

4C13

シアノ架橋配位高分子における固体電気化学反応による磁性制御

(産総研¹・東大院総合²) 大久保将史¹、影澤幸一¹、水野善文¹、朝倉大輔¹、細野英司¹、工藤徹一¹、周豪慎¹、岡澤厚²、小島憲道²

Topotactic solid state redox of a magnetic octacyanometallate-bridged coordination polymer

(AIST¹, The University of Tokyo²) Masashi Okubo¹, Kagesawa Koichi¹, Yoshifumi Mizuno¹, Daisuke Asakura¹, Eiji Hosono¹, Tetsuichi Kudo¹, Haoshen Zhou¹, Atsushi Okazawa², Norimichi Kojima²

【序】

近年、集積型錯体における機能性として、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研究されている。これまでに我々は、シアノ基が架橋してペロブスカイト構造を構築するプルシアンブルー類似体をホスト材料とし、リチウムやマグネシウム等の様々なイオンのインターカレーション反応、及び、酸化還元に伴う電子状態変化を利用した磁気特性の制御を行ってきた[1-3]。本研究では、可逆的イオン挿入・脱離が可能なシアノ架橋ホスト構造の新規創出を目指し、プルシアンブルー類似体で使用される $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}$ ではなく、 $[\text{Mo}^{5+}(\text{CN})_8]^{3-}$ を基本ユニットとして用いたシアノ架橋ホスト構造 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{HCOO})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]_{3/4}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ を合成し、その固体電気化学特性及び、磁気特性制御を行ったので報告する。

【実験】

シアノ架橋ホスト構造 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})][\text{Mn}(\text{HCOO})_{2/3}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}]_{3/4}[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、水溶液中で $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ と Mn^{2+} をギ酸存在下で混合し、得られた沈殿物を室温で24時間真空乾燥することで紫色粉末として得た。得られた試料は、元素分析、ICP分析、粉末X線回折、IRスペクトル、SEMにより同定を行った。電気化学特性は3極式ガラスセルで行い、リチウムイオン挿入脱離には $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ を、ナトリウムイオン挿入脱離には NaClO_4/PC を電解液として用いた。参照電極、対電極には金属リチウム、又は、金属ナトリウムを使用し、作用極には、PBA/AB/テフロンを重量比75:20:5で混合、ペースト化したものを使用した。

【結果と考察】

放射光粉末 X 線回折パターンのリートベルト構造解析により、得られた試料は

[Mn(H₂O)][Mn(HCOO)_{2/3}(H₂O)_{2/3}]_{3/4}[Mo(CN)₈]·H₂O (以下、MnMo-CCP と略す) (正方晶、*I4/mmm*、*a* = 7.5739(2) Å、*c* = 28.8274(7) Å、*V* = 1653.7(7) Å³) と同定することができた。図 1 に示すのは、リートベルト構造解析から得られた結晶構造である。Mo と Mn をシアノ基が架橋することで、2次元のイオン拡散チャンネルが構築されていることが分かり、3次元のイオン拡散チャンネルを有するプルシアンブルー類似体と同様に、電気化学的イオン脱離挿入反応を示すことが期待される。

図 2 に示すのは、NaClO₄/PC、LiClO₄/EC-DEC を電解液として使用した MnMo-CCP の CV 曲線である。いずれの電解液においても可逆的な酸化還元ピークが観測され、プルシアンブルー類似体と同様にイオン脱離挿入反応が生じていることが示唆された。GITT により挿入されたイオン量を調べたところ、組成辺り 0.7 個のリチウムイオン、または、ナトリウムイオンが可逆的に挿入脱離可能であることが分かった。

当日は、Ex-situ XRD パターンによるイオン挿入脱離に伴う構造変化、更には、酸化還元に伴う [Mo(CN)₈] のスピン状態変化に起因する磁性制御について詳細に議論する。

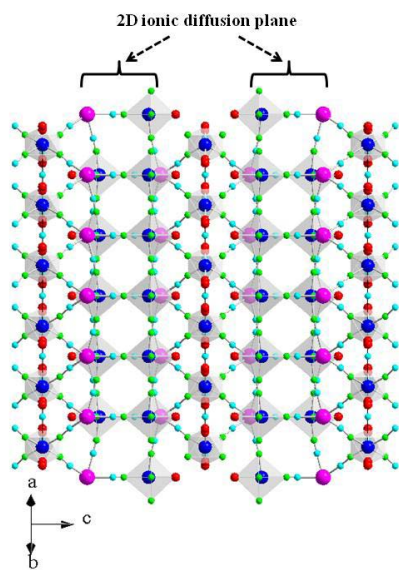


Fig. 1 Crystal structure of [Mo(CN)₈] based host framework.

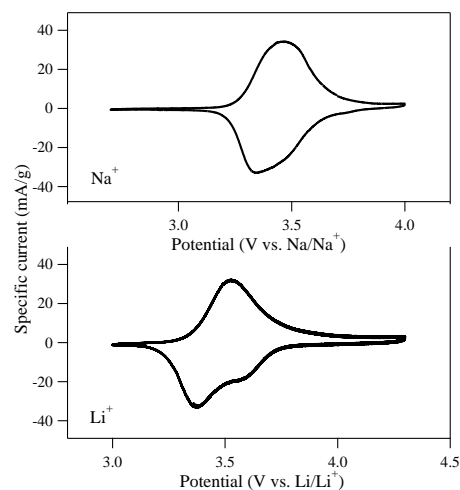


Fig. 2 Cyclic voltammogram of [Mo(CN)₈] based host framework with Li⁺ and Na⁺ electrolyte.

- [1] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) **1**, 2063-2071., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269-6273.
- [2] D. Asakura & M. Okubo *et al.*, *Phys. Rev. B*, (2011) **84**, 045117., *J. Phys. Chem. C*, (2012) **116**, 8364-8369.
- [3] Y. Mizuno & M. Okubo *et al.*, *Electrochim. Acta*, (2012) **63**, 139-145.