

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
吸着反応場の解析
Analysis of the Adsorption 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
^a Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd., ^b Osaka Prefecture University,
^c Tohoku 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、Cs の吸着能を有していることを確認した。その吸着・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 Cs-L_{III}吸収端の XAFS 測定を行い調査した。結果、Cs の吸着サイトは、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、パーライト表面が改質され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、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、SiO₂, Al₂O₃ 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]。これまでゼオライト化パーライトに吸着した Cs の局所構造を XAFS 測定により調査した結果(課題番号:2015B1595)、ゼオライト化パーライトのパーライト表面に析出した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が、多電子励起の影響も有り良好なスペクトルが得られなかった[2]。そこで今回、Cs の L_{III}吸収端での測定を行うことで吸着反応場の違いを明らかにすることを目的として 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 Si/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)それぞれ 375 mg を 650 ppm の CsCl 溶液 150 ml 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。XAFS 測定は、それぞれ所定量の試料と BN を

混合させ、1軸加圧成形によりペレット状（ $\phi 7\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ）に加工したもので測定を行った。

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、透過法によりCsの L_{III} 吸収端の測定を行った。Csの L_{III} 吸収端は5.01 keVであるため、4.86~5.36 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、パーライトの表面にLTA型ゼオライトの析出が確認された。LTA型ゼオライトはパーライト表面のおよそ50%程度に析出していた。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の測定結果も非晶質由来のハローピークを示し、アルカリ処理前のパーライトとの差は観察されなかった。

各試料に対するCsCl溶液の吸着試験の結果、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吸着試料と参照資料（ Cs_2CO_3 、 CsNO_3 ）のCsの L_{III} 吸収端XANESスペクトルをFig.1に示す。ゼオライト化パーライトに吸着させたCsの5022 eVから5035 eV付近のスペクトル形状が、ゼオライトLTA試薬とアルカリ処理パーライトに吸着させたCsのスペクトルそれぞれの特徴を持ったスペクトルが得られた。従い、ゼオライト化パーライトのCs吸着サイトはパーライト表面に析出したゼオライトだけでなく、アルカリ処理によるパーライト表面の活性化の結果生じた吸着サイトも存在する可能性が示唆される結果が得られた。

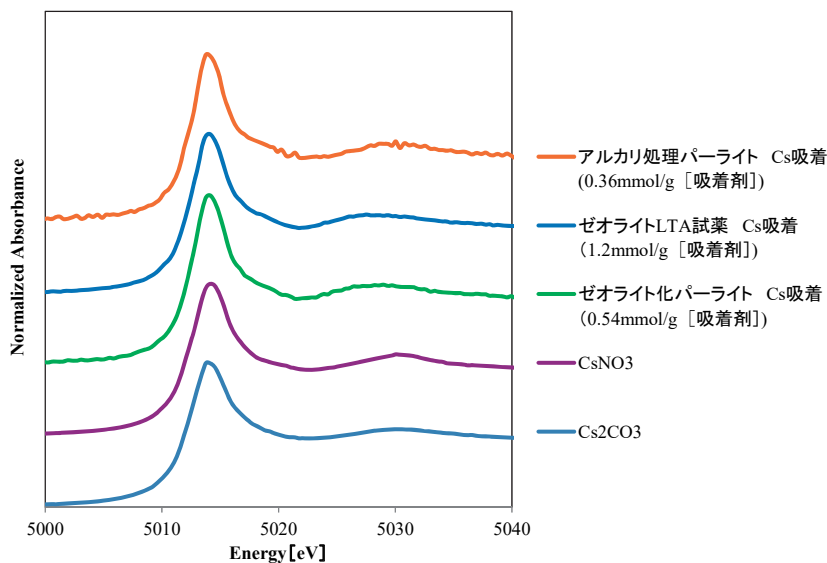


Fig.1 Cs L_{III} - edge spectra of perlite-zeolite and zeolite reagent.

今後の課題：

パーライト、アルカリ処理パーライト、ゼオライト化パーライトの ^{29}Si -NMRや ^{27}Al -NMR測定によりSi、Alの化学結合状態変化からゼオライト化パーライトの生成過程と吸着サイトの構造を検討する予定である。

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、SPring-8産業利用報告書、課題番号2015B1595（2015）