

(様式第 5 号)

Li₃Fe₂(PO₄)₃ の酸化還元種のエックス線吸収による特定 Evaluation of the redox in Li₃Fe₂(PO₄)₃ by XAS

猪石篤、西尾陽
Atsushi Inoishi¹⁾, Akira Nishio²⁾

1 九州大学先端物質化学研究所、2 九州大学大学院総合理工学府
1Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University
2Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開 {論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表} が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Li₃Fe₂(PO₄)₃ について、充放電前後の酸素の K 吸収端、鉄 L 吸収端の XAS 測定を行った。その結果、Li₃Fe₂(PO₄)₃ から Li イオンを脱離させると、鉄ではなく酸素が電荷保障することが示唆された。

(English)

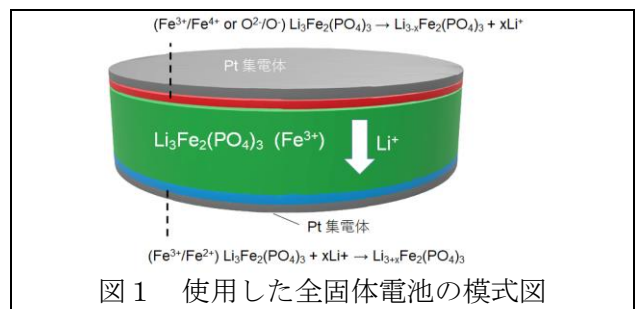
XAS measurements were conducted by using Li₃Fe₂(PO₄)₃ before and after the charge-discharge measurement. As a result, it was assumed that oxygen redox was occurred during charge-discharge of the Li₃Fe₂(PO₄)₃.

2. 背景と目的

我々はこれまで単一材料が正極、負極、固体電解質の全ての機能を有する「単相型全固体電池」の研究を行っている。この中で、Li₃Fe₂(PO₄)₃ を単相型全固体電池として動作させることによって可逆的に動作することを見出している。この材料は負極で Fe³⁺/Fe²⁺の酸化還元が起こることは明らかである。一方正極側では Fe³⁺/Fe⁴⁺または O²⁻/O⁻の酸化還元が起こる可能性が指摘されているが^{1,2)}、明確な充放電機構は明らかになっていない。そこで本研究では、Li₃Fe₂(PO₄)₃ 正極の充放電メカニズム解明のため、酸素の K 吸収端及び鉄の L 吸収端についてエックス線吸収測定を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

Li₃Fe₂(PO₄)₃ を充電した際の模式図を図 1 に示す。充放電前後の電池をグローブボックス中でトランスファーベッセルに封入し、大気非接触の環境で測定に持ち込んだ。BL12を用いて、電子収量法により酸素のK吸収端、鉄のL吸収端の範囲のXAFS測定を行った。



4. 実験結果と考察

図2及び図3に $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の充電後及び放電後の正極及び負極の酸素のK吸収端及び鉄のL吸収端のEXAFS吸収スペクトルを示す。充電後の正極では、531 eV～532 eV付近で強度が増加しており、充電により酸素レドックス（酸素による電荷保障）が起こっていることが示唆された。一方で鉄のL吸収端から、放電により鉄が3価から2価に還元していることが明らかとなった。また、充電後の正極でピークシフトは観測されなかった。

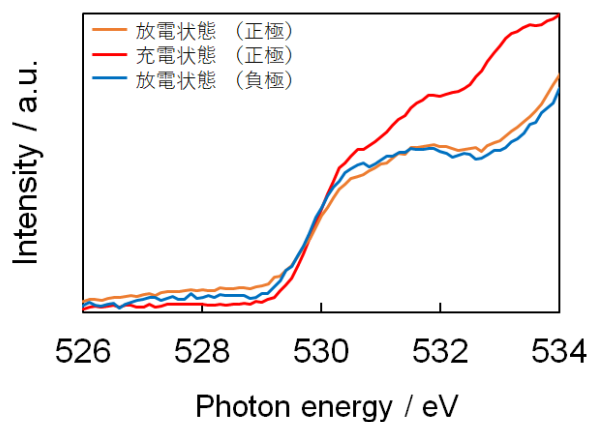


図2 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の充放電前後のO K吸収端のXASスペクトル

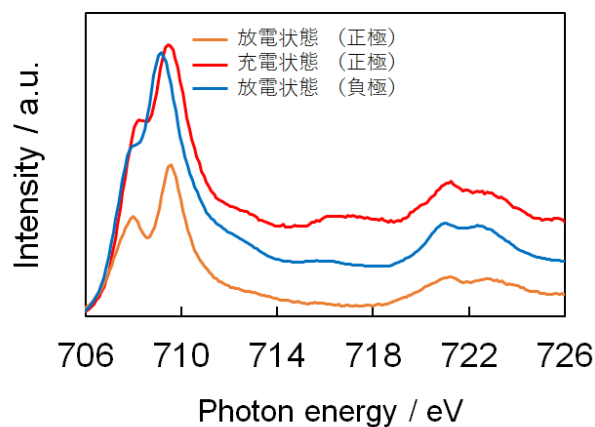


図3 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の充放電前後のFe L吸収端のXASスペクトル

5. 今後の課題

図2で示した通り、充電後の正極で酸素K吸収端の吸収強度が増加しているが、特に533 eV付近は白金集電体に吸着した酸素のエネルギーを見ている可能性が高い。このことから、酸素レドックスは関係のない情報も含まれているため、これを除外した測定が必要となる。

6. 参考文献

- 1) Reza Younesi *et al.*, *ChemSusChem* 2015, **8**, 3213 – 3216.
- 2) Ane S. Christiansen *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, **162** (4), A531-A537.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Silver Battery using $\text{Ag}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ as anode, cathode, and electrolyte", *Chemistry Select*, 2018, **3**, 9965-9968.
2. Akira Nishio, Atsushi Inoishi, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Effect of Li_3BO_3 addition to NASICON-type Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Base on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ ", *Journal of the ceramic society of Japan*, 2019, **127**, 18-21.
3. Atsushi Inoishi, Akira Nishio, Yuto Yoshioka, Ayuko Kitajou, Shigeto Okada, "Single-Phase All-Solid-State Lithium Battery Based on $\text{Li}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ for High Rate Capability and Low Temperature Operation", 2018, *Chemical Communications*, 2018, **54**, 3178-3181.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、酸素 K 吸収端、鉄 L 吸収端

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期：2021年 4月)