

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 13 日現在

機関番号：33919

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22310070

研究課題名（和文）

グラフェンエッジ状態を利用した強磁性ナノ炭素粒子の作製とキャラクタリゼーション

研究課題名（英文）

Preparation and characterization of ferromagnetic carbon nano-particles based on the graphene edge states

研究代表者

坂東 俊治 (BANDOW SHUNJI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号：20231540

研究成果の概要（和文）：水素を含む高温雰囲気中で炭素粉末をレーザー蒸発させると、強磁性を示すナノ炭素粒子が得られる。しかし、原料には 100 ppm 程度の鉄が含まれるため、このような磁性が得られる可能性がある。この不純物鉄を 10 ppm 以下まで除去すると、強磁性を示さなくなり、検出した強磁性は鉄元素に起因すると考えられる。しかし、グラフェンのジグザグ端に関わる磁性は、高濃度窒素をドーブしたグラフェン膜でも微弱ではあるが検出でき、炭素強磁性の実験的検証に関する手掛かりを得た。

研究成果の概要（英文）：Ferromagnetic carbon nano-particles can be prepared by the laser vaporization of a carbon powder in a hydrogen containing atmospheric pressure of Ar at high temperature. However, we cannot exclude a possibility of that such ferromagnetism is originated in the impurity iron containing in the carbon powder with the order 100 ppm. As a fact, it was found that the ferromagnetic feature disappeared when the impurity iron level lowered less than 10 ppm. On the other hand, we have succeeded to catch a very weak signal possibly based on the zig-zag edges formed in a highly nitrogen doped graphene film. This will be a clue for verifying the intrinsic carbon ferromagnetism.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,200,000	2,160,000	9,360,000
2011年度	4,300,000	1,290,000	5,590,000
2012年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ炭素，ナノ材料，ジグザグエッジ，グラフェン

## 1. 研究開始当初の背景

炭素の強磁性に関わる研究は、2000 年ごろから脈々と行われており、2004 年に報告 [A.V. Rode *et al.*, Unconventional magnetism in all-carbon nanofoam, *Phys. Rev. B* **70**, 054407 (2004)] された炭素のレーザー蒸発により得

られた粉末試料で強磁性的な振る舞いが検出されてから、いろいろな炭素試料で強磁性が検出されている。しかし、残存する磁性不純物の存在を完全に排除することができず、かつ、再現性に乏しく、基礎研究を本格化するまでには至っていない。さらに、理論的な

予測では、 $sp^2$  結合を有する炭素の六員環ネットワークの端に現れるジグザグ構造部分には局在電子状態が現れ、隣り合うジグザグエッジの電子スピンの強磁性的に配列することが示されており、実験的に検出された強磁性を「炭素磁性の本質」とする背景がある。

## 2. 研究の目的

前述のような背景を考慮し、本研究では、磁性不純物等の外因的な要素に極力注意を払いながら、実験で得られた事実の分析および解析を行うことを第一目的とした。さらに  $sp^2$  結合した炭素ネットワークの端に現れるジグザグ構造に由来する炭素磁性の本質を探る信頼性の高い実験を行う。

## 3. 研究の方法

炭素強磁性の本質は、グラファイト（グラフェンの積層体）の端のジグザグ構造にあり、そこに局在する炭素  $2p$  軌道の電子スピンの強磁性的に配列することにより現れる。つまり、全ての炭素原子が局在スピンを持つようにはならないため、磁性としては従来の遷移元素や希土類元素に源を発する磁性の 1/10 程度となる。このため、わずかな磁性金属が試料に混入するだけで、炭素磁性を覆い隠すことになる。したがって、このような磁性不純物を注意深く取り除いた試料を作製する実験を行い、その本質を確かめていく必要がある。

## 4. 研究成果

### (1) 平成 22 ~ 23 年度の研究成果

図 1 に示した我々の実験結果は、原料となる炭素粉末を精製することなく、そのまま用いてレーザー蒸発を行い、作製した試料に対して得られたものである。同じ炭素粉末を用いる限り、結果の再現性はよく、磁石に強く引き寄せられる炭素強磁性体を得られる。作製した試料に含まれる Fe の含有量を原子吸光分析(AAS)で測定すると、100-600 ppm 程度の Fe が検出され、炭素のみで構成される試料であるとは言い難い。しかし、Fe の飽和磁化の値は  $200 \text{ emu} \cdot \text{G/g}$  程度であり、100-600 ppm の Fe 不純物が飽和磁化に与える寄与は  $0.02\text{-}0.1 \text{ emu} \cdot \text{G/g}$  である。つまり、観測された飽和磁化  $1\text{-}3 \text{ emu} \cdot \text{G/g}$  を説明できる大きさには至らず、グラフェンのジグザグエッジに起因する本質的な炭素磁性が拾っている可能性は高い。

このような Fe はレーザー蒸発時に混入したとは考えにくく、原料となる炭素粉末由来であると考えべきである。そこで、原料粉末を原子吸光分析で分析すると、400 ppm 程度の Fe の混入が認められた。実験では、ま

ず、このような原料粉末から磁性不純物を取り除く作業を行うことにした。

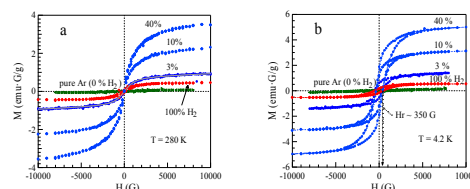


図 1. Magnetization curves. Magnetization curves in panel (a) were taken at 280 K and (b) at 4.2 K. At 280 K, magnetization curve of CNF from 3%  $H_2$  can be traced by using the Brillouin function with non interacting large magnetic moments of  $\sim 8,800 \mu_B$  (see gray solid line). The coercivity  $H_c \sim 350 \text{ G}$  observable in (b) was independent on the sample.

Fe の除去は、原料粉末を HCl に浸すことにより行い、AAS により再び含有量を測定した。表 1 に、塩酸処理前と後に含まれる Fe 濃度を AAS により求めた結果をまとめた。

表 1. 原料炭素粉末中の Fe 濃度測定

分析元素	塩酸処理前 (as-purchased C powder)	塩酸処理後 (soak in 36% HCl aq. for 1 day)
Fe 濃度	$\sim 400 \text{ ppm}$	$< 10 \text{ ppm}$

このようにして高純度化した原料炭素粉末を錠剤成型機で  $10 \text{ mm} \phi \times 5 \text{ mm}$  の円柱状ペレット ( $350 \text{ kg/cm}^2$  で圧縮) にし、レーザー蒸発用のターゲットとした。ナノ炭素試料は、 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、1 気圧の雰囲気ガスフロー中 ( $100 \text{ sccm}$ ) で作製し、雰囲気ガス (Ar バランスガス) の水素濃度を 0, 3, 5 % と変化させた。表 2 はナノ炭素生成量の水素濃度依存性である。図 2 は、表 2 の条件で作製した試料の磁化曲線である。この図からわかるように、水素濃度を変化させても磁性の変化はなく、かつ、図 1 に示されるような強磁性的な振る舞いを検出することはできなかった (図 2 の縦軸のスペンは図 1 の 1/100 程度であることに注意)。

表 2. ナノ炭素生成量の水素濃度依存性

水素濃度 $H_2/Ar$ (%)	0	3	5
ナノ炭素生成量 (mg/h)	$\sim 20$	$\sim 7$	$\sim 3$

しかし、同じ塩酸処理を施した原料粉末を用いてレーザー蒸発した試料において、図 3 に示される磁化曲線を与える試料が得られたこともある。ただし、この磁性を再現するには至っていない。図 3 の試料に対して、XPS

で炭素 1s 軌道の結合を調べてみると、図 4 に示すように水素を含む雰囲気中で作製した試料では、 $sp^2$  結合した軌道とは異なる成分を検出することができ、「水素と結合した炭素」の存在を示唆する実験結果であると解釈することができる。

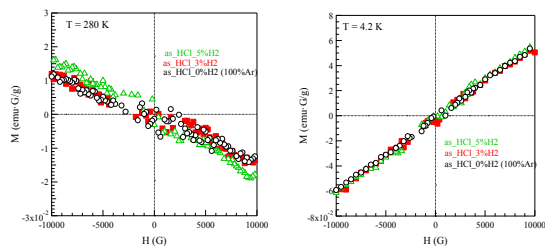


図 2. Fe 濃度を 10 ppm 以下に抑えた炭素粉末を用いて作製したナノ炭素試料の磁化曲線。試料作製温度は、1000 °C であり、雰囲気中の水素ガス濃度を 0, 3, 5 % と変化させた。280 K と 4.2 K における磁化曲線には強磁性的な寄与は現れず、図 1 に示したような結果は得られない。低温で現れる常磁性的な磁化曲線は、炭素ネットワークに導入された欠陥に起因する常磁性スピンによるものと思われる。

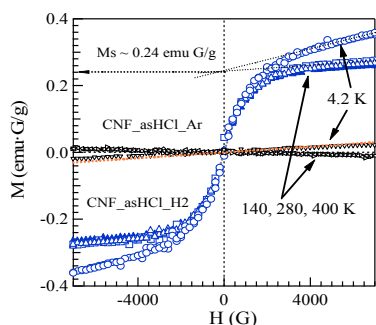


図 3. Fe 濃度を 10 ppm 以下に抑えた炭素粉末を用いて作製したナノ炭素試料で得られた磁化曲線。強磁性的な振る舞いを示すが、試料作製を再現できるまでには至っていない。

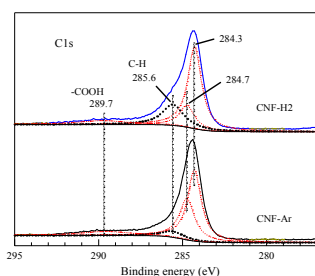


図 4. 強磁性的な振る舞いを示すナノ炭素試料 (上) と一般的な炭素の磁性を示すナノ炭素粉末 (下) の C 1s の X 線光電子分光スペクトル。ナノ炭素試料は、同じ炭素粉末から作製した。水素を含む雰囲気中で作製した試料では、高結合エネルギー側にシヨルダ成分が現れ、作製条件から C-H 結合によるケミカルシフトを検出しているものと判断できる。

再現性実験の結果を含め、「図 1 の強磁性は、試料に混入する Fe に起因する」と結論づけ

てしまいがちである。しかし、研究成果(1)の冒頭にも言及したように、Fe 濃度だけでは説明できない大きさの飽和磁化を示していることから、精製した原料炭素粉末中に不純物として Fe を定量的に加えて再現実験を行った。この実験を行った背景には、少量の Fe (原子もしくはクラスター) が炭素ネットワークに欠陥を導入する役目を担い、大きな欠陥 (空孔) が形成され、 $sp^2$  ネットワークの中にジグザグ端が現れ、磁性に寄与しているのではないかという考えがある。

塩酸処理により Fe 不純物の濃度を 10 ppm 以下のレベルまで減少させた原料炭素粉末に、1000 ppm までの範囲で Fe を混入させ、ナノ炭素試料を作製した。レーザー蒸発は、1000 °C で 3 % の  $H_2$  を含有する Ar ガスを 1 気圧で 100 sccm で流し、レーザーの出力を 4 W に設定して行った。作製したナノ炭素試料の磁気測定の結果を図 5 に示す。図 5(a) は、Fe 濃度を 0, 200, 400, 500 ppm として作製したナノ炭素試料の磁化率の温度依存性である (1000 ppm の試料については 500 ppm と同様な磁性を示すため割愛した)。Fe 濃度が 400 ppm までは、大きな変化を確認することはできないが、500 ppm では急激な磁化率の増加を確認することができ、Fe 添加の効果は急激に現れ、閾値があるものと思われる。このような傾向は、図 5(b) に示す 4.2 K での磁化曲線にも表れ、500 ppm になると初めて強磁性的な振る舞いを示すようになる。ただし、その飽和磁化は 0.1 emu・G/g であり、500 ppm の鉄粒子が偏析しているものと解釈してもよい (bulk Fe の  $M_s \sim 200$  emu・G/g とすれば、500 ppm の Fe で  $200 \times 500 \times 10^{-6} = 0.1$  emu・G/g となる)。

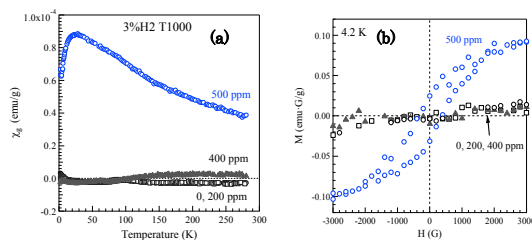


図 5. 鉄濃度を変化させて作製したナノ炭素試料の磁気特性。(a) は磁化率の温度依存性を示し、(b) は 4.2 K での磁化曲線である。試料作製条件は、温度 1000 °C、圧力 1 気圧で 3 %  $H_2$  を含む Ar バランスガスを 100 sccm 流し、レーザー出力を 4 W に設定した。

鉄濃度を 500 ppm まで上げると、鉄ナノ粒子が偏析すると考えられるため、その濃度を 400 ppm に設定し、レーザーパワーを最大出力である 5.6 W まで上昇させ、作製温度依存性を調べた。図 6(a),(b) にその結果を示す。(a) は磁化率の温度依存性であり、(b) は

4.2 K の磁化曲線である。レーザーパワーを増加させることにより、1000 °C の作製温度でも磁性の増加を確認することができ、かつ、磁化曲線も強磁性的な振る舞いを示している。レーザーパワーを増加させることで、レーザープルームの発生が促進され、試料成長空間の温度が上昇しているものと推測できる。つまり、鉄原子（もしくはクラスター）が熱励起され、炭素ネットワークへの欠陥（空孔）導入が活性化されたとも考えることができる。一方、図 5 に示す 500 ppm の時と同様に鉄ナノ粒子が偏析するということも考えられるが、温度を 1200 °C まで上げると、再び Fe 混入の効果が消失してしまうという結果も得られており（図 6 の 400 ppm\_T1200 参照）、鉄ナノ粒子が偏析した結果であると結論づけてしまうことはできない。

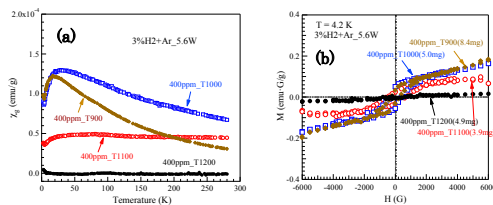


図 6. 鉄を 400 ppm 添加した炭素粉末で作製したナノ炭素試料の磁気特性。(a) は磁化率の温度依存性、(b) は 4.2 K の磁化曲線である。図中の試料記号末尾に付けられた数値は、試料作製温度を示す。レーザーパワーは 5.6 W である。

炭素のネットワークに欠陥（空孔）を導入するという目的に立脚して、磁性元素ではない金を用いた実験も行った。金はナノチューブ成長用の触媒として働くことも知られており、鉄と同等の働きをするものと考えられる。金の添加は塩化金酸を用い、塩酸処理を施した原料炭素粉末に Au 濃度が 400 ppm になるように加えた。ナノ炭素粒子の作製は鉄の場合と同様に行い、温度を 1000 °C に設定し、5.6 W のレーザーパワーで蒸発させた。しかし、その結果は、金を添加しない場合とほぼ同じであった。ただし、磁化率の大きさから判断して、金を添加すると若干グラファイト化が進行しているものと思われる。

## (2) 平成 24 年度の研究成果

### (2-1) パルスレーザー蒸発により作製した泡状ナノ炭素粒子の磁性不純物測定

購入したままの炭素粉末を用いて、1) 作製した泡状ナノ炭素(CNF)粒子と、購入した炭素粉末を塩酸処理して金属不純物を取り去った 2) 精製炭素粉末を用いて作製した CNF 粒子に対して、ラザフォード後方散乱の測定を行い、残留鉄濃度を見積もった。図 7 にその実験結果を示す。図中最上段に示すよ

うに参考試料としてテフロン膜の測定も行い、Fe が検出されないことも確認した。中段と最下段のスペクトルはそれぞれ、前述の 1) と 2) の試料からのものであり、数 100 ppm オーダーの鉄が検出されている。

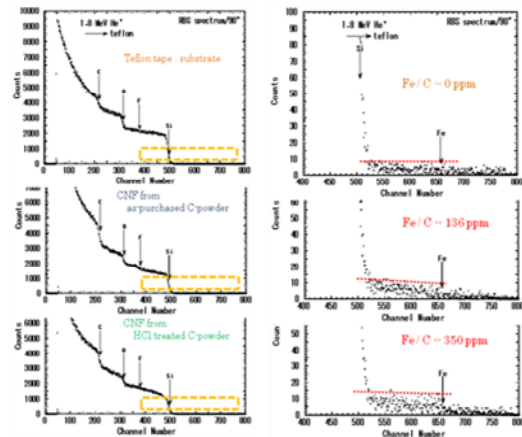


図 7. ラザフォード後方散乱による残留鉄濃度測定。上段、中段、下段のスペクトルはそれぞれ、テフロン、未精製炭素粉末より作製した泡状ナノ炭素(CNF)、精製炭素粉末より作製した CNF である。左列のスペクトルは全領域を示し、右列は Fe に対する領域を拡大したものである。塩酸処理をした試料の方が Fe 濃度が高くなっているが、Fe の信号が検出される領域での S/N を考えれば、Fe/C 濃度の絶対値を議論するのは無理がある。さらに、He<sup>+</sup> プローブの照射径は約 1 mm φ であり、場所依存性は調べていない。従って、両方の試料とも数 100 ppm の Fe が含まれると判断すればよい。

何れの場合も、作製した試料中に 100 ppm レベルの磁性不純物が検出され、観察した CNF の磁性が覆い隠してしまうほどの量である。つまり、これまでに検出してきた CNF の強磁性的な振る舞いは、炭素のジグザグエッジに起因する本質的な磁性であるということではできず、磁性不純物に起因する可能性が高いということがわかった。

### (2-3) 銅箔上への超音波ミスト化学堆積法によるグラフェンの作製と磁気測定

銅箔上へのグラフェン作製は、炭化水素系の炭素源蒸気(または気体)を銅箔上で熱分解し、分解された炭素原子が銅の中へ拡散する現象を使う。900-1000 °C 程度の温度で銅の中に拡散した炭素は、急激に温度を下げることで相分離を起こし、銅表面に析出して行きグラフェンが形成される。炭素源として用いられているガス、液体の代表的なものとして、メタン、アセチレン、エチルアルコール、メチルアルコールがあげられる。その他にも、各種炭素を含む化合物を用いてグラフェンを作製した報告は多いが、本実験では、メタノールを用い、ガス化する方法として超音波を用いて液体をミスト化し反応空間に導入する方法を開発し、用いた。本研究の基

本的な考えは、 $sp^2$  結合する炭素ネットワークに欠陥を導入し、ジグザグエッジを多く有する試料を作製することにある。通常のグラフェン作製では、できるだけ欠陥が少なくドメインサイズの大きな膜の成長を目指している。しかし、磁性炭素材料を目指したアプローチとしては、如何に多くの欠陥を導入しながら、膜構造を安定化させるかということにある。微量のヘテロ元素 (Fe, B, N 等) は、炭素の  $sp^2$  ネットワークに多くの原子欠陥を作り、それらがつながり合うことによる細孔形成を通じて、膜中へのジグザグエッジ導入が期待できる。このようなヘテロ原子源として、炭素源となる溶液に試薬を溶解して用いることが簡単であるが、このまま気化すれば、メタノール等の液体だけが蒸発し、グラフェン形成に寄与することになり、目的を達成できない。そこで、ヘテロ原子源を含む溶液をそのままミスト化し、反応空間に導入できる超音波ミストを適用することにした。

今回、グラフェン膜への欠陥導入としては、非磁性元素である窒素を用いた。窒素は低濃度領域では、炭素原子に置き代わり置換型ヘテロ原子として  $sp^2$  ネットワークの中に取り込まれると考えられる。しかし、濃度を上げると、原子欠陥を伴い、ピリジン型、もしくはピロール型に配置され図8のようにグラフェン膜中に細孔構造が形成されると考えられる。

具体的には、メチル化メラミン樹脂をメタノール中の 0.01 - 1 vol% の範囲で溶解させた溶液をミスト化して欠陥構造を有するグラフェン膜を作製した。図8の様な細孔構造を持つグラフェン膜では、通常のグラフェン膜よりも表面抵抗率が大きくなることが容易に予想でき、実験でもそのことを確認した。

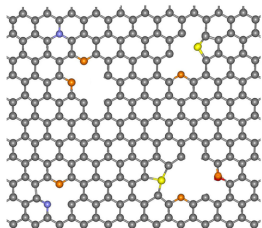


図8. グラフェン膜中に原子空孔を伴って安定化されるピリジン形窒素 (橙) とピロール型窒素 (黄) のイラスト。窒素原子の周りの細孔構造により、ジグザグエッジが現れ、この局在スピンの強磁性に寄与する可能性がある。

磁気特性は、細孔が多く存在している可能性が高い高濃度メラミン含有メタノール溶液(0.5 %メラミン)で作製した窒素ドーブグラフェン膜を試料として用い、評価した。試料は銅箔をエッチングし、除去したものを石英基板上に転写して用いた。また、石英基板のみの磁気測定も行い、注意深くバックグラウンド信号の補正を行った。試料は空気中で

取り扱い、長時間経過しているため、細孔部分が水酸基、カルボキシ基等で終端され磁性が消失している可能性がある。このため、まず、400 °Cの乾燥空气中で除酸化処理を行い、-OH、-COOH 等を除去すると共に、細孔部分の拡張を行った試料を作製の磁気測定を行った。さらにその後、900 °Cの水素処理を行い、ジグザグエッジの水素終端を行った試料の磁気測定もあわせて行い、慎重に磁性を評価した。図9に示されるように各種処理を行っても磁気特性に顕著な変化は現れなかった。しかし、 $\pm 3000$  G 以下の低磁場領域で微弱なヒステリシスに起因するものと思われる信号が検出されており、より高感度な磁気測定手段である電子スピン共鳴を用いた測定を行った。

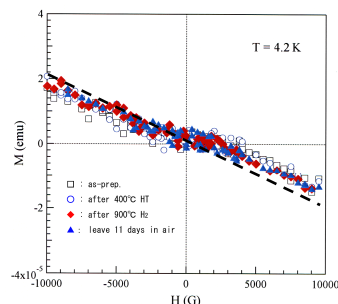


図9. 各種処理を施した窒素ドーブグラフェンの磁化曲線。試料は 0.5 % のメラミンを含むメタノールを用いて作製し、多くの細孔が存在するものと考えられる。図中の □ は銅箔から剥離し、石英基板上に転写したままの試料であり、○ は 400 °C の乾燥空气中で熱処理、◆ は 900 °C の水素ガス中処理、▲ はその後、空气中に 11 日間放置した試料である。測定は 4.2 K で行った。点線は、低磁場で磁化 M が非線形応答していることを見やすくするために描いた。

電子スピン共鳴 (ESR) の測定は、磁化曲線を測定した試料を用いて行った。図10にその結果を示す。この結果は、試料が強い磁性を持つことを示唆するものである。しかし、試料を1ヶ月ほど空气中に放置すると、ESR信号は検出されなくなった。慎重に再現性を調べる必要があり、今後の課題である。

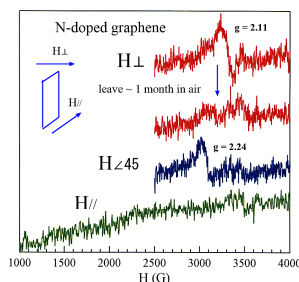


図10. 窒素ドーブグラフェン膜の ESR 信号の角度依存性。ESR は角度依存性を示すことがわかる。ただし、磁場を試料面に対して平行にかけた場合には ESR を検出できなかった。より低磁場側にシフトしてしまったことが考えられる。

(3) まとめと展望

本研究の中核となる磁性炭素に関する成果を、学会発表等で外部に発信することはできなかった。しかし、窒素ドーピンググラフェン膜の作製を通じて、明瞭なジグザグエッジ形成に寄与することができる細孔構造を有するグラフェン膜の作製への足がかりを作ることができた。ただし、実験を通じてグラフェン膜内に細孔構造が多数生じていることを確認した訳ではなく、更なる実験的な追及が必要である。また、磁性に関しても検出された信号は微弱であり、再現性を含めた信憑性を確認して行かなければならない。

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 M. Nakamura, T. Kawai, M. Irie, R. Yuge, S. Iijima, S. Bandow, M. Yudasaka, Graphite-Like Thin Sheets with Even-Numbered Layers, *Carbon in press*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.022>, (2013), 査読有
- ② S. Bandow, H. Asano, S. Muraki, T. Mizuno, M. Jinno, S. Iijima, Room Temperature Superparamagnetism observed in Foam-like Carbon Nanomaterials, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1284, 93-98 (2011), 査読有
- ③ H. Asano, S. Muraki, H. Endo, S. Bandow, S. Iijima, Strong magnetism observed in carbon nano-particles produced by laser vaporization of carbon pellet in the hydrogen containing Ar balance gas, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (33), 334209 (2010), 査読有

[学会発表] (計 6 件)

- ① T. Mizuno, S. Bandow, Effects of etchant and synthesis temperature on the sheet-resistivity of nitrogen doped graphene film, The 44th Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, March 11-13 (2013), Tokyo, 3P-46.
- ② T. Mizuno, M. Takizawa, S. Bandow, Sheet resistivity for nitrogen doped graphene film grown on Cu foil by sonication mist CVD, The 43rd Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Sep. 5-7 (2012), Sendai, 3P-17.
- ③ M. Jinno, T. Mizuno, H. Hayashi, S. Bandow, Magnetic behavior of carbon nanoparticles prepared from iron controlled carbon powder by laser ablation, The 41st Fullerene Nanotubes Graphene General Symposium, Sep. 5-7 (2011), Tokyo, 3P-29.
- ④ M. Jinno, H. Asano, T. Mizuno, S. Iijima, S.

Bandow, Superparamagnetic behavior of carbon nanofoam produced from iron free carbon powder, The 40th Fullerene Nanotubes General Symposium, March 8-10 (2011), Nagoya, 2P-32.

- ⑤ S. Bandow, H. Asano, S. Muraki, T. Mizuno, M. Jinno, S. Iijima, Room Temperature Superparamagnetism observed in Foam-like Carbon Nanomaterials, 2010 MRS Fall Meeting, Nov. 29 - Dec. 3 (2010) Boston, MA USA, C6.3.
- ⑥ H. Asano, S. Muraki, T. Mizuno, M. Jinno, S. Iijima, S. Bandow, Separation of pure carbon nanofoams and their superparamagnetism, The 39th Fullerene Nanotubes General Symposium, Sep. 5-7 (2010), Kyoto, 2P-32.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等  
該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂東 俊治 (BANDOW SHUNJI)

名城大学・理工学部・教授

研究者番号 : 20231540

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :