

 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report) 2021/11/18
課題番号(Project No.) 2019PM2001 実験課題名(Title of experiment) ヒドリド超イオン導電体の物質探索 実験責任者名(Name of principal investigator) 小林玄器 所属(Affiliation) 自然科学研究機構分子科学研究所	装置責任者(Name of responsible person) 石垣徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日(Date of Experiment) 2019/5/25-28	

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>申請者はH-導電性の固体電解質としての機能を持つ酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を発見し、H-導電を利用した電池反応を世界に先駆けて報告した (G. Kobayashi et al., Science, 395, 1314 (2016)). 最近それに引き続き、室温で直方晶をとる $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ ($x = 0, y = 2$) が 400°C 付近で正方晶へと相転移し、それに伴ってイオン導電率が不連続に向上することを見出した。本実験では高温での粉末中性子回折実験によって、正方晶相の構造、特に H のサイト分布を明らかにすることを目的とする。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) 固相合成によって得られた $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ 粉末。 2.2 実験方法(Experimental procedure) 得られた粉末試料約1g をガラス管に真空封入したものを、バナジウムセルに封じた。室温、 360°C 、 430°C 、 450°C において回折実験をおこなった。

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

430°C で取得した回折データを Z-Rietveld プログラムを用いて解析した結果と得られた構造を図に示す[1]。本解析によって Sr₂LiH₃O 高温相のアニオン配列について以下の知見を得た。

- (1) Hは equatorial 位を優先的に占有する
- (2) アニオン欠陥は equatorial 位にランダムに分布する
- (3) O²⁻は apical 位のみを占有する

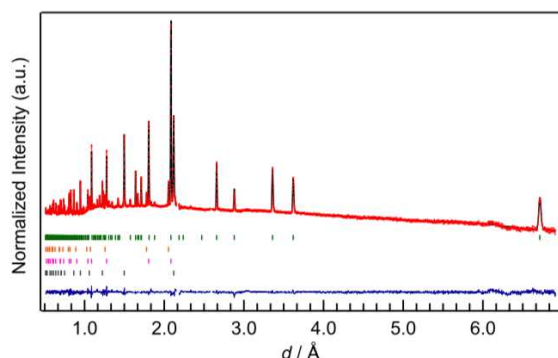
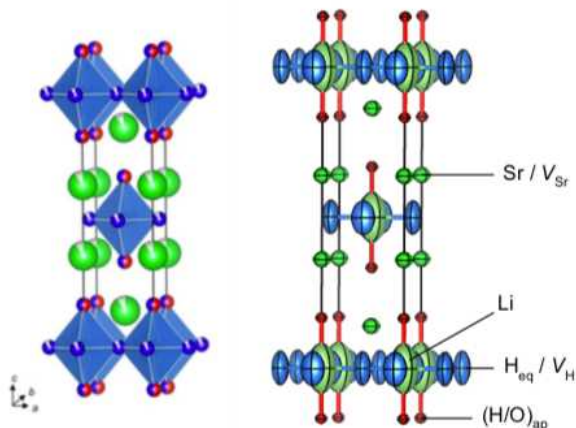


Figure 3.14 Neutron Rietveld refinement patterns for Sr₂LiH₃O at 430 °C. Final observed, calculated patterns, and residual differences are denoted as crosses, solid lines, and the curve shown at the bottom, respectively. Green vertical dashes indicate the positions of Bragg reflections induced by *r*-Sr₂LiH₃O. Orange, pink and black vertical dashes indicate the positions of Bragg reflections induced by three different Ni thermocouples.

Table 3.4 Results obtained for neutron Rietveld refinement for Sr₂LiH₃O at 430 °C.

Atom	Site	g	x	y	z	B ₁₁ /Å ²	B ₂₂ /Å ²	B ₃₃ /Å ²	B _{eq} /Å ²
Sr (1)	4e	0.90(3)	0	0	0.36092(6)	1.69(5)	=B ₁₁	1.10(5)	1.49(4)
Li (1)	2a	1	0	0	0	4.7(4)	=B ₁₁	12.3(8)	7.2(4)
O (1)	4e	0.533(6)	0	0	0.1671(2)	0.81(15)	=B ₁₁	0.44(19)	0.68(12)
H (1)	4e	=-g(O(1))	0	0	=-x(O(1))	=B ₁₁ (O(1))	=B ₂₂ (O(1))	=B ₃₃ (O(1))	=B _{eq} (O(1))
H (2)	4c	0.88(3)	0	0.5	0	2.71(14)	1.34(12)	5.59(19)	3.21(10)

Unit cell: Tetragonal *I4/mmm*, *a* = 3.757683(16), *c* = 13.43481(10) Å
*R*_{wp} = 2.05%, *R*_p = 1.65%, *R*_e = 0.85%, *S* = 2.396, *R*_N = 9.01%, *R*_F = 15.07%



[1] Asad, Ali, 総合研究大学院大学 修士論文 (2020).

4. 結論(Conclusions)

本実験によって、Sr₂LiH₃O の高温相の結晶構造を明らかにすることができた。これは電気化学測定から見積もられた H 導電率の不連続な向上が、構造相転移に起因することを示している。また、equatorial 位においてランダムに分布するアニオン欠陥が高導電率に重要な役割を果たしていることが強く示唆された。