

## アルカリ金属イオンによるプルシアンブルー類似体における磁気特性の制御

(産総研<sup>1</sup>, 中央大院理工<sup>2</sup>, 東大院総合<sup>3</sup>)○水野善文<sup>1,2</sup>, 大久保将史<sup>1</sup>, 朝倉大輔<sup>1</sup>, 大石克嘉<sup>2</sup>, 工藤徹一<sup>1</sup>, 周豪慎<sup>1</sup>,  
岡澤厚<sup>3</sup>, 小島憲道<sup>3</sup>

## 【序】

近年、集積型錯体の特異な機能性として、光・圧力・ゲスト分子等の外部刺激による磁気特性の制御が盛んに行われている。特に、シアノ基を架橋配位子としたプルシアンブルー類似体 (Prussian blue analogue, PBA, 図1)は、マルチフェロイックス等の特異的な磁気特性を示し、磁気材料としての応用の観点から盛んに研究がなされている [1]。更に、PBAはシアノ架橋ペロブスカイト構造中の混合伝導性を示し、 $\text{Li}^+$ などのアルカリ金属イオンを始めとする様々なイオンの脱離・挿入が可能である [2]。我々はこれらの性質を組み合わせることで、強磁性体の $\text{K}_{0.1}\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.7}\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ における強磁性転移の可逆的スイッチングが可能であることを示した [3]。本講演では、 $\text{K}_{0.1}\text{Ni}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.7}\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ )におけるアルカリ金属イオン脱挿入反応 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ )を利用した磁気特性の制御について報告する。

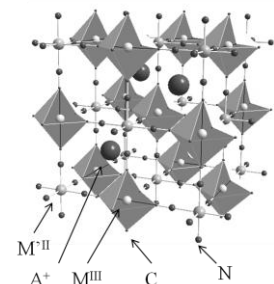


図1. PBAの結晶構造  
( $\text{AM}^{\text{II}}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_d$ )

## 【実験】

$\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ は、沈殿法を用いて合成した。合成した試料は、粉末 X 線回折、IR スペクトル、SEM、元素分析による同定を行った。 $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ におけるアルカリ金属イオン脱離・挿入反応は、三極式ガラスセルを用いて行った。 $\text{Li}^+$ 脱離・挿入反応時の作用極は、 $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ に導電助剤としてアセチレンブラック 20 wt%、結着剤としてテフロン 5 wt%を混合しペースト化し、ステンレスメッシュに圧着したものを用いた。対極・参照極には金属 Li を使い、電解液には 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{ethylene carbonate-diethyl carbonate}$  1:1 v/v % (EC-DEC)を用いた。一方で、 $\text{K}^+$ 脱離・挿入反応時の作用極は、 $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ にアセチレンブラック 20 wt%、結着剤として Polyvinylidene difluoride (PVDF) 10 wt%を *N*-methylpyrrolidone (NMP) 中で混合しスラリー化し、ITO 基板上に塗布し、真空乾燥させたものを用いた。対極に Pt ワイヤを、参照電極には飽和 KCl 銀塩化銀電極を用い、電解液には 0.1 M KCl (aq)を用いた。

## 【結果と考察】

粉末 XRD パターンから、 $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ は単相のプルシアンブルーの立方晶相に帰属できた。 $\text{K}_{0.1}(\text{NiFe-PBA})$ における  $\text{Li}^+$ 脱離・挿入反応時の開回路電位 (Open circuit voltage, OCV)を図2に示す。3.3 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )付近にプラトー領域が見られ、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ の標準電極電位 (+0.36 V vs. NHE, +3.40 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )と良く一致した。実際、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測

定の結果、Li<sup>+</sup>脱挿入前の K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)の粉末試料において、全ての Fe が Fe<sup>III</sup> (低スピン、 $S = 1/2$ )であった一方、Li<sup>+</sup>挿入後の Li<sub>0.6</sub>K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)のペースト試料においては、ほぼ全ての Fe が Fe<sup>II</sup> (低スピン、 $S = 0$ )であった。

次に、Li<sup>+</sup>挿入反応における K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)の構造変化を調べるため、Li<sub>x</sub>K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)の  $0 < x < 0.6$  の組成領域における *Ex-situ* XRD 測定を行った。その結果、立方晶のピークは Li<sup>+</sup>挿入に伴い徐々にシフトして新たな相のブラッグ反射が観測されず、Li<sup>+</sup>挿入が固溶体反応で進行することが示唆された。格子定数  $a$  の  $x$  依存性を調べたところ、Li<sup>+</sup>挿入と共に減少し、固溶限の  $x = 0.6$  において 0.4 % の格子収縮を起こすことが明らかとなった。

図 3 に Li<sup>+</sup>挿入前の K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)の粉末試料と、Li<sup>+</sup>挿入量を変化させた Li<sub>x</sub>K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)の磁化の温度依存性を示す (field cooled magnetization,  $H = 10$  Oe)。K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)は、25 K 付近から磁化の急激な増大を示し、磁化率の温度依存性、 $M$ - $H$  曲線から強磁性体であることが分かった。強磁性転移温度を  $dM/dT$  の極大値と定義したところ、 $T_c = 22.4$  K であることがわかった [4]。一方、Li<sup>+</sup>挿入量を連続的に変化させた Li<sub>x</sub>K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)は、Li<sup>+</sup>挿入量の増加に伴い、連続的な  $T_c$  の値の低下が認められた。得られた  $T_c$  の変化は、Fe<sup>II</sup> (低スピン、 $S = 0$ )を格子中にランダムに配列する平均場近似から予想される理論式に良く一致した。すなわち、PBA における固溶体 Li<sup>+</sup>挿入反応を利用することにより、強磁性転移温度の連続的な制御に成功した。

一方、K<sub>0.1</sub>(NiFe-PBA)における K<sup>+</sup>脱離・挿入反応は極めて特異な電気化学応答を示し、磁気特性変化も Li<sup>+</sup>挿入反応と異なる結果となった。当日は、磁気特性についての詳細な解析や、K<sup>+</sup>脱挿入時の磁気特性の変化についても報告する。

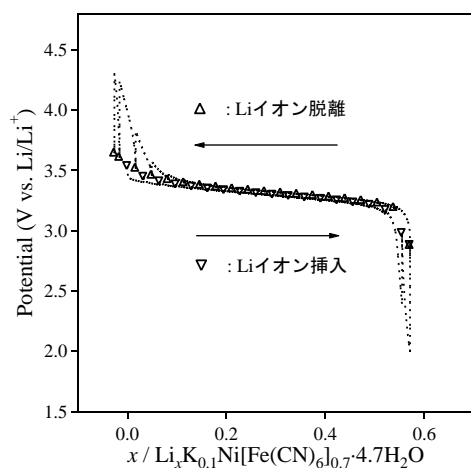


図 2. KNiFe における Li<sup>+</sup>脱挿入反応時の OCV 変化

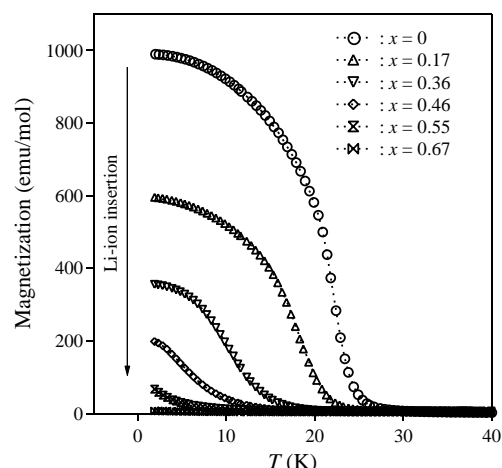


図 3. Li<sub>x</sub>KNiFe における磁化の温度依存性 (FC,  $H = 10$  Oe)

#### 【参考文献】

- [1] S. Ohkoshi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2007) **46**, 3238., *etc.*
- [2] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2010) **1**, 2063.
- [3] M. Okubo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269.
- [4] S. Juszczuk *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, (1994), **6**, 5697.

#### 【謝辞】

本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の一環として実施されたものであり、関係各位に深く感謝致します。