

n型酸化物半導体 MgIn_2O_4 の電気伝導性の 雰囲気依存性その起源

Electrical Conductivity and Its Atmosphere Dependence of n-type Oxide Semiconductor MgIn_2O_4

工藤 咲季^{*1,2}、鈴木 一誓^{*1,2}、山崎 智之^{*1,2}

Saki Kudo^{*1,2}, Issei Suzuki^{*1,2}, Tomoyuki Yamasaki^{*1,2}

谷村 洋^{*3}、市坪 哲^{*3}、小俣 孝久^{*1,2,4}

Hiroshi Tanimura^{*3}, Tetsu Ichitsubo^{*3}, Takahisa Omata^{*1,2,4}

^{*1} 東北大学大学院 環境科学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

^{*2} 東北大学 多元物質科学研究所

Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

^{*3} 東北大学 金属材料研究所

Institute for Materials Research, Tohoku University

^{*4} 問合せ責任者

Corresponding author : takahisa.omata.c2@tohoku.ac.jp

概要：本研究では新たなプロトン-電子混合伝導体の探索の一環として n 型酸化物半導体の 1 つである MgIn_2O_4 の室温から中温域における電気伝導性を空気中および水素中で測定した。水素中では空気中よりも高い電気伝導度を示し、これが $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_i + 2e'$ で表される水素の溶解とイオン化によりキャリア電子が生成したためであることを見出した。水素の溶解により生じた MgIn_2O_4 中のプロトン密度は $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、その拡散係数が MgIn_2O_4 と同じく酸化物イオンが最密充填した酸化物中のそれと同程度であるとする、 300°C でのプロトン部分伝導度はおよそ $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ ほどと見積もられた。電子の部分伝導度は 50Scm^{-1} ほどであり十分に大きい、プロトンの部分伝導度は大きくなさそうである。 MgIn_2O_4 の水素の溶解量は組成式で表すと $\text{H}_{0.0075}\text{MgIn}_2\text{O}_4$ であり、それほど大きくない。一般に酸化物中のイオンの易動度（拡散係数）はその濃度が大きいほど大きいので、より水素の溶解量の大きな物質の探索を進めることで、大きなプロトン部分伝導度を有するプロトン-電子混合伝導体が見い出されると期待される。

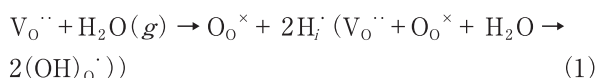
Abstract : To find novel mixed protonic and electronic conductors, the electrical conductivity of the n-type oxide semiconductor MgIn_2O_4 was investigated from room temperature to 450°C in dry air and wet hydrogen atmosphere. The electrical conductivity in a wet hydrogen atmosphere was approximately 30% higher than that in dry air. This was arising from the dissolution of hydrogen into the crystal and the generation of conduction electrons by its ionization as represented by $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_i + 2e'$. Based on the proton density of MgIn_2O_4 of $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, the proton partial conductivity at 300°C was evaluated to be $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$, assuming that the proton diffusivity in MgIn_2O_4 is of similar order to those in the other oxides with a closest packed structure of oxide ions. The partial conductivity of electrons was large enough, 50Scm^{-1} , but the partial conductivity of protons was not so large because the amount of hydrogen dissolved into MgIn_2O_4 was comparatively small as expressed by $\text{H}_{0.0075}\text{MgIn}_2\text{O}_4$. Since the mobility, or diffusivity, of ionic carriers generally increases as their density increases, it is expected that mixed conductors exhibiting both high protonic and electronic conductivity will be discovered by exploring materials that dissolve large amounts of hydrogen.

Key Words : Mixed protonic and electronic conductor, Intermediate temperature fuel cell, Hydrogen permeable membrane

1. はじめに

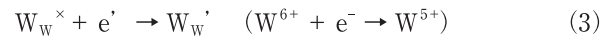
燃料電池をはじめとする各種の電気化学デバイスはCO₂排出削減の鍵となる技術であり、その普及を進めるにあたって更なる高性能化と低価格化が望まれる。脱貴金属触媒の推進や耐久性の向上、燃料の多様化の観点では、300～500℃の中温域とよばれる温度域での作動が適しており、その実現に向けた要素材料の開発が推し進められている。この温度域は、永きにわたって燃料電池に利用可能な電解質の存在しない Norby gap とよばれる温度域であったが¹⁾、近年の活発な材料探索により、リン酸塩などオキソ酸塩結晶^{2)~4)}、リン酸塩ガラス^{5), 6)}、ペロブスカイト型およびその関連構造を有する結晶^{7)~11)}など、プロトン伝導性の電解質が数多く見出されている。これらを電気化学デバイスへと展開するには、作動を想定する中温域で十分な性能を発揮する電極材料が必要であり、その開発が急がれる。プロトンと電子のいずれもが伝導キャリアとなる混合伝導体（プロトン-電子混合伝導体）は、それを電極に用いると、気相と電極の界面となる電極表面のすべてを反応場とでき、気相、電極、電解質の3相の界面に反応場が制限される電子伝導性のみを有する材料からなる電極に比べ、電極反応の促進に有利である¹²⁾。また、プロトン-電子混合伝導体は、水素透過膜¹³⁾や、金属製水素透過膜とその支持体との界面の金属拡散バリア層¹⁴⁾としても使われ、来たる水素社会を支える要素材料の一つである。

現在知られているプロトン-電子混合伝導体には、プロトン伝導性酸化物 Sr (Zr, Y) O_{3-δ} の Zr の一部を Ru で置換した Sr (Zr_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_x) O_{3-δ}¹⁵⁾ や、BaZrO₃ をベースとした高温プロトン伝導体を電解質とした燃料電池や水蒸気電解セル (PCFC および PCEC) の電極に用いられトリプルコンダクター¹⁶⁾とよばれるプロトン、電子、酸化物イオンが伝導キャリアとなる混合伝導体、例えば Co を含むペロブスカイト型 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF)、PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (PBSCF)、BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-δ} (BCZFY)、Nd_{1.5}Ba_{1.5}CoFeMnO_{9-δ}、NdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ} (NBSCF) などがある^{16)~20)}。これらの材料は、ドーピングや不定比性により生じた酸素空孔と水の反応 (式1) により生じた格子間プロトンをプロトンキャリアとし、遷移金属元素の d 軌道を占有する正孔を伝導キャリアとする、プロトン-正孔混合伝導体である。



H_xWO₃ (タングステンブロンズ) はそれらの混合伝導体とは異なり、正孔ではなく電子を伝導キャリアとするプロトン-電子混合伝導体である²¹⁾。H_xWO₃ では水素が WO₃

中に溶解し、イオン化することで格子間プロトンと電子が生成する (式2)。生成した電子は W5d 軌道を占有し (式3) バンドもしくはラージポーラロン伝導し、水素量が多いものでは室温で 1 Scm⁻¹ 以上の高い電子伝導性を有する²¹⁾。



プロトンの拡散係数は、水素量や結晶性に大きく依存し、室温付近で 10⁻⁵ cm² s⁻¹ もの大きな拡散係数も報告されている^{22)~24)}。

式2による格子間プロトンと電子の生成は WO₃ やそれに類似の MoO₃²⁵⁾ に限らず、TiO₂²⁶⁾ や ZnO²⁷⁾ などいくつかの n 型酸化物半導体でも報告されているが、これまでの研究の多くは水素の溶解による電子キャリアの生成機構など、電子伝導性に焦点が当てられており、プロトンと電子の混合伝導性、特に中温域でのそれに焦点を当てた研究は著者らの知る限りこれまでない。これら既存の材料の中温域での混合伝導性の解明とともに、新たな材料を見出し材料群のバリエーションを豊かにすることは、材料の選択肢を広げるとともに、プロトン伝導の高速化の指針を見出す上でも重要と言える。

MgIn₂O₄ は 1992 年に Ueda らにより電子伝導性が見い出された n 型酸化物半導体²⁸⁾ の 1 つであり、これまでに透明伝導膜²⁹⁾、薄膜トランジスタ^{30), 31)}、ガスセンサー^{32), 33)}、熱電素子³⁴⁾、エレクトロルミネッセンス^{35), 36)} など半導体としての性質に焦点を当てた研究が展開されてきた。ガラス基板上に堆積した MgIn₂O₄ 薄膜を水素中でアニールすることで電気伝導度が増大することが報告されている³⁷⁾。この文献の著者らは、水素の溶解やそのイオン化によるキャリア電子の供給については言及していないが、この事実はそれを示唆しており、プロトン-電子混合伝導体の候補物質の 1 つといえる。本研究では新たなプロトン-電子混合伝導体の探索の一環として MgIn₂O₄ の室温から中温域における電気伝導性を空気中および水素中で測定した。水素中では空気中よりも高い電気伝導度 (全電気伝導度) となり、これが式2で表される水素の溶解とイオン化によるものであることを明らかにした。MgIn₂O₄ 中のプロトンの拡散についても議論した。

2. 実験方法

2.1 MgIn₂O₄ 焼結体の作製

MgIn₂O₄ 焼結体は通常の高純度化学研究所と In₂O₃ (高純度化学研究所) の粉末を所定量秤量した後、ジルコニ

ア乳鉢を用いてエタノールを分散媒として湿式にて混合した。混合後の粉末を乾燥後、1軸プレスにより100MPaの圧力で直径18mm厚さ3mmに成形したディスクを、窒素雰囲気中で1300℃、20h焼成した。生成相は粉末X線回折(XRD、リガク SmartLab、Cu K α 線)により同定した。

2.2 電気伝導度の測定

電気伝導度は直流四端子法により測定した。焼結体を長さ約15×7×2.5mm³の直方体に研磨加工し、厚さ100nmのPt電極をマグネトロンスパッタリング法(日本電子、JFC-1600)により製膜し、導線とするPt線をAgペースト(藤倉化成、XA-819A)で接続した。伝導度の測定前に乾燥空気中で450℃、12hアニールし、これを出発試料とした。室温から450℃の間の所定の温度で保持し、-2~2mAの直流電流(ADVANTEST、TR6143)を流した際の電圧をデジタルマルチメータ(Keithley、2000)により測定した。測定雰囲気は乾燥空気(21%O₂-79%N₂)もしくは加湿水素(99%H₂-1%H₂O)とし、雰囲気の切り替えは室温でアルゴンによる掃気を経て行った。出発試料のキャリア密度はHall測定(Ecopia、HMS-5000)により決定した。

2.3 昇温脱離ガス分析

乾燥空気中または加湿水素中で450℃、24hアニールした焼結体試料0.1gを一端が閉じられたアルミナ管に装填し、それを四重極質量分析計(QMASS、ANELVA、M-200QA)を備えた真空装置に接続した。室温から450℃まで5℃min⁻¹で昇温する間の脱離ガスをQMASSで分析した。QMASSの表示圧力はコールドカソード全圧計(PFEIFFER、PKR251)で補正した。脱離ガスはH₂Oのみであり、La(OH)₃を標準試料として脱離量を決定した。

3. 結果と考察

図1に室温から450℃の乾燥空気中、加湿水素中の電気伝導度の温度による変化を示す。出発試料の電気伝導度は室温の乾燥空気中で53Scm⁻¹であり、雰囲気を乾燥空気のまま昇温すると(図1中の白丸○)伝導度は温度の上昇とともに小さくなり450℃では42Scm⁻¹であった。出発試料のHall測定から、キャリアは電子であり、その密度は6×10¹⁹cm⁻³であることがわかっている。この試料中のドナーが何であるかはわからないが、電気伝導度が金属的な温度依存性となったのは、ドナー密度が高く縮退半導体となっていることによる。450℃から降温すると、伝導度は昇温時とほぼ同じ値で室温に至るまで増加した(図1中の黒丸●)。

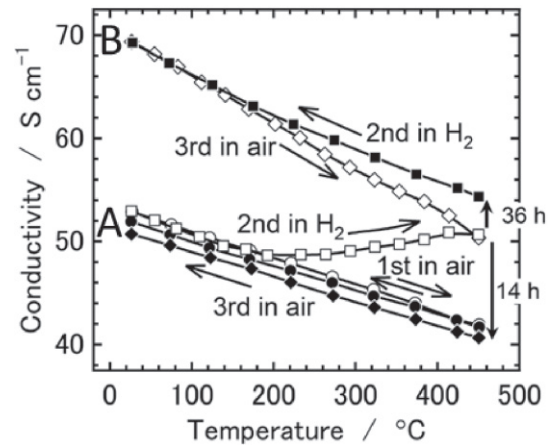


図1 電気伝導度の温度と雰囲気による変化 丸、四角、菱形の各点はそれぞれ、1回目の昇降温(乾燥空気中)、2回目の昇降温(加湿水素中)、3回目の昇降温(乾燥空気中)でのデータ 白抜き点は昇温時の、塗りつぶした点は降温時のデータ

Fig. 1 Variation of the electrical conductivity with temperature and atmosphere. Dots, squares, and diamonds indicate the first run in dry air, the second run in wet H₂, and the third run in dry air, respectively. Open and closed symbols correspond to the data obtained during heating and cooling, respectively.

雰囲気を加湿水素に切り替え昇温すると(図1中の白四角□)、200℃以上で乾燥空気中の伝導度より大きい側にずれはじめ、温度および時間とともに電気伝導度は増大した。450℃で36h保持すると伝導度は一定となり、乾燥空気中よりも30%ほど大きい54Scm⁻¹となった。降温時(図1中の黒四角■)には乾燥空気中の値よりも概ね35%ほど大きな値のまま温度の低下とともに増大し、室温では69Scm⁻¹となった。

雰囲気を再び乾燥空気中に切り替え昇温すると(図1中の白菱形◇)、200℃以上で加湿水素中での降温時の伝導度より小さい側にずれはじめ、温度および時間とともに電気伝導度は減少した。450℃で14h保持すると伝導度は最初の乾燥空気中で昇温したときとほぼ同じ値(41Scm⁻¹)で一定となり、その後降温すると最初の乾燥空気中での昇降温時とほぼ同じ値で室温に至るまで増加した(図1中の黒菱形◆)。別の焼結体を出発試料とした場合にも、電気伝導度は図1と同様な温度と雰囲気による変化を呈したので、水素中では空気中よりも大きな伝導度となることは確からしい。

図2に乾燥空気中で450℃、24hアニールした焼結体と、その後加湿水素中で450℃、40hアニールした試料の粉末XRDを示す。これらの試料はそれぞれ図1中のAおよびBの試料に対応する。いずれの試料のXRDパターンにもMgIn₂O₄以外の回折線は見られず、図1の伝導度を測定した雰囲気および温度ではMgIn₂O₄から別の相への相変化は生じていない。回折線の位置も同じであり、格子定数も

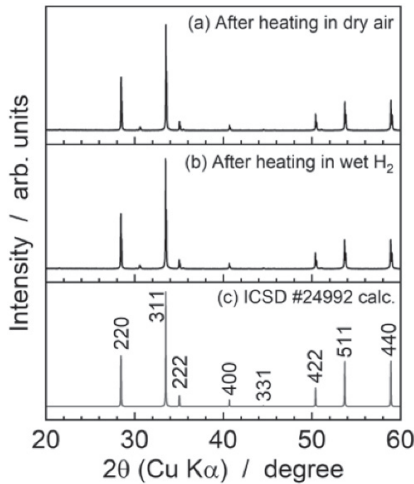


図2 各種試料のXRDパターン (a) 電気伝導度測定の出発試料、(b) 加湿水素中での450℃までの昇降温後の試料、(c) ICSD #24992の構造データに基づいたスピネル型MgIn₂O₄の計算パターン

Fig. 2 XRD patterns of (a) starting sample for the conductivity measurement, (b) sample after heating in wet H₂, and (c) MgIn₂O₄ calculated using the structural data, ICSD #24992.

含めて雰囲気による違いは生じていない。キャリア電子密度の変化なしに、易動度だけが雰囲気により変化することは想定し難いので、水素中での伝導度の増大の主要因はキャリア電子密度の増大としてよさそうである。室温、乾燥空気中でのキャリア密度が $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であったことを踏まえると、水素中ではその35%に相当する $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 増大し、 $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ほどのキャリア密度となっているものと推察される。

図3に乾燥空気中で450℃、24hアニールした焼結体と、その後加湿水素中で450℃、40hアニールした焼結体試料の昇温脱離ガス分析の結果を示す。いずれの試料からもH₂Oのみが脱離したが、200℃以上では加湿水素中でアニールした試料でより多量の脱離が観察された。表1にMgIn₂O₄ 1 molあたりのH₂Oの放出量を示す。水素中でアニールした試料の脱離H₂Oは、MgIn₂O₄ 1 molあたり $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 多い。これは試料中の水素原子の密度増加量に換算すると、 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ に相当する。450℃の水素雰囲気下でMgIn₂O₄中に水素が溶解し、そのすべてがイオン化しキャリア電子を生成したとすると、溶解した水素原子と等量の電子が生成することは式2から明らかである。前述のように450℃の水素中でのアニールによりキャリア密度は $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 増大し、水素原子の密度は $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 増大していることから、MgIn₂O₄ 焼結体の水素中での伝導度の増大は式2で表される雰囲気中からの水素の溶解と、そのイオン化によるものと結論付けられる。すなわち、MgIn₂O₄は200℃以上において雰囲気中の水素が溶

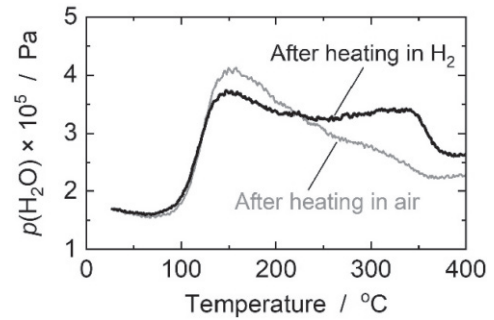


図3 乾燥空気中および加湿水素中、450℃でアニールした試料のTPD曲線

Fig. 3 TPD curves for the H₂O vapor evolution for the sample annealed in dry air and wet H₂.

表1 450℃の乾燥空気中および加湿水素中でアニールしたMgIn₂O₄焼結体から放出されたH₂O量と、それから決定した水素原子密度

Table 1 Amount of evolved H₂O from the MgIn₂O₄ sinters annealed in dry air and wet H₂ at 450℃, and hydrogen atom density calculated from them.

	Dry air	Wet H ₂	Difference
Evolved H ₂ O / mol			
H ₂ O per mol of MgIn ₂ O ₄	2.4×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.4×10^{-3}
Density of H atom / cm ⁻³	3.0×10^{19}	4.8×10^{19}	1.8×10^{19}

解し、伝導電子とプロトンを生成することが明らかとなった。図2において空気中、水素中でアニールした両試料の格子定数にも違いがみられなかったのは、MgIn₂O₄中に生成したプロトンが $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と少量であったためであろう。

式2によって溶解した水素がH₂としてではなくH₂Oとして脱離するのは一見不思議であるが、昇温脱離は真空中で行っていることによるものと推察している。WO₃やNb₂O₅でも式2で溶解した水素が、真空中ではH₂ではなくH₂Oとして脱離することが知られており³⁸⁾、MgIn₂O₄でもこれらと同様な現象が生じているに違いない。

MgIn₂O₄への水素の溶解は200℃以上で生じ、焼結体全体でキャリア電子密度が増大していることから、そのイオン化により生じた格子間プロトンも焼結体全体に広がって存在しているものと推察される。450℃で水素の溶解が平衡に達するには36hを要したが、これを粒界を含む結晶内部でのプロトンの拡散が決定しているのか、式2で表される結晶表面での水素の溶解速度が決定しているのかは、本研究からは断定できない。

結晶内部でのプロトンの拡散について参考となる研究として以下がある。MgIn₂O₄はIn₂O₃とは異なりIn³⁺をSn⁴⁺に置換する方法ではキャリア電子の注入が難しいことから、イオン注入法によるキャリア電子の注入が取り組まれている^{39), 40)}。Miyakawaらは厚さ約1μmのMgIn₂O₄

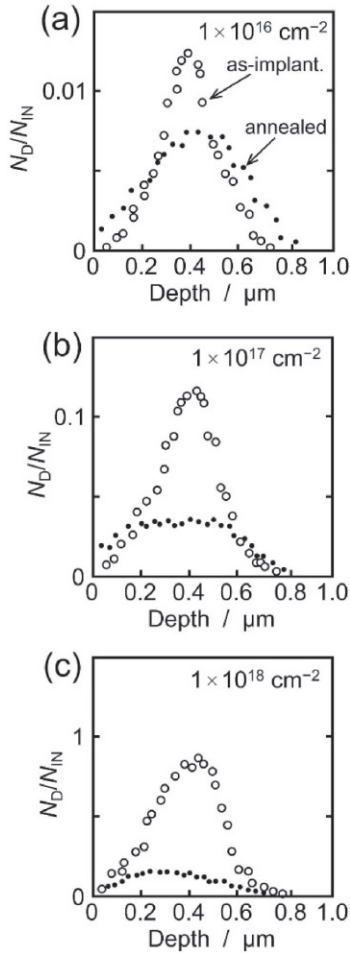


図4 NRAにより決定した40 kVでデューテロンを注入したMgIn₂O₄ 薄膜中の重水素濃度の深さ分布 (a) 照射量 1×10^{16} 、(b) 1×10^{17} 、(c) $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ 白抜き点は注入したままの試料、黒点は注入後にアニールした試料を表す 参考文献41) から Taylor & Francis Ltd.の許諾を得て複製

Fig. 4 Depth profiles of D concentration in the as-implanted (open dots) and post-annealed (closed dots) MgIn₂O₄ thin films for 40 kV D⁺ implantation to fluences of 1×10^{16} , 1×10^{17} , and $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ obtained by NRA. Reproduced from 41) with permission from Taylor & Francis Ltd.

薄膜に重水素イオン（デューテロン、 $^2\text{H}^+$ (D⁺)) を注入し、300℃でアニールすることによる薄膜中のDの濃度とその深さ分布を核反応分析 (Nuclear Reaction Analysis ; NRA) により決定している⁴¹⁾。図4は 1×10^{16} 、 1×10^{17} 、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ のD⁺を注入した薄膜と、それらを300℃で5hアニールした薄膜中のDの深さ分布を示している。Miyakawaらは、注入量が $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ では約30%、 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$ では70%以上の注入したD⁺が薄膜外に散逸しているが、注入量が $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ の場合、注入されたD⁺はアニール後も全量薄膜中に留まり、Dの分布の半値幅が注入直後は $0.26 \mu\text{m}$ であったものが $0.5 \mu\text{m}$ へと広がったと述べている。彼らが実験に供したMgIn₂O₄は多結晶薄膜

であるので、図4 (a) のアニールによる深さ分布の変化は、結晶粒内だけでなく結晶粒界を通じた拡散も含まれるものの、300℃でMgIn₂O₄中のデューテロンやプロトンが有意な拡散を生じることを視覚的にも捉えられる1つの証拠と言えよう。スピネル型構造MgIn₂O₄と同様に、酸化物イオンが最密充填したルチル型構造のTiO₂やウルツ鉱型構造のZnOでは、300℃におけるプロトンの拡散係数はそれぞれ、 3×10^{-8} ⁴²⁾ および $1 \times 10^{-10} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ^{43), 44)} ほどの値が報告されている。MgIn₂O₄中のそれも同程度だとすれば、プロトンキャリア密度が $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であれば、300℃におけるプロトンの部分伝導度は $6 \times 10^{-9} \sim 2 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ と見積もられる。各種の電気化学デバイスへの応用を念頭に置くと、 10^{-3}Scm^{-1} 以上のプロトン部分伝導度が望ましいが、MgIn₂O₄は残念ながらそれには達してなさそうである。

4. おわりに

本研究では新たなプロトン-電子混合伝導体の探索の一環としてMgIn₂O₄の室温から中温域における電気伝導性を空気中および水素中で測定した。水素中では空気中よりも高い電気伝導度（全電気伝導度）となり、これが水素の溶解とイオン化によるものであることを明らかにした。水素の溶解により生じたMgIn₂O₄中のプロトン密度は $1.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であり、その拡散係数がMgIn₂O₄と同じく酸化物イオンが最密充填した酸化物中のそれと同程度であるとする、300℃でのプロトン部分伝導度はおおよそ $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ ほどと見積もられる。電子の部分伝導度は 50Scm^{-1} ほどであり十分に大きい、プロトンの部分伝導度は残念ながら大きいとは言えない。MgIn₂O₄の水素の溶解量は組成式で表すとH_{0.0075}MgIn₂O₄でありWO₃への溶解量に比べて2桁小さい。一般に酸化物中のイオンの易動度（拡散係数）はその濃度が大きいほど大きいので⁴⁵⁾、より水素の溶解量の大きな物質の探索を進めることで、大きなプロトン部分伝導度を有し電気化学デバイスや水素透過膜への展開が望めるプロトン-電子混合伝導体を見い出せるものと期待する。

参考文献

- 1) T. Norby : Solid-state protonic conductors : principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics*, **125**, 1-11 (1999)
- 2) S. Fop, R. Vivani, S. Masci, M. Casciola, A. Donnadio: Anhydrous superprotonic conductivity in zirconium acid triphosphate ZrH₅(PO₄)₃, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62**, e202218421 (2023)

- 3) N. Ueda, J. Nakajima, D. Mori, S. Taminato, N. Imanishi, S. Higashimoto, Y. Matsuda : High proton conductivity of $\text{NaMg}_{1-x}\text{Li}_x\text{H}_x(\text{PO}_3)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, *Mater. Adv.*, **2**, 6603–6612 (2021)
- 4) T. Matsui, T. Ozeki, K. Miyazaki, S. Nagasaka, H. Muroyama, K. Imagawa, Y. Okada, K. Eguchi: Intermediate-temperature proton conductivity of Li^+/H^+ ion-exchanged material $(\text{Li}, \text{H})_{3.5}\text{Zn}_{0.25}\text{GeO}_4$, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 18207–18212 (2023)
- 5) T. Yamaguchi, S. Tsukuda, T. Ishiyama, J. Nishii, T. Yamashita, H. Kawazoe, T. Omata : Proton-conducting phosphate glass and its melt exhibiting high electrical conductivity at intermediate temperatures, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 23628–23637 (2018)
- 6) H. Sumi, Y. Nakano, Y. Fujishiro, T. Kasuga: Proton conduction of $\text{MO}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Ba}$) containing a large amount of water, *Solid State Sci.*, **45**, 5–8 (2015)
- 7) J. Hyodo, K. Kitabayashi, K. Hoshino, Y. Okuyama, Y. Yamazaki : Fast and stable proton conduction in heavily scandium-doped polycrystalline barium zirconate at intermediate temperatures : *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000213 (2020)
- 8) J. Hyodo, K. Tsujikawa, M. Shiga, Y. Okuyama, Y. Yamazaki : Accelerated discovery of proton-conducting perovskite oxide by capturing physicochemical fundamentals of hydration, *ACS Energy Lett.*, **6**, 2985–2992 (2021)
- 9) T. Murakami, J. R. Hester, M. Yashima: High proton conductivity in $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$, a hexagonal perovskite-related oxide with intrinsically oxygen-deficient layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 11653–11657 (2020)
- 10) T. Murakami, M. Avdeev, R. Morikawa, J. R. Hester, M. Yashima : High proton conductivity in β - $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ enabled by octahedral and intrinsically oxygen-deficient layers, *Adv. Funct. Mater.*, **33**, 2206777 (2023)
- 11) R. Morikawa, T. Murakami, K. Fujii, M. Avdeev, Y. Ikeda, Y. Nambu, M. Yashima: High proton conduction in $\text{Ba}_2\text{LuAlO}_5$ with highly oxygen-deficient layers, *Commun. Mater.*, **4**, 42 (2023)
- 12) 西館克弥、四宮由貴、水野敬太、木村勇太、中村崇司、八代圭司、川田達也、見神祐一、山内孝祐、黒羽智宏、雨澤浩史 : モデル電極を用いたプロトン伝導セラミック燃料電池空気極の反応機構解析、燃料電池、**20**、72–79 (2021)
- 13) H. Zhang, C. Yang, J. Wang, Q. Shen, W. Cao : Tailoring alkaline metals ion-doped $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_{7-\delta}$ proton conductor for hydrogen permeation membranes, *Energy Technol.*, **11**, 2300192 (2023)
- 14) C.-B. Lee, S.-W. Lee, J.-S. Park, S.-K. Ryi, D.-W. Lee, K.-R. Hwang, S.-H. Kim : Ceramics used as intermetallic diffusion barriers in Pd-based composite membranes sputtered on porous nickel supports, *J. Alloys Compounds*, **578**, 425–430 (2013)
- 15) H. Matsumoto, T. Shimura, T. Higuchi, T. Otake, Y. Sasaki, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki: Mixed protonic–electronic conduction properties of $\text{SrZr}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$, *Electrochemistry*, **72**, 861–864 (2004)
- 16) C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricorte, A. Almansoori, R. O’Hayre : Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures, *Science*, **349**, 1321–1326 (2015)
- 17) R. Zohourian, R. Merkle, G. Raimondi, J. Maier : Mixed-conducting perovskites as cathode materials for protonic ceramic fuel cells : Understanding the trends in proton uptake, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 1801241 (2018)
- 18) S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.-I. Ji, S. M. Haile : Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells, *Nat. Energy*, **3**, 202–210 (2018)
- 19) S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, J. Kim, J. Shin, H. Y. Heong, Y.-M. Choi, G. Kim, M. Liu : Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells : $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$, *Sci. Rep.*, **3**, 2426 (2013)
- 20) J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, G. Kim: Triple-conducting layered perovskites as cathode materials for proton conducting solid oxide fuel cells : *ChemSusChem*, **7**, 2811–2815 (2014)
- 21) R. S. Crandall, B. W. Faughnan : Electronic transport in amorphous H_xWO_3 , *Phys. Rev. Lett.*, **39**,

- 232-235 (1977)
- 22) M. A. Vannice, M. Boudart, J. J. Fripiat : Mobility of hydrogen in hydrogen tungsten bronze, *J. Catal.*, **17**, 359-365 (1970)
- 23) K. Nishimura : Proton mobility in H_xWO_3 measured by proton magnetic resonance, *Solid State Commun.*, **20**, 523-524 (1976)
- 24) P. G. Dickens, S. J. Hibble, R. H. Jarman : Hydrogen insertion compounds of transition metal oxides, *J. Electron. Mater.*, **10**, 999-1009 (1981)
- 25) S. Adams, K. H. Ehses, G. Schwitzgebel : Proton mobility in single crystals of the hydrogen molybdenum bronzes H_xMoO_3 , *Synthetic Metals*, **41-43**, 3953-3956 (1991)
- 26) N. Rahimi, R. Pax, E. M. Gray : Review of functional titanium oxides. II: Hydrogen-modified TiO_2 , *Prog. Solid State Chem.*, **55**, 1-19 (2019)
- 27) M. D. McCluskey, M. C. Tarun, S. T. Teklemichael : Hydrogen in oxide semiconductors, *J. mater. Res.*, **27**, 2190-2198 (2012)
- 28) N. Ueda, T. Omata, N. Hikuma, K. Ueda, H. Mizoguchi, T. Hashimoto, H. Kawazoe : New oxide phase with wide band gap and high electroconductivity, $MgIn_2O_4$, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 1954-1955 (1992)
- 29) T. Minami : Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes, *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S35-S44 (2005)
- 30) W.-D. Chen, S.-P. Chang, W.-L. Huang : Characteristics of $MgIn_2O_4$ thin film transistors enhanced by introducing an MgO buffer layer, *Coatings*, **10**, 1261 (2020)
- 31) J. K. Yao, F. Ye, P. Fan : Optical and electrical properties of In_2MgO_4 thin film transistors, *Opt. Mater. Exp.*, **8**, 3438-3446 (2018)
- 32) T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami : High sensitivity chlorine gas sensors using multicomponent transparent conducting oxide thin films, *Sens. Act. B*, **69**, 16-21 (2000)
- 33) T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami : Ozone gas sensors with high sensitivity using $Zn_2In_2O_5$ - $MgIn_2O_4$ multicomponent oxide thin films, *Surf. Coar. Technol.*, **126**, 219-224 (2000)
- 34) K. Biswas, U. V. Varadaraju : High temperature thermopower and electrical resistivity studies in the transparent conducting oxide Sn doped $MgIn_2O_4$, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 659-662 (2010)
- 35) N. Sonoyama, K. Kawamura, A. Yamada, R. Kanno : Electrochemical luminescence of $Mg_{1-x}Ca_xIn_2O_4$: Er^{3+} electrodes, *J. Lumin.*, **128**, 1679-1683 (2008)
- 36) N. Sonoyama, K. Inukai, K. Hanamura, T. Yamada, Z. Quan : Electrochemical luminescence of gallium-ion-doped $MgIn_2O_4$ electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, P140-P146 (2011)
- 37) H. Un'no, N. Hikuma, T. Omata, N. Ueda, T. Hashimoto, H. Kawazoe : Preparation of $MgIn_2O_{4-x}$ thin films on glass substrate by rf sputtering, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1260-L1262 (1993)
- 38) F. Dolci, M. D. Chio, M. Baricco, E. Giamello : The interaction of hydrogen with oxidic promoters of hydrogen storage in magnesium hydride : *Mater. Res. Bull.*, **44**, 194-197 (2009)
- 39) H. Kawazoe, N. Ueda, H. Un'no, T. Omata, H. Hosono, H. Tanoue : Generation of electron carriers in insulating thin film of $MgIn_2O_4$ spinel by Li^+ implantation, *J. Appl. Phys.*, **76**, 7935-7941 (1994)
- 40) H. Hosono, H. Un'no, N. Ueda, H. Kawazoe, N. Matsunami, H. Tanoue : Conversion of insulating thin film of $MgIn_2O_4$ transparent conductors by ion implantation, *Nucl. Inst. Methods Phys. Res.*, **B106**, 517-521 (1995)
- 41) M. Miyakawa, H. Un'no, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Matsunami : Carrier generation in polycrystalline $MgIn_2O_4$ thin films by proton implantation, *Phil. Mag. B*, **82**, 1155-1162 (2002)
- 42) O. W. Johnson, S.-H. Paek, J. W. DeFord : Diffusion of H and D in TiO_2 : Suppression of internal fields by isotope exchange, *J. Appl. Phys.*, **46**, 1026-1033 (1975)
- 43) D. G. Thomas, J. J. Lander : Hydrogen as a donor in zinc oxide, *J. Chem. Phys.*, **25**, 1136-1142 (1956)
- 44) K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, C. E. Stutz, B. Luo, F. Ren, D. C. Look, J. M. Zavada : Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 385-387 (2003)
- 45) D. W. Strickler, W. G. Carlson : Electrical Conductivity in the ZrO₂-Rich Region of Several M_2O_3 -ZrO₂ Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 286-289 (1965)