

多孔性遷移金属錯体集積体における リチウムイオン電池を用いた電氣的磁性制御

谷口 耕治
東北大学金属材料研究所

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 $[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$ (図 1(a)) と電子アクセプター (A) の 7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane (TCNQ) 誘導体 (図 1(b)) からなる多孔性遷移金属錯体集積体では、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。本研究では、集積体内の分子間の電子移動ではなく、外部から電氣的な手段で TCNQ 誘導体のフィリング制御を行うことで、磁性制御を目指した。

研究対象として、新規中性 D_2A 集積体の $[\{\text{Ru}_2(2,3,5,6\text{-F}_4\text{PhCO}_2)_4\}_2(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot 2(p\text{-xylene})$ (化合物 1)、 $[\{\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4\}_2(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot (p\text{-xylene})$ (化合物 2) (BTDA-TCNQ = bis(1,2,5-thiadiazolo)-TCNQ) を合成した。一方、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、バルクの電極物質を出し入れすることが可能な為、フィリング制御に利用することが出来る。特に、繰り返し充放電が可能なり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。

リチウムイオン電池の放電前後 (電子ドーピング前後) における、化合物 1 の磁化曲線を図 2 に示す。放電前には常磁性挙動が見られたが、放電後に、自発磁化を伴う磁気秩序の発現が観測された[2]。この結果は、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 BTDA-TCNQ^- ($S = 1/2$) 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。また、化合物 2 においては、リチウムイオン電池の充放電により、フェリ磁性-常磁性相間の可逆的スイッチングに成功した。

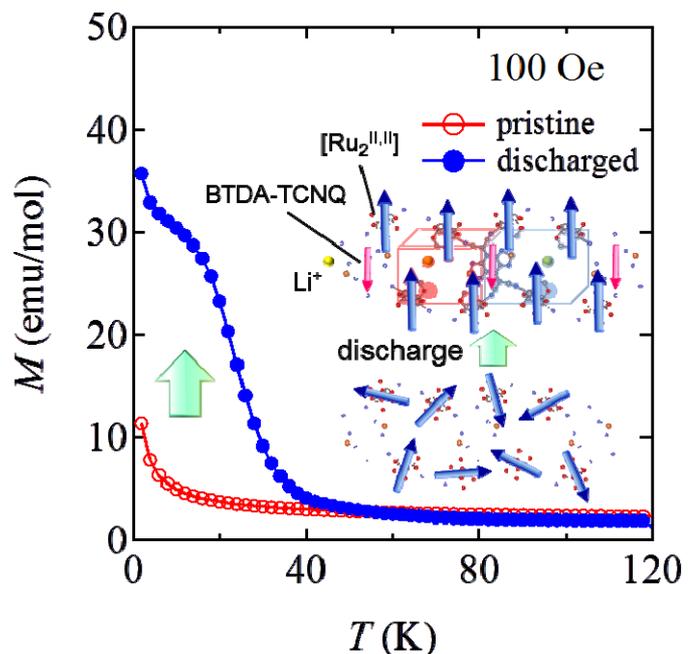
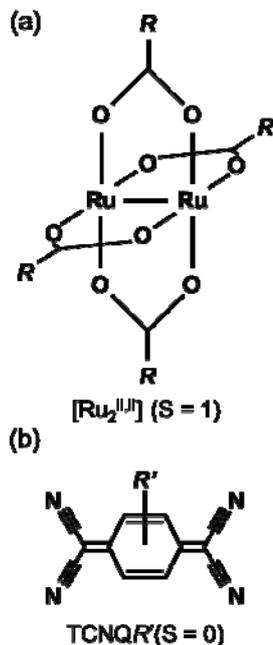


図 1.(a)水車型 Ru 二核錯体 (b)TCNQ 誘導体

図 2. 放電前後の化合物 1 の磁化曲線

[1] H. Miyasaka, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, 248.

[2] K. Taniguchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 5238.