Co イオン含有リシオフォライトの水熱合成と顔料特性

前田 雅喜, 小田 喜一, 芝崎 靖雄

名古屋工業技術試験所, 〒462 名古屋市北区平手町1-1.

Hydrothermal Synthesis of Lithiophorite Containing Co Ion and Pigment Characteristics

Masaki Maeda, Kiichi Oda and Yasuo Shibasaki

Nagoya Government Industrial Research Institute, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462.

Received February 6, 1992

Lithiophorite $[(Al, Li)MnO_2(OH)_2]$ is the main component of natural gosu, which is produced in Seto area, and utilized as ceramic pigment. In the present work, lithiophorite containing Co ion was hydrothermally synthesized, and the extent of Co content in lithiophorite was examined. Synthetic lithiophorite was better crystallized than natural product. Synthetic lithiophorite containing Co ion consisted of platelike particles with the grain size about $0.2\mu m$ and the thickness $150-200\text{\AA}$. It was revealed by the energy dispersion spectroscopy that Co was substituted for Mn continuously up to about $37.8\text{atom}\%[Co/(Co+Mn)]$. However, the increase of Co content in the starting material resulted in the coprecipitation of spinel type by-product $Co(Al, Mn, Co)_2O_4$. In conclusion, synthetic lithiophorite containing Co ion showed well powder and coloring characteristics as ceramic pigment.

I 緒 言

層状Mn鉱物であるリシオフォライト $[(Al, Li)MnO_2(OH)_2]$ は Wadsley¹⁾によって構造決定が行われ、電顕観察やX線回折用の試料の入手を目的とした少量のリシオフォライトの水熱合成(合成条件 $PH_2O=90-130\text{atm}$, $T=300^\circ C$, Run time=2days)は Giovanoli²⁾らにより行われていた。また、岩呉須あるいは砂呉須と呼ばれ、古来より陶磁器用藍色顔料として広く用いられてきた愛知県瀬戸地域から産出する天然呉須の主成分鉱物がCoイオンを含有するリシオフォライトであることは芝崎ら³⁾によって既に報告されている。この天然呉須は採集が困難なため、現在一般に用いられて

いる呉須はCo・Alスピネル型酸化物の合成呉須である。しかし、合成呉須の粒子形状は絵付け作業に適さず、更に焼成後の東洋的な淡くてぼかしのきいた藍色の発色や釉とのなじみなどの点において天然呉須に劣るため、陶芸作家の間では天然呉須の需要が絶えてはいない。そこで、天然呉須の主成分鉱物であるリシオフォライトからなる人工呉須の開発を目的とし、顔料試験に必要な量を確保するために大量の合成が可能な比較的低温、短時間での合成法としてテフロン製試料分解容器を利用した水熱合成を試みた。更に、顔料の発色状況を制御する目的でリシオフォライトのCoイオンの固溶限界についても検討したので報告する。

II 実験方法

II-1 リシオフィライトの水熱合成条件の検討

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, MnO_2 を $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}$ の原子比が 1:2:3 になるように乳鉢で混合し、出発原料とした。今回の合成に用いた MnO_2 は MnSO_4 と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の酸化還元反応により沈澱したものを水洗・乾燥させたものを使用した。他は市販の試薬（和光純薬工業製）を用いた。攪拌による収率向上を図るため、出発原料 4g と蒸留水 16ml を渡村ら⁴⁾が開発した回転式分析試料分解用テフロン容器（25ml）に入れた後、恒温器中で回転させながら一定時間（3日間、5日間）、一定温度（200℃、220℃、240℃）で反応を進行させた。反応時間経過後、容器を水中に投入し、急冷により反応を終結させた。冷却後、反応後の pH を測定し、試料を濾過、洗浄した。洗浄終了後、試料を 100℃ の恒温乾燥器で乾燥させ、乾燥した試料を乳鉢で解砕し、その後 70mesh のふるいを通過した試料について粉末 X 線回折 ($\text{Cu-K}\alpha$) と熱重量分析で生成物の同定、その生成率を求めた。

II-2 Co イオン含有リシオフィライトの水熱合成

上記の原料の他に $\text{Co}(\text{OH})_2$ （和光純薬工業製）を加え、 $\text{Li}:\text{Al}:\text{Mn}:\text{Co}$ の原子比が 1:2:2.9:0.1 ~ 1:2:2:1 になるように混合した出発原料を 6 種類用意した。この出発原料 4g と蒸留水 16ml を分析試料分解用テフロン製反応容器に入れた後、リシオフィライトの最適合成条件下で反応を進行させ、同様の処理を行った。Co イオンの固溶については分析電頭による定性および定量分析での Al, Mn, Co の特性 X 線のピーク面積比から求めた。

II-3 合成呉須（リシオフィライト）の顔料特性

合成リシオフィライトの顔料としての粉体特性と発色特性を検討するため陶磁器用素地への線描きでの作業性とグミ（拡散性）を評価した。絵付け作業後に森下式ガス窯にて焼成し、発色特性を肉眼で評価した。

III 結果

III-1 リシオフィライトの水熱合成

リシオフィライトの水熱合成における各種合成条件と反応後の pH、生成率、001 ピークの半価幅 (FWHM) およびその結晶子径 (Scherrer の式⁵⁾ による) を Table 1 に示す。反応前の pH は出発物質の LiOH が強アルカリ性を示すため、いずれも 12 以上であったが、リシオフィライトの生成に伴って LiOH がリシオフィライトの $(\text{Al}, \text{Li}) (\text{OH})_2$ 層中に固定化されるため反応終了後の pH は 3~4 まで低下した。今回試みた反応温度、反応時間ではいずれの場合でもリシオフィライトが生成した。TG-DTA 分析からは未反応のまま残存する MnO_2 や無定形 Al 水酸化物に起因すると思われる吸熱ピークや発

Table 1 Synthetic conditions, pH after synthesis, yield, full width of half maximum (FWHM) and crystallite size of lithiophorite.

temp. (°C)	run time (days)	pH	yield (%)	FWHM (deg.)	crystallite size (Å)
240	3	3.38	98.0	0.57	158
240	5	2.92	98.8	0.51	158
220	3	3.39	98.0	0.66	122
220	5	2.92	98.0	0.45	179
200	3	4.68	89.4	0.63	128
200	5	3.29	94.9	0.66	122

Table 2 Value of pH after synthesis, dehydration peak temp. and d-value(002) of synthetic lithiophorite containing Co ion.

Sample No.	atomic ratio in starting materials (Mn:Co)	pH	temp. (°C)	d-value (Å)
1	3.0:0.0	3.39	446.8	4.731
2	2.9:0.1	2.47	454.3	4.736
3	2.8:0.2	7.17	439.9	4.736
4	2.7:0.3	8.20	453.5	4.716
5	2.5:0.5	9.98	451.5	4.721
6	2.3:0.7	11.86	455.9	4.726
7	2.0:1.0	12.11	455.9	4.736

熱ピークも認められるがリシオフィライトの脱水ピークは、天然の呉須に見られるリシオフィライトの脱水ピークより先鋭で結晶性のよいものが生成していることを示していた。構造水の脱水に起因する減量から生成率を算出すると、最適な条件 (240℃, 3日間) では 98% 以上となった。粉末 X 線回折の結果からは、副生成物等の回折ピークは認められず、石英等の不純物を含む天然呉須よりも高純度のものを得ることができた。また、リシオフィライトの生成率が上昇するにつれてその主ピークの半価幅は小さくなる傾向があったことから、その結晶性の優れたものを得ることができた。

III-2 Co イオン含有リシオフィライトの合成

リシオフィライトの良好な生成条件 (240℃, 3日間) で出発原料の MnO_2 と $\text{Co}(\text{OH})_2$ の比を変えて Co イオン含有リシオフィライトの合成を試みた。その結果、生成物は理想組成比で水熱合成したリシオフィライトと同様の TG 曲線、粉末 X 線回折パターンを示したが、構造水の脱水ピーク温度、d 値 (002) 等に僅かに変化が認められた。反応後の pH は出発原料の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 添加量が増すにつれて弱酸性から強アルカリ性に変化した (Table 2)。分析電頭により Co 元素の存在が確認されたため (Fig. 1)、Co イオン含有リシオフィライトが生成したものと判断した。電頭観察や粉末 X 線回折での結晶子径から、Co イオン含有リシオフィライトは粒径が約 0.2 μm 、厚みが 150~200 Å の六角板状粒子であっ

Fig. 1 Atomic ratio for synthetic lithiophorite containing Co ion calculated from characteristic X-ray peak area observed by analytical electron microscope.

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of synthetic lithiophorite containing Co ion. S:spinel type by-products.

Photo. 1 TEM image of synthetic lithiophorite containing Co ion(A) and spinel by-product(B). (Sample No. 7)

Fig. 3 Energy dispersive spectra of synthetic lithiophorite containing Co ion(A) and spinel by-product(B).

た。しかし、出発原料の $\text{Co}(\text{OH})_2$ 添加量を増加するにつれて $\text{Co} \cdot \text{Al}$ スピネル型酸化物の副生成物が生じることが粉末 X 線回折から認められ (Fig. 2), 今回検討した条件ではリシオフォライトへの Co イオンの固溶量に限界のある可能性が考えられた。Co イオン含有リシオフォライト及びスピネル型副生成物の TEM 観察像 (Photo. 1) 及びそのエネルギー分散型 X 線スペクトル (Fig. 3) を示す。d 値 (002) の変化をみると $\text{Co}(\text{OH})_2$ 添加量の 0.2 と 0.3 の間で減少するが、その後はまた徐々に増加する傾向があった。反応後の pH がアルカリ側に変動したことはスピネル副生成物の増加に伴い、 LiOH が液相に残存するためと考えられた。共存するスピネル型副生成物は格子定数及び分析電頭による定量分析の結果から $\text{Co}(\text{Al}, \text{Mn}, \text{Co})_2\text{O}_4$ 型のスピネルと考えたが、Co イオンの添加量が増加するに伴い、その組成が変化する傾向が認められた (Table 3)。

Table 3 Lattice constant with estimated standard deviation in parentheses and atomic ratio of spinel by-product.

Sample No.	a (Å)	Al (atom%)	Mn (atom%)	Co (atom%)
5	8.096(1)	28	16	56
6	8.091(2)	39	10	51
7	8.105(2)	41	7	52

Ⅲ-3 リシオフォライト合成具須の顔料特性

顔料としての粉体特性をその作業性から検討するため、線の作画 (運筆) とダミ (塗りつぶし時のにじみ) について評価した結果、その作業性は $\text{Co}(\text{OH})_2$ の添加量に関わらず良好であり、粘土鉱物に類似したリシオフォライトの微細で板状の構造⁹⁾ がスピネル型固溶体である合成具須よりも顔料としての優れた粉体特性を発現させるのに有利であることを示していた。発色特性は $\text{Co}(\text{OH})_2$ 添加量が多いものほど焼成後の藍色が鮮やかに現れた (Table 4)。

Table 4 Pigment characteristics of lithiophorite containing Co ion.

atomic ratio in starting materials (Li:Al:Mn:Co)	powder characteristics		coloring characteristy
	drawing	gradation	depth of color
1.0:2.0:3.0:0.0	excellent	excellent	nothing
1.0:2.0:2.9:0.1	excellent	excellent	light
1.0:2.0:2.7:0.3	excellent	excellent	light
1.0:2.0:2.5:0.5	excellent	excellent	good
1.0:2.0:2.3:0.7	excellent	excellent	good
1.0:2.0:2.0:1.0	excellent	excellent	excellent

Ⅳ 考 察

Co イオン含有リシオフォライトの合成は MnO_2 層を構成する Mn^{2+} を Co^{2+} が単純に置換するものと仮定すると、その理

想的な組成 $[\text{Li}_2\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{4+}_2\text{Al}_4\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{7-}$ からCo添加量で0.5(Mn:Co=2.5:0.5)までは固溶すると予測される。また、Giovanolliら⁸⁾はMn:Co=(3-X):X (X=0.005-0.7)の範囲で検討しCoは0.6まで固溶すると報告している。一方、天然のリシオフィライトでは MnO_2 層に Co^{3+} イオンが固溶するとの報告⁹⁾もあり、リシオフィライトを構成するイオンの価数が増えればGiovanolliらよりもCoが多量に固溶することも可能と考えた。今回の反応条件ではスピネル副生成物の生成等の結果から、Coは反応中に Co^{3+} に酸化することやMnも $2+ \sim 4+$ の価数になり得ることから、その組成比は変動するものと考えの方が妥当であるので、Fig. 1 に示すエネルギー分散型X線スペクトル分析の結果より、リシオフィライトへのCoイオンの固溶動向を以下のように推定した。

0~0.2の領域ではスピネル型副生成物も現れず、Coイオンの増加に伴ってMnイオンが減少することからCoイオンはリシオフィライトの MnO_2 層に固溶する。

0.2~0.3の領域ではCoイオンが増加してもMnイオンが減少せず、Alイオンが減少することから、一部のCoイオンは3価の価数を取り、 $(\text{Al}, \text{Li})\text{OH}_2$ 層のAlイオンと置換する。

0.3~1.0の領域ではCo添加量の増加につれてAlイオンは理想組成(Coを含まない場合)の原子比に戻る傾向を示し、Mnイオンの減少が再開されることからCoイオンは MnO_2 層に優先的に固溶する。また、この領域ではリシオフィライトに固溶するCoイオンは3価の状態と考えた。以上を整理すると今回の水熱合成条件の場合、Coイオンの価数の変化やその濃度、あるいはpH等の条件によりCoイオンは MnO_2 層と $(\text{Al}, \text{Li})\text{OH}_2$ 層の両方に固溶する可能性があり、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の添加量が増加するにしたがって、

と変化し、天然呉須の主成分であるリシオフィライトよりCo含有量の高いリシオフィライトが水熱合成できたと説明される。試料1の化学分析でのLiイオンの原子比が他の試

Table 5 Calculated atomic ratio of each layers in synthetic lithiophorite containig Co ion.

Sample No.	$(\text{Al}, \text{Li})(\text{OH})_2$ layer			MnO_2 layer			
	Li^+	Al^{3+}	Co^{3+}	Mn^{4+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Co^{3+}
1	0.29	0.69	0.00	0.82	0.18	0.00	0.00
2	0.29	0.69	0.00	0.82	0.14	0.04	0.00
3	0.29	0.69	0.00	0.82	0.07	0.11	0.00
4	0.29	0.63	0.07	0.82	0.07	0.11	0.00
5	0.29	0.66	0.03	0.77	0.01	0.11	0.11
6	0.29	0.69	0.00	0.70	0.00	0.05	0.26
7	0.29	0.69	0.00	0.65	0.00	0.00	0.36

料でも一定と仮定し、分析電顕の結果を基に計算した各層のイオン組成をTable 5に示す。また、d値の変動とAlイオンの原子比の増減とがよく似た挙動を示したことから、 $(\text{Al}, \text{Li})\text{OH}_2$ 層にCoイオンが固溶することで構造がゆがみ、積層方向への面間隔が変動したものと思われる。

V まとめ

(1) Coイオン含有リシオフィライトの水熱合成を検討した結果、厚さ150~200Å、粒径0.2μmの六角板状形態のものが合成できた。Coイオンの固溶は、今回の反応条件では出発原料の組成比に応じてpH等の反応条件が異なることから、Coイオンの原子価の変動やその存在比によって出発原料の組成比とは異なるリシオフィライトが合成され、過剰のAl、Co、Mnイオンがスピネル型の副生成物を生成した。

(2) リシオフィライトの粉体特性は天然呉須に匹敵し、Coイオン含有量の多いものは焼成後の発色も良好であったことから、水熱合成したCoイオン含有リシオフィライトはスピネル型副生成物を含んでいるが新しい合成顔料として天然呉須と同様に利用が可能である。

謝 辞

本研究に当たり、分析電顕の操作について御指導頂きました渡村信治主任研究官、格子定数の算出について御指導頂きました宮脇律郎主任研究官に感謝するとともに、呉須特有の粉体特性、発色特性の試験において御協力頂いた陶芸作家の堀川展氏に併せて感謝します。

文 献

- 1) A. D. Wadsley: *Acta Cryst.*, **5**(1952), 676.
- 2) R. Giovanoli, H. Bühler and K. Sokolowska: *J. Microscopie*, **18**(1973), 271.
- 3) 芝崎靖雄, 堀尾正和, 金岡繁人, 渡村信治, 延谷宏治, 金丸文一: 窯業協会誌, **92**(1984), 195.
- 4) 渡村信治, 前田雅喜, 宮脇律郎, 水田博之, 芝崎靖雄, 刀根如人: 鉱物学雑誌, **19**(1990), 331.
- 5) 理学電機株式会社: X線回折の手引 改訂再版, (1982).
- 6) 前田雅喜, 小田喜一, 芝崎靖雄: 名古屋工業技術試験所報告, **39**(1990), 498.
- 7) J. E. de Villiers and C. F. J. van der Walt: *Am. Mineral.*, **30**(1945), 629.
- 8) R. Giovanoli and M. Faller: *Chimia*, **43**(1989), 11.
- 9) A. Manceau, S. Llorca and G. Calas: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**(1987), 105.
- 10) 前田雅喜・芝崎靖雄・水田博之・宮脇律郎: 第47回名古屋工業技術試験所研究発表会予稿集, (1989), 16.