

Rietveld法による分子篩効果がモルデナイトの細孔構造変化に及ぼす影響 Structure investigation of mordenite induced by molecular sieve using the Rietveld method

菅野 音和^{1*}
SUGANO, Neo^{1*}

¹ 筑波大学生命環境学群地球学類
¹Life & Env. Sci. Univ. of Tsukuba

[はじめに]

天然や合成された物を含めて数多くの種類が存在しているゼオライトは、Si/AIO₄四面体の三次元的なフレームワーク構造から成り立ち、その多くがフレームワーク構造の細孔に水分子を内包した構造を有している。また、Si₄⁺とAl₃⁺の置換に起因する負電荷を補填する為、様々な陽イオンや分子を孔内に吸着、保持する分子篩作用と呼ばれる特性を持つ。このような高い陽イオン吸着能力を活用して、ゼオライトは様々な分野において幅広く注目されている。

ゼオライトグループのひとつであるモルデナイト [(Na₂, Cs, K₂)₄(Al₁₈Si₄₀)O₉₆·28H₂O] (Martucci et al., 2003) は、放射性セシウムと放射性ストロンチウムに対して高い吸着能力を持つことが知られており (Valcke et al., 1997)、放射性廃棄物の除染方法の有力な候補とされている。しかしながら、Cs⁺に対して高い吸着特性を有するモルデナイトのCs⁺イオンに対する分子篩作用を結晶構造というミクロな視点から扱った研究は少なく、分子篩作用と結晶構造変化の関係性については未だ不明瞭な点が多い。本研究は、モルデナイトのCs⁺イオン吸着による結晶構造変化を明らかにする為にRietveld解析を行った。

[実験方法]

実験に用いた試料は、Cs⁺イオン濃度を0.010, 0.10, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 10.0, 30.0g/lに調整したCsCl水溶液100mlと、1.0gの合成モルデナイトをイオン交換させる事によってCs⁺イオンをモルデナイトに吸着させた。イオン交換は速度32rpmの振盪運動によって48時間かけて行われ、水溶液の温度は概ね20°Cに保たれた。その後、Cs⁺イオン吸着前後のモルデナイトの粉末X線回折測定結果を実施した。測定は全自動多目的X線回折装置を使用し、照射X線源にCuK α 線($\lambda = 1.54056\text{\AA}$)、測定範囲は $5^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ でスキャン速度とスキャン幅はそれぞれ $4^\circ/\text{min}$ と 0.02° に設定して測定を行った。続いて、Rietveld解析によって結晶構造精密化を行い、陽イオン吸着メカニズムと分子篩作用による結晶構造変化の関係性を明らかにした。Rietveld解析にはRietan FPを使用した。

[結果と考察]

イオン交換実験の結果、モルデナイトをCsCl水溶液に加えなかった時の平衡pH値が 3.44 ± 0.02 であるのに対して、加えた場合の平衡pH値は $2.70-3.09 \pm 0.02$ であった。この平衡pH値の低下は、溶液中のCs⁺イオンがモルデナイトの孔構造中のH⁺イオンとイオン交換した事を示している。Rietveld解析の結果、モルデナイトはCs⁺イオンを吸着すると格子定数が等方的に収縮する性質を示し、単位格子体積が $V = 2880(12)\text{\AA}^3$ から $V = 2836(12)\text{\AA}^3$ へと、最大で $44(17)\text{\AA}^3$ 減少した。モルデナイトの分子篩作用は、Cs⁺イオンを占有するSi/AIO₄四面体フレームワークの12員環(12MRc)と8員環(8MRc)の伸縮によって特徴付けられた。孔構造が最も大きい12MRcでは、Cs⁺イオンを吸着するとCs⁺イオンとフレームワークとの静電引力及び、12MRc内の水分子の脱離によって員環が収縮し、b軸方向の径が $8.90(4)\text{\AA}$ から $8.59(7)\text{\AA}$ へと、最大で $0.31(8)\text{\AA}$ 収縮する特徴が見られた。つまり、12MRcでは員環の収縮による効率的な分子篩作用が働く事によって、Cs⁺イオンが優先的に分配される。一方、12MRcと隣接し孔構造が12MRcよりも小さな8MRcでは、Cs⁺の吸着と孔構造の変化に有意な相関は観察されなかった。つまり、8MRcではCs⁺イオンとの静電引力ではなく12MRcの構造変化に強く支配されて員環が伸縮するため、有効な分子篩作用は働いていない事が示唆された。このため、8MRcのCs⁺イオンの席占有率は12MRcよりも常に低く、伸縮の程度も誤差の範囲内に収まっている事が明らかになった。

キーワード: モルデナイト, 分子篩作用, Rietveld解析
Keywords: Mordenite, Molecular sieve, Rietveld refinement