

リチウムイオン電池システムを用いた

人工的な磁気秩序格子の構築

金属材料研究所

金属材料研究所

Université catholique de Louvain

谷口耕治 (taniguchi@imr.tohoku.ac.jp)

鳴島佳佑, 高坂亘, 宮坂等

Julien L. Mahin

1. はじめに

電気的な磁性制御は、物性科学において広く関心が持たれてきたテーマの一つである[1]。特に、電子の電荷自由度とスピン自由度の両方の利用を目指したスピントロニクス分野においては、電界効果トランジスタ (FET) による強磁性転移温度や磁気異方性の電場制御等、磁性薄膜を中心に顕著な研究の進展が見られてきた[2, 3]。また近年では、一つの物質中に磁気秩序と強誘電秩序が共存したマルチフェロイック物質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 (巨大電気磁気効果) 等、バルク物質の側面からの試みも大きな関心を集めている[4, 5]。ところで従来の電気的な磁性制御の研究は、磁気秩序状態での磁化制御を目指したものであり、言わば“既に磁石となっている物質”が主な研究対象であった。一方、磁気秩序を持たない系も含めたより広い物質群を、電気的な磁性制御の舞台に変えることが出来れば、新たな物質系の機能開拓やスピントロニクスデバイスの創成にもつながると期待される。本研究では、物性の電気的な制御法のうち、“電気化学的手法”を利用したリチウムイオン電池システムに着目することで、常磁性の物質から人工的に磁気秩序状態を誘起することを試みた[6]。

リチウムイオン電池 (LIB) は、現在、我々の身の回りで広く使用されている、蓄電デバイスの代表格である。この電池の仕組みは非常にシンプルで、イオン電池という名前からも分かるように正極と負極の間で Li イオンを往復させて電気エ

ネルギーの放出・蓄積が行われる (図 1)。この際重要なのは、電気的中性条件を保つ為に、電極物質を、Li イオンと同時に電子も出入りする点である。リチウムはイオン化エネルギーが小さな元素であり、電極物質内でもイオンとして存在する為、Li イオンと同時に注入された電子により電極物質はドーピングを受ける。つまりリチウムイオン電池は、物性制御の観点から見た場合、外部から化学ドーピング操作を行うことが可能な、フィリング制御デバイスとみなすことが出来る。物質のフィリング制御が可能なデバイスとしては、FET が良く知られているが、リチウムイオン電池の場合、界面のみを扱う FET とは異なり、バルク物質全体の電子量制御が可能になるという長所がある。その為、これまで FET に適用出来なかった物質群も機能開拓の対象とすることが出来る。

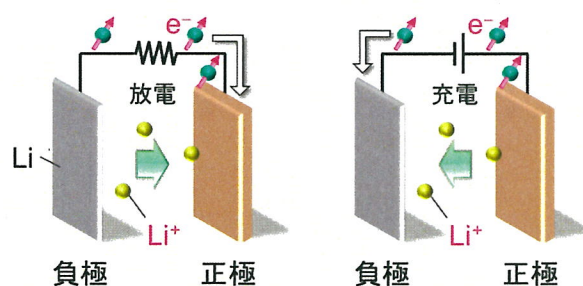


図 1. リチウムイオン電池の概念図。

リチウムイオン電池の電極として物質を用いる場合、Li イオン挿入を行う為、結晶格子中にイオンを収容する空隙が必要となる。また、電気化学反応を伴ったフィリング制御となる為、物質の

構成要素として酸化・還元活性種を含んでいることも必要である。本研究では、この条件を満たす物質として、我々のグループで扱っている、酸化・還元活性な分子から格子が形成された、金属-有機物骨格体 (metal-organic framework ; MOF) を選択した。一般的に MOF は多孔性の構造を持つことから、近年、ガス吸着や分離をはじめとするさまざまな用途への応用が期待され、注目を集めている[7]。今回我々は、常磁性 ($S = 1$) の水車型ルテニウム二核 (II, II) 金属錯体 (以下 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ と表記) (図 2(a)) が非磁性 ($S = 0$) のテトラシアノキノジメタン (TCNQ) 誘導体 (図 2(b)) で架橋された MOF に着目した。この系では、集積体を構築した際、ドナー (D) 性の $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ からアクセプター (A) 性の TCNQ 誘導体に電子移動が起こった場合に、TCNQ 誘導体上に発生したラジカルスピンを介して交換相互作用のネットワークが構築され、磁気秩序を発現する[8]。そこで、この特徴に着目し、分子内での電子移動ではなく、物質の外部からリチウムイオン電池システムを用いて TCNQ 誘導体の電子フィリング制御を行い、磁気秩序の発現を目指した。

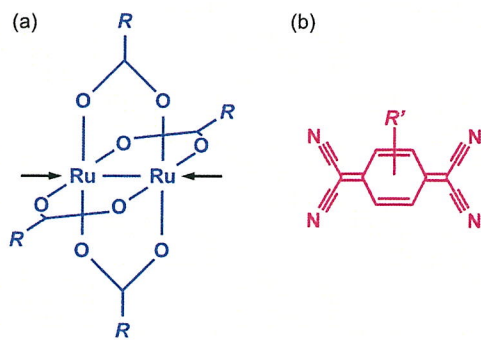


図 2. (a) 水車型ルテニウム二核金属錯体。 (b) TCNQ 誘導体。
(矢印の位置に TCNQ R' の CN 基が配位する)

2. 実験方法

研究対象としては、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ から TCNQ 誘導体への電子移動が起こらない中性の D/A-MOF に注目した。 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ のサイクリックボルタンメトリー測定より、今回、リチウムイオン電池で制御を行う 1 V 程度の電圧範囲内では、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ の還元は起こらないと予想された (図 3)。その為、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ から

成る中性の D/A-MOF を用いた場合、TCNQ 誘導体への選択的な電子ドーピングが期待される。

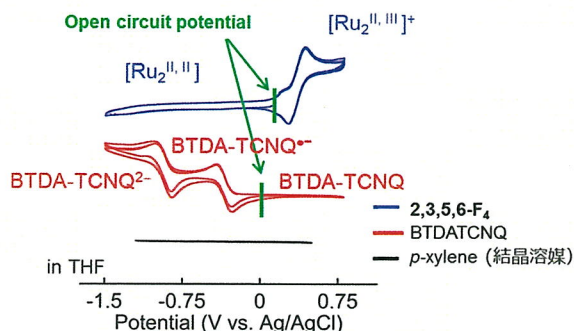


図 3. 集積体の構成分子のサイクリックボルタンメトリー。

中性の D/A-MOF を得る為、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ の HOMO 準位、TCNQ 誘導体の LUMO 準位のエネルギーに着目した置換基制御を行い、電子移動のない、中性の D_2A 型集積体 $\{[\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2$ (BTDA-TCNQ)] $\cdot 2(p\text{-xylene})$ (**1**) (BTDA-TCNQ = bis(1,2,5-thiadiazolo)-TCNQ) を新たに合成した (図 4)。合成された試料については、単結晶 X 線結晶構造解析より求めた Ru-O 結合距離、および磁化率の常磁性挙動から、化合物 **1** において、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]\text{-TCNQ}^0\text{-}[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ 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。化合物 **1** を正極、リチウム金属を負極としてリチウムイオン電池に組み込み、放電に伴う磁化の変化を観測した。また、KBr 錠剤法により IR 透過吸収スペクトルを測定し、BTDA-TCNQ の CN 伸縮振動モードのピークシフトより、BTDA-TCNQ に対し Li イオン挿入に伴う電子ドーピングが行われていることを確認した。

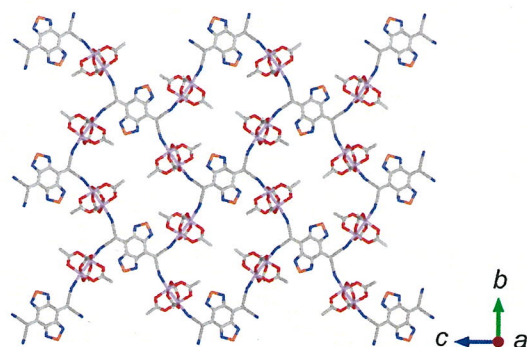


図 4. 化合物 **1** の結晶構造。

(結晶溶媒 ($p\text{-xylene}$) と $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ の置換基は省略)

3. 結果と考察

図 5 (a)に化合物 1 の放電曲線を示す。縦軸は電池電圧、横軸は特性容量と呼ばれる放電時に流れた電荷量を表しており (1 mAh = 3.6 C)、放電に伴う電池電圧の低下が観測された。リチウムイオン電池では、放電時に正極の還元反応が起こる為、図 5 (a)の放電操作は正極物質への電子ドーピングに対応している。ところで、電池電圧 (正確には開回路電圧) は負極と正極のフェルミ準位の差 (正確には電子の電気化学ポテンシャルの差) で与えられる物理量である[9]。負極としてリチウム金属を使用した場合、放電時に負極はリチウム金属のままであり、負極のフェルミ準位は変わらない為、図 5 (a)の電圧の変化は正極物質のフェルミ準位の変化を反映する。以上のことを踏まえると、図 5 (a)における放電に伴う電池電圧の低下は、正極の化合物 1 への電子ドーピングによる、フェルミ準位の高エネルギー側へのシフトを示唆している。

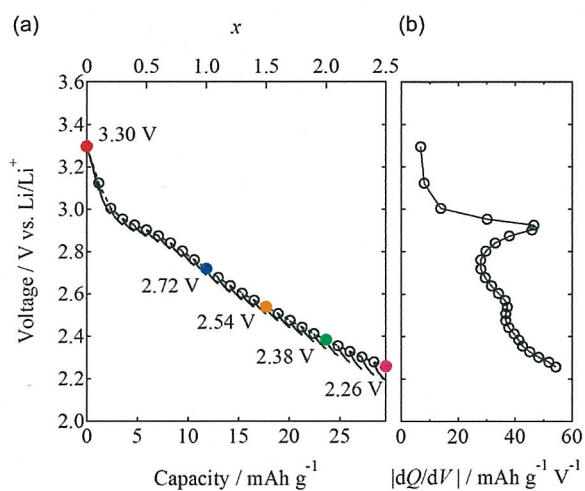


図 5. (a) 化合物 1 を正極とした LIB の放電曲線。 (b) dQ/dV 曲線。
(closed circle は磁化測定を行った電池電圧)

IR 透過吸収スペクトルにおける CN 伸縮振動モードの変化から、BTDA-TCNQ への電子ドーピングが確認された為[6]、放電により、BTDA-TCNQ バンドのフィリング量を調整し、磁化測定を行った。図 6 に各放電電圧における、磁化の温度依存性を示す。各磁化曲線は、図 5 (a)の放電曲線上に色つきの丸印で示された各電池電圧まで放電された試料に対し、測定したものである。

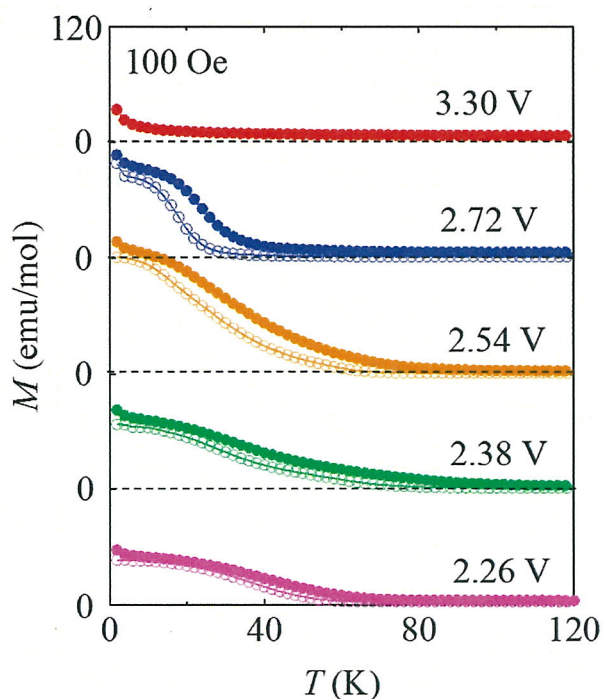


図 6. 各電池電圧における化合物 1 電極の磁化曲線。
(closed circle は磁場中冷却, open circle は残留磁化を表す)

まず 2.72 V vs. Li/Li⁺まで放電した試料を見ると、自発磁化を伴う磁気秩序の発現が確認出来る。これは、BTDA-TCNQ への電子ドーピングによりラジカルスピンの発生し、[Ru^{II}] ($S = 1$) と BTDA-TCNQ⁻ ($S = 1/2$) 間で反強磁性的な交換相互作用が働き、フェリ磁性秩序が誘起された結果と捉えられる。この際、残留磁化より求めたキュリー温度 (T_C) は 42 K であったが、さらに放電により電子ドーピングを進めて 2.38 V vs. Li/Li⁺とすると、88 K まで上昇が見られた。一方、過剰に電子ドーピングを行った試料 (2.26 V vs. Li/Li⁺) では、 T_C は 62 K に抑制された。ここで、電子状態密度と関係づけられる $|dQ/dV|$ (図 5 (b)) [10]を見ると、二つ現れているピーク構造の間の電圧範囲 (3.0 ~ 2.4 V vs. Li/Li⁺) において T_C の上昇が観測され、低電圧側の二つ目のピークより電圧が低くなると T_C の低下が見られている。集積体の構成要素であるルテニウム錯体が中性の [Ru^{III}] 状態であることを考慮すると、上記二つのピークは、電圧の高い方からそれぞれ、BTDA-TCNQ/BTDA-TCNQ⁻, BTDA-TCNQ⁻/BTDA-TCNQ²⁻ の酸化還元対に起因した電子状態に対応づけられ

る。その為、BTDA-TCNQ の二電子還元が起こる二つ目のピークより高い電圧では、 $[\text{Ru}_2^{\text{III}}]$ ($S = 1$) と BTDA-TCNQ^- ($S = 1/2$) 間の交換相互作用ネットワークが発達し、 T_C が上昇する。一方で、二電子還元が起こる二つ目のピークより低い電圧になると、非磁性の BTDA-TCNQ^{2-} ($S = 0$) が生成される為、再び交換相互作用ネットワークが切断され、転移温度の低下が生じると考えられる (図 6)。

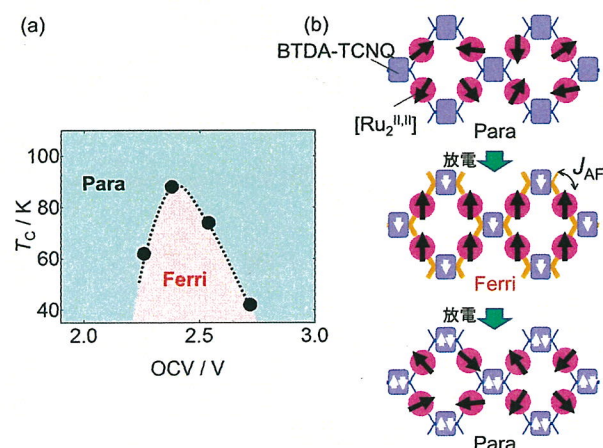


図 6. (a)電池電圧に対する磁気相図 (横軸は開回路電圧)。
(b)放電に伴う電子ドーピングによる磁気相変化の概念図。

4. まとめ

代表的な蓄電デバイスであるリチウムイオン電池システムを、バルク物質に対するフィリング制御デバイスとして利用し、酸化・還元活性種からなる MOF において、常磁性基底状態から人工的にフェリ磁性秩序格子を構築することに成功した。これは、我々の知る限りでは、バルク物質では初めての例である。Li イオン挿入を介したフィリング制御により誘起されたフェリ磁性状態は、電気化学平衡状態にある為、外部から電圧を印加し続けなくても安定に存在する。この性質を利用することで、電氣的に制御可能な不揮発性磁気メモリーの開発等につながる可能性もある。最近、我々はさらに研究を進めて、*in situ* でリチウムイオン電池セルの充放電を行いながら、常磁性相とフェリ磁性相間で可逆的スイッチングをさせることに成功しており、最近提唱されているイオン輸送を介した新しい電氣的磁性制御

(Magneto-ionic control) [11]のアプローチ方法の一つとして、今後の電気-磁気相関物性の開拓につながっていくことが期待される。

謝辞

本研究の一部は、東北大学金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR)、東北大学学際科学フロンティア研究所・領域創成研究、旭硝子財団研究助成金、三菱財団自然科学研究助成、文部科学省新学術領域研究「 π 造形科学」(代表: 宮坂等, No. 15H00983)、科学研究費挑戦的萌芽研究 (代表: 宮坂等, No. 15K13652)、若手研究 (B) (代表: 高坂亘, No. 26810029)、および文部科学省の委託 (元素戦略拠点形成型プロジェクト) の助成を受けて行われました。

参考文献

- [1] F. Matsukura, Y. Tokura, H. Ohno, *Nat. Nano.* **10** (2015) 209.
- [2] H. Ohno *et al.*, *Nature* **408** (2000) 944.
- [3] D. Chiba *et al.*, *Nature* **455** (2008) 515.
- [4] M. Saito *et al.*, *Nat. Mater.* **8** (2009) 634.
- [5] Y. Tokunaga *et al.*, *Nat. phys.* **8** (2012) 838.
- [6] K. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **55** (2016) 5238.
- [7] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **43** (2004) 2334.
- [8] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.* **46** (2013) 248.
- [9] J. B. Goodenough, K.-S. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 1167.
- [10] J. R. Dahn *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 835.
- [11] U. Bauer *et al.*, *Nat. Mater.* **14** (2015) 174.