

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13998

研究課題名（和文）第一原理計算に基づく炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導メカニズムの解明

研究課題名（英文）Mechanism of Ionic Conduction in Carbonate Apatite by First-principles Calculations

研究代表者

設楽 一希 (Shitara, Kazuki)

大阪大学・接合科学研究所・助教

研究者番号：40756805

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：ナトリウムおよびカリウム添加炭酸アパタイトについて、欠陥構造の探索およびイオン伝導機構の解析を行った。ドーパントと炭酸はアパタイト中で会合した複合欠陥を形成しており、また、リン酸の四面体中の面の1つを炭酸が置換することで、リン酸中の酸素サイトに空隙が存在することがわかった。上記構造を基に初期構造を作成して第一原理分子動力学を実施した結果、水酸化物イオンが炭酸イオン置換により生成した空隙位置に移動していることがわかった。それに伴いその他の水酸化物イオンがc軸上に広く分布していた。この水酸化物イオンの移動および分布の広がりが、アパタイト中でのイオン伝導に寄与していることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は従来報告されてきたような酸素過剰型ではなく、酸素欠損型のアパタイト構造イオン伝導体の可能性を第一原理計算により探った。炭酸アパタイト中のイオン伝導メカニズムを明らかにした本研究成果は、新たな伝導機構に基づくアパタイト型酸化物イオン伝導体の設計につながる。これは新規固体酸化物形燃料電池や酸素センサーの開発につながり、省エネルギー化や自然エネルギーの有効利用に大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We investigated the defect structures and the ionic conduction mechanism in Na- and K-doped carbonate apatite by first-principles calculations. It was revealed that there is a vacancy at the oxygen site in phosphorous ion by substituting with carbonate ion. First-principles molecular dynamics was also performed from the initial structure based on the above defect structure, hydroxide ion was moved to the vacancy generated by carbonate ion. As a result, other hydroxide ions were widely distributed on the c-axis. It is suggested that the migration and broadening of the distribution of hydroxide ions contribute to ionic conduction in the carbonate apatite.

研究分野：材料科学

キーワード：ハイドロキシアパタイト 炭酸アパタイト 第一原理計算

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー消費量の増加により大規模な環境汚染や生態系の破壊が進んでいる。これらのエネルギー・環境問題の解決に、エネルギー変換効率の高い固体酸化物形燃料電池(SOFC)は重要な役割を果たす。SOFCにはイオンを伝導させる固体電解質が必要であり、代表的な材料としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)やランタンガレートが広く知られている。そのような固体電解質の候補として最近、生体材料で有名なヒドロキシアパタイト(Hydroxyapatite, HAp)を炭酸(CO<sub>3</sub>)で一部置換した炭酸アパタイト(Carbonated Apatite, CAp)が報告された[1]。HApをNaおよびCO<sub>3</sub>で一部置換したナトリウム添加炭酸アパタイトは700°Cで10<sup>-3</sup> S/cmと比較的高い酸化物イオン伝導度を示す(図1)。この値はYSZと比較しても1桁程度しか差がなく、Na添加炭酸アパタイトはCApの研究で一般的に用いられる組成であるため、添加元素の最適化などによりさらなるイオン伝導度の向上が期待できる。また、CApは固体イオニクスの観点からも興味深い物質である。CApと同じ構造を持つランタンシリケートやランタンジャーマネートはアパタイト型酸化物イオン伝導体として知られ、1995年の発見以来広く研究が行われてきた[2]。

これらの一連のアパタイト型酸化物イオン伝導体は、図2(a)に示すような構造を有しており格子間酸素がイオン伝導に寄与していることが指摘されている[3,4]。しかしながら、図2(b)に示すように炭酸アパタイトには格子間酸素は存在せず、逆にPO<sub>4</sub>サイトにCO<sub>3</sub>が置換した酸素欠損が存在する。炭酸アパタイトはアパタイト構造ではこれまで確認されていない空孔機構による酸化物イオン伝導なのだろうか？酸素空孔や格子間酸素を考慮し、さらに添加Naの効果も含めたイオン伝導メカニズムの原子レベルでの解明が希求される。

### 2. 研究の目的

HApおよびCApをイオン伝導体として活用していくためには、その伝導メカニズムを明らかにし、イオン伝導度向上のための設計指針を得ることが必要である。そこで本研究では第一原理計算を用いて、CAp中の酸化物イオンの伝導メカニズムを原子レベルで解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

イオンの伝導メカニズムを調べるためには、安定な結晶構造および伝導キャリアを決定する必要がある。第一原理計算を用いて実験と近い組成であるCa<sub>9</sub>Na<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>(OH)<sub>2</sub>およびCa<sub>9</sub>Na<sub>1</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>1</sub>O中のCO<sub>3</sub>・Naの安定配置を探索する。同時に酸素空孔や格子間酸素についても検討を行う。これらの計算の際、組み合わせ爆発により配置のパターンが膨大となり、網羅的な計算は困難となる。そこでクラスター展開や情報科学による回帰予測などを活用して、効率的にサンプリングを行い、計算コストを抑える。その後、形成エネルギーを求めて酸素空孔・格子間酸素の熱平衡濃度を算出する。

得られた安定構造や準安定構造、さらに欠陥の熱平衡濃度を基にイオン伝導経路を推定する。また、第一原理分子動力学計算(MD)を用いて酸化物イオンの伝導経路および拡散係数を調べる。並行してNudged Elastic Band (NEB)法を用いて活性化エネルギーを算出することで、イオン伝導を支配する伝導経路を特定し、伝導メカニズムを明らかにする。

### 4. 研究成果

ヒドロキシアパタイトの1×1×2スーパーセルを作成し、Naと炭酸の配置について網羅的な第一原理計算を行った結果、得られた複合欠陥の最安定構造を図1(b)に示す。Naと炭酸はHAp中で会合していることがわかった。孤立した炭酸およびNaの欠陥構造とのエネルギー差から、会合エネルギーは0.10 eVと算出された。また、リン酸サイトの四面体面位置に炭酸が置換することで、Oサイトに空隙が存在することがわかった。Kについても全配置について網羅的な第一原理計算を実施した結果、Naと同様にKと炭酸イオンが会合した複合欠陥が得られ、その会合エネルギーは0.13 eVとなった。

上述のようにして得られた構造を基に初期構造を作成して第一原理分子動力学を実施した。第一原理分子動力学中に酸化物イオンの長距離拡散は見られなかった。図2に1000 Kでの分子動力学計算から得られた酸素の分布密度の等値曲面を示す。リン酸中のOサイトの空隙位置にも酸素の分布が確認された。各原子の軌跡を解析した結果、これはc軸方向に並んだOHイオンに由来するものであることがわかった。この結果は、c軸方向に並んだOHイオンに欠損が生じることを意味する。また、無添加HApの分子動力学計算結果との比較から、OHイ

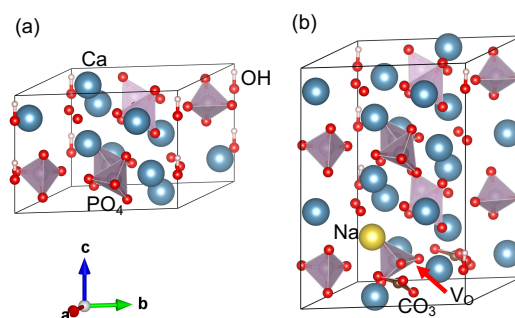


図1. (a) ヒドロキシアパタイトの結晶構造。  
(b) 第一原理計算により得られたNa添加炭酸アパタイトの最安定構造

オンはc軸方向に広く分布することがわかった。この結果は、最近報告されたアパタイト型酸化物イオン伝導体中のc軸方向の伝導機構と矛盾しない。炭酸アパタイトでも、リン酸サイトに炭酸が置換することでOサイトの空隙が生成し、その空間にOHイオンが移動してOHイオンがc軸方向に広く分布することが、イオン伝導に寄与することが示唆された。

上記の分子動力学計算による酸素および水素の分布密度の結果に基づき、OHが酸素欠損位置へ移動した際の構造を複数考え、それらの構造最適化を実施し、OHが移動した際の欠陥構造のエネルギーを算出した。これらのエネルギーはそれぞれ(a)0.18 eV(b)0.92 eV(c)1.31eVとなっていた。これらの構造から長距離拡散パスを考えると(a)および(b)構造を経由したパスが候補として挙げられる。拡散パスを構築し、長距離拡散の移動エネルギーを算出した結果、1.33 eVとなった。この値は実験値と近く、今回想定した炭酸置換により生じた空隙を利用した拡散パスがイオン伝導に寄与していることが示唆される。

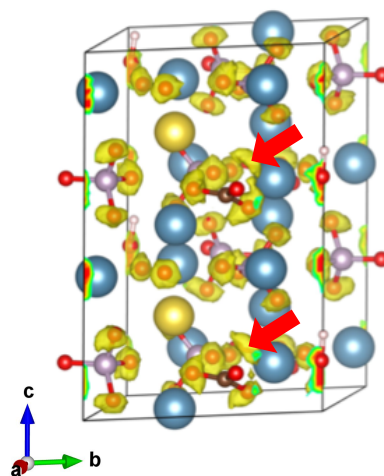


図2. 第一原理分子動力学計算中の酸素の分布密度の等値曲面 ( $0.3 / \text{\AA}$ ). 酸素空孔位置である赤矢印部にも酸素の分布が確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kazuki Shitara, Takafumi Yamamoto, Hiroshi Kageyama, Hiroki Moriwake, Akihida Kuwabara
2. 発表標題 Site Selectivity of Hydride Ions in Hexagonal BaV03-xHx: A First-Principles Analysis
3. 学会等名 PACRIM 13 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Shitara, Takafumi Yamamoto, Hiroshi Kageyama, Hiroki Moriwake, Akihida Kuwabara
2. 発表標題 First-Principles Study and Descriptor Selection of Site Preference of Hydride Anions in Hexagonal BaV03-xHx
3. 学会等名 MRM2019 (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 日本セラミックス協会 2019年年会
4. 発表年 2019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
---------------------------	-----------------------	----