

(様式第5号)

XAFS を用いたパーライト（真珠岩発泡体）からのトバモライト 生成課程における Ca 局所構造評価 Local structure analysis of Ca on the tobermorite formation process from perlite by X-ray absorption fine structure

笠井 誠¹, 小林 与生¹, 東郷 政一², 中平 敦^{2,3}
Makoto Kasai¹, Yosei Kobayashi¹, Masakazu Togo², Atsushi Nakahira^{2,3}

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
3. 東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター

1. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Perlite Division

2. Osaka Prefecture University

3. Kansai Center for Industrial Material Research, Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

水熱合成法を用いてパーライトからトバモライトを合成するにあたり、経時的な Ca 局所構造の変化を調査した。Ca の局所構造解析の結果、水熱合成反応の経過に伴い、パーライトは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と反応し、C-S-H 前駆体を経てトバモライトへと合成されることが示唆される結果が得られた。

(English)

When tobermorite was synthesized from a perlite using hydrothermal synthesis method, a change in Ca local structure with the passage of time was investigated. As the result of Ca local structure analysis, tobermorite was expected to be synthesized via the CSH precursor from perlite.

2. 背景と目的

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。特に LNG タンクなどの大型タンクの断熱材に用いられており、タンクの更新や廃棄時には大量の廃棄パーライトが生じる状況にあり、これらの廃棄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、廃棄パーライトを用いて機能性材料であるゼオライトやトバモライト、ゾノトライトなどの合成を検討している。

中でもトバモライト ($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 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といえる。このトバモライトをパーライトの廃棄物

から効率良く合成することができれば、環境循環型社会へ寄与できるものと考えている。

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る。Si 源原料の粒度や結晶性、あるいは前駆体として生成する非晶質カルシウムシリケート (C-S-H 前駆体) の性質にその生成反応が大きく依存すると言われている。

そこで本申請テーマでは、パーライトからトバモライト合成課程における原料から C-S-H 前駆体の生成を経て、その後トバモライト合成に至るまでの間の Ca の局所構造変化に着目することでパーライトからトバモライトの生成機構を明らかにすることを目的とする。

Ca の局所構造は、原料である CaO から C-S-H 前駆体の間での変化、その後の C-S-H 前駆体からトバモライトへの変化が起これると考えられる。そこで、今回はトバモライト生成初期の状態を確認するべく、合成時間を振ったサンプルを作製し、経時的な Ca-K 殻の局所構造の変化を XAFS 測定により捉えることでパーライトからトバモライト生成状態の変化を明らかにすることを主眼として研究を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

今回の実験は、九州シンクロトン光センターのBL11のXAFS装置を用い、Si (111) の結晶面を使用した。検出元素はCa-K端 (4.03keV) として透過法により測定を行った。

測定試料は、出発原料として、Si源をパーライト (真珠岩発泡体)、Ca源としてCaO、溶媒にイオン交換水を用い、混合しながら攪拌し、オートクレーブ容器に封入し、水熱合成法により合成した。水熱合成後にろ過、洗浄した後に十分に乾燥させ試料とした。試料は水熱合成時間を振って作製した。その後、所定量の試料とBNを混合させ、一軸加圧形成によりペレットを作製し、メンディングテープに固定し測定した。測定は透過法、クイックスキャン法を用いて行った。

得られた測定データは、Athena、リガク社製のREX2000を用い解析を行った。

4. 実験結果と考察

Fig.1 に水熱合成時間を振って作製した試料の粉末 X 線回折結果を示す。結晶質ケイ酸カルシウム水和物であるトバモライトは、 7.8° 、 29° 、 30° にピークが得られ、非晶質ケイ酸カルシウム水和物である C-S-H 前駆体は 28.6° 、 29.1° 、 31.6° にピークが得られることが知られている¹⁾。 $29^\circ \sim 30^\circ$ はトバモライトと C-S-H 前駆体ともに回折ピークが存在するため、トバモライトの生成確認は 7.8° に着目した。その結果、トバモライトが水熱合成 12 時間後から生成が確認された。水熱合成 1 時間ではパーライト起因のハローピークも確認されることから、合成時間 3 時間~12 時間の間に C-S-H 前駆体が生成し、その後前駆体の一部がトバモライトに結晶成長する可能性が示唆された。

Fig.2 に水熱合成時間を振って作製した試料の Ca-K 端 XANES スペクトルを示す。合成時間 1 時間後のスペクトルは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のスペクトルに近い結果となり、反応初期の系内のカルシウムは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の状態として存在していることが示唆された。その後、反応時間の経過により 4050eV 付近のピークは徐々に低エネルギー側にシフトし、トバモライト試薬のスペクトルに近づく結果が得られた。従い、水熱反応の進行に伴い、Ca に近接している O の配位数が減少していることが示唆される。また、水熱合成時間 6 時間後から 4036eV 付近にプレッジピークが確認されトバモライト試薬で見られるプレッジピークとも一致した。Ca-K 端においてプレッジピークは、配位子場の対称性を表すと知られており²⁾、Ca サイトの対称性が増加したものと考えられる。

Fig.3 に Ca-K 端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換し得られた動径構造関数を示す。Ca 原子の第 1 近接原子は O (Ca-O) であり、水熱合成時間時間によらず全ての試料で確認された。この動径構造関数からカーブフィッティングにより算出した Ca に近接する O の配位数は、5.56 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、5.75 (3 時間処理)、5.48 (6 時間処理)、5.20 (12 時間処理)、4.69 (24 時間処理)、4.92 (48 時間処理)、5.10 (トバモライト試薬) となり、水熱処理 3 時間で一度配位数が増加し、その後配位数の現象が確認された。この点からも、水熱処理 3 時間程度で C-S-H 前駆体が発生し、その後その前駆体から徐々にトバモライトへ変換することで O の配位数が減少しトバモライトの値に近づいたものと考えられる。

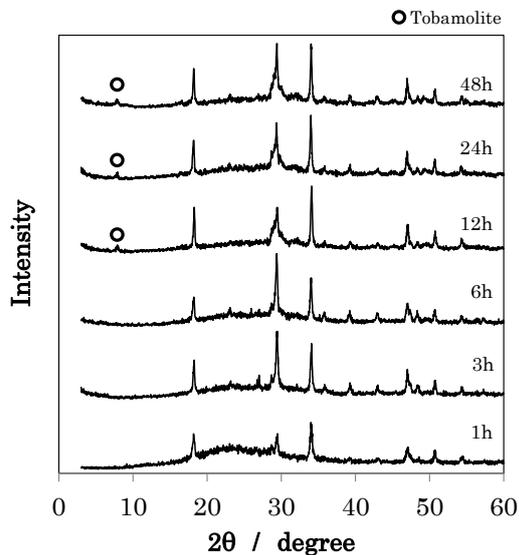


Fig.1 合成した試料の XRD

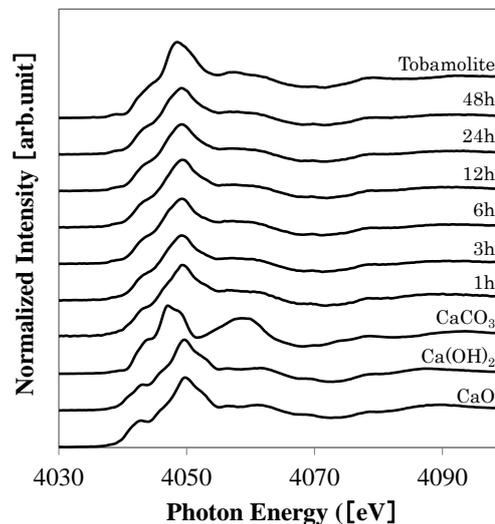


Fig.2 合成した試料の Ca-K 端 XANES スペクトル

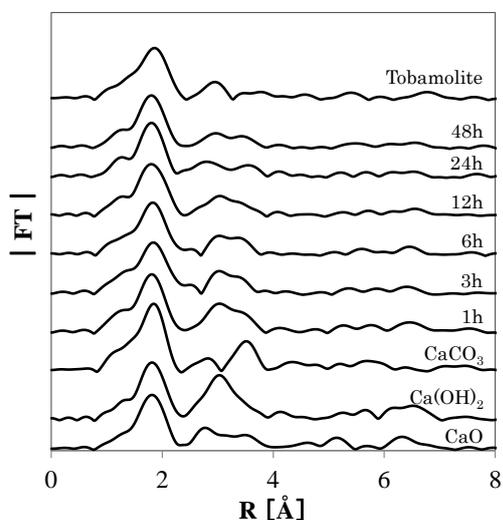


Fig.3 合成した試料の Ca-K 端動径分布関数

5. 今後の課題

水熱合成条件を変更することで C-S-H 前駆体やトバモライトへの変換挙動を Ca の局所構造の違いから把握することで、パーライトからトバモライトへの転化の状態を明らかとする予定である。

6. 参考文献

- 1) H.F.W. Taylor, The Chemistry of Cements, I, p.183, 1964, London.
- 2) D.R. Neuvill, L. Cormier, A.M. Flank, V. Brios and D. Massiot, *Chem. Geology*, 213 153 (2004)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

今回の測定データを利用し、投稿論文を準備している

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

パーライト、トバモライト、水熱合成、XAFS

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください（2015年度実施課題は2017年度末が期限となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|----------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期：2016年 7月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |