

機関番号：32503

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2010

課題番号：19560708

研究課題名（和文） 有機磁性材料の研究開発

研究課題名（英文） Research and development of carbon-based magnetic materials

研究代表者

齋藤 哲治 (SAITO TETSUJI)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：10296311

研究成果の概要（和文）：本研究では、新しい有機磁性材料として永久磁石に吸引されるほどの高い飽和磁化を有する材料を探求することを目的に様々な試料と作製して、その構造と磁気特性について詳細に調べたところ、ポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料が永久磁石に吸引されるほどの高い飽和磁化を有する材料であることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Carbon materials prepared by pyrolysis of polyacrylonitrile exhibited ferromagnetic behavior. Chemical analysis combined with TEM-EDX analysis revealed that the carbon material did not contain any transition metals. The metal-free ferromagnetic carbon material exhibited a large saturation magnetization of 1.22 emu/g, enough to be attracted by a permanent magnet.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：磁性、有機物

1. 研究開始当初の背景

現在、永久磁石や磁心材料などの磁性材料はトランスやモータだけではなく、幅広く電気・情報機器に使用されており、現代社会においては必須の工業材料のひとつになっている。また現在使用されている電気エ

ネルギーの約半分はモータ類に使用されており、省エネルギーや環境問題からもこれらの磁性材料の高性能化が望まれている。しかし、これらの磁性材料は主に鉄などをベースとした金属材料やセラミック材料が使用されており、それらの磁気特性はまだ

向上しておりこれからの研究開発によりこれらの磁性材料の磁気特性がどこまで向上できるかはまだ見極められていないが、いずれ限界に突き当たるであろうと推測されている。

そこで、本研究では新しい磁性材料として金属よりも軽量で耐食性が優れている炭素などの有機材料に注目した。これらの有機材料は磁性材料として注目されていないが、もし有機材料の磁気特性を付与した有機磁性材料として開発できれば、有機材料である特徴を生かし、素晴らしい磁性材料になるのではないかとと思われる。

2. 研究の目的

本研究では、「有機磁性材料の研究開発」というテーマで本科学研究費の交付を受け、これらの有機材料の磁気特性について調べることを目的とする。

なお、科学研究費の交付を希望する期間内に有機磁性材料でありながら、従来の鉄をベースとした金属またはセラミック材料の磁性材料の飽和磁化に並ぶ程度の高い飽和磁化、言い換えれば永久磁石に吸引される程度の高い飽和磁化を有する有機磁性材料の開発を目標とする。

3. 研究の方法

磁性の根源は電子である。すべての物質は原子の集合体であり、原子は原子核と電子からなるため、基本的には磁性を発現できる可能性がある。しかし、実際に磁性を示すには不対電子を持つことが必須条件である。本研究では、不対電子を持つ有機磁性材料としては高周波プラズマCVD装置で作製したダイヤモンドライクカーボン(DLC)およびポリ塩化ビニル(PVC)やポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料などを選び、その構造と磁気特性について詳細に調べた。

なお、試料の磁気特性の評価には振動試料型磁力計(VSM)と超伝導量子干渉計(SQUID)磁力計で調べた。また、試料の構造はX線回折、ラマン分析、FT-IR分析およびXPS分析で調べた。また試料の組成は化学分析および弾性反跳散乱分析(ERDA)で調べた。

4. 研究成果

高周波プラズマCVD装置で作製したダイヤモンドライクカーボン(DLC)の磁気特性は作製条件により大きく変化することがわかってきた。そこで、作製条件を検討したところ強磁性を示すDLC試料の作製に成功した。図1に強磁性を示すDLC試料と磁性を示さないDLC試料のヒステリシス曲線を示す。強磁性を示すDLC試料に磁界を印加するとDLC試料は強磁性特有のヒステリシス曲線を示すが、磁性を示さないDLC試料は反磁性であり、磁界を印加すると負の小さな磁化(反磁性)を示すことがわかった。しかし、高周波プラズマCVD装置で作製したDLC試料は強磁性を示すが、その飽和磁化は 0.17emu/g と小さく、永久磁石に吸引される程度の高い飽和磁化を有する有機磁性材料とはならないこともわかった。

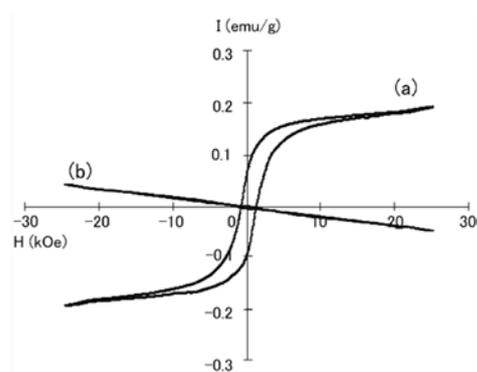


図1 (a)強磁性を示すDLC試料と(b)磁性を示さないDLC試料のヒステリシス曲線

しかし、高周波プラズマCVD装置で作製したDLC試料が強磁性を示すことがわかったの

で、そのメカニズムについて検討した。まず、得られた強磁性を示すDLC試料と磁性を示さないDLC試料の構造についてラマン分析やFT-IR分析、XPS分析で調べたが大きな違いは見られなかった。

そこで、強磁性を示すDLC試料と磁性を示さないDLC試料に違いは主に含有する水素量によるものではないかと推測し、強磁性を示すDLC試料と磁性を示さないDLC試料の定量を弾性反跳散乱分析(ERDA)などで行ったところ、強磁性を示すDLC試料の含有水素量が磁性を示さないDLC試料に比べて約30%多いことがわかった。このことより、DL試料中に含有水素量が多くなると磁性発現の必須条件である不対電子が多くなるものであると思われる。

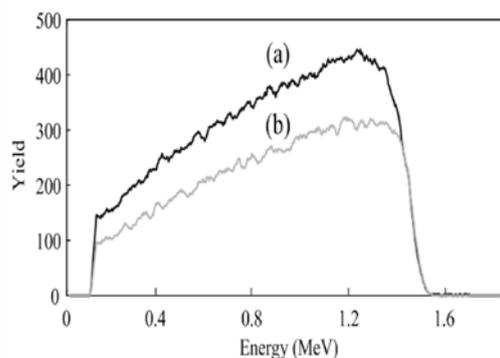


図2 強磁性を示すDLC試料と磁性を示さないDLC試料のERDA分析結果

次に、水素を含有する有機材料としてポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解した試料の磁気特性についても調べたところ、ポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解した試料も作製条件によっては強磁性を示すことがわかった。また、得られた試料の構造と磁気特性を、さらには含有水素量について調べたところ、PVCを熱分解した試料も適当に水素を含有するときに磁性を示すが、完全に分解した水素を含まない試料(グラファイト)は磁性を示さないことがわかった。しかし、ポリ塩化ビニル(P

VC)を熱分解した試料も強磁性を示すが、その飽和磁化は小さく、永久磁石に吸引される程度の高い飽和磁化を有する有機磁性材料とはならないこともわかった。

有機磁性材料は磁性材料として実用化されていないため、得られた成果が学会等で十分に理解されず、論文として成果をまとめることに多大な時間と労力を費やし、最初の3年間は高周波プラズマCVD装置で作製したDLC試料とポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解した試料以外の新しい有機磁性材料の探索に十分な時間を費やすことができなかった。

しかし、最終年度には当初の研究目的を達すべく、様々な材料の検討と精力的に行ったところ、ポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料などを対象に、その構造と磁気特性について詳細に調べたところ、これらの試料は作製条件によっては強磁性を示すことがわかってきた。また、作製条件をいろいろと検討したところ、本研究の目標である永久磁石に吸引される程度の高い飽和磁化を有する有機磁性材料が得られることがわかった。図3にガラス容器に回収したポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料(黒い塊)が永久磁石(Nd-Fe-B磁石)にガラス越しに吸引されている様子を示す。



図3 ガラス容器に回収したポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料が永久磁石に吸引されている写真

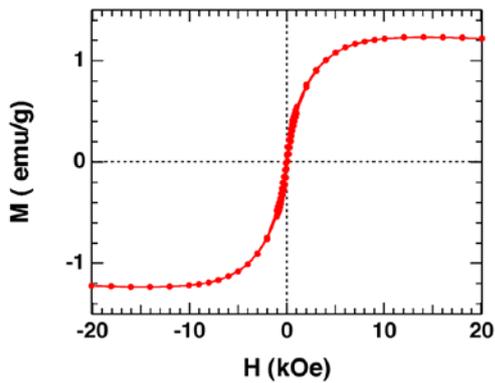


図4 ポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料のヒステリシス曲線

また、ポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料のヒステリシス曲線を図4に示す。ポリアクリロニトリル(PAN)は反磁性であるが、ポリアクリロニトリル(PAN)を1000-1200°Cで熱分解した試料は強磁性であることがわかった。このポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料の飽和磁化は1.22emu/gと非常に大きいこともわかった。

有機磁性材料としてはダイヤモンドライクカーボン(DLC)、ポリ塩化ビニル(PVC)を熱分解した試料およびポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料などを対象に、その構造と磁気特性について詳細に調べたところ、これらの試料は作製条件によっては強磁性を示すことがわかってきた。特に、ポリアクリロニトリル(PAN)を熱分解した試料が目標とする永久磁石に吸引される程度の高い飽和磁化を有する有機磁性材料であることを見出した。

今後は、これらの有機磁性材料の実用化に向けて更なる作製条件の検討と、磁性発現のメカニズムについての詳細な検討が必要であると思われる。これらの有機磁性材料は現在使用されている金属磁性材料よりも軽量で耐食性が優れているため、是非、今後この有機磁性材料の研究を進めていきたい。

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 T. Saito, S. Yoshii, T. Nojima, and D. N. Hamane, "Ferromagnetic carbon materials prepared from polyacrylonitrile", Appl. Phys. Lett., vol.98, 052506-1-3 (2011). (査読：有)
- ② T. Saito, K. Terashima, and Y. Utsushikawa, "Relationship between hydrogen content and magnetic properties of diamondlike carbon produced by the rf plasma-enhanced chemical vapor deposition method", J. Appl. Phys., vol.107, 073522-1-5 (2010). (査読：有)
- ③ T. Saito, "Magnetic properties of carbon materials prepared from polyvinyl chloride", J. Appl. Phys., vol.105, 013902-1-4 (2009). (査読：有)

[学会発表] (計2件)

- ① 齋藤哲治、寺島慶一、移川欣男、「DLCの構造と磁気特性」、平成21年度電気学会基礎・材料・共通部門大会、2009.9.10、静岡大学(静岡県)
- ② 齋藤哲治、「ダイヤモンドライクカーボンの磁気特性」、平成20年度電気学会基礎・材料・共通部門大会、2008.8.21、千葉工業大学(千葉県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 哲治 (SAITO TETSUJI)

千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：10296311

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し