

使用済み液晶ディスプレイガラスからのゼオライト合成と遷移金属の局所構造解析

Synthesis of Zeolite from Wasted LCD Glass and Investigation of Local Structures of Transition Metals

辻口 雅人^a, 菓谷 友祐^a, 佐藤 充孝^c, 中平 敦^{b,c}

Masato Tsujiguchi^a, Yusuke Waratani^a, Mitsutaka Sato^c, Atsushi Nakahira^{b,c}

^a シャープ(株), ^b 東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センター, ^c 大阪府立大学

^a Sharp Corporation, ^b Kansai Center, IMR, Tohoku University, ^c Osaka Prefecture University

使用済み液晶ディスプレイに使用されているガラスを原料として作製したゼオライトに含まれている遷移金属である Cu および In の局所構造を XAFS により調べた。その結果、廃液晶パネルガラスから合成したゼオライトには、配線材料に含まれている Cu が 1 値イオン(Cu^+)と類似の構造で存在していることがわかった。また、In は In_2O_3 と類似の局所構造をとっていることがわかった。

キーワード： ガラス、液晶ディスプレイ、Cu、In、局所構造

背景と研究目的：

将来的に排出量が増加すると予測される液晶ディスプレイ用ガラス基板を資源として有効に利用することを見据え、アルミニノホウケイ酸ガラスを原料としアルカリ水熱処理によりゼオライトを合成する研究を行ってきた[1]。軟化温度の高いアルミニノホウケイ酸ガラスを加熱軟化せずに新たな機能材料としての再資源化が可能となる。これまでの研究により、100°C 以下の水熱処理によりゼオライトの合成が可能であることがわかっている。廃液晶パネルには、配線材料としてガラス基板表面に遷移金属が含まれており、ゼオライトの合成過程や生成したゼオライトの物性に影響を与える可能性がある。本研究では、廃液晶パネルガラス基板を用いてゼオライトを合成した場合の生成物中の遷移金属の局所構造を調べることを目的とする。

実験：

廃液晶パネルガラスをメディアン径 10 μm 以下に粉碎し、得られた粉体にアルミン酸ナトリウム($NaAlO_2$)を添加し、NaOH 水溶液中で 95°C での水熱処理を施した。X 線回折にて生成相を確認した結果、A 型ゼオライトが生成していた。作製した試料に含まれる遷移金属である Cu および In の局所構造を評価するためビームライン BL14B2 を使用して透過法によって XAFS 測定を行った。参照試料として市販の A 型ゼオライトを $CuCl$ 水溶液および $CuCl_2$ 水溶液に浸漬し、イオン交換サイトにそれぞれ Cu^+ イオンおよび Cu^{2+} イオンを導入した試料を作製した。また、市販の A 型ゼオライトを硝酸インジウム水溶液に浸漬し、イオン交換サイトに In^{3+} イオンを導入した試料を作製した。参照試料と廃液晶パネルから作製したゼオライト試料との XANES スペクトルの比較を行った。

結果および考察：

図 1 に廃液晶パネルガラスから合成したゼオライトと、 Cu^+ および Cu^{2+} イオン交換処理を行った市販 A 型ゼオライトの Cu の K 裂吸端における XANES 領域の測定結果を示す。 Cu の XANES スペクトルは Cu^+ イオン交換品と類似の吸収スペクトルを示し、 Cu^{2+} イオン交換とは異なるスペクトルを示した。この結果から、廃液晶パネルガラスから合成したゼオライトには、配線材料に含まれている Cu が 1 値イオン(Cu^+)と類似の構造で存在していることがわかった。図 2 に廃液晶パネルガラスから合成したゼオライトの In の K 裂吸端における XANES 領域の測定結果を示す。In の XANES スペクトルは In_2O_3 と廃パネルから合成したゼオライト中の In で同様の吸収スペクトルを示した。また、硝酸インジウム水溶液でイオン交換した市販 A 型ゼオライトは、廃パネル

から合成したゼオライト中の In とは異なるスペクトルを示した。このことから、廃パネルから合成したゼオライト中の In は、 In_2O_3 と類似の局所構造をとっていることがわかった。

参考文献：

- [1] 辻口雅人 他、材料、62, 357, (2013).

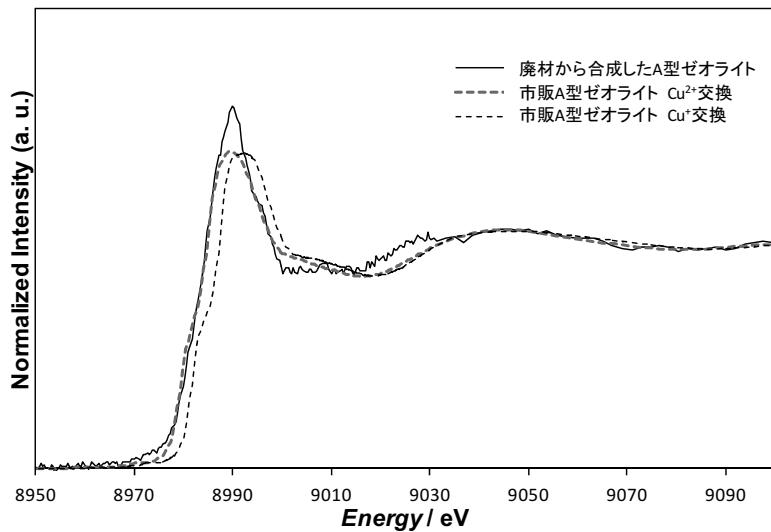


図 1. 廃材から合成した A 型ゼオライト、市販 A 型ゼオライト Cu^+ イオン交換品、市販 A 型ゼオライト Cu^{2+} イオン交換品の Cu-K 裂 XANES スペクトル

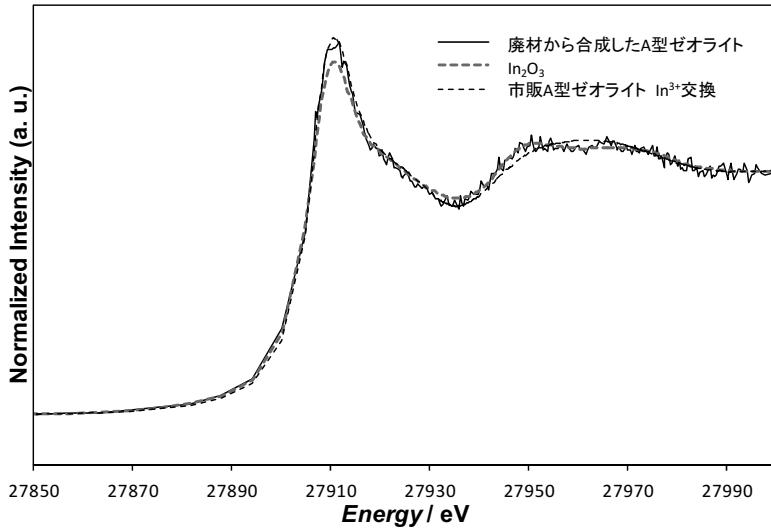


図 2. 廃材から合成した A 型ゼオライト、 In_2O_3 、市販 A 型ゼオライト In^{3+} イオン交換品の In-K 裂 XANES スペクトル