

収差補正電子顕微鏡法と第一原理計算 によるゼオライト内セシウム吸着 サイトの解析

Atomic-Scale Analysis of Cs⁺ within Zeolitic Framework by AC-(S)TEM and First Principle Calculation

吉田 要^a, 豊浦 和明^b, 松永 克志^{a, b},
倉田 博基^c, 中平 敦^d, 幾原 裕美^a,
佐々木優吉^a

Kaname Yoshida, Kazuaki Toyoura, Katsuyuki Matsunaga,
Hiroki Kurata, Atsushi Nakahira, Yumi H. Ikuhara
and Yukichi Sasaki

^a 非営利・一般財団法人ファインセラミックスセンター

^b 名古屋大学大学院工学研究科

^c 京都大学化学研究所

^d 大阪府立大学大学院工学研究科

要 旨 今日の社会問題の1つに¹³⁷Csなどの放射性物質による環境汚染がある。現在そうした放射性物質の吸着剤にゼオライトが利用され回収が行われている。しかし吸着メカニズムは未解明な部分も多く、効率的な回収法の確立には課題が残されている。そこで我々は吸着メカニズムの解明を目的としてCs⁺を吸着したゼオライトの電子顕微鏡観察を行い、第一原理計算による結果と合わせてイオン交換メカニズムについての考察を行った。

キーワード：ゼオライト，イオン交換，セシウム，球面収差補正電子顕微鏡，第一原理分子動力学計算

1. 研究目的と背景

2011年の震災において原子力発電所事故が起きて以降、¹³⁷Csなどの放射性物質による環境汚染が日本における大きな社会問題となっている。特に損傷した炉心冷却によって生じ続けている高濃度汚染水の処理は喫緊の課題である¹⁾。現在のところ多孔性セラミックスであるゼオライトが放射性核種の有効な吸着材^{2,3)}として注目され、稼動する循環注水冷却システムの吸着塔において実際に利用されている⁴⁾。ゼオライトはシリカを基本とした共有結合骨格によって規則的なナノ細孔を形成することが大きな特徴であるが、シリコンの

一部が価数の低いアルミに置き換わることで共有結合骨格内に陰イオン性部位を形成することも重要な特徴の一つである。ゼオライトは共有結合骨格とともに、比較的自由に運動可能なカウンターカチオンをナノ細孔内に含むこととなり、室温においても容易にカチオン交換が可能となる。放出される放射性核種の大部分を占める中寿命核種の¹³⁷Cs⁺や⁹⁰Sr²⁺はこうしたカチオン交換能を利用して水中から吸着分離・回収されている。また高濃度汚染水の大部分はNa⁺が大量に含まれる海水系であることから、高効率な吸着材としてはより高い元素選択性が求められる。実際ある種のゼオライトでは高いCs吸着選択性を示すことが知られているが、そのメカニズムについては未だ不明な部分も多い。汚染水処理システムを今後長期にわたって継続していくためにはより効率的で高機能な吸着材の開発が不可欠となっており、そのためにはゼオライト内でのイオン交換・吸着機構の深い理解が重要となる。われわれはCs吸着ゼオライトの原子スケール構造解析を行うことにより、ゼオライト内Cs吸着機構の解明を試みた。本稿では我々が最近行った高分解能電子顕微鏡法と計算科学的手法の両手法による解析の成果⁵⁾について紹介する。

2. NaAゼオライト

ゼオライトは天然鉱物として産出されるアルミノケイ酸塩の一種であるが、人工的に合成することも可能である。これまでに数多くの骨格構造をもつゼオライトや類縁体の合成が報告されており、カウンターカチオンや骨格構造などの組成も考慮するとゼオライトの種類は無数に存在する。そのためゼオライトは主に骨格構造によって分類することが便利であり、International Zeolite Associationではアルファベット3文字のコードをそれぞれの構造に割り振ることによりデータベース化している⁶⁾。データベースに登録された構造タイプはおよそ200種類近くに及ぶが、我々はCs吸着実験を行うにあたり最もシンプルなLTA構造をもつA型ゼオライトをモデル材料として選択した。骨格構造に含まれるアルミナの比率はゼオライトの骨格構造によって異なるが、本研究で用いたA型ゼオライトのSi/Al比は1でありSiとAlの原子数比は同じである。またイオン交換を行う前駆体であるNaAゼオライトはカウンターカチオンとしてNa⁺を含んだものであり、その構造⁷⁾(立方晶, $a = 2.4555$ nm)を図1に示した。シンプルな骨格構造のNaAゼオライトではあるが、それでもNaサイトは3種類存在しており、特にそのうちの2種類が重要と考えられる。ここではまず6員環面内および8員環面内の2種類のサイトをそれぞれNa1およびNa2と呼ぶこととする。Na1の占有率はほぼ1でありユニットセルあたり64個のNaを含むこととなる。それに対してNa2サイトは8員環中心から少しずれた位置での等価な4つのサイトからなるが、占有率はおよそ1/4であることから、実際には4つのサイトのいずれかにNa⁺が非局在化して存在することとなりユニットセルあたりでは24個分となる。一方で α ケージと

^a 〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号
2014年3月21日受付

呼ばれる骨格部分の細孔内部での Na³ サイトも存在するが Na⁺ の占有率としては 0.066 と低いものとなっている。

3. 実験方法

市販 NaA ゼオライト（東ソー製）の粉末を非放射線性塩化セシウム水溶液中（7.5 mmol/L）、室温で 12 時間保持することによりイオン交換を行った。イオン交換後のゼオライトに含まれるカウンターカチオンの組成はエネルギー分散型 X 線分光器を装備した走査型電子顕微鏡（FE-SEM, SU-8000）により確認した。その後ゼオライト結晶粉末は瑪瑙乳鉢で粉碎・薄片化し、それをマイクログリッド上に保持することで透過型電子顕微鏡用試料とした。NaA および Cs 吸着 NaA ゼオライトの構造観察には照射系収差補正器を装備した走査透過型電子顕微鏡（HAADF-STEM, JEM2100F）および結像系の収差補正器を装備した透過型電子顕微鏡（AC-HRTEM, JEM2200FS）による高分解能観察によって行った。特に Cs カウンターカチオンの詳細な吸着位置については AC-HRTEM 像とマルチスライスシミュレーション像との比較によって解析を行った。Cs 吸着のサイト選択性とその安定性については、VASP コード^{8,9)} を用いた第一原理分子動力学（AIMD）法により計算したゼオライト細孔中におけるカチオントラジェクトリーにより考察した。

4. HAADF-STEM 観察

EDX-FE-SEM による Cs 吸着量の測定では、もともと含まれる Na⁺ のおよそ 30% が Cs⁺ に交換され、イオン交換時間の延長によっても Cs⁺ の吸着量は増加しないことが確認された。イオン交換において有効に働く吸着サイトを明らかにする目的から、まず NaA および Cs 吸着 NaA ゼオライトの HAADF-STEM 観察を行った。図 2 (a, d) には得られた HAADF-STEM 像の生画像を示している。ゼオライトは電子線に対する耐性が低く試料への照射電子線量が制限されるため、画像の S/N 比は非常に低いものになってしまう。しかし図 2 (b, e) に示す FFT パターンにおいては十分に高次のスポットまでが現れており、HAADF-STEM 像が十分に微細な情報を含んでいることが確認される。このような FFT パターンに生じるスポットによって Bragg フィルター処理が可能となり、その結果、図 2 (c, f) に示すような明瞭な像を得ることができた。図 2 (f) に示す Cs⁺ 吸着ゼオライトの HAADF-STEM 像では若干低いコントラストで観察される骨格構造像に加えてコントラストの強いドット像が観察される。これは原子番号の大きい Cs⁺ カラムのコントラストに対応するものであり、Cs⁺ は 3 種類あるサイトのうちの Na2 サイト（8 員環中心）においてイオン交換されていることを示している。またその他 2 種類のサイトでは強いコントラストは生じないことから、それらのサイトでは Na⁺ はイオン交換されず保持されていることがわかる。そこから求められる Na⁺/Cs⁺ 比は 8/3 であり、EDX-FE-SEM の組成分析の結果ともほぼ一致している。

5. AC-HRTEM 観察

次に骨格構造と Cs⁺ イオンのより詳細な位置関係を明らかにする目的から、同様な試料において AC-HRTEM 観察を行った。AC-HRTEM 観察の光学条件としては負の球面収差係数とオーバーフォーカスの組み合わせによる負球面収差（NCS）イメージング条件^{10,11)} を適用した。NCS イメージング条件では情報限界内の位相コントラスト伝達関数が正の値をとるため、正の振幅コントラストと相乗的に原子カラムコントラストが強調される。特に数 nm 程度までの試料厚みであれば電子チャネリング効果によって原子カラム上に局在化した電子波の振幅増加が現れ、シャープな原子カラム像となる。そのようにして得られるシャープな原子カラム像は、複雑な結晶構造をもつゼオライトのイメージングで非常に有力な観察手法となる¹²⁾。本研究における観察の球面収差係数は装置の情報限界を 10 nm⁻¹ として Lentzen の最適値¹³⁾ から -15 μm に設定した。図 3 (a, d) には NaA および Cs 吸着 NaA ゼオライトの NCS 像を示した。HAADF-STEM の場合と同様に生画像の S/N 比は低いものであるが、フィルタリング処理を行うと非常にスムーズな像を得ることができ、ゼオライト骨格の微細構造までもがシャープに結像されていることが確認される。図 3 (f) に示す NCS 像から、Na2 サイトに吸着された Cs⁺ は Na⁺ と比較してより 8 員環の中心に局在化していることがわかる。図 4 には Na2 サイトにおける Cs⁺ の吸着形態を変化させた場合のシミュレーション像を示すが、実像とこれらを比較すると Cs⁺ は 8 員環の中心に完全に局在化していることが確認することができる。また実際に得られる NCS 像において骨格構造と重なって観察される Cs⁺ のコントラストは大きく欠落し、像シミュレーションとは一致していないことがわかる。その原因については未だ明らかとはなっていないが、熱散漫散乱による出射波の振幅低下が原因であると我々は推測している。NCS イメージングは正の位相コントラストに対して振幅コントラストが付加的に働く条件下での観察法であるが、投影ポテンシャルが非常に高いカラム位置では熱散漫散乱など吸収の効果によって原子カラム直下での振幅が大きく減少し NCS イメージコントラストを低下させているものと推測している。これらのコントラストの定量的な評価には吸収などの効果を取り込んだより精密なシミュレーションとの比較が必要になると考えられる。一方で NaA ゼオライトの 8 員環内で非局在化した Na⁺ の場合では投影ポテンシャルがぼけて非常に低くなるために像コントラストは非常にわずかなものとなり、今回の観察において 8 員環内の Na⁺ を直接的に像としてとらえることが困難であった。

6. AIMD シミュレーション

電子顕微鏡観察から明らかになった吸着形態の違いは Na⁺ と Cs⁺ のイオン半径の違いから生じているものと定性的には理解されるが、より定量的にこれらを理解するために AIMD シミュレーションによって 8 員環内でのそれぞれのカチオン

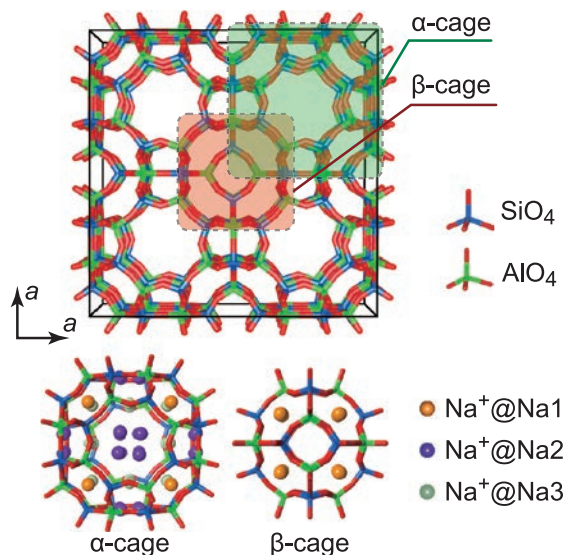


図1 NaAゼオライトの〈100〉投影結晶構造モデル
 上段：Na⁺を省略した骨格構造，下段：ケージ構造とNaサイトの関係

の挙動についてシミュレーションを行った。ここでは計算規模における制限から骨格の組成を $[Al_9Si_{15}O_{48}]^9-$ とし単位胞の大きさが 1/8 となるような骨格モデルを採用した。このモデルでは α ケージ 1 つ分が単位胞となり、8 つの Na1 サイトを占める Na⁺ と残り 1 つのカチオン (Cs⁺ もしくは Na⁺) で構成される。図 5 には任意温度でのそれぞれのカチオンのトラ

ジェクトリーを示した。Cs⁺ イオンは 8 員環の中心付近に局在化しており、1000K という高い温度においても 8 員環の中心で留っている。このことから Cs⁺ は非常に安定して Na2 サイトに捕捉されていることが確認される。また、構造最適化計算ではカチオンの初期位置に関わらず Cs⁺ および Na⁺ は 8 員環面内へ移動しており、ケージ内部空孔に位置するカチオンは相対的に不安定ということが示された。計算結果から導かれるカチオンの位置は、主に近接酸素とカチオンとのイオン半径の合計に一致する距離にあり、カチオンへの最近接酸素のイオン結合が吸着安定化に寄与しているものと考えられる。つまり Cs⁺ イオンの径は空隙の大きさとほぼ一致しており、8 員環中心に位置する Cs⁺ は 8 つの酸素イオンとのイオン結合により著しく安定化しているものと考えられる。

7. まとめと今後の課題

以上のことからゼオライトにおけるカチオン交換の選択性には細孔径とカチオン径の一致度が重要な要素であり、より効率的なカチオン吸着材の開発には、適した骨格構造の選択もしくは合成が重要になるということが示唆された。しかしカチオン濃度の影響などカチオン交換能に関するファクターは数多く、またゼオライト粒内でのカチオンの拡散過程など明らかでない部分も多く残されている。今後は様々な吸着条件におけるモデルの解析や粒内でのカチオン分布などについて詳細な研究を継続することにより、ゼオライト内カチオン交換のメカニズムについてより多くの知見を得ていく必要がある。

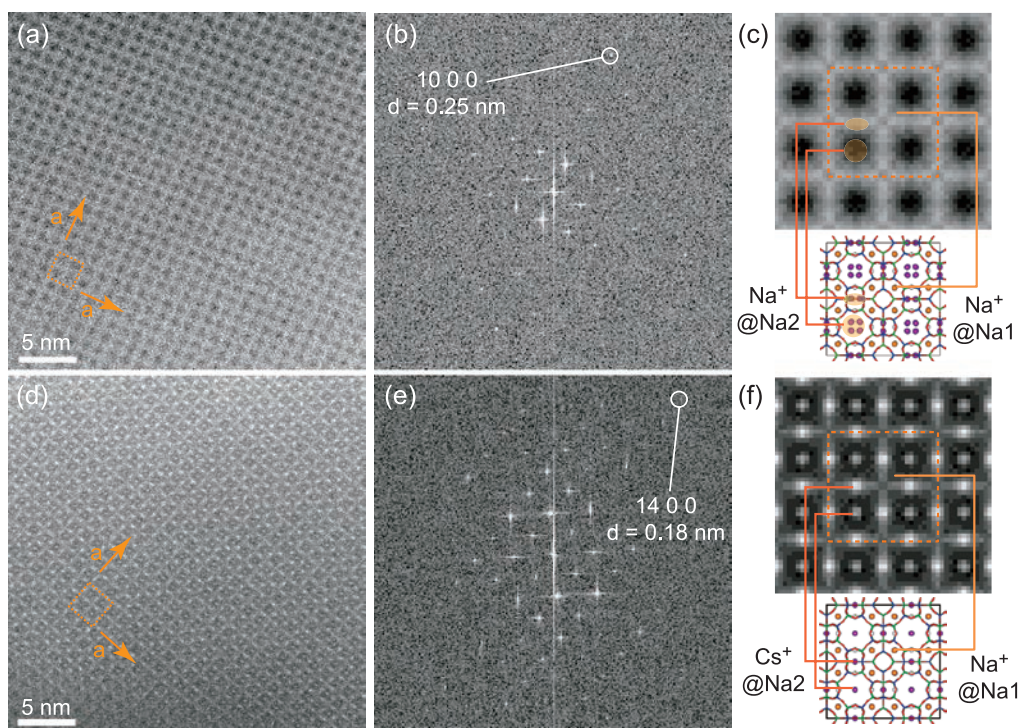


図2 (a, b) NaAゼオライトの〈100〉投影 HAADF-STEM 像とその FFT パターン。(c) NaA のフィルター処理 HAADF-STEM 像。(d, e) Cs 吸着 NaA ゼオライトの HAADF-STEM 像とその FFT パターン。(f) Cs 吸着 NaA ゼオライトのフィルター処理 HAADF-STEM 像。それぞれの FFT パターン上には最高周波数スポットに対応する指数とその面間隔を示した。また像中に示す破線の四角は結晶単位胞を示している。

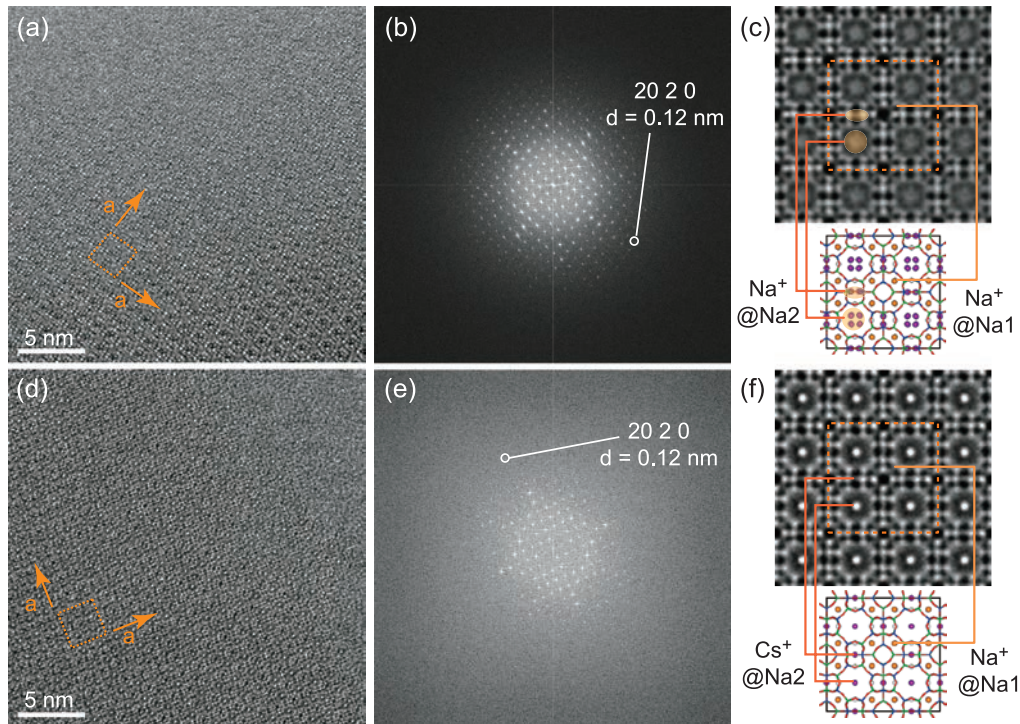


図3 (a, b) NaAゼオライトの<100>投影AC-HRTEM像とそのFFTパターン. (c) NaAのフィルター処理AC-HRTEM像. (d, e) Cs吸着NaAゼオライトのAC-HRTEM像とそのFFTパターン. (f) Cs吸着NaAゼオライトのフィルター処理AC-HRTEM像. それぞれのFFTパターン上には最高周波数スポットに対応する指数とその面間隔を示した. また像中に示す破線の四角は結晶単位胞を示している.

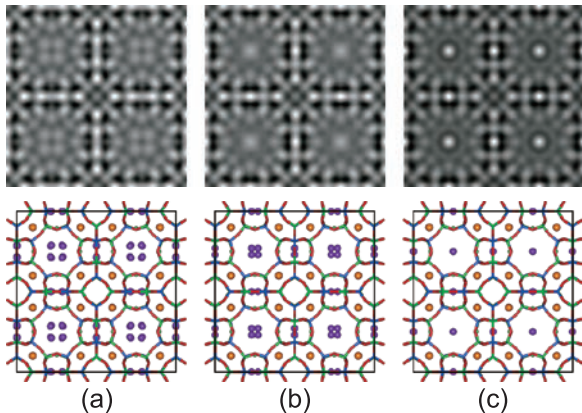


図4 Na-2サイトでCs交換吸着したNaAゼオライトのHRTEM像シミュレーション. (a) Na⁺と等価な場合, (b) 8員環の中心から0.07 nm ずれた場合, (c) 8員環の中心に置いた場合

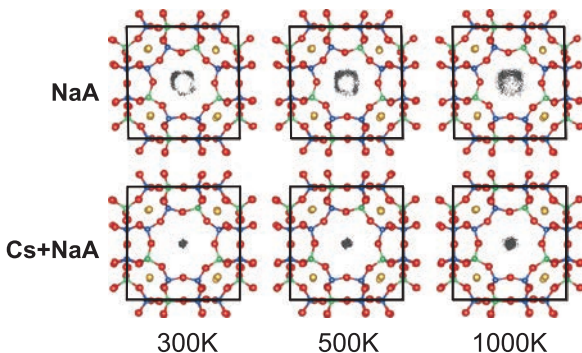


図5 8員環内のNa⁺およびCs⁺のAIMDシミュレーション. 灰色のドットは50 fs毎のカチオンの位置を示している.

謝 辞

本研究におきまして東京大学大学院の幾原雄一教授に有益なご助言をいただきました. また本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(微細構造解析)の支援により京都大学で実施されました. ここに深く感謝いたします.

文 献

- 1) Sato, I., Kudo, H. and Tsuda, S.: *J. Toxicol. Sci.*, **36**, 829–834 (2011)
- 2) Shalty, M., Phongikaroon, S. and Simpson, M.F.: *Micropor. Mesopor. Mater.*, **152**, 185–189 (2012)
- 3) Yilidiz, B., Erten, H.N. and Kis, M.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **288**, 475–483 (2011)
- 4) 山岸 功, 三村 均, 出光一哉: 日本原子力学会誌, **54**, 18–22 (2012)
- 5) Yoshida, K., Toyoura, K., Matsunaga, K., Nakahira, A., Kurata, H., Ikuhara, Y.H. and Sasaki, Y.: *Sci. Rep.*, **3**, 2457 (2013)
- 6) Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC): Database of Zeolite Structures <<http://www.iza-structure.org/databases/>>
- 7) Pluth, J.J. and Smith, J.V.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4704–4708 (1980)
- 8) Kresse, G. and Hafner, J.: *Phys. Rev. B*, **47**, 558–561 (1993)
- 9) Kresse, G. and Hafner, J.: *Phys. Rev. B*, **48**, 13115–13118 (1993)
- 10) Jia, C.L., Houben, L., Thust, A. and Barthel, J.: *Ultramicroscopy*, **110**, 500–505 (2010)
- 11) Urban, K.W., Jia, C.L., Houben, L., Lentzen, M., Mi, S.B. and Tillmann, K.: *Phil. Trans. R. Soc. A*, **367**, 3735–3753 (2009)
- 12) Yoshida, K., Sasaki, Y. and Kurata, H.: *AIP Advances*, **3**, 042113 (2013)
- 13) Lentzen, M.: *Microsc. Microanal.*, **12**, 191–205 (2006)