

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23246112

研究課題名(和文) 固体酸塩基の水和反応を利用する酸化物表面プロトニクス材料の開発

研究課題名(英文) Surface protonics materials based on hydration acid-base reaction at oxide surface

研究代表者

山口 周 (YAMAGUCHI, Shu)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10182437

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではナノ粒子から構成される金属酸化物のバルク体および薄膜の表面における水和酸塩基反応に由来する表面プロトニクス材料の開発とメカニズム解明を行った。表面プロトン伝導におけるキャリア生成には終端層に吸着した化学種の関わる酸塩基反応が重要な役割を果たすことを明らかにするとともに、この酸塩基反応が気相化学種による表面修飾により著しく変化することを見出した。また、絶縁性・誘電性酸化物薄膜においても、表面吸着に由来するプロトン伝導性が発現し、直接および直流分極の結果として間接的に薄膜の伝導性に影響を及ぼすとともにプロトン欠陥がメディエーターとなり酸化還元特性に影響を及ぼすことを示した。

研究成果の概要(英文)：This study has been devoted to develop the surface protonics materials, which originates from hydration acid-base reaction at surface of nano-grained oxides. It has been revealed that the formation and transport of protons are governed by the interaction between the surface-terminating protonic species and adsorptive species on them, which is strongly affected by surface modification with gaseous species. It has also been demonstrated that the thin films of insulating and dielectric oxides fabricated with a sputtering method show protonic conduction, which in some cases predominates the conduction behavior. And even if the protonic conduction is of minority, the protonic defects serve as the mediator of redox reaction of the oxide thin films, which significantly affects the electrical properties.

研究分野：固体イオニクス

キーワード：表面・界面物性 プロトン伝導 固体酸 Lewis酸 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

固体でありながらその固体を構成するイオンが高い移動度を有するイオン伝導体、あるいは電子性欠陥による電子伝導も有する混合伝導体として機能する固体イオニクス材料は、電気化学デバイスの液体電解質材料を置き換えて高性能の電気化学デバイスを実現するとともに、固体の特徴を活用する革新的なエネルギーデバイスへと展開する可能性がある。しかしながら、その低いイオン伝導度により十分な特性を示すデバイスの構築が困難であり、高イオン伝導機能の設計指針は未だに確立されていないため、新材料探索は大きな壁に突き当たっていた。

一方、ヘテロ界面における機能を積極的に利用する「ナノイオニクス研究」が盛んになってきた。異種物質が接触したヘテロ界面や異物質が整合界面を形成するヘテロエピタキシャル接合界面などにおいて、構成する物質がイオン移動度を有する場合には、界面電荷を補償するための空間電荷層の形成に電子欠陥だけでなくイオン欠陥も寄与するため、イオン欠陥の分布による新たな物理・化学的機能が顕れる。このようなヘテロ界面機能に着目したナノイオニクス研究が活発に行われていたが、多くのヘテロ界面ではイオン移動による界面近傍の局所緩和が生じるために、むしろ機能活性の低下や消失が観察される「負のナノイオニクス現象」が現れ、「正のナノイオニクス現象」はナノサイズ効果を有する特殊な界面層を形成した場合に限定して現れることが明らかになってきた。

このナノイオニクス研究のなかで、本研究者らにより ZrO_2 及び CeO_2 ナノ粒子を常温、数 GPa で超高压プレスして作製したナノ粒子バルク体において、高いプロトン伝導性が発見された。酸化物ナノ粒子においては、表面に存在する不安定な極性面やダンダリングボンドが Lewis 酸点として作用し、水和反応により OH^- (Bronsted 酸点) を形成して固体(表面)塩基となる。このようにして形成される平均数分子の水を含むナノスケールの厚さを有する水和界面層が、数 nm の無機粒子の回りで連続したネットワークを形成しているために、高い界面層面積率を有する無機 Nafion 型ともいえる構造をとっていると考えられる。観測された表面プロトン伝導は、この水和層における Bronsted 酸と水素結合を形成して強く配位した水分子を介した Grotthuss 機構によるホッピング伝導が高温では支配的であり、低温では水素結合水分子上に階層的に吸着した水分子層中を H_3O^+ が拡散する Vehicle 機構が現れると推測された。

固体酸化物表面における水和酸・塩基反応の基本に立ち返ると、Lewis 酸点と Bronsted 酸点を利用する水和界面層中のプロトン伝導性発現が表面プロトニクスの本質であり、固体酸塩基反応の最適化設計により革新的なプロトン伝導体創製が可能であると考えられるが、この固体酸塩基の概念を用いて表

面プロトニクスを検討した例はなかった。

2. 研究の目的

酸化物表面の水和反応を利用した新規な酸化物表面プロトニクスの基礎学理と多様な応用の可能性を探る。表面に存在する Lewis 酸点/Bronsted 酸点の酸強度と酸点密度を化学的ドーピングによる表面修飾などにより制御し、固体酸塩基反応による表面水和層、水和界面層への遊離 H^+ または OH^- ドネーション反応に関する反応モデルを構築して、イオンキャリア密度(酸量)の支配要因を明らかにする。次に水和界面層中に形成する電気二重層によって固体表面共役酸/塩基に局在化していると考えられるプロトンキャリアを非局在化するための空間電荷層制御の方法、有効キャリア密度と移動度の両者を最適化する方法を検討する。これらの知見をもとに、絶縁体、半導体など様々な特性を有する酸化物薄膜ならびにナノ粒子におけるプロトニクス機能の発現について検討する。

3. 研究の方法

スパッタ法およびソフト化学的方法で合成した非晶質酸化物薄膜およびナノ粒子粉末を対象とし、表面酸塩基の水和反応に関する物理化学的検討と表面プロトン伝導特性の評価を行った。

(1) 試料の作製

種々の酸化物を化学ドーピングした ZrO_2 系、 CeO_2 系、および TiO_2 系についてゾルゲル法によりナノ粒子粉末を合成した。合成したナノ粒子を超高压室温プレスにより成形し、ナノ粒子バルク体を作製した。

薄膜試料については反応性スパッタを用いた物理的合成法により、前述の系に加えて様々な Ta/O 比を有する非晶質タンタル酸化物 ($\alpha-TaO_x$) および非晶質 Si 酸窒化物 ($\alpha-SiON$) 薄膜を作製した。

(2) 物性評価

二端子交流インピーダンス測定により電気伝導度を評価した。温度・水蒸気分圧を制御して測定を行い、これらに対する依存性を明らかにするとともに、水蒸気源として D_2O を用いて同位体効果を観測し、プロトン伝導機構を考察した。更に、 CO_2 などのガス吸着による表面修飾を行い、イオン伝導特性の変化を検討した。

電気伝導特性に加え、TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) を用いた放出ガススペクトル観察による表面吸着種の同定を行った。また、高温拡散反射セルを用いた in-situ FT-IR 測定によりプロトン種や表面修飾種の場合観測を行い、昇降温に伴う変化や OH/OD 交換反応、 OH^-/CO_3^{2-} 交換反応の追跡を行った。

また、スパッタ法による薄膜試料について、酸化還元やプロトン含有量により酸素配位多面体構造が変化する様子を Raman 分光により観察するとともに、フェルミ準位付近の

電子構造について XPS, 硬 X 線光電子分光 (HX-PES) ならびに O1s 軟 X 線吸収分光 (SX-XAS) により観察した。特に HX-PES については, 金属電極を設けた MIM 型セルを構成し, Spring-8 の BL-15XU において電圧印加 HX-PES 測定を行い, 電圧印加に伴うイオン分極や酸化還元の手動を内殻電子スペクトルの変化としてその場観測した。

4. 研究成果

(1) ナノ粒子バルク体

表面プロトン伝導機構と表面修飾効果

ゾルゲル法を用いた化学的方法により, 5-10nm の結晶子径を有する高結晶性の Y_2O_3 添加 ZrO_2 (YSZ) 系, ならびに Gd_2O_3 添加 CeO_2 (GDC) 系ナノ粒子を合成し, 超高压 (4GPa) 室温プレスによりバルク体を作製した。これらが高いプロトン伝導性を発現することを AC インピーダンス測定と伝導度の同位体効果などから確認した。

YSZ 系ナノ粒子バルク体について加湿酸素雰囲気における電気伝導度の温度依存性を詳細に検討した結果, イオン伝導は 500 以下で少なくとも 4 種類の異なる見かけの活性化エネルギーを有していること, プロトン伝導が優勢と考えられる温度域では水蒸気依存性を有することなどが明らかとなった。また, 150 程度以上では H/D 同位体効果が明瞭に観測され, プロトンのホッピングによる伝導が支配的であると考えられるが, 常温付近では温度の低下に伴い著しく伝導度が上昇するとともに, H/D 同位体効果が消失することがわかった。高温セルによる FT-IR 測定により, 異なる伸縮振動波数を有する表面 OH 基の存在を確認するとともに, H_2O/D_2O 雰囲気の切り替えによる表面 OH/OD の交換反応の時間発展などの観察も行うことができた。この様々な塩基性を有する OH 基の存在は熱放出スペクトルによっても観察された。

上記の様に YSZ ナノ粒子の表面は強い固体塩基であり, これが特異な水吸着特性の原因である。一方で表面を終端する Brønsted 酸点 (OH 基) からのプロトン解離性は低いことが予測されるが, 実際には 150 程度の低温においてもホッピング機構によると考えられるプロトン伝導が観測されている。これに関連して, in-situ FT-IR 測定により H/D 交換反応を追跡したところ, OH 基と水素結合により直接結合していると考えられる水分子の H/D 交換反応が, 水酸基における H/D 交換反応と同じ速度で進行するように観測された。このことは上記の水素結合水分子と水酸基が非常に強く相互作用していることを示しており, 水酸基が単独でプロトンを生成しているのではなく, 水素結合水分子との相互作用によりプロトンキャリアの解離・生成が生じることを示唆している。

さらに, このようなプロトン解離・輸送機

構を検討するために第一原理分子動力学計算により YSZ(100)表面における水分子の反応をシミュレーションしたところ, プロトンは表面終端した単独の OH から生成するのではなく, $Zr-OH_2$ のような表面吸着種から解離して生成し, これと結合した水分子を介した Grotthuss 機構によりプロトン輸送が行われる様子が観察された。すなわち, 酸化物最表面の終端層に結合した化学種が関与する酸塩基反応がプロトンの解離性や輸送特性を決定することが示唆され, 表面プロトニクス材料を設計する上での重要な指針の一つであることを提案した。

YSZ 系試料に対して気相化学種 (CO_2 , SO_2) を用いて表面修飾を行った。試料雰囲気中に CO_2 を添加した場合, 高温域における酸化物イオン伝導度は影響を受けないが, 150 ~ 室温付近で観測されるプロトン伝導度は 1vol% の CO_2 添加であっても著しく低下することを見出した。これと対応する条件において in-situ FT-IR による評価を行ったところ, CO_2 導入により生成する表面化学種は主に炭酸基であった。このことから CO_2 導入による伝導度の低下は, 弱酸である CO_2 が酸化物表面の強塩基サイトと強く結合して炭酸基を生成するためにプロトンの解離能が低下したことによるものと考えられる。また, 試料雰囲気に SO_2 を僅かに添加するとプロトン伝導度は測定限界以下に低下した。

表面プロトニクス型混合伝導体の開発

TiO_2 はバルクの性質として電子伝導性を有するため, 常温超高压合成で粒子間に形成される表面水和チャンネルによるイオン伝導と, 粒子接触を通じて形成される電子伝導パスによる混合伝導が期待される。YSZ 系試料と同様に TiO_2 ナノ粒子バルク体を作製し, その電気伝導特性を評価した。

水蒸気含有雰囲気における電気伝導度は高温域において熱活性的な挙動を示した。この高温域においては, 粒子間界面におけるキャリア欠乏層に支配される電子伝導が観測されていると考えられ, 水素を含有する還元性雰囲気においては伝導度が著しく向上することが確認された。一方, 低温域においては反熱活性的な温度依存性を示すとともに, 乾燥雰囲気においては伝導度が著しく低下し, H/D 同位体効果も確認された。低温域におけるこの挙動は YSZ 系酸化物ナノ構造体と全く同様であり, プロトン伝導が支配的であると考えられる。 TiO_2 においてはバルクの性質として電子伝導が支配的であるとともにイオン伝導性が極めて小さいため, そのナノ構造体においてプロトン伝導性が発現したことは重要な知見である。従来, プロトンと電子的キャリアによる混合伝導性を高いレベルで併せ持つ材料系は開発されておらず, 本研究の成果はプロトン-電子混合伝導性を設計するための新しい指針を示したものである。

以上の様に、ナノ粒子バルク体における表面プロトン伝導について、表面終端層を形成する化学種と、終端層と結合する吸着種との相互作用がプロトンキャリアの生成と輸送において重要な役割を果たすというメカニズムを提案するとともに、吸着種が関与する酸塩基反応によりプロトン機能が著しく変化することを見出した。また、電子伝導性酸化物のナノ構造化によるプロトン・電子混合伝導体設計の可能性を示した。本研究におけるこれらの成果は表面プロトニクスという新しい概念による材料設計の指針を示したものである。

(2) スパッタ法による酸化物薄膜

反応性スパッタを用いた物理的合成法では、様々な Ta/O 比を有する非晶質 TaO_x 膜 (*a*-TaO_x) を合成し、その物性について XPS, 硬 X 線光電子分光法 (HX-PES) ならびに O1s 軟 X 線吸収分光 (SX-XAS) により、フェルミ準位付近の電子構造が酸化還元によって変化する様子や酸素配位多面体の変化を Raman 分光により観察した。

水蒸気含有雰囲気において RF スパッタにより製膜を行った水和 *a*-TaO_x の配位構造および脱水挙動と酸素量 (O/Ta 比) の関係については、酸素欠損組成 (O/Ta < 2.5) では水和により TaO₃ に対する TaO₆ 配位多面体の割合が増加し、昇温により脱離するガスは H₂ であった。一方、酸素過剰組成では水和による配位構造の変化は僅かであり、昇温により H₂O, O₂ の順にガスを放出して酸素過剰を解消する挙動が確認された。以上により *a*-TaO_x における水和挙動は酸素量により大きく異なることが明らかになった。

この *a*-TaO_x 薄膜の両面に不可逆電極を設けた MIM 型セルを構成し、電圧印加条件における in-situ HX-PES 測定を行うことにより酸化還元特性の検討を行った。乾燥雰囲気中で製膜した *a*-TaO_x 薄膜セルの表面電極に負電圧を印加すると、イオン分極に伴う *a*-TaO_x 薄膜の還元に対応した O1s および Ta4f 内殻準位の化学シフトが観測された。この化学シフトはリジッドバンド的なフェルミ準位の上昇を現していると考えられ、それぞれの内殻電子の結合エネルギーは負電圧が大きくなると一定値に漸近する傾向を示した。この傾向は、反応性スパッタ製膜におけるプロセスガスの酸素濃度により O/Ta 比を制御した *a*-TaO_x 薄膜における内殻結合エネルギーの挙動と同様であり、負電圧印加により *a*-TaO_x 薄膜において到達可能な還元限界を実現していると考えられる。この *a*-TaO_x 薄膜セルに正電圧を印加した場合には結合エネルギーは変化せず、*a*-TaO_x 薄膜の酸化は観察されなかった。

水和 *a*-TaO_x 薄膜について同様に MIM 型セルを構成して電圧印加 in-situ HX-PES 測定を行うと、同様に負電圧印加により表面電極近傍が還元される様子が観察された。一方、表

面電極に正電圧を印加すると O1s および Ta4f 内殻ピークの結合エネルギーの低下が観察され、電極近傍が酸化されることが明らかになった。正電圧を 10V 程度まで大きくした際の内殻電子の結合エネルギーは反応性スパッタを用いる作製により到達可能な最低値よりも更に低く、著しく酸化された状態が実現されている。

これらの MIM 型セルは不可逆電極を用いた閉鎖系と考えられ、O²⁻ が支配的なイオンキャリアであると仮定すると非水和 *a*-TaO_x 薄膜セルにおける非対称な酸化還元挙動を説明できない。一方、水和 *a*-TaO_x 薄膜セルでは電圧印加により高度に酸化された状態が得られており、これらの結果から、*a*-TaO_x 薄膜における支配的なイオンキャリアはプロトンであり、これが Ta イオンと Redox 対を形成していることが示唆される。すなわち、表面電極に正電圧を印加した際の表面近傍における酸化反応は OH 基からの脱プロトンに伴う Ta^{4+/5+} の酸化によるものであり、水和 *a*-TaO_x 薄膜においては十分なプロトン (OH 基) が存在するために酸化反応が進行することが可能であるが、非水和 *a*-TaO_x 薄膜ではプロトン含有量が乏しいために酸化反応は殆ど進行しないと考えられる。このモデルによれば負電圧を印加した際の還元反応はプロトン付加に伴う Ta イオンの還元によるものであるが、非水和 *a*-TaO_x 薄膜であっても微量のプロトンを含み、in-situ HX-PES における検出深さが 10nm 程度であるため、*a*-TaO_x 薄膜 (膜厚 90nm) 全体からプロトンが集積されて還元反応を可能にしていると理解される。実際、非水和 *a*-TaO_x 薄膜のプロトン含有量を RBS により評価すると有意なプロトン量が観測され、これは反応性スパッタ製膜後に大気中の水分との水和反応により生じると考えられる。

また、非晶質 Si 酸化物 (*a*-SiON) 薄膜の電気化学特性においてもプロトンが重要な役割を果たすことが明らかとなった。*a*-SiON 薄膜に対し、上部電極を Cu、下部電極として Pt および水素溶解性を有する Pd を用い、二端子交流インピーダンス測定により電極反応抵抗を評価した。下部電極として Pt を用いた場合には著しい電極反応抵抗が観測されたが、下部電極として Pd を用いると非常に小さい抵抗値が観測された。Pd 電極はプロトンに対する可逆性を有することから、電極反応に関わるイオン伝導種はプロトンであると考えられる。また、*a*-SiON 薄膜セルに対するインピーダンス測定を真空中で行うと、大気中と比較して著しく高い抵抗が観測された。この結果は、大気中に含まれる水蒸気が吸着することによるプロトンの表面伝導が支配的に顕れることを示唆している。

このように、非晶質金属酸化物薄膜におけるイオン・電子輸送特性や酸化還元挙動にはプロトンが重要な役割を果たすことが明らかになった。スパッタ法により作製する酸化

物薄膜は微細な気孔を伴っており、これに水蒸気が吸着して水和することでプロトンキャリアが生成し、電気伝導に寄与するとともに酸化還元の前触媒となる。本研究で検討した TaO_x や SiO₂ 薄膜は絶縁性・誘電性材料であり、直接的および直流分極の結果として間接的に薄膜の伝導性に影響を及ぼすプロトン機能の理解はデバイスの特性制御において極めて重要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

R. B. Cervera, S. Miyoshi, Y. Oyama, Y. E. Elammari, T. Yagi, and S. Yamaguchi, Perovskite-Structured BaScO₂(OH) as a Novel Proton Conductor: Heavily Hydrated Phase Obtained via Low-Temperature Synthesis, Chemistry of Materials, Vol. 25, 2013, pp. 1483-1489 査読有

DOI: 10.1021/cm302983d

D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, and S. Yamaguchi, Improved Sintering Property of Y-Doped BaZrO₃ by Mn Addition, ECS Transactions, Vol. 50 (44), 2013, pp. 17-27 査読有

DOI: 10.1149/05044.0017ecst

D.Y. Kim, S. Miyoshi, T. Tsuchiya, and S. Yamaguchi, Defect Chemistry and Electrochemical Properties of BaZrO₃ Heavily Doped with Fe, ECS Transactions, Vol. 45 (1), 2012, pp. 161-170 査読有

DOI: 10.1149/1.3701305

S. Miyoshi, Y. Akao, N. Kuwata, J. Kawamura, Y. Oyama, T. Yagi, and S. Yamaguchi, Water uptake and conduction property of nano-grained yttria-doped zirconia fabricated by ultra-high pressure compaction at room temperature, Solid State Ionics, Vol. 207, 2012, pp. 21-28 査読有

DOI: 10.1016/j.ssi.2011.11.014

T. Tsuchiya, H. Imai, S. Miyoshi, P. A. Glans, J. Guo, and S. Yamaguchi, X-ray Absorption, Photoemission Spectroscopy, and Raman Scattering Analysis of Amorphous Tantalum Oxide with Large Extent of Oxygen Nonstoichiometry, Physical Chemistry and Chemical Physics, Vol 13, 2011, pp. 17013-17018 査読有

DOI: 10.1039/c1cp21310e

Y. Oyama, A. Kojima, X. Li, R. B. Cervera, K. Tanaka, and S. Yamaguchi, Phase relation in the BaO-ZrO₂-YO_{1.5} system: Presence of separate BaZrO₃ phases and complexity in phase formation, Solid State Ionics, Vol. 197, 2011, pp. 1-12 査読有

DOI: 10.1016/j.ssi.2011.06.006

[学会発表](計42件)

伊藤 友気, 榎原 彩乃, D.Y. Kim, 三好 正悟, 澁田 靖, 山口 周, ペロブスカイト型酸化物をマトリックスとする電子/イオン伝導体のパーコレーション伝導, 第40回固体イオニクス討論会, 2014年11月16日~11月18日, 東京工業大学(東京)

山口 周(招待講演), 固体イオニクスの革新を目指して, 第40回固体イオニクス討論会, 2014年11月16日~11月18日, 東京工業大学(東京)

杉浦 進弥, 竹下 彩乃, 岡田 哲, 三好 正悟, 澁田 靖, 山口 周, 下條 冬樹, SOFC カソード反応の ORR 律速過程に関する考察, 2014年電気化学秋季大会, 2014年9月27日~9月28日, 北海道大学(北海道)

伊藤 友気, D.Y. Kim, 三好 正悟, 澁田 靖, 山口 周, 電子(ホール)/イオン伝導体におけるパーコレーション伝導の重要性, 2014年電気化学秋季大会, 2014年9月27日~9月28日, 北海道大学(北海道)

R. Sato, S. Yamaguchi, et. al., Ab initio Molecular Dynamic Study of Surface H+ Conduction Mechanism on Cubic ZrO₂ (110), Solid State Protonic Conductors - 17 (SSPC-17), 2014年9月14日~9月19日, ソウル(韓国)

三好 正悟, 田丸 奏, D.Y. Kim, J.Y. Yoon, 山口 周, 遷移金属をドーブした BaZrO₃ における電気伝導度の非線形組成依存性, 電気化学会第81回大会, 2014年3月29日~3月31日, 関西大学(大阪)

尹 駿榮, 金 炯永, 三好 正悟, 山口 周, ラマン分光及び XAFS を用いた BaZrO₃ 系酸化物の局所構造解析, 第39回固体イオニクス討論会, 2013年11月20日, 熊本県民交流館パレア(熊本)

R. B. Cervera, 三好 正悟, 尾山 由紀子, 八木 健彦, 山口 周, 低温プロセスによる高濃度プロトン含有ペロブスカイト酸化物の作製, 第39回固体イオニクス討論会, 2013年11月20日, 熊本県民交流館パレア(熊本)

山口 周(招待講演), 酸化物および表面プロトニクスの新展開, Workshop: CROSSroads of Users and J-PARC 第8回「ナノ秒ダイナミクス系とその中性子散乱研究の将来」, 2013年11月12日, いばらき量子ビーム研究センター(茨城)

飯田 勇気, 三好 正悟, 山口 周, ナノ TiO₂ パルク体における表面塩基性とイオン伝導, 第9回固体イオニクスセミナー, 2013年9月8日, 下呂温泉木曽屋(岐阜)

盛家 晃太, 米林 諒, 三好 正悟, 山口 周, Cu_{2-x}S を用いた原子スイッチの電位窓に関する熱力学的考察, 第9回固体イオニクスセミナー, 2013年9月8日, 下呂温泉木曾屋(岐阜)

S. Yamaguchi, Novel Pourbaix-type E-pO Diagram for Oxide Systems: In-situ Electrochemical Polarization Measurements Using PES for Direct Observation of Internal Potential Profile and Redox Window, Discussion workshop on New Horizons in Electrochemistry – at the Boundary to Physics and Materials Science, 2013年8月28日, Capri (Italy)

S. Yamaguchi, Percolation Conductivity in Single Phase Perovskite Oxides Heavily Doped with Carriers, Ad-hoc WCU-Workshop on Nano-Hybrid Materials for Energy Conversion, 2013年8月8日, ソウル(韓国)

S. Yamaguchi, In-situ Polarization Measurements in Hard X-ray PES of MIM-type Cell at Room Temperature, Petite Workshop International Workshop on Defects and Diffusion in Materials for Energy Conversion, 2013年8月8日, Geisenheim (Germany)

R. T. Doloksaribu, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, Effect of Surface Modification on Proton Conductivity of Nano-grain, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 2013年6月2日~6月7日, 京都国際会館(京都)

D.Y. Kim, T. Tsuchiya, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, Percolation Conductivity in BaZrO_3 - BaFeO_3 Solid Solutions, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 2013年6月2日~6月7日, 京都国際会館(京都)

J.Y. Yoon, D.Y. Kim, Y. Oyama, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, Local Distortion in Doped BaZrO_3 Observed by Raman Spectroscopy, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 2013年6月2日~6月7日, 京都国際会館(京都)

A. Takeshita, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, T. Kudo, Y. Sato, High Surface Reactivity of La/Sr-Co Perovskite-based Cathode with Excess Cation, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 2013年6月2日~6月7日, 京都国際会館(京都)

S. Miyoshi, M. Tamaru, D.Y. Kim, T. Higuchi, Y. Oyama, S. Yamaguchi, Non-linear Doping Effect on The Electrical Transport of $\text{BaZr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{O}_3$, The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), 2013年6月2日~6月7日, 京都国際会館(京都)

D.Y. Kim, 三好 正悟, 土屋 敬志, 山

山口 周, Carrier Concentration and Partial Conductivity of Fe-doped BaZrO_3 , 電気化学会第80回大会, 2013年3月31日, 東北大学川内キャンパス(宮城)

〔図書〕(計1件)

三好 正悟, 山口 周 (分担: 第II編第5章), CMC出版, 次世代燃料電池開発の最前線(菊池隆司監修), 2013, pp. 87-97

〔その他〕

ホームページ

<http://www.ionics.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 周 (YAMAGUCHI, Shu)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号: 10182437

(2) 研究分担者

三好 正悟 (MIYOSHI, Shogo)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号: 30398094

(3) 連携研究者

尾山 由紀子 (OYAMA, Yukiko)

富山高等専門学校・准教授

研究者番号: 00345373