

京都大学	博士（工 学）	氏名	森 正弘
論文題目	First-principles study on cation exchange of inorganic crystals with aqueous solutions (第一原理計算による水溶液と無機結晶との陽イオン交換に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、材料工学的に重要であるにも関わらず経験的情報の蓄積にとどまっている水溶液と無機結晶との陽イオン交換現象について、理論計算に基づいて定量的に把握することを目指して、量子力学に基づいた第一原理計算と、熱力学手法を組み合わせで評価したものであり、4章から構成されている。 第1章は序論である。水溶液と無機結晶とのイオン交換について概観した後、実験的な観測が困難である水溶液と無機結晶との界面に対する知見を得る上で第一原理計算が重要な役割を果たし得ること、しかし現時点においては、界面に関する第一原理計算では溶媒効果を見逃しており、いわば真空環境についての計算が主であることを述べている。そのうえで、溶媒効果をあらわに取り入れた現実に近い無機結晶と水溶液との界面に対する第一原理計算を行い、水溶液下での陽イオン交換現象について評価するという本論文の目的を掲げている。 第2章では、層状チタン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)結晶における Na イオンと水溶液中のプロトンとのイオン交換を対象としている。同結晶の Na と H の組成比ならびに原子配列を変えたモデルについての第一原理計算を網羅的に実施することで、各組成における安定な原子配列を求めている。計算の結果、Na と H の組成比が変化することで層間の結合状態が変化し、それに伴い積層構造も変化することを示している。この組成に対する層間隔の変化は過去の実験報告と一致することが確認されている。次に、第一原理計算の結果求められた各組成での最安定構造のエネルギーを熱力学計算と組み合わせることにより、平衡状態にある NaOH 水溶液の pH に対する自由エネルギー最低となる Na と H の組成比を求めている。その結果、pH7 以上となる NaOH 水溶液中で安定である組成比ならびに構造は 4 種類であり、pH15 程度においても層間に多量の H を含む構造が安定となることを示している。層状チタン酸ナトリウムは、酸化チタンが NaOH 水溶液中でナノチューブ化する際の間体と考えられており、層間の剥離についての知見がナノチューブ合成において重要である。本研究では、この層間剥離の際のエネルギー変化を、Na/H 組成比の関数として定量的に議論している。剥離エネルギーが H 量の増大に伴い減少することから、層間に多量の H が存在することで層間の結合が弱められることがナノチューブ形成の重要因子であると結論している。 第3章では、ハイドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 結晶における Ca イオンと水溶液中の 4 種類の 2 価陽イオンとのイオン交換を対象としている。ハイドロキシアパタイトと水溶液との界面に関する第一原理計算は過去に報告があるが、いずれの場合も水分子の吸着した表面が真空に曝されたモデルでの計算であった。本論文ではハイドロキシアパタイト(100)面に吸着した H_2O 分子を第一原理計算においてあらわに扱			

京都大学	博士（工 学）	氏名	森 正弘
い、かつ吸着分子の外側の水溶液を連続誘電体として近似的に取り入れることで、現実の状況に近い固液界面の計算を行っている。 計算の結果、水溶液との界面近傍において、ハイドロキシアパタイトの原子配列は、完全結晶から大きく変位しないこと、また連続誘電体近似を用いて溶媒効果を取り入れても同様であることが示されている。一方で、吸着した H_2O 分子の配置は、溶媒効果を取り入れることで大きく変化し、全ての H_2O 分子がハイドロキシアパタイト表面に吸着した配置を取ることで実験報告と矛盾しない妥当な構造が得られたと報告している。このモデルを用いて、水溶液との界面上の Ca イオンを 2 価陽イオンで置換し、界面における安定な原子構造とそのイオン交換エネルギーを評価している。その結果、4 種すべての原子種において、界面におけるイオン交換エネルギーは結晶内部におけるイオン交換エネルギーに比べ低く、2 価の陽イオンが水溶液との界面に偏在しやすいこと、とくに Zn イオンにおいてその傾向が顕著に現れることを報告している。さらに、交換イオンの種類によるイオン交換エネルギーと配位環境の変化について議論している。 第 4 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、材料工学的に重要であるにも関わらず経験的情報の蓄積にとどまっている水溶液と無機結晶との陽イオン交換現象について、理論計算に基づいて定量的に把握することを目指して、量子力学に基づいた第一原理計算と、熱力学手法を組み合わせて評価したものであり、主たる成果は次の通りである。

1. 層状チタン酸ナトリウム結晶における Na イオンと水溶液中のプロトンとのイオン交換を対象とし、第一原理計算と熱力学計算とを組み合わせることにより、溶液の pH を変化させたときの Na と H の安定組成と原子配列を求めた。層状チタン酸ナトリウムは、酸化チタンが NaOH 水溶液中でナノチューブ化する際の間体と考えられており、層間の剥離についての知見がナノチューブの合成において重要である。本研究では、この層間剥離の際のエネルギー変化を、Na/H 組成比の関数として定量的に議論した。剥離エネルギーが H 量の増大に伴い減少することから、層間に多量の H が存在することで層間の結合が弱められることがナノチューブ形成の重要因子であると結論した。
2. ハイドロキシアパタイト結晶における Ca イオンと水溶液中の 4 種類の 2 価陽イオンとのイオン交換を対象とし、まず結晶の(100)面に吸着した H₂O 分子を第一原理計算においてあらわに扱い、かつ吸着分子の外側の水溶液を連続誘電体として近似的に取り入れることで溶媒効果を採り入れた計算を行った。その上で水溶液との界面上の Ca イオンを 2 価陽イオンで置換し、界面における安定な原子構造とそのイオン交換エネルギーを評価した。その結果、4 種すべての原子種において、界面におけるイオン交換エネルギーは結晶内部におけるイオン交換エネルギーに比べ低く、ハイドロキシアパタイトにおいては 2 価の陽イオンが水溶液界面に偏在しやすいこと、とくに Zn イオンにおいてその傾向が顕著に現れることを報告した。

以上、本論文は水溶液下の無機結晶を対象とし、実験的に調べるのが困難な結晶と水溶液の界面における安定構造やイオン交換を第一原理計算により解明する手法を提示し、具体的な材料系に適用したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成 25 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。