

Annual Research Highlights

(1) “Super high frequency natural resonance based on rhodium-substituted epsilon-iron oxide”

Rhodium-substituted epsilon-iron oxide nanoparticles ($\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.19$) were studied. The nanoparticles were synthesized by a sol-gel method developed in our laboratory. We revealed the magnetic and electromagnetic wave absorption properties.

The obtained $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanoparticles have an average particle size of ca. 20~30 nm. Rietveld analyses based on the powder X-ray diffraction patterns show that C site among the four kinds of iron sites (A, B, C, and D) is selectively substituted by rhodium. The estimation of size-dependent Gibbs energy suggests that the particle size stabilizing the ϵ phase is limited compared with $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ nanoparticles show electromagnetic wave absorption over 180 GHz. Increasing the Rh substitution, the frequency of the electromagnetic wave absorption becomes higher. In the maximum substituted sample, $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$, the frequency reaches 222 GHz. This is a maximum frequency of electromagnetic wave absorption among magnetic materials. The electromagnetic wave absorption in such a high frequency region is due to the large coercivity of $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ coming from the enhanced magnetic anisotropy by the substitution of Rh.

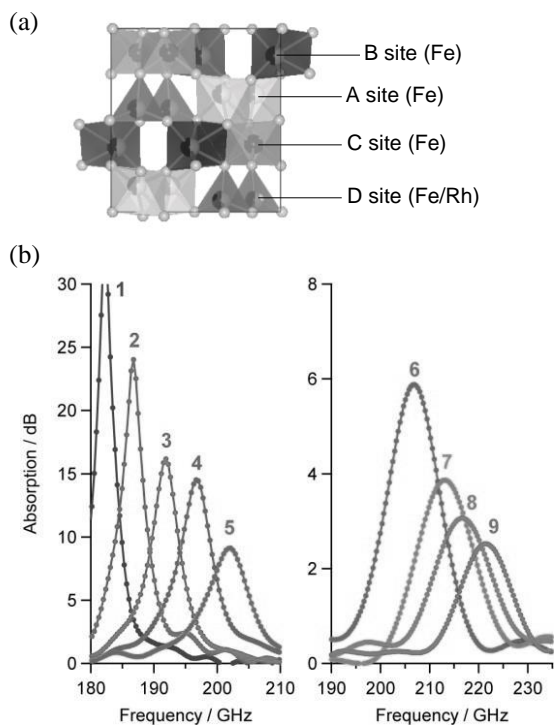


Fig. 1 (a) Crystal structure of $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ (b) Gibbs energy vs particle size plot (c) Electromagnetic wave absorption spectra. 1-9 correspond to $x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.14, 0.15, 0.18, 0.19$, respectively.

1.(1)-1) *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5200-5206 (2013)

(2) “Cyanide-bridged metal assembly with a mixed-valence Co(II/III)-W(IV/V) state”

We have synthesized a cyanido-bridged metal assembly of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{III}}\{\mu\text{-}(\text{R})\text{-}1\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{-ethanol}\}_2][\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**CoW**). The structural, spectroscopic and magnetic properties revealed that **CoW** exhibits ferromagnetic ordering which possess structurally distinguishable $\text{Co}^{\text{II}}(S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S = 1/2)$ and $\text{Co}^{\text{III}}(S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S = 0)$ units in the crystal structure.

The target compound of **CoW** was synthesized by the reaction of CoCl_2 , (R)-1-(4-pyridyl)ethanol, and $\text{Cs}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. X-ray single crystal structural analysis, infrared spectrum (IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and density-functional theory (DFT) calculation indicate that **CoW** belongs to a chiral space group of $P2_1$ and possess both valence states of $\text{Co}^{\text{III}}(S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S = 0)$ and $\text{Co}^{\text{II}}(S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S = 1/2)$ in crystallographically-distinct manner. **CoW** forms a cyanid-bridged three-dimensional chiral network based on $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ chains bridged by Co^{III} and W^{IV} . In magnetic measurements, **CoW** shows a Curie temperature of 11 K and a coercive field of 1.5 kOe due to the ferromagnetic ordering of Co^{II} and W^{V} . The origin of the magnetic ordering is considered to be due to both the superexchange interaction in the $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ chain and double exchange interaction between the chains.

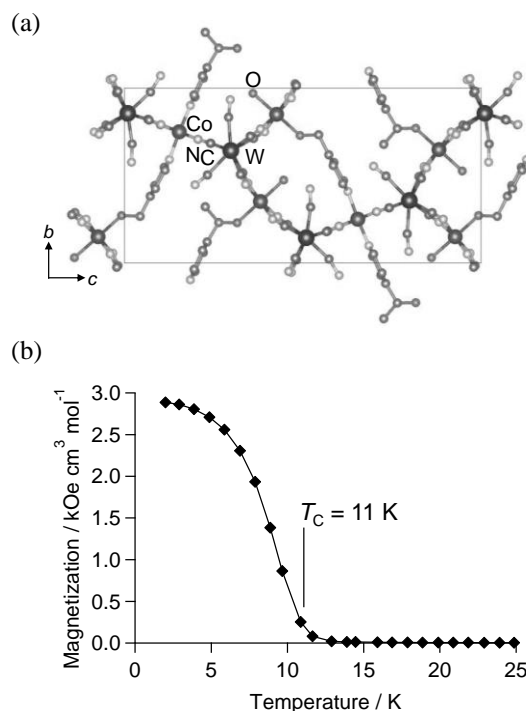


Fig. 2 (a) Crystal structure of **CoW** viewed from a -axis. (b) Magnetization vs temperature plot of **CoW** under 10 Oe.

1.(1)-4) *Cryst. Growth Des.*, **13**, 5267-5271 (2013)

研究ハイライト

(1) 高周波自然共鳴を示すロジウム置換イプシロン酸化鉄

ロジウム置換型イプシロン酸化鉄ナノ微粒子 ($\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.19$) をゾルーゲル法を用いて合成し、その電磁波吸収特性および磁気特性を明らかにした。

ゾルーゲル法により合成した $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ナノ磁性体は約 20~30 nm の粒径を有していた。ロジウムは、4 種類の鉄サイト (A, B, C, D) の内、C サイトに選択的に置換されていることが、粉末 X 線結晶構造解析により明らかになった。また、ロジウム置換体における Gibbs 自由エネルギーの粒子サイズ依存性を評価したところ、イプシロン相が安定化する粒子サイズ領域が、無置換体 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に比べ狭くなることが明らかになった。得られた $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ は、180 GHz を超える電磁波吸収周波数を示し、ロジウム置換量の増加に伴い、吸収周波数も増加した。ロジウム置換量が最大の $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ においては、222 GHz の電磁波吸収を示した。これは、磁性材料で最高の電磁波吸収周波数である。この高周波帯域の電磁波吸収は、 $\epsilon\text{-Rh}_{0.19}\text{Fe}_{1.81}\text{O}_3$ の大きな保磁力 (28 kOe) に起因し、その保磁力は、ロジウム置換による磁気異方性の増加に由来することが示された。

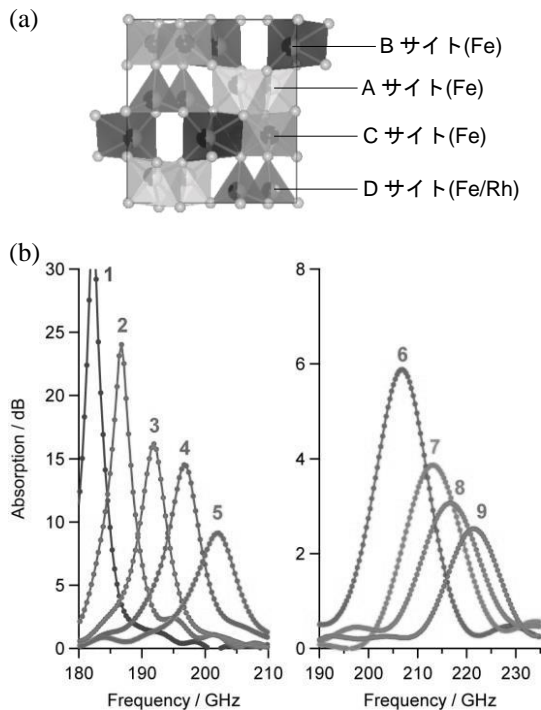


図 1 (a) $\epsilon\text{-Rh}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ の結晶構造 (b) Gibbs 自由エネルギーの粒子サイズ依存性 (c) 電磁波吸収スペクトル 1-9 は、組成 $x = 0, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.14, 0.15, 0.18, 0.19$ に対応。1.(1)-1) *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5200-5206 (2013)

(2) 混合原子価状態 Co(II/III)-W(IV/V) を有するシアノ架橋型金属集積体

シアノ架橋型金属集積体、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Co}^{\text{III}}\{\mu\text{-}(\text{R})\text{-}1\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{ethanol}\}_2][\text{W}^{\text{IV}}(\text{CN})_8][\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**CoW**) を合成し、本錯体が結晶構造中に、結晶学的に異なる原子価状態 $\text{Co}^{\text{II}}(S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S = 1/2)$ 、および $\text{Co}^{\text{III}}(S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S = 0)$ を有するキラル磁性体であることを明らかにした。

CoW は CoCl_2 、 $(\text{R})\text{-}1\text{-}(4\text{-pyridyl})\text{ethanol}$ および $\text{Cs}_3[\text{W}^{\text{V}}(\text{CN})_8]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を水溶液中で反応させることにより得た。単結晶構造解析、赤外吸収スペクトル、X 線光電子分光、DFT 計算により、**CoW** は空間群 $P2_1$ に属するキラルな結晶構造を有し、結晶学的に異なる $\text{Co}^{\text{III}}(S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S = 0)$ および $\text{Co}^{\text{II}}(S = 3/2)\text{-NC-W}^{\text{V}}(S = 1/2)$ 骨格を有していることが判明した。**CoW** は $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ からなる鎖状構造が Co^{III} や W^{IV} によって架橋された 3 次元ネットワーク構造を有していた。磁化測定の結果、**CoW** はキュリー温度 11 K、保磁力 1.5 kOe のフェロ磁性体であった。本系において磁気オーダリングが観測されたのは、 $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ 鎖内におけるシアノ基を介した超交換相互作用と、 $\text{Co}^{\text{III}}(S = 0)\text{-NC-W}^{\text{IV}}(S = 0)$ 骨格を介した $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$ 鎖間の二重交換相互作用によると考えられる。

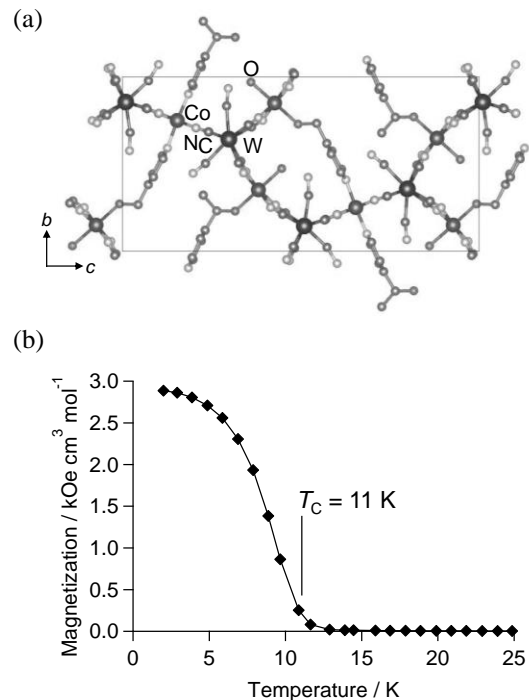


図 2 (a) **CoW** の結晶構造(a 軸投影). (b) 外部磁場 10 Oe における **CoW** の磁化温度曲線。1.(1)-4) *Cryst. Growth Des.*, **13**, 5267-5271 (2013)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) A. Namai, M. Yoshikiyo, S. Umeda, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, K. Yamaguchi, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, "The synthesis of rhodium substituted ϵ -iron oxide exhibiting super high frequency natural resonance", *J. Mater. Chem. C*, **1**, 5200-5206 (2013).
- 2) M. Maruyama, K. Imoto, M. Konig, D. M. Guldi, S. Ohkoshi, E. Nakamura, and Y. Matsuo, "Selective Synthesis of Co₈S₁₅ Cluster in Bowl-Shaped Template of the Pentaary[60]fullerene Ligand", *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10914-10917 (2013).
- 3) R. Fukaya, A. Asahara, S. Ishige, M. Nakajima, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, "Probing of local structures of thermal and photoinduced phases in rubidium manganese hexacyanoferrate by resonant Raman spectroscopy", *J. Chem. Phys.*, **139**, 084303 (2013).
- 4) K. Komori-Orisaku, K. Imoto, Y. Koide, and S. Ohkoshi, "Mixed-Valence Cobalt (II/III)-Octacyanotungstate (IV/V) Ferromagnet", *Cryst. Growth Des.*, **13**, 5267-5271 (2013).
- 5) K. Imoto, K. Nakagawa, H. Miyahara, and S. Ohkoshi, "Super-ionic conductive magnet based on a cyano-bridged Mn-Nb bimetal assembly", *Cryst. Growth Des.*, **13**, 4673-4677 (2013).
- 6) S. Chorazy, R. Podgajny, W. Nitek, M. Rams, S. Ohkoshi, and B. Sieklucka, "Supramolecular chains and coordination nano-wires constructed of high-spin Co^{II}₉W^V₆ clusters and 4,4'-bpdo linkers", *Cryst. Growth Des.*, **13**, 3036-3045 (2013).
- 7) N. Ishiguro, T. Saida, T. Uruga, O. Sekizawa, K. Nagasawa, K. Nitta, T. Yamamoto, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, and M. Tada, "Structural Kinetics of a Pt/C Cathode Catalyst with Practical Catalyst Loading in an MEA for PEFC Operating Conditions Studied by In Situ Time-Resolved XAFS", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18827-18834 (2013).
- 8) S. Chorazy, K. Nakabayashi, N. Ozaki, R. Peřka, T. Fic, J. Mlynarski, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Thermal Switching between Blue and Red Luminescence in Magnetic Chiral Cyanido-Bridged Eu^{III}-W^V Coordination Helices", *RSC Advances*, **3**, 1065-1068 (2013).
- 9) Y. Umetsu, H. Tokoro, N. Ozaki, and S. Ohkoshi, "Room-temperature thermally induced relaxation effect in a two-dimensional cyano-bridged Cu-Mo bimetal assembly and thermodynamic analysis of the relaxation system", *AIP Advances*, **3**, 042133/1-6 (2013).
- 10) D. Takahashi, K. Nakabayashi, S. Tanaka, and S. Ohkoshi, "Two-dimensional octacyano-bridged Mn(II)-Nb(IV) bimetal assembly with four different configurations of 3-hydroxypyridines", *Inorg. Chem. Commun.*, **27**, 47-50 (2013).
- 11) K. Nakagawa, K. Imoto, H. Miyahara, and S. Ohkoshi, "Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of cyano-bridged Mn(II)-Nb(IV) bimetal assemblies", *Polyhedron*, **52**, 424 (2013).
- 12) A. I. Dmitriev, O. V. Koplak, M. V. Kirman, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. B. Morgunov, "Influence of Zeolite Water on Paramagnetic and Ferromagnetic Resonances in the Co₂[Nb(CN)₈]•8H₂O Molecular Magnet", *Phys. Solid State*, **55**, 1663 (2013).
- 13) J. D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "Multilayered networks built from polyoxometalates and cyanometalates", *Polyhedron*, **66**, 116-122 (2013).
- 14) O. V. Koplak, M. V. Kirman, A. I. Dmitriev, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and R. B. Morgunov, "Influence of Dehydration on the Electron Spin Resonance in the Cu₃[W(CN)₈]₂(Pyrimidine)₂•8H₂O Molecular Magnet", *Phys. Solid State*, **55**, 990 (2013).
- 15) Y. Kitajima, Y. Nanba, M. Tanaka, Y. Koga, A. Ueno, K. Nakagawa, H. Tokoro, S. Ohkoshi, T. Iwazumi, K. Okada, and Y. Isozumi, "Observation of π backbonding features appearing in Fe 2p X-ray absorption spectra and Fe 1s-4p-1s resonant X-ray emission spectra of RbMn[Fe(CN)₆]", *J. Phys.: Conf. Ser.*, **430**, 012082 (2013).

2. 総説・解説

- 1) S. Ohkoshi and H. Tokoro, "Hard magnetic ferrite: ϵ - Fe_2O_3 ", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 897-907 (2013). (Highlighted at the Back Cover)
- 2) M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Unusual Temperature Dependence of Zero-Field Ferromagnetic Resonance in Millimeter Wave Region on Al-Substituted ϵ - Fe_2O_3 ", *Ferromagnetic Resonance*, InTech, 195-210 (2013).
- 3) A. Namai, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, "Development of a hard magnetic ferrite exhibiting a gigantic coercivity and high frequency millimeter wave rotation", *ISSP Activity Report 2012*, 43 (2013).
- 4) 所 裕子, 井元 健太, 大越 慎一: 「スピנקロスオーバー光強磁性体」, *O Plus E*, **35**, 733-736 (2013).

3. 著書

4. その他

(1) 評価記事

- 1) Yahoo! Japan (2013年11月25日) 「東大、光の波面を90度にスイッチングする光磁石を発見」
- 2) 化学工業日報 (2013年11月27日) 「磁力を可逆的にスイッチ 東大 光磁石を開発」
- 3) 日本経済新聞 (2013年12月3日) 「大容量記録に有効 磁性物質を開発」
- 4) 日経産業新聞 (2013年12月3日) 「データ保存大幅増の磁性物質 東大」
- 5) 科学新聞 (2013年12月6日) 「光の波面を90度スイッチング キラル構造持った光磁石合成 大越・東大教授らのグループ」

(2) 特許

<出願(移行)特許>

- 1) 大越慎一ら、「電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体」、2013年11月26日、ドイツ、7806793.1
 - 2) 大越慎一ら、「電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体」、2013年11月26日、フランス、7806793.1
 - 3) 大越慎一ら、「電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体」、2013年11月26日、イギリス、7806793.1
 - 4) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年7月11日、ドイツ、8764894.5
 - 5) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年7月17日、フランス、8764894.5
 - 6) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年7月17日、イギリス、8764894.5
 - 7) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粒子粉およびその製造方法」2013年4月26日、日本、特願2013-094467
 - 8) 大越慎一ら、「酸化鉄ナノ磁性粒子粉およびその製造方法、当該酸化鉄ナノ磁性粒子粉を含む酸化鉄ナノ磁性粒子薄膜およびその製造方法」2013年10月10日、日本、特願2013-213154
 - 9) 大越慎一ら、「C₆Wオクタシアノ錯体」2013年10月11日、日本、特願2013-214154
 - 10) 大越慎一ら、「蓄放熱材および蓄放熱システム」2013年10月4日、日本、特願2013-209103
- <登録特許>
- 11) 大越慎一ら、「電波吸収材料用の磁性結晶および電波吸収体」、2013年8月21日、欧州、ドイツ、フランス、イギリス、EP2058824
 - 12) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年7月17日、ドイツ、DE602008026099
 - 13) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年7月17日、欧州、フランス、イギリス、EP2165975
 - 14) 大越慎一ら、「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」、2013年5月21日、米国、US8444872
 - 15) 大越慎一ら、「ミリ波帯非可逆素子」、2013年9月13日、日本、特許第05361324号
 - 16) 大越慎一ら、「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ及び電荷蓄積型メモリ」、2013年12月17日、米国、US8609261

- 17) 大越慎一ら、「微小構造体、その製造方法、磁気メモリ、電荷蓄積型メモリ及び光情報記録媒体」、2013年11月1日、日本、特許第05398025号
- 18) 大越慎一ら、「微小構造体、その製造方法、磁気メモリ、電荷蓄積型メモリ及び光情報記録媒体」、2013年9月17日、米国、US8535816
- 19) 大越慎一ら、「微小構造体及びその製造方法」、2013年11月29日、日本、特許第05419049号
- 20) 大越慎一ら、「イプシロン型酸化鉄の保磁力向上方法およびイプシロン型酸化鉄」、2013年11月15日、日本、特許第05408593号