

(様式第5号)

XAFS法を用いたパーライト（真珠岩発泡体）-ゼオライトに吸着したNi, Znの局所構造解析による吸着反応場の解析
Analysis of the adsorption reaction site by local structural analysis of adsorbed Ni and Zn on the perlite - zeolite 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）

化学吸着能を持たないパーライト(真珠岩発泡体)の表面に、水熱処理を用いてゼオライトを合成した(パーライト-ゼオライト)。そのパーライト-ゼオライトはNiやZnの吸着能を有しており、吸着・イオン交換反応場の解析のため、パーライト-ゼオライトに吸着させたNiやZnの局所構造についてXAFS測定を利用して調査した。結果、パーライト-ゼオライトには表面に析出したLTA型ゼオライト以外にも吸着サイトが発現している可能性が示唆された。

(English)

We have synthesized a zeolite on the surface of the perlite having no chemical adsorption capacity by hydrothermal synthesis. The perlite - zeolite has a heavy metal adsorption capacity such as Ni and Zn. Therefore, for analysis of adsorption or ion-exchange reaction field of the perlite-zeolite was investigated using XAFS measurement for local structure of Ni and Zn adsorbed on the perlite-zeolite. As a result, it is considered that the perlite-zeolites are adsorption sites other than the LTA type zeolite deposited on the perlite surface.

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。組成は、 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ で全組成の90%程度を占める物質である。

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。また、発泡させたパーライトを粉砕し、鱗片状の粒子形状にすることでろ過助剤としても用いられている。

しかしながら、パーライトのイオン交換能は低く、水質浄化、土壌浄化用の資材には成り得ていな

い。そこで、パーライトの一部（細孔内や表面）にゼオライトを合成させることにより、パーライトの特性を持ちながら選択的イオン交換能を持つ環境浄化用資材になりえると考え、JST 研究成果最適展開支援プログラム ハイリスク挑戦タイプ（復興促進型）の平成 25 年度採択課題（課題番号：H25 郡Ⅱ-466：パーライトの機能化プロセスの開発と環境浄化応用）において研究を進め、且つ現在、JST A-STEP シーズ顕在化タイプ平成 27 年度採択課題（課題番号：AS2711908T：表面修飾高機能パーライトを用いた環境浄化事業の検討）として研究を継続している。

その結果、水熱合成法を用いることでパーライトの表面にゼオライトを析出させることに成功し、選択的イオン交換能を持つ過助剤を開発することが出来た¹⁾。析出したゼオライトは LTA 型のゼオライトであり、多種の金属イオンの吸着、イオン交換が可能であることが知られている。実際、汚染水を用い、重金属イオンの吸着能を試験した結果、高い重金属の吸着・イオン交換能を有している結果となった。

高い吸着能が発現した要因としては、パーライト-ゼオライトはパーライトの一部をゼオライト化したものであり、パーライト表面に析出したゼオライトにおける吸着・イオン交換の反応場の他に、水熱処理によりパーライトとして残存している部分の表面改質も進み、何らかの吸着・イオン交換の反応場が形成されたのではないかと考えた。これらの反応場の解明が進めば、更なる吸着・イオン交換能の向上の指針になると考え、高機能パーライトが重金属（今回は、Ni と Zn）を吸着した際の Ni および Zn の局所構造解析から、それらの吸着反応場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Ni-K端 (8.3keV) とZn-K端 (9.6keV) として透過法と蛍光法により測定を行った。

測定試料は、パーライトの表面を一部ゼオライト化させたパーライト-ゼオライトとLTA型ゼオライト試薬(東ソー製、粉末)と、パーライトを1M NaOH溶液中でゼオライト合成時間と同等の時間で反応させた、アルカリ処理パーライトを試料とした。これら試料を650ppmのNi溶液、Zn溶液20mlに各吸着剤試料を0.5g添加し、室温下で24時間浸透させイオン交換を行った。その後、ろ過、洗浄により吸着剤試料を回収し、乾燥させたサンプルをXAFS測定用の試料とした。

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 Ni を吸着させた試料の Ni-K 端 XANES スペクトルを示す。パーライト-ゼオライトやゼオライト試薬、アルカリ処理パーライトに対し、Ni イオンは 2 価の状態では吸着されていることが明らかとなった。また、8350eV から 8375eV 間のスペクトルにおいて、アルカリ処理パーライトにはピークが観察され、パーライト-ゼオライトにおいても、小さなピークが観察され、ゼオライト試薬との差が得られた。このことから、パーライト-ゼオライトに吸着された Ni イオンはパーライトの表面に合成された LTA 型ゼオライトだけに吸着するのでは無く、ゼオライト合成時に処理されたパーライトの表面にも吸着サイトが得られている可能性が示唆された。また、アルカリ処理パーライトのスペクトルは Ni(OH)₂ のスペクトル形状と似た形状をしており、パーライトの表面に Ni(OH)₂ の構造に近い形で吸着されていると予想される。

Fig.2 に Ni-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。Ni 原子の第 1 近接原子は O となり、すべての Ni 吸着サンプルとリファレンス試料である、Ni(OH)₂、NiO と一致した。第 2 近接 (Ni-Ni) については、アルカリ処理パーライトで確認され、パーライト-ゼオライト、LTA 型ゼオライトの順にピーク値は低下している。この第 2 近接のピークは Ni(OH)₂ の第 2 近接ピークと一致しており、アルカリ処理パーライトに吸着した Ni イオンは Ni(OH)₂ に近い構造を有しており、また、パーライト-ゼオライトにも同様の構造で Ni イオンが存在する可能性が示唆された。

Fig.3 に Zn を吸着させた試料の Zn-K 端 XANES スペクトルを示す。パーライト-ゼオライト、LTA 型ゼオライトのスペクトルは Zn₂SiO₄ のスペクトル形状と似ており、Zn の局所構造は Zn₂SiO₄ の構造に近い状態であることが考えられ、Zn イオンは 1 価の状態では吸着されている可能性が示唆された。また、アルカリ処理パーライトは ZnSO₄ のスペクトルと似た形状をしており、Zn イオンは 2 価の状態では吸着されていると考えられる。また、パーライト-ゼオライトにも、9665eV 付近のスペクトルにショルダーが見られており、アルカリ処理パーライトと同様の Zn の局所構造を有する可能性が示唆され、パーライト-ゼオライトには LTA 型ゼオライトによる吸着サイトと、パーライトの表面改質による吸着サイトが存在することが考えられる。

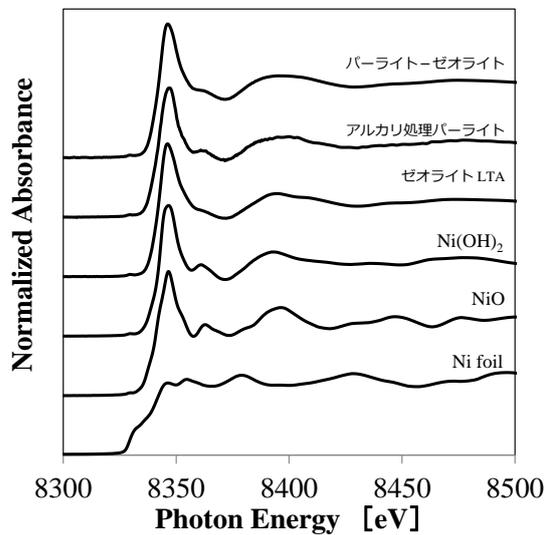


Fig.1 合成した試料の Ni-K 端 XANES スペクトル

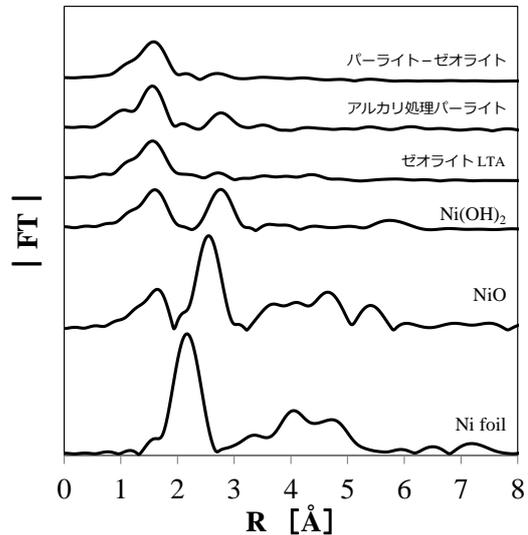


Fig.2 合成した試料の Ni-K 端 動径分布関数

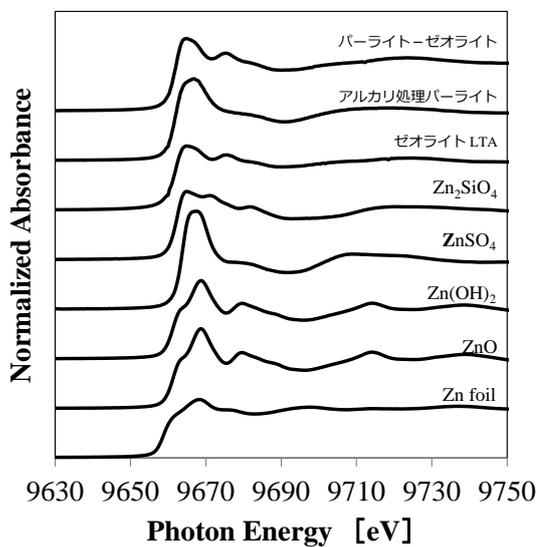
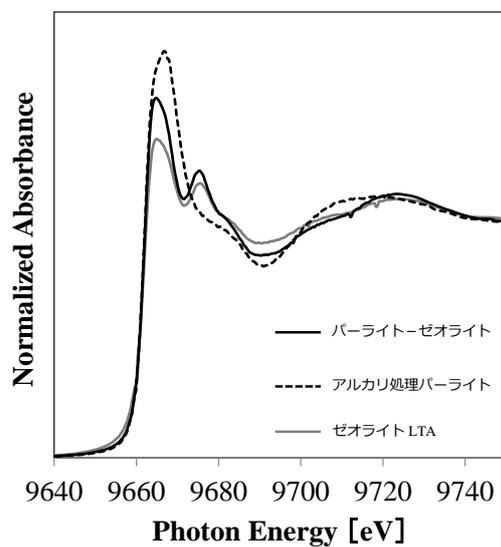


Fig.3 合成した試料の Zn-K 端 XANES スペクトル



5. 今後の課題

実際の環境浄化を見据え、重金属混合溶液系での吸着サンプルを作製し、多種の重金属が吸着した際の吸着状態に変化が見られるか今後調査する予定である。

6. 参考文献

- 1) 笠井誠 他、公益社団法人日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム 講演予稿集(2015).

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、ゼオライト、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） |