イオン伝導体 $LiBH_4$ の高圧構造変化
Structural change of ionic conductor $LiBH_4$ under high pressure

山脇　浩[1]、藤久裕司[1]、中野智志[2]、後藤義人[1]
1　産総研、2　物材機構

$LiBH_4$ は、最近　高温下で高イオン伝導を示すことが見出された。Li イオン固体電解質開発の有用な指針を得るために、我々は $LiBH_4$ の様々な結晶相におけるイオン伝導度と構造との相関関係を明らかにすることを試みた。$LiBH_4$ の温度−圧力相図[1]には未確定な部分があったので、$LiBH_4$ の高圧下での構造変化に関する情報を得るため、本研究では高圧粉末 X 線回折およびラマン測定等を行い、相境界の確定や高圧相の構造決定を行うことから始めた。

試料は市販の $LiBH_4$(Alfa-Aesar, >95 %)を用いた。圧力発生にはダイヤモンドアンビル・セル(DAC)を用い、試料部には圧力マーカとしてルビーボールを共に封じ、蛍光ピークのシフト量に基づき圧力を決定した。DAC をヒーター加熱しながら、高温高圧下での in situ 測定を行った。粉末 X 線回折測定は KEK-PF BL-18C において行った。

ラマンスペクトルにより常圧高温相 I、室温高圧相 III、高温高圧相 VI のそれぞれの相境界を確認することができた。特に I-V 相境界は過去に予測されていた通り 負の傾きを持つことが明らかとなった。室温高圧 III 相の構造は従来報告されていた *Ama2* ではなく、$I4_1/acd$ が妥当であることを見出した。この III 相と高温高圧 V 相の相境界も負の傾きを持つ。常圧高温 I 相は高い Li イオン伝導性を有するが、400 K での加圧過程でイオン伝導度の変化を測定したところ、圧力と共に減少し 5.0 cm^3/mol の活性化体積を示した。2.7 GPa で III 相へ転移するとさらにイオン伝導度は大きく減少した。高温高圧 V 相のイオン伝導度はI 相よりは低いもののIII 相よりは高いと報告されている[2]。この V 相の圧縮曲線を 510 K で求めた(図1)。相図上で III-V 相境界が負の傾きをもつことに対応して、510 K の V 相の体積は、同じ圧力の室温 III 相のそれよりも小さいことがわかる。

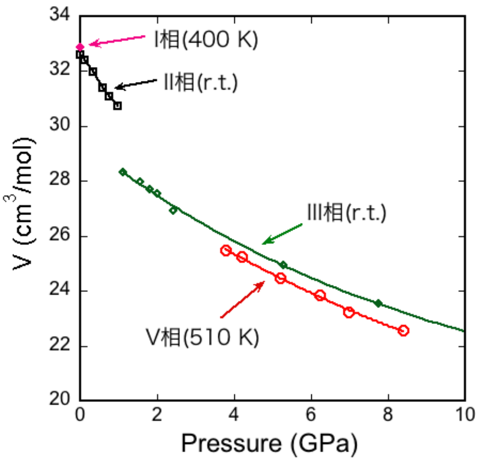

図1　$LiBH_4$ の圧縮曲線

本研究の一部は文部科学省の科研費(22550185)の助成を得た。

参考文献　[1] V. Dmitriev et al., Phys. Rev. B 77 (2008) 174112.
[2] H. Takamura et al., Solid State Ionics, In Press.