

FM-AFM による粘土表面のカチオン交換の原子スケール観察

神戸大学理学研究科化学専攻

荒木 優希

要旨

粘土のイオン交換作用によって環境相中の放射性物質が捕獲されることが知られている。粘土に吸着した放射性物質の挙動を明らかにするため、原子スケールの空間分解能を持つ周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いて、カチオン交換する粘土表面の微視的な構造変化をその場観察した。代表的な粘土鉱物であるモンモリロナイトの表面を塩化セシウム溶液中で観察した結果、表面にセシウムと見られる凸の格子列が見られた。凸の格子列が偏在していたことから、モンモリロナイト表面ではセシウムがサイト依存的に、局所的に捕獲されていることが明らかとなった。さらに、カチオン交換に対する水和の影響を検証するため、FM-AFMによりカチオン交換過程でのモンモリロナイト-溶液界面の水和構造を測定した。表面のカチオン種の変化に応じて水和構造が変化することを確認したが、イオン交換力と水和構造との間に強い相関は見られなかった。粘土表面・界面の微視的構造の観察によって、イオン交換を支配する物性の特定や放射性物質の捕獲に適した物質および環境の選定への貢献が期待される。

1. 研究背景・目的

粘土鉱物は、環境相との間でイオン交換が容易に起こるため、環境中に暴露した放射性物質の捕獲・回収に有効であると考えられている。放射性物質の吸着材としては、他に雲母類や炭酸塩鉱物などもあるが、粘土鉱物は100 nm程度の微結晶であるため表面積が大きく、火成活動の産物として地球上に広く、豊富に存在するため、吸着材として特に注目されてきた。図1に示したモンモリロナイトは代表的な粘土鉱物の一つであり、ケイ酸塩のシートの層間、および表面のカチオンが環境相のカチオンと交換する。このとき、原子量や電荷の大きいカチオンの方が粘土表面に選択的に配位するという傾向がわかっている。しかし、カチオン交換の粘土表面の構造に対するサイト依存性、交換イオンの吸着の安定性、イオン交換に対する溶媒和の影響といった微視的な事象はわかっていない。本研究では、モンモリロナイト表面で起こるイオン交換をその場観察し、表面の原子配列およびその近傍の水和構造のナノスケールの変化から交換カチオンの挙動やそれに対する水和の影響の解明を目指した。観察には、結晶表面構造や固液界面構造を原子スケールでその場観察することができる周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)を用いた。

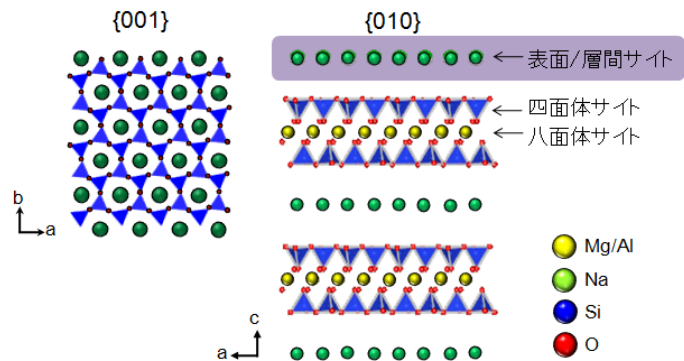


図1 モンモリロナイトの結晶構造

2. 結果および考察

2-1. モンモリロナイト表面のカチオン交換過程の その場観察

モンモリロナイトは、(001) 面が発達した 100 nm の不定形の板状結晶である。これをマイカ表面に吸着させ、0.1 M 塩化セシウム (CsCl) 溶液中で観察を行った。本研究で用いた天然モンモリロナイト (山形県月布産) は、表面および層間のカチオンサイトがナトリウム (Na⁺) に占有されている。実験前のモンモリロナイトの化学組成を電界放出形透過型電子顕微鏡 (FE-TEM) 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) で分析し、初期状態で Na⁺ 以外のカチオン種がほぼ存在しないことを確認した (イオン交換前の試料を Na モンモリロナイトと呼ぶ)。Na モンモリロナイトを CsCl 溶液中で観察した結果を図 2 に示す。マイカ表面に吸着したモンモリロナイト (図 2a) 表面で、SiO₄ の六員環構造に準じた六回対称のパターンが見られた (図 2b)。画面中の明暗が高低差を示し、図 2b に見られる明点は六員環の中心のカチオンサイトの位置を示している。この表面パターンが、観察開始から約 4 時間後には図 2c のように変化した。図 2c 中に矢印で示した [110] 方向の格子列が周囲の格子点より凸になっている。この凸の格子列は、走査方向を変えた場合や拡大した場合 (図 2d: 図 2c の点線のボックス内を拡大した像) にも同様に見られたため、探針のアーキファクトではないと言える。また、同一視野を 10 分間観察し続けても安定して同じ場所に存在していたため、凸の格子列に配位するカチオンが脱離・表面拡散しないことを示している。このときのカチオン交換を定量的に評価するために、塩化セシウム溶液中に約 1 時間分散させたモンモリロナイト結晶を FE-TEM/EDX で組成分析した。その結果、カチオン交換後のモンモリロナイトの構造式は、Cs_{0.42}(Mg_{0.69}, Fe_{0.12}, Al_{2.93})(Si_{7.93}, Al_{0.07})O₂₀(OH)₄ となった。これは、モンモリロナイト表面の Na⁺ が完全に Cs⁺ に置き換わっていること、Cs⁺ がモンモリロナイト表面の六員環サイトのうち約 10% を占有していることを示している。この結果を表面観察結果と比較すると (表 1)、表面観察の視野内のカチオンサイトのうち、凸の格子点が占める割合が組成分析で見られた Cs⁺ の占有率と調和的であった。従って、FM-AFM により観察された凸の格子点はセシウムであると考えられる。

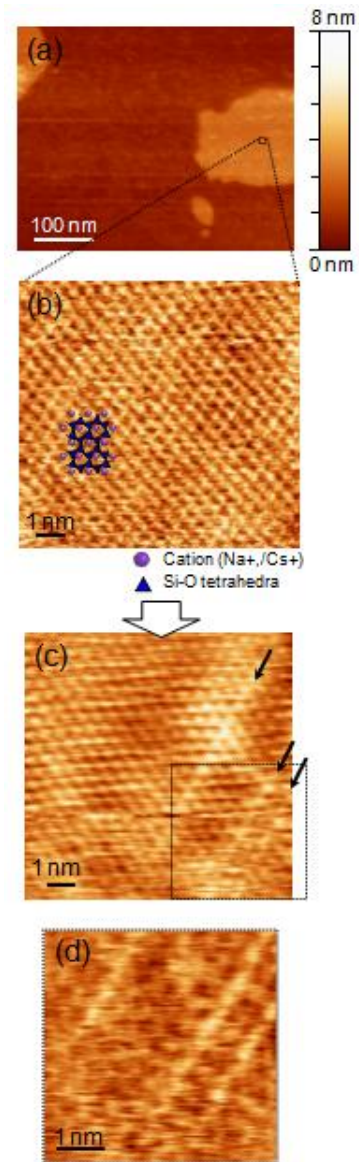


図 2 Cs-モンモリロナイトの FM-AFM 像。

表 1 FM-AFM による表面構造測定結果と EDX による組成分析結果との比較

分析法	層間カチオンサイトの占有率 (%)			
	(A) Cs ⁺	(B) その他のカチオン (Na ⁺ , Ca ⁺ , K ⁺)	(C) 格子空孔	合計 (%) (A+B+C)
FE-TEM/EDS	8.49	0.00	91.51	100.00
FM-AFM	10.00	90.00		100.00

2-2. モンモリロナイト表面近傍の水和構造観察

イオン交換に対する水和の影響を検証するために、FM-AFM を用いてモンモリロナイト表面近傍の水和構造の測定を行った。この手法では、構造化した水分子から受ける斥力に由来する探針の微小な周波数シフトを検出することによって、固液界面の水分子の密度分布像を得る。図 3(A)に 0.1 M 塩化セシウム溶液中のモンモリロナイト表面（上）とその近傍の水和構造の二次元像（下）を示す。画像中の明るい領域が水和水分子の配置を示している。モンモリロナイト表面の原子の凹凸に応じて分布する 1 層の水和層が観察された。電荷の違いによる水和構造変化を検証するため、塩化カルシウム溶液中 (0.1 M) でも同様の観察を行ったところ、塩化セシウム中よりも明瞭な、かつ 2 層の水和構造が見られた (図 3B)。図 3 に示した像は観察を始めてから約 4 時間後であるため、モンモリロナイト表面の Na^+ と溶液中の Cs^+ 、 Ca^{2+} との交換は完了していると推測される。化学量論的手法を用いた先行研究では、 Na^+ に対する Cs^+ 、 Ca^{2+} の交換力はほぼ同等であると考えられている。2 層の水和を形成する、つまり脱水和エネルギーの大きい Ca^{2+} と小さい Cs^+ が同等の交換力を持つということは、イオン交換傾向が水和エネルギーよりも電荷により強く依存することを示唆している。

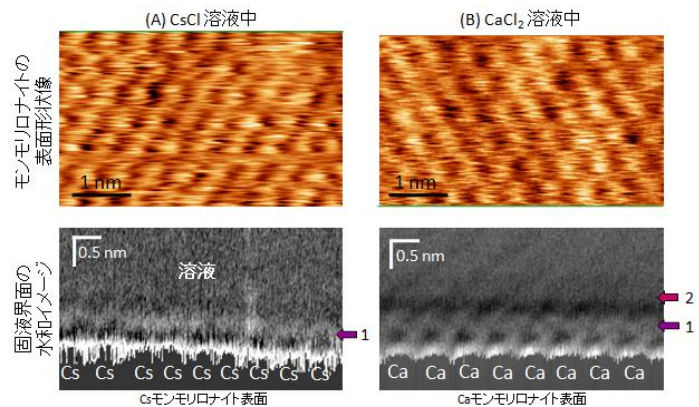


図 3 モンモリロナイト表面近傍の水和構造イメージ。

3. まとめと今後の課題

FM-AFM は、欠陥や吸着といった原子レベルの表面形状を評価する手法として発達してきた。この表面・界面計測手法のもう一つの特長は、温度、濃度、添加物など溶液条件を幅広く変化させて測定することができることである。その特長を活かし、固液界面のダイナミクス「その場」観察への展開が期待されている。本研究はその一例として、粘土表面のカチオン交換のその場観察結果を示した。本研究を通して、セシウムが特定の格子列に沿って選択的に吸着することが初めて明らかとなった。また、FM-AFM での観察中に、交換した Cs^+ の表面拡散や脱離が見られなかったことから、交換イオンがサイト依存的に強く束縛されていることがわかった。表面および層間サイトへのカチオンの配位は、モンモリロナイトの八面体層中の Mg^{2+} に由来する過剰負電荷を電気的に中和するために起こる。従って、今回見られたセシウムの局所的な配位は、八面体層中の Mg^{2+} の位置を反映していると考えられる。 Mg^{2+} が偏在する理由に関しては、引き続き検証が必要である。

今後、想定し得るさまざまな環境条件での測定データを積み重ねていくことで、放射性物質を効率よく吸着し、安定して捕獲するために最適な物質的・環境的条件を界面科学的観点から検証していく。