



Ti 添加したパーライト（真珠岩発泡体）の Ti の局所構造解析

Local structure analysis of Ti in Ti doped perlite

笠井 誠¹⁾、小林 与生¹⁾、東郷 政一²⁾、森永 匡彦²⁾、中平 敦²⁾
Makoto Kasai, Yosei Kobayashi,
Masakazu Togo, Tadahiko Morinaga, Atsushi Nakahira

¹⁾三井金属鉱業株式会社 パーライト事業部
Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Perlite Division
²⁾大阪府立大学
Osaka Prefecture University

1. 測定実施日

2014 年 11 月 21 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1
2015 年 1 月 16 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2. 概要

固相法により作製されたパーライト（真珠岩発泡体）-TiO₂（アナターゼ型）の複合体は合成時の焼成温度を 1000℃としても、複合体中の TiO₂（アナターゼ）の相転移が抑制されることで高い光触媒能を維持することが可能であることが分かっている¹⁾。この高い光触媒能が複合体中の TiO₂ のアナターゼ相からルチル相への相転移の抑制だけでなく、焼成時に添加した TiO₂ 中の Ti がパーライト中へ固溶し、パーライト中の SiO₂ の Si と置換し、Ti-O の 4 配位構造を取ることで光触媒能に変化が得られると考えた。そこで、この現象が発生しているのか確認するため XAFS による Ti の局所構造解析を行った。その結果、複合体合成時の合成温度を振っても Ti の局所構造に変化は見られず、パーライト中の SiO₂ の Si との置換による Ti-O の 4 配位構造を取ることは確認されなかった。

本研究によって、固相法で作製されたパーライト-TiO₂ 複合体の高い光触媒能の維持は、複合体中の TiO₂ のアナターゼ相からルチル相への相転移の抑制効果によるものであることが確認された。その現象は、パーライト中の SiO₂ が TiO₂ 粒子表面を安定化させ、TiO₂ 粒子表面での核成長を抑制したためと考えられる。

3. 背景と研究目的

パーライトは真珠岩を主原料とし、それらを粉砕、加熱処理することで生産される発泡性ケイ酸アルミニウムの白色の粉体である。パーライトの結晶構造は非晶質（ガラス質）であり、軽量で耐熱性・耐火性・耐薬品性・断熱性に優れるといった物理特性を持ち、建築資材や断熱材として多く用いられている。その一方で、使用後のパーライトは産業廃棄物として埋め立て処理されているのが現状である。

そこで、本研究では、天然資源であるパーライトの効果的な再利用法の検討を行うべく、パーライトに酸化チタン（ TiO_2 ）を添加した後に熱処理を行うことでパーライトと TiO_2 の複合体を作製し、安価な機能性資材としての再利用を検討することを目的とした。

二酸化チタンは、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの3種の結晶相があり、特にアナターゼは光触媒能が高いことが知られている。しかし、熱処理温度の増加に伴い、アナターゼ／ルチル間の相転移が進行するが、本研究では、パーライトと TiO_2 の複合化が TiO_2 のアナターゼ／ルチル相転移に対してどのような影響を及ぼすのか検討を行った。

また、 TiO_2 は Ti の配位構造が 6 配位から 4 配位に変化することでより高い光触媒活性を持つことが知られており、今回のパーライト- TiO_2 複合化において複合体中の TiO_2 の配位構造に変化が確認されるかについても併せて検討を行う。

4. 実験内容

4.1 実験資料

パーライトと TiO_2 （アナターゼ型、石原産業（株）製 ST-21、粉末）を原料とした。パーライトと TiO_2 （アナターゼ型）を重量比 1:1 で混合したものを、それぞれ所定量秤量し、金属金型に入れ 40MPa で 1 分間プレス成形を行った。得られた成形体を大気下で 800℃、1000℃で 2 時間保持、焼成し、焼結体を作製した。

実験は、あいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS 測定用のビームライン（BL5S1）を用い、Ti の K 殻吸収端の測定を行った。

4.2 実験条件

透過法により Ti-K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。検出器は、不活性ガスを循環させたイオンチャンバを使用した。Ti の吸収端は 4965eV であるため、4635~6400eV の範囲で測定を行った。

5. 結果および考察

Fig.1 に TiO_2 (アナターゼ) の Ti の XANES スペクトルを示す。焼成温度が 800°C では TiO_2 の構造はアナターゼ相を維持している (Athena の Linear combination fit により解析すると、 800°C では 95%程度がアナターゼ相となる結果) が、焼成温度が 1000°C ではアナターゼ相からルチル相へ相転移する結果となった (Athena の Linear combination fit により解析すると、 1000°C で 90%以上がルチル相となる結果)。

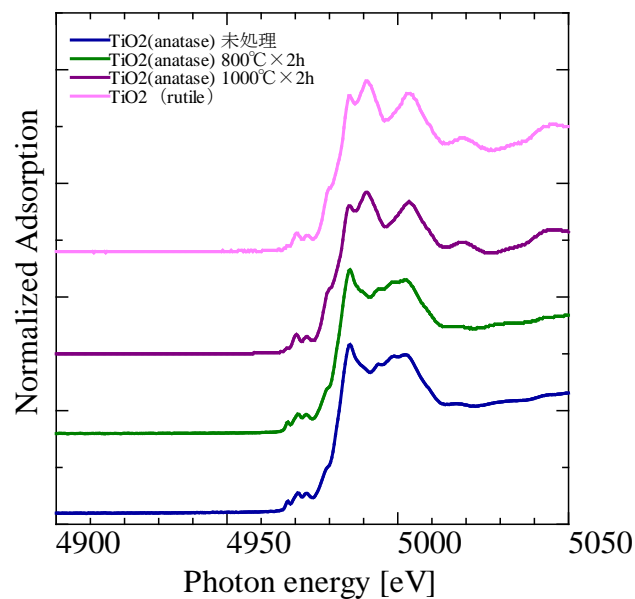


Fig.1 Ti K-edge spectra of titanium oxide after sintered in the temperature range 800 to 1000°C .

Fig.2 にパーライト- TiO_2 (アナターゼ) の Ti の XANES スペクトルを示す。 TiO_2 (アナターゼ) 単独では、 1000°C の焼成によりアナターゼ相からルチル相への相転移が確認されたが、パーライト- TiO_2 複合体では、 1000°C の焼成においてもアナターゼ相が十分残存しており (Athena の Linear combination fit により解析すると、50%以上がアナターゼ相として残存する結果)、パーライトとの複合化により TiO_2 のアナターゼ相からルチル相への相転移の抑制効果があることが明らかとなった。

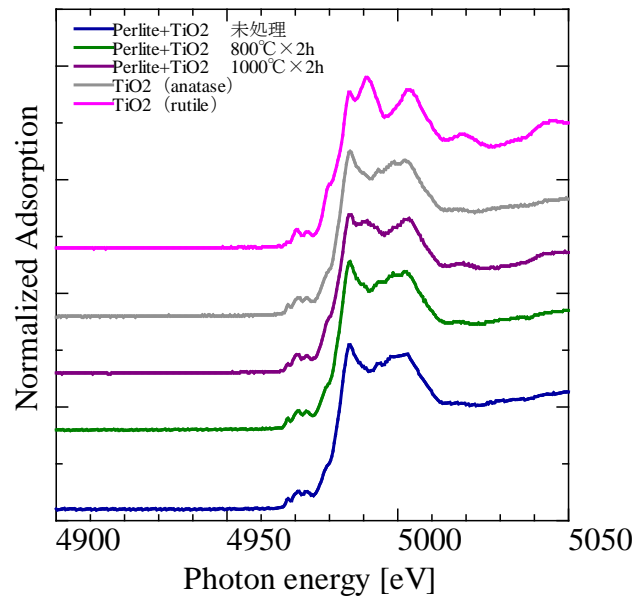


Fig.2 Ti K-edge spectra of perlite / titanium oxide composites after sintered in the temperature range 800 to 1000°C.

また、4970eV 付近に存在する 3 本の小さな pre-edge ピークは 6 配位構造をとる TiO_2 結晶由来のものであり、Ti の内殻 1s 軌道から 3 種類の分子軌道への電子遷移に由来するものであることが知られている。一方、4 配位構造になるとこの 3 本の pre-edge ピークが 1 本の大きな pre-edge ピークになることが知られている²⁾。従い、今回のパーライト- TiO_2 複合化サンプルでは焼成温度を変化させても複合体中の TiO_2 の配位構造を変化させるには至らず、6 配位構造のままであることが明らかとなった。

つまり、今回作製されたパーライト- TiO_2 複合体における高い光触媒能は、複合体中の TiO_2 の配位構造の変化によるものではなく、 TiO_2 のアナターゼ相からルチル相への相転移の抑制効果によるものであることが明らかとなった。

6. 今後の課題

1. パーライトと TiO_2 の乾式合成条件を変更してのパーライト - TiO_2 複合体での光触媒能と TiO_2 配位状態調査
2. パーライトと TiO_2 の湿式合成（水熱合成）によるパーライト - TiO_2 複合体での光触媒能と TiO_2 配位状態調査

合成条件を変化させ、複合体中の TiO_2 の配位構造を 4 配位構造にし、配位構造と光触媒能の関係を明らかにする。

7. 参考文献

- 1) 笠井誠ほか, パーライト/TiO₂ 複合体の作製と特性評価, 日本セラミックス協会 2015 年 年会 講演予稿集
- 2) Francois Fargen, Gordon E. Brown Jr., and John J. Rehr, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol.60, No.16, pp.3023-3038(1996)