

2023年12月5日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学
国立大学法人大阪大学

二酸化炭素の吸着で非磁石を磁石に変えることに成功 ガス吸着による磁気スイッチ開発に進展

【発表のポイント】

- 二酸化炭素の吸着により、磁石ではない物質（常磁性体^{（注1）}）から磁石の一種である反強磁性体^{（注2）}に変わる多孔性材料の開発に成功しました。逆に二酸化炭素を脱着させると元に戻ります。
- 二酸化炭素が内包されることにより分子格子が変形され、電子状態が変わることが原因です。
- 二酸化炭素のように、ガスとして扱える温度が広範で且つ圧力も自由に変えられる非磁性物質^{（注3）}により磁気秩序^{（注4）}を実現させたのは世界初です。

【概要】

磁石は身の回りでありふれた材料ですが、分子で創ることにより、従来の磁石では実現不可能であった機能性の付加や磁石機能の制御が可能になります。

東北大学金属材料研究所の高坂亘准教授と宮坂等教授の研究グループは、武漢大学の張俊教授および大阪大学大学院基礎工学研究科の北河康隆教授のグループとの共同研究により、二酸化炭素ガスを吸着させることで、元々は磁石としての性質^{（注5）}を持たない常磁性体を、磁気秩序を示す反強磁性体にすることに成功しました（相転移温度 62 K）。ある一定以上の磁場を印加することで、一般的な磁石（フェリ磁性体^{（注6）}）となり、磁場を取り除いてもその状態を維持します。研究グループは今回に先立ち、今回と同様な材料で二酸化炭素の吸脱着によって磁石になる温度、相転移温度を向上させることに成功しました（2023年11月20日付プレスリリース（参考文献1））。今回はそれに続く成果です。

研究グループはこれまで、今回と同じ材料への有機分子の吸着^{（注7）}で、常磁性体からフェリ磁性体や反強磁性体に変換することに成功しています（参考文献2）。また一般的なガス分子を利用したものとしては、酸素や二酸化炭素等の

吸脱着を利用した磁石の ON-OFF が可能な材料を、これまでの研究で見つけていました（参考文献 3、4、5）。

今回新たに見つけた「非磁石に一般的な非磁性ガスを吸着させて磁石を創る」例は世界初であり、ガス吸着による磁気制御を可能にするスイッチや化学物質から情報を取り出す変換材料等の応用が考えられます。二酸化炭素はガスとして扱える温度が広範でかつ圧力も自由に変えられる非磁性ガスであるため、吸脱着による物質変換も容易です。

本研究成果は、2023 年 11 月 21 日付け（現地時間）で科学誌 Journal of the American Chemical Society にオンライン掲載されました。

【詳細な説明】

研究の背景

「磁石」としての性質を持たない材料を、外部から刺激を加えたり、可逆に分子を出し入れしたりすることにより「磁石」に変える—そんな錬金術を想起させるような材料の実現は、決して不可能ではありません。磁石は、玩具から駆動系（モーターなど）を有する大小さまざまな家電製品や乗り物、スマートフォンから医療機器、ハードディスクまで、広範囲にわたって身の回りで使われており、快適な日常生活を送るうえで必要不可欠な材料となっています。強力な磁力を持つ磁石の開発は、素子の小型化や安定化につながるため、常に社会から要求される重要な課題の一つです。ここでいう磁石とは、上記のように日常的に使われる一般的な磁石を指しています。一方近年、異なる角度からの「磁石の高機能化」も求められるようになってきました。ここでの「高機能化」とは、単に磁石本来の性能向上にとどまらず、従来の磁性体では実現不可能であった機能性の発現や、磁石機能との協奏を指しています（以下、多機能性磁石^(注8)）。そのような付加的な機能を設計するには「分子の持つ柔軟性」が利用できます。

本研究グループでは、金属イオンと有機配位子の複合化によって合成される金属錯体を基にした多次元格子「金属・有機複合骨格（Metal-Organic Framework, 略称：MOF）」と呼ばれる分子性多孔性材料^(注9)に着目しました。MOFは、構成する金属イオンや有機物における付加的要素の高設計性、格子と空間の両方の特性を利用可能、などといった利点を持つため、戦略的に多機能磁石の開発が可能です。このような MOF の特徴である「空間」という概念を付加して磁石を創ると、本研究で報告する「多孔性磁石（MOF 磁石）」となります。MOF 磁石では、その細孔内部に合成時に使用された有機溶媒や水などの小分子を含みます（吸着状態）が、その小分子を、MOFの基本骨格を維持したまま脱離させることが可能であり（脱離状態）、その過程が可逆であることが「多孔性」の所以となっています。我々はこれまでにこの MOF 磁石を用いて、酸素や二酸化炭素の吸着による「磁気秩序変換」や、二酸化炭素吸着による

「磁気秩序の消去」を実現してきました（参考文献 2、3、4、5）。しかし、磁気秩序消去の逆である「ガス吸着に伴う磁気秩序の創出」はこれまで達成されていませんでした。

今回の取り組み

本研究グループは、電子供与性分子^(注10)として振る舞うカルボン酸架橋水車型ルテニウム二核(II, II)金属錯体と、電子受容性分子^(注11)として振る舞う TCNQ (7,7,8,8-tetracyano-*p*-quinodimethane) 誘導体からなる層状分子化合物を開発しました(図 1)。本グループではこれまで、同様の組み合わせから磁石としての性質を示す層状化合物を見出してきましたが、今回得られた化合物は、二酸化炭素を吸着する前の空の状態(ドライ状態と記します)では、電子スピンを持つものの、磁石としての性質を示さない化合物(常磁性体)でした。そこに二酸化炭素を吸着させると化合物は反強磁性体へと変化し、磁化-温度曲線において、反強磁性状態への相転移を示すピークが 62 K に観測されました(図 2)。さらに、反強磁性状態の化合物に 130 Oe 以上の強さの磁場を印加するとフェリ磁性体となり、磁化-磁場曲線測定より、一度フェリ磁性体へと変換された化合物は、印加磁場を取り去ったのちも、磁石の状態を維持し続けることがわかりました(図 3)。これらの過程は可逆であり、二酸化炭素の吸脱着により何度でも変換可能です。すなわち二酸化炭素吸脱着による磁気スイッチが実現しました。

二酸化炭素吸着前後の結晶構造等を精査した結果、MOFの構成分子であるルテニウム二核錯体と TCNQ 誘導体の電子状態が、二酸化炭素吸着の前後で変化していることがわかりました(図 4)。つまり今回の MOF 磁石は、二酸化炭素の吸脱着に伴い、構造だけでなく構成分子の電子状態も変化したため、磁気格子の構成分子である TCNQ 誘導体上にスピンが発生し、磁気相互作用パス^(注12)が繋がり、その結果磁気秩序が形成されることが明らかとなりました(図 4)。

今後の展開

「多孔性磁石」は、従来からよく知られた光や電場、圧力などの物理的な外部刺激とは異なり、「分子吸脱着」という化学的な刺激により駆動する材料です。化学物質の性質を磁化という物理量に変換する「化学-物理変換」を担う材料と見なすことも可能であり、これは生体系の機能にも似ています。本研究における「二酸化炭素吸着による磁気秩序の創出」は初めての観測例であり、ガス吸着による物性制御の可能性・自在性を大きく広げる結果です。これで二酸化炭素というありふれたガスを用いて、磁気相の「変換」「消去」「創出」すべての操作が可能であることが実証されたことになり、高機能分子デバイスの実現へ向けて基礎・応用の両面から大変意義深い結果だと考えられます。

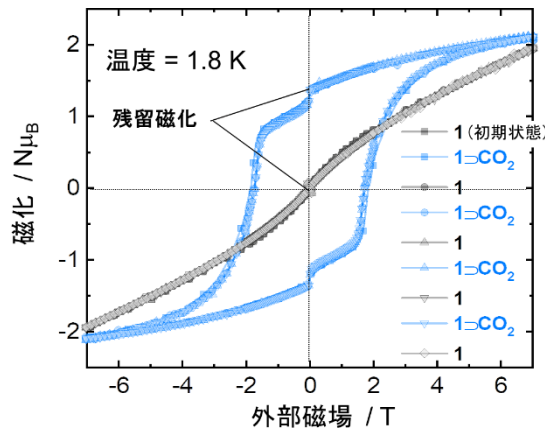


図 3. 二酸化炭素の吸着前後における磁化の外部磁場依存性（温度 1.8 K）。二酸化炭素吸着前（灰色）は残留磁化が 0 となっており、磁石ではありません（常磁性体）。一方、二酸化炭素吸着後（水色）は、残留磁化の値を持ち、磁石となっていることが分かります。二酸化炭素の吸脱着の繰り返しにより、磁気秩序形成・消去も繰り返し起こります。

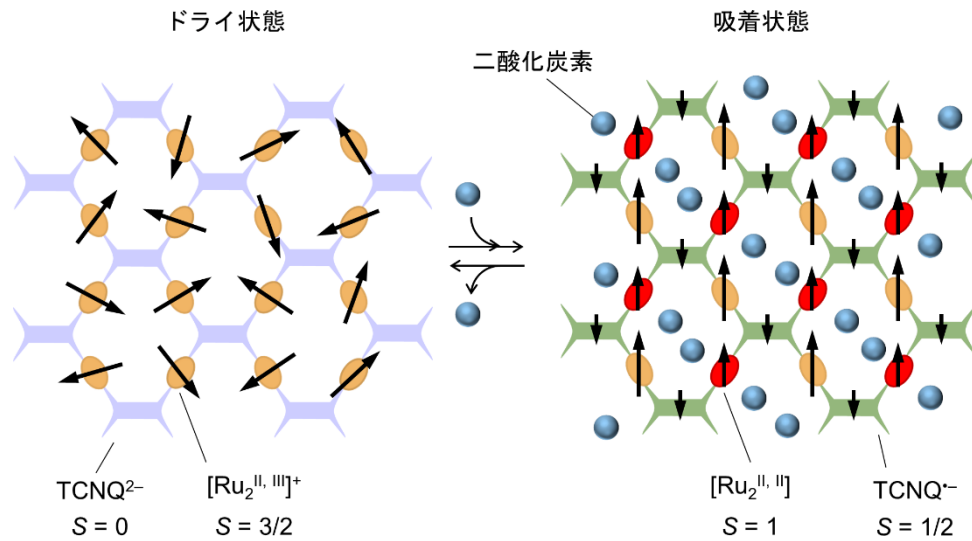


図 4. 二酸化炭素の吸脱着に併せて起こる電子状態変化の模式図。ルテニウム二核錯体の電子状態も変化しているが、いずれの状態も不対電子が存在しています ($S \neq 0$)。一方の TCNQ 誘導体は、ドライ状態のときは非磁性 ($S = 0$) であり、不対電子が存在していません。この非磁性の TCNQ 誘導体の所で、電子スピンをもつ分子ユニット同士の繋がり、すなわち磁気相互作用の繋がり途切れてしまうため、ドライ状態は磁気秩序を持つことが出来ません。一方、吸着状態では TCNQ 誘導体にも不対電子が生じるような電子状態に変化しており、磁気相互作用の繋がり結晶全体に広がっているため、磁気秩序を持つことができるようになります。

【謝辞】

本成果は、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, 202112-RDKGE-0056)、大阪大学量子情報・量子生命研究センター (QIQB)、大阪大学先導的学際研究機構・触媒科学イノベーション研究部門 (ICS-OTRI)、同機構・スピン学際研究部門 (ICS-SRN)、池谷科学技術振興財団単年度研究助成、住友財団基礎科学研究助成、野口研究所、中国国家自然科学基金青年科学基金 (張俊 (代表): 22305180)、科学研究費基盤研究 (A) (宮坂等 (代表): JP20H00381)、基盤研究 (B) (高坂亘 (代表): JP21H01900、北河康隆 (代表): JP22H02050、北河康隆 (分担): JP21H01951)、挑戦的萌芽 (宮坂等 (代表): JP21K18925; JP23K17899)、および特別推進研究 (宮坂等 (分担): JP18H05208) からの助成を受けて実施されました。

【用語説明】

注1. 常磁性体：物質の電子スピンのバラバラの方向を向いているために非磁性であるが、磁場を印加すると、その方向に弱く配列する性質を常磁性と言います。常磁性を示す物質を常磁性体といい、常磁性体は、強力な磁石を近づけるとそちらに引き寄せられます。しかし、磁場を取り除くとスピンはまたバラバラの方向を向いてしまうため、常磁性体は、いわゆる磁石としての性質を持ちません。

注2. 反強磁性体：隣接する電子スピン同士が逆方向を向く相互作用（反強磁性的相互作用）が働き互いに打ち消し合う場合には、物質全体としては磁化を持たず、磁気秩序は持っていますが、磁石とはなりません。このような物質のことを反強磁性体と言います。反強磁性体にも磁気相転移温度が存在し、それより高い温度領域では常磁性体となります。

注3. 非磁性物質：不対電子を持たない物質（反磁性体）。一般的なガス分子では、二酸化炭素は非磁性物質であり、酸素は常磁性物質です。

注4. 磁気秩序：常磁性、強磁性、反強磁性、フェリ磁性をはじめとする様々な電子スピンの配列の様式（磁気秩序状態）を総称して磁気相と言います。常磁性は秩序を持たない状態であり、強磁性、反強磁性、フェリ磁性は磁気秩序を持つ状態です。磁石として機能するのは、強磁性、フェリ磁性の磁気秩序状態であり、反強磁性は、通常の意味での磁石としての機能を持たない磁気秩序状態になります。

注5. 磁石としての性質：一般に“磁石”とは、外部磁場が印加されていな

い時の磁化 (= 残留磁化) が0でない物質のことを指します (図3)。我々の身の回りにある“磁石”が、磁場を与えずとも鉄などをくっつけることが出来るのは、残留磁化を持っているためです。

注6. フェリ磁性体：物質中の電子スピン間に磁気的な相互作用が働き、それが三次元的に長距離に及ぶことにより磁石となります。一般的な磁石は通常、強磁性体、あるいはフェリ磁性体のどちらかです。磁石には磁気相転移温度が存在し、それより高い温度領域では常磁性体となります。隣接スピン同士が平行になる相互作用が働いている場合は強磁性体となります。一方、隣接スピン同士が逆方向を向く相互作用が働いている場合でも、スピンの大きさが異なるため、その差分により物質全体としては磁石になる物質をフェリ磁性体と言います。

注7. 有機分子の吸着：本発表と同じ化合物は、ベンゼン、パラトルエン、ジクロロメタン、ジクロロエタンの溶媒蒸気の吸着により、常磁性体からフェリ磁性体に変換されます。一方、二硫化炭素を吸着すると、反強磁性体に変換されます (参考文献 2)。

注8. 多機能性磁石：(本研究で扱う材料の他に) 一例として、強誘電強磁性体をはじめとするマルチフェロイクス材料などが挙げられます。強誘電特性と強磁性特性を併せ持つ材料においては、外部磁場の印加により、磁気分極の方向だけでなく、自発電気分極の方向も制御できる可能性があり、磁気分極、電気分極の組み合わせにより、4通りの情報を読み書きできるメモリ材料としての応用が期待されています。

注9. 分子性多孔性材料：ゼオライトや活性炭、シリカゲルのような無機物のみから構成される従来の多孔性材料に対して、金属イオンと有機配位子から構成される多孔性材料の総称です。金属—有機複合骨格 (Metal-Organic Framework; MOF) や多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer; PCP) などと呼称されます。金属イオンの配位環境と有機物の持つ高い分子設計性に特徴があり、ナノサイズの細孔を利用した気体吸蔵・分離・触媒・センサーなどの分野での応用が期待されています。

注10. 電子供与性分子：ある種の分子は、自身の持つ電子を他の分子に与えることが可能です。このような性質を持つ分子を電子供与分子と言います。

注11. 電子受容性分子：電子供与分子とは逆に、電子を受け取ることが可能な分子も存在します。このような性質を持つ分子を電子受容分子と言いま

す。電子供与分子と電子受容分子を組み合わせることで、分子間での電荷移動等を実現することができます。

注12. 磁気相互作用パス：ドライ状態では図4で示している通り、スピンを持つ[Ru₂]分子が、スピンを持たない TCNQ 誘導体によって架橋されているために、磁気相互作用が途切れており、磁石としての性質を持ちません（常磁性体）。一方、二酸化炭素吸着状態では電子状態変化の結果、TCNQ 誘導体にスピが生じており、磁気相互作用の繋がりが途切れることなく構造全体に広がるため磁石となります。

【参考文献】

1. 2023年11月20日 東北大学プレスリリース「二酸化炭素の吸着により多孔性磁石の性能向上に成功」
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/11/press20231120-02-co2.html>
2. 2021年4月26日 東北大学プレスリリース「分子の吸着で磁石を創る 吸着分子に依存した磁気相変換の実現」
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2021/04/post-62.html>
3. 2019年1月16日 東北大学プレスリリース「酸素分子の電子スピンを見分ける多孔性磁石 酸素ガスの吸脱着により磁石の ON-OFF 制御に初成功」
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2019/01/press20190116-01-NatComm.html>
4. 2020年12月1日 東北大学プレスリリース「二酸化炭素の吸脱着による磁石の ON-OFF 制御に成功 "二酸化炭素磁気センサー"へ道筋」
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2020/12/press20201201-01-mof.html>
5. 2023年1月27日 東北大学プレスリリース「二酸化炭素の吸着で磁石になる多孔質材料を開発 ～ガス吸着に伴う構造変化に起因する磁気相変換は世界初～」
<https://www.tohoku.ac.jp/japanese/2023/01/press20230127-02-magnet.html>

【論文情報】

タイトル：CO₂-sensitive Porous Magnet: Antiferromagnet Creation from a Paramagnetic Charge-Transfer Layered Metal-Organic Framework

著者：Jun ZHANG, Wataru KOSAKA, Qingxin LIU, Naoka AMAMIZU, Yasutaka KITAGAWA, Hitoshi MIYASAKA*

*責任著者：東北大学金属材料研究所 教授 宮坂等

掲載誌：Journal of the American Chemical Society

DOI：10.1021/jacs.3c08583

URL：https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jacs.3c08583

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門

教授 宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)

TEL : 022-215-2030

Email : miyasaka@imr.tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

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

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp

大阪大学基礎工学研究科 庶務係

TEL : 06-6850-6131 FAX : 06-6850-6477

Email : ki-syomu@office.osaka-u.ac.jp