

2P046

プルシアンブルー類似体の固体電気化学による磁性変化のその場観測

○山田 哲也^{2,3}、山村 拓麻¹、王 恒¹、吉川 浩史¹、阿波賀 邦夫^{2,3}

(名大院理¹、名大物質科学国際研究センター²、CREST³)

【はじめに】我々はこれまでに固体電気化学を利用し、多核金属錯体の蓄電機能に関する研究を行ってきた。その結果、放電過程で金属錯体が超還元状態を示すことが明らかとなった^(1,2)。このことは固体電気化学がレドックス活性な金属錯体における新しい化学種の創製および磁性制御に有用な手段であることを示す。金属錯体の磁性の制御についてはこれまでに、熱や光といった外部刺激による試みがされているが、それらが一部の物質に限られる一方で、この電気化学的手法はレドックス活性な金属錯体すべてがその対象となる(図1)。

プルシアンブルー類似体 (PBA) はシアノ架橋による金属イオン間の強い相互作用及び、金属イオンの組み合わせが多様であることから、様々な磁気相互作用や外部応答を持つことが報告されている。この金属イオンのスピン数を固体電気化学により、恣意的に制御できれば、新たな相互作用の発現、制御が期待できる。例えば、PBA の1つである $[M(II)_3(Co(III)_2(CN)_6)_2] \cdot nH_2O$ ($M=Mn, Co, Fe, Ni, Cu$) (以下 $M(II)-Co(III)$) は $M(II)$ が有限のスピン量子数を持つが、もう一方の $Co(III)$ は $S=0$ であり、磁氣的相互作用は $M-CN-Co-CN-M$ の遠い距離でのみ存在する。しかし酸化還元により $Co(III) \rightarrow Co(II)$ の価数変化が起きた場合、 $M-CN-Co$ 間に相互作用が生まれ、磁性が大きく変化することが予想される(図2)。

本研究では、固体電気化学手法を用いた PBA の磁性制御に取り組み、新たな磁性の発見を目指した。具体的には PBA を電極材料とした二次電池を作成し、その充放電によって PBA の酸化還元反応と磁性変化を起こすことを試みた。また、ここでは「その場(in-situ)」観察する環境を整え、構造と磁性のシームレスな変化の追跡を試み、磁気測定と固体 ^7Li-NMR により充放電と磁性変化の関係を検討する。

【実験】 $M(II)-Co(III)$ ($M=Mn, Co, Fe, Ni, Cu$) の合成は文献⁽³⁾に従い行った。二次電池のカソードには 10wt% の $M(II)-Co(III)$ とカーボンブラックの混合物、アノードに金属リチウム、そして電解質には 1M $LiPF_6$ (EC/DEC 溶媒) を用いた。ここでは、充放電特性を調べるためにコインセル型電池を用い、in-situ 物性を観測するために石英セル型電池を用いた。この石英セル電池は NMR や磁気測定装置に直接挿入するため、例えば NMR の場合では一辺が約 2.8mm と非常に小さい。充放電は 4.2~2V の電圧範囲で、定電流法で行った。固体 ^7Li-NMR には JEOL 社の ECA700 の装置を用いた。測定は 4mm ローター用プローブを用いて、16.4 T の外部磁場にて行った。また共鳴周波数は 272.1MHz であり、標準物質には $LiCl_2(0ppm)$ を使用した。磁気測定には Quantum Design 社の MPMS を用いて、5T の磁場での磁化の温度依存性を調べた。

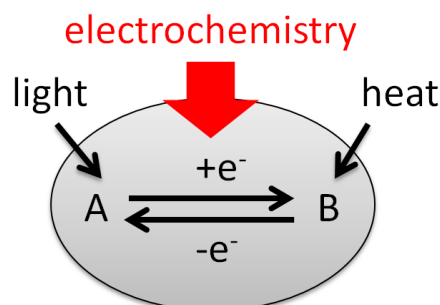


図1 外部刺激による金属錯体の酸化状態制御

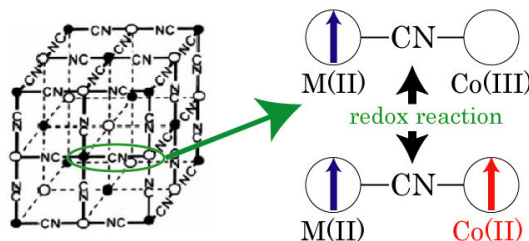


図2 PBA 構造と酸化還元反応によるスピン変化

【結果】ここでは Co(II)-Co(III)の結果を示す。図3はコインセル型電池を用いた Co(II)-Co(III)無水物の充放電特性である。ここでは初期電圧 (0) から充電 (1C) が始まり、続いて放電(1D)、更に再充電 (2C)が起きていることを示している。この結果から、この PBA へのリチウムイオンの出入りによる、酸化還元反応が起きていることがわかる。放電においてすべての Co(III)が Co(II)へと還元した場合の理論容量は 88Ah/kg であり、実験値は 4.2-2V の電圧領域で 1 サイクル目が約 83Ah/kg と理論値に近い値となった。このことから放電過程ではほぼ全ての Co(III)が Co(II)へと可逆的に変化していることがわかった。

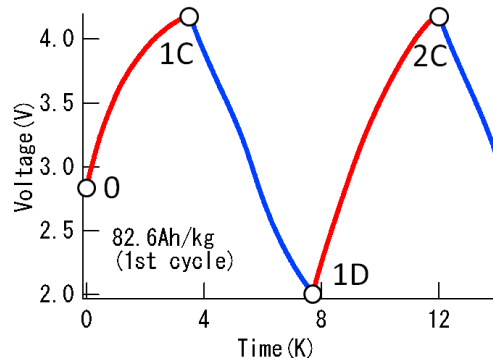


図3 Co(II)-Co(III)無水物の充放電特性

充放電後のリチウムの状態を知るため固体 $^7\text{Li-NMR}$ を行った。図4は充放電直後のコインセル型電池から取り出したカソードについての ex-situ static-NMR スペクトルである。全てのスペクトルで見られた幅広いピークは PBA に挿入されたリチウムイオン由来であると思われる。ピークの半値幅は主にリチウムイオンの動きやすさに依存しているため、線幅の広さがリチウムイオンの PBA への挿入率に関係する。よって各充放電状態のスペクトルは、リチウムイオンが充電時に PBA から出ていき、放電時に再び入っていく様子を表していると考えられる。

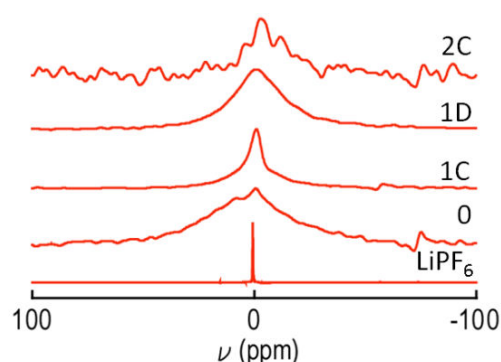


図4 ex-situ static $^7\text{Li-NMR}$ スペクトル

最後に、充放電による磁性変化を調べた。図5は Co(II)-Co(III)無水物を含む電池セルの 1C と 1D における磁化の温度依存性である。ここでは充放電を行った石英セルを SQUID に挿入して測定した。温度依存性からは低温になるにつれて単調に磁化が上昇する様子が見取れるが、1C と 1D でその挙動に大きな差は見られない。一方で、室温での 1C, 1D の磁化には大きな差が見られた。この値は磁気モーメントに換算すると数 $\mu\text{B}/\text{ion}$ と大きなものであった。1D が 1C よりも大きな磁化を持つことから、1D の状態では放電で還元された Co(II)の数が 1C よりも多いと考えられる。還元後の Co(II)が増えることは PBA 中のリチウムが増えることと同義なので、この結果は $^7\text{Li-NMR}$ で見られた、1D が 1C より線幅が広く、PBA 中のリチウムイオンの数が多い結果と一致する。

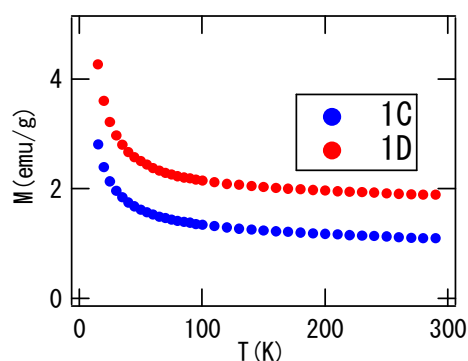


図5 電池セルの磁気測定結果

以上、固体電気化学による PBA の磁性変化の制御を試み、各種測定法により考察した。当日はその場観察により、磁性変化と PBA へのリチウム挿入の関係をより詳細に述べ、また他の PBA の磁性制御についても報告する予定である。

1 H. Yoshikawa, C. Kazama, K. Awaga, M. Satohb, J. Wadac, *Chem. Commun.*, 2007, 3169

2 H. Wang, S. Hamanaka, T. Yokoyama, H. Yoshikawa, K. Awaga, *Chem. Asian J.*, 2011, 6, 1074

3 S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 6506