



Li₃BP₂O₈ の高圧相合成と結晶化学およびイオン伝導度

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，高圧合成

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．1959年に初めて Tien と Hummel によって Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ 系におけるホウリン酸塩ガラスが合成され[1]，Li イオン伝導特性が評価された[2]．また，Tien と Hummel は Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ 系における結晶相である Li₂₂B₁₁P₁₃O₆₀ と Li₂B₃PO₈ の合成も報告している[1]．2014年に Hasegawa と Yamane は Li₂₂B₁₁P₁₃O₆₀ が実は Li₃BP₂O₈ であることを明らかにし，Li₃BP₂O₈ と Li₂B₃PO₈ の結晶構造とイオン伝導特性を報告した[3, 4]．本研究では高圧合成法を用いて，Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ 系における新規な結晶構造をもつ固体電解質の合成を試みた．その結果，新たな結晶構造をもつ Li₃BP₂O₈ の合成に成功し，結晶構造とイオン伝導特性の評価を行った．

2. 実験内容

超高圧高温合成には DIA 型マルチアンビルプレス装置を用いた．Li₃PO₄ : BPO₄ = 1 : 1 (モル比)で混合した粉末を出発物質として用いた．合成は圧力 2, 4 GPa, 温度 600 °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，あいちシ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未知相の構造解析を行った．

3. 結果および考察

2 GPa, 600 °C の合成条件において，既知物質である常圧相 Li₃BP₂O₈ が合成された．そして，4 GPa, 600 °C の合成条件において，高圧相 Li₃BP₂O₈ が合成された．Figure 1 は高圧相 Li₃BP₂O₈ のリートベルト解析の結果である．高圧相 Li₃BP₂O₈ の空間群は P2₁/a であり，格子定数は $a = 8.57010(4)$ Å, $b = 11.11812(5)$ Å, $c = 5.55380(3)$ Å, $\beta = 97.7269(3)^\circ$ である．高圧相 Li₃BP₂O₈ はこれまでに報告されていない新規な結晶構造を持っていることが明らかとなった．

4. 参考文献

- [1] T. Y. Tien, F. A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc. 79 (1959) 2–6.
 [2] B. K. Money, K. Hariharan, Solid State Ionics. 179 (2008) 1273–1277.
 [3] T. Hasegawa, H. Yamane, Dalt. Trans. 43 (2014) 14525–14528.
 [4] T. Hasegawa, H. Yamane, Dalt. Trans. 43 (2014) 2294–2300.

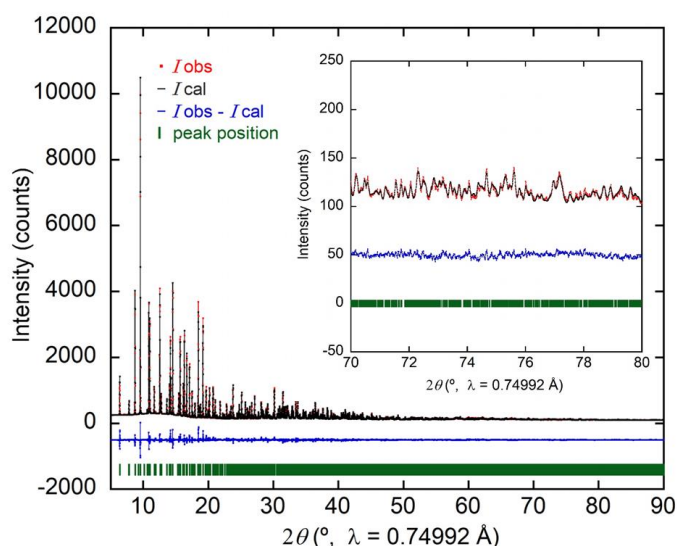


Figure 1. The results of the structure refinement of HP-Li₃BP₂O₈. Dots represent the data and the vertical bar correspond to the Bragg peak positions which are inferred from the proposed structure.