

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620189

研究課題名(和文) 生体物質由来のSOFC用新型固体電解質の開発

研究課題名(英文) Development of B-type carbonate apatite-based electrolyte for solid oxide fuel cell

研究代表者

田中 優実 (YUMI, TANAKA)

東京理科大学・工学部・准教授

研究者番号：00436619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、比較的良好な酸化物イオン伝導を示す生体材料であるB型炭酸アパタイト(BCA)をベースとした固体酸化物形燃料電池用電解質の開発を目的とした。結果、脱炭酸処理によって最大10倍まで導電率を向上させることに成功した。また、BCAに対するフッ化物イオンの導入がさらなる導電率の向上に寄与する半面、イオン移動に対する活性化エネルギーの増大につながり、一方BCAへのチタンイオンのドーピングが、特に炭酸組成6%(m/m)以上の領域において活性化エネルギーの減少に寄与するものの、ドーピング量が過剰であると結晶格子の不安定化につながるなどの知見を得た。

研究成果の概要(英文)：A series of B-type carbonated apatite (BCA), where phosphate ions in hydroxyapatite are partially substituted by carbonate ions, was synthesized and the ionic conductive property was investigated with the motivation of developing electrolyte for solid oxide fuel cells. According to the results of the impedance measurements, the partial desorption of carbonate ions from BCA was proved to be effective to increase the ionic conductivity, probably because the generation of oxide ions and the oxide ion vacancy increased the carrier density and the mobility. Doping of fluoride ion also increased the conductivity whereas the activation energy for migration of oxide ions significantly rose with the increase of fluorine content; the lowered activation energy was produced by the substitution of calcium ions with titanium ions.

研究分野：無機工業材料

キーワード：イオン伝導体 炭酸アパタイト 燃料電池 固体電解質 酸化物イオン伝導 生体材料

## 1. 研究開始当初の背景

骨や歯の主成分として知られる炭酸アパタイトは、水酸アパタイト ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ; 以降、HA と表記) の陰イオンの一部が炭酸イオンによって置換された化合物であり、被置換イオンの違いによってA型 ( $\text{OH}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ ), B型 ( $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ ) およびAB型 ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ ) の3種類に分類される。最近我々は、ナトリウムイオンをカウンターとして炭酸置換量を増やしたB型炭酸アパタイト ( $(\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-x/3}(\text{H}_2\text{O})_x]$ ; 以降、BCA と表記) [1]が、炭酸含有量 6%(m/m) 以上の組成において、酸化物イオンの移動に起因する  $600\sim 800^\circ\text{C}$  で  $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{ S m}^{-1}$  レベルの比較的良好なイオン伝導性を示す[2]ことを見出した。最近注目されている希土類ケイ酸アパタイト[3]には及ばないものの、この発見は、生体物質を起源とする希少元素や有害元素を一切含まない新型固体電解質の提供につながる貴重なきっかけとなり得る。加えて、水酸アパタイトのイオン伝導率が  $600\sim 800^\circ\text{C}$  で  $10^{-8}\sim 10^{-7}\text{ S m}^{-1}$  レベルと低く、またイオン伝導を担うキャリアが酸化物イオンではなくプロトンであることを考えれば[4-5]、水酸アパタイトへの炭酸イオン導入に伴うキャリア種の変化、ならびに4桁に及ぶ飛躍的な導電率の向上は、アパタイト構造と構成イオンの組合せ、およびイオン伝導挙動の関係を考える上で興味深い。

## 2. 研究の目的

BCA 場合、四面体を成す3価の陰イオンである  $\text{PO}_4^{3-}$  の位置に、三角形を成す2価の  $\text{CO}_3^{2-}$  が入っている (Fig. 1) ため、 $\text{PO}_4^{3-}$  の4つの酸化物イオンサイトのうちの1つが酸素欠陥となるとともに、 $\text{CO}_3^{2-}$  周囲の局所構造や結合性に乱れが生じていることが予想される。我々は、炭酸イオンの増加によって生じるこのような乱れが、BCA における炭酸イオンおよび酸素欠陥を経由した酸化物イオン伝導を可能にしているものと考えた。もしこのような機構により BCA の酸化物イオン伝導が発現しているのであれば、アパタイト骨格内の炭酸イオンを取り巻く結合環境を最適に制御することによって、さらなる導電率の向上が見込めるかもしれない。

そこで本研究では、1) BCA からの炭酸イオン引き抜きに伴う局所欠陥や歪みの導入および2) BCA への異種元素ドーピングによる骨格構造制御という観点から、キャリア密度とモビリティの増大ならびにイオン伝導特性の安定化をはかることで、固体酸化物形燃料電池への実装に耐える BCA 系固体電解質の開発につながることを目的とした。ここでは主に、炭酸置換量の異なる BCA とそのフッ素置換体 (以降、F-BCA と表記) における、組成と構造およびイオン伝導特性の関係を報告する。なお、HA の場合には、 $\text{OH}^-$  の一部をFによって置換することで、結晶の対称性が向上するとともに、a軸の格子定数が減少することが知られており、これが BCA へのドーパントとしてフッ化物イオンを選択した根拠のひとつとなっている。

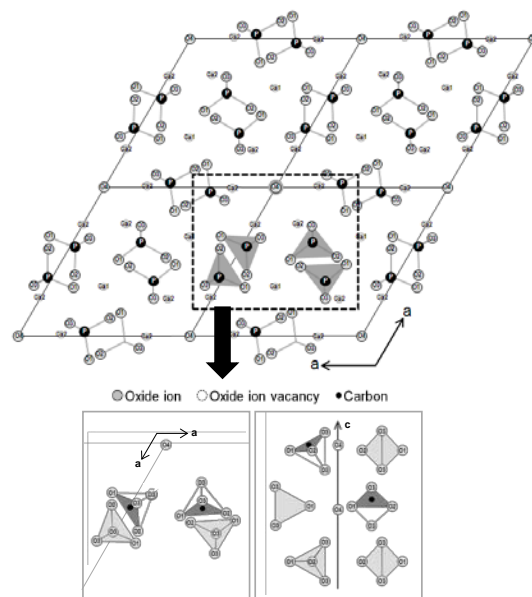


Fig. 1. BCA の構造モデル

## 3. 研究の方法

### (1) BCA の合成と焼結体の作製

BCA は、リン源に  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を、カルシウム源に  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を、また炭酸源に  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて、以下に示す湿式法により合成した[6]。まず、炭酸イオンとリン酸イオンのモル比が  $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=0\sim 5$  となるように所定量の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を溶解させた  $0.15\text{ M Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液を  $90^\circ\text{C}$  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。この際、pH が  $9.0\pm 0.1$  を維持するように、適宜  $1\text{ M HCl}$  水溶液を添加した。得られた沈殿を  $90^\circ\text{C}$  で静置することによって熟成させた後、これを純水で洗浄、濾過し、 $50^\circ\text{C}$  で乾燥させ、さらに乳鉢粉砕および分級処理を行うことによって粒度  $74\sim 149\ \mu\text{m}$  の BCA 粉末を得た。得られた粉末は  $120\text{ MPa}$  で一軸加圧することによりディスク状に成形 ( $\Phi 13\text{ mm} \times \text{T}1\text{ mm}$ , または  $\Phi 20\text{ mm} \times \text{T}1\text{ mm}$ ) した後、これを  $2.5\text{ L min}^{-1}$  の炭酸ガス流通下、 $800\sim 1100^\circ\text{C}$  (事前に行った熱機械分析結果をもとに焼結温度を決定) で2時間処理することにより焼結体 ( $\Phi 11\text{ mm}$  または  $\Phi 16\text{ mm} \times \text{T}0.7\text{ mm}$ ) とした。

粉末、焼結体ディスクのキャラクタリゼーションは、XRD 測定、IR 測定、TG 測定によって行った。また、各試料の炭酸含有量は、IR スペクトルにおける  $\text{CO}_3^{2-}$  由来のピークと  $\text{PO}_4^{3-}$  由来ピークの強度比より見積もった。

### (2) F-BCA の合成と焼結体の作製

上述の手法により合成した BCA 粉末を  $0.2\sim 0.7\text{ M}$  の  $\text{NaF}$  水溶液に懸濁させて室温で1日攪拌した後、これを純水で洗浄、濾過し、 $50^\circ\text{C}$  で乾燥させ、乳鉢粉砕することで、 $\text{NaF}$  付着 B 型炭酸アパタイト粉末を作成した。さらにこの粉末を  $2.5\text{ L min}^{-1}$  の炭酸ガス流通下、 $700^\circ\text{C}$  で焼成すること

により、フッ化物イオンを熱拡散させた後、乳鉢粉碎および分級処理を行うことにより粒度 74~149  $\mu\text{m}$  の F-BCA 粉末とした。得られた粉末は 240 MPa で一軸加圧することによりディスク状に成形 ( $\Phi 13\text{ mm T1 mm}$ , または  $\Phi 20\text{ mm} \times \text{T1 mm}$ ) し、これを  $2.5\text{ L min}^{-1}$  の炭酸ガス流通下、 $800\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$  (事前に行った熱機械分析結果をもとに焼結温度を決定) で 2 時間処理することにより焼結体 ( $\Phi 12\sim\Phi 17\text{ mm} \times \text{T0.7 mm}$ ) とした。

粉末、焼結体ディスクのキャラクタリゼーションは、XRD 測定、IR 測定、TG 測定によって行い、フッ化物イオン含有量はイオン電極法により見積もった。

#### 4. 研究成果

##### (1) 炭酸イオンとフッ化物イオンの含有量

XRD 測定結果より、全ての試料がアパタイトに特徴的なスペクトルを示していることを確認し、また、IR 測定結果において、全ての試料が BCA に特徴的な  $\text{CO}_3^{2-}$  由来の吸収ピークを有していることを確認した。加えて、NaF 水溶液で処理した試料の IR スペクトルには、F<sup>-</sup>と OH<sup>-</sup>の間に形成される水素結合に由来する OH 伸縮振動ピークのシフトが見られ、これにより、BCA の水酸化物イオンがフッ化物イオンによって部分置換されていることが示された。

Fig. 2 には、IR 測定結果およびフッ化物イオン電極による計測結果よりそれぞれ見積もられた、BCA 焼結体と F-BCA 焼結体の炭酸イオンおよびフッ化物イオンの含有量を示す。以降、炭酸含有量の少ないものから順に、BCA については、BCA1~3、F-BCA については、F-BCA1~3 とそれぞれ表記する。F-BCA1~3 はいずれも、BCA3 を濃度の異なる NaF 水溶液に懸濁させることで合成したが、フッ化物イオン含有量の増加と共に炭酸含有量が減少する傾向を示すことが分かった。(この理由については、今後、詳細な構造解析により明らかにしてゆく計画である。)

##### (2) 格子定数変化

Fig. 3 は、BCA1~3 および、F-BCA1~3 の XRD 測定結果より見積もった a, c 軸の格子定数を、炭酸含有量に対してプロットしたものである。ここでは比較として、別途合成した HA の測定値と、フッ素アパタイト (以降、FA) の文献値も共にプロットしてある。BCA と F-BCA のエンドメンバーをそれぞれ HA, FA と見なした場合、BCA 系については、炭酸含有量の増加と共に a 軸が短縮、c 軸が伸長してゆく傾向を示すのに対して、F-BCA 系については、炭酸含有量の増加と共に a, c 軸が共に伸長してゆく傾向を示すことが分かった。ただし、同程度の炭酸含有量を有する試料で比較した場合、F-BCA は BCA と比較して a, c 軸共にほぼ同じ、あるいは短縮しており、特に、炭酸含

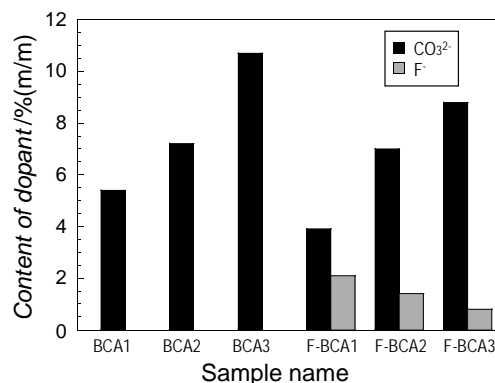


Fig. 2. BCA および FCA における炭酸イオンとフッ化物イオンの含有量

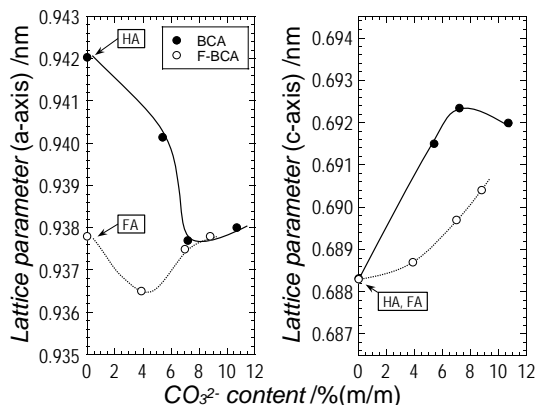


Fig. 3. BCA および F-BCA における炭酸含有量に対する格子定数の変化

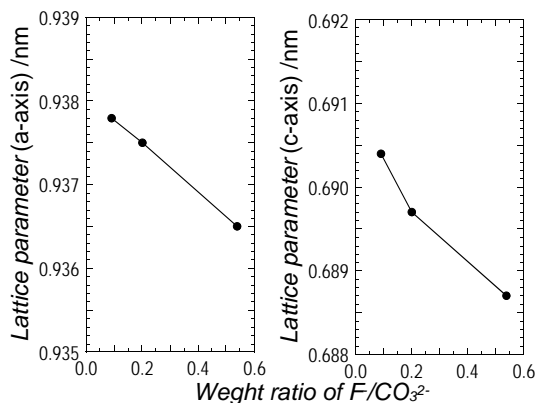


Fig. 4. BCA および F-BCA における炭酸含有量とフッ素含有量の重量比 (F/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) に対する格子定数の変化

含有量 6% (m/m) 以下の試料の a 軸において大幅な短縮がみられた。フッ化物イオンによる HA 骨格の a 軸短縮効果は、炭素含有量が少ない場合に顕在化するものと考えられる。なお、F-BCA 系試料の格子定数を炭酸含有量とフッ素含有量の重量比 (F/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) に対してプロットしたところ (Fig. 4)、a, c 軸共に F/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> に対してほぼ直線的に格子定数が減少してゆく傾向が示された。

### (3) イオン伝導特性評価

Fig. 5は、500~650 °Cの温度領域における、BCAおよびF-BCAの導電率 $\sigma$ と炭酸含有量の関係である。各試料の $\sigma$ は、複素インピーダンス測定結果より見積もった直流抵抗値を用いて、以下の関係より算出した。

$$\sigma = 1 / (R_G + R_{GB}) \times (L/S)$$

ここで、 $R_G$ と $R_{GB}$ はそれぞれ粒内及び粒界の直流抵抗、 $L$ は試料の厚さ、 $S$ は電極面積である。

まず BCA 系試料に注目すると、炭酸含有量 6%(m/m)付近において導電率が飛躍的に向上していることが確認できる。文献<sup>[1]</sup>で提案されているように、今回合成した BCA の組成が炭酸含有量のみによって決定されるものと仮定  $((Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x][(OH)_{2-x/3}(H_2O)_x])$  すれば、6%(m/m)の炭酸含有量は、上記組成において  $x=1$  に相当する。すなわち、HA 中の  $PO_4^{3-}$  の 1/6 が  $CO_3^{2-}$  に置き換わると、HA のプロトン伝導とは異なる、新たなイオン伝導パスがつながることになるわけである。

一方 F-BCA については、導電率が炭酸含有量の増加（フッ素置換量の減少）と共に緩やかに減少してゆく傾向が示された。BCA と比較した場合、炭酸含有量が 6%(m/m)以上の試料において、フッ化物イオンの有無による導電率の差異はほとんど見られないのに対して、6%(m/m)以下の試料においては、フッ化物イオンを含む試料が、含まない試料に比して、約5ケタにおよぶ高い導電率を示していることが分かる。ここで、各試料の 650°Cにおける導電率と、導電率のアレニウスプロットより算出したイオン伝導の活性化エネルギー ( $E_a$ ) を格子定数に対してプロットしたところ (Fig. 6)、 $\sigma$ 、 $E_a$  と c 軸の間には、BCA と F-BCA で異なる相関がみられたものの、a 軸との間には、フッ化物イオンの有無によってほとんど影響されることのない相関、すなわち、a 軸の短縮と共に導電率が上昇し、併せて活性化エネルギーが増大するという関係があることが示された。

なお、別途行った酸素濃淡電池ならびに水蒸気濃淡電池評価の結果より、BCA1 (炭酸含有量約 5.4%(m/m))における酸化物イオンの輸率は 0.3、BCA2 (約 7.2%(m/m))、BCA3 (約 10.7%(m/m)) および F-BCA3 における輸率は 1.0 とそれぞれ見積もられた。

$PO_4^{3-}$  は四面体を成す 3 価の陰イオンであるが、「2. 研究の目的」でも述べたとおり、ここに三角形をとる 2 価の  $CO_3^{2-}$  が入る場合、4 つの酸化物イオンサイトのうちの 1 つが空孔となることに加えて、炭酸イオン周囲の局所構造や結合性に乱れが生じる。また、上述の組成式によると、CA 中の OH サイトには  $CO_3^{2-}$  イオンと等しいモル含有量の  $H_2O$  が存在しているが、この  $H_2O$  は焼結処理の際には脱離することになる。F-BCA も同様であると仮定すると、BCA および F-BCA 焼結体は、 $PO_4^{3-}$  サイト近傍のみならず、OH サイトにも多くの空孔を含んでいるはずである。すなわち、酸化物イオンは、 $CO_3^{2-}$  由来の酸化物イオンが、

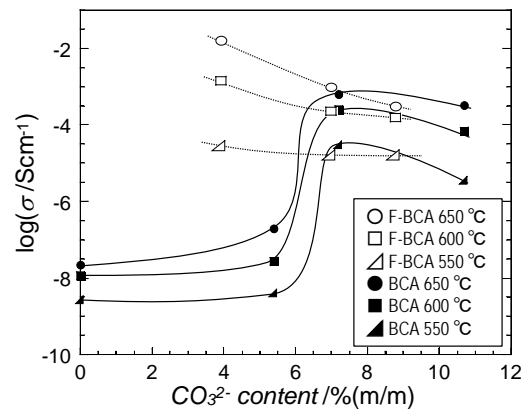


Fig. 5. BCA および F-BCA における炭酸含有量に対する導電率の変化

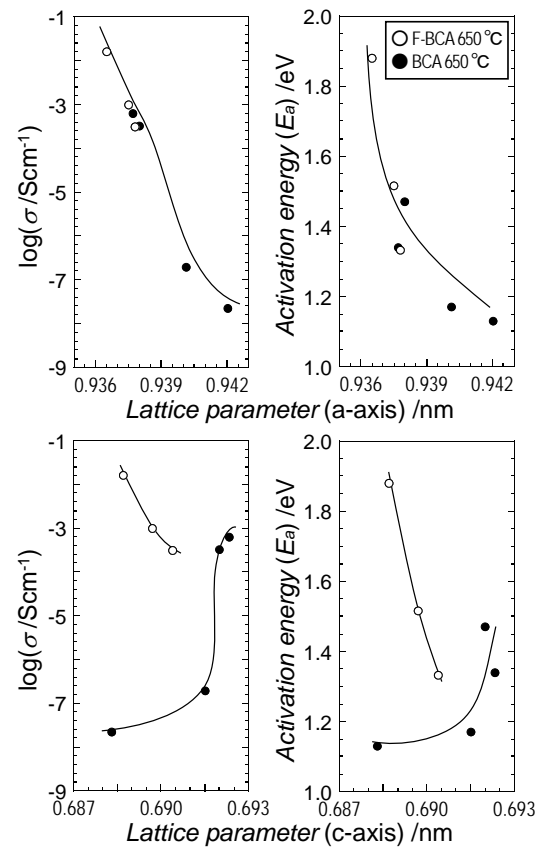


Fig. 6. BCA および F-BCA における格子定数に対する導電率とイオン伝導の活性化エネルギーの変化

C-O 間の結合の解離、生成を繰り返しつつ (Air, および  $CO_2$  ガス下での TG 測定結果より、CA, FCA 中の  $CO_3^{2-}$  は 1000 °C までの温度範囲において可逆に出入り ( $CO_3^{2-} \leftrightarrow O^{2-} + CO_2$ ) することが確認できている)、 $PO_4^{3-}$  サイトおよび OH サイトの酸素空孔を経由しながら伝導しているのではないかと考えられた。この際、特に a 軸の短縮が、 $PO_4^{3-}$  サイトと OH サイト間の伝導パスの形成に大きく寄与したものと予想される。今後、活性化エネルギーとの相関も含めて、炭酸アパタイト系化合物のイオン伝導特性についてさらに詳細に調べてゆく予定である。

## 参考文献

- [1] C. Vignoles, et al., *Cr. Acad. Sci. C Chim.*, **280**[6], pp. 361-364 (1975).
- [2] Y. Tanaka, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**[11], pp. 3577-3579 (2010).
- [3] S. Nakayama, et al., *J. Mater. Chem.*, **5**, pp. 1801-1805 (1995).
- [4] K. Yamashita, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[5], pp. 1191-1197 (1995).
- [5] Y. Tanaka, et al., *J. Appl. Phys.* **107**, pp. 014107/1-10 (2010).
- [6] Y. Doi, et al., *J. Dent. Res.*, **72**[9], pp. 1279-1284 (1993).

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

- (1) J. Hojo\*, W. Yang, M. Inada, Y. Tanaka, Naoya Enomoto, "Sintering Condition and Microstructure of Translucent Silicon Nitride Ceramics", *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **61**[12], pp. 575-581 (2014) 査読有
- (2) 小林早紀, 久貫悠美, 田中優実, "フッ素ドーブ系 B 型炭酸アパタイトのイオン伝導特性", *電子情報通信学会技術研究報告書*, **114**[383], pp. 23-25 (2014) 査読なし
- (3) H. Tong, D. Chu, K. Zuo, Yu-Ping Zeng, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, "Effect of Ni doping on the structure and properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  nanocrystals prepared under magnetic field", *Ceramics International*, **40**[7A], pp. 9121-9125 (2014) 査読有
- (4) H. Tong, N. Enomoto, M. Inada, Y. Tanaka, J. Hojo, "Hydrothermal synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  core-shell composites for dye-sensitized solar cells", *Electrochimica Acta*, **130**[1], pp. 329-334 (2014) 査読有
- (5) 田中優実, "固体電解質としての展開に向けた炭酸アパタイト系イオン伝導体の開発", *燃料電池*, **13**[4], pp. 54-59 (2014) 査読なし
- (6) 田中優実, 久貫悠美, 北條純一, "フッ素置換 B 型炭酸アパタイトの合成と酸化物イオン伝導特性", *電子情報通信学会技術研究報告書*, **113**[358], pp. 21-25 (2013) 査読なし
- (7) W. Yang, M. Inada, Y. Tanaka, N. Enomoto, J. Hojo\*, "Fabrication of Translucent Silicon Nitride Ceramics with Various Sintering Aids", *International Journal of Nanotechnology*, **10**[1/2], pp. 119-125 (2013) 査読有

[学会発表] (計8件)

- (1) Y. Tanaka, "Challenges for development of new SOFC electrolyte made of "bone", 2nd FC International Meeting (2014.2.24) 東京都新宿区, 東京理科大学森戸記念館 (招待)

- (2) 田中優実, "水酸アパタイト系セラミックスのイオン伝導特性とその応用展開", 第52回セラミックス基礎科学討論会 (2014.1.9) 愛知県名古屋, 名古屋工業大学 (招待)
- (3) 田中優実, "SOFC 用電解質としての展開に向けた炭酸アパタイト系イオン伝導体の開発", FC 懇談会第 34 回定例講演会 (2013.11.20) 東京都新宿区, 東京理科大学森戸記念館 (招待)
- (4) 小林早紀, 久貫悠美, 田中優実, "フッ素ドーブ系 B 型炭酸アパタイトのイオン伝導特性", 有機エレクトロニクス研究会 (2014.12.19) 東京都港区, 機械振興会館
- (5) 谷次茂之, 奥石朱里, 久貫悠美, 田中優実, "B 型炭酸アパタイトのイオン伝導特性に及ぼす脱炭酸処理の影響", 第 3 回 JACI/GSC シンポジウム (2014.5.23) 東京都千代田区, 東京国際フォーラム
- (6) 田中優実, 久貫悠美, 北條純一, "炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導に及ぼすフッ素添加効果", 第52回セラミックス基礎科学討論会 (2014.1.9) 愛知県名古屋, 名古屋工業大学
- (7) 田中優実, 久貫悠美, 北條純一, "フッ素置換 B 型炭酸アパタイトの合成と酸化物イオン伝導特性", 有機エレクトロニクス研究会 (2013.12.17) 東京都港区, 機械振興会館
- (8) 川地麻里奈, 稲田幹, 榎本尚也, 北條純一, 田中優実, "フッ素含有炭酸アパタイトのイオン伝導特性", 第 3 回九州若手セラミックフォーラム&第 43 回窯業基礎九州懇話会 (2013.9.10) 福岡県福岡市, 休暇村志賀島

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 優実 (YUMI TANAKA)

東京理科大学・工学部・准教授

研究者番号：00436619