



# パーライト(真珠岩発泡体)由来 Ti 添加 トバモライトの Ti, Ca, Si 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>、中平 敦<sup>2)</sup>  
<sup>1)</sup>三井金属鉱業株式会社 パーライト事業部 <sup>2)</sup>大阪府立大学

## 1. 測定実施日

2016 年 9 月 27 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1  
2016 年 11 月 15 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト) , BL6N1  
2016 年 12 月 21 日 10 時 - 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

## 2. 概要

パーライト(真珠岩発泡体)を出発原料として合成したパーライト由来 Ti 添加トバモライトは光触媒能を持つ重金属吸着剤としての用途展開が期待される。光触媒能は複合体中の TiO<sub>2</sub> の構造により変化することが知られており、Ti-O の 6 配位構造よりも 4 配位構造の方が活性が高いことがわかっている。今回、Si 源にパーライト、Ca に酸化カルシウム、Ti 源に塩化チタン 溶液を用い、水熱合成により合成したパーライト由来 Ti 添加トバモライト中の Ti の配位構造を調査するため、XAFS により Ti の局所構造解析を行った。結果、Ti-O の配位数は 4 配位構造を取る可能性が示唆され、一般的な TiO<sub>2</sub> の 6 配位構造とは異なる結果が得られた。また、Ti の置換サイトを検証するため XAFS による Si の局所構造解析を行った結果、Ti 置換による Si の局所構造に差異は確認されなかったため、Ti 置換サイトは Al もしくは Ca になると考えられ、今後どちらの置換サイトかを継続調査する予定である。

## 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・断熱性に優れるといった物理特性から、建築資材や断熱材として多く用いられている。その中で、断熱材として用いられたパーライトは使用后、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、廃棄パーライトを用いて機能性材料であるトバモライトの合成を検討している。

トバモライト ( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) は軽量気泡コンクリートやケイカル板などの建築材料の主な結晶相であり、工業的に重要な物質である。また、トバモライトは高いイオン交換特性を有しており、特に Cs イオンに対しては、高いイオン交換能と急速なイオン取込み性能を有していることが知られている<sup>1)</sup>。

トバモライトは、珪石などの Si 源と石灰などの Ca 源を混合し、オートクレーブ処理を施すことで一般的に合成されるケイ酸カルシウム水和物であり、パーライトを Si 源として使用したトバモライト合成試験において、Si/Ca 比や合成温度、合成時間などを最適化することによりパーライトを原料としてトバモライトを合成する事に成功した。また、パーライトからトバモライトを合成する際に Ti 源を添加することで Ti 添加トバモライトの合成に成功した。

このパーライト由来 Ti 添加トバモライトは Ti の含有量により光触媒能ならびに重金属吸着能の性能が変化することが確認されており、光触媒能については Ti への酸素の配位数変化、重金属吸着能については、Ti の置換サイトにより、その能力に変化が生じていると考えている。

そこで本研究では、種々の条件で合成したパーライト由来 Ti 含有トバモライトの Ti-K 殻の局所構造を評価することにより、Ti イオンの配位状態とトバモライト中の Ti イオンの固溶状態を明らかにすることを目的として行った。

## 4. 実験内容

### 4.1 実験試料

Si 源としてパーライト、Ca 源として酸化カルシウム (和光純薬製) Ti 源として塩化チタン 溶液 (和光純薬製 試薬特級) を原料とした。原料比で Si/Ca=1.2、Ti/Si=0~0.15 とし、オートクレーブ容器を用い 150 で 96 時間の水熱合成を行った後、ろ過、洗浄、乾燥しトバモライト、Ti 添加トバモライトを作製した。

### 4.2 実験条件

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行った。測定は蛍光法を用い、検出器は 7 素子シリコンドリフト検出器を使用した。Ti の吸収端は 4965eV であるため、4665~5500eV の範囲で測定を行った。

また、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。測定は全電子収量法を用いた。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 Ti 添加トバモライト、参照試料としてのアナターゼ型酸化チタンの Ti-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。参照試料である酸化チタン（アナターゼ）の 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  $\text{TiO}_2$  結晶由来のものであり、Ti1s 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<sup>2)</sup>。合成した Ti 添加トバモライトでは 4970eV 付近の pre-edge ピークが 1 本の鋭いピークとなっており、Ti 添加トバモライト中に合成された  $\text{TiO}_2$  は 4 配位の構造をとる可能性が示唆された。

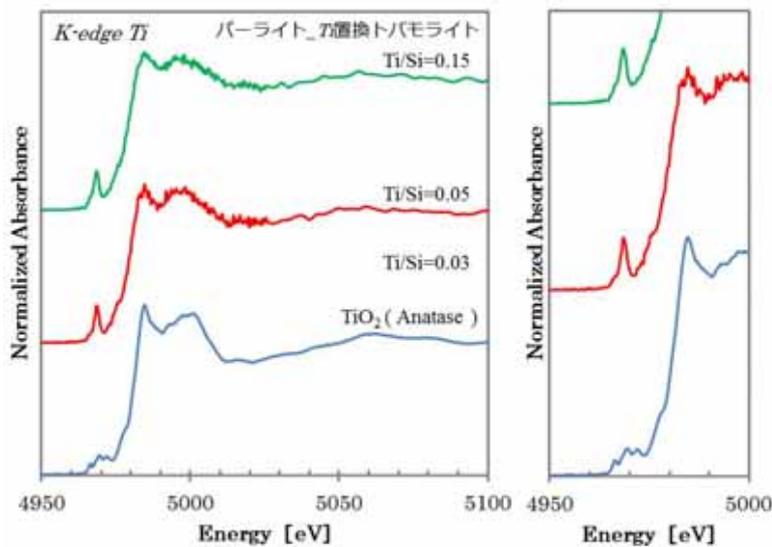


Fig.1 Ti K-edge spectra of Ti substituted tobermorite and  $\text{TiO}_2$ (anatase).

Fig.2 にパーライト由来合成トバモライト、Ti 添加トバモライト、トバモライト試薬、参照試料としての石英の Si-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。パーライト由来合成トバモライト、Ti 添加トバモライト、トバモライト試薬はともに参照試料の石英とは異なるピーク形状のスペクトルが得られた。これにより、トバモライト中の Si の局所構造は石英の様な  $\text{SiO}_4$  構造とは異なると考えられる。また、パーライト由来トバモライト (Ti/Si=0.00) と、Ti 添加トバモライト (Ti/Si=0.05, 0.15) の XANES スペクトルは、トバモライト試薬のスペクトルと一致した。これは、パーライトから合成されたトバモライトの Si の局所構造はトバモライト試薬との差が無く、同様な構造のトバモライトが合成されていると考えられる。また、Ti 置換による XANES スペクトルの変化は確

認められないことから Ti の置換サイトは Si ではなく、トバモライト中の Ca もしくは Al のサイトであると考えられ、今後 Ca、Al の局所構造の変化を調査する予定である。

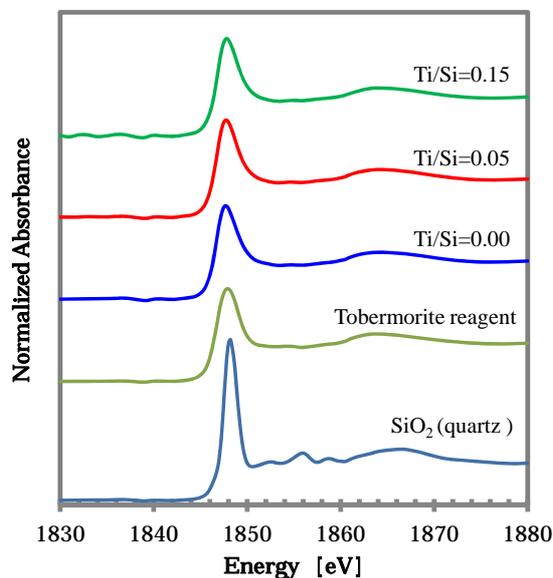


Fig.2 Si K-edge spectra of Ti substituted tobermorite, tobermorite reagent and SiO<sub>2</sub>(quartz).

## 6. 今後の課題

1. トバモライト試薬、パーライト由来トバモライト、Ti 添加トバモライトの Al および Ca の K 吸収端の XANES 測定による Al ,Ca 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) Y. Okada, H. Ishida and T. Mitstuda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77,765 (1994)
- 2) Francois Fargen, Gordon E. Brown Jr., and John J. Rehr, *Geochimica et CosoChimica Acta*, vol.60, No.16, pp.3023-3038(1996)