

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	Ba7Nb4MoO20系材料の発見と二量体を介した 超高速イオン伝導機構
Title(English)	
著者(和文)	作田祐一
Author(English)	Yuichi Sakuda
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12644号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,腰原 伸也,河野 正規,谷口 耕治,植草 秀裕
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12644号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士学位論文

$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の発見と二量体を介した
超高速イオン伝導機構

東京工業大学

理学院化学系化学コース

作田 祐一

指導教員 八島正知 教授

2023 年 2 月 23 日

目次

第一章 序論.....	4
1.1. イオン伝導体の概要.....	4
1.2. 酸化物イオン伝導体.....	5
1.3. プロトン伝導体.....	7
1.4. デュアルイオン伝導体.....	7
1.5. イオンの移動機構について.....	9
1.6. 酸化物イオンの移動機構.....	11
1.7. プロトンの移動機構.....	14
1.8. 六方ペロブスカイト関連構造と四面体.....	16
1.9. Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ 系材料.....	19
1.10. 本研究の目的.....	24
1.11. 参考文献.....	25
第二章 Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀ 系材料の Cr ⁶⁺ ドーピングによる酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導度の抑制.....	34
2.1. 概要.....	34
2.2. 序論.....	35
2.3. 研究手法.....	36
2.4. 結果・考察.....	38

2.5. 結論.....	54
2.6. 参考文献.....	55
第三章 六方ペロブスカイト関連酸化物における超高速イオン伝導の二量体を介した協同機構	59
3.1. 概要.....	59
3.2. 序論.....	60
3.3. 研究手法.....	63
3.3. 結果・考察.....	68
3.4. 結論.....	135
3.5. 参考文献.....	136
第四章 総括.....	142
4.1 本研究の概要と将来展望.....	142
4.2 主な研究業績.....	146
4.3 謝辞.....	149

第一章 序論

1.1. イオン伝導体の概要

近年では、地球温暖化をはじめとする様々な環境問題に直面している。地球温暖化の要因の一つとして CO₂ 等の温室効果ガスの排出が挙げられるため、温室効果ガスを排出しない発電を促進することは重要である。¹ 燃料電池による発電は水素と酸素から水を生成する環境に優しい手法であるため、燃料電池に頼る発電に切り替え、さらに発電効率を向上すれば温暖化を遅行できると期待される。燃料電池は空気極・電解質・燃料極によって構成されており、いくつかの種類が存在する。特に発電効率が高いのが固体酸化物形燃料電池 (SOFCs) とプロトン伝導性セラミック燃料電池 (PCFCs) の 2 つである。SOFCs の電解質には固体中を酸化物イオンが移動する「酸化物イオン伝導体」が使用され、PCFCs の電解質にはプロトンが移動する「プロトン伝導体」が使用されている。^{2,3} そのため、高いイオン伝導度を示す材料の発見は SOFCs や PCFCs の開発の促進につながり、温暖化問題の解決の糸口になる。イオン伝導体は、1914 年に Tubandt らが α -AgI が高いイオン伝導を示す⁴ ことを発見して以降、現在までリチウムイオン伝導体、⁵ 酸化物イオン伝導体、⁶⁻¹¹ プロトン伝導体、^{12,13} ナトリウムイオン伝導体、^{14,15} 銅イオン伝導体、¹⁶ 銀イオン伝導体、¹⁷ フッ化物イオン伝導体、¹⁸ マグネシウムイオン伝導体^{19,20} といった電荷が+2~-2 価のイオンが伝導する化合物が数多く報告されている。

1.2. 酸化物イオン伝導体

これまで酸化物イオン伝導体は、実用材料である蛍石型構造²¹⁻²⁴のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) をはじめ、数多くの構造型が報告されてきた。例えば、 ABX_3 型ペロブスカイト構造、^{6,25-29} Dion-Jacobson 型構造、^{30,31} K_2NiF_4 型構造、³²⁻³⁴ アパタイト型構造、³⁵⁻³⁸ メリライト型構造、³⁹⁻⁴² LAMOX 型構造、⁴³⁻⁴⁵ シーライト型構造、⁴⁶⁻⁵¹ パイロクロア型構造、⁵² $BaNdInO_4$ 型構造、⁵³⁻⁵⁵ 六方ペロブスカイト関連構造⁵⁶⁻⁷² がある。さらに、元素置換・ドーピングによって結晶構造内の酸素量を変化させることでキャリア濃度を変化させ、酸化物イオン伝導度を向上させる戦略が行われてきた。1 つ目は格子サイトに存在する酸素の一部を欠損させて酸素空孔を生成することでキャリアを増加させる戦略である。例えば、実用材料である YSZ を例に挙げると、 ZrO_2 は 4 価の Zr^{4+} の一部を 3 価の Y^{3+} に置換することで電荷補償により酸素欠損が生成され、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ で 10^{-2} S cm^{-1} を超える酸化物イオン伝導度を示す (Figure 1.1)。²³ もう 1 つは格子間位置に酸素を導入し、格子間酸素を生成することでキャリアを増加させる戦略である。例えば、メリライト型構造を有する $LaSrGa_3O_7$ において 2 価の Sr^{2+} を 3 価の La^{3+} で部分置換することで電荷補償により格子間酸素が生成され、 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ で 10^{-1} S cm^{-1} を超える酸化物イオン伝導度を示す。³⁹ 以上により、高い酸化物イオン伝導度を持つ材料を発見するには、高い酸化物イオン伝導度を示す構造型を発見するだけでなく、元素置換により酸素量を制御することも重要である。現状の実用化されている SOFCs の電解質材料の問題点として、YSZ は酸化物イオン伝導

度における活性化エネルギーが高く、低温での酸化物イオン伝導度が不十分であり、低温での実用化が難しいことが挙げられる。本研究では、低温でも動作する SOFCs の実用化に近づくため、YSZ 等の酸化物イオン伝導度を低温で超える材料を発見することを目標とする(Figure 1.1)。

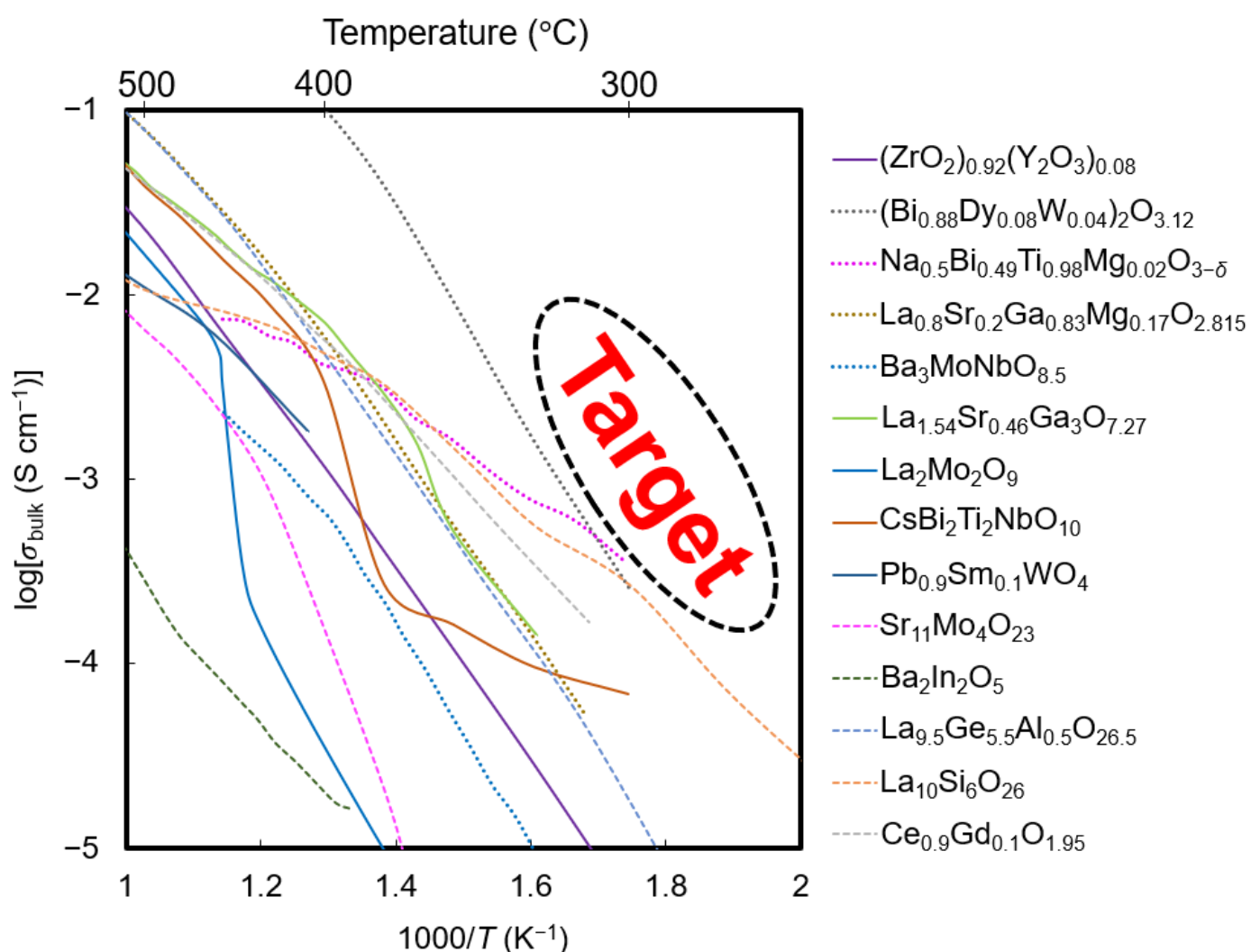


Figure 1.1. Bulk conductivity of representative oxide-ion conductors ($(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$,²³ $(\text{Bi}_{0.88}\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04})_2\text{O}_{3.12}$,²⁴ $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Ti}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$,⁷³ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$,²⁶ $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$,⁵⁸ $\text{La}_{1.54}\text{Sr}_{0.46}\text{Ga}_3\text{O}_{7.27}$,³⁹ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$,⁷⁴ $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$,³¹ $\text{Pb}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{WO}_4$,⁴⁷ $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$,⁷⁵ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$,⁷⁶ $\text{La}_{9.5}\text{Ge}_{5.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{26.5}$,⁷⁷ $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$,³⁵ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ²¹) and target material.

1.3. プロトン伝導体

酸化物イオン伝導体と同様に、プロトン伝導度を示す構造型もいくつか報告されてきた。⁷⁸⁻⁸¹ 例えば、 ABX_3 型ペロブスカイト構造、⁸²⁻⁸⁴ シーライト型構造、^{85,86} ブラウンミラライト型構造、⁸⁷ $BaNdGaO_4$ 型構造、⁸⁸ アパタイト型構造、⁸⁹ 六方ペロブスカイト関連構造^{64-66,90-95} である。プロトン伝導度を向上させる一般的な戦略としては元素置換・ドーピングによって結晶構造内の酸素を欠損させ、そこに OH^- を導入し、キャリア濃度を増加させることである。例えば、 $BaZrO_3$ は 4 価の Zr^{4+} の一部を 3 価の Y^{3+} に置換することで電荷補償により酸素欠損が生成され、 OH^- が導入されることで 500°C で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超えるプロトン伝導度を示す。⁹⁶ プロトン伝導度 σ_{H^+} は、式 $\sigma_{H^+} = n_H \times \mu \times Ze$ (n_H : キャリア濃度、 μ : 移動度、 Ze : 電荷) で表されるため、 σ_{H^+} を向上させるにはキャリア濃度を増やす、すなわちプロトンの量を増やすことが重要である。

1.4. デュアルイオン伝導体

デュアルイオン伝導体は、酸化物イオン伝導性とプロトン伝導性の両方を示す材料である。デュアルイオン伝導体を電解質として使用する利点は、以下の通りである。(i) 電解質内で酸化物イオンとプロトンが同時に移動し、全電気伝導度が向上するので、電池性能の向上が期待される。⁹⁷ (ii) 外部ガスによる加湿は必要なく、燃料電池システムが大幅に簡素化される。⁹⁸ 現在、デュアルイオン伝導体として注目されているのが $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) であり、 450°C で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を超え

るデュアルイオン伝導度を示す (Figure 1.2)。⁹⁹ 本研究では BZCYYb のデュアルイオン伝導度を超える材料を発見することを目標とする。さらに、デュアルイオン伝導体を電解質として用いた燃料電池において正極材料はトリプル伝導体（酸化物イオン伝導+プロトン伝導+電子伝導）が必要になってくるが、トリプル伝導体は近年 $\text{PbBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 等^{100,101} の材料が発見されており、将来的にはデュアルイオン型の燃料電池が実用化されると期待される。しかし、1.3 章で述べた通り、プロトン伝導性を示すには OH^- を導入しなければならず、そのためには元素置換によって酸素空孔を生成する必要がある。よって、格子間酸素を生成することでキャリアを増やす元素置換を行う戦略で高いデュアルイオン伝導度を示す材料を探索することは難しいことが課題である。

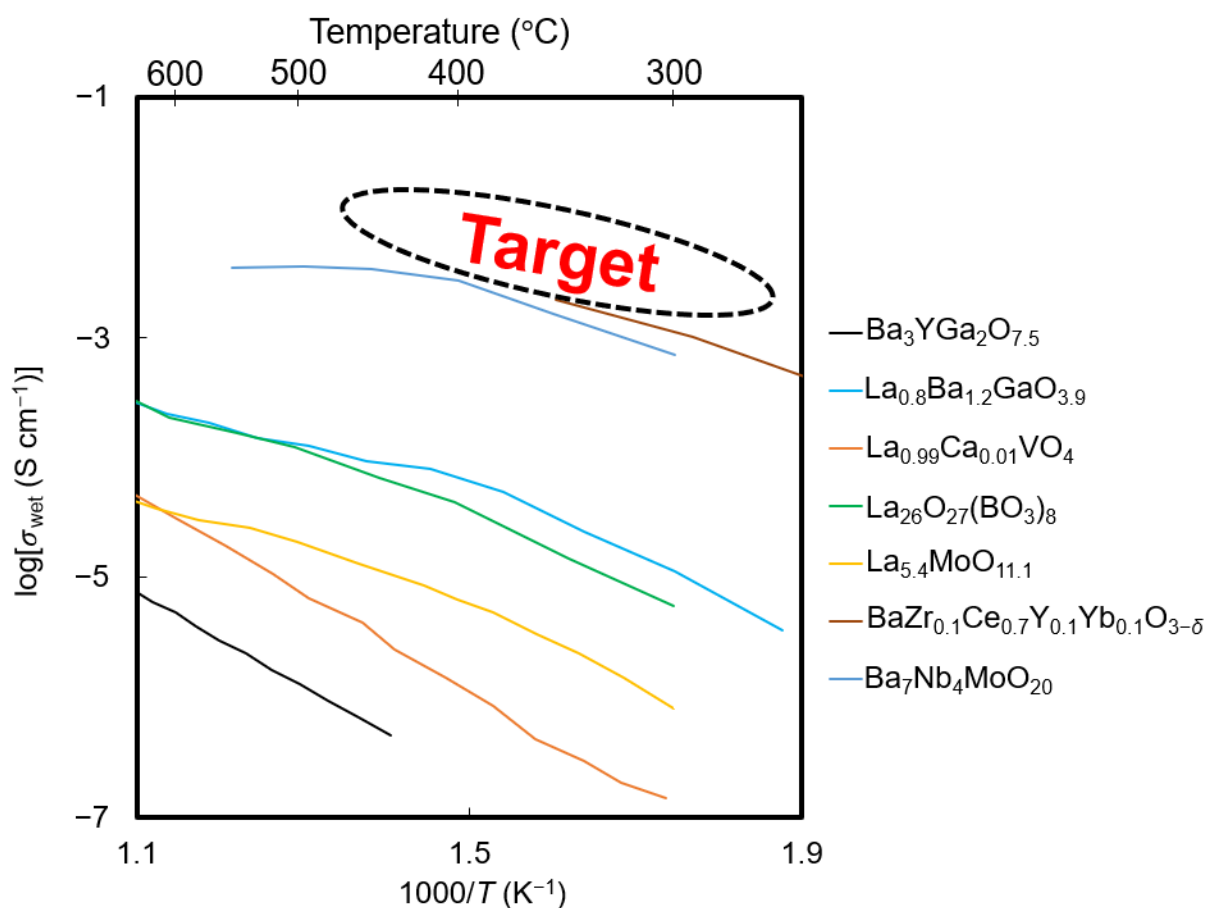


Figure 1.2. Conductivity of representative dual-ion conductors ($\text{Ba}_3\text{YGa}_2\text{O}_{7.5}$,¹⁰² $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$,¹⁰³ $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{VO}_4$,⁸⁶ $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$,¹⁰⁴ $\text{La}_{5.4}\text{MoO}_{11.1}$,¹⁰⁵ $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$,⁸³ $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ⁶³) and target material in wet air.

1.5. イオンの移動機構について

1.1 章ではイオン伝導体の種類を挙げたが、各々のイオンがどのような機構で移動するのも多数報告されている。^{10,19,22,94,95,106-121} イオンの移動機構を明らかにするためには、複数の実験や計算を行い、総合的に考察することが重要である。放射光・中性子回折等によるリートベルト解析や最大エントロピー法 (MEM)、準弾性散乱測定、NMR 測定、分光法といった実験的手法によってサンプルの結晶構造を調べることができる。また、古典分子動力学法、第一原理分子動力学法 (AIMD) といった計算的手法を組み合わせるによって実験的手法による結果をさらに裏付けることが

できる。上記の手法を用いることで、これまで可動イオンやそれに配位しているイオンの結晶学パラメータ、中性子散乱長密度 (NSLD) 分布、さらには局所的かつ動的なイオンの移動が考察されてきた。イオン伝導を考える上で特に重要となる機構が (i) 空孔 (vacancy) 機構、 (ii) 格子間 (direct interstitial) 機構、 (iii) 準格子間 (interstitialcy) 機構の 3 つである (Figure 1.3)。¹²² (i) 空孔機構は格子サイトに存在する一部のイオンが欠損し、そこを介してイオンが移動する。 (ii) 格子間機構は格子サイトと格子サイトの間イオンが存在し、格子間位置から格子間位置に直接イオンが移動する。 (iii) 準格子間機構は格子位置に存在するイオンから格子間位置に存在するイオンに向かって移動し (またはその逆)、押し出された格子間位置に存在するイオンが格子位置に存在するイオンを押し出すことを繰り返して移動する。 (i)-(iii) の 3 つの典型的な機構に加え、さらに細かいイオンの移動機構の考察をすることで、イオンの輸送特性との関連性が考察されてきた。

を通り抜ける必要があるため、多面体 M_xO_n (x, n は自然数) に注目し、 M の配位数について調べている例もある。代表的な例が BaNdGaO₄ 型構造の La_{0.8}Ba_{1.2}GaO_{3.9} における酸化物イオンの移動機構⁸⁸ である。La_{0.8}Ba_{1.2}GaO_{3.9} は LaBaGaO₄ の La/Ba 比を変えることで酸素空孔が生成した組成であり、空孔機構で酸化物イオンが移動する。2007 年に Kendrick らは分子動力学法 (MD) によるスナップショットを調べることで、Ga₂O₇ ユニットの breaking and re-forming (破壊と再形成) によって酸化物イオンが移動することを示した (Figure 1.4)。Ga₂O₇ ユニットの存在は中性子回折によるフリーエマップでも確認され、酸化物イオンの軌跡を描くことで GaO₄ 四面体が回転していることを示した (Figure 1.5)。この酸化物イオンの動きを Kendrick らは concerted ‘cog-wheel’-type motion (協調的な歯車型の動き) と名付けた。2つのカチオン M と酸素による M_2O_n ユニットの (一般的に二量体と言われる)、breaking and re-forming、多面体の回転は、空孔機構で酸化物イオンが移動する化合物によくみられる例で、Sr_{0.0625}Bi_{0.9375}VO_{3.96875}⁵⁰ や K₂ZnV₂O₇¹²³ 等でも報告されており、酸化物イオンの移動機構において重要な考え方である。しかし、二量体の存在は MD シミュレーションによる局所構造では数多く示されているが、実験による証明は難しいのが現状である。

準格子間機構で酸化物イオンが移動する例として、K₂NiF₄ 型構造の A₂BO₄ 系酸化物が挙げられる。中性子回折を用いたリートベルト解析と MEM 解析によって、格子酸素と格子間酸素の繋がった中性子散乱長密度により、格子間機構が示された例が

いくつか報告されている。^{33,124,125} さらに、 A_2BO_4 系酸化物の過剰酸素組成 $Pr_{40}Ni_{15}Cu_4GaO_{86}$ の DFT 計算では、 BO_6 多面体に格子間酸素が配位することによって局所的に BO_7 多面体となっていることが示された。³⁴ 格子間酸素が配位することで M_xO_n 多面体の配位数が増加する例は高い酸化物イオン伝導度を示すシーライト型構造¹²⁶ やメリライト型構造³⁹ にもみられるため、多面体におけるカチオンの配位数の変化に注目することはイオン伝導機構とイオン伝導性を考察する上で重要である。

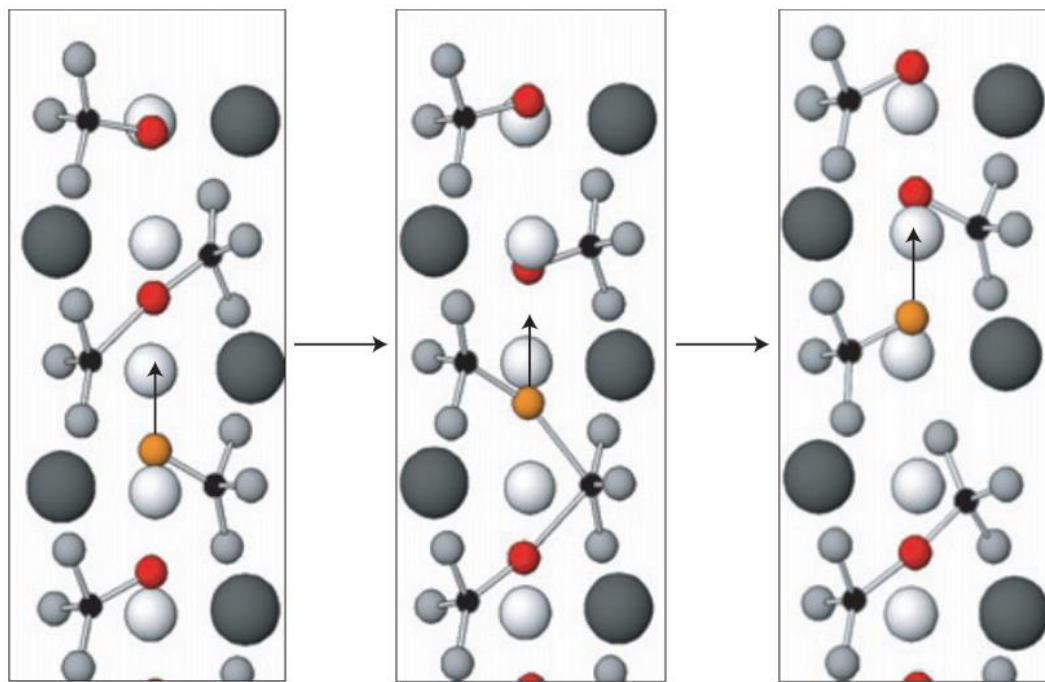


Figure 1.4. Lowest-energy pathway for oxygen vacancy migration in $La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-x/2}$. Snapshots taken from simulations show the microscopic mechanism of oxide-ion migration involving the formation and breaking of Ga_2O_7 units. The transfer of oxide ions between neighbouring tetrahedra enables long-range diffusion to take place. The migrating oxide ions are highlighted, and the ‘stick’ bonds are drawn to aid the interpretation of the transport mechanism.⁸⁸ Copyright© 2007 Springer Nature.

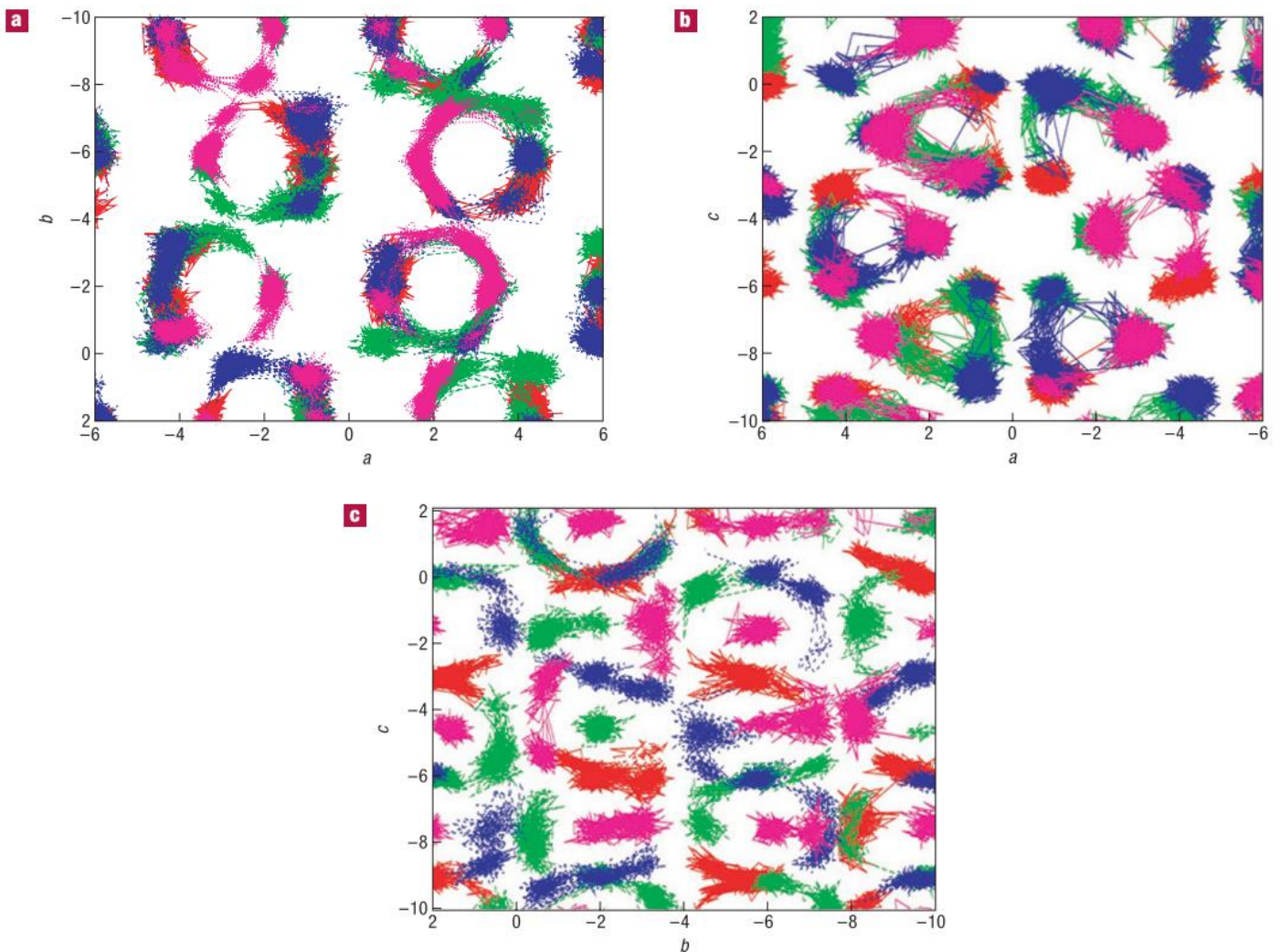


Figure 1.5. Molecular dynamics simulation trajectories of oxide ions in three mutually perpendicular planes. **a**, Motion of the anions (red=O1, green=O2, blue=O3, pink=O4) during molecular dynamics simulations reveals that motion in the *ab* plane is mostly the facile rotation of the tetrahedra, and does not contribute significantly to long-range oxide-ion diffusion. **b,c**, Motion in the *ac* (**b**) and *bc* (**c**) planes reveal more correlated diffusional features: the interconnected trajectories across the *bc* (**c**) plane reveals that long-range diffusion mostly takes place in this plane, indicating anisotropic migration pathways.⁸⁸ Copyright© 2007 Springer Nature.

1.7. プロトンの移動機構

プロトンは酸素の周りをホッピングしながら移動する。そのため、多面体 MO_n に注目して移動機構を考察することが重要である。プロトンが拡散するためには1つの多面体内での酸素から酸素への移動だけではなく、多面体間の酸素から酸素へと

移動しなければならない。前者の移動を intra-polyhedral、後者の移動を inter-polyhedral と呼ばれる (Figure 1.6)。⁸¹ 単純な構造型である ABX_3 型ペロブスカイト構造における MO_6 多面体間の移動は 1 種類に決まるが、元素の数が増え、構造が複雑になると複数の移動の機構が考えられる。例えば、プロトン伝導性を示す材料が複数報告されている例として、Dion-Jacobson 型構造や (110) 層状ペロブスカイト型構造といった層状ペロブスカイト構造がある。Shiraiwa らは(110) 層状ペロブスカイト型構造の $BaNd_{0.8}Ca_{0.2}ScO_{3.9}$ では各層内や各層間のプロトンの移動エネルギーについて DFT 計算をすることにより、プロトンの移動経路を示した。⁸¹ $BaNd_{0.8}Ca_{0.2}ScO_{3.9}$ のように層状かつ単位格子内に多くの多面体が存在する場合は、各層ごとに区切って移動機構を考察することが一般的である。

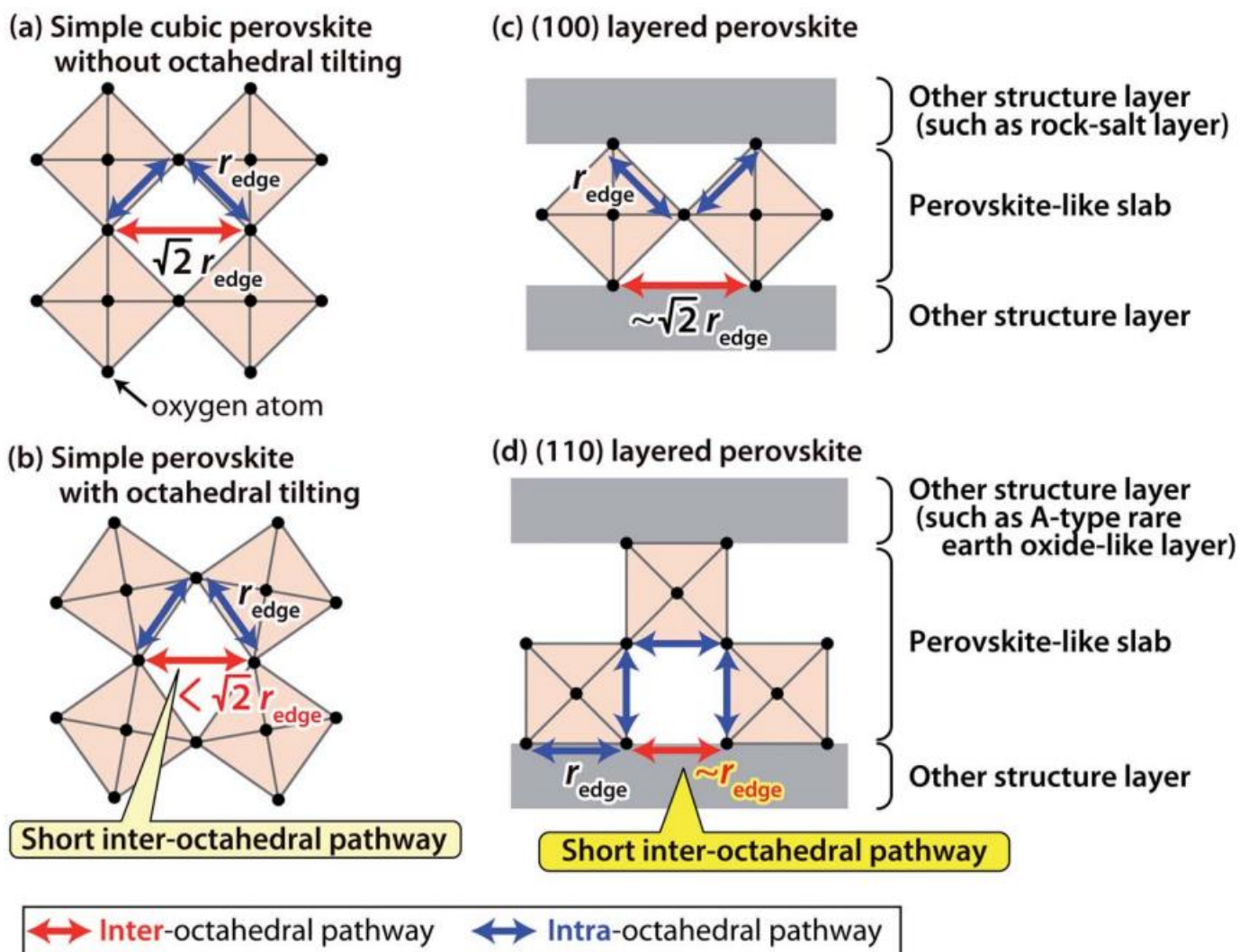


Figure 1.6. Schematic of inter-octahedral and intra-octahedral proton hopping in (a) a simple cubic perovskite without octahedral tilting, (b) a simple perovskite with octahedral tilting, (c) a (100) layered perovskite without octahedral tilting, and (d) a (110) layered perovskite. The black spheres and orange squares stand for the oxygen atoms and the MX_6 octahedron of the AMX_3 perovskite unit, respectively. Here A and M are relatively larger and smaller cations, respectively, and X is an anion. r_{edge} denotes the O–O edge distance of the octahedron, which is equal to the intraoctahedral distance. The cation is omitted for simplicity.⁸¹ Copyright© 2021 The Royal Society of Chemistry.

1.8. 六方ペロブスカイト関連構造と四面体

六方ペロブスカイト関連構造¹²⁷は、 ABX_3 (A : 比較的大きいカチオン、 B : 比較的小さいカチオン、 X : アニオン) の一般式で表されるペロブスカイト型構造の1つである。イオン半径が近いカチオン A とアニオン X で最密充填した AX_3 が積層され

ており、重なり方の違いによって、様々な構造が存在する。最密充填構造は ABABAB... で積層された立方最密充填構造と ABCABCABC... で積層された六方最密充填構造の 2 種類があり、六方ペロブスカイト関連構造は六方最密充填構造及び/または立方最密充填構造が存在しているのが特徴である。六方ペロブスカイト関連構造の表記法は c-h 表記法、ABC 表記法、Zhdanov 表記法、Ramsdell 表記法があるが、ここではよく使われている c-h 表記法について解説する。c-h 表記法は最密充填した AX_3 層の上下の層との位置関係を説明する方法である。例として、ある層 A が BAB や CAC などのように同じ層によって挟まれた場合は h と表記される (h は hexagonal (六方) を意味する)。また、ある層 A が BAC や CAB などのように異なる層によって挟まれた場合は c と表記される (c は cubic (立方) を意味する)。さらに、六方ペロブスカイト関連構造の一部はアニオンが一部欠損した層 $AX_{3-\delta}$ (δ はアニオン欠損量) を含むものが存在し、そのような層は記号 ' (プライム) で表される。例えば同じ層に挟まれた層を h'、異なった層に挟まれた層は c' と表される。これらの層は元素置換を行わずに母物質でも酸素空孔が存在しており、「本質的な酸素欠損層」と呼ばれる。

前述のとおり、六方ペロブスカイト関連構造はペロブスカイト型構造の 1 つである。ペロブスカイト型構造は高いイオン伝導度を示す材料がいくつか報告されているが、六方ペロブスカイト関連構造はイオン伝導体としてはほとんど未開拓である。近年は Fop らが 2016 年に $Ba_3MoNbO_{8.5}$ 、⁵⁸ 2020 年に $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ ⁶³ を報告したこ

とにより高い酸化物イオン伝導度を示す構造型として徐々に注目を浴びている。さらに、Murakami らが 2020 年に $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ 、⁹³ 2022 年に $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ ⁹⁵ を高いプロトン伝導度を示す材料として報告したことで、高いプロトン伝導度を示す材料としても徐々に注目を浴びている。そして、これらの材料は本質的な酸素欠損層が存在することが特徴である。 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ 系材料や $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は c'層を含んでおり、c'層で酸化物イオンが伝導する。また、 $\text{Ba}_5\text{Er}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$ や $\beta\text{-Ba}_2\text{ScAlO}_5$ は h'層を含んでおり、h'層でキャリアとなるプロトンを多く取り込むことができるため、本質的な酸素欠損層はイオン伝導に大きな影響を与えている。

最密充填層の酸素と B サイトカチオンのみから構成される多面体は BO_6 八面体しか存在しないが、本質的な酸素欠損層を含む化合物は BO_4 四面体も構成されているのが特徴である。2000 年以前は八配位多面体からなる蛍石型構造や六配位多面体からなるペロブスカイト型構造の研究が盛んであったが、近年は四面体を含み、高い酸化物イオン伝導度を示す材料が数多く報告されている。2023 年に Yang らは総説中でペロブスカイト型構造または蛍石構造の六配位や八配位の多面体ネットワークと比較して四面体ベースの構造は密度が低く、余分な酸素原子を収容するのに有利である可能性があり、四面体が変形することで、酸素原子との化学結合のための余地ができる可能性があるとして述べた。¹²⁸ よって、本質的な酸素欠損層を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物は酸素を導入するための空孔があるため、過剰酸素を導入することが有利な構造であるといえる。実際に本質的な酸素欠損層に過剰酸素を格子間位

置に導入すると、八面体酸素として B サイトカチオンと配位し、 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ 系材料は四面体酸素と八面体酸素がそれぞれ豊富に存在するので、高い酸化物イオン伝導度を示している。^{58,61} 2022 年に Yasui らは $\text{Ba}_3\text{MNbO}_{8.5}$ (M ; Mo, W) 化合物について、 $(M/\text{Nb})\text{O}_n$ ($n=4, 6$) 多面体における四面体酸素の数と八面体酸素の数に注目したディスオーダーパラメータ (DP) を提案した。四面体酸素の数と八面体酸素の数が近くなるほど DP も大きくなり、DP が大きくなると、酸化物イオンが拡散する際の経路上の最小 NSLD が大きくなり、酸化物イオン伝導度が向上することを示した。⁷⁰ 以上により、本質的な酸素欠損層を含む化合物に注目し、過剰酸素を格子間位置に導入することは高い酸化物イオン伝導度を示す材料の発見に有効であるといえる。

また、四面体を含む化合物は 1.6 章で述べたように、 LaBaGaO_4 型構造⁸⁸ やシーライト型構造^{50,126} 等、酸素量を変えることによって二量体が生成・消滅して酸化物イオンが移動する例がいくつか報告されている。本質的な酸素欠損層を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物も母物質では MO_4 四面体ユニットが存在しているので、過剰酸素を導入することで、二量体が生成すると期待される。

1.9. $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料

1.8 章で述べたように、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は高い酸化物イオン伝導度を示す材料である。Figure 1.7 に $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の結晶構造を示す。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ はパルミエライト類似層 (Figure 1.7a の P) と 12R ペロブスカイト層 (Figure 1.7a の 12R) が交互に積層した構造であり、本質的な酸素欠損層 (c 層) はパルミエライト類似層に存在し

ている。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は 5 価の Nb^{5+} の一部を 6 価の W^{6+} や Mo^{6+} による元素置換によってさらに酸化物イオン伝導度が向上する。MEM NSLD によって組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ 、⁶⁴ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.85}\text{W}_{0.15}\text{MoO}_{20.075}$ ⁶⁹ は c'層内で格子酸素 O1 と格子間酸素 O5 による準格子間機構によって酸化物イオンが二次元的に拡散し (Figure 1.8)、酸化物イオン伝導度が向上した要因は過剰酸素が格子間酸素として導入されたことによると示された。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は従来のイオン伝導体と比較すると高い酸化物イオン伝導度を示すため、SOFCs の電解質材料としては有望であるが、電解質材料として使うにはプロトン伝導性を示すことは好ましくない。そこで、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に実現できることを狙い、 Nb^{5+} の一部を 6 価かつプロトン伝導性を示す報告例のない Cr^{6+} で部分置換を行った。

Nb^{5+} の一部を Mo^{6+} で置換した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ は 310 °C で $5.8 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ と安定化された酸化ビスマスを超える高い酸化物イオン伝導度を示し、さらに、酸素分圧が $1-2 \times 10^{-26} \text{ atm}$ の範囲で酸化物イオン伝導が支配的な安定性にも優れた材料である。⁶⁴ しかし、酸化物イオン伝導度において Nb/Mo 比の最適化が行われていなかったことに加えて酸化物イオン伝導の機構は準格子間機構であることしか分かっていなかった。本研究では組成の最適化を行い、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ が $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料で最も高い酸化物イオン伝導度を示すことを発見したと共に、AIMD シミュレーション

ヨンによるスナップショットを注意深く調べることで。動的かつ局所的に c'層付近の Nb/Mo と酸素による多面体の変化を追い、酸化物イオンの移動機構を考察した。また、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の特徴である低温で高い酸化物イオン伝導度を示す要因もほとんど考察されていなかったため、酸化物イオン拡散する c'層を挟む Ba と Nb/Mo の距離が鍵になっていることを見出した。さらに、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料はプロトン伝導性も示すデュアルイオン伝導体であるが、プロトンの移動の考察が c'層のみでしか行われていなかった。⁶⁵ そこで、 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の AIMD シミュレーションによってプロトンが移動する経路を c'層だけではなく酸素が最密充填した層についても考察した。

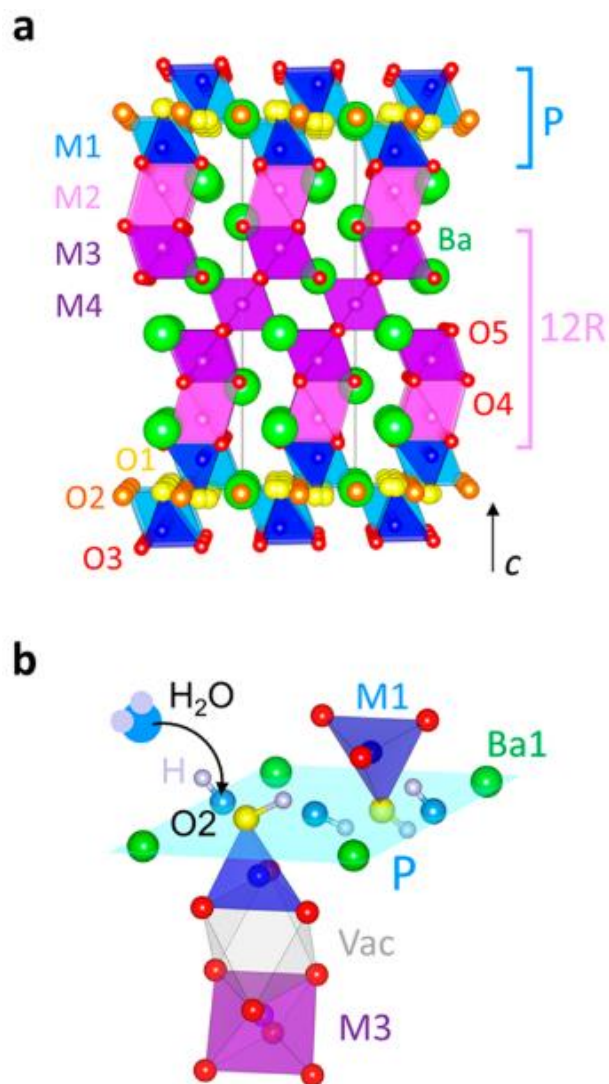


Figure 1.7. (a) Average crystal structure of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ composed of an intergrowth of palmierite-like layers (P) and 12R hexagonal perovskite blocks. Blue and light blue polyhedra represent the variable geometry M1O_x units with average tetrahedral and octahedral coordination created by partial occupation of the two crystallographic oxygen positions O1 and O2. The M1 and M2 metal positions are also partially occupied, thus resulting in hybrid trimer stackings of cationic vacancies and isolated/face-sharing polyhedral units. (b) Representation of the water absorption on the vacant O2 site along the cubic $[\text{Ba1O}_2]$ plane of the palmierite-like layer. Vac indicates a vacant M2 site.⁶⁵ Copyright© 2021 American Chemical Society.

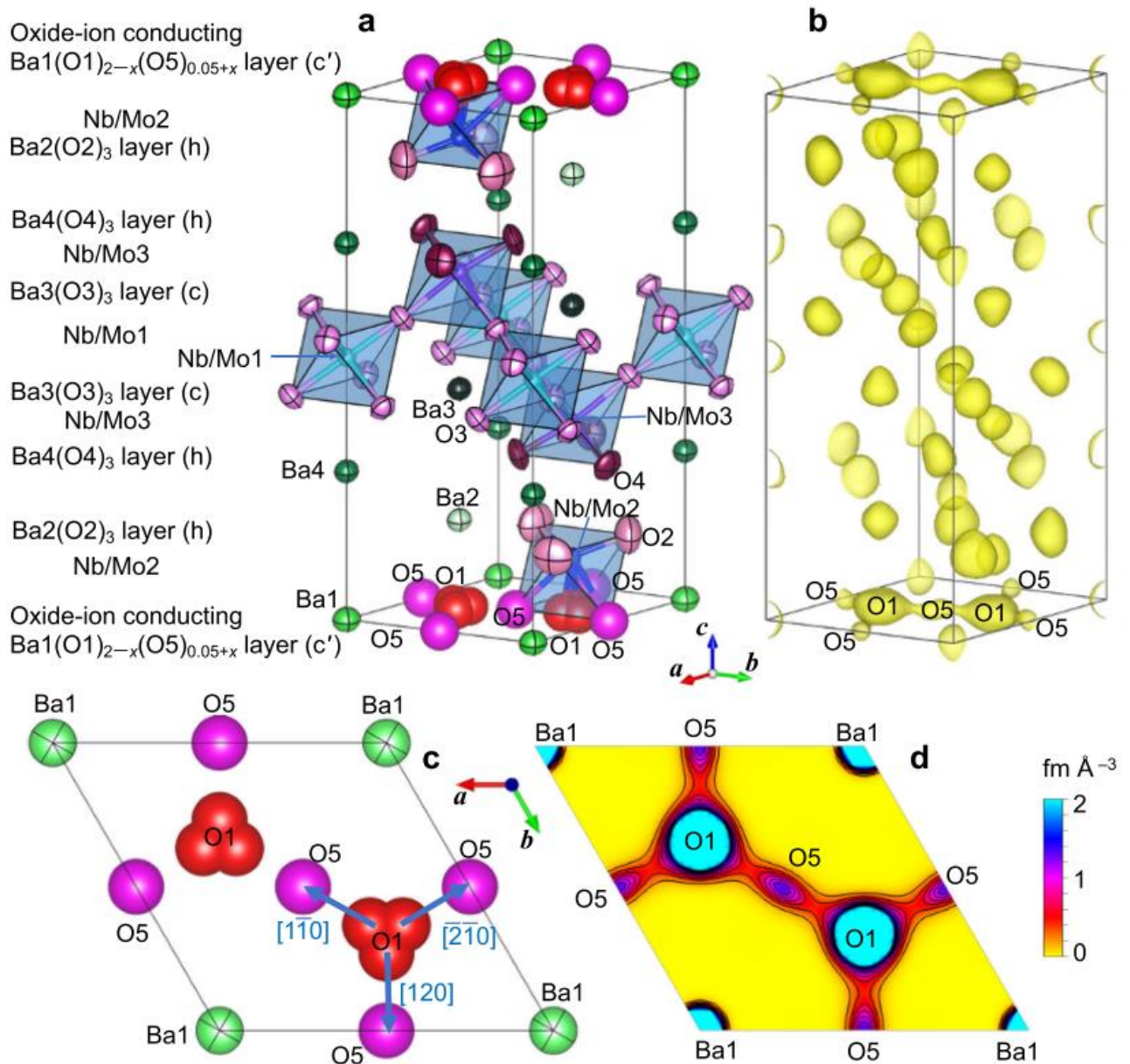


Figure 1.8. Experimental evidence of the interstitial oxygen O5 and the O1–O5 oxide-ion interstitialcy diffusion of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ at a high temperature of 800 °C. **a** Refined crystal structure and **b** corresponding yellow isosurface of maximum-entropy method neutron scattering length densities (MEM NSLDs) at $0.36 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ at 800 °C. Refined crystal structure (**c**) and corresponding MEM NSLD distribution (**d**) on the ab plane at $z = 0$ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ at 800 °C. In **d**, the contour lines from 0 to $2 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$ by the step of $0.2 \text{ fm } \text{\AA}^{-3}$. Thermal ellipsoids in panels (**a**) and (**c**) are drawn at the 90% probability level. Arrows in **c** denote the directions of oxide-ion O1-to-O5 migration.⁶⁴ Copyright© 2021 Authors.

1.10. 本研究の目的

本質的な酸素欠損層を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は高い酸化物イオン伝導度を示し、かつプロトン伝導度も示すため、デュアルイオン伝導体である。しかし、組成の最適化は行われておらず、イオン伝導の機構はほとんど未解明であった。

第二章では、まず、高い酸化物イオン伝導度のみを示す新材料を発見するため、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に行う元素置換を試みた。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb^{5+} の一部を Cr^{6+} による元素置換と電気的特性評価によって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ を発見した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ は母物質より酸化物イオン伝導度が向上し、プロトン伝導が抑制されていることを示した。さらに、 Cr^{6+} がどのサイトに存在しているかを調べるため、リートベルト解析の予備解析によって、Nb/Mo1 サイト、Nb/Mo2 サイト、Nb/Mo3 サイトそれぞれに配置した時の信頼度因子の値を比較した。また、MEM 解析によって酸化物イオンが準格子間機構で拡散していることを示した。

第三章では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb^{5+} の一部を Mo^{6+} による元素置換と電気的特性評価によって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料で最も高い酸化物イオン伝導度及びデュアルイオン伝導度を示す材料 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ を発見した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は還元雰囲気下でも安定性が高く、イオン伝導が支配的であることを示した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ が高い酸化物イオン伝導度を示す要因を、リートベルト解析と MEM 解析によって格子間

酸素量と酸化物イオンの拡散経路上の酸素の最小 NSLD を調べることにより明らかにした。さらに、AIMD シミュレーションによって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の動的かつ局所的構造の観点から酸化物イオンの動きを多面体の配位数に注目しながら機構を考察した。また、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ を水和させた組成 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ において、プロトンがどの層で高速拡散しやすいかを示した。また、リートベルト解析と MEM 解析によってシミュレーションの結果をサポートした。さらに、母物質 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ よりプロトンが拡散しやすいことを示した。

1.11. 参考文献

(1) ケミカル・ワンダータウン.

https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/chemical_wondertown/labo/page02.html (accessed 2023-12-06).

(2) Staffell, I.; Scamman, D.; Abad, A. V.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 463–491.

(3) Coduri, M.; Karlsson, M.; Malavasi, L. Structure-Property Correlation in Oxide-Ion and Proton Conductors for Clean Energy Applications: Recent Experimental and Computational Advancements. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 5082–5110.

(4) C. Tubandt, E. L. The Molecular Condition and Electrical Conductivity of Crystallized Salts. *Z. Phys. Chem.* **1914**, *87*, 513–542.

(5) Li, Y.; Song, S.; Kim, H.; Nomoto, K.; Kim, H.; Sun, X.; Hori, S.; Suzuki, K.; Matsui, N.; Hirayama, M.; Mizoguchi, T.; Saito, T.; Kamiyama, T.; Kanno, R. A Lithium Superionic Conductor for Millimeter-Thick Battery Electrode. *Science* **2023**, *381* (6653), 50–53.

(6) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. Doped LaGaO_3 Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (9), 3801–3803.

(7) S Fop, K. M. E. W. J. S. A. M. Hexagonal Perovskite Derivatives: A New Direction in the Design of Oxide Ion Conducting Materials. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2127–2137.

(8) Yaguchi, H.; Fujii, K.; Tsuchiya, Y.; Ogino, H.; Tsujimoto, Y.; Yashima, M. Ruddlesden-Popper Oxychlorides $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: First Examples of Oxide-Ion-Conducting Oxychlorides. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (1), 295–304.

(9) Matsui, M.; Fujii, K.; Shiraiwa, M.; Yashima, M. Ge-Containing Oxide-Ion Conductors with

- CaEu₂Ge₃O₁₀-Type Structure Discovered by the Bond-Valence Method and Experiments. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (31), 12327–12336.
- (10) Zhang, W.; Yashima, M. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Focusing on Dion–Jacobson Phases. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 134–152.
- (11) Yaguchi, H.; Morikawa, D.; Saito, T.; Tsuda, K.; Yashima, M.; Yaguchi, H.; Yashima, M.; Morikawa, D.; Saito, T.; Tsuda, K. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in Sillén Oxychlorides. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33*, 2214082.
- (12) Kreuer, K. D. Proton-Conducting Oxides. *Annu. Rev. Mater.* **2003**, *33* (1), 333–359.
- (13) Fop, S. Solid Oxide Proton Conductors beyond Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (35), 18836–18856.
- (14) Liu, J.; Chang, D.; Whitfield, P.; Janssen, Y.; Yu, X.; Zhou, Y.; Bai, J.; Ko, J.; Nam, K. W.; Wu, L.; Zhu, Y.; Feygenon, M.; Amatucci, G.; Van Der Ven, A.; Yang, X. Q.; Khalifah, P. Ionic Conduction in Cubic Na₃TiP₃O₉N, a Secondary Na-Ion Battery Cathode with Extremely Low Volume Change. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (10), 3295–3305.
- (15) Zhu, Z.; Chu, I. H.; Deng, Z.; Ong, S. P. Role of Na⁺ Interstitials and Dopants in Enhancing the Na⁺ Conductivity of the Cubic Na₃PS₄ Superionic Conductor. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (24), 8318–8325.
- (16) Balapanov, M. K.; Gafurov, I. G.; Mukhamed'yanov, U. K.; Yakshibaev, R. A.; Ishembetov, R. K. Ionic Conductivity and Chemical Diffusion in Superionic Li_xCu_{2-x}S (0 ≤ x ≤ 0.25). *phys. status solidi B* **2004**, *241* (1), 114–119.
- (17) Agrawal, R. C.; Gupta, R. K.; Kumar, R.; Kumar, A. Ionic Transport in the (AgI:AgCl) Mixed-System. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29* (14), 3673–3677.
- (18) Bobe, J. M.; Réau, J. M.; Senegas, J.; Poulain, M. F⁻ Ion Conductivity and Diffusion Properties in ZrF₄-Based Fluoride Glasses with Various NaF Concentrations (0 ≤ χ_{NaF} ≤ 0.45). *Solid State Ion.* **1995**, *82* (1–2), 39–52.
- (19) Jin, W.; Li, Z.; Wang, Z.; Fu, Y. Q. Mg Ion Dynamics in Anode Materials of Sn and Bi for Mg-Ion Batteries. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *182*, 167–172.
- (20) Zhan, Y.; Zhang, W.; Lei, B.; Liu, H.; Li, W. Recent Development of Mg Ion Solid Electrolyte. *Front. Chem.* **2020**, *8*, 524782.
- (21) Huang, K.; Feng, M.; Goodenough, J. B. Synthesis and Electrical Properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (2), 357–362.
- (22) Yashima, M.; Ishimura, D. Crystal Structure and Disorder of the Fast Oxide-Ion Conductor Cubic Bi₂O₃. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *378* (3–4), 395–399.
- (23) Kwon, O. H.; Choi, G. M. Electrical Conductivity of Thick Film YSZ. *Solid State Ion.* **2006**, *177* (35–36), 3057–3062.
- (24) Jung, D. W.; Duncan, K. L.; Wachsmann, E. D. Effect of Total Dopant Concentration and Dopant Ratio on Conductivity of (DyO_{1.5})_x-(WO₃)_y-(BiO_{1.5})_{1-x-y}. *Acta Mater* **2010**, *58* (2), 355–363.
- (25) Ishihara, T.; Kilner, J. A.; Honda, M.; Takita, Y. Oxygen Surface Exchange and Diffusion in the New Perovskite Oxide Ion Conductor LaGaO₃. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 2747–2748.

- (26) Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (10), 2565–2575.
- (27) Ishihara, T.; Furutani, H. Improved Oxide Ion Conductivity in La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ by Doping Co. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (8), 2081–2088.
- (28) Ali, R.; Yashima, M. Space Group and Crystal Structure of the Perovskite CaTiO₃ from 296 to 1720 K. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178* (9), 2867–2872.
- (29) Yashima, M.; Ali, R. Structural Phase Transition and Octahedral Tilting in the Calcium Titanate Perovskite CaTiO₃. *Solid State Ion.* **2009**, *180* (2–3), 120–126.
- (30) Zhang, W.; Fujii, K.; Ishiyama, T.; Kandabashi, H.; Yashima, M. Dion–Jacobson-Type Oxide-Ion Conductor CsLa₂Ti₂NbO_{10-δ} without Phase Transitions. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (47), 25085–25093.
- (31) Zhang, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Hagihala, M.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Oxide-Ion Conduction in the Dion–Jacobson Phase CsBi₂Ti₂NbO_{10-δ}. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1224.
- (32) Skinner, S.; Kilner, J. Oxygen Diffusion and Surface Exchange in La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ}. *Solid State Ion.* **2009**, *125* (1–4), 709–712.
- (33) Yashima, M.; Sirikanda, N.; Ishihara, T. Crystal Structure, Diffusion Path, and Oxygen Permeability of a Pr₂NiO₄-Based Mixed Conductor (Pr_{0.9}La_{0.1})₂(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+δ}. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 2385–2392.
- (34) Yashima, M.; Yamada, H.; Nuansaeng, S.; Ishihara, T. Role of Ga³⁺ and Cu²⁺ in the High Interstitial Oxide-Ion Diffusivity of Pr₂NiO₄ -Based Oxides: Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d¹⁰ Dopant and Jahn–Teller Effect. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4100–4113.
- (35) Nakayama, S.; Sakamoto, M. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor RE₁₀Si₆O₂₇ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18* (10), 1413–1418.
- (36) Ali, R.; Yashima, M.; Matsushita, Y.; Yoshioka, H.; Ohoyama, K.; Izumi, F. Diffusion Path of Oxide Ions in an Apatite-Type Ionic Conductor La_{9.69}(Si_{5.70}Mg_{0.30})O_{26.24}. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (16), 5203–5208.
- (37) Jones, A.; Slater, P. R.; Islam, M. S. Local Defect Structures and Ion Transport Mechanisms in the Oxygen-Excess Apatite La_{9.67}(SiO₄)₆O_{2.5}. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (15), 5055–5060.
- (38) Fujii, K.; Yashima, M.; Hibino, K.; Shiraiwa, M.; Fukuda, K.; Nakayama, S.; Ishizawa, N.; Hanashima, T.; Ohhara, T. High Oxide-Ion Conductivity in Si-Deficient La_{9.565}(Si_{5.826}□_{0.174})O₂₆Apatite without Interstitial Oxygens Due to the Overbonded Channel Oxygens. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (23), 10835–10846.
- (39) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (6), 498–504.
- (40) Li, M.-R.; Kuang, X.; Chong, S. Y.; Xu, Z.; Thomas, C. I.; Niu, H.; Claridge, J. B.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Order and Conductivity in La_{1.64}Ca_{0.36}Ga₃O_{7.32} Melilite. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (13), 2412–2416.
- (41) Xu, J.; Wang, J.; Rakhmatullin, A.; Ory, S.; Fernández-Carrión, A. J.; Yi, H.; Kuang, X.; Allix, M. Interstitial Oxide Ion Migration Mechanism in Aluminate Melilite La_{1+x}Ca_{1-x}Al₃O_{7+0.5x} Ceramics Synthesized

by Glass Crystallization. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (4), 2878–2888.

(42) Zhou, L.; Xu, J.; Allix, M.; Kuang, X. Development of Melilite-Type Oxide Ion Conductors. *Chem. Rec.* **2020**, *20* (10), 1117–1128.

(43) Goutenoire, F.; Isnard, O.; Retoux, R.; Lacorre, P. Crystal Structure of $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$, a New Fast Oxide-Ion Conductor. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (9), 2575–2580.

(44) Goutenoire, F.; Isnard, O.; Suard, E.; Bohnke, O.; Laligant, Y.; Retoux, R.; Lacorre, Ph. Structural and Transport Characteristics of the LAMOX Family of Fast Oxide-Ion Conductors, Based on Lanthanum Molybdenum Oxide $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (1), 119–124.

(45) Georges, S.; Skinner, S. J.; Lacorre, P.; Steil, M. C. Oxide Ion Diffusion in Optimised LAMOX Materials. *Dalton Trans.* **2004**, 7 (19), 3101–3105.

(46) Esaka, T.; Mina-ai, T.; Iwahara, H. Oxide Ion Conduction in the Solid Solution Based on the Scheelite-Type Oxide PbWO_4 . *Solid State Ion.* **1992**, *57* (3–4), 319–325.

(47) Esaka, T. Ionic Conduction in Substituted Scheelite-Type Oxides. *Solid State Ion* **2000**, *136–137*, 1–9.

(48) Packer, R. J.; Skinner, S. J.; Yaremchenko, A. A.; Tsipis, E. V.; Kharton, V. V.; Patrakeev, M. V.; Bakhteeva, Y. A. Lanthanum Substituted $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ Scheelites: Mixed Conductivity and Structure at Elevated Temperatures. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (34), 3503–3511.

(49) Toyoura, K.; Sakakibara, Y.; Yokoi, T.; Nakamura, A.; Matsunaga, K. Oxide-Ion Conduction via Interstitials in Scheelite-Type LaNbO_4 : A First-Principles Study. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (25), 12004–12011.

(50) Yang, X.; Fernández-Carrión, A. J.; Wang, J.; Porcher, F.; Fayon, F.; Allix, M.; Kuang, X. Cooperative Mechanisms of Oxygen Vacancy Stabilization and Migration in the Isolated Tetrahedral Anion Scheelite Structure. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4484.

(51) Yang, X.; Zeng, X.; Ming, X.; Yang, L.; Fernández-Carrión, A. J.; Deng, S.; He, L.; Kuang, X. Oxide-Ion Conductivity Optimization in BiVO_4 Scheelite by an Acceptor Doping Strategy. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (11), 2644–2658.

(52) Uno, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Torii, S.; Miao, P.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Experimental Visualization of Oxide-Ion Diffusion Paths in Pyrochlore-Type $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2018**, *126* (5), 341–345.

(53) Fujii, K.; Esaki, Y.; Omoto, K.; Yashima, M.; Hoshikawa, A.; Ishigaki, T.; Hester, J. R. New Perovskite-Related Structure Family of Oxide-Ion Conducting Materials NdBaInO_4 . *Chem. Mater.* **2014**, *26* (8), 2488–2491.

(54) Fujii, K.; Shiraiwa, M.; Esaki, Y.; Yashima, M.; Kim, S. J.; Lee, S. Improved Oxide-Ion Conductivity of NdBaInO_4 by Sr Doping. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (22), 11985–11990.

(55) Shiraiwa, M.; Fujii, K.; Esaki, Y.; Kim, S. J.; Lee, S.; Yashima, M. Crystal Structure and Oxide-Ion Conductivity of $\text{Ba}_{1+x}\text{Nd}_{1-x}\text{InO}_{4-x/2}$. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (13), 1392–1399.

(56) Kuang, X.; Bridges, C.; Allix, M.; Claridge, J. B.; Hughes, H.; Rosseinsky, M. J. Internal Barrier Layer Capacitance Effect in Hexagonal Perovskite $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (21), 5130–5136

(57) Kuang, X.; Allix, M.; Ibberson, R. M.; Claridge, J. B.; Niu, H.; Rosseinsky, M. J. Oxygen Vacancy Ordering Phenomena in the Mixed-Conducting Hexagonal Perovskite $\text{Ba}_7\text{Y}_2\text{Mn}_3\text{Ti}_2\text{O}_{20}$. *Chem. Mater.* **2007**, *19* (11), 2884–2893.

- (58) Fop, S.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C.; Connor, P. A.; Irvine, J. T. S.; Smith, R. I.; Wildman, E. J. Oxide Ion Conductivity in the Hexagonal Perovskite Derivative $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (51), 16764–16769.
- (59) Chambers, M. S.; McCombie, K. S.; Auckett, J. E.; McLaughlin, A. C.; Irvine, J. T. S.; Chater, P. A.; Evans, J. S. O.; Evans, I. R. Hexagonal Perovskite Related Oxide Ion Conductor $\text{Ba}_3\text{NbMoO}_{8.5}$: Phase Transition, Temperature Evolution of the Local Structure and Properties. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (44), 25503–25510.
- (60) Fop, S.; McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C. Hexagonal Perovskite Derivatives: A New Direction in the Design of Oxide Ion Conducting Materials. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (15), 2127–2137.
- (61) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Fujii, K.; Niwa, E.; Nishioka, S.; Hester, J. R.; Maeda, K. Direct Evidence for Two-Dimensional Oxide-Ion Diffusion in the Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (23), 13910–13916.
- (62) Gilane, A.; Fop, S.; Sher, F.; Smith, R. I.; McLaughlin, A. C. The Relationship between Oxide-Ion Conductivity and Cation Vacancy Order in the Hybrid Hexagonal Perovskite $\text{Ba}_3\text{VWO}_{8.5}$. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (32), 16506–16514.
- (63) Fop, S.; McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Skakle, J. M. S.; Irvine, J. T. S.; Connor, P. A.; Savaniu, C.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. High Oxide Ion and Proton Conductivity in a Disordered Hexagonal Perovskite. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (7), 752–757.
- (64) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Yasui, Y.; Zhou, Y.; Fujii, K.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Skinner, S. J. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -Based Hexagonal Perovskite Related Oxides. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 556.
- (65) Fop, S.; Dawson, J. A.; Fortes, A. D.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. Hydration and Ionic Conduction Mechanisms of Hexagonal Perovskite Derivatives. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (12), 4651–4660.
- (66) Murakami, T.; Shibata, T.; Yasui, Y.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions. *Small* **2021**, *18* (10), 2106785.
- (67) Nakayama, S. Characteristics of Electrolyte-Supported SOFC Single Cells Using Hexagonal Perovskite $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ Ceramics. *Results Mater.* **2022**, *16*, 100318.
- (68) Tansho, M.; Goto, A.; Ohki, S.; Mogami, Y.; Sakuda, Y.; Yasui, Y.; Murakami, T.; Fujii, K.; Iijima, T.; Yashima, M. Different Local Structures of Mo and Nb Polyhedra in the Oxide-Ion-Conducting Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ Revealed by ^{95}Mo and ^{93}Nb NMR Measurements. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13284–13290.
- (69) Suzuki, Y.; Murakami, T.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yasui, Y.; Yashima, M. Simultaneous Reduction of Proton Conductivity and Enhancement of Oxide-Ion Conductivity by Aliovalent Doping in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (19), 7537–7545.
- (70) Yasui, Y.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Oxide-Ion Occupational Disorder, Diffusion Path, and Conductivity in Hexagonal Perovskite Derivatives $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ and $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. *The*

Journal of Physical Chemistry C **2022**, *126* (5), 2383–2393.

- (71) Yasui, Y.; Tansho, M.; Fujii, K.; Sakuda, Y.; Goto, A.; Ohki, S.; Mogami, Y.; Iijima, T.; Kobayashi, S.; Kawaguchi, S.; Osaka, K.; Ikeda, K.; Otomo, T.; Yashima, M. Hidden Chemical Order in Disordered $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ Revealed by Resonant X-Ray Diffraction and Solid-State NMR. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2337.
- (72) Kikuchi, Y.; Yasui, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Improved Oxide Ion Conductivity of Hexagonal Perovskite-Related Oxides $\text{Ba}_3\text{W}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_{8.5+x/2}$. *Inorganics* **2023**, *11* (6), 238.
- (73) Li, M.; Pietrowski, M. J.; De Souza, R. A.; Zhang, H.; Reaney, I. M.; Cook, S. N.; Kilner, J. A.; Sinclair, D. C. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (1), 31–35.
- (74) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Lallgant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$. *Nature* **2000**, *404* (6780), 856–858.
- (75) López, C. A.; Pedregosa, J. C.; Lamas, D. G.; Alonso, J. A. The Strongly Defective Double Perovskite $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$: Crystal Structure in Relation to Ionic Conductivity. *J. Appl. Cryst.* **2014**, *47* (4), 1395–1401.
- (76) Goodenough, J. B.; Ruiz-Diaz, J. E.; Zhen, Y. S. Oxide-Ion Conduction in $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ and $\text{Ba}_3\text{In}_2\text{MO}_8$ (M = Ce, Hf, or Zr). *Solid State Ion.* **1990**, *44* (1–2), 21–31.
- (77) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Martín-Sedeño, M. C.; Bruque, S.; Núñez, P.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (3), 596–600.
- (78) Iwahara, H. Technological Challenges in the Application of Proton Conducting Ceramics. *Solid State Ion.* **1995**, *77* (C), 289–298.
- (79) Iwahara, H.; Asakura, Y.; Katahira, K.; Tanaka, M. Prospect of Hydrogen Technology Using Proton-Conducting Ceramics. *Solid State Ion.* **2004**, *168* (3–4), 299–310.
- (80) Zhou, Y.; Shiraiwa, M.; Nagao, M.; Fujii, K.; Tanaka, I.; Yashima, M.; Baque, L.; Basbus, J. F.; Mogni, L. V.; Skinner, S. J. Protonic Conduction in the BaNdInO_4 Structure Achieved by Acceptor Doping. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (6), 2139–2146.
- (81) Shiraiwa, M.; Kido, T.; Fujii, K.; Yashima, M. High-Temperature Proton Conductors Based on the (110) Layered Perovskite BaNdScO_4 . *J. Mater. Chem. A* **2021**, *6*, 4883–5230.
- (82) Amsif, M.; Marrero-López, D.; Magrasó, A.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Núñez, P. Synthesis and Characterisation of BaCeO_3 -Based Proton Conductors Obtained from Freeze-Dried Precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29* (1), 131–138.
- (83) Zhong, Z.; Li, Z.; Li, J.; Guo, X.; Hu, Q.; Feng, Y.; Sun, H. A Facile Method to Synthesize $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) Nanopowders for the Application on Highly Conductive Proton-Conducting Electrolytes. *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47* (94), 40054–40066.
- (84) Saito, K.; Yashima, M. High Proton Conductivity within the ‘Norby Gap’ by Stabilizing a Perovskite with Disordered Intrinsic Oxygen Vacancies. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 7466.
- (85) Brandt, A. D.; Antunes, I.; Frade, J. R.; Torre, J.; Kharton, V. V.; Fagg, D. P. Enhanced Low-Temperature Proton Conduction in $\text{Sr}_{0.02}\text{La}_{0.98}\text{NbO}_{4-\delta}$ by Scheelite Phase Retention. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 6673.
- (86) Huse, M.; Norby, T.; Haugrud, R. Proton Conductivity in Acceptor-Doped LaVO_4 . *J. Electrochem. Soc.*

2011, 158 (8), B857.

(87) Schober, T.; Friedrich, J.; Krug, F. Phase Transition in the Oxygen and Proton Conductor Ba₂In₂O₅ in Humid Atmospheres below 300 °C. *Solid State Ion.* **1997**, 99 (1–2), 9–13.

(88) Kendrick, E.; Kendrick, J.; Knight, K. S.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Cooperative Mechanisms of Fast-Ion Conduction in Gallium-Based Oxides with Tetrahedral Moieties. *Nat. Mater.* **2007**, 6 (11), 871–875.

(89) Yashima, M.; Kubo, N.; Omoto, K.; Fujimori, H.; Fujii, K.; Ohoyama, K. Diffusion Path and Conduction Mechanism of Protons in Hydroxyapatite. *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118 (10), 5180–5187.

(90) Ling, C. D.; Avdeev, M.; Kuttan, R.; Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Fialkova, S.; Sharma, N.; Macquart, R. B.; Hoelzel, M.; Gutmann, M. Structures, Phase Transitions, Hydration, and Ionic Conductivity of Ba₄Nb₂O₉. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (16), 3853–3864.

(91) Ling, C. D.; Avdeev, M.; Kharton, V. V.; Yaremchenko, A. A.; Macquart, R. B.; Hoelzel, M. Structures, Phase Transitions, Hydration, and Ionic Conductivity of Ba₄Ta₂O₉. *Chem. Mater.* **2010**, 22 (2), 532–540.

(92) Wind, J.; Mole, R. A.; Yu, D.; Avdeev, M.; Ling, C. D. Hydration Mechanisms and Proton Conduction in the Mixed Ionic-Electronic Conductors Ba₄Nb₂O₉ and Ba₄Ta₂O₉. *Chem. Mater.* **2018**, 30 (15), 4949–4958.

(93) Murakami, T.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Proton Conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (27), 11653–11657.

(94) Morikawa, R.; Murakami, T.; Fujii, K.; Avdeev, M.; Ikeda, Y.; Nambu, Y.; Yashima, M. High Proton Conduction in Ba₂LuAlO₅ with Highly Oxygen-Deficient Layers. *Commun. Mater.* **2023**, 4 (1), 42.

(95) Murakami, T.; Avdeev, M.; Morikawa, R.; Hester, J. R.; Yashima, M.; Murakami, T.; Avdeev, M.; Morikawa, R.; Yashima, M.; Hester, J. R. High Proton Conductivity in β-Ba₂ScAlO₅ Enabled by Octahedral and Intrinsically Oxygen-Deficient Layers. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 33 (7), 2206777.

(96) Yamazaki, Y.; Hernandez-Sanchez, R.; Haile, S. M. High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate. *Chem. Mater.* **2009**, 21 (13), 2755–2762.

(97) Cao, J.; Su, C.; Ji, Y.; Yang, G.; Shao, Z. Recent Advances and Perspectives of Fluorite and Perovskite-Based Dual-Ion Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *J. Energy Chem.* **2021**, 57, 406–427.

(98) Zhou, C.; Sunarso, J.; Song, Y.; Dai, J.; Zhang, J.; Gu, B.; Zhou, W.; Shao, Z. New Reduced-Temperature Ceramic Fuel Cells with Dual-Ion Conducting Electrolyte and Triple-Conducting Double Perovskite Cathode†. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 13265–13274.

(99) Yang, L.; Wang, S.; Blinn, K.; Liu, M.; Liu, Z.; Cheng, Z.; Liu, M. Enhanced Sulfur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}. *Science* **2009**, 326 (5949), 126–129.

(100) Choi, S.; Kucharczyk, C. J.; Liang, Y.; Zhang, X.; Takeuchi, I.; Ji, H. II; Haile, S. M. Exceptional Power Density and Stability at Intermediate Temperatures in Protonic Ceramic Fuel Cells. *Nat. Energy* **2018**, 3 (3), 202–210.

(101) Seong, A.; Kim, J.; Jeong, D.; Sengodan, S.; Liu, M.; Choi, S.; Kim, G. Electrokinetic Proton Transport in Triple (H⁺/O²⁻/e⁻) Conducting Oxides as a Key Descriptor for Highly Efficient Protonic Ceramic Fuel Cells. *Adv. Sci.* **2021**, 8 (11), 2004099.

(102) Fuller, C. A.; Blom, D. A.; Vogt, T.; Evans, I. R.; Evans, J. S. O. Oxide Ion and Proton Conductivity in

- a Family of Highly Oxygen-Deficient Perovskite Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (1), 615–624.
- (103) Li, S.; Schönberger, F.; Slater, P. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$: A Novel High Temperature Proton Conductor. *Chem. Commun.* **2003**, 21, 2694–2695.
- (104) Noirault, S.; Célérier, S.; Joubert, O.; Caldes, M. T.; Piffard, Y. Incorporation of Water and Fast Proton Conduction in the Inherently Oxygen-Deficient Compound $\text{La}_{26}\text{O}_{27}\square(\text{BO}_3)_8$. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (6), 867–870.
- (105) López-Vergara, A.; Porras-Vázquez, J. M.; Infantes-Molina, A.; Canales-Vázquez, J.; Cabeza, A.; Losilla, E. R.; Marrero-López, D. Effect of Preparation Conditions on the Polymorphism and Transport Properties of $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (16), 6966–6975.
- (106) Jacucci, G.; Rahman, A. Diffusion of F^- Ions in CaF_2 . *J Chem Phys* **1978**, *69* (9), 4117–4125.
- (107) Yashima, M.; Itoh, M.; Inaguma, Y.; Morii, Y. Crystal Structure and Diffusion Path in the Fast Lithium-Ion Conductor $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (10), 3491–3495.
- (108) Kendrick, E.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Atomic-Scale Mechanistic Features of Oxide Ion Conduction in Apatite-Type Germanates. *Chem. Commun.* **2008**, 6, 715–717.
- (109) Yashima, M. Crystal Structures, Structural Disorders and Diffusion Paths of Ionic Conductors from Diffraction Experiments. *Solid State Ion.* **2008**, *179* (21–26), 797–803.
- (110) Ali, R.; Yashima, M.; Matsushita, Y.; Yoshioka, H.; Izumi, F. Crystal Structure and Electron Density in the Apatite-Type Ionic Conductor $\text{La}_{9.71}(\text{Si}_{5.81}\text{Mg}_{0.18})\text{O}_{26.37}$. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (10), 2846–2851.
- (111) Chen, Y. C.; Yashima, M.; Ohta, T.; Ohoyama, K.; Yamamoto, S. Crystal Structure, Oxygen Deficiency, and Oxygen Diffusion Path of Perovskite-Type Lanthanum Cobaltites $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (8), 5246–5254.
- (112) Shimojo, F.; Aniya, M. Diffusion Mechanism of Ag Ions in Superionic Conductor Ag_2Se from Ab Initio Molecular-Dynamics Simulations. **2013**, *74* (4), 1224–1230.
- (113) Jalem, R.; Yamamoto, Y.; Shiiba, H.; Nakayama, M.; Munakata, H.; Kasuga, T.; Kanamura, K. Concerted Migration Mechanism in the Li Ion Dynamics of Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 425–430.
- (114) Chen, Y.-C.; Yashima, M.; Peñ A-Martínez, J.; Kilner, J. A. Experimental Visualization of the Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Layered Perovskite-Type Cobaltite $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. **2013**, *25* (13), 2638–2641.
- (115) Yashima, M. Invited Review: Some Recent Developments in the Atomic-Scale Characterization of Structural and Transport Properties of Ceria-Based Catalysts and Ionic Conductors. *Catal. Today* **2015**, *253*, 3–19.
- (116) Fujii, K.; Yashima, M. Discovery and Development of BaNdInO_4 —A Brief Review—. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2018**, *126* (10), 852–859.
- (117) Zhang, Z.; Zou, Z.; Kaup, K.; Xiao, R.; Shi, S.; Avdeev, M.; Hu, Y.; Wang, D.; He, B.; Li, H.; Huang, X.; Nazar, L. F.; Chen, L. Correlated Migration Invokes Higher Na^+ -Ion Conductivity in NaSICON-Type Solid Electrolytes. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9* (42).
- (118) Mukai, K.; Yashima, M.; Hibino, K.; Terai, T. Experimental Visualization of Interstitialcy Diffusion of Li Ion in $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (8), 5481–5489.

- (119) Gao, S.; Broux, T.; Fujii, S.; Tassel, C.; Yamamoto, K.; Xiao, Y.; Oikawa, I.; Takamura, H.; Ubukata, H.; Watanabe, Y.; Fujii, K.; Yashima, M.; Kuwabara, A.; Uchimoto, Y.; Kageyama, H. Hydride-Based Antiperovskites with Soft Anionic Sublattices as Fast Alkali Ionic Conductors. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 151.
- (120) Nazrul Islam, S. M. K.; Mayank, P.; Ouyang, Y.; Chen, J.; Sagotra, A. K.; Li, M.; Cortie, M. B.; Mole, R.; Cazorla, C.; Yu, D.; Wang, X.; Robinson, R. A.; Cortie, D. L. Copper Diffusion Rates and Hopping Pathways in Superionic Cu₂Se. *Acta Mater.* **2021**, *215*, 117026.
- (121) Fop, S.; Dawson, J. A.; Tawse, D. N.; Skellern, M. G.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C. Proton and Oxide Ion Conductivity in Palmierite Oxides. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8190–8197.
- (122) Famprakis, T.; Canepa, P.; Dawson, J. A.; Saiful Islam, M.; Masquelier, C. Fundamentals of Inorganic Solid-State Electrolytes for Batteries. *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 1278–1291.
- (123) Wei, H.; Hao, J.; Yang, J.; Lv, Y.; Shen, F.; Zhang, W.; Chen, J.; He, L.; Liu, L.; Kuang, X.; Xu, J. Thermally Induced Oxygen Vacancies and High Oxide Ion Conduction in K₂ZnV₂O₇ with a Melilite-Related Structure. *ACS Mater. Au.* **2023**, *3* (5), 492–500.
- (124) Yashima, M.; Enoki, M.; Wakita, T.; Ali, R.; Matsushita, Y.; Izumi, F.; Ishihara, T. Structural Disorder and Diffusional Pathway of Oxide Ions in a Doped Pr₂NiO₄-Based Mixed Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (9), 2762–2763.
- (125) Chroneos, A.; Parfitt, D.; Kilner, J. A.; Grimes, R. W. Anisotropic Oxygen Diffusion in Tetragonal La₂NiO_{4+δ}: Molecular Dynamics Calculations. *J. Mater. Chem.* **2009**, *20* (2), 266–270.
- (126) Li, J.; Pan, F.; Geng, S.; Lin, C.; Palatinus, L.; Allix, M.; Kuang, X.; Lin, J.; Sun, J. Modulated Structure Determination and Ion Transport Mechanism of Oxide-Ion Conductor CeNbO_{4+δ}. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4751.
- (127) Tilley, R. J. D. *Perovskites: Structure-Property Relationships*. (Wiley, Chichester, UK. **2016**).
- (128) Yang, X.; Fernández-Carrión, A. J.; Kuang, X. Oxide Ion-Conducting Materials Containing Tetrahedral Moieties: Structures and Conduction Mechanisms. *Chem. Rev.* **2023**.

第二章 Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の Cr⁶⁺ドーピングによる酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導度の抑制

2.1. 概要

六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系酸化物イオン伝導体は高い酸化物イオン及びプロトン伝導性を示し、固体酸化物燃料電池 (SOFCs) などの多くの電気化学デバイスへの応用の可能性があるため注目を集めている。本研究では、新材料 Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2} ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) を合成し、Ba₇Nb₄MoO₂₀ への Cr⁶⁺ドーピングによる酸化物イオン伝導性の向上とプロトン伝導性の抑制を同時に行った。Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} は、大気中では 508 °C で $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、904 °C で $1.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ という高い酸化物イオン伝導度を示し、湿潤空気下ではプロトン輸率が小さい。Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} は 304 °C で $1-2.2 \times 10^{-27} \text{ atm}$ 、604 °C で $1-1.5 \times 10^{-26} \text{ atm}$ の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 領域で広い電解質ドメインを示し、非常に高い化学的及び電氣的安定性を示す。構造解析により、Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} は 22 °C と 800 °C において六方ペロブスカイト関連酸化物であることが示された。Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} の精密化された結晶構造は、酸素欠損立方晶系 (c) の最密充填 Ba(O1)_{2-y}(O5)_z 層がある (y は O1 サイトの酸素空孔量、z は O5 サイトの格子間酸素量)。Cr について、結合原子価法に基づく価数 (BVS) は 6+ であり、Cr⁶⁺カチオンは c 層近くの結晶学的サイトに位置し、過剰酸素と高い伝導度をもたらし、プロトン伝導を抑制すると考えられる。最大エントロピー法 (MEM) 解析により、800 °C にお

いて酸化物イオンが準格子間機構で c'層の格子 O1 サイトと格子間 O5 サイトを二次元的に移動し、高い酸化物イオン伝導が可能になる。さまざまな六方ペロブスカイト関連酸化物への Cr⁶⁺ドーピングは、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に実現するための新しい戦略となると期待される。

2.2. 序論

酸化物イオン伝導体とプロトン伝導体は、センサー、触媒、SOFCs など、さまざまな用途に使用されている。¹⁻²⁹ 従来の SOFCs より優れた電解質を開発するには、より高い伝導度とより低いプロトン伝導性を示す酸化物イオン伝導体が必要である。最近、六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba₇Nb₄MoO₂₀ をベースとした酸化物イオン伝導体が高い酸化物イオン伝導性及びプロトン伝導性を示すため注目を集めている。

²²⁻²⁶ 六方ペロブスカイト関連化合物 $A_mM_nX_p$ の結晶構造は六方最密 AX₃ (h) 層及び/またはアニオン欠損六方最密 AX_{3-ε} (h) 層を持つ (A はより大きなカチオン、M はより小さなカチオン、X は陰イオン、m, n, p は正の数、ε はアニオン欠損量)。

Ba₇Nb₄MoO₂₀ とその関連材料の結晶構造は h 層、立方最密充填 (c) 層、酸素欠損立方晶最密充填 (c) 層の積層構造を持つ。²²⁻²⁶ 酸化物イオンとプロトンは Ba₇Nb₄MoO₂₀ とその関連材料の c'層内を移動するが、Ba₇Nb₄MoO₂₀ は酸化物イオンとプロトン伝導の両方を示すため、従来の SOFCs の性能を低下させる可能性がある。

²²⁻²⁶ よって、より優れた電解質として使用するには酸化物イオン伝導性の向上とプロトン伝導性の抑制を同時に行う必要がある。Ba₇Nb₄MoO₂₀ における Nb⁵⁺を Cr⁶⁺に

置換 (Cr^{6+} ドーピング) することで、c'層に過剰な O^{2-} アニオン、大量の格子間酸素、少数の酸素空孔が生成される。よって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ への Cr^{6+} ドーピングの結果としてより高い酸化物イオン伝導度とより低いプロトン伝導度が期待される。本研究の目的は(i) 新しい六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$)を合成し、(ii) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ の既存の相と格子パラメータを調べ、(iii) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ の輸送特性を調べ、(iv) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ ($x=0.2$ 、 δ は酸素欠損量)の結晶構造と中性子散乱長密度(NSLD)分布を解析することである。そして、六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ への Cr^{6+} ドーピングによる酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に証明した。

2.3. 研究手法

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) サンプルを固相反応法で合成した。化学量論比で BaCO_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 , Cr_2O_3 (純度>99.9%、高純度化学研究所) で混合した。メノウ乳鉢を用いてエタノールを加えた湿式の摩砕・混合と乾式の摩砕・混合を繰り返し合計1時間行い、脱炭酸のために 900°C で12時間仮焼した。仮焼した試料について、メノウ乳鉢を用いてエタノールを加えた湿式の摩砕・混合と乾式の摩砕・混合を繰り返し合計1時間行い、一軸方向から150 MPaの圧力をかけて円柱のペレットに成型し、 1100°C で24時間焼結した。焼結したペレットを粉砕機で砕き、メノウ乳鉢を用いてエタノールを加えた湿式の摩砕・混

合と乾式の摩砕・混合を繰り返し合計 1 時間行った。次に、ボールミルを行い (5 mm ϕ のジルコニアボールで 20 分混合→ 3 mm ϕ のジルコニアボールで 20 分混合→ 1 mm ϕ のジルコニアボールで 60 分混合、回転数：300 rpm、エタノール媒体)、一軸方向から加圧したペレットを静水圧で 150MPa の圧力を三次元方向から加えて成型し、1200 °C で 12 時間かけて焼結した。焼結したペレットの一部を粉碎後、摩砕・混合を行って粉末にし、XRD 測定と XPS 測定に用いた。

室温における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) サンプルの相を実験室の粉末回折計 BRUKER D8 Advance (ブラッグブレンターノ光学系、線源 $\text{Cu K}\alpha$ 、一次元半導体検出器、40 kV、40 mA) を用いて調べた。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) の格子定数は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ に内部標準試料の Si を混ぜて混合し、RIETAN-FP³⁰ を用いてルベール解析によって求めた。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ の XPS スペクトルは JPS 9010 (JEOL Ltd.) を使って測定した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の熱重量測定は、Bruker-AXS 2020SA を用いて乾燥空気ガスを 100 mL min^{-1} で流しつつ、室温から 904 °C の温度範囲で行った (2 サイクル、加熱・冷却速度は $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$)。

1200 °C で 12 時間焼結させたサンプル $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ (密度は全て理論値の 95%以上) を用いて直流による電気伝導度 σ を測定するために、白金ペーストと白金線を焼結体に付けて、1000 °C で 1 時間加熱して白金ペーストに含まれる有機物成分を取り除いた。大気中における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25,$

0.35, 0.5) の σ の温度依存性を、直流四端子法によって加熱中で測定した。Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2- δ} ($x = 0.2$) の σ は、乾燥空気ガスと湿潤空気ガス（流量は 100 mL min⁻¹、水蒸気分圧 $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm）中でも測定した。また、Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1- δ} の σ を異なる酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ において、304 °C と 604 °C で測定した。 $P(\text{O}_2)$ は酸素センサーを用いて混合した酸素ガス、窒素ガス、5%水素ガス（窒素ガス中）を装置の出口で調べた。

1100 °C で焼結させた Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} のペレットを Echidna (ANSTO)³¹ で 22 °C と 800 °C で中性子回折測定を行った（波長は $\lambda = 1.622796(15)$ Å、測定における 2θ の間隔は 0.125°）。中性子回折データを用いて、RIETAN-FP³⁰ で構造解析を行った。NSLD 分布は Dysnomia プログラム³² を用いて MEM 解析によって調べた。単位格子は 60×60×168 個のピクセルに分けた。BVE による経路は *softBV*^{33,34} を用いて計算した（空間分解能は約 0.1 Å）。結晶構造、NSLD 分布、BVE による経路は *VESTA 3* プログラム³⁵ を用いて描いた。

2.4. 結果・考察

Figure 2.1(a) は室温で測定された Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2} ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) の XRD パターンを示す。Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2} ($x = 0, 0.05$) サンプルの主相は 7H ポリタイプの六方相（晶系：三方晶系、空間群： $P\bar{3}m1$ ）^{22,23,26,36} であり、不純物として少しの Ba₅Nb₄O₁₅ が含まれる。Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2} ($x = 0.1, 0.15$) サンプルは 7H ポリタイプの六方相の単相である。Ba₇Nb_{4-x}Cr_xMoO_{20+x/2} ($x = 0.2, 0.25$)

サンプルの主相は 7H ポリタイプの六方相 (晶系:三方晶系、空間群: $P\bar{3}m1$) であり、不純物として少しの BaMoO_4 が含まれる。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) サンプルの主相は 7H ポリタイプの六方相 (晶系:三方晶系、空間群: $P\bar{3}m1$) であり、不純物として少しの $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ が含まれる。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ の格子体積は Cr 量 x が増加に伴い、 $x = 0.38$ 付近の固溶限まで単調に減少し、固溶体の形成を示す (Figure 2.1(b)、Table 2.1)。格子体積の減少は主に Nb^{5+} (4 配位で 0.48 \AA)³⁷ と比較して Cr^{6+} (4 配位で 0.26 \AA)³⁷ のイオン半径が小さいことに起因する。 x の値が 0.4 より大きい場合、格子体積はほぼ一定のまま、不純物相の XRD のピーク強度は x と共に増加する。

Figure 2.2(a) は大気中で測定された $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) サンプルの電気伝導度 σ のアレニウスプロットを示す。 $400\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ の一定温度において、Cr がドーピングされたサンプル ($0.05 \leq x \leq 0.5$) の σ の値は母物質 ($x=0$) の値よりも高く (Figure 2.3)、これは、 Cr^{6+} ドーピングによって伝導度が向上したことを示す。 $400\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$ の一定温度において、組成 $x=0.2$ は、全組成 ($0 \leq x \leq 0.5$) の σ の値の中で最も高い値を示す。よって、この組成 $x=0.2$ に焦点を当てる。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の σ は $508 \text{ }^\circ\text{C}$ で $1.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であり、 $508 \text{ }^\circ\text{C}$ で $1.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ である。 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ における組成 $x=0.2$ の σ は組成 $x=0$ の 3.7 倍である。より高い伝導度は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20-\delta}$ の過剰酸素 0.0 よりも $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ ($x=0.2$) の過剰酸素 0.1 の量が多いことに起因する。

Figure 2.2(b) は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の 304°C と 604°C における σ の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性を示す。 σ は 304°C で $1\text{--}2.2\times 10^{-27}$ atm、 604°C で $1\text{--}1.5\times 10^{-26}$ atm の $P(\text{O}_2)$ 領域では $P(\text{O}_2)$ にほとんど依存せず、広い電解質ドメイン、非常に高い $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の化学的及び電氣的安定性を示す。異なる $P(\text{O}_2)$ での σ の測定前後の $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ の XRD パターンは互いに似ており、この材料の高い化学的安定性を示す (Figure 2.4)。湿潤空気下における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の電気伝導度 σ_{wet} は、乾燥空気下の電気伝導度 σ_{dry} にほぼ等しく (Figure 2.5)、プロトン伝導が少ないことを示唆している。湿潤空気下でのプロトン輸率 t_{H^+} を式 $t_{\text{H}^+} = (\sigma_{\text{wet}} - \sigma_{\text{dry}}) / \sigma_{\text{wet}}$ によって計算した。組成 $x=0.2$ の t_{H^+} は $0.007\text{--}0.10$ であり、 $x=0$ ($0.33 \leq t_{\text{H}^+} \leq 0.7425$)²² 及び $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15-\delta}$ ($0.2 \leq t_{\text{H}^+} \leq 0.522$)²⁶ よりもはるかに低く、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ ($0.03 \leq t_{\text{H}^+} \leq 0.1126$)²³ と同じくらい低い値である。湿潤空気下での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の t_{H^+} が低い理由は、過剰酸素量が多く、酸素欠損量が少ないことに起因する。これらの結果は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の主な伝導種は酸化物イオンであり、プロトン伝導は $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ への Cr^{6+} ドーピングによって抑制されることを示す。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の高い酸化物イオン伝導率の原因を議論するために、 22°C と 800°C で測定された中性子粉末回折データによって、 $P\bar{3}m1$ 7H ポリタイプでリートベルト精密化を行った (Figures 2.6, 2.7(a)、Tables 2.2, 2.3)。予備解析では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の Cr の位置の優先性を 22°C と 800°C で調べた。Cr カチオン

が M2 サイトに配置された構造モデルの信頼度因子 (22 °C では $R_{wp} = 6.21\%$ 、800 °C では $R_{wp} = 6.27\%$) は、M1 サイト (22 °C では $R_{wp} = 6.46\%$ 、800 °C では $R_{wp} = 6.37\%$) 及び M3 サイト (22 °C では $R_{wp} = 6.35\%$ 、800 °C では $R_{wp} = 6.31\%$) に配置された構造モデルよりも低いことが分かった。よって、Cr ドーパントは酸化物イオンが伝導性する c'層に近い M2 サイトに優先的に配置される。これは、八面体と比較して $M2O_4$ 四面体 (3.704 \AA^3) 及び $M2O_6$ 八面体 (10.645 \AA^3) の体積が小さいことに起因する。22 °C で精密化された構造に対して計算された BVS は、平均酸化数 (Table 2.2) と一致しており、精密化された結晶構造は正当である。22 °C での Cr の BVS は 5.9 であると推定されていることを踏まえると、これは Cr の酸化数が 22 °C で +6 であることを強く示唆している。組成 $x=0.2$ の XPS スペクトルは Ba、Mo、Nb が室温でそれぞれ +2、+6、+5 の酸化状態であることを示す (Figure 2.8)。よって、サンプル $x=0.2$ の化学式は室温で $(Ba^{2+})_7(Nb^{5+})_{3.8}(Cr^{6+})_{0.2}(Mo^{6+})(O^{2-})_{20.1}$ となり、 $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20}$ には過剰酸素 $O_{0.1}$ が存在する。800 °C での $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1-\delta}$ の酸素含有量 $20.1-\delta$ は、熱重量分析 (Figure 2.9) を使用して 20.005 であると決定されたため、線形制約 $6g(O; O1) + 3g(O; O5) = 2.005$ は 800 °C での $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1-\delta}$ のリートベルト解析に使用された (Table 2.3)。Figure 2.7(b) は、 $(Nb/Mo1)O_6$ 及び $(Nb/Mo3)O_6$ 八面体、 $(Nb/Mo/Cr2)O_{4-y+z}$ 多面体、Ba カチオンで構成された $Ba_7Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1-\delta}$ の 800 °C での精密化された結晶構造を示す。この構造には、六方 (h) 及び立方 (c) の最密充填 BaO_3 層と、酸素欠損立方晶系 (c) の最密充填 $Ba(O1)_{2-y}(O5)_z$ 層がある (y は O1

サイトの酸素空孔量、 z は O5 サイトの格子間酸素量)。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の酸化物イオン拡散経路を 800°C で測定された中性子回折データを用いた MEM 解析によって計算された NSLD 分布によって実験的に調べた。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ は、格子四面体 O1 サイトと格子間八面体 O5 サイトの間に繋がった NSLD を示しており (Figure 2.10(a))、これは酸化物イオン O1-O5 の拡散経路を示す。MEM NSLD 分布は酸化物イオンが二次元的に移動することを示しており、これは BVE 経路によって裏付けられている (Figure 2.10(b))。同様の酸化物イオンの拡散経路が $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ 、²³ $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ 、²⁹ $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ ³⁸ の MEM NSLD 分布でも見られ、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 、²⁴ $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ 、²⁶ $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5-\delta}$ 、²⁹ $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$ ³⁸ の BVE 計算による経路でも示唆されている。よって、 c' 層内の四面体酸素-八面体酸素による酸化物イオンの拡散は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 及び $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ をベースとした酸化物イオン伝導体共通の特徴である。格子間 O5 原子と O1-O5 の拡散経路の存在は高い酸化物イオン伝導性の構造的由来であり、O1-O5 原子間距離 ($1.426(3)\text{Å}$) は短く、酸化物イオンは格子間 O5 サイトと格子 O1 サイトの両方を通過するため、酸化物イオンは準格子間機構を介して移動する。

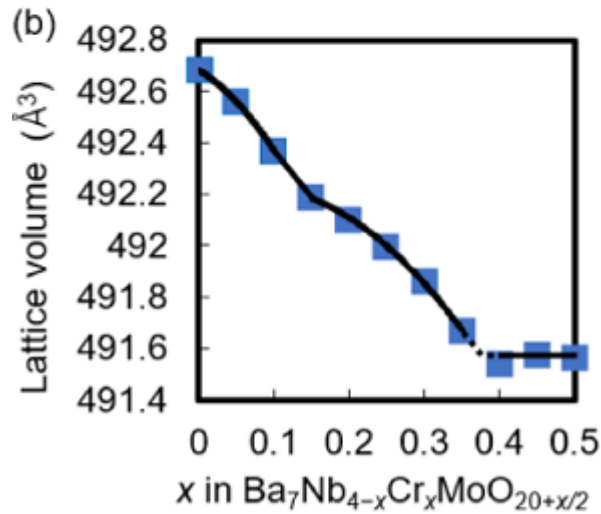
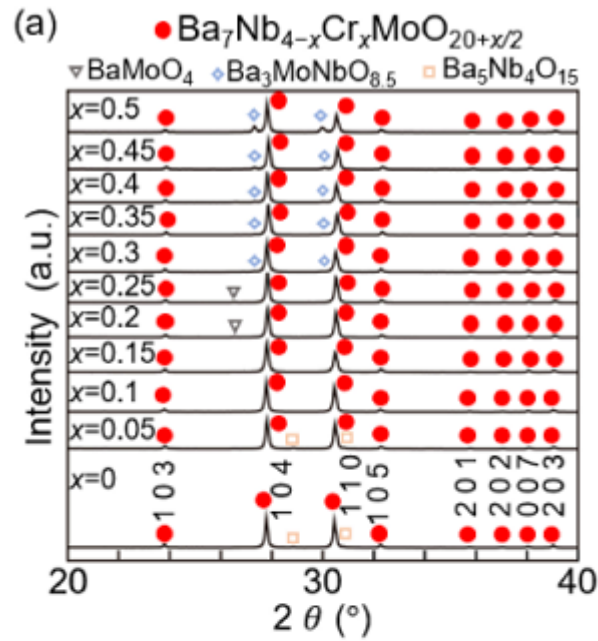


Figure 2.1. (a) XRD patterns of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$). Closed red circles, open black inverted triangles, open blue rhombuses, and open orange squares denote peak positions of trigonal $P\bar{3}m1$ 7H polytype $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$, BaMoO_4 , $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$, and $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, respectively. (b) Variation of the lattice volume of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) with x at RT. Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

Table 2.1. Lattice parameters and lattice volumes of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) versus Cr content x at RT. The number in the parenthesis is the estimated standard deviation of the last digit.

Composition x	Lattice parameters (Å)		Lattice volume (Å ³)
	a	c	
0.00	5.8659(3)	16.5334(5)	492.68(6)
0.05	5.8641(3)	16.5394(4)	492.56(6)
0.10	5.8640(3)	16.5339(6)	492.37(9)
0.15	5.8622(5)	16.5376(5)	492.19(8)
0.20	5.8610(5)	16.5420(5)	492.10(8)
0.25	5.8598(4)	16.5250(4)	492.00(7)
0.30	5.8594(7)	16.5325(7)	491.86(11)
0.35	5.8572(5)	16.5489(4)	491.67(8)
0.40	5.8573(6)	16.5441(5)	491.54(10)
0.45	5.8587(8)	16.5371(7)	491.57(14)
0.50	5.8574(12)	16.5443(9)	491.57(21)

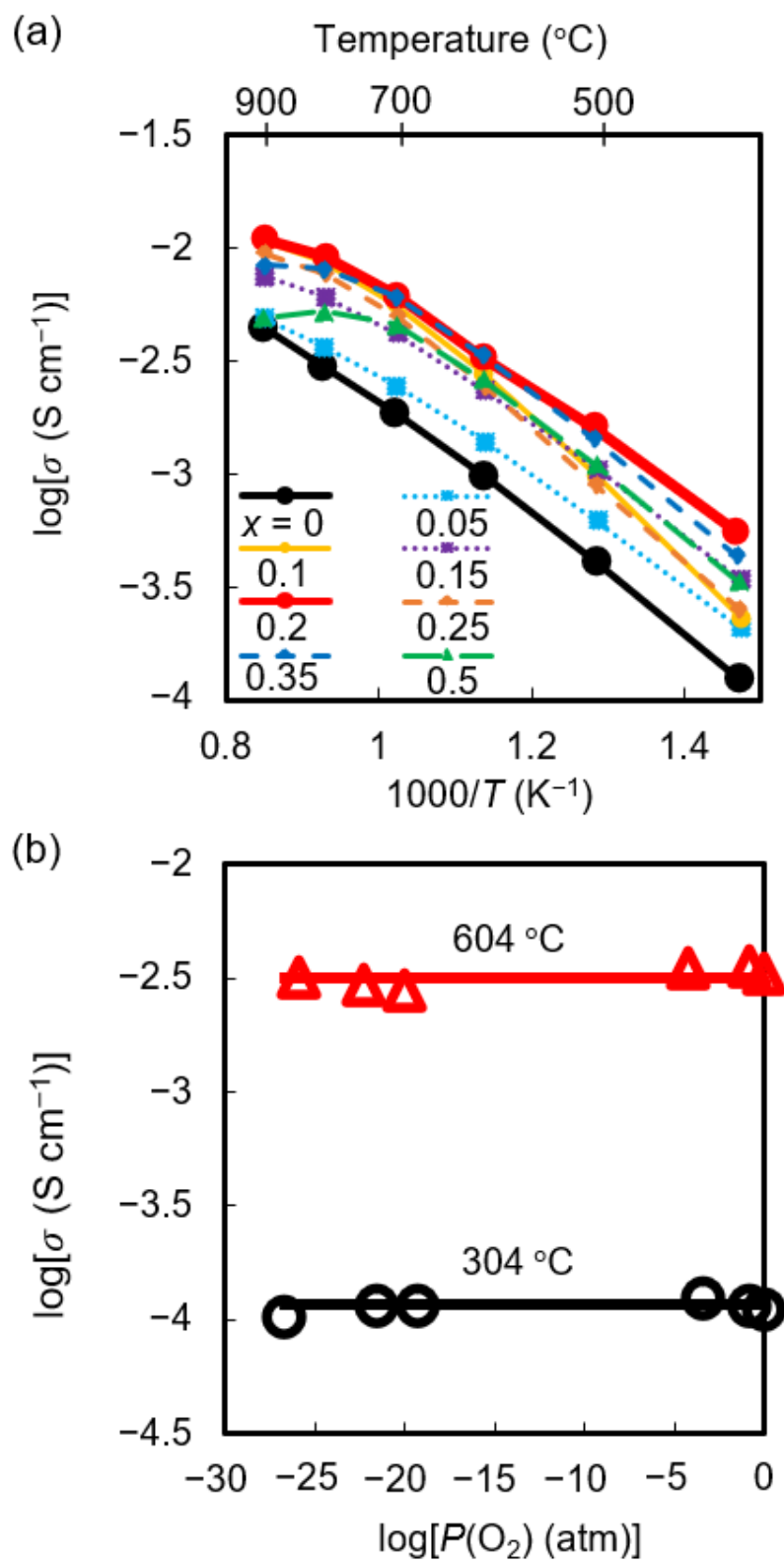


Figure 2.2. (a) Arrhenius plots of the electrical conductivities σ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) in static air from 300 to 900 $^{\circ}\text{C}$. (b) Oxygen partial pressure $P(\text{O}_2)$ dependencies of the σ for $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ at 304 and 604 $^{\circ}\text{C}$. Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

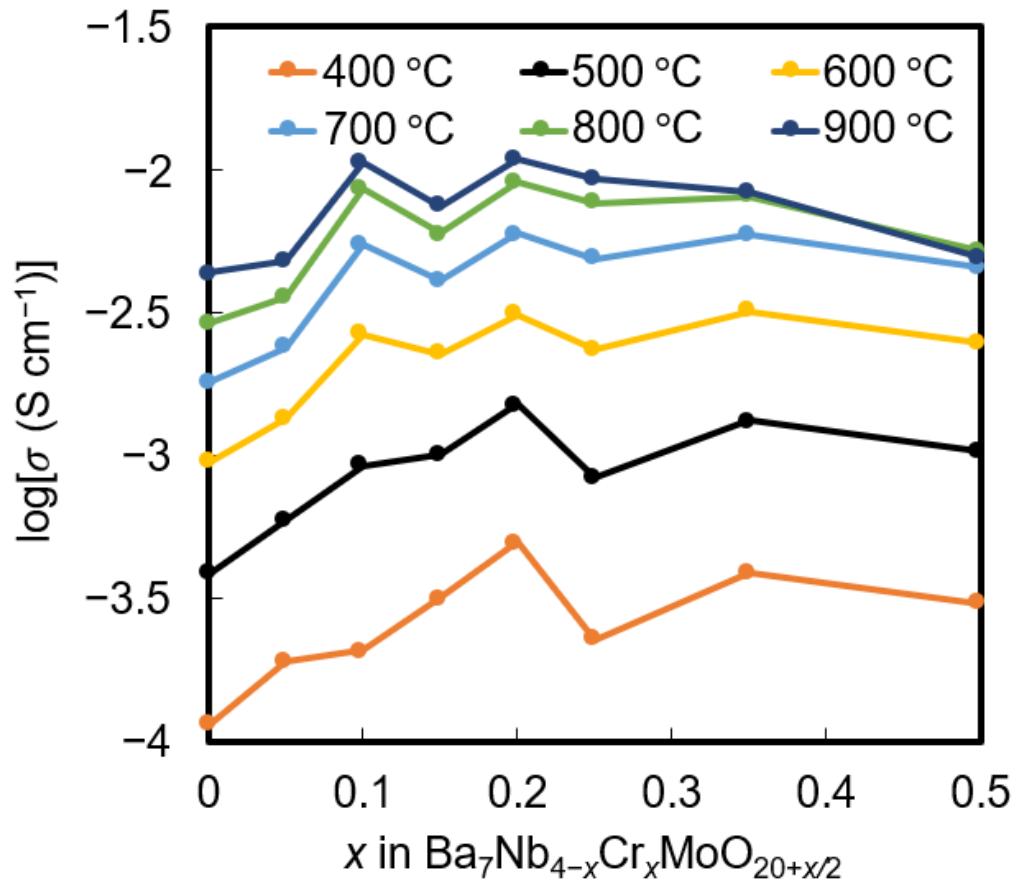


Figure 2.3. Cr content x dependence of electrical conductivities σ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2-\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) in static air at constant temperatures from 300 to 900 °C. Electrical conductivity was calculated by interpolating the data in Figure 2.2(a). Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

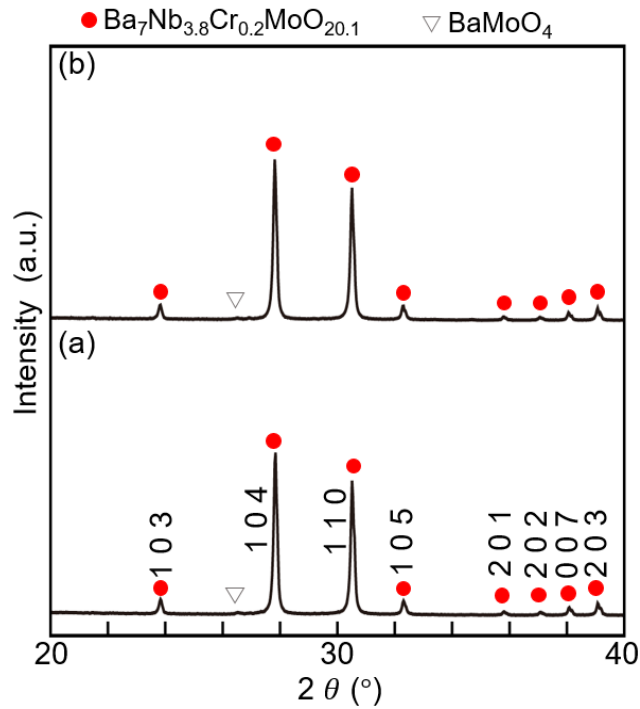


Figure 2.4. XRD patterns of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ (a) before and (b) after the measurements of electrical conductivities at different oxygen partial pressure under the mixture of dry air, O_2 , N_2 , and/or 5% H_2 in N_2 flow (Figure 2.2(b)). Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

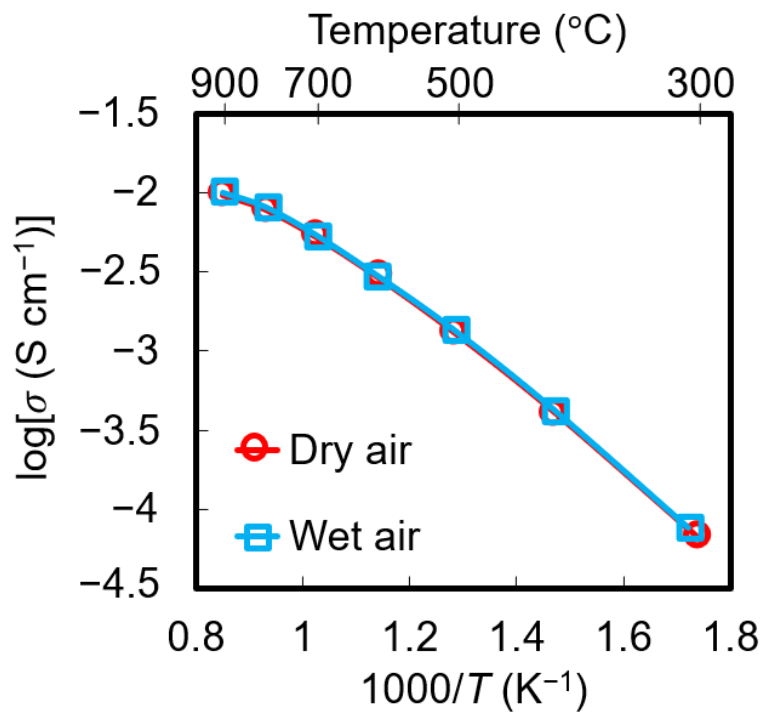


Figure 2.5. Arrhenius plots of the electrical conductivities of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ in wet air (vapor partial pressure, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm; blue line and squares) and in dry air (red line and circles). Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

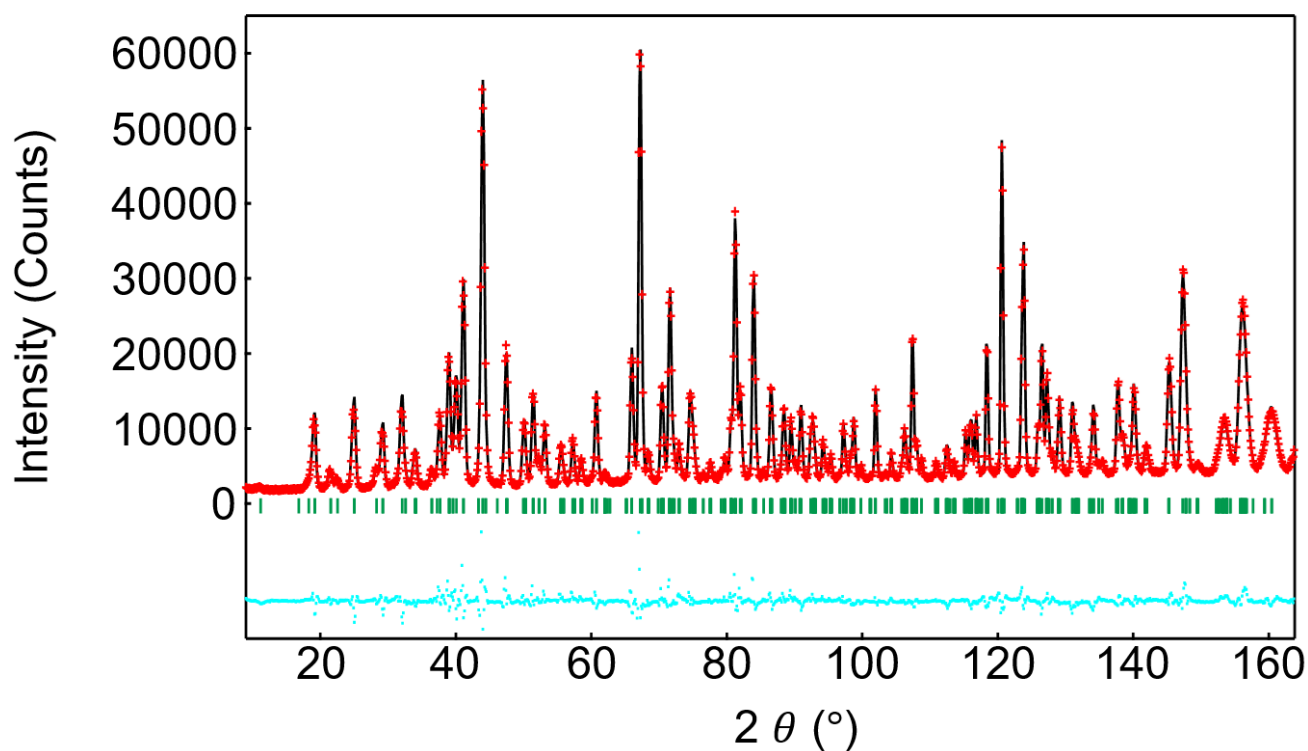


Figure 2.6. Rietveld pattern of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ of neutron-diffraction data at 22 °C. The observed intensities, calculated intensities and difference pattern are shown by red marks, black line and light blue line, respectively. Green tick marks stand for calculated Bragg peak positions. Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

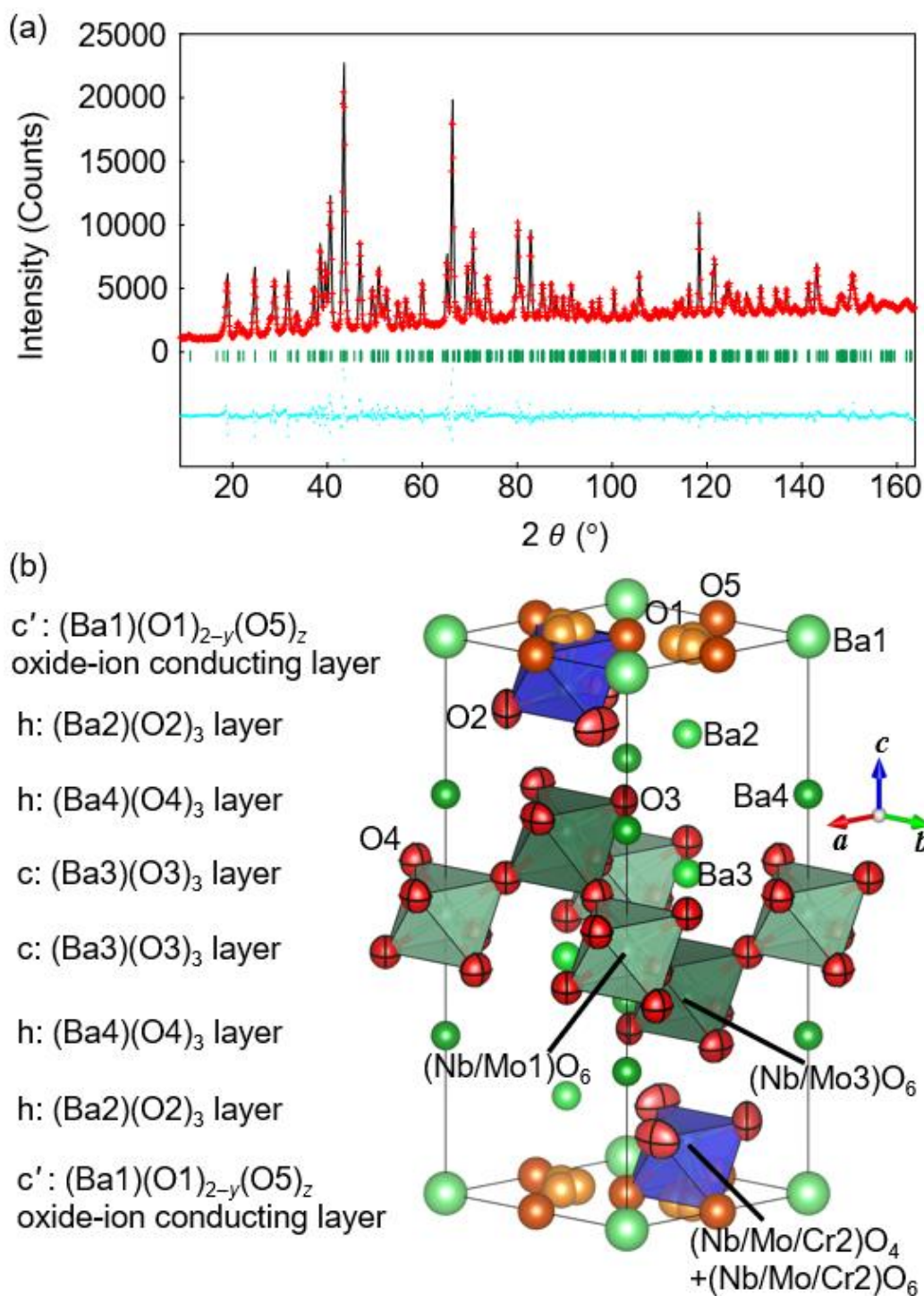


Figure 2.7. Structure analysis of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ at 800 °C. (a) Rietveld pattern of neutron-diffraction data measured *in situ* at 800 °C. Red crosses, black lines, green bars, and light blue dots represent observed intensities, calculated intensities, peak positions, and difference plots, respectively. (b) Refined crystal structure of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$. Thermal ellipsoids are drawn at the 90% probability level. Here, $(\text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)\text{O}_4+(\text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)\text{O}_6$ denotes the hybrid of $3g(\text{O}; \text{O}1)\cdot(\text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)\text{O}_4$ tetrahedron and $g(\text{O}; \text{O}5)\cdot(\text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)\text{O}_6$ octahedron ($= (\text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)\text{O}_{4-y+z}$). Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

Table 2.2. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1} at 22 °C.^a

Site <i>s</i> Atom label	Atom <i>X</i>	Wyckoff Position	$g(X; s)^b$	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)^c$	BVS (vu) ^d
Ba1	Ba	1 <i>a</i>	1	0	0	0	0.016(2)	2.03
Ba2	Ba	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.8249(4)	0.0072(7)	2.26
Ba3	Ba	2 <i>d</i>	1	1	2/3	0.5742(4)	0.0072(7)	2.38
Ba4	Ba	2 <i>c</i>	1	0	0	0.2806(4)	0.0072(7)	1.92
<i>M1</i> : Nb/Mo1	Nb _{0.792} Mo _{0.208}	1 <i>b</i>	1	0	0	1/2	0.0059 (5)	4.53
<i>M2</i> : Nb/Mo/Cr2	Nb _{0.713} Mo _{0.188} Cr _{0.100}	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.0956(3)	0.0059(5)	5.77
<i>M3</i> : Nb/Mo3	Nb _{0.792} Mo _{0.208}	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.3498(3)	0.0059(5)	4.69
O1	O	6 <i>d</i>	0.332(5)	0.3555(17)	0.711(3)	-0.0118(5)	0.022(4)	1.86
O2	O	6 <i>i</i>	1	0.1678(6)	-0.1678(6)	0.13086(18)	0.0144(8)	2.10
O3	O	6 <i>i</i>	1	0.1643(6)	-0.1643(6)	0.4319(2)	0.087(7)	1.91
O4	O	6 <i>i</i>	1	0.4951(4)	-0.4951(4)	0.29482(17)	0.082(7)	2.07
O5	O	3 <i>e</i>	0.035(10)	1/2	0	0	0.022(4)	1.08

^a Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.85783(17)$ Å, $c = 16.5388(4)$ Å. Number of formula per unit cell: $Z = 1$. ^b $g(X; s)$: Occupancy factor of *X* atom at the *s* site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba}1) = g(\text{Ba}; \text{Ba}2) = g(\text{Ba}; \text{Ba}3) = g(\text{Ba}; \text{Ba}4) = g(\text{Nb}_{0.7917}\text{Mo}_{0.2083}; \text{Mo}/\text{Nb}1) = g(\text{Nb}_{0.7125}\text{Mo}_{0.1875}\text{Cr}_{0.1000}; \text{Mo}/\text{Nb}/\text{Cr}2) = g(\text{Nb}_{0.7917}\text{Mo}_{0.2083}; \text{Mo}/\text{Nb}3) = g(\text{O}; \text{O}2) = g(\text{O}; \text{O}3) = g(\text{O}; \text{O}4) = 1$; $6g(\text{O}; \text{O}1) + 3g(\text{O}; \text{O}5) = 2.1$. ^c $U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of *X* atom at the *Xn* site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba}2) = U_{\text{iso}}(\text{Ba}3) = U_{\text{iso}}(\text{Ba}4)$, $U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb}1) = U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb}2) = U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb}3)$, $U_{\text{iso}}(\text{O}1) = U_{\text{iso}}(\text{O}5)$. Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 6.21\%$, $R_{\text{p}} = 4.85\%$, $R_{\text{B}} = 1.76\%$, $R_{\text{F}} = 0.76\%$. ^dBVS: bond valence sum. The BVS value for each *Mi* site ($i = 1, 2$ and 3), $\text{BVS}(Mi)$ is the average value of BVSs of Nb, Mo and Cr cations, which was calculated using the following equation. $\text{BVS}(Mi) = \text{BVS}(\text{Nb}; Mi) \times g(\text{Nb}; Mi) + \text{BVS}(\text{Mo}; Mi) \times g(\text{Mo}; Mi) + \text{BVS}(\text{Cr}; Mi) \times g(\text{Cr}; Mi)$. ($i = 1, 2, 3$) eq. (1). Here, $\text{BVS}(X; Mi)$ and $g(X; Mi)$ denote the BVS of *X* atom at the *Mi* site and occupancy factor of *X* atom at the *Mi* site, respectively. The $\text{BVS}(X; Mi)$ was calculated as follows. $\text{BVS}(X; Mi) = \sum_k g(\text{O}_k) \{ \exp([R(X; \text{O}) - d(X-\text{O}_k)]/b(X; \text{O})) \}$ eq. (2), where the O_k is the k^{th} oxygen site in the $Mi(\text{O}_k)_n$ polyhedron ($n = 6$ for $i = 1$ and 3 , $n = 9$ for $i = 2$), $g(\text{O}_k)$ is the occupancy factor of oxygen atom for the k^{th} oxygen site, $d(X-\text{O}_k)$ is the distance between the central cation *X* and k^{th} oxygen site, $R(X; \text{O})$ is the bond-valence parameter of cation *X* for oxygen atom, and $b(X; \text{O})$ is the empirical parameter of cation *X* for oxygen atom. We used the $R(X; \text{O})$ and $b(X; \text{O})$ values after Gagné and Hawthorne.³⁹ Since the peaks of impurity BaMoO₄ were not detected in the neutron diffraction pattern, Rietveld analysis was performed by the single phase.

Table 2.3. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ at 800 °C.

Site <i>s</i> Atom label	Atom <i>X</i>	Wyckoff Position	<i>g(X; s)</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{iso} or U_{eq} (Å ²)	U_{11} (Å ²)	U_{22} (Å ²)	U_{33} (Å ²)	U_{12} (Å ²)	U_{13} (Å ²)	U_{23} (Å ²)	BVS (vu)
Ba1	Ba	1a	1	0	0	0	0.062(9)							1.90
Ba2	Ba	2d	1	1/3	2/3	0.8248(7)	0.0279(15)							2.01
Ba3	Ba	2d	1	1	2/3	0.5745(9)	0.0279(15)							2.24
Ba4	Ba	2c	1	0	0	0.2832(8)	0.0279(15)							1.73
<i>M1</i> : Nb/Mo1	Nb _{0.792} Mo _{0.208}	1b	1	0	0	1/2	0.0210(9)							4.28
<i>M2</i> : Nb/Mo/Cr2	Nb _{0.713} Mo _{0.188} Cr _{0.100}	2d	1	1/3	2/3	0.0939(6)	0.0210(9)							5.49
<i>M3</i> : Nb/Mo3	Nb _{0.792} Mo _{0.208}	2d	1	1/3	2/3	0.3499(6)	0.0210(9)							4.67
O1	O	6d	0.317(7)	0.363(3)	0.725(5)	-0.0121(9)	0.044(8)							1.79
O2	O	6i	1	0.1689(14)	-0.1689(14)	0.1300(5)	0.051(5)	0.064(5)	0.064(5)	0.049(5)	0.051(7)	0	0	1.98
O3	O	6i	1	0.1659(12)	-0.1659(12)	0.4335(5)	0.033(3)	0.033(3)	0.033(3)	0.037(4)	0.019(4)	0	0	1.79
O4	O	6i	1	0.4925(10)	-0.4925(10)	0.2957(4)	0.033(4)	0.038(4)	0.038(4)	0.035(4)	0.028(4)	0	0	1.98
O5	O	3e	0.034(15)	1/2	0	0	0.044(8)							1.07

Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.92266(17)$ Å, $c = 16.7055(6)$ Å. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of *X* atom at the *s* site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba1}) = g(\text{Ba}; \text{Ba2}) = g(\text{Ba}; \text{Ba3}) = g(\text{Ba}; \text{Ba4}) = g(\text{Nb}_{0.7917}\text{Mo}_{0.2083}; \text{Mo}/\text{Nb1}) = g(\text{Nb}_{0.7125}\text{Mo}_{0.1875}\text{Cr}_{0.1000}; \text{Mo}/\text{Nb}/\text{Cr2}) = g(\text{Nb}_{0.7917}\text{Mo}_{0.2083}; \text{Mo}/\text{Nb3}) = g(\text{O}; \text{O2}) = g(\text{O}; \text{O3}) = g(\text{O}; \text{O4}) = 1$; $6g(\text{O}; \text{O1}) + 3g(\text{O}; \text{O5}) = 2.005$.

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of *X* atom at the *Xn* site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba2}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba3}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba4})$, $U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb1}) = U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb2}) = U_{\text{iso}}(\text{Mo}/\text{Nb3})$, $U_{\text{iso}}(\text{O1}) = U_{\text{iso}}(\text{O5})$. Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 6.27\%$, $R_{\text{p}} = 4.65\%$, $R_{\text{B}} = 2.26\%$, $R_{\text{F}} = 1.06\%$. BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne. Since the peaks of impurity BaMoO_4 were not detected in the neutron diffraction pattern, Rietveld analysis was performed by the single phase. The BVS value for each *Mi* site ($i = 1, 2$ and 3), $\text{BVS}(Mi)$ is the average value of BVSs of Nb, Mo and Cr cations, which was calculated using the following equation. $\text{BVS}(Mi) = \text{BVS}(\text{Nb}; Mi) \times g(\text{Nb}; Mi) + \text{BVS}(\text{Mo}; Mi) \times g(\text{Mo}; Mi) + \text{BVS}(\text{Cr}; Mi) \times g(\text{Cr}; Mi)$. ($i = 1, 2, 3$) eq. (1). Here, $\text{BVS}(X; Mi)$ and $g(X; Mi)$ denote the BVS of *X* atom at the *Mi* site and occupancy factor of *X* atom at the *Mi* site, respectively. The $\text{BVS}(X; Mi)$ was calculated as follows.

$\text{BVS}(X; Mi) = \sum_k g(\text{O}_k) [\exp(R(X; \text{O}) - d(X-\text{O}_k)/b(X; \text{O}))]$ eq. (2), where the O_k is the k^{th} oxygen site in the $Mi(\text{O}_k)_n$ polyhedron ($n = 6$ for $i = 1$ and 3 , $n = 9$ for $i = 2$), $g(\text{O}_k)$ is the occupancy factor of oxygen atom for the k^{th} oxygen site, $d(X-\text{O}_k)$ is the distance between the central cation *X* and k^{th} oxygen site, $R(X; \text{O})$ is the bond-valence parameter of cation *X* for oxygen atom, and $b(X; \text{O})$ is the empirical parameter of cation *X* for oxygen atom. We used the $R(X; \text{O})$ and $b(X; \text{O})$ values after Gagné and Hawthorne.³⁹

The small BVS value at *M1* site 4.53 suggests that occupancy factor of Nb at the *M1* site nearly equals to unity, suggesting that the oxidation number of *M1* atom is nearly equals to 5, which agree with the calculated average BVS value of 4.53 within 10%. Thus, the average BVS value is meaningful.

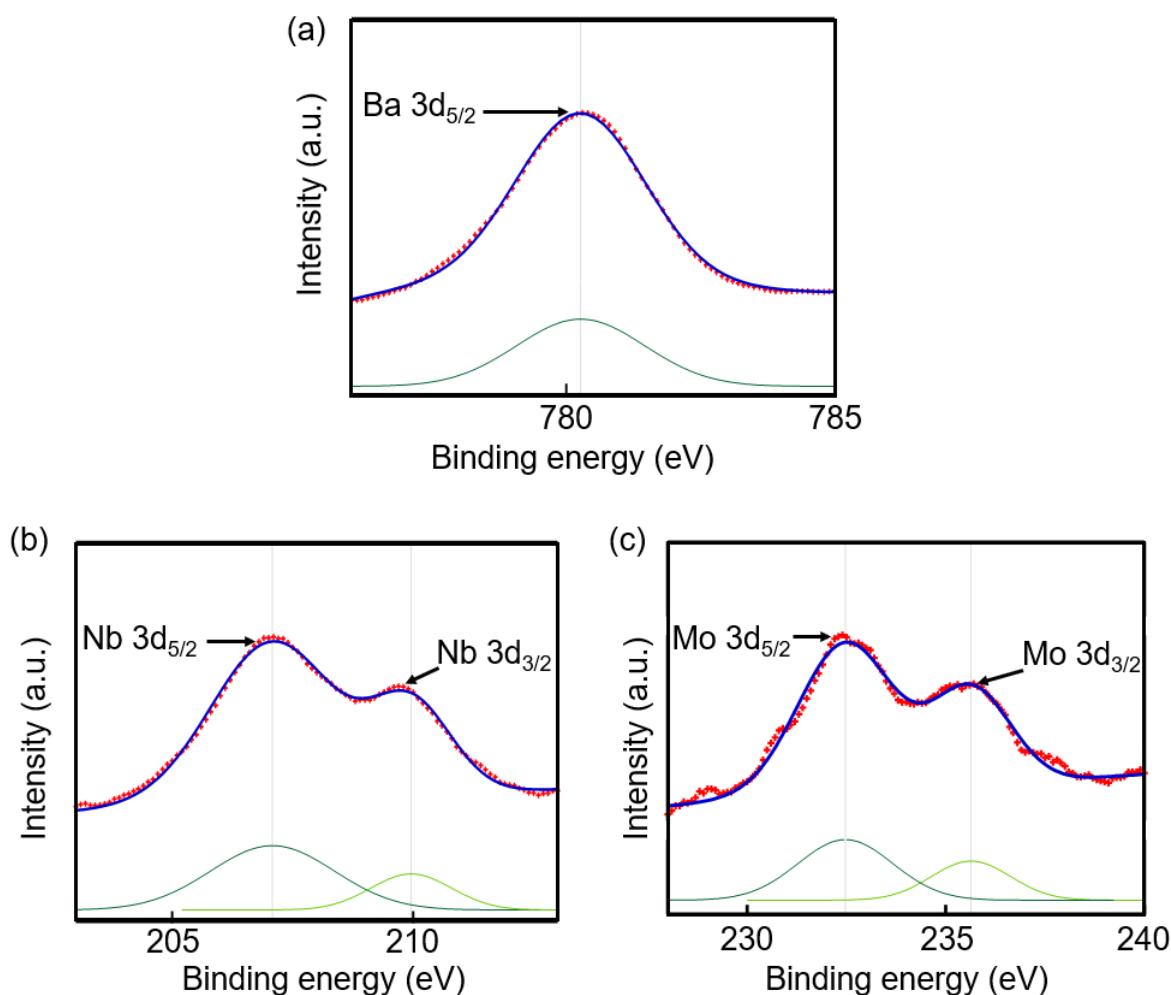


Figure 2.8. XPS spectra and fitting curves of (a) Ba 3d, (b) Nb 3d, and (c) Mo 3d states of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$. Red crosses and blue lines denote the observed and calculated intensities, respectively. Dark green and light green curves stand for the calculated intensities for $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ components, respectively. By the fitting, we obtained the following binding energies, which agree well with the reported values described in the parentheses.

Ba $3d_{5/2}$: 780.3 eV (780 eV)⁴⁰

Nb $3d_{5/2}$: 207.1 eV (207.2 eV)⁴¹

Nb $3d_{3/2}$: 210.0 eV (210 eV)⁴¹

Mo $3d_{5/2}$: 232.5 eV (232.3-232.6 eV)⁴²

Mo $3d_{3/2}$: 235.6 eV (235.4-235.7 eV)⁴²

The obtained and reported values are close, thus, the valences of Nb and Mo are 5+ and 6+, respectively.

Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

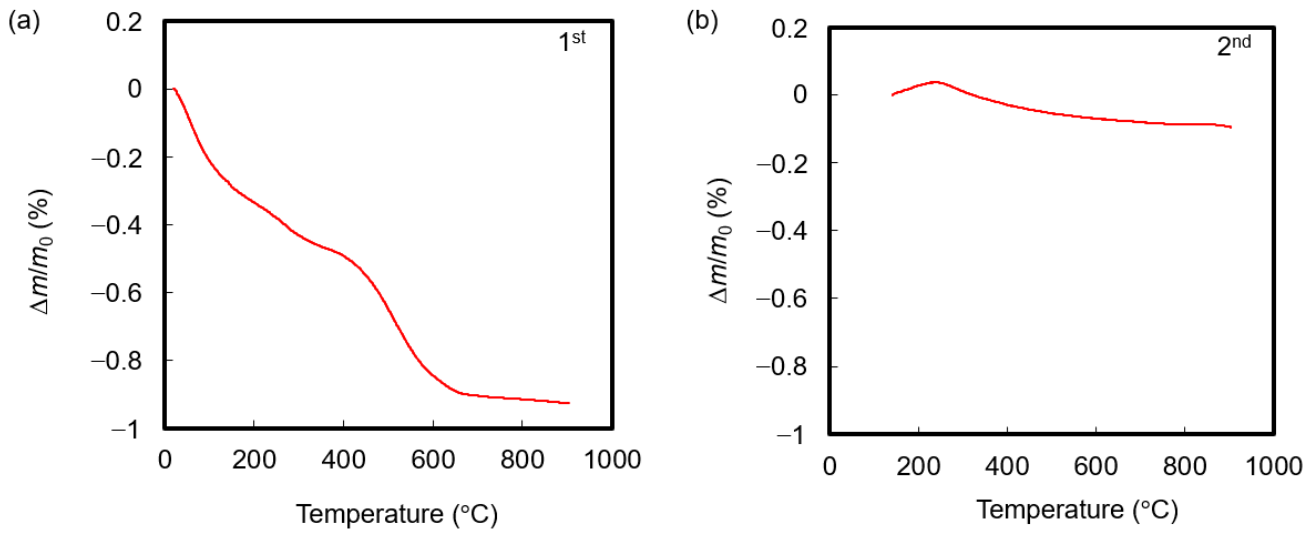


Figure 2.9. Thermogravimetric (TG) curves of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ on heating in dry air in (a) 1st and (b) 2nd cycles. Here, $\Delta m/m_0$ (%) = $100(m - m_0)/m_0$. The m is the sample weight at a temperature, and m_0 represents the sample weight at 20 °C (a) and 141 °C (b). Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

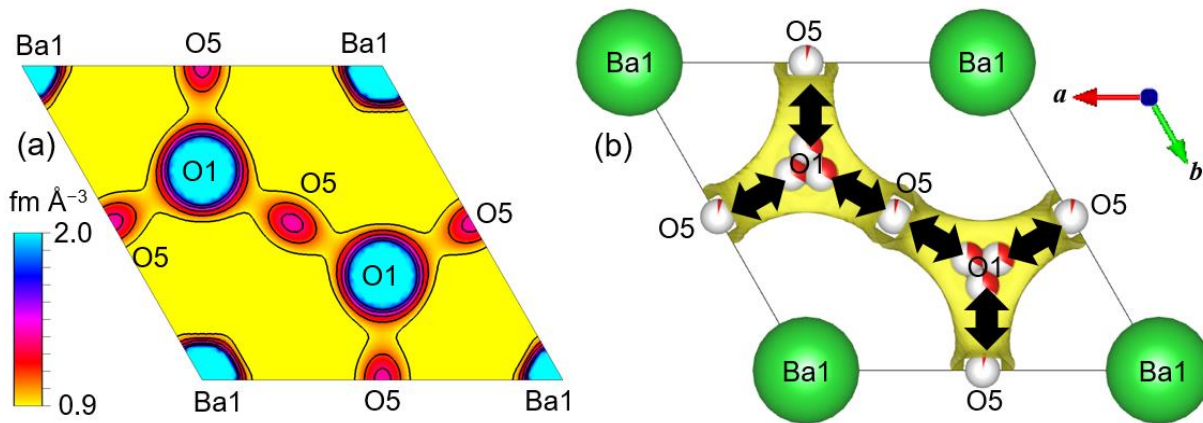


Figure 2.10. (a) MEM neutron scattering length density distribution on the ab plane at $z = 0$ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ at 800 °C. The contour lines are from 0.8 to 2 fm \AA^{-3} by the step of 0.2 fm \AA^{-3} . (b) Bond valence-based energy landscapes and refined crystal structure in the oxygen-deficient c' layer of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ at 800 °C. Yellow isosurface level: 2.1 eV. Copyright© 2022 The Ceramic Society of Japan.

2.5. 結論

六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ への Cr^{6+} ドーピングによる酸化物イオン伝導性の向上とプロトン伝導の抑制を同時に証明した。新物質の六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) を合成した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ の Cr 含有量 x の増加に伴って格子体積は単調減少し、 $x = 0.4$ 付近の溶解限界まで固溶体の形成することを示した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2-\delta}$ ($x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.35, 0.5$) の中で、大気中における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ は $508\text{ }^\circ\text{C}$ で $1.6 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ 、 $904\text{ }^\circ\text{C}$ で $1.1 \times 10^{-2}\text{ S cm}^{-1}$ という最も高い電気伝導度を示す。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の電気伝導度は、 $304\text{ }^\circ\text{C}$ で $1\text{--}2.2 \times 10^{-27}\text{ atm}$ 、 $604\text{ }^\circ\text{C}$ で $1\text{--}1.5 \times 10^{-26}\text{ atm}$ の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 領域で $P(\text{O}_2)$ に関係なくほぼ一定である。これは、広い電解質領域、非常に高い化学的及び電氣的安定性、及び乾燥条件下で酸化物イオン伝導が主な伝導種であることを示している。湿潤空気下での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ のプロトン輸率は $0.007\text{--}0.10$ であり、これは母物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20-\delta}$ ($0.33\text{--}0.74$) のプロトン輸率よりもはるかに小さく、 Cr^{6+} ドーピングは母物質と比較して大きくプロトン伝導度を抑制したことを示している。構造解析により、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ は $22\text{ }^\circ\text{C}$ と $800\text{ }^\circ\text{C}$ において六方ペロブスカイト関連酸化物であることが示された。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1-\delta}$ の精密化された結晶構造は、酸素欠損立方晶系 (c) の最密充填 $\text{Ba}(\text{O}1)_{2-y}(\text{O}5)_z$ 層がある (y は O1 サイトの酸素空孔量、 z は O5 サイトの格子間酸素量)。 Cr^{6+} カチオンは c' 層の近くの $M2 (= \text{Nb}/\text{Mo}/\text{Cr}2)$ サイト

トに位置し、より多くの格子間酸素量と高い伝導度をもたらし、プロトン伝導を抑制する可能性がある。MEM解析により、800°Cで酸化物イオンが準格子間機構でc層の格子O1サイトと格子間O5サイトを二次元的に移動し、高い酸化物イオン伝導が可能になることが証明された。さまざまな六方ペロブスカイト関連酸化物へのCr⁶⁺ドーピングは、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に実現するための新しい戦略となると期待される。

2.6. 参考文献

- (1) Ishihara, T.; Matsuda, H.; Takita, Y. Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (9), 3801–3803.
- (2) Ishihara, T.; Kilner, J. A.; Honda, M.; Takita, Y. Oxygen Surface Exchange and Diffusion in the New Perovskite Oxide Ion Conductor LaGaO₃. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119* (11), 2747–2748.
- (3) Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (10), 2565–2575.
- (4) Takai, S.; Sugiura, K.; Esaka, T. Ionic Conduction Properties of Pb_{1-x}M_xWO_{4+δ} (M = Pr, Tb). *Mater. Res. Bull.* **1999**, *34* (2), 193–202.
- (5) Takai, S.; Touda, S.; Oikawa, K.; Mori, K.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Esaka, T. Powder Neutron Diffraction Study of Ln-Substituted PbWO₄ Oxide Ion Conductors. *Solid State Ion.* **2002**, *148* (1–2), 123–133.
- (6) Vannier, R. N.; Skinner, S. J.; Chater, R. J.; Kilner, J. A.; Mairesse, G. Oxygen Transfer in BIMEVOX Materials. *Solid State Ion.* **2003**, *160* (1–2), 85–92.
- (7) Kreuer, K. Proton-Conducting Oxides. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 333–359.
- (8) León-Reina, L.; Losilla, E. R.; Martínez-Lara, M.; Martín-Sedeño, M. C.; Bruque, S.; Núñez, P.; Sheptyakov, D. V.; Aranda, M. A. G. High Oxide Ion Conductivity in Al-Doped Germanium Oxyapatite. *Chem. Mater.* **2005**, *17* (3), 596–600.
- (9) He, T.; Huang, Y.; He, Q.; Ji, Y.; Pei, L.; Liu, J.; Lu, Z. The Effects on the Structures and Properties in the Oxide-Ion Conductor La₂Mo₂O₉ by Partial Substituting Ba for La. *J. Alloys Compd.* **2005**, *388* (1), 145–152.
- (10) Malavasi, L.; Kim, H. J.; Billinge, S. J. L.; Proffen, T.; Tealdi, C.; Flor, G. Nature of the Monoclinic to Cubic Phase Transition in the Fast Oxygen Ion Conductor La₂Mo₂O₉ (LAMOX). *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6903–6907.
- (11) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M.

- J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (6), 498–504.
- (12) Quarez, E.; Noirault, S.; Caldes, M. T.; Joubert, O. Water Incorporation and Proton Conductivity in Titanium Substituted Barium Indate. *J. Power Sources* **2010**, *195* (4), 1136–1141.
- (13) López, C. A.; Pedregosa, J. C.; Lamas, D. G.; Alonso, J. A. The Strongly Defective Double Perovskite $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$: Crystal Structure in Relation to Ionic Conductivity. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47* (4), 1395–1401.
- (14) Li, M.; Pietrowski, M. J.; De Souza, R. A.; Zhang, H.; Reaney, I. M.; Cook, S. N.; Kilner, J. A.; Sinclair, D. C. A Family of Oxide Ion Conductors Based on the Ferroelectric Perovskite $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Nat. Mater.* **2014**, *13* (1), 31–35.
- (15) Fop, S.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C.; Connor, P. A.; Irvine, J. T. S.; Smith, R. I.; Wildman, E. J. Oxide Ion Conductivity in the Hexagonal Perovskite Derivative $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (51), 16764–16769.
- (16) Fujii, K.; Yashima, M.; Hibino, K.; Shiraiwa, M.; Fukuda, K.; Nakayama, S.; Ishizawa, N.; Hanashima, T.; Ohhara, T. High Oxide-Ion Conductivity in Si-Deficient $\text{La}_{9.565}(\text{Si}_{5.826}\square_{0.174})\text{O}_{26}$ Apatite without Interstitial Oxygens Due to the Overbonded Channel Oxygens. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (23), 10835–10846.
- (17) McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Fop, S.; Smith, R. I.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C. The Crystal Structure and Electrical Properties of the Oxide Ion Conductor $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$. *J. Mater. Chem. A Mater* **2018**, *6* (13), 5290–5295.
- (18) Yasui, Y.; Niwa, E.; Matsui, M.; Fujii, K.; Yashima, M. Discovery of a Rare-Earth-Free Oxide-Ion Conductor $\text{Ca}_3\text{Ga}_4\text{O}_9$ by Screening through Bond Valence-Based Energy Calculations, Synthesis, and Characterization of Structural and Transport Properties. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (14), 9460–9468.
- (19) Auckett, J. E.; Milton, K. L.; Evans, I. R. Cation Distributions and Anion Disorder in $\text{Ba}_3\text{NbMO}_{8.5}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) Materials: Implications for Oxide Ion Conductivity. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (5), 1715–1719.
- (20) Murakami, T.; Hester, J. R.; Yashima, M. 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.* **2020**, *142* (27), 11653–11657.
- (21) Zhang, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Hagihala, M.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Oxide-Ion Conduction in the Dion–Jacobson Phase $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1224.
- (22) Fop, S.; McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Skakle, J. M. S.; Irvine, J. T. S.; Connor, P. A.; Savaniu, C.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. High Oxide Ion and Proton Conductivity in a Disordered Hexagonal Perovskite. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (7), 752–757.
- (23) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Yasui, Y.; Zhou, Y.; Fujii, K.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Skinner, S. J. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -Based Hexagonal Perovskite Related Oxides. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 556.
- (24) Fop, S.; Dawson, J. A.; Fortes, A. D.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. Hydration and Ionic Conduction Mechanisms of Hexagonal Perovskite Derivatives. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (12), 4651–4660.
- (25) Fop, S. Solid Oxide Proton Conductors beyond Perovskites. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9* (35), 18836–18856.

- (26) Murakami, T.; Shibata, T.; Yasui, Y.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions. *Small* **2021**, *18* (10), 2106785.
- (27) Yaguchi, H.; Fujii, K.; Tsuchiya, Y.; Ogino, H.; Tsujimoto, Y.; Yashima, M. Ruddlesden-Popper Oxychlorides $\text{Ba}_3\text{Y}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, and $\text{Sr}_2\text{ScO}_3\text{Cl}$: First Examples of Oxide-Ion-Conducting Oxychlorides. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5* (1), 295–304.
- (28) Saito, K.; Fujii, K.; Yashima, M. Oxide-Ion and Proton Conductivity of the Ordered Perovskite $\text{BaY}_{1/3}\text{Ga}_{2/3}\text{O}_{2.5}$. *J. Solid State Chem.* **2022**, *306*, 122733.
- (29) Yasui, Y.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Oxide-Ion Occupational Disorder, Diffusion Path, and Conductivity in Hexagonal Perovskite Derivatives $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$ and $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2383–2393.
- (30) Izumi, F.; Momma, K. Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction. *Solid State Phenom.* **2007**, *130*, 15–20.
- (31) Avdeev, M.; Hester, J. R. ECHIDNA: A Decade of High-Resolution Neutron Powder Diffraction at OPAL. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51* (6), 1597–1604.
- (32) Momma, K.; Ikeda, T.; Belik, A. A.; Izumi, F. Dysnomia, a Computer Program for Maximum-Entropy Method (MEM) Analysis and Its Performance in the MEM-Based Pattern Fitting. *Powder Diffr.* **2013**, *28* (3), 184–193.
- (33) Adams, S. Modelling Ion Conduction Pathways by Bond Valence Pseudopotential Maps. *Solid State Ion.* **2000**, *136–137*, 1351–1361.
- (34) Chen, H.; Wong, L. L.; Adams, S. SoftBV – a Software Tool for Screening the Materials Genome of Inorganic Fast Ion Conductors. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75* (1), 18–33.
- (35) Momma, K.; Izumi, F. VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.
- (36) García-González, E.; Parras, M.; González-Calbet, J. M. Crystal Structure of an Unusual Polytype: $7\text{H-Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (2), 433–437.
- (37) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (38) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Fujii, K.; Niwa, E.; Nishioka, S.; Hester, J. R.; Maeda, K. Direct Evidence for Two-Dimensional Oxide-Ion Diffusion in the Hexagonal Perovskite-Related Oxide $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5-\delta}$. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (23), 13910–13916.
- (39) Gagné, O. C.; Hawthorne, F. C. Comprehensive Derivation of Bond-Valence Parameters for Ion Pairs Involving Oxygen. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71* (5), 562–578.
- (40) Wegmann, M.; Watson, L.; Hendry, A. XPS Analysis of Submicrometer Barium Titanate Powder. *J. Am. Ceram. Soc* **2004**, *87* (3), 371–377.
- (41) Choi, J. G.; Thompson, L. T. XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93* (2), 143–149.
- (42) Yu, J.; Li, Y.; Xu, X.; Duan, G.; Li, Y.; Zhou, W. Rambutan-like $\text{Nb}_2\text{O}_5@\text{SHCs}$ Microspheres for

Improved Microwave Absorption Performance. *Compos. Commun.* **2021**, *24*, 100643.

第三章 六方ペロブスカイト関連酸化物における超高速イオン伝導の二量体を介した協同機構

3.1. 概要

酸化物イオン伝導体とプロトン伝導体は固体酸化物燃料電池 (SOFCs)、プロトン伝導燃料電池 (PCFCs)、ハイブリッドイオン燃料電池の電解質など様々な用途に使用されている。より低い動作温度でより高いエネルギー効率を示す燃料電池の研究はイオン伝導体の探索とさらなるイオンの拡散機構の研究を促進する。六方ペロブスカイト関連材料におけるイオン伝導は稀であり、イオン拡散の機構も不明である。新しい六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は高い酸化物イオン伝導度及びプロトン伝導度（湿潤雰囲気下でのバルク伝導度は $326\text{ }^\circ\text{C}$ で 2.7 mS cm^{-1} 、 $537\text{ }^\circ\text{C}$ で 11 mS cm^{-1} ）を示し、高い化学的及び電氣的安定性を示す。湿潤空气中、 $537\text{ }^\circ\text{C}$ における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の全直流伝導度は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ より 13 倍高かった。また、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は高い酸化物イオン伝導度を示すが（乾燥空気中でのバルク伝導度は $593\text{ }^\circ\text{C}$ で 10 mS cm^{-1} 、 $306\text{ }^\circ\text{C}$ で 1.1 mS cm^{-1} ）、この高酸化物イオン伝導の原因は二量体が媒介したユニークな協調的な酸化物イオン拡散が原因であると考えられる。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の第一原理分子動力学 (AIMD) シミュレーション、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ での中性子回折実験、中性子散乱長密度 (NSLD) 解析によって、過剰酸素が $(\text{Nb}/\text{Mo})\text{O}_5$ 単量体と点共有された酸素原子を持つ $(\text{Nb}/\text{Mo})_2\text{O}_9$ 二量体として取り込まれることがわかった。また、酸素欠損 $\text{BaO}_{2.1}$ (c') 層における二量体、五配位多面

体と四面体の破壊と再形成が高い酸化物イオン伝導度をもたらすことが示された。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ における c' 層を挟む Nb/Mo と Ba カチオン間の距離が長いことが、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低い原因であり、低い活性化エネルギーが低温での高い伝導度をもたらすことが明らかになった。高いプロトン伝導は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の六方最密 BaO_3 層におけるプロトンの移動に起因することが AIMD シミュレーションにより示された。また、このことは結晶構造解析によって裏付けられた。本研究での発見は、イオン伝導体の開発と設計に大きな期待をもたらすと考えられる。

3.2. 序論

SOFCs や PCFCs などのクリーンエネルギー技術の開発は、カーボンニュートラル社会の実現に不可欠である。¹⁻⁶ SOFCs のコストと安定性を考慮するにあたり、動作温度が高いと望ましくない化学反応による劣化とコストの増加のため、動作温度を下げるのが重要である。よって、低温で動作する高酸化物イオン伝導体が必要である。^{7,8} プロトン伝導度の活性化エネルギーは酸化物イオン伝導度の活性化エネルギーより低いため、プロトン伝導体は中間温度 (300–500 °C) でより高い伝導性を示すことができる。そのため、最近、プロトン伝導体の輸送特性と構造特性が接触的に研究されている。しかし、PCFCs の電解質として使用されるプロトン伝導体は CO_2 雰囲気下で化学的安定性に劣り、非常に高い焼結温度を必要とする問題点がある。^{9,10}

SOFCs と PCFCs の問題を解決するために、酸化物イオンとプロトンの両方が拡散

する「デュアルイオン伝導体」が提案されている。¹¹⁻¹³ デュアルイオン伝導性の電解質は酸化物イオン伝導性電解質とプロトン伝導性電解質の両方の利点を備えている。第一に、電解質内での酸化物イオンとプロトンの同時輸送が全体の伝導度の向上に大きく寄与し、電池性能の向上が期待される。¹⁴ 第二に、水はカソードとアノードで生成されるので、外部ガスによる加湿は必要なく、燃料電池システムが大幅に簡素化される。¹² 最近ではデュアルイオン伝導体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料のような六方ペロブスカイト関連酸化物が、高い酸化物イオン伝導性とプロトン伝導性を示すことで大きな注目を集めている。^{10,13,15-21} $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ のバルク導電度は湿潤空気下では 500 °C で 2.9 mS cm^{-1} 、乾燥空気下では 593 °C で 3.0 mS cm^{-1} であるが、これらの伝導度は十分高いとは言えない。そこで、本研究では、過剰酸素量が増加して伝導度が高くなる可能性がある Mo 過剰組成を含む $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ 系材料の伝導度を調べ、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ のバルク伝導度が湿潤空気下では 500 °C で 11 mS cm^{-1} ($\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ より 3.6 倍高い)、乾燥空気下では 593 °C で 10 mS cm^{-1} であることを発見した。

イオン伝導性を向上させるには、過剰酸素と水和によるイオンの拡散と酸素原子の取り込みの原子レベルの機構を深く理解する必要がある。伝導度の活性化エネルギーが低いと、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ の酸化物イオン伝導度は低温で $(\text{Bi}_{0.88}\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04})_2\text{O}_{3.12}$ より高いと考えられる。しかし、活性化エネルギーが低いことはまだ解明されていないため、本研究では原子間距離の観点から低い活性化エネルギー

ギーの原因を解明した。準格子間機構には格子間イオンと格子イオンの協調的なノックオン運動が含まれており、これは Ruddlesden-Popper 相、²² melilite 型酸化物、²³ scheelite 型酸化物、²⁴ 六方ペロブスカイト関連酸化物¹⁵ で報告されている。中性子回折と最大エントロピー法 (MEM) による、平均構造に基づく NSLD 解析を用いて Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料中の酸化物イオン拡散機構が解明されているが、準格子間酸化物イオン拡散における動的局所構造は不明である。^{15,17,18} AIMD シミュレーションによって、(Nb/Mo)-O 多面体における Nb/Mo カチオンの可変配位の高い動的かつ回転柔軟性が Ba₇Nb₄MoO₂₀ の高速イオン伝導にとって重要な要素であることが示唆された。²⁵ しかし、準格子間酸化物イオン拡散中の(Nb/Mo)-O 多面体の詳細な変化はまだ研究されておらず、Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の酸化物イオン拡散機構は重要な未解決問題である。本研究では Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の AIMD シミュレーションによる酸化物イオン移動中のスナップショットを注意深く調べることで、(Nb/Mo)₂O₉ 二量体の破壊と再形成により、(1) 酸化物イオンの高速拡散、(2) Mo/Nb の置換と水和における過剰な酸素原子の取り込みが可能になることを発見した。二量体の破壊と再形成を伴う酸化物イオンの拡散機構は、La_{1-x}Ba_{1+x}GaO_{4-0.5x}²⁶ や CeNbO_{4+δ}²⁴ などのいくつかの材料で報告されているが、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} はこれらの材料の中で最も高い酸化物イオン伝導度と酸化物イオン拡散機構のユニークな特徴を示す。Fop らは母物質 Ba₇Nb₄MoO₂₀ がプロトン伝導性を示し、¹³ プロトン伝導は BaO_{2.5} (c) 層におけるプロトン拡散に起因する²⁵ と報告した。本研究では Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} が高いプロトン

伝導性を示し、プロトンが六方最密充填の BaO₃ 層内でより速く移動することを発見した。これらの本研究での発見はデュアルイオン伝導性、酸化物イオン伝導性、プロトン伝導性を示す六方ペロブスカイト関連酸化物の開発と設計に新たな道を切り開くと考えられる。

3.3. 研究手法

Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2} を固相反応法で合成した。300 °C で乾燥させた化学量論量の BaCO₃, Nb₂O₅, MoO₃ (純度>99.9%、高純度化学研究所) を混合し、メノウ乳鉢で粉末にエタノールを加えて摩砕・混合を 1 時間行い、脱炭酸のために大気中で 900 °C で 12 時間仮焼した。仮焼後のサンプルを再度 1 時間粉砕し、約 150 MPa で一軸加圧してペレットにし、大気中で 1100 °C で 24 時間焼結した。焼結したペレットを粉砕し、1 時間粉砕して粉末にし、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) ボール (Fritsch, P7) を使用してボールミルで粉砕した。ボールミル粉砕した粉末を 150 MPa で静水圧加圧してペレットにし、その後待機中で 1200 °C で 12 時間焼結した。1200 °C で焼結したペレットの一部を粉砕し、物性評価のため粉末にした。サンプルには少量の水分が含まれているので、化学組成を Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2} · yH₂O と簡単に記述する (y は Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2} · yH₂O 中の H₂O の量であり、温度・湿度・キャリアなどに依存する)。

Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2} · yH₂O の化学組成を誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-

OES)により分析した。得られた $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のカチオン比は $\text{Ba}:\text{Nb}:\text{Mo} = 6.90(1):3.755(1):1.249(1) \cong 7:3.8:1.2$ であり、仕込み組成と同じである。次に実験室系の X 線回折装置 (Bruker AXS D8 Advance) による $\text{Cu K}\alpha$ 線で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) の結晶相の純度を調べた。シリコン内部標準と $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ サンプルの混合物 ($x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2, 0.22, 0.25$) の X 線粉末回折 (XRD) データを測定し、格子定数を調べるためにコンピュータプログラム RIETAN-FP²⁷ を使用してルベール解析を行った。X 線光電子分光計 (JPS 9010、日本電子株式会社) を用いて $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 粉末の X 線光電子分光 (XPS) スペクトルを測定した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のペレットを CO_2 ガス流中で 400°C と 700°C で 24 時間アニールし、アニール後のサンプルの相を、実験室系 X 線回折装置を用いて調べた。

NETZSCH STA 449 F3 を使って $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の熱重量データを得た。各サンプルを乾燥空气中で $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で 900°C まで加熱し、 900°C で 1 時間保持した。その後、乾燥空気を湿潤空気 (水蒸気分圧 $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021 \text{ atm}$) に変更し、 900°C から 100°C 及び 30°C まで 100°C ごとにサンプルを平衡化し、各温度で 4 時間保った。また、RIGAKU Thermo Mass Photo を使用して $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の熱重量分析と質量分析 (TG-MS) データを He ガス流中で $20^\circ\text{C min}^{-1}$ の加熱速度で $22\text{--}900^\circ\text{C}$ で得た。サンプル中の水と炭酸塩の影響を調べるために、TG-MS 測定を 2 回繰り返した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ サンプルの O-

H 距離を調べるために、NRS-4100 (JASCO Co.) を用いて大気中でラマンスペクトルを測定した (励起波長: 532.16 nm)。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) ペレット (相対密度>95%) を、全直流 (DC) 電気伝導度 σ_{tot} 、バルク伝導度 σ_{bulk} 、酸化物イオン輸率 $t_{\text{O}^{2-}}$ の測定に使用した。Pt ペーストと Pt ワイヤーを焼結ペレットに取り付け、大気中で 1000 °C で 1 時間加熱して、Pt ペーストから有機物を除去した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) の σ_{tot} を、DC 4 端子法で 304 °C–907 °C で測定した。さらに、組成 $x=0.2$ は乾燥空気中と湿潤空気中でも測定した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ペレットを σ_{tot} は乾燥雰囲気中において 302 °C、603 °C、908 °C のさまざまな酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ で測定した。 $P(\text{O}_2)$ は酸素・窒素・窒素中の 5% 水素ガスの混合物を使用して制御し、酸素センサーで測定した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の $t_{\text{O}^{2-}}$ を、乾燥空気中で 1000 °C で 1 時間加熱した後、596 °C、697 °C、800 °C、903 °C で酸素濃淡電池によって調べた。ペレットの片面を乾燥空気にさらし、もう一方の面を乾燥 O_2 ガス (乾燥空気) / (乾燥酸素)、乾燥空気と乾燥窒素の混合ガス (乾燥空気) / (乾燥 10% 空気+乾燥 90% 窒素)、窒素中の 5% 水素 (乾燥空気) / (窒素中の 5% 水素) にさらした。Keithley model 617 electrometer で濃淡電池の起電力 E を測定した。次のネルンスト方程式を使用して $t_{\text{O}^{2-}}$ を推定した。

$$E = t_{\text{O}^{2-}} \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P(\text{O}_2)}{P^0(\text{O}_2)} \right)$$

F はファラデー定数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $P(\text{O}_2)$ は酸素・窒素・窒素中の5%水素ガスの酸素分圧、 $P^0(\text{O}_2)$ ($= 0.21$) atm) は乾燥空気の酸素分圧である。100 mL min^{-1} で流した乾燥空気または湿潤空気で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ のペレット (相対密度 > 98%、白金電極を使用) を 900 °C まで加熱した後、冷却時の 699 °C–31 °C まで測定し、交流インピーダンス分光法でバルク・粒界・電極の伝導度を評価した。Solartron 1260 impedance analyser を使用してインピーダンススペクトルを 100 mV の印加交流電圧で 10 MHz–0.1 Hz の周波数範囲で測定した。Lin-KK tool software²⁸ を使用して、得られたインピーダンスデータに対して KK 変換を行った。

J-PARC の物質・生命科学実験施設に設置された超高分解能飛行時間型 (TOF) 中性子粉末回折装置 (SuperHRPD)^{29,30} を用いて、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ペレットの中性子回折測定を 800 °C の真空中で行った。また、J-PARC の MLF にある SPICA 回折計³¹ を用いて、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ペレットの中性子回折データを 21 °C で測定し、オーストラリア原子力科学技術機関 (ANSTO) の Echidna 装置³² を使用して $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ ペレットの中性子回折データを 800 °C の真空中で測定した (波長: $\lambda = 1.622425(10)$ Å、 2θ のステップ間隔: 0.125°毎)。

乾燥の $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ サンプルを作成するため、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ ペレットを真空密閉石英管内で 800 °C で 2 時間アニールした。湿潤 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ サンプルを作成するため、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ ペレットを D_2O 空気 (水蒸気圧 $P(\text{D}_2\text{O}) = 0.021$ atm) 中で 800 °C で 1 時間アニールし、その後 D_2O 空気中で (冷却速度は 5 °C/分) 冷却

した。乾燥 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ サンプルと D_2O 置換した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ サンプルを He ガス下でバナジウムホルダーに入れ、JRR-3 reactor に設置された HERMES 回折装置³³ を用いて 5K で中性子回折データを測定した (波長: $\lambda = 1.34171(5)$ Å、 2θ のステップ間隔: 0.05° 毎)。SPICA と SuperHRPD で得られたデータは Z-Rietveld program^{34,35} を使用してリートベルト法で解析し、HERMES と Echidna で得られたデータは RIETAN-FP を使用してリートベルト法で解析した。NSLD 分布は MEM 解析で調べた。MEM 解析は中性子回折データをリートベルト法で精密化することで得られた構造因子を使用して Z-MEM ソフトウェア³⁶ と Dysnomia³⁷ を使用し、ユニットセルを $60 \times 60 \times 168$ のピクセルに分割して実行した。

M/M' -Ba2 ($M = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{V}, \text{Nb}$) 距離を計算するための結晶学パラメータ及び約 $500\text{--}600^\circ\text{C}$ の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ と $\text{Ba}_3MM'\text{O}_{8.5}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{Nb}, \text{V}$) の活性化エネルギーは文献から引用した。結合原子価法に基づくエネルギー (BVE) 法によって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$, $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の結晶構造からテスト酸化物イオンのエネルギーを計算した。BVE 計算はコンピュータプログラム *softBV*^{38,39} を使用して行った。マーデルングエネルギーは $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の結晶構造から *VESTA 3*⁴⁰ を用いて計算した。結晶構造、中性子散乱長密度分布、BVE 経路は *VESTA 3* プログラム⁴⁰ を使用して描いた。

AIMD シミュレーションは、Nosé thermostat を使用して正準アンサンブル (NVT) 内の一定温度で Vienna ab initio simulation package (VASP) を使用して実行した。系

を 2K/fs の速度で目標温度 (800 °C と 1200 °C) まで加熱し、等温 MD シミュレーションを 1 fs の時間間隔で実行した。スーパーセルのサイズが大きい(約 17.6×17.6×16.5 Å) ため、逆空間での積分は Γ 点でのみ実行した。

3.3. 結果・考察

3.3.1. $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ の合成とキャラクタリゼーション

$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, 及び新材料 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) を固相反応法によって合成した¹⁵ (y は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ 中の水分含有量であり、水は主に $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2+y}\text{H}_{2y}$ [= $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2-y}(\text{OH})_{2y}$] (後述する組成 $x = 0.2$) のバルク内で水酸化物イオンとして取り込まれる)。Figure 3.1 は、室温での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ の XRD パターンを示す。反射は六方晶 hP 格子に基づいて指数付けされ、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.2$) は 7H ポリタイプ (晶系: 三方晶系、空間群: $P\bar{3}m1$)⁴¹ と決定された。また、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($0.22 \leq x \leq 0.3$) は少量の不純物 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ に加えて主相は $P\bar{3}m1$ 六方晶相であることが確認された。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ の格子体積は過剰 Mo 量 x の増加に伴って $x = 0.2$ まで直線的に減少し (Figure 3.2、Table 3.1)、固溶体 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 0.2$) の形成を示す。格子体積の減少は Nb^{5+} (4 配位で 0.48 Å)⁴² と比較して Mo^{6+} (4 配位で 0.41 Å)⁴² のイオン半径が小さいことに起因する。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ における Mo 固溶限界は格子体積への直線の外挿から $x = 0.196(10)$ と推定された。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ の全直流電気伝導度 σ_{tot} を四端子法により測定した。 σ_{tot} は、大気中の温度とともに増加する (Figure 3.3)。 304 °C–907 °C の温度において、Mo 含有量 x (酸素過剰量 $x/2$) の増加とともに σ_{tot} は増加し、 $x = 0.2$ で最大値に達するが、それを超えると σ_{tot} は減少する (Figure 3.4)。これは不純物相量の増加によるものと考えられる。 $x = 0.2$ の静的空气中 300 °C での σ_{tot} は母物質 ($x = 0.0$) の場合の 16 倍である。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ¹⁷ や $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.85}\text{W}_{0.15}\text{MoO}_{20.075}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ¹⁸ などの他の 7H ポリタイプと比較して、大気中でより高い σ_{tot} を示す (Figure 3.5)。組成 $x = 0.2$ は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) サンプルの中で最も高い σ_{tot} を示すので、以降は組成 $x = 0.2$ に焦点を当てて研究した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0.2$) の ICP-OES 測定により、仕込み組成の原子比 Ba:Nb:Mo = 7:3.8:1.2 であることが示された。 $x = 0.2$ 組成の XPS スペクトルは Mo と Nb がそれぞれ +6 と +5 の酸化状態をとると示された (Figure 3.6) ので、 $x = 0.2$ のサンプルの化学組成は $(\text{Ba}^{2+})_7(\text{Nb}^{5+})_{3.8}(\text{Mo}^{6+})_{1.2}(\text{O}^{2-})_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ となる。

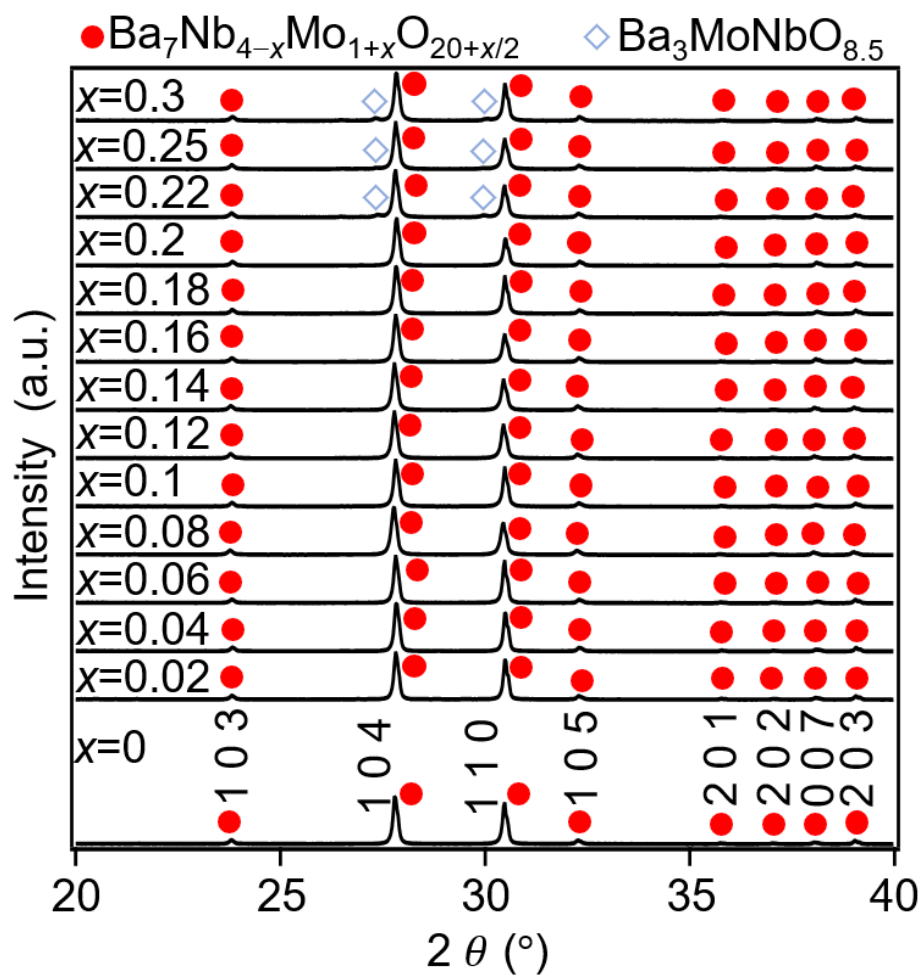


Figure 3.1. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$). Closed red circles and open blue rhombuses denote peaks of hexagonal $P\bar{3}m1$ 7H-polytype $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ and rhombohedral $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ respectively. Copyright© 2023 Authors.

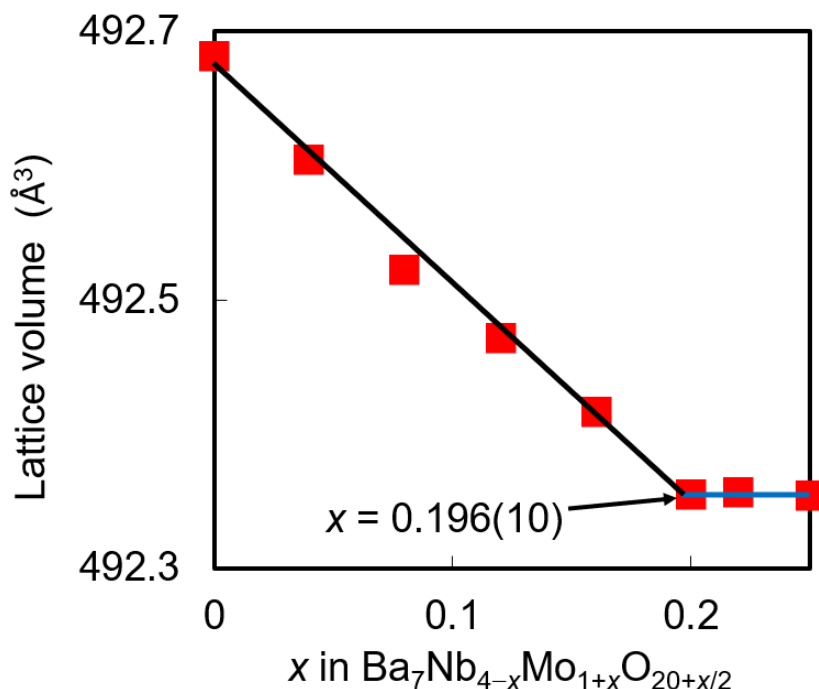


Figure 3.2. Lattice volume of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2, 0.22, 0.25$) versus x at RT. The arrow shows the solubility limit $x = 0.196(10)$ in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$. For x values higher than 0.2, the lattice volume almost remains constant, and the XRD peak intensities of impurity phases increase with x . The Mo solubility limit in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ is estimated to be $x = 0.196(10)$ from the extrapolation of a straight-line fit to the lattice volumes. Copyright© 2023 Authors.

Table 3.1. Lattice parameters and lattice volumes of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16, 0.2, 0.22, 0.25$) versus the excess Mo content x at RT. The numbers in the parentheses are the estimated standard deviation of the last digit.

Composition x	Lattice parameters (Å)		Lattice volume (Å ³)
	a	c	
0	5.8659(3)	16.5334(5)	492.68(6)
0.04	5.8645(3)	16.5387(4)	492.60(6)
0.08	5.8645(3)	16.5359(4)	492.52(4)
0.12	5.8643(3)	16.5356(4)	492.47(4)
0.16	5.8647(4)	16.5316(6)	492.41(7)
0.2	5.8646(3)	16.5299(4)	492.35(5)
0.22	5.8641(3)	16.5328(4)	492.35(5)
0.25	5.8646(4)	16.5302(5)	492.35(6)

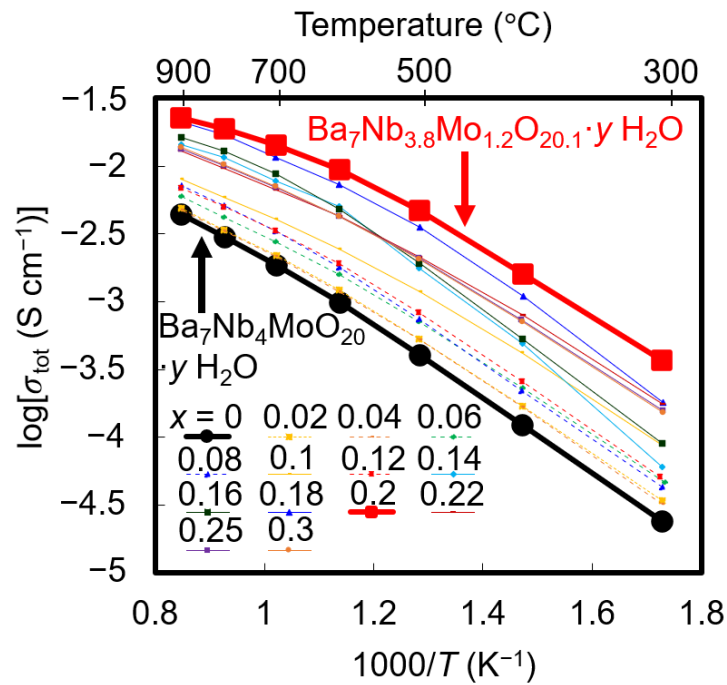


Figure 3.3. Temperature dependence of total DC electrical conductivities σ_{tot} of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25,$ and 0.3) in static air from 304 to 907 °C. Copyright© 2023 Authors.

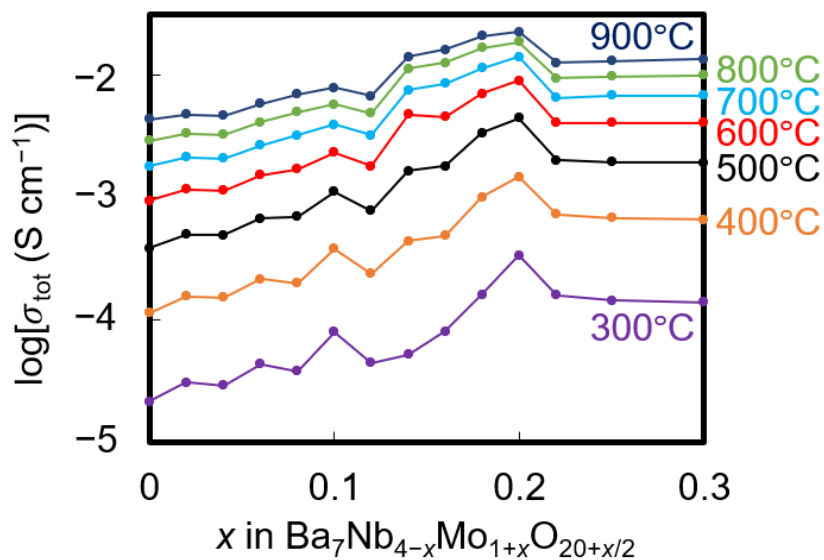


Figure 3.4. Excess Mo content x dependence of total DC electrical conductivities σ_{tot} of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ in static air at constant temperatures from 300 to 900 °C. The σ_{tot} was calculated by interpolating the data in Figure 3.3. The σ_{tot} at 300 °C was estimated by extrapolating the data in Figure 3.3. Copyright© 2023 Authors.

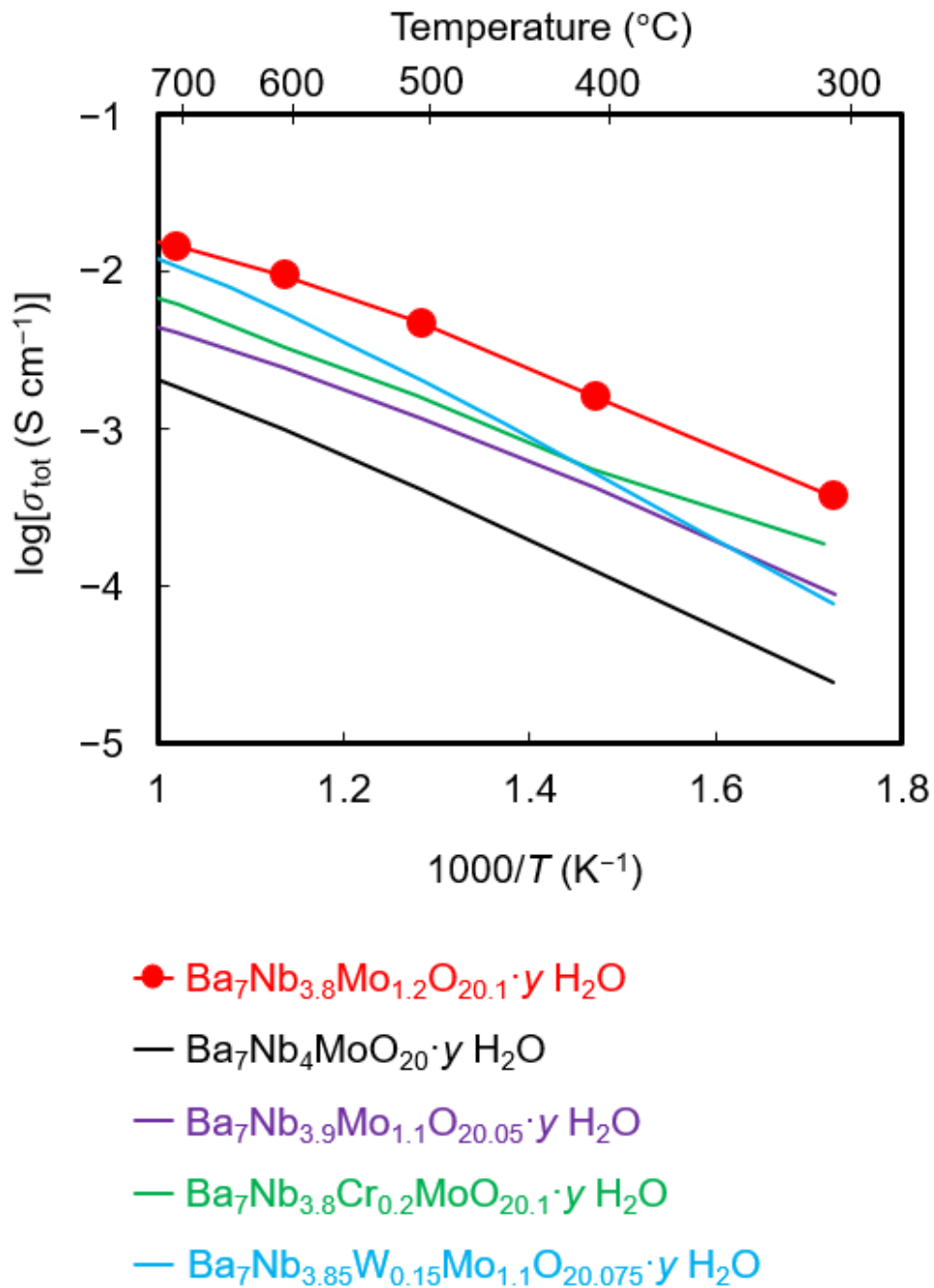


Figure 3.5. Comparison of total DC electrical conductivity σ_{tot} in static air of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ (this work) and other $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -based oxides: $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ (this work), $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ (this work), $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ (Ref. ¹⁷), and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.85}\text{W}_{0.15}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.075}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ (Ref. ¹⁸). Copyright© 2023 Authors.

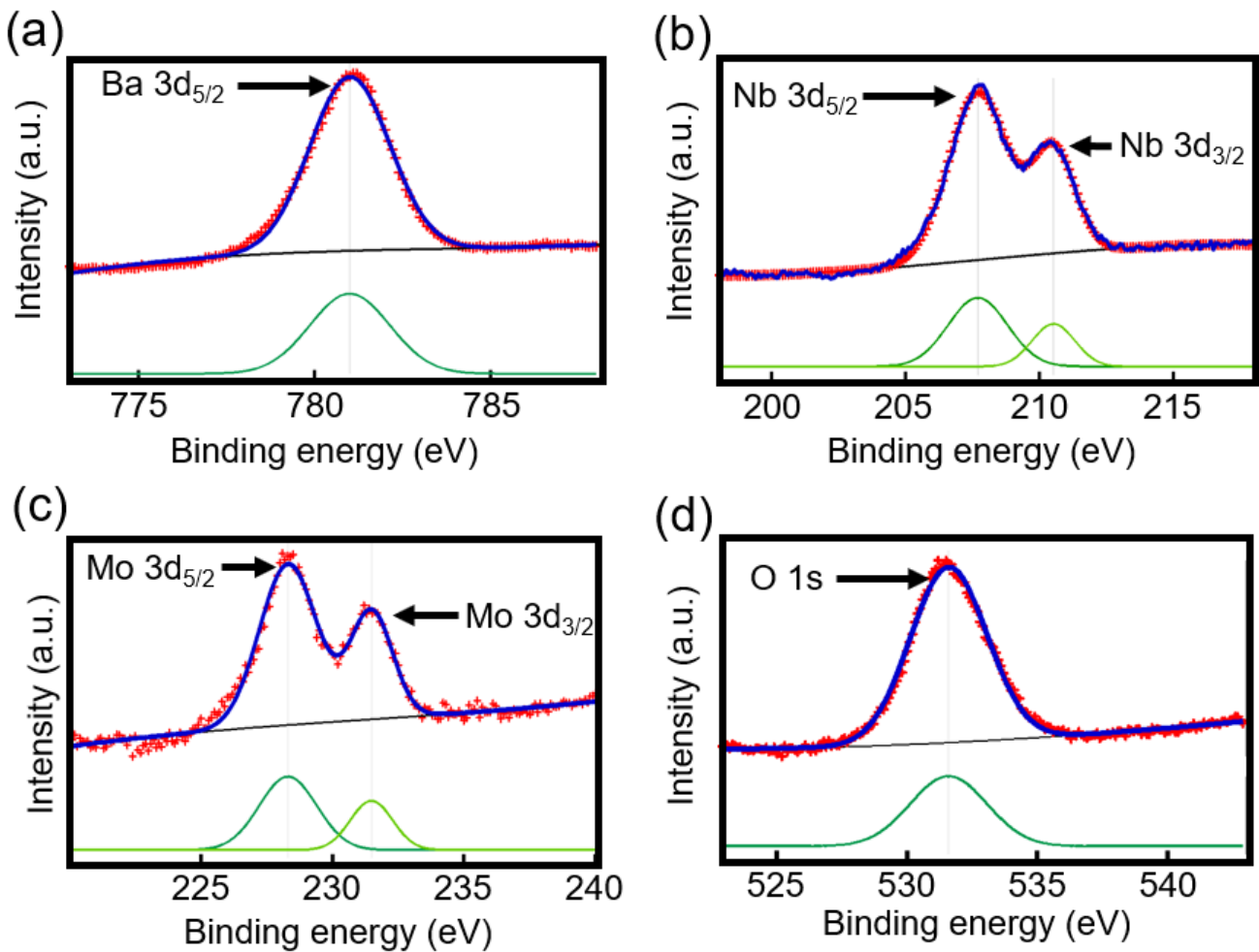


Figure 3.6. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra fitting of (a) Ba 3d, (b) Nb 3d, (c) Mo 3d, and (d) O 1s states of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ at RT. The observed intensities, fitting intensities, background, calculated components are shown by red cross marks, dark blue lines, black lines, and (light) green lines, respectively. By the fitting, we obtained the following binding energies, which agree well with the reported values described in the parentheses. Ba $3d_{5/2}$: 781 eV (780 eV),⁴³ Nb $3d_{5/2}$: 207.7 eV (207.2 eV),⁴⁴ Nb $3d_{3/2}$: 210.5 eV (210 eV),⁴⁴ Mo $3d_{5/2}$: 233.3 eV (232.3–232.6 eV),⁴⁵ and Mo $3d_{3/2}$: 236.5 eV (235.4–235.7 eV).⁴⁵ Each obtained value agrees with the reported one, thus, the valences of Ba, Nb and Mo are +2, +5, and +6, respectively. XPS spectra of the $x = 0.2$ composition indicate that Mo and Nb adopt +6 and +5 oxidation states, respectively. The XPS results, combined with the charge neutrality condition, led us to conclude that the chemical composition of the $x = 0.2$ sample is given by $(\text{Ba}^{2+})_7(\text{Nb}^{5+})_{3.8}(\text{Mo}^{6+})_{1.2}(\text{O}^{2-})_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ at RT. Copyright© 2023 Authors.

3.3.2. Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の高い酸化物イオン伝導性、高い化学的及び電氣的安定性。

Figure 3.7(a)は、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の乾燥雰囲気中での 302 °C, 603 °C, 908 °C における σ_{tot} の酸素分圧 $P(\text{O}_2)$ 依存性を示している。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の σ_{tot} は $P(\text{O}_2)$ の範囲が 302 °C では $1.0\text{--}8.9\times 10^{-25}$ atm、603 °C では $1.0\text{--}5.4\times 10^{-25}$ atm で $P(\text{O}_2)$ にほぼ依存せず、非常に広い電解質領域を示し、908 °C では電解質領域がわずかに狭くなる。908 °C での $1.2\times 10^{-24}\text{--}5.6\times 10^{-21}$ atm 間の低 $P(\text{O}_2)$ 範囲の傾きは $-0.0276(5)$ であり、Nb⁵⁺ 及び/または Mo⁶⁺ カチオンの部分還元によって引き起こされた n 型電子伝導を示唆している。Ba₇Nb₄MoO₂₀¹³ と比較すると、サンプル Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} は Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05},¹⁵ Ba₇Nb_{3.8}Cr_{0.2}MoO_{20.1},¹⁷ Ba₇Nb_{3.85}W_{0.15}MoO_{20.075}¹⁸ と同様に広い電解質領域を示し、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の高い化学的及び電氣的安定性を証明している。次に、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の酸化物イオン輸率 $t_{\text{O}^{2-}}$ を酸素濃淡電池による起電力測定によって評価した (Figure 3.7(b))。測定によって得られた $t_{\text{O}^{2-}}$ は、(乾燥空気) / (窒素中の乾燥 10% 空気) においては 697–903 °C で 0.95–0.98、(乾燥空気) / (乾燥酸素) においては 697–903 °C で 0.92–1.0、(乾燥空気) / (窒素中の 5% 水素) においては 596 °C で 1.0 であった。これは Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} が乾燥条件では電子寄与が無視できる酸化物イオン伝導体であることを示している。700 °C の CO₂ 流下で 24 時間アニーリングした後の Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} サンプルに少しの不純物相が現れた (不純物の XRD ピークの最大高さは Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の最大 XRD ピーク高さのわずか 2.6%) が、

これは $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の値 (2.6%)¹³ よりも低い (Figure 3.8)。

乾燥空気中の $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と湿潤空気中の $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ の典型的なインピーダンススペクトルを Figure 3.7(c), 3.9, 3.10 に示す。 σ_{bulk} と粒界導電度 σ_{gb} は等価回路 (EC) 解析によって得られた (Figure 3.11)。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ 乾燥空気中の σ_{bulk} は 306–593 °C の全温度範囲で $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 、¹³ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.95}\text{Mo}_{1.05}\text{O}_{20.025}$,¹⁵ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$,¹⁵ $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$,¹⁶ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.85}\text{W}_{0.15}\text{MoO}_{20.075}$ ¹⁸ よりも高い (Figure 3.7(d))。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の σ_{bulk} は乾燥空気中において 593 °C で 10 mS cm^{-1} であり、活性化エネルギー E_a が $0.25(4)–0.41(4) \text{ eV}$ と低いため低温では非常に高い σ_{bulk} を示す (Figure 3.12)。乾燥空気中における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の σ_{bulk} は 306 °C では 1.1 mS cm^{-1} で $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の 5.0 倍であり、安定化された Bi_2O_3 ,⁴⁶ $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$,¹³ $\text{Ba}_7\text{Ta}_{3.7}\text{Mo}_{1.3}\text{O}_{20.15}$ ¹⁶ の σ_{bulk} もさらに高い。さらに、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は乾燥空気中において 306 °C で代表的な酸化物イオン伝導体と比べてはるかに高い σ_{bulk} を示す。具体的には $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (8YSZ)⁴⁷ と比較して 175 倍、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM)⁴⁸ と比較して 36 倍、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ ⁴⁹ と比較して 9 倍高い (Figure 3.13(a))。また、組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ の σ_{tot} は 912 °C で 22 mS cm^{-1} である (Figure 3.14(a))。

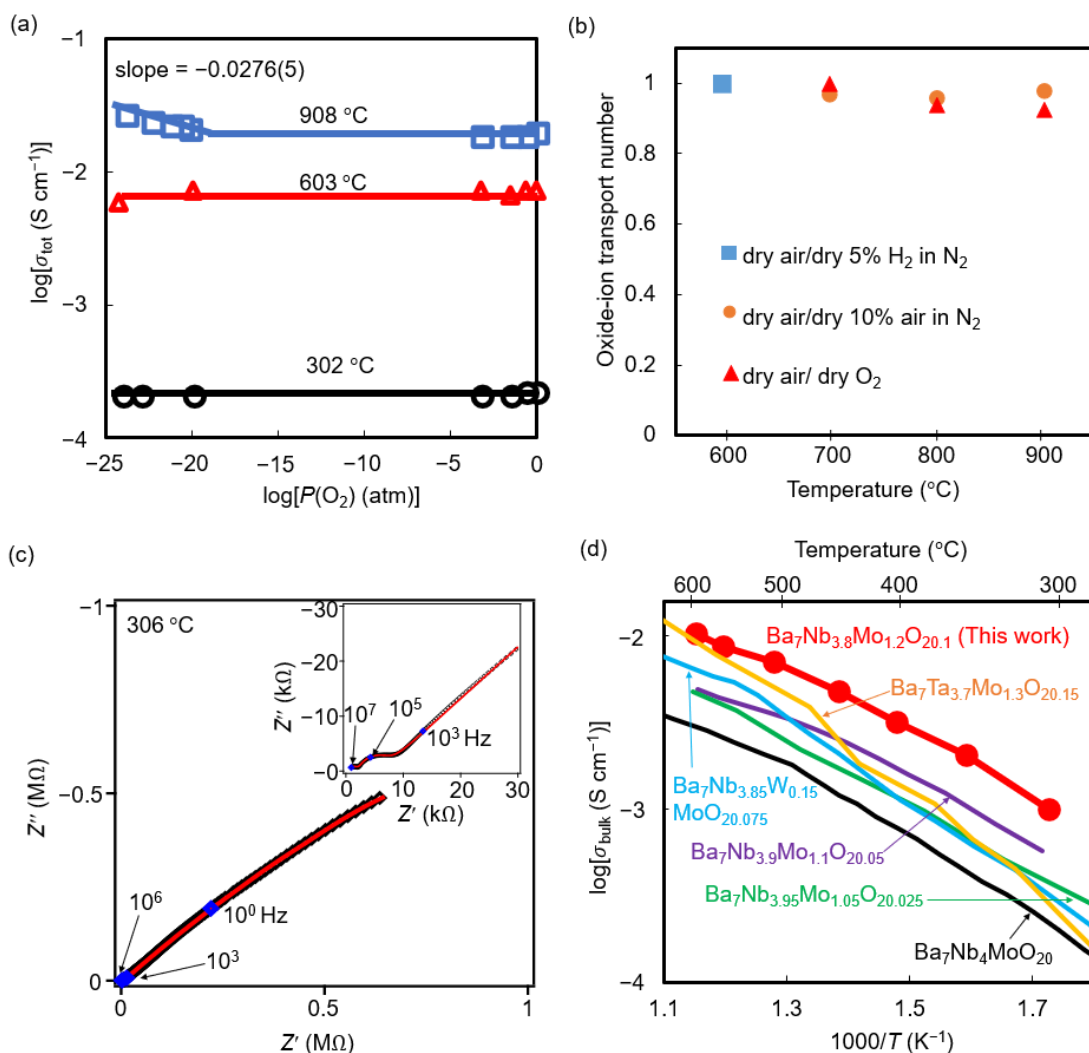


Figure 3.7. High oxide-ion conductivity and stability of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$. (a) Partial oxygen pressure $P(\text{O}_2)$ dependencies of the σ_{tot} for $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ at 302, 603, and 908 °C. (b) Oxide-ion transport numbers $t_{\text{O}^{2-}}$ of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ from 596 to 903 °C. (c) Complex impedance plots of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ recorded at 306 °C in dry air. (d) Comparison of bulk conductivity of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and other $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ -based oxides^{13,15–18} in dry air. Copyright© 2023 Authors.

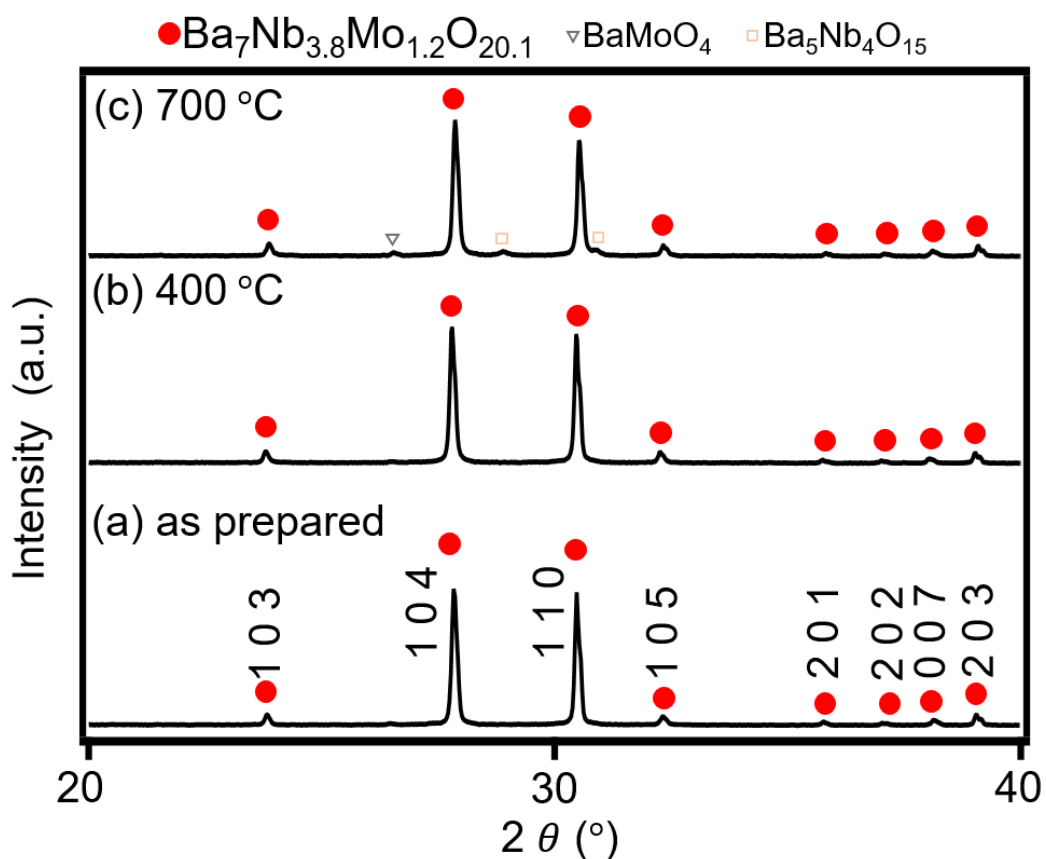


Figure 3.8. XRD patterns of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ (a) before and (b,c) after annealing under flowing CO_2 gas at different temperatures for 24 hours. Reflection indices hkl in panel (a) are based on the hexagonal setting. The phase stability under CO_2 gas flow of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ is higher than that of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot y \text{H}_2\text{O}$.¹³ Height ratio of intensity: $(\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15})/(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}) = 2.6\%$. Copyright© 2023 Authors.

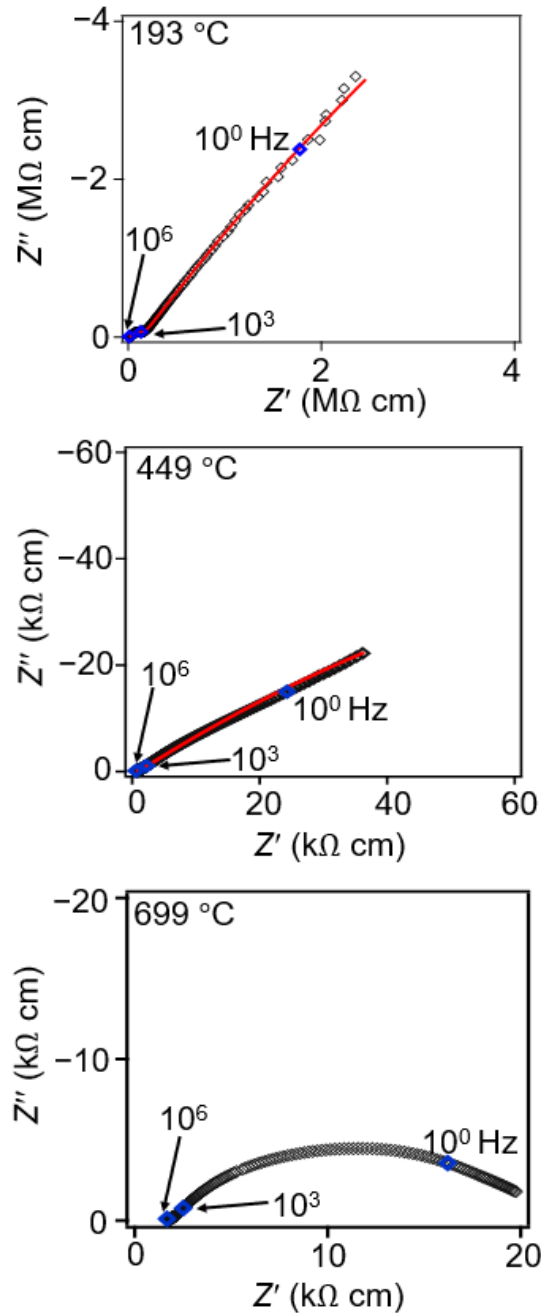


Figure 3.9. Complex impedance plots of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ in dry air from 193 °C to 699 °C. Black rhombuses and red lines represent measured data and equivalent circuit fittings, respectively. The Warburg electrode responses were observed in the low-frequency range from 193 °C to 449 °C, and the electrode response collapsed to a semicircular arc at 699 °C, which has been observed in typical oxide-ion conductors such as $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ and $\text{Bi}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{VO}_{3.925}$.^{13,15,50} The small semicircle can be assigned to the bulk response, because the obtained bulk capacitance C_b values are 7–8 pF cm^{-1} . The obtained grain-boundary capacitance C_{gb} values of 0.5–7 nF cm^{-1} are characteristic of a grain boundary response. The obtained electrode capacitance C_{el} values of 20–100 $\mu\text{F cm}^{-1}$ are close to the capacitance values of 50–70 $\mu\text{F cm}^{-1}$ in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ at low frequency (510 °C).¹³ Copyright© 2023 Authors.

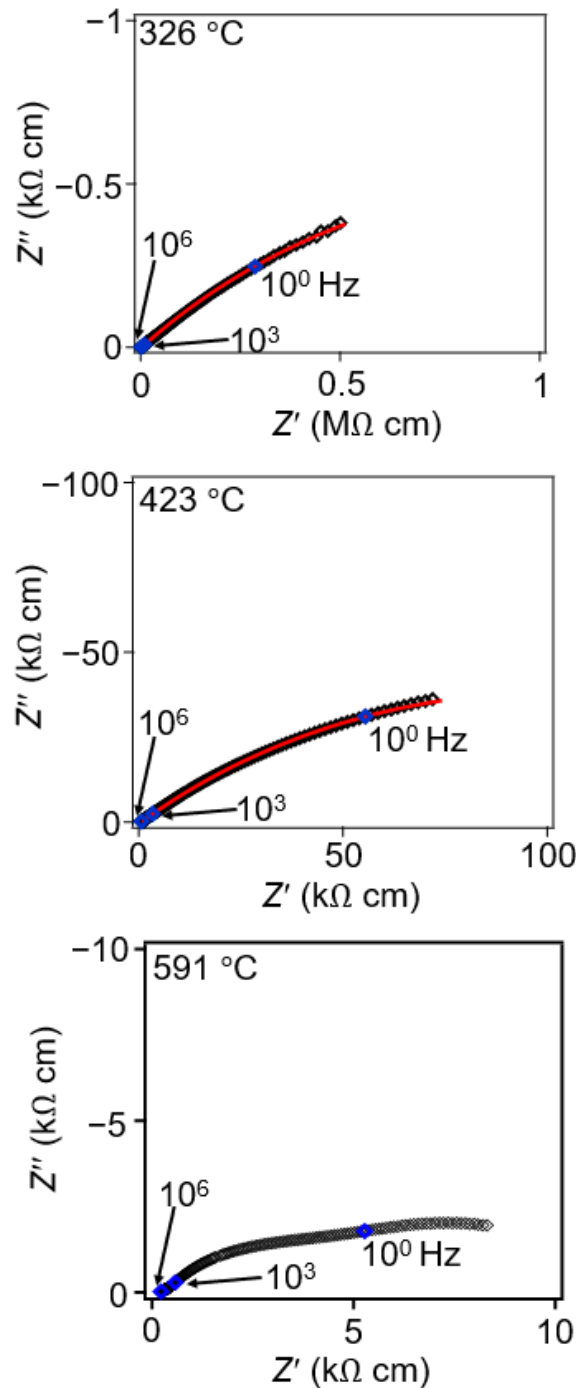


Figure 3.10. Complex impedance plots of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ in wet air from 326 °C to 591 °C. Black rhombuses and red lines represent measured data and equivalent circuit fittings, respectively. With an increase in temperature, the Warburg electrode response arc collapses, which was also observed in the oxide-ion and proton conductors such as $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ and $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$.^{13,51} The obtained grain-boundary capacitance C_{gb} values of 0.2–3 nF cm^{-1} are characteristic of a grain-boundary response. The obtained electrode capacitance C_{el} values of 0.01–0.04 $\mu\text{F cm}^{-1}$ are characteristic of a electrode response. Copyright© 2023 Authors.

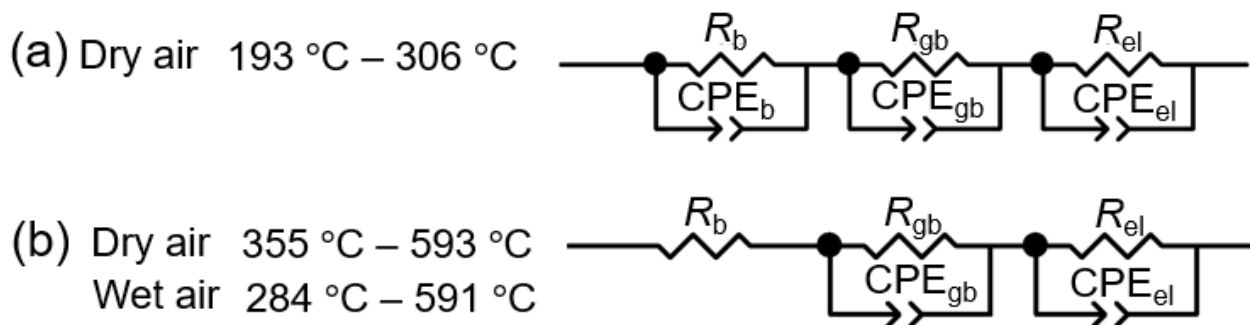


Figure 3.11. (a) Equivalent circuits used to model the impedance spectra of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ from 193 °C to 306 °C in dry air. (b) Equivalent circuit used to model the impedance spectra of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ from 355 °C to 593 °C in dry air and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot \gamma \text{H}_2\text{O}$ from 284 °C to 591 °C in wet air. R and CPE denote a resistor and a constant phase element, respectively. The subscripts b, gb, and el represent bulk, grain boundary, and electrode, respectively. Copyright© 2023 Authors.

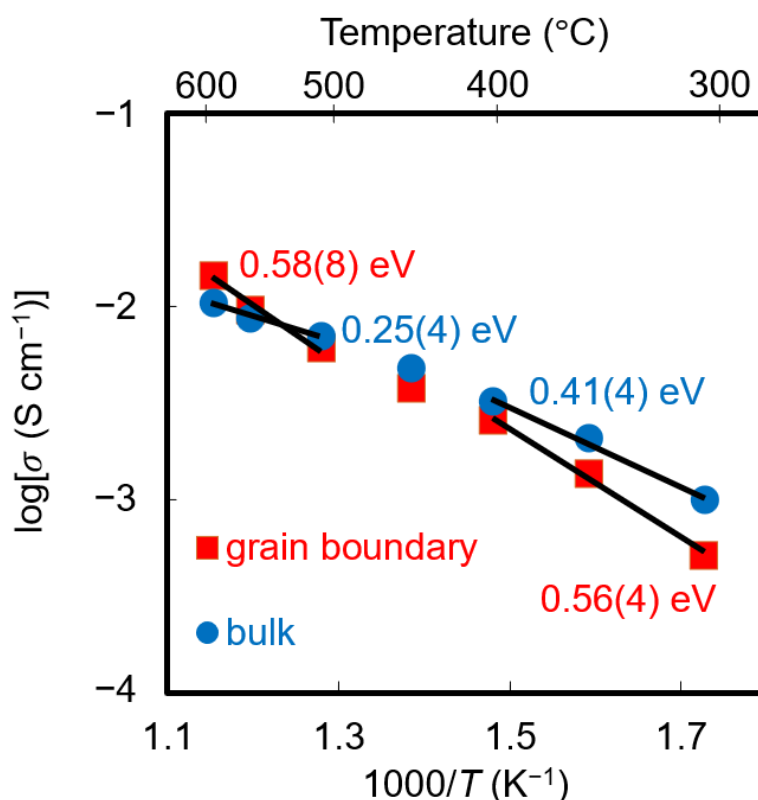


Figure 3.12. Arrhenius plots of bulk conductivity σ_{bulk} (blue circles) and grain-boundary conductivity σ_{gb} (red squares) of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ from 306 to 593 °C in dry air. Red and blue numbers denote the values of activation energies for σ_{bulk} and σ_{gb} , respectively. Black solid line stands for the linear fit. The activation energy E_a for σ_{gb} is higher than that for σ_{bulk} :

E_a for σ_{gb} 0.56(4) eV > E_a for σ_{bulk} 0.41(4) eV from 306 to 402 °C.

E_a for σ_{gb} 0.58(8) eV > E_a for σ_{bulk} 0.25(4) eV from 509 to 593 °C.

Lower E_a at higher temperatures were also reported in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.1$).^{13,15} Copyright© 2023 Authors.

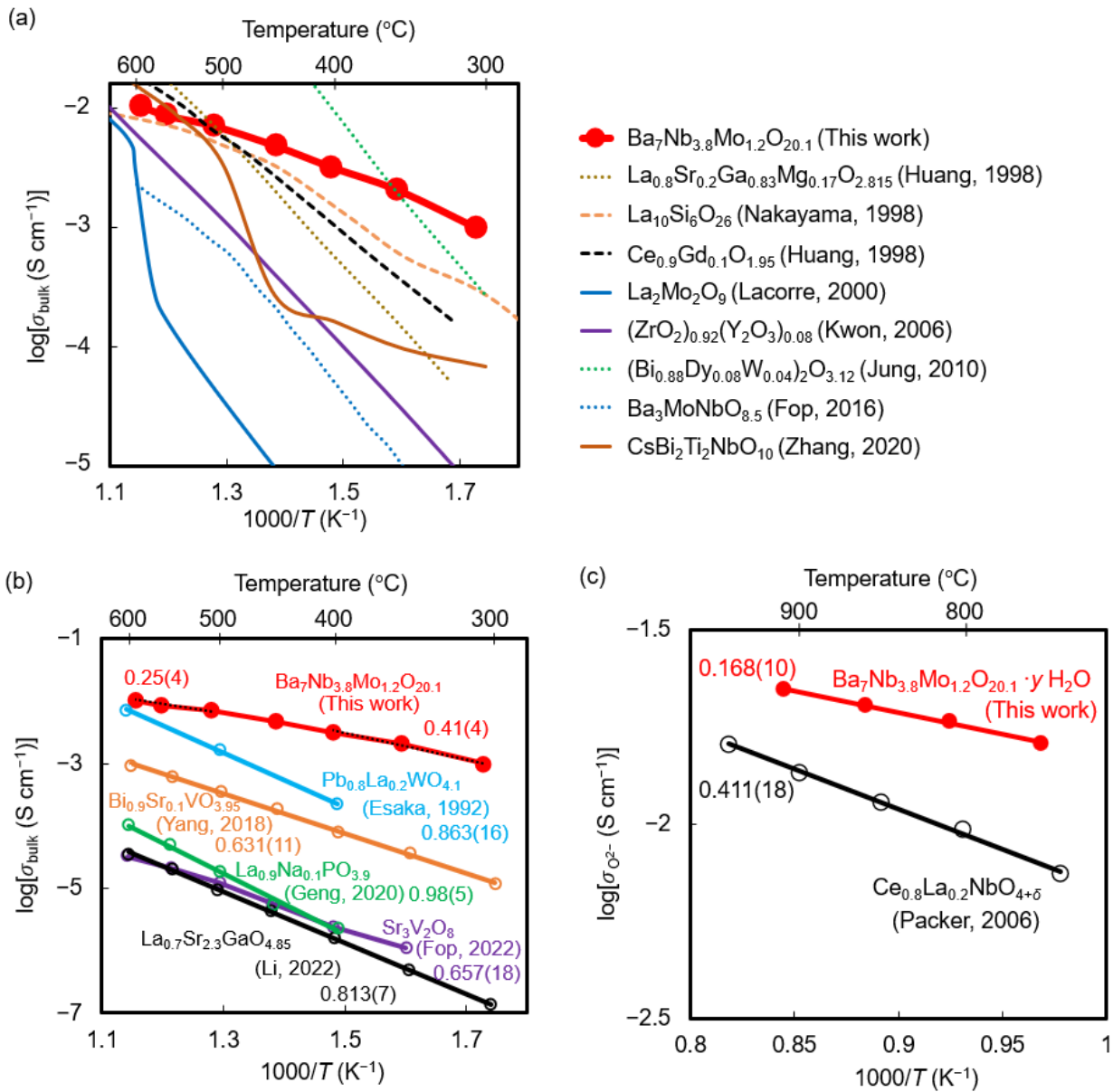


Figure 3.13. Comparison of conductivity of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and other representative oxide-ion conductors. (a) σ_{bulk} of $(\text{Bi}_{0.88}\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04})_2\text{O}_{3.12}$ (stabilized $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$),⁴⁶ $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (8YSZ),⁴⁷ $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{2.815}$ (LSGM),⁴⁸ $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$,⁴⁹ $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$,⁵² $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$,⁵³ $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10}$,⁵⁴ $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26}$,⁵⁵ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ (this work). (b), σ_{bulk} of $\text{Pb}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{WO}_{4.1}$,⁵⁶ $\text{Bi}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{VO}_{3.95}$,⁵⁷ $\text{La}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{PO}_{3.9}$,⁵⁸ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{2.3}\text{GaO}_{4.85}$,⁵⁹ $\text{Sr}_3\text{V}_2\text{O}_8$,⁵¹ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ (this work). (c), $\sigma_{\sigma^{2-}}$ of $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{NbO}_{4+\delta}$,⁶⁰ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (this work), which are calculated by $\sigma_{\sigma^{2-}} = \sigma_{\text{tot}} \times t_{\sigma^{2-}}$. Copyright© 2023 Authors.

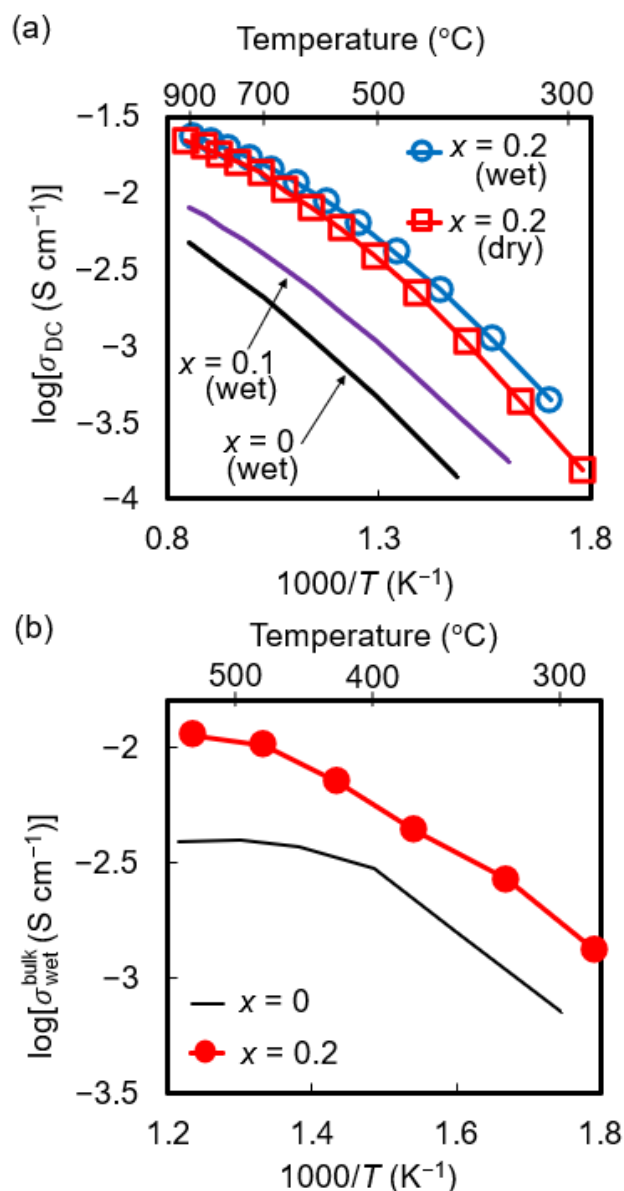


Figure 3.14. Proton conduction of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.1$ and 0.2). (a) Arrhenius plots of DC electrical conductivity σ_{DC} in wet air (vapor partial pressure, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm) of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0$ (black line),¹⁸ $x = 0.1$ (purple line),¹⁵ $x = 0.2$; blue open circles and line). σ_{DC} for $x = 0.2$ in dry air is also plotted (red line and open squares, this work). (b) Arrhenius plots of bulk conductivities of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0$ (black line),¹³ 0.2 (red closed circles and line) (this work)) in wet air (H_2O partial pressure, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm). Copyright© 2023 Authors.

3.3.3. Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の高いデュアルイオン伝導性とプロトン伝導性

Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の σ_{DC} を湿潤空气中（水蒸気圧 $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021 \text{ atm}$ ）でも測定し、デュアルイオン（プロトン+酸化物イオンの伝導性）とプロトン伝導性を調べた。湿潤空气中の伝導度 $\sigma_{\text{wet}}^{\text{DC}}$ は乾燥空气中の伝導度 $\sigma_{\text{dry}}^{\text{DC}}$ よりも高く (Figure 3.14(a))、プロトン伝導を示す。プロトン伝導度 $\sigma_{\text{H}^+}^{\text{DC}}$ は式 $\sigma_{\text{H}^+}^{\text{DC}} = \sigma_{\text{wet}}^{\text{DC}} - \sigma_{\text{dry}}^{\text{DC}}$ によって推定され、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の $\sigma_{\text{H}^+}^{\text{DC}}$ は 700 °C で 2.4 mS cm⁻¹ である (Figure 3.15(a))。また、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の $\sigma_{\text{H}^+}^{\text{DC}}$ は 500 °C では Ba₇Nb₄MoO₂₀·y H₂O¹⁸ の 82 倍であり、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O ($x = 0, 0.1, 0.2$) の湿潤空气中 ($P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021 \text{ atm}$) の直流電気伝導度は過剰 Mo 量の増加と共に増加する (Figure 3.14(a))。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の $\sigma_{\text{wet}}^{\text{DC}}$ は、Ba₇Nb₄MoO₂₀·y H₂O¹⁸ の $\sigma_{\text{wet}}^{\text{DC}}$ よりも高く（400 °C で 13 倍、800 °C で 6.2 倍）、888 °C で 24 mS cm⁻¹ である (Figure 3.14(a))。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O の湿潤空气中でのバルク伝導度（プロトン伝導度+酸化物イオン伝導度）も Ba₇Nb₄MoO₂₀·y H₂O¹³ よりも高く（500 °C で 3.6 倍）、537 °C で 11 mS cm⁻¹ の値を示す (Figure 3.15(b))。537 °C では、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·0.11 H₂O は代表的なプロトン伝導体と比較してはるかに高い値を示す（La_{0.8}Ba_{1.2}GaO_{3.9}⁶¹ と比較して 73 倍、La₂₆O₂₇(BO₃)₈⁶² と比較して 74 倍、La_{5.4}MoO_{11.1}⁶³ と比較して 435 倍、La_{0.99}Ca_{0.01}VO₄⁶⁴ と比較して 793 倍、Ba₃YGa₂O_{7.5}⁶⁵ と比較して 4926 倍高い; Figure 3.15(b))。Ba₇Nb₄MoO₂₀·y H₂O¹³ は、セラミック燃料電池のデュアルイオン固体電解質の候補材料である。そのため、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·y H₂O は低温での伝導度が非常に高く、化

学的及び電氣的安定性が高く、相安定性があり高価な希土類元素や有毒な鉛が含まれていないため、セラミック燃料電池のデュアルイオン固体電解質としてさらに期待される。

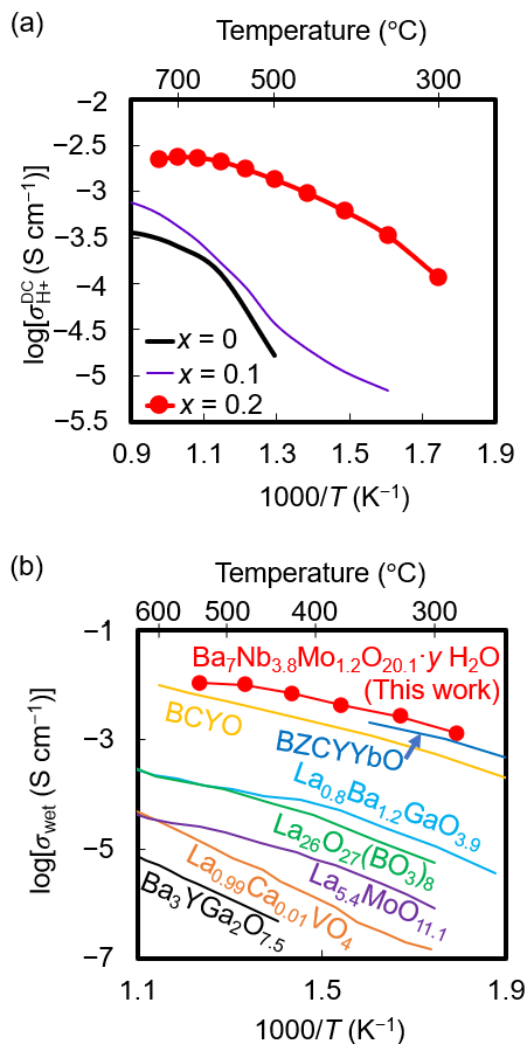


Figure 3.15. Proton conduction of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.1$ and 0.2). It should be noted that the proton conductivity is estimative, because the oxide-ion conductivity in wet air might be higher than that in dry air. (a) Temperature dependence of total DC proton conductivities of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0$ (black line)¹⁸, $x = 0$ (purple line)¹⁵ and 0.2 (red closed circles and line) (this work)). The proton conductivities were estimated from the difference between the conductivities in wet and in dry air. (b) Bulk conductivity of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ in wet air $\sigma_{\text{wet}}^{\text{bulk}}$ (H_2O partial pressure, $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021 \text{ atm}$; red circles) compared with $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{1.2}\text{GaO}_{3.9}$,⁶¹ $\text{La}_{26}\text{O}_{27}(\text{BO}_3)_8$,⁶² $\text{La}_{5.4}\text{MoO}_{11.1}$,⁶³ $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{VO}_4$,⁶⁴ $\text{Ba}_3\text{YGa}_2\text{O}_{7.5}$,⁶⁵ $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BCYO)⁶⁶ and $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.⁶⁷ Copyright© 2023 Authors.

3.3.4. Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} における過剰酸素原子の安定化と高い酸化物イオン伝導の機構。

3.3.4.1. Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} と Ba₇Nb₄MoO₂₀ の 800 °C での結晶構造解析

Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の高い酸化物イオン伝導の構造的由来を明らかにするために、800 °C でその場観察測定された Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} と Ba₇Nb₄MoO₂₀ の中性子回折データを用いてリートベルト法による構造精密化と MEM 解析を行った。中性子回折データは空間群 $P\bar{3}m1$ の 7H ポリタイプで解析された (Figures 3.16, 3.17, Tables 3.2, 3.3)。Mo 原子と Nb 原子は非常に近い中性子散乱長を持っているため、リートベルト解析と MEM 解析では各 Nb/Mo_{*i*} 陽イオンサイト ($i = 1, 2, 3$) でそれらは無秩序であると仮定した。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{*w*} と Ba₇Nb₄MoO_{*w*} の酸素含有量 w は、800 °C で測定された中性子回折データのリートベルト解析においてそれぞれ $w = 20.1$ 及び 20.0 に固定された。これは熱重量測定により、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{*w*} と Ba₇Nb₄MoO_{*w*} の重量変化が 800 °C での高温の乾燥空气中で無視できるほど小さいことが明らかになったためである (Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{*w*}: Figure 3.18(b)、Ba₇Nb₄MoO_{*w*}: 参考文献 25,68)。精密化された占有率、低い重み付きプロファイル信頼度因子 R_{wp} 、MEM NSLD 分布は 800 °C での Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} と Ba₇Nb₄MoO₂₀ の両方の c 層に格子間 O5 原子が存在することを示した (Figures 3.19(a)–(d), 3.20, Tables 3.2–3.4)。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の格子間 O5 原子の精密化された占有率 0.064(11) は、Ba₇Nb₄MoO₂₀ の 0.030(3) よりも大幅に高い (Tables 3.2, 3.3)。よって、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} 中の過剰酸素原子 O_{0.1} は格子間酸素原子として取

り込まれる。計算された強度は観察された強度とよく一致しており、かなり小さな信頼度因子が得られた。占有率がほぼ1である各サイトのBVSは平均酸化数 (Tables 3.2, 3.3) と一致し、精密化された結晶構造の妥当性を示す。Figure 3.21 は、800 °Cでの $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の精密化された結晶構造を示す。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の結晶構造は、Nb/Mo カチオンと六方及び立方最密充填の BaO_3 層 (それぞれ h と c) の積層 c'hhcchh で構成される [c'層について、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の場合は $\text{Ba}1(\text{O}1)_{2.1-z}(\text{O}5)_z$ 、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の場合は $\text{Ba}1(\text{O}1)_{2-z}(\text{O}5)$ ($z = 3g(\text{O}; \text{O}5)$ 、 $g(X; s)$ は s サイトにおける原子 X の占有率)]。全てのカチオンサイトと酸素の O2, O3, O4 サイトの占有率は 1 であり、h と c の最密層を形成する。対照的に、格子酸素 O1 サイトと格子間酸素 O5 サイトは部分的に占有されており、本質的な酸素欠損 c'層を形成する (Figure 3.21(a)(b))。後述するように、酸化物イオンは c'層を二次元的に移動し、プロトンは h 層と c'層を移動する。

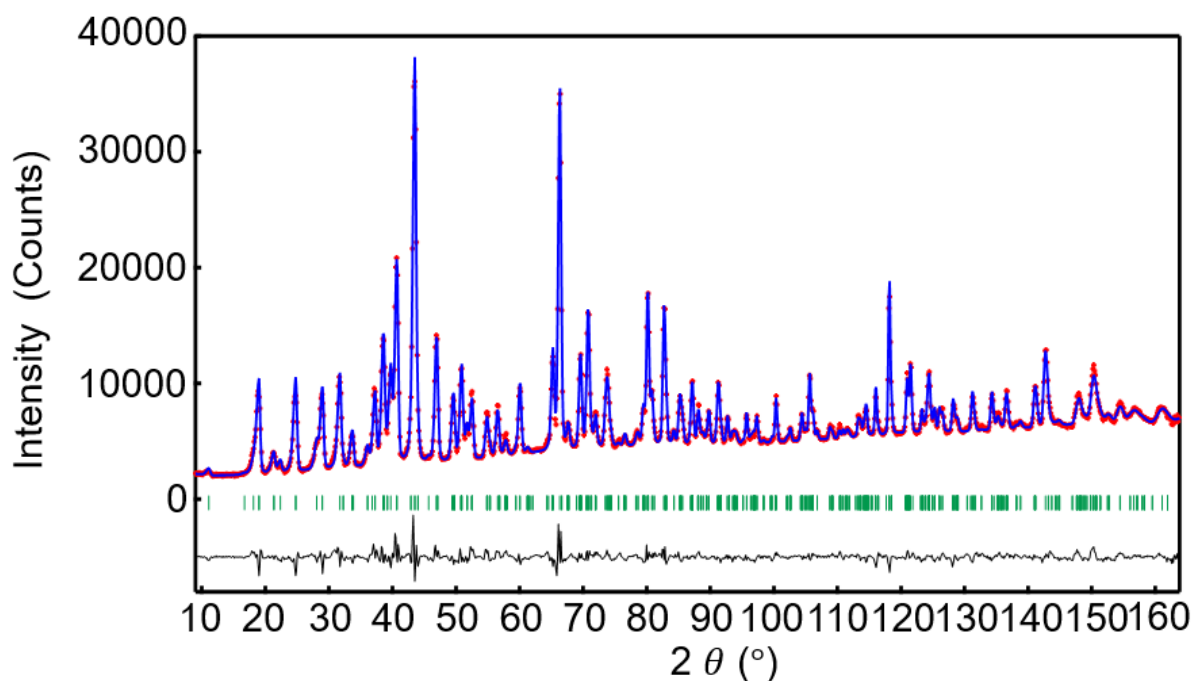


Figure 3.16. Rietveld pattern of neutron-diffraction data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ taken *in situ* in vacuum at 800 °C with Echidna diffractometer. Red crosses, dark blue lines, green bars, and black lines represent observed intensities, calculated intensities, peak positions, and difference plots, respectively. Copyright© 2023 Authors.

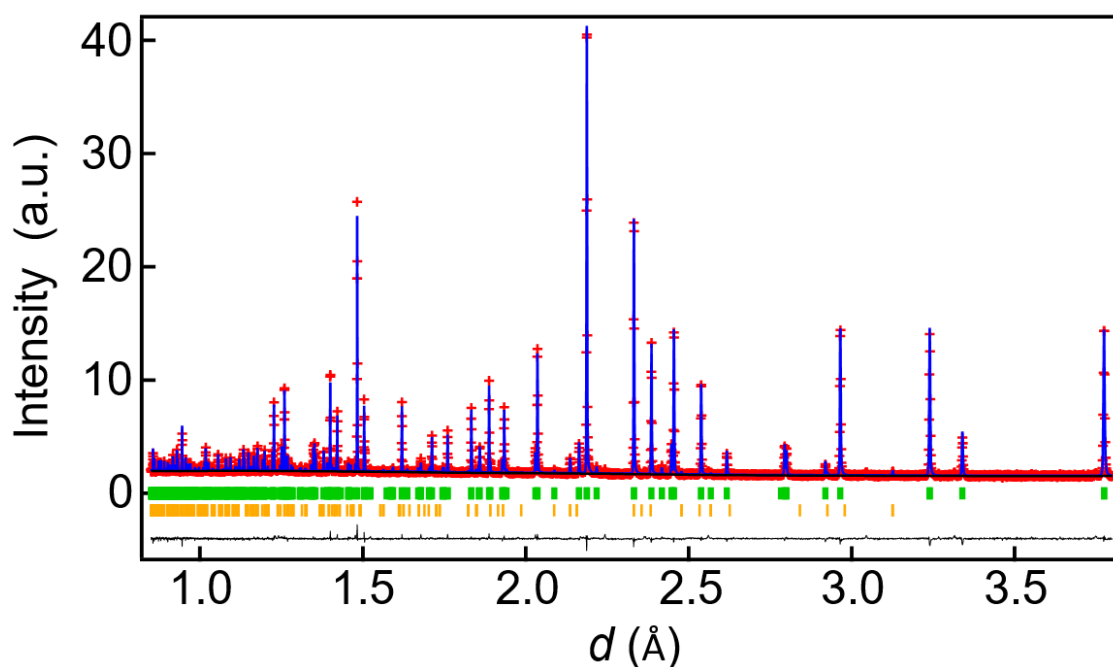


Figure 3.17. Rietveld patterns of neutron-diffraction data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ taken with the backscattering bank ($d = 0.85\text{--}3.8 \text{ \AA}$) of the SuperHRPD diffractometer in vacuum at 800 °C. Red crosses, dark blue lines, and black lines represent observed intensities, calculated intensities, and difference plots, respectively. Green tick marks and orange tick marks stand for calculated Bragg peak positions of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ and $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$, respectively. Copyright© 2023 Authors.

Table 3.2. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} taken with Echidna at 800 °C.

Site <i>s</i> Atom label	Atom <i>X</i>	Wyckoff Position	<i>g</i> (<i>X</i> ; <i>s</i>)	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} or <i>U</i> _{eq} (Å ²)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₂₂ (Å ²)	<i>U</i> ₃₃ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>U</i> ₁₃ (Å ²)	<i>U</i> ₂₃ (Å ²)	BVS (vu)
Ba1	Ba	1 <i>a</i>	1	0	0	0	0.042(7)	0.051(7)	0.051(7)	0.024(8)	0.029(4)	0	0	1.86
Ba2	Ba	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.8233(5)	0.0273(11)							1.98
Ba3	Ba	2 <i>d</i>	1	1	2/3	0.5739(6)	0.0273(11)							2.17
Ba4	Ba	2 <i>c</i>	1	0	0	0.2859(6)	0.0273(11)							1.75
Nb/Mo1	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	1 <i>b</i>	1	0	0	1/2	0.0247(6)							4.12
Nb/Mo2	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.0927(4)	0.0247(6)							4.48
Nb/Mo3	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	2 <i>d</i>	1	1/3	2/3	0.3497(4)	0.0247(6)							4.41
O1	O	6 <i>i</i>	0.318(4)	0.346(10)	0.69(2)	-0.0142(7)	0.085(11)							1.65
O2	O	6 <i>i</i>	1	0.1673(9)	-0.1673(9)	0.1307(4)	0.059(4)	0.063(4)	0.063(4)	0.078(4)	0.052(4)	0	0	1.70
O3	O	6 <i>i</i>	1	0.1660(8)	-0.1660(8)	0.4334(3)	0.035(2)	0.032(2)	0.032(2)	0.038(2)	0.014(3)	0	0	1.81
O4	O	6 <i>i</i>	1	0.4912(6)	-0.4912(6)	0.2954(3)	0.041(3)	0.045(3)	0.045(3)	0.055(4)	0.039(3)	0	0	1.86
O5	O	3 <i>e</i>	0.064(11)	1/2	0	0	0.085(11)							1.21

Bravais lattice: hexagonal: Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.92920(19)$ Å, $c = 16.6994(5)$ Å. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of X atom at the s site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba}1) = g(\text{Ba}; \text{Ba}2) = g(\text{Ba}; \text{Ba}3) = g(\text{Ba}; \text{Ba}4) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb}/\text{Mo}1)$

$= g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb}/\text{Mo}2) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb}/\text{Mo}3) = g(\text{O}; \text{O}2) = g(\text{O}; \text{O}3) = g(\text{O}; \text{O}4) = 1; 6g(\text{O}; \text{O}1) + 3g(\text{O}; \text{O}5) = 2.1$

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of X atom at the Xn site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba}2) = U_{\text{iso}}(\text{Ba}3) = U_{\text{iso}}(\text{Ba}4)$, $U_{\text{iso}}(\text{Nb}/\text{Mo}1) = U_{\text{iso}}(\text{Nb}/\text{Mo}2) = U_{\text{iso}}(\text{Nb}/\text{Mo}3)$, $U_{\text{iso}}(\text{O}1) = U_{\text{iso}}(\text{O}5)$.

Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 4.18\%$, $R_{\text{p}} = 3.11\%$, $R_{\text{B}} = 1.08\%$, $R_{\text{F}} = 0.54\%$

BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne.⁶⁹ Low BVS value at the interstitial O5 site 1.21 indicates that the O5 oxide ion is underbonded. Such underbonding at the interstitial site has been observed also in other compositions such as Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}.¹⁵

In preliminary analyses, the refined occupancy factors of Ba atoms were 1.00 or higher than 1.00, thus, we fixed them to unity in the final refinement.

Table 3.3. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of Ba₇Nb₄MoO₂₀ taken with SuperHRPD at 800 °C.

Site <i>s</i> Atom label	Atom <i>X</i>	Wyckoff Position	<i>g(X; s)</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} or <i>U</i> _{eq} (Å ²)	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₂₂ (Å ²)	<i>U</i> ₃₃ (Å ²)	<i>U</i> ₁₂ (Å ²)	<i>U</i> ₁₃ (Å ²)	<i>U</i> ₂₃ (Å ²)	BVS (vu)
Ba1	Ba	1a	1	0	0	0	0.0353(12)	0.0378(18)	0.0378(18)	0.030(3)	0.0189(9)	0	0	1.91
Ba2	Ba	2d	1	1/3	2/3	0.82341(12)	0.0208(3)							1.95
Ba3	Ba	2d	1	1	2/3	0.57479(15)	0.0208(3)							2.15
Ba4	Ba	2c	1	0	0	0.28143(15)	0.0208(3)							1.74
Nb/Mo1	Nb _{0.8} Mo _{0.2}	1b	1	0	0	0.5	0.0133(2)							4.18
Nb/Mo2	Nb _{0.8} Mo _{0.2}	2d	1	1/3	2/3	0.09382(9)	0.0133(2)							4.50
Nb/Mo3	Nb _{0.8} Mo _{0.2}	2d	1	1/3	2/3	0.34973(10)	0.0133(2)							4.40
O1	O	6i	0.3183(14)	0.3658(5)	0.7316(10)	-0.01228(13)	0.0332(16)							1.62
O2	O	6i	1	0.1669(2)	-0.1669(2)	0.12954(9)	0.0494(6)	0.0534(8)	0.0534(8)	0.0413(10)	0.0418(10)	0	0	1.74
O3	O	6i	1	0.1643(2)	-0.1643(2)	0.43205(8)	0.0227(4)	0.0240(6)	0.0240(6)	0.0201(7)	0.0133(7)	0	0	1.79
O4	O	6i	1	0.49228(16)	-0.49228(16)	0.29585(7)	0.0296(5)	0.0298(7)	0.0298(7)	0.0294(8)	0.0238(8)	0	0	1.86
O5	O	3e	0.030(3)	1/2	0	0	0.0332(16)							1.20

Bravais lattice: hexagonal: Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.931455(3)$ Å, $c = 16.70198(2)$ Å. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of X atom at the s site. $g(\text{Ba}; \text{Ba1}) = g(\text{Ba}; \text{Ba2}) = g(\text{Ba}; \text{Ba3}) = g(\text{Ba}; \text{Ba4}) = g(\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}; \text{Nb/Mo1}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo2}) = g(\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}; \text{Nb/Mo3}) = g(\text{O}; \text{O2}) = g(\text{O}; \text{O3}) = g(\text{O}; \text{O4}) = g(\text{Nb}_{0.8}\text{Mo}_{0.2}; \text{Nb/Mo2}) = 1; 6g(\text{O}; \text{O1}) + 3g(\text{O}; \text{O5}) = 2$

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter Xn atom..

Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba2}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba3}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba4})$, $U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo1}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo2}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo3})$, $U_{\text{iso}}(\text{O1}) = U_{\text{iso}}(\text{O5})$.

Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 2.82\%$, $R_{\text{p}} = 2.13\%$, $R_{\text{B}} = 4.46\%$, $R_{\text{F}} = 7.59\%$

Mass ratio; Ba₇Nb₄MoO₂₀ : Ba₅Nb₄O₁₅ = 0.9705(10) : 0.0295(10)

BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne.⁶⁹ Low BVS value at the interstitial O5 site 1.20 indicates that the O5 oxide ion is underbonded. Such underbonding at the interstitial site has been observed also in other compositions such as Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05}.¹⁵

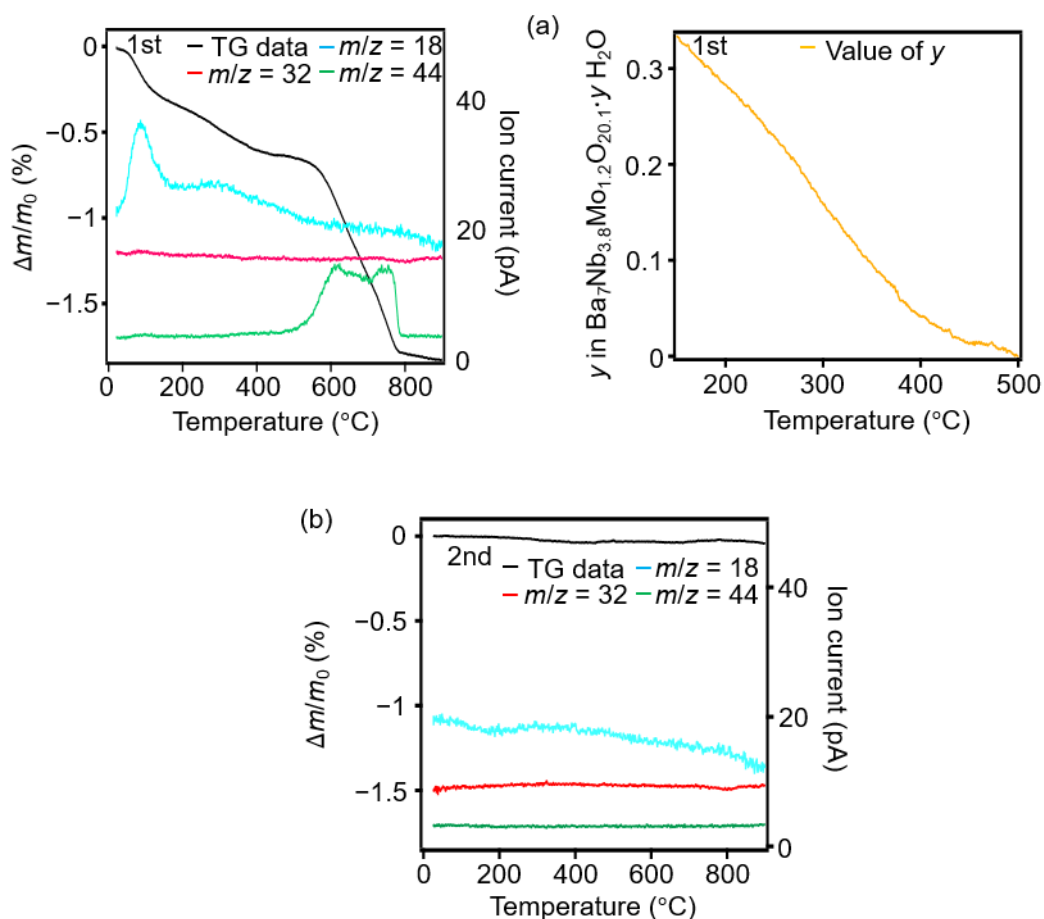


Figure 3.18. Thermogravimetry-mass spectroscopy (TG-MS) data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ on (a) 1st and (b) 2nd heating under He gas flow. $\Delta m/m_0 = 100(m - m_0) / m_0$ (%) where the m denotes the sample weight at a temperature and m_0 represents the sample weight at (a) 22 °C and (b) 27 °C. The right figure of panel (a) shows the temperature dependence of water content y in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$, which indicates $y = 0.33$ at 150 °C. Below 150 °C, the weight loss on heating can be mainly ascribed to the desorption of absorbed water at the sample surface, thus, the water content in the lattice would approximately be $y = 0.33$ also at RT in the as-prepared $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ sample. Black line denotes the TG data, and the light blue, red, and green lines stand for the ion current data for $m/z = 18$, $m/z = 32$, and $m/z = 44$, respectively. Copyright© 2023 Authors.

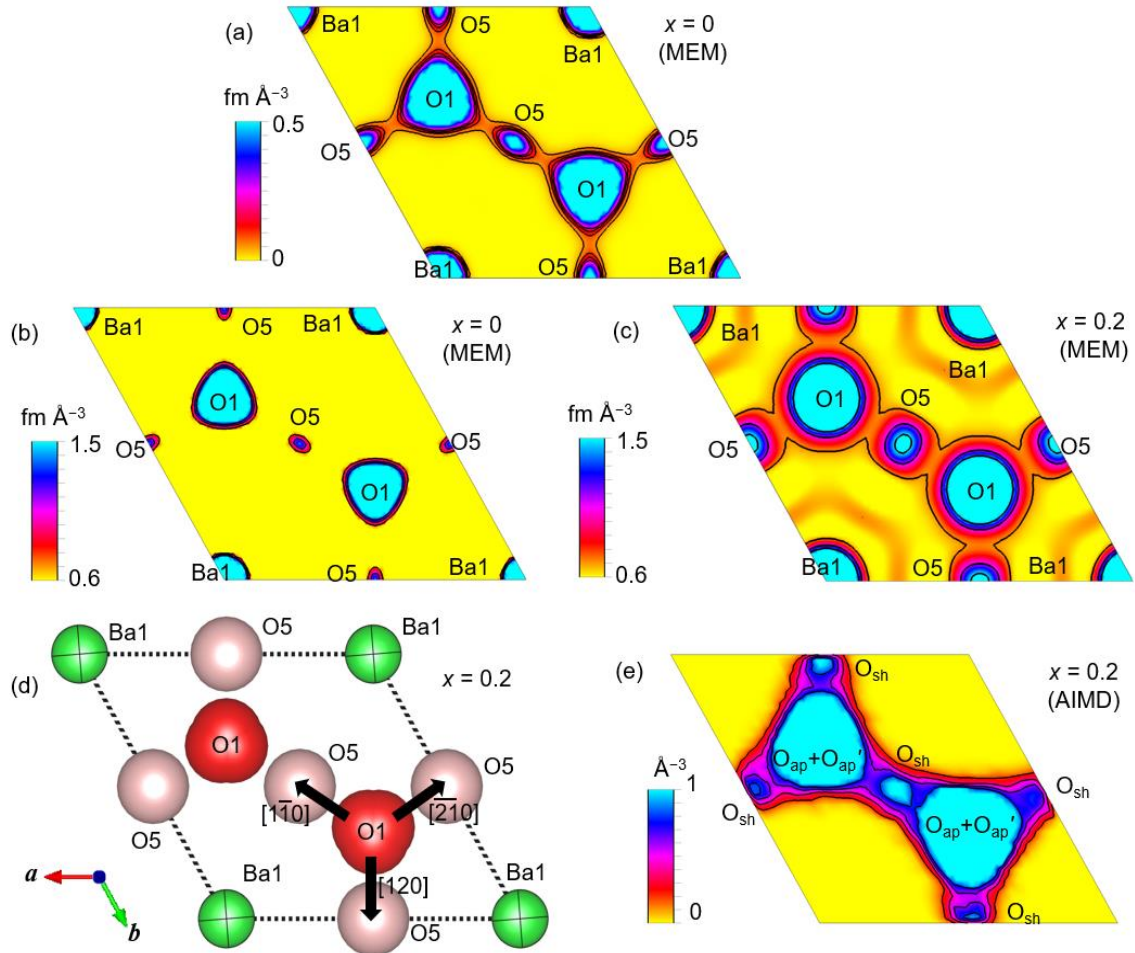


Figure 3.19. Presence of interstitial oxygen atom O5, disorder, diffusion pathway, and interstitialcy diffusion of oxide ions in Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} and Ba₇Nb₄MoO₂₀ at 800 °C. (a,b,c) MEM NSLDs on the *ab* plane at *z* = 0 of Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2} (*x* = 0, 0.2). The contour lines are from (a) 0 to 0.5 fm Å⁻³ by the step of 0.1 fm Å⁻³ and (b,c) 0.6 to 1.5 fm Å⁻³ by the step of 0.4 fm Å⁻³. Compositions are (a,b), *x* = 0 and (c), *x* = 0.2. (d) Refined crystal structure on the *ab* plane at *z* = 0 of Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} using neutron-diffraction data. Thermal ellipsoids are drawn at the 90% probability level. Arrows denote the directions of oxide-ion O1-to-O5 migration. (e) Corresponding spatial probability-density distribution of oxide ions on the *ab* plane in (Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1})₉ calculated by AIMD simulations, where the probability density distribution in the 3×3×1 supercell is averaged to 1×1×1. The contour lines are from 0 to 1 with step 0.2. Copyright© 2023 Authors.

Table 3.4. Comparison of the reliability factors between the structural models with and without the interstitial O5 atoms at 800 °C. The values of *R*_{wp} and *R*_F for the model with O5 atoms where the *g*(O; O5) was refined are lower than those for the model without O5 atoms where the *g*(O; O5) was fixed to be 0.

Composition	Model with O5 atoms			Model without O5 atoms	
	<i>g</i> (O; O5)	<i>R</i> _{wp} %	<i>R</i> _F %	<i>R</i> _{wp} %	<i>R</i> _F %
Ba ₇ Nb _{3.8} Mo _{1.2} O _{20.1}	0.064(11)	4.18	0.54	4.20	0.55
Ba ₇ Nb ₄ MoO ₂₀	0.030(3)	2.82	7.58	2.83	7.60

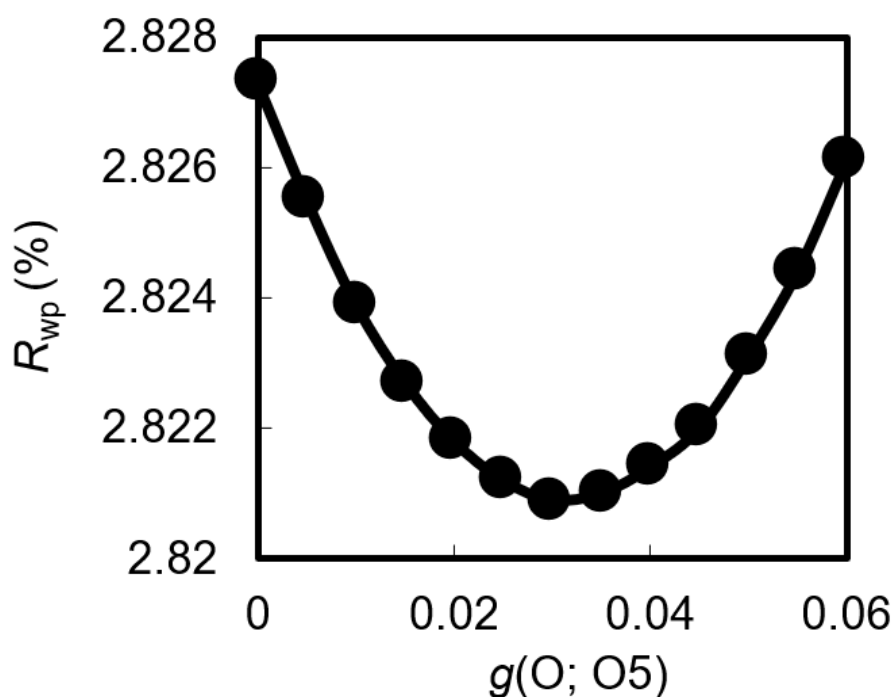


Figure 3.20. Variation of the reliability factor R_{wp} with the occupancy factor $g(O; O5)$ in the Rietveld analyses of neutron-diffraction data of $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ taken with SuperHRPD at 800 °C, showing the validity of refined $g(O; O5)$ value, 0.030. Copyright© 2023 Authors.

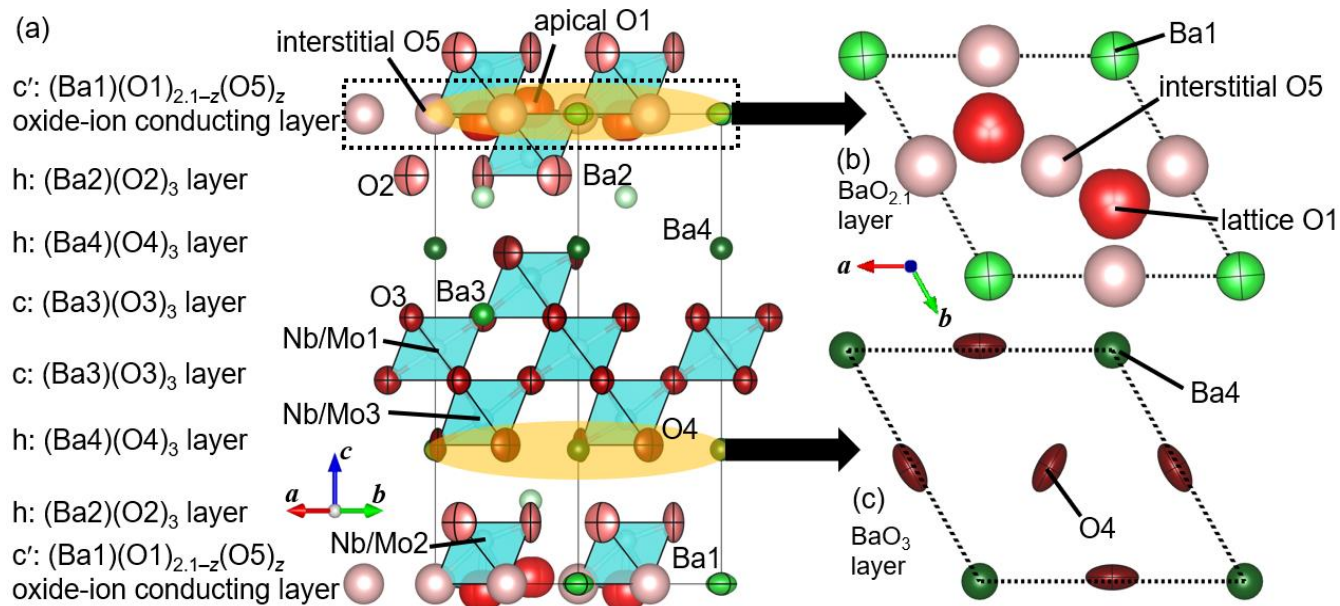


Figure 3.21. (a) Refined crystal structure of $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ at 800 °C, which was obtained by the Rietveld analysis. z in $(Ba1)(O1)_{2.1-z}(O5)_z$ stands for the number of O5 oxygen atoms. O5 is the highly defective interstitial oxygen site. Thermal ellipsoids are drawn at the 90% probability level. (b) intrinsically oxygen deficient $BaO_{2.1} [= (Ba1)(O1)_{2.1-z}(O5)_z]$ and (c) fully occupied BaO_3 layers in $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$. Copyright© 2023 Authors.

3.3.4.2. (Nb/Mo)₂O₉ 二量体と (Nb/Mo)O₅ 単量体の存在

局所的かつ動的な構造を調べるために、288 個の原子を含む (Ba₇Nb₄MoO₂₀)₉ と 289 個の原子を含む Ba₆₃Nb₃₄Mo₁₁O₁₈₁[~ (Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1})₉] の 3×3×1 のスーパーセルを使用し、800 °C と 1200 °C で AIMD シミュレーションを行った。AIMD シミュレーションによる Nb/Mo_i カチオン (*i*=1, 2, 3) の配位数のスナップショットとヒストグラムは、Nb/Mo と Nb/Mo₃ カチオンがほぼ八面体配位をとることを示しており (Figure 3.22(a)(c))、リートベルト解析による平均結晶構造と一致している。平均構造とは対照的に、酸化物イオンが伝導する c' 層近くの Nb/Mo₂ カチオンは八面体配位 [(Nb/Mo₂)O₆ 八面体] をほとんどとらない (Figure 3.22(b))。過剰酸素原子は酸素欠損 c' 層に取り込まれ、M₂O₉ 二量体と MO₅ 単量体 (Figure 3.23) を形成する (M は AIMD シミュレーションの Nb/Mo₂ 原子)。M₂O₉ 二量体は 2 つの MO₅ 単量体がコーナー共有酸素原子 O_{sh} によって結合されており、二量体内の MO₅ 単量体にかんがりの局所緩和が生じる (Figure 3.24(b) の B と C の M₂O₉ 二量体 (四角形) を参照)。MO₅ 単量体は O_{ap}'-O_{ap}' と edge-capped 三方晶面 (3 つの酸素原子) である (O_{ap}' は MO₅ 単量体の Nb/Mo₂ カチオンと配位した頂点酸素原子) (Figure 3.23(c))。AIMD シミュレーションの局所動的構造による c' 層の酸素原子の空間的及び時間平均確率密度分布 (Figure 3.19(e)) は、中性子回折実験 (Figure 3.19(c)) による MEM NSLD 分布 (平均構造) と一致している。MO₅ における O_{ap}'-O_{ap}' 反発により、O_{ap}' 原子の非局在化空間分布が生じる (Figure 3.19(e))。これは頂点 O1 原子周囲の大きな MEM NSLD 分布 (Figure

3.19(c) と高い O1 原子変位パラメータによって実験的に示されている (Table 3.2)。

同様の(Nb/Mo)O₅ 多面体は、Ba₃MoNbO_{8.5} における中性子全散乱実験⁷⁰ 及び過剰酸素原子 O_{0.5} を含む Ba₇Nb₄MoO_{20.5}H の AIMD シミュレーション²⁵ によって示唆された。

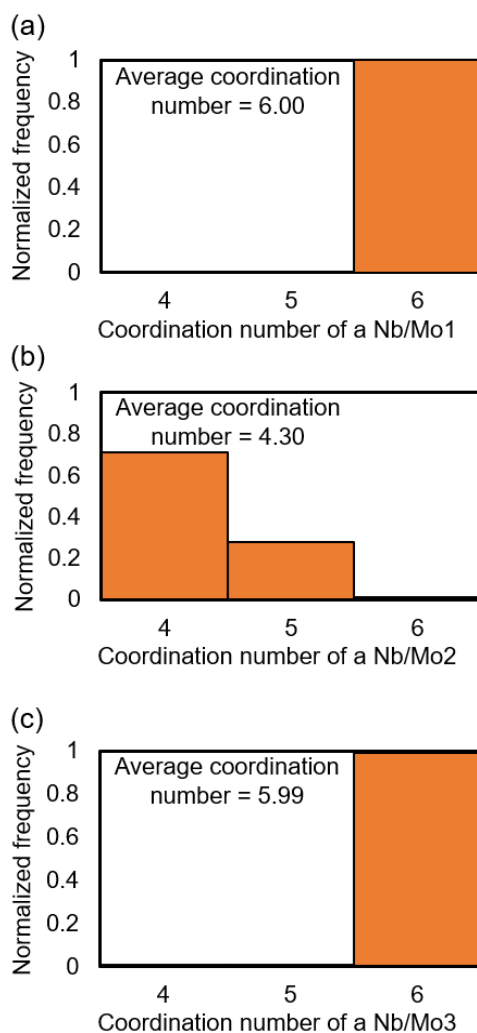


Figure 3.22. Histograms of the coordination number of (a) Nb/Mo1, (b) Nb/Mo2, and (c) Nb/Mo3 cations in Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} calculated by ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations at 1200 °C. Coordination numbers in the 3×3×1 supercell was examined from 0 to 74264 fs. Copyright© 2023 Authors.

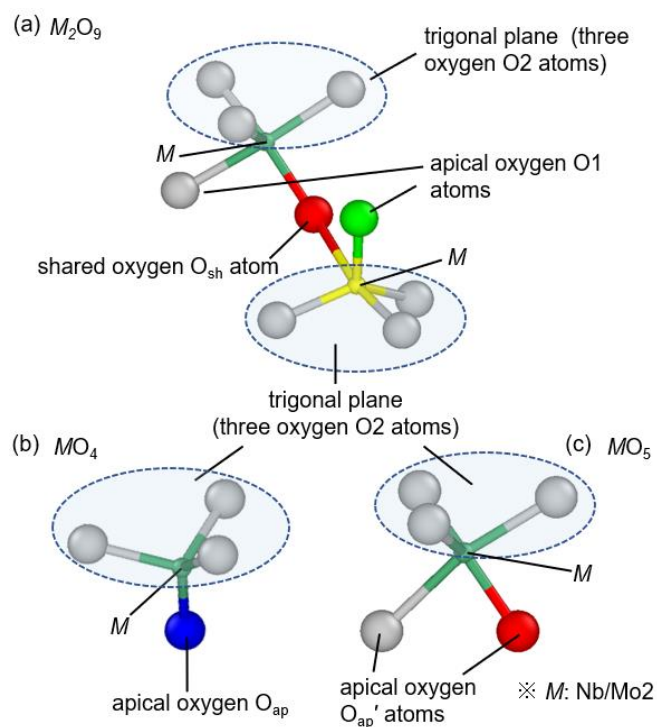


Figure 3.23. (a) M_2O_9 dimer, (b) MO_4 tetrahedron and (c) MO_5 monomer near the oxygen-deficient c' layer in $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ (AIMD calculations at 1200 °C). Three O2 atoms forming a trigonal plane of a polyhedron are relatively rigid, while the apical oxygen O_{ap} atom in MO_4 , and $O_{ap'}$ atoms in MO_5 , and corner-sharing oxygen O_{sh} atom in M_2O_9 dimer are mobile. These figures show considerable local relaxation associated with an excess oxygen to form an MO_5 monomer or an M_2O_9 dimer. Copyright© 2023 Authors.

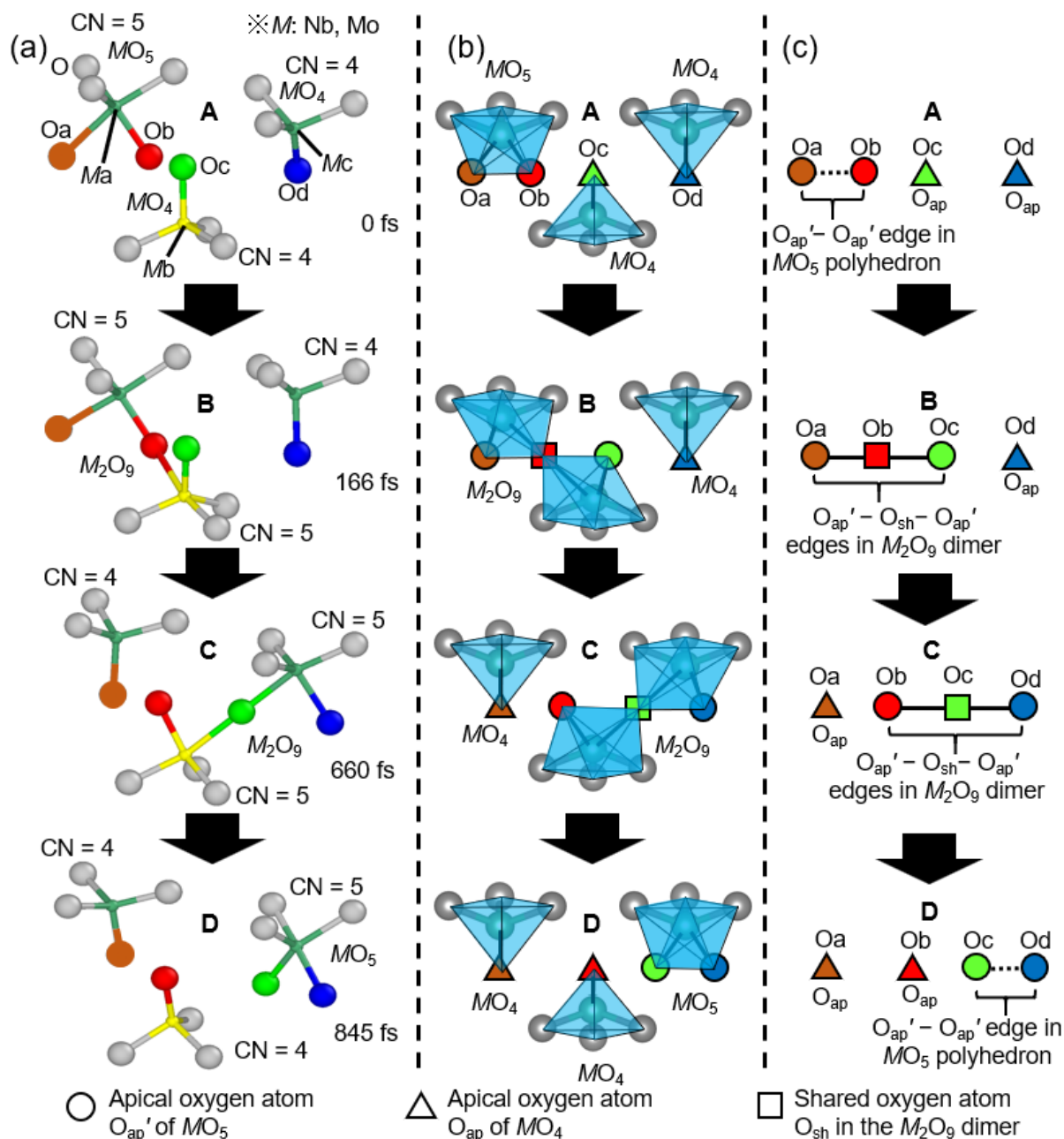


Figure 3.24. Snapshots (a) and schematic representations (b,c) of oxygen diffusion process of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ at $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Elapsed times from the start **A** are **B** 166, **C** 660, and **D** 845 fs. The deep green (*Ma*, *Mc*) and yellow (*Mb*) spheres represent Nb or Mo cations at the Nb/Mo2 site. The brown (Oa), red (Ob), light green (Oc), and blue (Od) spheres represent mobile oxide ions in the oxide-ion conducting *c'* layer. Grey O2 spheres denote the immobile oxide ions forming the trigonal plane. *M*–O bonds at or less than 2.9 \AA are drawn where *M* denotes Nb or Mo cation at the Nb/Mo2 site. In the panels (b) and (c), the circle $\text{O}_{\text{ap}'}$, triangle O_{ap} , square O_{sh} , solid line, and dotted line represent an apical oxygen atom of MO_5 , an apical oxygen atom of MO_4 , a corner-sharing oxygen atom in M_2O_9 dimer, $\text{O}_{\text{ap}'}$ – O_{sh} – $\text{O}_{\text{ap}'}$ edges of an M_2O_9 dimer, and $\text{O}_{\text{ap}'}$ – $\text{O}_{\text{ap}'}$ edge of an MO_5 monomer, respectively. The apical $\text{O}_{\text{ap}'}$ atom is displaced from the regular position due to the repulsion between $\text{O}_{\text{ap}'}$ and ($\text{O}_{\text{ap}'}$ or O_{sh}) atoms. To emphasize the displacement, $\text{O}_{\text{ap}'}$ is used for O_{ap} in panel (c). Copyright© 2023 Authors.

3.3.4.3. 格子 O1 サイトと格子間 O5 サイト間での酸化物イオンの移動

AIMD シミュレーションにおける $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Ba, Nb, Mo の平均二乗変位 (MSD) はカチオン拡散がないことを示しており (Figure 3.25(a))、これはカチオンの孤立した MEM NSLD 分布 (Figure 3.19(c)) 及び高い酸化物イオン輸率 (Figure 3.7(b)) 両方と一致する。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の O1 サイトと O5 サイト間の繋がった NSLD 分布 (Figure 3.19(c)) は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の AIMD シミュレーションにおける O1 サイトと O5 サイト間の酸化物イオンの繋がった確率平均密度分布と良い一致を示す。これは 800 °C で [120] 及び $[\bar{2}10]$ の方向に沿った酸化物イオンの移動経路を示している (Figure 3.19(d))。同様に、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ で O1 サイトと O5 サイトの間に繋がった NSLD 分布が見える (Figure 3.19(a))。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ における O1 サイトと O5 サイト間の NSLD が繋がるための最小の密度は $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ よりも高く (Figure 3.19(b)(c))、これは $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ が $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ より高いバルク伝導度を示すことと一致している (Figure 3.7(d))。O1 サイトと O5 サイト間の平均確率密度分布は $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ では繋がっていないが、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ では繋がっている (Figure 3.26) ため、AIMD シミュレーションによる酸化物イオンの平均確率密度分布と軌道もまた 2 つの組成間のこの違いを裏付けている。酸化物イオンの軌道は (i) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ では短距離の酸化物イオン移動と各酸素サイト周囲の振動に限定され、(ii) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ では長距離の酸化物イオン O1–O5 移動を示す (Figure 3.27)。そして、c 層における二次元の酸化物イオン O1–O5 の移動は以下の 2 つで裏付けられ

る。(i) BVE 経路 (Figure 3.28(b)) 及び (ii) AIMD シミュレーションによる平均確率密度分布や a, b, c 軸に沿った酸化物イオンの軌道 (Figures 3.25(b), 3.26)。これらの結果は、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ における高い酸化物イオン伝導が酸素欠損 c 層の頂点 O1 サイトと格子間 O5 サイト間における酸化物イオンの移動に起因することを示している。酸化物イオンが頂点酸素と格子間酸素を通過して移動する同様の二次元拡散経路は $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ や $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$ 等の他の六方ペロブスカイト関連酸化物でも発見されており、^{4,15,17,18,25,71,72} 共通の特徴であることを示唆している。実際、 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の BVE 経路は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ 及び $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ のエネルギー状況と類似している (Figure 3.28)。

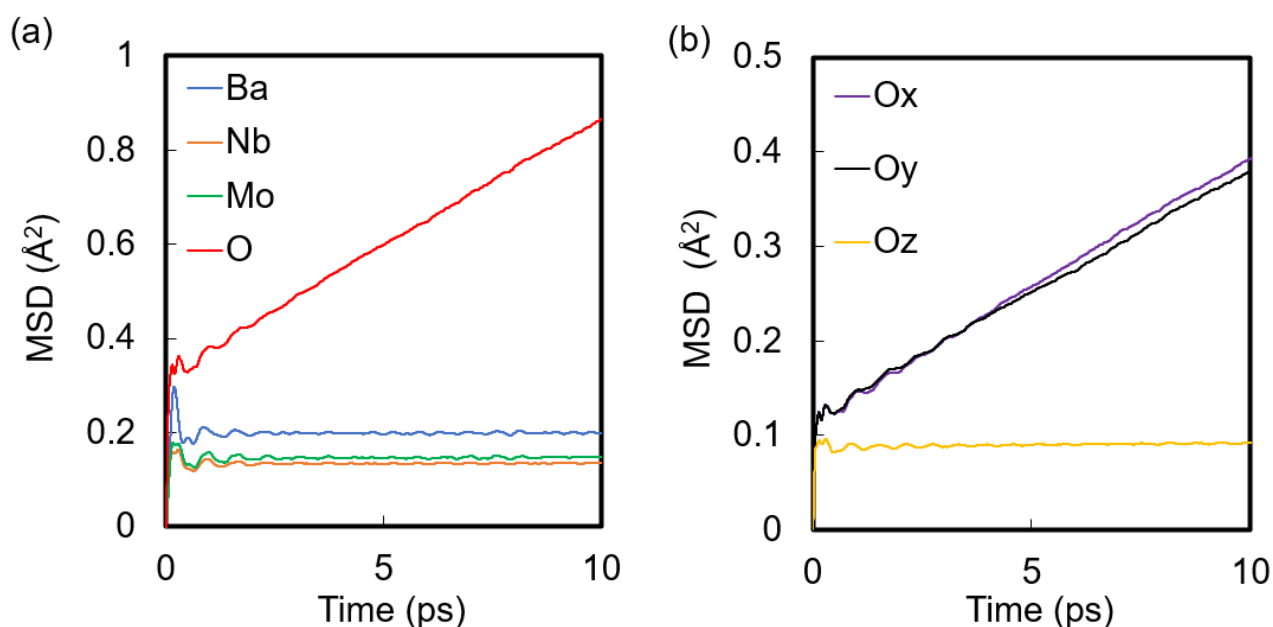


Figure 3.25. Mean-square displacement (MSD) of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ in the AIMD simulations at 1200 °C. (a) MSDs of Ba, Nb, Mo, and O atoms. (b) MSDs of oxygen atoms along the a axis (Ox), b axis (Oy), and c axis (Oz). Copyright© 2023 Authors.

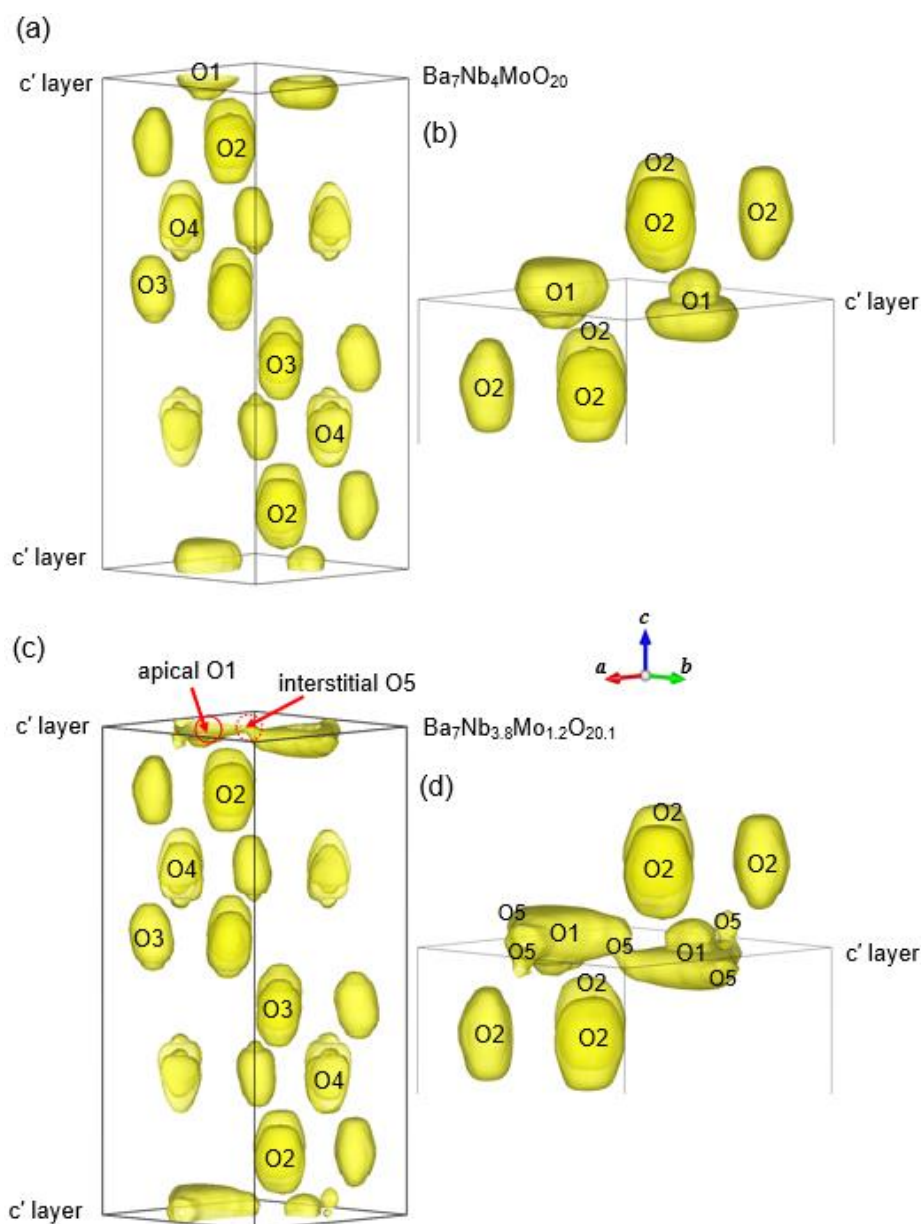


Figure 3.26. Time averaged probability-density distributions of oxide ions in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ((a,b) $x = 0$ and (c,d) $x = 0.2$), which were obtained by AIMD simulations at 1200 °C where the probability-density distributions in the $3 \times 3 \times 1$ supercells were also averaged to $1 \times 1 \times 1$. Yellow isosurfaces at 0.7 \AA^{-3} in the ranges of (a) $0 \leq z \leq 1$ ($\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$), (b) $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ($\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$), (c) $0 \leq z \leq 1$ ($\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$), and (d) $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ($\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$). In $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, the spatial distribution of O1 is not connected to O2, indicating that rotational motions among the O1 and the three O2 atoms are quite rare. Thus, the three O2 atoms are immobile, while the apical O1 and interstitial O5 atoms are mobile. Copyright© 2023 Authors.

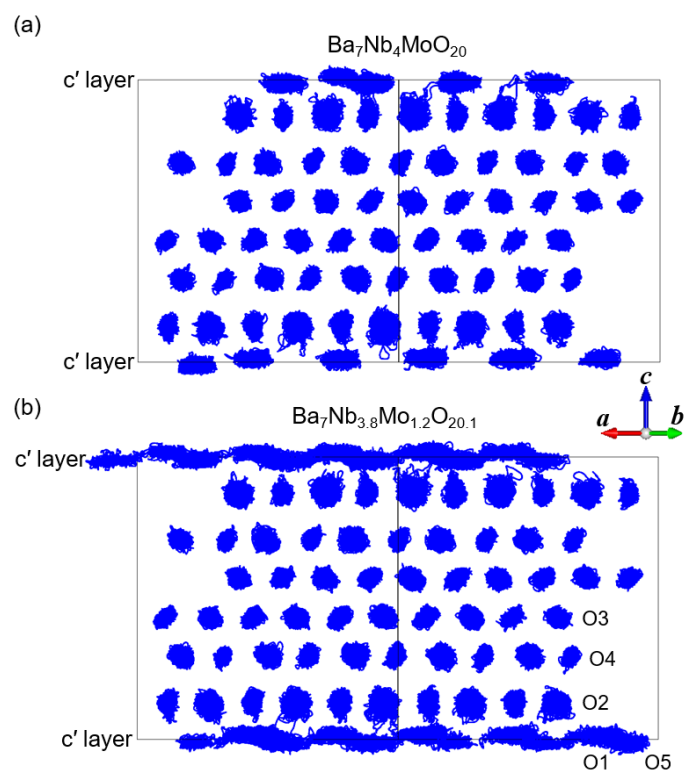


Figure 3.27. Trajectories of oxide ions in (a) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ and (b) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ obtained by the AIMD simulations at 1200 °C. O_i denotes the oxygen O_i site in the average structure ($i = 1, 2, 3, 4, 5$; Tables 3.2 and 3.3). Copyright© 2023 Authors.

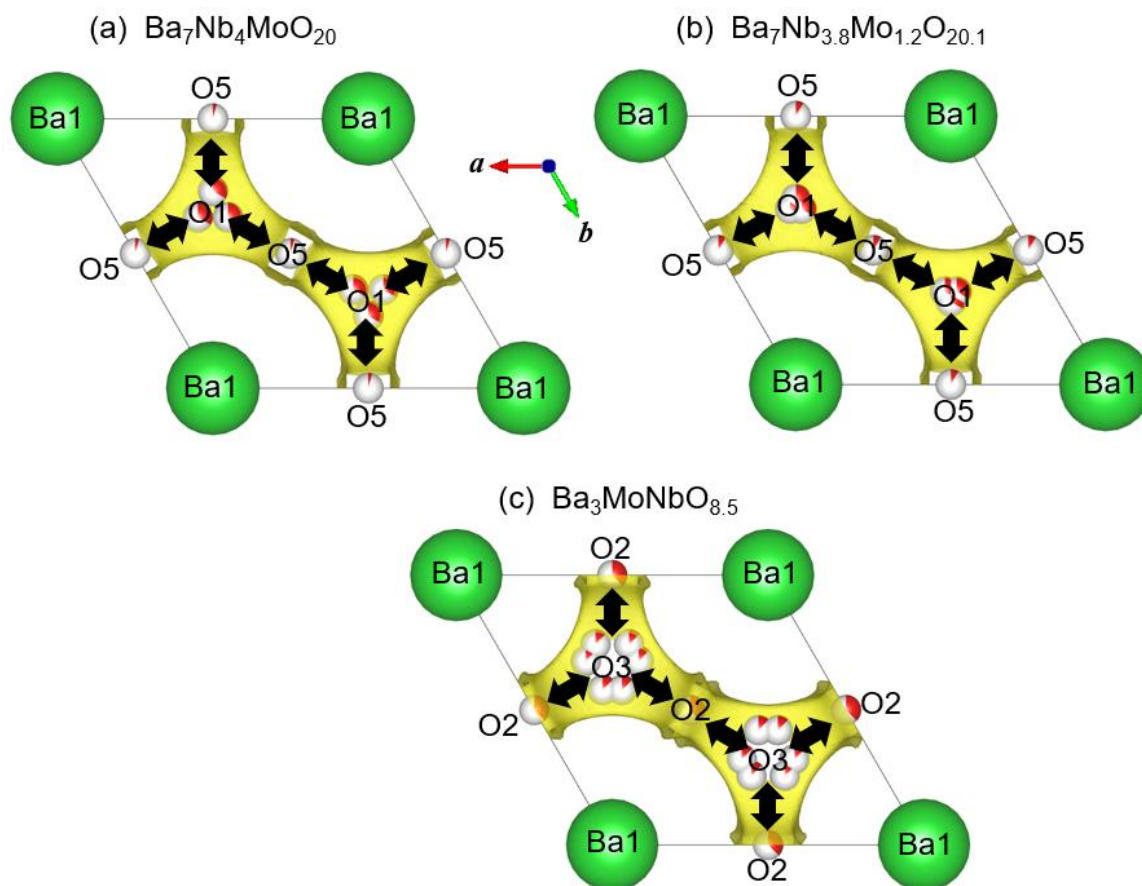


Figure 3.28. Bond-valence-based energy (BVE) landscapes and crystal structures on the ab plane at $z = 0$ of (a) $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, (b) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and (c) $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ at 800 °C. Yellow isosurface levels: (a,b) 2.0 eV and (c) 1.8 eV. These BVE landscapes suggest $-\text{O}1-\text{O}5-$ oxide-ion diffusion paths in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ and $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and $-\text{O}2-\text{O}3-$ pathways in $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$. The diffusion pathways in $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$, $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ are similar, because the oxide ions two-dimensionally diffuse via the O1 (O3) and O5 (O2) sites along the $[\bar{1}\bar{1}0]$, $[120]$, and $[\bar{2}\bar{1}0]$ directions. Crystal structure and BVE landscape in panel (c) were obtained using the crystal data in Ref.⁷¹ Copyright© 2023 Authors.

3.3.4.4. M_2O_9 二量体を介した酸化物イオンの拡散機構

酸化物イオンの移動プロセスの局所的な動きを調べるため、AIMD シミュレーションによるスナップショットを調べた。Figure 3.24 は、845 fs の間で起きた局所的な酸化物イオンの移動プロセスを示す。酸化物イオンは、 M_2O_9 二量体、 MO_5 単量体、 MO_4 四面体の破壊と再形成によって移動するので、 M_2O_9 二量体の破壊と再形成は酸化物イオンの移動に不可欠である。例えば、Figure 3.24(a)–(c) のパネル A の MO_5 [= $(Ma)O_5$] と MO_4 [= $(Mb)O_4$] は 0–166 fs で破壊され、 M_2O_9 二量体 [= $(Ma)(Mb)O_9$] を形成した。Figure 3.24(a)–(c) のパネル B では $(Ma)(Mb)O_9$ 二量体と $(Mc)O_4$ 四面体は 166–660 fs の間で壊れ、Figure 3.24(a)–(c) のパネル C の MaO_4 四面体と $(Ma)(Mc)O_9$ 二量体を形成した。660–845 fs の間で $(Ma)(Mb)O_9$ 二量体が壊れ、Figure 3.24(a)–(c) のパネル D にある $(Mb)O_4$ 四面体と $(Mc)O_5$ 単量体を形成した。このプロセス中に、赤色の O_b 原子は $(Ma)O_5$ 単量体の頂点 O_{ap} サイトから $(Ma)(Mb)O_9$ 二量体の点共有酸素 O_{sh} サイトを通り、 $(Mb)O_4$ 四面体の最近接の O_{ap} サイトに移動する。同様に、 $(Mb)O_4$ 四面体の頂点 O_{ap} サイトにある緑色の O_c 原子は $(Ma)(Mc)O_9$ 二量体の共有 O_{sh} サイトを介して $(Mc)O_5$ 単量体の頂点 O_{ap} サイトに移動する。酸化物イオンの移動は、人々 (M 個の陽イオン) が整列し、水の入ったバケツ (酸化物イオン) を隣の人たちに次々と渡す、協調的な push-pull による格子間機構であり、「バケツリレー」型の動きを彷彿とさせる (Figure 3.29)。そして、 M_2O_9 二量体は遷移状態ではなく安定である。その理由は M_2O_9 二量体の割合 (>90%) が MO_5 単量体の割合 (<10%) よりもはるか

に高く、寿命が長いためである。対照的な例として、酸素過剰のケイ酸ランタンアパタイトのシミュレーションにおける Si_2O_9 ユニットは遷移状態である可能性が高い⁷³と報告されている。「バケツリレー」型の動きの特徴は、従来の「歯車」型や「パドルホイール」型^{26,73-76}とは異なる。その理由としては、O1 (O_{ap} 及び O_{ap}) 原子と O2 原子の間の回転運動は非常に稀であり、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の AIMD シミュレーションでは酸化物イオンの移動は回転運動を伴わないためである (Figures 3.24, 3.26, 3.27)。

上で議論したように、過剰酸素原子は酸素欠損 c'層の近くで M_2O_9 二量体と MO_5 単量体が形成されることによって収容される (Figures 3.21-3.24)。800 °C での中性子回折実験による平均構造における M2-O5 の距離 2.28 Å は、800 °C における局所動的構造における M2 と点共有する酸素原子間の距離 (1.91-2.35Å) と一致するため、格子間酸素原子 O5 は M_2O_9 二量体の点共有酸素 O_{sh} 原子に対応する (Figure 3.19(c)(e))。よって、リートベルト解析及び MEM 解析による格子間 O5 原子の存在は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ における M_2O_9 二量体の存在を裏付けている。酸化物イオンは M_2O_9 二量体の破壊と再形成によって移動するため、格子間酸素 O5 原子の数がキャリア濃度の尺度になる。実際、各温度でのバルク伝導度は単位セル内の O5 原子の数と過剰酸素原子の量が増加するにつれて増加する (Figure 3.30(a)(b))。この相関関係は、格子間 O5 原子と過剰酸素原子の量が増加すると O1-O5 経路の最小 NSLD が増加し (Figure 3.30(c)(d))、伝導度が高くなる (Figure 3.30(e)) ので、O1-O5

経路上の最小 NSLD によって妥当であると示される。Pr₂NiO₄ 系材料でも同様な例として、Pr₂((Ni_{0.75}Cu_{0.25})_{0.95}Ga_{0.05})O_{4+δ}²² は Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+δ}⁷⁷ よりも高い酸素透過性と酸化物イオン伝導性を示すことが報告されている。これは、Ni²⁺を Ga³⁺に置き換えることによって、拡散における大量の格子間酸素が導入されることでより高い最小 NSLD に起因すると考えられる。

いくつかの材料は二量体の破壊と再形成によって酸化物イオン伝導を示すことが報告されている (Figure 3.13(b)(c))^{51,56-60} が、これらの材料と比較して Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} は 600 °C 以下でより高い酸化物イオン伝導性を示す。これは、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の低い活性化エネルギー (バルク伝導度では 0.25(4)–0.41(4) eV、全 DC 伝導度では 0.168(10) eV) が低温での高い伝導度をもたらす原因である (Figure 3.13(b)(c))。これは精密化された Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の平均結晶構造における O1 原子と O5 原子間の距離が 1.7 Å と短く、他の材料においては酸化物イオンが単位格子を横切るにはより長い経路が必要であるため、活性化エネルギーの低下をもたらすと考えられる (Figure 3.13(b)(c))。

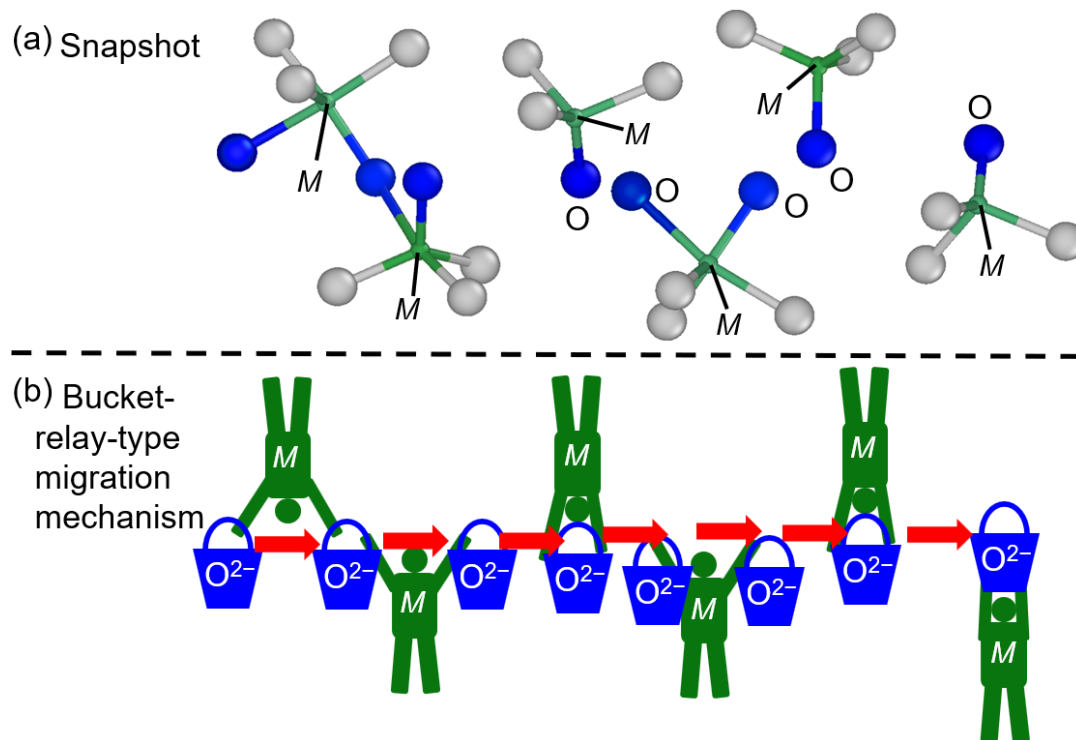


Figure 3.29. Snapshot (a) and corresponding schematic representation (b) of "bucket-relay"-type migration mechanism. In panel a, the blue spheres stand for the mobile apical and interstitial oxide ions in the oxide-ion conducting c' layer. The grey and green spheres denote the relatively immobile O2 atoms forming the trigonal planes and M ($= \text{Nb}/\text{Mo}_2$) cations, respectively. People and buckets in panel b correspond to M cations and mobile oxide ions, respectively. Copyright© 2023 Authors.

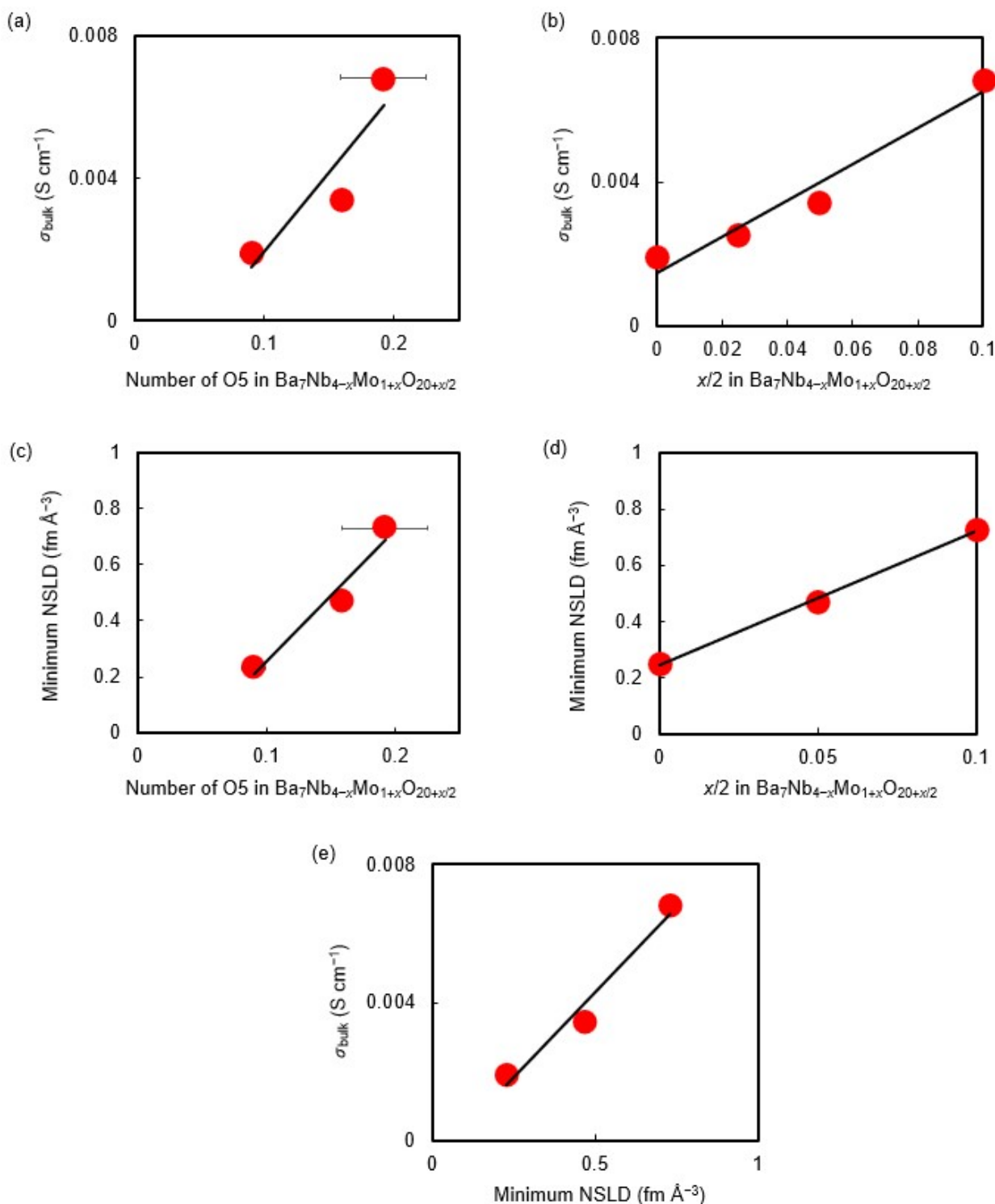


Figure 3.30. Variation of bulk conductivity at 500 °C with (a) the number of O5 atoms in a unit cell and (b) amount of excess oxygen atoms $x/2$ in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ at 800 °C. Variation of the minimum NSLD between the O1 and O5 sites of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ at 800 °C with (c) the number of O5 atoms in a unit cell and (d) amount of excess oxygen atoms $x/2$ in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ at 800 °C. (e) Variation of bulk conductivity at 500 °C with the minimum NSLD between the O1 and O5 sites of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ at 800 °C. Bulk conductivities at 500 °C of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$) were taken from Refs. ¹³ and ¹⁵. Minimum NSLD of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0.1$) was obtained from Ref. ¹⁵. Copyright© 2023 Authors.

3.3.4.5. $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ の酸化物イオン伝導度における低い活性化エネルギーの由来

六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_3\text{MM}'\text{O}_{8.5}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{V}, \text{Nb}$) は酸化物イオンの移動経路が短いにもかかわらず、酸化物イオン伝導度 E_a の活性化エネルギーは $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の活性化エネルギーよりもはるかに高い。そして、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ は同様の六方ペロブスカイト関連酸化物であり、同じ元素で構成され、 c' 層の頂端及び格子間酸素サイトを通る酸化物イオンの同様の拡散経路を持っている共通点がある (Figure 3.28(b)(c))。しかし、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の E_a の値 (306–593 °C で 0.25(4)–0.41(4) eV) は、 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の E_a の値 (505–604 °C で 0.740(15) eV) よりも大幅に低い。乾燥空气中で 0.222(7) eV–0.30(3) eV の低い E_a は $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.1$) でも報告されている。そこで、なぜ $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の酸化物イオン伝導度の E_a の値が低いのか構造的由来について考察した。まず、 c' 層の酸化物イオンの拡散経路は c 軸に沿って Nb/Mo と Ba カチオンの間に挟まれているため (Figure 3.31(a))、2つのカチオン (Nb/Mo) と Ba の間の距離が酸化物イオンの移動に対する効果的なボトルネックの指標とみなすことができる。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の (Nb/Mo)–Ba2 距離 (4.374(9)–4.397(3) Å) は $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ (4.074(3) Å) よりも長く、これは観察された E_a の値と負の相関がある (Figure 3.31(b))。この負の相関関係は $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料や $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ だけでなく、関連酸化物 $\text{Ba}_3(\text{M}, \text{M}')_2\text{O}_{8.5}$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; M' = \text{V}, \text{Nb}$) にも当てはまることが分かった。Figure 3.31(b) に示すように、対応する (M/M')–Ba 長

さが増加すると E_a の値は減少することから、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の(M/M')-Ba の長さが長くなると酸化物イオン伝導度の活性化エネルギーが減少すると結論付けられる。では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料の(M/M')-Ba 距離が $\text{Ba}_3(\text{M},\text{M}')_2\text{O}_{8.5}$ よりも長いのはなぜかを考察するために、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ ⁷¹ のマードルングエネルギーを(Nb/Mo)-Ba 距離の関数として計算した (Figure 3.33)。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は(Nb/Mo)-Ba2 距離が 4.60 Å で最小エネルギーを示すが、 $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ はより短い距離 4.31 Å で最小エネルギーを示す。これは $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の酸素欠損 c' $\text{BaO}_{2.1}$ 層の電荷-2.2e は $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ の c' $\text{BaO}_{2.36}$ 層の電荷-2.72e を考えると負に帯電しにくく、カチオンを引き付けにくいため、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の(Nb/Mo)-Ba2 距離は $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ よりも長いと考えられる。

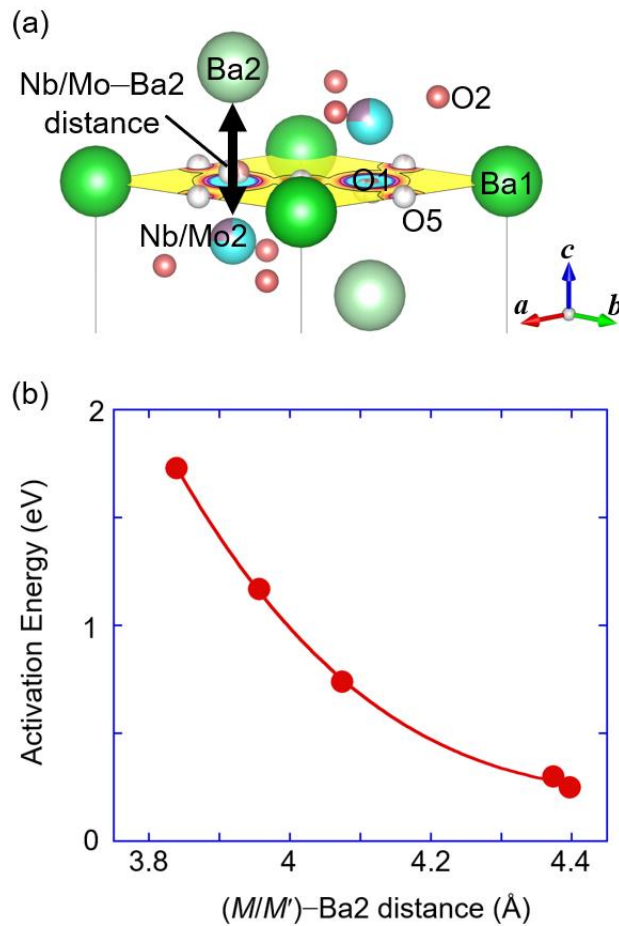


Figure 3.31. (a) NSLD distribution and crystal structures near the oxide-ion conducting c' layer of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The solid line with black arrows represents the Nb/Mo-Ba2 distances. (b) Variation of the activation energy for bulk conductivity in the temperature range from 500 to $600\text{ }^\circ\text{C}$ with the $M/M'\text{-Ba2}$ distance at RT or $50\text{ }^\circ\text{C}$ of hexagonal perovskite-related materials ($M = \text{Mo, W}$; $M' = \text{V, Nb}$): $\text{Ba}_3\text{WNbO}_{8.5}$;⁷⁸ $\text{Ba}_3\text{VWO}_{8.5}$;⁷⁹ $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$;^{52,71} $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$; (this work, Table. 3.5) and $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$.¹³ Structural parameters of $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ and $\text{Ba}_3MM'\text{O}_{8.5}$ ($M = \text{Mo, W}$ $M' = \text{Nb, V}$) are taken from the literature. Copyright© 2023 Authors.

Table 3.5. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of as-prepared $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ taken with SPICA at 21 °C (Rietveld patterns are shown in Figure 3.32).

Site s Atom label	Atom X	Wyckoff position	$g(X; s)$	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	BVS (vu)
Ba1	Ba	1a	1	0	0	0	0.00663(18)	2.04
Ba2	Ba	2d	1	1/3	2/3	0.82725(12)	0.00663(18)	2.19
Ba3	Ba	2d	1	1	2/3	0.57448(13)	0.00663(18)	2.29
Ba4	Ba	2c	1	0	0	0.28013(13)	0.00663(18)	1.92
Nb/Mo1	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	1b	1	0	0	1/2	0.00464(13)	4.28
Nb/Mo2	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	2d	1	1/3	2/3	0.09321(9)	0.00464(13)	4.74
Nb/Mo3	Nb _{0.76} Mo _{0.24}	2d	1	1/3	2/3	0.34987(9)	0.00464(13)	4.43
O1	O	6i	1/3	0.3611(6)	0.7222(13)	-0.01349(17)	0.0358(15)	1.75
O2	O	6i	1	0.16723(19)	-0.16723(19)	0.13183(7)	0.0128(2)	1.89
O3	O	6i	1	0.16434(19)	-0.16434(19)	0.43136(7)	0.00552(17)	1.88
O4	O	6i	1	0.49385(13)	-0.49385(13)	0.29439(6)	0.0058(2)	1.88
O5	O	3e	0.117	1/2	0	0	0.0358(15)	1.29
H	H	12j	0.042	0.0727	-0.0613	0.1324	0.0358(15)	0.87

Bravais lattice: hexagonal; Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.863739(9) \text{Å}$, $c = 16.53411(5) \text{Å}$. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of X atom at the s site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba1}) = g(\text{Ba}; \text{Ba2}) = g(\text{Ba}; \text{Ba3}) = g(\text{Ba}; \text{Ba4}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo1})$

$= g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo2}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo3}) = g(\text{O}; \text{O2}) = g(\text{O}; \text{O3}) = g(\text{O}; \text{O4}) = 1$

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of X atom at the Xn site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba1}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba2}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba3}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba4})$, $U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo1})$

$= U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo2}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo3})$, $U_{\text{iso}}(\text{O1}) = U_{\text{iso}}(\text{O5}) = U_{\text{iso}}(\text{H})$.

Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 6.03\%$, $R_{\text{p}} = 5.22\%$, $R_{\text{B}} = 6.23\%$, $R_{\text{F}} = 5.20\%$

The values of occupancy factors $g(\text{O}; \text{O1})$, $g(\text{O}; \text{O5})$ and $g(\text{H}; \text{H})$ in this $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ sample are fixed to the values for $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.25 \text{D}_2\text{O}$ (Table S6). The atomic coordinates of H atoms were difficult to be refined and fixed to the values which were found after several trials.

BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne.⁶⁹ Low BVS value at the interstitial O5 site 1.29 indicates that the O5 oxide ion is underbonded. Such underbonding at the interstitial site has been observed also in other compositions such as $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$.¹⁵

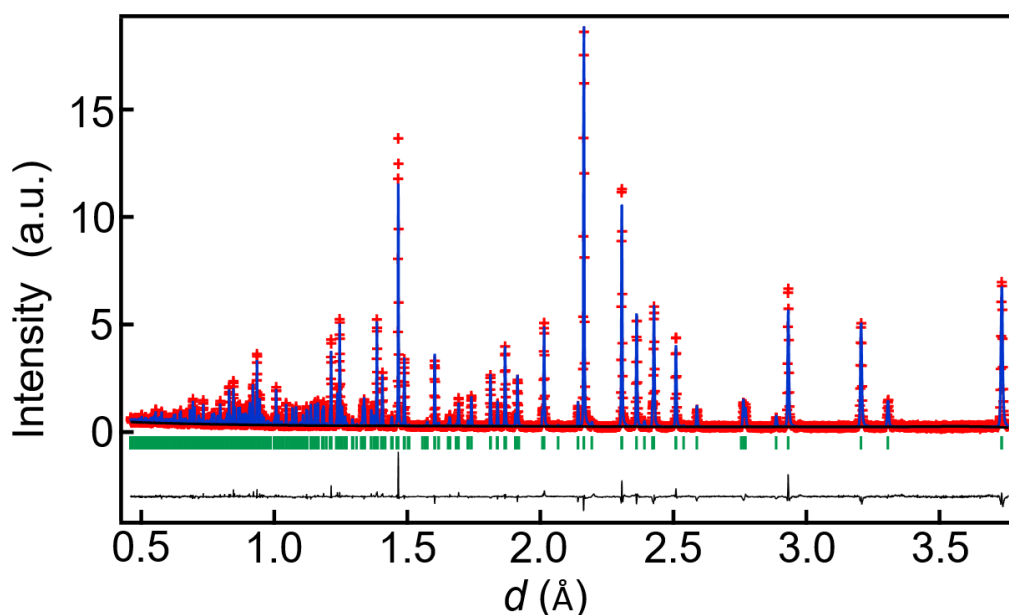


Figure 3.32. Rietveld patterns of as-prepared $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ of neutron-diffraction data taken with the backscattering bank ($d = 0.46\text{--}3.76 \text{ \AA}$) of the SPICA diffractometer in vacuum at $21 \text{ }^\circ\text{C}$. Red crosses, dark blue lines, green bars, and black lines represent observed intensities, calculated intensities, peak positions, and difference plots, respectively. Copyright© 2023 Authors.

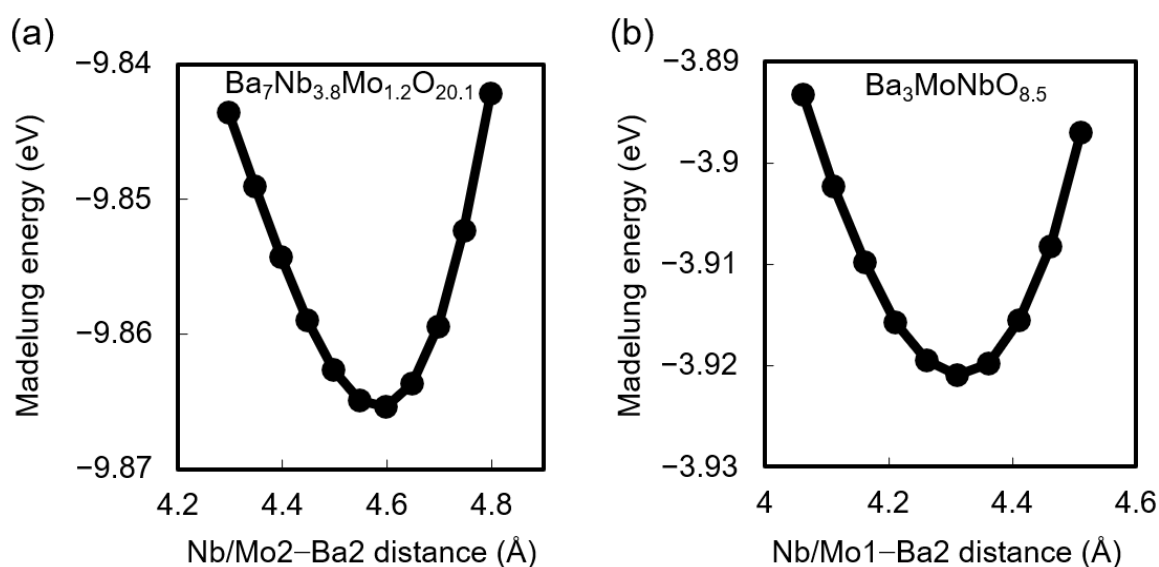


Figure 3.33. Madelung energy as a function of the Nb/Mo–Ba2 distance in (a) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ and (b) $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ (Ref.⁷¹) at $800 \text{ }^\circ\text{C}$. The Madelung energy for the unit cell was calculated using a Fourier method and refined crystal parameters with a program MADEL embedded in *VESTA 3* program.^{40,80} Closed black circles denote the calculated data. Crystal parameters of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ (Table 3.2) and $\text{Ba}_3\text{MoNbO}_{8.5}$ (Ref.⁷¹) were used where the atomic coordinates of Nb/Mo and Ba2 atoms were changed depending on the Nb/Mo–Ba2 distance. In the calculations with MADEL, the RADIUS (radius of an ionic sphere) and REGION (Reciprocal-space range within which Fourier coefficients are summed up) parameters⁸⁰ were set to be 1.5 \AA and 3.0 \AA^{-1} , respectively. Copyright© 2023 Authors.

3.3.5 水和とプロトン伝導の機構

3.3.5.1. 水和（重水素化） $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ ($=\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.25(4)\text{D}_2\text{O}$) と

乾燥 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の結晶構造解析

水素原子と酸素原子の占有と位置を調べるために、水和（重水素置換）された $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ ($=\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.25(4)\text{D}_2\text{O}$) と乾燥した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の結晶構造を、熱運動が抑制される 5 K の低温での中性子回折データを使用して解析した。測定された中性子回折データを用いたリートベルト解析は、 $P\bar{3}m1$ ポリタイプによって行われた (Figures 3.34, 3.35)。BVS の値は妥当であるので (Tables 3.6, 3.7)、水和及び乾燥 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ サンプルの精密化された結晶構造も妥当である。O1 と O5 原子の占有率は乾燥サンプルではそれぞれ $g(\text{O}; \text{O1}) = 1/3$ と $g(\text{O}; \text{O5}) = 0.033$ (Tables 3.7) であり、水和サンプルではそれぞれ $g(\text{O}; \text{O1}) = 1/3$ と $g(\text{O}; \text{O5}) = 0.117(13)$ (Tables 3.6) であった。よって、c'層への水の取り込みにより水和サンプルの酸素含有量は乾燥サンプルの酸素含有量よりも高くなる。乾燥サンプルでは水素原子は観察されなかった (Table 3.7) が、水和サンプルでは D 原子の精密化された占有率 $g(\text{D}; \text{D}) = 0.042(7)$ が水素原子の存在を示している。D 原子は c'層の格子 O1 原子及び格子間 O5 原子と配位し、O1-D と O5-D 結合長はそれぞれ 1.03(15) と 0.97(17) Å と計算された (Figure 3.36)。これは OH 伸縮ラマンバンドの位置を使用して推定された O-H 距離 1.00(11) Å と一致する (Figure 3.37)。水和した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{D}_2\text{O}$ 中の含水量 y は精密化された占有率から 0.25(4) と推定され、標準偏差の 3 倍以内で TG と

TG-MS 測定からの y の値 0.33 と 0.34 と一致した (Figures 3.18, 3.38)。水和による過剰な酸素原子と水素原子は 5 K では c'層に存在するため、水が取り込まれて c'層に O-D (O-H) 結合が形成される。よって、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の水和は c'層で起こり、文献中の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20} \cdot y \text{D}_2\text{O}$ に関する結論^{25,68} と一致する。

また、21 °C で測定した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ の中性子回折データのリートベルト解析も行い、H 原子が (Ba2)(O2)₃ h 層に存在することを示した (Table 3.5)。これは AIMD シミュレーションで観察された h 層内のプロトンの移動と一致する(次のセクション 3.3.5.2.の詳細を参照)。

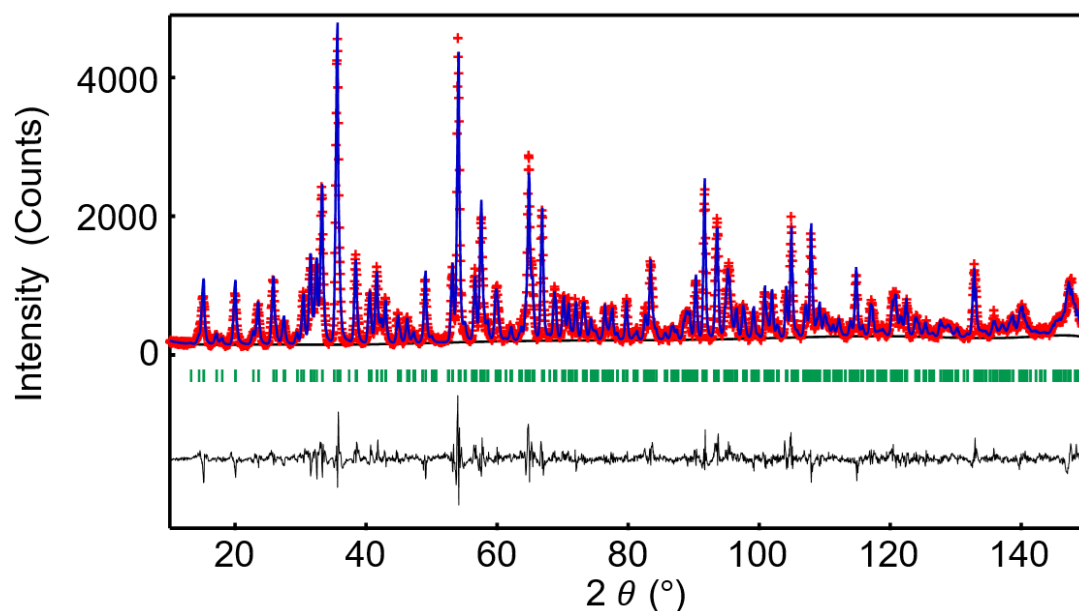


Figure 3.34. Rietveld pattern of *in situ* neutron-diffraction data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.25(4) \text{D}_2\text{O}$ measured at 5 K with HERMES diffractometer. Red crosses, dark blue lines, green bars, and gray lines represent observed intensities, calculated intensities, peak positions, and difference plots, respectively. Copyright© 2023 Authors.

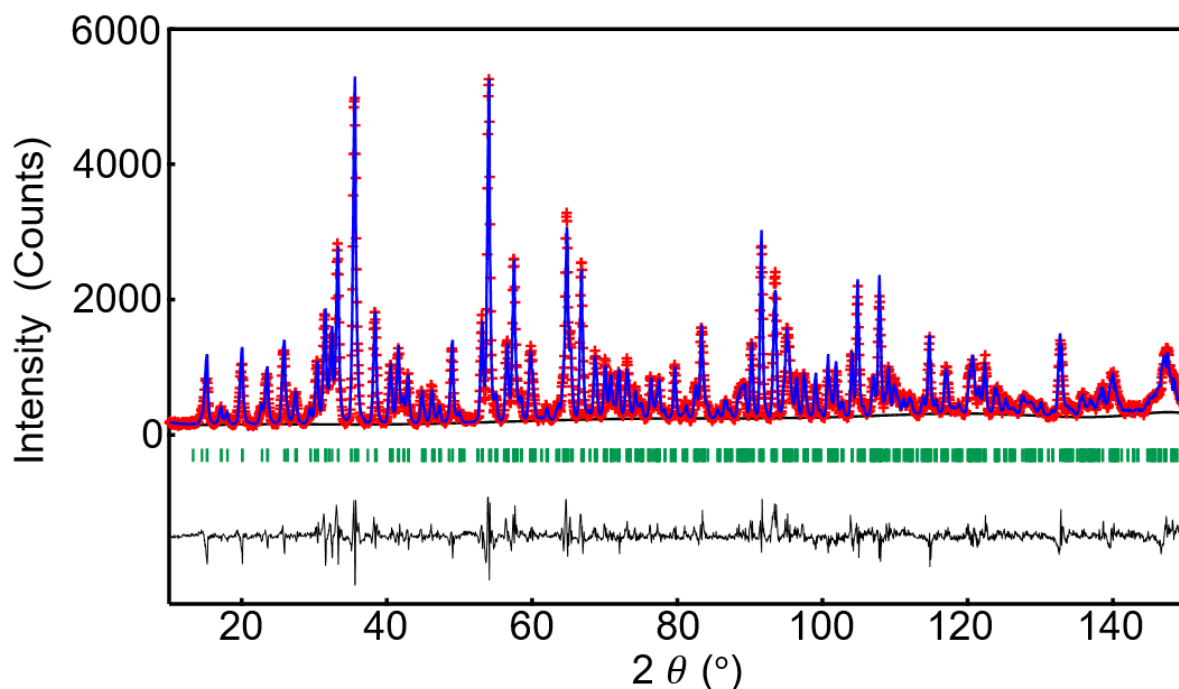


Figure 3.35. Rietveld pattern of *in situ* neutron-diffraction data of dry $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ measured at 5 K with HERMES diffractometer. Red crosses, dark blue lines, green bars, and gray lines represent observed intensities, calculated intensities, peak positions, and difference plots, respectively. Copyright© 2023 Authors.

Table 3.6. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot 0.25(4) \text{D}_2\text{O}$ taken at 5 K with HERMES diffractometer.

Site s Atom label	Atom X	Wyckoff Position	$g(X; s)$	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	BVS (vu)
Ba1	Ba	1a	1	0	0	0	0.0074(7)	1.97
Ba2	Ba	2d	1	1/3	2/3	0.8282(5)	0.0074(7)	2.29
Ba3	Ba	2d	1	1	2/3	0.5749(5)	0.0074(7)	2.31
Ba4	Ba	2c	1	0	0	0.2820(5)	0.0074(7)	1.94
Nb/Mo1	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	1b	1	0	0	1/2	0.0080(5)	4.37
Nb/Mo2	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	2d	1	1/3	2/3	0.0934(4)	0.0080(5)	4.69
Nb/Mo3	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	2d	1	1/3	2/3	0.3502(4)	0.0080(5)	4.35
O1	O	6i	1/3	0.353(6)	0.705(11)	-0.0168(9)	0.059(9)	1.84
O2	O	6i	1	0.1683(8)	-0.1683(8)	0.1328(3)	0.0130(8)	1.84
O3	O	6i	1	0.1645(7)	-0.1645(7)	0.4323(3)	0.0078(8)	1.91
O4	O	6i	1	0.4945(6)	-0.4945(6)	0.2935(2)	0.0115(9)	1.87
O5	O	3e	0.117(13)	1/2	0	0	0.059(9)	1.45
D	H	12j	0.042(7)	0.346(2)	0.475(2)	-0.032(7)	0.059(9)	0.70

Bravais lattice: hexagonal: Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.85577(18) \text{\AA}$, $c = 16.5144(4) \text{\AA}$. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of X atom at the s site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba1}) = g(\text{Ba}; \text{Ba2}) = g(\text{Ba}; \text{Ba3}) = g(\text{Ba}; \text{Ba4}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo1}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo2}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo3}) = g(\text{O}; \text{O2}) = g(\text{O}; \text{O3}) = g(\text{O}; \text{O4}) = 1$, $g(\text{O}; \text{O5}) = 0.033 + 2g(\text{D}; \text{H})$. In a preliminary analysis, the occupancy factors of O5 and D were refined independently and the refined values gave the relation $g(\text{O}; \text{O5}) = 0.033 + 2g(\text{D}; \text{H})$ within three estimated standard deviations. Thus, we applied this linear constraint in the final refinement.

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of X atom at the Xn site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba1}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba2}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba3}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba4})$, $U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo1}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo2}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo3})$, $U_{\text{iso}}(\text{O1}) = U_{\text{iso}}(\text{O5}) = U_{\text{iso}}(\text{D})$.

Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 11.93\%$, $R_{\text{p}} = 9.40\%$, $R_{\text{B}} = 2.83\%$, $R_{\text{F}} = 1.43\%$

BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne.⁶⁹ Low BVS value at the interstitial O5 site 1.45 indicates that the O5 oxide ion is underbonded. Such underbonding at the interstitial site has been observed also in other compositions such as $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$.¹⁵

Table 3.7. Refined crystallographic parameters and reliability factors in the Rietveld analysis of the neutron-diffraction data of dry $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ taken at 5 K with HERMES diffractometer.

Site s Atom label	Atom X	Wyckoff Position	$g(X; s)$	x	y	z	$U_{\text{iso}} (\text{Å}^2)$	BVS (vu)
Ba1	Ba	1a	1	0	0	0	0.0067(6)	1.91
Ba2	Ba	2d	1	1/3	2/3	0.8256(4)	0.0067(6)	2.19
Ba3	Ba	2d	1	1	2/3	0.5740(5)	0.0067(6)	2.33
Ba4	Ba	2c	1	0	0	0.2832(5)	0.0067(6)	1.94
Nb/Mo1	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	1b	1	0	0	1/2	0.0056(5)	4.42
Nb/Mo2	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	2d	1	1/3	2/3	0.0944(4)	0.0056(5)	4.62
Nb/Mo3	$\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}$	2d	1	1/3	2/3	0.3491(3)	0.0056(5)	4.38
O1	O	6i	1/3	0.3589(16)	0.718(3)	-0.0142(6)	0.022(4)	1.67
O2	O	6i	1	0.1677(8)	-0.1677(8)	0.1319(2)	0.0146(8)	1.83
O3	O	6i	1	0.1632(7)	-0.1632(7)	0.4319(3)	0.0073(6)	1.91
O4	O	6i	1	0.4953(6)	-0.4953(6)	0.2952(2)	0.0093(8)	1.91
O5	O	3e	0.033	1/2	0	0	0.022(4)	1.27

Bravais lattice: hexagonal: Crystal system: trigonal. Space group: $P\bar{3}m1$. Lattice parameters: $a = b = 5.85829(15) \text{ Å}$, $c = 16.5251(3) \text{ Å}$. Number of formula per unit cell: $Z = 1$.

$g(X; s)$: Occupancy factor of X atom at the s site. Linear constraints: $g(\text{Ba}; \text{Ba1}) = g(\text{Ba}; \text{Ba2}) = g(\text{Ba}; \text{Ba3}) = g(\text{Ba}; \text{Ba4}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo1}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo2}) = g(\text{Nb}_{0.76}\text{Mo}_{0.24}; \text{Nb/Mo3}) = g(\text{O}; \text{O2}) = g(\text{O}; \text{O3}) = g(\text{O}; \text{O4}) = 1$. In a preliminary analysis, the $g(\text{O}; \text{O1})$ and $g(\text{O}; \text{O5})$ were refined to be higher than 1 and lower than 0, respectively. In other analysis, the refined $g(\text{H}; \text{H})$ was minus, indicating no water incorporation. Therefore, the $g(\text{O}; \text{O1})$ and $g(\text{O}; \text{O5})$ were fixed in the final refinement.

$U_{\text{iso}}(Xn)$: Isotropic atomic displacement parameter of X atom at the Xn site. Linear constraints: $U_{\text{iso}}(\text{Ba1}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba2}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba3}) = U_{\text{iso}}(\text{Ba4})$, $U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo1}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo2}) = U_{\text{iso}}(\text{Nb/Mo3})$, $U_{\text{iso}}(\text{O1}) = U_{\text{iso}}(\text{O5})$.

Reliability factors: $R_{\text{wp}} = 12.43\%$, $R_{\text{p}} = 9.79\%$, $R_{\text{B}} = 4.60\%$, $R_{\text{F}} = 2.77\%$

BVS: bond valence sum. BVSs were calculated using the bond-valence parameters reported by Gagné and Hawthorne.⁶⁹ Low BVS value at the interstitial O5 site 1.27 indicates that the O5 oxide ion is underbonded. Such underbonding at the interstitial site has been observed also in other compositions such as $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$.¹⁵

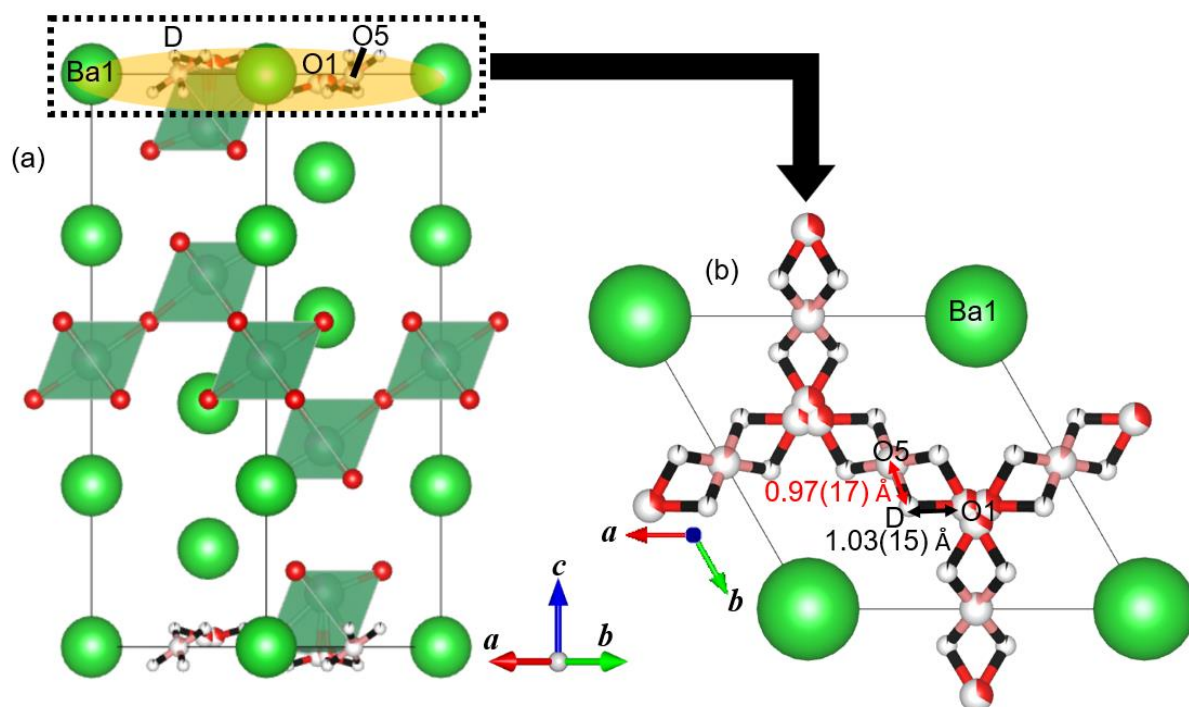


Figure 3.36. Refined crystal structure of wet (deuterated) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.25(4) \text{D}_2\text{O}$ at 5 K. (a) Structure viewed along the $[110]$ direction ($0 \leq x, y, z \leq 1$), which are drawn with (Nb/Mo)-O polyhedra. (b) Structure of the c' layer viewed along the c axis ($-0.05 \leq z \leq 0.05$). Red/black O1-D and pink/black O5-D bonds are drawn. Copyright© 2023 Authors.

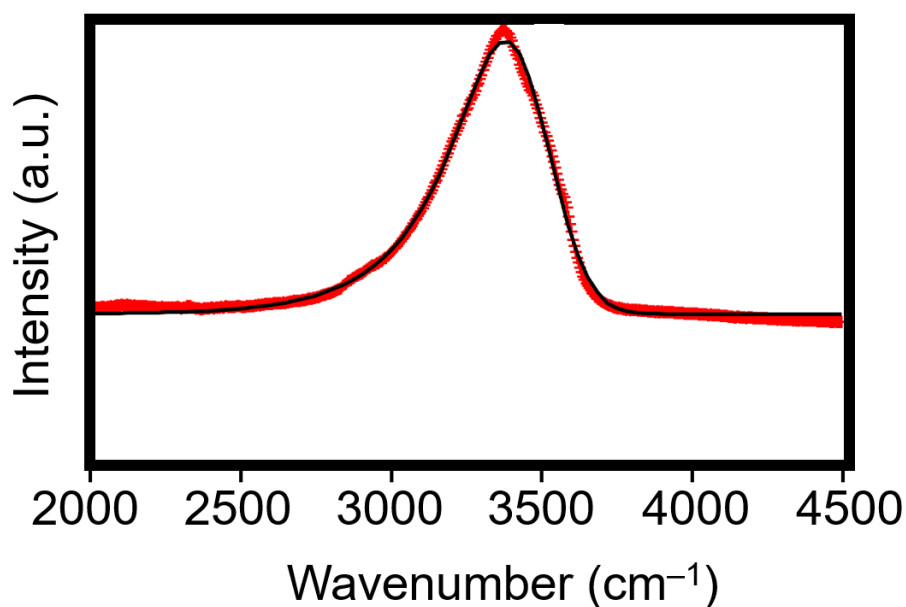


Figure 3.37. Raman spectrum of O-H stretching vibrations of as-prepared $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$. Red cross marks and black line show experimental data and fitting curve, respectively. The O-H distance was calculated to be $1.00(11) \text{ \AA}$ using the empirical equation after Novak.⁸¹ Copyright© 2023 Authors.

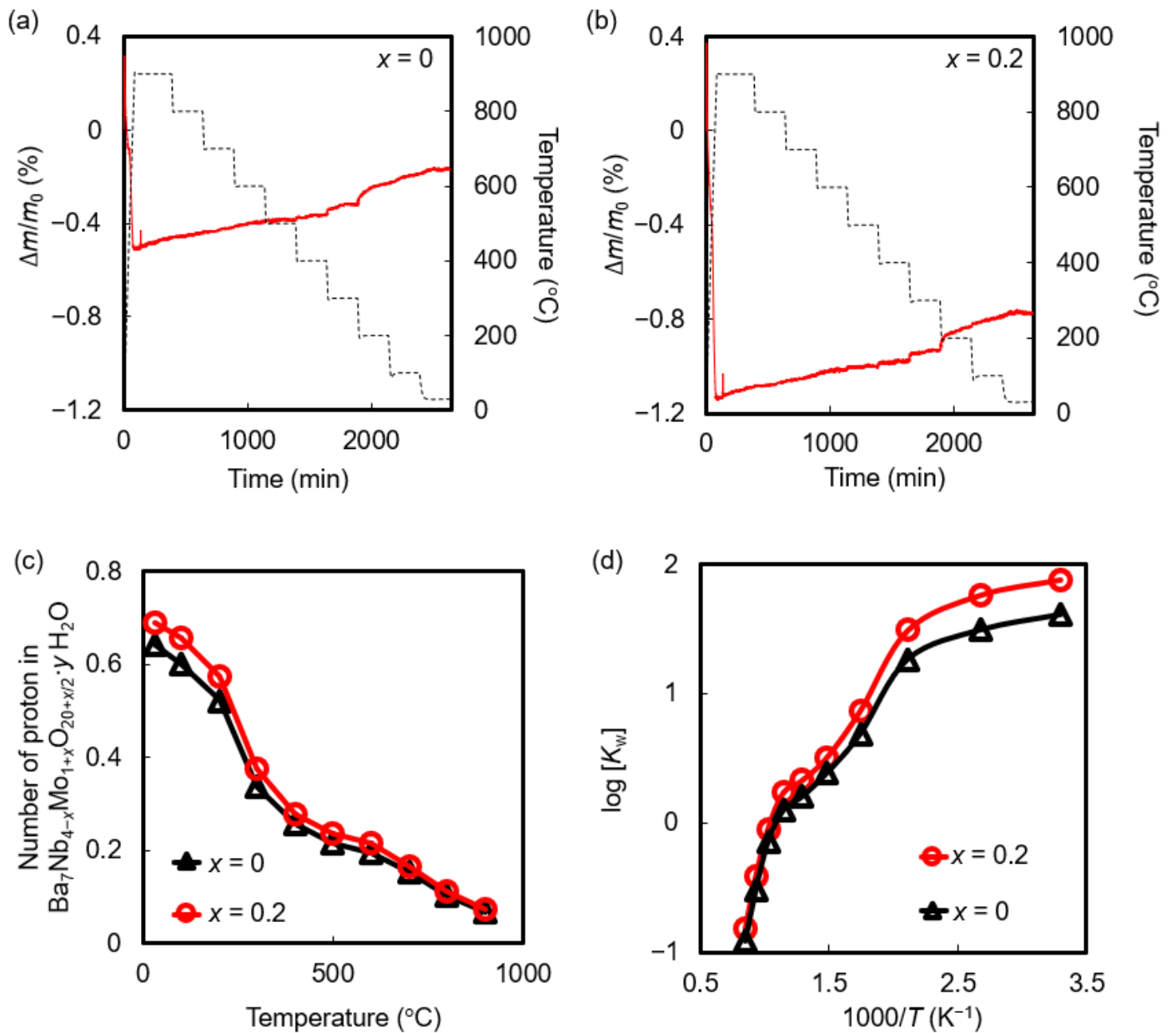


Figure 3.38. Thermogravimetric (TG) data of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ by equilibrium isotherms for (a) $x = 0$ and (b) $x = 0.2$ on heating under dry air and cooling under wet air (water vapor partial pressure: $P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm). (c) Temperature dependence of proton concentration (= number of protons) $2y$ in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.2$). It should be noted that the proton concentration for $x = 0.2$ is a little higher than that for $x = 0$. (d) van 't Hoff plot for the water incorporation in wet air ($P(\text{H}_2\text{O}) = 0.021$ atm). K_w values of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.2$) were calculated by using the formula (1) in 3.3.6.3. Copyright© 2023 Authors.

3.3.5.2. AIMD シミュレーションによる $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ におけるプロトン移動

プロトンの拡散機構を調べるために、 $3\times 3\times 1$ スーパーセル $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{34}\text{Mo}_{11}\text{O}_{182}\text{H}_2 \sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ と $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{36}\text{Mo}_9\text{O}_{181}\text{H}_2 \sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の AIMD シミュレーション [1], [2], [3], [4] (Table 3.8) を行った。プロトン伝導率が比較的高い約 500°C で $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ の y 値が約 0.1 であるため (Figure 3.38)、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.2$) の含水量 y を 0.1 に設定した。

5 K における水和した $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ サンプルの精密化された構造から c'層に水素原子と過剰酸素原子が存在することが示されたため、2つのプロトンは初期構造 (0 ps) において c'層に置かれた ([1])。AIMD シミュレーション [1]では、水素原子 H1 は O1 原子 (27%) よりも O5 原子 (73%) と配位する確率が高い (Figure 3.39(a)) (O5 原子 (30%) の数は O1 原子 (70%) の数よりもはるかに少ない)。例として、プロトン H1 は M_2O_9 二量体の点共有する O5 原子と配位する (Figure 3.40)。これらの結果は c'層のプロトンが M_2O_9 二量体の点共有する O5 原子近くの位置を好むことを示唆しているため、 M_2O_9 二量体は c'層のプロトン伝導に重要な役割を果たしている可能性がある。そして、プロトン H1 は c'層と h 層の間を 0–25 ps の間で行き来した (Figures 3.39(a), 3.41(a)–(d))。似た例として、六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_2\text{ScAlO}_5$ において、プロトンは h'層 (h'層は酸素不足の六方最密層を表す) と c 層を行き来する¹⁹ ことが報告されている。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ の AIMD シミュレ

ーション[1]では、プロトン H1 は c'層 (13–25 ps; Figure 3.41(d)) だけでなく、最終的に h 層にも移動した (25–46ps; Figure 3.41(e))。まとめると、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ の AIMD シミュレーション [1]では、プロトン H1 と H2 は両方とも c'層から h 層に移動した (Figures 3.39, 3.41(a)–(e))。また、Fop らは母物質の c'層内でのみプロトンの移動を報告したが、母物質 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の AIMD シミュレーション[2]を行った結果、c'層から h 層へのプロトンの移動を観察した (Figure 3.42)。

Figure 3.41(e)は、 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の AIMD シミュレーション[1]において、プロトン H1 が主に h 層内を移動することを示す。そこで、AIMD シミュレーション[3]及び[4]を実行した。この2つのシミュレーションでは、初期構造 (0 ps) において h 層に2つのプロトンが配置されていた。母物質 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ では、AIMD シミュレーション[3]における h 層の内プロトンの MSD がシミュレーション[2]の c'層内のプロトンよりも小さく (Figure 3.43)、文献 X の結論と一致している。対照的に $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ では、AIMD シミュレーション[4]の h 層内のプロトンの MSD は AIMD シミュレーション[1]の c'層内の MSD よりもはるかに大きい (Figure 3.44)。実際にプロトンの軌道は、 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の AIMD シミュレーション[4]において、単位格子を横切る h 層内の長距離プロトンの移動を示している (Figure 3.45)。これらの結果は、プロトン伝導は主に $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ 中の h 層内における長距離プロトン移動によって起こることを示している。また、 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の h 層内におけるプロトンの

MSD(AIMD シミュレーション[4])は、 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ の c' 層内におけるプロトンの MSD よりも高いことが判明した (AIMD シミュレーション[2]) (Figure 3.46)。これは $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ におけるプロトンの拡散が $(\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ よりも高いことを示唆している。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ が母物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot y \text{H}_2\text{O}$ より高いプロトン伝導度を示す原因は、プロトンの高い拡散と高いプロトン濃度の両方が考えられる (Figures 3.18(b), 3.38)。

Table 3.8. Four AIMD calculations of [1]-[4].

AIMD No.	Composition of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$	Initial position of H1 atom at 0 fs	Initial position of H2 atom at 0 fs	Figures
[1]	$x = 0.2$	c'	c'	3.39, 3.41 3.44 (Black line)
[2]	$x = 0.0$	c'	c'	3.43 (Black line) 3.46 (Red line)
[3]	$x = 0.0$	h	h	3.43 (Red line)
[4]	$x = 0.2$	h	h	3.34, 3.46 (Black line)

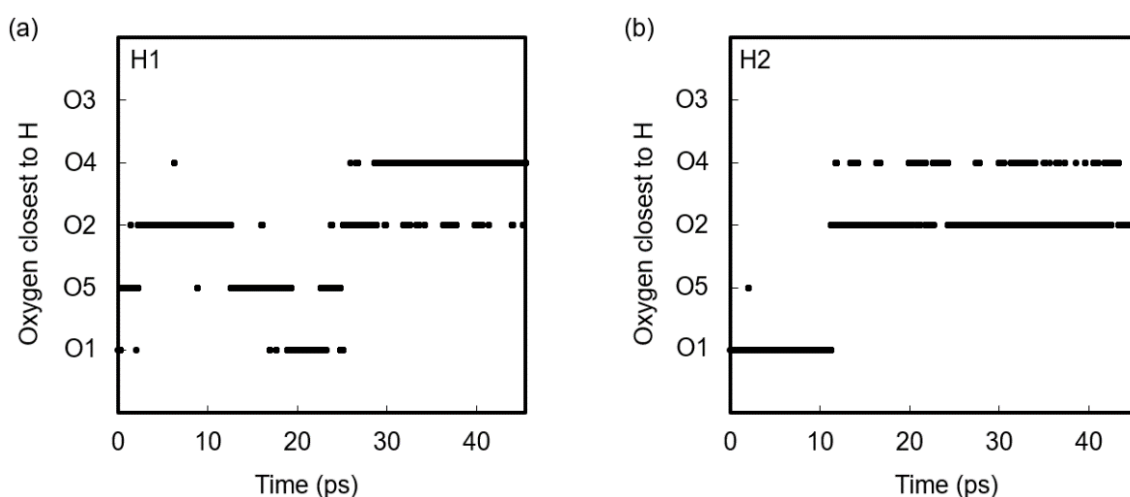


Figure 3.39. oxygen O1–O5 atoms closest to (a) H1 and (b) H2 atoms in $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O}$ at 1200 °C in the AIMD simulation [1]. Here, O1 denotes O_{ap} and $\text{O}_{\text{ap}'}$ atoms, while O5 stands for O_{sh} atom. Oxygen atoms O1 and O5 exist in the c' layer. The O2 and O4 atoms are located in different h layers, while the O3 atom exists in the c layer (Figure 3.21). Copyright© 2023 Authors.

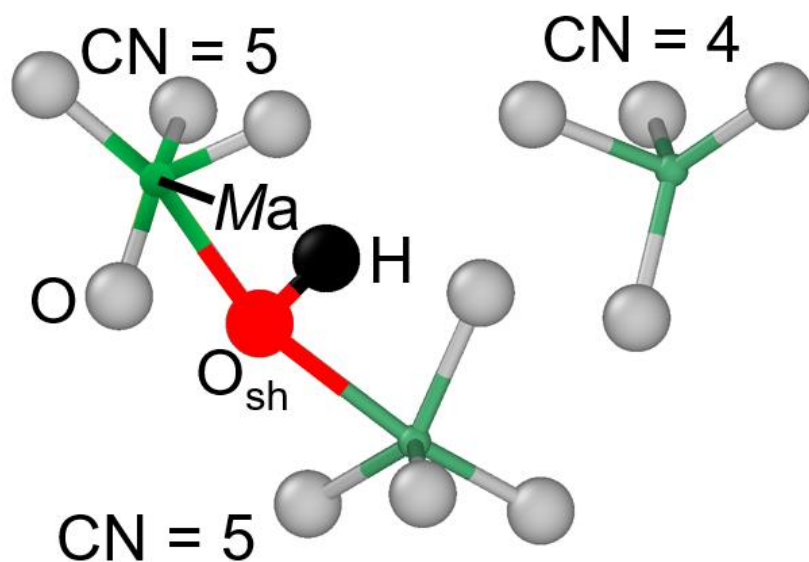


Figure 3.40. Proton migration process of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1\text{H}_2\text{O}$ in the c' layer at 1200 °C in the AIMD simulation [1]. Red, gray, black and green spheres represent corner-sharing oxygen atom O_{sh} , oxygen atom, hydrogen atom and Nb or Mo cations (M : Nb/Mo2), respectively. Copyright© 2023 Authors.

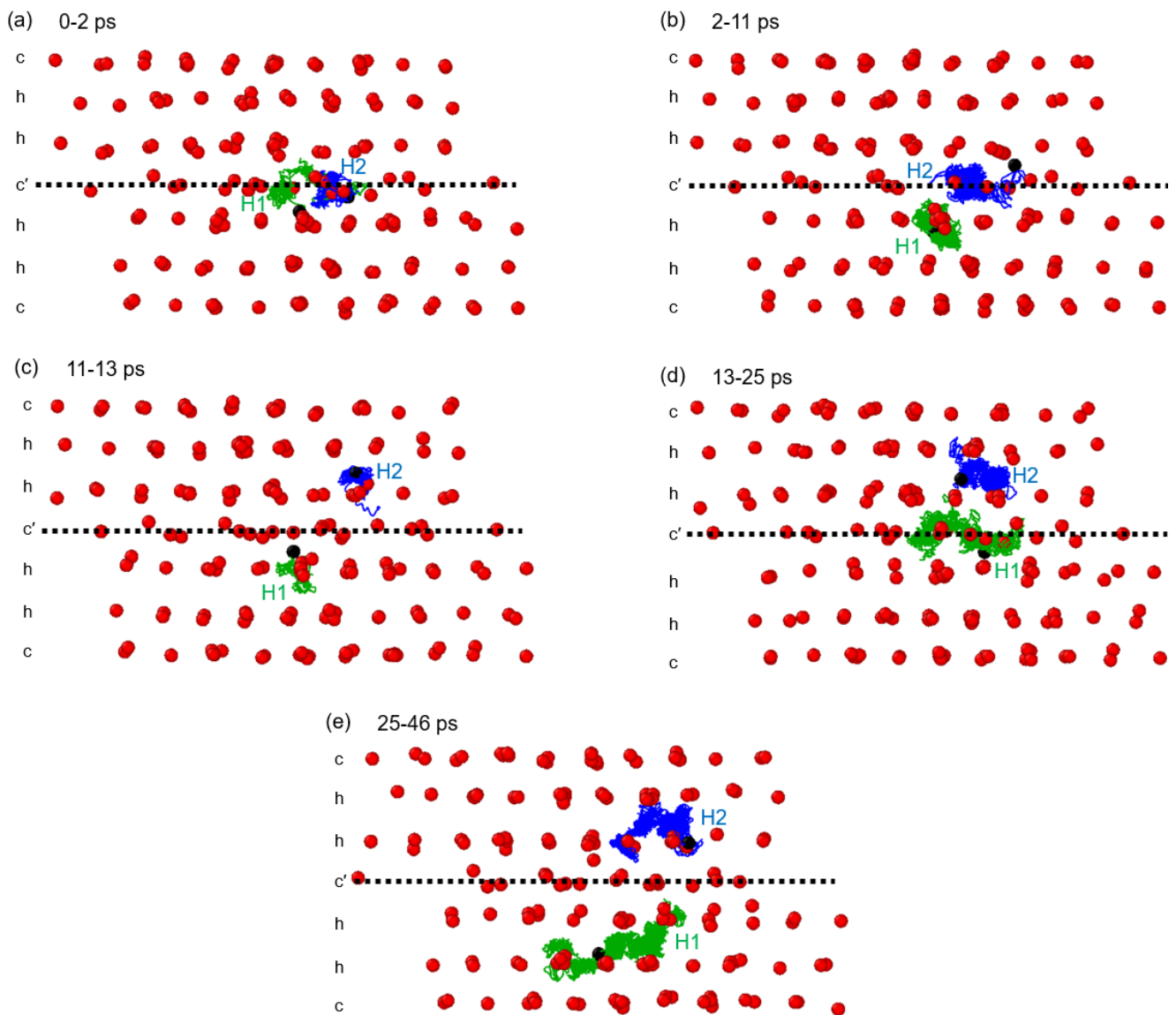


Figure 3.41. Trajectories of protons in $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{34}\text{Mo}_{11}\text{O}_{181}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$] in the AIMD simulation [1] at 1200 °C during (a) 0–2 ps, (b) 2–11 ps, (c) 11–13 ps, (d) 13–25 ps, and (e) 25–46 ps. In the initial state (0 ps), both H1 and H2 atoms were put in the c' layer. Green and blue lines stand for the trajectories of H1 and H2 atoms, respectively. A black dot lines denotes the c' layer. Red spheres denote oxygen atoms. The H2 proton migrates from c' to h layer at 11 ps (Figures 3.39, 3.41(b) and 41(c)). The other proton H1 exists mainly near O5 (O_{sh}) atom in the c' layer between 0 and 2 ps, and then migrates from c' to h layer at 2 ps (Figures 3.41(a) and 41(b)), returns to c' layer at 13 ps (Figures 3.41(c) and 41(d)), goes back and forth between the positions near the O5 and O1 atoms in the c' layer between 13 and 25 ps, and the H1 atom moves from c' to h layer again at 25 ps, and then goes back and forth between the positions near the O2 and O4 atoms in different h layers between 25 and 46 ps (Figure 3.41(d) and 41(e)). Thus, the H1 goes back and forth between the c' to h layers from 0 to 25 ps. Copyright© 2023 Authors.

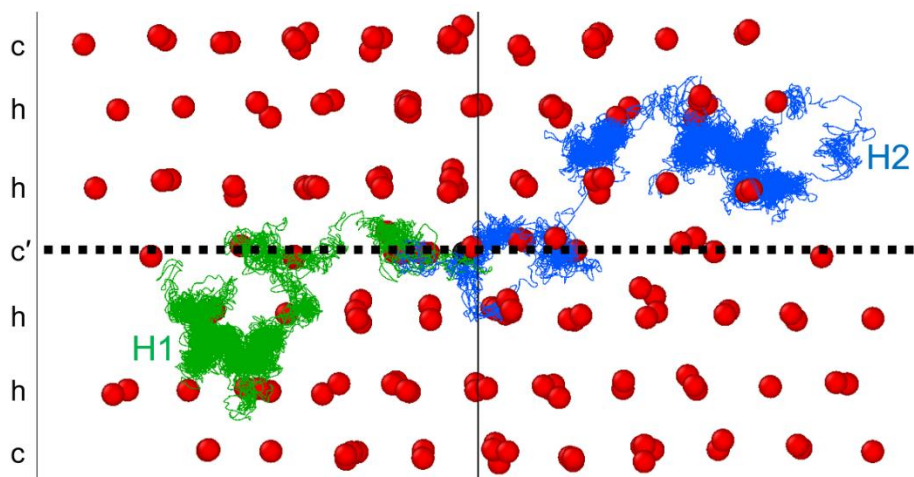


Figure 3.42. Trajectories of protons in $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{36}\text{Mo}_9\text{O}_{180}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$] obtained by the AIMD simulation [2] at 1200 °C during 0–68 ps. Two H atoms were placed only in the c' layer at 0 ps in the AIMD simulation [2]. Black line denotes the $3\times 3\times 1$ supercell. A black dot lines denotes the c' layer. Red spheres denote oxygen atoms. Copyright© 2023 Authors.

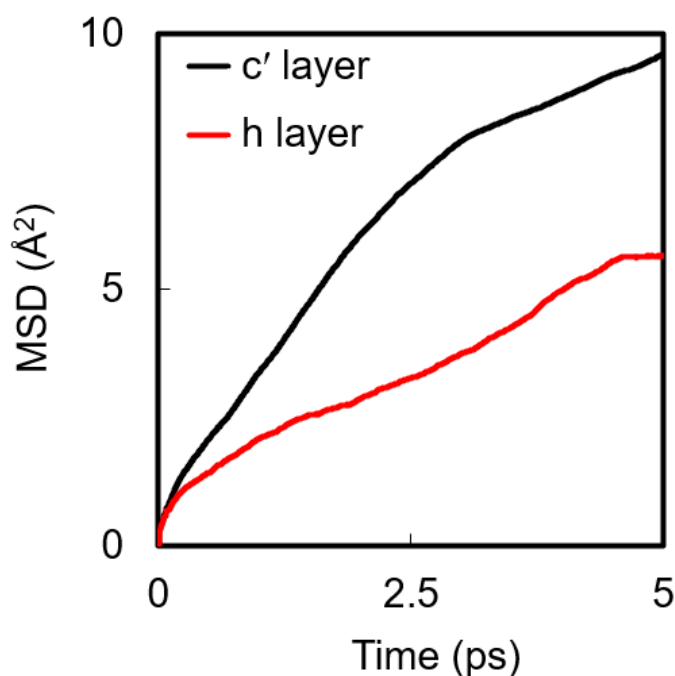


Figure 3.43. MSDs of H atoms of $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{36}\text{Mo}_9\text{O}_{180}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$] in AIMD simulations [2] and [3] at 1200 °C. Two H atoms were placed only in the c' layer at 0 ps in the AIMD simulation [2] (black curve), while two H atoms were placed only in the h layer at 0 ps in the AIMD simulations [3] (red curve). Copyright© 2023 Authors.

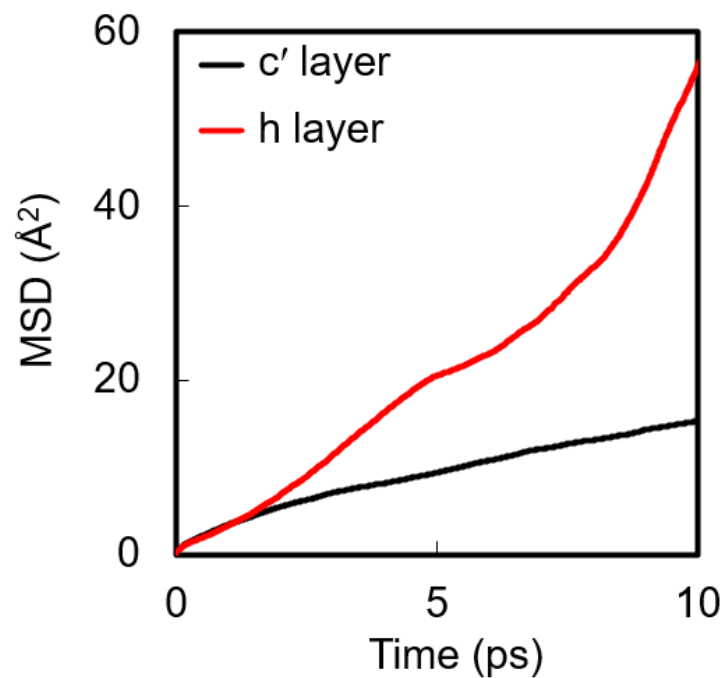


Figure 3.44. MSDs of H atoms of $\text{Ba}_{63}\text{Nb}_{34}\text{Mo}_{11}\text{O}_{181}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [$\sim (\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$] in AIMD simulations [1] and [4] at 1200 °C. Two H atoms were placed only in the c' layer at 0 ps in the AIMD simulation [1] (black curve), while two H atoms were placed only in the h layer at 0 ps in the AIMD simulations [4] (red curve). Copyright© 2023 Authors.

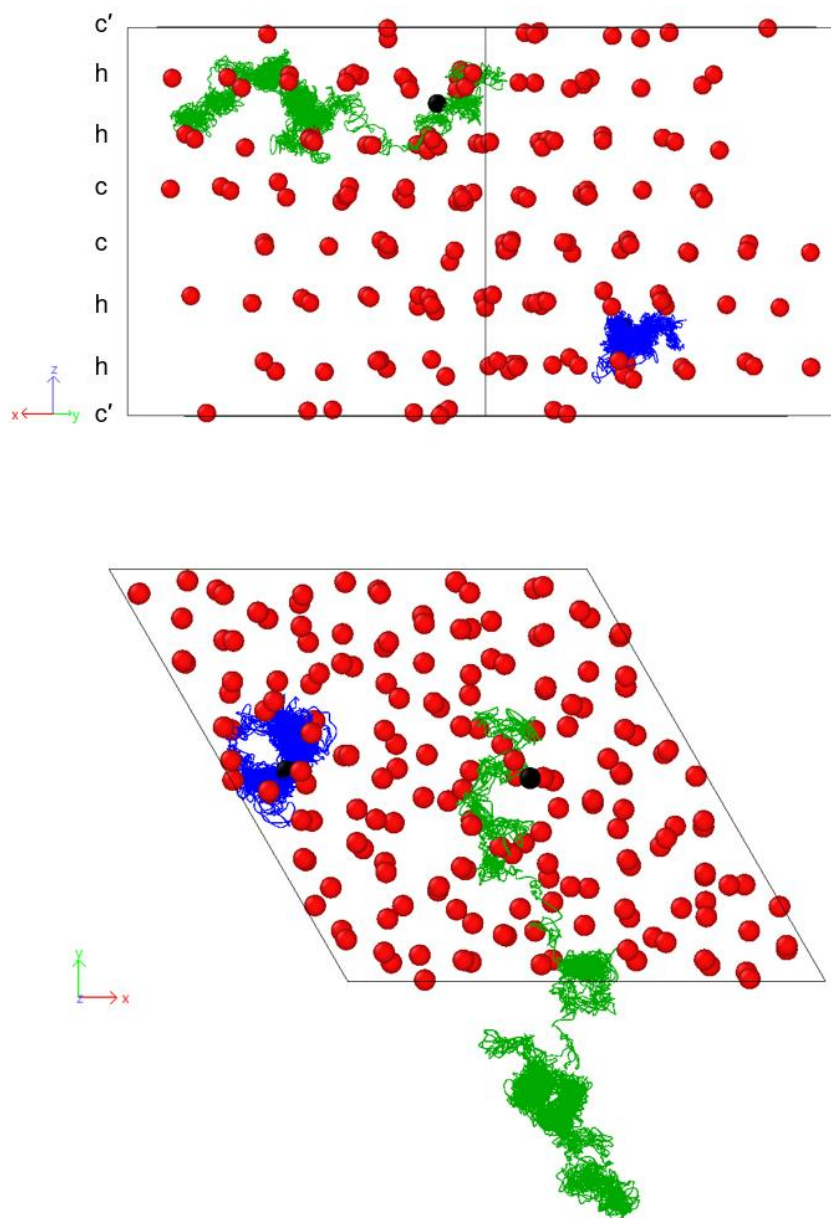


Figure 3.45. Trajectories of protons in $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot 0.1 \text{H}_2\text{O})_9$ obtained by the AIMD simulation [4] at 1200 °C at 0–38ps. Two H atoms are placed only in the h layer at 0 ps in the AIMD simulation [4]. Black line denotes the $3\times 3\times 1$ supercell. A proton comes across $1\times 1\times 1$ unit cells (green trajectory). Copyright© 2023 Authors.

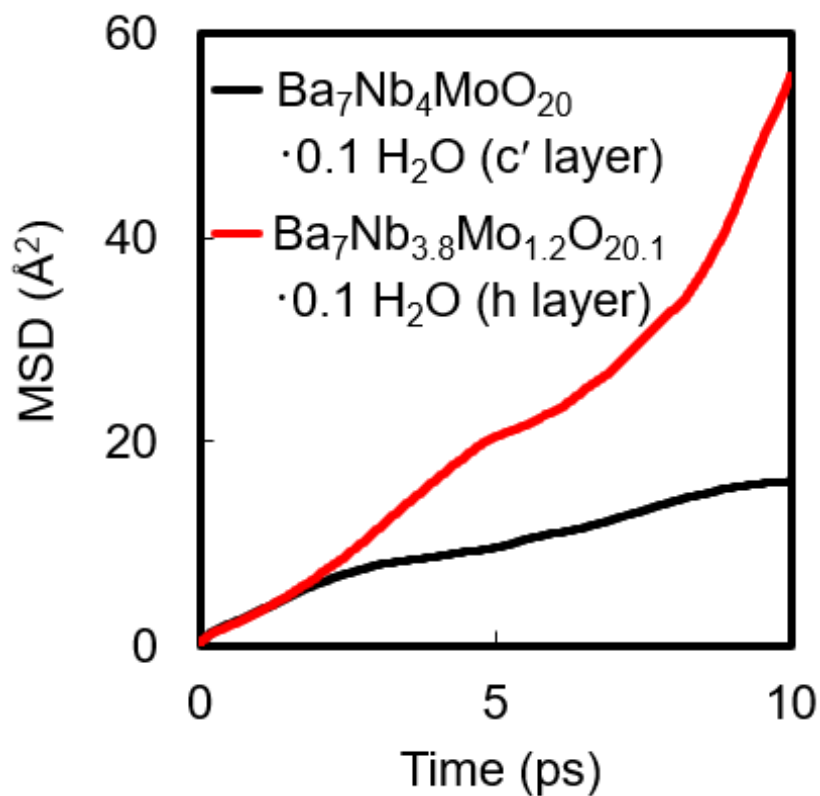


Figure 3.46. MSD of H atoms of Ba₆₃Nb₃₄Mo₁₁O₁₈₁·H₂O [~ (Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}·0.1 H₂O)₉] in AIMD simulations [4] at 1200 °C where two H atoms were put only in the h layer at 0 ps (red curve). MSD of H atoms of Ba₆₃Nb₃₆Mo₉O₁₈₀·H₂O [~ (Ba₇Nb₄MoO₂₀·0.1 H₂O)₉] in AIMD simulation [2] at 1200 °C where two H atoms were placed only in the c' layer at 0 ps (black curve). Copyright© 2023 Authors.

3.3.6. 補足説明

3.3.6.1. Kramers-Kronig (KK) の検証

Figure 3.47 は、乾燥空気中での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と湿潤空気中での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ の実験データの KK 残差を示す。KK 残差の絶対値は 0.6% 未満であった。Figure 3.48 は、乾燥空気中での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ と湿潤空気中での $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ の等価回路 (EC) 残差プロットを示す。EC 残差の絶対値は 0.1% 未満であった。これらの値は、得られたインピーダンスデータが妥当であることを示す。

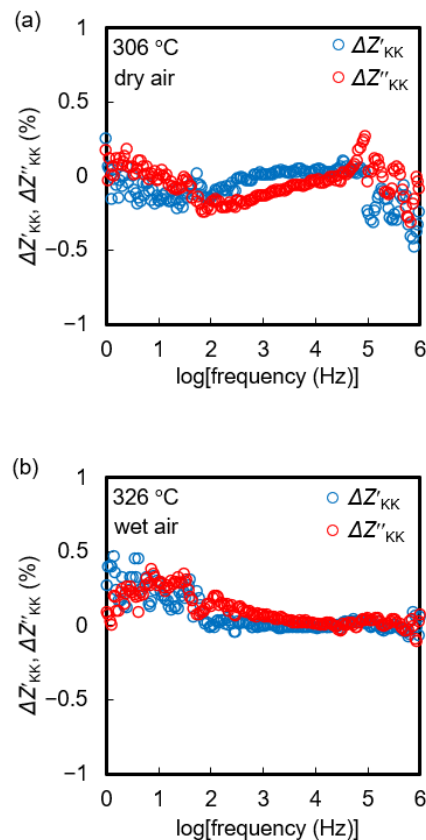


Figure 3.47. Residual plots of the measured impedance data of (a) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ in dry air at 306 °C and (b) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ in wet air at 326 °C obtained by the Kramers-Kronig transformation. Copyright© 2023 Authors.

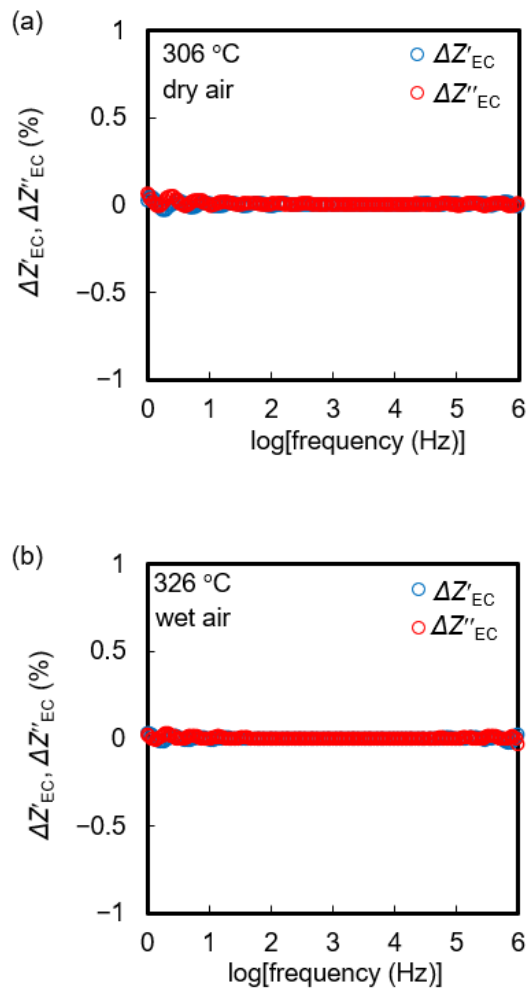


Figure 3.48. Residual plots of the equivalent circuit fitting of (a) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ in dry air at 306 °C and (b) $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ in wet air 326 °C. Copyright© 2023 Authors.

3.3.6.2. 実験的な M_2O_9 二量体の存在の裏付け

AIMD シミュレーションにおいて、 M_2O_9 二量体の $M-O_{sh}$ 距離 (1.91–2.35 Å) は、 MO_4 四面体の $M-O_{ap}$ 距離 (1.67–1.90 Å) 及び MO_5 多面体の $M-O_{ap}$ 距離 (1.74–1.92 Å) より長い。中性子回折データを使用して精密化された結晶構造における Nb/Mo2–O5 距離 (2.30 Å) は $M-O_{ap}$ 距離 (1.67–1.90 Å) 及び $M-O_{ap}$ 距離 (1.74–1.92 Å) よりも長く、格子間 O5 原子は M_2O_n ($n = 4, 5$) の頂点酸素原子ではないことを示す。対照的に、中性子回折データを使用して精密化された結晶構造における Nb/Mo2–O5 距離 (2.30 Å) は AIMD シミュレーションによる $M-O_{sh}$ 距離 (1.91–2.35 Å) と一致するので、格子間 O5 原子は二量体のコーナー共有酸素 O_{sh} 原子に対応する。 O_{sh} 原子は O5 位置の周囲に大きな空間分布を持っているため、Nb/Mo2–O5 距離 (2.30 Å) は AIMD シミュレーションにおける最長の $M-O_{sh}$ 距離 (2.35 Å) に近いと考えられる。中性子回折データを使用した精密化された結晶構造における Nb/Mo2–O1 距離 (1.79 Å) は $M-O_{ap}$ 及び $M-O_{ap}$ 距離 (1.67–1.92 Å) と一致しているため、平均構造の頂点 O1 原子は AIMD シミュレーションの O_{ap} 及び O_{ap} 原子に対応する。O5 原子は O_{sh} 原子に対応するため、リートベルト解析及び MEM 解析における O5 原子の存在は O_{sh} 原子と M_2O_9 二量体の存在を実験的に裏付ける。

3.3.6.3. Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}·y H₂O (x = 0, 0.2) の平衡定数 (K_w)

Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}·y H₂O の水和は次の欠陥方程式によって起こる。



ここで、O_V、O_L はそれぞれ c 層の格子間 O5 サイト、格子酸素 O1 サイトを表す。

平衡定数 K_w は次のように表される。

$$K_w = \frac{[(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})'] [(\text{O}_{\text{OL}}\text{H})^{\bullet}]}{P(\text{H}_2\text{O}) [\text{V}_{\text{OV}}^{\times}] [\text{O}_{\text{OL}}^{\times}]}$$

電気的中性条件は次のように表される。

$$[(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})'] = [(\text{O}_{\text{OL}}\text{H})^{\bullet}]$$

格子間 O5 サイトの空孔とプロトン総数の保存式は次のようになる。

$$[\text{V}_{\text{OV}}^{\times}] + [(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})'] = 1 - x/2$$

格子 O1 サイトにおける酸素原子とプロトン総数の保存式は次のようになる。

$$[\text{O}_{\text{OL}}^{\times}] + [(\text{O}_{\text{OL}}\text{H})^{\bullet}] = 2 + x/2$$

よって、Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}·y H₂O (x = 0, 0.2) の水の取り込みにおける K_w は次のように書ける。

$$K_w = \frac{[(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})']^2}{P(\text{H}_2\text{O}) \left((1-x/2) - [(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})'] \right) \left((2+x/2) - [(\text{O}_{\text{OV}}\text{H})'] \right)} = \exp [(-\Delta H^0 + T\Delta S^0)/RT]$$

ここで、ΔH⁰、ΔS⁰、R はそれぞれ水和エンタルピー、水和エントロピー、気体定数である。Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の ΔH⁰ の値は Ba₇Nb₄MoO₂₀ 及び Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05} の ΔH⁰ よりも低く (Table 3.9)、Ba₇Nb_{4-x}Mo_{1+x}O_{20+x/2}·y H₂O の ΔH⁰ の値は過剰 Mo 含有量 x の増加とともに減少する。また、Ba₇Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} の ΔS⁰ の値も、Ba₇Nb₄MoO₂₀ 及び Ba₇Nb_{3.9}Mo_{1.1}O_{20.05} の ΔS⁰ よりも低い (Table 3.9)。

Table 3.9. Hydration enthalpy and entropy of $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$).

	$\Delta H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Temperature range / °C
$\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$	-22.3	-25.7	300–400
$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.9}\text{Mo}_{1.1}\text{O}_{20.05}$	-23.4	-24.7	300–400
$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$	-26.7	-29.9	300–400

3.3.6.4. $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1})_9$ の Bader 電荷について

組成 $(\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1})_9$ について、AIMD シミュレーションにおける酸化物イオンが M_2O_9 二量体、 MO_5 単量体、 MO_4 四面体の破壊と再形成によって移動する際のカチオン M と酸化物イオン O の Bader 電荷計算⁸²を行った。平均 Bader 電荷は以下の通りである。

M_2O_9 二量体； M : 2.50, O : -1.25

MO_5 単量体、 MO_4 四面体； M : 2.46, O : -1.21

よって、カチオン M と酸化物イオン O の Bader 電荷はほとんど変わらないため、Redox は起きていないと考えられる。

3.4. 結論

本章の研究では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ サンプルを合成し、その電氣的及び構造的特性を体系的に調査することでデュアルイオン（酸化物イオン+プロトン）伝導性を示す新たな六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}\cdot y\text{H}_2\text{O}$ を発見した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は既知の $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ ベースの酸化物、511 °C 未満で LSGM、⁴⁹ 593 °C 未満で YSZ、⁴⁷ 357 °C 未満で $(\text{Bi}_{0.88}\text{Dy}_{0.08}\text{W}_{0.04})_2\text{O}_{3.12}$ ⁴⁶ と比較して乾燥雰囲気下でより高いバルク伝導度を示す。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ が中低温で高い酸化物イオン伝導度を示す原因は伝導度の低い活性化エネルギーにある。本章の研究では、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ の高い伝導度と低い活性化エネルギーは以下の (i)-(iv) に起因する。(i) M_2O_9 二量体の破壊と再形成により協調的な移動。(ii) 高いキャリア濃度（大量の M_2O_9 二量体、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ の格子間酸素 O5 原子及び過剰酸素原子 $\text{O}_{x/2}$ ）により O1-O5 経路の最小 NSLD。(iii) 単位セル全体にわたる短い O1-O5 経路。(iv) 酸化物イオンが伝導する c'層を挟む長い(Nb/Mo2)-Ba2 距離。これらの要因は、六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の固有の本質的な酸素欠損 c'層によって促進される。そして、 M_2O_9 二量体と MO_5 単量体の破壊と再形成は、Nb と Mo カチオンの柔軟な配位によって可能になる。以上により、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の酸化物イオン伝導度は二量体の破壊と再形成によって酸化物イオン伝導を示す既知の酸化物の中で最も高い。また、本章の研究では、プロトンが酸素欠損した c'層だけでなく、酸素サイトが完全に占有されている h 層も移動することを証明した。c'層のプロトン

は主に M_2O_9 二量体の点共有する酸素原子の近くに位置していることが示唆されており、c層におけるプロトンの水和と移動によって M_2O_9 二量体の重要性が示された。

$Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} \cdot y H_2O$ は母物質 $Ba_7Nb_4MoO_{20} \cdot y H_2O$ と比較して、湿潤空气中でより高いデュアルイオン（酸化物イオン+プロトン）伝導度及びプロトン伝導度を示す。

$Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1} \cdot y H_2O$ における高い酸化物イオン・プロトン・デュアルイオン（酸化物イオン+プロトン）伝導とユニークな移動機構に関する今回の発見は、酸化物イオン・プロトン・デュアルイオン（酸化物イオン+プロトン）の科学と工学を発展させると期待される。

3.5. 参考文献

- (1) Staffell, I.; Scamman, D.; Abad, A. V.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R. The Role of Hydrogen and Fuel Cells in the Global Energy System. *Energy Environ. Sci* **2019**, *12*, 463–491.
- (2) Coduri, M.; Karlsson, M.; Malavasi, L. Structure-Property Correlation in Oxide-Ion and Proton Conductors for Clean Energy Applications: Recent Experimental and Computational Advancements. *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 5082–5110.
- (3) Zhang, W.; Yashima, M. Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Focusing on Dion–Jacobson Phases. *Chem. Commun.* **2022**, *59*, 134–152.
- (4) Kikuchi, Y.; Yasui, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Improved Oxide Ion Conductivity of Hexagonal Perovskite-Related Oxides $Ba_3W_{1+x}V_{1-x}O_{8.5+x/2}$. *Inorganics*. **2023**, *11* (6), 238.
- (5) Yaguchi, H.; Morikawa, D.; Saito, T.; Tsuda, K.; Yashima, M.; Yaguchi, H.; Yashima, M.; Morikawa, D.; Saito, T.; Tsuda, K. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in Sillén Oxychlorides. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2214082.
- (6) Morikawa, R.; Murakami, T.; Fujii, K.; Avdeev, M.; Ikeda, Y.; Nambu, Y.; Yashima, M. High Proton Conduction in Ba_2LuAlO_5 with Highly Oxygen-Deficient Layers. *Commun. Mater.* **2023**, *4* (1), 1–9.
- (7) Shi, H.; Su, C.; Ran, R.; Cao, J.; Shao, Z. Electrolyte Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Prog. Nat. Sci.* **2020**, *30* (6), 764–774.
- (8) Rauf, S.; Zhu, B.; Yousaf Shah, M. A. K.; Tayyab, Z.; Attique, S.; Ali, N.; Mushtaq, N.; Wang, B.; Yang, C.; Asghar, M. I.; Lund, P. D. Application of a Triple-Conducting Heterostructure Electrolyte of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.1}Fe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_3$ and $Ca_{0.04}Ce_{0.80}Sm_{0.16}O_2$ in a High-Performance Low-Temperature Solid Oxide

Fuel Cell. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (31), 35071–35080.

(9) Sažinas, R.; Bernuy-López, C.; Einarsrud, M. A.; Grande, T. Effect of CO₂ Exposure on the Chemical Stability and Mechanical Properties of BaZrO₃-Ceramics. *J. Am. Ceram.* **2016**, *99* (11), 3685–3695.

(10) Murakami, T.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Proton Conductivity in Ba₅Er₂Al₂ZrO₁₃, a Hexagonal Perovskite-Related Oxide with Intrinsically Oxygen-Deficient Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (27), 11653–11657.

(11) Yang, L.; Wang, S.; Blinn, K.; Liu, M.; Liu, Z.; Cheng, Z.; Liu, M. Enhanced Sulphur and Coking Tolerance of a Mixed Ion Conductor for SOFCs: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-δ}. *Science* **2009**, *326* (5949), 126–129.

(12) Zhou, C.; Sunarso, J.; Song, Y.; Dai, J.; Zhang, J.; Gu, B.; Zhou, W.; Shao, Z. New Reduced-Temperature Ceramic Fuel Cells with Dual-Ion Conducting Electrolyte and Triple-Conducting Double Perovskite Cathode. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 13265–13274.

(13) Fop, S.; McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Skakle, J. M. S.; Irvine, J. T. S.; Connor, P. A.; Savaniu, C.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. High Oxide Ion and Proton Conductivity in a Disordered Hexagonal Perovskite. *Nat. Mater.* **2020**, *19* (7), 752–757.

(14) Cao, J.; Su, C.; Ji, Y.; Yang, G.; Shao, Z. Recent Advances and Perspectives of Fluorite and Perovskite-Based Dual-Ion Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *J. Energy Chem.* **2021**, *57*, 406–427.

(15) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Yasui, Y.; Zhou, Y.; Fujii, K.; Torii, S.; Kamiyama, T.; Skinner, S. J. High Oxide-Ion Conductivity through the Interstitial Oxygen Site in Ba₇Nb₄MoO₂₀-Based Hexagonal Perovskite Related Oxides. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 556.

(16) Murakami, T.; Shibata, T.; Yasui, Y.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yashima, M. High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide Ba₇Ta_{3.7}Mo_{1.3}O_{20.15} with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions. *Small* **2021**, *18* (10), 2106785.

(17) Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Improved Oxide-Ion and Lower Proton Conduction of Hexagonal Perovskite-Related Oxides Based on Ba₇Nb₄MoO₂₀ by Cr⁶⁺ Doping. *J. Ceram. Soc. Jan.* **2022**, *130* (7), 442–447.

(18) Suzuki, Y.; Murakami, T.; Fujii, K.; Hester, J. R.; Yasui, Y.; Yashima, M. Simultaneous Reduction of Proton Conductivity and Enhancement of Oxide-Ion Conductivity by Aliovalent Doping in Ba₇Nb₄MoO₂₀. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (19), 7537–7545.

(19) Murakami, T.; Avdeev, M.; Morikawa, R.; Hester, J. R.; Yashima, M.; Murakami, T.; Avdeev, M.; Morikawa, R.; Yashima, M.; Hester, J. R. High Proton Conductivity in β-Ba₂ScAlO₅ Enabled by Octahedral and Intrinsically Oxygen-Deficient Layers. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *33* (7), 2206777.

(20) Nakayama, S. Characteristics of Electrolyte-Supported SOFC Single Cells Using Hexagonal Perovskite Ba₃MoNbO_{8.5} and Ba₇Nb₄MoO₂₀ Ceramics. *Results in Materials* **2022**, *16*, 100318.

(21) Bezdorozhev, O.; Solodkyi, I.; Ostroverkh, A.; Morozov, I.; Ostroverkh, Y.; Solonin, Y. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (Ba_{1-x}Sr_x)₇Nb₄MoO₂₀ POWDERS FOR PROTON-CONDUCTING SOLID OXIDE FUEL CELLS. *Ukr. Chem. J.* **2022**, *88* (4), 63–78.

(22) Yashima, M.; Yamada, H.; Nuansaeng, S.; Ishihara, T. Role of Ga³⁺ and Cu²⁺ in the High Interstitial

- Oxide-Ion Diffusivity of Pr₂NiO₄-Based Oxides: Design Concept of Interstitial Ion Conductors through the Higher-Valence d¹⁰ Dopant and Jahn–Teller Effect. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4100–4113.
- (23) Kuang, X.; Green, M. A.; Niu, H.; Zajdel, P.; Dickinson, C.; Claridge, J. B.; Jantsky, L.; Rosseinsky, M. J. Interstitial Oxide Ion Conductivity in the Layered Tetrahedral Network Melilite Structure. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (6), 498–504.
- (24) Li, J.; Pan, F.; Geng, S.; Lin, C.; Palatinus, L.; Allix, M.; Kuang, X.; Lin, J.; Sun, J. Modulated Structure Determination and Ion Transport Mechanism of Oxide-Ion Conductor CeNbO_{4+δ}. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1–9.
- (25) Fop, S.; Dawson, J. A.; Fortes, A. D.; Ritter, C.; McLaughlin, A. C. Hydration and Ionic Conduction Mechanisms of Hexagonal Perovskite Derivatives. *Chem. Mater.* **2021**, *33* (12), 4651–4660.
- (26) Kendrick, E.; Kendrick, J.; Knight, K. S.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Cooperative Mechanisms of Fast-Ion Conduction in Gallium-Based Oxides with Tetrahedral Moieties. *Nat. Mater.* **2007**, *6* (11), 871–875.
- (27) Izumi, F.; Momma, K. Three-Dimensional Visualization in Powder Diffraction. *Solid State Phenom.* **2007**, *130*, 15–20.
- (28) Schönleber, M.; Klotz, D.; Ivers-Tiffée, E. A Method for Improving the Robustness of Linear Kramers-Kronig Validity Tests. *Electrochim. Acta* **2014**, *131*, 20–27.
- (29) Torii, S.; Yonemura, M.; Surya Panca Putra, T. Y.; Zhang, J.; Miao, P.; Muroya, T.; Tomiyasu, R.; Morishima, T.; Sato, S.; Sagehashi, H.; Noda, Y.; Kamiyama, T. Super High Resolution Powder Diffractometer at J-PARC. *J. Phys. Soc. Jan.* **2011**, *80* (SUPPL. B), 20.
- (30) Torii, S.; Yonemura, M.; Ishikawa, Y.; Miao, P.; Tomiyasu, R.; Satoh, S.; Noda, Y.; Kamiyama, T. Improvement of Instrument Devices for Super High Resolution Powder Diffractometer at J-PARC. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *502* (1), 012052.
- (31) Yonemura, M.; Mori, K.; Kamiyama, T.; Fukunaga, T.; Torii, S.; Nagao, M.; Ishikawa, Y.; Onodera, Y.; Adipranoto, D. S.; Arai, H.; Uchimoto, Y.; Ogumi, Z. Development of SPICA, New Dedicated Neutron Powder Diffractometer for Battery Studies. *J. Phys. Conf. Ser.* **2014**, *502* (1), 012053.
- (32) Avdeev, M.; Hester, J. R. ECHIDNA: A Decade of High-Resolution Neutron Powder Diffraction at OPAL. *J. Appl. Crystallogr.* **2018**, *51* (6), 1597–1604.
- (33) Ohoyama, K.; Kanouchi, T.; Nemoto, K.; Ohashi, M.; Kajitani, T.; Yamaguchi, Y. The New Neutron Powder Diffractometer with a Multi-Detector System for High-Efficiency and High-Resolution Measurements. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 3319–3326.
- (34) Oishi, R.; Yonemura, M.; Nishimaki, Y.; Torii, S.; Hoshikawa, A.; Ishigaki, T.; Morishima, T.; Mori, K.; Kamiyama, T. Rietveld Analysis Software for J-PARC. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A* **2009**, *600* (1), 94–96.
- (35) Oishi-Tomiyasu, R.; Yonemura, M.; Morishima, T. Application of Matrix Decomposition Algorithms for Singular Matrices to the Pawley Method in Z-Rietveld. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (2), 299–308.
- (36) Ishikawa, Y.; Zhang, J.; Kiyonagi, R.; Yonemura, M.; Matsukawa, T.; Hoshikawa, A.; Ishigaki, T.; Torii, S.; Oishi-Tomiyasu, R.; Kamiyama, T. Z-MEM, Maximum Entropy Method Software for Electron/Nuclear Density Distribution in Z-Code. *Phys. B: Condens. Matter* **2018**, *551*, 472–475.

- (37) Momma, K.; Ikeda, T.; Belik, A. A.; Izumi, F. Dysnomia, a Computer Program for Maximum-Entropy Method (MEM) Analysis and Its Performance in the MEM-Based Pattern Fitting. *Powder Diffr.* **2013**, *28* (3), 184–193.
- (38) Adams, S. Modelling Ion Conduction Pathways by Bond Valence Pseudopotential Maps. *Solid State Ion.* **2000**, *136–137*, 1351–1361.
- (39) Chen, H.; Wong, L. L.; Adams, S. *SoftBV* – a Software Tool for Screening the Materials Genome of Inorganic Fast Ion Conductors. *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75* (1), 18–33.
- (40) Momma, K.; Izumi, F. *VESTA 3* for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data. *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44* (6), 1272–1276.
- (41) García-González, E.; Parras, M.; González-Calbet, J. M. Crystal Structure of an Unusual Polytype: 7H-Ba₇Nb₄MoO₂₀. *Chem. Mater.* **1999**, *11* (2), 433–437.
- (42) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32* (5), 751–767.
- (43) Wegmann, M.; Watson, L.; Hendry, A. XPS Analysis of Submicrometer Barium Titanate Powder. *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87* (3), 371–377.
- (44) Choi, J. G.; Thompson, L. T. XPS Study of As-Prepared and Reduced Molybdenum Oxides. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *93* (2), 143–149.
- (45) Yu, J.; Li, Y.; Xu, X.; Duan, G.; Li, Y.; Zhou, W. Rambutan-like Nb₂O₅@SHCs Microspheres for Improved Microwave Absorption Performance. *Compos. Commun.* **2021**, *24*, 100643.
- (46) Jung, D. W.; Duncan, K. L.; Wachsmann, E. D. Effect of Total Dopant Concentration and Dopant Ratio on Conductivity of (DyO_{1.5})_x-(WO₃)_y-(BiO_{1.5})_{1-x-y}. *Acta Mater.* **2010**, *58* (2), 355–363.
- (47) Kwon, O. H.; Choi, G. M. Electrical Conductivity of Thick Film YSZ. *Solid State Ion.* **2006**, *177* (35–36), 3057–3062.
- (48) Huang, K.; Tichy, R. S.; Goodenough, J. B. Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃: I, Phase Relationships and Electrical Properties. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (10), 2565–2575.
- (49) Huang, K.; Feng, M.; Goodenough, J. B. Synthesis and Electrical Properties of Dense Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (2), 357–362.
- (50) Yang, X.; Zeng, X.; Ming, X.; Yang, L.; Fernández-Carrión, A. J.; Deng, S.; He, L.; Kuang, X. Oxide-Ion Conductivity Optimization in BiVO₄ Scheelite by an Acceptor Doping Strategy. *Inorg. Chem. Front.* **2022**, *9* (11), 2644–2658.
- (51) Fop, S.; Dawson, J. A.; Tawse, D. N.; Skellern, M. G.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C. Proton and Oxide Ion Conductivity in Palmierite Oxides. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (18), 8190–8197.
- (52) Fop, S.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C.; Connor, P. A.; Irvine, J. T. S.; Smith, R. I.; Wildman, E. J. Oxide Ion Conductivity in the Hexagonal Perovskite Derivative Ba₃MoNbO_{8.5}. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (51), 16764–16769.
- (53) Lacorre, P.; Goutenoire, F.; Bohnke, O.; Retoux, R.; Lallgant, Y. Designing Fast Oxide-Ion Conductors Based on La₂Mo₂O₉. *Nature* **2000**, *404* (6780), 856–858.

- (54) Zhang, W.; Fujii, K.; Niwa, E.; Hagihala, M.; Kamiyama, T.; Yashima, M. Oxide-Ion Conduction in the Dion–Jacobson Phase $\text{CsBi}_2\text{Ti}_2\text{NbO}_{10-\delta}$. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1224.
- (55) Nakayama, S.; Sakamoto, M. Electrical Properties of New Type High Oxide Ionic Conductor $\text{RE}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy). *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18* (10), 1413–1418.
- (56) Esaka, T.; Mina-ai, T.; Iwahara, H. Oxide Ion Conduction in the Solid Solution Based on the Scheelite-Type Oxide PbWO_4 . *Solid. State. Ion.* **1992**, *57* (3–4), 319–325.
- (57) Yang, X.; Fernández-Carrión, A. J.; Wang, J.; Porcher, F.; Fayon, F.; Allix, M.; Kuang, X. Cooperative Mechanisms of Oxygen Vacancy Stabilization and Migration in the Isolated Tetrahedral Anion Scheelite Structure. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 4484.
- (58) Geng, S.; Fernández-Carrión, A. J.; Xu, J.; Yi, H.; Lv, Y.; Kuang, X. Electrical Properties and Oxide Ion Conducting Mechanism in Na-Doped LaPO_4 . *Scr. Mater.* **2020**, *178*, 527–532.
- (59) Li, J.; Yang, L.; Xu, J.; Fernández-Carrión, A. J.; Kuang, X. Tetrahedral Tilting and Oxygen Vacancy Stabilization and Migration in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{2+x}(\text{GaO}_4)\text{O}_{1-0.5x}$ Mixed Electronic/Oxide Ionic Conductors. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5413–5424.
- (60) Packer, R. J.; Skinner, S. J.; Yaremchenko, A. A.; Tshipis, E. V.; Kharton, V. V.; Patrakeevev, M. V.; Bakhteeva, Y. A. Lanthanum Substituted $\text{CeNbO}_{4+\delta}$ Scheelites: Mixed Conductivity and Structure at Elevated Temperatures. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (34), 3503–3511.
- (61) Li, S.; Schönberger, F.; Slater, P. $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_{1+x}\text{GaO}_{4-x/2}$: A Novel High Temperature Proton Conductor. *Chem. Commun.* **2003**, No. 21, 2694–2695.
- (62) Noirault, S.; Célrier, S.; Joubert, O.; Caldes, M. T.; Piffard, Y. Incorporation of Water and Fast Proton Conduction in the Inherently Oxygen-Deficient Compound $\text{La}_{26}\text{O}_{27}\square(\text{BO}_3)_8$. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (6), 867–870.
- (63) López-Vergara, A.; Porrás-Vázquez, J. M.; Infantes-Molina, A.; Canales-Vázquez, J.; Cabeza, A.; Losilla, E. R.; Marrero-López, D. Effect of Preparation Conditions on the Polymorphism and Transport Properties of $\text{La}_{6-x}\text{MoO}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.8$). *Chem. Mater.* **2017**, *29* (16), 6966–6975.
- (64) Huse, M.; Norby, T.; Haugrud, R. Proton Conductivity in Acceptor-Doped LaVO_4 . *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (8), B857.
- (65) Fuller, C. A.; Blom, D. A.; Vogt, T.; Evans, I. R.; Evans, J. S. O. Oxide Ion and Proton Conductivity in a Family of Highly Oxygen-Deficient Perovskite Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (1), 615–624.
- (66) Amsif, M.; Marrero-López, D.; Magrasó, A.; Peña-Martínez, J.; Ruiz-Morales, J. C.; Núñez, P. Synthesis and Characterisation of BaCeO_3 -Based Proton Conductors Obtained from Freeze-Dried Precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2009**, *29* (1), 131–138.
- (67) Zhong, Z.; Li, Z.; Li, J.; Guo, X.; Hu, Q.; Feng, Y.; Sun, H. A Facile Method to Synthesize $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb) Nanopowders for the Application on Highly Conductive Proton-Conducting Electrolytes. *Int. J. Hydrog. Energy* **2022**, *47* (94), 40054–40066.
- (68) Yasui, Y.; Tansho, M.; Fujii, K.; Sakuda, Y.; Goto, A.; Ohki, S.; Mogami, Y.; Iijima, T.; Kobayashi, S.; Kawaguchi, S.; Osaka, K.; Ikeda, K.; Otomo, T.; Yashima, M. Hidden Chemical Order in Disordered $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ Revealed by Resonant X-Ray Diffraction and Solid-State NMR. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2337.

- (69) Gagné, O. C.; Hawthorne, F. C. Comprehensive Derivation of Bond-Valence Parameters for Ion Pairs Involving Oxygen. *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2015**, *71* (5), 562–578.
- (70) Chambers, M. S.; McCombie, K. S.; Auckett, J. E.; McLaughlin, A. C.; Irvine, J. T. S.; Chater, P. A.; Evans, J. S. O.; Evans, I. R. Hexagonal Perovskite Related Oxide Ion Conductor Ba₃NbMoO_{8.5}: Phase Transition, Temperature Evolution of the Local Structure and Properties. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (44), 25503–25510.
- (71) Yashima, M.; Tsujiguchi, T.; Fujii, K.; Niwa, E.; Nishioka, S.; Hester, J. R.; Maeda, K. Direct Evidence for Two-Dimensional Oxide-Ion Diffusion in the Hexagonal Perovskite-Related Oxide Ba₃MoNbO_{8.5-δ}. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (23), 13910–13916.
- (72) Yasui, Y.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Oxide-Ion Occupational Disorder, Diffusion Path, and Conductivity in Hexagonal Perovskite Derivatives Ba₃WNbO_{8.5} and Ba₃MoNbO_{8.5}. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2383–2393.
- (73) Jones, A.; Slater, P. R.; Islam, M. S. Local Defect Structures and Ion Transport Mechanisms in the Oxygen-Excess Apatite La_{9.67}(SiO₄)₆O_{2.5}. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (15), 5055–5060.
- (74) Kendrick, E.; Islam, M. S.; Slater, P. R. Atomic-Scale Mechanistic Features of Oxide Ion Conduction in Apatite-Type Germanates. *Chem. Commun.* **2008**, No. 6, 715–717.
- (75) Holmes, L.; Peng, L.; Heinmaa, I.; O’Dell, L. A.; Smith, M. E.; Vannier, R.-N.; Grey, C. P. Variable-Temperature ¹⁷O NMR Study of Oxygen Motion in the Anionic Conductor Bi₂₆Mo₁₀O₆₉. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (11), 3638–3648.
- (76) Gao, Y.; Nolan, A. M.; Du, P.; Wu, Y.; Yang, C.; Chen, Q.; Mo, Y.; Bo, S.-H. Classical and Emerging Characterization Techniques for Investigation of Ion Transport Mechanisms in Crystalline Fast Ionic Conductors. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (13), 5954–6008.
- (77) Yashima, M.; Sirikanda, N.; Ishihara, T. Crystal Structure, Diffusion Path, and Oxygen Permeability of a Pr₂NiO₄-Based Mixed Conductor (Pr_{0.9}La_{0.1})₂(Ni_{0.74}Cu_{0.21}Ga_{0.05})O_{4+δ}. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (7), 2385–2392.
- (78) McCombie, K. S.; Wildman, E. J.; Fop, S.; Smith, R. I.; Skakle, J. M. S.; McLaughlin, A. C. The Crystal Structure and Electrical Properties of the Oxide Ion Conductor Ba₃WNbO_{8.5}. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (13), 5290–5295.
- (79) Gilane, A.; Fop, S.; Sher, F.; Smith, R. I.; McLaughlin, A. C. The Relationship between Oxide-Ion Conductivity and Cation Vacancy Order in the Hybrid Hexagonal Perovskite Ba₃VWO_{8.5}. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (32), 16506–16514.
- (80) Momma, K.; Izumi, F. VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis. **2019**.
- (81) Novak, A. Hydrogen Bonding in Solids Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data. *Large Molecules* **2007**, 177–216.
- (82) Henkelman, G.; Arnaldsson, A.; Jonsson, H. A fast and robust algorithm for Bader decomposition of charge density. *Comput. Mater. Sci.* **2006**, *36*, 254–360.

第四章 総括

4.1 本研究の概要と将来展望

六方ペロブスカイト関連酸化物 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は本質的な酸素欠損層を持ち、高い酸化物イオン伝導度を示し、プロトン伝導度も示すデュアルイオン伝導体である。本論文では $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に元素置換を行うことでさらに高い酸化物イオン伝導度及びデュアルイオン伝導度を持つ材料を発見し、その要因を明らかにした。

第二章では $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb の一部を Cr に置換し、新材料 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Cr}_x\text{MoO}_{20+x/2}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.45, 0.5$) を合成し、大気中における直流四端子法で伝導度を測定し、最も高い伝導度を示す $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ を発見した。

$\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ について、酸素分圧を変えて直流四端子法による伝導度を乾燥ガス中で測定し、603 °C で伝導度は酸素分圧に依存しない安定性の高い材料であることが示された。さらに、加湿雰囲気下と乾燥雰囲気下で直流四端子法による伝導度測定により、プロトン伝導をほとんど示さないことが分かった。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb の一部を Cr に置換することで、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導の抑制を同時に実現した。高温における $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ の中性子回折データを用いてリートベルト解析と MEM 解析を行い、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ は c'層で酸化物イオンは格子酸素 O1 と格子間酸素 O5 を介する準格子間機構であることが示された。さらに、Cr の位置を決定するため、Cr を M1, M2, M3 に配置した時の信頼度因子を比較する予備解析を行ったところ、Cr は c'層付近に存在していることが示された。

将来的な展望として、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Cr}_{0.2}\text{MoO}_{20.1}$ は高い酸化物イオン伝導度と低いプロトン伝導度を示し、かつ電解質領域が広いので、SOFCs の固体電解質材料としての開発が期待される。また、AIMD シミュレーションはまだ行っていないので、Cr の配位数に注目しながら酸化物イオンの移動機構を詳しく調べると、さらなる理解が進むと期待される。

第三章では $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ の Nb/Mo 比を変えた組成 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{4-x}\text{Mo}_{1+x}\text{O}_{20+x/2}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3$) を合成し、大気中における直流四端子法で伝導度を測定し、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ が最も高い伝導度を示すことを発見した。交流二端子によって $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ のバルク伝導度を求めたところ、 306°C で実用化材料 8YSZ の 175 倍である 1.1 mS cm^{-1} の値を示した。さらに、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ について、酸素分圧を変えて直流四端子法による伝導度を乾燥ガス中で測定し、直流二端子法で酸素濃淡電池による起電力測定を行った。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の電気伝導度は 302°C , 603°C で酸素分圧に依存せず、酸化物イオンの輸率は $596\text{--}903^\circ\text{C}$ で 1 に近いことが示された。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は低温で高い酸化物イオン伝導度を示し、還元雰囲気下でも高い安定性を示すので、SOFCs の新材料として期待されることを見出した。高温における $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ と $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ の中性子回折データを用いて構造解析を行ったところ、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は本質的な酸素欠損層で酸化物イオンは二次元的に伝導し、母物質 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ に比べて格子間酸素量と最小 NSLD が増加することを示した。 $\text{Ba}_7\text{Nb}_4\text{MoO}_{20}$ 系材料は低温で高い

酸化物イオン伝導度を示す特徴があるが、その要因は c'層を挟むカチオン間距離が長い。それは c'層の電荷が負に帯電しにくく、カチオンを引き付けにくいためであると考察した。AIMD シミュレーションによって動的・局所的構造を調べ、酸化物イオンは、 M_2O_9 二量体、 MO_5 単量体、 MO_4 四面体の破壊と再形成によって移動することを示した。これらの結果は $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ が高い酸化物イオン伝導度を示す要因であると考えられる。また、 $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ はプロトン伝導性も示しており、AIMD シミュレーションによって、プロトンは本質的な酸素欠損層から酸素充填 h 層に移動し、h 層でプロトンが高速拡散することを示した。第二章での研究は、SOFCs 材料として有望な $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ を発見したと同時に、六方ペロブスカイト関連酸化物における酸化物イオン伝導やプロトン伝導の詳細な機構を明らかにした。また、酸化物イオン伝導度の向上とプロトン伝導度の向上を同時に実現し、デュアルイオン伝導度向上の戦略を新たに発見した。将来的な展望として、 $Ba_7Nb_{3.8}Mo_{1.2}O_{20.1}$ は高い酸化物イオン伝導度を示し、化学的及び電気的安定性が高いので、SOFCs の固体電解質材料としての開発が期待される。特に、低温で高い酸化物イオン伝導度を示すので、薄膜化技術が進めば従来の SOFCs 材料よりさらに低温で応用される可能性がある。AIMD シミュレーションによって、 M_2O_9 二量体、 MO_5 単量体、 MO_4 四面体の破壊と再形成によって移動する「バケツリレー」型の動きであることが分かったので、この動きの発見によって、他の本質的な酸素欠損層を持つ酸化物についても同様に考察されていくことが期待される。c'層を挟むカチオン間距離が長いほど酸化物イオ

ン伝導度における活性化エネルギーが低くなることを見出したので、c層を挟むカチオン間距離が長い材料を探索することがより高い酸化物イオン伝導度を示す材料を発見することの指針になりうることを見出した。さらに、 $\text{Ba}_7\text{Nb}_{3.8}\text{Mo}_{1.2}\text{O}_{20.1}$ は高いデュアルイオン伝導度を示す材料でもあるので、酸化物とプロトンの両方が伝導する燃料電池の電解質材料としての開発も期待される。

本研究によって、本質的な酸素欠損層を持つ六方ペロブスカイト関連酸化物における設計指針新たに加わったことで、燃料電池の電解質材料の探索がより進むと期待される。

4.2 主な研究業績

原著論文

1. Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. Improved Oxide-Ion and Lower Proton Conduction of Hexagonal Perovskite-Related Oxides Based on Ba₇Nb₄MoO₂₀ by Cr⁶⁺ Doping. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2022**, *130* (7), 442–447.

(<https://doi.org/10.2109/JCERSJ2.21192>.)

2. Sakuda, Y.; Murakami, T.; Avdeev, M.; Fujii, K.; Yasui, Y.; Hester, J. R.; Hagihala, M.; Ikeda, Y.; Nambu, Y.; Yashima, M. Dimer-Mediated Cooperative Mechanism of Ultrafast-Ion Conduction in Hexagonal Perovskite-Related Oxides. *Chem. Mater.* **2023**, *35* (22), 9774–9788.

(<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c02378>.)

共著論文

1. Yasui, Y.; Tsujiguchi, T.; **Sakuda, Y.**; Hester, J. R.; Yashima, M. “Oxide-Ion Occupational Disorder, Diffusion Path, and Conductivity in Hexagonal Perovskite Derivatives Ba₃WNbO_{8.5} and Ba₃MoNbO_{8.5}.” *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (5), 2383–2393.

(<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c09416>.)

2. Tansho, M.; Goto, A.; Ohki, S.; Mogami, Y.; **Sakuda, Y.**; Yasui, Y.; Murakami, T.; Fujii, K.; Iijima, T.; Yashima, M. “Different Local Structures of Mo and Nb Polyhedra in the Oxide-Ion-Conducting Hexagonal Perovskite-Related Oxide Ba₃MoNbO_{8.5} Revealed by ⁹⁵Mo and ⁹³Nb NMR Measurements.” *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13284–13290.

(<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c03429>.)

3. Yasui, Y.; Tansho, M.; Fujii, K.; **Sakuda, Y.**; Goto, A.; Ohki, S.; Mogami, Y.; Iijima, T.; Kobayashi, S.; Kawaguchi, S.; Osaka, K.; Ikeda, K.; Otomo, T.; Yashima, M. “Hidden Chemical Order in Disordered Ba₇Nb₄MoO₂₀ Revealed by Resonant X-Ray Diffraction and Solid-State NMR.” *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2337.

(<https://doi.org/10.1038/s41467-023-37802-4>.)

国際学会における発表

1. **Yuichi Sakuda**, Tsujiguchi Takafumi, Yuta Yasui, Kotaro Fujii, Masatomo Yashima, Yu Zhou, Stephen S. Skinner, Takashi Kamiyama and Shuki Torii M. “High oxide-ion conductivity through the interstitial oxygen site in Ba₇Nb₄MoO₂₀-based hexagonal perovskite related oxides.” Core to Core Meeting 2023, Oxford University (UK), 2023/3/14-16

国内学会における発表

1. 作田祐一、藤井孝太郎、村上泰斗、萩原雅人、James R. Hester、Maxim Avdeev、八島正知「六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の酸化物イオン伝導度とメカニズム」日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム、オンライン開催、2021 年 9 月、発表番号: E0179

2. 作田祐一、村上泰斗、藤井孝太郎、萩原雅人、James R. Hester、Maxim Avdeev、八島正知「六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の酸化物イオン伝導度とメカニズム」第 41 回電子材料研究討論会、オンライン開催、2021 年 11 月、発表番号: P09

3. 作田祐一、村上泰斗、藤井孝太郎、萩原雅人、James R. Hester、Maxim Avdeev、八島正知「六方ペロブスカイト関連酸化物 Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の酸化物イオン伝導度とメカニズム」セラミックス協会 2022 年年会、オンライン開催、2022 年 3 月、発表番号: 1P4-126

4. 作田祐一、村上泰斗、藤井孝太郎、萩原雅人、James R. Hester、Maxim Avdeev、八島正知「準格子間機構による Ba₇Nb₄MoO₂₀ 系材料の高酸化物イオン伝導」日本セ

ラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム、ハイブリッド開催、2022 年 9 月、発表番号: 3D09

5. 作田祐一、村上泰斗、藤井孝太郎、安井雄太、萩原雅人、James R. Hester、Maxim Avdeev、八島正知「パルミエライトと 12R ペロブスカイト層から成るハイブリッド材料における高速ハイブリッドイオン伝導とそのメカニズム」日本セラミックス協会第 36 回秋季秋季シンポジウム、ハイブリッド開催、2023 年 9 月、発表番号: 3N06

受賞

1. 日本セラミックス協会第 34 回秋季シンポジウム 優秀講演賞
2. 第 41 回電子材料研究討論会 奨励賞
3. 日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム 優秀発表賞

特許

1. 八島正知、辻口峰史、藤井孝太郎、丹羽栄貴、作田祐一、村上泰斗、安井雄太、菊地優冨、鈴木雄貴「固体電解質、電解質層及び電池」、公開番号: WO/2020/153485

4.3 謝辞

本研究を遂行し博士論文をまとめるにあたって、多くの方々からご助力を頂きましたことをこの場を借りて心より感謝申し上げます。特に、指導教員の八島正知教授からは日々の研究の御指導、打ち合わせでの論文の作成、ゼミ等を通しての進捗の確認や今後の研究の方針を相談していただきました。多くの場面で大変お世話になりました。

本博士論文を審査していただくにあたり、腰原伸也教授、河野正規教授、谷口耕治教授、植草秀裕准教授にご指導いただきましたことを厚くお礼申し上げます。

藤井孝太郎助教からは結晶構造解析や計算の相談、さらには学外施設での測定実験で数々のご助力を頂きました。村上泰斗特任助教には論文や申請書の作成にあたり、様々なご指導を頂きました。お二人には感謝申し上げます。

インペリアル・カレッジ・ロンドンの Mudasir.A. Yattoo 博士と Stephen. J. Skinner 教授には共同研究並びに多くのディスカッションの機会を設けていただきました。お二人には感謝申し上げます。

また、本研究を遂行するにあたり、非常に多くの方々に実験・計算・解析等のご助力を頂きました。AIMD 計算を手伝ってくださった ANSTO の Maxim Avdeev 博士、中性子回折測定を手伝ってくださった ANSTO の James R. Hester 博士、高エネ研の萩原正人博士、東北大学の池田陽一博士・南部雄亮博士、TG-MS 測定を手伝ってくださった東工大オープンファシリティーセンター分析部門の須田勝美氏、ラマンスペ

クトル測定を手伝ってくださった東工大オープンファシリティセンター分析部門の多田大博士、計算を行うにあたり多くの助言をいただいた株式会社モルシスの千葉貢治博士、巾崎潤子研究員、本研究で解析を行うにあたりソフトをご提供くださった物質・材料研究機構・物質研究所の泉富士夫博士・門馬綱一博士、高エネルギー加速器研究機構の神山崇博士・富安亮子博士・米村雅雄博士。

卒業された先輩方を含む全ての八島研究室メンバーの皆さまには、研究室での解析や実験、ゼミを通しての様々な議論に加えて、研究室外での研究発表や実験施設等多くの場面で大変お世話になりました。感謝申し上げます。