

マグネタイトの二次電池特性と電気化学磁石の開発 —クリーンな磁気スイッチング材料の開発に期待—

名古屋大学大学院理学研究科・物質科学国際研究センター 山田哲也博士研究員、吉川浩史助教、阿波賀邦夫教授からなる研究チームは、あいちシンクロトロン光センターを利用して、マグネタイトを正極活物質とするリチウム電池の充放電過程を詳細に解明するとともに、電池反応に伴うマグネタイトの大きな磁性変化を発見しました。

マグネタイト（磁鉄鉱、 Fe_3O_4 ）は最古の磁石として知られ、今日では HDD など磁気記録媒体として身の回りで用いられる一方、鉄イオンの酸化還元反応を利用した二次電池の正極活物質への応用も試みられています。しかしながら、その電池（電気化学）反応は詳細には検討されていませんでした。

今回の研究ではその反応機構を解明するために、特殊な電池セルを用いて Fe_3O_4 を正極活物質とするリチウム電池を作製し、あいちシンクロトロン光センターで X 線吸収分光法を用いて、電池反応中の Fe_3O_4 の鉄イオンの価数変化を調べることに成功しました。その結果、4.2 V から 0.1 V まで放電することで、 Fe_3O_4 は還元されて最終的には Fe ナノ粒子になることを突き止めました。さらにこの実験により、1.3 V 以上の電圧範囲で二次電池として機能し、1.8 V と 1.3 V の間で、その磁化（磁石としての強さ）を最大 13 % 可逆的に変化させることに成功しました。このことは、電池反応を利用して磁石の強さを室温でコントロールできたこと（磁気スイッチング現象の観測）を意味します。

以上の発見をもとに、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」の開発が期待されます。

本研究は、あいちシンクロトロン光センターを利用し、JST 戦略的創造推進事業 (CREST) の一環として行われました。本成果は、2014 年 4 月 25 日に英国王立化学会が発行する「Journal of Materials Chemistry C」誌に掲載されました。

マグネタイトの二次電池特性と電気化学磁石の開発 ークリーンな磁気スイッチング材料の開発に期待ー

【概要】

名古屋大学大学院理学研究科・物質科学国際研究センター 山田哲也博士研究員、吉川浩史助教、阿波賀邦夫教授からなる研究チームは、あいちシンクロトロン光センターを利用して、マグネタイトを正極活物質とするリチウム電池の充放電過程を詳細に解明しました。さらに、電池反応に伴い、マグネタイトの磁性が大きく変化することを発見しました。本研究成果は、2014年4月25日に英国王立化学会が発行する「Journal of Materials Chemistry C」誌に掲載されました。なお、本研究は JST 戦略的創造推進事業(CREST)の一環として行われたものです。

【ポイント】

高性能な二次電池を開発するうえで、その電極材料の反応を解明することは重要です。本研究では、2013年4月に利用可能となった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ました。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す。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ました。

【背景】

最古の磁石として知られるマグネタイト(磁鉄鉱、 Fe_3O_4)は、今日、HDDなどの磁気記録媒体として身の回りで用いられています。近年では、 Fe_3O_4 中の鉄イオンの酸化還元反応を利用した二次電池の正極活物質への応用も試みられていますが、その電池(電気化学)反応は詳細には検討されていませんでした。また、 Fe_3O_4 が磁石であることから、このような電池反応を利用して、磁石の強さを室温でコントロールできれば、スイッチング材料などへの応用も期待されます。

【研究の内容】

今回、研究チームは、特殊な電池セルを開発して Fe_3O_4 を正極活物質とするリチウム電池を作製し、あいちシンクロトロン光センターでX線吸収分光法を用いて、電池反応中の Fe_3O_4 中の鉄イオンの価数変化を調べることに成功しました。その結果、4.2 Vから0.1 Vまで放電することで、 Fe_3O_4 は還元されて最終的にはFeナノ粒子になることを突き止めました。さらにこの実験により、1.3 V以上の電圧範囲で二次電池として機能し、1.8 Vと1.3 Vの間で、その磁化(磁

石としての強さ)を最大 13 % 可逆的に変化させることに成功しました。このことは、電気化学反応による磁気スイッチング現象を観測したことを意味します。

【成果の意義】

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ます。

【用語説明】

マグネタイト: 組成式 Fe_3O_4 で表される鉄の酸化物の一種で、858 K 以下で磁石として機能する。

二次電池: 充電可能な電池すなわち蓄電池。

シンクロトロン放射光: 光速に近いスピードで回る電子が発する強い光であり、分子や原子の状態を観察するのに優れた利点を有する。

磁性: 磁場に反応する性質。

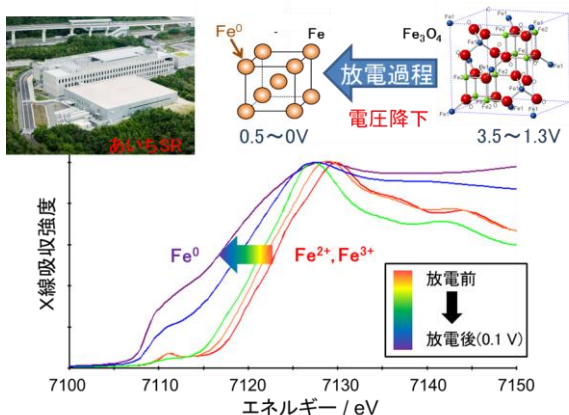
X線吸収分光: シンクロトロン放射光施設を光源とするエネルギー可変で強度の強いX線(1pm - 10nm 程度の電磁波)を試料に照射して、透過光の強度を測定し、元素の価数(電子状態)や原子間の結合状態などに関する情報を得る分光法の一つ。

電磁石: 磁性材料の芯のまわりにコイルを巻き、通電することによって一時的に磁力を発生させる磁石であり、電流を止めると磁力は失われる。

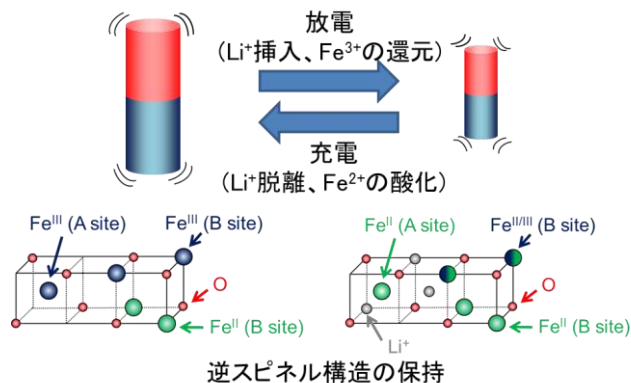
電気化学反応: 二つの電極の電位差により、電極の酸化還元反応と電解液中の電解質イオンの移動を伴って電気が流れる反応。

【論文名】

Solid-state electrochemical reduction process of magnetite in Li batteries: in-situ magnetic measurements toward electrochemical magnets (リチウム電池中のマグネタイトの固体電気化学反応による還元プロセスの研究: 電気化学磁石への応用を目指した磁性変化のその場観測)



マグネタイトの放電過程における X線吸収スペクトルおよび状態変化



電気化学反応による室温磁化スイッチング