

固体電気化学反応が誘起するプルシアンブルー錯体の磁性変化
(名大院理¹、名大物国センター²、CREST³)

守田 貫太郎¹、山田 哲也^{2,3}、吉川 浩史¹、阿波賀 邦夫^{2,3}

Magnetic properties of Prussian blue analogues
under solid-state electrochemistry

(Graduate School of Science, Nagoya Univ.¹, RCMS, Nagoya Univ.², CREST³)

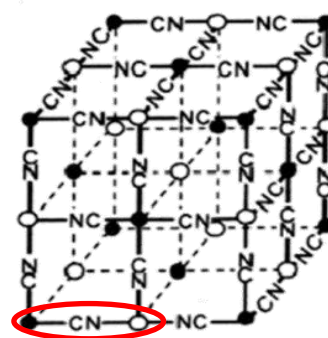
Kantaro Morita¹, Tetsuya Yamada^{2,3}, Hirofumi Yoshikawa¹, Kunio Awaga^{2,3}

【序】固体電気化学反応は錯体中の金属イオンの価数変化、およびそれに伴うスピン変化を誘起するため、錯体の磁性を自在に変化させるのに有効な手段である。例えば、プルシアンブルー類似体(PBA)はこれまでに光や熱などの外部刺激による磁性変化が数多く報告されてきたが、ごく最近、固体電気化学反応を用いることで、光や熱の場合とは異なる磁性変化が報告されている^[1]。

そこで、本研究では様々なPBAに固体電気化学反応を適用することで酸化還元に伴う磁気特性の変化を追跡することとした。また途中の酸化還元状態の磁気特性を調べるため、反応途中の制御と測定が可能な*in-situ*磁気測定システムを考案した。

ここでは*in-situ*磁気測定システムを用いた3種類のPBA($\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Cu-Fe-PBA), $\text{Cu}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (Cu-Co-PBA), $(\text{VO})_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ (VO-Cr-PBA))の固体電気化学反応における磁気特性について述べる。

【実験】3種のPBAは CuCl_2 または VCl_3 と $\text{K}_3[\text{M}_b(\text{CN})_6]$ ($\text{M}_b=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cr}$)を混合することで合成した。なお、VO-Cr-PBAの作製は不活性ガス雰囲気下で行った。次に、図2のような*in-situ*磁気測定システムを立ち上げた。磁気測定装置(SQUID)内での充放電を可能にするため、SQUID内に直接挿入可能な大きさの石英セルを設計し、PBAを正極活物質としたリチウム二次電池を作製した。この電池をSQUIDに挿入し、様々な電圧でのPBAの磁化の温度依存性を測定した。



● ○
Cu-Fe-PBA : Cu(II) - Fe(III)
Cu-Co-PBA : Cu(II) - Co(III)
VO-Cr-PBA : V(IV)O - Cr(III)

図1 プルシアンブルー類似体(PBA)の構造

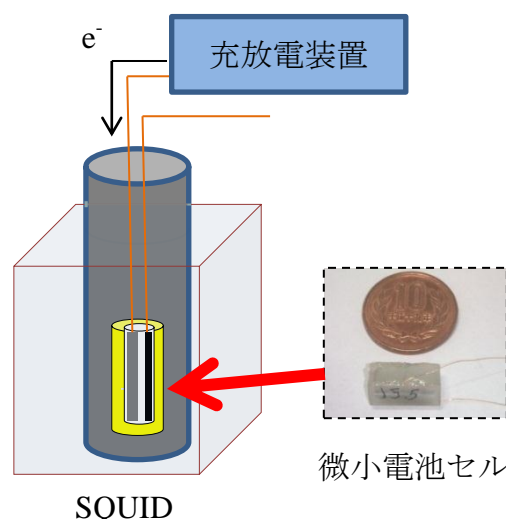


図2 *in-situ*磁気測定システムと電池セル

【結果と考察】まず、Cu-Fe-PBA の磁化の温度依存性を図 3 に示す。これより、3.8 V では強磁性的な挙動を示していたが、電圧を下げるとともに磁化は徐々に減少し、1.8 V ではほぼ常磁性となったことがわかる。これは $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{III}}(\text{S}=1/2)$ であったものが電圧の低下とともに Fe^{III} が還元されて最終的に $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{S}=0)$ となったためと解釈できる。この結果はすでに報告されている Cu-Fe-PBA の *ex-situ* 磁気測定の結果を支持するものであるが^[1]、今回 *in-situ* 磁気測定をすることで中間電位における磁性を測定することに成功し、変化が連続的であることを明らかにした

続いて Cu-Co-PBA について述べる。図 4 は様々な電位における Cu-Co-PBA の磁化の温度依存性であるが、充放電前では常磁性であったものが電圧を下げるとともに磁化が増大していることが分かる。これは $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Co}^{\text{III}}(\text{S}=0)$ が Co^{III} が還元されることで $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)\text{-Co}^{\text{II}}(\text{S}=1/2)$ となったためと考えられる。

最後に VO-Cr-PBA の様々な電位での磁化の温度依存性を図 5 に示す。3.9 V から 1.6 V の電圧の低下に伴い磁化の値が減少していった。これは $\text{V}^{\text{IV}}(\text{S}=1/2)\text{-Cr}^{\text{III}}(\text{S}=3/2)$ で総スピン数 3/2 だったものが還元されることで $\text{V}^{\text{II}}(\text{S}=1)\text{-Cr}^{\text{II}}(\text{S}=2)$ で総スピン数 1 になったためと考えられる。1.5 V では転移温度の大幅な上昇が示唆され、現在、確認実験を行っている。

以上のように、固体電気化学反応により PBA における通常では得られない金属ペアの価数の組み合わせを作り出すことで、これまでにない磁性変化を観測できた。現在、ここに挙げた PBA 以外の系においても測定を行っており、当日報告する予定である。

[1] M. Okubo, D. Asakura, Y. Mizuno, T. Kudo, H. Zhou, A. Okazawa, N. Kojima, K. Ikedo, T. Mizokawa, I. Honma, *Angew. Chem. Int.*, **2011**, 50, pp. 1-6

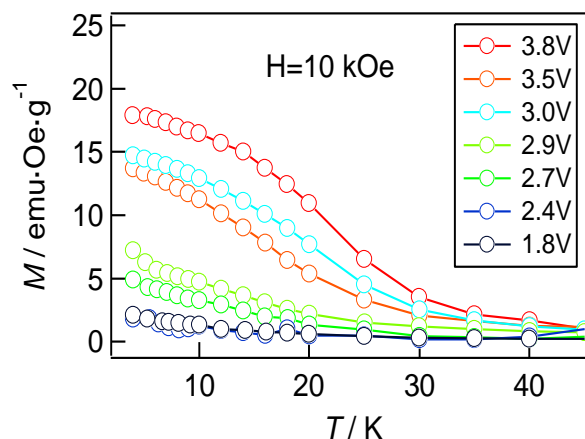


図 3 Cu-Fe-PBA の磁化の温度依存性

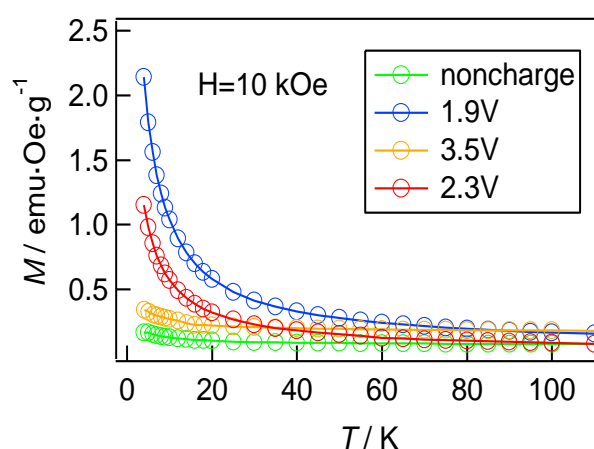


図 4 Cu-Co-PBA の磁化の温度依存性

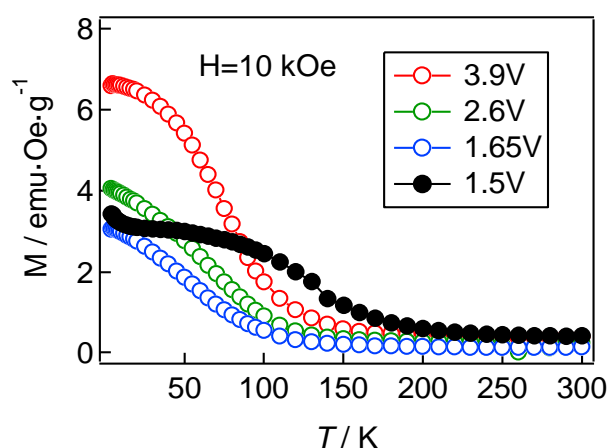


図 5 VO-Cr-PBA の磁化の温度依存性