

平成 29 年 1 月 13 日

報 道 機 関 各 位

国立大学法人東北大学金属材料研究所

## 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—

### 【発表のポイント】

- リチウムイオン電池の充放電を利用したイオン制御型電磁石の開発に成功。
- 金属-有機物骨格体へのイオンと電子の出入りを制御することで、磁石としての性質（磁性状態）を ON または OFF に切り替えできるとを示した。
- 通電を止めても磁性状態が維持されるため（不揮発性）、省エネルギーな電磁石としての応用等に期待。

### 〈概要〉

国立大学法人東北大学金属材料研究所の谷口耕治 准教授、宮坂等 教授らは、金属錯体からなる分子性格子材料へのイオンと電子の出入りを制御することで、磁性状態の ON-OFF スイッチが可能な新たな電磁石の開発に成功しました。

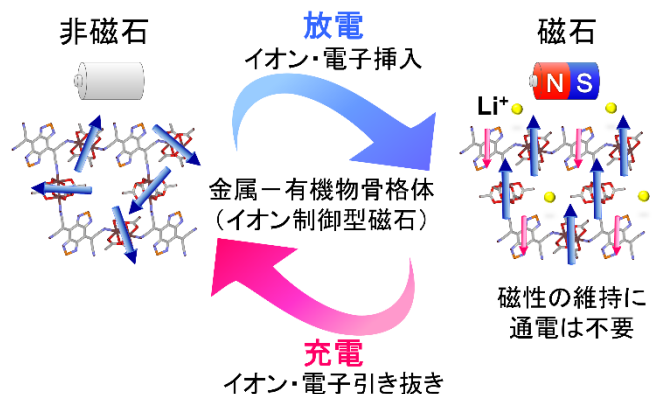
研究グループは、金属-有機物骨格体\*1 と呼ばれる多孔性の分子層状化合物をリチウムイオン電池\*2 の正極材に用いて、二次電池\*3 の充放電特性を利用しました。これにより可逆的にイオンと電子が正極材に脱挿入（充放電操作）され、正極材の磁石としての性質（フェリ磁性\*4 状態）を充放電操作に連動してスイッチングできることを明らかにしました。

さらにこのイオン制御型電磁石は、フェリ磁性状態に一度スイッチしてしまえば、通電し続けなくても磁石としての性質を維持する（不揮発性）ことができます。通常の電磁石は通電している間だけ磁石となる為、今回開発した電磁石は今までよりも消費電力を抑えることが可能です。今後、新たな低消費電力の不揮発性の電磁石としての応用などが期待されます。

本研究成果は、2016 年 12 月 29 日付けで材料科学誌「Advanced Functional Materials」にオンライン掲載されました。

本成果の概要図：

充放電操作に連動してイオンと電子が導放出され、磁性状態がスイッチングする。磁性の維持には通電は必要がない。



## 〈研究の背景〉

電磁石は、モーターやスピーカーなどの身近なものから、リニアモーターカーのような次世代の交通手段に至るまで、我々の生活に関わる様々な場面で利用されています。一般的な電磁石は、通電している間だけ磁石となる為、電気によって磁石としての性質を ON-OFF 出来るという有用な性質を持っています。しかし、電磁石はコイル構造をしている為に体積が大きく、集積化などには向かないというデメリットも抱えていました。これに対し、近年、コイル構造ではなく、物質自身の性質を活かして電氣的に磁石の性質を制御しようという試みが行われています。例えばスピントロニクス分野では、磁性半導体薄膜や金属薄膜に電圧をかけることで、電気による磁性の ON-OFF 制御が可能な磁石が開発されています。

一方、本研究グループでは、金属錯体からなる分子性格子材料（金属-有機物骨格体）にイオン挿入を介した電子量の制御を行うと、人工的な磁石へと変換できることを見出してきました。この場合、通電を止めても磁石の性質は保持されるため（不揮発性）、消費電力を抑えられる利点もあります。磁石としての性質の発現の鍵となるのは、物質への「イオン」と「電子」の同時挿入です。分子格子内に「電子」を挿入すると長距離磁気秩序<sup>\*5</sup>が形成され磁石になりますが、その状態を維持するためには、同時に「イオン」を格子間に挿入し電荷を補わなければなりません。このため、磁性状態の“スイッチング”にはイオンの出し入れと物質中での輸送の容易さが重要な鍵となります。イオンの脱挿入を可逆的に制御出来れば、電気による磁性の ON-OFF 制御が可能な新しい磁気スイッチングデバイスを実現出来るのではないかと期待されていました。

## 〈研究成果の内容〉

東北大学金属材料研究所【所長 高梨弘毅】の谷口耕治 准教授、宮坂等 教授らは、常磁性<sup>\*6</sup>である水車型ルテニウム二核（II, II）金属錯体と非磁性且つ電氣的中性のテトラシアノキノジメタン（TCNQ）誘導体からなる新たな中性層状化合物を開発しました。リチウムイオン電池の正極に開発した分子層状化合物を用いることで、リチウムイオンの脱挿入を介した分子格子への電子注入量制御ができるようになり、可逆的に常磁性<sup>\*6</sup>状態（元の化合物：充電時）とフェリ磁性状態（電子とイオン挿入時：放電時）を切り替えることに成功しました（図1）。放電時には、電子が骨格の TCNQ 部位に挿入されてラジカル<sup>\*7</sup>状態（TCNQ<sup>•-</sup>）になります。すると常磁性の水車型ルテニウム二核（II, II）金属錯体のスピンの長距離磁気秩序を形成して磁石（フェリ磁性体）になり、電荷を補うリチウムイオン（Li<sup>+</sup>）が同時に層間に挿入されることにより、安定な人工磁石を作り出しています。一方、充電時には、その逆の反応により元の中性の化合物に戻ります。

同グループは、開発した化合物を、充放電をしながらその場で磁気測定が可能なリチウムイオン電池（図2(a), (b)）の電極として組み込み、磁性の電池電圧依存性を詳細に調べました。そして非磁性の TCNQ 誘導体に1電子が導入されたラジカル状態で磁石としての性質が発現することを明らかにしました（図2(c)）。さらに、リチウムイオン電池の充放電操作と連動して磁性状態を切り替えられることを明らかにしました（図3）。

## 〈研究の意義と今後の展開〉

一般の金属コイルから構成されている電磁石の短所として、磁石として動作させる際、通電し続ける必要があるため、常に電力を消費するという点が挙げられます。一方、本研究に

において開発したイオン制御型の電磁石では、正の電荷をもつリチウムイオンと負の電荷をもつ電子の両方を物質に出入りさせて、電気的中性を維持しながら磁性状態を切り替える為、一度状態のスイッチングを行ってしまえば、通電し続けなくとも磁石としての性質を発現させることが可能です。この為、たとえば低消費電力の電磁石としての応用等が期待されます。また、外部からエネルギーを供給し続けなくても磁性状態を保つことが出来ることから、電氣的に制御可能な磁気メモリーとしての利用なども考えられます。今後は、室温において高速動作が可能な材料の開発を進めていく予定です。

### 〈論文情報〉

-タイトル

“In Situ Reversible Ionic Control for Non-Volatile Magnetic Phases in a Donor/Acceptor Metal-Organic Framework”

-著者名

Kouji TANIGUCHI, Keisuke NARUSHIMA, Hajime SAGAYAMA, Wataru KOSAKA, Nanami SHITO and Hitoshi MIYASAKA

-雑誌

Advanced Functional Materials

-DOI

10.1002/adfm.201604990

### 〈特記事項〉

本研究は、科学研究費基盤研究（C）（代表：谷口耕治、No.16K05738）、東北大学学際科学フロンティア研究所・学際研究支援プログラム、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）、文部科学省新学術領域研究「 $\pi$ 造形科学」（代表：宮坂等、No.15H00983）、科学研究費基盤研究（A）（代表：宮坂等、No.16H02269）、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）、旭硝子財団研究助成金、三菱財団自然科学研究助成、畠山文化財団研究助成、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）の助成を受けました。

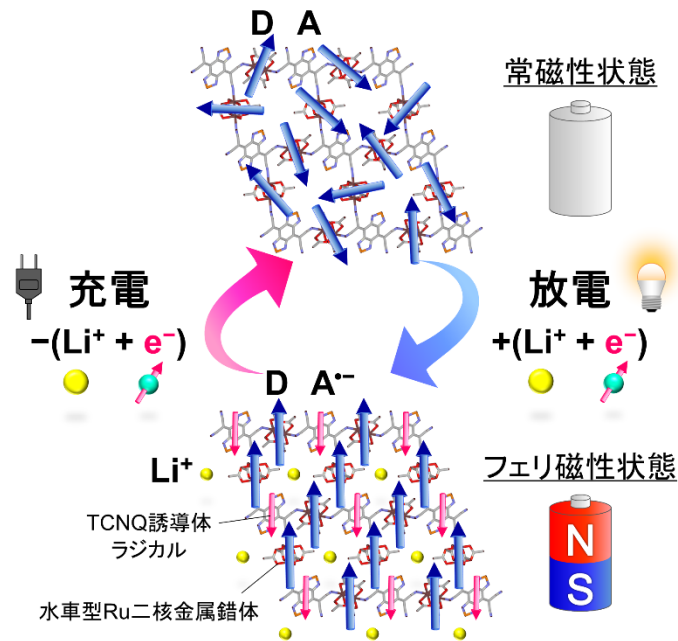


図1. リチウムイオン電池の充放電を利用したイオン制御型電磁石の模式図。電池の放電により、リチウムイオンと電子が同時に正極物質に導入されて磁石（フェリ磁性状態）に変換される。この際、電子は TCNQ 誘導体に導入され、磁気モーメントを持つラジカルを形成する。充電時にはリチウムイオンと電子は物質より引き抜かれ、常磁性状態に戻る。

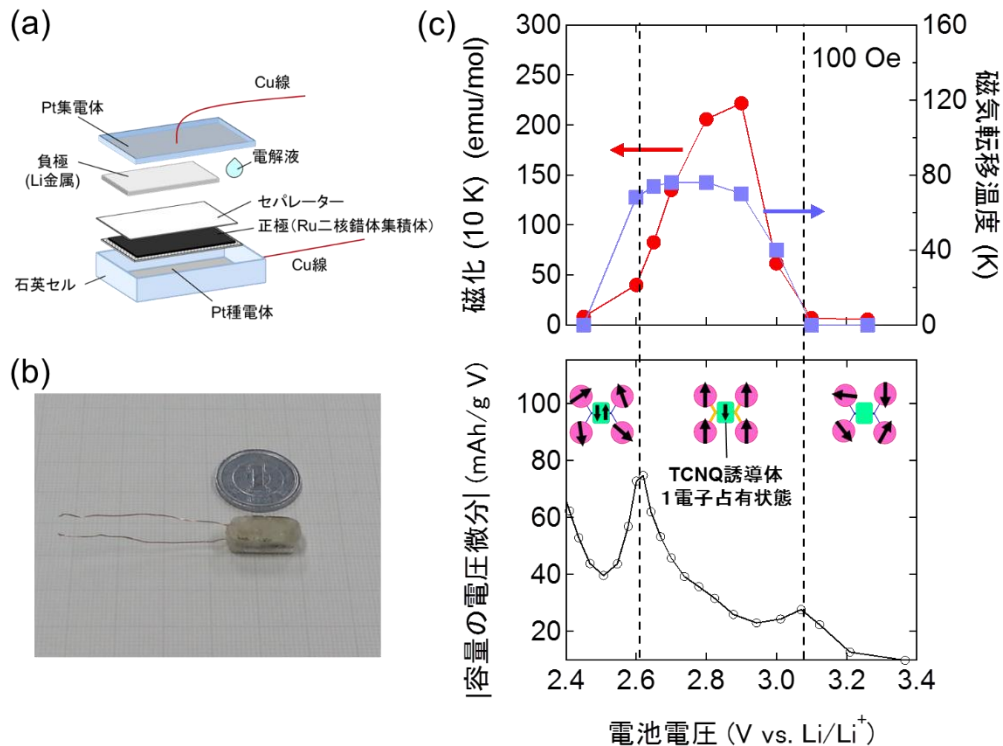


図2. その場 (in situ) 測定による磁気特性の観測 (a) in situ 測定に用いた電池セルの模式図 (b) 実際の in situ 測定用電池セルの写真。 (c) 10 K の磁化 (青四角) と磁気転移温度 (赤丸) の電池電圧依存性。容量の電圧微分のピークを境に、TCNQ 誘導体の電子占有状態が変わる。TCNQ 誘導体の 1 電子占有状態が形成される電圧領域で磁気秩序が発現している。

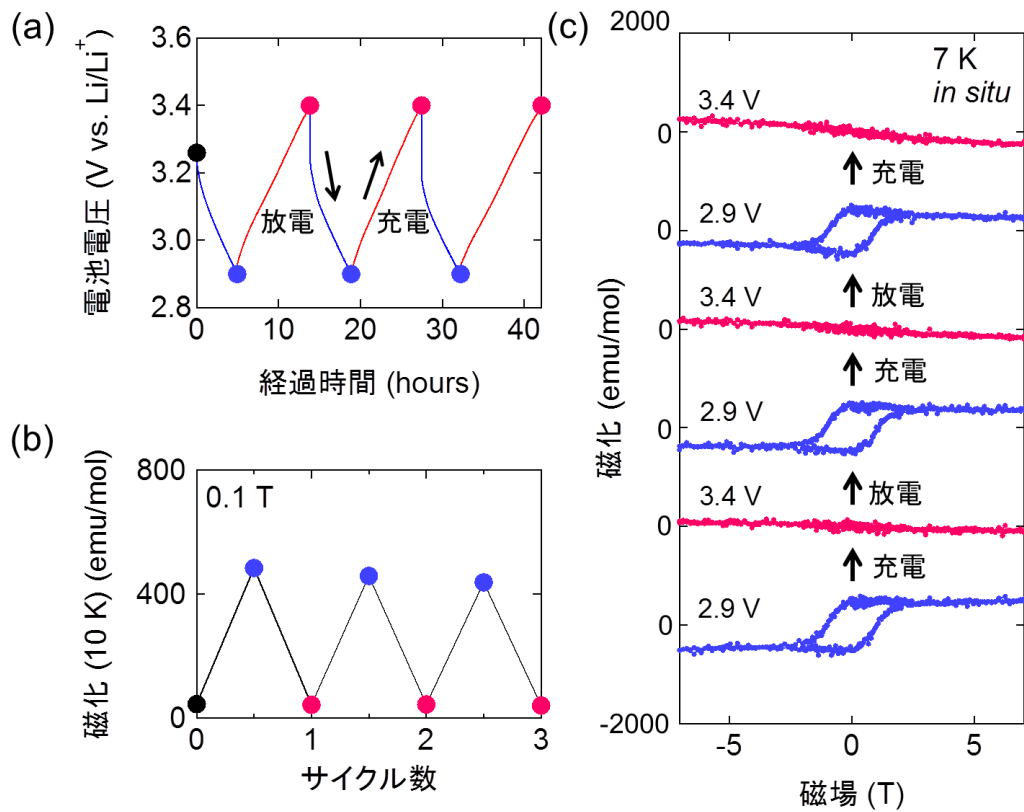


図 3. (a) その場 (in situ) 測定用電池セルの充放電サイクル。(b) 充放電に連動した磁化の変化 (10 K で観測)。放電状態 (青丸) での磁化の増加と充電状態 (赤丸) での磁化の減少が繰り返し観測されている。(c) 充放電サイクルに伴う磁化の磁場依存性の変化。放電状態 (青) において、磁石 (フェリ磁性状態) に特有のヒステリシス (履歴) 曲線を描く。充電状態 (赤) においては、ヒステリシスが消えており、磁石でない状態 (常磁性状態) に戻っている。電気的な操作により可逆的に磁石と磁石でない状態の間を ON-OFF スイッチ出来る。充放電後に電池セルは電気回路から切り離し、開回路状態にしており、磁性状態の不揮発性が確認出来る。

\* 1 金属-有機物骨格体 (Metal-Organic Framework; MOF)

金属イオンと有機配位子の複合化によって合成される多次元格子のことで

\* 2 リチウムイオン電池

電極物質へのリチウムイオンの挿入脱離により電荷の蓄積を行う代表的な蓄電デバイスです。近年のスマートフォンやタブレット端末等のポータブル機器の普及に伴い、急速に技術が発達し、現在では様々な物質を電池電極として使用出来るようになってきています。

\* 3 二次電池

放電した後に、充電を行うことにより電気を蓄え、再び電池として使用できる様になる化学電池のことで

\* 4 フェリ磁性

磁気モーメントが反平行に揃った秩序状態の一種です。反平行に揃うスピンの大きさが異なる場合のことを指し、磁場を印加しなくても磁化の発生（磁石としての性質）が見られます。

\* 5 長距離磁気秩序

物質中の不対電子間に磁気的な相互作用がはたらき、それが三次元的に長距離に及ぶことを言います。個々の不対電子のもつ磁気モーメント（磁石の強さを表すベクトル量）が長距離磁気秩序により一方向に揃うことにより、大きな磁気モーメントが誘導され、磁石になります。

\* 6 常磁性

外部から磁場を印加したとき、磁場と同じ方向に磁化が発生する磁性のことを指します。常磁性では、磁場を印加しなければ磁化は発生しません。

\* 7 ラジカル

不対電子をもつ原子や分子、あるいはイオンのことを指します。通常、原子や分子の軌道に電子は2つずつ対になって存在する為、磁気モーメントは現れません。一方、不対電子の場合、自身の磁気モーメントを打ち消す相手がいない為、原子や分子等が磁気モーメントを持つようになります。

〈お問い合わせ先〉

◆研究に関する事

谷口 耕治 (タニグチ コウジ)

東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 准教授

TEL: 022-215-2032

E-mail: [taniguchi@imr.tohoku.ac.jp](mailto:taniguchi@imr.tohoku.ac.jp)

宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 教授

TEL: 022-215-2030

E-mail: [miyasaka@imr.tohoku.ac.jp](mailto:miyasaka@imr.tohoku.ac.jp)

◆報道に関する事

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

横山 美沙

TEL : 022-215-2144 FAX:022-215-2482

Email : [pro-adm@imr.tohoku.ac.jp](mailto:pro-adm@imr.tohoku.ac.jp)