

(様式第5号)

## XAFS を用いたパーライト由来 Ti 含有トバモライト生成過程に おける Ca と Ti の局所構造評価

Local structure analysis of Ca and Ti in the Ti- containing tobermorite formation  
process from perlite by X-ray absorption fine structure.

笠井 誠<sup>1</sup>, 小林 与生<sup>1</sup>, 東郷 政一<sup>2</sup>, 中平 敦<sup>2,3</sup>  
Makoto Kasai<sup>1</sup>, Yosei Kobayashi<sup>1</sup>, Masakazu Togo<sup>2</sup>, Atsushi Nakahira<sup>2,3</sup>

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産学官広域連携センター
1. Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd. Perlite Division
  2. Osaka Prefecture University
  3. Trans-Regional Corporation Center for Industrial Materials Research, IMR,  
Tohoku University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 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（真珠岩発泡体）から Ti 添加トバモライトを合成するにあたり、Ti 添加の有無による Ca の局所構造の変化を調査した。その結果、Ti の添加によりトバモライト中の Ca の局所構造に変化が見られ、Ti がトバモライトの構造内に置換している可能性が示唆された。また、Ti-O の配位数は配位構造により光触媒能に差が生じることが知られているため、Ti の局所構造解析により Ti 添加トバモライト中の Ti-O の配位について調査した。その結果、トバモライト中の Ti は、Ti-O の4配位構造を有している可能性が示唆された。

### (English)

When Ti-containing tobermorite was synthesized from a perlite using hydrothermal synthesis method, changes in the local structure of Ca by the presence or absence of Ti addition were investigated. As a result, the local structure of Ca in tobermorite was changed by the addition of Ti, Ti is expected to substitute in the structure of tobermorite. It is also known that the photocatalytic ability of titanium oxide varies depending on the coordination structure of Ti-O. For this reason, the coordination state of Ti-O in Ti-containing tobermorite was investigated by local structural analysis of Ti. As a result, it was suggested that Ti in tobermorite may have a tetra-coordination structure of Ti-O.

### 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・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後、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>。

これまでパーライトからトバモライトを合成することで、パーライトの成分の一つである Al とも反応し、Al 置換型のトバモライトが合成されることが分かっている。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 含有のトバモライトの合成に成功し、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、Ti 添加トバモライトの合成における Ca 局所構造の変化や、Ti との複合化における、Ti イオンの固溶状態 (Ti-O 配位数変化) を XAFS 測定により解明することを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Si源としてパーライト、Ca源としてCaO、Ti源としてTiCl<sub>4</sub>溶液を用い、テフロン容器にSi/Ca=1.2、Ti/Si=0.1となるように採取し、イオン交換水を加えて攪拌し合成溶液を調整した。その後、ステンレス製オートクレーブにテフロン容器を封入し、150°Cで96時間の水熱処理を行った (Fig.1)。生成物はろ過、洗浄、乾燥、解砕し粉末試料とした。

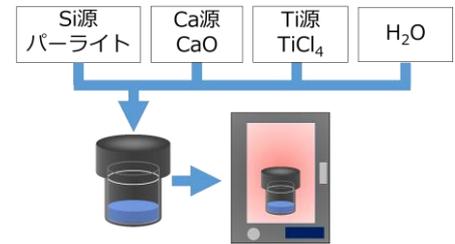


Fig.1 Ti 添加トバモライト合成方法

今回の実験は、九州シンクロトロン光センターの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)、Ti-K端 (4.96keV) として透過法と蛍光法により測定を行った。得られた測定データは、Athenaを用い解析を行った。

### 4. 実験結果と考察

Fig.2 のトバモライト試薬、パーライト由来トバモライト、パーライト由来 Ti 添加トバモライトの Ca-K 吸収端近傍の XANES スペクトルを示す。4036eV 付近に pre-edge ピークが観察され、パーライト由来トバモライト、パーライト由来 Ti 添加トバモライトはともにトバモライト試薬のそれと一致した。Ca-K 端における pre-edge ピークは、配位子場の対称性を表すと知られており、Ca サイトの対称性はいずれのサンプルも同様の状態であると考えられる。4048eV 付近に見られるピークでは、トバモライト試薬とパーライト由来トバモライトでは一致するのに対し、パーライト由来 Ti 添加トバモライトでは高エネルギー側に僅かにピークシフトが観察され、Ti の添加によりトバモライト中の Ca の局所構造に変化が見られ、Ti がトバモライトの構造内に置換している可能性が示唆された。

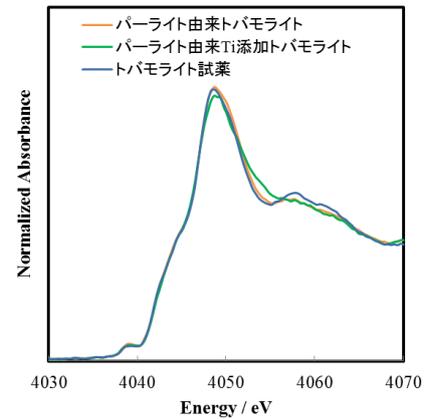


Fig.2 Ca K 吸収端近傍の XANES スペクトル

Fig.3 にパーライト由来 Ti 添加トバモライト、参照試料としてのルチル、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。参照試料の酸化チタン (アナターゼ型、ルチル型) の 4970eV 付近に見られる 3 本の小さな pre-edge ピークは Ti-O の 6 配位構造をとる酸化チタンに由来するものであり、Ti1s 軌道から 3 種類の分子軌道への電子遷移によるものである。一方、4 配位構造では、3 本の pre-edge ピークが 1 本の大きな pre-edge ピークになるとされる<sup>2)</sup>。合成したパーライト由来 Ti 添加トバモライトは、4970eV 付近の pre-edge ピークが 1 本の鋭いピ

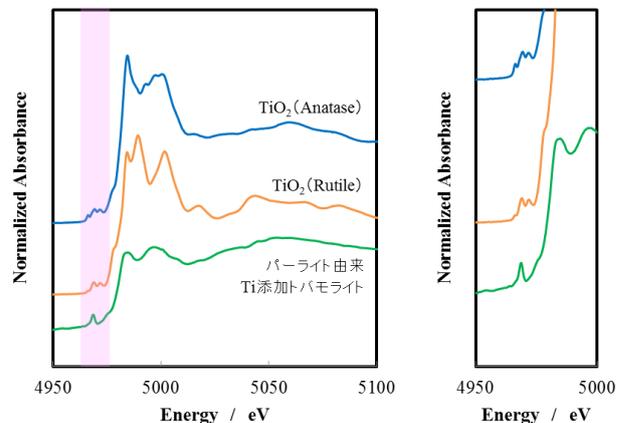


Fig.3 Ti K 吸収端近傍の XANES スペクトル

ークとなっており、パーライト由来 Ti 添加トバモライト中に合成された  $\text{TiO}_2$  は 4 配位の構造を取る可能性が示唆され、高い光触媒分解能を持つものと考えられる。

## 5. 今後の課題

パーライト由来トバモライトはパーライトの成分である Al を含有するため、パーライト由来トバモライトとパーライト由来 Ti 添加トバモライトについて、Al の局所構造の変化から Ti の固溶状態の裏付けとなるデータを取得することを検討している。

## 6. 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 Cosmochimica Acta, vol.60, No.16, pp.3023-3038(1996)

## 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)

近日中に執筆予定

## 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(2017年度実施課題は2019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: 2017年12月)

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期: 年 月)