

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03391

研究課題名(和文)酸素透過性セラミックスの表面交換反応ダイナミクスとその支配因子の解明

研究課題名(英文) The dynamics of surface exchange reaction in oxygen permeable ceramics and its controlling factors

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) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ (LCF)に着目し一連のLCFの酸素透過性を評価した。その中で高い酸素透過性を示した $x=0.35$ について酸素透過速度と表面酸素ポテンシャルを同時測定することで、表面交換反応律速下での律速要因を検討した。これより、850 以下の低酸素分圧条件下では、酸素を吐出す際の試料表面での電子移動が律速段階であることが分かった。すなわち、試料表面上で電子を受取るを役割をする $\text{Fe}^{4+}$ 濃度が低いことがこの原因であり、この $\text{Fe}^{4+}$ 濃度を高めることが表面交換反応を速めるのに有効であると考えられることができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ (LCF)について系統的に調べることで、ある特定の組成領域( $x=0.3-0.4$ )で高い酸素透過性を示すことを見出した。この結果は高い酸素透過性に寄与すると考えられてきたSr,Coを含有しなくとも、学術的な観点から、格子自由体積、酸素欠陥量を制御することで透過性向上が可能であることを示したものである。この系では800 以下では表面交換反応が律速となるが、この律速要因を突き止め、これより今後の表面交換反応の速い酸素透過性セラミックスの開発のために有効な学術指針を提供することができた。

研究成果の概要(英文)：This study investigated systematic relation between oxygen permeation flux  $J_{\text{O}_2}$  and Ca content in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-d}$ (LCF). The  $x=0.35$  sample showed the highest  $J_{\text{O}_2}$  in the LCF. The ion conductivity and surface exchange reaction of  $x=0.35$  sample was obtained by simultaneous investigation of the oxygen permeation flux and oxygen chemical potential on the sample surface.  $J_{\text{O}_2}$  of  $x=0.35$  at 800 and 850 was found to be limited by surface exchange reaction on the low oxygen partial pressure side. The rate-determining step for the surface exchange reaction is charge transfer relating to  $\text{O}_2$  molecule desorption, resulting from the lower hole( $\text{Fe}^{4+}$ ) concentration on the low oxygen partial pressure side under the reduction condition. The increase in hole concentration under the reduction condition is a possible strategy to improve the surface exchange reaction.

研究分野：無機物性

キーワード：混合導電性セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

酸素透過性セラミックスは、次世代の省エネ水素製造のためのキーマテリアルであり、最近のエネルギー問題の深刻化とともに、その高性能化が国内外で急がれている。しかし、この酸素透過の過程において、熱活性化を特徴とする酸化イオンのバルク拡散が電子伝導に比べ律速となる。すなわち、熱振動に依存するバルク拡散が温度低下に伴い著しく低下するために、酸素透過性能の大きな低下を招く。このことが、800°C以下で実用に要する高い酸素透過性能の実現を極めて困難にしてきた。部分酸化改質として応用する場合、900°C以上の高温では、(I)初期熱投入量が多い、(II)セラミックスの早期劣化、(III)周辺部材が限定されるといった問題がある。この解決のために、800°C以下のより低温で高酸素透過性能(実用環境下で $7\ \mu\text{mol}/\text{cm}^2/\text{s}$ 以上)をもつセラミックスの創出が求められている。しかし、これらの成果や他グループの報告等により、バルク拡散のみに注目したのでは酸素透過性の向上には限度があることが新たに分かってきた。バルク拡散向上に伴い、それに代わり、表面交換反応(酸素透過性セラミックスのバルク表面に $\text{O}_2$ 分子が吸着後、 $\text{O}$ イオンに乖離し、バルク内に取込まれるまでの反応、またはその逆反応過程)が律速段階となるためである。最近になって、ペロブスカイト系混合導電性酸化物にて、(ア)低酸素分圧側の方が高酸素分圧側に比べ、表面交換反応速度が遅いこと、(イ)構成カチオンの種類によって表面交換反応速度が異なることが報告されている[1]。しかし、上記(ア)、(イ)の傾向を示す要因が明らかにされていないのが現状である。

## 2. 研究の目的

以上の背景から、本研究では酸素透過性セラミックスの表面交換反応を支配する主因子を明らかにすることを目的とする。

具体的には、酸素透過性を示す代表例である遷移金属系酸化イオン・電子混合導電性ペロブスカイト $\text{ABO}_3$ ( $A$ =アルカリ土類、希土類; $B$ =遷移金属)固溶体群を作製し、(1)酸素透過測定に基づいた巨視的な観点から表面交換反応に及ぼす影響を調査し、一方で、(2)光電子分光法により、試料表面の酸素分子が酸化イオンとして吸脱着する過程の表面状態を調べる。以上の(1)、(2)の両者の相関を検討することで、この交換反応における律速段階とその律速要因を明らかにする。以上より表面交換反応を支配する主因子を特定し、これより交換反応性向上の有効指針を見出す。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料作製及び相同定

遷移金属系混合導電性ペロブスカイトの中で、特に $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF)に着目し、異なるCa固容量の固溶体を系統的に作製した。 $x=0.2-0.9$ では、原材料として $\text{La}_2\text{O}_3$ (純度:99.99%)、 $\text{CaCO}_3$ (純度:99.9%)及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (純度:99.9%)を用い、有機錯体重合法(Pechini法)[2]により各前駆体粉末を作製した。得られた前駆体粉末を、900°C x 5 hの条件でカ焼した後、 $x=0.0, 0.1, 0.3-0.6$ の試料は1300°C x 10 h、 $x=0.2, 0.7-0.9$ の試料は1200°C x 10 hの条件で焼結させた。 $x=1.0$ については、原材料として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (99.9% purity)及び $\text{CaCO}_3$ (99.9% purity)を用い、固相反応法にて作製した。900°C x 5 hの条件でカ焼した後、1150°C x 10 hの条件で焼結させた。以上より得られた試料について、粉末X線回折(XRPD)による相同定を行った。 $x=0.3-0.5$ の試料については、さらに、500-1000°Cの温度範囲における高温XRPDを行い、結晶構造の温度変化を調査した。

なお、アルキメデス法より作製した焼結体の見かけ密度を測定した。この際測定前に焼結体を熱水中に80°C x 10 h保持し、開気孔中の空気を取り除いた。

### (2) 酸素透過性の評価

酸素透過速度 $J_{\text{O}_2}$ を測定するために、各 $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_{3-\delta}$ 焼結体を1 mm厚に研磨し、その試料表面片側を大気にさらし高酸素分圧とし、反対側の試料表面に20 sccmのHeガスを流すことで低酸素分圧とした。この際、低酸素分圧側に透過した酸素ガスをガスクロマトグラフで検出することで $J_{\text{O}_2}$ に換算した。測定温度範囲は、800-1000°Cとした。この $J_{\text{O}_2}$ のアレニウスプロットから酸素透過速度の活性化エネルギー $E_1$ を算出した。

### (3) 酸素透過と表面酸素ポテンシャルの同時測定に基づくイオン導電率、表面交換反応の評価

上記より特に高い酸素透過性を示した $(\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{FeO}_{3-\delta}$ ( $x=0.35$ )を取り上げ、酸素透過測定とその際の表面酸素ポテンシャルを同時に測定することで、バルク拡散律速の測定条件下での酸素透過速度からイオン導電率を導出した。さらに、表面交換反応が律速段階となる測定条件を特定し、この条件下で酸素透過性と表面酸素ポテンシャルの関係を調べた。測定温度は上記と同様に800-1000°Cとし、試料の厚さは0.6、1.2 mmとした。以上の高/低酸素分圧差間の酸素ポテンシ

ヤル差をNernstの法則より起電力に換算し $E_t$ とした。酸素透過時の試料表面とガス中の酸素ポテンシャル差を、イットリア安定化ジルコニア(YSZ)からなる微小端子および金電極を試料表面に接触させた際に測定した起電力( $E_{s(\text{red})}$ ): 低酸素分圧側,  $E_{s(\text{ox})}$ : 高酸素分圧側)から、 $\Delta\mu_{s(\text{ox})}=4FE_{s(\text{ox})}$ ;  $\Delta\mu_{s(\text{red})}=4FE_{s(\text{red})}$ により求めた。ここで、 $F$ はファラデー定数である。バルク間の酸素ポテンシャル差は、 $\Delta\mu_b=4FE_b$ より求めた。ここで、 $E_b$ は $E_b = E_t - (E_{s(\text{red})} + E_{s(\text{ox})})$ より求めることができる。また、以上のセットアップにて、低酸素分圧側のHe流量を5-40 sccmに変化させることで、 $J_{O_2}$ の酸素分圧差依存性についても評価した。

(4) X線光電子分光法(XPS)による混合導電体表面の評価

( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.35, 0.4, 0.5$ )焼結体の表面について、SPRing 8に設置されたX線光電子分光装置(BL07LSU)を用いて測定を行った。専用のXPS測定用治具に、試料をセットした。ここで、エネルギー校正を行うため、試料と金属板の間に金箔も取り付けた。

以上のように治具にセットした試料を、X線光電子分光装置(BL07LSU)内に入れ、試料準備チャンバー内で試料周囲を $10^{-6}$  atm以下の真空雰囲気にした。その後、メインチャンバー内に試料をトランスファーし、試料中に含まれている元素(La, Ca, O)のX線光電子分光(XPS)スペクトルを測定した。ここで、メインチャンバーの真空度は、約 $10^{-8}$  Paであった。XPSスペクトルを測定する際の入射X線エネルギーは700 eVとした。

4. 研究成果

(1) 作製したLCFの各試料の粉末X線回折パターンを図1に示す[3]。  $x=0.6$ 以下では、直方晶( $Pnma$ )のペロブスカイト構造の回折パターンが得られた。なお放射光XRPDでも同様の結果が得られている。二次相が検出されないことから、 $x=0.6$ 以下において、ペロブスカイト単相の試料が得られたことを確認した。  $x=1.0$  ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ )では、以前の報告と同様にブラウンミラライト構造をとることを確認した。  $x=0.7-0.9$ では、得られたXRPDパターンからブラウンミラライト構造とグラニエ構造の中間の構造であると考えられることができる。XRPDパターンから算出した格子体積と格子定数によれば、各軸の格子定数、格子体積がいずれもCaの固溶量とともに減少していることが確認できる。有効イオン半径は、 $\text{La}^{3+}$ が $1.36 \text{ \AA}$ (12配位)であり、 $\text{Ca}^{2+}$ が $1.34 \text{ \AA}$ (12配位)であることから、格子定数、格子体積がベガード則にしたがい小さくなったことを示す。

アルキメデス法で測定した作製した焼結体の相対密度は、いずれの試料も92-99%の範囲内にあり、この結果からも緻密な試料が得られていることを確認した。

高温粉末X線回折の結果より得られた $x=0.35, 0.4, 0.5$ の各組成における室温-1000°Cにおける結晶相について図2に示す。この組成範囲において、いずれの組成も温度を上昇させると、直方晶ペロブスカイトから菱面体晶、立方晶ペロブスカイトに変化することが分かる。Ca固溶量が多くなるほど、構造変化が生じる温度は下がることは、この組

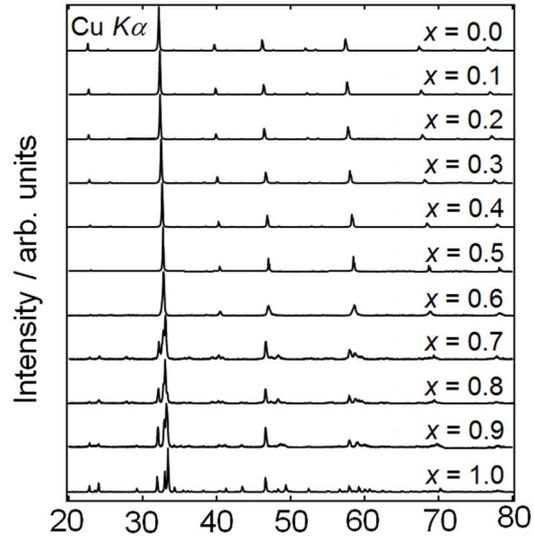


図1: ( $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $\text{FeO}_{3-\delta}$ の粉末X線回折(XRPD)パターン[3] ©Elsevier

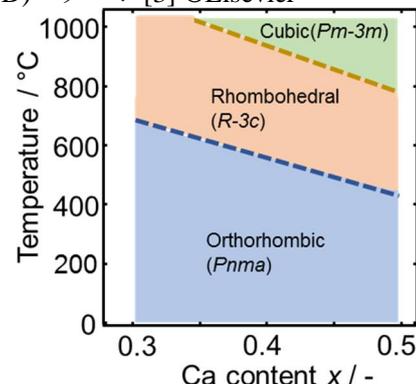


図2:  $x=0.3-0.5$ の各組成における室温-1000°Cにおける結晶相[3] ©Elsevier

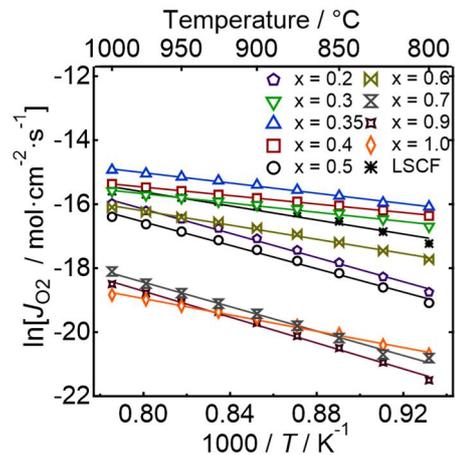


図3: LCFの $J_{O_2}$ のアレニウスプロット[3] ©Elsevier

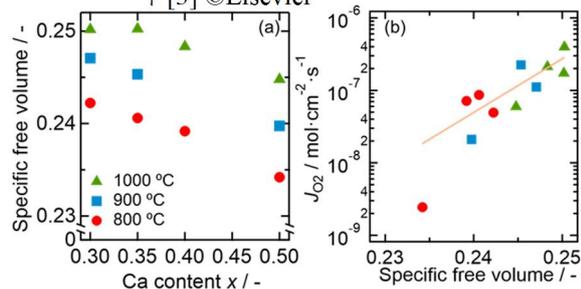


図4: (a) LCFのCa固溶量とSpecific free volumeの関係、(b) Specific free volumeと $J_{O_2}$ の関係[3] ©Elsevier

成範囲で Ca 固溶量が多いほど、格子歪みが小さいことを意味する。

(2) 図 3 に、各試料の酸素透過速度  $J_{O_2}$  のアレニウスプロットを示す。それぞれ、負の傾きをもつ直線となることから、LCF の酸素透過は単純な熱活性型で特徴づけられることを示唆する。図 1 の結果と併せて考えると、ペロブスカイト構造をとる試料群では、Grenier、ブラウンミラライト構造を有する試料よりも高い酸素透過性を示すことが分かる。特に、 $x=0.3-0.4$  の範囲の酸素透過速度は、顕著に高い値を示した。 $x=0.35$  の試料の  $J_{O_2}$  は、 $1000^\circ\text{C}$  において、LSCF に比べ約 2 倍高い値である。なお、この  $x=0.3-0.4$  の範囲の酸素透過速度の活性化エネルギーはこの測定条件下で  $70\text{kJ/mol}$  程度であり、これはその他の組成が  $100\text{kJ/mol}$  程度、もしくはそれ以上であることから、顕著に低い値を示すことが分かる。

図 4(a)に、高温 XRPD により得られた格子定数から、 $V_{sf} = (V_u - V_{ions}) / V_u$  より求めた自由体積(Specific free volume  $V_{sf}$ )を示す。ここで、 $V_u$  は格子体積、 $V_{ions}$  は格子体積中構成イオンが占める割合である。 $800-1000^\circ\text{C}$  において、いずれの温度においても Ca 固溶量が少ないほど大きな  $V_{sf}$  を示した。また、温度が高くなるに伴い、 $V_{sf}$  も大きくなる傾向を示した。図 4(b)に、これらの試料の各温度の酸素透過速度  $J_{O_2}$  を縦軸に  $V_{sf}$  を横軸にプロットした図を示す。 $V_{sf}$  が大きいほど、高い酸素透過速度を示す傾向が見て取れる。以上のことから、この系の高い酸素透過性には、① $V_{sf}$  が大きく酸化イオンが移動しやすいこと、②この系イオン伝導のキャリアとなる酸素欠損量がある程度多いことが関係しており、①、②両者ともに高い組成( $x=0.3-0.4$ )が高い酸素透過性を示したと考える。

(3) 図 5 は、 $1.2\text{mm}$  厚の  $x=0.35$  焼結体の  $J_{O_2}$  と、その酸素透過時の試料間にかかる酸素ポテンシャル差  $\Delta\mu_b$  とした時の  $\Delta\mu_b/RT$  との関係を示したものである[4]。ここで、上記酸素透過測定時の低酸素分圧側の He 流量を変化させると酸素分圧  $P_l$  が変化し、それに伴い  $\Delta\mu_b$  も変化する。図 5 によれば、各測定温度で、低酸素分圧側の He 流量が  $15\text{sccm}$  程度までは、 $J_{O_2}$  は  $\Delta\mu_b/RT$  に比例して変化する。このことから、低酸素分圧側の酸素分圧が比較的高い領域では、下記の Wagner の式(2) [5]に従うことが分かる。

$$J_{O_2} = \frac{\bar{t}_{el}\sigma_i}{16F^2L} \Delta\mu_b \quad (2)$$

ここで、 $F$ 、 $L$  は、それぞれ、ファラデー係数、試料厚さである。 $\bar{t}_{el}$  は全導電率中の電子(ホール)伝導率が占める割合(電子輸率)であり、 $\sigma_i$  はイオン伝導率を示す。なお、 $\bar{t}_{el}\sigma_i$  は測定時の低酸素分圧( $P_l$ )、高酸素分圧( $P_h$ )間における  $t_{el}\sigma_i$  の平均値に相当する。Wagner の式に従うことは、この条件下の酸素透過過程においてバルク拡散が律速であり、表面交換反応の効果が無視できることを意味する。遷移金属ペロブスカイト系混合導電体の酸化イオン伝導率は、電子導電率に比べて極めて小さいため、電子輸率がほぼ 1 となり、 $\bar{t}_{el}\sigma_i \approx \sigma_i$  と近似できる。したがって、図 5 の  $J_{O_2}$  の  $\Delta\mu_b$  に対する比例係数から、イオン伝導率  $\sigma_i$  を求めることができる。例えば  $900^\circ\text{C}$  での  $x=0.35$  のイオン伝導率は  $\sigma_i = 0.12\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  と求まり、YSZ( $\sigma_i \sim 0.02\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )[6]に比べても高い。これよりこの系の酸素分圧差が小さい条件下の酸素透過性は主にイオン伝導率に強く依存することが分かった。

再度図 5 において、低酸素分圧側の He 流量が  $20\text{sccm}$  以上の結果に注目すると、 $J_{O_2}$  はもはや  $\Delta\mu_b$  と比例関係にない。このことは、この測定条件下における酸素透過にとってバルク拡散のみでなく、表面交換反応の効果も無視できないことを意味する。

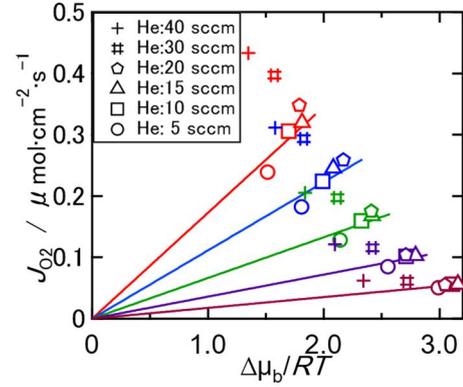


図 5:  $1.2\text{mm}$  厚の  $x=0.35$  焼結体の  $J_{O_2}$  と  $\Delta\mu_b/RT$  との関係 [4] ©American Chemical Society

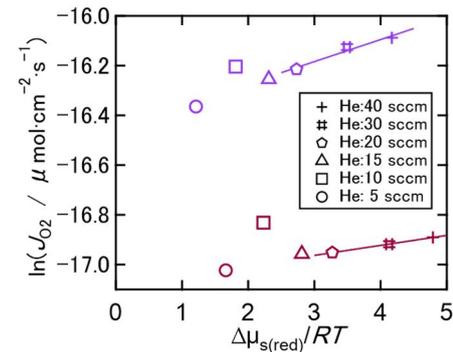


図 6:  $0.6\text{mm}$  厚の  $x=0.35$  焼結体の  $J_{O_2}$  と  $\Delta\mu_{s(\text{red})}/RT$  との関係。紫: $850^\circ\text{C}$ 、えんじ: $800^\circ\text{C}$ 。[4] ©American Chemical Society

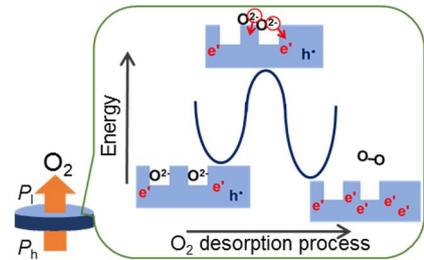


図 7: 酸素透過時の表面交換反応モデル [4] ©American Chemical Society

図6は、0.6 mm厚の  $x = 0.35$  焼結体の 800, 850 °Cにおける  $\ln J_{O_2}$  と、その透過側の試料表面にかかる酸素ポテンシャル差  $\Delta\mu_{s(\text{red})}$  とした時の  $\Delta\mu_{s(\text{red})}/RT$  との関係を示したものである。この図から分かるように、 $\Delta\mu_{s(\text{red})}/RT$  が 2.5 以上では、 $\ln J_{O_2}$  と  $\Delta\mu_{s(\text{red})}/RT$  が線形関係にある。すなわち、式(3)の関係が成り立つ。チャージトランスファーを伴う酸素脱離は、Butler – Volmer のモデル式に従うことが知られている。 $\Delta\mu_{s(\text{red})} \gg RT$  の時、Butler – Volmer のモデル式は、式(3)のように表すことができる。

$$J_{O_2} = A \exp\left(\frac{m}{RT} \Delta\mu_s\right) \quad (3)$$

ここで、 $m = 1 - \beta / 2(1 - n)$  であり、 $\beta$  は analogous reaction symmetry parameter と呼ばれ、今回の場合、表面交換反応のために乗り越えるべきエネルギー障壁の対称性に関わるパラメータである。 $n$  は、 $n = \frac{\partial k}{\partial \ln p_{O_2}}$  であり、 $k$  は表面交換反応係数である。

図6内に示した実線は、式(3)を用いフィッティングしたものである。これより、800 °C では  $m = 0.04$ 、850 °C では  $m = 0.09$  と求められた。混合導電性を示す遷移金属ペロブスカイトの場合  $n = 0.3 - 0.5$  程度であることを考慮すると、 $\beta \sim 0.9$  と見積もられる。Adler らの文献[7]に基づいて考えると、このように  $\beta$  が 1 に近いことは、酸素脱着の際にホール(この系ではホールは  $\text{Fe}^{4+}$  に相当する)が少ないことを示唆する。試料表面上のホール( $\text{Fe}^{4+}$ )は、酸素脱離の際、酸化物イオンがもつ電子を受取る役割をする。表面上に  $\text{Fe}^{4+}$  が少なければ、図7にモデルを示したように電子を表面上で受けとることが困難であり、これが表面交換反応を妨げる要因となることが分かった。この結果は、これまで不明確であった表面交換反応の律速要因を明らかにしたものであり、本研究の重要な学術的知見である。

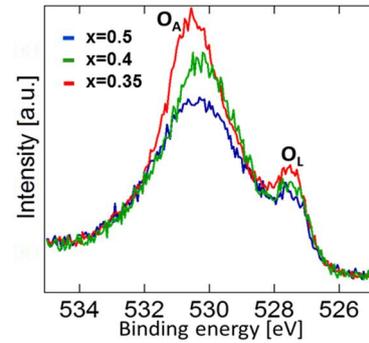


図8:  $\text{La}_x\text{Ca}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$  ( $x=0.35-0.5$ ) の O1s の XPS スペクトル。O<sub>A</sub>: 表面酸素、O<sub>L</sub>: 格子内酸素

(4) 図8に入射エネルギーを 700 eV とした際の XPS における O1s のスペクトルを示す。入射エネルギーを大きくすると、529 eV 付近のピーク強度が大きくなっている。文献[8]を参考にすると、この付近のピークは試料内部の格子内酸素に起因するピークと考えることができる。一方で、531 eV 付近のピークは試料表面の吸着酸素に起因するピークである。図8より、Ca 固溶量増加に伴い、吸着酸素に起因するピークはブロードな形状に変化していることが分かる。

$\text{SrCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  における XPS 実験の先行研究[8]では、高温中で試料表面に、Sr と酸素が凝集した相ができ、それに相当する結合状態の異なる O1s スペクトルが現れることが報告されている。このことを踏まえると、Ca 固溶量増加に伴い、Ca-O が凝集したことに相当する新たな結合状態が生じたため、O1s の XPS スペクトルがブロードになったと考えている。このような Ca-O が凝集した表面相は、酸素透過のしやすいペロブスカイト構造と異なることから、表面交換反応を妨げる要因となると考えている。

#### <引用文献>

- [1] P.-M. Geffroy, M. Reichmann, T. Chartier, J.C. Grenier, “Evaluating oxygen diffusion, surface exchange and oxygen semi-permeation in  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  membranes (Ln=La, Pr and Nd)”, *J. Membr. Sci.* **451** 234-242 (2014).
- [2] M.P. Pechini, U.S. Patent #3330697, (1967).
- [3] I. Kagomiya, T. Murayama, K. Tsunekawa, K. Kakimoto, Y. Ogura, *J. Euro. Ceram. Soc.* **39** 1082-1092 (2019).
- [4] I. Kagomiya, K. Takahashi, K. Kakimoto, *Chem. Mater.* **31** 10135-10142 (2019).
- [5] C. Wagner, *Prog. Sol. Stat. Chem.* **10**(1) 3–16 (1975).
- [6] C.-T. Shen, K.-R. Lee, Y.-P. Hsieh S.-W. Lee, J.-K. Chang, S.-C. Janga, C.-J. Tsenga, *Int. J. Hydro. Energy*, **44** 29426 (2019).
- [7] S.B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson, *J. Catal.* **245** 91–109 (2007).
- [8] Y. Qiu, J. Pu, J. Li, Y. Liu, B. Hua, *J. Electrochem. Eng. Conv. Stor.* **14** 031002 - 1 - 6 (2017).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 7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 Kagomiya Isao, Takahashi Katsunori, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 31
2. 論文標題 Oxide Ion Conduction and Surface Exchange Reactions of Mixed Conductive La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> FeO <sub>3</sub> ? Based on Oxygen Permeation Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 10135 ~ 10142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03399">https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03399</a>	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 Yuki, Kagomiya Isao, Minami Shintaro, Shimada Hiroyuki, Sumi Hirofumi, Ogura Yusuke, Mizutani Yasunobu	4. 巻 448
2. 論文標題 La <sub>0.65</sub> Ca <sub>0.35</sub> FeO <sub>3</sub> - as a novel Sr- and Co-free cathode material for solid oxide fuel cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 227426 ~ 227426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227426">https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227426</a>	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	4. 巻 71
2. 論文標題 La-Ca-Fe系混合導電性酸化物の酸素透過性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 耐火物	6. 最初と最後の頁 422-429
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 無
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, Murayama Tomoki, Tsunekawa Kyosuke, Kakimoto Ken-ichi, Ogura Yusuke	4. 巻 39
2. 論文標題 Crystalline phases and oxygen permeation properties of mixed conductive (La, Ca)FeO <sub>3</sub> -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 1082 ~ 1092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.018">https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.018</a>	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, SUGIYAMA Yuki, KAKIMOTO Ken-ichi	4. 巻 126
2. 論文標題 Preparation and hydrogen permeation properties of Pd-Al <sub>2</sub> matrix composites	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 573 ~ 578
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://doi.org/10.2109/jcersj2.18017">http://doi.org/10.2109/jcersj2.18017</a>	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, Hirota Yuki, Kakimoto Ken-ichi, Fujii Kotaro, Shiraiwa Masahiro, Yashima Masatomo, Fuwa Akio, Nakamura Shin	4. 巻 19
2. 論文標題 Weak ferromagnetic ordering in brownmillerite Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> and its effect on electric field gradients	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 31194 ~ 31201
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7cp04520d	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, Hirota Yuki, Tsunekawa Kyosuke, Kakimoto Ken-ichi	4. 巻 317
2. 論文標題 Oxygen permeation properties of mixed conductive Sm <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Fe <sub>3</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 83 ~ 88
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.038">https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.12.038</a>	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 Pons Aenor, Bchade Emilie, Jouin Jenny, Colas Maggy, Geffroy Pierre-Marie, Masson Olivier, Thomas Philippe, Kagomiya Isao, Asaka Toru, Fukuda Koichiro, Slodczyk Aneta, Colomban Philippe	4. 巻 37
2. 論文標題 Structural modifications of lanthanum silicate oxyapatite exposed to high water pressure	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of the European Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2149 ~ 2158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.034">http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.12.034</a>	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18件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 7件）

1. 発表者名 籠宮功、高橋克典、柿本健一
2. 発表標題 酸素透過測定に基づいたLa-Ca-Feペロブスカイトのイオン伝導性及び 表面交換反応の評価
3. 学会等名 第45回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Isao Kagomiya, Tomoki Murayama, Kyosuke Tsunekawa, Ken-ichi Kakimoto, Yuichi Sasamata, Yusuke Ogura and Yuki Yamguchi
2. 発表標題 Mixed conductive properties of Ca doped LaFeO <sub>3</sub> for SOFC cathodes
3. 学会等名 PARCIM13 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 広田和真、笹俣優一、小椋裕介、山口祐貴、島田寛之、鷲見裕史、籠宮功、村山智紀、南慎太郎
2. 発表標題 CaドーピングLaFeO <sub>3</sub> の酸素透過性およびカソード性能
3. 学会等名 第28回SOFC研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南慎太郎、籠宮功、柿本健一
2. 発表標題 混合導電性La <sub>0.50</sub> A <sub>0.50</sub> FeO <sub>3-d</sub> (A=アルカリ土類金属)における化学拡散及び表面交換反応
3. 学会等名 日本セラミックス協会 東海支部 第56回 東海若手セラミスト懇話会 2018年 夏期セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 籠宮功、村山智紀、恒川恭介、柿本健一、(東邦ガス株)小椋裕介
2. 発表標題 LaFeO <sub>3</sub> へのCa固溶による構造変化とその酸素透過性
3. 学会等名 日本セラミックス協会第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Sintaro Minami, Isao Kagomiya, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Oxygen Permeation Properties of La <sub>0.5</sub> A <sub>0.5</sub> FeO <sub>3</sub> - (R = Ca, Sr, Ba)
3. 学会等名 IWAC08 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 I. Kagomiya, H. Iwamizu, K. Kakimoto
2. 発表標題 Multilayer Effects of Eerroelectric- and Ferromagnetic-laminated Composities on Magnetoelectric Effect and Mgnetostriction
3. 学会等名 MMA2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 八木祐太郎、籠宮功、柿本健一
2. 発表標題 アクセプター添加したSr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub> 系層状ペロブスカイトのプロトン導電性
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 籠宮 功、村山智紀、恒川恭介、柿本健一、小椋裕介
2. 発表標題 (La,Ca)FeO <sub>3</sub> - 固溶体の結晶構造及び酸素透過特性
3. 学会等名 第44回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Isao Kagomiya, Yuki Hirota, Kyosuke Tsunekawa and Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Oxygen permeation and electrical properties of Ca doped SmFeO <sub>3</sub>
3. 学会等名 8th International Conference on Electroceramics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Yutaro Yagi, Isao Kagomiya, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Protonic defects in a layered perovskite Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> C <sub>12</sub> and its ionic conductivities
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Isao Kagomiya, Yuki Hirota, Kyosuke Tsunekawa, Ken-ichi Kakimoto
2. 発表標題 Oxygen permeation properties of mixed conductive (Sm,Ca)FeO <sub>3</sub>
3. 学会等名 21st International Conference on Solid State Ionics (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Y. Wakita, I. Kagomiya and K. Kakimoto
2. 発表標題 OH- DIFFUSION IN Fe-BASED LAYERD PEROBSKITE OXIDE
3. 学会等名 International Seminar on Green Energy Conversion ( 国際学会 )
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 籠宮功・廣田有貴・柿本健一・藤井孝太郎・白岩大裕・八島正和・不破章雄・中村真一
2. 発表標題 Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の弱強磁性が格子歪みと電気物性に及ぼす影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 八木祐太郎、籠宮功、柿本健一
2. 発表標題 プロトン導入した複合アニオン層状ペロブスカイトSr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> のイオン伝導特性
3. 学会等名 第43回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村山智紀、籠宮功、柿本健一、小椋裕介
2. 発表標題 La <sub>x</sub> Ca <sub>1-x</sub> FeO <sub>3-d</sub> (0 < x < 1) の結晶構造と酸素透過特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 恒川恭介・籠宮功・柿本健一・小椋裕介
2. 発表標題 酸素透過性(LaxCa1-x)FeO3- の酸化物イオン拡散および表面交換反応特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋克典・籠宮功・柿本健一
2. 発表標題 混合導電性セラミックスの酸素透過過程における表面交換反応の評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2018年年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 空気極材料、空気極、および固体酸化物形燃料電池	発明者 籠宮功、村山智紀、 小椋裕介	権利者 名古屋工業大 学、東邦ガス株 式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-47086	出願年 2019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
研究 分 担 者	松田 巖  (Matsuda Iwao)  (00343103)	東京大学・物性研究所・准教授   (12601)	