

## Fe-Co 環状四核錯体における可視光及び高輝度 X 線誘起相転移

(筑波大院数物<sup>1</sup>・KEK/CMRC<sup>2</sup>) ○関根 良博<sup>1</sup>・二瓶 雅之<sup>1</sup>・熊井 玲児<sup>2</sup>・中尾 裕則<sup>2</sup>・村上 洋一<sup>2</sup>・大塩 寛紀<sup>1</sup>

Visible light and X-ray Irradiation Induced Phase Transitions  
in a Fe-Co Tetranuclear Complex

(University of Tsukuba<sup>1</sup>, KEK/CMRC<sup>2</sup>) ○Yoshihiro Sekine<sup>1</sup>, Masayuki Nihei<sup>1</sup>, Reiji Kumai<sup>2</sup>, Hironori Nakao<sup>2</sup>, Youichi Murakami<sup>2</sup>, Hiroki Oshio<sup>1</sup>

【序論】 代表的なシアン化物イオン架橋金属多核錯体であるプルシアンブルー類似体は、金属イオン間の磁氣的・電子的相互作用により興味深い物性を示す。なかでも、鉄およびコバルトイオンからなる類似体は、金属イオン間の電子移動が誘起するスピン転移(Electron-transferred-coupled Spin Transition, ETCST)を示し、構造及び電子状態が変化する新たな双安定性化合物として注目を集めている<sup>[1]</sup>。近年、我々は孤立分子であるシアン化物イオン架橋 Fe<sub>2</sub>Co<sub>2</sub> 環状錯体 ([Co<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>(tp\*)<sub>2</sub>(bpy\*)<sub>4</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>6</sub>·2MeOH (**1**) (tp\* = tris(hydrotris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)borate, bpy\* = 4,4'-di-tert-butyl-2,2'-bipyridine))が、熱誘起 ETCST 挙動を示し、高温では常磁性 HS 状態([Fe<sup>III</sup><sub>LS2</sub>Co<sup>II</sup><sub>HS2</sub>])を、低温では反磁性 LS 状態([Fe<sup>II</sup><sub>LS2</sub>Co<sup>III</sup><sub>LS2</sub>])を可逆に示すことを報告した(図 1)<sup>[2],[3]</sup>。本研究では、**1** の可視光誘起 ETCST について、X 線回折及び X 線吸収スペクトルを測定することで検討した。さらに、**1** が高輝度 X 線照射によって ETCST を示すことを新たに見出した。

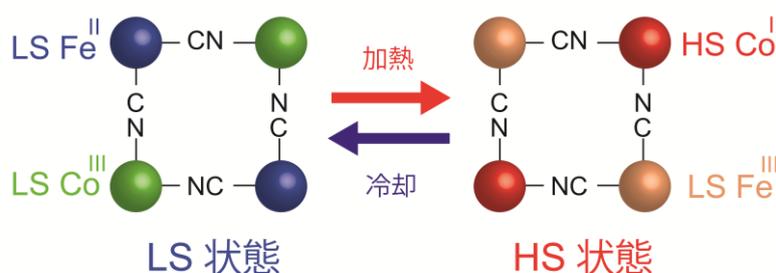


図 1. **1** の熱誘起 ETCST 挙動の電子状態変化

【結果と考察】

<可視光誘起相転移>

**1** は、熱誘起 ETCST 挙動により 2 段階の転移を示す(図 2)。低温での HS・LS 状態間の選択的光スイッチング挙動について検討するため、異なる波長( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ,  $808 \text{ nm}$ )をもつ光を照射した際の磁化率変化を測定した。その結果、いずれの波長においても、LS 状態から HS 状態への光誘起 ETCST 挙動が観測されたが、その変換率は顕著な波長依存性を示した(図 2)。磁化率の値から算出した HS 状態への変換率は、それぞれ 35% ( $532 \text{ nm}$ )及び 100% ( $808 \text{ nm}$ )であった。一方で、HS 状態への  $532 \text{ nm}$  光を照射した結果、LS 状態が 65%生成した。可視光誘起 ETCST 挙動における励起波長依存性は、HS 状態から LS 状態への電子状態の違いに基づく。HS 状態においては Co<sup>II</sup>→Fe<sup>III</sup> 原子価間電荷移動(Intervalence Charge Transfer, IVCT)吸収帯

が 560 nm に、LS 状態においては  $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}}$  IVCT 吸収帯が 740 nm に、それぞれ観測される。すなわち、532 nm および 808 nm の光を用いて HS, LS 状態における IVCT 吸収帯を選択的に励起することで、**1** の電子状態と磁性を可逆に変換可能なことを見出した(図 2、挿入図)。

### <高輝度 X 線誘起相転移>

放射光 X 線を用いた XAS 測定の過程で、**1** の電子状態が放射光 X 線照射によって変化する特異な現象を見出した。**1** の LS 状態に対して Co K 吸収端に対応する放射光 X 線( $E = 7.725$  keV)を照射したところ、HS 状態の X 線吸収スペクトルへと徐々に変化した。また、X 線照射後の試料を 100 K まで加熱することで、スペクトルはもとの LS 状態のスペクトルへと変化した。すなわち、X 線照射に伴うスペクトル変化は、X 線誘起 ETCST による準安定 HS 状態の生成によるものであると考えられる。さらに、**1** の電子状態変化における励起エネルギー依存性について検討した。励起 X 線のエネルギーは、Fe K 吸収端及び Co K 吸収端に対応する 7.129 keV, 7.725 keV 及び 12.40 keV を用いた。その結果、Fe K 吸収端に対応する放射光 X 線を照射した場合には HS 状態が約 48% 生成した。一方で、Co K 吸収端励起に対応する 7.725 keV 以上の放射光 X 線を照射した場合には、LS 状態から HS 状態へ完全に電子状態が変換されることを明らかにした(図 3)。すなわち、これまでに例のないエネルギー依存性を有した高輝度 X 線誘起相転移挙動を新たに見出した。

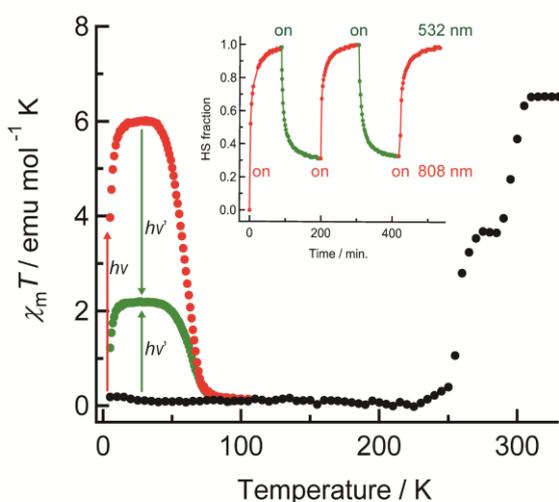


図 2. 熱及び光誘起 ETCST 挙動( $h\nu = 808$  nm,  $h\nu = 532$  nm). 挿入図: 光照射による HS fraction のスイッチング挙動

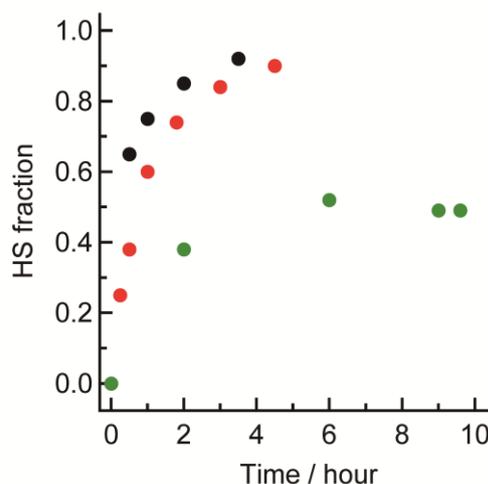


図 3. HS fraction の X 線照射時間変化. (緑:  $E = 7.129$  keV, 赤:  $E = 7.725$  keV, 黒:  $E = 12.40$  keV)

### 【参考文献】

- [1] G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3031.
- [2] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, H. Oshio, *Chem. Lett.*, **2010**, 39, 978.
- [3] M. Nihei, Y. Sekine, Y. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3592.

トリスピリジルメタノール誘導体を配位子に用いた  
Fe(II)スピנקロスオーバー錯体の研究  
(電通大院先進理工) ○山崎 優, 廣澤 直樹, 石田 尚行

Study on Fe(II) Spin-Crossover Complexes Having a Tris(2-pyridyl)methanol Ligand  
(The University of Electro-Communications) ○Masaru Yamasaki, Naoki Hirosawa, Takayuki Ishida

## 【序論】

スピנקロスオーバー(SCO)錯体は、高スピン状態(HS)と低スピン状態(LS)の2つの状態に安定性を示す分子双安定性の代表例であり、熱や光、圧力などの外部刺激により可逆的に変化する物質である。そのため、情報記憶材料や表示材料などへの応用が期待されている。また、低温の低スピン状態の錯体に対し光照射することで準安定相の高スピン状態にトラップされる光誘起スピン転移(LIESST)は、光応答磁気材料への応用が期待されている。

tris(2-pyridyl)methane 誘導体と3つのNCS陰イオンを配位子に用いたFe(II)錯体は、アニオニックなSCOユニットである(図1)<sup>[1]</sup>。このSCOユニットは、カウンターカチオンの違いによるSCO挙動の変化や、カチオニックSCOユニットと組み合わせにより多段階SCOの可能性など多様な研究展開が可能である。

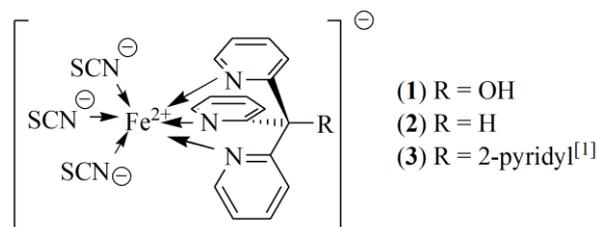


図 1. アニオニック SCO ユニット

## 【合成】

tris(2-pyridyl)methanol (4), tris(2-pyridyl)methane (5), tetrakis(2-pyridyl)methane (6)を合成し<sup>[2,3]</sup>(図2)、配位子として用いた。 $[\text{Fe}(6)(\text{NCS})_3]^-$ の合成を参考にして<sup>[1]</sup>、 $[\text{Fe}(4)(\text{NCS})_3]^-$ を目指して、 $\text{Me}_4\text{N}^+$ や $\text{Et}_4\text{N}^+$ などをカウンターカチオン存在下、methanol 溶媒中で錯形成を行った。 $\text{Me}_4\text{N}[\text{Fe}(4)(\text{NCS})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (7)と $\text{Et}_4\text{N}[\text{Fe}(4)(\text{NCS})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (8)を得た。

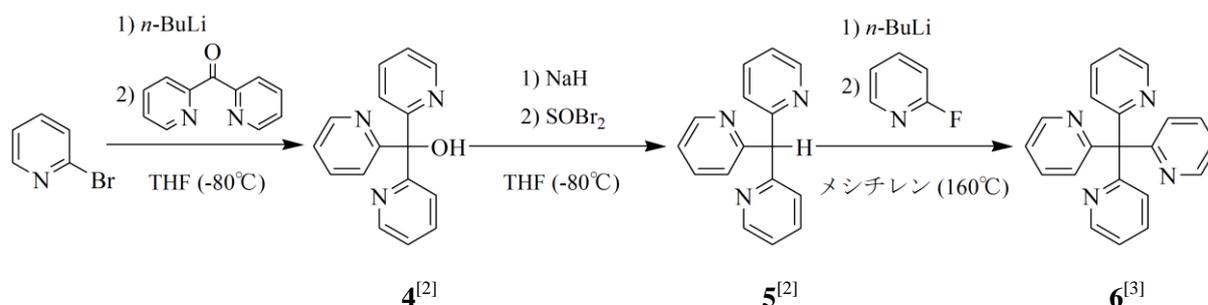


図 2. 配位子合成

## 【結果及び考察】

7の磁化率測定の結果(図3)、約22 Kの熱ヒステリシスを有するSCO挙動が観測された。この

熱ヒステリシスは DSC 測定(図 4)からも支持された。また、5 K において光照射を行うことにより約 32% の LIESST が観測された。以上から 7 固体において、 $\pi$ - $\pi$  スタックや分子間水素結合などの相互作用による高い協同性が働いていると考えられる。

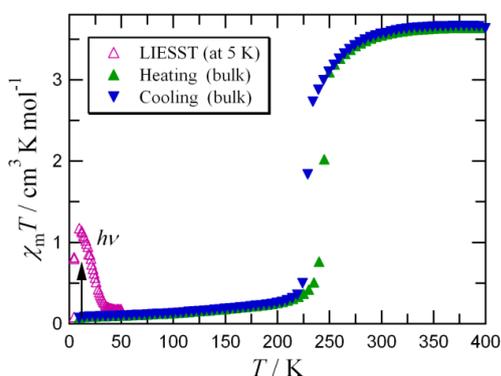


図 3. 7 の熱転移と LIESST

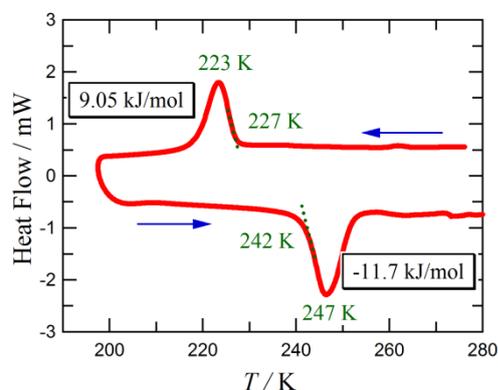


図 4. 7 の DSC 測定

**8** は単結晶 X 線構造解析より図 5 のように  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{N}_6$  による六配位八面体構造と同定された。**8** はピリジン環により分子間で部分的な  $\pi$ - $\pi$  スタックを形成し、また  $\text{H}_2\text{O}$  分子を介した分子間水素結合が存在し、これにより **8** は 2 次元状の相互作用ネットワークを形成している。**8** の磁化率測定の結果(図 6)によれば 400 K の加熱前後で、熱転移挙動に変化が見られた。これは、元素分析により  $\text{H}_2\text{O}$  分子の脱離に伴うものであることがわかった。また、5 K で光照射を行うことで約 63% の LIESST 挙動を観測した。これは、2 次元構造により協同性が働きによると考えられる。

本講演では、対カチオンアナログ  $\text{A}[\text{Fe}(\mathbf{4})(\text{NCS})_3] \cdot (\text{solv.})_n$  の SCO 特性や対カチオンとして SCO ユニットを用いた多段階 SCO の可能性についても報告する。

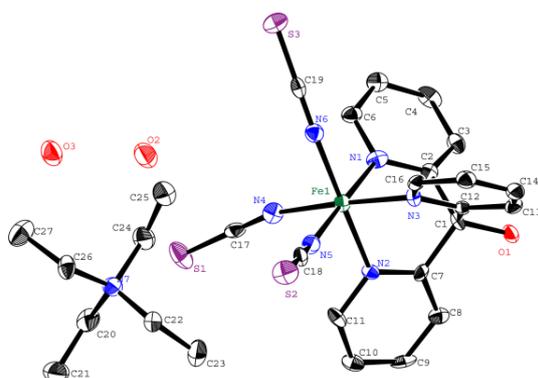


図 5. **8** の ORTEP 図,  
熱振動楕円 50%, 水素原子省略

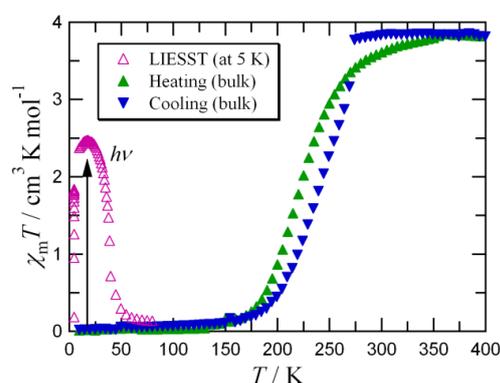


図 6. **8** の熱転移と LIESST

#### 【文献】

- [1] N. Hirose, Y. Oso, T. Ishida, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 716.
- [2] D. L. White, J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3119.
- [3] K. Matsumoto, M. Kannami, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2861.

### 3C13

芳香族の分子間力を利用したスピncrossオーバー鉄(II)錯体の開発研究  
(電通大院先進理工) ○餅田 直剛、石田 尚行

#### Development of spin-crossover iron(II) complexes by using the intermolecular interaction of aromatic compounds

(The University of Electro-Communications) ○Naotaka Mochida, Takayuki Ishida

##### 【序論】

スピncrossオーバー(SCO)錯体は熱、光、圧力などの外的要因により、低スピン状態と高スピン状態の2つの基底状態を可逆的に転移させることが可能な物質群であり、これらは記憶材料やスイッチングセンサーなどへの応用が期待されている。分子間での水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用といった比較的弱い相互作用が働くことで多段階の転移をもつものや熱ヒステリシスを示すものも知られている<sup>[1,2]</sup>。我々はかつて4-R-N-(di-2-pyridylmethylene)aniline ( $L_{Py}$ ; Rは長鎖アルキル、構造式は図1参照)を配位子に用いた錯体において室温を跨ぐ90 K級のヒステリシス幅を実現した<sup>[3]</sup>。しかしこのSCO挙動は不可逆な構造相転移を含んでいた。今回はRとして分岐 alkyl を用いることにより、ヒステリシスを可逆的にするなど、新SCO材料の開発の可能性を調査した。また、置換基の立体効果がSCO挙動に与える影響についても併せて調査を行った。

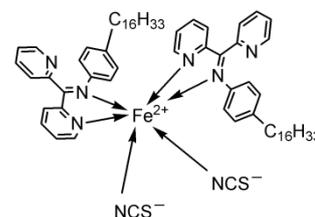


図1  $[Fe^{II}(L_{Py}C16)_2(NCS)_2]$

##### 【実験】

配位子および錯体は図2のように合成した。得られた錯体について磁化率測定を行い、その性能について評価を行った。以下、R = isopropyl をもつ配位子  $L_H$ ,  $L_{Me}$ ,  $L_{Ph}$ ,  $L_{Py}$  を用いて合成された錯体 $[Fe^{II}(L_XPr)_2(NCS)_2]$ を順に **1**, **2**, **3**, **4** とする。

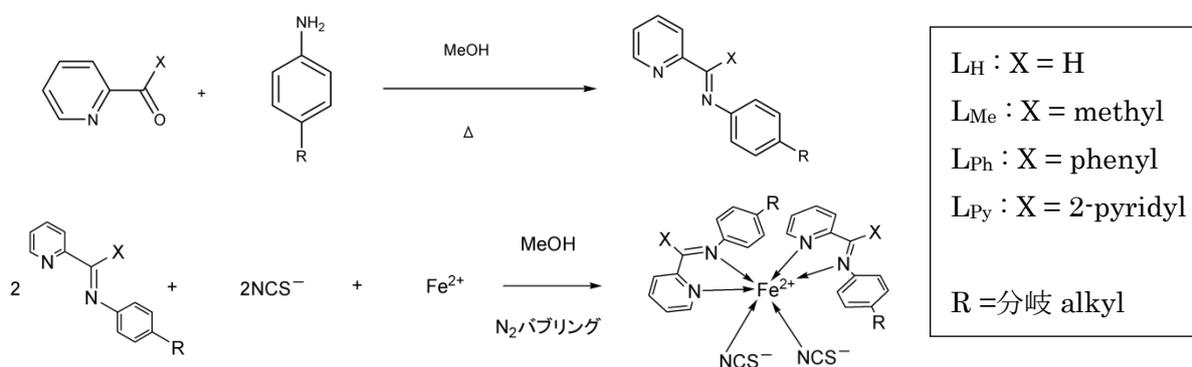


図2 合成経路

##### 【結果と考察】

錯体 **1** について温度 10~300 K, 外部磁場 5000 Oe で磁化率測定を行ったところ、昇温時の転移温度が 171 K, 降温時の転移温度が 156 K となった(図3)。温度を 400 K まで上げて測定しても同様の結果が得られた。また、錯体 **1** について室温での結晶構造を測定したところ結晶には溶媒が

含まれていないことがわかった(図4)。したがって、可逆的なヒステリシス幅 15 K の SCO を実現したと結論できる。結晶構造解析によれば錯体 2 分子間のうち 2 箇所芳香環どうしが 3.785 Å, 3.712 Å と近接していることが確認された。この $\pi$ - $\pi$ 相互作用が錯体 1 において可逆的な熱ヒステリシスをもたらした主たる要因ではないかと推察される。他に有効な接触は見出されない。さらに、この相互作用は二量体を形成するように働くが、二量体の外には有効な接触は見出されなかった。

可逆的な熱ヒステリシスをもつ SCO 錯体 1 が得られたが、実用化可能な材料への課題としてヒステリシス幅の拡大や転移温度の上昇が挙げられる。転移温度の上昇には配位子場を強める必要がある。LH と比べて LMe は imine 窒素の電子密度が高まるため配位子場を強めることができる。錯体 2 においては転移温度の上昇が確認された(図5左  $T_{1/2} = 257$  K)。LPh, LPy では imine 窒素の電子密度は低下するが、嵩高い置換基 X により化学内部圧の上昇が見込まれる。そのため、錯体 3 では転移温度の上昇が見られたと考えられる(図5中  $T_{1/2} = 316$  K)。錯体 4 では全温度領域で低スピンとなったが転移温度は 400 K より高いと考えられる(図5右)。錯体 1 において観察された可逆的な熱ヒステリシスは錯体 2~4 のいずれについても観察はされなかった。

NCS<sup>-</sup>に替えて NCSe<sup>-</sup>を用いることは今後の検討課題である。

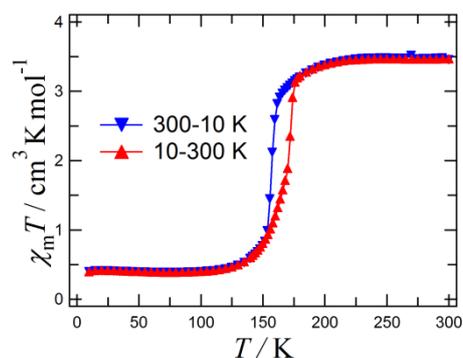


図3 錯体 1 の磁化率の温度変化

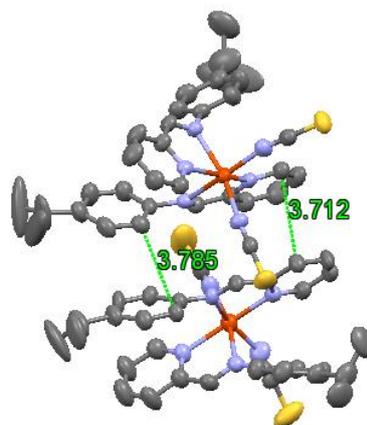


図4 錯体 1 の室温での結晶構造  
熱振動楕円体は 30%で描画  
水素原子は省略

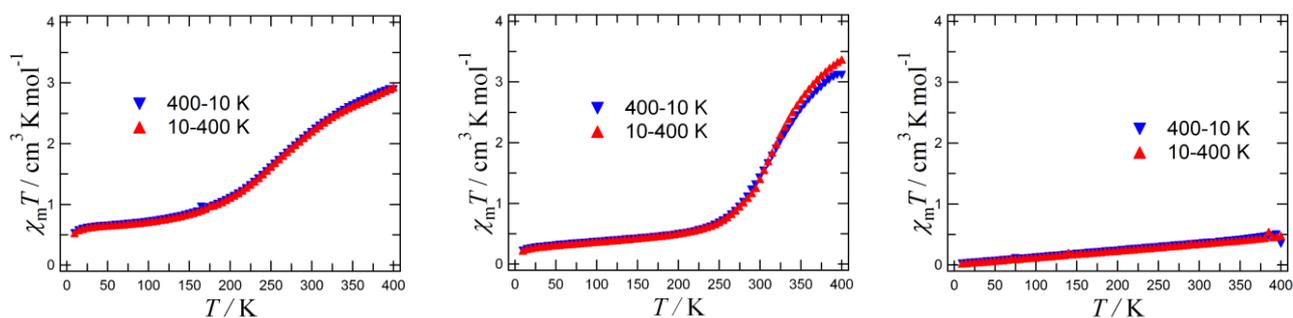


図5 錯体 2~4 の磁化率の温度変化  
(左 2 : LX = LMe, 中 3 : LPh, 右 4 : LPy)

#### 【文献】

- [1] S. M. Neville et al., *Chem. Eur. J.* **2008**, *32*, 10123.
- [2] J.F. Letard et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861.
- [3] Y. Oso et al., *Chem. Lett.* **2008**, *37*, 760.

## カチオン-アニオン間相互作用を導入したスピנקロスオーバー

## 複合機能性錯体の構造と物性

(神戸大院理<sup>1</sup>、神戸大研究基盤セ<sup>2</sup>、神戸大分子フォト<sup>3</sup>、東大物性研<sup>4</sup>、慶大理工<sup>5</sup>)○袋井克平<sup>1</sup>、高橋一志<sup>1</sup>、櫻井敬博<sup>2</sup>、太田仁<sup>3</sup>、森初果<sup>4</sup>、山本崇史<sup>5</sup>、栄長泰明<sup>5</sup>

## Structures and physical properties of spin crossover multifunctional complexes introducing intermolecular interactions between cation and anion.

(Kobe Univ.<sup>1</sup>, CSREA<sup>2</sup>, MPRC<sup>3</sup>, ISSP<sup>4</sup>, Keio Univ.<sup>5</sup>)○Kappei Fukuroi<sup>1</sup>, Kazuyuki Takahashi<sup>1</sup>, Takahiro Sakurai<sup>2</sup>, Hitoshi Ohta<sup>3</sup>, Hatsumi Mori<sup>4</sup>, Takashi Yamamoto<sup>5</sup>, Yasuaki Einaga<sup>5</sup>

【序論】スピנקロスオーバー(SCO)は、温度、圧力、光などの外場による高スピンと低スピンの間でのスピン平衡現象である。スイッチングユニットとして固体物性を制御するためには、分子間相互作用に基づく協同的なスピン転移の実現が重要である。これまで当研究室では、SCO

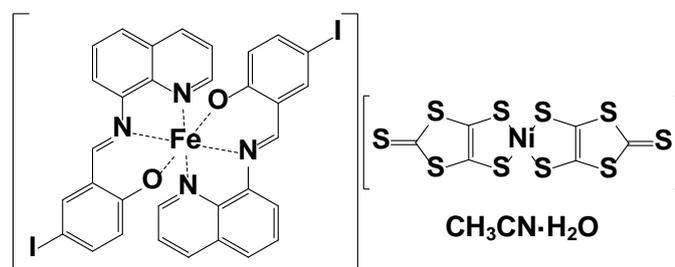


Fig. 1. 錯体 1 の分子構造

を示すカチオン間に $\pi$ - $\pi$ 相互作用を導入することでSCOにより間接的に伝導性を制御したSCO伝導体の開発を報告してきた[1]。本研究では、カチオン-アニオン間相互作用としてハロゲン結合を導入することで、直接機能性アニオンの性質をスイッチングすることを目的として、ヨード置換した鉄(III)錯カチオン $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2]^+$ と  $S = 1/2$  を有する磁性アニオン $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ からなる錯体 1 を合成した (Fig. 1)。その結果、錯体 1 はハロゲン結合を有し、さらに SCO とスピンパイエルス(SP)様転移との協同的なスピン転移を示すことが分かったので報告する。

【実験】文献 [2] を参考に合成した  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2](\text{NO}_3)$  と  $(\text{TBA})[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  (TBA = tetrabutylammonium) のアセトニトリル溶液を混合し、複分解反応で錯体 1 を合成した。Bruker APEXII Ultra を用いて単結晶 X 線構造解析を行い、磁化測定は Quantum Design MPMS-XL を用い、0.5 T で、2 - 300 K の温度範囲で測定した。

【結果と考察】原料錯体の複分解反応により黒色のプレート状結晶として錯体 1 を合成した。273 K において単結晶 X 線構造解析を行った結果、錯体 1 は単斜晶系  $P2_1/c$  に属し、単位

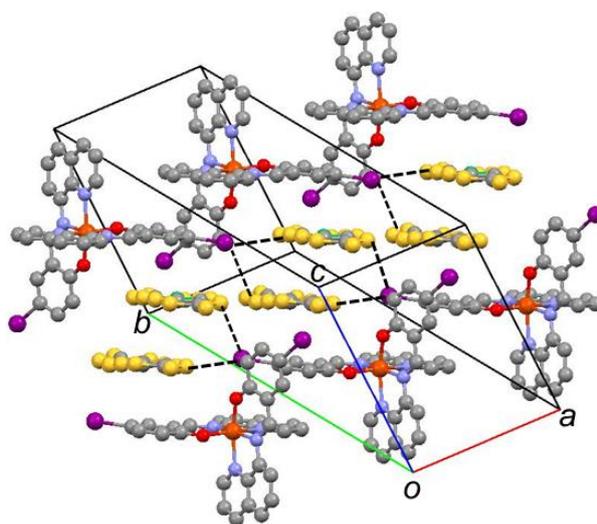


Fig. 2. 1 の結晶構造(273 K)

格子あたり、カチオン、アニオン、溶媒分子のアセトニトリル、水がそれぞれ一分子ずつ結晶学的に独立に存在する。従って、錯体 **1** の組成は  $[\text{Fe}(\text{Iqsal})_2][\text{Ni}(\text{dmit})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  であることが明らかとなった。鉄錯カチオンは、鉄周りの配位結合長が、Fe–O: 1.905(5)–1.907(5) Å, Fe–N: 2.134(5)–2.113(5) Å であり、無置換錯体[3]と比較を行うと、鉄(III)錯イオンは高スピン状態であることが示唆された。鉄錯カチオンのフェニル環と隣接する鉄錯カチオンのキノリン環との面間隔は 3.477 Å であり、鉄錯カチオンは  $\pi$ - $\pi$ 相互作用を介して、*a* 軸に沿って、一次元的に配列していた。Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオンは face-to-face dimer を形成し、*a* 軸に沿って配列している。しかし、二量体の面間隔は 3.709 Å と離れており、さらに、隣接する Ni(dmit)<sub>2</sub> アニオン間の S–S 間の最短距離は 3.866 Å であるため、アニオン–アニオン間の相互作用は小さいことが示唆された。カチオンのヨウ素原子とアニオンの硫黄原子間の距離が 3.690, 3.768 Å ( $d_{\text{vdw}}(\text{I}-\text{S}) = 3.78 \text{ \AA}$ ) であることから、カチオン–アニオン間にハロゲン結合を有することが分かった。

磁化率の温度依存性を測定したところ (Fig. 3), 300 K での  $\chi_M T$  の値は、4.43 emu mol<sup>-1</sup> K であり、構造解析の結果と同様、鉄錯カチオンは高スピン状態であると考えられる。降温と昇温を行うと、150 K 付近で SCO に由来すると考えられる温度ヒステリシスを伴った磁化率の減少が観測された。

150 K での SCO に伴う構造変化を調べるために、125 K での単結晶 X 線構造解析を行った。鉄周りの配位結合長が、Fe–O: 1.868(7)–1.872(7) Å, Fe–N: 1.981(8)–2.011(8) Å へ変化し、無置換錯体[4]との比較から、鉄(III)イオンは低スピン状態であることが示唆された。また、SCO による転移前後で Ni(dmit)<sub>2</sub> の二量体の重なり方が Fig. 4 に示すように変化している。拡張ヒュッケル法により Ni(dmit)<sub>2</sub> 間のトランスファー積分の計算をしたところ、SCO による転移後において、トランスファー積分  $t$  の値が増加していた (173 K:  $t = 2.36 \times 10^{-2} \text{ eV}$ , 125 K:  $t = 15.97 \times 10^{-2} \text{ eV}$ )。文献[5]のトランスファー積分との比較から、スピンパリエル的な転移が起きていることが示唆された。このように、150 K 付近で SCO とスピンパリエル的なスピン–重項形成が、カチオン–アニオン間のハロゲン結合を介し、協同的に起こったものと考えられる。

錯体 **1** の光応答性と部分酸化塩の構造と物性についても報告を行う予定である。

[1] K. Takahashi et al., *Inorg. Chem.*, **45**, 5739 (2006) and *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6688 (2008).

[2] B. Djukic et al., *Inorg. Chem.*, **48**, 6109 (2009).

[3] K. Takahashi et al., *Chem. Lett.*, **34**, 1240 (2005).

[4] K. Takahashi et al., *Polyhedron.*, **28**, 1776 (2009).

[5] T. Akutagawa et al., *Coord Chem Rev.*, **226**, 3 (2002).

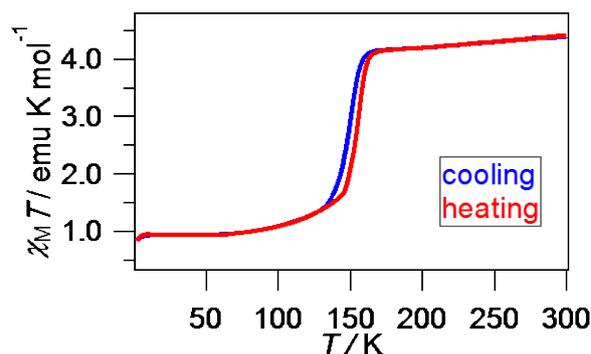


Fig. 3. **1** の  $\chi_M T$  の温度依存性

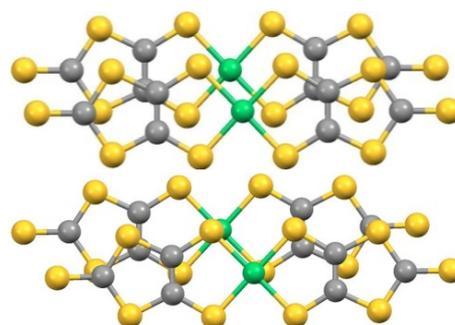


Fig. 4. Ni(dmit)<sub>2</sub> の構造変化  
上、173 K、下、125 K

## 固体電気化学を基盤とした分子クラスターの機能開拓

(名大院理) ○吉川浩史

Functional properties of molecular clusters based on solid-state electrochemistry  
(Nagoya Univ.) ○Hirofumi Yoshikawa

【序】近年、環境問題やエネルギー問題などから、高性能なエネルギーデバイスの開発が必要不可欠となっている。とりわけ固体電気化学反応は、電子(ホール)およびイオンが主役を演じるデバイスの根幹を成す動作原理であり、蓄電池をはじめとする電池全般(太陽電池、燃料電池など)はもちろんのこと、有機ELやFETデバイス、さらにはガスセンサーなどにも応用されている。一方で、本研究で用いる分子クラスター(複数の金属イオンと有機配位子からなる多核金属錯体分子)は、従来、その触媒としての利用や、極低温で1分子が磁石のように振る舞う単分子磁石的挙動がよく知られてきた物質群である。ここ数年、我々は、このような分子クラスターが分子内の複数の金属イオンに由来した多電子の可逆な酸化還元反応を溶液内で示すことに着目し、分子クラスターの固体電気化学反応を基盤とした新しい機能の開拓に取り組んできた。本講演では、その代表的な機能である、分子クラスターを正極活物質とする二次電池(分子クラスター電池)の開発(図1)について述べるとともに、その場観測法を利用した分子クラスターの蓄電機能の解明およびナノ複合化を利用した高性能化の事例を紹介する。また、これらの知見をもとに、ごく最近展開している固体電気化学が拓く新奇磁気特性についても触れる。

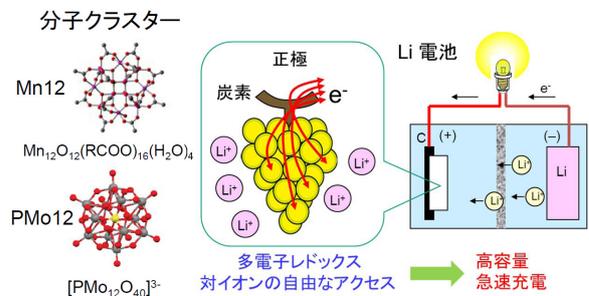


図1、分子クラスター電池の模式図

【分子クラスター電池の開発】図1に示すように、分子クラスター電池では、分子クラスターの多電子の酸化還元反応に由来した高い蓄電容量だけでなく、分子の速い酸化還元や対イオンの正極活物質への自由なアクセスに基づいた高速充電も期待される。我々は、Mn12 クラスター( $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$ , 図1左)やポリオキシメタレート( $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , PMo12, 図1左)などの様々な分子クラスターを正極活物質としたリチウム電池を作製し、定電流充放電試験を行ってきた<sup>[1],[2]</sup>。その結果、図2のように、PMo12電池の場合、1サイクル目の放電容量は、従来のリチウムイオン電池(約148 Ah/kg)よりも高い約260 Ah/kgを示し、10サイクル目においても約200 Ah/kgと1サイクル目の8割程度の容量を保持していた。このように、分子クラスターが二次電池の正極活物質として機能すること(分子クラスターの蓄電機能)を明らかにした。

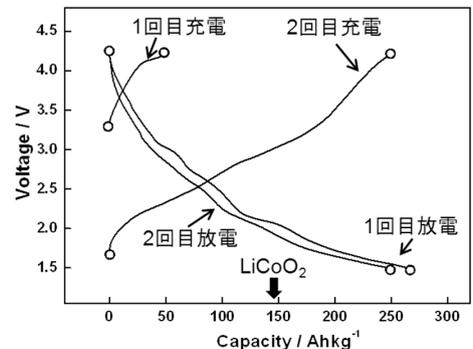


図2、PMo12電池の充放電曲線

【その場観測法を利用した蓄電機能の解明】このような分子クラスター電池の高容量の要因を検討するため、電池充放電中の正極材料について *in operando* X線吸収微細構造(XAFS)分析を行うシステムを独自に立ち上げ、これを用いて電池反応(固体電気化学反応)における分子クラスターの挙動解明を試みた。図3は、PMo12電池の *in operando* Mo K-edge X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルの結果であり、これより放電に伴い吸収端エネルギーが低エネルギー側にシフトすることが分かった。この吸収端エネルギーよりMo価数を算出したところ、放電過程においてPMo12

分子が 24 電子の還元を経ることを明らかにした<sup>[2]</sup>。Mn12 電池の場合にも同様の分析を行ったところ、放電過程で Mn12 クラスターの約 8 電子還元が起きており<sup>[3]</sup>、放電過程における分子クラスターの超還元が大きな電池容量の主因であることを初めて示した。通常、溶液中では分子クラスターは数電子程度の酸化還元しか示さないことを考えると、この電子スポンジ機能は分子クラスターの固体電気化学（電池反応）における特異な挙動と言え、分子クラスターが高容量を有する次世代電池の電極材料として有望であることを分子科学的に証明した。なお、Mn12 クラスター電池の場合には、この超還元だけではなく、電気二重層キャパシタンス(EDLC)が共存することでより大きな容量が得られることを固体 <sup>7</sup>Li NMR 測定などを用いて明らかにしている<sup>[4]</sup>。このように、その場計測システムの開発を軸に、分子クラスターの固体電気化学反応における新しい現象および概念を提示した。

**【ナノカーボンとの複合化による蓄電機能の高性能化】**ここまで述べてきた電池の正極は、単なる分子クラスターと導電性付与剤である炭素材料の混合物であったが（図 4(a)）、より高い蓄電機能の獲得を目的に、分子クラスターと単層カーボンナノチューブ（SWNT）やグラフェンなどのナノカーボンからなるナノ複合体の作製を試みた。このようなナノ複合体では、活物質である分子クラスターからのスムーズな電子移動やリチウムイオンの素早い拡散とともに、ナノカーボンの EDLC 効果が期待され、さらなる高容量と急速充電が期待される。図 4(b)は、湿式法により作製した SWNT-PMo12 複合体の TEM 像であり、PMo12 の分子サイズに近い直径 1.4nm の黒い粒子が SWNT 上に見られることから、分子レベルで PMo12 と SWNT が複合化したナノ複合体を得ることができたといえる。この複合体を正極とした電池の充放電特性を測定したところ、ナノ複合化により容量および充電速度が大きく改善されることが分かった<sup>[5],[6]</sup>。なお、複合比率を変えることやナノカーボンをグラフェンにすることで、さらに良い電池特性を得ることができており、ナノ複合化が分子クラスター電池の高性能化に有効であることを初めて見出した

**【固体電気化学を用いた新奇磁気特性の開拓】**上述したように、固体電気化学を利用することで、通常の化学合成では得ることのできない酸化還元状態を持つ化学種を得ることが可能であり、それらの新奇物性が期待される。そこで我々は、固体電気化学反応を行いながら、磁気測定を可能にするその場観測システムを開発し、固体電気化学反応により、磁性体の一種であるプルシアンブルー類似体  $\text{Cr}_{2.24}[\text{Cr}(\text{CN})_6]$  の強磁性転移温度を 150~230 K の幅広い領域で連続的に変化させることに成功した<sup>[7]</sup>。この変化はその場観測により初めて明らかになったものであり、現在、金属酸化物磁性体などを用いることで、電氣的刺激による室温での磁気スイッチングの実現を目指している。

**【まとめ】**本研究では、固体電気化学を分子クラスターに適用することで、高性能な二次電池の開発が可能であることを示すと同時に、様々な物理化学計測手法を用いて、固体電気化学反応特有の現象を見出した。さらに、固体電気化学により分子クラスターの磁性をコントロールするなど、固体電気化学と物性化学をつなぐ新しい研究領域の開拓を行った。

**【参考文献】**[1]H. Yoshikawa et al *Chem. Commun.* **2007**, 43, 3169. [2]H. Yoshikawa et al *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4918. [3]H. Yoshikawa et al *Chem.-Asian. J.* **2011**, 6, 1074. [4]H. Yoshikawa et al *Chem. Eur. J.*, DOI: 10.1002/chem.201300097. [5]H. Yoshikawa et al *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 3471. [6]H. Yoshikawa et al *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9863. [7]H. Yoshikawa et al *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 6238-6241

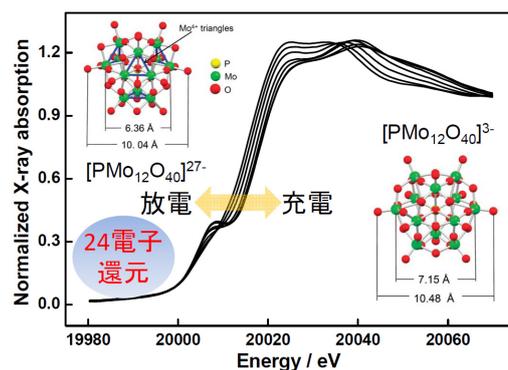


図 3、PMo12 電池の XANES スペクトル

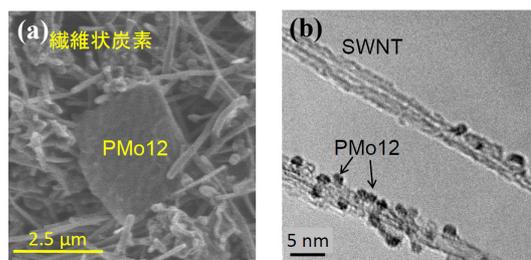


図 4、(a)通常の正極の SEM、  
(b)SWNT-PMo12 ナノ複合体の TEM

## 固体電気化学反応を利用したマグネタイトのシームレス磁気特性観測

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

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

## Seamless magnetic measurement for magnetite in solid-state electrochemistry

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

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

【序】固体電気化学反応は、金属イオンの電子状態およびスピン状態を自在に制御することが可能なため、磁性変化を誘起するのに有効な手段である。我々はこれまでにプルシアブルー類縁体に対して、固体電気化学反応を適用し、その場測定システムを利用することで、金属イオンの酸化還元に伴うキュリー温度や保磁力のシームレスな変化の観測に成功した<sup>[1]</sup>。

しかしながら、それらの変化は低温領域に限られたものであり、応用に向けては室温での磁性変化が期待される物質の研究が必要である。そこで本研究では、キュリー温度が 858 K であり、室温でフェリ磁性を示すマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) に固体電気化学反応を適用することで、酸化還元に伴うより高い温度での磁気特性変化の開拓を試みた。マグネタイトは A サイトに  $\text{Fe}^{\text{III}}$ 、B サイトに  $\text{Fe}^{\text{II}}$  と  $\text{Fe}^{\text{III}}$  が占める逆スピネル型構造を有し(図 1)、各サイトの鉄イオンの還元による磁性変化が期待される化合物である。ここでは、その場観測システムを利用した固体電気化学反応中のマグネタイトのシームレスな磁性変化の観測に成功したので報告する。

【実験】本研究では、市販の平均粒径 30 nm のマグネタイトナノ粒子を用いて固体電気化学反応中の磁性変化の観測を行った。磁気測定には図 2 に示したこれまで我々が開発してきた *in situ* 磁気測定システムを利用し、様々な電圧でのマグネタイトの磁化の温度依存性を測定した。また、構造変化、価数変化を追跡するため、放電途中のマグネタイト正極サンプルについて、*ex situ* 粉末 X 線回折、*ex situ* Fe K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)分析を行った。

【結果と考察】図 3 はマグネタイト正極の放電過程(2.9 V ~ 0 V)における磁化の温度依存性である。まず、2.9 V から 1.8 V に電圧を下げることで、全体的な磁化の増大が見られた。さらに 1.8 V から電圧を下げると、0.7 V までは磁化の減少が見られ、1.1 V と 0.7 V では 100 K 付近にピークが見られ

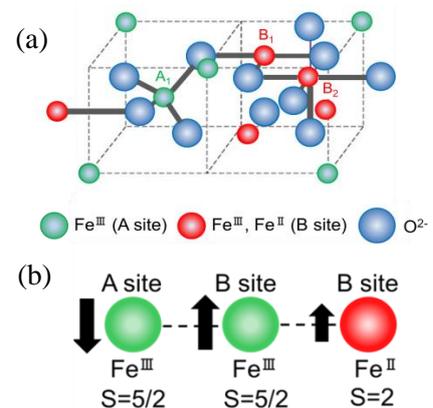


図 1. (a)マグネタイトの構造と (b)各サイトの Fe のスピン状態

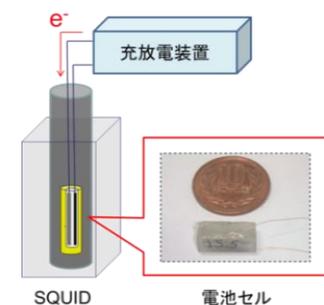


図 2. *in situ* 固体電気化学 - 磁気測定システム

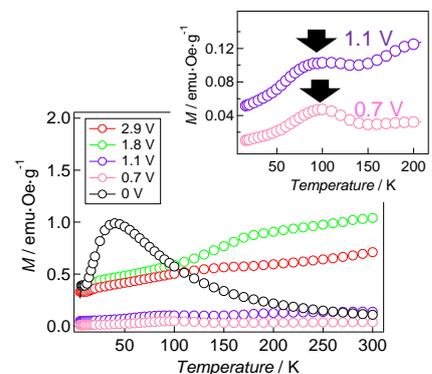


図 3. マグネタイトの各電圧における磁化の温度依存性

た(図3 Inset)。最終的に0 Vでは、低温領域に行くにつれて磁化が増加し、40 Kでピークが見られるという磁気挙動が観測された。

図4は、各電圧におけるマグネタイト正極サンプルの *ex situ* 粉末 X 線回折の結果である。1.8 Vの正極では、マグネタイトの逆スピネル型構造に由来する回折パターンが観測された。一方で、1.1 Vの正極は岩塩型構造に由来する回折パターンを有し、この電圧で逆スピネル型構造から岩塩型構造への構造変化が起きていることが分かった。最後に、0.5 Vおよび0 Vの正極では、体心立方構造の  $\alpha\text{-Fe}^0$  に由来する回折パターンが得られた。この *ex situ*

*situ* 粉末 X 線回折の結果から、各電圧で得られた物質の組成について考察すると、1.8 V以上の電圧では逆スピネル型の  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、1.1 Vでは価数がすべて  $\text{Fe}^{\text{II}}$  に近い岩塩型構造の  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、0 V付近では体心立方構造の  $\alpha\text{-Fe}^0$  が生成していることがわかった(図5)。なお、このような鉄の価数変化は、各電圧におけるマグネタイト正極サンプルの *ex situ* XANES 分析の結果からも支持されている。

以上より、図3の磁化の温度依存性の結果を考察すると、1.8 VではAサイトの  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}=5/2)$  が還元されて  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}=2)$  となり、 $\text{LiFe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$  に変化した結果、フェリ磁性相互作用によって、全体のスピンの数が増加し、磁化が増大したと考えられる(図5)。1.1 V, 0.7 Vでは、Bサイトの  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{S}=2)$  が  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{S}=5/2)$  へと還元され、 $\text{Li}_2\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{O}_4$  へと変化する過程において、そのフェリ磁性相互作用により、磁化が減少したと推測される。なお、1.1 V, 0.7 Vで観測された100 K付近のピークは、逆スピネル型構造から岩塩型構造への結晶構造変化により、鉄イオン間の相互作用が変化したため生じたものと思われる。一方で、0 Vではすべての  $\text{Fe}^{\text{II}}$  が還元されて  $\alpha\text{-Fe}^0$  が生成し、その磁化曲線は40 Kをブロック温度とする、 $\alpha\text{-Fe}^0$  ナノ粒子の超常磁性に特有の挙動が観測されたといえる。

なお、ここでは詳細は示さないが、固体電気化学反応における磁化変化の可逆性を調べるため、放電したサンプルを再充電し、磁気測定を行った。その結果、2.9 V~1.3 Vのサンプルでは、可逆性が見られたが、1.1 V~0 Vの電圧領域まで下げると、非可逆であった。これは上記で述べたように、1.1 V以下では組成が変わるためである。

**【まとめ】** 本研究では、固体電気化学反応によるマグネタイトの磁性変化を試みた。その結果、*in situ* 磁気測定システムを利用することで、マグネタイト(フェリ磁性)から価数変化を経て、 $\alpha\text{-Fe}^0$  ナノ粒子(超常磁性)が生成するまでの、シームレスな磁性変化の観測に成功した。当日の発表では、固体電気化学反応により誘起される、マグネタイトの室温での磁気スイッチングについても報告する予定である。

#### 【参考文献】

[1] T. Yamada, K. Morita, H. Yoshikawa, K. Awaga et al. *Angew, Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 6238

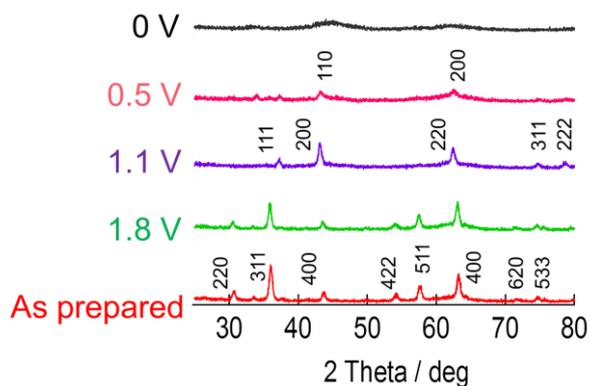


図4. 各電圧におけるマグネタイト正極の *ex situ* 粉末 X 線回折パターン

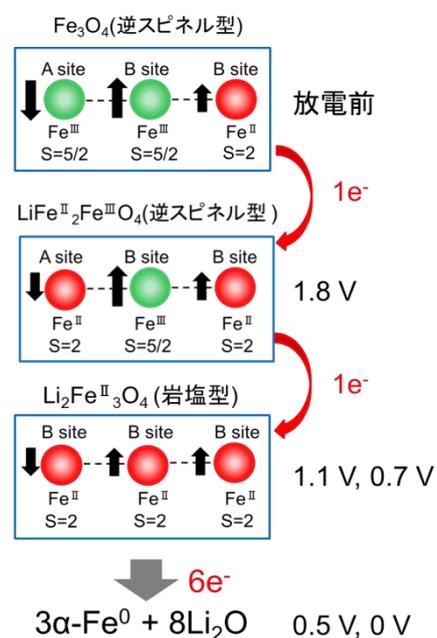


図5. 放電過程におけるマグネタイトの組成変化とスピン状態

## 界面電気二重層と酸化還元反応が共存する ナノカーボン/ポリオキソメタレートナノ複合体に関する研究

(名大院理<sup>1</sup>、名大物質国際研<sup>2</sup>、CREST<sup>3</sup>)

○久米啓太<sup>1</sup>、山田哲也<sup>2,3</sup>、吉川浩史<sup>1</sup>、阿波賀邦夫<sup>2,3</sup>

### Studies on nanocarbon/polyoxometalate nanohybrid materials possessing both interface electrical double layers and chemical redox reactions

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

○Keita Kume<sup>1</sup>, Tetsuya Yamada<sup>2,3</sup>, Hirofumi Yoshikawa<sup>1</sup>, Kunio Awaga<sup>2,3</sup>

#### 1. 序論

近年、環境問題やエネルギー問題などから、高機能なエネルギー材料の開発が求められている。なかでも、高性能な二次電池の開発は携帯型電子機器など様々な分野への需要から、重要な研究課題の1つとなっている。これまでに我々は、分子クラスターの1つであるポリオキソメタレート(POM,  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ )を正極活物質とする新しいリチウム二次電池『分子クラスター電池』を開発し、それがPOMの24電子酸化還元に基づいた高い容量を持つことを見出した。<sup>[1]</sup> また、POM分子と単層カーボンナノチューブ(SWNT)からなるSWNT/POMナノ複合体を正極活物質とすることで、容量の大幅な向上に成功し、これがナノ複合化により誘起されたSWNTの電気二重層キャパシタ(EDLC)によるものであることを明らかにした。<sup>[2]</sup> 電極表面における電解質イオンの物理吸着により生成するEDLCは、電極材料の表面構造や表面積に大きく依存するため、ナノ複合化に用いる炭素材料によって、電池特性をチューニングできる可能性があると思われる。本研究では、図1のような3次元的かつ高表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)を作製し、POMとのナノ複合化を行い、より高機能な二次電池正極材料の創出を試みた。この電池特性を検討するとともに、XAFS測定及び<sup>7</sup>Li固体NMR測定により、その電池反応機構の解明を行ったので報告する。

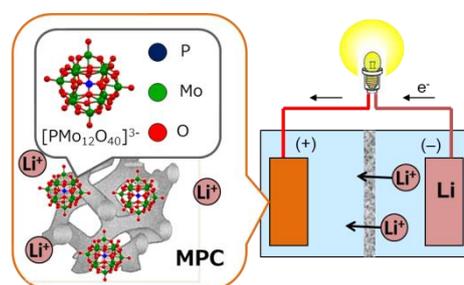


図1. MPC/POM ナノ複合体を用いた分子クラスター電池の模式図

これがナノ複合化により誘起されたSWNTの電気二重層キャパシタ(EDLC)によるものであることを明らかにした。<sup>[2]</sup> 電極表面における電解質イオンの物理吸着により生成するEDLCは、電極材料の表面構造や表面積に大きく依存するため、ナノ複合化に用いる炭素材料によって、電池特性をチューニングできる可能性があると思われる。本研究では、図1のような3次元的かつ高表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)を作製し、POMとのナノ複合化を行い、より高機能な二次電池正極材料の創出を試みた。この電池特性を検討するとともに、XAFS測定及び<sup>7</sup>Li固体NMR測定により、その電池反応機構の解明を行ったので報告する。

#### 2. 実験

図2にMPCとMPC/POMナノ複合体の作製スキームを示す。最初に、MPCの鋳型となるゼオライトをスクロースの硫酸水溶液に浸透させ100°Cで6時間、続けて160°Cで6時間焼成した。ゼオライト内部への炭素充填を完全とするため、再度同じ操作を行った後、窒素下900°Cで6時間加熱した。その後、HFとHClで処理する(etching)ことにより鋳型であるゼオライトを取り除き、MPCを得た。次に、超音波処理によりMPCをトルエンに分散させ、そこへPOMのアセトニトリル溶液をゆっくりと滴下した。得られた分散液をろ過後、真空下70°Cで乾燥させることによりナノ複合体を得た。

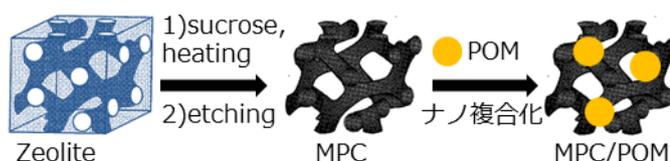


図2. MPC/POM ナノ複合体の作製スキーム

ナノ複合体を導電助剤及び結着剤と混合し、POMの重量が10 wt%となるように正極を作製した。負極に金属リチウムを用いてコインセル電池を作製し、電圧範囲4.2-1.5 V、電流値1 mAで定電流充放電測定を行った。また、特別な電池セルを用いて充放電中のin operando XAFS測定及び<sup>7</sup>Li固体NMR測定を行った。なお、Mo K-edge XAFS分析は、BL-NW10A(KEK PF)にお

いて、Quick XAFS 法を用いて行った。

### 3. 結果と考察

図 3 に各電池 (POM, SWNT/POM ナノ複合体, MPC/POM ナノ複合体) の 1 サイクル目の放電曲線 (4.2-1.5 V)を示す。MPC とのナノ複合化により、放電容量の向上が見られ、その効果は SWNT より大きいことが明らかとなった。

このナノ複合化による高容量化の要因を検討するため、*in operando* XAFS 測定を行ったところ、放電過程の XANES 領域のスペクトルにおいて、吸収端エネルギーの低エネルギー側へのシフトが観測された。図 4 は、この過程の吸収端エネルギーより求めた電池 (POM, MPC/POM ナノ複合体) 正極中 POM の Mo の平均価数変化を電池電圧に対してプロットしたものである。これより、MPC/POM ナノ複合体電池では、POM 電池よりも低い電圧である 1.1 V まで下げることによって、Mo が 6 価から 4 価まで還元されることが明らかとなった。これは、放電中、全電圧において MPC に電子が蓄積されて EDL を形成したためであり、この蓄積された電子によって、POM の還元する電池電圧が下降したと考えられる。この還元より見積もられるナノ複合体電池の容量は、図 5 の赤線で示したように  $250 \text{ Ahkg}^{-1}$  (4.2-1.1 V) であり、青線で示した実際の容量 ( $890 \text{ Ahkg}^{-1}$ ) よりも小さい。このことは、POM の還元以外に起因する容量が存在することを示し、MPC が有する EDLC の寄与が考えられる。しかしながら、POM の還元以外の容量 ( $320 \text{ Ahkg}^{-1}$ ) は MPC そのものの EDLC ( $80 \text{ Ahkg}^{-1}$ ) よりも大きな容量であり、ナノ複合化により MPC の EDLC が大きく誘起された可能性が考えられる。

この EDLC の検討を行うため、ナノ複合体及び MPC のみをそれぞれ正極活物質とした電池の *in operando*  $^7\text{Li}$  固体 NMR 測定を行ったところ、0 ppm 付近のピークが充放電により可逆な変化を示すことがわかった。このピークは電池反応に関与するリチウムイオン由来であり、<sup>[3]</sup> ピーク強度は放電で増加し、充電で減少した。この変化は、MPC のみよりナノ複合体の方が大きかった。また、ナノ複合体のピークがよりブロードであった。このことは、放電過程においてナノ複合体ではより多くのリチウムイオンが MPC 上に吸着したためと考えられ、その結果、MPC そのものより大きな EDLC が見られたと思われる。

### 4. まとめ

本研究では、新たに MPC を作製し、POM とのナノ複合化を行った。複合体電池では、POM の酸化還元とナノ複合化により増大した MPC の EDLC が共存することで、高容量化が実現していることが、XAFS 及び NMR 測定により明らかとなった。このようなナノ複合化による高容量化及びその機構解明は、高性能な次世代二次電池の開発に重要な知見を与えるものと思われる。

### 5. 参考文献

- [1] H. Yoshikawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 4918–4924
- [2] H. Yoshikawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 3471–3474
- [3] 山田哲也、吉川浩史、阿波賀邦夫ほか、日本化学会第 93 春季年会(2013)、3G7-45

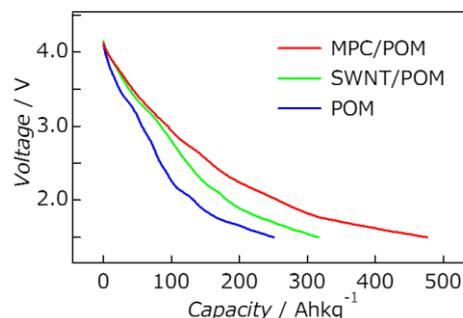


図 3. 各電池の放電曲線

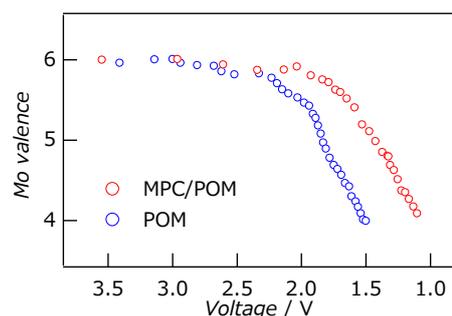


図 4. 電圧に対する価数変化

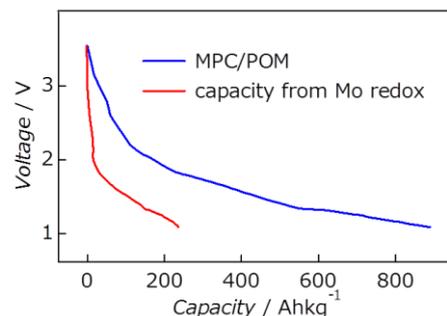


図 5. MPC/POM ナノ複合体電池における実際の電池容量 (青) と POM 還元により見積もられる電池容量 (赤) 曲線

## コアシェル型プルシアンブルー類似体における

## イオン挿入電極反応の解析

(産総研<sup>\*</sup>、フロリダ大学<sup>\*\*</sup>) ○大久保将史<sup>\*</sup>、朝倉大輔<sup>\*</sup>、水野善文<sup>\*</sup>、Carissa H. Li<sup>\*\*</sup>、  
Daniel R. Talham<sup>\*\*</sup>

Core@shell hexacyanoferrate nanoparticles as Li-ion cathode materials

(AIST<sup>\*</sup>, Univ. Florida) ○Masashi Okubo, Daisuke Asakura, Yoshifumi Mizuno, Carissa H. Li,  
Daniel R. Talham

## 【序】

近年、電子とイオンの混合伝導性を有するシアノ架橋配位高分子が、2次電池用電極材料として注目されている。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 ( $A_jM_k[M'(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ ;  $MM'$ -PBA) をホスト材料とし、リチウムやナトリ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[1-4]。一般に、PBAは低コスト・高出力を達成することが可能である一方で、高エネルギー密度化・高耐久性付与の両立が課題であった。そこで、本研究では、2電子反応に起因する高エネルギー密度特性を有するCuFe-PBAをコア材料とし、高耐久性を有するNiFe-PBAをシェル材料とするコアシェル構造電極材料CuFe-PBA@NiFe-PBAを構築することで、電極特性の大幅な完全が可能であることを報告する[5]。

## 【実験】

コア粒子CuFe-PBAは、水溶液中での沈殿反応により得た。コアシェル粒子CuFe-PBA@NiFe-PBAは、CuFe-PBAコア粒子をNi<sup>2+</sup>含有の水溶液中に分散し、K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>水溶液を滴下することで得た。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、TEM、EDX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LiClO<sub>4</sub>/EC-DEC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。硬X線吸収分光(XANES)は、PF BL-7Cにおいて透過法により行った。

## 【結果と考察】

TEM観察、及び、EDX分析により、130 nm程度の平均粒径を有するCuFe-PBA粒子に、70 nm程度の平均厚さのNiFe-PBAが被覆されたコアシェル構造CuFe-PBA@NiFe-PBAが得られていることが分かった。粉末X線回折パターンより決

定された格子定数から、固体内拡散による Cu の NiFe-PBA への固溶、及び、Ni の CuFe-PBA への固溶は生じていないことが確認された。

サイクリックボルタモグラム (CV) により得られたコアシェル粒子の電気化学特性を調べたところ、NiFe-PBA シェルの被覆による電気化学反応速度の大幅な可逆化・高速化が確認された。

定電流充放電測定を行った結果、CuFe-PBA について、 $\text{Fe}^{3+/2+}$  と  $\text{Cu}^{2+/+}$  の酸化還元に相当する大きな充放電容量が得られる一方で、相分離反応が過放電により進行し、充放電サイクルに伴う容量劣化が大きいことが分かった。NiFe-PBA シェル被覆を行ったコアシェル粒子においては、充放電サイクル繰り返しに伴う容量劣化が抑制されていることが分かった。

コアシェル粒子におけるサイクル特性改善の原因を調べるため、硬 X 線吸収分光、粉末 X 線回折実験を行った結果、コアシェル粒子において、Cu サイトの還元反応によって生じる相分離反応が抑制されていることが分かった。

当日は、シェル被覆が電極特性に与える影響について、詳細に議論する。

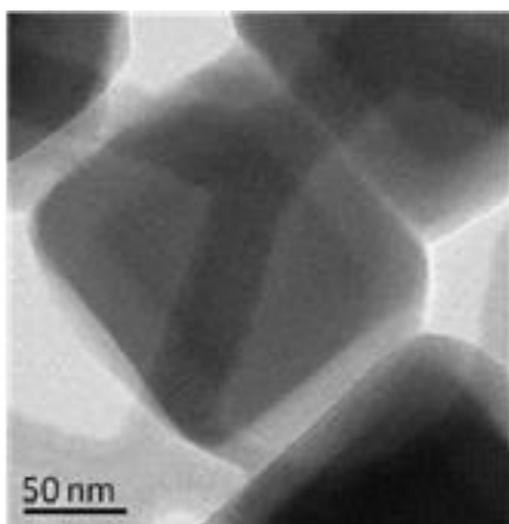


Fig. 1 TEM image for CuFe-PBA@NiFe-PBA.

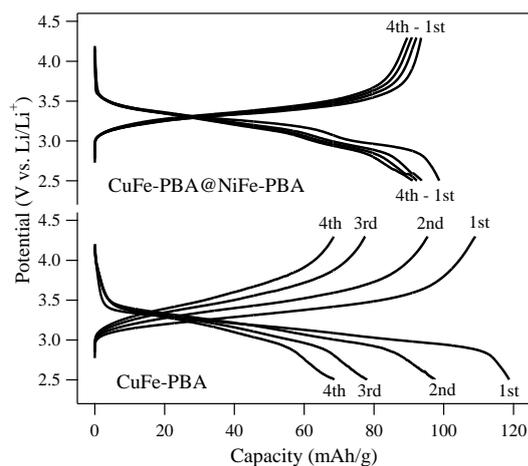


Fig. 2 Charge-discharge curves for CuFe-PBA and CuFe-PBA@NiFe-PBA.

#### 【参考文献】

- [1] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) **1**, 2063-2071., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269-6273., *Inorg. Chem.*, (2013) **52**, 3772-3779., *Dalton Trans.* (2013) DOI: 10.1039/c3dt51369f.
- [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., *Inorg. Chem.*, (2012) **51**, 10311-10316., *J. Phys. Chem. C*, (2013) **117**, 10877-10882.
- [4] Y. Nanba & M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2012) **116**, 24896-24901.
- [5] D. Asakura, C. H. Li, Y. Mizuno, M. Okubo, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.*, (2013) **135**, 2793-2799.

## 3C21

### シアノ架橋錯体へのナトリウムイオン挿入に伴う相分離反応の解析

(<sup>1</sup>産総研、<sup>2</sup>東大院工) ○梶山智司<sup>1</sup>・水野善文<sup>1</sup>・大久保将史<sup>1,2</sup>・朝倉大輔<sup>1</sup>・細野英司<sup>1</sup>・周豪慎<sup>1,2</sup>・西村真一<sup>2</sup>・山田淳夫<sup>2</sup>

Analysis of sodium ion insertion into cyanide-bridged coordination polymers exhibiting phase separation  
(<sup>1</sup>AIST, <sup>2</sup>The Univ. of Tokyo) ○ Satoshi KAJIYAMA<sup>1</sup>, Yoshifumi MIZUNO<sup>1</sup>, Masashi OKUBO<sup>1,2</sup>, Daisuke ASAKURA<sup>1</sup>, Eiji HOSONO<sup>1</sup>, Haoshen ZHOU<sup>1,2</sup>, Shin-ichi NISHIMURA<sup>2</sup>, Atsuo YAMADA<sup>2</sup>

#### 1. 緒言

近年、大型蓄電デバイスへの応用に向けて、リチウムイオン電池と比較して、高出力・低コスト化が可能で元素戦略に優れたナトリウムイオン電池の開発が期待される。ナトリウムイオン電池を開発するにあたって、インターカレーション材料における電極反応機構を解明することは、反応動力学に基づいた電極材料特性の改善指針を打ち出すうえで必要不可欠である。特に、2相共存反応を示す電極材料を用いた電極反応解析は、近年盛んに反応機構が研究されているリチウムイオン電池用電極材料である  $\text{LiFePO}_4$  の2相共存反応[1]に示されるように、多彩な材料系による電極材料開発を行うための基盤的知見である。本研究では、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を酸化還元対とするシアノ架橋配位高分子[2-4]における、極めて例外的な2相共存状態によるナトリウムイオン挿入脱離反応を報告する。

#### 2. 実験方法

シアノ架橋錯体  $\text{EuFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  は、水溶液における沈殿法で合成した。得られた粉末の構造解析は粉末 X 線回折(XRD)によって行い、リートベルト解析により結晶構造を決定した。組成は、元素分析と TG を用いて決定した。 $\text{EuFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  粉末をアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとそれぞれ重量比 75:20:5 で混合してペーストとしたものを集電体である金属メッシュに圧着して作用極とし、負極・参照極には金属ナトリウム、電解液には 1 M  $\text{NaClO}_4/\text{PC}$  を使用したビーカーセルにおいて電気化学測定を行った。

#### 3. 結果と考察

元素分析と熱重量測定から、合成したシアノ架橋錯体は  $\text{Eu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (以後、 $\text{EuFe-CCP}$  (CCP: Cyanide-bridged Coordination Polymer)) と決定された (Fig. 1)。サイクリックボルタメトリー測定から、 $\text{EuFe-CCP}$  は 3.34 V vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ において可逆な酸化還元電位を示し、プルシアンブルー類似体と同様に、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  (標準電極電位: 0.36 V vs. NHE) を活性種とするナトリウムイオン挿入脱離が可能であることが示唆された。 $\text{EuFe-CCP}$  のナトリウムイオン脱挿入時における開回路電圧 (OCV) 測定を galvanostatic intermittent titration technique (GITT)を用いて行ったところ、60 mAh/g の充放電容量が得られた。全電流量がナトリウムイオン挿入脱離反応に起因すると仮定した場合、 $\text{Na}_x\text{Eu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  に対して  $0 < x < 1$  の組成領域が可逆な充放電反応に利用可能であることが分かった (Fig. 2)。また、OCV は極めて平坦な電圧プラトーを示し、全率で2相共存電極反応が進行していることが示唆された。

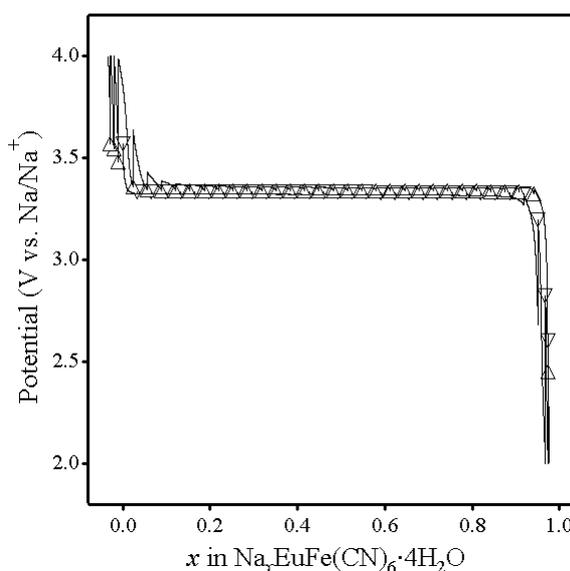


Figure 1 Open circuit voltages (triangles) for  $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$ . Solid lines are the voltage change during the GITT.

電気化学反応の始状態 (EuFe-CCP) と終状態 (NaEuFe-CCP)における結晶構造を粉末 XRD 測定を行うことによって、解析したところ、それぞれ Fig. 2a および Fig. 2b に示される構造であることが分かった。ナトリウム挿入に伴い、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の回転が誘起され、始状態の斜方晶構造が、三斜晶構造へと変化していることが分かった。また、*ex situ* XRD 測定 (Fig. 3) により相転移挙動の解析を行ったところ、放電に伴い、NaEuFe-CCP(B相)に帰属され

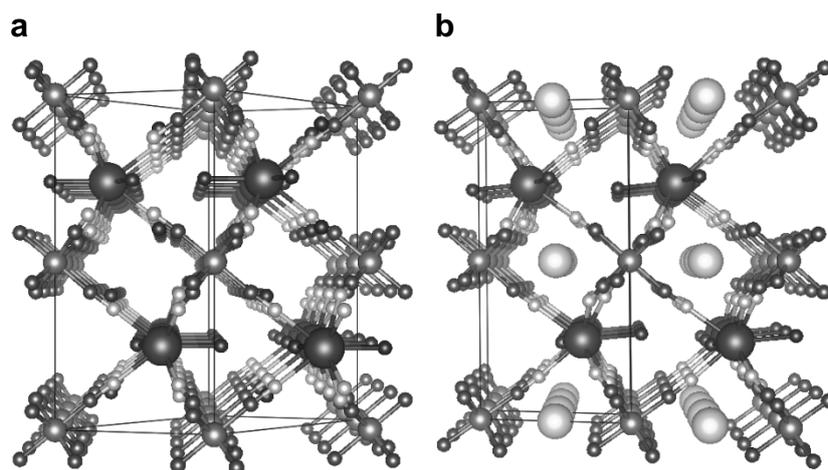


Figure 2 Crystal structures for EuFe-CCP (a) and NaEuFe-CCP (b). Solid lines indicate unit cell structures.

る回折ピークが出現した。放電過程の進行により、EuFe-CCP (A相) の回折ピーク強度が減衰する一方で、B相の回折ピーク強度は増大し、満放電状態ではA相の回折ピークは消失することが分かった(Fig. 3)。2相の回折ピーク強度比の変化は可逆的に観察されたことから、 $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$  は  $0 < x < 1$  の殆ど全率において、EuFe-CCP と NaEuFe-CCP の2相共存によりナトリウムイオン挿入反応が進行することが示された。

結晶構造解析の結果から、本研究で得られた二相共存反応における、それぞれ共存する二相の格子体積変化は1.4%程度であることが分かっている。この値は、他の二相共存反応を示す酸化物  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  (6.6%) [1b]、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  (6.0%) [5]、さらには、電極反応が固溶体状態で進行するプルシアンブルー類似体 [2] と比較して小さい。このようなことから、EuFe-CCP のナトリウム挿入における相分離は、これまで考えられてきたような体積変化による格子間のひずみが主な原因ではないと考えられる。当日は、こうした2相共存状態を示す原因について構造の観点から考察し、更に、相境界移動機構について、Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami モデルに基づく検討を行う。

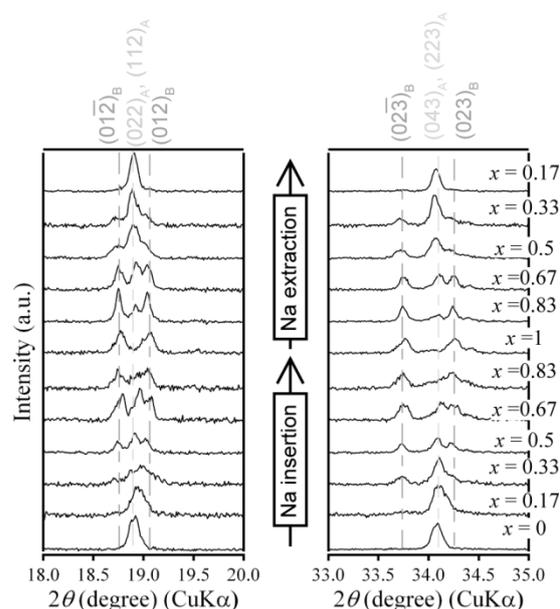


Figure 3 *Ex situ* XRD patterns for  $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$  after electrochemical Na-ion insertion.

## 参考文献

- [1] (a) A. Yamada, et al., *Nat. Mater.* **2006**, 5, 357. (b) G. Oyama, A. Yamada, et al., *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 7306.
- [2] (a) M. Okubo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6269. (b) D. Asakura, M. Okubo & D. R. Talham, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2793.
- [3] (a) C. D. Wessells, R. A. Huggins & Y. Cui, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 550. (b) M. Pasta, R. A. Huggins & Y. Cui, et al., *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1149.
- [4] (a) L. Wang & J. B. Goodenough, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1964. (b) Y. H. Lu & J. B. Goodenough, et al., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6544.
- [5] M. Okubo et al., *ACS Nano* **2010**, 4, 741.