



パーライト（真珠岩発泡体）/ゼオライト/TiO₂複合体中のTiの局所構造解析

笠井 誠¹⁾、小林 与生¹⁾、東郷 政一²⁾、中平 敦²⁾
¹⁾三井金属鉱業株式会社 パーライト事業部 ²⁾大阪府立大学

1. 測定実施日

2015年6月3日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2015年7月23日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2015年8月18日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL6N1
2015年9月30日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1

2. 概要

過去の研究で、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）の複合体はTiO₂中のTiがパーライト中のSiと置換し、Ti-O 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。しかし、その後のデータ解析で固相法により得られたパーライト-TiO₂複合体中のTiはTi-Oの4配位構造にはなっておらず、既存の6配位構造のままであることがわかった。そこで、今回液体系のTi原料（塩化チタン 溶液）を用いパーライトならびにパーライトの表面をゼオライト化させたゼオライト表面修飾パーライトと複合化処理（混合/焼成）を行うことでTi-Oを4配位構造に変化可能か検討を行った。XAFSによるTiの局所構造解析を行った結果、パーライト+TiO₂複合体、ゼオライト表面修飾パーライト+TiO₂複合体において、Ti-Oの配位数が4配位へと変化する可能性が示唆される。

3. 背景と研究目的

パーライトは真珠岩を主原料とし、それらを粉碎、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、過去の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（TiO₂）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した。その結果、パーライト（真珠岩発泡体）- TiO_2 （アナターゼ）の複合体は複合体中の TiO_2 （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という現象が見られた¹⁾。この高い光触媒能が複合体中の TiO_2 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 TiO_2 中の Ti がパーライト中へ固溶し、パーライト中の Si と置換し、Ti-O4 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。しかし、固相法により得られたパーライト- TiO_2 複合体中の Ti は Ti-O の 4 配位構造にはなっておらず、既存の 6 配位構造のままであるという結果が得られた。

そこで、本研究ではパーライト、水熱合成法によりパーライトの表面の一部をゼオライトに変換したパーライト（表面修飾パーライト）と溶液系 Ti 原料を用いて複合化を検討することで、合成されるパーライト- TiO_2 複合体、ゼオライト表面修飾パーライト- TiO_2 複合体における Ti-O の配位数について可視光応答性が得られる 4 配位構造への変化が可能か検討を行った。

4. 実験内容

4.1 実験試料

パーライトおよびゼオライト表面修飾パーライトと塩化チタン 溶液（和光純薬製 試薬特級）を原料とした。パーライトおよびゼオライト表面修飾パーライトに対し、 TiO_2 生成量が 1wt%となるように塩化チタン溶液 をパーライトに滴下し、混合後、大気下で 500 ℃、3 時間の熱処理を行い複合体を作製した。

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 吸収端近傍の XANES スペクトルの測定を、軟 X 線 XAFS 測定用のビームライン（BL6N1）を用い、Si の K 吸収端近傍の XANES スペクトルの測定を行った。

4.2 実験条件

蛍光法により Ti-K 吸収端近傍の XAFS スペクトルを測定した。検出器は、19 素子ゲルマニウム検出器を使用した。Ti の吸収端は 4965eV であるため、4635~6400eV の範囲で測定を行った。

また、蛍光法により Si-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを測定した。Si の吸収端は 1839eV であるため、1820~1900eV の範囲で測定を行った。

5. 結果および考察

Fig.1 にパーライト-塩化チタン処理品、表面修飾パーライト-塩化チタン処理品における Ti-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。参照サンプルである TiO_2 (ルチル)、 TiO_2 (アナターゼ) で 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 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。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⁾。今回合成したパーライト-塩化チタン処理品、表面修飾パーライト-塩化チタン処理品では pre-edge ピークが TiO_2 (ルチル)、 TiO_2 (アナターゼ) の形状とは異なり、4970eV 付近の 1 本のピークとなっていることから複合体中に合成された TiO_2 は 4 配位の構造を得る可能性が示唆された。

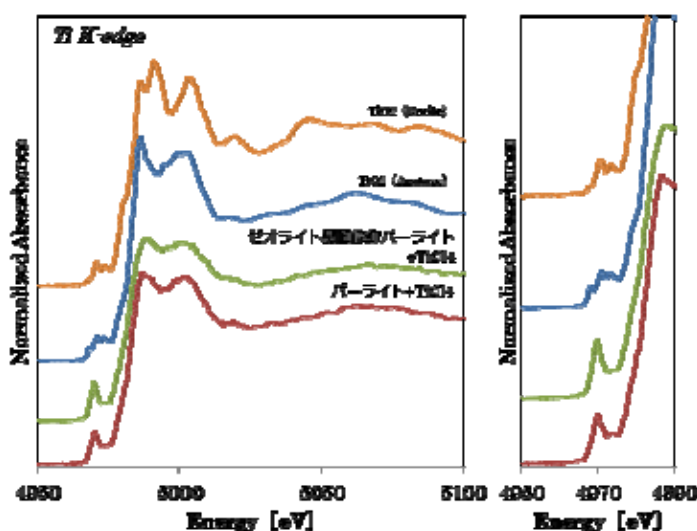


Fig.1 Ti K-edge spectra of perlite+ TiCl_4 , and perlite-zeolite+ TiCl_4 , TiO_2 (anatase) and TiO_2 (rutile).

Fig.2 にパーライト-塩化チタン処理品、表面修飾パーライト-塩化チタン処理品における Si の XANES スペクトルを示す。今回合成したパーライト-塩化チタン処理品、表面修飾パーライト-塩化チタン処理品のピークは参照サンプルである SiO_2 のスペクトルと一致し、塩化チタン複合化により形成される TiO_2 による影響は確認されなかった。塩化チタンによるパーライト、表面修飾パーライトによる複合化は、パーライト、およびパーライト表面に合成されたゼオライト中の SiO_2 の Si との置換によるものではなく、パーライト、なら

びにパーライト表面に合成されたゼオライト中の Al_2O_3 の Al サイトでの置換が起こった可能性が考えられ、今後 Al の局所構造の変化を調査する予定である。

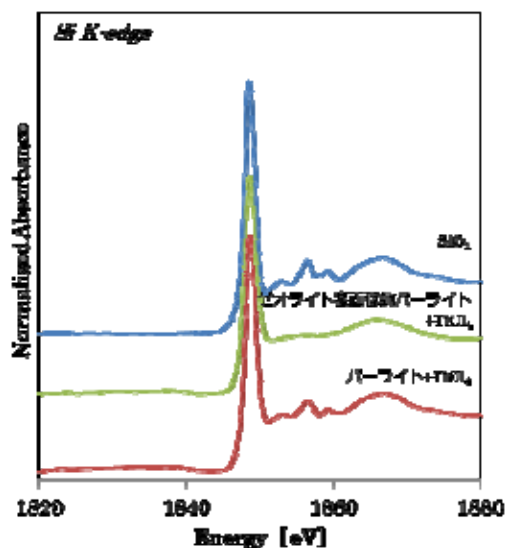


Fig.2 Si K-edge spectra of perlite+TiCl₄, perlite-zeolite+TiCl₄ and SiO₂.

6. 今後の課題

1. パーライト、パーライト + TiCl₄ 処理品、表面修飾パーライト + TiCl₄ 処理品の Al の局所構造解析を行い、Ti の置換サイトを明らかにする

7. 参考文献

- 1) 笠井誠ほか, 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, あいちシンクロトロン光センター 2014 年度後期 成果公開無償利用事業 成果報告書(実験番号: 2014PB010)
- 2) Francois Fargen, Gordon E. Brown Jr., and John J. Rehr, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.60, No.16, pp.3023-3038(1996)