



マグネタイトの二次電池特性と 電気化学磁石の開発

吉川 浩史、山田 哲也、阿波賀 邦夫
名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻

1. 測定実施日

2013年11月27日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL5S1
2013年12月5日 18時30分 - 22時30分 (1シフト), BL5S1
2013年12月20日 18時30分 - 22時30分 (1シフト), BL5S1
2014年2月21日 10時 - 22時30分 (3シフト), BL5S1
2014年3月13日 10時 - 22時30分 (3シフト), BL5S1
2014年3月26日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL5S1

2. 概要

本研究では、あいちシンクロトロン光センターのシンクロトロン放射光を利用することで、二次電池の正極材料として期待されるマグネタイトの反応機構を構造変化や鉄イオンの価数変化の観点から詳細に解明した。また、このような電池反応（固体電気化学反応）では、電極材料の電子状態などが変化することに基づいて、それらの新しい性質を引き出すことも可能である。我々のグループは、マグネタイトの磁性に着目し、電気化学反応によりその性質をコントロールすることに成功するとともに、電気化学による磁気スイッチングの可能性を示した。

3. 背景と研究目的

固体電気化学反応は、金属イオンの電子状態およびスピン状態を自在に制御することが可能なため、磁性変化を誘起するのに有効な手段である。我々はこれまでにプルシアンブルー類縁体に対して、固体電気化学反応を適用し、その場測定システムを利用することで、金属イオンの酸化還元に伴うキュリー温度や保磁力のシームレスな変化の観測に成功した[1]。

しかしながら、それらの変化は低温領域に限られたものであり、応用に向け

では室温での磁性変化が期待される物質の研究が必要である。そこで本研究では、キュリー温度が 858 K であり、室温でフェリ磁性を示すマグネタイト (Fe_3O_4) に固体電気化学反応を適用することで、酸化還元に伴うより高い温度での磁気特性変化の開拓を試みた。マグネタイトは A サイトに Fe^{III} , B サイトに Fe^{II} と Fe^{III} が占める逆スピネル型構造を有し(Fig.1)、各サイトの鉄イオンの還元による磁性変化が期待される化合物である。ここでは、その場観測システムを利用した固体電気化学反応中のマグネタイトのシームレスな磁性変化の観測に成功したので報告する。

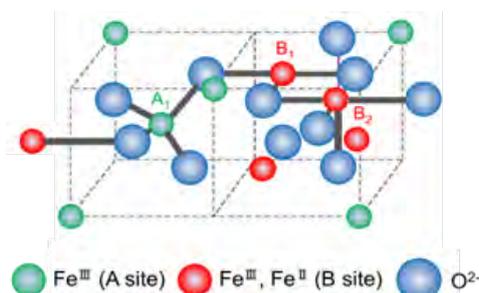


Fig.1 Structures of Fe_3O_4

4. 実験内容

本研究では、市販の平均粒径 30 nm のマグネタイトナノ粒子を用いて固体電気化学反応中の磁性変化の観測を行った。磁気測定にはこれまで我々が開発してきた *in situ* 磁気測定システムを利用し、様々な電圧でのマグネタイトの磁化の温度依存性を測定した。また、構造変化、価数変化を追跡するため、放電途中のマグネタイト正極サンプルについて、*ex situ* 粉末 X 線回折、*ex situ* Fe K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った。

5. 結果および考察

Fig.2はマグネタイト正極の放電過程(2.9 V~0 V)における磁化の温度依存性である。まず、2.9 V から 1.8 V に電圧を下げることで、全体的な磁化の増大が見られた。さらに 1.8 V から電圧を下げると、0.7 V までは磁化の減少が見られ、1.0 V と 0.5 V では 100 K 付近にピークが見られた。最終的に 0 V では、低温領域に行くにつれて磁化が増加し、40 K でピークが見られるという磁気挙動が観測された。

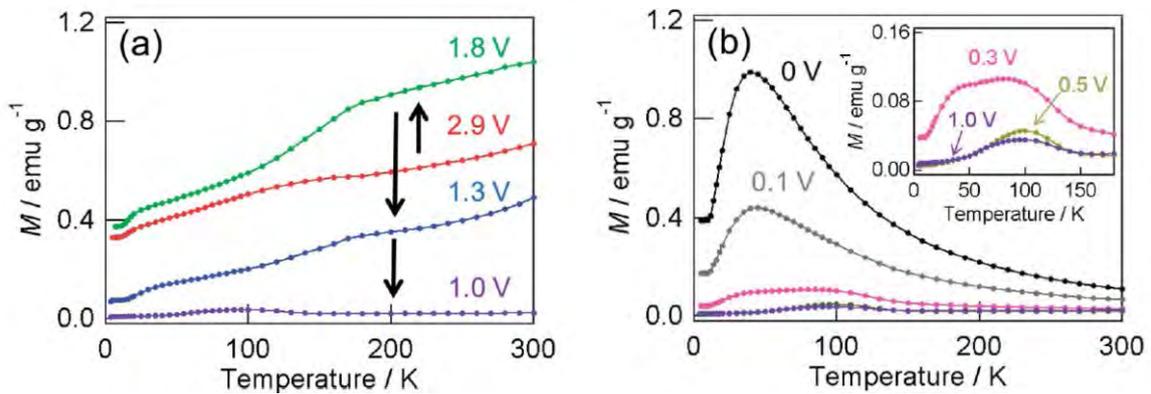


Fig.2 Temperature dependence of magnetization of the Li-Fe₃O₄ batteries.
 (a)2.9 to 1.0 V, (b)1.0 to 0 V

これらの磁気挙動を解明するため、各電圧における Fe₃O₄ 正極の *ex situ* 粉末 X 線回折測定および Fe K-edge XANES 分析を行った。XANES スペクトルを Fig.3 に示す。これより、2.6V から 1.0V まで Fe イオンの価数は+3 から+2 へと徐々に変化していき、1.0V でほぼすべての Fe イオンが+2 を取ることが分かった。さらに電圧を下げ、0.1V にすることで、Fe イオンはすべて 0 価の金属鉄になることが明らかとなった。

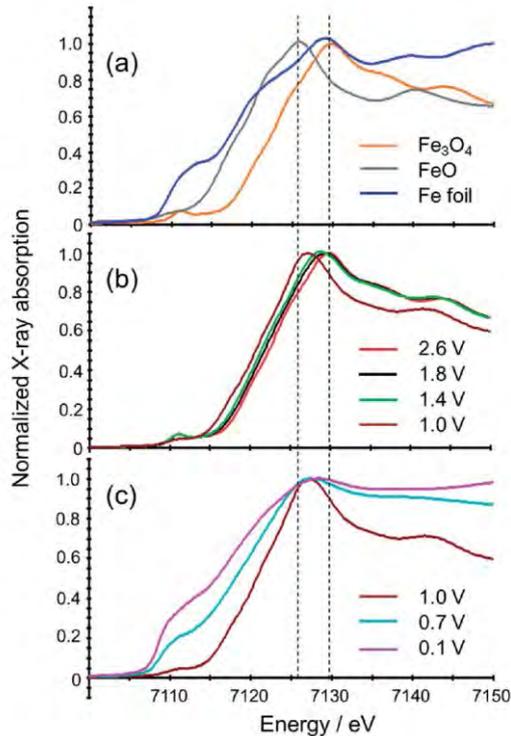


Fig.3 Ex situ Fe K-edge XANES spectra
 (a)Standard samples, (b)2.6 to 1.0 V, (c)1.0 to 0.1 V

粉末 X 線回折の結果を加味すると、1.8 V 以上の電圧では逆スピネル型の $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、1.1 V では価数がすべて Fe^{II} に近い岩塩型構造の $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、0 V 付近では体心立方構造の $\alpha\text{-Fe}^0$ が生成していることがわかった。実際、1.3 V 以上の正極で見られた磁化の変化は、逆スピネル型構造における Fe^{III} の還元によるスピン数変化から説明できる。また、1.3 V から 0.7 V への大きな磁化の減少は、Fe イオンの価数変化に加えて、岩塩型への構造変化による T_N の減少が起きたためと解釈できる。一方で、0 V では 40 K にブロッキング温度を持つ $\alpha\text{-Fe}^0$ ナノ粒子の超常磁性の挙動と一致する。

上記の結果をもとに、磁化が可逆的に変化する 1.3 V 以上の電圧にて、電気化学的な室温磁気スイッチングの検討を行った。Fig.4 は、300 K での 1.8 V と 1.3 V の operando 磁気測定の結果であり、磁化の変化率は 13% であるものの、可逆的な価数およびスピン変化に基づいた、電気化学的な室温磁気スイッチングを実現することができた[2]。

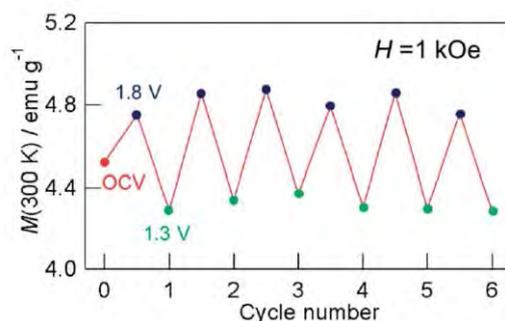


Fig.4 Magnetization changes of the cathode of a Li- Fe_3O_4 battery during charge/discharge at room temperature

6. 今後の課題

本研究をもとに、電磁石のように電流を流し続けることなく、室温で電気化学的に永久磁化を誘起することができれば、電磁石に取って代わる電力消費量の少ないクリーンな「電気化学磁石」の開発も可能であると考えられる。

7. 参考文献

- [1] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *Angew, Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 6238
- [2] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2, 5183