

## 固体電気化学反応を利用したプルシアンブルー類似体の新規磁性開拓

(名大物国センター<sup>1</sup>、CREST<sup>2</sup>、名大院理<sup>3</sup>)

山田 哲也<sup>1,2</sup>、守田 貫太郎<sup>3</sup>、吉川 浩史<sup>3</sup>、阿波賀 邦夫<sup>1,2</sup>

Magnetic properties of Prussian blue analogues induced by solid-state electrochemistry

(RCMS, Nagoya Univ.<sup>1</sup>, CREST<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Nagoya Univ.<sup>3</sup>)

Tetsuya Yamada<sup>1,2</sup>, Kantaro Morita<sup>3</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>3</sup>, Kunio Awaga<sup>1,2</sup>

【はじめに】固体電気化学反応は金属錯体化学種の酸化還元状態及び、スピン状態を操作する1つの手法であり、例えば、分子クラスター(多核金属錯体)を正極活物質とするリチウム二次電池では、その放電過程において、溶液中での電気化学反応とは異なる超還元状態が生成することを我々は見出してきた[1]。このことは、一般的に固体電気化学反応を利用して金属錯体の特殊な酸化還元状態、及びそれに由来する新しい磁気特性の開拓が可能であることを意味する。そ

ここで本研究では、従来熱や光といった外部刺激による様々な磁性が研究されてきたプルシアンブルー類似体(PBA)を対象とし、図1に示す $\text{Cr(II)}_{3-x}\text{Cr(III)}_x[\text{Cr(III)(CN)}_6]_2\text{Cl}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の組成を有するPBAを用いて固体電気化学による磁性変化を検討した。以後、この物質をCr(II,III)-PBAと略する。

このCr(II,III)-PBAのAサイトはCr(II)( $S=2$ 、高スピン)、BサイトはCr(III)( $S=3/2$ 、低スピン)であり、AサイトにわずかなCr(III)の存在が考えられる。また、約220 Kの高温でフェリ磁性転移を示すことから、このPBAに固体電気化学反応を適用することで、A、B両サイトでCr(III)からCr(II)への価数変化が起こり、高い温度領域で磁気転移温度( $T_c$ )を変化させることができる可能性が考えられた。ここではこの固体電気化学反応中の磁性変化を見るため、反応途中状態の制御と観測が可能な*in situ*磁気測定システムを新たに立ち上げ、この磁気特性の変化を追跡したので報告する。

【実験】Cr(II,III)-PBAは $\text{Cr(II)Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{K}_3[\text{Cr(III)(CN)}_6]$ を不活性雰囲気下で混合することにより合成した。同定はIR、EDX及び粉末X線回折(PXRD)測定により行った。次に*in situ*での固体電気化学反応中の磁気特性を調べるため、図2のようなシステムを立ち上げた。すなわち、磁気測定装置(SQUID)内で固体電気化学反応を起こすため、狭いサンプルスペースに入る特殊な石英製の微小電池セルを作製し、これを用いてPBAを正極活物質とするリチウム二次電池を作製した。この電池を直接SQUID装置に挿入し、室温で充放電を行い、ある電圧に達したところで、磁化の温度依存性及び磁場依存性を調べた。

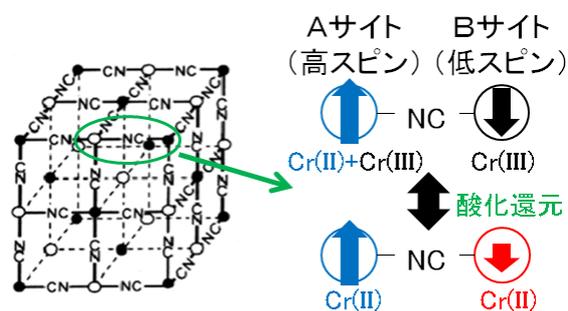


図1 Cr(II,III)-PBAの構造と酸化還元に伴う価数及びスピン変化

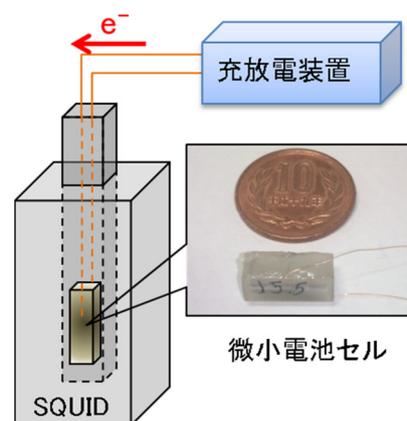


図2 *In situ* 磁気測定システムと電池セル

**【結果と考察】** 図3は Cr(II,III)-PBA を正極とするリチウム二次電池の放電曲線であり、電圧変化を還元電子数に対してプロットしたものである。これより、2.5-1.7V の電圧領域で、 $\text{Cr(II)}_{3-x}\text{Cr(III)}_x[\text{Cr(III)(CN)}_6]_2$  の組成式あたり約2電子の還元が起きていることが分かった。これは Cr(II,III)-PBA において Cr(III)が全て Cr(II)に変化したときに予想される2電子程度の還元非常に近い値である。

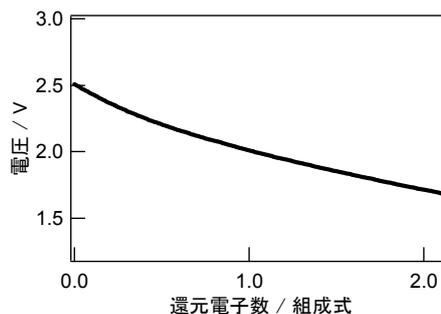


図3 Cr(II,III)-PBA の放電曲線

図4は放電過程における、様々な電圧での Cr(II,III)-PBA を含む正極について 10 kOe の磁場下で磁化の温度依存性を *in situ* 測定した結果である。ここで  $T_c$  を Arrott plot による解析から見積もり、その電圧依存性を図4右上に示す。まず、3.5 V の磁気挙動は Cr(II,III)-PBA そのものと同じで、220 K 以下でフェリ磁性への磁気転移に由来する磁化の立ち上がりが見られた。次に、電圧を下げる過程で、2.5 V まではほとんど磁気挙動に変化は見られなかったが、2.2 V では  $T_c$  の一時的上昇(矢印①)、その後 1.7 V へ電圧を下げるに伴い  $T_c$  の 170 K への段階的な減少(矢印②)が見られた。

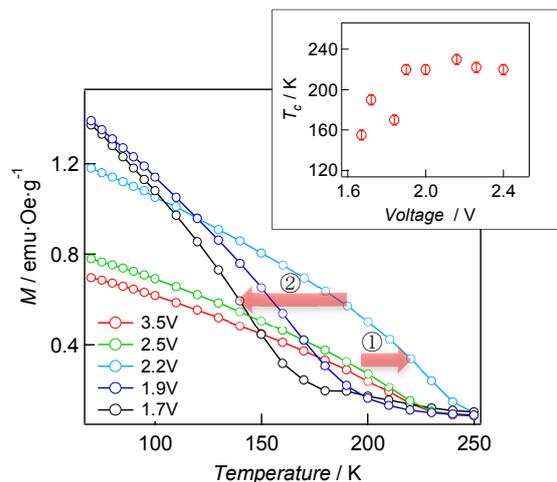


図4 磁化の温度依存性。右上図； $T_c$  の電圧依存性

図5は 3.5, 2.2, 1.7 V のサンプルに関する 2 K での正極の磁化曲線である。3.5 V ではフェリ磁性に由来する 150 Oe ほどの保磁力が見られた。電圧を下げていくと、2.2 V 以下で磁化、保磁力がともに増大し、1.7 V では 800 Oe 以上と、元の状態に比べ5倍以上の保磁力が観測された。保磁力変化の電圧領域は図4の  $T_c$  変化の領域と一致している。

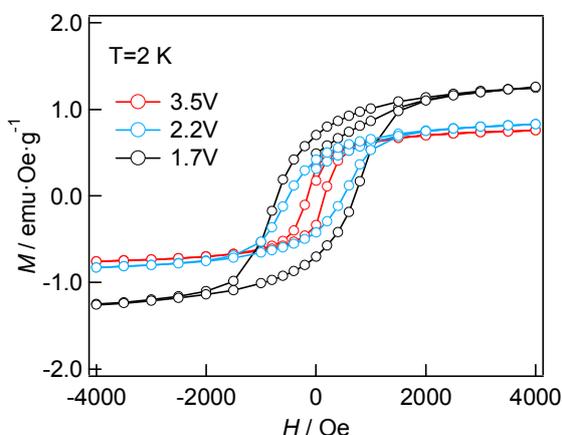


図5 各電圧での磁化曲線

このような 2.2 V 以下で見られる磁性変化について、PXRD 測定からは PBA の構造変化が見られないため、次のような価数変化によるものと考えられる。分子場理論による  $T_c$  とスピン数との関連性、及び Cr イオンの酸化還元電位を参考にする、電圧が下がるにつれ、まず A サイトのわずかな Cr(III)(S=3/2)が Cr(II)(S=2、高スピン)へ変化することで  $T_c$  が一時的に上昇し、その後更に電圧を下げることで B サイトの Cr(III)(S=3/2)が Cr(II)(S=1、低スピン)へ変化し、 $T_c$  が段階的に減少すると考えることができる。最終的に 1.7 V で得られた約 170 K の  $T_c$  は Cr(III)が全て Cr(II)に変化したときの理論値と一致している。

**【まとめ】** 本研究ではプルシアンブルー類似体 Cr(II,III)-PBA の固体電気化学反応による磁性変化を *in situ* 磁気測定システムを用いて観測することで、この物質の  $T_c$  や保磁力を変化させることに成功した。本研究で見られた磁性変化は従来の外部刺激によっては得られないものであり、固体電気化学反応が新規磁性開拓の有効な手段であることを実証できたと言える。