

粘土鉱物カオリンの活性化の確認

丹戸 智博*, 家田 繭子*, 都築 まどか*, 村瀬 佑一*, 渡邊 裕之*

Confirmation of activation of clay mineral kaolin (kaolinite)

TANDO Tomohiro*, IEDA Mayuko*, TSUZUKI Madoka*, MURASE Yuichi* and WATANABE Hiroyuki*

*Central Customs Laboratory, Ministry of Finance 6-3-5, Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba, 277-0882 Japan

We analyzed specific surfaces, X-ray diffraction patterns, elemental compositions, differential thermal analysis curves and scanning electron micrographs to confirm differences in properties between kaolin and activated kaolin. The specific surface area of acid-activated kaolinite and halloysite increased significantly. The reason may be that aluminum in octahedral layers were eluted by acid, and then their crystal structures collapsed. Dickites indicated similar tendencies, although less than kaolinite and halloysite. It appeared that their collapses resulted in smaller peaks of X-ray diffraction patterns, and weaker reactions or disappearances of heat absorption and exothermal reactions in differential thermal analysis. We intend to further examine kaolinite and halloysite which have potential as absorbents or catalyst agents.

1. 緒 言

カオリンとは、ケイ酸アルミニウム鉱物の一種であるカオリン鉱物（カオリナイト（kaolinite）、ディッカイト（dickite）、ナクライト（nacrite）、アナウキサイト（anauxite）、ハロイサイト（halloysite）等）を主成分とする粘土の総称である。用途は、ゴムやプラスチックの添加剤、陶磁器の材料、紙の填料等多岐にわたる。

関税率表解説第 38.02 項（A）では、活性化した鉱物性生産品とは、「ある目的に適合させるために適当な処理（熱、化学品等による。）によって、その表面構造を変性したものをいう。」と規定される。活性化したカオリンは、一般的に吸着剤や触媒の担体等として使用されている¹⁾。

カオリンは関税率表第 25.07 項に分類されるが、活性化したカオリンは関税率表第 38.02 項に分類され、関税率も異なるため、両者の識別は重要であるが、これらを形状により識別することは困難であるため、分析により識別することが求められる。この識別の方法には、比表面積を測定することが最良の方法と報告されている²⁾。しかし、武藤は、アルカリ処理を施したモンモリナイトの比表面積は、無処理のモンモリナイトの比表面積から大きな変化が見られなかつたと報告³⁾しており、活性化の有無を比表面積の測定により判断することが困難なものもある。

さらに武藤は、酸処理を施したカオリナイトの活性化の有無の判別方法として、比表面積の測定以外の方法についても報告⁴⁾している。本研究では、カオリナイトも含めた複数種類のカオリン鉱物及びそれらを酸又はアルカリによって活性化したものについて、武藤が報告した活性化の判別方法を参考に、次の方法を用い、化学的特徴を分析した。そしてこれらについて、カオリン鉱物の

活性化の有無の判別に活用できるか検討した結果、比表面積測定による活性化の識別方法以外に、X 線回折分析、蛍光 X 線分析、示差熱分析も、カオリン鉱物の活性化の識別方法としては有用である可能性が得られた。

- (1). 気体吸着法 (B.E.T 法による比表面積の測定)
- (2). X 線回折法
- (3). 蛍光 X 線分析法
- (4). 示差熱分析法
- (5). 走査型電子顕微鏡法

2. 実 験

2.1 試料

- ・カオリン（はくとう土）（関東化学）：パイルフィライト
- ・kaolin（富士フィルム和光純薬）：カオリナイト
- ・朝鮮カオリン：ディッカイト
- ・ニュージーランドカオリン：ハロイサイト

2.2 装置

- 流動式比表面積測定装置：FlowSorbIII（株式会社島津製作所）
- X 線回折装置：UltimaIV（株式会社リガク）
- 波長分散型蛍光 X 線分析装置：ZSX Primus II（株式会社リガク）
- 示差熱測定装置：Thermo plus Evo II（株式会社リガク）
- 走査型電子顕微鏡：JSM-6490A（日本電子株式会社）

2.3 実験方法及び測定条件

2.3.1 試料の活性化

* 財務省関税中央分析所 〒277-0882 千葉県柏市柏の葉 6-3-5

粘土鉱物を活性化するには、粘土ハンドブック⁵⁾によると、20~30%硫酸沸点2時間処理がよいと記されている。そこで、いずれの試料も、ガラス製ビーカー内に、30%硫酸(v/v)と共に入れ、200°Cに設定したホットプレート上で2時間加熱し、活性化を行った。また、アルカリ処理による活性化についての記載はなかったので、酸処理による活性化を参考に、いずれの試料も、プラスチック容器内に30%水酸化ナトリウム水溶液(v/v)と共に入れ、180°Cに設定したホットプレート上で2時間加熱し、活性化を行った。処理後は、水洗、105°Cで2時間乾燥を行った。

2.3.1 比表面積の測定

各試料を0.1g精秤し、BET (Brunauer, Emmett and Teller) 1点法にて比表面積を測定した。

2.3.2 X線回折測定

装置：リガク製 UltimaIV

管球：Cu

検出器：半導体検出器

電圧：40 kV

電流：40 mA

測定角度：4~90°

2.3.3 元素組成の半定量分析

各試料について、粉末ブリケット法により蛍光X線分析試料を作成して、ファンダメンタルパラメータ法で元素組成の半定量分析を行った。

2.3.4 示差熱測定

各試料について、5~10mg量り取り、温度範囲を室温~1050°C、空気雰囲気下、昇温速度を10°C/分で測定を行った。

2.3.5 走査型電子顕微鏡による観察

各試料について、白金蒸着し、加速電圧5kV、倍率30000倍で観察を行った。

3. 結果及び考察

3.1 BET法による比表面積の測定

試料及び酸、アルカリにより活性化した試料の比表面積の測定結果をTable 1に示す。以下、試料K, H, D, Pの記号は同じカオリン鉱物を示す。カオリナイトの比表面積については、既報と同様の値を得た。

Table 1 Specific surface area (m²/g) of kaolin minerals and their activated samples.

	K	H	D	P
Non-activated	8	23	17	6
Acid-activated	60	146	30	3
Alkali-activated	4	33	19	0.6

K: kaolinite, H: halloysite, D: dickite, P: pyrophyllite

て、酸処理により活性化したカオリナイト及びハロイサイトの比表面積は明らかに増加し、デイッカイトの比表面積は微増した。アルカリ処理したパイロフィライトは比表面積が減少した。

3.2 X線回折法による結晶構造の測定

カオリナイト及びその活性化物のX線回折パターンをFig.1に示す。酸処理により活性化したカオリナイトの回折強度は、無処理のものと比較して弱くなっている。これは結晶構造の一部が破壊されたためだと考えられる。アルカリ処理により活性化したカオリナイトは、14°, 24°, 31°, 34°, 43°にピークが見られた一方、12°, 25°のピークが消失していたことから、ソーダライトに変化していることを確認した。

ハロイサイト及びその活性化物のX線回折パターンをFig.2に示す。酸処理により活性化したハロイサイトの20°のピークの回折強度は、無処理のものと比較して弱くなっている。これは結晶構造の一部が破壊されたためだと考えられる。アルカリ処理により活性化したハロイサイトは、カオリナイトと同様に、14°, 24°, 31°, 34°, 43°にピークが見られた一方、12°, 25°のピークが消失していたことから、ソーダライトに変化していることを確認した。

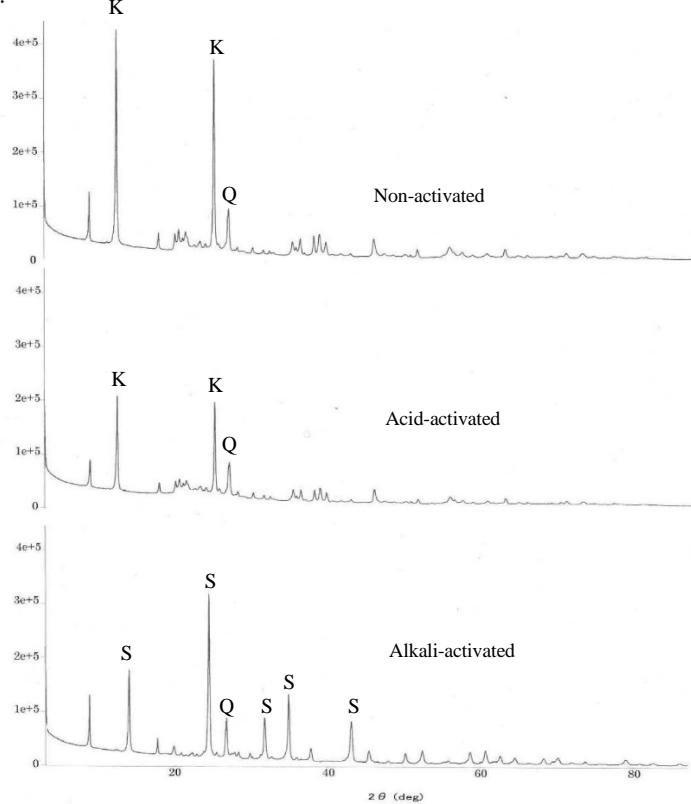
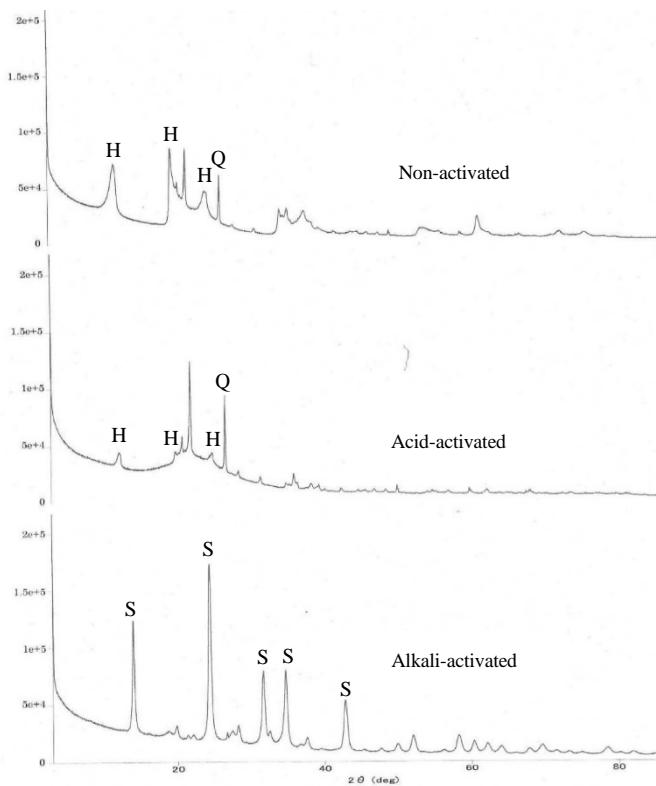


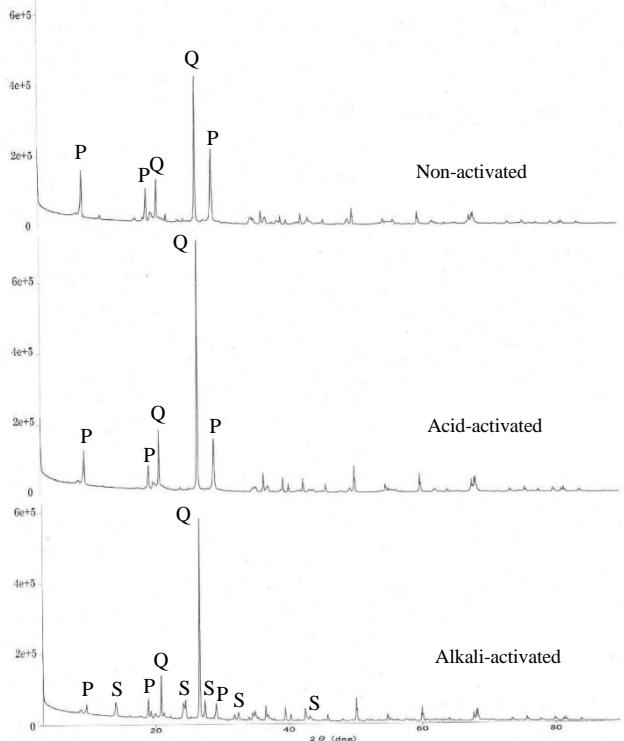
Fig.1 X-ray diffraction patterns of kaolinite
K: kaolinite, S: sodalite, Q: quartz

Table 1 にあるとおり、無処理のカオリン鉱物の比表面積に対し



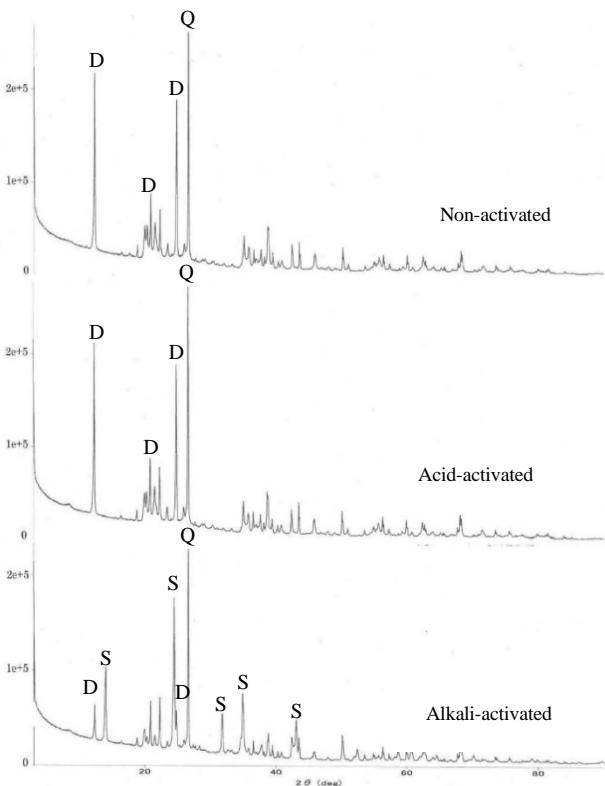
H: halloysite, S: sodalite, Q: quartz

Fig.2 X-ray diffraction patterns of halloysite



P: pyrophyllite, S: sodalite, Q: quartz

Fig.4 X-ray diffraction patterns of pyrophyllite



D: dickite, S: sodalite, Q: quartz

Fig.3 X-ray diffraction patterns of dickite

デイッカイト及びその活性化物のX線回折パターンをFig.3に示す。酸処理により活性化したデイッカイトの回折強度は、無処理のものと比較して変化はなかった。アルカリ処理により活性化したデイッカイトの回折強度は、無処理のものと比較して弱くなっていた。また、14°, 24°, 31°, 34°, 43°にピークが見られたことから、デイッカイトの結晶構造の一部がソーダライトに変化したと考えられる。

パイロフィライト及びその活性化物のX線回折パターンをFig.4に示す。酸処理により活性化したパイロフィライトの回折強度は、無処理のものと比較して変化はなかった。アルカリ処理により活性化したパイロフィライトの回折強度は、無処理のものと比較して弱くなっていた。また、14°, 24°, 31°, 34°, 43°にピークが見られたことから、パイロフィライトの結晶構造の一部がソーダライトに変化したと考えられる。

カオリナイト、ハロイサイト、デイッカイト、パイロフィライト及びこれらの酸処理による活性化物の回折パターンで、26°に見られるピークは石英であると推測される。カオリナイト、ハロイサイトはアルカリ処理によりソーダライト等の別の鉱物を生成することは高橋らの報告⁹の他多数報告されており、本研究の結果もこれらを支持する結果となった。デイッカイト、パイロフィライトも同様に構造変化をしたと推測される。

3.3 蛍光X線分析法による元素の定量分析

試料及び酸、アルカリにより活性化した試料について蛍光X線分析装置により測定した結果をTable 2に示す。酸により活性化したハロイサイトにおいて、アルミニウム含有量の減少が見られた。これは硫酸により、八面体層中のアルミニウムが溶出したためと思われる。アルミニウムの溶出にともない結晶構造が壊れた結果、X線回折パターン中のハロイサイトに由来するピークが小さくなり、比表面積が増加したものと考えられる。ハロイサイトにおけるアルミニウム含有量の減少量と比較すると小さいものの、カオリナイト及びデイッカイトにおいてもアルミニウム含有量の減少が見られた。そのため、これらにおいてもX線回折パターン中のカオリナイト及びデイッカイトに由来するピークが減少し、比表面積もやや増加したと考えられる。

Table 2 Semi-quantitative analysis of kaolin minerals and their activated samples

	element	Non-activated	Acid-activated	Alkali-activated
K	O	56.7	55.7	51.9
	Si	20.0	27.0	16.0
	Al	19.7	12.9	15.5
	S	0.012	0.092	0.0093
	Na	0.49	0.048	13.6
H	O	57.9	58.3	55.7
	Si	21.3	28.4	19.2
	Al	19.3	5.3	17.0
	S	0.039	4.5	0.021
	Na	0.026	0.028	6.4
D	O	56.2	57.1	56.8
	Si	19.6	20.3	18.9
	Al	18.0	15.4	17.1
	S	0.096	3.6	0.074
	Na	0.042	0.031	4.2
P	O	54.1	54.0	52.5
	Si	33.9	33.9	27.7
	Al	9.49	8.80	10.1
	S	0.056	0.57	0.055
	Na	0.11	0.091	6.9

K: kaolinite, H: halloysite, D: dickite, P: pyrophyllite

酸処理により活性化したカオリン鉱物のいずれにおいても、硫黄含有量の増加が見られた。これは活性化処理に使用した硫酸由来のものと考えられる。また、アルカリ処理により活性化処理したカオリン鉱物のいずれにおいても、ナトリウム含有量の増加が見られた。これはアルカリ処理に使用した水酸化ナトリウム由来のものと思われる。

3.4 示差熱分析法による測定

試料及び酸、アルカリにより活性化した試料の示差熱分析結果をFig.5~8に示す。カオリン鉱物の示差熱曲線において、500°C

付近の吸熱ピークは構造水の脱水によるものである。また、950°C付近の発熱ピークは結晶の転移によるもので、ムライトや γ アルミニナが生成する⁷⁾。

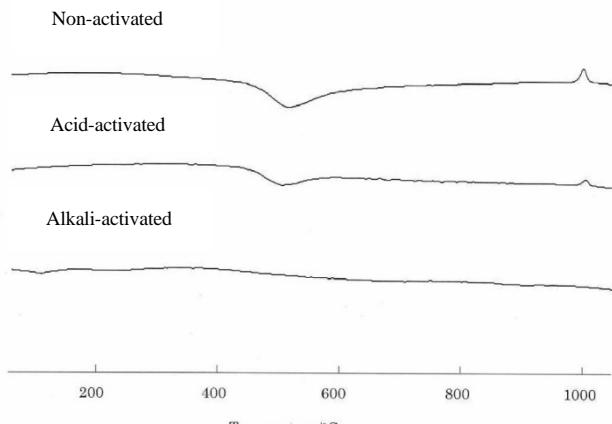


Fig.5 Differential thermal analysis curves of kaolinite

酸処理により活性化したカオリナイトの発熱ピークの発熱量は、無処理のものと比較して減少が見られた。これは、結晶構造が壊れたためと推測される⁷⁾。アルカリ処理により活性化したカオリナイトの示差熱曲線では、吸熱及び発熱ピークは見られなかった。これは、アルカリ処理によりソーダライトに変化したためと考えられる。ソーダライトの発熱ピークは1079°C以降に確認される⁸⁾が、今回は1050°Cまでの測定のため発熱ピークは確認できなかったと考えられる。

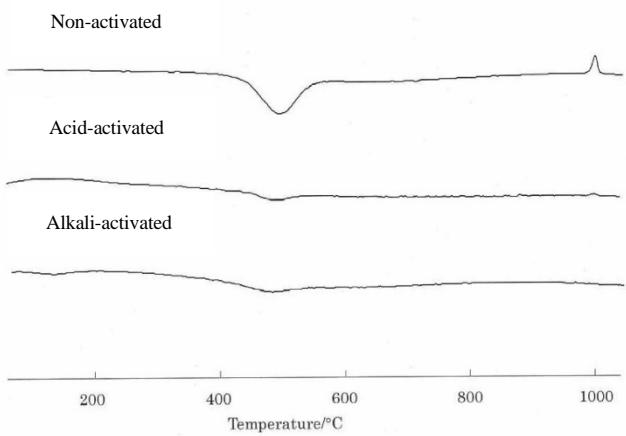


Fig.6 Differential thermal analysis curves of halloysite

酸処理により活性化したハロイサイト及びアルカリ処理により活性化したハロイサイトの示差熱曲線では、顕著な吸熱及び発熱ピークは見られなかった。酸処理により活性化したハロイサイトは、結晶構造が大きく崩れたためと推測される⁷⁾。また、アルカリ処理により活性化したハロイサイトはソーダライトに変化したためと考えられるが、カオリナイトの場合と同様に発熱ピークを

確認できなかった。

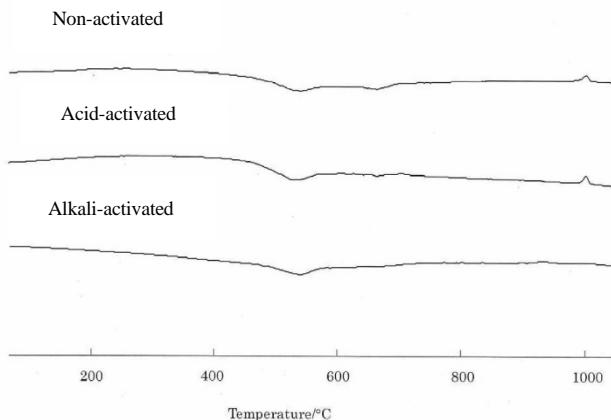


Fig.7 Differential thermal analysis curves of dickite

酸処理により活性化したデイッカイトの示差熱曲線は、無処理のものと比較して大きな変化を確認しなかった。また、アルカリ処理により活性化したデイッカイトはソーダライトに変化したためと考えられるが、カオリナイトの場合と同様に発熱ピークを確認できなかった。

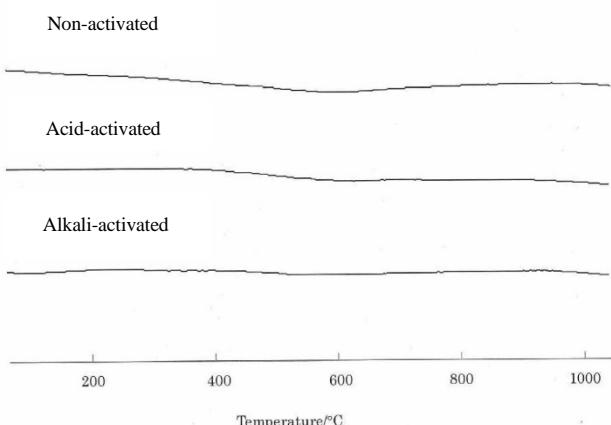


Fig.8 Differential thermal analysis curves of pyrophyllite

パイロフィライトについては、無処理のもの並びに酸処理及びアルカリ処理により活性化したものとのいずれの示差熱曲線においても、顕著な吸熱及び発熱ピークは見られなかった。

ても、顕著な吸熱及び発熱ピークは見られなかった。

3.5 走査型電子顕微鏡による観察

カオリナイト等、活性化により比表面積が増加した試料について、走査型電子顕微鏡による観察を行ったが、無処理のものと明確な差異を確認することはできなかった。カオリン鉱物から合成されるゼオライトは、細孔径が1nm以下と報告されており⁹⁾、今回使用した機器で確認できる30,000倍よりも拡大観察しなければ確認できないのではないかと推測される⁶⁾。

3.6 カオリン鉱物の活性化の識別方法についての考察

現在、活性化粘土は、一般的に吸着剤や触媒の担体等として使用されている。比表面積測定の結果、比表面積が大きく増加したものは、八面体層中のアルミニウムが溶出したことにより結晶構造が壊れたためであると推測される。また、結晶構造が壊れたことから、X線回折パターンのピークは小さくなり、示差熱分析で、顕著な吸熱及び発熱ピークがなくなる、または減少したと考えられる。このことから、比表面積測定による活性化の識別方法以外に、X線回折分析、蛍光X線分析、示差熱分析も、カオリン鉱物の活性化の識別方法としては有用であると考えられる。粘土鉱物は天然のものであるため、分析結果にはばらつきがあると考えられる。しかし、本研究で使用した試料数は少ないため、信頼できる精度で識別するためには、より多くのデータを収集し、活性化したものと無処理のもので明確な差異を確認できるデータを得ることが必要と考えられる。

4. 要 約

カオリンと活性化したカオリンの科学的特徴の違いを確認するため、比表面積、X線回折、蛍光X線分析、示差熱、走査型電子顕微鏡による観察の分析を行った。酸処理したカオリナイト、ハロイサイトは比表面積が増加した。これは酸により八面体層中のアルミニウムが溶出し、結晶構造が壊れたためと推測される。カオリナイト、ハロイサイトほどではないが、デイッカイトでも同様の傾向が見られた。結晶構造が壊れたため、これらのX線回折パターンのピークは小さくなり、示差熱分析で吸熱及び発熱ピークがなくなる、または弱くなったと考えられる。しかし、信頼できる精度で識別するためには、活性化したものと無処理のもので明確な差異を確認できるデータを得る必要がある。

文 献

- 1) 加藤忠蔵: 地学雑誌, **80**, 233 (1971)
- 2) 武藤五生: 関税中央分析所報, **8**, 81 (1969)
- 3) 武藤五生: 関税中央分析所報, **10**, 95 (1970)
- 4) 武藤五生: 関税中央分析所報, **11**, 39 (1971)

- 5) 日本粘土学会編：粘土ハンドブック，技報堂（1967）
- 6) 高橋浩，西村陽一：生産研究，**18**，95（1966）
- 7) 都築芳郎：“カオリン鉱物の熱分析”，名古屋大学理学部地球科学教室（1971）
- 8) Sytle M. Antao, Ishmael Hassan : *The Canadian Mineralogist*, **40**, 163 (2002)
- 9) 丹羽幹，村上雄一：日本化学会誌，**3**，410（1989）