

プロジェクト名:リチウムイオン二次電池正極材料の磁気センシングに関する研究

プロジェクト代表者:本多善太郎(理工学研究科・准教授)

1 本プロジェクトの目的

リチウムイオン二次電池はリチウムイオンの電荷貯蔵による蓄エネルギー材料であり、自然エネルギー、電気自動車の普及とともに社会的なニーズが増大している。そのため、電気化学的な観点で性能向上、評価に関する研究が多くおこなわれている。

現在実用されているリチウムイオン二次電池の正極材料には多量の磁性イオンが含まれており磁性を示す。また、リチウムイオン二次電池は充放電時に正極材料内のリチウムイオン量が増減する。このとき、電荷バランスを保つため正極内の磁性イオンの価数が変化し、それに伴い正極の磁性が変化することが予想される。我々はこの予想に基づき、一部正極材料の磁性の調査を行った。その結果、充放電に伴って正極材料の磁性が大きく変化することを突き止めた。

本プロジェクトでは上記の正極材料の磁性変化の原理に基づいた新たなリチウムイオン二次電池の充放電量の磁気センシング技術の確立を目指した。

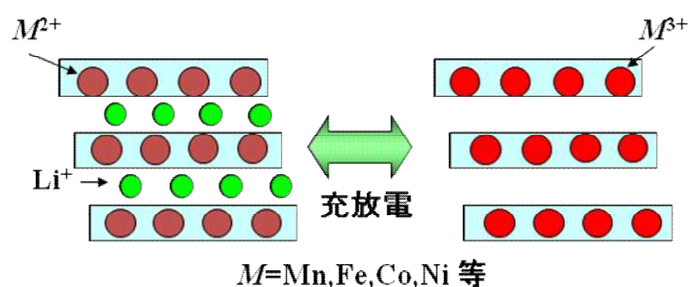


図1. 正極材の充放電時における磁性変化の概念図

具体的には低コストリチウムイオン二次電池正極材料として注目されているホウ酸鉄リチウム $FeBO_3$ の合成を行い、化学的インターカレーションによりリチウムイオンの導入を行った。リチウムイオン量の異なるホウ酸鉄リチウム Li_xFeBO_3 ($x=0\sim 1$) 試料を作製し、それぞれについて磁気測定等を行い、磁性、その他物性の変化を調べた。

2 実験方法

ホウ酸鉄の合成：

酸化鉄 (Fe_2O_3) 及び過剰量のホウ酸 (H_3BO_3) を混合、加熱することによりホウ酸鉄を得た。合成条件の検討を行い、酸化鉄：ホウ酸 = 1：3 (モル比)、加熱温度 $750^\circ C$ で単相試料を得た。ホウ酸鉄は結晶の c 軸に沿った細孔を有しており、リチウムイオンはこの細孔内に吸蔵されると考えられる。

ホウ酸鉄へのリチウムイオンインターカレーション：

ブチルリチウムヘキサソル溶液にホウ酸鉄粉末を浸漬することによってリチウムイオンのインターカレーションを行った。リチウムイオン量はブチルリチウムの量によって調整した。各試料の格子定数を粉末 X 線回折法により調査した。

ホウ酸及びホウ酸鉄リチウムの磁性評価：

各粉末試料をゼラチンカプセルに封入し、Quantum Design 社製 MPMX-XL SQUID 磁束計を用いて温度 300K における磁化を測定した。磁場は $\pm 7T$ の範囲で変化させ、磁化曲線を得た。

3 実験結果及び考察

図2にリチウム量の異なる各ホウ酸鉄リチウム ($x=0.01\sim 1.0$) 及びホウ酸鉄 ($x=0$) 試料の磁化曲線を示す。ホウ酸鉄は磁場に比例した磁化の増加を示し、反強磁性状態であった。一方、リチウムイオンを含むホウ酸鉄は自発磁化及び磁気履歴を示し、結晶内に強磁性的な成分が存在することが判明した。また、リチウムイオン量の異なる各試料の磁化曲線から、自発磁化の値はホウ酸鉄結晶内のリチウムイオン量に比例することが分かった。自発磁化値とリチウムイオン量との関係を図3に示す。本関係 (検量線) を用いると、リチウムイオン二次電池の磁化値から正極材内に含まれるリチウムイオン量を推定することが出来る。リチウムイオン量の増加に伴う強磁性成分の増加の原因は以下のように考えられる。正極材内のリチウムイオン量が増加すると、電荷バランスを保つため正極内の磁性イオン (鉄イオン) が還元され、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の混合原子価状態が実現すると考えられる。この時、鉄イオン間には二重交換相互作用が働き、磁気モーメントの強磁性配列が生じたものと推察される。

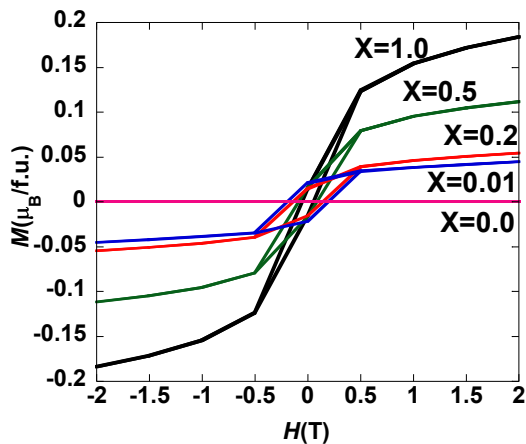


図2 ホウ酸鉄リチウムの磁化曲線

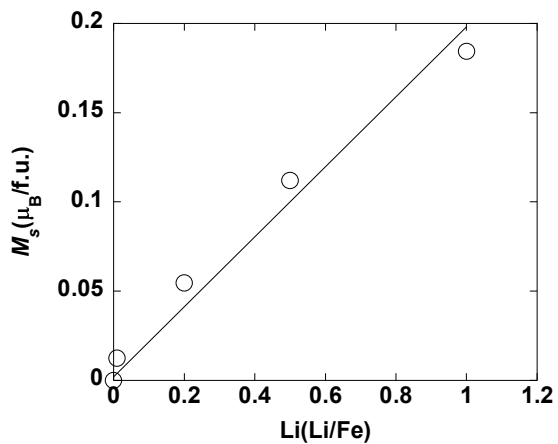


図3 リチウムイオン量と自発磁化の関係

ホウ酸鉄及びホウ酸鉄リチウムの X 線回折より、リチウム導入に伴う結晶構造変化がないことを明らかにした。また、格子定数の変化もほとんど起こらないことが示された。可視域の反射スペクトルの測定を行った結果、ホウ酸鉄に見られた赤色を中心とした反射がホウ酸鉄リチウムでは消失することが判明した。

4 結論

ホウ酸鉄リチウムの磁性、結晶構造等を調べ、自発磁化がリチウムイオン量に比例することを明らかにし、検量線を得た。また、同時にホウ酸鉄の光学的性質も変化する事も明らかにした。これらの知見から、リチウム二次電池電極材料内のリチウムイオン量 (充放電量) を磁気測定により推定することが可能になると考えられる。また、電極材料の磁気計測から電極材の結晶構造変質 (劣化) 等に関する知見も得られると考えられる。今後、他の正極材料に関してもリチウムイオン量と磁性の関係を明らかにすることにより本研究を推進する予定である。