

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390049

研究課題名(和文) フタロシアニンを基にした高キュリー温度炭素系スピン材料に関する研究

研究課題名(英文) Research on phthalocyanine based high Curie temperature magnetic carbon materials

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：様々な方法でフタロシアニン重合体を合成し、その構造と磁性を調査した。ビルディングブロックに高塩素化フタロシアニン、カップリング剤にカリウムを用いるとフタロシアニン基炭素材料(PBCM)が得られた。構造解析の結果、PBCMの構造は窒素配位金属核がうめ込まれたグラファイト状炭素であった。興味深いことに鉄、コバルトPBCMは室温で自発磁化を示した。さらに塩化銅、シアノフタロシアニン、シアノベンゼンの真空加熱により環共有型フタロシアニン重合体を合成し、X線回折法によりその高秩序2次元シート構造を確認した。これらの磁性フタロシアニン重合体はスピントロニクス等への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：We synthesized a series of phthalocyanine based polymers by various methods and studied their structures and magnetic properties. By using highly chlorinated phthalocyanines as the building blocks and potassium as the coupling reagent, phthalocyanine-based carbon materials (PBCMs) containing transition metals (TMs) were obtained. Our experiments demonstrate the structure of PBCMs consists of TMs embedded in graphitic carbon that includes a nitrogen coordinated TM magnetic core. Interestingly, Fe and Co-PBCM show spontaneous magnetization at room temperature. In addition, fused-ring phthalocyanine polymer was obtained by the vacuum heating of copper chloride, octacyanophthalocyanine and tetracyanobenzene. Highly ordered two-dimensional sheet structure of the fused-ring phthalocyanine polymer was confirmed by using X-ray diffraction technique. These results make the magnetic phthalocyanine polymers promising candidates for larger scale applications in spintronic devices and technology.

研究分野：機能材料工学

キーワード：炭素材料 磁性材料 フタロシアニン

1. 研究開始当初の背景

金属フタロシアニンとは平面状の有機分子の中心に金属が存在する金属錯体であり、その重合体はフタロシアニン環が伸展した構造を有することから金属含有炭素物質とみなすことが出来る。

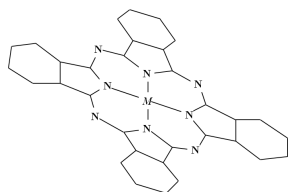


図1. 金属フタロシアニンの分子構造

(M: 金属、N: 窒素、各頂点: 炭素)

なかでも銅フタロシアニン重合体に関しては古くから実験的研究が行われており、低重合体の合成やその電気伝導特性が報告されている。しかしながらその構造は明確にされていない。最近では金属フタロシアニンが2次元に伸展したシート重合体の磁性に注目した理論的研究が行われており、中心金属の磁気モーメントと炭素シートに広がった非局在電子の相互作用によって高い臨界温度をもつ秩序磁性が予想されている。

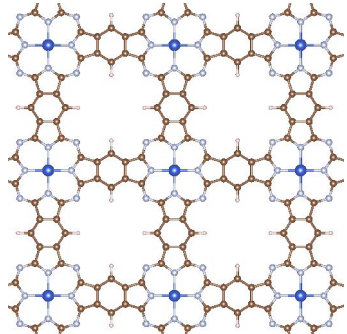


図2. フタロシアニンシート重合体の構造

(青色: 金属、灰色: 窒素、褐色: 炭素)

しかしながらシート重合体についても低重合度の単層膜しか得られておらず、高品質なシート重合体の合成が求められている。金属フタロシアニン重合体にはシート重合体の他にも様々な様式があることが知られているが、その合成法、物性に関する系統的な実験及び理論的研究はこれまでほとんど行われていない。

2. 研究の目的

前述の通り金属フタロシアニン重合体はその組成、構造から金属含有炭素物質の一種とみなすことが出来る。炭素物質は一般に非磁性であるが、遷移金属を添加することにより磁性を示すことが予想される。グラフェン、カーボンナノチューブなどの炭素物質は特異な電子物性からエレクトロニクス材料への応用が期待されており、それらに磁性を付与することで、スピントロニクス材料への応用が期待される。加えて、金属含有炭素は酸素、二酸化炭素還元電極触媒活性を示すことが近年報告されており、金属フタロシアニン

重合体は触媒材料としても期待される。そこで本研究では様々な方法により金属フタロシアニン重合体を合成し、その構造、磁性を系統的に調査することで新しい金属含有炭素材料とその新規合成法を確立することを目的とした。さらに金属フタロシアニン重合体の原料となる各種金属フタロシアニン誘導体を合成し、磁性を明らかにすることも研究目的とした。

3. 研究の方法

以下の2つの方法により金属フタロシアニン重合体を合成した。

【合成法A】高塩素化フタロシアニン(CIMPc)とアルカリ金属を真空中で加熱する方法。

【合成法B】テトラシアノベンゼン(TCB)、オクタシアノフタロシアニン(OCMPc)と金属塩を真空中で加熱する方法。

合成法A, Bでは様々な原料比、加熱温度で反応を行い一連の試料を合成した。反応生成物を水、希硝酸で処理し、副生成物、未反応物を除去した後、元素組成及び構造を粉末X線回折(XRD)法、X線光電子分光(XPS)法、透過型電子顕微鏡(TEM)観察により行った。また、反応生成物の磁性を超伝導量子干渉素子(SQUID)磁束計で計測し、反応生成物の構造と磁性の関係を考察した。

【金属錯体の合成と磁性】各種シアノベンゼンと金属塩を溶媒中で加熱し、フタロシアニン誘導体等の金属錯体を合成した。反応生成物をXRD法により構造解析し金属錯体の構造を明らかにした。また、SQUID磁束計により反応生成物の磁性を調べた。

4. 研究成果

【合成法A】ハロゲン化有機物をアルカリ金属で処理すると、有機分子間に炭素間結合が生じることが知られている(ウルツ反応)。本方法ではCIMPc, (M=Fe, Co, Ni, Cu)をビルディングブロック、カリウム(K)をカップリング剤に使い、金属フタロシアニンの重合を試みた。反応の進行に伴いCIMPcのClが引き抜かれCIMPcの重合が生じた(図3)。

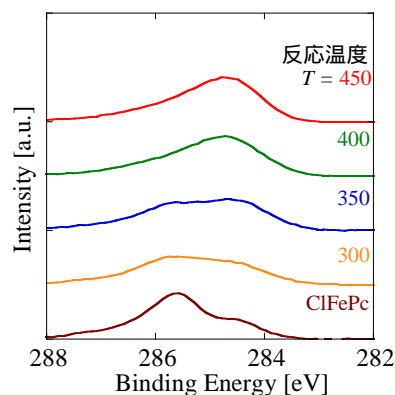


図3. Fe含有炭素のCl1s XPS スペクトル (反応の進行に伴いCl-Cピーク $E_B=285.5\text{eV}$ の減少が認められた)

XPS, XRD, TEM の詳細な解析の結果、合成法 A による黒色の反応生成物は窒素修飾された金属(MN_4 核)がナノグラファイト中に均一に分散した金属含有炭素であった。炭素中に金属元素のみをドーピングすると金属の凝集が起こることが知られているが、本方法では金属が窒素修飾されているため、グラファイト中で安定化し、均一分散できたと考えられる。このメカニズムは最近の理論的研究でも示されている。

各種金属含有炭素の磁性を調べたところ、 $M=Fe, Co$ 含有炭素は室温で強磁性を示した。一方、 Cu 含有炭素は常磁性、 Ni 含有炭素は反磁性を示した。これらの結果は金属含有炭素の磁性に関する理論的予想とよく一致している。

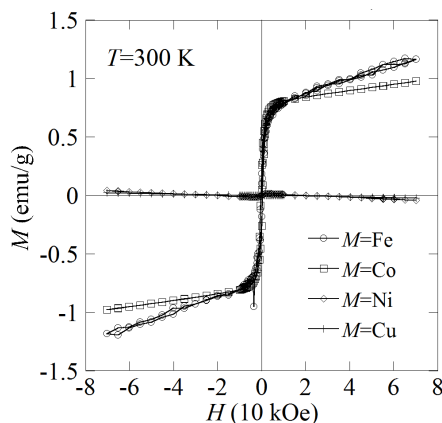


図 4. 室温における各種金属含有炭素の磁性

各試料の磁気モーメントの大きさは平面 4 配位結晶場中の遷移金属の磁性をよく反映しており、 MN_4 核がグラファイト中に埋め込まれた構造モデルと整合した。以上の研究により窒素修飾された金属が均一分散した磁性炭素材料を簡単に得る方法を確立した。

【合成法 B】 TCB, OCMPc, 及び金属塩を真空中で加熱して金属フタロシアニン重合体の合成を試みた。原料混合比、反応温度を検討した結果、特定の反応条件下でフタロシアニンがベンゼン環を共有して平面内に伸展した「環融合型」フタロシアニンシート重合体を得た。

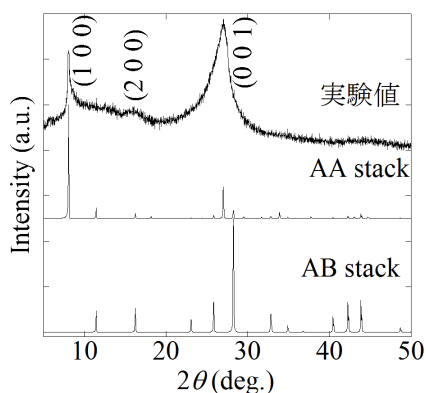


図 5. 「環融合型」銅フタロシアニンシート重合体の XRD パターン

本試料は明瞭な X 線回折線を示し、XRD から推定した構造及び格子定数は理論的に予想されたシート構造及び格子定数とよく一致した。さらに、原料に結晶水を含む金属塩を用いると、特定の反応条件下でフタロシアニン環が橋架け重合した「ブリッジ型」重合体を得られることを明らかにした。ブリッジ型重合体は、原料のシアノ基が加水分解して生じたカルボキシル基の縮合により形成したと推察される。以上の研究により、X 線回折を示す高品質なフタロシアニンシート重合体の新規合成法を確立した。

フタロシアニンシート重合体はグラフェンに類似した 2 次元炭素中に金属が埋め込まれた構造であることからその物性に興味を持たれる。そこで銅フタロシアニンシート重合体の磁性を調査したところ、広い温度範囲で常磁性を示した。この結果は純 2 次元シート構造に基づく理論的な磁性予測と異なっており、フタロシアニンシート重合体の物性においてシートの積層によるシート間の電子相関を考慮する必要があることを明らかにした。

【金属錯体の合成と磁性】 金属フタロシアニン誘導体を得ることを目的に、各種シアノベンゼンと金属塩の反応を行ったところ、OCMPc ($M=Fe, Co, Cu$)、及び CIMPc ($M=Fe, Co, Ni, Cu$) を得た。CIMPc の結晶構造は通常のフタロシアニンでは準安定構造である α 型構造であることを XRD より明らかにした。また、シアノピリミジンと金属塩を反応させたところ、2 次元ハニカム構造の配位高分子 $M_2(\text{pymca})_3X$ ($M=Fe, Co, Ni, Cu, X=\text{カウンターアニオン}$) を得た。これらの金属錯体はいずれも低次元構造に由来する無秩序磁性を広い温度範囲で示した。

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 8 件)

M. Muto, S. Sato, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, N. Kamata, and Z. Honda, Synthesis and Magnetic Properties of Phthalocyanine Based Carbon Materials, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 40, 107-110 (2015). 査読あり

Z. Honda, T. Kodama, R. Kikukawa, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, T. Fujihara, and K. Kamata, Crystal structure of the spin 1/2 honeycomb-lattice antiferromagnet $\text{Cu}_2(\text{pymca})_3(\text{ClO}_4)$, J. Phys. Soc. Jpn. 84, 034601/1-4 (2015). 査読あり

Z. Honda, K. Sato, M. Hagiwara, T. Kida, M. Sakai, T. Fukuda, and N. Kamata, Room

temperature ferromagnetism in a phthalocyanine based carbon material, J. Appl. Phys. 115, 054306/1-4 (2014). 査読あり他

〔学会発表〕(計 29 件)

佐藤峻, 金杉彩能, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 東工大大岡山キャンパス(東京都, 目黒区) 2016 年 03 月 20 日

坂口裕哉, 田代慎, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 東工大大岡山キャンパス(東京都, 目黒区) 2016 年 3 月 20 日

佐藤峻, 金杉彩能, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市) 2015 年 9 月 13 日

坂口裕哉, 田代慎, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 名古屋国際会議場(愛知県, 名古屋市) 2015 年 9 月 13 日

佐藤峻, 武藤祐太, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 東海大学湘南キャンパス(神奈川県, 平塚市) 2015 年 3 月 11 日

穴井克樹, 中村哲也, 萩原政幸, 木田孝則, 奥谷顕, 香取浩子, 太田寛人, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 東海大学湘南キャンパス(神奈川県, 平塚市) 2015 年 3 月 11 日

武藤祐太, 佐藤峻, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学札幌キャンパス(北海道, 札幌市) 2014 年 9 月 19 日

児玉貴文, 菊川玲於, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 北海道大学札幌キャンパス(北海道, 札幌市) 2014 年 9 月 19 日

本多善太郎, 阿部丈郎, 小原充瑛, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦: 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県, 相模原市) 2014 年 3 月 17 日

児玉貴文, 菊川玲於, 萩原政幸, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 61 回応用物理学会春季学術講演会 青山学院大学相模原キャンパス(神奈川県, 相模原市) 2014 年 3 月 17 日

武藤祐太, 萩原政幸, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 23 回日本 MRS 年次大会 横浜情報文化センター(神奈川県, 横浜市) 2013 年 12 月 10 日

小原充瑛, 阿部丈郎, 萩原政幸, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 23 回日本 MRS 年次大会 横浜情報文化センター(神奈川県, 横浜市) 2013 年 12 月 10 日

菊川玲於, 児玉貴文, 福田武司, 鎌田憲彦, 本多善太郎: 第 23 回日本 MRS 年次大会 横浜情報文化センター(神奈川県, 横浜市) 2013 年 12 月 9 日

本多善太郎, 武藤祐太, 小原充瑛, 萩原政幸, 木田孝則, 酒井政道, 福田武司, 鎌田憲彦: 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 同志社大学京田辺キャンパス(京都府, 京田辺市) 2013 年 9 月 19 日 他

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1 件)

名称: 金属窒化物-炭素複合材料、金属窒化物又は炭素材料の製造方法

発明者: 本多善太郎, 阿部丈郎, 小原充瑛, 萩原政幸

権利者: 埼玉大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-039508

出願年月日: 2014 年 2 月 28 日

国内外の別: 国内

〔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