

## ケイリン酸塩ガラス中でのプロトンの拡散挙動

(名古屋工業大学) ○高田和弥・田村友幸・前田浩孝・小幡亜希子・春日敏宏\*

**The diffusion behavior of proton in a silicophosphate glass** / K. Takada, T. Tamura, H. Maeda, A. Obata, T. Kasuga (Nagoya Inst. Technol.) / *Ab initio* molecular dynamics simulation of a silicophosphate glass, 55.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-21.3SiO<sub>2</sub>-23.7Na<sub>2</sub>O (mol%), was carried out for discussing ion diffusion mechanism. In the Q<sub>p</sub><sup>2</sup> unit, proton transfer was driven by proton adsorption to a non-bridging oxygen (NBO). Furthermore, Na<sup>+</sup> ion diffusion was induced by the proton adsorption to nearby Q<sub>p</sub><sup>2</sup> unit. From the viewpoint of adsorption energies, six-fold coordinated silicon is proposed to promote the proton adsorption to Q<sub>p</sub><sup>3</sup> unit. These effects may be related to the higher energy shift of NBO by the coordination of six-fold coordinated silicon.

問合せ先 : kasuga.toshihiro@nitech.ac.jp

## 【緒言】

リン酸含有量の多いウルトラリン酸塩ガラスは、高い溶解性を有することから骨治療分野における無機イオン供給剤としての利用が期待される。当研究グループではこれまでに、ウルトラリン酸塩ガラス中に少量の SiO<sub>2</sub> を添加し 6 配位ケイ素 (<sup>6</sup>Si)構造が生成した際に、化学的耐久性が変化する場合があることを報告した<sup>[1]</sup>。リン酸塩ガラスの溶解は、一般に Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>イオン等のカチオンとプロトンのイオン交換反応が優先的に生じ<sup>[2]</sup>、その際、カチオンは内部から表面へ拡散することが報告されている<sup>[3]</sup>。しかしながら、リン酸塩ガラス中のカチオンやプロトンの詳細な拡散挙動は十分に明らかにされていない。本研究ではウルトラリン酸塩ガラス中に<sup>6</sup>Si 構造が存在した際に、カチオンやプロトンがどのように拡散するのかを解明することを目的とする。

## 【実験方法】

我々はすでに古典 MD プログラム DL\_POLY を用いて 55.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-21.3SiO<sub>2</sub>-23.7Na<sub>2</sub>O (mol%)組成のガラスモデルを作成し、実験結果をよく再現することを確認している<sup>[4]</sup>。このモデルについて、イオン交換が進行した状態を模擬するために、モデル中の Na<sup>+</sup>の約 95 %をプロトンで置換し、密度汎関数理論に基づく PAW 法コード VASP を用いて第一原理 MD シミュレーションを実行した。温度は 1000 K に設定し、体積と粒子数を一定に制御した。

## 【結果と考察】

プロトンは非架橋酸素間での化学的な吸着・脱離を繰り返すことで拡散の様子が確認された。その際、吸着先のリン酸グループの構造 (Q<sub>p</sub><sup>n</sup> 値)に応じて異なる挙動が確認された。Q<sub>p</sub><sup>3</sup> 構造に吸着した際には、プロトンは近傍の非架橋酸素間で吸着と脱離を繰り返し続け、拡散はしない。一方で Q<sub>p</sub><sup>2</sup> 構造については、プロトンが吸着し一時的に正電荷が過剰な状態を取ることで、吸着前に配位していた O-H 間相互作用が低下しプロトンが脱離する、という連鎖的な拡散を生じた。また、Q<sub>p</sub><sup>2</sup> 構造へのプロトン吸着は、近傍に存在する Na<sup>+</sup>イオンとの O<sup>-</sup>-Na<sup>+</sup>間相互作用の低下にも繋がり、連鎖的に Na<sup>+</sup>イオンの拡散を誘発することも分かった。これらより、Na<sup>+</sup>イオンの拡散にはプロトンの吸着特性が密接に関連することが示唆された。

プロトン吸着エネルギーの解析から、プロトンは<sup>6</sup>Si が配位した Q<sub>p</sub><sup>3</sup> 構造へ吸着しやすいことが確認された。Q<sub>p</sub><sup>3</sup> 構造における非架橋酸素の電子状態は、<sup>6</sup>Si の配位によって高エネルギー化した。以上の結果は、ガラス内部へ<sup>6</sup>Si を組み込み、Q<sub>p</sub><sup>3</sup> 構造の電子状態を変化させることによって、イオン交換反応を制御できることを暗示している。

## 【参考文献】

- [1] 三浦 淳弘 他, 日本セラミックス協会 2017 年年会 講演要旨集, 3G06 (2017).
- [2] B. C. Bunker *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **64** 291 (1984).
- [3] S. E. R. Hernandez *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **548** 120332 (2020).
- [4] 高田 和弥 他, 日本セラミックス協会 2020 年年会 講演要旨集, 2D04 (2020).

本研究の一部は、科研費 20H00304 および 名工大研究推進経費の助成を受けて行った。