

中性錯体集積体におけるリチウムイオン電池システム を用いた可逆的磁気制御

(東北大金研¹, 東北大院理², ルーヴァン・カトリック大³) ○谷口耕治¹, 鳴島佳佑²,
Julien L. Mahin³, 志藤奈波², 高坂亘¹, 宮坂等¹

Reversible magnetism control in neutral complex framework by Lithium-ion battery system

(IMR, Tohoku Univ.¹, Tohoku Univ.², Université catholique de Louvain³) ○Kouji Taniguchi¹, Keisuke
Narushima², Julien L. Mahin³, Nanami Shito², Wataru Kosaka¹, Hitoshi Miyasaka¹

【緒言】 電子ドナー (D) のカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核 (II, II) 錯体 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ と電子アクセプター (A) の 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) 誘導体からなる集積体では、両者間で一電子移動が起こった際に、TCNQ 誘導体上に発生するラジカルスピンを介して磁気秩序が発現する¹⁾。この特徴に着目すると、D-A 間の電子移動を伴わない中性錯体分子から成る集積体であっても、TCNQ 誘導体をラジカル化することが出来れば、磁気秩序の発現が期待される。実際、デカメチルフェロセンを挿入した層状 D_2A 型ルテニウム二核錯体集積体では、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の中性状態を保ったまま、デカメチルフェロセンと TCNQ 間の電子移動により $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]-\text{TCNQ}^{\cdot-}-[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ の状態が実現され、フェリ磁性秩序が発現する²⁾。本研究では、集積体内の分子間の電子移動ではなく、外部から TCNQ 誘導体の電子フィリング制御を行うことで、磁性の電氣的制御を目指した。

電子フィリング制御の手段としては、リチウムイオン電池システムに着目した。リチウムイオン電池では、電荷中性条件より、充放電時に Li イオンと電子を対にして電極物質を出入りさせることが可能な為、電子フィリング制御に利用することが出来る³⁾。特に、二次電池として繰り返し充放電が可能なリチウムイオン電池の特性を活かし、*in situ* 条件下における、常磁性相と磁気秩序相の可逆的スイッチングを試みた。

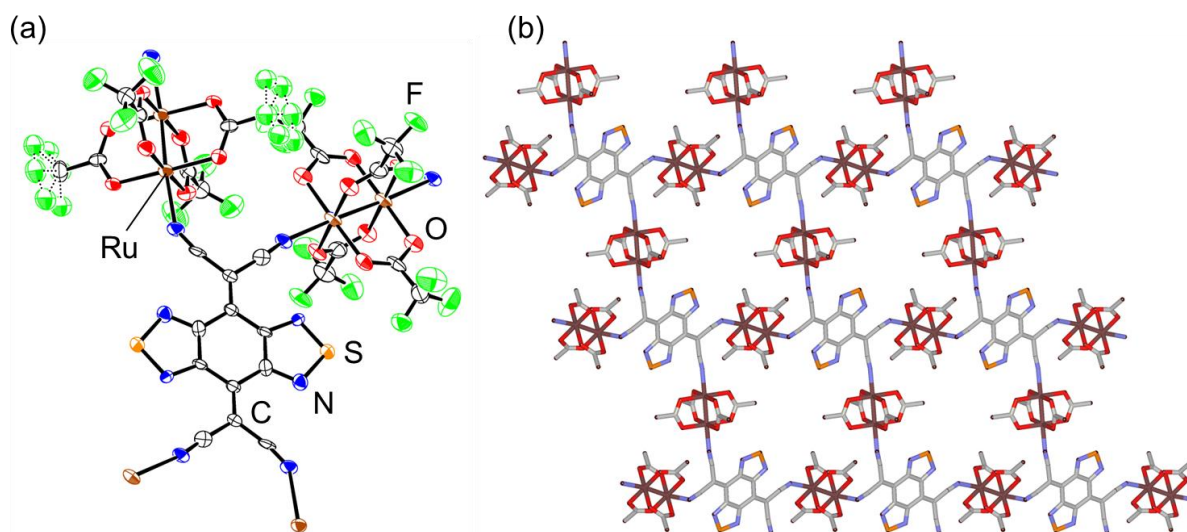


Fig.1 化合物 1 の結晶構造. (a) ORTEP 図 (b)パッキング図

【実験】 $[\text{Ru}^{\text{II}}]$ の HOMO 準位、TCNQ 誘導体の LUMO 準位のエネルギーに基づいた置換基制御により、新たに中性 D_2A 集積体 $[\{\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}_2(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot (p\text{-xylene})$ (**1**) ($\text{BTDA-TCNQ} = \text{bis}(1,2,5\text{-thiadiazolo})\text{-TCNQ}$) を合成した (Fig. 1)。単結晶 X 線結晶構造解析より求められた Ru-O 結合距離、および磁化率の常磁性挙動から、**1** において、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]\text{-TCNQ}^0\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ で表される中性の電荷状態の格子が形成されていることを確認した。**1** を正極としてリチウムイオン電池に組み込み、充放電に伴う磁化の変化を観測した。

【結果と考察】リチウムイオン電池の放電前後 (**1** への電子ドーピング前後) における、**1** の磁化曲線を Fig.2 に示す。放電前には常磁性挙動が見られたが、放電後に、80 K 付近から磁化の立ち上がりを伴う磁気秩序の発現が観測された。この際用いた試料に対し、赤外透過スペクトル測定を行ったところ、放電後に BTDA-TCNQ の CN ストレッチングモードの低波数側へのシフトが観測された。 TCNQ 誘導体では、還元に伴う同様の CN モードの低波数シフトが知られている^{3), 4)}。これらの結果は、放電に伴う電子ドーピングによる BTDA-TCNQ のラジカル化を介して、 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ ($S = 1$) と $\text{BTDA-TCNQ}^{\cdot -}$ ($S = 1/2$) の間に反強磁性的な交換相互作用が発生し、フェリ磁性秩序が誘起されたことを示唆している。

in situ で測定された、リチウムイオン電池の充放電に伴う磁化の変化を Fig.3 に示す。放電 (**1** の還元) 時にはヒステリシス曲線が現れ、充電 (**1** の酸化) 時にはヒステリシス曲線が消える挙動が繰り返し観測され、フェリ磁性-常磁性相間での可逆的なスイッチングに成功した。

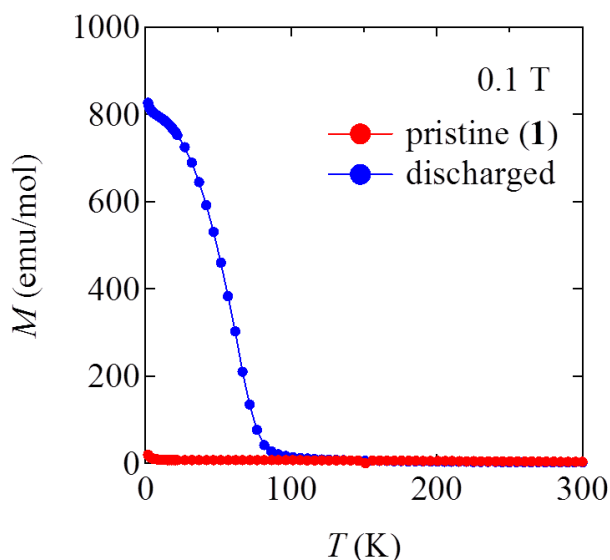


Fig.2 放電前後の磁化の温度依存性
(赤：放電前，青：放電後)

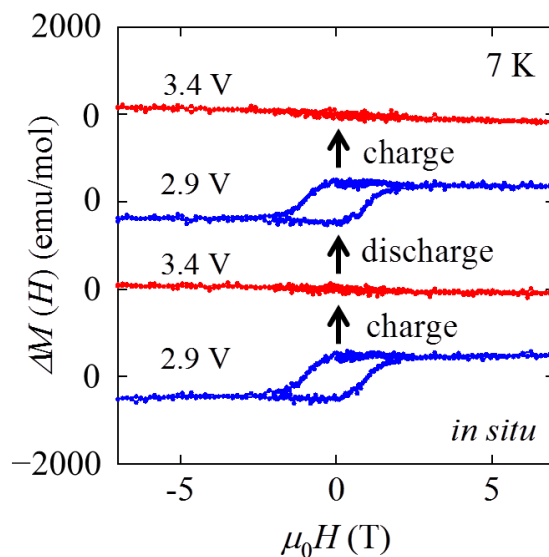


Fig.3 充放電サイクルに伴う可逆的な磁化の変化 (青：放電後，赤：充電後)

References

- 1) H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 248.
- 2) H. Fukunaga, H. Miyasaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 569.
- 3) K. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5238.
- 4) H. Miyasaka *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532.