

Mn 系酸化物による Cd および Zn 除去機構の EXAFS 解析 EXAFS Analysis for Removal Mechanism of Cd and Zn by Mn-based Oxides

所 千晴^a, 川上 智^b, 加藤 達也^a, 高橋 一将^a, 門倉 正和^a
Chiharu Tokoro^a, Satoshi Kawakami^b, Tatsuya Kato^a, Kazumasa Takahashi^a,
Masakazu Kadokura^a

^a早稲田大学, ^bDOWA ホールディングス(株)
^aWaseda University, ^bDOWA HOLDINGS CO. LTD.

本研究は δ -MnO₂ を用いた共沈法による Cd 除去機構解明を目的として、Mn K 端および Cd K 端からの XAFS 分析を実施した。測定には Cd/Mn モル比が異なる条件で共沈実験後に得られた沈殿および比較のために吸着実験後に得られた沈殿を供した。測定結果から、共沈実験後に得られた沈殿は Cd/Mn モル比が大きくなるにつれて、中心の Mn と各元素の原子間距離が広がっていた。そのため、共沈法では Cd/Mn モル比が大きくなるにつれて Cd が δ -MnO₂ の構造に入り込むことによって除去されていることが確認された。

キーワード： 廃水処理, 環境修復, 環境負荷低減技術, 吸着材

背景と研究目的：

鉱山廃水や工業廃水、汚染土壌中には種々の無機有害元素が認められ、様々な特性を有する酸化物や水酸化物、複水酸化物などを用いて吸着除去や固定化されている。その中でも δ -MnO₂ は Cd に対して高い除去能を発現することが知られているが、その除去機構は明らかにされていない。あいちシンクロトロンにて δ -MnO₂ による Cd 除去機構解明のために XAFS 分析を試みたが、緻密な EXAFS スペクトルを得る事が困難であり、XANES 解析のみでは除去機構解明には至らなかった [1-2]。

実験：

本研究で測定に供した試料を表 1 に示す。なお、表中の ad は吸着法(adsorption), co は共沈法(co-precipitation)を示している。なお、あいちシンクロトロンにて測定を行った際には、ビームライン BL5S1 を用いて Mn K 端からの測定を実施した。

測定は各試料のそれぞれ Mn K 端, Cd K 端について SPring-8 の BL14B2 にて実施した。試料中の Mn・Cd 濃度が十分高いため全て透過法にて測定を実施した。なお、Mn K 端ではモノクロ結晶面方位を Si(111)面, Cd K 端では Si(311)面として測定を実施した。

表 1. 測定試料一覧

試料名	特徴(製法, 組成)
ad Cd/Mn = 0.125	吸着法・Cd/Mn モル比 0.125・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 20%程度・Cd 含有濃度 1 wt%程度
ad Cd/Mn = 0.2	吸着法・Cd/Mn モル比 0.2・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 18%程度・Cd 含有濃度 2 wt%程度
ad Cd/Mn = 1.0	吸着法・Cd/Mn モル比 1.0・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 15%程度・Cd 含有濃度 5 wt%程度
co Cd/Mn = 0.125	共沈法・Cd/Mn モル比 0.125・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 20%程度・Cd 含有濃度 1 wt%程度
co Cd/Mn = 0.2	共沈法・Cd/Mn モル比 0.2・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 18%程度・Cd 含有濃度 2 wt%程度
co Cd/Mn = 1.0	共沈法・Cd/Mn モル比 1.0・pH6 の条件下で作成した沈殿を凍結乾燥させた粉末, Mn 含有濃度 15%程度・Cd 含有濃度 5 wt%程度

結果および考察：

1. Mn K 端および Cd K 端からの XAFS スペクトル

図 1 に Mn K 端および Cd K 端から測定した各試料の XAFS スペクトルを示す。図 1 から, Cd/Mn モル比を変化させた場合でも, Mn K 端および Cd K 端の XAFS スペクトルに大きな違いは見られなかった。そのため, XANES 解析では共沈法による δ -MnO₂ を用いた Cd 除去機構解明は困難であるため, EXAFS 解析を実施した。

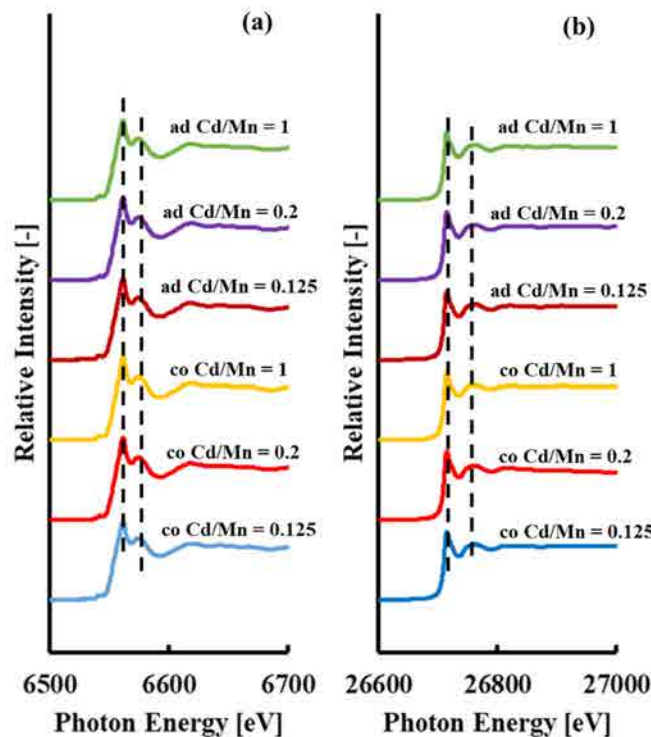


図 1. (a) Mn K 端, および (b) Cd K 端からの XAFS スペクトル

2. Mn K 端からの EXAFS 解析

図 2 に Mn K 端からの k^3 重み付き関数と動径構造関数を用いた EXAFS フィッティングの結果を示す。また, EXAFS フィッティングから得られた配位数 (Coordination Number; CN), 原子間距離 (R), Debye-Waller 因子 (δ^2), 相関係数 (R) および吸収端位置の補正項 (ΔE_0) を表 2 に示す。なお, 表 2 中の Mn-O₁ は中心の Mn と第一近接 O との結合, Mn-Mn は中心の Mn と第一近接 Mn と

の結合および Mn-O₂ は中心の Mn と第二近接 O との結合を表している。

図 2 より EXAFS フィッティングから得られたスペクトルは、 k^3 重み付き関数および動径構造関数の解析範囲 (Distance = 1~4) において試料のスペクトルを良好に再現出来ていることが確認された。そのため、表 2 に示す EXAFS フィッティングから得られた値は有意な値であると言える。表 2 より、吸着法で作成した試料は Cd/Mn モル比が上昇しても原子間距離に変化は見られないが、共沈法で作成した試料は Cd/Mn モル比が上昇するにつれて原子間距離が広がることを確認された。そのため、共沈法では Cd/Mn モル比が上昇するにつれて δ -MnO₂ の構造の中に Cd が入り込んでいると言える。すなわち、Cd が δ -MnO₂ の構造の中に取り込まれることで、 δ -MnO₂ の各結合間距離が引き延ばされたため、表 2 に示すように中心の Mn と各原子間の距離が広がったと考えられる。

表 2. EXAFS フィッティングから得られた配位数(CN), 原子間距離(R), Debye-Waller 因子(δ^2), 相関係数(R)および吸収端位置の補正項(ΔE_0)

試料名	Mn-O ₁			Mn-Mn			Mn-O ₂			ΔE_0	R
	CN	R [Å]	δ^2 [Å ²]	CN	R [Å]	δ^2 [Å ²]	CN	R [Å]	δ^2 [Å ²]		
ad Cd/Mn = 0.125	6.3	1.892	0.0042	3.8	2.880	0.054	5.5	3.451	0.0012	-1.00	0.015
ad Cd/Mn = 0.2	6.2	1.895	0.0041	4.2	2.882	0.058	5.6	3.453	0.007	-8.00	0.017
ad Cd/Mn = 1.0	6.0	1.895	0.0040	4.0	2.883	0.059	5.7	3.453	0.0011	-8.2	0.015
co Cd/Mn = 0.125	5.8	1.793	0.0027	3.4	2.965	0.0174	6.5	3.441	0.0548	-5.5	0.015
co Cd/Mn = 0.2	6.7	1.793	0.0028	3.4	2.965	0.0187	6.0	3.441	0.0585	-8.2	0.016
co Cd/Mn = 1.0	6.2	1.787	0.0030	3.2	2.959	0.0215	5.2	3.436	0.0506	-0.90	0.016

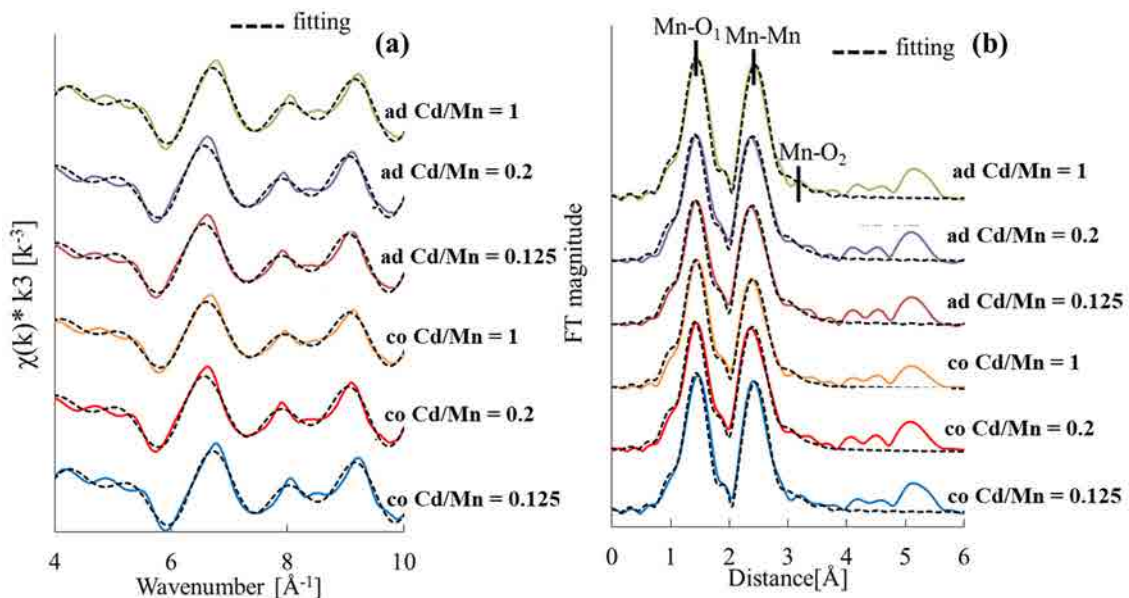


図 2. Mn K 端からの (a) k^3 重み付き関数, および (b) 動径分布関数を用いた EXAFS フィッティング; 解析範囲 Distance (R) = 1 - 4 [Å], Mn-O₁: 中心の Mn と第一近接 O との結合, 中心の Mn-Mn: Mn と第一近接 Mn との結合, Mn-O₂: 中心の Mn と第二近接 O との結合

結言：

δ -MnO₂ を用いた共沈法による Cd 除去機構解明を目的として、Mn K 端および Cd K 端からの XAFS 分析を実施した。得られた XAFS スペクトルから、XANES 解析では試料ごとに大きな差は見られなかったが、EXAFS 解析の結果、共沈法では Cd/Mn モル比が上昇するにつれて Cd が δ -MnO₂ の構造に取り込まれることによって除去されていることが確認された。

参考文献：

- [1] 所 千晴 他, 2015 年度 公共等利用 成果報告書, 201506022.
- [2] 所 千晴 他, 2016 年度 公共等利用 成果報告書, 201602029.