

パーライト-ゼオライトに吸着した Cs の局所構造解析による吸着・イオン交換反応場の解析

Analysis of the Adsorption and Ion Exchange Reaction Site by Local Structure Analysis of Adsorbed Cs on the Perlite - Zeolite

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

^a三井金属鉱業(株), ^b大阪府立大学,
^c東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター
^aMitsui Mining & Smelting Co., Ltd., ^bOsaka Prefecture University,
^cTohoku University, IMR, Kansai Center

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 LTA 型ゼオライトを合成した。そのゼオライト化パーライトはカチオン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、ゼオライト化パーライトに吸着させた Cs の局所構造について XAFS 測定を行い調査した。結果、Cs は 1 価の状態に吸着しており、ゼオライト化パーライトのパーライト表面に析出した 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。その結合状態を解析するため EXAFS スペクトルを測定したが、Cs 吸着量が微量のためと多電子励起の影響もあり良好なスペクトルを得ることができなかった。

キーワード： パーライト、ゼオライト、セシウム、吸着、XAFS

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白色の粉体であり、 SiO_2 , Al_2O_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研究を進めてきた。

これまでの研究で、水熱合成法を用いることでパーライト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ろ過助剤を開発することが出来た[1]。また、ゼオライト化パーライトに吸着させた Cd や Cu の局所構造について XAFS 測定を利用して調査した結果(課題番号 2015A1992)、ゼオライト化パー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[2]。

そこで今回、吸着対象物質をセシウムとして、ゼオライト化パーライトとゼオライト試薬との吸着・イオン交換反応場の違いの有無を明らかにすることを目的とし XAFS 測定を実施した。

実験：

実験試料

パーライトを 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に加え、そこに $\text{Si}/\text{Al}=1.0$ となるようにアルミン酸ナトリウムを加えた。その後、オートクレーブ容器に封入し 55°C、72 時間の水熱処理を行うことでパーライトの表面に LTA 型ゼオライトが析出したゼオライト化パーライトを得た。また、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液にパーライトを加え、室温下で 72 時間の反応を行ったものをアルカリ処理パーライトとした。ゼオライト化パーライト、アルカリ処理パーライト、ゼオライト試薬(東ソー製、粉末)をそれぞれ 375 mg、650 ppm の CsCl 溶液 150ml に 24 時間浸漬した後、

ろ過・洗浄・回収・乾燥した粉体を試料とした。

実験条件

実験は、SPring-8 の硬 X 線 XAFS 測定用のビームライン(BL14B)を用い、蛍光法により Cs の K 殻吸収端の測定を行った。検出器は、19 素子半導体検出器を使用した。Cs の K 殻吸収端は 35.984 keV であるため、35.6~37.0 keV の範囲で測定を行った。

結果および考察：

合成されたゼオライト化パーライトは、パーライトの表面のおよそ 50%程度に LTA 型ゼオライトが析出していた。また、アルカリ処理パーライトは表面形態の大きな変化は見られず、XRD の測定結果も処理前後で変化は見られず非晶質由来のハローピークが得られた。

また、吸着試験の結果、ゼオライト化パーライトには 0.54 mmol/g(吸着剤)、アルカリ処理パーライトには 0.36 mmol/g(吸着剤)、ゼオライト試薬には 1.20 mmol/g(吸着剤)の Cs が吸着された。

これらの Cs 吸着サンプルと参照試料(Cs_2CO_3 , CsNO_3)の Cs の K 吸収端 XANES スペクトルを Fig.1 に示す。LTA 型ゼオライト試薬と表面ゼオライト化パーライトの処理途中過程のパーライトのアルカリ処理品とで吸着させた Cs の K 吸収端の XANES スペクトルにおいて 36015 eV 付近のスペクトルに差が見られ、アルカリ処理によりパーライトの表面が活性化され、ゼオライト以外にも Cs の吸着サイトが発現する可能性が示唆される結果が得られた。

また、その結合状態を解析するため EXAFS スペクトルを測定したが、Cs 吸着量が微量のためと多電子励起の影響もあり良好なスペクトルを得ることができなかった。

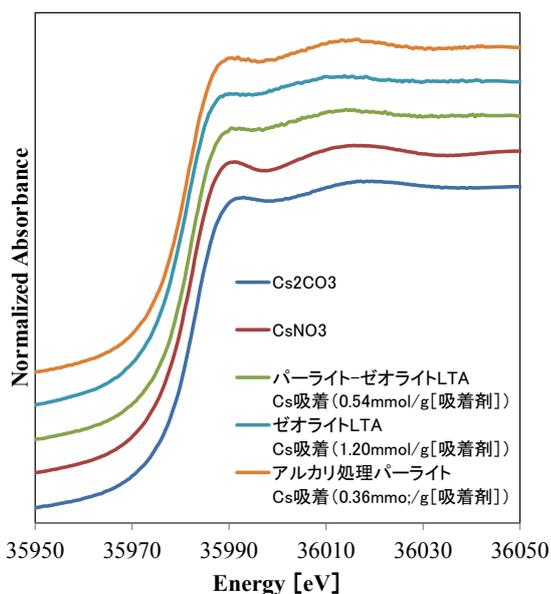


Fig.1. Cs K-edge spectra of perlite-zeolite and zeolite reagent.

今後の課題：

Cs の K 吸収端の測定では多電子励起の影響を受けるため、Cs の L 吸収端での XAFS 測定を行い、Cs の表面ゼオライト化パーライト、パーライト試薬への吸着状態の差異について引き続き検討を行う予定である。

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)。
- [2] 笠井誠 他、平成 27 年度 産業新分野支援課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2015A), 2015A1992。