

電気化学的手法により Li 挿入した ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子の磁性Magnetic properties of Li inserted ϵ -Fe₂O₃ by electrochemical method東工大¹, 防衛大学校², 学習院大学³, 九州大⁴°(D)安原颯¹, 濱寄容丞², 阿尾貴博³, 稲熊宜之³, 北條元⁴, 安井伸太郎¹, 伊藤満¹Tokyo Tech¹, National Defense Academy², Gakushuin University³, Kyushu University⁴°Sou Yasuhara¹, Yosuke Hamasaki², Takahiro Ao³, Yoshiyuki Inaguma³, Hajime Hojo⁴,Shintaro Yasui¹, Mitsuru Itoh¹ email: yasuhara.s.aa@m.titech.ac.jp

【緒言】 3d 遷移金属元素の 1 つである鉄は 0 価、2 価および 3 価の酸化数を安定的に有することができる磁性元素である。3 価の鉄のみから構成される単純酸化物 Fe₂O₃ では α -, β -, γ -, ϵ -型をはじめとする多くの多型が存在し、温度または磁場に対する磁化挙動が構造毎に大きく異なることが知られている[1]。その中でも我々のグループでは、酸素最密充填面の積層方向にコランダム構造層(α -Fe₂O₃)とスピネル構造層(γ -Fe₂O₃)が交互に積層する特異的な構造を有する ϵ -Fe₂O₃ に着目し、同構造を持つ AFeO₃ (A = Al, Ga, Fe, Sc, In) 酸化物に対して薄膜、単結晶、ナノ粒子を作製して磁性・誘電性・強誘電性・マルチフェロイック特性などの調査を行ってきた。本研究では ϵ -Fe₂O₃ の磁性に対する更なる調査を遂行するため、電気化学的手法を用いて ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子へ Li⁺ を挿入し、一部の鉄を 3 価から還元した試料の磁化挙動を観察した。

【実験方法】 ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子はゾルゲル法を用いて合成した。 ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子、カーボン、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を 10:1:1 の割合で混合したスラリーを銅箔上に塗布し、一晚乾燥させたのちに打ち抜き、電極合材シートとした。Ar 充填グローブボックス中にて電極合材シートを正極、金属リチウムを負極、1 mol/L LiPF₆ (Ethylene carbonate [EC] : Diethyl carbonate [DEC]) を電解質として用いた 2032 型コインセルを組み立てた後、一定電流にて Li⁺ 挿入を行った。電流印加時間を制御することで 4 種類の Li_xFe₂O₃ ($x = 0.33, 0.67, 0.95, 1.91$) を用意した。このとき挿入されたリチウム量は放電容量から算出した。Li 挿入処理後のコインセルを再度 Ar 充填グローブボックス中に導入し、セルを分解したのちに DEC 溶液で電極合材シートを洗浄しサンプルを作製した。これらのサンプルについて X 線回折(XRD)、 M - T および M - H 測定を行った。

【結果と考察】 一定電流値にて ϵ -Fe₂O₃ へ Li⁺ 挿入/脱離を行った際の電位プロファイルを図 1 に示す。Li⁺ 挿入時、2 段階の電位プラトーが観察でき、Li⁺ 挿入に伴って 2 種類の二相共存状態が生じることがわかった。次に、Li⁺ 挿入途中の Li_xFe₂O₃ の磁化挙動を観察するため、室温にて M - H 測定を行った。 $x = 0.00$ のサンプルでは保持力が 20 kOe 程度の硬磁性が観察されたが、Li⁺ を挿入したサンプルでは磁化および保持力が共に減少し、 $x = 0.33$ - 0.95 のサンプルでは磁気ヒステリシス形状の変形も観察された。また、TEM 観察により、Li⁺ 挿入途中では、 ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子はコアシェル構造を有することが確認された。これらの結果から、ヒステリシスカーブの異常挙動はコアシェル構造に起因するものと考察している。詳細については当日議論する。

参考文献 [1] S. Sakurai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**(51), 18299-18303.

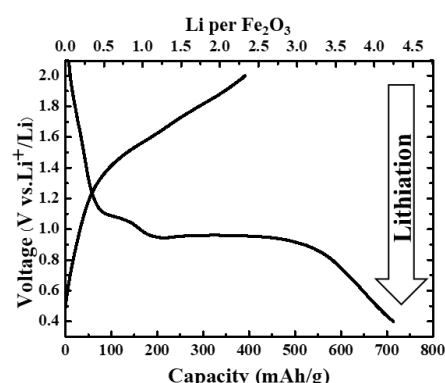


Fig.1 Voltage profiles of Li⁺ insertion/de-insertion into/from ϵ -Fe₂O₃ with a constant current.

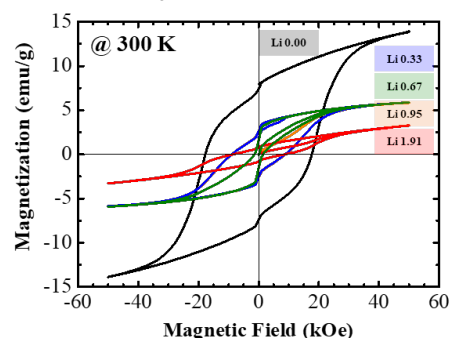


Fig.2 M - H curves of Li_xFe₂O₃ samples at 300K.