

SOLID STATE PHYSICAL CHEMISTRY

Annual Research Highlights

(1) “Rhodium-substituted epsilon-iron oxide nanomagnets with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation”

Rhodium-substituted epsilon-iron oxide nanoparticles, ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ (Fig. 1a), were synthesized by a method using mesoporous silica developed in our laboratory. We observed the morphology by using transmission electron microscope (TEM) and studied the magnetic and electromagnetic wave absorption properties.

The synthesized ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ particles has an average particle size of ca. 35 nm. The nanoparticles show a gigantic coercivity of 27 Oe at room temperature. In the case of particle-oriented sample prepared under an external magnetic field, the coercivity increased up to 31 Oe (Fig. 1b). This large coercivity is derived from the characters of nanoparticle, the crystal magnetic anisotropy and single-domain. In addition, ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ exhibits frequency-dependent electromagnetic wave absorption in a region of millimetre wave. The observed resonant frequency of 209 GHz is extremely high. This is the first example showing electromagnetic wave absorption at such a high frequency (Fig. 1c). The resonant frequency of particle-oriented sample reached 220 GHz, and the polarization plane of propagated millimetre wave was rotated.

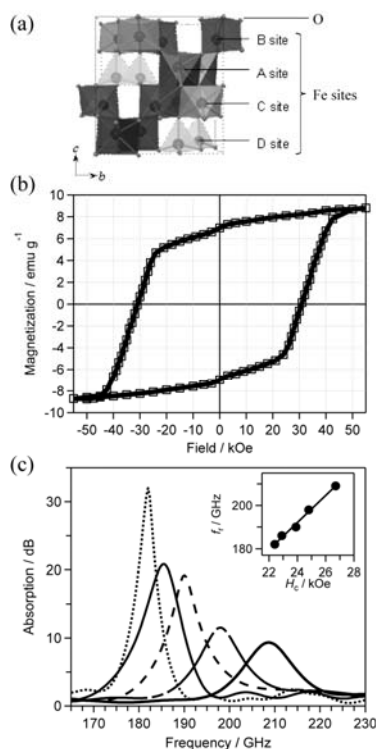


Fig. 1 (a) Crystal structure of ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ (b) External magnetic field vs. magnetization plot of the particle-oriented sample (c) Electromagnetic wave absorption spectra.

1.(1)-1) *Nature Communications*, **3**, 1035 (2012)

(2) “Photomagnet with a huge coercive field and a high T_C ”

The phase transition and photo-induced magnetization effect of a cobalt-octacyanotungstate assembly were investigated by infrared and magnetic measurement.

The powdered sample of Co^{II}₃[W^V(CN)₈]₂(4-methylpyridine)₂(pyrimidine)₂·6H₂O was prepared by mixing the aqueous solution of Cs₃[W^V(CN)₈]₂·2H₂O with the mixed solution of Co^{II}Cl·6H₂O, 4-methylpyridine, and pyrimidine (Fig. 2a). The temperature dependence of IR spectra and the magnetic susceptibility revealed that the present compound shows the phase transition based on charge-transfer-induced spin transition between high-temperature (HT) phase (3Co^{II}_{hs}(S= 3/2)-2W^V(S= 1/2)) and low-temperature (LT) phase (2Co^{III}_{ls}(S= 0) -2W^{IV}(S= 0)-Co^{II}_{hs}(S= 3/2)). The field-cooled-magnetization (FCM) curve of the LT phase showed the paramagnetic behavior, and, after the photo irradiation of 785-nm light at 2 K, FCM curve showed the ferromagnetic behavior with a Curie temperature (T_C) of 48 K. The similar photo switching effect was observed in External field vs. Magnetization (M - H) curve, i. e., the LT phase shows the paramagnetic behavior while, after irradiation, the gigantic hysteresis with the coercive field (H_c) of 27000 Oe was observed (Fig. 2b). These T_C and H_c values are the highest and the largest as a photo-induced magnet.

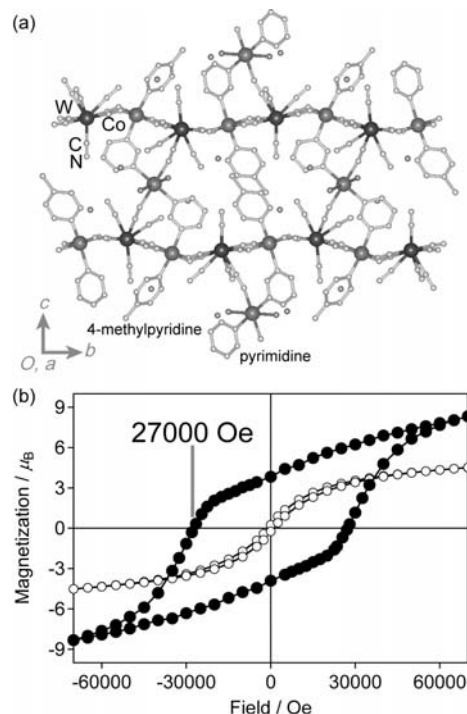


Fig. 2 (a) The crystal structure and (b) M - H curve before (○) and after (●) photo irradiation.

1.(1)-8) *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2089-2093 (2013)

物性化学研究室

研究ハイライト

(1) 巨大保磁力を有するロジウム置換型イプシロン酸化鉄の合成と高周波ミリ波吸収の観測

当研究室で開発したメソポーラスシリカ合成法を用いて、ロジウム置換型イプシロン酸化鉄 (ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃) (図 1a) を化学的に合成し、透過型電子顕微鏡を用いて、その形態を観測した。また、磁気特性や電磁波吸収特性を調べ、その材料特性を評価した。

合成した ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ ナノ磁性体は約 35 nm の粒径を有し、室温で 27 kOe という大きな保磁力を示した。さらに、磁場下においてナノ磁性体の結晶方位を配向させた試料を作製したところ、その配向試料は 31 kOe という巨大な保磁力を示した (図 1b)。この大きな保磁力は、 ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ の粒子サイズが小さいため単磁区構造をとることと、結晶磁気異方性が大きいことに由来する。また、 ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ はミリ波領域に周波数選択的な電磁波吸収を示すことが明らかになった。観測された共鳴周波数は 209 GHz に達しており、このような高い周波数の電磁波を吸収する磁性材料は、本物質が初めてである (図 1c)。磁場配向させた試料においては、共鳴周波数は 220 GHz に達し、さらにミリ波の偏光面が大きく回転することを見出した。

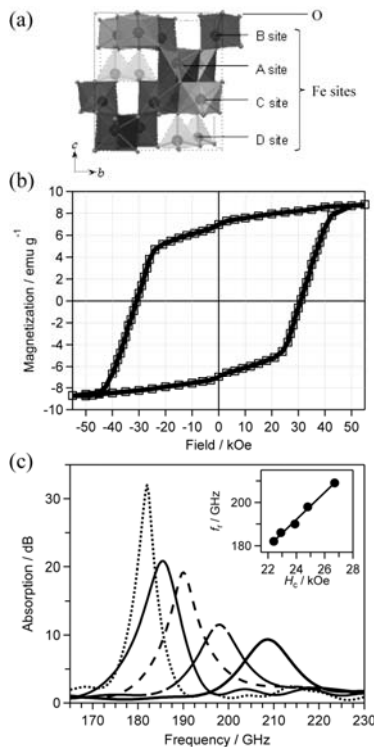


図 1 (a) ϵ -Rh_xFe_{2-x}O₃ の結晶構造 (b) 磁場配向試料の磁場-磁化曲線 (c) 電磁波吸収スペクトル
1.(1)-1 *Nature Communications*, **3**, 1035 (2012)

(2) 大きな保磁力および高い磁気相転移温度を示す光磁性錯体

異なる 2 種類の有機配位子を含むコバルト-オクタシアノタングステン錯体を合成し、赤外吸収スペクトルおよび磁気特性の測定より、相転移現象および光磁性現象の観測を行った。

Co^{II}Cl·6H₂O、4-methylpyridine および pyrimidine の混合溶液に Cs³[W^V(CN)₈]·2H₂O の水溶液を滴下し、攪拌することにより、Co^{II}₃[W^V(CN)₈]₂(4-methylpyridine)₂(pyrimidine)₂·6H₂O の粉末試料を得た (図 2a)。得られた粉末試料の赤外吸収スペクトルおよび磁化率の温度依存性を調べることにより、高温相 (3Co^{II}_{hs}(S= 3/2)-2W^V(S= 1/2)) と低温相 (2Co^{III}_{ls}(S= 0)-2W^{IV}(S= 0)-Co^{II}_{hs}(S= 3/2)) の間での、電荷移動型スピン転移に基づく相転移を観察した。低温相の磁場中冷却磁化 (FCM) 曲線は、常磁性的なふるまいを示したが、2 K において 785 nm の光を照射し、再び FCM 曲線を測定すると、キュリー温度 (T_C) 48 K を伴う強磁性体となった。外部磁場-磁化 (M - H) 曲線においても、同様の光照射による磁性変化が観測され、低温相は常磁性的なふるまいを示し、光照射後は 27000 Oe の保磁力 (H_C) を有する巨大な磁気ヒステリシスが観測された。これらの T_C および H_C は、いずれも光磁性体としては最高の値である。

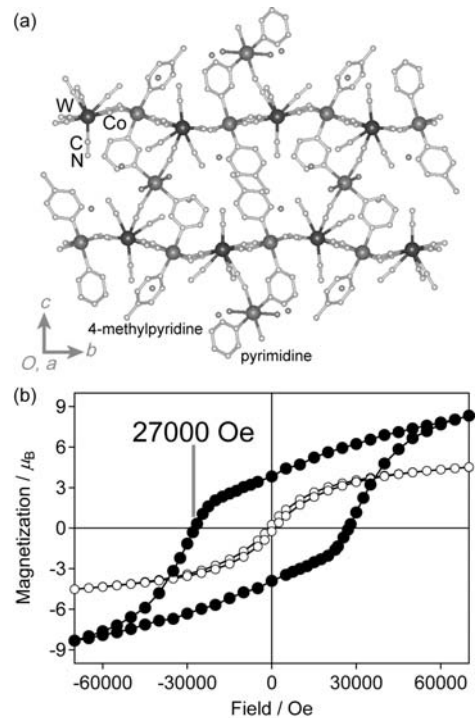


図 2 (a) 結晶構造、および (b) 光照射前後の M - H 曲線。白丸および黒丸は、それぞれ光照射前後を表す。
1.(1)-8 *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2089-2093 (2013)

1. 原著論文

(1) Refereed Journals

- 1) A. Namai, M. Yoshikiyo, K. Yamada, S. Sakurai, T. Goto, T. Yoshida, T. Miyazaki, M. Nakajima, T. Suemoto, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, "Hard magnetic ferrite with a gigantic coercivity and high frequency millimetre wave rotation", *Nature Communications*, **3**, 1035 (2012).
(Nature Materials "Research Highlight" and Nature Japan "Focused Articles")
- 2) S. Chorazy, K. Nakabayashi, K. Imoto, J. Mlynarski, B. Sieklucka, and S. Ohkoshi, "Conjunction of Chirality and Slow Magnetic Relaxation in the Supramolecular Network Constructed of Crossed Cyano-Bridged Co^{II}-W^V Molecular Chains", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 16151-16154 (2012).
- 3) Y. Aramaki, H. Omiya, M. Yamashita, K. Nakabayashi, S. Ohkoshi, and K. Nozaki, "Synthesis and characterization of B-heterocyclic π -radical and its reactivity as a boryl radical", *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19989-19992 (2012).
- 4) E. Pardo, C. Train, H. Liu, L. M. Chamoreau, B. Dhkil, K. Boubekeur, F. Lloret, K. Nakatani, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and M. Verdaguer, "Multiferroics by rational design: implementing ferroelectricity in molecule-based magnets", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 8356-8360 (2012).
- 5) K. Suzuki, Y. Kikukawa, S. Uchida, H. Tokoro, K. Imoto, S. Ohkoshi, and N. Mizuno, "Three-dimensional ordered arrays of 58×58×58 Å³ Hollow frameworks in ionic crystals of M₂Zn₂-substituted polyoxometalates", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1597-1601 (2012).
- 6) T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama, and M. Tada, "4D visualization of a cathode catalyst layer in a polymer electrolyte fuel cell by 3D laminography-XAFS", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10311-10314 (2012).
- 7) M. Tada, S. Zhang, S. Malwadkar, N. Ishiguro, J. Soga, Y. Nagai, K. Tezuka, H. Imoto, S. Ohtsuka-Yao-Matsuo, S. Ohkoshi, and Y. Iwasawa, "The active phase of Nickel/ordered Ce₂Zr₂O_x catalysts with a discontinuity (x=7-8) in methane steam reforming", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9361-9365 (2012).
- 8) N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Hamada, A. Namai, T. Matsuda, S. Kaneko, and S. Ohkoshi, "Light-induced magnetization with a high Curie temperature and a large coercive field in a Co-W bimetallic assembly", *Adv. Funct. Mater.*, **22**, 2089-2093 (2012). (Highlighted at the Back Cover)
- 9) H. Tokoro, K. Nakagawa, K. Imoto, F. Hakoe, and S. Ohkoshi, "Zero thermal expansion fluid and oriented film based on a bistable metal-cyanide polymer", *Chem. Mater.*, **24**, 1324-1330 (2012).
- 10) Y. Wu, Y. Hirai, Y. Tsunobuchi, H. Tokoro, H. Eimura, M. Yoshio, S. Ohkoshi, and T. Kato, "Supramolecular approach to the formation of magneto-active physical gels", *Chem. Sci.*, **3**, 3007-3010 (2012).
- 11) A. Asahara, M. Nakajima, R. Fukaya, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, "Ultrafast dynamics of reversible photoinduced phase transitions in rubidium manganese hexacyanoferrate investigated by midinfrared CN vibration spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **86**, 195138 (2012).
- 12) M. Yoshikiyo, K. Yamada, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Study of the electronic structure and magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ by first-principles calculation and molecular orbital calculation", *J. Phys. Chem. C*, **116**, 8688-8691 (2012).
- 13) J. D. Compain, K. Nakabayashi, and S. Ohkoshi, "A polyoxometalate- cyanometalate multilayered coordination network", *Inorg. Chem.*, **51**, 4897-4899 (2012).
- 14) R. L. Bris, Y. Tsunobuchi, C. Mathoniere, H. Tokoro, S. Ohkoshi, N. Ould-Moussa, G. Molnar, A. Bousseksou, J. F. Letard, "Spectroscopic and magnetic properties of the metastable states in the coordination network Co₃[W(CN)₈]₂·4prm·6H₂O (prm=pyrimidine)", *Inorg. Chem.*, **51**, 2852-2859 (2012).
- 15) R. Yamada, H. Tokoro, N. Ozaki, and S. Ohkoshi, "Magnetic dimensional crossover from two- to three-dimensional Heisenberg magnetism in a Cu-W cyano-bridged bimetal assembly", *Crystal Growth & Design*, **12**, 2013-2017 (2012).
- 16) K. Imoto, M. Takemura, H. Tokoro, and S. Ohkoshi, "A cyano-bridged vanadium-niobium bimetal assembly exhibiting a high Curie temperature of 210 K", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2649-2652 (2012). (Highlight Press Release Article, Chemistry Views)
- 17) S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, S. Ohkoshi, and M. Tada, "Perovskite NaCeTi₂O₆-Supported Ni Catalysts for CH₄ Steam Reforming", *ChemCatChem*, **4**, 1783-1790 (2012). (Highlighted at the Back Cover)

- 18) M. Yoshikiyo, A. Namai, M. Nakajima, T. Suemoto, and S. Ohkoshi, "Anomalous behavior of high-frequency zero-field ferromagnetic resonance in aluminum-substituted ϵ -Fe₂O₃", *J. Appl. Phys.*, **111**, 07A726/1-3 (2012).
- 19) K. Yamada, H. Tokoro, M. Yoshikiyo, T. Yorinaga, A. Namai, and S. Ohkoshi, "The phase transition of ϵ -In_xFe_{2-x}O₃ nanomagnets with a large thermal hysteresis loop", *J. Appl. Phys.*, **111**, 07B506/1-3 (2012).
- 20) K. Yamada, M. Yoshikiyo, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Mossbauer study of ϵ -Al_xFe_{2-x}O₃ nanomagnets", *Hyperfine Interact.*, **205**, 117-120 (2012).
- 21) A. Namai, S. Kurahashi, T. Goto, and S. Ohkoshi, "Theoretical design of a high-frequency millimeter wave absorbing sheet composed of gallium substituted ϵ -Fe₂O₃ nanomagnet", *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 4386-4389 (2012).
- 22) M. N. Afsar, K. A. Korolev, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Measurements of complex magnetic permeability of nano-size ϵ -Al_xFe_{2-x}O₃ powder materials at microwave and millimeter wavelengths", *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 2769-2772 (2012).
- 23) A. Asahara, M. Nakajima, R. Fukaya, H. Tokoro, S. Ohkoshi, and T. Suemoto, "Growth dynamics of photoinduced phase domain in cyano-complex studied by boundary sensitive Raman spectroscopy", *Acta Phys. Pol. A*, **121**, 375-378 (2012).

(2) その他

2. 総説・解説

- 1) S. Ohkoshi, and H. Tokoro, "Photomagnetism in cyano-bridged bimetal assemblies", *Accounts of Chemical Research*, **45**, 1749-1758 (2012).
- 2) 所裕子, 箱江史吉, 梅田喜一, 永田利明, 田中研二, 奈須義総, 生井飛鳥, 橋本和仁, 大越慎一: 「ラムダ型 Ti₃O₅ における可逆的な光相転移の繰り返し耐久性」, 光触媒, **37**, 70 (2012).
- 3) H. Tokoro, F. Hakoe, Y. Umeta, T. Nagata, K. Tanaka, T. Nasu, A. Namai, and S. Ohkoshi, "Durability of reversible photo-induced metal-to-semiconductor phase transitions on λ -Ti₃O₅", *Proceedings of the 24th Symposium on phase change optical information storage*, 9-12 (2012).
- 4) 生井飛鳥, 吉清まりえ, 大越慎一: 「高周波ミリ波デバイス用のミリ波吸収磁性体の開発」, マテリアルステージ, **12**, 58-60 (2012).
- 5) 大越慎一, 所裕子: 「磁気化学を基盤とした新規磁性体のボトムアップ合成」, 化学工業, **63**, 28-35 (2012).
- 6) 所裕子, 大越慎一: 「光磁性体」, 固体物理, 1月号, 15-23 (2012). (表紙に掲載されました)
- 7) 所裕子, 井元健太, 大越慎一: 「光スイッチング磁石」, 工業材料, **60**, 17-19 (2012).
- 8) 大越慎一: 「新規な高機能を発現する金属酸化物微粒子」, *Newton*, **32**, 4 (2012).

3. 著書

4. その他

<評価記事>

- 1) 日経産業新聞 (2012年9月6日)「保磁力、希土類並みに 東大がフェライト磁石」
- 2) 日刊工業新聞 (2012年9月5日)「高性能フェライト磁石 東大開発 ミリ波吸収体に応用」
- 3) 科学新聞 (2012年9月14日)「巨大な保磁力実現 高性能フェライト磁石 東大の大越教授ら開発」
- 4) Yahoo! ニュース (2012年9月5日)「東大、高性能新型フェライト磁石の開発に成功」
- 5) Nature Materials "Research highlights" (11, 910, 2012) "Rust shines in new light" (Nature Communications, 3, 1035 (2012)の紹介)
- 6) Nature 日本版"注目の論文" (2012年9月4日)「巨大な保磁力と高周波ミリ波回転を示すハードフェライト磁石」 (Nature Communications, 3, 1035 (2012) ハイライト掲載)
- 7) 日経産業新聞 (2012年1月12日)「磁力大幅向上の新材料」

<出願(移行)特許>

- 1) 大越慎一ら, 「磁性薄膜の製造方法、磁性薄膜及び磁性体」 2012年1月17日, 欧州, EP20100792171
- 2) 大越慎一ら, 「微小構造体及びその製造方法」 2012年3月16日, 日本, 特願 2011-543234

- 3) 大越慎一ら, 「微小構造体及びその製造方法」 2012 年 5 月 23 日, 米国, US13/511447
- 4) 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」 2012 年 3 月 27 日, 中国, CN201080043063
- 5) 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」 2012 年 3 月 30 日, 欧州, EP20100820649
- 6) 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」 2012 年 3 月 29 日, 米国, US13/499172
- 7) 大越慎一ら, 「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ、光情報記録媒体及び電荷蓄積型メモリ」 2012 年 11 月 21 日, 中国, CN 201180025163
- 8) 大越慎一ら, 「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ、光情報記録媒体及び電荷蓄積型メモリ」 2012 年 12 月 20 日, 欧州, EP20110783353
- 9) 大越慎一ら, 「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ、光情報記録媒体及び電荷蓄積型メモリ」 2012 年 12 月 20 日, 韓国, KR20127033279
- 10) 大越慎一ら, 「酸化チタン粒子、その製造方法、磁気メモリ、光情報記録媒体及び電荷蓄積型メモリ」 2012 年 11 月 14 日, 米国, US13/699082

<登録特許>

- 1) 大越慎一ら, 「磁性材料」 2012 年 6 月 15 日, 日本, 特許第 05013505 号
- 2) 大越慎一ら, 「磁性材料」 2012 年 1 月 17 日, 米国, US8097180
- 3) 大越慎一ら, 「磁性材料」 2012 年 5 月 9 日, 中国, CN101178965
- 4) 大越慎一ら, 「分散性の良い ϵ 酸化鉄粉末」 2012 年 11 月 9 日, 日本, 特許第 05124826 号
- 5) 大越慎一ら, 「 ϵ 酸化鉄系の磁性材料」 2012 年 11 月 9 日, 日本, 特許第 05124825 号
- 6) 大越慎一ら, 「磁気特性を改善した ϵ 酸化鉄粉末」 2012 年 11 月 16 日, 日本, 特許第 05130534 号
- 7) 大越慎一ら, 「 ϵ 酸化鉄の製法」 2012 年 10 月 12 日, 日本, 特許第 05105503 号
- 8) 大越慎一ら, 「 ϵ -Fe₂O₃ 結晶の製法」 2012 年 11 月 30 日, 日本, 特許第 05142354 号
- 9) 大越慎一ら, 「磁性酸化鉄粒子、磁性体、および電波吸収体」 2012 年 7 月 4 日, 中国, CN101687665
- 10) 大越慎一ら, 「光触媒材料」 2012 年 7 月 13 日, 日本, 特許第 05036443 号
- 11) 大越慎一ら, 「磁性材スラリー、その磁性材スラリーの製造方法、磁性材薄膜及び磁性体」 2012 年 10 月 5 日, 日本, 特許第 05102154 号
- 12) 大越慎一ら, 「ミリ波帯非可逆素子」 2012 年 12 月 18 日, 米国, US8335037
- 13) 大越慎一ら, 「電波吸収材料および当該電波吸収材料を用いた電波吸収体、並びに電磁波吸収率測定方法」 2012 年 8 月 31 日, 日本, 特許第 05071902 号