

セシウム高選択性吸着材ゼオライトに対する 数値シミュレーション研究の進展： 第一原理計算及びモンテカルロ法による吸着性能評価

Recent Status of Numerical Simulation Studies for Zeolites as Highly-Selective Cesium Adsorbents by First-Principles Calculation and Monte Carlo Method

日本原子力研究開発機構 システム計算科学センター
中村 博樹、奥村 雅彦、町田 昌彦

東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故以降、放射性セシウムの優れた吸着材として、ゼオライトやフェロシアン化物等が注目され多くの研究が行われてきた。それらは実際、1Fでの汚染水処理や環境水のセシウム浄化等に用いられ、その優れた性能は広く認知されている。しかしながら、その高い性能の微視的メカニズムは十分に研究されておらず、更なる性能向上を目指す際に必要な材料学的指針は未だ十分ではない。また、実験により様々な吸着材候補物質の性能が評価されてきたが、実験条件によって得られるデータは異なる等、物質本来の性能評価は容易でなく、計算科学による精度の高い性能評価が求められている。本稿では最新の計算科学的手法を用いることで、上記の課題に取り組んできた著者らの主な研究開発の成果を示し、今後の方向性についても議論する。

§ 1. はじめに

2011年3月11日に発生した東北地方太平洋沖地震に起因する東京電力福島第一原子力発電所（1F）事故では、原子炉内にあった核燃料や周囲の構造材料が冷却材喪失によって破損・融解し、圧力容器下部やその下へと崩落したものと見られている。崩落後もデブリと呼ばれる燃料を含む部分については、熱が発生し続けるため、冷却水循環施設が設置され、事故後4年余りが経つ現在でも、炉内の温度を抑制すべく稼働し続けている。しかし、注入された冷却水は炉内を巡る間に高濃度に汚染される他、事故後に注水された海水や絶え間なく浸出し原子炉建屋に溜まる地下水等の影響を受け、様々な成分を有する汚染水となる。その上、地下水は日々絶えることなく浸出するため、汚染水の量は増え続け、その累積量は膨大な量となり、その処理は1F廃炉の工程に対して大きな足枷となってきた。

日々発生する汚染水の成分に注目すると、セシウム（Cs）、ストロンチウム（Sr）、トリチウム（ ^3H ）が主要な放射性元素であるが、Csについては、これまでに設置したCsの分離除去装置によって、その濃度を十分に低減することが可能である。一方、Sr、 ^3H やその他の微量の放射性元素の分離除去はCs程容易ではないため、タンクに大量の汚染水としてやむなく貯蔵されてきた。しかし、最近では、 ^3H を除く核種を分離除去可能とする多核種除去設備（Advanced Liquid Processing System, ALPS）により汚染水の処理が進められつつある。

汚染水の処理に当たっては、対象放射性元素に対する高性能の分離除去を可能とする吸着材等の存在が必須であり、その材料の開発及び選定においては、種々の試験によって多くのデータが取得されてきた。しかし、こうした一連の開発過程には多大な時間やコスト

がかかる他、優れた材料を見逃している可能性もある。例えば、試験等で得られるデータは、条件を変えると吸着性が異なってしまう場合もあり、物質本来の吸着性能を反映していないこともある。そこで、開発過程の短縮やコストの低減を図り、且つ科学的見地から材料の系統的評価を効率的に実施するためには、計算科学による研究開発手段が有効と著者らは判断し、その手法確立を目指して研究開発を進めてきた。計算科学は、現在、高精度な第一原理計算により吸着機構の詳細を明らかにできる一方、分子動力学法やモンテカルロ法に代表される原子・分子の古典力学に基づく手法も進展し、精度は落ちるが様々な吸着材の吸着性能を推定する上で極めて有望な手段が存在するため、計算科学が上記課題の解決に大きく貢献できる可能性が高い。本稿では、現時点で利用可能な上記の先端的手法により、どれほど吸着材開発に貢献可能か、或いは新たな材料開発が可能かについて、著者らの研究成果を示し議論する。

1 F 事故後の汚染水処理に当たり、Csの分離除去はその放射性レベルの高さから、最も優先度が高く、当初よりゼオライト、チタン酸シリケート、フェロシアン化合物等が活用され、それらの高い分離除去性能が報告されてきた [1-4]。これらの材料の特徴をまとめると、イオン交換によりCsを選択的に吸着するが、その選択性が高い上、吸着速度も速く、水溶液中からの分離除去性能が極めて高い。しかし、廃棄物処理という観点からは、その後に残る廃棄物の安定性等も鑑みて、総合的見地から材料を選択する必要がある、一長一短であることが分かる。事実、選択性、速さと言う観点では、フェロシアン化合物>チタン酸シリケート>ゼオライトの順となっているが [1]、取扱いの容易さや廃棄物としてみた場合の安定性においては、ゼオライトが優れているため、高濃度の汚染水に対しては、まずゼオライトにて大半のセシウムを吸

着分離した後、選択性の極めて高い材料を用いて、Cs濃度を十分に低減するといった手順が取られる等の工夫を施す必要がある。こうした材料特性に依存した吸着材の選択に際しては、その性能を詳細に知る必要がある一方、材料科学としてみた場合、その性能の起源を知り、その特徴的な性能の更なる向上のために、根本的な吸着形態等の基礎知見や材料が本来有する種々の物性データを取得することが重要であることが分かる。今現在、汚染水処理については、種々の経験や物性情報が蓄積され、多核種除去施設等の稼働による効率的な汚染水処理へと結実してきたが、その処理は、今後も長く続く廃炉工程において欠かすことができず、その基礎となる関連材料の物性研究を更に進展させる必要がある。また、こうした科学的知見の蓄積は、1 F 事故処理そして廃炉に向けた汚染水処理に係る喫緊の問題だけでなく、核燃料廃棄物等の再処理やその保管等とも関連し、今後、日本が直面せざるを得ない更に大きな問題においても、必須な研究開発課題であり、その研究の意義は極めて高いと言える。

以上、研究開発の現状や意義について述べてきたが、実際にどのような指針を立て研究を進める必要があるかについて考えよう。これまでの汚染水処理やその他の処理において分かった重要な事実は、まず、如何に優れた性能を持つ材料を開発できるかである一方、それを長期に渡り安定にプラントとして稼働させ、その後、保管管理できるかであることが分かる。材料が持つ性能発現の微視的メカニズムや結晶構造が持つ機械的特性等の基礎物性を取得することは、最近、計算機の発達により進歩してきた第一原理計算が極めて有効であるが、その計算例と成果については本稿の前半 (§2) にて示す。但し、第一原理計算で扱える原子・分子数は限られており、基本的に絶対零度での電子構造を詳細に計算する方法であることに注意する必要がある。つ

まり、吸着材を工学的に評価する際に重要なデータとなるイオン交換等温線、固液分配係数、吸脱着速度定数等の材料が示す熱力学データを直接評価することは困難であり、これらの量を直接、計算科学にて計算できることが次のステップとなる。もし、計算科学手法により、これらの量を既知の材料にて再現可能とするだけでなく、未知の材料においても予言可能となれば、計算科学は実験を代替することができると言えよう。本稿の後半 (§3) では、この取組みの一つとして、モンテカルロ法を用いたイオン交換等温線の計算例を報告する。

本稿の構成は以下の通りである。§2にて、第一原理計算によるゼオライトを題材として、セシウムに対する高選択性のメカニズムについて報告した後、今後の材料開発についての方向性や計算科学を用いる上での課題等について議論する。§3では、上で記したように、材料の工学的評価において指標となる物性データを直接、原子・分子レベルのシミュレーションから得る試みとしてのモンテカルロ法についての成果を報告し、今後の課

題を議論する。§4では、これらの成果を基に、放射性物質の分離除去という課題において、計算科学の先導による材料開発という計算材料科学者の夢がどこまで実現可能か、そして、今後どのような研究開発が必要かについて議論する。

§2. 第一原理計算とゼオライト（モルデナイト）の高いセシウム吸着選択性メカニズム

1 F 事故直後の福島原発において発生した重要な課題は、大量に発生した汚染水から半減期が30年程度のCs-137やSr-90を如何に効率的に取り除くかであった。従来、燃料の再処理工程では、上記の核分裂生成物の除去のため、ゼオライトを吸着剤として使うことが提案されていたが、スリーマイル島での原発事故や今回の福島原発でも、実際に汚染水処理プラントにゼオライトが投入され、その吸着剤としての性能は十分に認知されたと言える。その一方、より高性能な吸着剤探索のため、1 F 事故後、原子力学会の有志によって、種々のゼオライトや他候補材料に対し、様々

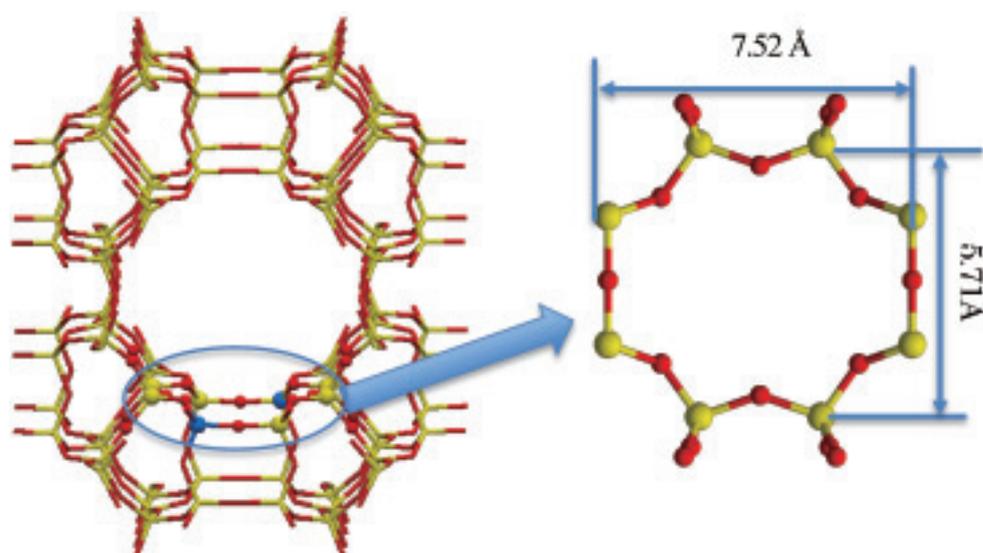


図1 ゼオライトの一種「モルデナイト」の結晶構造（左）とCsを吸着する8員環の構造（右）。黄色球はケイ素、青球はアルミニウム、赤球は酸素。

な吸着剤の試験結果が報告されている [5]。本§2では、実際に、Csに対して高い選択性を有することで知られるゼオライトの一種であるモルデナイトに着目し、その高選択性のメカニズムを明らかにする。

一般にゼオライトによるセシウムやストロンチウムの吸着は、イオン交換によって起こることが知られている[6]。ゼオライトという物質は、基本的にはケイ素原子と酸素原子からなる骨格を有し、この骨格中にいくつもの細孔が存在する(図1参照)。この骨格を形成するケイ素原子(+4価)の一部が、アルミニウム原子(+3価)に置き換わることによって骨格が負に帯電する(図1、2参照)。この際、電気的中性を保つために、ナトリウム(+1価)などの陽イオンが骨格内の細孔に留まるが、このゼオライト中の陽イオンがセシウムイオンを含む水溶液に触れると、ナトリウムイオンとのイオン交換によりセシウム吸着が起こる。

ゼオライトはその骨格の構造だけで100以上の種類があり[7]、その種類によって吸着しやすい陽イオンが変わる。例えば、セシウムを選択的に吸着するゼオライトとしては、モルデナイトやチャバサイトが知られているが、それらに共通する陽イオンの選択性を制御する要因として次の事が知られている。(1)陽イオンを吸着する細孔の大きさ、(2)アルミニウムとケイ素の比。要因(1)に関しては細孔の大きさと陽イオンの大きさが関係していることが容易に想像できる一方、要因(2)が選択性に影響を与える機構は明確になっていない。ここではこれらの要因が、どのように陽イオン選択性と関係しているかを第一原理計算により明らかにし、よりセシウム選択性の高いゼオライトの開発に向け、微視的レベルの理解から得られる材料開発の方向性を議論する。以下では、セシウム高選択性を有するゼオライトの一種「モルデナイト」の最も重要な細孔の一つに注目し、この

細孔に対して、セシウムとナトリウムの選択性を調べるための高精度第一原理計算による解析結果を報告する[8]。具体的な計算方法を示そう。まず、図1に示してあるように、モルデナイト中の細孔の一つである8員環に注目する。この細孔は3Å程度の半径を有しており、セシウムと酸素のイオン半径(1.69Åと1.40Å)を考慮すると、セシウムの吸着に最適と考えられる。この細孔の内部に対し、9×9×9のメッシュを作成し、各メッシュ点上にてセシウムまたはナトリウムをおいたときのエネルギーを第一原理計算で評価した。この際、アルミニウムとケイ素の比を考慮するため、8員環を構成するケイ素原子(0~4個)をアルミニウム原子(0~4個)に置換した場合の計算も行なった。アルミニウムが1つ増えた場合、陽イオンも1つ増やさないと結晶全体の電気的な中性が壊れてしまうため、骨格内の電子数を調整することでこれに対応した。この方法は仮想結晶近似と呼ばれる手法である。尚、第一原理計算は、精度の高さや優れた計算性能を有することで定評の高いVASPコード[9]を用いて行なった。モルデナイト中のセシウム吸着サイトとしては、8員環以外にも複数あり得るが、最もセシウム吸着に適したものとして8員環のみ着目した。現実の吸着性能等を評価する場合は、すべての吸着サイトでの交換エネルギーを考慮する必要があるが、主要な吸着メカニズムのみを明確にすることを目的としたため、複数のサイトの存在については触れない。一方、次の§3では、これらの効果を含めた、総合的な評価を可能とするモンテカルロ法を用いた結果を報告する。

第一原理計算により得られた結果を図2に示す。モルデナイトの8員環内にセシウム及びナトリウムイオンを配置したときのエネルギーの分布を図2の左及び右側に各々示した。これらの図では、エネルギー最小値でのエネルギーを基準として、濃淡でそのエネルギー

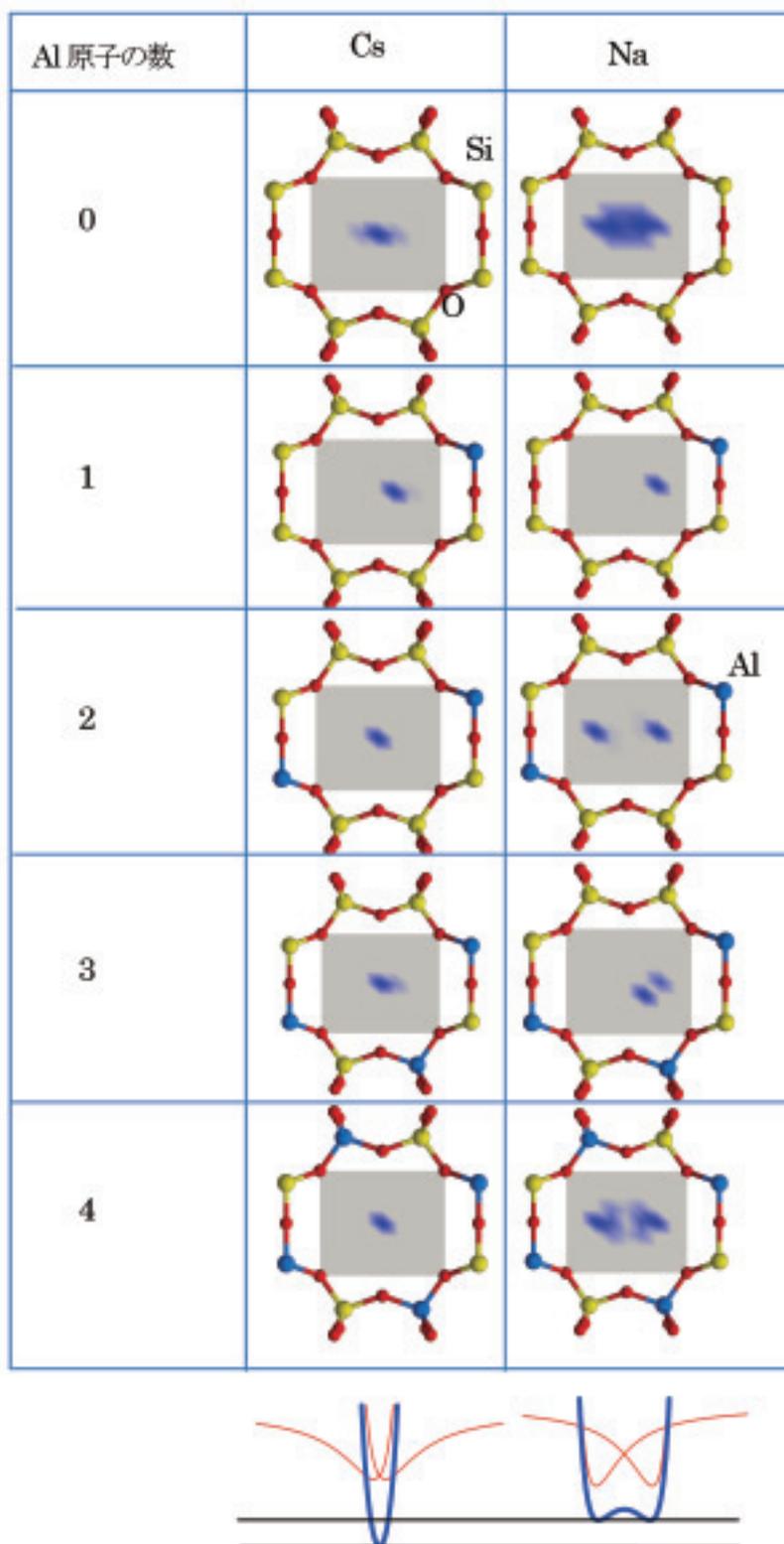


図2 モルデナイト8員環におけるCsとNaのエネルギー等高線マップ。8員環を構成するSi原子を置換したAl原子の数ごとに表している。NaとCsに対するポテンシャルの概略図も示す(下図)。球の色と元素の関係は図1参照。

ギー値（濃：小、淡：大）を表わしている。実際の計算は3次元的に行なわれているが、ここではエネルギーが最小値をとる点を含む2次元的な面のみを示した（図2の8員環の穴を塞ぐような2次元面上でナトリウムイオンもセシウムイオンも安定化することに着目）。図2から分かるように、セシウムは8員環のほぼ中央の1点にエネルギーの極小域が位置するのに対し、ナトリウムの場合は、アルミニウム原子数に依存するが、極小域が分裂している場合が多い。このように極小域が分裂するかどうか吸着における安定性に大きな影響を与えられらる。図2の下部にある概念図にあるように、8員環を構成する酸素原子からのポテンシャルの極小点の一つに重なるほうが、極小点分裂した場合に比べて、より吸着エネルギーが低くなる。これは8員環全体から受ける相互作用ポテンシャルの極小点が一集中するため、より

ポテンシャルが深くなり安定化されることを意味しており、Csの場合その条件が満たされる一方、Naの場合は、全体から受ける相互作用ポテンシャルが分散されてしまい、力の重畳効果が半減してしまう。これが、Naの方が、イオン半径が小さく電荷密度が大きいのにも関わらず、クーロン相互作用によるエネルギー利得を得られず、Csと交換した方が安定となり、イオン交換が進行する主たる理由である。上記のように、今回考慮した8員環ではセシウムの方がナトリウムより安定して吸着されることが微視的に確かめられた。もちろん、より小さい細孔ではイオン半径の小さなナトリウムの方がより安定に吸着することが想像できる。こうして、今回用いた8員環の半径と同じ3Åの半径を持つ細孔がセシウム吸着に適していることが分かった。

次にナトリウムとセシウムのイオン交換エネルギーを実際に評価した。イオン交換エネ

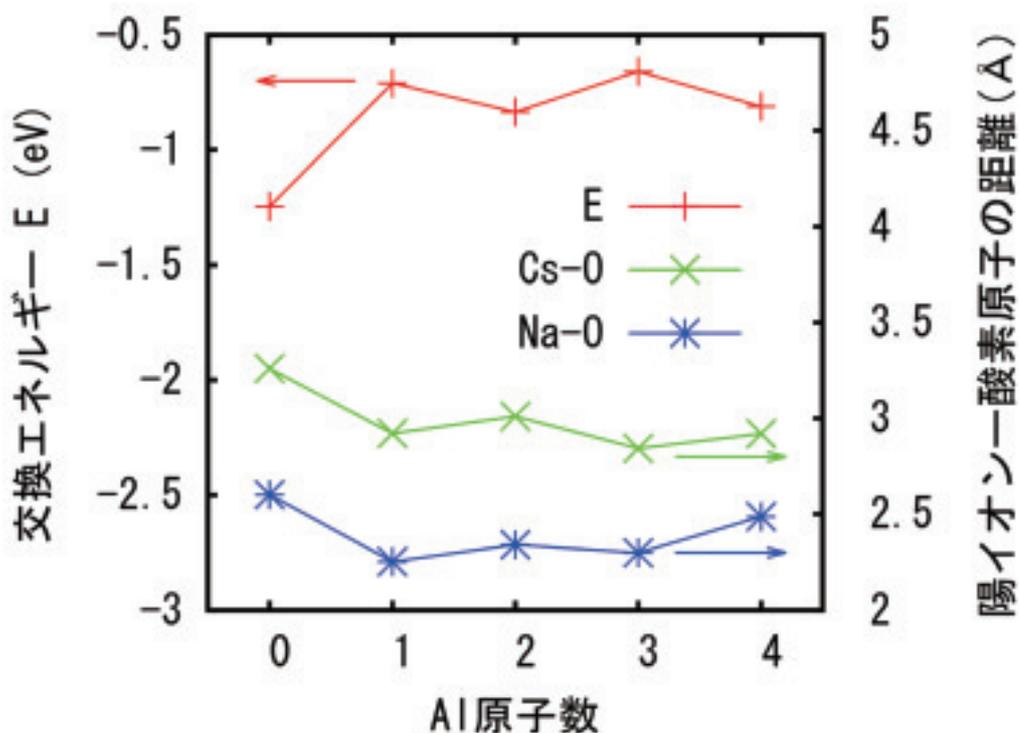


図3 モルデナイトの8員環におけるNaとCsの交換エネルギーとNa-O、Cs-Oの結合距離。Al原子の置換数の関数として表している。

ルギー E_{EX} は

$$E_{EX} = E_{MOR}(Cs) + E_S(Na) - E_{MOR}(Na) - E_S(Cs)$$

で表わされる。ここで E_{MOR} (陽イオン) は最安定点に陽イオンを含んだ場合のモルデナイトのエネルギーであり、 E_S は陽イオンが固体として存在する場合のエネルギーである。この交換エネルギーが低い方がセシウムに対する選択性が高く、逆に交換エネルギーが正になるとナトリウムを選択的に吸着ようになる。但し、ここではエネルギーの基準として固体のエネルギー E_S を用いたが、本来は水和イオンのエネルギーを基準とした方が現実的である。但し、水和エネルギーを採用したとしても、上記の定性的議論は変わらない。図3に交換エネルギーをアルミニウム原子の数の関数として示した。全体的な傾向としてはアルミニウム数の増加に伴い、セシウムの選択性が劣化している様子が分かる(交換エネルギーがAl原子数と共に増大して

いる)。また、アルミニウム原子数が1と3の場合は、セシウム選択性が幾分悪くなっているが、この交換エネルギーの変化にはナトリウムと酸素原子の距離との相関が見られる。つまり、セシウム選択性が悪くなるのは、(1)アルミニウム原子が増えた場合と、(2)陽イオンと酸素原子の距離が近づいた場合である。これらは以下のような議論から理解できる。まず、ケイ素がアルミニウムに置換されることによってゼオライトの骨格の負の電荷が増大する。これにより酸素原子の実効負電荷も増大する。酸素原子と陽イオンの間には静電気力による引力が働いているが、酸素の負電荷の増大に伴い、この引力もまた大きくなる。その一方、ナトリウムとセシウムの場合、イオン半径の小さいナトリウムの方がより酸素に近づくことができる。それ故、静電気力の増大の影響を強く受けるのもナトリウムの方であり(図4参照)、結果としてアルミニウム原子数が増えることによって

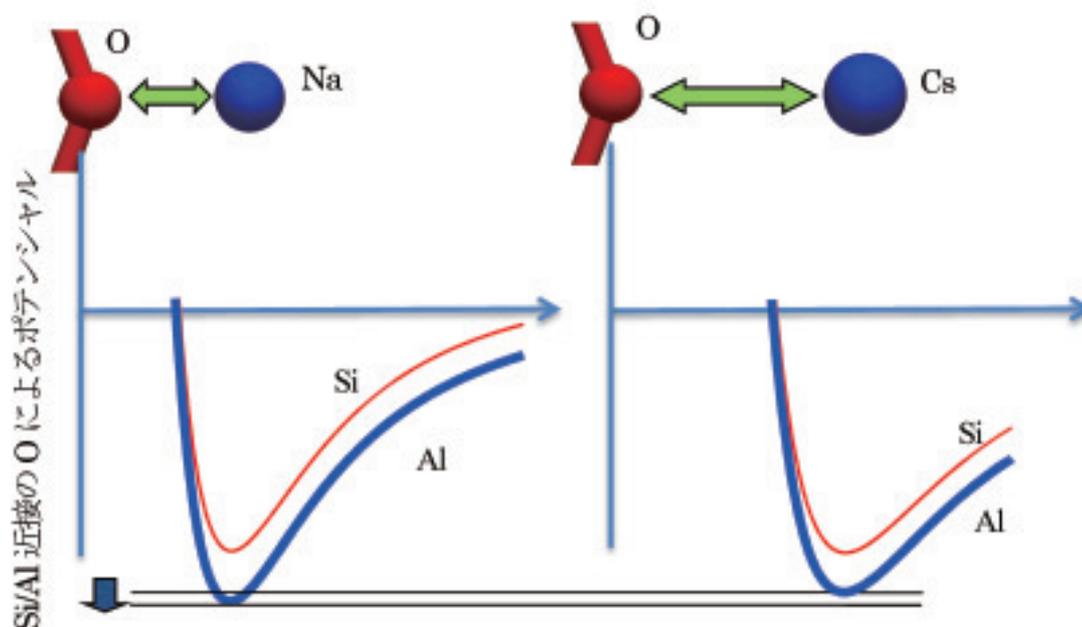


図4 Si原子をAl原子に置換したときの近接O原子がNa, Csに及ぼすポテンシャルの変化を示した概略図。Oに隣接するSiをAlに置換したことによってOの電荷が変化し、NaとCsに対するOのポテンシャルが細線(赤)から太線(青)に変化する。Naの方がこの変化の影響を大きく受ける。

得られるエネルギー利得はセシウムよりナトリウムの方が大きくなる。これが、アルミニウムが増えた場合にセシウム選択性が比較的悪化する原因である。つまり、相対的にナトリウムの細孔内の安定性が増すことでセシウムの選択性が悪くなるのである。その一方、陽イオンと酸素の距離が近いときにセシウム選択性が悪くなる原因も同様の説明で理解できる。図4においてアルミニウム原子数が1と3の時に、陽イオンと酸素の距離が縮まったのは、アルミニウム原子が8員環の片側に偏ったため、負電荷もアルミニウムリッチな側に偏って、よりゼオライト骨格に陽イオンが近づいたためである。このようなアルミニウムの偏りがなければ、陽イオン・酸素間距離を縮小せずとも、安定点に陽イオンを位置させることが可能となり、その方が、セシウム選択性が高まるはずである。アルミニウム数が2と4の場合が、正に偏りのない状況に対応(図3)しており、セシウム選択性を高めるにはアルミニウムを、吸着する細孔の周囲に均等に配置することが必要となる。このような詳細な制御が可能かどうかは今の所、十分な知見を著者らは有していないが、ドーブ原子位置のランダム性が十分に保障されることが必要条件であり、合成に十分な時間をかける必要性を示していると言えよう。以上、ここまでの議論から、セシウムに対する吸着の選択性を高めるため、ゼオライトに対し次の3つの条件を提案することができる。

- (1) 半径3Å程度の細孔を多く有すること。
- (2) アルミニウムとケイ素の比が比較的小さいこと。
- (3) アルミニウム原子がセシウムを吸着する細孔の周囲に均等に分布すること。

条件(1)(2)はこれまでも経験的に知られていたが、今回の第一原理計算による解析で、そのメカニズムはクリアになった。ま

た、条件(3)は本研究にて得られた新たな提案である。条件(2)だけでは、アルミニウム原子が単純に減った方がよいということになるが、その場合、吸着できる陽イオンの数も減ることになり、吸着剤としての能力を下げることにも繋がる。その一方、条件(3)を満たせば、アルミニウムの数を減らす必要もなく、高いセシウム選択性を保持しつつ、吸着容量を更に大きくできる可能性がある。今後は実際のゼオライトの結晶構造に対して、上記の条件を満たす物質の探索を行ない、計算科学によるセシウム高選択性ゼオライトの開発に繋げていきたい。また、これらの結果から、他の放射性元素イオンの選択的吸着についても同様の議論から推察可能であることが分かる。

§ 3. モンテカルロ法と種々のゼオライトの吸着等温線

前§2において、ゼオライトの吸着サイトとなる細孔に着目し、吸着における選択性のメカニズムを第一原理計算を用いて明らかにしたが、§3ではモンテカルロ法を採用することで、実際に測定され、工学的評価指標となるイオン交換等温線を如何にしてシミュレーションで再現し、既存の材料の再評価と新しい材料開発に繋げていけるかについて議論しよう。

ゼオライトは一般にイオン交換を起こして吸着分離を実現するが、§2にて議論したように、吸着選択性に際し、二つの重要な因子があることが分かる。一つ目は、ミクロなスケールでの孔構造であり、二つ目は、Si/Al比である。SiがAlに置換されると、それだけ電荷がマイナスとなるため、それを補償するためにアルカリ元素が孔内に留まることになる。つまり、Si/Al比が小さいと保持するアルカリ元素の原子数は多くなる一方、Si/Al比が大きいとその逆となる。§2で対象としたモルデナイトは、Si/Al比が比較的大きい

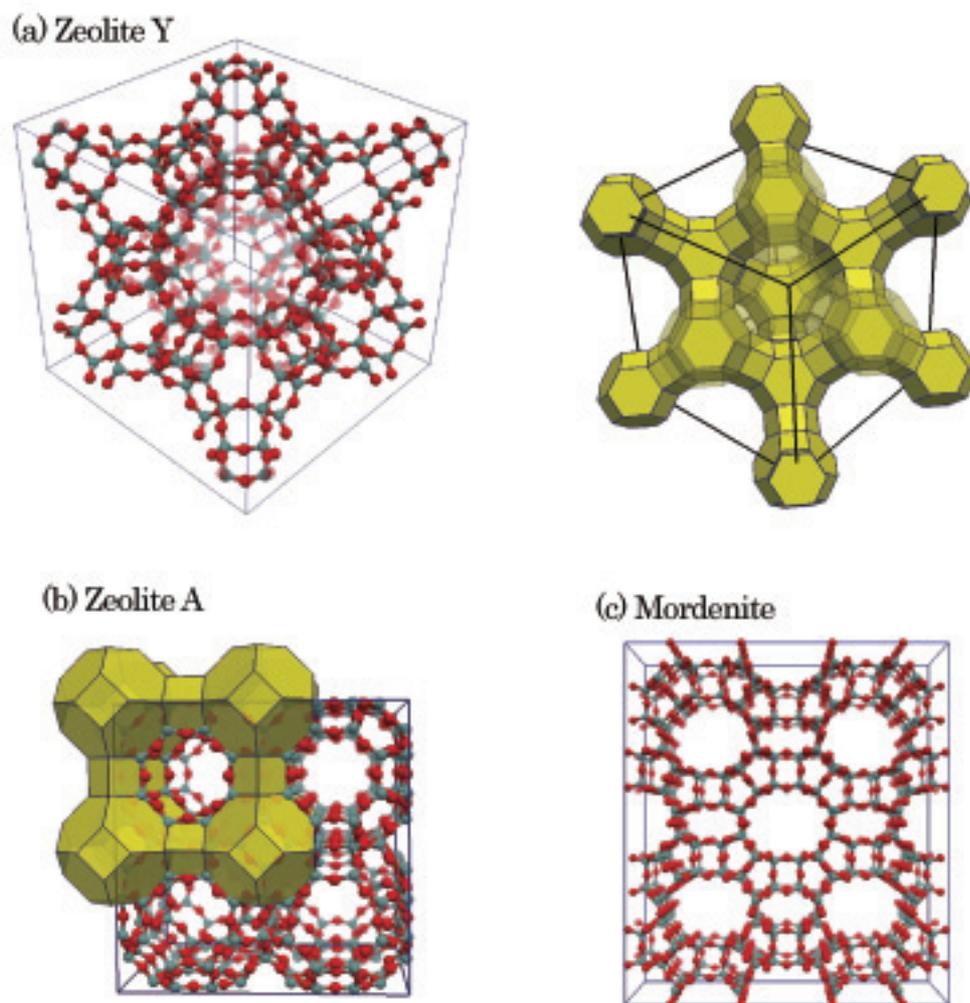


図5 ゼオライトのフレーム構造。(a)ゼオライトY、(b)ゼオライトA、(c)モルデナイト。赤、緑の球はそれぞれ酸素原子、ケイ素原子を表す。ゼオライトYとゼオライトAにはフレーム構造の模式図(黄色の図)を併記した。

一方、ゼオライトYやゼオライトAでは小さいことから、経験的にSi/Al比が大きい方がCsの吸着及び選択性が良いという知見があった。しかし、こうした知見はあくまで経験的なものであり、本§3では、この量を変化させることで、実際に吸着性能の指標であるイオン交換等温線が実際、どのように変化するかについて議論したい。

まず、本§3で対象とする複数のゼオライトの結晶構造を示す(図5)[7]。ゼオライトY、モルデナイト、ゼオライトA、そしてZK-4(これは、ゼオライトAのSi/Al比を変化させたものである)を計算対象として取り

上げる。これまでに、モンテカルロ法は様々な目的で多用されてきたが、ゼオライトのイオン交換等温線を計算により初めて求めたのは、Jeffroy et al., [10]である。彼らはゼオライトYを対象とし、それについては実験と良く一致した結果を報告している。彼らの採用したモンテカルロ法は、基本的には、一般的なモンテカルロ法と共通であるが、準グラウンドカノニカルモンテカルロ法と呼ばれるものであり、数種類の競合イオンの存在下で効率良くイオン交換等温線を計算することができる。この手法では、スワップ移動と呼ばれる手法を通常のモンテカルロ法に加えてい

る。この方法は、複数種存在する陽イオンに対し、その総数は変えずに、適宜、2種類のイオン種の位置を交換する。そして、交換により生じたゼオライト内での陽イオンの新配置については、陽イオンの種毎の化学ポテンシャルを基に吸着（交換）前後のエネルギーを計算し、モンテカルロ法により棄却したり採用したりする。更にゼオライト以外の水分子の運動（平行移動と回転）や陽イオンの運動を考慮する。以上が用いた手法の概要だが、Jeffroy et al., はゼオライトYにおいてRb、Cs、KとNaのイオン交換におけるイオン交換等温線を再現することに成功している。著者らは彼らの文献 [10] に従い、提案されたモンテカルロ手法を独立に組み込んでコードを作成し並列化も行った。検証のため、彼らの手法が採用されている商用コードGibbs [11] を用いて、著者らの作成したコードと文献で対象としていたゼオライトYに適用したところ、両者共に文献で得られたイオン交換等温線を再現できたことから、著者らのオリジナルコードも正常に動作している

ことが検証できた。こうして、著者らはモルデナイトを始めとする他のゼオライトにも、上記手法を適用し、特にCsのイオン交換等温線に着目し、ゼオライト間の差やSi/Al比を変えた場合のイオン交換等温線の変化を調べることにした [12]。

モンテカルロ法を用いた計算結果を示そう。結果を示す前に、まず計算するイオン交換等温線の意味について簡単に説明しよう。図6は、典型的なイオン交換等温線の例を示している。横軸は対象としている液体中に含まれる全陽イオンの中での対象とする陽イオンの割合（陽イオン全体、例えばNaイオンとCsイオンの和に対してのCsイオンの割合）であり、縦軸は対象とするイオン（本稿ではCsイオン）がゼオライトに含まれる割合である。等温線とは、常に一定温度の下、溶液中でのCsイオンの割合が増すと、その一部はゼオライトに吸着するが、その際、Csイオンの割合が増す程、吸着量も増加するため、右上がりの線を描くことになる。その際、ゼオライトがCsイオンに対し選択性が高く、少しのCs

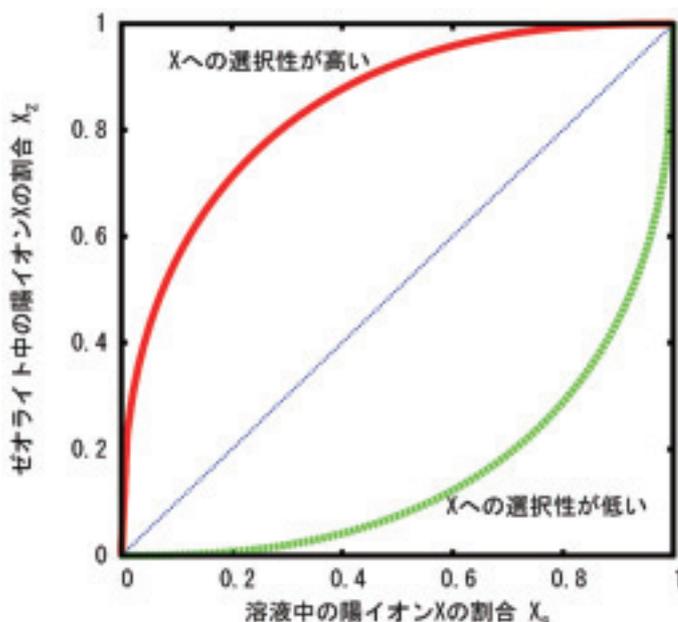


図6 イオン交換等温曲線の概略図。縦軸がゼオライト中の陽イオンXの割合を表し、横軸は溶液中での割合を表す。赤線のようにになるとき、吸着材はXへの高選択性を示したことになる。

イオンでもゼオライトに吸着されてしまう場合は、赤線のような線が得られる。そして、Csイオンの割合が増えると、その多くは吸着されるが、割合が十分大きくなると、今度はゼオライトの方が飽和してしまい、右肩上がりの線が飽和するような線が得られる。その一方、選択性が低い場合は、Csイオンの割合が十分な値となって初めて吸着し始めるため、緑線のような線が得られるのである。

モンテカルロ法により得られた各ゼオライトが示すイオン交換等温線 (NaとXのイオン交換) を図7に示す。図中、上に並べた図は各ゼオライトのCsに対するイオン交換等温線であり、下に並べた図は、カリウム (K) に対するイオン交換等温線である (CsもKも競合イオンはNa)。選択性が高く1F事故後、様々な場面にて実際に用いられているモルデナイトの場合、Csイオンの割合が僅かであっても吸着するため、先ほど説明した赤線のパターンを示していることが分かる。その

一方、ゼオライトAやZK-4の立ち上がりは悪く、緑線と似たパターンを示しており、選択性が高くないことが見て取れる。また、ゼオライトYは、モルデナイト程の選択性はないが、ある程度の選択吸着力を有していることが分かる。これらの結果において、実線や点線らは、シミュレーションにより得られたイオン交換等温線である一方、ドット (上向き△ (灰色) と下向き▽ (青色)) は実験により得られたデータであり、シミュレーションが実験結果 (種々のゼオライトに対して) をかなりの精度で再現できていることが分かる。実験結果は、データの分散が大きい、異なるゼオライトに対する傾向の差異は、はっきりと見て取ることができ一方、シミュレーションも、その傾向の違いをはっきりと再現していることが分かる。シミュレーションによってこのように十分な再現力があることが分かったのは、最近の研究の成果であり、Jeffroyらによる先進的な手法開発と著

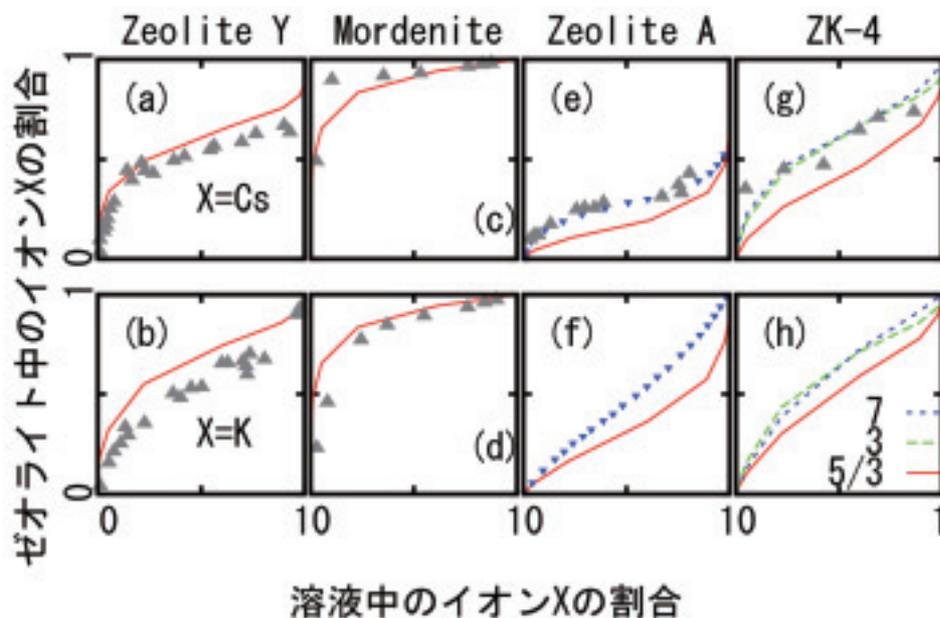


図7 各ゼオライトのNaに対するXイオンのイオン交換等温曲線。(a)ゼオライトY (X=Cs)、(b)ゼオライトY (X=K)、(c)モルデナイト (X=Cs)、(d)モルデナイト (X=K)、(e)ゼオライトA (X=Cs)、(f)ゼオライトA (X=K)、(g)ZK-4 (X=Cs)、(h)ZK-4 (X=K)のイオン交換に対応。各図中、線が計算結果、点が実験結果 [13-16]。(g)と(h)では、Si/Al比を5/3, 3, 7と変えている。

者らによる系統的計算により初めて確認された。次に詳細な計算結果の分析になるが、図7 (g)にて、ゼオライトZK-4のSi/Al比を変化した場合の吸着等温線の変化を示した。Si/Al比が小さい場合は、吸着性能は低い、Si/Al比を上昇させると、その性能はある程度向上するが飽和してしまうことが見て取れる。この原因を説明するに当たり、まず、何故Si/Al比を上昇させると性能が向上するかについて説明しよう。Si/Al比が小さい場合、Alが含まれる割合が大きく、ゼオライト骨格は負の電荷を十分持つため、陽イオンをたくさん保持している。このような場合、陽イオンをトラップするミクロの孔の周辺にてAlが高い密度で分布するため、孔とイオンのサイズが一致することによる整合効果に対し、負電荷と陽電荷との相互作用による単純なエネルギー利得が優勢となり、よりNaの方が相互作用による利得を得てしまうためである。つまり、細孔サイズによる選択性が働きつつも、電荷間の直接的作用によりそれがマスクされてしまう。一方、Si/Al比を高くするとゼオライトの骨格が有する負電荷の量は減り、より骨格による孔のサイズによる適合効果が顕著となり、イオンの選択性が卓越すると考えられる。しかし、Si/Al比が増加しても、ZK-4の孔は2種類存在し、一方はNaイオン、もう一方はCsイオンに適合しているため、Csの選択性はいずれ飽和してしまう。図7 (g)の結果はそれを如実に示していることが分かる。尚、これらの説明の一部は基本的には§2の第一原理計算結果の説明において、より詳細に説明したが、モンテカルロ法でも同じ傾向が得られていることが分かる。更にモンテカルロ法を用いることで、複数タイプの細孔が存在する場合の吸着性能についても、その性能評価をトータルな性能として得ることができることを指摘する。このようなミクロの差異が、イオン交換等温線のような工学的評価指標においても重要な性質

の違いとして現れることは、ミクロレベルの物性の差異が材料機能を左右するという関係性を如実に示しており、ミクロレベルでの制御が機能材料では重要であることが分かる。

§4. 計算科学による吸着材開発の将来

§2, 3において、第一原理計算によるゼオライトの陽イオンの吸着選択性メカニズムとモンテカルロ法を用いて得られるイオン交換等温線の計算結果(実験結果の再現と予測)について述べてきた。まず、Csイオンに対する高い選択性を有するモルデナイトのメカニズムについては、孔内サイズとイオンのサイズが適合することにより、Csイオンが感じるエネルギー安定点(極小点)が一点に集約することで、より深くなり安定化することが分かった。この効果は、細孔がトラップされたCsイオンを取り囲み、周囲からの相互作用が重畳することで、より深いエネルギー極小点を作るというメカニズムである。これは、単なる点電荷間の1対1の1次元の相互作用でなく、高次元で多体問題として現れる効果である。このような絶妙な効果を調べるためには、第一原理計算が最も信頼性が高く、電荷の分極や電荷の移動などの効果も含めて、細孔構造とイオン間の相互作用を詳細に調べることができる。その一方、第一原理計算が有効に機能するのは、ゼオライトの一部の構造だけを取り出し、その一部に集中した場合のみであり、計算の精度をある程度犠牲にしても、競合するイオンを含む水溶液に浸されたゼオライトという現実の状況を模擬し、現実には得られる評価指標であるイオン交換等温線を再現できるシミュレーション技術も極めて有用であることが分かる。理想を言えば、第一原理計算により得られる精度の高さをそのまま維持し、モンテカルロ法等のマクロな物性評価計算を実行するのが望ましいが、第一原理計算の枠組みにて系全体を計算するには、膨大な計算量が必要であり、原子・分子

間の力を与えるポテンシャルの表式は簡単なモデルであることが望ましい。従って、現時点では、メカニズム評価については第一原理計算、実験との直接の対応や材料の工学的評価については、古典的な原子・分子間力を基にしたモンテカルロ法等のレベルで計算することが妥協点であり、両者の利点を有する手法の一つであるQM/MM法等の適用も今後の課題と考えられる。但し、モンテカルロ法は、稀に起こるイオン交換を即時に実行した後、状態の採用や棄却を判定する等、高いポテンシャルを稀に超えて実現する状態も評価できるといったメリットがあり、時間発展を追跡する際にぶつかる時間の壁をどのように超えるかという課題もあることが分かる。つまり、現在の計算力の限界下にて工学的評価が可能な計算科学を実施するに当たっては、重要な過程を見定める先験的知見が必須であり、専門家による知見の蓄積を文献情報から見出し、的確にモンテカルロ法等のシミュレーションに組み入れることが必須であることが分かる。このような研究はスーパーコンピュータ「京」やその後に予定されているエクサスケールの計算機を用いたとしても、明らかに必要であり、今後も、大規模計算による直接計算手法による研究開発と共に、物質材料に対する“センス”を磨く研究も進めていく必要がある。

§ 5. まとめ

本稿では放射性物質の分離除去に関し、吸着材（ゼオライト）に対する計算科学による研究成果を記し、今後の研究の方向性についても議論した。第一原理計算によるゼオライトの吸着メカニズム解明においては、細孔全体で陽イオンを取り囲むことで得られる相互作用の重畳効果が重要であることが明らかにされ、計算科学の重要性を示すことができた。著者らは考えている。また、吸着材の工学的価値を評価するに当たり、実験にて測定さ

れるイオン交換等温線等の熱力学レベルのデータをモンテカルロ法にて再現することに成功し、異なるゼオライトが示す性質の違いを再現した他、これまで経験的な知見に留まっていたSi/Al比に依存する吸着性能の変化を微視的な要因と結びつけて説明することができた。これらの成果を基に、今後は他の材料（例えばフェロシアン化物やチタンシリケート、そして、グラフェンや有機化合物、生体分子等）についても吸着メカニズムや機能評価を進め、種々の知見を蓄積することで、今後の材料開発に貢献したいと考えている。しかしながら、計算科学は日々進歩しており、本稿で示していない計算手法や考え方により抜本的な進歩があるかもしれない。また、計算機のリソース環境においても「京」等スーパーコンピュータの進展によって、これまで不可能とされてきた計算が可能となり、より現実に即した計算結果が示され、実際の材料開発に貢献する成果も多々報告されているという現実がある。今後は、第一原理計算による微視的メカニズムの探求、工学的評価に資するための計算手法の改良、そして、超並列計算を駆使した計算力不足の打破といった側面を有機的に活かし、上記の取り組みを続け、微力ながら計算科学が福島復興の一助となるよう、そして、日本が直面している原子力が抱える大きな課題の解決に力を尽くして行ければと考えている。

謝辞

本研究に際し、村松健、吉田善幸、大貫敏彦、河村雄行、山岸功、大西康夫各氏より多くのご教示をいただきました。ここに感謝致します。計算は全て原子力機構・システム計算科学センターのBX900を用いて行いました。谷正之センター長を始めとする全てのスタッフの支援に感謝致します。また、計算に際し、(株)菱化システムの藤原敦志、森健人両氏より技術的支援をいただきました。両氏

に感謝致します。最後に本研究の一部は、原子力機構・福島技術本部による支援の下、行われました。特に、廃棄土壌減容プロジェクトの支援に対して、リーダーの矢板毅氏を始めとするそのメンバー全員に感謝致します。

参考文献

- [1] 三村均, 日本イオン交換学会誌 25, 45 (2014).
- [2] 三村均, 佐藤修彰, 桐島陽, 日本イオン交換学会誌 22, 96 (2011).
- [3] 三村均, 山岸功, 日本イオン交換学会誌 23, 6 (2012).
- [4] 三村均, 山岸功, 日本イオン交換学会誌 23, 29 (2012).
- [5] 日本原子力学会バックエンド部会:
<http://www.nuce-aesj.org/>
- [6] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta (Eds.): "Handbook of Zeolite Science and Technology" (Marcel Dekker, New York, 2003).
- [7] Ch. Baerlocher, L. B. McCusker and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [8] H. Nakamura, M. Okumura, and M. Machida: J. Phys. Soc. Jpn. 82, 023801 (2013).
- [9] G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B 54, 11169 (1996).
- [10] M. Jeffroy, A. Boutin and A. H. Fuchs, J. Phys. Chem. B, 115, 15059-15066 (2011).
- [11] MedeA-Gibbs licensed from: IFP Energies nouvelles and Laboratoire de Chimie-Physique, Université de Paris-Sud, CNRS; MedeA version 2.13 2013 Materials Design, Inc., Angel Fire, NM, USA .
- [12] H. Nakamura, M. Okumura, M. Machida, RSC Adv. 4, 52757-52761 (2014).
- [13] H. S. Sherry, J. Phys. Chem., 1966, 70, 1158-1168.
- [14] F. Wolf, H. Fürtig and H. Knoll, Chem. Techn., 1971, 23, 273.
- [15] L. L. Ames, Can. Mineral., 1965, 8, 325-333.
- [16] R. M. Barrer, L. V. C. Rees and D. J. Ward, Proc. R. Soc. Lond. A, 1963, 273, 180-197.