

ゼオライトナノ粒子の合成と不織布担持技術に関する研究

(阪府大¹, 東京大², 榊中村超硬³) ○山本 真矢^{1,3}・野尻 泰行³・伊藤 憲男¹・脇原 徹²・中平 敦¹

Synthesis of nano-sized zeolite and loading onto nonwoven fabrics.

S. Yamamoto^{1,3}, Y. Nojiri³, N. Ito¹, T. Wakihara², A. Nakahira¹

(1: Osaka prefecture University, 2: The University of Tokyo, 3: Nakamura Choukou Co. Ltd.)

Zeolite is a functional material with micro-pores. In order to improve its functionality, we synthesized nano-sized zeolites and confirmed that their ion exchange and adsorption rates were improved. Nano-sized zeolite is easy to fix on non-woven fabrics and are expected to be applied to fields such as removal of radioactive Cesium.

E-mail: shinya-yamamoto@nakamura-gp.co.jp

【1.緒言】

ゼオライトは吸着能・イオン交換能などに優れた無機機能性材料である。ゼオライトの機能性向上を目指し、新規構造に関する研究開発により 250 種を超える構造が報告されている一方で、既存構造のゼオライトにおいても表面拡散や吸着を精緻に制御するためのナノ粒子化技術についても盛んな研究が進められている。

本研究では、ゼオライトナノ粒子合成並びに合成したゼオライトナノ粒子の活用法として、不織布繊維表面に、ゼオライトナノ粒子を高密度にかつ均一に固定化する技術、特に芯鞘構造を有する不織布繊維を用いることにより、脱落が極めて少なく、ゼオライトの機能を低下させにくいゼオライトナノ粒子/繊維ハイブリッド材料の作製プロセスについて報告する。

【2.実験】

- 2-1. ゼオライトナノ粒子の調整 : 市販の 4A 型ゼオライトをビーズミルにて粉碎し、粒径 $d_{50} \approx 50\text{nm}$ の粉碎スラリーを作製した後、一部を乾燥、乾式解砕し粉碎試料とした。粉碎スラリーはアルカリ雰囲気下、 60°C 3 時間の水熱処理により再結晶化処理を行った後、洗浄、乾燥、乾式解砕を行い、粒径 $d_{50} \approx 50\text{nm}$ の 4A ゼオライトナノ粒子を得た。一部、他のプロセスにてもゼオライトナノ粒子の合成を試みた。
- 2-2. イオン交換試験 : 市販の 4A 型ゼオライト、各合成法にて作製したゼオライトナノ粒子をそれぞれ 0.036g 秤量し、塩化カルシウム溶液に分散してイオン交換試験を実施した。Ca イオン溶液は、初期濃度 90ppm、200mL に調整し、攪拌下にて Ca イオン濃度を測定した。
- 2-3. 不織布への担持 : まず、ポリプロピレンを芯層、ポリエチレンを外殻層とした芯鞘構造を有する不織布 (目付量: 40 g/m², 平均線径 12 μm) を作製した。次に粉碎した MOR 型ゼオライト粉末を乾式環境下で付着させ、 120°C 5 分間の熱処理により、外殻層のみを熔融させて、ゼオライト量 5g/m² となるように調整し固定した。
- 2-4. セシウム吸着試験 : 2-3 項で作製したゼオライト担持不織布試料を所定の寸法に切り抜き、約 440Bq/L の ¹³⁷Cs 溶液 50mL に浸漬した。浸漬後、3 時間、6 時間、9 時間、24 時間における Cs 除去量について、溶液側の残留線量測定を行った。Ge 検出器(Ortec 製)を用いて 3、6、9 時間試料については 1 時間、24 時間試料については 12 時間における γ 線エネルギースペクトルを測定し、前後の除去率を算出した。

【3. 結果】

ビーズミルを用いた粉碎法により、 $d_{50} = 48\text{nm}$ の粉碎粉、及び再結晶化処理により $d_{50} = 52\text{nm}$ の再結晶化したゼオライトナノ粒子を得ることができた。このゼオライトナノ粒子を用いて Ca イオン交換試験を実施したところ、ゼオライトナノ粒子の粒径が細くなるほどイオン交換速度が飛躍的に向上することが確認された。

粉碎したゼオライトナノ粒子を上記実験プロセスにて芯鞘不織布に組み合わせることにより、高密度にゼオライトを担持したハイブリッド不織布を作製することに成功した。Fig.1 に示す通り、ゼオライトナノ粒子が芯鞘構造の表面に固着している様子が観察された。マイクロサイズの 4A 型ゼオライトと比較して、ナノ粒子化により明確に高密度化している様子が確認できる一方、ナノ粒子であることから不織布の柔軟性を損なわず担持することができた。

ゼオライト担持不織布により、約 440Bq/L の ¹³⁷Cs 溶液から、線量除去する実験を行った。8mg のゼオライト担持量に対し、Cs イオンはほぼイオン交換で除去され、また、繰り返しの除去試験(n=3)において、全て 98%以上の除去率を示した。イオン交換容量から計算すると、さらに繰り返し使用が可能であると考えられる。また、試験中において、ゼオライトの脱落は見られず、不織布によるゼオライト担持力は強固であると判断できた。

【4. 結論】

ゼオライトをナノ粒子化することにより、イオン交換速度の向上、不織布担持における高密度化など、機能性向上を確認した。また、¹³⁷Cs に対し優れた除去性能を示し、残土に含まれる放射線の除染における活躍にも期待される。

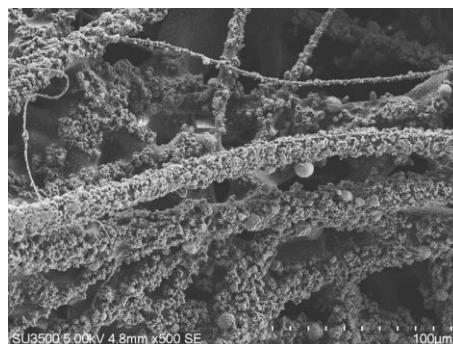


Fig.1 SEM image of nonwoven nano-sized Zeolite loaded