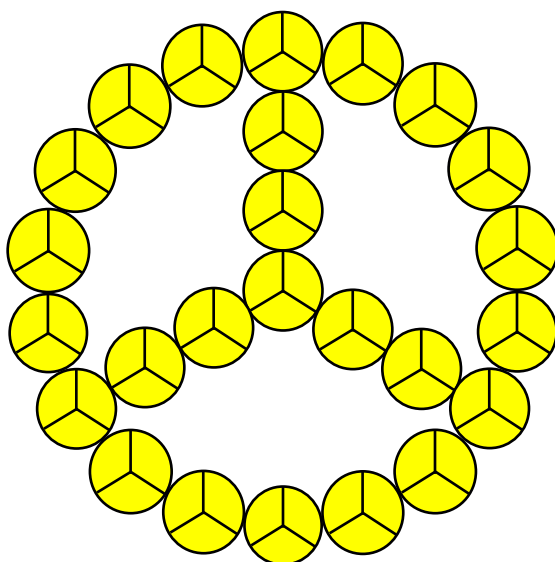


PHOSPHORUS LETTER

2022 年 2 月 第 103 号



日本無機リン化学会

JAPANESE ASSOCIATION OF INORGANIC PHOSPHORUS CHEMISTRY

<http://www.jaipc.jp>

《研究室紹介》

京都大学 大学院エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻
エネルギー反応学講座 機能固体化学分野

京都大学 大学院エネルギー科学研究科

藪塚 武史, 高井 茂臣

Takeshi YABUTSUKA, Shigeomi TAKAI

1. はじめに

京都大学では、工学系の多くの研究室が桂キャンパス（京都市西京区）と宇治キャンパス（宇治市）を拠点として活動していますが、当研究室は銀閣寺に程近い京都大学吉田キャンパス（京都市左京区）を拠点として活動しています。京都大学では比較的若い部局である、平成8年創設の「エネルギー科学研究科」に所属する当研究室では、高井茂臣（准教授）、藪塚武史（講師）、山村優子（技術補佐員）、博士後期課程学生4名、修士課程学生10名、さらに

は工学部工業化学科先端化学コース所属の学部生2名が研究活動に取り組んでいます（令和4年1月現在）（図1）。学生は日々の実験やディスカッション、学生主体の勉強会等と併行して、学会等における研究成果発表にも積極的に取り組んでおり、直近5年間では13件の受賞に恵まれました。

当研究室では、エネルギー、環境、医療のための機能性固体材料の解析、設計および合成に関する研究を行っています。高いエネルギー変換効率を持つ電気化学エネルギーに注目し、リチウムイオン二次



図1 京都大学大学院エネルギー科学研究科機能固体化学分野 構成メンバー（令和3年度）

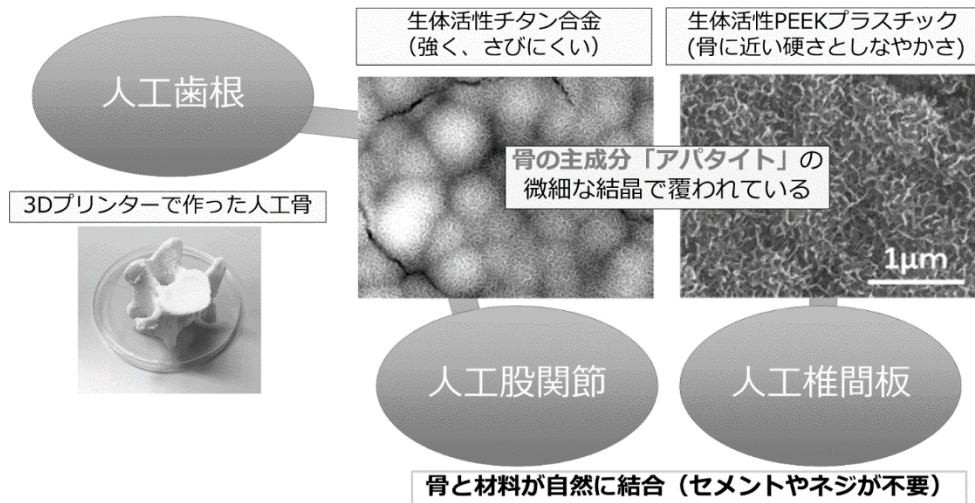


図2 生体活性骨修復材料の開発

電池や燃料電池等の材料開発に取り組み、結晶化学の理論に基づき構造の精密な解析と設計を行っています。また、バイオミネラリゼーションに学んだセラミックス合成プロセスによる骨修復材料の開発や、ドラッグデリバリーシステムキャリアをはじめとする各種機能性材料への応用を目指したマイクロカプセルの開発について研究しています。以下に、当研究室で取り組んでいる研究の概要を紹介します。

2. アパタイト核の生体活性機能に着目した界面制御による生体環境調和材料の創成

骨の主要な無機成分であるアパタイトは、生体組織や細胞との親和性が極めて高く、人工骨や骨補填剤などの骨修復材や、細胞培養のための3Dスキャホールド等に応用されています。さらに、アパタイトはタンパク質、酵素、核酸等とも高い親和性を有することから、セラミックバイオマテリアル研究において最も重要な物質の一つとして位置づけられています。

体内で骨と結合し一体化する「生体活性セラミックス」の多くは、体内でその表面にアパタイトの層を形成し、このアパタイト層を介して骨と結合することが知られています。このような、生体内における材料表面でのアパタイト形成能の発現は、多くの場合、ヒトの血漿とほぼ等しい無機イオン濃度に調節した水溶液である擬似体液（SBF）に材料を浸漬することでも再現されます。しかし、アパタイト形成能を有する材料は、Bioglass®をはじめとする一部のガラスや結晶化ガラス、焼結水酸アパタイトなど、基本的にごく一部のセラミックスに限られています。

SBFのpHを上昇させると、溶液中にリン酸カルシウムの微粒子（アパタイト核）が析出します。当研究室では、細孔を有する基材の表面近傍にアパタイト核を担持させることで、多種多様な基材に高いアパタイト形成能を付与できることを見出し、ステンレス鋼、Co-Cr合金、チタン合金、ジルコニウム合金、ジルコニア、ポリエーテルエーテルケトン、超高分子量ポリエチレン等の生体不活性な材料に、

短期間で発現する高いアパタイト形成能を付与することに成功しています¹⁻⁴⁾。これらの知見は、アパタイト核を用いたアパタイト形成能付与が、金属、セラミックス、ポリマーに至る幅広い基材選択性を有することを示唆しています(図2)。外部資金プロジェクト等による材料プロセスの構築と併行して、一部の材料については医工連携研究による動物実験や生物学的材料評価も精力的に進めています。

さらにアパタイト核を用いたアパタイト形成能付与は、基材の種類選択性だけでなく形状選択性にも優れており、微粒子にも適用が可能です。コアとなる微粒子にアパタイト核を担持させ、これをSBFに浸漬すると、微粒子に担持したアパタイト核がアパタイト形成を誘起します。その結果、コア微粒子

をアパタイトで内包したアパタイトカプセルを作製することができます^{5,6)}(図3)。本手法は、生体無機組織形成を模倣した常温常圧下の水溶液プロセスであり、高温高压処理を必要としません。そのため、医薬品や遺伝子など、熱で変性しやすい物質をアパタイトカプセルに内包することも可能です。魅力的な物性を具備するアパタイトをカプセル状に成型し、内部に種々の機能性物質を内包することができれば、薬物や遺伝子のデリバリー機能や、高効率な環境浄化機能を具備した、画期的な機能性微粒子の開発につながります。最近では、産官学連携プロジェクト等を通じて、社会実装を目指した基盤技術の構築にも取り組んでいます(図4)。

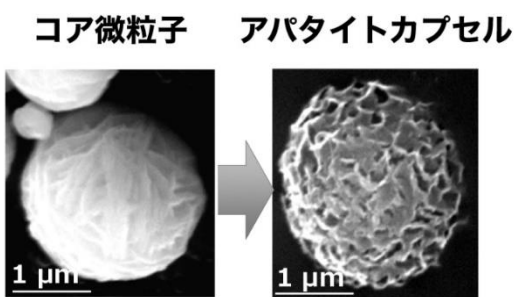
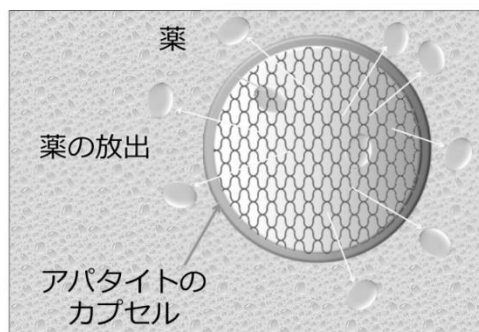


図3 生体親和性アパタイトカプセルの開発



図4 生体材料班実験室

3. 固体電気化学を基調とした新規エネルギー材料の合成および機能設計

当研究室ではリチウムイオン電池材料や固体酸化物形燃料電池の電解質材料、新規化合物の合成に関する研究も精力的に行っています。これらの分野ではリン酸塩が主要なプレーヤーとなるものも多く存在し、本稿では主にリン酸塩を含む系を中心に我々の最近の研究を紹介します。

近年広く知られるようになった全固体電池に用いる固体電解質には、硫化物系と酸化物系があり、硫化物系では有機電解液に匹敵するリチウムイオン伝導率を実現しているものの、より安全性の高い酸化物系のイオン伝導率は室温で 2-3 桁程度低く、実用化にはさらなるイオン伝導率の向上が必要です。酸化物系で有名なリチウムイオン伝導体には、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) あるいは $\text{Li}_{0.348}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ (LLTO) が挙げられ、このうち LATP は室温で 10^{-4} Scm^{-1} のオーダーの比較的高いリチウムイオン伝導率を示すリン酸塩です。イオン伝導率を向上させる手法の一つに誘電体 (絶縁体) 分散効果が知られており、たとえば LiI に Al_2O_3 粒子を高分散させると粒子周囲に欠陥を多く含む空間電荷層を形成し、この領域で高速イオン伝導が生じます。我々のグループでは LATP に LLTO 粉末を

添加して共焼成することにより、微細な LaPO_4 粒子が分散した LATP を合成し、母体の LATP に比べて 3 倍程度のリチウムイオン伝導率を達成しています (図 5) ^{7,8)}。最近は類似した系で誘電体分散によるイオン伝導率向上を図ったり、様々な手法で界面近傍での拡散性の向上を確かめたりしています。

電極材料については材料開発も行っていますが、充放電時の状態から平衡状態に至る構造変化を解析し、構造の緩和挙動や安定性について調べる研究も定常的に行っています。たとえば LiFePO_4 正極材料の放電挙動について見ると、放電時にはリチウム欠損相が過剰に存在し、放電を停止するとリチウム充填相と欠損相の割合が平衡に向かって変化するを見出しました。さらにこの系において充電時と放電時の挙動の非対称性についても明らかにし

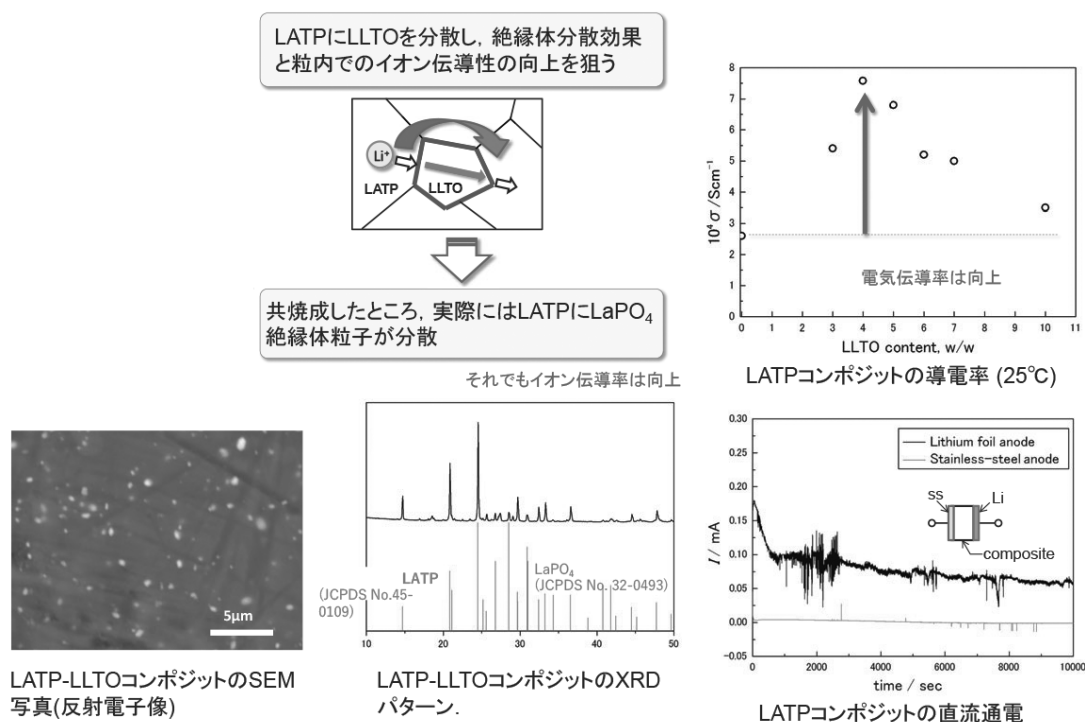


図 5 絶縁体分散による空間電荷層を用いたリチウムイオン伝導率の向上

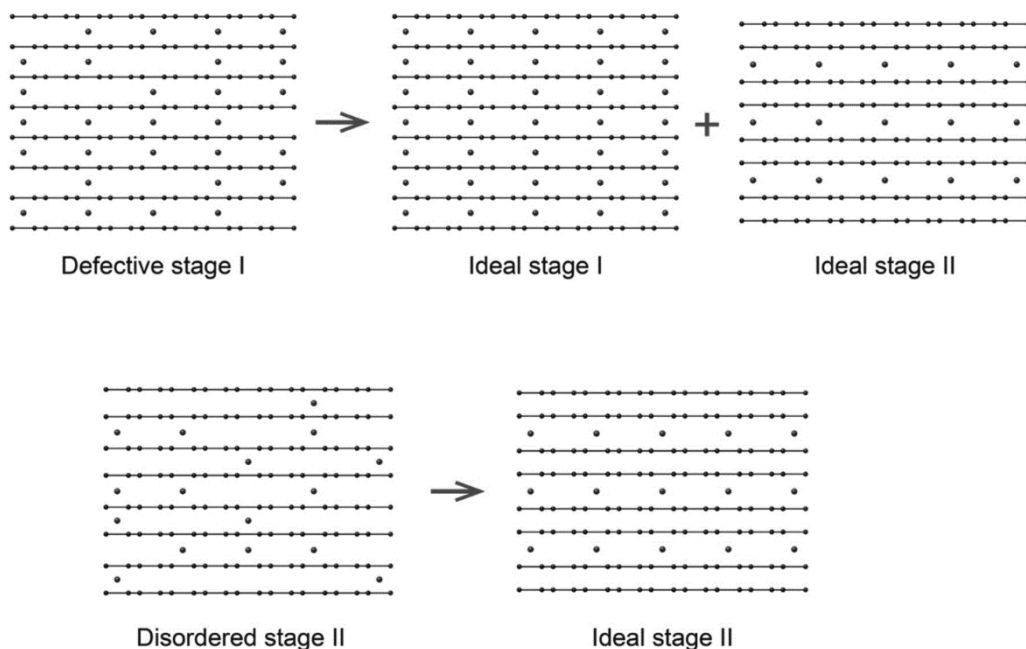


図 6 グラファイト負極におけるリチウム挿入停止後の緩和過程

ています。この解析で明瞭な緩和挙動を示したのはグラファイト負極です。グラファイトはそのリチウム挿入量によって1層おき（ステージⅠ）、2層おき（ステージⅡ）とリチウムが特定の層間に入る方が安定ですが、挿入あるいは脱離時には比較的ばらばらに層間を移動し、充放電を停止すると安定なステージ構造に変化することを明らかにしました(図6)^{9,10)}。現在も自動車用電池材料などの解析を行っています(図7)。

このほか、固体酸化物形燃料電池に用いる固体電解質中の酸化物イオン伝導パスについて、中性子回折とマキシマムエントロピー法により解析したり、極めて緩やかに相転移が進行する材料について熱分析により速度論的に解析するなどしています¹¹⁾。また一方で最近新たに見出した $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系全率固溶体の磁性に関する研究なども進めています。



図 7 当研究室の電気化学評価装置群

4. おわりに

当研究室は、国際社会において重要度がますます高まっているエネルギー、環境、医療等において諸問題を解決する新奇な材料を創出すること、さらには産業界等において大いに活躍する人材を持続的に社会に輩出することを目標として、日々研鑽を積みながらこれからも教育研究活動に邁進していき

たいと考えております。日本無機リン化学会の諸先生方におかれましては、当研究室メンバー一同、今後ともご指導ご鞭撻の程何卒よろしくお願い申し上げます。

引用文献

- (1) 薮塚武史, *Phosphorus Letter*, **95**, 16-26 (2019).
- (2) 薮塚武史, *粉体および粉末冶金*, **67**, 252-257 (2020).
- (3) 薮塚武史, *硫酸と工業*, **74**, 43-54 (2021).
- (4) 薮塚武史, *ニューセラミックスレター*, **74**, 3-7 (2021).
- (5) 薮塚武史, *セラミックス*, **53**, 819-822 (2018).
- (6) 薮塚武史, *NEW GLASS*, **36**, 7-10 (2021).
- (7) H. Onishi, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao,

Electrochemistry, **84**, 808-811 (2016).

- (8) 高井茂臣, 薮塚武史, 八尾 健, *全固体電池のイオン伝導性向上技術と材料, 製造プロセスの開発*, 技術情報協会, pp.75-80 (2017).
- (9) T. Kitamura, S. Takai, T. Yabutsuka, T. Yao, *J. Phys. Chem. Solids*, **142**, 109440 (2019).
- (10) 高井茂臣, 北村高嗣, 薮塚武史, 八尾 健, *リチウムイオン電池の分析, 解析と評価技術 事例集*, 技術情報協会, pp.113-120 (2019).
- (11) 高井茂臣, 薮塚武史, 八尾 健, 川路 均, *熱測定*, **48**, 7-11 (2021).

京都大学大学院エネルギー科学研究科
機能固体化学分野 HP

<http://fssc.energy.kyoto-u.ac.jp/>



令和 4 年 2 月 1 日 (1st, Feb. 2022) 発行

PHOSPHORUS LETTER 103 号

発行者 日本無機リン化学会

編集委員長 櫻井 誠

本号編集担当 斧田 宏明, 棟方 裕一

印刷製版担当 牧 秀志

事務局 〒658-8558 兵庫県神戸市東灘区本山北町 4-19-1

神戸薬科大学 機能性分子化学研究室

前田 秀子 (神戸薬科大学) TEL: 078-441-7552, FAX: 078-441-7553

E-mail: i-hideko@kobepharmaceutical-u.ac.jp

遠山 岳史 (日本大学)

TEL: 03-3259-0796, FAX: 03-3293-7572

E-mail: touyama.takeshi@nihon-u.ac.jp