

学位論文の審査結果の要旨

本学位論文では、フラックス結晶育成技術を利用し、二次元および三次元ナノ空間結晶構造(ナノChannel)をもつ複数の無機イオン交換結晶を育成した。さらに、それらの結晶成長メカニズムを考察するとともに、イオン交換(吸着)材料としての特性を詳細に評価した。また、結晶学的視点のみならず、計算科学的視点からイオン交換メカニズムの解明や特性向上にも努め、ナノ空間構造をもつ結晶材料を丁寧にまとめた。

第1章では、さまざまな化合物がもつナノ空間構造や本論文のコア技術であるフラックス結晶育成を概説した。

第2章では、三次元ナノ空間結晶構造をもつ $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 結晶を LiOH フラックスから低温育成し、その成長モデルを考察した。具体的には、目的結晶相が生成する前に生じる中間反応体(前駆体)形成過程や目的結晶相生成後の更なる加熱による分解過程など、結晶育成を経時的に捉えることに成功した。この目的結晶 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ は、ユニットセルにきわめて大きなLiイオン伝導パス(Channel)をもつ物質であり、イオン交換体やリチウムイオン二次電池用固体電解質材料など、今後の応用研究に展開できると期待する。

第3章では、前章の結果を踏まえ、イオン伝導に優れた結晶面を発達させるフラックス結晶育成技術を提案し、実際にその結晶材料の育成に成功した。具体的には、さまざまな組成の化合物のうち、二次元伝導パス(層間伝導)と一次元伝導パス(トンネル伝導)を併せもつ三次元ナノ空間結晶構造化合物 $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ をターゲットに据え、2種類のナノChannelのLiイオン伝導に関する活性化エネルギーを計算した。その計算結果から導いたLiイオン伝導に優れる形状を反映した $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ 結晶を塩化物系、硫酸塩系あるいはそれらの混合物系フラックスから育成した。特に、結晶形状へのフラックス種の効果を詳細に検討し、その成長モデルや異方成長する仕組みに解を与えた。この化合物は大きなLiイオン交換容量をもつと期待されるために、イオン交換体などとしての今後の研究展開が多いに期待できる。

第4章では、前2章の成果を踏まえ、現在の日本において特に問題となっているSrイオン吸着を効率的に実現できる化合物 KTiNbO_5 を結晶学的

観点からターゲットとして選択した。具体的には、 KTiNbO_5 結晶を KNO_3 フラックスから育成するとともに、そのSrイオン吸着特性を評価した。特に、吸着特性を向上するために結晶育成条件を最適化し、その結晶成長モデルを考察した。結晶成長の際に発生する酸化物イオンが、目的結晶を形成するために極めて重要な役割を果たすことを見出した。さらに、そのイオン交換特性を詳細に調査し、Naイオン(海水中に多量に含まれるイオンの例として選定)に対して優れた選択的吸着性能を発現することを突き止めた。また、計算科学を駆使し、結晶構造内でイオン交換される際の水分子の挙動なども研究し、その吸着メカニズムを考察した。

第5章では、得られた結果を総括し、フラックス結晶育成における新たな結晶形状制御方法の可能性にも触れた。

以上の研究成果は、フラックス法によるさまざまなナノ空間結晶構造(ナノChannel)をもつ結晶材料の合成指針(数多くの知見)を与える。特に、結晶成長場に存在するイオン種により、結晶組成だけでなく、結晶形状などを制御できる可能性を見出した。このように、本博士論文で研究した二次元および三次元ナノ空間結晶構造をもつ無機イオン交換結晶のフラックス育成技術は、新規材料合成において極めて貴重な学術的・工学的情報を多数与え、結晶材料科学の分野に大きく貢献する。本博士論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値をもつと認める。

公表主要論文名

1. Xiong Xiao, Fumitaka Hayashi, Kunio Yubuta, Annabella Selloni, Katsuya Teshima, Effects of Alkali Cations and Sulfate/Chloride Anions on the Flux Growth of {001}-Faceted β - Li_2TiO_3 Crystals; *Cryst. Growth Des.*, Published Online: January 11, 2017 (DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01504).
2. Xiong Xiao, Fumitaka Hayashi, Hiromasa Shiiba, Sencer Selcuk, Kazuhiro Ishihara, Kenta Namiki, Lei Shao, Hiromasa Nishikiori, Annabella Selloni, Katsuya Teshima, Platy KTiNbO_5 as a Selective Sr Ion Adsorbent: Crystal Growth, Adsorption Experiments, and DFT Calculations; *J. Phys. Chem. C*, 120, 11984–11992 (2016).
3. Xiong Xiao, Hajime Wagata, Fumitaka Hayashi, Hitoshi Onodera, Kunio Yubuta, Nobuyuki Zettsu, Shuji Oishi, Katsuya Teshima, Unique Growth Manner of $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ Crystals from Lithium Hydroxide Flux at Low Temperature; *Cryst. Growth Des.*, 15, 4863–4868 (2015).