

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04712

研究課題名（和文）中温作動型酸化物イオン伝導体の開発に向けた炭酸アパタイト系電解質の材料設計

研究課題名（英文）Material design of carbonate apatites for the development of Intermediate temperature oxide ion conductors

研究代表者

田中 優実 (TANAKA, YUMI)

東京理科大学・工学部工業化学科・准教授

研究者番号：00436619

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000 円

研究成果の概要（和文）：骨や歯の無機主成分であるNa含有B型炭酸アパタイト（B-CA）は、特定の組成において良好なO<sup>2-</sup>-伝導を示す。そこで本研究では、B-CA系セラミックスのO<sup>2-</sup>-伝導機構を解明し、実用デバイスに必要とされる500～600℃で10<sup>-2</sup> S/cmを実現するB-CA系電解質の設計に繋げることを目的とした。結果、B-CA系セラミックスのO<sup>2-</sup>-伝導機構として、c軸上の酸化物イオン欠陥を介する一次元伝導および熱誘起的なNa<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup>間の欠陥会合の形成と解離に基づく、格子間O<sup>2-</sup>-サイトを介した三次元伝導の可能性を示し、欠陥組成の最適化により、600℃で10<sup>-2</sup> S/cmの導電率の実現に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在実用化され、あるいは研究が進められているO<sup>2-</sup>-伝導体は、いずれも主成分として希少な重金属を多量に含んでいる。対して、骨の主成分であるB-CAは軽元素のみから構成される化合物であり、このような特異なイオン構成によるO<sup>2-</sup>-伝導体に関する報告は本研究において他にはなく、その実用化は、元素戦略上大きな社会的意義を持つ。加えて、イオン伝導体としての研究の歴史が浅く、まだまだ未解明な部分の多い「アパタイト化合物群」に属するB-CA系化合物のイオン伝導機構の解明は、固体アイオニクス分野に対する大きな学術的貢献につながる。

研究成果の概要（英文）：Based on our previous findings that B-type carbonate apatites (B-CA) with certain amounts of CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and/or F<sup>-</sup> ions show relatively high O<sup>2-</sup> conductivity, a series of B-CA ceramics was prepared, and the ionic conductivity was investigated focused on the doping compositions. The results suggested two possible O<sup>2-</sup> conduction pathways in B-CA ceramics. One is one-dimensional conduction through oxide ion defects on the c-axis, and the other is three-dimensional conduction via interstitial O<sup>2-</sup> sites caused by thermal dissociation of defect association between Na<sup>+</sup> / O<sup>2-</sup>. By optimizing the defect composition based on this finding, we have realized a B-CA-based electrolyte that exhibits a conductivity of 10<sup>-2</sup> S / cm at 600 °C.

研究分野：無機材料および物性関連

キーワード：炭酸アパタイト 酸化物イオン伝導 セラミックス 固体電解質 ドーピング イオン伝導機構

1. 研究開始当初の背景

アパタイトとは、一般式  $M_{10}(RO_4)_6X_2$  で表される化合物の総称であり、典型的には、フッ素アパタイト ( $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ) に代表される六方晶系 (空間群  $P6_3/m$ ) の基本構造を有している。我々は先行研究において、バイオ用途の観点から水酸アパタイト ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) とその関連化合物のイオン伝導特性に関する研究を行ってきた。<sup>1)</sup> この過程で、歯や骨の主成分であり、H、C、O、Na、P、およびCaという軽元素のみから構成される「B型炭酸アパタイト」(B-CA;  $(Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x][(OH)_{2-x/3}(H_2O)_x]$ <sup>2)</sup>) が、 $x \geq 1$  の組成において、600~800°Cで  $10^{-4}$  ~  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  程度の比較的良好な  $O^{2-}$  伝導を示すことを見出した (図1)<sup>3)</sup>。アパタイト構造を有する他の  $O^{2-}$  伝導体としては、希土類ケイ酸アパタイト ( $Ln_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+1.5x}$ ; Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy など) が知られており、その伝導は格子間に存在する過剰な  $O^{2-}$  によってなされていることが報告されている<sup>5)</sup>。

一方、B-CA において四面体を成す3個の  $PO_4^{3-}$  の位置に三角形を成す2個の  $CO_3^{2-}$  が入る場合、空孔が生じるとともに、 $CO_3^{2-}$  周囲の局所構造に乱れが生じることになる。また、 $H_2O$  は焼結処理の際に脱離するため、B-CA セラミックには  $PO_4^{3-}$  サイト近傍のみならず、OH サイトにも多くの空孔を含む。加えて、焼結処理時の OH および  $CO_3^{2-}$  の部分脱離 ( $2OH \Rightarrow O^{2-} + H_2O \uparrow$ ,  $CO_3^{2-} \Rightarrow O^{2-} + CO_2 \uparrow$ ) においても空孔が形成され、かつ  $O^{2-}$  が導入される。すなわち、B-CA では、焼結過程で導入された  $O^{2-}$  が、 $PO_4^{3-}$  サイトおよび OH サイトの空孔 0 を経由しながら伝導してゆくものと考えている。

なお我々は、B-CA の OH の一部を F で置換すると (B-FCA)、特定の温度領域において導電率の更なる向上が見込めることを見出した (図2)。B-FCA の 600°C 以上における導電率は、既にイットリア安定化ジルコニア ( $Y_2O_3-ZrO_2$ ; YSZ) や希土類ケイ酸アパタイト系電解質 (例えば  $La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+1.5x}$ ; LSO) の代表値を凌駕し、ランタンゲレート ( $LaGaO_3$ ; LGO) 系電解質の代表値にも迫りつつある。重金属を一切含まないという組成面の利点を加味すれば、B-CA 系セラミックの固体電解質としてのポテンシャルは非常に高い。ただし、600°C 未満において、B-CA 系セラミックの導電率は代表的な  $O^{2-}$  伝導体のそれらから大きく水をあけられている。すなわち、既存の  $O^{2-}$  伝導体に対して、B-CA 系セラミックの固体電解質としての優位性を十分に担保するためには、導電率の

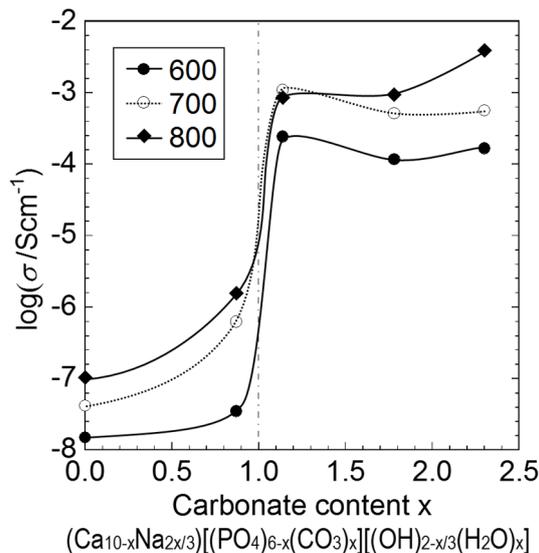


図1 B-CA の組成と導電率の関

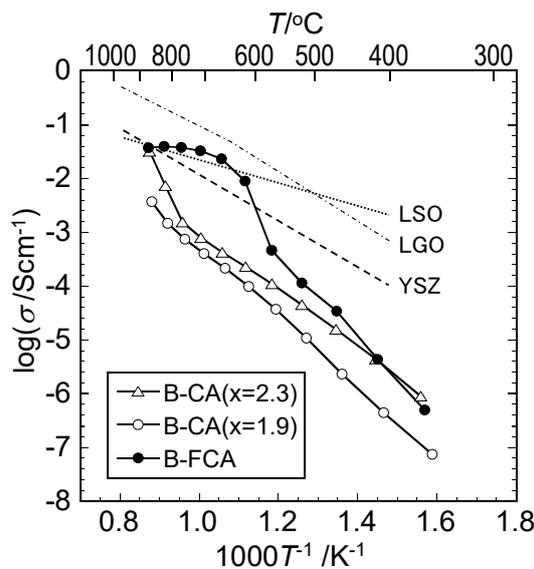


図2 代表的な  $O^{2-}$  伝導体および B-CA 系セラミック (B-FCA: フッ素置換体) の導電率の Arrhenius プロット

更なる向上に加えて、600°C未満の領域におけるイオン伝導に要する活性化エネルギーの低減を目指す必要がある。

図2において、炭酸含有量の多いB-CA ( $x=2.3$ ) およびB-FCA では、それぞれ750°C付近および550°C付近で導電率の立ち上がりが見られ、B-FCA においては更に、750°C以降の導電率がほぼ横ばいになる挙動を示していることが分かる。すなわち、B-CA 系電解質の中温領域 (~600°C) における高い導電率と低い活性化エネルギーの実現には、B-CA ( $x=2.3$ ) やB-FCA でみられるアレニウスプロットの屈曲点の低温化が有効であることになる。温度に対する特異な導電挙動がなぜ発現するのかについて、本研究開始時点では明らかと放っていなかったが、可能性の一つとして、炭酸含有量の多いB-CA やB-FCA に多く存在する欠陥 ( $\text{Na}^+$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、酸素空孔) が関与する欠陥会合の影響が考えられた。

## 2. 研究の目的

このような背景のもと、本研究では、一価カチオンを含めて組成を系統的に制御したB-CA およびB-FCA セラミックスの組成と構造およびイオン伝導特性の関係を、計算科学的手法を交えつつ包括的に検証することで、本研究開始時点で明らかとはなっていなかった $\text{O}^{2-}$ 伝導機構の解明を目指すとともに、中温領域 (~600°C) で $10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ の $\text{O}^{2-}$ 伝導を実現するB-CA 系電解質の材料設計につなげることを目的とした。

## 3. 研究の方法

一価カチオンを変化させたB-CA ( $\text{M\_BCA}$ 、 $\text{M}=\text{Li}$ 、 $\text{Na}$  および $\text{K}$ ) は、 $\text{M}=\text{Li}$  の場合には、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  を用いて、 $\text{M}=\text{Na}$ 、 $\text{K}$  の場合には、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  を用いて湿式法で合成した。所定量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を溶解させた $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を90°Cに加熱し、攪拌下、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を滴下することによって白色沈殿を生成させた。得られた懸濁液に $\text{HNO}_3$  を加えてpHを $9.0 \pm 0.1$ になるように調整し、90°Cで24 h 熟成した。得られた沈殿は、ろ過・洗浄して $\text{CO}_2$  雰囲気下において900°Cで3時間焼し、一軸加圧成形したのち、 $\text{CO}_2$  雰囲気下において800で2時間処理することで焼結体とした。

炭酸組成およびフッ素組成を変化させた $\text{Na\_B-FCA}$  ( $\text{Na\_B-CA}$ 、 $\text{Na\_B-FCA}$ ) は、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  および $\text{NaF}$  を用いて湿式法で合成した。所定量の $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を溶解させた $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を90°Cに加熱し、攪拌下、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液を滴下することによって白色沈殿を生成させた。得られた懸濁液に、 $\text{NaF}$  を滴下した後(B-FCAのみ)、 $\text{HNO}_3$  を加えてpHを $9.0 \pm 0.1$ になるように調整し、90°Cで24~48 h 熟成した。得られた沈殿は、ろ過・洗浄して $\text{CO}_2$  雰囲気下において700°Cで3時間焼し、一軸加圧成形したのち、 $\text{CO}_2$  雰囲気下において800~950°Cで2~2.5時間処理することで焼結体とした。

各試料中の炭酸含有量はIRスペクトルにおける $\text{CO}_3^{2-}$ と $\text{PO}_4^{3-}$ の伸縮振動に由来する吸収ピークの強度比より見積もり、B-FCA 中のFの含有量は、イオン電極を用いた $\text{F}^-$ イオン濃度測定の結果より算出した。

## 4. 研究成果

図3に、 $\text{M\_B-CA}$  の炭酸組成 $x$ を $1.00 \pm 0.02$ に制御した $\text{Li\_B-FCA}$ 、 $\text{Na\_BCA}$  および $\text{K\_BCA}$  焼結体の導電率に対するArrheniusプロットを示す。 $\text{Li\_B-FCA}$  では700°C付近、 $\text{Na\_BCA}$  および $\text{K\_BCA}$  では800°C付近に導電率の立ち上がりが見られ、 $\text{Li\_B-FCA}$  ではさらに、750°C付近で傾きが鈍化する傾向を示した。本研究で実施した $\text{Na\_BCA}$  に対する第一原理計算によると、アパタイト構造内でc軸上に配列しているOHサイトイオン ( $\text{OH}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ ) は、近傍に $\text{CO}_3^{2-}$ が存在する場合、格子間に移動し、 $\text{Na}^+$ イオンと会合す

る可能性があることが示唆された。このことを踏まえると、B-CA系セラミックスにおける酸化物イオン伝導の機構として、c軸上に導入された酸化物イオン欠陥を介する一次元伝導のみならず、熱誘起的・可逆的な $\text{Na}^+/\text{O}^{2-}$ 間の欠陥会合<sup>[4]</sup>の形成とその解離に基づく、格子間 $\text{O}^{2-}$ サイトを介した三次元伝導も期待できる。すなわち、図2や図3における非線形なArrheniusプロットは、各試料の支配的な酸化物伝導パスが、欠陥会合下における一次元伝導から、熱誘起的な欠陥会合の解離によって三次元伝導に変化したことを反映しているものと考えられた。この際、M\_B-CAにおいてカチオン種の違いにより導電率の温度依存性に差異が認められたのは、 $\text{O}^{2-}/\text{M}^+$ 間会合の安定性がカウンターカチオンによって異なっているためであると考えている。

図4Aに、Na\_B-FCAの想定組成 $[\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_{2x/3}][(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-y}(\text{F})_y]$ における炭酸組成 $x$ を約1.0に固定してフッ素組成 $y$ を0.7~1.8で制御したB-FCA焼結体、図4Bに、フッ素組成 $y$ を1.6~1.7に固定して炭酸組成 $x$ を0.7~1.7で制御したNa\_B-FCA焼結体の導電率に対するArrheniusプロットをそれぞれ示す。いずれの試料においても、500~550°C付近で導電率の立ち上がりが見られ、600°C以降の導電率がほぼ横ばいになる挙動を示している。また、炭酸組成がほぼ同値の場合にはフッ素組成が小さいほど、フッ素組成がほぼ同値の場合には炭酸組成が大きいほど、導電率が向上し、導電率の立ち上がり温度が低下する傾向にあることがわかる。OHサイトを置換するフッ化物イオンは、酸化物イオンキャリアの減少および欠陥会合の安定化に、 $\text{PO}_4^{3-}$ サイトを置換する炭酸イオンは、酸化物イオンキャリアの増大および欠陥会合の不安定化にそれぞれ寄与しているものと考えられた。

- 1) Y. Tanaka, et al., *J. Appl. Phys.*, 107, p.014107 (2010)
- 2) C. Vignoles, et al., *C.r. Acad. Sci. C Chim.*, 280[6], P.361 (1975)
- 3) Y. Tanaka, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 93[11], p.3577 (2010)

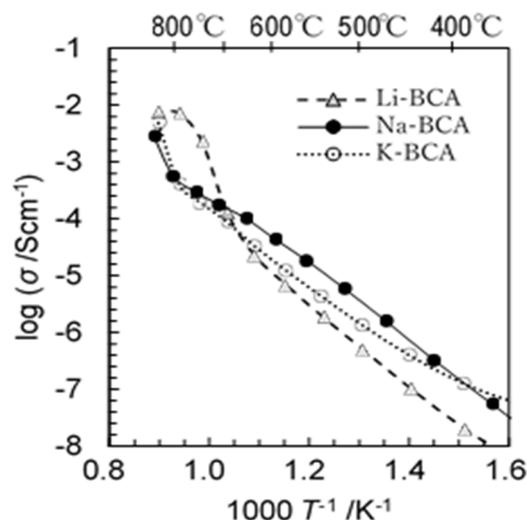


図3 M\_B-CA (M=Li、Na、K)の導電率のArrheniusプロット

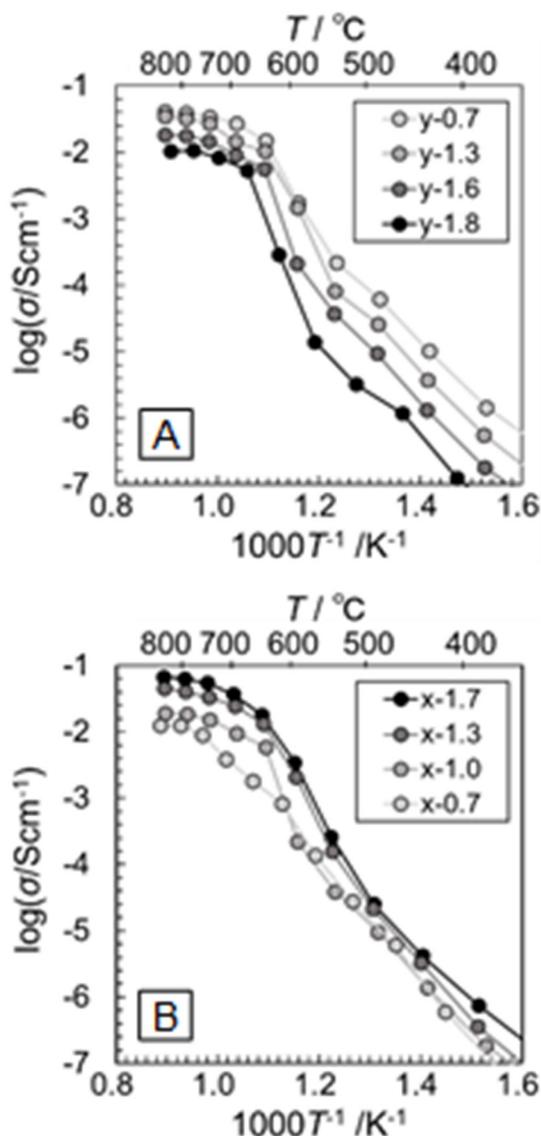


図4 Na\_B-FCA (A :  $x \approx 1.0$ ,  $y \approx 0.7 \sim 1.8$ , B :  $x \approx 0.7 \sim 1.7$ ,  $y \approx 1.6 \sim 1.7$ )の導電率のArrheniusプロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中優実
2. 発表標題 水酸アパタイト系セラミックスの界面分極評価と環境発電への展開
3. 学会等名 電気化学会第87回大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yumi Tanaka
2. 発表標題 Poling and Charging Characteristics of OH--deficient HAp Ceramics
3. 学会等名 ナノ学会合同シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中優実
2. 発表標題 熱刺激脱分極電流法による蓄積電荷の解析法
3. 学会等名 蓄電固体界面科学 第1回若手勉強会「ナノイオニクスとそれからの10年」（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大塚宏基, 森澤風仁, 小澤宜裕, 松下規由起, 加納一彦, 田中優実
2. 発表標題 水酸アパタイト系セラミックエレクトレットの静電誘導特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 枝野悠介, 小澤宜裕, 松下規由起, 加納一彦, 田中優実
2. 発表標題 水酸アパタイト系セラミックエレクトレットの静電誘導特性に及ぼす表面状態の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会2020年年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 米本秀生, 高畑潤, 田中優実
2. 発表標題 日本セラミックス協会2020年年会
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Yasuno, C. Itoga, Y. Tanaka
2. 発表標題 Charge storage observation in corona-charged hydroxyapatite ceramics
3. 学会等名 17th International Symposium on Electrets (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 設樂一希, 田中優実
2. 発表標題 Na添加炭酸アパタイト中の複合欠陥とイオン伝導機構の第一原理計算
3. 学会等名 セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高畑潤, 菅野康仁, 田中優実
2. 発表標題 フッ素ドーブ系B型炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導特性に及ぼすアニオン組成の影響
3. 学会等名 有機エレクトロニクス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 米本秀生, 菅野康仁, 田中優実
2. 発表標題 フッ素ドーブ系B型炭酸アパタイトのイオン伝導特性に及ぼす一価カチオンの影響
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関