

高圧力下における LiMPO₄ (M=Fe, Co)の結晶構造解析

Structural Analysis of LiMPO₄ (M=Fe, Co) under high pressure

○小林 航^{1,2,3}、天羽薫¹、守友 浩^{1,2,3}

(1. 筑波大数理物質科学研究科、2. 筑波大数理物質系、3.筑波大数理物質融合科学セ)

○Wataru Kobayashi^{1,2,3}, Kaoru Amaha¹, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

(1. Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 2. Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba, 3.

CiRfSE, Univ. Tsukuba)

E-mail: kobayashi.wataru.gf@u.tsukuba.ac.jp

リチウムイオン二次電池(LIB)は、高エネルギー密度を有するためモバイル機器や電気自動車の電源として実用化されている。代表的な LIB 正極材料である LiFePO₄は安価な Fe を原料とし、3.4 V (v.s. Li)の起電力と 160 mAh/g の放電容量を示す。バルクの導電性は悪いものの、粒子の微細化、カーボンコーティングや不純物添加により導電性が向上し、あわせて PO₄ 四面体ネットワーク構造由来の過充電に対する構造安定性及び熱的安定性のために実用化が可能となった。本研究ではこれまでに先行研究がない LiFePO₄ および LiCoPO₄ の高圧力下における結晶構造解析を行ったので報告する。

LiMPO₄ (M=Fe, Co) (和光純薬) の高圧力下における放射光粉末 X 線回折測定を SPring-8 BL10XU にて行った。X 線の波長は標準試料(CeO₂)により 0.413595 Å と決定した。測定にはダイヤモンドアンビルセル (キュレット径 0.3 mm、SUS304 ガスケット径 0.15mm、圧媒体ダフニオイル 7373) を用いて約 1.5 GPa までオンラインで加圧した。また圧力はルビー蛍光法により決定した。構造解析には RIETAN-FP を用いた。常圧下構造解析の先行研究に従い[1,2]、空間群 Pnma のもとで格子定数、Fe(Co), P, O1, O2 の *x*, *z* 座標および O3 の *x*, *y*, *z* 座標、温度因子を最適化した。

図 1 に LiMPO₄ (M=Fe, Co) の格子定数(*a*, *b*, *c*)と単位胞体積(*V*)の圧力依存性を示す。常圧における値は先行研究とよい一致を示し、加圧と共に単調に減少した。線圧縮率は LiFePO₄ (LiCoPO₄) の *a* 軸方向で 4.19(3.72)×10⁻³/GPa、*b* 軸方向で 3.09(3.26)×10⁻³/GPa、*c* 軸方向で 3.72(3.20)×10⁻³/GPa であり、LiFePO₄ と LiCoPO₄ で同程度となった。当日は原子座標の圧力依存性についても報告する。

[1] A. S. Victor *et al.*, Acta Cryst. B49, 147 (1993).

[2] F. Kubel., Z. Kristallogr. 209, 755 (1994).

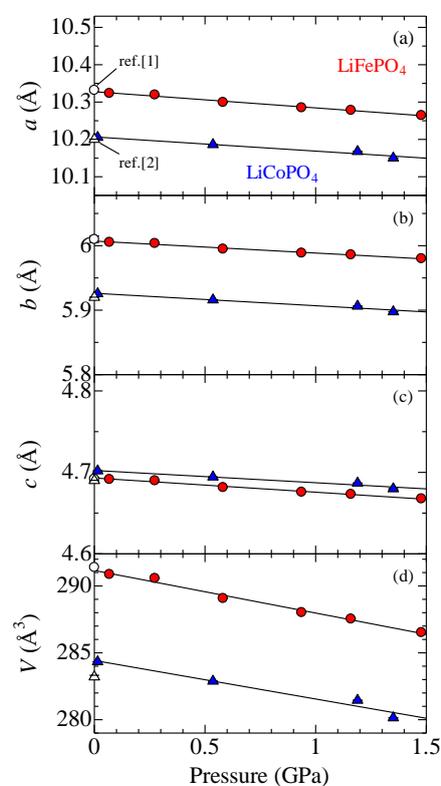


Fig.1 (a) *a*-axis, (b) *b*-axis, (c) *c*-axis lattice constants (*a*, *b*, *c*), and (d) volume (*V*) of unit cell of LiFePO₄ and LiCoPO₄ against pressure.