

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22760531

研究課題名（和文）

フタロシアニン有機磁石の創製

研究課題名（英文）

Development of Organic Ferromagnets Based on Transition Metal Phthalocyanines

研究代表者

本多 善太郎 (HONDA ZENTARO)

埼玉大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：30332563

研究成果の概要（和文）：

遷移金属フタロシアニンにアルカリ金属をドーピングした試料を作製し、その磁性や結晶構造を調査した。マンガン、鉄、コバルト、ニッケルフタロシアニン試料にカリウム、ナトリウムをドーピングした試料はすべて室温において強磁性を示した。強磁性を発現した試料に関して、X線回折法や透過型電子顕微鏡等によって構造を調査した結果、フタロシアニン分子が3次的にランダムに重合した構造が示唆された。非局在化した π 電子が高キュリー温度強磁性の原因となっている可能性が考えられる。また、上記結果に基づき、フタロシアニンの重合体を合成し、その磁性を調べた結果、一部の重合体において室温で強磁性が観測された。これらの知見は高キュリー温度有機強磁性体探索の手掛かりになると考えられる。

研究成果の概要（英文）：

A series of organic ferromagnetic materials based on transition metal phthalocyanines (MPc) doped by alkaline metals are synthesized and the magnetic properties and the crystal structures are investigated. All the samples of MPc, where $M=Mn, Fe, Co, Ni$, doped by sodium or potassium, show ferromagnetic behavior at room temperature. X-ray diffraction patterns and transmission electron microscopy images suggest that the MPc molecules form three-dimensional random networks in the alkaline metal doped MPc samples. Three-dimensional ferromagnetic interactions between transition metal ions in connected MPc molecules *via* delocalized π -electrons are proposed to explain the high Curie temperature well above room temperature. We also synthesized the MPc polymers and studied its structure and magnetic properties. Ferromagnetic behavior is also observed in the magnetization measurements at room temperature. These experimental results could be a clue to finding high Curie temperature ferromagnetism in organic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造機能材料

キーワード：有機磁性体、フタロシアニン、機能材料

1. 研究開始当初の背景

近年、電気・情報分野はもとより、環境工学の分野においても磁性材料の需要が高まっている。実用されている磁性材料には希土類元素等の希少金属が使用されているが、資源確保の観点からこれらがより安価な物に代替されることが望ましい。そのため身近な元素である炭素、水素、酸素、及び窒素を主成分とする有機磁性体に関する研究が盛んに行われている。しかしながら、有機物の中には強磁性を示すものは少なく、さらに有機磁性体の低いキュリー温度が実用への妨げとなっている。最近、有機物である鉄フタロシアニンとアルカリ金属と加熱処理すると室温で強磁性を示すことが報告された。フタロシアニンは炭素や窒素を主成分とする有機金属錯体であり、元素戦略性に優れた磁性材料になる可能性がある。しかしながらその強磁性発現の条件、メカニズム等はまだ解明されていない。

2. 研究の目的

前述の通り、アルカリ金属と加熱処理を行ったフタロシアニンにおいて高キュリー温度強磁性の発現が報告されているが、その磁性発現の条件、起源等は明らかになっていない。そこで本研究ではアルカリ金属と加熱処理したフタロシアニンの実用磁性材料としての可能性を探ることを目的とし、どのような条件でアルカリ金属処理を行ったフタロシアニンが強磁性を示すのか、なぜ高キュリー温度強磁性が発現するのか、種々の試料を合成し、その物性を調査することで解明することを目指した。

3. 研究の方法

(1) アルカリ金属処理フタロシアニンの合成と磁性

昇華精製したフタロシアニン粉末とアルカリ金属をシリカガラス管に真空封入し、電気炉を用いて封入管を加熱することによりアルカリ金属処理フタロシアニンを得た。合成に際して以下の項目の検討を行った。・フタロシアニンの種類、・アルカリ金属の種類、・フタロシアニンとアルカリ金属の混合比、・加熱温度及び時間。各種試料の構造解析を粉末X線回折法、アルカリ金属処理に伴う金属析出の有無を走査型電子顕微鏡による観察により行った。各種試料の磁気特性はSQUID 磁束計及びXバンド電子スピン共鳴装置を用いて測定した。

(2) フタロシアニン重合体の合成と磁性評価

前述の実験を実施した結果、強磁性の発現にはフタロシアニン環の重合が関与して

いるという知見が得られた。そこでハロゲン化フタロシアニンを原料としたウルツ重合反応、シアノベンゼンと遷移金属粉の反応による2つの方法によりフタロシアニン重合体を合成し、それぞれの反応生成物の磁性を調査した。さらに、強磁性を示す有機金属錯体の探索を行った。

4. 研究成果

(1) アルカリ金属処理フタロシアニンの磁性

各種遷移金属フタロシアニンとアルカリ金属を加熱処理した試料の磁性を調べた結果、中心金属がマンガン、鉄、コバルト、及びニッケルのフタロシアニンを原料に用いた場合において室温で強磁性が観測された。一方、銅フタロシアニンはアルカリ金属処理後、磁化の増加がみられたものの、常磁性を示した。いずれの試料も加熱温度が450℃において飽和磁化が最大となり、500℃では飽和磁化は減少した。

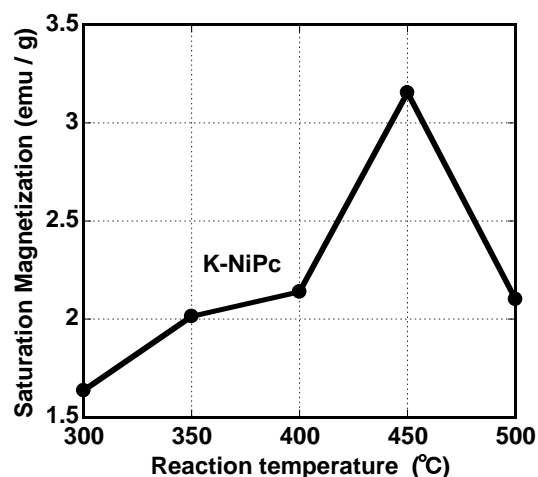


図1. ニッケルフタロシアニンのカリウムとの加熱温度に対する飽和磁化の変化

また、フタロシアニンの強磁性化に及ぼすアルカリ金属の影響は、ナトリウムとカリウムが高く、リチウムと加熱処理を行った試料ではその一部のみが強磁性を示した。鉄、コバルト、ニッケルは強磁性金属であり、アルカリ金属処理によってフタロシアニンから遊離した金属微粒子が強磁性を示した可能性が考えられる。しかしながらX線回折、走査型電子顕微鏡観察において金属粒子等の遊離は認められなかった。また、単体では強磁性を示さないマンガンを中心金属とするフタロシアニンにおいても強磁性が発現した。構造に関する調査の結果、強磁性を示す試料はいずれもアモルファス状であり、アルカリ

金属処理によるフタロシアニン環の重合を示唆する結果を得た。そこで、既知及び新規方法によりフタロシアニンの重合体を合成し、磁性を調査した。

(2) アルカリ金属処理塩素化フタロシアニンの磁性

前述の研究結果は、フタロシアニンとアルカリ金属の反応により試料の一部に重合体が生成し、強磁性を示した可能性を示唆する。そこでアルカリ金属によるフタロシアニンの重合を促進するために、ハロゲン化された鉄フタロシアニンを原料に用いアルカリ金属との反応（ウルツ反応）を行い、フタロシアニンの重合物が強磁性を示す可能性を検証した。反応生成物のX線回折実験を行ったところ、反応後、アルカリ金属塩に帰属される回折線が観測され、ウルツ重合の進行を確認した。また、反応生成物を水で洗浄したところ前述の回折線はすべて消失し、アモルファスパターンのみが観測された。遊離した鉄の強磁性の可能性を排除するため、硝酸洗浄を施した反応生成物の磁気測定を行ったところ、室温で強磁性を示した。

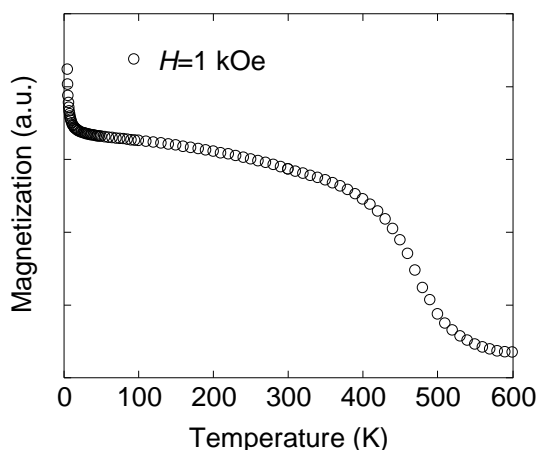


図2. 塩素化鉄フタロシアニンとカリウムの反応生成物の磁化温度曲線

試料の磁化温度曲線を測定したところ、温度約490Kにおいて明確なキュリー点を観測し、フタロシアニンの重合により高キュリー温度強磁性体が得られることを示した。

(3) Fused-ring 型フタロシアニン重合体の合成と磁性

フタロシアニンの重合体としてはシート状の fused-ring 型フタロシアニン重合体が古くから知られているが、その磁性に関する報告例は少ない。そこで、各種 fused-ring 型フタロシアニン重合体を合成し、その磁性を調べた。シアノベンゼンと各種遷移金属粉を原料とし、真空中で加熱することにより

fused-ring 型フタロシアニン重合体を含む反応生成物を得た。この重合反応において遷移金属の種類による反応生成物の磁性の違いを調べた。また、重合反応時の加熱温度、時間等の条件の検討も行った。各種試料の磁気測定を行ったところ、マンガンとテトラシアノベンゼンの反応生成物が温度300 Kにおいて自発磁化と磁気履歴現象を示した。自発磁化値は0.7 emu/g と一般的な磁性体に比べ小さい値であった。さらに、10 kOe 以上の磁場中で磁化の線形増加が確認された。温度5 K から600 K までの範囲で磁化測定を行った結果、磁化は温度の増加と共に緩やかに減少し、キュリー点を示唆する急激な磁化変化は観測されなかった。

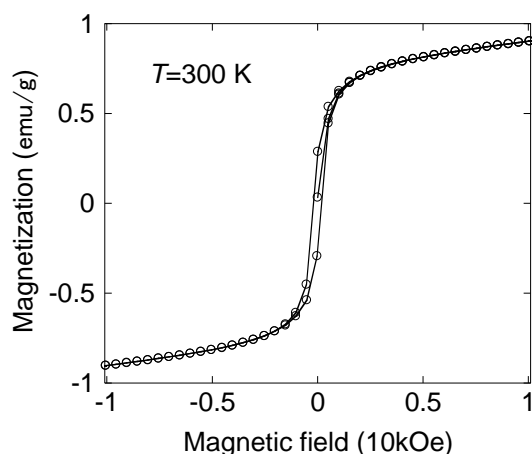


図3. マンガン-シアノベンゼン反応生成物の温度300 Kにおける磁化磁場曲線

一方、クロム、鉄、コバルト反応生成物は反強磁性を示し、ニッケルは反磁性、銅-シアノベンゼン重合体は常磁性を示した。これらの磁性に関する実験結果は、近年報告された fused-ring 型フタロシアニン重合体に関する理論研究の結果とよく一致した。

(4) π 共役平面分子を含む新規有機磁性体の探索

π 電子系有機分子を含む金属錯体において新規磁性体の探索を行った。その結果、新物質としてハロゲン化銅ジアジン金属錯体 $\text{Cu}(2,3\text{-diethylpirazine})\text{Br}_2$ を得た。X線構造解析法により結晶構造を調査した結果、はしご状構造の金属錯体重合体であることが判明した。磁性を調査したところ、強磁性は示さなかったが、低次元反強磁性体の性質を示し、磁場中における量子相転移の兆候を観測することに成功した。

まとめ

本研究を実施した結果、炭素、窒素等の軽元素を主成分とし、室温で強磁性を示す磁

性材料を得ることに成功した。

- ・フタロシアニンをアルカリ金属と加熱処理すると室温強磁性体が得られることを示し、強磁性発現の条件及び原因を明らかにした。
- ・高塩素化鉄フタロシアニンをアルカリ金属と反応させた結果、キュリー温度 490 K の強磁性反応生成物を得た。
- ・テトラシアノベンゼンとマンガンの反応生成物が室温で弱い自発磁化（弱強磁性）を示すことを明らかにした。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 11 件）

- ① Z. Honda, H. A. Katori, M. Ikeda, M. Hagiwara, K. Okunishi, M. Sakai, T. Fukuda, N. Kamata, Magnetic Field-Induced Phase Transitions in the $S=1/2$ Two-Leg Spin-Ladder Material $\text{Cu}(\text{DEP})\text{Br}_2$, JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN 81, 113710/1-4 (2012). 査読あり
- ② M. Ikeda, Z. Honda, M. Sakai, S. Kimura, K. Okunishi, M. Hagiwara, High-Field Magnetization of the $S=1/2$ Two-Leg Spin-Ladder Antiferromagnets CuAX_2 (A=Diazine, X=Halogen), JOURNAL OF LOW TEMPERATURE PHYSICS 170, 296-301 (2012). 査読あり
- ③ M. Hagiwara, Y. Idutsu, Z. Honda, and S. Yamamoto, Magnetic Properties of the $S=2$ Heisenberg Antiferromagnetic Chain Compound $\text{MnCl}_3(\text{bpy})$, JOURNAL OF PHYSICS: Conf. Ser. 400, 032014/1-4 (2012). 査読あり
- ④ J. Strečka, M. Hagiwara, Y. Han, T. Kida, Z. Honda, M. Ikeda, Ferrimagnetic spin-1/2 chain of alternating Ising and Heisenberg spins in arbitrarily oriented magnetic field, Condensed Matter Physics 15, 43002/1-11 (2012). 査読あり
- ⑤ S. Kato, T. Fukuda, S. Akiyama, Z. Honda, N. Kamata, N. Kijima, Improved Optical Degradation Characteristics of Eu Complex Encapsulated by High-Pressure Annealing, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 50, 02BF01-1-5 (2011). 査読あり

〔学会発表〕（計 14 件）

- ① 本多善太郎, 吉田賢広, 小原充瑛, 武藤祐太, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦: 第 60 回応用物理学会春季学術講演会 (神奈川工科大学) 2013 年 03 月 27 日
- ② 本多善太郎, 小原充瑛, 武藤祐太, 吉田賢広, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦: 第 73 回応用物理学会学術講演会 (愛媛大学) 2012 年 09 月 13 日
- ③ 本多善太郎, 坪谷和彦, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (早稲田大学) 2012 年 3 月 18 日
- ④ 本多善太郎, 福田武司, 鎌田憲彦, 香取浩子, 萩原政幸: 2011 日本物理学会秋季大会 (富山大学) 2011 年 9 月 21 日
- ⑤ 大原和也, 岩崎 惇, 本多善太郎, 鎌田憲彦, 福田武司: 第 72 回応用物理学会学術講演会 (山形大学) 2011 年 9 月 2 日
- ⑥ 岩崎 惇, 松島康介, 大原和也, 本多善太郎, 香取浩子, 鎌田憲彦, 福田武司: 第 58 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学) 2011 年 3 月 24 日
- ⑦ 坪谷和彦, 花田みなみ, 本多善太郎, 鎌田憲彦, 福田武司, 香取浩子, 萩原政幸: 第 58 回応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学) 2011 年 3 月 24 日
- ⑧ 本多善太郎, 香取浩子, 萩原政幸, 福田武司, 鎌田憲彦: 2010 日本物理学会秋季大会 (大阪府立大学) 2010 年 9 月 24 日
- ⑨ 岩崎 惇, 松島康介, 花田みなみ, 大原和也, 本多善太郎, 香取浩子, 鎌田憲彦, 福田武司: 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学) 2010 年 9 月 17 日
- ⑩ 松島康介, 岩崎 惇, 大原和也, 花田みなみ, 本多善太郎, 香取浩子, 鎌田憲彦, 福田武司: 第 71 回応用物理学会学術講演会 (長崎大学) 2010 年 9 月 17 日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称: フタロシアニン重合体およびその製造方法

発明者: 本多善太郎、萩原政幸

権利者：埼玉大学
種類：特願
番号：2013-029405
出願年月日：平成 24 年 1 月 18 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.fms.saitama-u.ac.jp/lab/honda/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者
本多 善太郎 (HONDA ZENTARO)
埼玉大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：30332563