

固体電気化学反応による金属酸化物の新規磁性開拓

(名大物国研¹、CREST²、名大院理³)

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

Novel magnetic properties of metal oxides in solid-state electrochemistry

(RCMS, Nagoya Univ.¹, CREST², Graduate School of Science, Nagoya Univ.³)

○Tetsuya Yamada^{1,2}, Kantaro Morita³, Hirofumi Yoshikawa³, Kunio Awaga^{1,2}

【はじめに】固体電気化学反応は金属イオンの酸化還元状態及び、スピン状態の操作が可能であることから、磁性変化、つまりエレクトロマグネティズムを引き起こすことが知られており、新規磁性や機能開拓の観点から注目を集めている。我々はこれまでに *in situ* 磁気測定システムを独自に開発し、プルシアブルー類縁体の固体電気化学反応中のシームレスな磁性変化の観測に成功してきた[1]。得られた結果からは磁気転移温度、保持力、磁化といった磁気的パラメータが固体電気化学により可逆的に制御できる様子が見られた。しかしながら、これらは低温領域での変化であり、応用へ向けては室温付近での磁性変化、及び制御が望まれる。そこで本研究では、室温以上で磁気転移を示すことが知られている、スピネル型金属酸化物 (図 1(a)) のエレクトロマグネティズムを *in situ* 磁気測定を用いて調べることにした。

このスピネル型金属酸化物では、金属イオンが図 1(a)のように四面体中心 (A サイト) と八面体中心 (B サイト) の化学的環境に 1:2 で存在する。中でも Fe イオンを含む化合物は室温以上の高温でフェリ磁性転移を示す。ここでは室温フェリ磁性を持つ、 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (磁気転移温度, $T_C \sim 700 \text{ K}$) と、 $\text{Fe}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$ ($T_C = 858 \text{ K}$) に注目した。また、磁気転移温度近傍の変化を知るため、より低い磁気転移温度を持つ $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cr}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ ($T_C = 94 \text{ K}$) も用い、これら三種類のスピネル型金属酸化物の三価と二価の間での価数変化に伴うエレクトロマグネティズムを検討した。

【実験】 CuFe_2O_4 、 CoCr_2O_4 は文献に従い合成を行った[2,3]。これらは出発物質である金属塩を化学量論比にて共沈法を用いて前駆体を合成し、その後、600-700°Cで大気下で加熱焼成を行うことで作製した。同定は粉末X線回折と EDX 分析により行い、得られた物質が目的物であることを確認した。また、 Fe_3O_4 は市販品 (平均粒径 30nm のナノパウダー) を用いた。

固体電気化学反応は、図 2 のようにスピネル型金属酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池を作製し、この電池を充放電 ($3 \text{ V} > V > 0 \text{ V}$) することで行った。すなわち、放電時にはスピネル型金属酸化物が還元されるとともに、リチウムの挿入反応が起きる (図 2 上)。ここでは放電過程の様々な電圧に制御したサンプルを用意し、それらの磁気測定を行った。

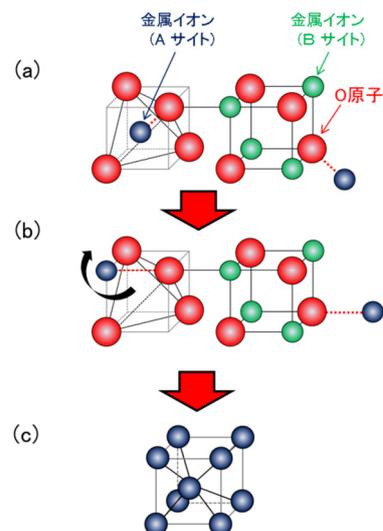


図 1 Fe_3O_4 の固体電気化学反応における構造変化。(a)一般的なスピネル型構造、(b)岩塩型構造、(c)体心立方構造を有する金属

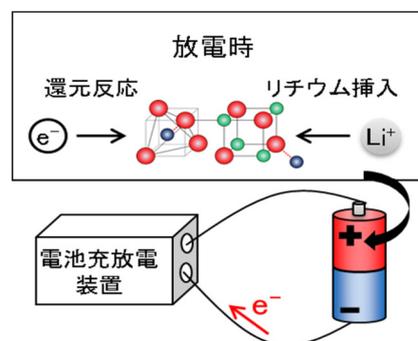


図 2 電池充放電によるスピネル型金属酸化物の固体電気化学反応

【結果と考察】 図3に CuFe_2O_4 、 Fe_3O_4 、 CoCr_2O_4 の放電過程における様々な電圧におけるサンプルの 100 Oe の磁場下での磁化の温度依存性を示す。まず、放電前の磁気挙動 (水色) から、 CuFe_2O_4 (図3(a))、 Fe_3O_4 (図3(b)) では低温になるにつれて、磁化が減少していく様子が見られた。一方で、 CoCr_2O_4 (図3(c)) では 100 K 付近で磁気転移によりピークを持ち、更に低温では負の値まで磁化が減少していく様子が見られた。いずれの磁気挙動も文献と一致しており、フェリ磁性相互作用によるものと考えられる。

次に放電時の挙動を見ると、いずれの化合物も電圧が下がるにしたがって、その磁気挙動が変化していく様子が見られた。 CuFe_2O_4 (図3(a)) では放電過程の 1.3V (緑色) において、全体の磁化が放電前の 10%程度まで減少した。一方で、低温領域に注目すると、挿入図に見られるように磁化のピークが 0.5V (紫色) では 80 K 付近に一時的に出現し、最終的に 0 V (黒色) ではこのピークは消え、40 K 付近に新たなピークが出現する、二段階の変化が見られた。また、0 V のサンプルについて FC/ZFC 測定を行ったところ、FC と ZFC 磁気曲線はこのピーク以下の温度において相違が見られ、強磁性転移が起きていることがわかった。

Fe_3O_4 と CoCr_2O_4 の磁性変化 (図3(b),(c)) は CuFe_2O_4 の挙動と類似し、放電に伴い全体的な磁化の減少と、図内の矢印で示す、二段階の磁化のピーク温度の変化が起きることがわかった。なお、 CoCr_2O_4 では放電前に見られた 100 K 以下での磁気転移は 0.5 V では完全に消失し、 Fe_3O_4 や CuFe_2O_4 の場合と異なり、放電による磁気転移温度近傍の変化挙動を確認できた。

以上のように、スピネル型金属酸化物のエレクトロマグネティズムには、磁気転移温度が二段階に変化するという類似性が見られた。 Fe_3O_4 の場合、固体電気化学反応により、逆スピネル型構造が岩塩型構造 (図1(b)) を経て、金属鉄の体心立方構造 (図1(c)) へと変化することが、粉末 X 線回折や XAFS 測定からわかっており、この構造変化が価数変化とともに磁性変化に寄与していることが示唆される [4]。そのため、二段階の磁性変化が見られたと考えられ、このことは同型の CuFe_2O_4 や CoCr_2O_4 にも当てはまるものと思われる。

本研究では三種のスピネル型金属酸化物のエレクトロマグネティズムを検討し、それらが類似の二段階の磁性変化を示すことが分かった。中でも CuFe_2O_4 、 Fe_3O_4 では室温でフェリ磁性から常磁性への変化を示すことから、電気化学による磁気スイッチへの応用が期待できる。

参考文献

- [1] T. Yamada, K. Morita, H. Wang, K. Kume, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6238
- [2] H. C. Shin, S. C. Choi, K. D. Jung, S. H. Han, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1238
- [3] G. Lawes, B. Melot, K. Page, C. Ederer, M. A. Hayward, Th. Proffen, R. Seshadri, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 024413
- [4] 守田貴太郎、山田哲也、吉川浩史、阿波賀邦夫、第7回分子科学討論会、3C18

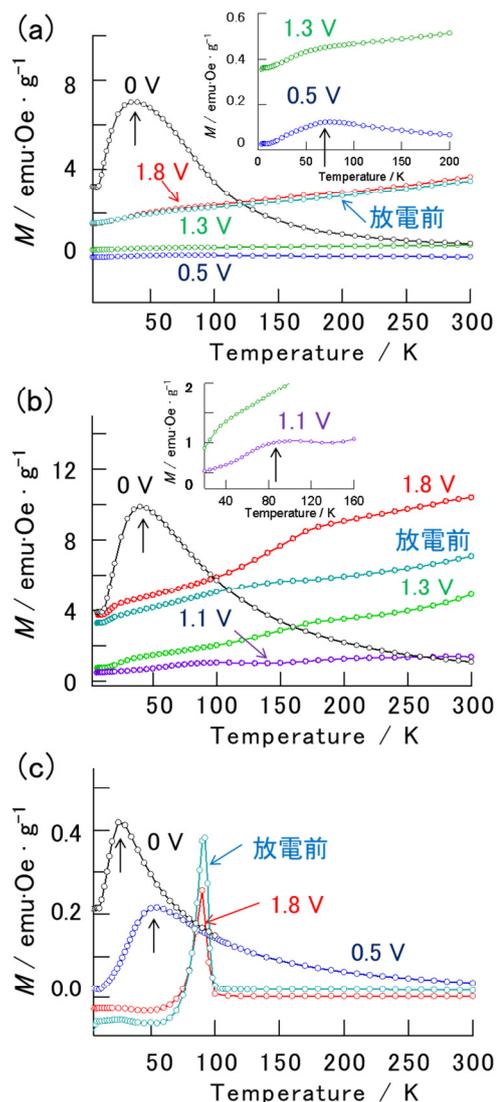


図3 (a) CuFe_2O_4 , (b) Fe_3O_4 , (c) CoCr_2O_4 のエレクトロマグネティズム