

---

第3回 あいちシンクロトロン光センター  
成果発表会

# パーライト（真珠岩発泡体）/ $\text{TiO}_2$ 複合体中の Tiの局所構造解析

笠井誠<sup>1</sup> 小林与生<sup>1</sup> 東郷 政一<sup>2</sup> 森永 匡彦<sup>2</sup> 中平 敦<sup>2,3</sup>

1．三井金属鉱業株式会社

2．大阪府立大学大学院 工学研究科

3．東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター

# Introduction ~ 真珠岩 (パーライト) ~

## 【真珠岩】



- ✓ 加熱により膨張する性質を持つ  
ガラス質火山岩
- ✓  $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が全体の80%以上  
を占め、構造水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を含む
- ✓ 高温熱処理により、岩石中に含  
まれる構造水がガス化し発泡

## 組成

岩石名	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	+ $\text{H}_2\text{O}$
真珠岩	73.4%	12.3%	1.3%	2.9%	5.3%	3.7%

# Introduction ~ パーライト ~

## 製造方法

[ 原石 ]



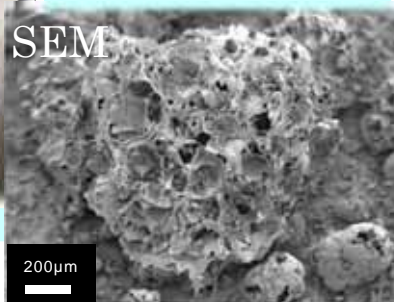
[ 精石 ]



[ 製品 ]



SEM



## 特徴

### 組成

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
75.0%	14.0%	4.2%	3.5%	0.9%	0.1%

### 軽量

密度 : 0.05 ~ 0.25 kg/L

( 砂の1/10 ~ 1/20 )

### 断熱性に優れる

熱伝導率 (  $\lambda$  ) = 0.0424 ~ 0.062 W/m · K

### 耐火性に優れる

熔融温度1,200 以上

### 耐薬品性に優れる

ガラス質のため化学的に極めて安定

### pH=7

### 保水・排水性に優れる

# Introduction ~ パーライト用途 ~

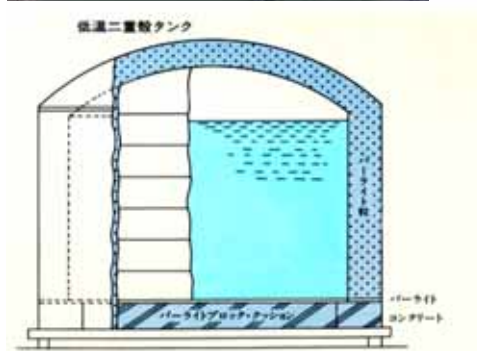


# Introduction ~ パーライトの廃棄 ~

大型LNG備蓄タンクの  
更新・廃棄

産廃処理

パーライト抜き出し



LNG大型備蓄タンクは二重殻タンク  
になっており、外層/内層間にパー  
ライトを充填  
(約15,000m<sup>3</sup>/タンク)

収集・運搬



埋立て



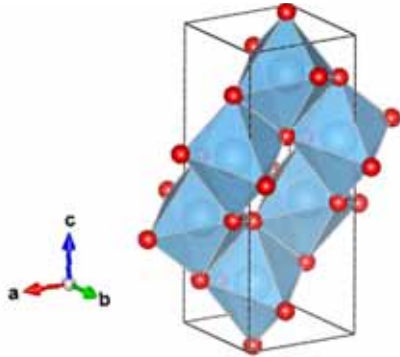
## 【産廃処理における課題】

- ✓ 埋立て場所の限界
- ✓ 埋立てコスト

廃棄パーライトを再利用し、低コスト技術で高付加価値化を検討

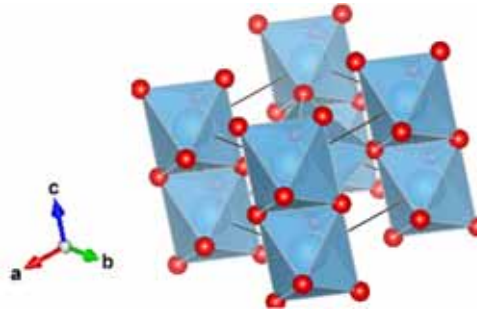
# Introduction ~ 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) ~

## アナターゼ型



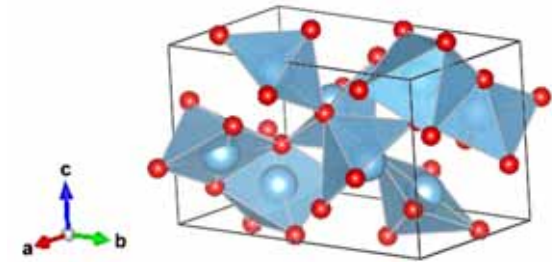
- 正方晶
- 工業的に利用
- 低温安定相
- 915±15 でルチル型に相転移
- 高光活性
- 高酸化・還元力
- **光触媒として利用**

## ルチル型




- 正方晶
- 工業的に利用
- 最安定相
- 高屈折率
- 高耐熱性
- 白色顔料・塗料に利用

## ブルッカイト型



- 斜方晶
- 学術的のみの利用

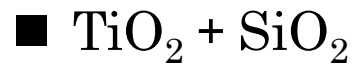


TiO<sub>2</sub>の光触媒能に着目し、パーライトとTiO<sub>2</sub>の複合化による機能化を検討

# Introduction ~ 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) ~

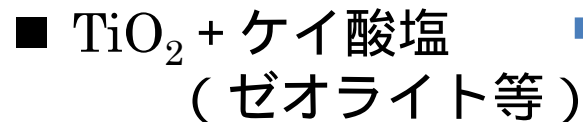


## 【既報の研究内容】



- ◆ アナターゼ→ルチルへの相転移抑制
- ◆ 高い光触媒能の維持

Y. Suyama et al., the Society of Material Science, Japan, 27 (1978) 30-35



- ◆ TiO<sub>2</sub>の配位数変化 (6配位→4配位)  
(SiO<sub>2</sub>中のSiとTiの置換)
- ◆ 更なる高光触媒能化

M. anpo et al., Catalysis Surveys from Japan, 1 (1997) 169-179



ケイ酸塩にパーライトを用い、パーライトとTiO<sub>2</sub>の複合化により、高い光触媒能を持った安価な機能性材料の作製を目指す



## 研究目的

- パーライトとTiO<sub>2</sub>を複合化させることにより、熱処理によるTiO<sub>2</sub>結晶相（アナターゼ / ルチル）の相転移に対する影響を調査する
- パーライトとTiO<sub>2</sub>の複合化により、TiO<sub>2</sub>のTi-O配位構造に変化が見られるか調査する

パーライト-TiO<sub>2</sub>複合体中のTi局所構造を明らかにするために、硬X線XAFS測定用ビームライン（BL5S1）において、XAFS測定を実施した



# Experimental Procedure



## 【試験手順】



## 【試験条件】

### 《原料》

No.	Sample	重量 [g]
1	パーライト	0.3g
2	TiO <sub>2</sub> (アナターゼ)	0.3g
3	パーライト + TiO <sub>2</sub> (アナターゼ) (混合比 1:1 (重量))	0.3g

### 《成型条件》

40MPa 60sec. (φ15mm×1mm)

### 《熱処理条件》

熱処理温度 : 500, 800, 1000, 1100, 1200

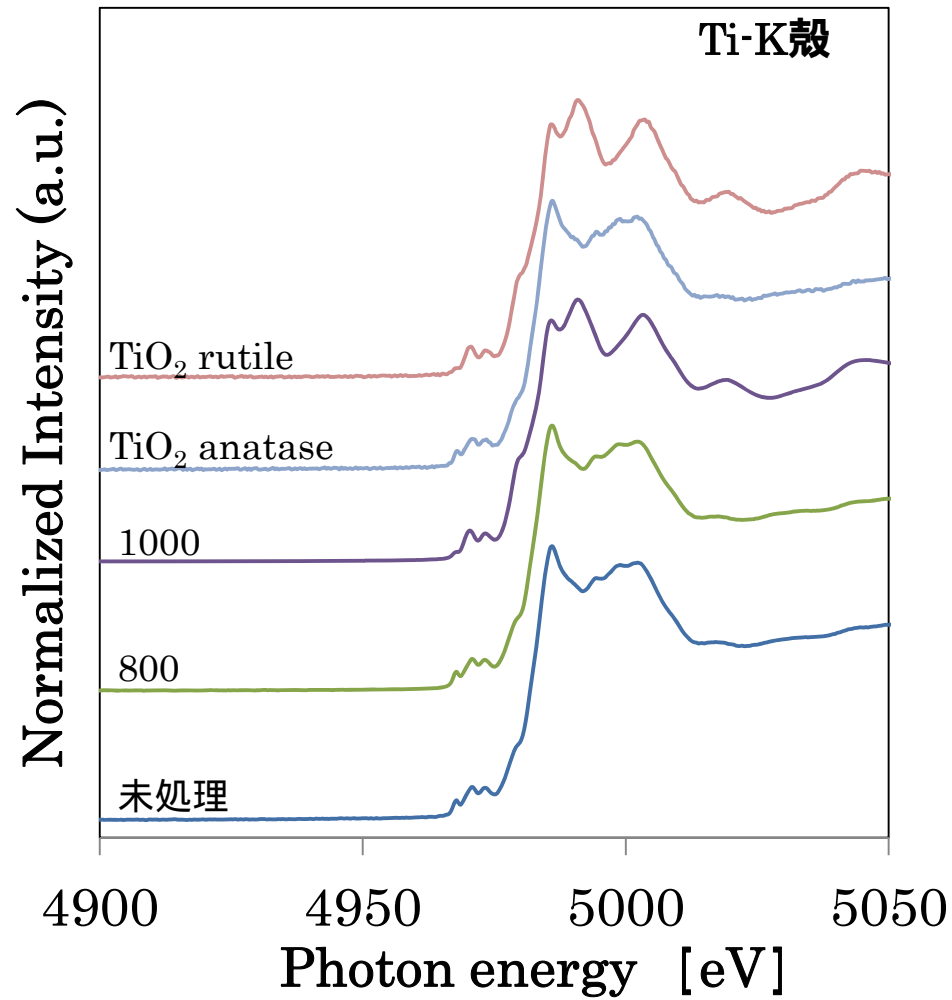
加熱時間 : 2時間

雰囲気 : 大気下

# Result & Discussion ~ XAFS ~



«XANES spectra of TiO<sub>2</sub>»



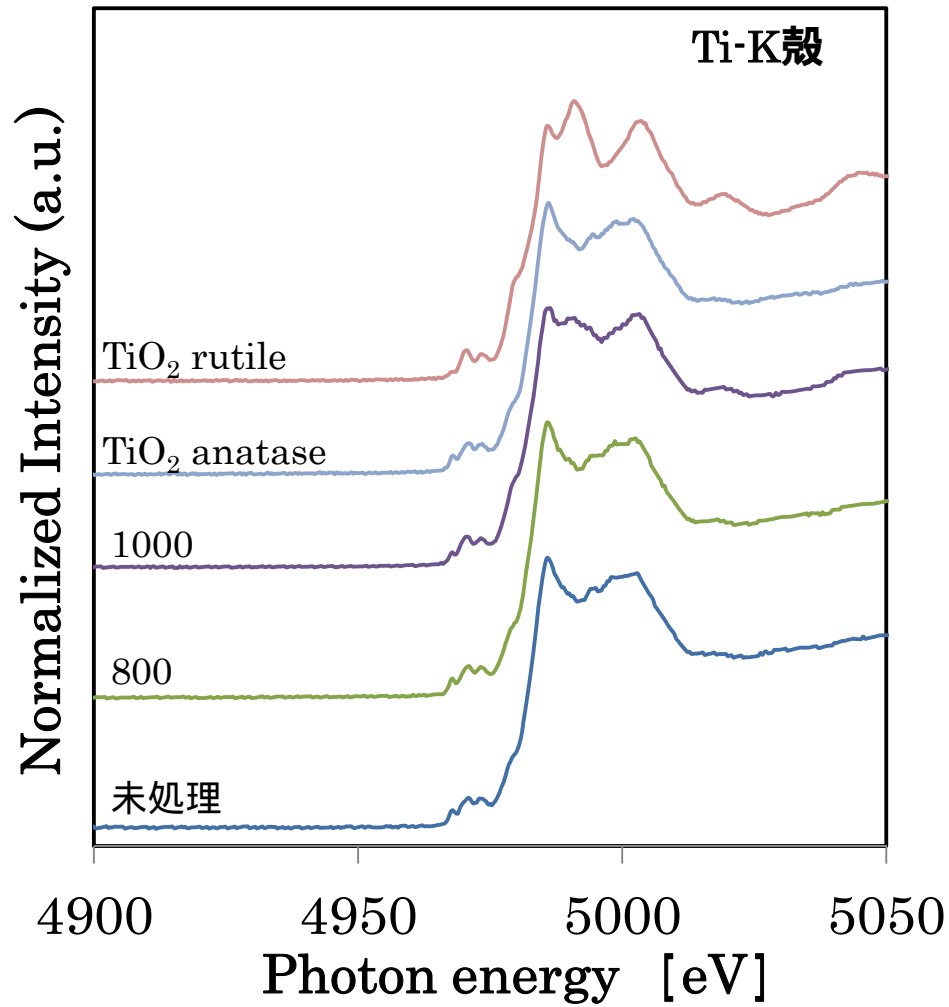
«Results of Linear combination fit»

熱処理条件	TiO <sub>2</sub> anatase	TiO <sub>2</sub> Rutile
未処理	100%	0%
800 ×2h	94.5%	5.5%
1000 ×2h	6.6%	93.4%

# Result & Discussion ~ XAFS ~



«XANES spectra of Perlite / TiO<sub>2</sub>»



«Results of Linear combination fit»

熱処理条件	TiO <sub>2</sub> anatase	TiO <sub>2</sub> Rutile
未処理	100%	0%
800 ×2h	98.1%	1.9%
1000 ×2h	57.2%	42.8%

# Result & Discussion ~ XAFS ~

«XANES spectra of Perlite / TiO<sub>2</sub>»

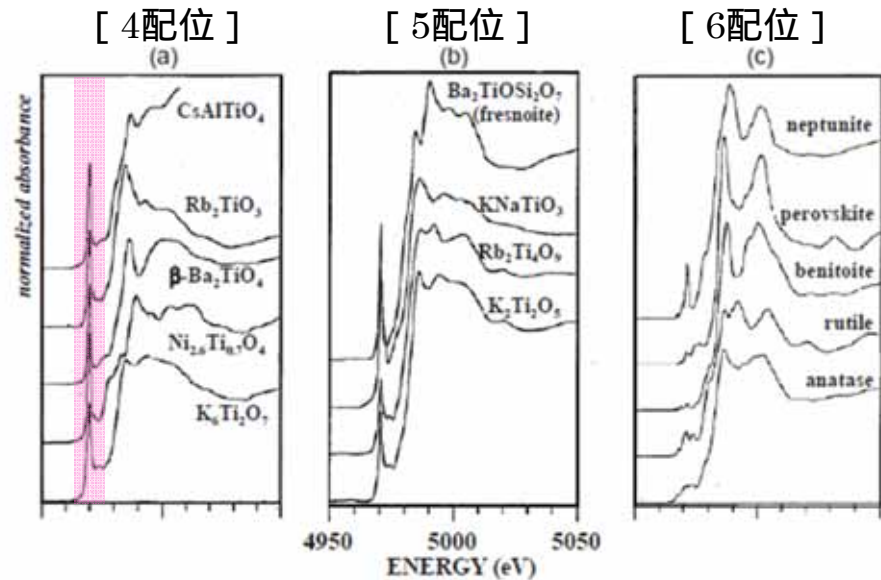
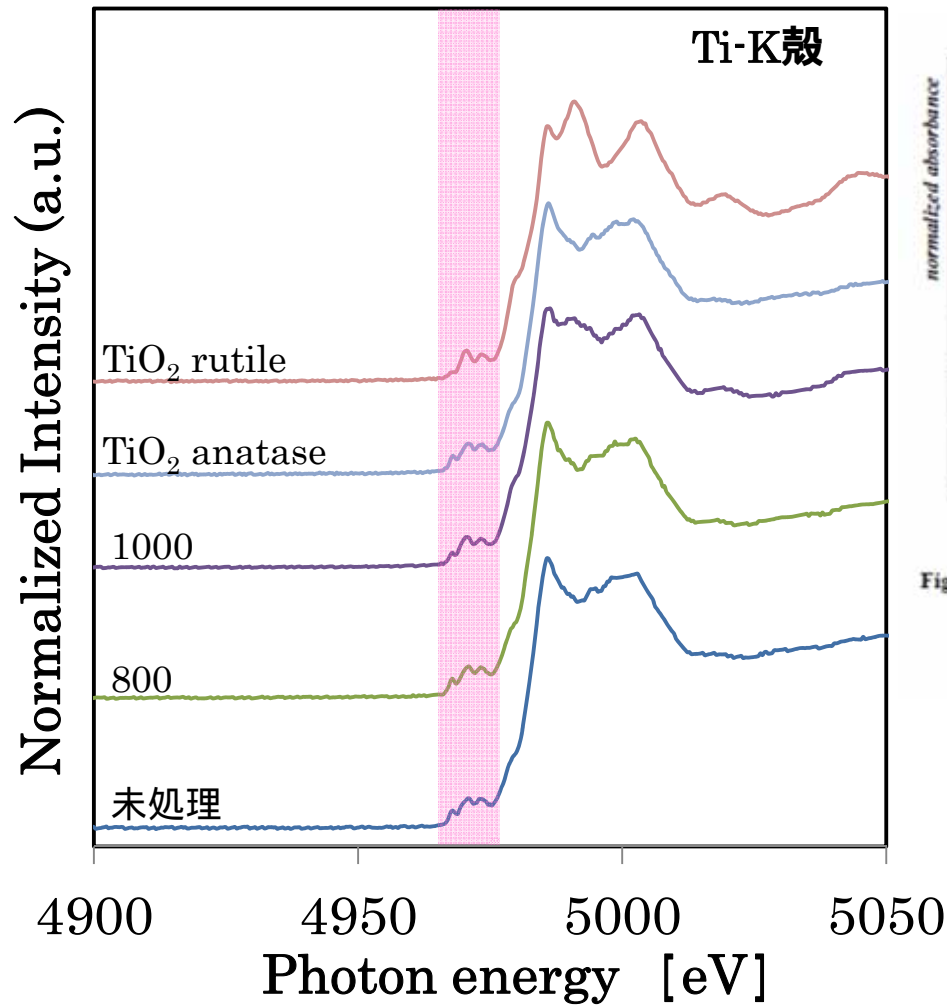


Fig.1 Ti K-edge XANES spectra of titanium oxides containing four (a), five (b) and six coordinated Ti (c). (Reprinted from F.Farges *et al.*<sup>9)</sup>, "Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melt. 1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 3023, © 1996, with permission from Elsevier.)

Pre-edgeピーク形状

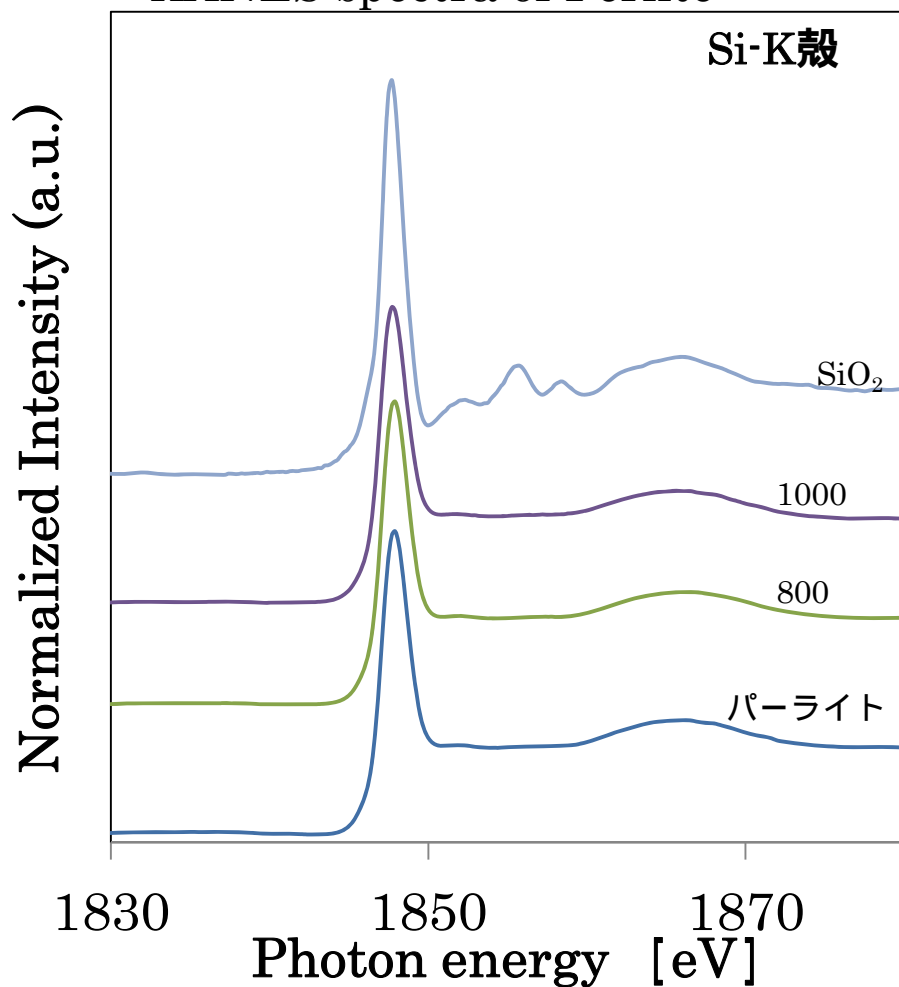
小さな3本：6配位

大きな1本：4配位

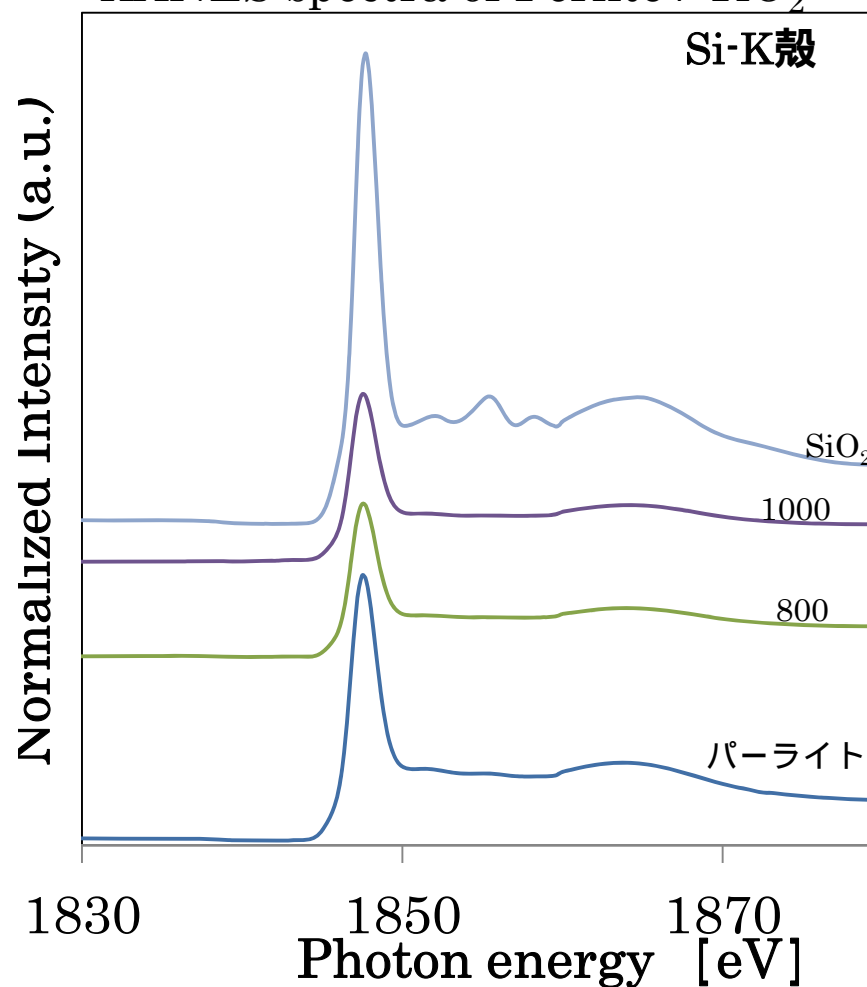
# Result & Discussion ~ XAFS ~



«XANES spectra of Perlite»



«XANES spectra of Perlite / TiO<sub>2</sub>»



# Experimental Procedure

## 【試験手順】



## 【試験条件】

### «成型体»

No.	Sample	熱処理条件	重量 [g]
1	パーライト	1000 ×2時間	0.3g
2	TiO <sub>2</sub> (アナターゼ)	1000 ×2時間	0.3g
3	パーライト + TiO <sub>2</sub> (アナターゼ) (混合比 1:1 (重量))	1000 ×2時間	0.3g

### «理論アセトアルデヒド濃度»

1200ppm

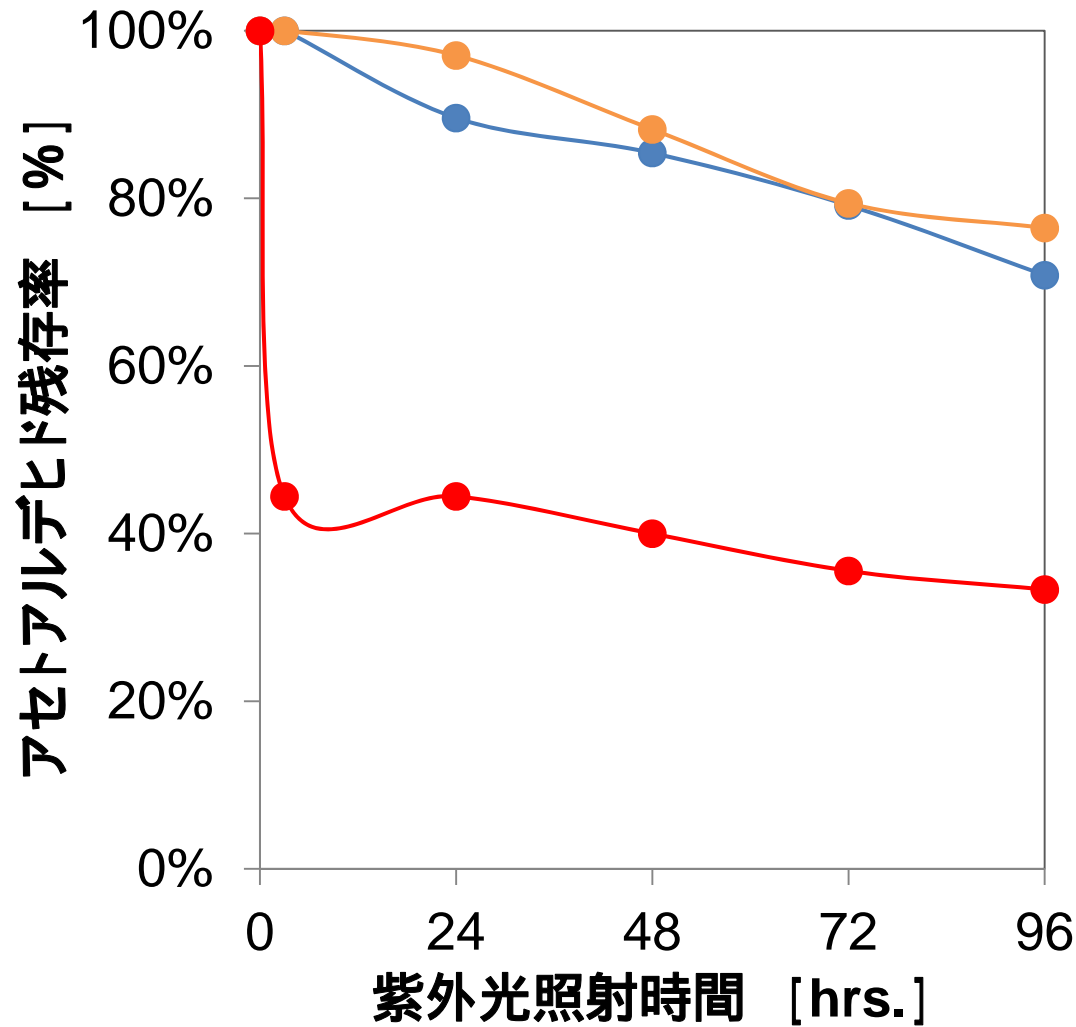
### «紫外光照射条件»

波長 : 365nm

# Result & Discussion ~ 光触媒活性 ~



«Acetaldehyde remaining ratio»



- : パーライト (1000 × 2h)
- : TiO<sub>2</sub> (1000 × 2h)
- : パーライト/TiO<sub>2</sub> (1000 × 2h)



# Conclusions

---



## パーライト / TiO<sub>2</sub>複合化の効果

- TiO<sub>2</sub>がアナターゼからルチルに相転移する条件（1000 以上）でもパーライトとTiO<sub>2</sub>の複合化によりルチルへの相転移が抑制される
- 1000 の熱処理では、TiO<sub>2</sub>単独時には90%以上がアナターゼからルチルへ相転移するのに対し、パーライト / TiO<sub>2</sub>複合体では、50%程度の転移に留まる

## パーライト / TiO<sub>2</sub>複合体中のTiの局所構造

- パーライト / TiO<sub>2</sub>複合体中のTi-Oの配位構造は、TiO<sub>2</sub>単独の配位構造である6配位のままであり、配位構造の変化は見られない

## パーライト / TiO<sub>2</sub>複合体の光触媒活性

- 1000 で焼成したパーライト / TiO<sub>2</sub>複合体の光触媒活性は、紫外線照射後に急激なアセトアルデヒドの分解を確認し、1000 で焼成したパーライトやTiO<sub>2</sub>と比較し、高い光触媒活性を示した

パーライトとTiO<sub>2</sub>の複合化によりTiO<sub>2</sub>単独よりも高温領域で光触媒活性の高い材料としての可能性が確認された