

令和元年5月30日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05738

研究課題名(和文) イオンインターカレーションによる中性錯体分子結晶の磁気秩序制御

研究課題名(英文) Magnetic order control of neutral metal-organic frameworks by ion insertion

研究代表者

谷口 耕治 (Taniguchi, Kouji)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：30400427

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：現在の代表的な蓄電デバイスであるリチウムイオン電池のシステムを、単なるエネルギー貯蔵システムとしてではなく、バルク物質に対する新しい高密度電子量制御システムとして捉える観点から、電気的磁性制御に取り組んだ。その結果、リチウムイオン電池の放電操作を介した電子ドーピングにより、錯体集積体の架橋分子上にラジカルスピンを選択的に発生させ、人工的な磁気秩序を誘起出来ることを明らかにした。また、独自に開発した、in-situの充放電&磁化測定が可能なリチウムイオン電池システムを用いることで、常磁性相と強磁性(フェリ磁性)相間を、充放電と連動して可逆的にON-OFF制御することにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在の代表的な蓄電デバイスであるリチウムイオン電池のシステムを、単なるエネルギー貯蔵システムではなく、バルク物質に対するイオン挿入を介した電子量制御デバイスと捉え、電気的磁性制御を実現した点に新たな学術的な意義がある。バルク物質の電子量を電気的手法により可逆的に制御する確立された手法は現在のところ他には知られておらず、今後新規物性・物質開拓に道筋をつけたという意味で特筆すべき研究成果となっている。また本研究成果では、一度、磁石にした物質は、通電を行わずとも、その状態を保持するということが明らかにされており、将来的に省エネルギー記憶デバイス等への発展も期待される。

研究成果の概要(英文)：Reversible magnetic control between paramagnetic and ferrimagnetic phases has been demonstrated by charge/discharge cycling in an electron-donor/-acceptor metal-organic framework incorporated in a Li-ion battery. Selective electron-doping to acceptor-sites in the framework, accompanied by Li-ion migrations in pores, based on the battery voltage achieved a “magneto-ionic” control for a bulk material, which imagines us to create electrically switchable non-volatile magnets.

研究分野：固体物性

キーワード：リチウムイオン電池 MOF 電気的磁性制御 イオニクス 分子磁性 フィリング制御 強相関電子系

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気的な磁気制御は、エレクトロニクス技術との親和性から、物性科学の分野において広く関心が持たれてきたテーマの一つである。例えばスピントロニクス分野においては、スピン偏極電流を利用した強磁性ドメイン制御、電界効果トランジスタによる強磁性転移温度/磁気異方性の電場制御等、薄膜デバイスを中心に研究の進展が見られてきた。一方、近年ではバルク固体に対する試みも関心を集めており、例えば、単一の物質中に磁気秩序と強誘電秩序が共存するマルチフェロイック物質(マルチフェロイクス)と呼ばれる新しい物質群の概念が提唱され、共存する秩序間の強い磁性-誘電性結合を介した電場による磁化制御等、顕著な成果が報告されつつある。但し従来の研究は、スピントロニクス、マルチフェロイクス分野ともに、磁気秩序状態での磁化制御を目指したものであり、“既に磁石となっている物質”のみに研究対象が限定されていた。一方、物質の機能開拓という観点からは、次のステップとして、“磁石ではない”(基底状態が磁気秩序を持たない)系も含めた、より広い物質群を、電気的な磁気制御の舞台に変え得る新しいアプローチ方法が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、電気的な手法(電気化学的手法)により、磁気秩序を持たない中性錯体分子結晶と磁気秩序を持つイオン性分子結晶を切り替え、強磁性の ON-OFF 制御を行うことを目的とする。具体的には、酸化還元活性な分子から構成される中性錯体分子結晶に対し、リチウムイオン電池(LIB)の技術を応用したイオンのインターカレーション(挿入)制御を行う。物質へのイオンのインターカレーション時には、電子も同時に注入されること(電荷中性条件)を利用し、中性錯体分子結晶中で、常磁性遷移金属錯体/金属イオン(D)を連結する非磁性の架橋配位子(A)に選択的にラジカルスピンを発生・消滅させることで、フェリ磁性秩序の誘起を制御する。電気的磁気制御の試みとしては初となる、無秩序な磁気基底状態からの人工的な磁気秩序格子の構築を目指す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料(中性錯体分子結晶)の選定

イオン挿入制御を行う対象物質として、Ru 二核錯体集積体を選択する。この集積体は、ドナー性の Ru 二核錯体分子(D)と、これを連結するアクセプター性の DCNQI や TCNQ などの架橋配位子分子(A)の組合せにより、各種の次元性の結晶が構成される系である。

この系では、Ru 二核錯体分子(D)の HOMO 準位が架橋配位子分子(A)の LUMO 準位よりも高いエネルギーを持つ場合、分子間で電荷移動が起こり、イオン性結晶になる。一方、両者のエネルギー準位が近い場合には、電荷移動が生じず中性結晶になる。これまでの系統的な研究により、一電子移動のイオン性結晶の場合に、Ru 二核錯体分子(D)と架橋配位子分子(A)のスピントラン交換相互作用が新たに生じ、磁気秩序が発生することが確認されている。そこで本研究ではこの特徴に着目し、Ru 二核錯体集積体の中で、中性結晶を研究対象として選定する。具体的には、第一原理計算で、構成分子の HOMO、LUMO のエネルギーを見積もり、新しい中性結晶の合成を行う。

#### (2) 試料へのイオン挿入と物性評価

上記の中性錯体分子結晶(Ru 二核錯体集積体)を導電助剤のカーボンと混合することで、固体電極とし、イオン挿入を行う。イオン挿入は、上記の電極をリチウムイオン電池システムに正極として組み込むことで行う。この際、負極として用いる Li は単体金属の中では最も還元電位が低い(フェルミ準位が高い)為、負極の Li から正極の試料電極へ自発的に注入される電子量(イオン挿入量)の制御を行う(放電制御)。

電子注入状態は、電位によるチェックに加え、赤外分光法により、還元状態に敏感な CN 基の伸縮振動の周波数シフトによって確認を行う。磁気特性評価に関しては、まず簡便な ex-situ 測定により、磁気秩序が発現する系をスクリーニングする。具体的には、イオン挿入後(電子注入後)の試料電極をセルより取り出し、MPMS で磁化を測定する。この際、イオン挿入後の試料の大気暴露に起因した副反応が起こるのを防ぐ為、一連の操作は全てグローブボックス中の不活性ガス雰囲気下で実施する。

### 4. 研究成果

#### (1) 試料合成

[Ru<sup>II,III</sup>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>]を D 分子、BTDA-TCNQ を A 分子として試料合成を行ったところ、D 分子と A 分子の組成比が 2:1 の新規の D<sub>2</sub>A 型中性錯体集積体{[Ru<sup>II,III</sup>(CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>BTDA-TCNQ}・1(p-xylene)(化合物 1)を得ることに成功した。単結晶構造解析の結果、得られた化合物では、BTDA-TCNQ のシアノ基が、THF(テトラヒドロフラン)の代わりに Ru 二核錯体の Ru に配位することで、二次元層状構造が形成されていることが分かった。

(2) イオン挿入による磁化制御 (*ex situ*)

化合物 1 を正極としたリチウムイオン電池の放電曲線を図 1(a)に、示す。放電が進むにつれて電池電圧の低下が観測されている。リチウムイオン電池の開回路電圧は、正極と負極物質のフェルミ準位の差にスケールする物理量である為、観測された結果は、電子ドーピングにより、正極物質 (化合物 1) のフェルミ準位が高エネルギー側にシフトしたことを示唆している。また、放電前後における *ex situ* 測定した磁化を比較したところ、放電後に明確なヒステリシス曲線が観測された (図 1(b))。これは、化合物 1 の A 分子 (BTDA-TCNQ) サイトに電子ドーピングがなされた結果、反強磁性的な交換相互作用が発生し、人工的なフェリ磁性秩序が誘起されたことを意味している。

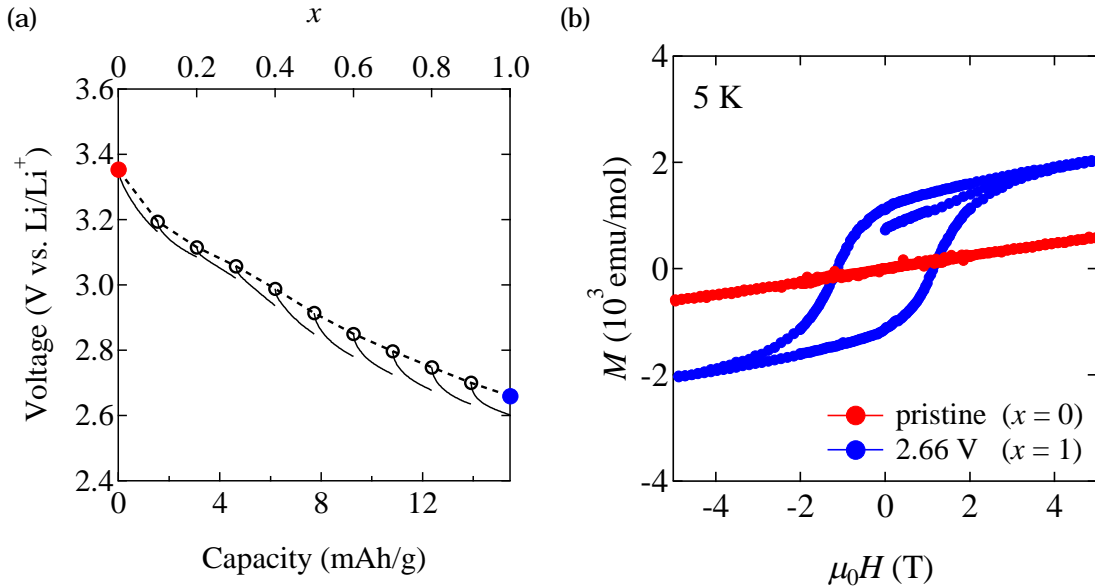


図 1. (a) 化合物 1 を正極とした LIB の放電曲線 (b) 放電前後の磁化の変化

(3) イオン挿入による磁化制御 (*in situ*)

リチウムイオン電池システムにより、人工的な磁気秩序が誘起出来ることが確認された為、次に *in-situ* セル (図 2) を用いて、より詳細な磁気特性のフィリング依存性を調べた。放電初期の電池電圧においては、常磁性挙動が観測されていたが、放電が進み 3.1 V 以下になるとフェリ磁性秩序の発現にともなう磁化の立ち上がりが観測された。一方、さらに放電を進めると、磁化の抑制が観測され、2.6 V 以下では再び常磁性状態に戻る様子が見られた。また、物質の電子状態密度に関連付けられる放電容量の電圧微分 ( $|dQ/dV|$ ) に着目したところ、A 分子 (BTDA-TCNQ) の 1 電子還元と 2 電子還元に対応する二つのピークが 3.1 V と 2.6 V に観測された。このことを踏まえて、電池電圧の変化と磁性の関係を眺めると、A 分子 (BTDA-TCNQ) の 1 電子還元状態においてフェリ磁性が発現していることが確認出来る。これは、1 電子還元により A 分子サイトにラジカルスピン ( $S = 1/2$ ) が発生した結果、隣接する D 分子のスピ ( $S = 1$ ) との間に交換相互作用のネットワークが発生し、長距離フェリ磁性秩序が発達した為と考えられる。一方、A 分子が 2 電子還元状態になると、ラジカルスピが消滅してしまう為、交換相互作用のネットワークが切れてしまい、常磁性状態に戻るものと考えられる。

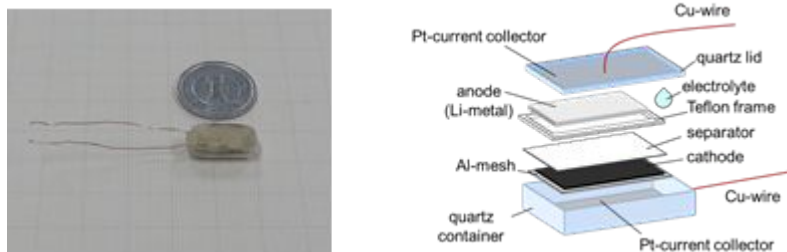


図 2. 独自に開発した充放電 & 磁化測定可能な *in-situ* セル

(4) 可逆的磁性相スイッチング

*in-situ* セルによる磁性相制御に成功した為、繰り返し充放電可能なリチウムイオン電池の二次電池としての性質を利用して、可逆的な磁性相制御を試みた。図 3 に示すように、放電状態 (2.9 V) と充電状態 (3.4 V) のそれぞれにおいて磁化測定を行ったところ、リチウムイオン電池システムの充放電に連動して、常磁性相とフェリ磁性相を可逆的にスイッチングさせることに成功した。

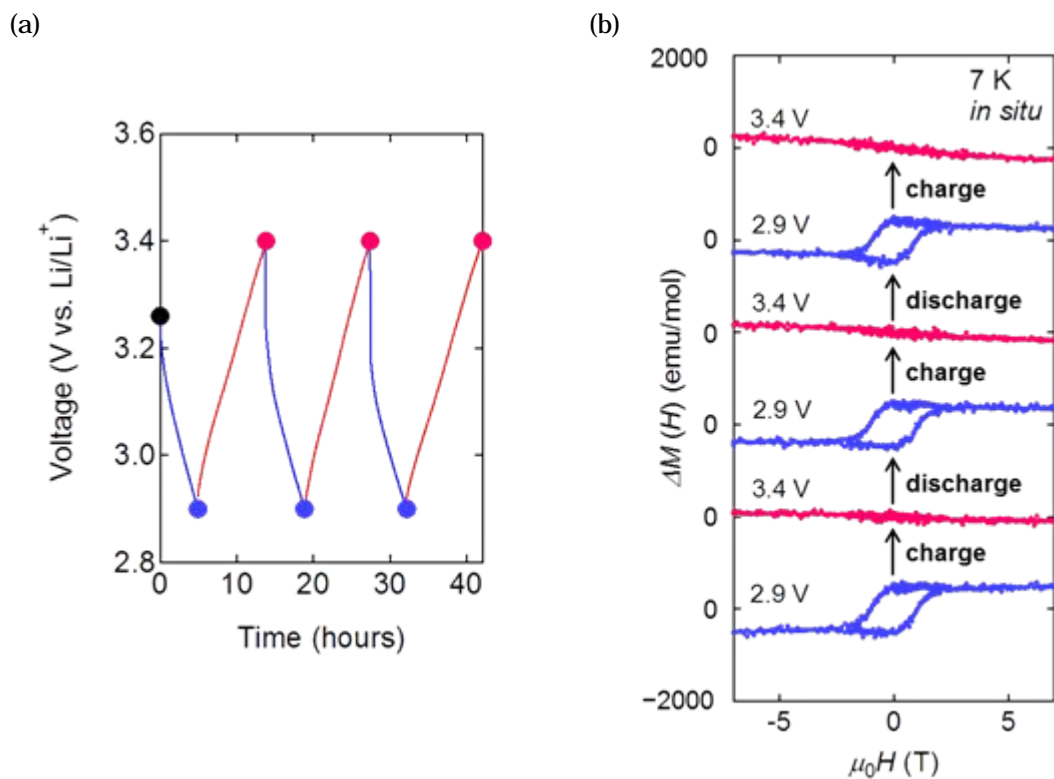


図 3. (a) in situ セルの充放電曲線 (b) 充放電に連動した可逆的磁性相スイッチング

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

K. Taniguchi, N. Shito, H. Fukunaga, H. Miyasaka,  
Charge-Transfer Layered Assembly of a trans-Heteroleptic Paddlewheel-Type  
Diruthenium (II, II) Complex with a TCNQ Derivative: Electrochemical Tuning of the  
Magnetism,

Chemistry Letters, 査読 有, vol. 47, 2018, 664–667.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03691

H. Fukunaga, M. Tonouchi, K. Taniguchi, W. Kosaka, S. Kimura, H. Miyasaka,  
Magnetic Switching by the In-Situ Electrochemical Control of Quasi-Spin-Peierls Singlet  
States in a Three-Dimensional Spin Lattice Incorporating TTF–TCNQ Salts,

Chemistry - A European Journal, 査読 有, vol. 24, 2018, 4294-4303.

DOI: 10.1002/chem.201704815

K. Taniguchi, J. Chen, Y. Sekine, H. Miyasaka,  
Magnetic Phase Switching in a Tetraoxolene-Bridged Honeycomb Ferrimagnet Using a  
Lithium Ion Battery System,

Chemistry of Materials, 査読 有, vol. 29, 2017, 10053-10059.

DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03691

Y. Tashiro, K. Taniguchi, H. Miyasaka,  
The Effect of Anion-Sublattice Structure on the Displacement Reaction in Copper Sulfide  
Cathodes of Rechargeable Magnesium Batteries,

Chemistry Letters, 査読 有, vol. 46, 2017, 1240-1242.

DOI: 10.1246/cl.170503

K. Taniguchi, K. Narushima, K. Yamagishi, N. Shito, W. Kosaka, H. Miyasaka,  
Magneto-ionic phase control in a quasi-layered donor/acceptor metal-organic framework by  
means of a Li-ion battery system,

Japanese Journal of Applied Physics, 査読 有, vol. 56, 2017, 060307 (1)-(4).

DOI: 10.7567/JJAP.56.060307

K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, H. Miyasaka,  
In Situ Reversible Ionic Control for Non-Volatile Magnetic Phases in a Donor/Acceptor  
Metal-Organic Framework,

Advanced Functional Materials, 査読 有, vol. 27, 2017, 1604990(1)-(10).

DOI: 10.1002/adfm.201604990

〔学会発表〕(計 15 件)

谷口耕治, 福永大樹, 登内政徳, 高坂亘, 宮坂等

“TTF-TCNQ ユニットの組み込んだ有機金属構造体におけるスピン二量体の電気化学的フィリ  
ング制御を介した可逆的磁性相スイッチング”

日本物理学会 2018 年秋季大会, 2018 年 9 月 9 日, 京田辺

K. Taniguchi, K. Narushima, H. Sagayama, W. Kosaka, N. Shito, H. Miyasaka

“Electrochemical Magnetic Phase Switching in Donor/Acceptor Metal-Organic Frameworks by a Li-Ion Battery System”

43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018 年 8 月 3 日, 仙台

J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka

“Reversible Electrochemical Control of Magnetic Phase in Tetraoxolene-Bridged Honeycomb Layered Compounds through a Lithium-Ion Battery System”

43rd International Conference on Coordination Chemistry, 2018 年 8 月 1 日, 仙台

J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka

“Reversible Electrochemical Control of Magnetic Phase in Tetraoxolene-Bridged Honeycomb Layered Compounds through a Lithium-Ion Battery System”

錯体化学会 第 68 回討論会, 2018 年 7 月 28 日, 仙台

谷口耕治, 陳健, 関根良博, 宮坂等

“遷移金属錯体集積体におけるラジカルスピンの生成・消滅を介した可逆的磁性相制御”

日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月 24 日, 野田

J. Chen, K. Taniguchi, Y. Sekine, H. Miyasaka

“Electrochemical Switching of Magnetic Phase in a Tetraoxolene-Bridged Honeycomb Ferrimagnet Using a Lithium-Ion Battery System”

日本化学会第 98 春季年会, 2018 年 3 月 20 日, 船橋

谷口耕治

“リチウムイオン電池システムを用いた分子磁性体における磁気秩序スイッチング”

ハイブリッド材料創製部門セミナー「機能性分子固体の最前線」, 2017 年 11 月 27 日, 仙台

谷口耕治, 鳴島佳佑, 佐賀山基, 志藤奈波, 高坂亘, 宮坂等

“リチウムイオン電池システムによる中性錯体集積体における磁性相の可逆的制御”

日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 21 日, 盛岡

志藤奈波, 西尾正樹, 関根良博, 高坂亘, 谷口耕治, 宮坂等

“Li イオン電池による多孔性錯体集積体の磁性制御における格子次元性効果”

第 11 回分子科学討論会, 2017 年 9 月 18 日, 仙台

谷口耕治

“リチウムイオン電池を用いた遷移金属錯体集積体の可逆的磁性制御”

第 5 回・酸化物研究の新機軸に向けた学際討論会, 2017 年 1 月 13 日, 仙台

谷口耕治

“多孔性遷移金属錯体におけるリチウムイオン電池を用いた電気的磁性制御”

CMRC 研究会「量子ビームを用いた多自由度強相関物質における動的交差相関物性の解明」と  
PF 研究会「共鳴軟 X 線散乱を用いた構造物性研究の進展」の合同ワークショップ, 2016 年 9  
月 21 日, つくば

谷口耕治, 鳴島佳佑, Julien L. Mahin, 志藤奈波, 高坂亘, 宮坂等

“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”

第 10 回分子科学討論会, 2016 年 9 月 14 日, 神戸

志藤奈波, 鳴島佳佑, 関根良博, 高坂亘, 谷口耕治, 宮坂等

“Li イオン電池を利用した多孔性電荷移動集積体の磁性制御”

錯体化学会第 66 回討論会, 2016 年 9 月 10 日, 福岡

K. Taniguchi, K. Narushima, J. Mahin, W. Kosaka, H. Miyasaka

“Artificial Ferrimagnetic Lattice Induced by Li-Ion Insertion in a Neutral Layered [Ru<sub>2</sub><sup>II,III</sup>]<sub>2</sub>/TCNQ System”

ICMM2016, The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets, 2016 年 9 月 7  
日, 仙台

N. Shito, K. Narushima, J. Mahin, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, H. Miyasaka

“Control of Magnetic Properties in Donor/Acceptor Metal-Organic Framework by Lithium-Ion Battery”

Pre-Conference of ICMM2016 in Sendai, 2016 年 9 月 3 日, 仙台

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

➤ プレスリリース  
「通電不要のイオン制御型電磁石の開発に成功-イオンの出入りが磁性状態の ON-OFF スイッチに-」(2017/1/13)

「リチウムイオン電池からイオン制御可能な磁石の創出に成功 -電氣的にスイッチング可能な磁気デバイスの創出に貢献-」(2016/3/11)

➤ 日経産業新聞 記事掲載  
「磁石になる電池開発」(2017/1/26)

➤ テレビ取材 (TBS テレビ)「未来の起源」(2017/4/9 放送)

➤ Advanced Functional Materials 誌 Vol.27, Inside Front Cover 掲載

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：鳴島佳佑

ローマ字氏名：Narushima Keisuke

研究協力者氏名：志藤奈波

ローマ字氏名：Shito Nanami

研究協力者氏名：福永大樹

ローマ字氏名：Fukunaga Hiroki

研究協力者氏名：陳健

ローマ字氏名：Jian Chen

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。