

Li_xFePO_4 の酸化還元電位の温度係数

Temperature Coefficient of Redox Potential of Li_xFePO_4

筑波大数物科¹, 千葉大先進科学セ², 筑波大数物系³, 筑波大 TREMS⁴

○福住 勇矢¹, 日沼 洋陽², 守友 浩^{3,4}

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Cntr. Frontier Sci., Chiba Univ.²,

Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba³, TREMS, Univ. Tsukuba⁴,

○Yuya Fukuzumi¹, Yoyo Hinuma², Yutaka Moritomo^{3,4}

E-mail: s1730094@s.tsukuba.ac.jp

酸化還元電位 (V) の温度係数 ($\alpha = \partial V / \partial T$, ここで T は電極温度) は、新しい電池型の熱電変換で重要とされるパラメータである^[1]。例えば柴田らは、プルシャンブルー類似体を電極に用いた電池型熱電変換の熱効率が、30 K の温度変化で 1.0% になることを報告した^[2]。

熱力学的な考察によれば、一電子反応における α は酸化体と還元体のエントロピーの差 (ΔS) に由来することが期待される ($e\alpha = \Delta S$, ここで e は素電荷)。我々は、リチウムイオン二次電池正極材料の一つである Li_xFePO_4 の α を実験的に決定し、第一原理計算により ΔS を評価した。この酸化還元反応は $\text{FePO}_4 + \text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{LiFePO}_4$ で表され、反応に中間状態がなく結晶中で二相分離となるため^[3]、本研究に適した理想的な系である。

まず、 Li_xFePO_4 の α の値を実験的に決定した。正極に LiFePO_4 ペースト電極、負極に Li 金属、電解液に 1mol/L LiClO_4 炭酸エチレン・炭酸ジエチル混合溶液を使用したセルを用意した。ペルチェ素子で負極の温度は維持しながら正極の温度を 297 K から 308 K まで変化させて電位の変化を記録した。図 1 に、 $x = 0.5$ において得られた電位の温度依存性を示す。 α は 0.90 mV/K と求まった。また x を変えた実験でも、 α は x に依存せず一定であることが分かった。

さらに、第一原理計算により FePO_4 と LiFePO_4 のエントロピーの差 (ΔS) を求めた。図 2 に、得られた ΔS の温度依存性を示す。300 K で $\Delta S = 0.30$ meV/K であり、これは実験で得られた温度依存性から電解液による効果^[4]を差し引いた値を説明することが分かった。

[1] C. Gao *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2**, 2326-2334 (2017).

[2] T. Shibata *et al.*, *Appl. Phys. Express* **11**, 017101 (2017).

[3] C. Delmas *et al.*, *Nat. Mater.* **7**, 665- 671 (2008).

[4] Y. Fukuzumi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 055001 (2018).

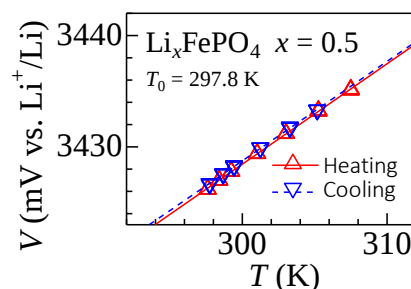


図 1: Li_xFePO_4 ($x = 0.5$) の酸化還元電位の温度依存性

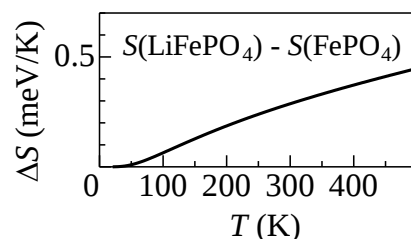


図 2: LiFePO_4 と FePO_4 のエントロピーの差 (ΔS) の温度依存性