

プロジェクト名：高キュリー温度有機無機複合ポリマー磁性体の創製

代表者：本多 善太郎（理工学研究科・准教授）

1 本プロジェクトの目的

現在実用されている磁性体は重金属を主成分としており、中でも電気自動車に使用される強力な永久磁石には希少な希土類元素が使われているため、原料の供給不安が社会問題となっている。そこで、最近では希少元素を極力原料に使用しない、元素戦略に基づいた磁性材料の開発が進められている。

フタロシアニンはその中心に遷移金属元素を含むため、分子自体が磁気モーメントを持つ。しかしながらその結晶は分子間の磁気相互作用が弱いいため、弱い磁性（常磁性）しか示さないことが知られている。一方、フタロシアニン環同士が化学結合したフタロシアニン重合体では、分子軌道の伸展により磁性イオン間の磁気相互作用の増強が期待される。

本プロジェクトは身近な元素で構成された各種フタロシアニン重合体を合成し、その磁性を調べることで、環境・資源問題に対応した新しい実用磁性材料の可能性を探ることを目的とした。フタロシアニン重合体には様々な種類が知られているが、本プロジェクトではテトラシアノベンゼンを原料とする fused-ring 型重合体と、高塩素化フタロシアニンを原料とした新規重合体に関して研究を行った。

2 実験結果

2.1 テトラシアノベンゼンを原料とした強磁性ポリマーの合成とその磁性

テトラシアノベンゼン及び各種遷移金属粉を混合し、ペレット状に成形したのちシリカガラス管に真空封入した。シリカガラス管を電気炉で加熱し、黒色反応生成物を得た。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。

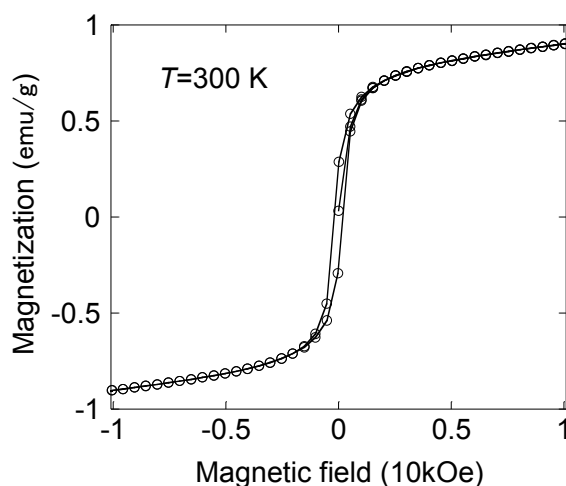


図1 マンガン-シアノベンゼン反応生成物の温度 300 K における磁化曲線

図1に示す通り、マンガンとテトラシアノベンゼンの反応生成物は温度 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。本反応における反応生成物は fused-ring 型フタロシアニン重合体を含む、様々な重合体の混合物であること

が知られており、これら磁気測定の結果はその一部が強磁性を示したことを示唆する。

一方、クロム、鉄、コバルトとテトラシアノベンゼンの反応生成物は小さい磁化値を示し、その温度依存性にカスプ状の不連続変化が観測されたことから、反強磁性秩序の存在が示唆される。ニッケルとテトラシアノベンゼンの反応生成物では反磁性、銅とテトラシアノベンゼンの反応生成物では常磁性が観測された。これら各種反応生成物の磁性は fused-ring 型フタロシアニン重合体の磁性に関する予想[1]とよく一致した。

2. 2 高塩素化フタロシアニンを原料とした強磁性ポリマーの合成とその磁性

各種高塩素化フタロシアニンをアルカリ金属と共に真空中で加熱した。得られた黒色反応生成物を硝酸洗浄し、未反応アルカリ金属、及びフタロシアニン環から遊離した可能性のある金属を除去したのち磁気測定を行った。加熱温度、時間等の反応条件の検討を行った。

高塩素化フタロシアニンとアルカリ金属の反応生成物のX線回折実験を行ったところ、アルカリ金属塩に帰属される回折線が観測された。この結果から、アルカリ金属によって高塩素化フタロシアニンからハロゲンが引き抜かれる反応が進行することを確認した。反応生成物を水及び硝酸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。硝酸処理後の反応生成物の磁気測定を行った結果、高塩素化鉄フタロシアニンを原料とした反応生成物において、室温で自発磁化を観測した。また、温度 5 K から 600 K までの範囲で磁化測定を行った結果、キュリー温度約 470 K において磁化の急激な変化が観測された。

3 まとめ

本プロジェクトを実施した結果、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。

- ・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。
- ・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 470 K の強磁性反応生成物を得た[2]。

[1] J. Zhou and Q. Sun: J. Am. Chem. Soc. 133 (2011) 15113.

[2] 本多、他、フタロシアニン重合体およびその製造方法（特願 2013-029405）