

ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子への Li⁺挿入とその挿入過程の調査Investigation of the Li⁺ insertion into the ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles and its properties.東工大¹, 防衛大学校², 学習院大³, 九州大⁴°(D)安原颯¹, 濱寄容丞², 阿尾貴博³, 稻熊宜之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】 3 価の鉄イオンのみから構成される単純酸化物 Fe₂O₃ には α -, β -, γ -, ϵ -型といった多型が存在する[1]。中でも自然界で産出する α -Fe₂O₃ (ヘマタイト) および γ -Fe₂O₃ (マグヘマイト) については、リチウムイオン二次電池の負極として 600 mAh/g を超える高い容量を示すことが既に報告されている[2,3]。しかし、ナノ粒子化や薄膜化によつてのみ得られる ϵ -Fe₂O₃ への Li⁺挿入に関する報告はなされていない。そこで我々のグループは電気化学的手法を用いた ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子への Li⁺挿入を試みた。また、 ϵ -Fe₂O は室温にて 20 kOe 程度の高い保持力を示す硬磁性であるため、軟磁性の α -や γ -の場合と異なり Li⁺挿入に伴う磁性の変調も期待できる。そこで、本研究では Li⁺挿入過程における試料(Li_x-Fe₂O₃)を作製し、その構造および磁性の評価を行った。

【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、一晚乾燥させた後に打ち抜き、正極合材シートとした。Ar 充填グローブボックス中にて正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] = 3:7 v/v%)を電解質として用いた 2032 型コインセルを組み立てた後、一定電流を印加して 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。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、セルを分解した後に DEC 溶液で正極合材シートを洗浄し、Li_x-Fe₂O₃ を作製した。作成したサンプルは X 線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)観察および 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。 $x = 0.00$ のサンプルでは抗磁界が 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、 $x = 0.33 \sim 0.95$ 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。TEM 観察により、Li⁺挿入初期段階にて ϵ -Fe₂O₃ ナノ粒子の外殻がアモルファス化し、コアシェル構造が形成されることを明らかにし、更に Li⁺挿入が進行すると結晶質であったコア部も段階的にアモルファス化していく現象を観察した。詳細については当日議論する。

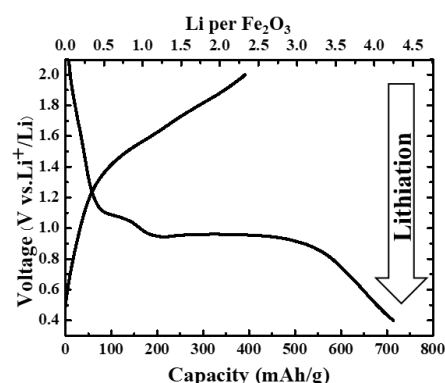


Fig.1 Voltage profiles of Li⁺ insertion/de-insertion into/from ϵ -Fe₂O₃ with a constant current.

【参考文献】 [1] S. Sakurai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**(51), 18299-18303. [2] M. V. Reddy *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 2007, **17**, 2792-2799. [3] J.-S. San *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4752-4757.