

機関番号：12401

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740184

研究課題名 (和文) 磁場印加中加熱による強磁性熱分解炭素の作製と物性

研究課題名 (英文) Preparation of ferromagnetic pyrolytic carbon by heating under magnetic field and its physical properties

研究代表者 神島 謙二 (KAMISHIMA KENJI)

埼玉大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：20321747

研究成果の概要 (和文)：

6テスラまでの磁場印加熱分解により、熱分解炭素試料を作製し、その磁気特性を調べた。熱分解生成物から、室温でも強磁性の試料を得ることができた。その最大自発磁化は300 Kで3.0 emu/gであった。SPring-8の放射光 X 線回折実験により、その結晶構造を調べた。強磁性試料については、ダイヤモンド構造のピークが観測された。これより、ダイヤモンド構造中の欠陥により、ラジカルスピンの強磁性秩序が起きた可能性がある。ダイヤモンドピーク強度は試料合成の際の印加磁場に応じて増大した。したがって、炭素系磁性体の中で3次元強磁性構造を形成するのを磁場が補助しているのかも知れない。また、ダイヤモンド粉末を入れて6テスラの磁場印加熱分解を行うことにより、300 Kで6.4 emu/gのより高い磁化を示す強磁性試料が得られた。強磁性熱分解炭素の結晶成長はダイヤモンド粉末上で促進されたのかも知れない。これは、上で述べた放射光 X 線回折実験結果と矛盾しない。

研究成果の概要 (英文)：

We have prepared pyrolytic carbon samples from triethylamine by pyrolysis under high magnetic field up to 6 Tesla, and investigated their magnetic properties. Ferromagnetic samples were obtained from the pyrolysis products even at room temperature. The maximum spontaneous magnetization was 3.0 emu/g at 300 K. The crystal structure was examined by the synchrotron X-ray diffraction experiment at SPring-8. The diffraction peak of diamond was observed for the ferromagnetic samples. Thus, it is possible that the ferromagnetic ordering of radical spins is caused by defects in the diamond structure. The diffraction peak intensity of diamond for the ferromagnetic samples increased with the applied magnetic field at sample preparation. Therefore, the magnetic field may help to form a three dimensional ferromagnetic structure in the carbon-based ferromagnet. A ferromagnetic sample with higher magnetization of 6.4 emu/g at 300 K was also obtained by field-pyrolysis with diamond powder under magnetic field of 6 Tesla. The crystal growth of the ferromagnetic pyrolytic carbon may be accelerated on the diamond powder, which is consistent with the above-mentioned synchrotron X-ray diffraction result.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：磁性

1. 研究開始当初の背景

通常、炭素を主成分とした有機物質では結合性軌道に反対向きのスピンを持つ電子が2個入り、磁気モーメントが消失する。したがって、ほとんどの有機物質は磁性を示さない。しかし、近年、室温でも強磁性を示す熱分解有機物について報告され、我々のグループで追試実験を行ったところ、トリエチルアミンを800°C~1000°Cで熱分解する事により微量(〜mg)の強磁性炭素質試料が得られることを確認した。その磁化は 10^{-1} emu/g程度であった。この強磁性試料を800 Kまで磁化測定を行い、室温に戻したところ、自発磁化が増大しているのを見いだした。他の強磁性試料についても、石英管中に真空封入を行い、670 K付近で磁場中熱処理を行うことにより、室温での磁化が10%程度上昇することを確認した。

2. 研究の目的

研究の背景で述べたとおり、熱分解で得られた試料は磁場中熱処理することにより自発磁化が増大する。したがって、最初の熱分解の段階で磁場を印加しておくことにより、強磁性試料の収率および磁化値が向上することが期待される。本研究は、磁場印加熱分解により室温で強磁性を示す炭素質試料を効率よく作製することを目的とした。

3. 研究の方法

磁場印加の効果調べるため、磁気回路を熱分解石英管に設置し、トリエチルアミンを原料として熱分解炭素を作製した。その後、物質・材料研究機構 強磁場共用ステーションに設置されている大口径超伝導磁石を利用して、特殊電気炉を挿入することにより、トリエチルアミンを原料として熱分解炭素を作製した。

4. 研究成果

図1に示す通り、磁気回路を熱分解石英管に設置し、熱分解合成を構築した。これを利用して、トリエチルアミンを原料として熱分解炭素を作製した。熱分解生成物の中から強磁性試料が得られた。その際、図2に示す通り、磁気回路を熱分解石英管に設置した場合の方が強磁性試料の収量が増大した。研究の目的で予想した通り、磁場は、トリエチルアミン蒸気に影響を及ぼしているようであった(粉体および粉末冶金 56 (2009) 456 にて発表)。

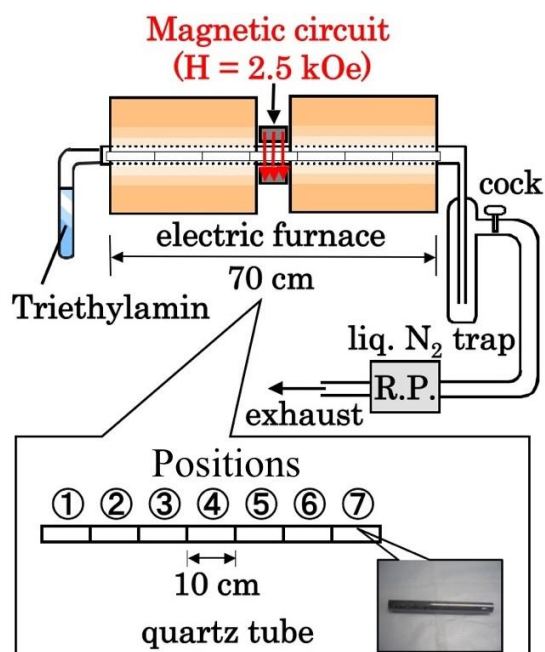


図1 磁気回路を利用した磁場中熱分解

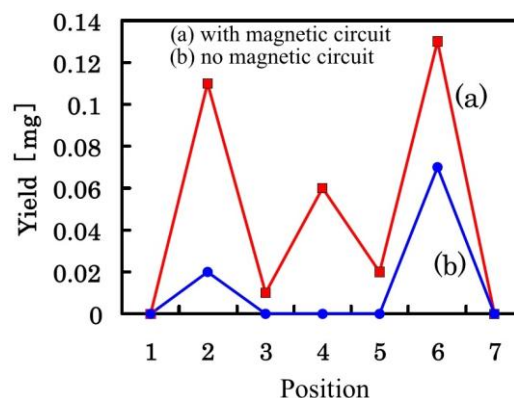


図2 磁気回路を利用した熱分解による強磁性試料の収量

その後、物質・材料研究機構 強磁場共用ステーションに設置されている大口径超伝導磁石を利用して、図3のような磁場印加熱分解装置を構築した。それを利用して、2 Tの磁場中で作製したところ、室温において1.3 emu/gの自発磁化を示す強磁性試料が得られた。これは無磁場熱分解で作製した強磁性試料の2倍程度の大きさであった(J. Phys. Conf. Ser. 200 (2010) 112003 にて発表)。その後、継続実験を行ったところ、図4に示す通り、6 Tの磁場中で作製して得られた強磁性試料が

300 K で 3.0 emu/g, 2 K で 3.2 emu/g の磁化を示した。したがって、熱分解時に磁場を印加することにより、熱分解炭素内での強磁性構造の形成が促進されている可能性がある。

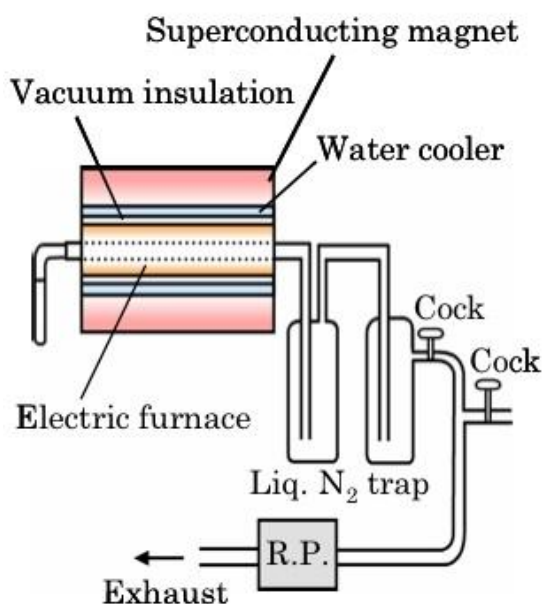


図3 超伝導磁石を利用した磁場中での熱分解装置

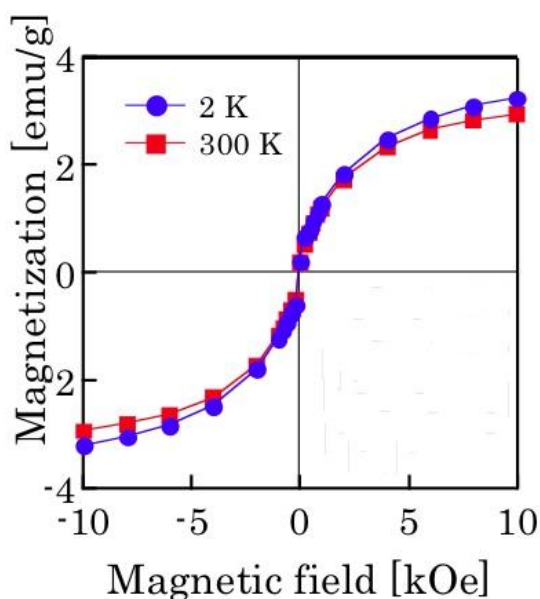


図4 6 T の磁場中で作製した強磁性熱分解炭素の磁化曲線

この強磁性炭素の結晶構造を調べるため、大型放射光施設 SPring-8 での放射光 X 線回折測定実験を行ったところ、図5に示すとおり、磁場を印加せずに作製した試料に比べ、ダイヤモンド構造のピークが増加している

ことを見いだした（粉体および粉末冶金 58 (2011) 176 にて発表）。一般に、低次元の構造よりもより高次元的な構造の方が磁気秩序を起しやすいため、本実験結果は矛盾しない。

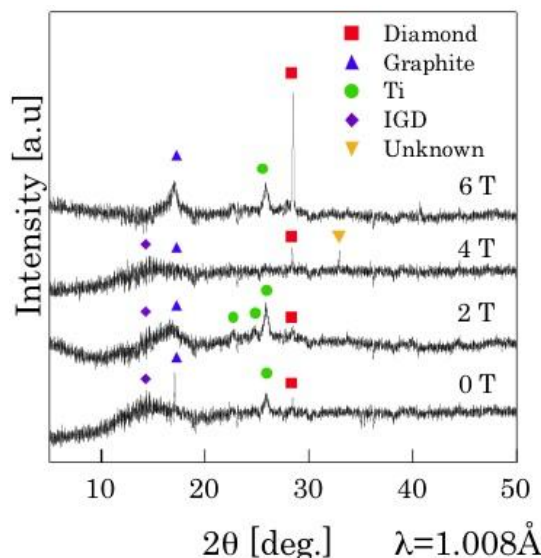


図5 磁場中で作製した強磁性熱分解炭素の放射光 X 線回折パターン

以上の結果より、ダイヤモンド構造が強磁性に関与していると考えられる。これより、強磁場中熱分解装置の石英反応管の中に非磁性ダイヤモンド粉末を挿入し、その上に熱分解生成物を堆積させた。6 T の磁場を印加しながらダイヤモンド粉末上に熱分解炭素を堆積させたところ、得られた強磁性試料の磁化は 300 K では 6.4 emu/g, 5 K では 6.9 emu/g であった。これはダイヤモンド粉末なしで作製した強磁性試料の2倍以上の大きさである。1 炭素原子当たりの磁化は 5 K で $1.42 \times 10^{-2} \mu_B$ と見積もられる。炭素原子当たりの磁化が小さいのは、磁気分離によって回収した強磁性試料が非磁性グラファイトおよび非磁性ダイヤモンドとの混合物となっているためと考えられる。

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3件)

1) 徳江 将, 神島 謙二, 宮田 大資, 佐藤 佑樹, 柿崎 浩一, 平塚 信之, 今中 康貴, 高増 正, 強磁場中熱分解法によって作製した炭素系強磁性体の結晶構造および磁気特性, 粉体および粉末冶金 58 (3), pp.176-180 (2011). 【査読有】

2) K. Kamishima, D. Miyata, Y. Sato, T. Tokue, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Y. Imanaka, T. Takamasu, Preparation of pyrolytic magnetic carbon under magnetic field, J. Phys. Conf. Ser. 200, 112003, pp.1-4 (2010). 【査読有】

3) 神島 謙二, 宮田 大資, 佐藤 佑樹, 徳江 将, 柿崎 浩一, 平塚 信之, 今中 康貴, 高増 正, 磁場印加中熱分解による強磁性熱分解炭素の作製, 粉体および粉末冶金 56 (7), pp.456-460 (2009). 【査読有】

〔学会発表〕(計4件)

1) 徳江 将, 神島 謙二, 宮田 大資, 柿崎 浩一, 平塚 信之, 今中 康貴, 高増 正, 放射光による炭素系強磁性体の粉末 X 線回折測定, 第 34 回日本磁気学会学術講演概要集 2010, p.380 (つくば, 2010.9.7) .

2) 徳江 将, 神島 謙二, 宮田 大資, 佐藤 佑樹, 平塚 信之, 柿崎 浩一, 今中 康貴, 高増 正, 強磁場印加中熱分解による炭素系強磁性体の作製, 粉体粉末冶金協会平成 22 年度春季大会講演概要集, p.191 (東京, 2010.5.27) .

3) K. Kamishima, D. Miyata, Y. Sato, T. Tokue, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Y. Imanaka, T. Takamasu, Preparation of pyrolytic magnetic carbon under magnetic field, International Conference on Magnetism 2009 Program and Abstracts, p.237 (Karlsruhe, 2009.7.28).

4) 神島 謙二, 宮田 大資, 佐藤 佑樹, 徳江 将, 柿崎 浩一, 平塚 信之, 今中 康貴, 高増 正, 磁場印加中熱分解による強磁性熱分解炭素の作製, 粉体粉末冶金協会平成 20 年度秋季大会講演概要集, p.223 (福岡, 2008.11.7) .

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

神島 謙二 (KAMISHIMA KENJI)

研究者番号 : 2 0 3 2 1 7 4 7