

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2022

課題番号：18H03832

研究課題名（和文）次世代二次電池のためのソフト巨大クロソイオンを活用した高速イオン伝導体の開発

研究課題名（英文）Development of fast ionic conductors for next generation batteries by using soft and giant close-ions

研究代表者

高村 仁 (Takamura, Hitoshi)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：30250715

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 32,900,000円

研究成果の概要（和文）：本課題は、[B12H12]2-なる巨大なクロソイオンを含むリチウムイオン伝導体に着目し、その特性向上や伝導機構の理解を深めることを目的としている。LiBH4とB10H14を原料として、高圧合成法によりLi2B12H12を作製した。原料比の調整や、Ti金属を水素吸収剤として利用することで、不定比や水素欠損を有する試料が作製できた。また、Mg2+、Ca2+、さらには巨大な有機イオンであるメチルアンモニウムイオン(CH3NH3+)の置換も可能であった。これら材料のイオン伝導性を評価し、化学的両立性を有する電極材料・保護層の探索や、酸化物と複合化され室温成型可能な固体電解質も検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高圧合成により新たなリチウムイオン伝導体を合成した。特に、巨大なクロソイオンを含む材料系で、種々の置換が可能であり、それが不定比性、構造、伝導度に及ぼす影響を明らかにできたことに学術的意義がある。社会的意義としては、固体電解質として全固体電池への適用を目指し、周辺材料（化学的両立性をもつ電極や保護層）の検討を行い、酸化物系で焼結がいらぬ複合体型電解質を提案したことがあげられる。

研究成果の概要（英文）：This project focuses on a lithium-ion conductor with a giant close-elaborate anion [B12H12]2- to enhance its ionic conductivity and get deep insight into the conduction mechanism. Li2B12H12 was successfully prepared by a high-pressure synthesis technique using LiBH4 and B10H14 as raw materials. The samples showing nonstoichiometry and hydrogen deficiency were prepared by adjusting the ratio of raw materials and adding Ti metal as a hydrogen getter. In addition, Mg2+, Ca2+, and even a giant organic cation of methylammonium (CH3NH3+) can be substituted. New electrode materials, protective layers, and room-temperature formable composite-type electrolytes with an oxide phase were also explored.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：リチウムイオン伝導体 全固体電池 高圧合成 固体NMR

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

全固体電池は、エネルギー密度が高く安全な次世代二次電池であるが、出力密度(W/kg)向上のために高速Li⁺イオン伝導体が求められている。最近、硫化物系材料が室温で10⁻² S/cmのLi⁺イオン伝導度の壁を突破したが、さらに高いイオン伝導度となれば、電解質や界面抵抗の低減により、大電流エネルギー回生が必要なPHEV用途や、急速充電が可能な万能型二次電池となる。その一つの候補として、B-Hのクラスターで構成される巨大クロソイオン(陰イオン)を含有するLi⁺イオン伝導体が注目されている。巨大な多原子イオンの活用は、イオン伝導体に限らず太陽電池の有機無機ハイブリッド材料でも注目されており、機能性材料開発の新たな潮流となっている。

2. 研究の目的

本研究課題ではこの可能性をもつイオン伝導体として巨大なクロソイオンを含む材料系を開発する。この巨大陰イオンは、イオンの電荷密度が低く、小さく硬いリチウムイオン移動の障壁になりにくい。さらに結晶構造を決める陽/陰イオン半径比が拡大し、周期律表の元素の組み合わせでは実現できない結晶構造を実現しうる。本研究課題では、高圧合成等により巨大陰イオンの不定比性を精密に制御し、イオン伝導機構を明らかにする。また、巨大陰イオンの運動性を分光測定により観測し、それらをキャリア濃度・移動度と関連付けて解析し、構造相転移の理解と低温化を図る。さらに、巨大陰イオンと周期律表の元素を組み合わせることで新規な結晶構造を実現し、高いリチウムイオン伝導度の発現を図る。

3. 研究の方法

(1) B-H 不定比性を制御したLi₂B₁₂H₁₂の作製

LiBH₄とB₁₀H₁₄を原料として、高圧合成法により試料を作製した。基本的な化学反応式としては2LiBH₄+B₁₀H₁₄→Li₂B₁₂H₁₂+5H₂となる。水分・空気との接触で発火の危険性があるため、試料の混合・回収等は全てアルゴン雰囲気グローブボックスで行われた。原料を所定の組成に秤量し、アルミナ製乳鉢によって約10分間手混合後、一軸油圧プレス機によって直径2.8mm、高さおよそ2mmのペレット状に成形した。高圧合成では、まず室温で2GPaまで昇圧後、400℃まで昇温された。温度および圧力は6時間保持され、その後ヒーターへの通電を止めることで試料を急冷した。不定比性の制御として、B₁₀H₁₄の仕込み組成をLiBH₄に対して1(1BHと表記)、1.05(1.05BH)、1.10(1.10BH)に調整した。また、Ti箔を水素吸収剤として水素欠損を与えた試料も作製した。異価陽イオンによるドーピングとしてMg²⁺およびCa²⁺を検討し、陽イオンのモル量として全体の5%(5Mg, 5Ca)および15%(15Mg, 15Ca)となるようにMg(BH₄)₂、Ca(BH₄)₂量を調整した。

(2) メチルアンモニウムイオン(CH₃NH₃⁺)置換Li₂B₁₂H₁₂の作製

巨大なクロソイオン(B₁₂H₁₂)を含む材料の自由体積をさらに増加させる目的で、巨大な有機陽イオンであるメチルアンモニウムイオン(CH₃NH₃⁺)の置換を試みた。意図は、格子膨張に起因して、格子体積の大きい高温相の低温安定化、自由体積増加に由来するリチウム伝導の際のポテンシャル障壁の低減、クロソイオンの回転運動の活性化にある。メチルアンモニウム源としてはCH₃NH₃Clを用い、(1)と同様に高圧合成法を用いた。

(3) 化学的両立性を有する正極材料・保護層の探索

巨大クロソイオンを含むB-H系のリチウムイオン伝導体は、全固体電池の固体電解質としての応用が期待されるが、還元性材料の欠点として酸化物系正極材料に対して安定性が乏しく、分解する問題がある。そこで、電池への応用を目指し、より化学的両立性が期待される酸化物系やフッ化物系正極の可能性を検討した。また、界面保護層や電極として機能する薄膜の探索も行った。対象とした系は、Li-Fe-Si系酸化物、(Fe,Co)系フッ化物、Fe系薄膜等である。

(4) LiBH₄-Li₇La₃Zr₂O₁₂複合体型電解質の作製

本研究では、B-Hのクラスターで構成される固体電解質の全固体電池への応用も検討した。具体的には、対象材料の室温での高い成形性を活用して、酸化物系固体電解質を実用化する障壁となっている焼結プロセスを省略しうる新たな複合体型電解質の作製を目指した。Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)は、全固体Li⁺二次電池の有望な固体電解質の一つであり、Al添加により安定化される立方晶ガーネット型LLZは、室温で10⁻³ S/cm⁻¹台の高いイオン伝導度を示す。本研究では、様々な混合率のLiBH₄-LLZ複合体を作製して、その組織や相、電気化学的特性を評価した。Al添加LLZは固相反応法で合成し、手粉碎または遊星型ボールミルで粉碎してLLZ粉末を作製した(各々hmLLZ、bmLLZ)。これらのLLZ粉をAr雰囲気下でLiBH₄と10分間手混合し、200MPaで静

水圧プレスして LLZ-LiBH₄ 複合体を作製した。

(5) NMR 測定

本研究では、核磁気共鳴分光(NMR)を活用して生成相の局所構造やイオンのダイナミクスを解析した。¹H、⁷Li、¹¹B のマジックアングルスピニング(MAS) NMR 測定は、2.5mmMAS プロブを用い、磁場強度 14.1 T (JEOL 社製 ECA600)で行った。試料管の回転数は 25 kHz で、試料管には気密性保持のためアピエゾン M グリースが塗られた。¹H のラーモア周波は 600.17 MHz であり、繰り返し時間 40 s とした。また、¹H MAS NMR スペクトルはプロブバックグラウンドを抑制するため DEPTH パルスを用いて測定した。化学シフト標準としてテトラメチルシランが用いた。⁷Li のラーモア周波数は 192.56 MHz であり、繰り返し時間は 1 s、化学シフト標準として LiCl を用いた。¹¹B のラーモア周波数は 192.56 MHz であり、繰り返し時間は 0.2-10 s とした。化学シフト標準としてはボロントリフルオリド-エチルエーテルコンプレックスを用いた。

4. 研究成果

(1) B-H 不定比性を制御した Li₂B₁₂H₁₂ の作製と評価

2 GPa、400 °C の高圧合成により Li₂B₁₂H₁₂ が概ね単相として作製された。厳密には XRD では、Li₄B₇O₁₂Cl が異相としてわずかに確認された。この異相中の酸素・塩素は、原料ならびに高圧合成装置に導入する際の大気との反応に由来すると考えている。Li₂B₁₂H₁₂ の格子定数は、1BH と 1.05BH が 9.565 Å、1.10BH が 9.570 Å 程度であった。これら試料において、ラマン分光スペクトルには差異が認められなかったが、図 1 (左) に示すようにイオン伝導度は 1BH が最大となった。図 1 (右) に示す ¹¹B MAS-NMR では、この 1BH のみ低磁場側へのシフトが観測され、不定性の制御により局所環境やイオン伝導度を制御可能となることが判明した。

続いて、水素欠損型の Li₂B₁₂H₁₂ を Ti を水素吸収剤として 1.10BH に封入した高圧合成により作製した。この処理により 1.10BH の格子定数は 9.570 Å から 9.565 Å に減少し、イオン伝導度は 300 °C において、10⁻³ S/cm を超える増加を示した。¹H 及び ¹¹B MAS NMR では、水素欠損のない場合と異なるスペクトル形状となった。これらを説明するモデルとして、水素欠損後の陰イオン状態が [B₂₄H₂₃]³⁻ であると推察された。これは、[B₁₂H₁₁]⁻ が [B₁₂H₁₂]²⁻ と会合した二量体であり、この二量体一つあたり水素が一つ欠損する。B 骨格では電子が非局在化されることとなり、¹¹B NMR の結果を説明できる。

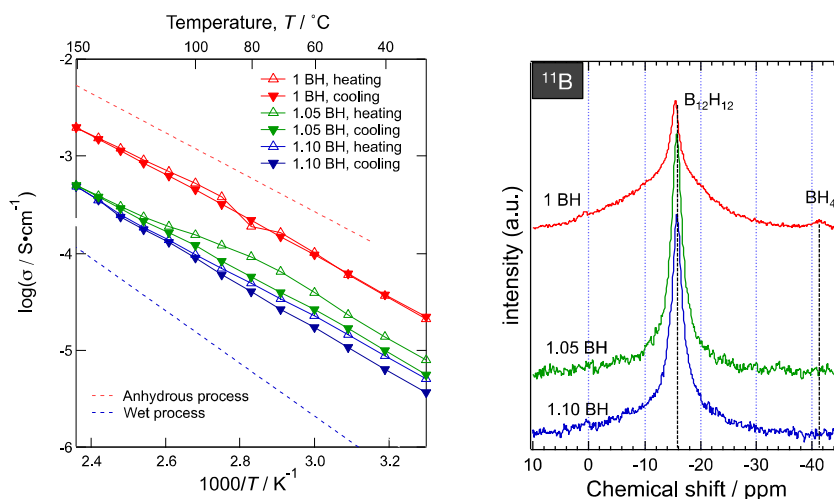


図 1 (左) BH 量を制御した Li₂B₁₂H₁₂ のイオン伝導度と (右) その ¹¹B MAS NMR スペクトル

同様に、Mg²⁺、Ca²⁺置換 Li₂B₁₂H₁₂ を高圧合成した。XRD パターンは無置換試料 (1.05BH) と同様であり、若干、格子定数が減少する傾向が認められた。5Mg、5Ca 置換試料のイオン伝導度は 1.05BH に比べて増加したが、1 回目の昇温に伴い 40-80 °C 近傍で急激に減少する挙動が観測された。この挙動は、ドナー置換 (M_{Li}⁺) によるリチウム空孔 (V_{Li}⁺) 濃度の増加 (=キャリア増加) と、そのドーパントの排出により理解できる。一方、15Mg、15Ca は無置換試料よりも低いイオン伝導度となった。

(2) メチルアンモニウムイオン (CH₃NH₃⁺) 置換 Li₂B₁₂H₁₂ の作製と評価

試料合成として 2 つの方法を試した。方法 1 では、1 段階で合成を行う意図で、原料の LiBH₄ と B₁₀H₁₄ をモル比 2:1 とし、CH₃NH₃Cl を合成される Li₂B₁₂H₁₂ に対して 10 mol% として秤量・混合後、400 °C または 300 °C において 2 GPa、6 時間の高圧合成を行った。方法 2 は 2 段階での合成であり、まず LiBH₄ と B₁₀H₁₄ から Li₂B₁₂H₁₂ を 400 °C、6 時間で高圧合成した。その後、作製された Li₂B₁₂H₁₂ に対して 20 mol% の CH₃NH₃Cl を秤量・混合し、200 °C、6 時間の高圧合成を行った。

XRD より、方法 1 の 400 °C 合成、ならびに、方法 2 では Li₂B₁₂H₁₂ に加えて LiCl のみが異相と

して確認され、メチルアンモニウムイオン(CH_3NH_3^+)と Li^+ の置換、すなわち CH_3NH_3^+ の固溶が示唆された。しかし、置換量が少ないため、XRDのみから置換・固溶の可否を判定するのは難しい。そこで、図2に示すようにラマン分光(左)とDSC分析(右)を行った。ラマン分光では、方法2で合成された試料においてのみ、原料中の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ で観測される CH_3NH_3^+ の振動モードが、若干高波数側に観測された。これは、この試料中に CH_3NH_3^+ が存在することを意味する。一方、(右)のDSCでは、この方法2で CH_3NH_3^+ 添加された $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ では、原料の塩化物で観測される融点に、吸熱ピークが観測されない。よって、方法2で CH_3NH_3^+ を固溶する $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ が合成されると確認できた。この方法2で作製された CH_3NH_3^+ 置換 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の格子定数は、無添加の9.563よりも大きい9.570であり、置換による格子膨張も確認できた。

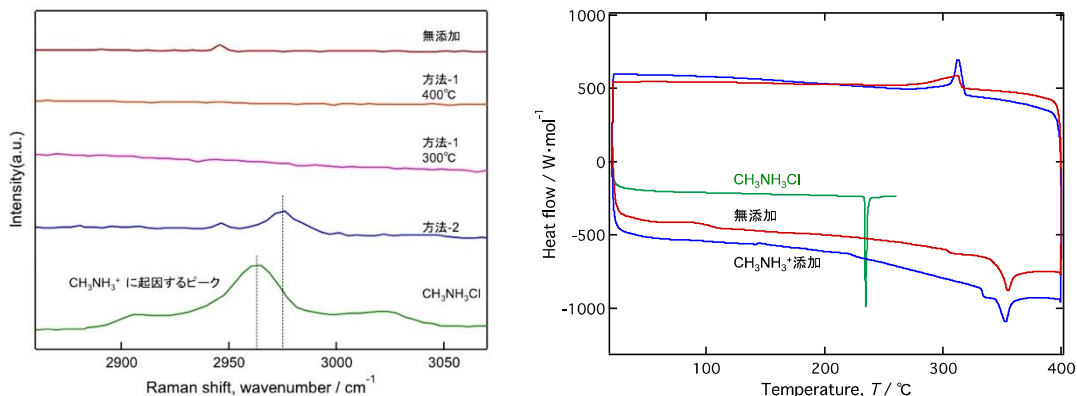


図2(左) CH_3NH_3^+ 添加 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ のラマン分光と(右)方法2で作製された試料のDSC曲線

続いて、 CH_3NH_3^+ 置換が $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の相変態やイオン伝導度に及ぼす影響を検討した。図2(右)のDSC曲線において、300以上の高温領域で高イオン伝導相への相変態に伴う吸熱ピークが確認できるが、 CH_3NH_3^+ 置換では、330近傍に新たな吸熱ピークが出現している。高温XRDにより、格子定数の温度依存性を測定すると図3(左)に示す通り、その温度近傍で不連続な変化、すなわち、相変態が起きることが確認できた。よって、巨大な CH_3NH_3^+ 置換により意図した通り、高イオン伝導相を僅かではあるものの低温安定化できた。一方、図3(右)に示す通り、 CH_3NH_3^+ 置換 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ のイオン伝導度は無添加資料より低い値となった。これは、巨大かつ異方性を有する CH_3NH_3^+ イオンがリチウムイオン伝導の障壁となることを示唆する。

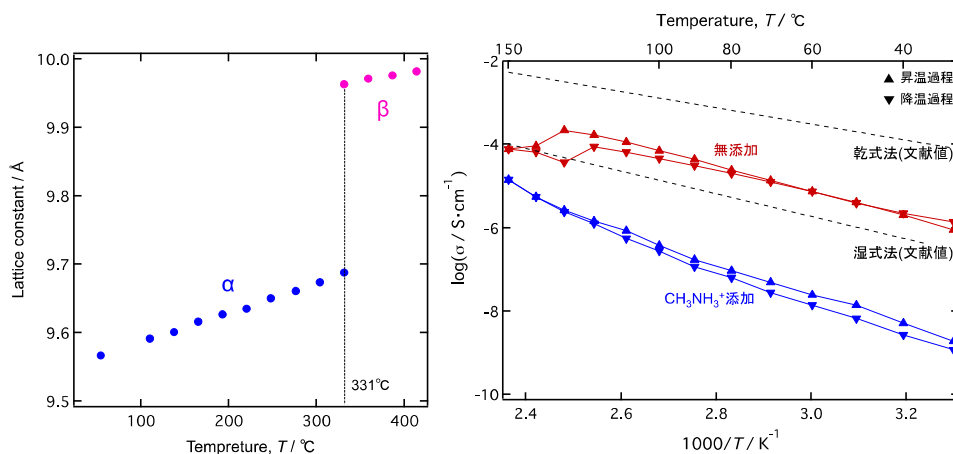


図3(左) CH_3NH_3^+ 添加 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の格子定数と(右)リチウムイオン伝導度の温度依存性

(3) 化学的両立性を有する正極材料・保護層の探索

$\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 系などの典型的な正極材料は還元性材料である $\text{Li}-\text{B}-\text{H}$ 系の固体電解質とは化学的両立性が乏しく、実用化が困難である。そこで、より安定なフレームワークとして $(\text{SiO}_4)^{4-}$ を有するケイ酸塩の高電位正極の探索を高圧合成により試みた。オリピン型の結晶構造を有する鉄系酸化物 LiFeSiO_4 は、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の酸化還元反応が期待できるが、リン酸鉄系と異なり常圧では合成できず、理論計算により10 GPa近傍でのみ安定と示唆されている化合物である。 LiFeO_2 と SiO_2 を原料として、 KClO_4 を酸素源として高圧合成した場合、最大9.5 GPa、1000 の条件では、 SiO_4 ユニットが1次元のネットワークを有する Si/O 比=3の $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$ が安定相であり、 $(\text{SiO}_4)^{4-}$ が単体として存在するオリピン型は得られないと判明した。また、酸化物と異なり、フッ化物では $\text{B}-\text{H}$ 系化合物との置換は起こるものの、異相への分解は抑制される。そこで、 FeF_3 の正極材料としての適用可能性を検討した。 LiBH_4 を固体電解質、正極を LiBH_4 、 FeF_3 、グラファイトの合剤、対極をリチウム金属としたセルのサイクリックボルタモグラムでは2つの酸化・還元ピークが観測され、これらは、 Li の脱挿入反応、コンバージョン反応に対応した。界面保護層

の探索には、パルスレーザー蒸着装置を用いて、(La,Sr)(Fe,Co)O₃系、BaTiO₃H系、Nb_{1-x}Ti_xO₂系、Ag-(Fe,Al)₂O₃系などの薄膜を作製した。特にAg-(Fe,Al)₂O₃系薄膜はその電子・光学特性がAg量やFe/Al比によって大きく変化し、多様な応用可能性が示唆された。

(4) LiBH₄-Li₇La₃Zr₂O₁₂複合体型電解質の作製

BH₄-hmLLZ複合体の相対密度はLiBH₄-bmLLZ複合体よりも高かった。これはhmLLZの幅広い粒度分布によると考えられる。hmLLZの仕込み体積分率(f_{LLZ})が80%のLiBH₄-hmLLZ複合体は、室温成型で相対密度79.5%の緻密体となった。それ以上の f_{LLZ} では空隙が増加した。LiBH₄-hmLLZ複合体は、立方晶LLZと単斜晶LiBH₄で構成されており、LiBH₄がわずかに水和されていたと示唆された。⁷Li static およびMAS NMRでは、複合体化による異相の生成や相転移は認められなかった。図4左に、LiBH₄-hmLLZ複合体の伝導度を示す。伝導度は f_{LLZ} の増加に伴い単調に増加したが、空隙が多くなる $f_{LLZ}=0.9$ では全温度域で伝導度が低かった。LiBH₄が高温相となりLLZ焼結体と同等の高い伝導度を示す高温域(110-150℃)では、図4右に示すように、 f_{LLZ} の増加に伴い伝導度は加減則に従って単調に増加した。LiBH₄が低温相となりLLZ比べ3桁程低い伝導度を示す低温域(60-100℃)では、 f_{LLZ} の増加に伴いパーコレーションモデルに従って伝導度が増加した(図4右)。LLZのパーコレーション閾値(約0.6)以上の $f_{LLZ}=0.7, 0.8, 0.9$ では、低温域より1桁程高い伝導度を示す中温域(70-100℃)に観測された。これは、比較的伝導度の低いLiBH₄が脱水し約30%体積収縮するためと考えられる。LiBH₄-hmLLZ複合体は $f_{LLZ}=0.8$ で伝導度 $5.8 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を室温近傍で示した。これはLiBH₄単体の伝導度より約670倍高い。この室温で成形され高伝導度なLiBH₄-hmLLZ複合体の電圧耐性は100Vで $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ と高温で焼結されたLLZ緻密体と同等であった。

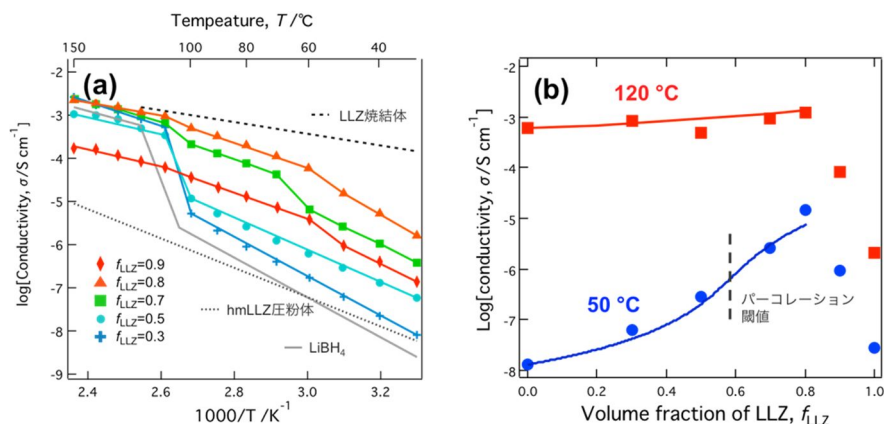


図4(左) LiBH₄-hmLLZ複合体のイオン伝導度と(右)その f_{LLZ} 依存性

(5) まとめと展望

Li₂B₁₂H₁₂の不定比性制御、異原子価元素ドーピング、さらにメチルアンモニウムイオン(CH₃NH₃⁺)といった巨大イオンの置換が高压合成法により可能であることを実証した。一部の置換試料では、イオン伝導度の向上も確認された。また、固体電解質に加えて、B-H系材料と両立する電極や保護層に関する知見を得ることができた。今後、このような巨大なクラスターイオンと種々のアニオンを複合体化することで、さらに高いイオン伝導度や様々な機能性を示す材料を創出するなどの展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Sakamoto Youtaro, Ishii Akihiro, Shiratori Takashi, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 457
2. 論文標題 Sintering-free preparation of Li7La3Zr2012-LiBH4-based solid-state electrolytes and their electrical conductivities	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 142488 ~ 142488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2023.142488	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Mina, Ishii Akihiro, Oikawa Itaru, Yamazaki Yusuke, Imura Masaaki, Takamura Hitoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Heat-Resistant Black Insulative Thin Films for Flat-Panel Displays in Al-Doped Ag-Fe-O Systems	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 57971 ~ 57980
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.1c17599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Akihiro, Ishijima Hibiki, Kobayashi Kosei, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 224
2. 論文標題 Insight into low-temperature sintering of samarium-doped ceria mixed with scavenging lithium	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 117529-1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2021.117529	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Mina, Ishii Akihiro, Oikawa Itaru, Yamazaki Yusuke, Imura Masaaki, Takamura Hitoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Antireflective black coatings comprised of Ag-Fe-O thin films with high electrical resistivity	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 APL Materials	6. 最初と最後の頁 031102 ~ 031102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0081463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Gao Shenghan, Broux Thibault, Fujii Susumu, Tassel Cedric, Yamamoto Kentaro, Xiao Yao, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi, Ubukata Hiroki, Watanabe Yuki, Fujii Kotaro, Yashima Masatomo, Kuwabara Akihide, Uchimoto Yoshiharu, Kageyama Hiroshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Hydride-based antiperovskites with soft anionic sublattices as fast alkali ionic conductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-20370-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Mina, Ishii Akihiro, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 534
2. 論文標題 Black titanium oxynitride thin films prepared by nitrogen plasma-assisted pulsed laser deposition for flat-panel displays	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 147616 ~ 147616
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2020.147616	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomura Yuto, Tazawa Toma, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Catalytic activity for dissociative oxygen adsorption of Co-based oxides at high temperature evaluated by a modified pulse isotopic exchange technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 21634 ~ 21641
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ta04747c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Akihiro, Yamaguchi Mina, Oikawa Itaru, Yamazaki Yusuke, Imura Masaaki, Kanai Toshimasa, Takamura Hitoshi	4. 巻 14
2. 論文標題 Optically Black and Electrically Insulating Ag-Fe-O-Based Thin Films for Touch Panel Displays	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 2000160 ~ 2000160
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.202000160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Misaki Tai, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 31
2. 論文標題 Negative Knight Shift in Ba-Ti Oxyhydride: An Indication of the Multiple Hydrogen Occupation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 7178 ~ 7185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.9b01434	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ishii Akihiro, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 126
2. 論文標題 Control of electrochemical reduction behavior in nonequilibrium Al-doped TiO ₂ thin films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 215108 ~ 215108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5123408	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomura Yuto, Oikawa Itaru, Takamura Hitoshi	4. 巻 3
2. 論文標題 Oxygen vacancy order-disorder transition at high temperature in Bi-Sr-Fe-based perovskite-type oxides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Materials	6. 最初と最後の頁 125802-1 ~ 9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.3.125802	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Adam E. Shimabukuro, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, Yusuke Yamazaki, Masaaki Imura, Toshimasa Kanai, Fumio S. Ohuchi, Hitoshi Takamura	4. 巻 464
2. 論文標題 Large and constant absorption coefficient in Nb _x Ti _{1-x} O ₂ thin films throughout the visible range	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 61-67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2018.09.036	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Yukio Cho, Masayuki Ogawa, Itaru Oikawa, Harry L. Tuller, Hitoshi Takamura	4. 巻 31
2. 論文標題 Stabilizing Coexisting n-Type Electronic and Oxide Ion Conductivities in Donor-Doped Ba-In-Based Oxides under Oxidizing Conditions: Roles of Oxygen Disorder and Electronic Structure	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 2713-2722
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.8b03818	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 1件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 LiAlO ₂ 多形の高圧合成とイオン伝導特性
2. 発表標題 西村俊廣、石井暁大、及川 格、高村 仁
3. 学会等名 電気化学会第90回大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 坂本 陽太郎, 石井 暁大, 及川 格, 高村 仁
2. 発表標題 室温成型可能なLiBH ₄ -Li ₇ La ₃ Zr ₂₀ 12複合体型固体電解質の作製
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河合 理来、石井 暁大、及川 格、高村 仁
2. 発表標題 CH ₃ NH ₃ +添加Li ₂ B ₁₂ H ₁₂ の高圧合成
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tai Misaki, Itaru Oikawa, Hitoshi Takamura
2. 発表標題 Multiple-Hydrogen Occupation in Ba-Ti Oxyhydrides
3. 学会等名 Petitie Workshop on the Defect-Chemical Nature of Solids (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山口実奈、及川 格、高村 仁
2. 発表標題 PLD法による高導電性TiO ₂ 薄膜の作製とその電気化学的特性
3. 学会等名 第57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 高村 仁
2. 発表標題 水素化物系イオン伝導体の開発
3. 学会等名 中性子産業利用推進協議会 平成30年度電池材料研究会 (招待講演)
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
研究 分担者	及川 格 (Oikawa Itaru) (40733134)	東北大学・工学研究科・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究分担者	松尾 元彰 (Matsuo Motoaki) (20509038)	関西学院大学・理工学部・准教授 (34504)	

	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
研究協力者	石井 暁大 (Ishii Akihiro)		
研究協力者	田村 颯 (Tamura Hayate)		
研究協力者	河合 理来 (Kawai Riku)		
研究協力者	白鳥 敬司 (Shiratori Takashi)		
研究協力者	坂本 陽太郎 (Sakamoto Youtaro)		
研究協力者	山口 実奈 (Yamaguchi Mina)		

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	戴 炎 (Dai Yan)		

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