

令和 3 年 5 月 17 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22213

研究課題名(和文)液晶場での高配向な元素配列に基づく常温強磁性体の実現

研究課題名(英文) Realization of a ferromagnet based on a highly oriented elemental arrangement in a liquid crystal

研究代表者

桑折 道済 (Kohri, Michinari)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80512376

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、新たなソフト磁性体の開発に向け、ランタノイド元素の中で最も高い磁性を示すホルミウムに着目した研究を行っている。本研究では、自己組織化的に組み上がる液晶の秩序性を利用し、ホルミウムに高い配向秩序性を付与した常温磁性体の作製を目指して研究を行った。ホルミウムとジケトン型配位子を用いて作成した錯体は自発的にカラム状液晶を形成し、室温でネオジウム磁石に瞬時に応答する優れた磁気特性を示した。分子設計により、低エネルギープロセスで元素を高秩序に配向したカラム状集合体の発現指針を見出すことに成功した。今後これらの材料のより詳細な設計により、より磁気特性に優れた材料の作成が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究期間においては、最終的な目的であった室温強磁性の発現には至らなかったが、分子設計により、低エネルギープロセスで元素を高秩序に配向したカラム状集合体構造の発現指針を見出すことができた。さらに、配位子の設計によって、カラム状液晶に加えて、ホルミウム中心元素とする双連続キュービック液晶を形成できる条件も合わせて見出した。今後これらのホルミウム含有液晶を基盤とする材料の詳細な設計により、より磁気特性に優れた材料の創出が期待される。

研究成果の概要(英文)：We are conducting research focusing on holmium, which has the highest magnetism among lanthanide elements, for the development of new soft magnetic materials. In this research, we aimed to use liquid crystal to create a material in which holmium is ordered and exhibits magnetism at room temperature. The complex prepared using holmium and β -diketone ligand spontaneously formed a columnar liquid crystal and showed excellent magnetic properties that instantly react with neodymium magnets at room temperature. We have succeeded in finding a guideline for the preparation of columnar assembled structures in which holmium is highly ordered in a low-energy process. These findings will be expected to lead to the preparation of materials with better magnetic properties in the future.

研究分野：高分子材料

キーワード：ホルミウム ランタノイド元素 磁性液晶 カラムナー液晶

1. 研究開始当初の背景

磁性体、なかでも、磁石に応答する強磁性体は、記録材料、各種センサー、アクチュエーター、ならびに医療診断材料などとして広く利用されている。無機化学を主体とする新たな組成の強磁性体の開発に加えて、ハンドリング性や加工性に優れた有機・高分子材料と磁性体を複合し、新たな機能磁性材料を作製する基盤的技術開発が重要である。従来の研究では、10 nm 程度の酸化鉄磁性粒子の配向制御による強磁性発現を試みる手法が大半をしめる。一方我々は、常温で優れた磁気特性を示す材料の開発を目指し、ランタノイド元素の中で最も高い磁性を示す「ホルミウム：元素番号 67」に着目した研究を行なっている。これまでに、3 価のホルミウムとポリアクリル酸から作製した 3 次元高分子ネットワークが、常温でネオジウム磁石に応答する極めて珍しい現象を見出した (Macromolecules, 51, 6740 (2018), Mater. Lett., 254, 278 (2019))。さらに、コロイド粒子表面や内部に高効率にホルミウムを担持することで、従来の着色の濃い酸化鉄磁性粒子ではなし得なかった無着色で任意の着色ならびに発光色を示す磁性粒子の開発に成功した (ACS Appl. Polym. Mater., 2, 1800 (2020), ACS Appl. Polym. Mater., 2, 2170 (2020))。室温で磁石に対する素早い応答挙動を示した一方で、アモルファスな高分子鎖中にホルミウムが担持されていることから、作製した材料は常磁性の性質を示した。これらを踏まえ、より秩序性の高い材料との複合化による、強磁性発現の実現を目指して研究開発を進めてきた。

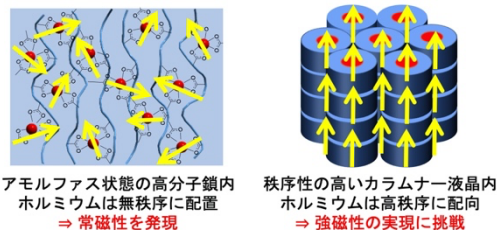


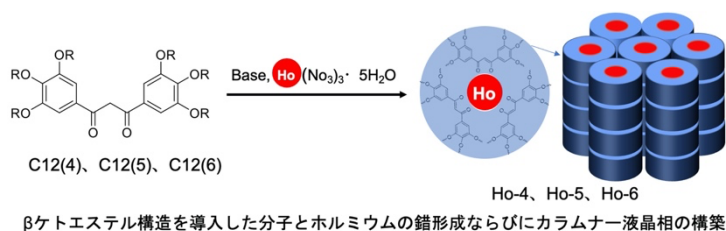
図1 従来の研究と本研究の目標の模式図

2. 研究の目的

本研究では、自己組織化的に組み上がる液晶の秩序性を利用し、ホルミウムに高い配向秩序性を付与し、低エネルギープロセスでの常温磁性体、なかでも常温強磁性体の作製を目的として研究を行った (図1)。

3. 研究の方法

ホルミウムを中心元素とする錯体化合物を作製し、それらの集積構造を構築し、形成される分子集合状態を評価した。目的とするカラム状液晶の作製に向け、配位子側鎖に導入するアルキル鎖の鎖長と本数を変化させて実験を行った。配位子の側鎖数がそれぞれ異なる C12(4)、C12(5)、C12(6)を合成し、これらをホルミウムと錯形成させた Ho-4、Ho-5、Ho-6 を合成しその集積構造を評価した (図2)。さらに、ホルミウム複合による磁気特性について詳細に検討した。



βケトエステル構造を導入した分子とホルミウムの錯形成ならびにカラムナー液晶相の構築

図2 ホルミウム複合錯体の集積によるカラムナー液晶の構築

4. 研究成果

ホルミウムを中心元素とする錯体化合物の作製に向け、効率よく錯体を形成可能な配位子の探索を行った。何種類かの化合物を検討したところ、配位子の基本骨格として dibenzoylmethane (DBM) を用いてサンプルの調製を行うことで針状の単結晶サンプルを得た。単結晶 X 線構造解析を用いて錯体の配位構造の予測を行ったところ、ホルミウムを中心元素として、3 つの DBM が配位して形成されたプロペラ型の 6 配位錯体として存在することが分かった。また、結晶単位格子内における分子パッキング状態を観察したところ、同一の巻方向をもつ鏡像異性体同士が隣接したベンゼン環が重なるように積層し、カラム状構造を取りうることを確認した。そこで、DBM に、炭素数 12 のアルキル側鎖を導入して C12(4)、C12(5)、C12(6)を合成した。まず、配位子のみでの集合挙動を X 線回折法 (XRD) により評価した。その結果、どの化合物も室温近傍では広角側に鋭いピークが現れ、結晶状態または非結晶状態で存在することが示唆され、配位子単独では、液晶性は示さなかった。次に、塩基であるナトリウムエトキシド存在下において、合成した C12(4)、C12(5)、C12(6)をそれぞれ攪拌し、HoCl₃・6H₂O を滴下し錯形成反応を行い、6

配位型錯体である Ho-4、Ho-5、Ho-6 を合成した。得られた錯体の FT-IR スペクトル測定により錯形成の評価を行った。それぞれの配位子と錯体を比較すると、カルボニル C=O 伸縮振動ピークがどの錯体も低波数シフトしていることが確認された。加えて、C=C 伸縮振動ピークが増大していることが確認されたことから配位子のエノール化が進行し、Ho 錯体の形成が示唆された (図 3)。

偏光顕微鏡 (POM) による観察を行ったところ、それぞれ異なる温度で異なるテクスチャーを観察した。Ho-4 ではカラムナー構造を示すフォーカルコニックテクスチャーが観察され、Ho-5 では楕円状のテクスチャーが確認された。一方で Ho-6 は光学的に暗視野のテクスチャーが観察され、暗視野のテクスチャーは加熱しても変化せず光学的な等方性を維持していた。しかしながら、ゆっくり冷却すると、次第に細かい組織の出現が確認され、低温状態を保ったまま 2 週間静置すると、Ho-4 で見られたようなフォーカルコニックテクスチャーが出現した。Ho-6 は分子集積条件が限定的であるものの、15°C で 2 週間静置することでカラムナー構造をとる珍しい挙動を見出した。それぞれの錯体の集合構造を調査するため、XRD による測定を行ったところ、Ho-4 については低角側に鋭いピーク、広角側に鋭いピークと併せてブロードなピークを確認した。また、Ho-5 と Ho-6 については、低角側にのみ強度の強い鋭いピークが現れ、広角側にはブロードなピークを確認した。広角側のブロードなピークは側鎖による流動性に起因するピークであることから、Ho-4 はわずかに流動性をもった結晶、Ho-5 と Ho-6 は流動性と秩序性を併せ持ったカラム状液晶を形成することがわかった。ホルミウム錯体の側鎖が減少するほどカラム内の分子が密に集積することが示唆され、分子の側鎖が増えるほど集積しにくくなり、相転移が低温化していることを確認した。

最後に、作製したホルミウム複合材料の磁性挙動の調査を行った。磁石を用いて磁場応答性の確認を行った。シャーレ内の液体状にサンプルが浮いた状態で、シャーレの下側から 0.5 T のネオジウム磁石を近づけると、全てのサンプルは素早く磁石に引き寄せられ、室温で磁石に対して素早く応答する磁場応答性を確認した (図 4)。詳細な磁気特性を、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) 測定により調査した。室温で測定した磁化を縦軸、印加した磁場を横軸にしたグラフは直線状となり、磁場を印加したときのみ磁化をもつ常磁性材料と同様の結果となった。また、極低温環境下で磁化を測定し、同様にグラフを作成すると S 字型となった (図 5)。これは磁場を印加してもそれ以上磁化が大きくなり飽和磁化の状態をとっていると考えられる。今回の実験では、残念ながら強磁性を示す材料の作製には至らなかったが、室温を含む低温領域で優れた磁気特性を有する、カラム状液晶構造の構築に成功した。

最終的な目的であった室温強磁性の発現には至らなかったが、分子設計により、低エネルギープロセスで元素を高秩序に配向したカラム状集合体構造の発現指針を見出すことに成功した。さらに、配位子の設計によって、カラム状液晶に加えて、ホルミウム中心元素とする双連続キュービック液晶を形成できる条件も合わせて見出した (特願 2021-048109)。今後、これらのホルミウム含有液晶を基盤とする材料の詳細な設計により、より磁気特性に優れた材料の創出が期待される。

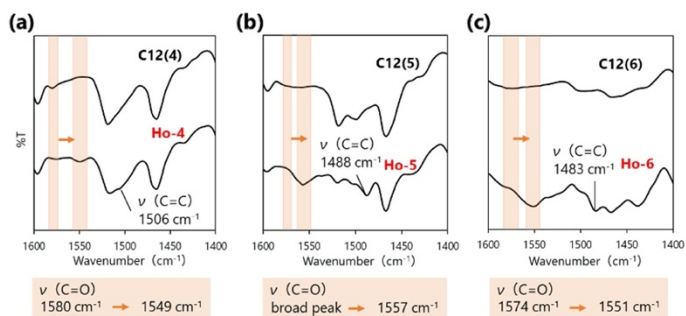


図 3 IR スペクトル : (a) C12(4), Ho-4、(b) C12(5), Ho-5、ならびに(c) C12(6), Ho-6

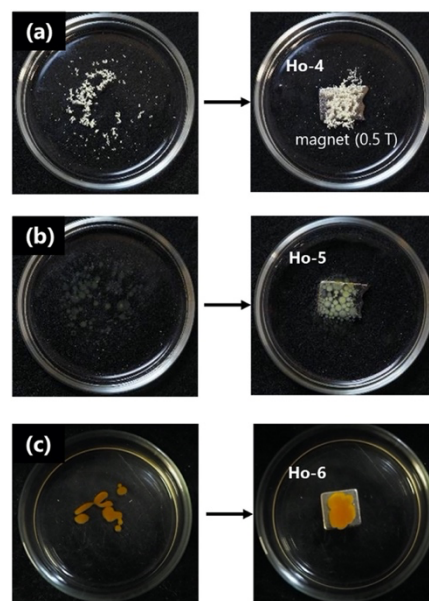


図 4 作成した材料の磁石に対する応答の様子 : (a) Ho-4、(b) Ho-5、ならびに(c) Ho-6

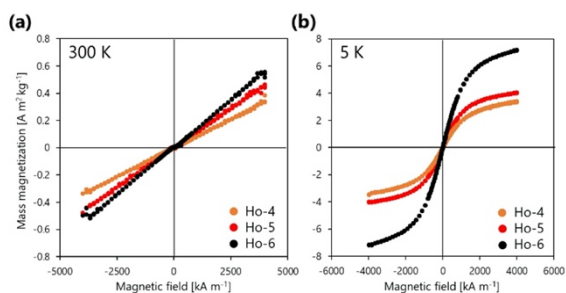


図 5 作成した材料の磁化曲線の測定結果 : (a) 300 K、ならびに(b) 5 K

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kohaku Kotona, Inoue Mizuki, Kanoh Hirofumi, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 2
2. 論文標題 Full-Color Magnetic Nanoparticles Based on Holmium-Doped Polymers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 1800 ~ 1806
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Mikiya, Ando Koki, Inoue Mizuki, Kanoh Hirofumi, Yamagami Mai, Wakiya Takeshi, Iida Eiji, Taniguchi Tatsuo, Kishikawa Keiki, Kohri Michinari	4. 巻 2
2. 論文標題 Poly- -Ketoester Particles as a Versatile Scaffold for Lanthanide-Doped Colorless Magnetic Materials	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 2170 ~ 2178
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.0c00149	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohri Michinari, Aoki Yukika, Kohaku Kotona, Kishikawa Keiki	4. 巻 254
2. 論文標題 Nanogel particle-based lanthanide composites for transparent magnetic materials	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 278 ~ 281
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.07.090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド複合カラム状分子集合体の構築と磁気特性評価
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム元素を複合したカラム状磁性分子集合体の構築
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 桑折道済
2. 発表標題 ホルミウム含有高分子を用いる無着色磁性粒子の作製と利用
3. 学会等名 応用物理学会 磁気科学研究会第9回講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド複合液晶材料の作製と磁性評価
3. 学会等名 応用物理学会 磁気科学研究会第9回講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ホルミウムを含む分子集合体の構築と磁気特性
3. 学会等名 第30回日本MRS年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド元素複合カラムナー液晶相の発現と磁性評価
3. 学会等名 第23回液晶化学研究会シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド元素を複合したカラムナー液晶相の発現および磁性評価
3. 学会等名 2019年日本液晶学会討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド元素複合カラムナー液晶相の磁性評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド元素複合化によるカラム状集合体の発現と磁場応答
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド複合化による自己集合体の形成と磁気特性
3. 学会等名 第29回日本MRS年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯勇哉・岸川圭希・桑折道済
2. 発表標題 ランタノイド元素複合化によるカラム状集合体の発現と磁場応答
3. 学会等名 日本磁気科学会 第25回研究会 高分子・材料プロセス分科会研究会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 磁性錯体化合物、フィルムおよびコロイド	発明者 桑折道済, 岸川圭希, 佐伯勇哉	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2)特願2021-048109	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

千葉大学ソフト材料化学研究室HP http://chem.tf.chiba-u.jp/gacb03/saito/toppu.html

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------