

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：37-2406035T

BL 番号：BL07

(様式第 5 号)

XAFS を用いた無機イオン交換体の放射性金属イオン 除去機構の解明

XAFS study on removal mechanism of radioactive metal cations in inorganic ion exchangers

後藤 知代, 近藤 吉史, 雨宮 佑馬

Tomoyo Goto, Yoshifumi Kondo, Yuma Amemiya

大阪大学産業科学研究所, 大阪大学高等共創研究院

SANKEN, Osaka University,

and Institute for Advanced Co-Creation Studies, Osaka 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）

ナノ繊維状結晶が二次元シート構造を形成した海苔様チタン酸ナトリウム構造体（SST）に対するパラジウム担持状態について、BL07 での XANES および EXAFS 分析により解析した。熱処理時の雰囲気条件を比較した結果、Air 雰囲気では 2 価の酸化パラジウムの状態となる一方、H₂還元雰囲気では 0 価の金属状態となり、両者とも温度が高いほど粒子が粗大化する傾向が示唆された。

(English)

The chemical states of palladium species on seaweed-like sodium titanates (SST), which has sheet structure composed of nanofibers, were investigated by Pd K-edge XAFS measurements at BL07. Comparison of the atmospheric conditions during heat treatment showed that the palladium species in the SSTs changed to the divalent palladium oxide state in the air atmosphere and to the zerovalent metallic state in the H₂ reducing atmosphere. In both cases, it was suggested that the particle size increased with increasing calcination temperature.

2. 背景と目的

水質汚染に起因する汚染物質の捕捉・除去は持続可能な水資源の利用において必要不可欠であり、低コスト・高効率な水浄化技術やその材料開発、その後の汚染物質の不動態化、さらには吸着材のリユース技術の構築が求められる。

申請者らは、層状チタン酸塩ナノファイバーが二次元的に集積したナノシート構造体の無機イオン交換体（SST）を開発し、放射性物質や重金属を想定した二価陽イオンに対する高い収着量と選択性を報告している^{1,2)}。さらに最近、不純物処理後のリユースのみならず、捕捉除去物質を活かした光触媒材料へのアップサイクルの研究を進めている。光触媒利用においては、除去物質のアップサイクル処理条件の明確化と助触媒として担持した金属種の状態について知る必要がある。しかしながら、これらの金属元素の配位環境に関する情報は非晶質性などの点から、通常の実験室レベルの X 線回折法では取得することは困難である。そこで本申請課題では、チタン酸化物中の捕捉元素の周囲環境および担持貴金属（Pd）の状態を SAGA-LS の BL07 で XAFS 測定により調べた。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

層状チタン酸ナトリウム（SST）は既報を基に調製した。硫酸チタン水溶液を水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液に加え、200 °Cで水熱合成を行った。得られた生成物を蒸留水で洗浄、凍結乾燥することによって、SST粉末を得た。続いて、SST粉末を、テトラアンミン Pd（II）塩化物水溶液に加えて25 °Cで1日間振盪し、SST構造中へPd²⁺を導入した。イオン交換後の試料はPdSSTと表記する。その後、PdSSTを任意の温度で空気雰囲気および水素還元雰囲気により熱処理して、SSTに導入したPdの存在状態を調査した。以下、熱処理後試料は処理温度*T*を記載したPdSST_*T*と試料名を記載する。試料作製の一連の流れをFig. 1に示す。

その後、種々のPdSST試料を任意の割合で窒化ホウ素粉末と混合して希釈したペレット成型体を作製し、フィルム中へ真空封入してXAFS測定用サンプルを調製した。これらのペレット試料を、BL07において透過法によるQXAFSによるPd K-edge XAFSを測定した。

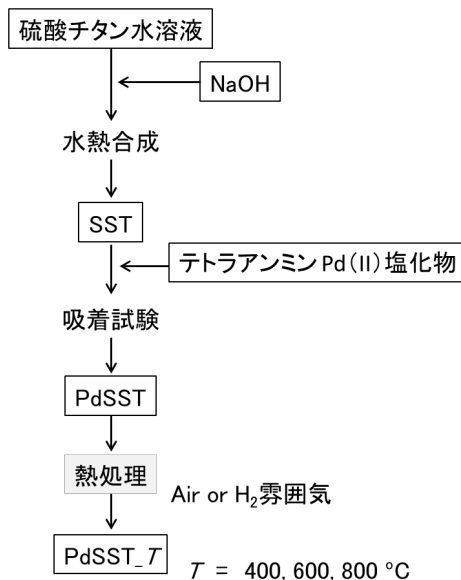


Fig. 1 Experimental procedure

4. 実験結果と考察

Air 雰囲気およびH₂還元雰囲気で熱処理した試料に対してPd K-edge XAFS測定を行い、得られたFT-EXAFSスペクトルをFig. 2に示す。熱処理前のPdSSTは、第一配位圏のみのピークを示しておりイオン状態でSSTの層間に導入されていると考えられる。Air 雰囲気下での熱処理においては、600 °Cより高い処理温度では、酸化パラジウムのPd-Pdに由来する第二配位圏のピークが出現し、焼成温度の増加とともにピーク強度の増大が認められた（Fig. 2a）。一方、H₂還元雰囲気下での熱処理条件では、400 °Cの焼成温度から第二配位圏のPd-Pd結合が出現し、ピーク強度は焼成温度の増加とともに増大する傾向を示し、パラジウムナノ粒子の粒子径の増大が示唆された（Fig. 2b）。これらの結果は、研究室における走査電子顕微鏡（SEM）観察の結果とも一致し、熱処理雰囲気により担持するPd状態の変化が明らかとなった。

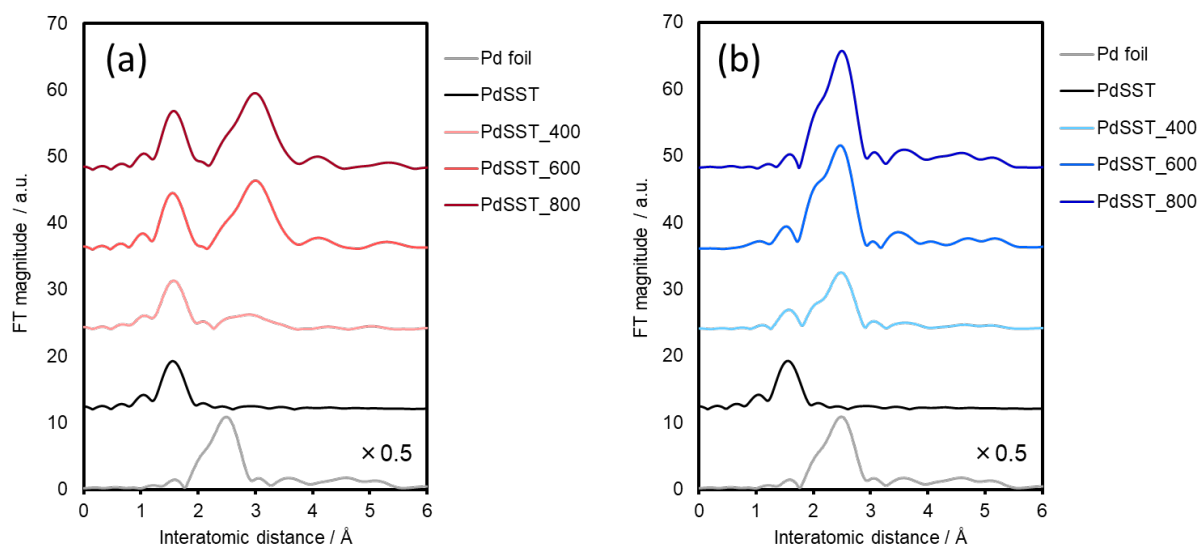


Fig. 2 Pd K-edge FT-EXAFS spectra of samples after the heat treatment in (a) Air and (b) H₂ condition.

5. 今後の課題

今回のトライアル実験により、SST へ導入した貴金属の状態変化について Pd を対象物質として評価することができた。今後、得られた FT-EXAFS スペクトルのカーブフィッティング等を実施し、Pd 種の周囲環境のより詳細な解析を進める。光触媒性能の高機能化のためには、金属種の電子状態や配位環境を制御するための最適な処理条件の明確化が必要である。そのため、XAFS 測定から得られるデータから金属種の詳細な配位環境を把握し、性能と構造との関係を調べることで実験条件の最適化を進める。

6. 参考文献

- 1) Y. Kondo, T. Goto, T. Sekino, *RSC Adv.*, 11, 18676–18684 (2021).
- 2) Y. Kondo, T. Goto, T. Sekino, *RSC Adv.*, 10, 41032–41040 (2020).

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）

- 1) Y. Kondo, T. Goto, T. Sekino, *RSC Adv.*, 11, 18676–18684 (2021).
- 2) Y. Kondo, T. Goto, T. Sekino, *RSC Adv.*, 10, 41032–41040 (2020).
- 3) 後藤 知代, 近藤 吉史, 関野 徹, 特許第 7462930 号, シート状イオン交換体及びその製造方法

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）

チタン酸ナトリウム、イオン交換体、光触媒

9. 研究成果公開について

トライアル利用のため該当なし