

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2016B0216 実験課題名 Title of experiment Crystal structure and proton site determination of $H_xLi_{7-x}La_3Zr_2O_{12}$ 実験責任者名 Name of principal investigator 浜尾 尚樹 所属 Affiliation 産業技術総合研究所	装置責任者 Name of responsible person 鳥居周輝 装置名 Name of Instrument/(BL No.) BL08 実施日 Date of Experiment 16/2/1~2/3

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
粉末試料 $H_xLi_{7-x}La_3Zr_2O_{12}$ イオン交換合成法を用いて、Li サイトの一部をHに置換したサンプル

2. 実験方法及び結果 (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 method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
i) $H_{5.5}Li_{1.5}La_3Zr_2O_{12}$ 事前に X 線回折測定を行い、回折ピークの消滅則を考慮した結果、空間群は I-43d と推測された。 今回の中性子回折実験で得られたデータに対しても空間群 I-43d にて解析を行った。 その結果、実験値と計算値の良好な一致が見られた。 ii) $H_{6.6}Li_{0.4}La_3Zr_2O_{12}$ 事前に X 線回折測定を行い、回折ピークの消滅則を考慮した結果、空間群は Ia-3d と推測された。 今回の中性子回折実験で得られたデータに対しても空間群 I-43d にて解析を行った。 その結果、実験値と計算値の良好な一致が見られた。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

iii) 構造中に含まれる H サイトの違いと結晶構造の変化について

$\text{H}_{5.5}\text{Li}_{1.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ と $\text{H}_{6.6}\text{Li}_{0.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の格子定数はそれぞれ 13.103001(3)、13.102549(4) となった。

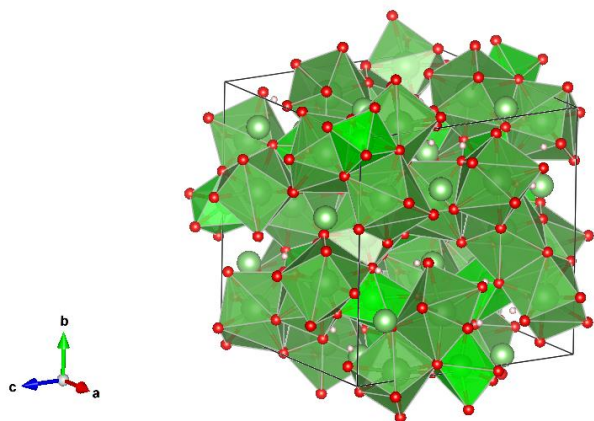
Li/H 交換反応が進むにつれて、格子定数が小さくなっていくことがわかった。これは構造中の Li イオンが減少したことに起因していると考えられる。

また、H サイトの位置について、様々なモデルを検討した結果、 $\text{H}_{5.5}\text{Li}_{1.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ では H サイトが 96h サイトに存在しているのに対して、では少なくとも 2 つの 96h サイトに存在している結果となった。

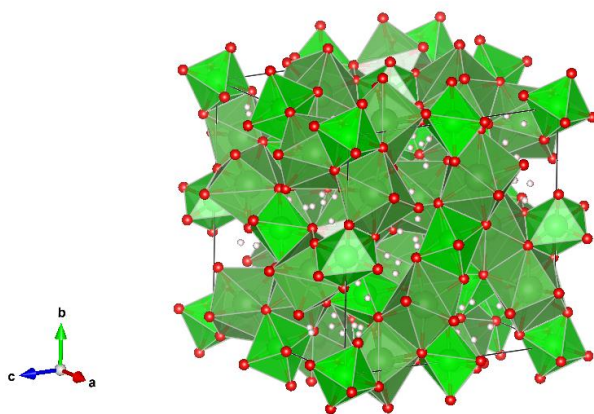
いずれの H サイトも O サイトとの結合距離はおよそ 1\AA 程度であることから、一般的な H イオン伝導体で報告されるような OH 基の形で系内に存在していることがわかった。これは、他の実験結果とも一致しており、妥当な結果だといえる。

今後、サンプルのイオン伝導性の結果と合わせて、本系のイオン伝導性について議論が行えると考えている。

本実験によって不明瞭だった H サイトの位置について有意義な知見が得られた。



$\text{H}_{5.5}\text{Li}_{1.5}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造図



$\text{H}_{6.6}\text{Li}_{0.4}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ の結晶構造図