

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05662

研究課題名(和文) インターカレーション反応を示す鉄層状化合物に基づくトリプルコンダクターの開発

研究課題名(英文) Development of triple conductors based on layered perovskite iron oxides

研究代表者

籠宮 功 (Kagomiya, Isao)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40318811

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気分圧勾配下の起電力測定により、水和した鉄系層状ペロブスカイトが、125-200 °Cの温度範囲で水酸化物イオン-電子混合伝導体であることを明らかにした。この水酸化物イオン伝導が生じる温度範囲で、水酸化物イオンが存在するのは、Srサイト近傍の特定の酸素サイトであるので、この特定サイトに配位したOH⁻がこの系の水酸化物イオン伝導に重要な役割を果たすと結論づけられる。さらに、水分子、OH基が脱離した200 °C以上の高温では、そのイオン伝導種は水酸化物イオンからプロトンに変化することを見出した。酸化物イオン伝導性を示すより高温(約600 °C以上)では、トリプルコンダクターとなりうることを示唆する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで本研究で着目するインターカレーション反応を示す鉄系層状ペロブスカイトにおいて、120 °C以上の高温におけるイオン伝導種が未知であったが、本研究でその詳細を電気化学的手法により明確にできた。また、そのイオン伝導機構は未解明であったが、局所構造の観点から、その機構の有効な手がかりを得た。以上の成果は、鉄層状ペロブスカイト系の特徴的なイオン伝導性の研究において学術的意義の高い成果であると考えている。

研究成果の概要(英文)：Layered perovskite LaSr₃Fe₃O₁₀ (LSF) shows hydration characterized by the water vapor intercalation and the orientation of hydroxide groups. This study tries to investigate whether the hydrated LSF transports proton or hydroxide ion in the intermediate temperature range of 100 - 300°C. The electromotive force (EMF) of the LSF with intercalated H₂O and OH⁻ by using a vapor concentration cell showed negative value in the temperature range of 120 - 200 °C, suggesting that the hydrated LSF transport hydroxide ions in the temperature range. The EMF approached to zero with increases in temperatures from 150 °C up to 200 °C, suggesting that the hydroxide ions are removed. The results suppose that greater amount of OH⁻ in LSF improves the hydroxide ion transport. Above 200 °C, the EMF was positive, suggesting that ion transport carrier changes from hydroxides to protons.

研究分野：無機物性

キーワード：イオン伝導 インターカレーション

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プロトン伝導型固体酸化物形燃料電池(PCFC)は、現状の固体酸化物形燃料電池(SOFC)に比べ、より高い発電効率(70%以上)を達成しうることが理論的に試算され、現状のSOFCに置き換わる次世代燃料電池技術として期待されている。その高い発電効率を達成する上で僅々の課題の一つが、このPCFCにとって適切な空気極材料が見出されていないことにある。このPCFCの空気極として、プロトン-酸化物イオン-電子混合伝導性酸化物(トリプルコンダクター)が応用できる。しかし、高いプロトン・酸化物イオン伝導性を併せ持つトリプルコンダクターに必要な因子が不明のため、その開発指針が立てられない現状がある。

筆者らのこれまでの研究から鉄層状ペロブスカイト(La,Sr)_{n+1}Fe_nO_{3n+1}がトリプルコンダクターとして有望であると考えている。この鉄層状ペロブスカイトが、すでにその結晶構造、酸素欠損配列から、典型例とは異なる特徴的な酸化物イオン・電子混合伝導性、酸素透過性を示すことがこれまで分かっている。さらに、偶然発見したことであるが、この研究過程で作製した鉄層状ペロブスカイトを、一週間程度実験室に静置したところ、その層間にH₂O、OH⁻、H⁺がインターカレーションしていることが分かった。このように室温で放置しただけでインターカレーションするという事実は、これらの分子、各イオンが層状ペロブスカイト内を極めて拡散しやすいことを意味する。しかし、この層状ペロブスカイトにおけるOH⁻もしくはH⁺イオン伝導性の詳細、及びその伝導機構は不明のままであった。

2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では着目する鉄層状ペロブスカイトにおける電気化学測定により、イオン伝導キャリア種の同定を行うことで、この件がトリプルコンダクターになりうるか調査する。さらに、この鉄系層状ペロブスカイトのインターカレーション反応に伴う局所構造変化を調べることで、この系のイオン伝導における主要な支配因子を明らかにする。

3. 研究の方法

(1)試料作製及び相同定

本研究では特に図1に示す鉄層状ペロブスカイト LaSr₃Fe₃O₁₀(LSF)に着目し、通常のLSF及び水分子及びOH⁻がインターカレーションした水和LSFをそれぞれ以下のように作製した。

通常LSF: 原材料としてLa₂O₃(純度: 99.99%)、SrCO₃(純度: 99.9%)及びα-Fe₂O₃(純度: 99.9%)を組成式にしたがい秤量し、湿式ボールミル混合後、1300°C x 12hの条件で焼した。得られたか焼粉を一軸加圧成形後、300MPaで冷間等方加圧(CIP)を施し、1400-1450°C x 12hの条件で焼結させた。

部分水和LSF: 以上より得た通常LSFを粉碎し、80°Cの多湿雰囲気下に7日間静置することで、部分水和させた試料を得た。

完全水和LSF: LSFのか焼粉を4%H₂-N₂混合ガス中で600°C x 10hで還元アニールを施した後、約一日間大気中に静置することで、完全に水和したLSF試料を作製した。

ウォームプレスLSF: 完全水和LSF粉末を200MPa, 200°C x 2hの条件で一軸加圧成形を行うことで水和LSFの焼結体を作製した。

以上より得られた試料を粉碎後、実験室系の粉末X線回折(XRPD; RAD-C、株式会社リガク)により室温にて相同定を行った。ここで、X線源として銅管球を用いた。

(2)熱重量分析

完全水和LSF及びウォームプレスLSFの加熱/冷却中の重量変化を評価するため、5°C/minの昇降温速度にて25-400°Cの温度範囲で熱重量分析を行った。雰囲気は通常の大気下にて行った。測定には熱重量分析装置(TG8120、株式会社リガク)を用いた。部分水和LSFに導入されたH₂O及びOH⁻イオンの量を定量的に評価するため、熱重量質量分析(TG-MS)を行った。測定はHeフロー雰囲気下、10°C/minの昇温速度にて25-500°Cの温度範囲で行った。測定には熱重量分析装置(STA7200、株式会社日立ハイテクサイエンス)及び質量分析装置(JMS-Q1500GC、日本電子株式会社(JEOL))を用いた。

(3)水蒸気勾配下濃淡電池による輸率測定

濃淡電池による起電力測定は、乾燥空気/湿潤空気間の水蒸気分圧勾配下で120-250°Cの温度範囲で行った。湿潤空気の水蒸気分圧は、水温を25, 35, 40, 45°Cに設定したバブラーにより制御し、露点計により露点を測定することでその水蒸気分圧を評価した。具体的に本研究での水蒸気分圧差 ln(P_{H2O(low)}/P_{H2O(high)})は、上記バブラーの水温に依存し、-3.2 から-2.1 の範囲であった。ウォームプレス法で作製した焼結体試料を用い、厚さを1.0mmに研磨し、その両面にPtペーストを焼付けた試料を用い、上記の水蒸気分圧勾配下で生じた起電力をエレクトロメータ(KEITHLEY6514、Tektronix Inc.)にて測定した。

(4) X線吸収分光による局所構造解析

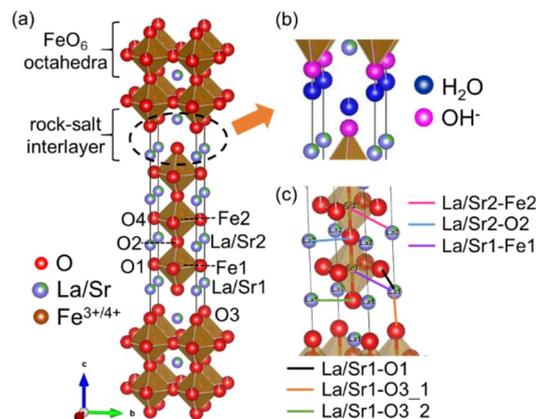


図1: (a) LaSr₃Fe₃O₁₀(LSF)の結晶構造; (b)水和反応によりLSFへのH₂O、OH⁻がインターカレーションした様子; (c)La/Sr-Fe/Oの各結合(各色の実線で示す)

X線吸収分光測定は、高輝度光科学研究センターのSPring8のBL14B1ビームラインにて、通常の透過法で測定した。ここで、Si二結晶モノクロメータを用い、入射波長をLa L_{III} 吸収端及びSr K 吸収端付近で変化させた。入射X線及び透過X線の強度を測定するためにN₂ガスまたは70%N₂-Arガスで充填したイオンチャンバーを用いた。試料の温度は、室温から350°Cの範囲で制御した。広域X線吸収微細構造(EXAFS)は、Athena and Artemisプログラム[1]を用いて解析した。

4. 研究成果

図2(a), (b)にLSF及び部分水和LSFのXRPDパターンを示す。通常LSFの回折パターンから、本研究で作製した通常LSFは、空間群 $14/mmm$ で $n=3$ のRuddlesden-Popper型層状ペロブスカイト構造を持つ単一相の試料であることを確認した。

インターカレーション反応が完了した場合、結

晶構造が $14/mmm$ から $I2/m$ に変化することが報告されている[2]。しかし、部分水和LSFの回折パターンは $I2/m$ に変化していないため、水和反応が完全に完了していない途中の段階であることを意味する。この部分水和したLSFと通常のLSFを比較すると、008面の面間隔は水和前後でほとんど変化しないものの、部分水和LSFの002, 004反射がそれぞれ約2.5°低角度側にシフトしている。すなわち、図2(c)に示したように主にペロブスカイト層に対応する008面の面間隔では変化がなく、特に岩塩層を含む002, 004面の面間隔が水和後に増加した。これは水和反応により、岩塩層のみが伸長する局所構造変化を示している。特に岩塩層に着目した局所構造変化を詳しく調べるために、EXAFSによる局所構造解析を行った。この局所構造解析の結果の詳細は後述する。

図3に、完全水和LSF、ウォームプレスLSF及び文献にて報告されているLaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O [3]のXRPDパターンを示す。完全水和LSFと文献のLaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂Oの回折パターンによく一致し、La(OH)₃等の異なるピークは観測されなかった。このことから本研究で作製した完全水和LSFはLaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O ($I2/m$)の単一相であることを確認した。ウォームプレスLSFの回折パターンも完全水和LSFと類似した回折パターンを示したが、002及び004反射の強度が弱くなり、図3中アスタリスクで示した位置(約40°及び45°)に $I2/m$ では観測されない禁制反射が出現した。禁制反射は $Pmmm$ の結晶構造の114 ($2\theta = 39.4^\circ$)及び008 ($2\theta = 44.6^\circ$)反射に対応しており[4]、ウォームプレスLSFには $I2/m$ と $Pmmm$ の二相が共存していることを示唆する。 $I2/m$ の相が残存していることはウォームプレスLSF中にインターカレーションしたH₂OとOHが一部残留していることを示唆する。

図4(a)に完全水和LSFの熱重量分析の結果を示す。昇温に伴い、100°C付近で2%程度の著しい重量減少が観測された。このことはこの温度で一部のインターカレーションしたH₂Oが脱離したことを示唆する。さらに300°C以上までの加熱過程では徐々に重量が減少した。この減少挙動は残留していたH₂O及びOHイオンが100°Cから300°Cに加熱する間に脱離したことを意味する。300°Cから400°Cまでの加熱と400°Cから150°Cまでの冷却中には重量にほとんど変化がなかった。しかし150°C以下の温度で再度水和反応が生じ、H₂O及びOHが取り込まれたことを示唆する。

図4(b)にウォームプレスLSFの熱重量の温度変化を示す。重量の増減挙動は完全水和LSFのものと類似しているが、H₂O及びOHの脱離による合計の重量減少量は完全水和LSFが5.5%程度に対して、ウォームプレスLSFでは3.5%程度と少ない。ウォームプレスLSFでは作製の際すでに200°Cで加熱しているため、その分完全水和LSFに比べ、残存していたH₂O及びOHが少ないため、

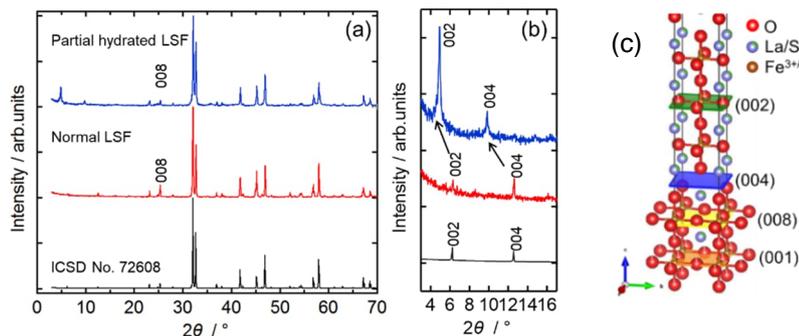


図2: (a)通常LSFのXRPDパターン; (b)2θ=4-16°の拡大図; (c)LSFの各00l面

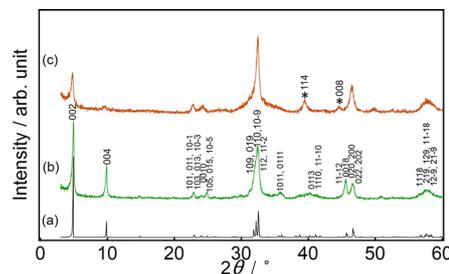


図3: (a)文献によるLaSr₃Fe₃O₈(OH)₂·xH₂O, (b)完全水和LSF, (c)ウォームプレスLSFのXRPDパターン

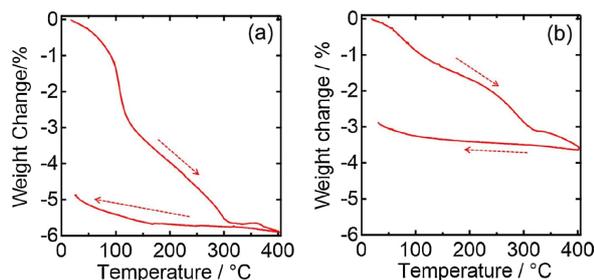


図4: (a)完全水和LSF, (b)ウォームプレスLSFの熱重量分析結果

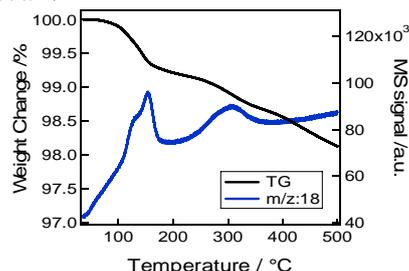


図5: 部分水和LSFの熱重量-質量分析結果

その結果として重量減少率が減少したと考える。

図5に部分水和LSFのTG-MS曲線を示す。100-150°Cにおける重量減少をH₂O、250-350°Cにおける重量減少をOHの脱離であると仮定し、インターカレーションしたH₂O及び導入されたOHイオンの量を算出した。100°C付近では0.59 wt%減少し、これはLSF1 molあたり0.24 molのH₂Oが脱離したことに相当する。250°C付近では0.40 wt%減少した。これはLSF1 molあたり0.32 molのOHが脱離したことに相当する。以上の結果から、80°C多湿雰囲気下にて水和させた部分水和LSFの組成はLaSr₃Fe₃O_{9.68}(OH)_{0.32}・0.24H₂Oであると見積もられた。この結果は部分水和LSFが完全に水和せず、I2/m構造をとるLaSr₃Fe₃O₈(OH)₂・xH₂Oへの相転移が生じないことを裏付ける。

図6(a)に、ウォームプレスLSFの水蒸気分圧下での濃淡電池測定により得られたEMFの温度変化を示す。EMFは120-200°Cの温度範囲で負の値を示すことが分かる。EMFが負であることは、この温度範囲でイオン伝導キャリア種がプロトンではなく、水酸化物イオンあるいは酸化物イオンであることを示唆する。バブラーの温度増加に伴い、150°CにおけるEMFの絶対値は増加した。つまり、水蒸気分圧勾配の増加に伴い、EMFも増加することが分かった。すなわち、この測定条件下において伝導イオン種は酸化物イオンではなくOHイオンであると結論づけられる。150°Cから温度を上げていくと、EMFは0に近づく傾向を示した。図4(b)に示したように、150°C以上に加熱することでウォームプレスLSFからOH基が脱離することから、この脱離によるキャリア(水酸化物イオン)濃度の減少が、以上のような結果となった理由の一つであると考えられる。200-250°Cの温度範囲ではEMFが正の値を示した。この結果は、温度を上げることで、イオン伝導のキャリア種が水酸化物イオンからプロトンに変化したことを示唆する。図6(b)に、以上より得られたEMFにより見積もった水酸化物イオン輸率の温度変化を示す。水酸化物イオン輸率は、バブラーの水温を45°Cとした条件で、試料温度が150°Cの時、約0.6であり、最も大きな値を示した。バブラーの温度を45°Cから室温に下げると、輸率が急減に低下した。このことは、キャリアである水酸化物イオン濃度が、水蒸気分圧勾配の低下とともに顕著に低下したためであると考えられる。また、試料温度を150°Cより上げ200°Cに近づけると、水酸化物イオン輸率は減少し、0に近づく。前述のとおり、試料内のOH基の脱離による水酸化物イオン濃度の減少がこの輸率減少の一因であると考えている。これまでの結果から、岩塩層に水酸基が存在することが水酸化物イオン伝導に重要であることと推測するが、その具体的な岩塩層近辺の構造が未知のままである。そのため、岩塩層近辺の局所構造を調べた結果を次に示し、この系のイオン伝導機構を解明するための手がかりとする。

図7に、部分水和LSFのSr K吸収端付近のEXAFSスペクトルのフーリエ変換から得られた動径構造関数を示す。ここでは省略するが、その他(通常LSFのSr K吸収端、La L_{III}吸収端、部分水和LSFのLa L_{III}吸収端)のスペクトルも多少差異が見られるものの、類似した形状を示した。図7(a)において結合長が約2 Åに出現したピークは、いくつかのSr-O結合に起因するものであり、約2.7 Åに出現したピークはSr-Fe結合に由来する。温度の上昇に伴い、局所構造の変化と熱過程の活性化によりピークの強度が小さくなるとともにブロードとなる傾向を示した。詳細な局所構造の変化を評価するため、得られたEXAFSスペクトルから各結合距離を求めた。

図8にEXAFSスペクトルの精密化により得られたSr各結合距離の温度依存性を示す。Sr1-Fe1、Sr2-Fe2、Sr1-O1及びSr2-O2結合長は、通常LSFと部分水和LSFいずれの場合でも大きな差異は見られなかった。また、350°Cまで加熱しても結合距離に顕著な変化は見られず、不確かさの範囲内で温度に対して一定であった。室温における部分水和LSFのSr1-O3_1結合長は約2.98 Åで、通常のLSFの結合長(約2.35 Å)と比較して大

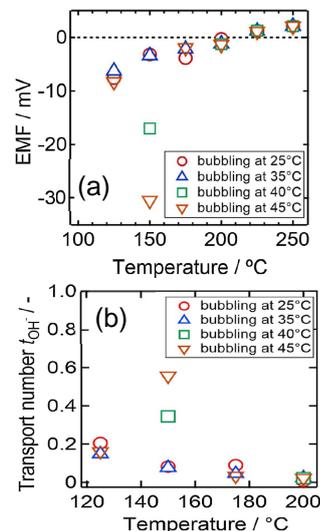


図6: (a)水蒸気分圧勾配下のウォームプレスLSFのEMFの温度変化; (b)OHイオン輸率の温度変化

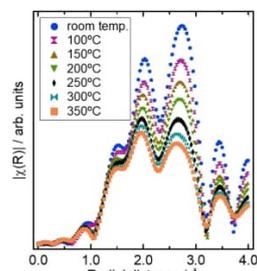


図7: 各温度の部分水和LSFのSr K吸収端EXAFSから得られた動径構造関数

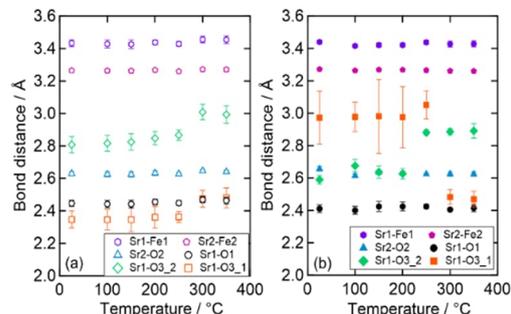


図8: (a)通常LSF及び(b)部分水和LSFのSr1-O1, Sr2-O2, Sr1-O3_1, Sr1-O3_2, Sr1-Fe1, 及びSr2-Fe2結合距離の温度変化

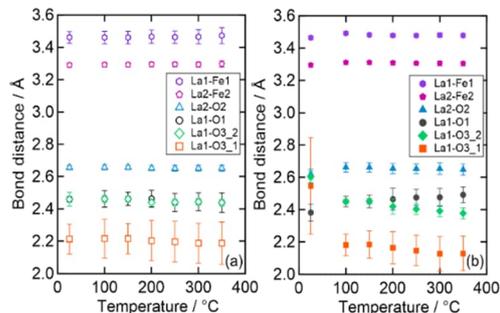


図9: (a)通常LSF及び(b)部分水和LSFのLa1-O1, La2-O2, La1-O3_1, La1-O3_2, La1-Fe1, 及びLa2-Fe2結合距離の温度変化

きい値を示した。Sr1-O3_1 結合長は図 1 に示したように岩塩層の層間距離に対応する。すなわち、部分水和 LSF の Sr1-O3_1 結合長が長いことは岩塩層が伸長していることを意味し、インターカレーションした H₂O や OH⁻ の生成が岩塩層を広げたことを示唆する。図 2 に示したように、XRPD の結果からも水和反応により、岩塩層を含む 002, 004 面の間隔が伸長することが分かっており、上記の結果と矛盾しない結果である。伸長した部分水和 LSF の Sr1-O3_1 結合長(約 2.98 Å)は室温から 250°C まで一定の値を維持するが、300°C 以上で顕著に減少した。その時の部分水和 LSF の Sr1-O3_1 結合長は通常の LSF の結合長(約 2.45 Å)と近い値を示した。図 5 の結果から、300°C 以上に加熱することで岩塩層に導入された OH⁻ イオンが脱離する。このことから、OH⁻ イオンの脱離によって Sr1-O3_1 結合の距離が縮小したと考える。すなわち、部分水和 LSF は OH⁻ イオンが脱離しない限り、岩塩層の拡大を維持したままであることを意味する。前述のように、岩塩層にインターカレーションしていた H₂O は約 100°C ですでに脱離しているにもかかわらず、このように水酸化物イオンが岩塩層にまだ残存していると岩塩層が拡大したままであることを、岩塩層内に水酸化物イオンの準安定サイトが存在し、そのサイトを介して水酸化物イオンが伝導する可能性がある。この点を詳しく確かめるためには、他手法を用いた評価が必要であり、今後の課題である。室温における部分水和 LSF の Sr1-O3_2 結合長は約 2.60 Å で、通常の LSF の結合長(約 2.80 Å)と比較して小さい。Sr1-O3_2 結合長は図 1 で示したように、岩塩層の ab 面内の結合に対応している。水和により Sr1-O3_2 結合長が縮小したことは、インターカレーションされた水酸化物イオンが同じ ab 面上の岩塩層の Sr サイトに引き寄せられたと考える。250 °C までその Sr1-O3_2 結合長は縮小したままであったが、300°C において伸長し、通常 LSF の Sr1-O3_2 結合長とほぼ同様となった。この結果は OH⁻ イオンの脱離により Sr1 サイト及び O3 サイトが本来の位置に戻ったことを意味する。

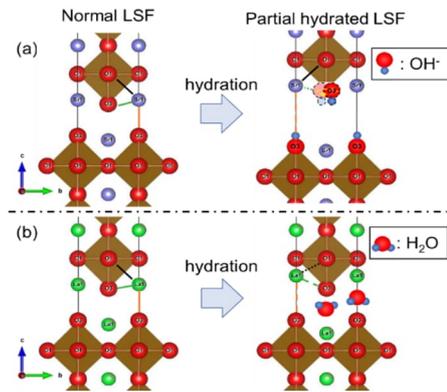


図 10: インタ-カレ-ションによる(a)Sr 周囲、及び(b)La 周囲の局所構造変化

図 9 に La L_{III} 吸収端の EXAFS スペクトルの解析結果から得られた各結合距離の温度依存性を示す。全測定温度域において通常 LSF と部分水和 LSF の La-Fe 結合長には、通常 LSF と部分水和 LSF の場合で大きな差異は見られなかった。しかし、室温の部分水和 LSF の La1-O3_1 及び La1-O3_2 結合長はそれぞれ、室温における通常 LSF の結合長と比較して大きい値を示した。一方で室温の部分水和 LSF の La1-O1 結合長は約 2.38 Å と、通常 LSF の結合長(約 2.45 Å)と比較して小さい値を示した。100 °C 以上に加熱した場合には、La1-O3_1、La1-O3_2 及び La1-O1 結合長は、部分水和 LSF と通常 LSF それぞれの場合で近い値を示した。部分水和 LSF から、約 100°C で H₂O が脱離したことにより、岩塩層の局所構造が通常 LSF の場合に戻ったためであると考えられる。図 1 に示したように岩塩層間は La1-O3_1 結合長に対応しており、La1-O3_2 結合は岩塩層近傍の ab 面に対応する。室温において部分水和 LSF の La1-O3_1 結合が伸長したことは、インターカレーションした H₂O により岩塩層が c 軸方向、ab 面内方向いずれにおいても拡大したことを示唆する。室温の部分水和 LSF で La1-O1 結合長が縮小したことは、H₂O のインターカレーションにより、岩塩層が拡大したことで、La1 サイトが c 軸方向上部に押しやられたことが原因であると考えられる。

これまで得られた結合長の結果から、水和反応により導入された H₂O 分子及び水酸化物イオンが岩塩層内のそれぞれ異なる位置に導入されやすいことが分かり、それぞれ異なる局所歪みが生じることが明らかになった。これまでの結果から推測される、水和反応による局所構造変化の概略を図 10 に示す。H₂O 分子は水和した LSF 中で La1 サイト近傍に存在しやすい傾向にあり、OH⁻ イオンは Sr1 サイト近傍の O3 サイトに存在しやすい傾向にあると考える。OH⁻ サイトは O²⁻ サイトと比較して正に帯電している。そのため La³⁺ サイトと比較して負に帯電している Sr²⁺ サイトに引き寄せられやすい。部分水和 LSF は、通常 LSF に比べ Sr1-O3_1 結合長が伸長し、Sr1-O3_2 結合長は短くなるが、Sr1-O1 結合長には変化がない。以上から、Sr イオン周囲に着目すると、図 10(a)に示したように OH⁻ イオンが O3 サイトに位置することで岩塩層間を広げており、O3 サイトが Sr サイトに引き寄せられていると考える。一方、La 周囲に注目すると H₂O 分子の存在により La1-O3_1 及び La1-O3_2 結合長が増加し、La1-O1 結合長が減少する。これは図 10(b)に示したように H₂O 分子が主に La1 サイト近傍の岩塩層に配位することで La1 イオンが c 軸方向上部に押しやられたと解釈できる。図 6(a)において高水蒸気分圧勾配下、125–200°C の温度範囲で OH⁻ 伝導が生じることを示した。この OH⁻ 伝導が生じる温度範囲で、OH⁻ イオンが存在するのは、Sr 近傍の O3 サイトであるので、この O3 サイトに位置する OH⁻ がこの系の水酸イオン伝導に重要な役割を果たすと考える。

以上の結果を総合すると、水和した LSF は 125–200 °C の温度範囲で OH⁻ 電子混合伝導体であると結論づけられる。また、200 °C 以上の高温では図 6(a)に示したように、プロトン伝導性を示した。したがって、酸化物イオン伝導性を示すより高温(約 600 °C 以上)では、トリプルコンダクターとなりうる可能性を示唆する。この点をより詳細に明らかにすることが今後の課題である。

[1] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat. **12** (2005) 537–541.
 [2] T. Nishi, K. Toda, F. Kanamaru, T. Sakai in *Electroceraamics in Japan II*, (1999) Trans Tech Publications Ltd, 235–238.
 [3] V. Øyegarden, H. Fjellvåg, M.H. Sørby, A.O. Sjøstad, Inorg. Chem. **55** (2016) 7630–7636.
 [4] D. Pelloquin, J. Hadermann, M. Giot, V. Caignaert, C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau, Chem. Mater. **16**, (2004) 1715–1724.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y. Yagi, I. Kagomiya, K. Kakimoto	4. 巻 888
2. 論文標題 Synthesis and Triple Conductive Properties of Ba and Fe Co-Doped Sr ₂ Ti _{0.4} Based Layered Perovskite: (Ba _x Sr _{2-x})(Ti _{0.9} Fe _{0.1})O ₄ - (x= 0.05, 0.10)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Key Eng. Mater.	6. 最初と最後の頁 37-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4028/www.scientific.net/KEM.888.37	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 Y. Yagi, I. Kagomiya, K. Kakimoto	4. 巻 37
2. 論文標題 Detailed characterization of oxide-ion and proton transport numbers in Sr-Ti layered perovskites using an improved electromotive force method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Mater. Res.	6. 最初と最後の頁 470-478
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43578-021-00451-8	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 M.S. Alam, I. Kagomiya, K. Kakimoto	4. 巻 309
2. 論文標題 A comprehensive study of structure, oxygen vacancy, and electrical properties of Mg ²⁺ introduced in barium hexaferrite synthesized via spark plasma sintering	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Sol. Stat. Chem.	6. 最初と最後の頁 122976
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2022.122976	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 Kagomiya Isao, Matsue Ikuya, Yagi Yutaro, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 136
2. 論文標題 OH ⁻ ion transport in hydrated layered perovskite LaSr ₃ Fe ₃ O ₈ (OH) ₂ ·xH ₂ O in the middle temperature range	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Research Bulletin	6. 最初と最後の頁 111132 ~ 111132
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.materresbull.2020.111132	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 Yagi Yutaro, Kagomiya Isao, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 108
2. 論文標題 Crystal structures and proton transport properties of Sr ₂ (Ti _{1-M})O ₄ - (M = Fe, Al)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solid State Sciences	6. 最初と最後の頁 106407 ~ 106407
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106407	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 籠宮功、八木祐太郎	4. 巻 57
2. 論文標題 プロトン伝導セラミック燃料電池材料のための改良起電力法によるプロトン・酸化物イオン輸率の同時評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 740-745
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Alam M.S., Kagomiya Isao, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 49
2. 論文標題 Tailoring the oxygen permeability of BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Y _{0.2} - A ₀₃ - (x= 0, 0.1; A: Zr, Mg, Zn) cubic perovskite	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 11368 ~ 11377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2022.11.336	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 Yagi Yutaro, Wakita Yudai, Kagomiya Isao, Matsue Ikuya, Kakimoto Ken ichi, Matsumura Daiju, Yoneda Yasuhiro	4. 巻 7
2. 論文標題 Influences of Hydration Dehydration on Local Structure in Layered Perovskite LaSr ₃ Fe ₃ O ₁₀	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 e202104575
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.202104575	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 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 八木 祐太郎, 籠宮 功, 柿本 健一
2. 発表標題 起電力法によるSr ₂ (Ti _{0.95} Al _{0.05})O _{4-d} の酸化物イオン及びプロトン輸率の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ALAM Md Saiful, KAGOMIYA Isao, KAKIMOTO Ken-ichi
2. 発表標題 Structural and electrical transport properties of Mg ²⁺ doped barium hexaferrite prepared via spark plasma sintering
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yutro Yagi, Isao Kagomiya, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Evaluation of both oxide-ion and proton transport number in Sr ₂ Ti _{0.95} Al _{0.05} O _{4-d}
3. 学会等名 Solid State Proton Conductors (SSPC-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡邊佑哉, 籠宮功, 柿本健一
2. 発表標題 層状ペロブスカイトLaSr ₃ Fe ₃ O _{10-x} の中温域における水素透過特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 ALAM Md Saiful, I. Kagomiya, K. Kakimoto
2. 発表標題 Improvement of Microstructure and Electrical Properties of Mg ²⁺ Introduce Barium Hexaferrite Synthesized via Spark Plasma Sintering
3. 学会等名 International Conference on Physics for Sustainable Development and Technology (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 籠宮功、神保圭吾、金子亮介、柿本 健一
2. 発表標題 混合導電性層状ペロブスカイト(Sr, La) _{n+1} Fe _n O _{3n+1} (n = 3)の酸素欠陥構造
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 籠宮功、脇田雄大、八木祐太郎、松江郁弥、柿本健一、松村大樹、米田安宏
2. 発表標題 層状ペロブスカイトLaSr ₃ Fe ₃ O ₁₀ の水和-脱水反応に伴う局所構造変化
3. 学会等名 日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. S. Alam, Isao Kagomiya, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Mixed conducting properties of BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Y _{0.2-x} A _x O ₃ - (x=0, 0.1; A: Zr, Mg, and Zn) perovskite
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. S. Alam, Isao Kagomiya, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Oxygen non-stoichiometry and mixed conductivity of Ti and Mg doped BaCo _{0.4} Fe _{0.4} Y _{0.2} O _{3-d} perovskite
3. 学会等名 23rd International Conference of Solid State Ionics (SSI23) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長尾隼太・籠宮功・柿本健一
2. 発表標題 水蒸気透過測定による混合伝導体のプロトン導電率の定量評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2023年年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 イオン輸率評価法	発明者 籠宮功	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-094921	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 燃料電池用電極材料のプロトン導電率測定装置、燃料電池用電極材料のプロトン導電率測定方法	発明者 籠宮功 八木祐太郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-048429	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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

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
---------	---------