

パーライト-ゼオライトに吸着した Cd, Cu 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 Cd and Cu on the Perlite - Zeolite

笠井 誠^{a,c}, 神谷 昌岳^b, 近藤 充記^b, 東郷 政一^c, 中平 敦^{c,d}
Makoto Kasai^{a,c}, Masataka Kamitani^b, Mitsunori Kondo^b, Masakazu Togo^c, Atsushi Nakahira^{c,d}

^a三井金属鉱業(株), ^b(株)マキノ, ^c大阪府立大学,
^d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., ^bMakino Corporation, ^cOsaka Prefecture University,
^dTohoku 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、水熱処理を用いてゼオライトを合成した。そのゼオライト表面修飾パーライトは Cd や Cu 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、ゼオライト表面修飾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、ゼオライト表面修飾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。

キーワード： パーライト、ゼオライト、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る。組成は SiO₂、I₂O₃ 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、パーライトの一部分(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。

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ろ過助剤を開発することが出来た[1]。パーライトの表面に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。

実際の汚染水を用い、重金属イオンの吸着能を試験した結果、表面ゼオライト化パーライトは参照試料として用いた LTA 型ゼオライト試薬よりも高い吸着・イオン交換能を有している結果が得られた。表面ゼオライト化パー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、吸着材量を同量として試験を行っていることを考えれば、LTA 型ゼオライト試薬での吸着・イオン交換量が多くなると予想されたが、逆の結果となっており、高機能パーライトには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。ゼオライト化パーライトとゼオライトに吸着させた Cd や Cu の周囲の局所構造を調査するため XAFS 測定を実施した。

実験：

実験試料

パーライトの表面を一部ゼオライト化させたゼオライト化パーライトとゼオライト試薬(東ソー製、粉末)を、650 ppm の Cd, Cu 溶液に 24 時間浸漬した後、ろ過により回収・乾燥させた粉体

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(BL14B2)を用い、蛍光法によりCdのK殻吸収端、Cu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。Cdの吸収端は26.7 keVであるため、26.3~28.2 keVの範囲で、Cuの吸収端は8.9 keVであるため、8.6~10.5 keVの範囲で測定を行った。

結果および考察：

Fig.1にCuを吸着させたゼオライト化パーライトと参照試料(CuO, CuO₂, Cu(OH)₂)のCuのK吸収端XANESスペクトルを示す。ゼオライト化パーライトやゼオライト試薬に対しCuイオンは1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、9000 eVから9030 eV間のスペクトルにおいてゼオライト化パーライトとLTA型ゼオライト試薬とで差が確認され、ゼオライト化パーライトに吸着されたCu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なく、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発現している可能性が示唆された。

Fig.2にCdを吸着させたゼオライト化パーライトと参照試料(Cd(OH)₂)のCdのK吸収端XANESスペクトルを示す。ゼオライト化パーライトやゼオライト試薬に対しCd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、26730 eVから26750 eV間のスペクトルにおいてゼオライト化パーライトとLTA型ゼオライト試薬とで差が確認され、Cuイオン吸着と同様にゼオライト合成時に処理されたパーライトの表面に発現した吸着サイトに吸着される可能性が示唆された。

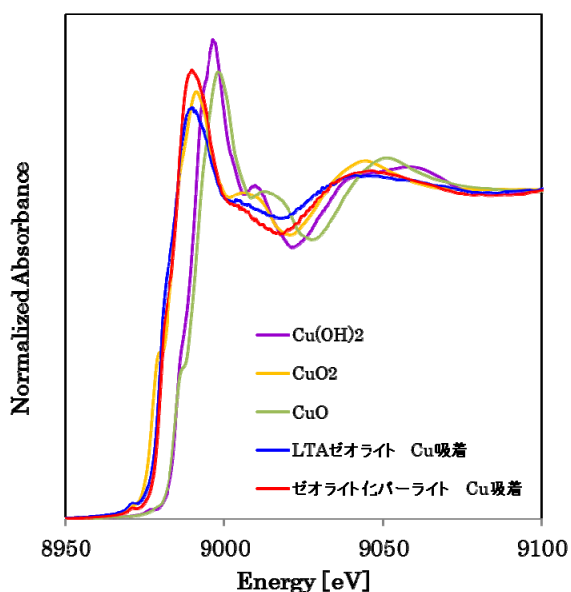


Fig.1. Cu K-edge spectra of perlite-zeolite and zeolite reagent.

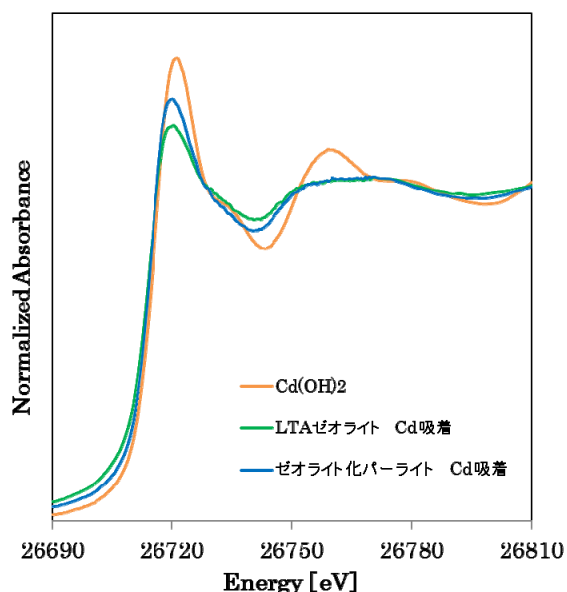


Fig.2. Cd K-edge spectra of perlite-zeolite and zeolite reagent.

今後の課題：

Cu, Cd以外の他の重金属イオンでの吸着における局所構造の解析を行うとともに、多種重金属イオンが共存した系で重金属を吸着させた際のゼオライト化パーライトとゼオライトとの局所構造の違いを明らかにすることが必要であると考えている。また、放射性元素の吸着材としての適用を検討するにあたり、セシウムイオン吸着における局所構造の解析を行う予定である。

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).