

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2009

課題番号：19206080

研究課題名（和文） 低温合成を利用した新規酸化物プロトニクス材料の開発

研究課題名（英文） Development of novel oxide protonics materials based on low-temperature fabrication processes

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

研究成果の概要（和文）：燃料電池などエネルギーデバイスへの応用が期待されるプロトン伝導体のブレイクスルーを目指し、高温処理を経ないことにより高プロトン量の維持が可能となる低温合成に着目して新たな酸化物プロトニクス材料開発の可能性を追求した。結晶構造中に多量のプロトン保持する新規プロトン伝導性物質の合成に成功するとともに、ナノ構造セラミックスの粒界を伝導経路とする新しいプロトン伝導体の創製が可能である事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a new class of proton-conducting oxide materials, investigations have been made on low-temperature fabrication process, which avoids loss of protonic carrier during high-temperature treatment for synthesis. New proton-conducting materials have been developed, which retain appreciable amount of protons in their bulk structure incorporated during synthesis. In addition, a feasibility has been demonstrated for development of new proton-conducting materials based on nano-structured ceramics which make use of their weakly bonded grain boundary as a possible conduction path.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	20,900,000	6,270,000	27,170,000
2008年度	9,400,000	2,820,000	12,220,000
2009年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
年度			
年度			
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産

キーワード：低温合成 プロトン伝導 酸化物プロトニクス 反応性スパッタ ゼルーゲル法

1. 研究開始当初の背景

数百℃という高温においても酸化物中に水や水素が溶解し、生成したプロトンが高い移動度を示すことによりプロトン伝導性が優勢となる幾つかの酸化物群が存在する。こ

れらは、すでに実用化されているアルミニウム中の水素濃度測定用水素センサに加え、酸化物プロトン伝導体を用いた燃料電池（SOFC）・水素分離膜や、炭化水素の加水分解による改質反応触媒への応用など、新しい

タイプの電気化学デバイスへ応用されるようになってきた。また、このような直接的な応用だけでなく、酸化物中のプロトンは、たとえば水蒸気酸化におけるボイド発生に及ぼす強い影響や、酸化物イオン伝導体を用いたSOFCにおけるカソード反応への影響など、数多くの高温反応に関与しており、プロトンダイナミクスが関与する現象である「酸化物プロトニクス (Oxide Protonics)」は高温化学・欠陥化学の新領域として、今後ますます注目を集めていくものと考えられる。

新規の酸化物プロトニクス材料の設計指針の一つとして、Ln-OHの強い親和力により大量にプロトン欠陥を導入して、プロトンの集団運動を促すという方法が考えられる。これにより化学的安定性を大幅に改善するとともに、プロトン移動の活性化エネルギーを低減できる可能性が高い。Ln元素における水との親和力は、LnO(OH)相の安定性から定性的に予想することができる。水和物の安定となる低温領域での作製プロセスが可能となれば、プロトンを大量に含有し、高プロトン伝導性を示す新規酸化物プロトニクス材料を開発できるとの着想を得た。多くの酸化物プロトニクス材料は高温の焼結過程を必要とするために、高温型ペロブスカイト型酸化物のように高温で脱水相として安定に存在し、低温で可逆的に水を溶解する系のみが見出されてきていると考えられ、プロトン欠陥を失って相分解してしまう系は未開拓の物質群として存在している可能性が高く、低温合成によりその物質探索の範囲を飛躍的に拡大できるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、プロトン欠陥を失わない「低温合成」により、新たな酸化物プロトニクス材料開発の可能性を追求する。通常の焼結過程を経ないで膜電解質・電極材料を形成する成膜プロセスへの発展を検討に含めるべく、(1)物理的方法 (パルスレーザ蒸着 (PLD), RFスパッタ) と(2)ソフト化学的方法 (金属アルコキシドを用いたゾルゲル法) の両者を利用して、低温合成の検討を並列的・総合的に実施した。具体的な物質群としては、低温でのみ安定で、Ln-OH親和性により高濃度にOH基を導入可能な希土類ドーパドヒドロキシアパタイト相や、CeO₂系・ZrO₂系の蛍石型酸化物、PrをBサイトに含むA²⁺B⁴⁺O₃ペロブスカイト相、誘電性アモルファスTaO_x等について、ここで提案したプロトン欠陥の安定性をキーワードとした低温合成のコンセプトの妥当性を検証した。

3. 研究の方法

(1) 合成方法

物理的方法：物理的方法においては、プロトン欠陥を導入するために、微量の水蒸気分圧を与えた条件において製膜条件の最適化を行った。製膜手法としてはパルスレーザ蒸着 (PLD) 法と反応性RFスパッタ法を候補として検討した結果、後者を実際の手法として取り上げて実験を行った。

化学的方法：金属アルコキシドを出発原料とするゾルゲル法を利用し、ナノ粒子/ナノ構造体の低温合成の検討を行った。本研究により開発してきた、アルキル基交換法により合成した複合アルコキシド溶液(ゾル)を乾式加水分解する手法により、低温において酸化物結晶相のナノ粒子を合成した。さらに、このナノ粒子を常温において超高压(4GPa)成形することにより酸化物ナノ構造体を作製した。

(2) 物質探索

Ln-OHの親和力を最大限に活用する構造を考える必要があり、またLn-OH以外の構造はできるだけありふれた元素により構成することが望ましい。この方針に基づき、電解質として作動するプロトン伝導体およびカソード材料として必要なプロトンホール混合伝導体の2つのカテゴリーの酸化物プロトニクス材料系について物質探索を行った。

(3) 酸化物プロトニクス材料の物性測定と設計指針の検討

低温合成により得られた試料について、TG-DTAやTDS (熱放出分析) によりプロトン含有量および吸放出特性を評価するとともに、FT-IRや¹H MAS-NMRによりプロトンの存在状態を検討した。さらに交流インピーダンス測定により伝導度を評価し、水蒸気分圧依存性や同位体効果などからプロトン伝導の発現を確認するとともに伝導機構の推定を行った。

4. 研究成果

本研究により、大別して以下のような成果が得られた。

(1) ナノサイズの粒子径を有する蛍石型酸化物における粒界プロトン伝導現象

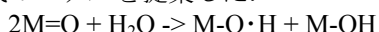
上記のゾルゲル法と常温超高压プレスを組み合わせた手法により蛍石型酸化物のナノ構造体を作製した。作製した試料のFE-SEM 観察結果ではμm オーダーの気孔は

認められなかったが、高倍率観察においてはナノボアが観察され、これに対応して相対密度は80%程度と低かった。

TG-DTA や TDS 測定により、多量のプロトンが保持されることを観測するとともに、同位体交換を行った試料についての測定から安定度の異なる複数種のプロトンが存在する事が示された。異なるプロトン種の存在については高温拡散反射型 FT-IR (HTDRFT-IR) 測定によっても明確に確認され、さらに H-D 同位体交換を併用した測定により OH 基の解離能の相違を見出した。このことは、¹H-MAS NMR と同位体交換を組み合わせた実験によっても観測され、また、表面に存在する異なる解離性を有するプロトンは、粒成長により安定面が発達した数百 nm 程度の粒子では観察されないことを明らかにした。

この試料の電気伝導度を交流インピーダンス測定により評価した。600°C 程度以上の高温域および乾燥雰囲気においては酸化物イオン伝導が支配的であり、微粒化により粒界インピーダンスが顕著に現れた。一方、600°C 程度以下の低温域では、湿潤雰囲気における伝導度は乾燥雰囲気より有意に高く、水蒸気分圧依存性および H/D 同位体効果からホッピング型プロトン伝導であることが確認された。より低温の条件においては、見かけの活性化エネルギーが次第に小さくなり、室温付近では非熱活性的な挙動を示した。室温付近においては、H/D 同位体効果が認められないことから、プロトン伝導はホッピング機構ではなく H₃O⁺ による Vehicle 機構あるいは OH⁻ 伝導が発現していることが示唆された。

以上の実験結果から、低温における特異なプロトン伝導の発現には、水素結合形成による解離定数の変化が大きな役割を果たすと考えられる。また、その起源として、以下に示す Lewis 酸点の中和反応による異なる解離性（塩基度または酸性度）を有するプロトン生成のモデルを提案した。



ナノ粒子においては不飽和結合酸素イオンなどが不安定面を構成し、これが Lewis 酸点として作用して OH 終端による安定化のために水和反応が生じると考えられる。キュービックアンビルを用いて、室温、約 4GPa という超高压条件下のプレス（常温超高压プレス）により作製するバルク体は、無機 Nafion ともいべき三次元水和層ネットワークを基にしたナノコンポジットを形成していると考えられる。このような水和表面を有する固体酸性質の最適設計により、さらなる高プロトン伝導性発現の可能性が期待される。

(2) 高プロトン濃度を有する BaScO₂(OH)の合成とプロトン伝導

上記と同様のゾル-ゲルプロセスにより、

Ba²⁺-Sc³⁺系複酸化物の低温合成を行った。この系では、通常の高温プロセスにより合成を行うと Brownmillerite 構造を有する BaScO_{2.5} が得られるが、低温プロセスによって水和を維持しながら合成する事により、BaScO_{2.5} の水和処理では得る事が出来ない BaScO₂(OH) を作製できると考えられる。

TG-DTA 測定、高温雰囲気制御型 FT-IR 測定、および ¹H-MAS NMR 測定により、プロトン濃度が非常に高い事が確認された。また、試料を 1000°C 程度の高温まで昇温するとプロトンが不可逆に失われることが確認され、本研究による低温合成手法が高プロトン濃度を有する BaScO₂(OH)の合成に対して極めて有効であることが示された。

合成した BaScO₂(OH)ナノ粒子に室温超高压プレスを応用し、伝導度測定用の試験片を得た。交流インピーダンス法により伝導度を評価し、H/D 同位体効果によりプロトン伝導の発現を確認するとともに、プロトン伝導度が既存の材料の中で最も伝導度が高い BaZrO₃ 系酸化物に匹敵する事を明らかにした。また、約 600°C 以下においては、プロトン伝導度は温度・水蒸気分圧の変化に対して可逆に変化することを確認した。一方、合成直後の試験片は伝導度が低く、高プロトン伝導度を得るためには一度 600°C 程度まで昇温する必要があり、粒界におけるブロッキング層の生成が示唆された。また、観測された高いプロトン伝導性には、バルク伝導以外に粒界プロトン伝導が寄与している可能性も浮上した。これは H₂O と D₂O を用いた場合の同位体効果が、単純なホッピング伝導において予測される値よりも大きく、(1)においても同様に大きな同位体効果が現れていることがその理由である。

以上により、高プロトン濃度により高いプロトン伝導性を示す BaScO₂(OH)を低温合成プロセスにより合成出来る事を示した。

(3) 高プロトン濃度を有するリン酸アルカリ土類系ヒドロキシアパタイトのプロトン伝導性

FT-IR および ¹H MAS-NMR 測定によりプロトンの存在形態を検討し、リン酸アルカリ土類型ヒドロキシアパタイトの低温水和反応特性とプロトン伝導性を La-Ge 系および La-Si 系オキシアパタイトと比較した。

FT-IR スペクトルにおいて OH 伸縮振動による吸収ピークを比較すると、ドーブしていない Ca(PO₄)₆(OH)₂ および Sr(PO₄)₆(OH)₂ においては線幅の狭い特徴的な吸収ピークが現れ、一方で Ca または Sr の一部を La で置換することにより La-Ge 系オキシアパタイトと同様のブロードな吸収帯が観測された。¹H MAS-NMR スペクトルにおいても、La-Ge 系オキシアパタイトと同様の特徴が観測され

た。また、いずれの試料においても H/D 同位体交換処理によって OD 吸収が現れたことから、プロトン伝導の発現が期待された。

交流インピーダンス法により伝導度を評価したところ、いずれのヒドロキシアパタイト試料も伝導度は低く、オキシアパタイト系試料の 1/1000 程度以下であった。伝導度の水蒸気分圧依存性や H/D 同位体効果は確認されなかったことから、主な電荷担体は酸素イオンであると推定された。

以上のように、ヒドロキシアパタイトは構造中にプロトンを多量に含むにも関わらず有意なプロトン伝導性を示さなかった。アパタイト構造におけるプロトン伝導は、c 軸に沿ったイオンチャンネル内で形成される過剰酸素ネットワーク上のホッピングにより発現すると考えているが、ヒドロキシアパタイトにおいてはこのイオンチャンネルが十分に過剰酸素イオンで満たされていないために、プロトンのホッピングパスが繋がらずに巨視的な伝導性を示さないものと考えられる。

(4) Ba(Zr,Pr)O₃ 系ペロブスカイト型酸化物におけるプロトン-ホール混合伝導

BaZrO₃ は代表的なペロブスカイト型高温プロトン伝導性酸化物のエンドメンバーであり、アクセプタードープにより水和反応によるプロトン伝導を生じる。BaPrO₃ については、プロトン伝導度は顕著でないものの、アクセプター/ドナードープによりホール伝導/電子伝導を生じることを明らかにしている。これらの二相の固溶体を合成する事により、プロトン-ホール混合伝導性単一相ペロブスカイトを得られる可能性がある。

Ba(Zr,Pr)O₃ のプロトン溶解挙動を FT-IR により調べたところ、酸化雰囲気においてはプロトン溶解が認められなかったが、水素を含む還元性雰囲気中で熱処理を行った試料においては OH 伸縮振動による吸収の増大が確認され、その酸素分圧依存性は基本的な欠陥平衡からの予測とほぼ合致した。

インピーダンス測定により伝導度を評価したところ、酸化雰囲気においては水蒸気分圧依存性および H/D 同位体効果は確認されず、BaPrO₃ マトリックスに由来するホール伝導が支配的であると考えられる。一方、水素還元性雰囲気においては H/D 同位体効果が確認され、プロトン伝導が発現することが見出された。還元雰囲気におけるプロトン輸率の増加は水素/水蒸気濃淡電池の起電力測定によっても確認された。この酸素分圧依存性は、FT-IR により評価したプロトン溶解挙動と整合し、基本的には通常の欠陥平衡により説明できることを確認した。

一方、伝導度と組成の関係を整理したところ、伝導度は Pr ドープ量の 3 乗と線形関係に

あることが明らかとなった。Pr に由来するキャリア濃度は Pr ドープ量と線形関係にあると考えられ、これは軟 X 線吸収測定による電子構造観察によっても示唆されている。したがって、見かけ上はキャリア移動度が Pr ドープ量とともに顕著に上昇していることが明らかになった。この事から、キャリアである正孔やプロトンと Pr³⁺ との間には強い静電的相互作用が働いており、Pr ドープ量が少ない組成ではこの相互作用の影響を大きく受ける一方、Pr ドープ量が多くなると Pr-O-Pr ネットワークが形成されてキャリア移動が容易になるという、パーコレーションに類似した伝導機構が働いていると考えられる。

(5) 水蒸気を含む条件下での反応性スパッタによる水和非晶質タンタル酸化物膜の合成とそのプロトンの特性

物理的合成方法として RF スパッタ法に着目し、水和反応を組み合わせたプロセスによる水和非晶質 Ta 酸化物薄膜 (*a*-TaO_x) の合成を試みた。具体的には、金属 Ta ターゲットを用い、減圧 Ar+O₂+D₂O 雰囲気下における反応性スパッタにより、酸素量をパラメータとして製膜を行い、TDS, FT-IR, Raman 分光測定により OH 基の特性評価を行った。

水蒸気を含む条件で作製した薄膜の TDS 測定をおこなったところ、*x* の値が小さい薄膜からの脱水は高温で生じる一方、*x* の値が大きい薄膜は比較的低温で脱水することが明らかとなった。乾燥雰囲気 (Ar+O₂) において作製した薄膜については、製膜雰囲気の酸素濃度に応じて *a*-TaO_x 薄膜中の酸素量 *x* が変化するとともに Ta-O の配位数および結合距離が変化することが分かっており、これに対応して Lewis 酸性も変化すると考えられる。従って、*x* の値が小さいときには Lewis 酸の中和反応により生成する安定な終端 OH が高温まで存在し、一方 *x* が大きい場合には分子水が大量に存在して比較的低温で脱水反応が生じると考えられる。酸素量 *x* の違いによるプロトンの特性の変化は FT-IR により観測される OH 伸縮振動にも現れており、この特性の相違によってプロトン伝導性が大きく異なるものと期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① 山口周, ヘテロ界面イオン物性のナノスケール制御: ナノイオニクスの新展開, ふえらむ, 査読有, 15 巻, 2010, 776-784
- ② Y.Matsushita, K.Kobayashi, S.Miyoshi, S.Yamaguchi, et.al., Powder neutron diffraction of La-apatite under low temperature, Nuclear Instruments and

Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 査読有, Vol.600, 2009, 319-321

- ③ K.Kobayashi, S.Miyoshi, S. Yamaguchi, et.al., Water-based sol-gel synthesis and crystal structure refinement of lanthanum silicate apatite, Solid State Ionics, 査読有, Vol.179, 2008, 2209-2215
- ④ R.B.Cervera, S.Miyoshi, K.Kobayashi, S.Yamaguchi, Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO₃ oxide protonics materials, Solid State Ionics, 査読有, Vol.179, 2008, 236-242

[学会発表] (計 33 件)

1. 山口周, ナノイオニクス概論: ナノイオニクスが描く夢の技術, 第 46 回学際領域セミナー, 平成 22 年 11 月 5 日, 東京
2. 赤尾泰秋, 三好正悟, 桑田直明, 河村純一, 尾山由紀子, 山口周, ジルコニアナノ構造体における表面プロトン伝導機構, 第 36 回固体イオニクス討論会, 平成 22 年 11 月 26 日, 仙台
3. 菊池健夫, 三好正悟, 三室伸, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, ペロブスカイト型酸化物 BaPrO₃ における電子構造・電気輸送特性と反応活性, 第 36 回固体イオニクス討論会, 平成 22 年 11 月 24 日, 仙台
4. Y.Akao, S.Miyoshi, N.Kuwata, J.Kawamura, S.Yamaguchi, Water Uptake and Conduction Property of Nano-Grained Fluorite-Type Oxides, Materials Science & Technology 2010 Conference & Exhibition(MS&T'10), 平成 22 年 10 月 20 日, ヒューストン
5. T.Kikuchi, S.Miyoshi, S.Mimuro, Y.Oyama, T.Higuchi, S.Yamaguchi, Electrical Transport Properties and Strong Correlations of Donor/Acceptor Doped BaPrO₃, Materials Science & Technology 2010 Conference & Exhibition(MS&T'10), 平成 22 年 10 月 19 日, ヒューストン
6. 菊池健夫, 三好正悟, 三室伸, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, BaPrO₃ の強相関性電荷移動現象と電気化学特性, 第 6 回固体イオニクスセミナー, 平成 22 年 9 月 20 日, 東京
7. Y.Akao, S.Miyoshi, N.Kuwata, J.Kawamura, Y.Oyama, S.Yamaguchi, Water uptake and conduction property of nano-grained yttria-doped zirconia, The 15th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-15), 平成 22 年 8 月 19 日, サンタバーバラ
8. S.Yamaguchi, Oxide Protonics: Electronic Structure and Acid Base Reactions in Bulk and Surface, The 15th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-15), 平成 22 年 8 月 16 日, サンタバーバラ
9. T. Kikuchi, M.Tamaru, S. Miyoshi, T. Higuchi, J. Guo, S. Yamaguchi, Correlated Charge Transport and RedOx Buffer Effect by Hole-Electron Pair via Auto-Ionization in Perovskite Oxide with Multivalent Cation on B-Site, 平成 22 年 4 月 27 日, バンクーバー
10. T. Kikuchi, M.Tamaru, T. Higuchi, J. Guo, S. Yamaguchi, Strong Correlation in Transport Properties Between Holes/ Protons and B-site Multivalent Cations in Perovskite Oxides for SOFC Materials by XAS and RPES/RIXS, 2010 MRS Spring Meeting, 平成 22 年 4 月 6 日, サンフランシスコ
11. 田丸奏, 三好正悟, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, Ba(Zr,Pr)O₃ 系酸化物の欠陥・電子構造と電気化学特性, 電気化学会第 77 回大会, 平成 22 年 3 月 30 日, 富山
12. 赤尾泰秋, Rinlee Butch Cervera, 三好正悟, 尾山由紀子, 河村純一, 山口周, et.al., 蛍石型酸化物ナノ粒子バルク体の特異な水吸着とプロトン伝導, 電気化学会第 77 回大会, 平成 22 年 3 月 29 日, 富山
13. 菊池健夫, 三好正悟, 三室伸, 田丸奏, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, 固体酸化物半導体 BaPrO₃ の電気輸送特性と強相関性, 第 5 回固体イオニクスセミナー, 平成 22 年 3 月 5 日, 宮城
14. 伊藤崇広, 尾山由紀子, 三好正悟, 山口周, 金属原子包接型固体酸化物半導体薄膜の光吸収特性, 第 5 回固体イオニクスセミナー, 平成 22 年 3 月 5 日, 宮城
15. 吉村憲治, 三好正悟, 尾山由紀子, 丹司敬義, 八木健彦, 山口周, Pt-(Ce,Gd)O₂ 系ナノ構造体の酸化還元挙動と電気化学特性, 第 35 回固体イオニクス討論会, 平成 21 年 12 月 7 日, 大阪
16. 尾山由紀子, 鶴井隆雄, 三好正悟, 山口周, BaO-ZrO₂-YO_{1.5} 系における相関係の解明と微細構造解析, 第 35 回固体イオニクス討論会, 平成 21 年 12 月 7 日, 大阪
17. S.Yamaguchi, Novel Proton Conductivity in Hydrated Nano-Grained Zirconia and Ceria, The 17th Conference on Solid State Ionics, 平成 21 年 6 月 30 日, トロント
18. 小林清, 西村睦, 三好正悟, 尾山由紀子, 山口周, ゲル前駆体合成法によるオキシアパタイト型ランタンシリケートの反応生成過程, 電気化学会第 76 大会, 平成 21 年 3 月 30 日, 京都
19. 三好正悟, 菊池健夫, 三室伸, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, アクセプターおよびドナ

- ーをドーブした BaPrO₃ の電気輸送特性と電子構造, 電気化学会第 76 大会, 平成 21 年 3 月 30 日, 京都
20. 田丸奏, 三好正悟, 尾山由紀子, 樋口透, 山口周, 混合原子価の Pr をドーブした BaZrO₃ の電気伝導特性と欠陥・電子構造, 電気化学会第 76 大会, 平成 21 年 3 月 30 日, 京都
 21. M. Tamaru, S. Miyoshi, Y. Oyama, T. Higuchi, S. Yamaguchi, Ionic/ Electronic Transport Properties and Defect/Electronic Structure of Ba(Zr, Pr)O₃, Engineering Conf. Int.(ECI), Nonstoichiometric Compounds, 平成 21 年 3 月 10 日, 濟州島
 22. K. Yoshimura, S. Miyoshi, Y. Oyama, S. Yamaguchi, Redox Reaction and Electrochemical Characteristic of Pt-(Ce,Gd)O₂ Mixedsystem, Engineering Conf. Int.(ECI), Nonstoichiometric Compounds, 平成 21 年 3 月 10 日, 濟州島
 23. 尾山由紀子, 李新宇, R.B.Cervera, 三好正悟, 山口周, Y ドープ BaZrO₃ 相の相安定性と結晶多形体, 第 34 回固体イオニクス討論会, 平成 20 年 12 月 4 日, 東京
 24. R.B.Cervera, 尾山由紀子, 三好正悟, 小林 清, 八木健彦, 山口周, BaScO₂(OH) as a new class of nanograined proton conducting solid electrolyte, 第 34 回固体イオニクス討論会, 平成 20 年 12 月 3 日, 東京
 25. R.B.Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, S. Yamaguchi, et.al., Bulk-Nanograined BaScO₂(OH) as a New Class of Oxide Protonics Materials, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2008), 平成 20 年 10 月 16 日, ホノルル
 26. K. Kobayashi, S. Miyoshi, Y. Oyama, S. Yamaguchi, M. Nishimura, Water-based Soft Chemical Synthesis of Apatite Type Lanthanum Silicate Powder in Nano- scale, Pacific Rim Meeting on Electro- chemical and Solid-State Science (PRiME 2008), 平成 20 年 10 月 15 日, ホノルル
 27. R.B.Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, et.al., Grain Boundary Protonic Conduction in Nanograined Oxides, The 14th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14), 平成 20 年 9 月 11 日, 京都
 28. H. Yoshida, K. Kobayashi, S. Miyoshi, Y. Oyama, S. Yamaguchi, et.al., Proton Dis- solution and Transport Properties of Oxy- and Hydroxy- Apatites, The 14th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors(SSPC-14), 平成 20 年 9 月 9 日, 京都
 29. M.Tamaru, R.B.Cervera, Y. Oyama, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, et.al., Site Perco- lation of Hole and Proton Strongly Correlated with Pr³⁺ in Pr-Doped BaZr O₃, The 14th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14), 平成 20 年 9 月 9 日, 京都
 30. Y. Oyama, X.Li, S. Miyoshi, S. Yamaguchi, Stability and Transformation of Ba₃ Zr₂O_{8.5} Phase, The 14th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14), 平成 20 年 9 月 8 日, 京都
 31. Y.Akao, S. Miyoshi, Y. Oyama, T.Yagi, S. Yamaguchi, et.al., Protonic Conduction in Nano-Grained Fluorite Oxides of Y-Doped ZrO₂ and Yb-Doped CeO₂, The 14th Int. Conf. on Solid State Protonic Conductors (SSPC-14), 平成 20 年 9 月 8 日, 京都
 32. R.B.Cervera, Y. Oyama, S.Miyoshi, K. Kobayashi, T.Yagi, S. Yamaguchi, Protonic transport of BaZrO₃-BaScO₃ nanograined solid electrolytes, 電気化学会第 75 大会, 平成 20 年 3 月 30 日, 山梨
 33. 川井章浩, 尾山由紀子, 三好正悟, 山口周, 水溶液中からのアノード分極による酸化セリウム薄膜合成, 資源・素材 2008 春季大会, 平成 20 年 3 月 29 日, 東京

[その他]

ホームページ等

<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

小林 清 (KOBAYASHI KIYOSHI)
 物材機構・燃料電池センター・主任研究員
 研究者番号：90357020

尾山 由紀子 (OYAMA YUKIKO)
 東京大学・大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：00345373

田中 和彦 (TANAKA KAZUHIKO)
 東京大学・大学院工学系研究科・技術専門
 職員
 研究者番号：20456156

(H20→H21：連携研究者)

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

(H20→H21)