行った。EDS 測定の結果は a の領域では Al : Si の比が 3 : 1 であった。これはムライトの組成比と一致し、また b の領域では Al : Si の比が 1 : 1 であり、ハロイサイトの組成比と一致した。c の領域では Al は検出されず Si のみが検出された。Al のみの領域は観察されなかった。このことからハロイサイトの加熱により生成する分解相の中には Al, Si とともに大きな拡散は起こらず、その周辺の Al : Si の比は 1 : 1 のままの組成であるこ

とが分かった。そして更に加熱を行うことによってムライトを生成した場合、スピネル相が周辺非晶質シリカを押し出しながらムライトを形成する。このためにムライト周辺には Al がなく Si のみで形成される非晶質が存在すると考えられる。これらのことから、従来から言われているようにハロイサイトの加熱により生成するのは純粋な γ - Al_2O_3 ではなくシリカを含むスピネル相と考えられる^{14)~17)}。また、1673 K で 50 h 保持したハロイサイトの TEM 観察を行った (図 9)。ハロイサイトはムライトに変化していることが図 9(b) の XRD から確認できる。しかしながら、図 9(a) を見ると、ところどころでムライトの粒子が粒成長を起こしているものの、全体としてはハロイサイトと同様に、ある程度のアスペクト比を保った形状をしていることが分かる。

4. 結 論

アルジェリア民主人民共和国産のハロイサイトを加熱すると 1223 K で管状ハロイサイトの長軸方向、つまり b 軸方向にのみ強い回折点を持つ配向した 2 次元構造物質と、約 5 nm の大きさを持つスピネル微結晶が生成することが分かった。この 2 次元構造物質は加熱の初期段階、1223 K で生成し、1473 K ではスピネル結晶が支配的に成長することが XRD により確認された。カオリナイト鉱物は加熱により最終生成物としてムライトを形成する前に、スピネル中間体を形成することが知られているが、同族のアルジェリア産ハロイサイトでは、スピネル中間体を生成する前の温度で 2 次元構造物質を形成することが新たに確認された。また、ハロイサイトを 1673 K で 50 h 加熱するとムライトが生成するが、生成物中にわずかながらハロイサイトの長軸形態を維持したムライトも確認された。

References

- 1) Bates, T. F., *Am. Miner.*, Vol. 44, pp. 78-114 (1959).
- 2) Honjo, G., Kitamura, N. and Mihama, K., *Clay Min. Bull.*, Vol. 2, pp. 133-140 (1954).
- 3) Fieldes, M., *New Zealand J. Sci. and Tech.*, Vol. 37, pp. 336-350 (1955).
- 4) Brindley, G. W., Comer, J. J., Uyeda, R. and Zussman, J., *Acta Cryst.*, Vol. 11, pp. 99-102 (1958).
- 5) Serratosa, J. M. and Bradley, W. F., *Nature*, Vol. 181, pp. 111-112 (1958).
- 6) Bradley, W. F. and Grim, R. E., *Am. Miner.*, Vol. 36, pp. 182-201 (1951).
- 7) Roy, R. and Roy, D., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 38, pp. 198-205 (1955).

Fig. 8. TEM image of fired halloysite at 1673 K and EDS spectra.

Fig. 9. (a) TEM image and (b) XRD pattern of halloysite fired at 1673 K for 50 h.

- 8) Brindley, G. W. and Nakahira, M., *Nature*, Vol. 181, pp. 1333-1334 (1958).
 9) Brindley, G. W. and Nakahira, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol.

- 42, pp. 311-314 (1959).
 10) Brindley, G. W. and Nakahira, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, pp. 314-319 (1959).

- 11) Brindley, G. W. and Nakahira, M., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 42, pp. 319–325 (1959).
- 12) Brindley, G. W. and Robinson, K., *Mineral. Mag.*, Vol. 28, pp. 392–428 (1964).
- 13) Sonuparlak, B., Sarikaya, M. and Aksay, I., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 70, pp. 837–842 (1987).
- 14) Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 61, pp. 170–173 (1978).
- 15) Chakraborty, A. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 62, pp. 529–531 (1979).
- 16) Chakraborty, A. K. and Ghosh, D. K., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 74, pp. 1401–1406 (1991).
- 17) Okada, K., Otsuka, N. and Ohsaka, J., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 69, pp. C251–C253 (1986).
- 18) Ammini, Y., Sankaranarayana, D. and Malathi, L., *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 85, pp. 1409–1413 (2002).
- 19) Bates, T. F., Hildebrand, F. A. and Swineford, A., *Am. Mineral.*, Vol. 35, pp. 463–484 (1954).
- 20) Balbir, S., *Clays and Clay Minerals.*, Vol. 44, pp. 191–196 (1996).
- 21) Kohyama, N., Fukushima, K. and Fukami, A., *Clays and Clay Minerals.*, Vol. 26, pp. 25–40 (1978).
- 22) Imai, T., Nakano, H., Urabe, K. and Ohyanagi, M., *J. Ceram. Soc. Japan.*, Suppl., Vol. 112, pp. S1153–S1155 (2004).
- 23) Brindley, G. W. and Robinson, K., *Mineral. Mag.*, Vol. 27, pp. 242–253 (1946).
- 24) Sudoh, T., Shimoda, Y., Yotsumoto, H. and Imada, S., “Nendo-Koubutsu no Denshi-Kenbikyoku-Syasin Zuhu,” Kodan-sha (1980) pp. 108–108 (ISBN 4061393782) [in Japanese].