

R1517

パーライト（真珠岩発泡体）-TiO₂複合体中の Al の局所構造解析Local structure analysis of Al in perlite / TiO₂ composites by XAFS

笠井 誠^a, 東郷 政一^b, 中平 敦^b
 Makoto Kasai^a, Masakazu Togo^b, Atsushi Nakahira^b

^a三井金属鉱業株式会社, ^b大阪府立大学大学院工学研究科

^aMitsui Mining & Smelting Co., Ltd., ^bGraduate School of Engineering, Osaka Prefecture University

パーライトやゼオライトに TiCl₄ 溶液を添加し、熱処理することで得られたパーライト / ゼオライト / TiO₂ 複合体中の Ti の配位構造は 6 配位構造から 4 配位構造に変化した。この TiO₂ の Ti の配位構造変化がパーライトやゼオライト中の Al₂O₃ の Al サイトの置換によるものか XAFS 測定により Al の局所構造解析を行った。その結果、Al の局所構造に変化が見られ、Ti 原子の配位数変化は Al₂O₃ の Al サイトの置換による可能性が示唆された。

After adding TiCl₄ solution to the perlite / zeolite, Perlite / Zeolite / TiO₂ composites were synthesized by heat-treating (500°C × 3hours). The coordination number of the Ti atoms in perlite / zeolite / TiO₂ composites changed from 6 coordinate structure into 4 coordinate structure. To investigate the relationship between the Ti coordinated structure and Al structure in composites, XANES measurements were performed. As the result, it is revealed that the local structure around Al atoms change before and after composites synthesis.

Keywords: Perlite, TiO₂, Al K-XANES

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粉体である。パーライトの結晶構造は非晶質であり、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。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。

これまでの研究で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、パーライトからゼオライトの合成やパーライトおよびパーライトから合成したゼオライトと酸化チタン (TiO₂) の複合化を検討し、安価な機能性資材としての再利用を検討してきた。

既報の研究で SiO₂ と TiO₂ の複合化に際し、Ti イオンが SiO₄ 四面体に類似の 4 配位構造をとることで高い光触媒能を示すという報告があり [1]、パーライトと TiO₂ 複合体において Ti の 4 配位構造が得られたサンプルについて Si の局所構造解析を行ったが Si の局所構造の変化は見られなかった。そこで、Ti イオンがパーライト中の Al₂O₃ のサイトに置換している可能性を考え、XAFS 測定により Al の局

所構造解析を行った。

実験: 各種 TiO₂ 複合化試料は下記の手順で合成した。

- 1) パーライト、パーライトから合成したゼオライト、ゼオライト試薬に塩化チタン IV 溶液を TiO₂ 生成量が 1wt% となるように混合。
- 2) 大気下で 500°C、3 時間熱処理を行い TiO₂ 複合体を作製。

XAFS 測定は、立命館大学 SR センター BL-10 にて、Al の K 吸収端 XANES 測定を行った。分光結晶は KTP(011) を用い、測定モードは蛍光法 (PFY) と電子収量 (CEY) で測定した。また、Ti の K 吸収端 XANES 測定はあいちシンクロトロン光センター BL5S1 で測定した。

結果、および、考察: Fig. 1 に Ti K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。参照サンプルである TiO₂ (ルチル)、TiO₂ (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 TiO₂ 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-TiO₂複合体、パーライトから合成したゼオライト LTA-TiO₂複合体、ゼオライト LTA 試薬-TiO₂複合体では pre-edge ピークが TiO₂ (ルチル)、TiO₂ (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 TiO₂ は 4 配位の構造を得る可能性が示唆された。

Fig. 2 に Al K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。パーライトとパーライト-TiO₂複合体では、1570eV 付近のショルダー形状に差が見られた。また、パーライトから合成したゼオライト LTA とその TiO₂複合体、ゼオライト LTA 試薬とその TiO₂複合体についても、1570eV 付近のスペクトル形状に大きな差が見られており、Al の局所構造に変化が生じたものと考えられる。

パーライト中の Al₂O₃ は秩序構造を有していないため、Ti イオンの置換が起こりにくいが、ゼオライトとなり、Si-O-Al の秩序構造を有することで Ti イオンの置換が起こりやすくなるため、Al の局所構造の変化がゼオライトで顕著に現れたものと考えられる。

文献

[1] Masaya Matsuoka and Masakazu Anpo, "Local structures, excited states, and photocatalytic reactivities of highly dispersed catalysts constructed within zeolites", Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Vol.3, No.2, pp.225-252(2003).

[2] Francois Fargen, Gordon E. Brown Jr., and John J. Rehr, Geochimica et Cosmochimica Acta, vol.60, No.16, pp.3023-3038(1996)

論文・学会等発表 (予定)

[1] M. Kasai, M. Togo, A. Nakahira,
The Ceramic Society of Japan The 29th
Fall Meeting

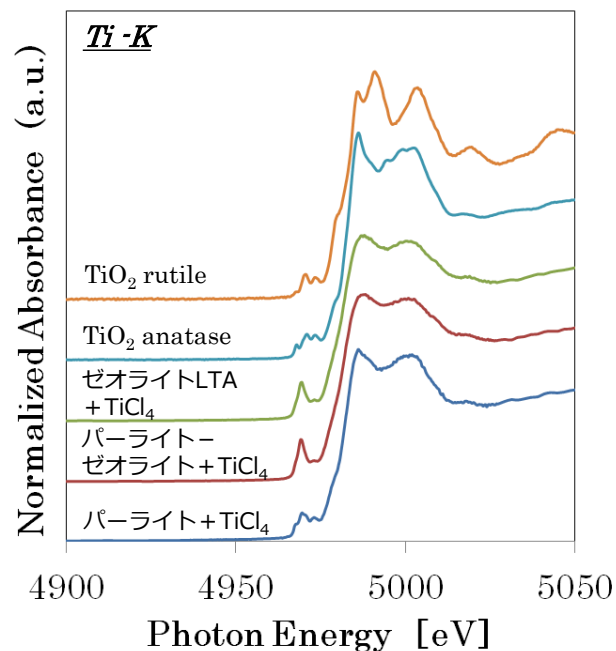


Fig. 1. Observed Ti K-edge XANES spectra

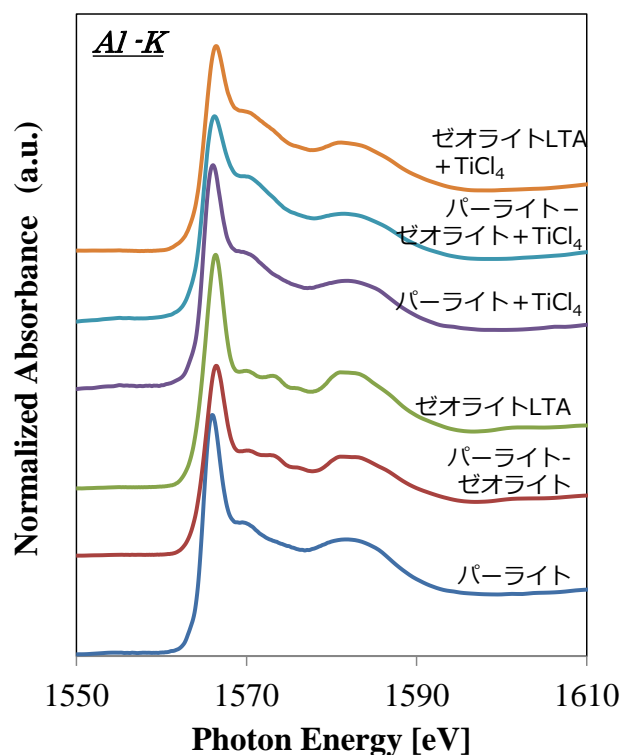


Fig. 2. Observed Al K-edge XANES Spectra