



超高压下で合成された微小試料の X 線回折測定 ： LiBO₂ の高压相合成と結晶構造解析

廣瀬瑛一，佐々木拓也，丹羽健，長谷川正
名古屋大学

キーワード：結晶構造解析，固体電解質，高压合成

1. 背景と研究目的

近年，全固体電池の固体電解質の研究が盛んに行われている中，リチウムを含有した酸化物系固体電解質が注目されている．結晶性およびガラス質のホウ酸リチウムは固体電解質として盛んに研究されている．二次元リチウムイオンネットワークを持つ α -LiBO₂は1964年に常圧下で合成され，その結晶構造が報告された[1]．また，1965年に α -LiBO₂の高压相である γ -LiBO₂が合成され，その結晶構造が報告され， γ -LiBO₂は三次元リチウムイオンネットワークを持つことが明らかとなった[2,3]．その後，多結晶体の α -LiBO₂のリチウムイオン伝導度が評価されたが[4]， γ -LiBO₂は1965年に合成報告があるにもかかわらず，そのリチウムイオン伝導度の報告はない．そこで，本研究では α -LiBO₂と γ -LiBO₂のリチウムイオン伝導度を明らかにするために，高压合成法により単相の α -LiBO₂と γ -LiBO₂を合成することを目的とした．

2. 実験内容

高压高温合成には DIA 型マルチアンビルプレス装置を用いた．LiBO₂粉末を出発物質として用いた．合成は圧力 0.5, 2.0 GPa，温度 700 °C の条件で行った．合成した試料は常圧下に回収した．また，あいしンクロトロン光センター(BL5S2)にて粉末 X 線回折測定を行い，得られた X 線回折パターンを基に結晶構造解析を行った．

3. 結果および考察

図 1(a)および(b)に 0.5 GPa，700 °C および 2.0 GPa，700 °C の条件で合成した試料の放射光 X 線回折パターンを示す．それぞれ常圧相 α -LiBO₂ および，高压相 γ -LiBO₂ で構造精密化することができた．出発物質および未知相も検出されなかったことから，常圧相および高压相の単相合成に成功したと考えられる．今後，両相のイオン電導度を測定することで，Li イオン電導と Li イオン配列の関係を明らかにする予定である．

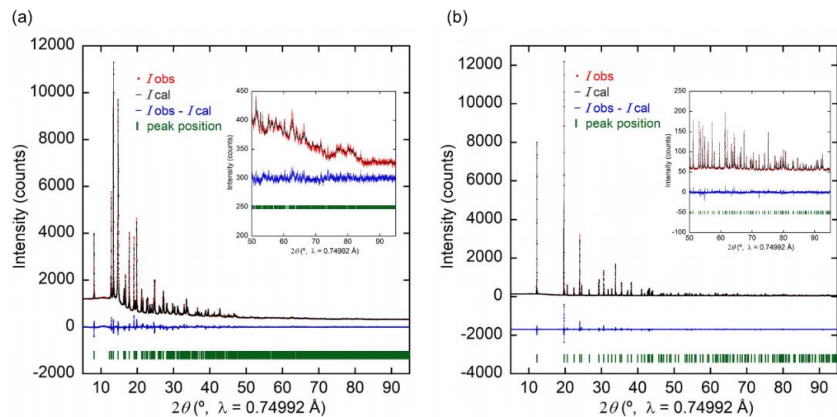


図 1. (a) 0.5 GPa および (b) 2.0 GPa で合成後，回収された試料の放射光粉末 X 線回折パターンとリートベルト解析の結果．ティップスはそれぞれ (a) α -LiBO₂ と (b) γ -LiBO₂ のブラッグピーク位置を，青線は実験値とプロファイルの残差を表す．

4. 参考文献

- [1] W.H. Zachariasen, *Acta Crystallogr.*, **17**, 749–751 (1964).
- [2] M. Marezio and J.P. Remeika, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 2083–2085 (1965).
- [3] M. Marezio and J.P. Remeika, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3348–3353 (1966).
- [4] R.U. D. P. Button, L. S. Mason, H. L. Tuller and D. *Solid State Ionics*, **9–10**, 585–592 (1983).