

# 希土類フリーなアパタイト型酸化物で 世界最高レベルの固体電解質を開発

東京理科大学 工学部 工業化学科  
准教授 田中 優実

2025年11月11日

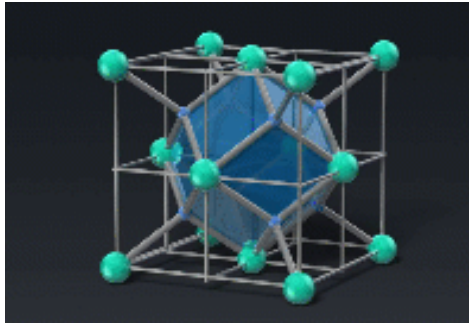
# 従来技術とその問題点

固体電解質 ⇒ 固体の中でイオンが動く材料

酸化物イオン( $O^{2-}$ )伝導体

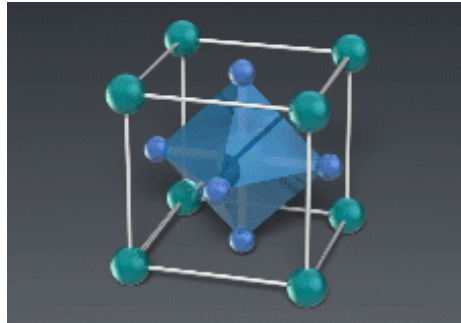
燃料電池・センサー・酸素ポンプなどの中核を担う固体電解質

従来の酸化物イオン伝導体



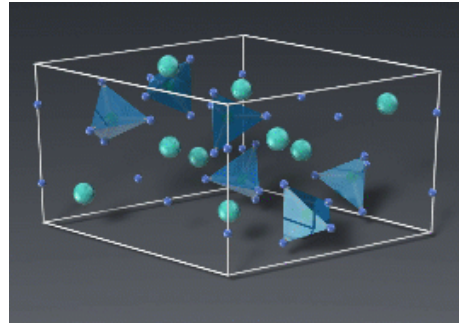
螢石型

$Y_2O_3-ZrO_2$ ,  $Gd_2O_3-CeO_2$   
(YSZ, GDC)



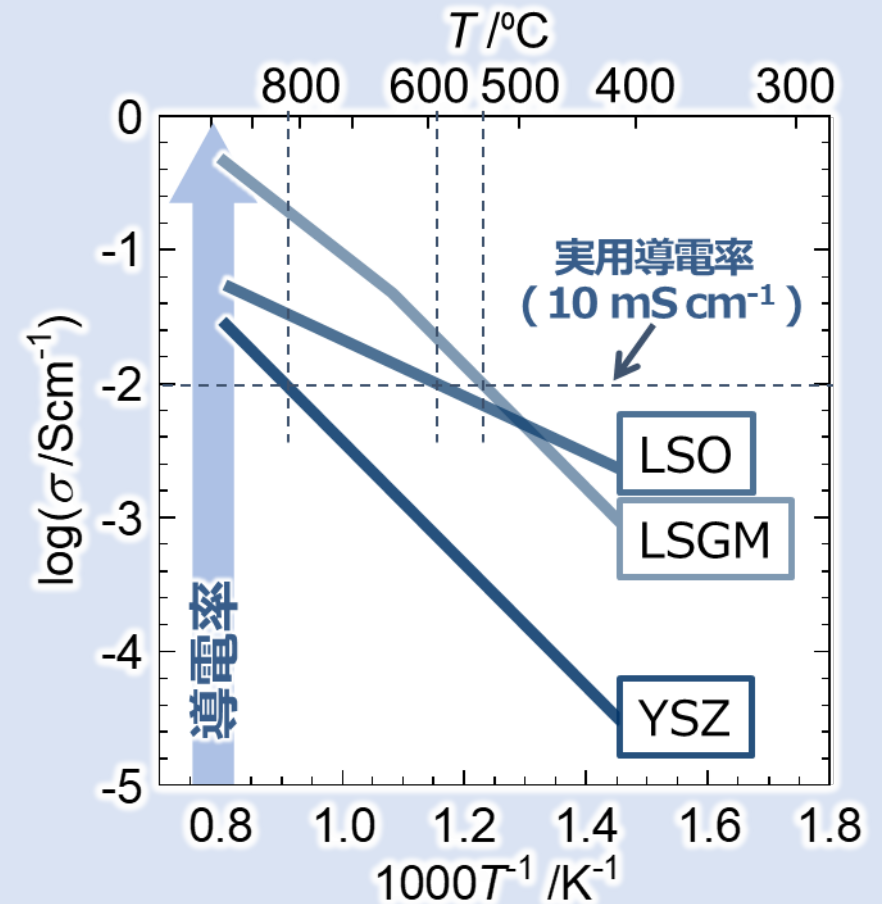
ペロブスカイト型

$(La, Sr)(Ga, Mg)O_3$   
(LSGM)



アパタイト型

$La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+1.5x}$   
(LSO)



低導電率 = 高温作動

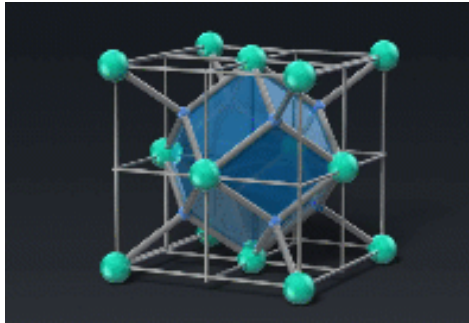
酸化物イオン伝導性の向上が  
デバイスの性能・信頼性・コストの改善に直結！

# 従来技術とその問題点

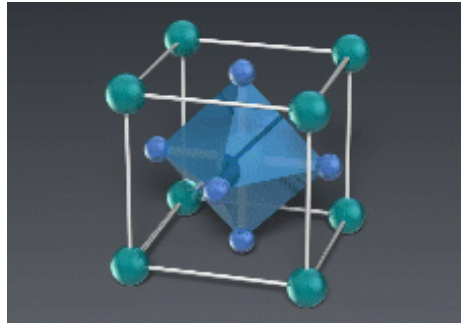
固体電解質 ⇒ 固体の中でイオンが動く材料  
酸化物イオン( $O^{2-}$ )伝導体

燃料電池・センサー・酸素ポンプなどの中核を担う固体電解質

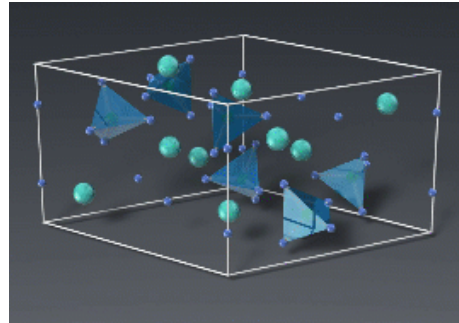
従来の酸化物イオン伝導体



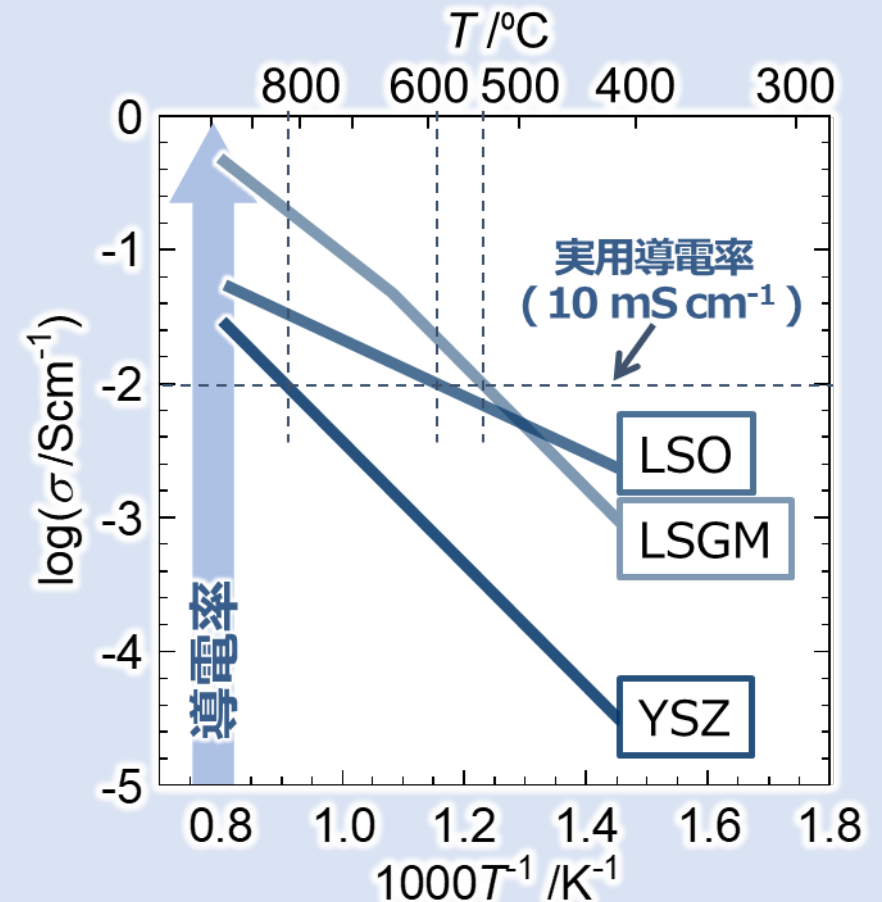
萤石型  
 $Y_2O_3-ZrO_2$ ,  $Gd_2O_3-CeO_2$   
(YSZ, GDC)



ペロブスカイト型  
 $(La, Sr)(Ga, Mg)O_3$   
(LSGM)



アパタイト型  
 $La_{9.33+x}(SiO_4)_6O_{2+1.5x}$   
(LSO)



材料設計上

希土類元素や重金属の使用が不可欠

# 従来技術とその問題点

材料設計上、希土類元素や重金属の使用が不可欠  
高導電化＝希土類元素の高含有

## 希土類元素の効能

### ✓ イオン半径の系統変化

格子サイズ・拡散経路の設計・最適化に有利

### ✓ 酸化数固定(+3)

酸化還元耐性の確保に有利

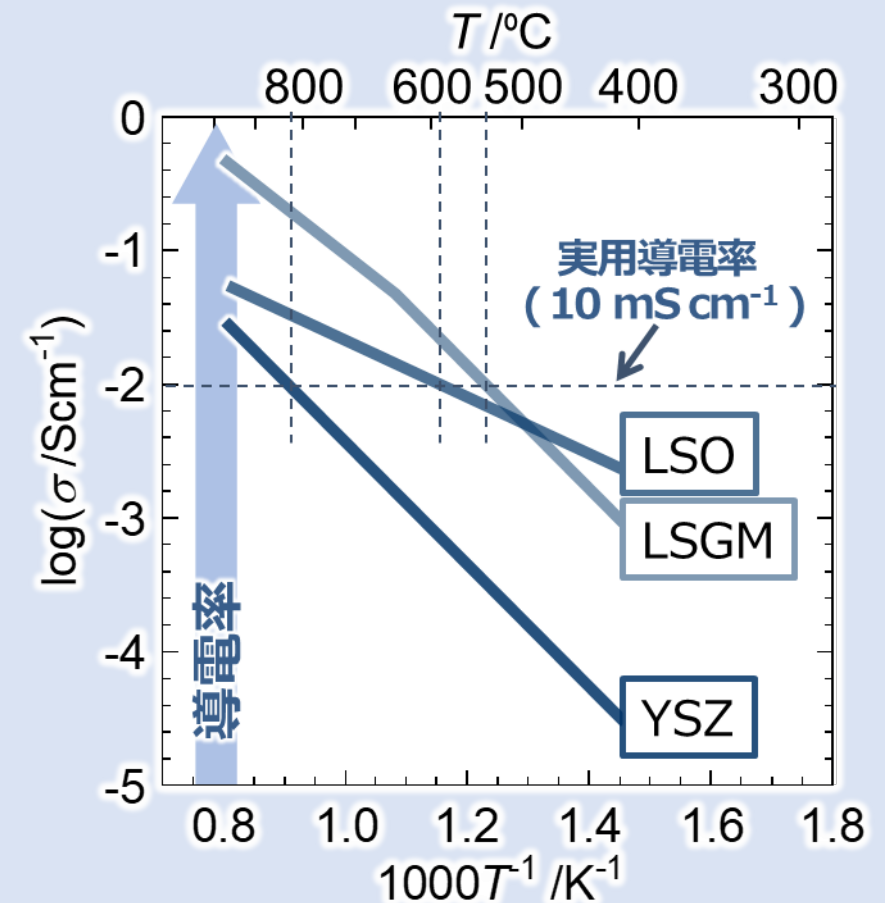
- 電子(ホール)伝導が生じにくい
- 酸化数変化に伴う相転移が生じにくい

酸素空孔構造の設計・最適化に有利

### ✓ 4f 軌道電子の内核化

イオン結合性の強化(共有結合性の低減)に有効

- $O^{2-}$ の可動性を阻害しにくい
- イオン結晶としての構造を安定化できる

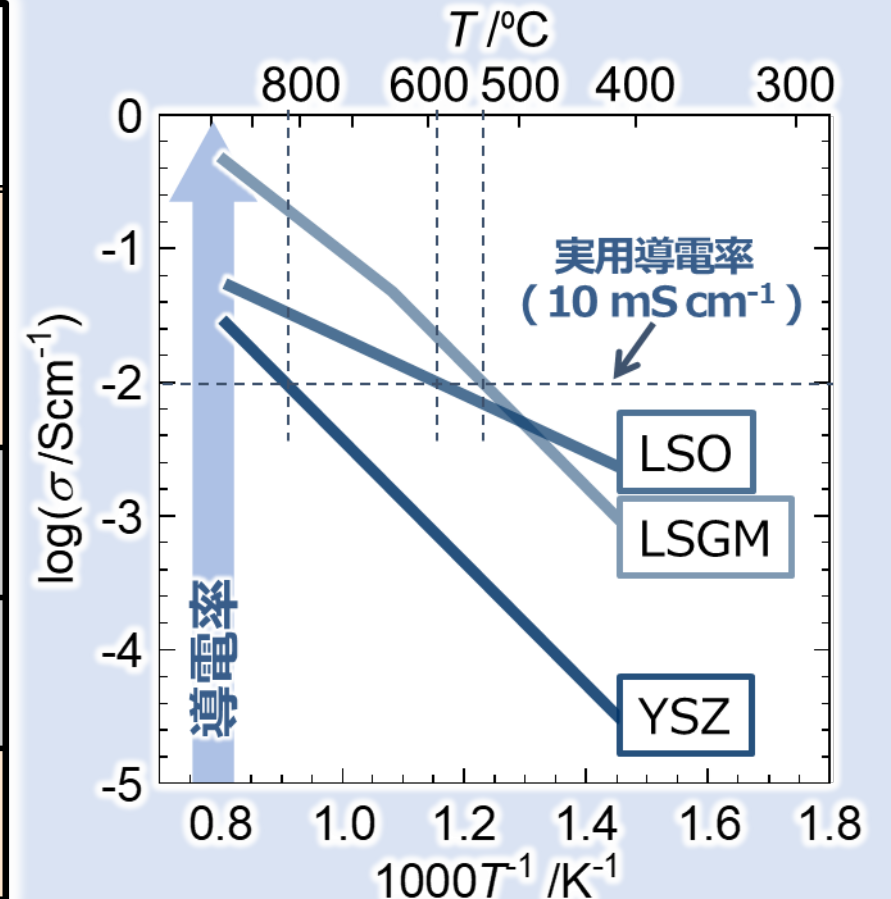




# 従来技術とその問題点

高導電性・資源調達性・低温プロセス適合性・安全性  
を兼ね備えた酸化物イオン伝導体の開発は可能か？

	実用化 YSZ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	実用化 LSGM $(\text{La,Sr})(\text{Ga,Mg})\text{O}_3$	研究段階 LSO $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1.5x}$
導電特性	△ 600℃ 導電率 $\approx 1 \text{ mS cm}^{-1}$ △ 伝導障壁 $\approx 1.0 \text{ eV}$ △ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎	○ 600℃ 導電率 $> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ○ 伝導障壁 $\approx 0.5\sim 1.0 \text{ eV}$ ○~△ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎	○ 600℃ 導電率 $> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ○ 伝導障壁 $\approx 0.4\sim 0.8 \text{ eV}$ ○ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎
原料調達	△ Y △、Zr ◎	× La △、Ga ×、Sr △、Mg ◎	△ La △、Si ◎、Mg ◎
製造プロセス	△ 高温プロセス $\sim 1400^\circ\text{C}$	△ 高温プロセス $\sim 1400^\circ\text{C}$	△ 高温プロセス $\sim 1500^\circ\text{C}$
安全性	◎ ほぼ無害・生体材料	○ ほぼ無害	○ ほぼ無害



※  $\text{O}^{2-}$  輸率：全導電率に占める  $\text{O}^{2-}$  伝導の寄与の割合

# 新技術の開発ステップ

## 水酸アパタイト: HA

600℃導電率 < 検出限界

Step 1. イオン伝導性の付与  
脱水処理

## オキシ水酸アパタイト: OHA

600℃導電率  $\sim 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$   
O<sup>2-</sup> 輸率  $\sim 0.3$  (他、H<sup>+</sup>、OH<sup>-</sup>)

Step 2. 導電率・輸率アップ  
 $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

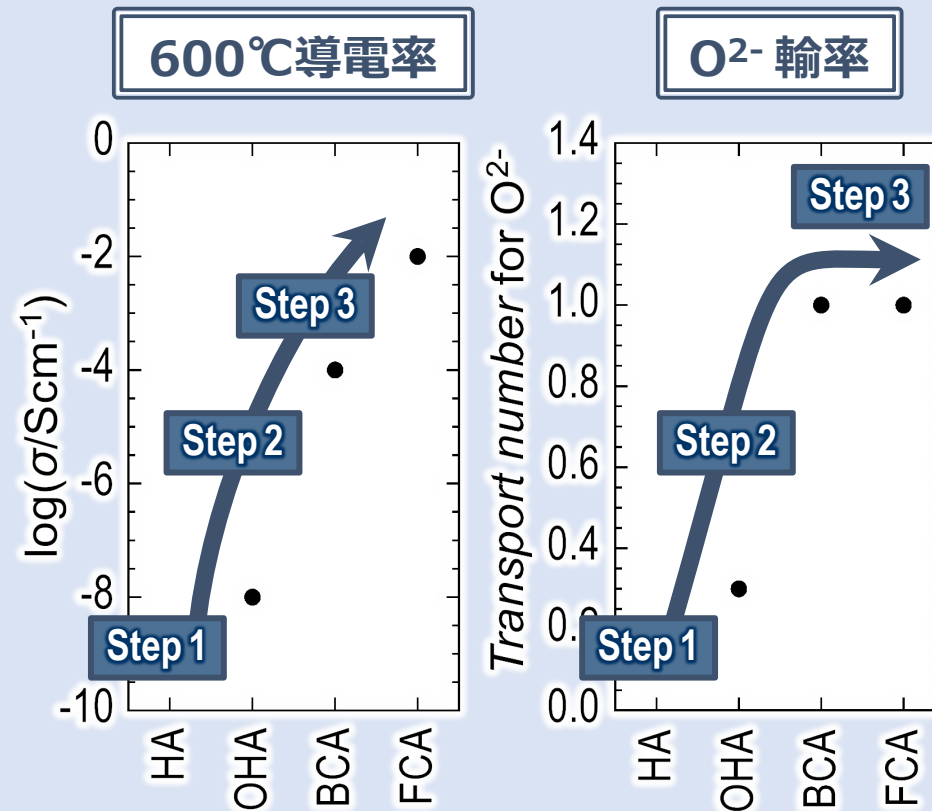
## B型炭酸アパタイト: BCA

600℃導電率  $\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$   
O<sup>2-</sup> 輸率  $\approx 1$

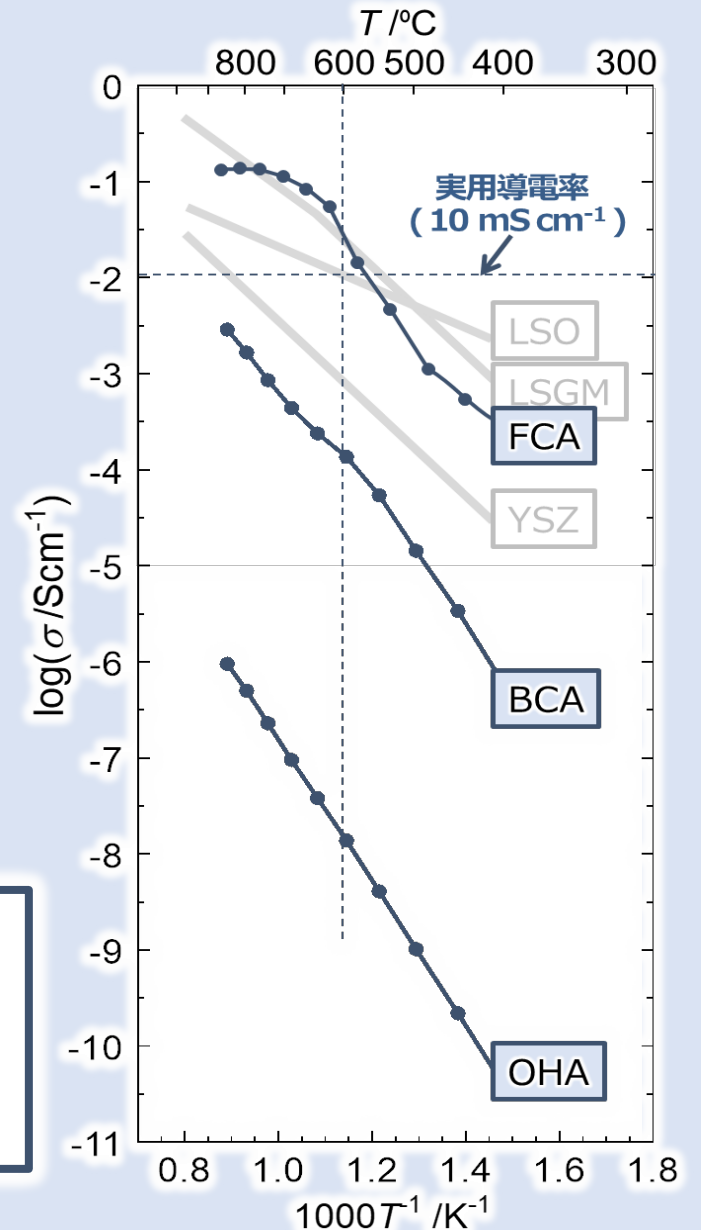
Step 3. 安定化 & 導電率アップ  
 $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$

## FドーピングB型炭酸アパタイト: FCA

600℃導電率  $\sim 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$   
O<sup>2-</sup> 輸率  $\approx 1$



アパタイト構造中の欠陥制御  
➡ キャリアの導入 & 伝導パスの構築  
➡ 輸率 & 導電率の飛躍的な向上



# 新技術の概要

	<b>フッ素ドーピングB型炭酸アパタイト : FCA</b> <b>F</b> -doped B-type <b>C</b> arbonated <b>A</b> patite $(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x][(\text{OH})_{2-x/3-y}\text{F}_y]$	
導電特性	○ 600℃ 導電率 > 10 mS cm <sup>-1</sup> ○ 伝導障壁 (600℃~) ≈ ~0.5 eV ○ O <sup>2-</sup> 輸率 ≈ 1.0 ◎	高伝導性 × 低伝導障壁 × 高輸率 600℃ ⇒ 25 mS cm <sup>-1</sup> (YSZの30倍) 700℃ ⇒ 100 mS cm <sup>-1</sup> (YSZの40倍) 希土類・重金属フリーで世界最高水準の導電率
原料調達	○ Ca ◎、M (Na) ◎、P ○、F ○	希土類・重金属フリー 構成元素: 原子番号20以下 原料供給不安が少なく安価
製造プロセス	○ 中温プロセス ~1000℃	低温焼結 (~1000℃) 低コスト・低エネルギー消費
安全性	◎ ほぼ無害・生体材料	生体材料 (水酸アパタイト) ベース 安全・低環境負荷

希土類・重金属フリー系で世界最高水準の導電性を誇る  
高導電性・資源調達性・低温プロセス適合性・安全性  
を兼ね備えた新型固体電解質の開発に成功！

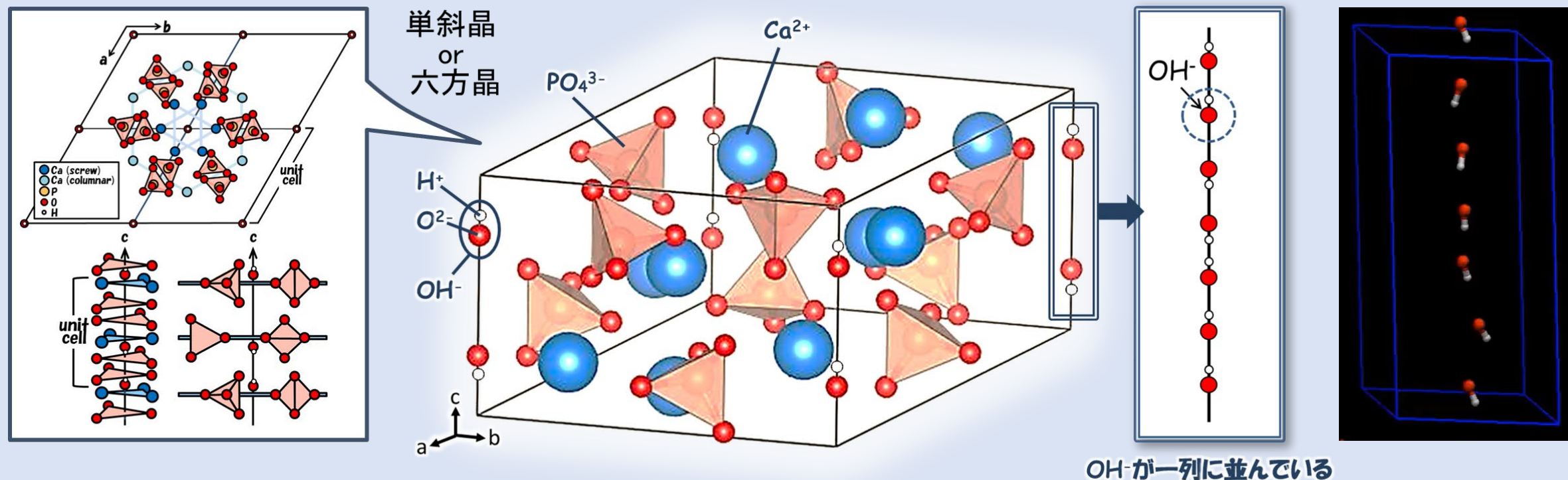
# 新技術の詳細

水酸アパタイト(**H**ydroxy**A**patite; **HA**)



脊椎動物の硬組織の無機主成分に近い化合物

⇒ 人工骨・歯、タンパク質吸着カラム充填材、放射性物質固定材 …



化学量論組成のHA ⇒ イオン伝導は困難 (振動&回転のみ)

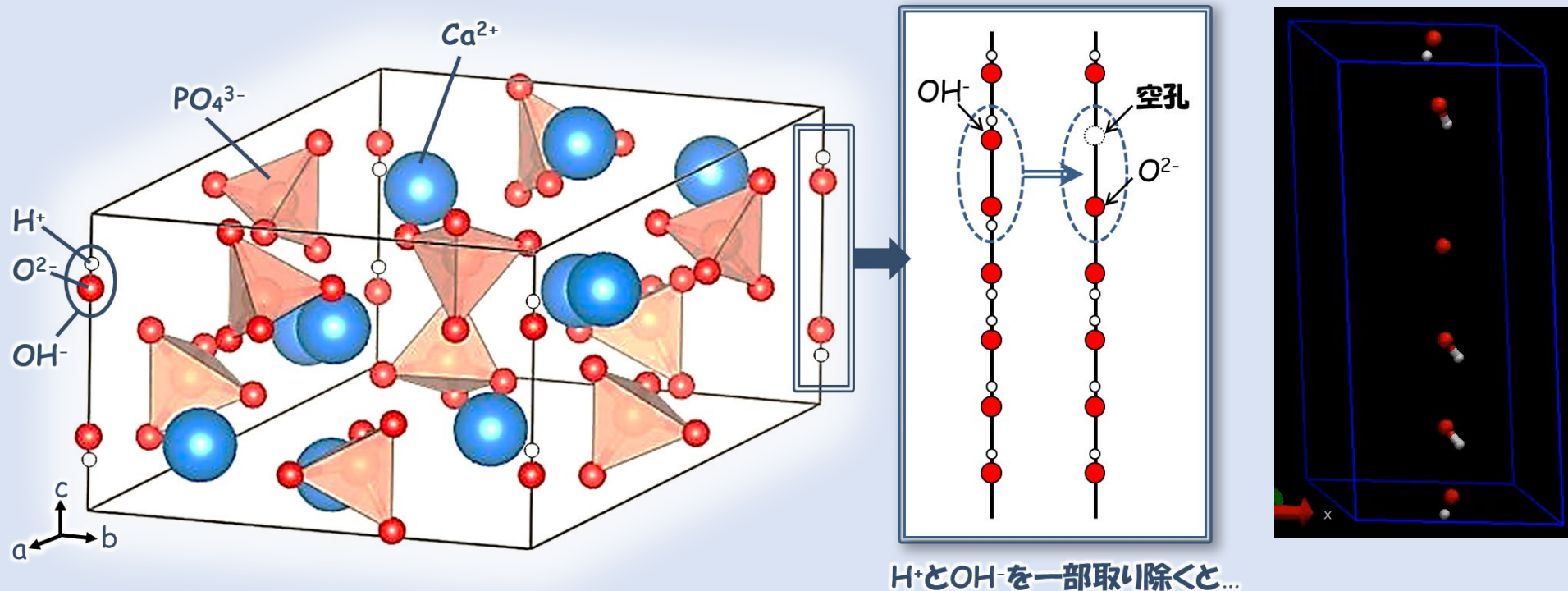


# 新技術の詳細

オキシ水酸アパタイト(**OxyHydroxyA**patite; **OHA**)



水酸アパタイトのOH-欠陥体 ( $2\text{OH}^- \Rightarrow \text{O}^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}\uparrow$ )



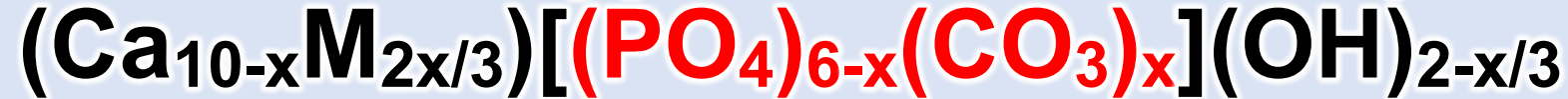
僅かにイオン伝導を発現：600℃導電率  $\approx 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ 、O<sup>2-</sup> 輸率  $\approx 0.3$

⇒ OH<sup>-</sup> 空孔をパスとするホッピング (O<sup>2-</sup>伝導 & OH<sup>-</sup>伝導)

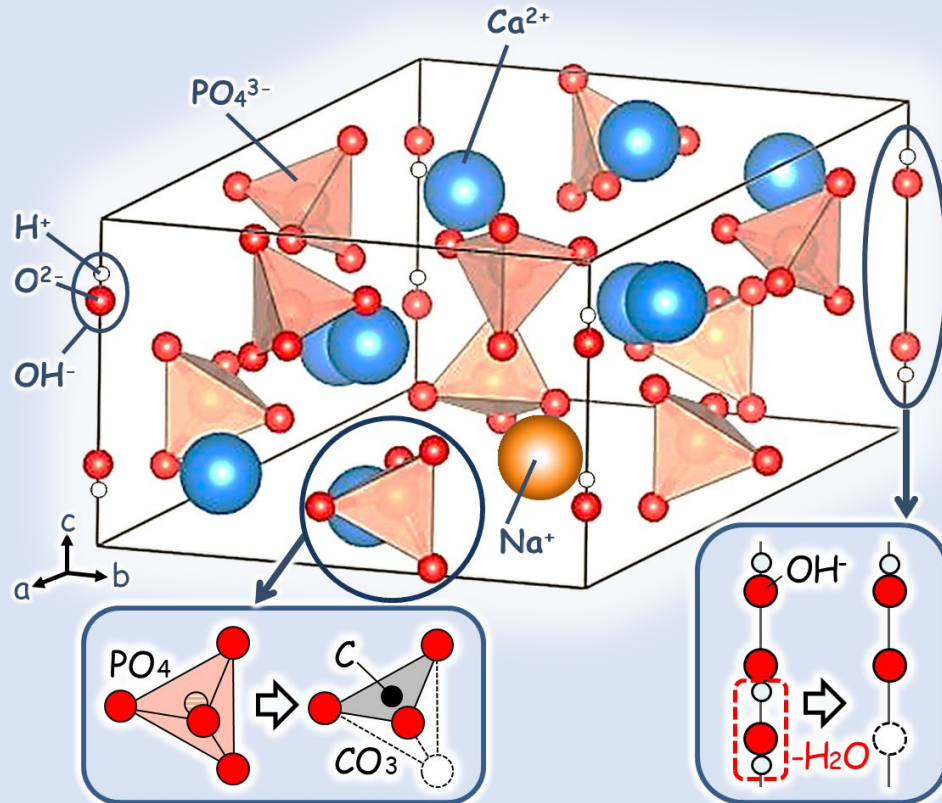
⇒ O<sup>2-</sup>/OH<sup>-</sup>間のプロトン交換(H<sup>+</sup>伝導)

# 新技術の詳細

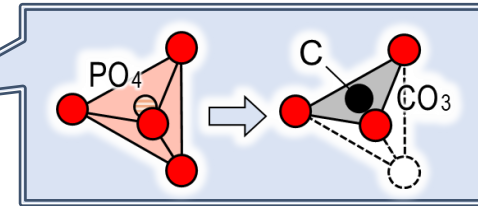
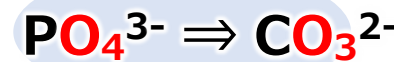
## B型炭酸アパタイト(**B**-type **C**arbonated **A**patite; **BCA**)



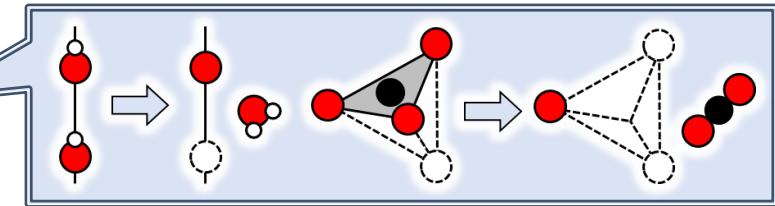
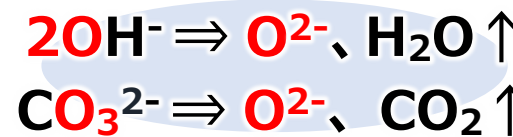
HAのリン酸イオンを炭酸イオンで部分置換した化合物



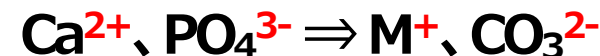
$\text{PO}_4^{3-}$ 近傍に酸素空孔生成：伝導パス形成



脱水・脱炭酸@焼結で $\text{O}^{2-}$  & 酸素空孔生成：キャリア密度&伝導パス増大

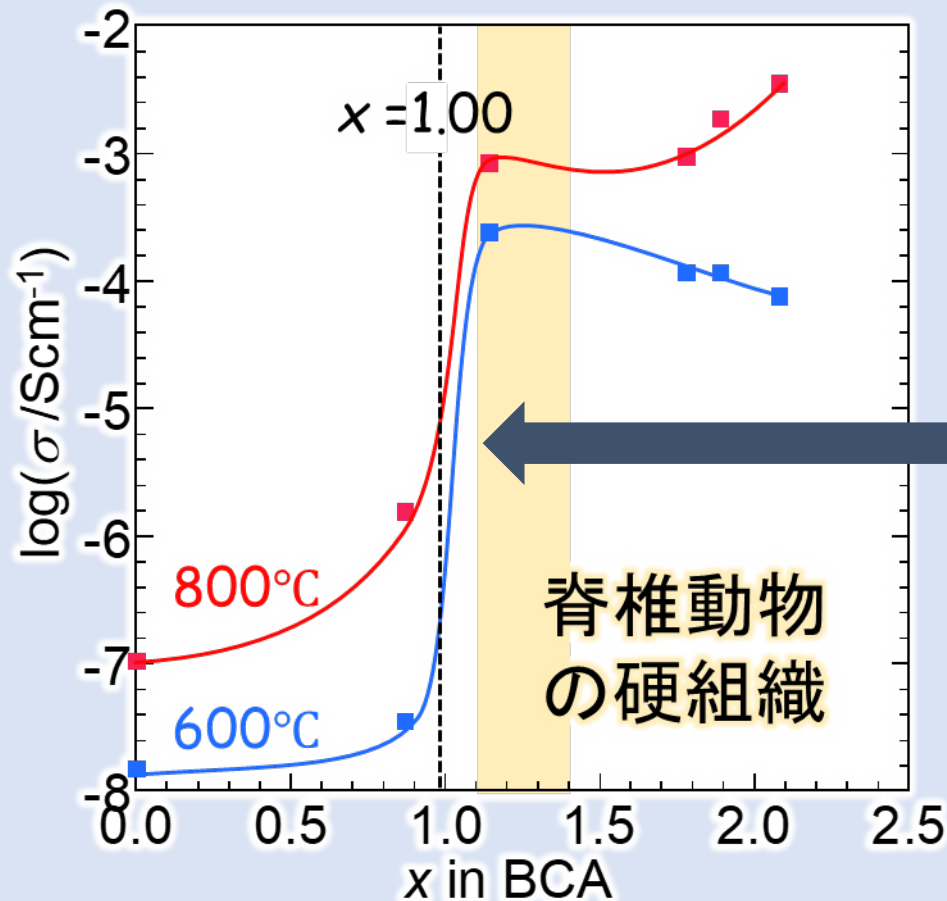


カウンターカチオンの共ドーピングで置換量増：キャリア密度&伝導パス増大

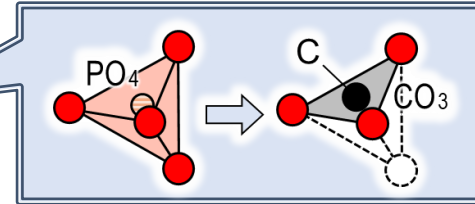
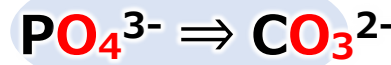


# 新技術の詳細

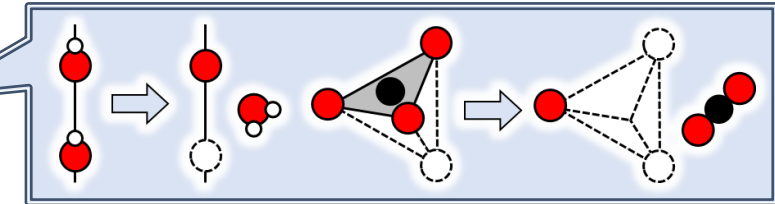
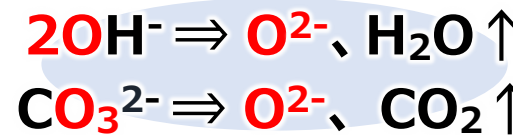
## B型炭酸アパタイト(**B**-type **C**arbonated **A**patite; **BCA**) ( $\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3}[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x](\text{OH})_{2-x/3}$ )



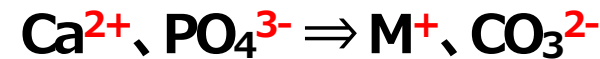
$\text{PO}_4^{3-}$ 近傍に酸素空孔生成：伝導パス形成



脱水・脱炭酸@焼結で $\text{O}^{2-}$  & 酸素空孔生成：キャリア密度 & 伝導パス増大



カウンターカチオンの共ドーピングで置換量増：キャリア密度 & 伝導パス増大



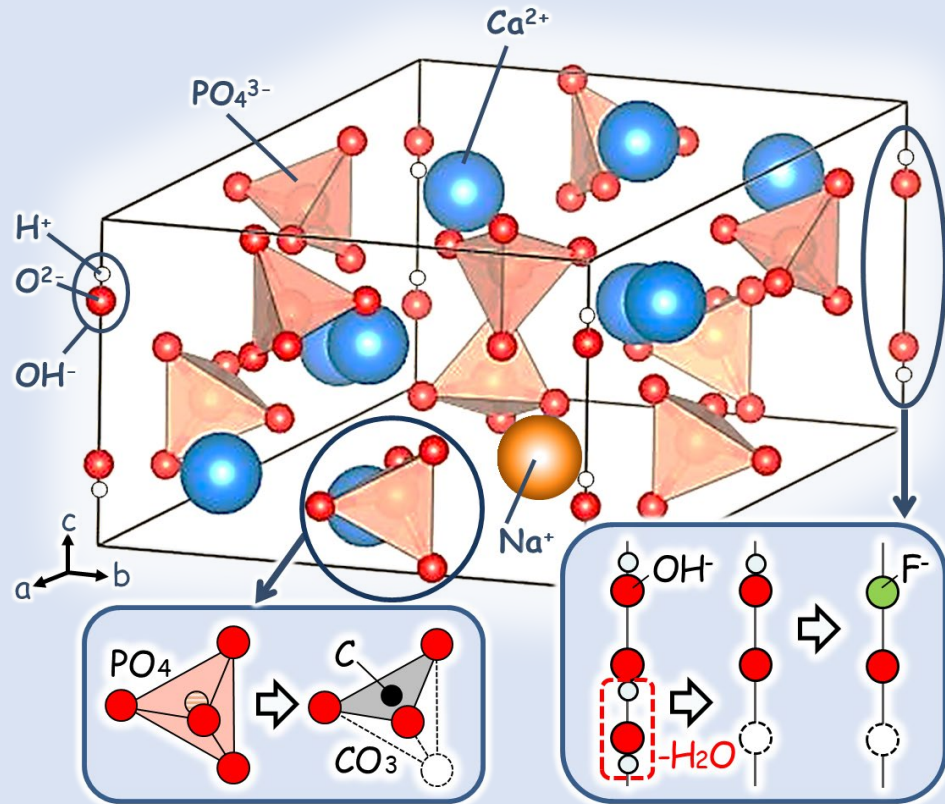
$x \geq 1.0$  で導電率が急激に上昇：600°C導電率  $\approx 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 、 $\text{O}^{2-}$  輸率  $\approx 1$



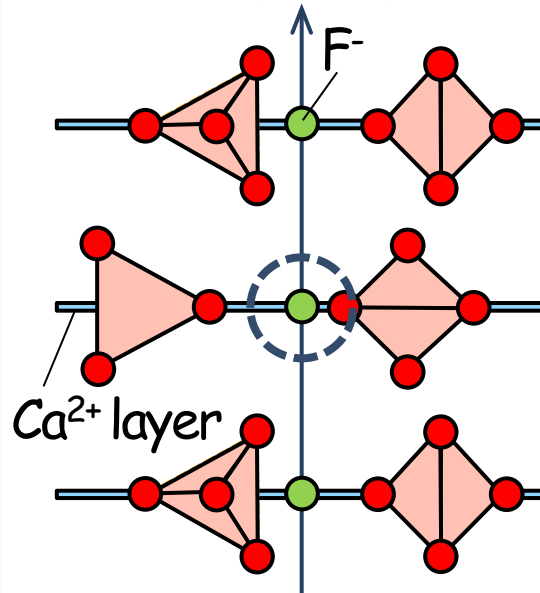
# 新技術の詳細

フッ素ドーピングB型炭酸アパタイト(**F-doped BCA; FCA**)  
 $(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x] [(\text{OH})_{2-x/3-y}\text{F}_y]$

BCAの水酸化物イオンをフッ化物イオンで部分置換した化合物

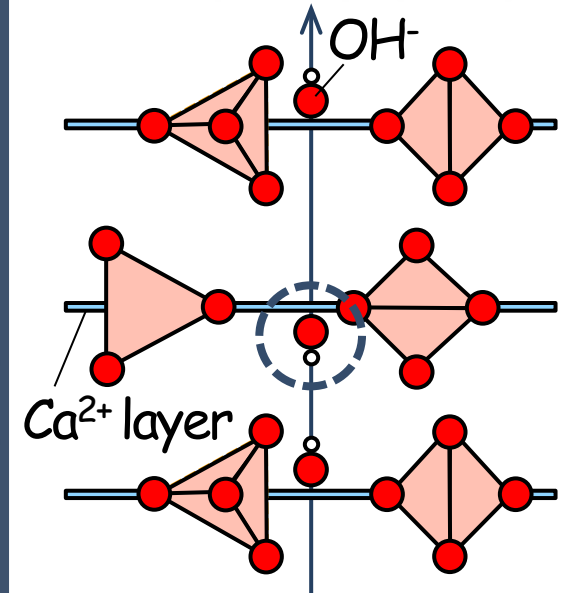


フッ素アパタイト(FA)  
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$



熱安定性: 増大  
結晶性: 向上  
溶解性: 低下  
酸耐性: 増大  
密度: 上昇  
機械硬度: 増大  
熱伝導率: 増大  
熱膨張率: 低下

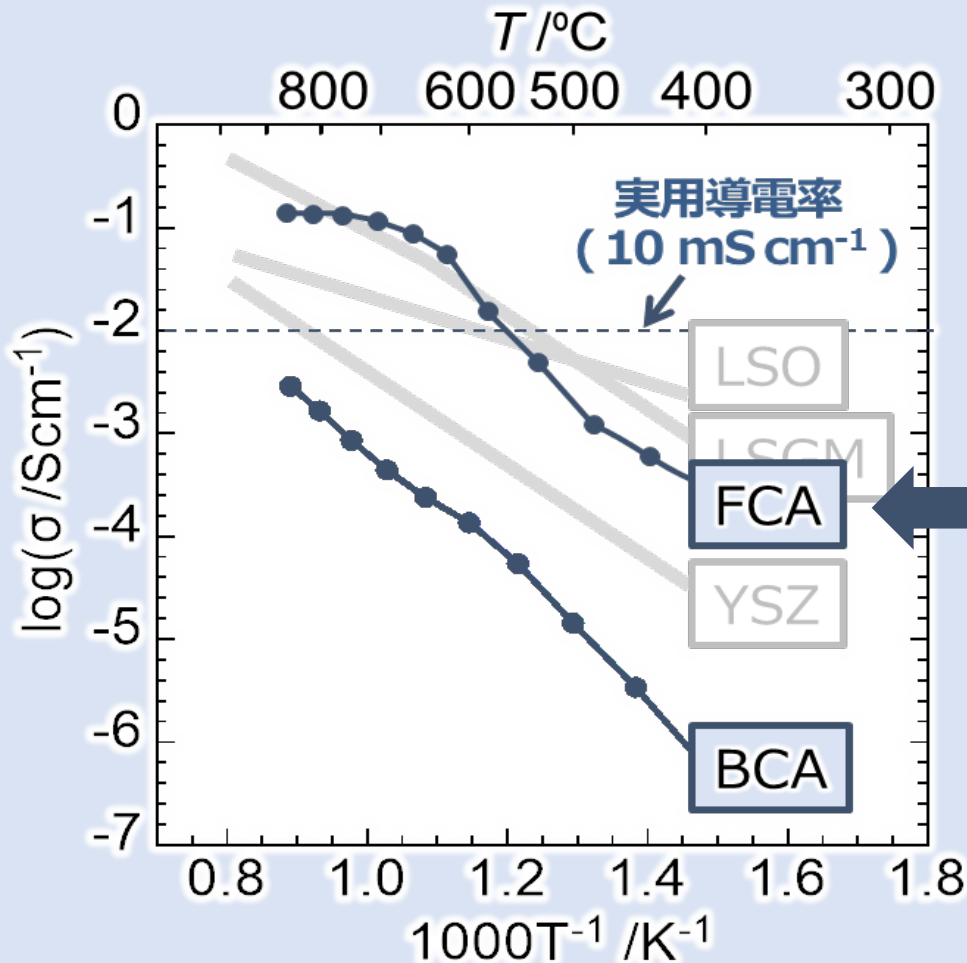
水酸アパタイト(HA)  
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$



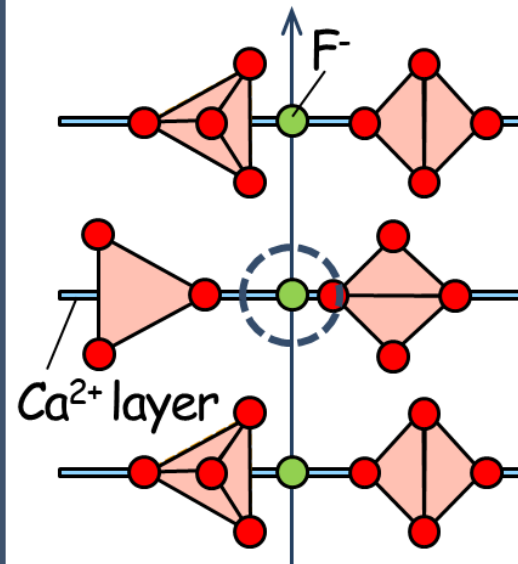


# 新技術の詳細

フッ素ドーピングB型炭酸アパタイト(**F-doped BCA; FCA**)  
 $(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x] [(\text{OH})_{2-x/3-y}\text{F}_y]$

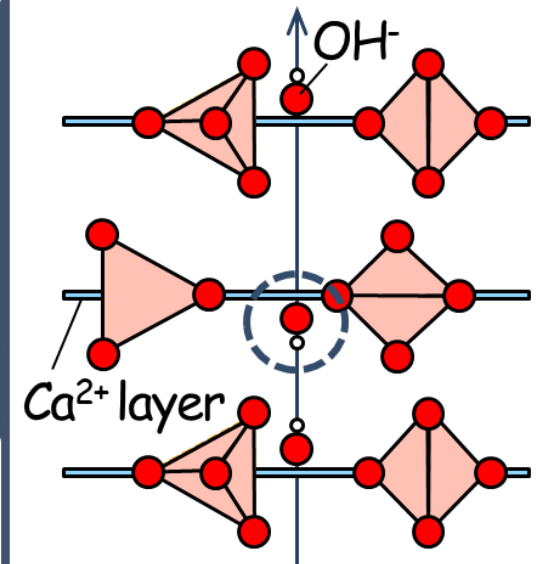


フッ素アパタイト(FA)  
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$



熱安定性: 増大  
 結晶性: 向上  
 溶解性: 低下  
 酸耐性: 増大  
 密度: 上昇  
 機械硬度: 増大  
 熱伝導率: 増大  
 熱膨張率: 低下

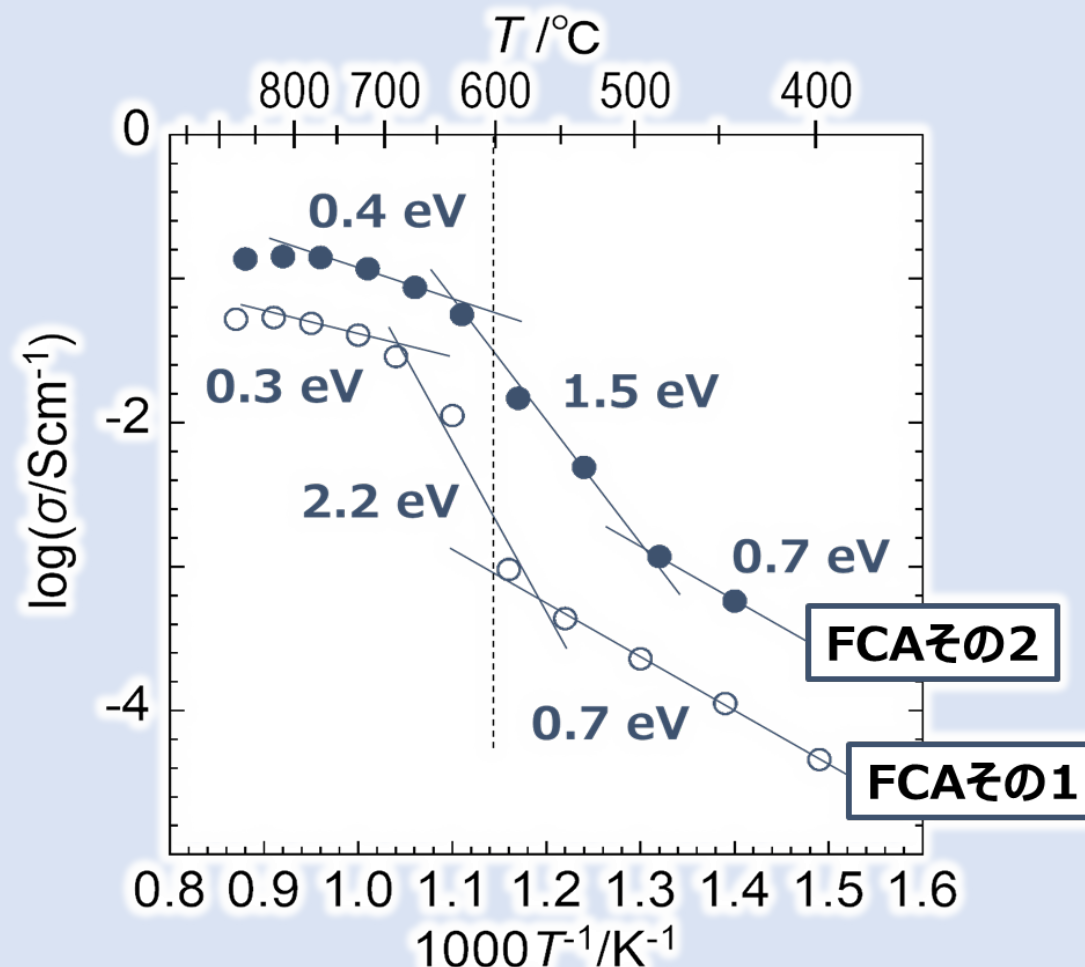
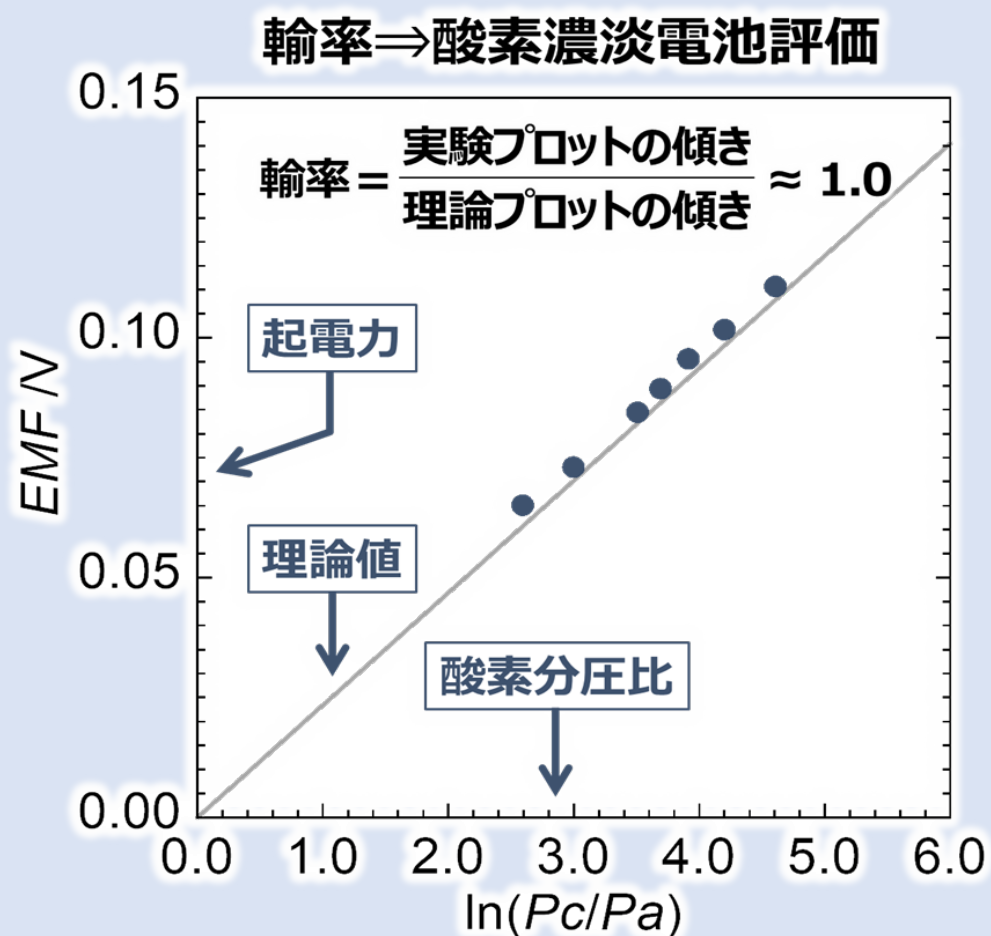
水酸アパタイト(HA)  
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$



導電率がさらに上昇 :  $600^\circ\text{C}$ 導電率  $> 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$

# 新技術の詳細

フッ素ドーピングB型炭酸アパタイト(**F-doped BCA; FCA**)  
 $(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x] [(\text{OH})_{2-x/3-y}\text{F}_y]$

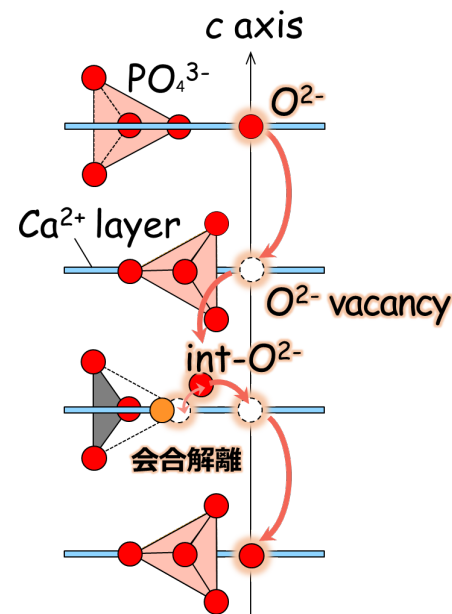


輸率  $\approx 1.0$ 、高温領域 (600°C~) の伝導障壁  $\sim 0.5$  eV

# 新技術の詳細

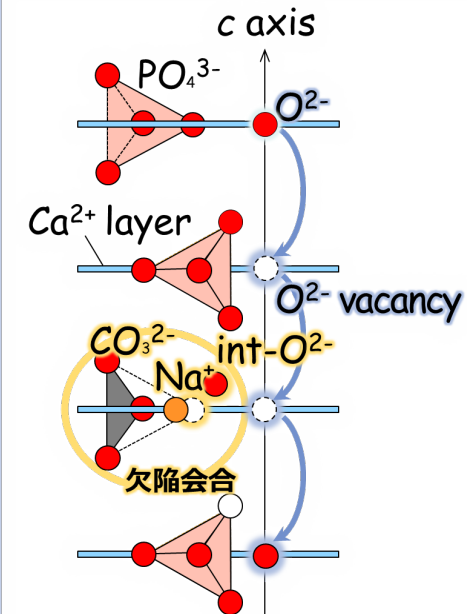
フッ素ドーピングB型炭酸アパタイト(**F-doped BCA; FCA**)  
 $(\text{Ca}_{10-x}\text{M}_{2x/3})[(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x] [(\text{OH})_{2-x/3-y}\text{F}_y]$

高温領域

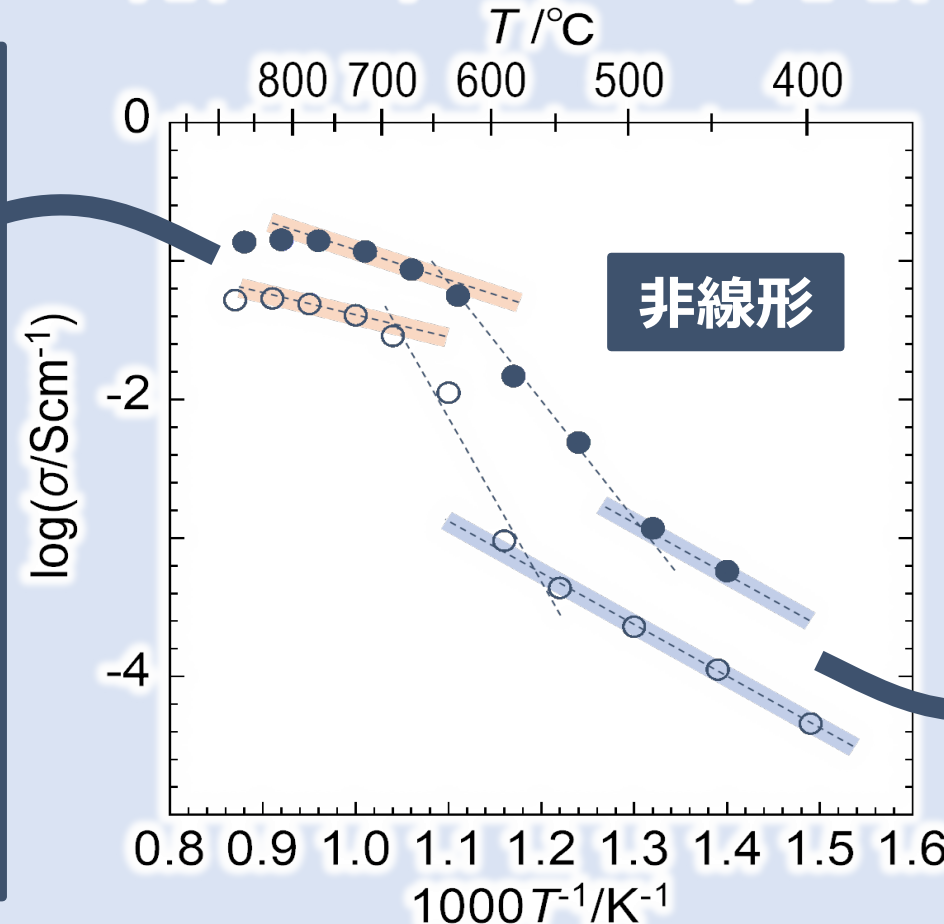


OH-サイト&格子間伝導

低温領域



OH-サイト伝導



低温から高温にかけて可逆な非線形性が発現：炭酸イオン周囲の欠陥会合形成とその解離に基づく熱誘起的・可逆的なキャリア密度・支配的なイオン伝導パスの変化？

# 新技術のまとめ

	実用化 YSZ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	実用化 LSGM $(\text{La},\text{Sr})(\text{Ga},\text{Mg})\text{O}_3$	研究段階 LSO $\text{La}_{9.33+x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2+1.5x}$	研究段階 FCA $(\text{Ca},\text{Na})_{10-\delta}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH},\text{F})_{2-\delta}$
導電特性	△ 600℃ 導電率 $\approx 1 \text{ mS cm}^{-1}$ △ 伝導障壁 $\approx 1.0 \text{ eV}$ △ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎	○ 600℃ 導電率 $> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ○ 伝導障壁 $\approx 0.5\sim 1.0 \text{ eV}$ ○~△ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎	○ 600℃ 導電率 $> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ○ 伝導障壁 $\approx 0.4\sim 0.8 \text{ eV}$ ○ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎	○ 600℃ 導電率 $> 10 \text{ mS cm}^{-1}$ ○ 伝導障壁 $\approx \sim 0.5 \text{ eV}$ ○ $\text{O}^{2-}$ 輸率 $\approx 1.0$ ◎
原料調達	△ Y △、Zr ◎	× La △、Ga ×、Sr △、Mg ◎	△ La △、Si ◎、Mg ◎	○ Ca ◎、M (Na) ◎、P ○、F ○
製造プロセス	△ 高温プロセス $\sim 1400^\circ\text{C}$	△ 高温プロセス $\sim 1400^\circ\text{C}$	△ 高温プロセス $\sim 1500^\circ\text{C}$	○ 中温プロセス $\sim 1000^\circ\text{C}$
安全性	◎ ほぼ無害・生体材料	○ ほぼ無害	○ ほぼ無害	○ ほぼ無害・生体材料

希土類・重金属フリー系で 世界最高水準の導電性！  
高導電特性 × 資源調達性 × 低温プロセス適合性 × 安全性  
生体材料ベースの新型固体電解質



# 想定される用途

## ●—— 中温作動型の固体酸化物形燃料電池 ——●

酸素還元 ( $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ ) & 燃料酸化 ( $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ ) を利用して発電

**$\text{O}^{2-}$ -伝導体の役割**≫ 酸素極で生成した  $\text{O}^{2-}$  を燃料極へ輸送

➡ 高伝導率 = 高出力化、低温作動化、高寿命化、低コスト化

## ●—— 中温作動型の酸素センサー ——●

酸素分圧差に応じて発生する起電力を利用して酸素濃度を検出

**$\text{O}^{2-}$ -伝導体の役割**≫ 隔壁 & 両極上の酸素酸化・還元反応の平衡維持

➡ 高伝導率 = 応答高速化、低温作動化、高寿命化、低コスト化

## ●—— 酸素ポンプや排ガス浄化装置(分離膜) ——●

外部電源で酸素の酸化還元 ( $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$ ) を制御し、酸素を分離・濃縮

**$\text{O}^{2-}$ -伝導体の役割**≫ 陰極で生成した  $\text{O}^{2-}$  を陽極へ輸送

➡ 高導電率 = 濃縮・分離高速化、低温作動化、高寿命化、低コスト化

# 実用化に向けた課題

## 材料設計

### 導電率・輸率向上に向けた組成・欠陥制御の最適化指針の構築

FCAは6元系化合物で、欠陥を含めると組成自由度が非常に高い  
導電メカニズムは現状想定範囲で整理済みだが、  
最適化条件を体系化するにはさらなる検討が必要

## プロセス技術

### スケールアップ対応プロセスおよびデバイス化プロセスの確立

材料プロセスは実験室レベルの湿式合成・焼結にとどまり、  
素子・セル形成プロセスは初期段階にある  
実用化には量産スケールでの再現性とプロセス安定化が必要

## 実用性能評価

### 実環境下での信頼性・長期安定性の評価体系の確立

基礎的な材料評価にとどまり、デバイス組込みでの性能・劣化挙動は未確認  
耐久試験や環境依存性データの蓄積が必要

# 企業への期待

## 材料設計

**ハイスループット合成・マテリアルインフォマティクス手法  
の活用により、開発を加速できると考えている**

⇒ 先端的な材料探索技術を有する企業との協力・共同研究を希望している

## プロセス技術

**材料合成およびプロセスエンジニアリング分野の知見を導入することで、  
スケールアップおよびセル形成プロセスの確立を図りたい**

⇒ 湿式プロセスの量産化技術や焼結プロセス制御技術  
を有する企業との協力・共同研究を希望している

## 実用性能評価

**デバイス試験・加速劣化評価を通じて、  
信頼性および長期安定性を検証する必要がある**

⇒ 固体電解質を用いたエネルギー変換・ガスセンシング・酸素分離デバイスの開発・評価実績を有する企業との協力・共同研究を希望している

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 固体電解質及び  
固体電解質の製造方法
- 出願番号 : 特願2025-032737
- 出願人 : 学校法人東京理科大学
- 発明者 : 田中 優実、岩崎 秀、中川 慶



# お問い合わせ先

東京理科大学  
産学連携機構

T E L 0 3 – 5 2 2 8 – 7 4 4 0

e-mail [shinsei\\_kenkyu@admin.tus.ac.jp](mailto:shinsei_kenkyu@admin.tus.ac.jp)