

固体電気化学反応を利用したマグネタイトのシームレス磁気特性観測

(名大院理¹、名大物国センター²、CREST³)

○守田 貫太郎¹、山田 哲也^{2,3}、吉川 浩史¹、阿波賀 邦夫^{2,3}

Seamless magnetic measurement for magnetite in solid-state electrochemistry

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², CREST³)

○Kantaro Morita¹, Tetsuya Yamada^{2,3}, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

【序】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、応用に向けて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(図 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。

【実験】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。磁気測定には図 2 に示した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。

【結果と考察】図 3 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、1.1 V と 0.7 V では 100 K 付近にピークが見られ

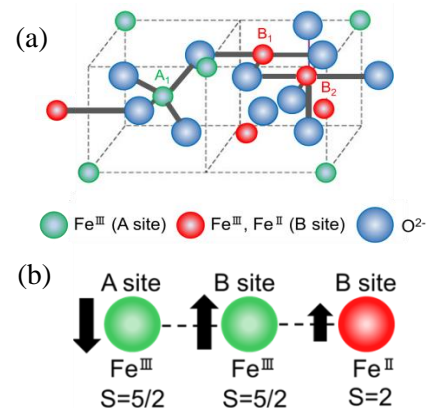


図 1. (a)マグネタイトの構造と (b)各サイトの Fe のスピン状態

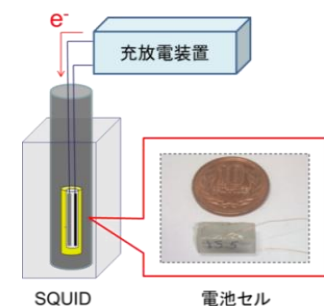


図 2. *in situ* 固体電気化学 - 磁気測定システム

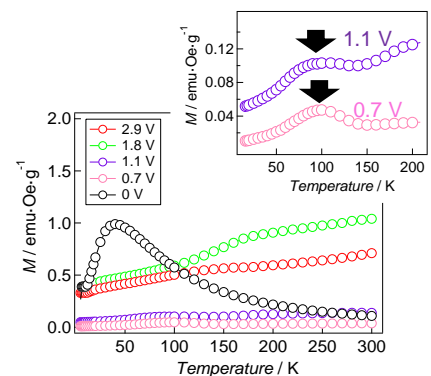


図 3. マグネタイトの各電圧における磁化の温度依存性

た(図3 Inset)。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。

図4は、各電圧におけるマグネタイト正極サンプルの *ex situ* 粉末 X 線回折の結果である。1.8 Vの正極では、マグネタイトの逆スピネル型構造に由来する回折パターンが観測された。一方で、1.1 Vの正極は岩塩型構造に由来する回折パターンを有し、この電圧で逆スピネル型構造から岩塩型構造への構造変化が起きていることが分かった。最後に、0.5 Vおよび0 Vの正極では、体心立方構造の $\alpha\text{-Fe}^0$ に由来する回折パターンが得られた。この *ex situ*

situ 粉末 X 線回折の結果から、各電圧で得られた物質の組成について考察すると、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(図5)。なお、このような鉄の価数変化は、各電圧におけるマグネタイト正極サンプルの *ex situ* XANES 分析の結果からも支持されている。

以上より、図3の磁化の温度依存性の結果を考察すると、1.8 VではAサイトの $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}=5/2)$ が還元されて $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}=2)$ となり、 $\text{LiFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ に変化した結果、フェリ磁性相互作用によって、全体のスピンの数が増加し、磁化が増大したと考えられる(図5)。1.1 V, 0.7 Vでは、Bサイトの $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}=2)$ が $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}=5/2)$ へと還元され、 $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}_4$ へと変化する過程において、そのフェリ磁性相互作用により、磁化が減少したと推測される。なお、1.1 V, 0.7 Vで観測された100 K付近のピークは、逆スピネル型構造から岩塩型構造への結晶構造変化により、鉄イオン間の相互作用が変化したため生じたものと思われる。一方で、0 Vではすべての Fe^{II} が還元されて $\alpha\text{-Fe}^0$ が生成し、その磁化曲線は40 Kをブロック温度とする、 $\alpha\text{-Fe}^0$ ナノ粒子の超常磁性に特有の挙動が観測されたといえる。

なお、ここでは詳細は示さないが、固体電気化学反応における磁化変化の可逆性を調べるため、放電したサンプルを再充電し、磁気測定を行った。その結果、2.9 V~1.3 Vのサンプルでは、可逆性が見られたが、1.1 V~0 Vの電圧領域まで下げると、非可逆であった。これは上記で述べたように、1.1 V以下では組成が変わるためである。

【まとめ】 本研究では、固体電気化学反応によるマグネタイトの磁性変化を試みた。その結果、*in situ* 磁気測定システムを利用することで、マグネタイト(フェリ磁性)から価数変化を経て、 $\alpha\text{-Fe}^0$ ナノ粒子(超常磁性)が生成するまでの、シームレスな磁性変化の観測に成功した。当日の発表では、固体電気化学反応により誘起される、マグネタイトの室温での磁気スイッチングについても報告する予定である。

【参考文献】

[1] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *Angew, Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6238

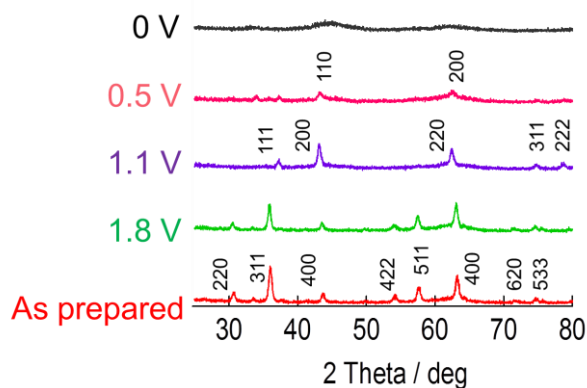


図4. 各電圧におけるマグネタイト正極の *ex situ* 粉末 X 線回折パターン

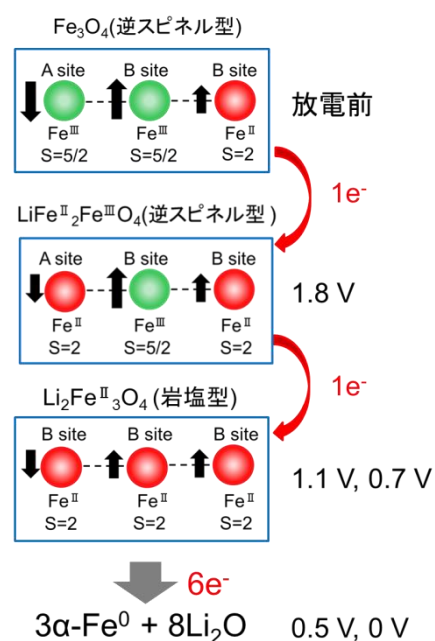


図5. 放電過程におけるマグネタイトの組成変化とスピン状態