

目次

第1章 序論

1.1 本研究の概要および構成	1
1.1.1 本研究の概要	1
1.1.2 本研究の構成	2
1.2 本研究の背景および目的	2
1.2.1 本研究の背景	2
1.2.2 有機磁性材料の研究対象および現状	2
1.2.3 本研究の目的	10
1.3 本研究に関する基礎理論および物性	12
1.3.1 本研究に関する基礎理論	12
1.3.2 炭素系磁性体の磁気発現機構	19
1.3.3 熱分解炭素に関わる基礎物性	23
1.3.4 アーク放電に関する基礎	25
参考文献	26

第2章 アミン系化合物の熱分解による炭素系磁性体の作製および物性

2.1 はじめに	27
2.2 出発原料の選定	27
2.3 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解による炭素系磁性体の作製 および物性	28
2.3.1 まえがき	28
2.3.2 実験方法	30
2.3.3 磁気特性の熱分解温度依存性	32
2.3.4 磁気発現機構の検討	32
2.3.5 まとめ	35
2.4 フロー方式によるトリエチルアミン、ジ-N-プロピルアミンおよび2-アミノピ リジンの熱分解による炭素系磁性体の作製および物性	37
2.4.1 まえがき	37

2.4.2	実験方法	38
2.4.3	磁気特性の流量および熱分解温度依存性	40
2.4.4	出発原料の構造および組成による磁気特性への影響	44
2.4.5	磁気発現機構の検討	44
2.4.6	まとめ	55
2.5	不活性囲気下におけるトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび1,2-ジアミノプロパンの熱分解による炭素系磁性体の作製および物性	56
2.5.1	まえがき	56
2.5.2	実験方法	56
2.5.3	出発原料の構造および組成が磁気特性に及ぼす影響	58
2.5.4	磁気発現機構の検討	58
2.5.5	まとめ	69
	参考文献	70

第3章 アーク放電による炭素系磁性体の作製および物性

3.1	はじめに	71
3.2	交流アーク放電を用いたトリエチルアミンのプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性	71
3.2.1	まえがき	71
3.2.2	実験方法	71
3.2.3	炭素系磁性体の作製	72
3.2.4	磁化および保磁力の熱処理温度依存性	75
3.2.5	熱処理による結晶性の変化	75
3.2.6	熱処理によるスピン状態の変化	78
3.2.7	まとめ	82
3.3	直流アーク放電を用いた炭素電極原料のプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性	83
3.3.1	まえがき	83
3.3.2	出発原料の選定	83
3.3.3	実験方法	83

3.3.4	圧力による磁化の変化	85
3.3.5	到達真空度による磁化の変化	88
3.3.6	放電電流およびヘテロ元素添加による磁化の変化	88
3.3.7	ヘテロ元素添加効果の結晶性および組成に基づく検討	92
3.3.8	ヘテロ元素添加効果のスピン状態からの検討	92
3.3.9	収率	97
3.3.10	まとめ	97
参考文献		100

第4章 総括

4.1	本研究より得られた結果	101
4.2	今後の課題	103

第 1 章 序論

1.1 本研究の構成および概要

1.1.1 本研究の概要

本研究の概要は以下のとおりである。

従来、磁性材料の主構成元素は、Fe、Co、Ni 等の遷移金属あるいはそれらの合金、金属化合物および酸化物に限られ、しかも優れた特性の磁性材料には希少な金属元素が使われることが多い。これらの材料と比較して、軽量かつ酸化による特性劣化がなく、希土類などの希少な金属を必要としない有機磁性体の研究に関心が高まっている¹⁾。

有機化合物では、構成原子の電子が 2 個ずつ対をなして安定な共有結合ができ、分子が形成されている。この際磁性の根源である電子スピンは、上向きのもので下向きのもので対をなして、打ち消しあって強磁性は現れない。このため磁性材料としての研究はほとんど行なわれていなかった。しかし近年、Fe、Co、Ni 等の遷移金属を使用せずに有機化合物が持つフリーラジカルをスピン源として強磁性体を合成することが研究されている¹⁾。

従来報告されている有機磁性体は、その磁性発現機構のために極低温に限り磁性を発現するものが多い。常温で磁化を発現する有機磁性材料を合成できれば、光・電気・熱・圧力・pH などに応答して磁性が転移するもの、および他の有機化合物との複合により様々な機能を持つものなど、応用の可能性は計り知れない。

現在、常温において最も高い飽和磁化を示す有機磁性体は、グラファイト化途上炭素のアモルファス構造を核とした炭素系磁性体である¹⁾。しかし、炭素系磁性体の磁性の起源および構造に関しては、依然未知の部分が多く、合成法も確立されていない。そこで本研究では炭素系磁性体に着目し、熱分解およびアーク放電により炭素系磁性体を合成し、その磁気特性および磁性の起源について検討した。

熱分解法では、アミン系化合物の不活性雰囲気下（減圧下）における 850~1000°C の熱分解により炭素系磁性体を作製した。初めにトリエチルアミン原料における磁化の熱分解温度依存性を 860~950°C の範囲で調べた。熱分解温度の低下に伴って磁化

が向上し、860°Cで作製した試料は最も高い磁化値、2.46 emu/gを示したが、収率は低下した。これは低温での熱分解では原料の分解が進まず磁化の起源となるスピン濃度が増大するためと考えられる。その後、構造および元素比の異なる原料を用いて同様の実験を行い、1,2-ジアミノプロパン原料において約 6emu/g の優れた磁化を得ることが出来たが、その収率は 1%以下であった。この結果より熱分解法では分解過程におけるラジカル形成に関わる水素ラジカルのエッチング作用により、根本的に磁化と収率が相反の関係にあると思われる。

次に、収率を改善するためにアーク放電を用いた炭素系磁性体の作製を試みた。窒素雰囲気下において5mm^φの黒鉛電極を用いて10~100Aの直流電流でアーク放電を行い、煤状の生成物を試料とした。黒鉛電極のみから得られる試料は、窒素ガス圧が約1kPa、放電電流が100Aの時に最大の磁化を示し、その値は0.107emu/gであった。さらに、電極に2mm^φの穴をあけ、炭化ホウ素、窒化ホウ素、アミン化合物を充填し同様の実験を行った結果、炭化ホウ素、窒化ホウ素を加えた時に黒鉛電極のみの時より磁化が向上し、その値は炭化ホウ素を充填した時に0.139emu/gで最大値を示した。この試料のホウ素元素含有率は約20%であり、黒鉛構造中にホウ素元素が導入されたことによって電子の局在化およびスピン間相互作用の変化が起こるため磁化が増大したと考えられる。また収率は約50%と大幅に向上した。

1.1.2 本研究の構成

本研究は第1章から第4章で構成される。

第1章では、有機磁性材料に関する研究の背景、意義および基礎理論について述べる。本章では炭素系有機磁性体を熱分解で合成するため有機物の炭素化の過程についても述べる。また炭素系有機磁性体以外の有機磁性体についての磁気発現のメカニズムも併せて概説する。

第2章では、熱分解によって優れた特性を示す有機磁性材料を作製するに当たり、出発原料の選定方法、本研究で使用した実験装置の説明および熱分解による炭素系磁性体の作製法について述べる。また、作製した炭素系磁性体について、(1) VSMによる磁気特性の測定、(2) X線回折による生成物の結晶化度の評価(3) ESRによる生成物内のラジカル状態の解析および(4) IRによる構造評価を行い、熱分解温度

と磁気特性の関係、原料と磁気特性の関係および生成物内の電子状態について考察する。

第 3 章では、アーク放電により炭素系磁性体を作製するに当たり、本研究で使用した実験装置の説明およびアーク放電による炭素系磁性体の作製法について述べる。また作製した炭素系磁性体について、(1) VSM による磁気特性の測定、(2) X 線回折による生成物の結晶化度の評価 (3) ESR による生成物内のラジカル状態の解析および (4) SEM-EDS による組成分析を行い、各実験条件に対する磁気特性等を述べ、考察する。

第 4 章では本研究の総括を述べ、本研究の結言とする。

1.2 本研究の背景および目的

1.2.1 本研究の背景

有機物を用いて強磁性体を合成しようとする研究が国内外で活発になりつつある²⁾。これは、有機化合物が、炭素、水素、酸素を中心とする比較的簡単な元素組成の「分子」を構成要素とする物質群であり、組み合わせの妙により多様な構造を可能とし、しかもこの構造を微妙かつ系統的に変えることによって、性質を微細に制御することが出来るからである。しかし、有機磁性体として報告されている有機ラジカル結晶系²⁾、錯体系有機磁性体²⁾は、ほとんどが低温下 (有機ラジカル: $T_c < 4\text{K}$ 、金属錯体: $T_c < 77\text{K}$) においてのみ強磁性を示すものが多く、室温で強磁性を示すものはほとんどなく実用出来る段階には至っていない。これに対して高分子の炭素系有機磁性体は室温で強磁性を示す。高分子の分野では磁気発現機構の理論が完全には確立していないが研究が始まったばかりの分野であり、非常に興味深い研究分野である。

1.2.2 有機磁性材料の研究対象および現状

有機化合物に使われる元素 (炭素、水素、酸素、窒素等の軽元素) は共有結合に使われる s 軌道および p 軌道しか電子軌道を持たず、金属磁性材料や酸化物磁性材料の強磁性の源である d 軌道を持たない。電子が共有結合に使われると、スピンの打ち消

しあって反強磁性となるためにほとんどの有機化合物は反強磁性体になる。これ以外の、わずかに存在するフリーラジカルを持つ常磁性有機化合物が有機磁性材料の研究対象となる。しかし、安定したラジカルが存在していても、ラジカル間に反強磁性的に相互作用が優先的に作用してしまうことが多いため、強磁性体にはならない。いかに強磁性的な相互作用を起こし、スピンの向きが平行になるような分子設計をするかが目標となる。

現在のところ強磁性を示す有機磁性材料は有機ラジカル結晶系、金属錯体系および高分子系（炭素系有機磁性体を含む）の3つに分類できる。

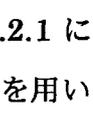
i) 有機ラジカル結晶系¹⁾⁻⁴⁾

有機物は通常、電子が1つの軌道にスピンの向きを互いに逆方向に2個収まる閉殻電子構造をとるため磁気的には反磁性 (diamagnetism) である。これは2つのスピンの向きが同じならば同時に同じ場所を占めることはできないという Pauli の排他律によるものであり、有機分子中の原子価結合法の交換積分 J が負となる場合が圧倒的に多いことにほかならない。ごく稀な例外としては、奇数個の電子からなるフリーラジカルなどがあるが、巨視的にはスピランダムな方向を向いた常磁性 (paramagnetism) を示すにすぎない。強磁性体とはキュリー温度以下では外部磁場によりスピランに揃う物質を指すが、この場合はスピラン間に作用するクーロン斥力が平行スピンの方よりもエネルギー的に安定となること、すなわち、交換積分 J が正となることが必要とされる。

有機ラジカル結晶系では、

- ① 分子内に安定したフリーラジカルを多数持つ
- ② 分子内で化学結合を通じてスピランを平行に揃える作用を持つ
- ③ 分子間相互作用を通じてスピランを平行に揃える作用を持つ

といった、3つの条件を満たすような分子構造を目標に分子設計を行い、合成することによって強磁性を示す有機磁性体を合成している。

①、②の考えに基づいて提案された有機化合物の分子構造のモデル図を  1.2.1 に示す。さらに、 α -ニトロニルニトロキシドラジカルの分子構造 ( 1.2.2) を用いて③の分子間相互作用の具体例を示す。

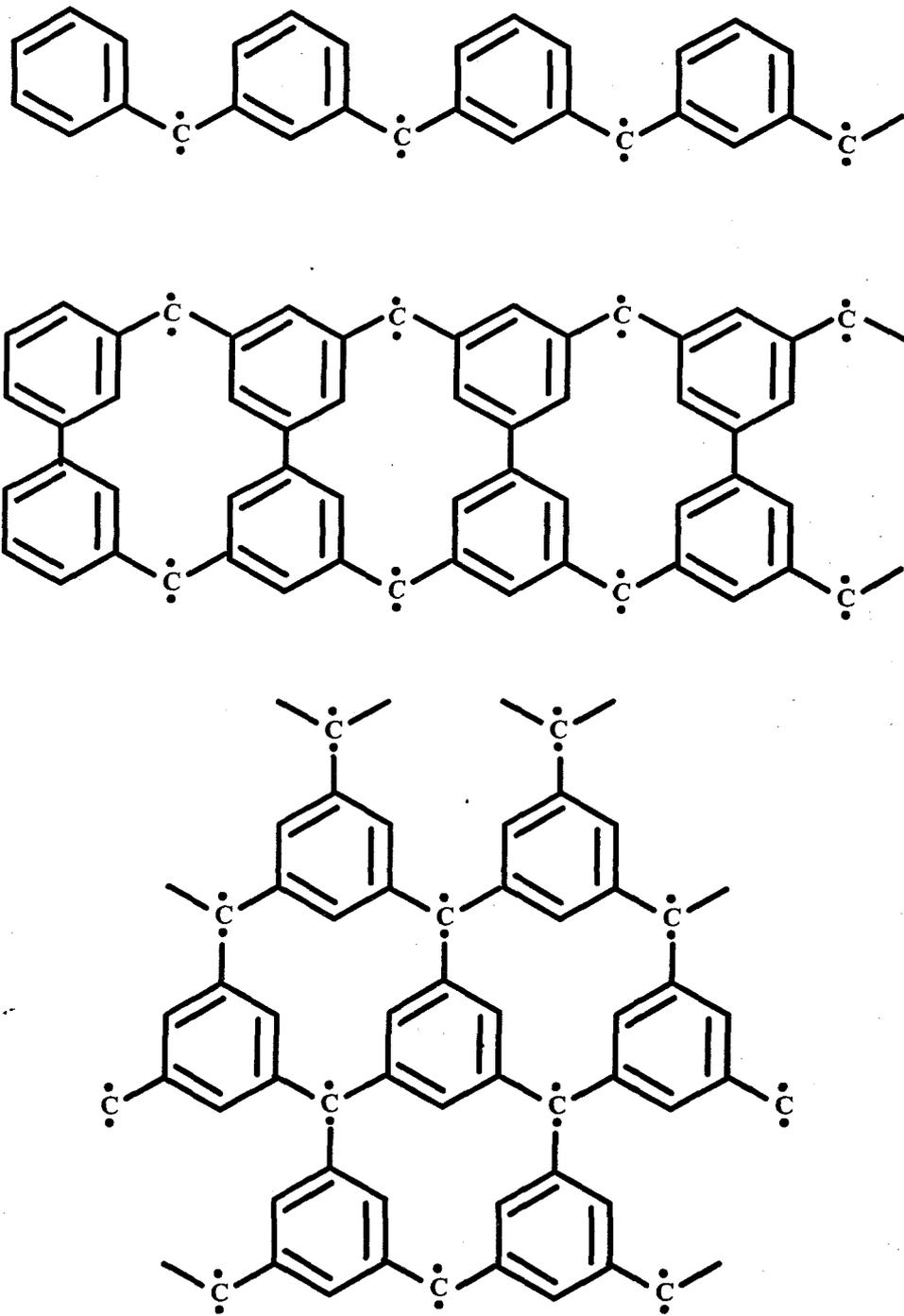


図1.2.1 有機磁性体として提案された化合物の分子構造

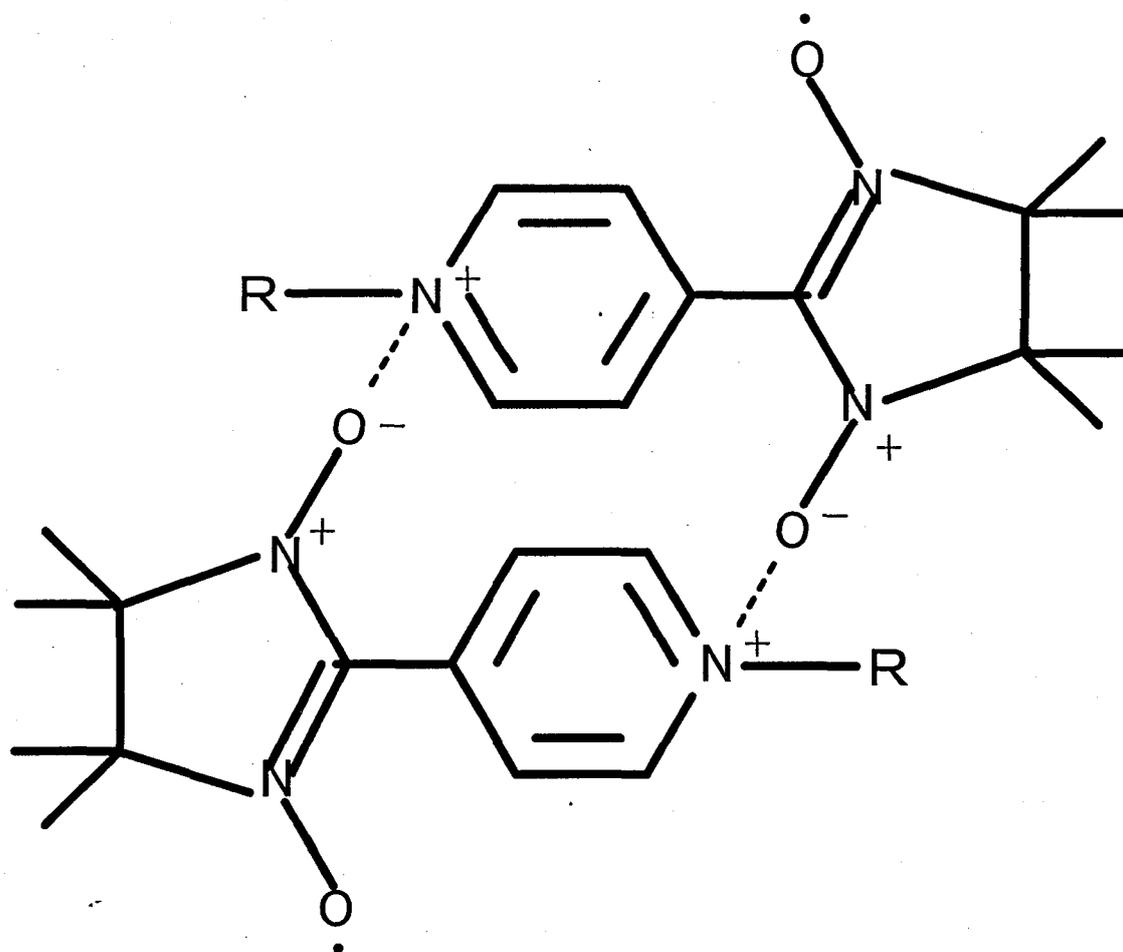


図1.2.2 ニトロニルニトロキシドラジカル

有機ラジカル結晶系の有機磁性体の合成は、主に分子構造に対して制御性の良い化学的手法によって行われることが多い。しかし、この化学的手法は、分子構造の制御性が良い反面、分子量の大きな分子（高分子）を合成するのに適していない。一般に強磁性への転移温度（キュリー温度）は以下の式

$$\frac{T_c}{K} = S(S + 1)\sqrt{2J_1J_2} \quad (1.2.1)$$

T_c : キュリー温度、 K : 絶対温度、 S : スピン量子数、
 J_1 : 分子内交換積分、 J_2 : 分子間交換積分

に従うために、低分子でフリーラジカルが少ない有機ラジカル結晶の J_1 は低く、または J_2 は期待されるほど大きくならないことからキュリー温度 (T_c) は液体ヘリウムの沸点 (4K) 以下にしかならず、最低でもキュリー温度を液体窒素 (77K) 以上にしないと実用化できる可能性はほとんどない。

ii) 金属錯体系磁性体¹⁾⁻⁴⁾

金属錯体系磁性体とは、分子中に遷移金属イオンを導入した無機と有機とのハイブリッド型磁性体である。

金属錯体系磁性体は、その磁性発現のための構造上の相違から大きく3つに分類される。

(1) 電荷移動錯体型磁性体

常磁性金属イオンおよび電荷移動で生じたアニオンが見かけ上強磁性的にスピンの揃うもの。このタイプの強磁性体として $[M(Cp^*)_2][TCNE]$ ($M=Fe, Mn, Cr$; $Cp^*=pentamethylcyclopentadienylanion$) (図 1-2-3) がある。これらのキュリー温度は M が Fe, Mn, Cr のそれぞれにおいて 4.8K、8.8K、2.1K である。また $[M(Cp^*)_2][TCNE]$ と構造が似ている $V(TCNE)_x(CH_2Cl_2)_y$ は大気中で非常に不安定であるが、室温で強磁性を示すものもある。($T_N > 350K$)²⁾

(2) ラジカル橋架け型磁性体

ラジカル橋架け型はラジカル配位子が常磁性金属イオン間の橋渡し役として働く。常磁性金属イオンのスピンのラジカルスピンの反磁性的に整列するためフェリ磁性になる。ラジカル配位子は有機ラジカル結晶系で良く使われるニトロニルニトロキシド

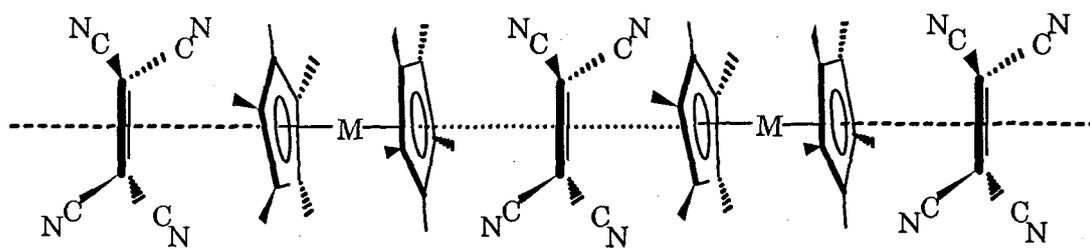


图1.2.3 $[M(Cp^*)_2][TCNE]$

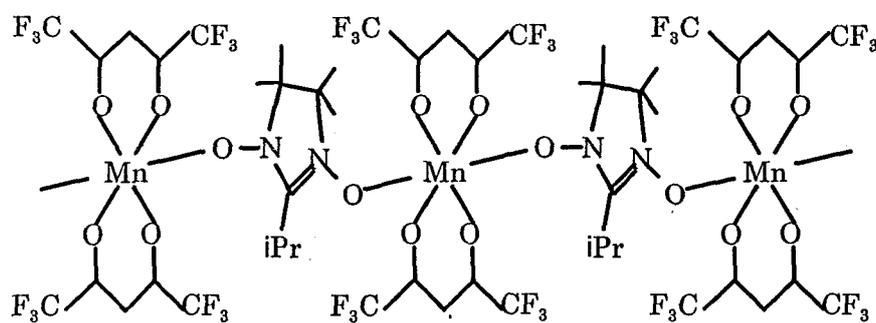


图1.2.4 $Mn(hfac)_2(NIT-iPr)$

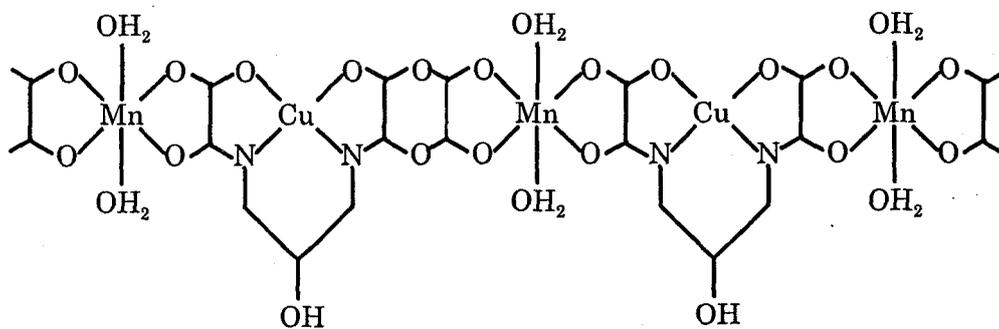


图1.2.5 $MnCu(pbaOH)(H_2O)_3$

(2-R-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide) (NIT-R) を使っている。このタイプには Mn (hfac)₂ (NIT-iPr) (hfac=hexafluoroacetyl-acetonate) (T_N=8.1K) (図 1-2-4) や Ni (hfac)₂ (NIT-Me) (T_N=5.3K) などがある。

(3) 2元金属鎖型磁性体

異なる2種の常磁性金属イオンを有機物間に挟み金属イオンどうしに反強磁性的に相互作用を起こさせフェリ磁性を得ることがこの型の磁性発現のメカニズムである。

これに属するのが MnCu (pbaOH) · (H₂O)₃ (pbaOH=2-hydroxy-1,3-propylenbisoxamate) (図 1-2-5) でプロピレン鎖は Mn と Cu で相互作用が起こるように位相を制御している。

有機物のみからなる有機磁性体とは異なり、遷移金属イオンの d 軌道電子をスピンの源にすることができ、結果として低温条件下では比較的強い強磁性を示すものが多い。しかし、金属錯体系磁性体において磁性発現の中心となるのは金属イオンであり、有機物は金属イオンのスピンを制御したり、その他の機能を付加したりする目的で分子中に組み込まれていることが多く、磁性発現の機構も明らかなものが多い。また、磁性発現の機構も有機物のみからなる有機磁性体とは厳密には異なっており、磁化も低温下でのみ発現する現状のため本研究では採用しなかった。

iii) 高分子系磁性体¹⁾⁻⁵⁾

高分子系磁性体の基本的な磁性発現のメカニズムは有機ラジカル結晶系と同様であるが、1分子中に多数のフリーラジカルが縮退した電子軌道を作ることによってラジカルのスピンを分子内で揃え、式(1-2-1)の J₁ を大きくすることによってキュリー温度を上昇させることを目的としている。ただし、この場合もマクロな磁性発現のためには分子間の交換相互作用による分子スピンの形成が必要である。

高分子系磁性材料において、分子内のスピンを揃えるために最も重要な要素として、π共役結合がある。すなわち、分子内のフリーラジカルがπ共役結合で結ばれると、フリーラジカル間の結合に回転が生じなくなり、スピンの揺らぎが大幅に抑えられる。この結果、スピン間の交換相互作用はσ結合のみの場合に比べて非常に強固になり、これまでに高分子系磁性材料では常温で磁化を示すものも合成されている²⁾。

以下に、高分子磁性材料の構造を3種類挙げてそれらのメリット、デメリットを述

べる。(図 1-2-6)

- (1) ラジカルが主鎖の共役高分子中にあるもの。
- (2) ペンダント状の π 共役で繋がった側鎖中にラジカルがあり、 π 共役高分子中にはラジカルがないもの。
- (3) はしご状、網目状など平面に共役した高分子中にラジカルがあるもの。

ラジカル部位は、ラジカルの存在により化学的には不安定な状態にあるため、ラジカルの欠損が起こりやすい。従って、(1) よりも (2)、さらに (3) の方がラジカルが欠損したときに π 共役を維持しやすい。また、網目状の場合、結合の1個所が切断された場合にもラジカル同士の位置関係を保つことが出来る点でも有利である。しかし、合成しようとする高分子が巨大で複雑な構造になるほど、化学的な手法を用いた合成は難しくなる。

純粋な有機物からなる有機磁性体が、室温で安定した強磁性を示し、更に高い飽和磁化を得るためには、網目状であり、かつ3次元的な π 共役結合中に豊富にラジカルを含んだ構造が必要であると考えられる。

本研究で扱う炭素系有機磁性体は、3次元的な π 共役結合を目標とした構造を持つと考えられている磁性体である。構造および強磁性発現の詳細については 1.3.2 節に記述する。

1.2.3 本研究の目的

1 分子中に多数のラジカルが存在し、分子全体が3次元 π 共役で繋がれている高分子は非常に優れた高分子磁性材料となり得る。しかし、ラジカルを含んだ3次元網目状高分子の有機合成は困難であり、その研究は進展していない。これに対して、分子構造の制御は可能ではないが、有機物を800~1000°Cで熱分解するとアモルファス状のグラファイト化途上炭素化合物ができる。この物質は高濃度のフリーラジカルを持ち、強磁性を示すことが報告されている¹⁾。本研究の目的は、アモルファス炭素状の高分子磁性材料を作製し、その磁気特性、ラジカル濃度、結合状態から3次元網目状高分子がどのような状態において優れた磁気特性を示すのかを解明し、その知見に基づいて優れた磁気特性を有する有機磁性材料を高収率で作製できる方法を確立することで

イメージ			
名称	主鎖ラジカル π 共役型	側鎖ラジカル π 共役型	平面網目状 高分子型
ラジカル欠損	×	○	○
主鎖 π 結合切断	×	×	○
有機化学的合成	○	△	×

図1.2.6 高分子磁性体の分類と特徴

ある。

1.3 本研究に関する基礎理論および物性

1.3.1 本研究に関する基礎理論

i) フリーラジカル

不対電子を持つ物質の総称としてフリーラジカルと呼ぶこともあるが、フリーラジカルと遷移金属元素は区別されることが多い。本研究では、遷移金属に含まれる d 軌道上の不対電子は扱わないため、特別に区別することなく、一つあるいはそれ以上の不対電子をもつ原子または分子をフリーラジカルと定義する。代表的なフリーラジカル物質に、酸素分子がある。また、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{5+} 、 V^{2+} 、 V^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Ti^{3+} 、 Co^{2+} 、などの遷移金属イオンも、電子軌道内の d 軌道に一つ以上の不対電子を持つことからフリーラジカルに分類される。

ii) 磁性の種類 ⁷⁾

図 1.3.1 は各種磁性の磁気モーメントの向きおよび M·H 曲線を示す。

① フェロ磁性

外部磁界を印加したときに結晶中で全ての磁気モーメントが平行になり、強磁性を示す。M·H 曲線は S 字形曲線を示す。

② アンチフェロ磁性

結晶中で同数の電子スピンの磁気モーメントが反平行に揃って完全に打ち消しあい、自発磁化が 0 になる磁性。M·H 曲線は外部磁界に応じて正に比例した直線を示す。

③ フェリ磁性

アンチフェロ磁性同様結晶中で磁気モーメントが反平行に揃うが、上向きになる磁気モーメントと下向きになる磁気モーメントに差が生じるため、その差分が自発磁化として現れ、強磁性を示す。M·H 曲線はフェロ磁性と同様に S 字型を示す。

④ パラ磁性

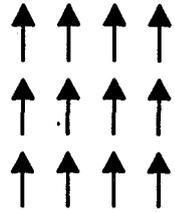
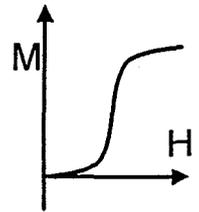
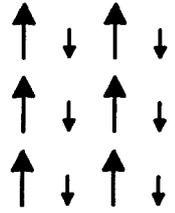
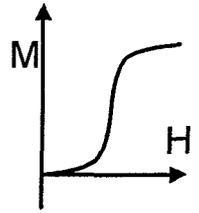
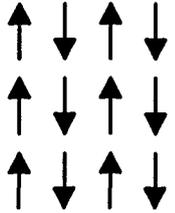
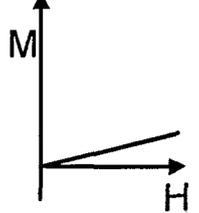
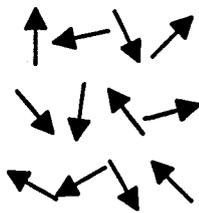
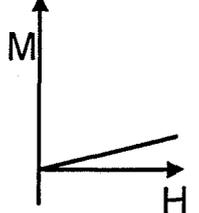
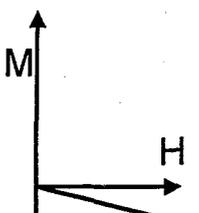
名称	磁気モーメント	M-H曲線
フェロ磁性 ferro magnetism		
フェリ磁性 ferri magnetism		
反強磁性 anti-ferro magnetism		
常磁性 para magnetism		
反磁性 diamagnetism	なし	

図1.3.1 各種磁性の磁気モーメントおよびM-H曲線

磁気モーメントの向きが規則性を持たずランダムな方向を向いているため、磁気モーメントの総和が0になる磁性。M-H曲線はアンチフェロ磁性と同様に外部磁界に応じて正に比例した直線を示す。

⑤ 反磁性

反磁性体は磁気モーメントを持たない物質のことである。レンツの法則に従う誘導磁界によって外部磁界を打ち消す方向に磁界を発生させるため、見た目上外部磁界と反対方向に磁気モーメントが存在するように見える。M-H曲線は外部磁界に応じて負に比例した直線を示す。

黒鉛は閉殻電子の軌道核運動に起因するラーモア反磁性のほかに伝導電子が黒鉛の六角面上の π 共役に起因するランダウ反磁性がある。図 1.3.2 はラーモア反磁性およびランダウ反磁性のモデルを示す。

iii) 交換相互作用 ⁷⁾⁻¹⁰⁾

電子のスピンが平行になるか反平行になるかは交換積分 J_e の値によって決まる。隣り合う2つの電子を考えた場合 (図 1.3.3)、交換積分 J_e は、

$$J_e = \int \varphi_a^*(1)\varphi_b^*(2)H\varphi_a(2)\varphi_b(1)d\tau \quad (1.3.1)$$

で与えられる。ここで、ハミルトニアン H は

$$H_{total} = -\frac{\hbar}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + C_{ab} + V_{ab} \quad (1.3.2)$$

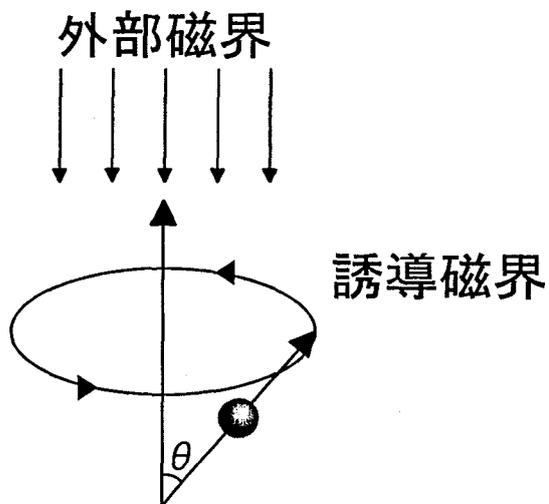
である。

$$C_{ab} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{-e^2}{r_{1a}} + \frac{-e^2}{r_{2b}} \right) \quad (1.3.3)$$

$$V_{ab} = +\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{e^2}{r_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{-e^2}{r_{1b}} + \frac{-e^2}{r_{2a}} \right] \quad (1.3.4)$$

この交換積分 J_e が正であるとスピンは平行になり、負であるとスピンは反平行になる。

ラーモア反磁性



ランダウ反磁性

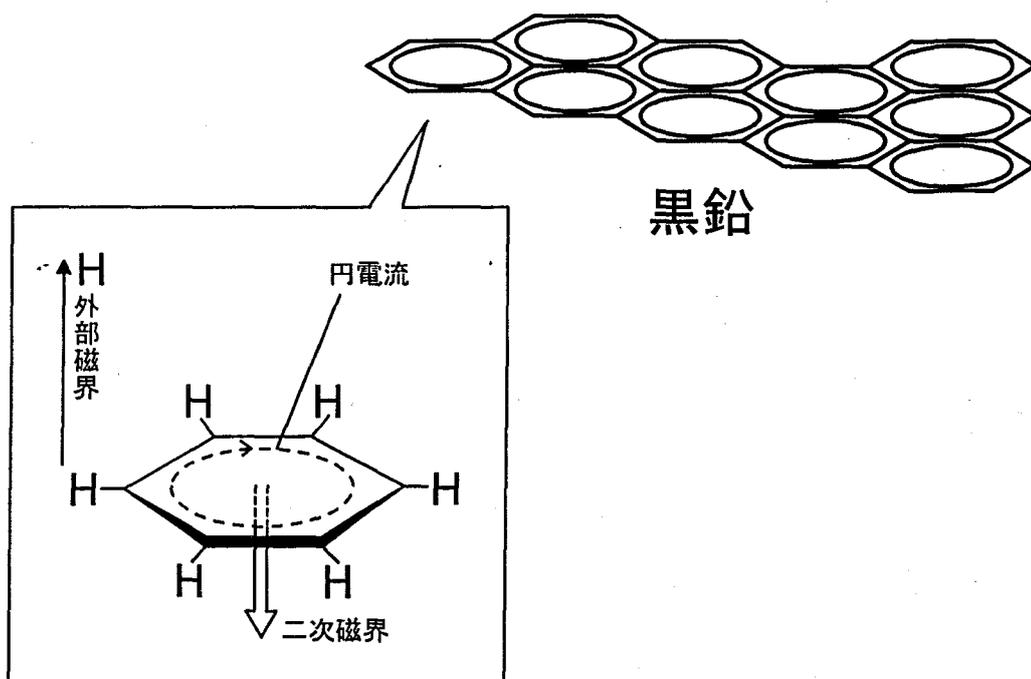


図1.3.2 ラーモア反磁性およびランダウ反磁性

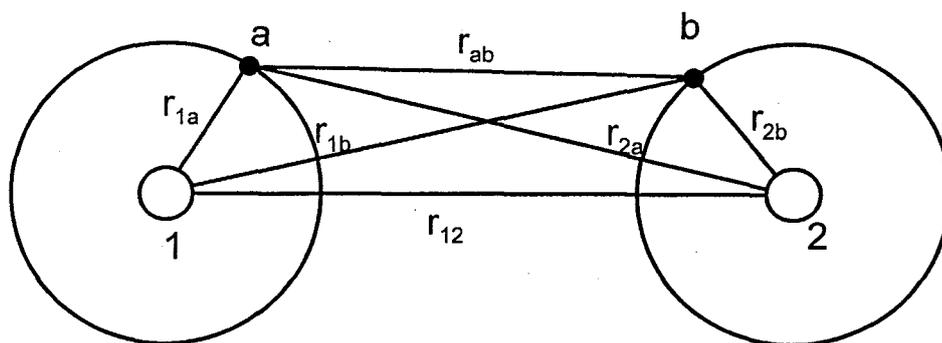


図1.3.3 交換相互作用

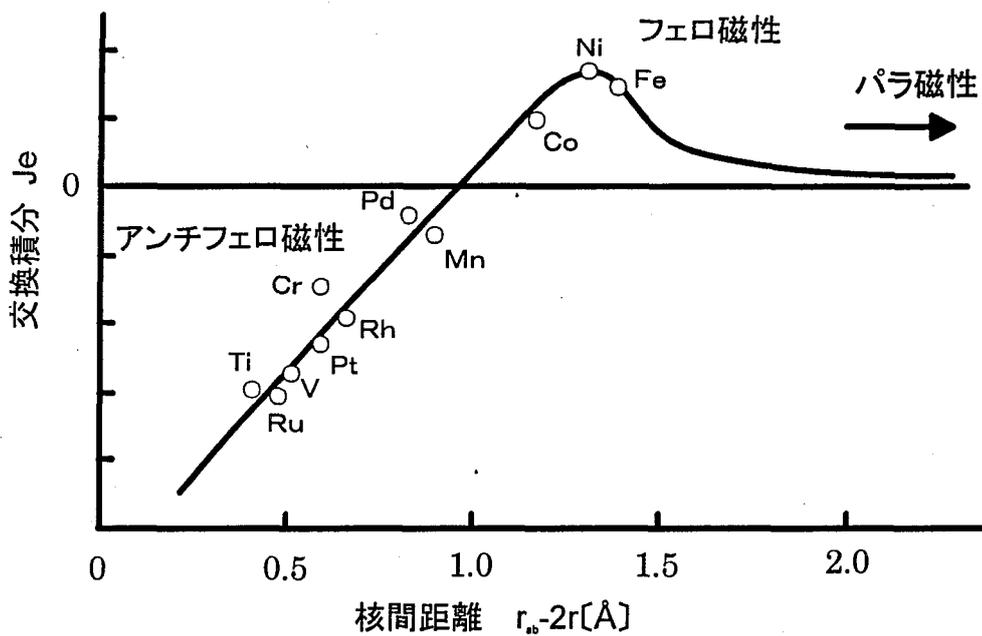


図1.3.4 交換相互作用と核間距離

水素分子のように共有結合しているものは $J_e < 0$ である。鉄などの強磁性体ではスピ
ンが平行に揃うため $J_e > 0$ である。 $J_e > 0$ になる場合を式 (1.3.1) より考えると、積
分の中の $j_a^*(1)j_b^*(2)j_b(2)j_b(1)$ は電子 1 および 2 の存在確率であるから符号は必ず正に
なる。従って、 J_e が正になるか負になるかはハミルトニアン H によって決まる。式
(1.3.2) の C_{ab} は原子状態でのハミルトニアン、 V_{ab} は分子になったときに追加され
るものである。この式の中で H が正になる項は原子核同士、電子同士の項だけである。
交換積分を正にするには互いの原子核間距離、電子間距離が重要な因子となる。原子
核間距離が離れると分子が大きくなり、正になる部分が小さくなるため J_e は負になる。
また近すぎると核 b が電子 1 の軌道に重なるようになり核同士の項よりも、核と電子
の項の方が大きくなり、この場合もまた J_e は負になる。図 1.3.4 は、この差 ($r_{ab}-2r$)、
すなわち電子が最も接近したときの隔たりを横軸にとり、各種の物質について相対的
な J_e の大きさを示したものである。図の曲線は、実験値から推定したものであり定性
的な傾向を示すものであるが、フェロ磁性の配列はきわめて狭い範囲で実現する。

C_{ab} の状態関数は、

$$C_{ab} = \int \varphi_a^* \varphi_b d\tau \quad (1.3.5)$$

で表される。関数 j_a と j_b が直交していると $C_{ab}=0$ になり、負の項がなくなるため J_e
が正になる。そのため軌道の直交性はスピンを平行に揃えるために重要である。

iv) Hund の法則 ^{3),7),10)}

Hund の法則とは縮退した電子軌道への電子の入り方を決めた法則であり、スピン
角運動量 (S) が可能な限り最大になるよう配置される。

具体例として強磁性体の代表である鉄 (原子番号 26) の 3d 軌道について述べる。
26 個電子がある中、20 個までは内殻の電子軌道に入るので、3d 軌道には 6 個の電子
が入る。3d 軌道には 5 つの縮退した電子軌道からなるので、電子は上向きのスピン 5
個、下向きのスピン 5 個の合計 10 個入ることができる。6 個の電子をフントの法則に
したがって配置すると図 1.3.5 のように上向きのスピンに 5 つの電子、下向きのスピ
ンに 1 つの電子の組み合わせだと、 $S=(+1/2) \times 5 - (1/2) = 2$ で最大となるので、このよ
うな配置になる。

d軌道 電子数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
スピン 角運動量	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	1
電子配置	↑ — — — —	↑ ↑ — — —	↑ ↑ ↑ — —	↑ ↑ ↑ ↑ —	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓

図1.3.5 フントの法則

このように縮退した軌道が存在すると、電子はスピンの向きをできるだけ同じ向きにそろえようとする働きがある。

この法則は原子の縮退した電子軌道について述べたものであるが、1つの原子に限らず、多原子核からなる分子においても、縮退した軌道が存在すれば、同様な現象になると解釈をしたものを分子フント則という。

v) RRKK 相互作用¹¹⁾⁻¹³⁾

金属中に Fe のような磁性不純物が存在するとき、その局在磁気モーメントおよび伝導電子間に相互作用が起こる。Fe 不純物の場合、磁気モーメントは 3d 軌道が担っている。伝導電子は 4s 軌道に存在していた電子が担っている。そのため、このような場合は s-d 相互作用と呼ばれる。

伝導電子のスピンを s 、磁気モーメントのスピンを S とすると磁性原子が原点にあるとして、s-d 相互作用は、

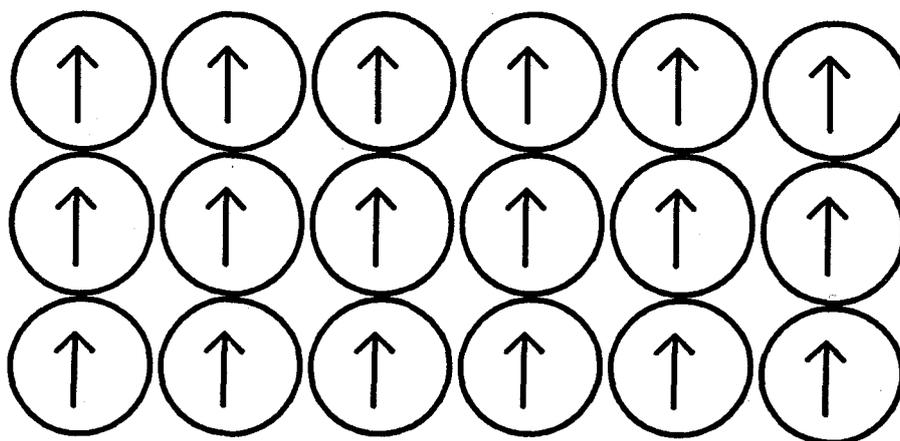
$$-2J_{sd}\sigma(r)S \cdot s \quad (1.3.6)$$

になる実効ハミルトニアンで表される。s-d 相互作用の結果、磁性原子の磁気モーメントがある方向にあると、それにより伝導電子がスピン編極すると考えられる。そのスピン編極した伝導電子が他の磁性原子と相互作用を起こした結果として、磁性原子間で相互作用が生じる。

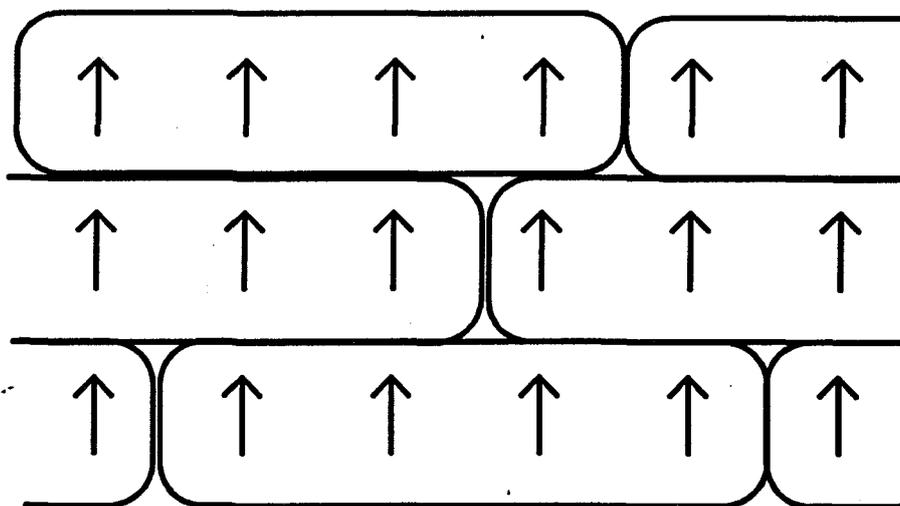
この考えを本研究に則して書き直すと、アモルファス炭素上に点在するヘテロ原子を中心にその周辺に存在する黒鉛構造の欠陥に起因するラジカルから構成される局在電子群および黒鉛の π 電子に起因する伝導電子による相互作用を生じると考えられる。

1.3.2 炭素系磁性体の磁気発現機構⁶⁾

図 1.3.6 は高分子磁性材料における分子設計のモデル図を示す。有機ラジカル結晶が 1 分子に 1 つ (少数) のフリーラジカルが分子間相互作用をすることを主とした磁性体設計と異なり、炭素系有機磁性材料の磁気発現機構は分子内にラジカルの縮退した電子軌道をつくりスピンの向きを揃えることを主に考え、さらに分子間交換相互作用



有機ラジカル結晶のスピン整列イメージ図



高分子系のスピン整列イメージ図

* 有機ラジカル結晶は分子間相互作用のみであるが
高分子系はさらに分子内相互作用がある。

図1.3.6 高分子磁性材料の分子設計のイメージ

で補助的にスピンの向きを揃えてマクロな強磁性を発現するという磁性体設計である。

i) 分子内スピン整列の設計⁴⁾

Fe (III) イオンは d 軌道にある 5 個の電子のスピンが同じ方向を向いている高スピン状態になっている。これは 5 つある電子の d 軌道が直交し、同じエネルギー状態にある、つまり縮退している状態だからである。縮退している軌道には Pauli の排他律、Hund 則などに従い 1 個ずつ電子がスピンの向きを平行に揃えて入る。すなわち、縮退した電子軌道が存在すれば高スピン状態になり得る。しかし、炭素、水素、酸素、窒素などの軽元素で構成される有機化合物には d 軌道を持つ原子が含まれないため、炭素系有機磁性体では分子内ですべてのラジカル同士の交換積分 (J_1) が正になるものを合成することが目的となる。

縮退した軌道を作るためには分子全体を π 共役で結ぶことが重要である。 π 結合によってフリーラジカル間の結合を自由に回転しないようにすると分子が平面に揃い、ラジカルが存在する p 軌道は分子面に直交する。さらに、対称性 (図 1.3.7) を考慮した分子設計をすることにより隣のラジカルの電子軌道とのエネルギー的な差をなくすことで縮退した軌道ができる。またラジカルの軌道どうしが重なり合わないと縮退しないため高濃度のラジカルが分子中に存在することが必要となる。

ii) 網目状構造

対称性を考慮して π 共役で分子全体を結ぶと分子が平面状になりスピンの整列するようになるが、ラジカルは化学的に不安定なため反応して π 結合が消失してしまう可能性がある。 π 結合が消失すると、分子の平面性が失われ強磁性を示さなくなる。そこで分子全体をはしご状あるいは網目状にすることにより 1 ケ所 π 結合が切断されても分子の平面性を維持できるような構造にすることで、より安定した分子構造になる。

iii) ヘテロ元素の効果

対称性を維持したままヘテロ元素を π 共役中に導入するとスピン分極に加え、ヘテ

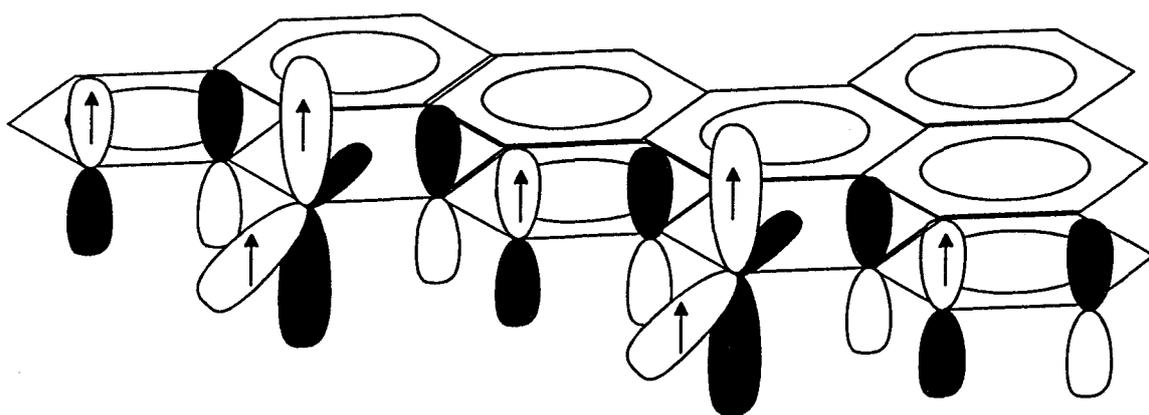


図1.3.7 対称性によるスピン分極のイメージ図

ロ元素中で電子が局在化したり、ヘテロ元素を介してラジカルが超交換相互作用を起こすことにより見かけ上スピンの強磁性的に揃う可能性がある。以前の報告によれば、窒素、ホウ素等のヘテロ元素によって磁性が向上している¹³⁾⁻¹⁷⁾。

1.3.3 熱分解炭素に関わる基礎物性

i) 有機物の炭素化^{2),6),18)}

有機化合物の不活性雰囲気下での熱処理により、炭素質材料が得られることは良く知られている⁶⁾。さらに、より高温の熱処理で、グラファイト構造となるものもある。

(易黒鉛化炭素および難黒鉛化炭素)。

易黒鉛化炭素を例にとってこの過程を模式的に示したのが、図 1.3.8 である。約 500°C までの範囲で有機物は様々な化学変化を起こし、合成する炭素の骨組みができる。さらに、1000°C になると有機物中の水素、酸素、窒素などが蒸発し、アモルファスな炭素化合物となる。2000°C を超えるとグラファイト化が始まり、3000°C ではほとんどのものがグラファイトになる。この過程において、1000°C 以下の熱処理では、有機化合物中の結合が切れて水素などの小原子が脱離して逃げる際に不安定な電子雲が残る。これが、再結合した際に分子中に残るとフリーラジカルとして存在することになる。具体的には、700~800°C で常磁性ラジカル濃度が最大となり、800~1000°C の範囲で磁性ラジカルが出現するという報告がある¹⁾。

ii) π バンド

黒鉛、黒鉛質、炭素、非黒鉛質炭素においては、L 殻にある 4 個の価電子のうち、2s 軌道の 1 電子と 2p 軌道の 2 電子が混成して sp^2 混成軌道を作る。 sp^2 混成軌道にある電子 (σ 電子) は同一平面内にあり隣接する 3 個の炭素原子の σ 電子と共有結合し、 σ バンドを形成する。残りの 2s 軌道の 1 電子が 2p に移り、六角網面に垂直な軌道 ($2p_z$) に入る (π 電子)。 π 電子は隣接する炭素原子の π 電子と弱く結合し π バンドを形成する。 π バンドは単位格子あたり 4 つある。そのうち 2 つが価電子バンド、残りの 2 つが伝導バンドとなり、その中央がフェルミ準位となる。

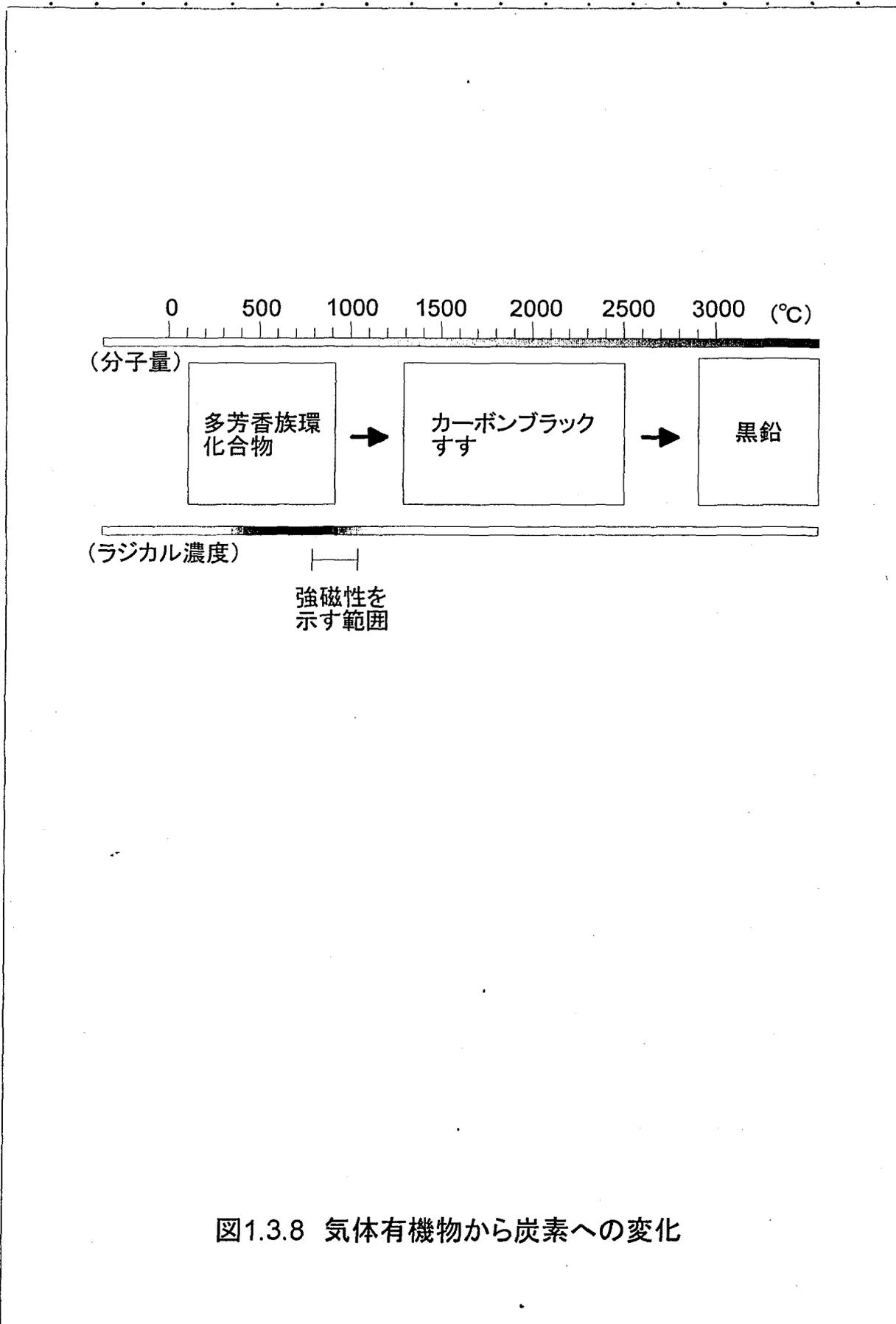


図1.3.8 気体有機物から炭素への変化

1.3.4 アーク放電に関わる基礎¹⁸⁾

コロナ放電、グロー放電よりもさらに進んで、電極間に流れる放電電流を増して電極材料の一部が蒸発し気体となる最終的な気体放電の状態、電弧ともいう。両極の電流の出入口部から円筒状の輝く陽光アーク柱が両極間にでき、アークの足部分が特に輝く。アーク柱の中心温度は 5000~6000K の高温で、これを維持できる電極材料は炭素の他はタングステン等の超高融点金属のみである。

炭素電極を用いた場合、直流アークにより炭素を蒸発させるためには、陽極グラフアイト棒の直径が 5 [mm] の場合には 50 [A] 以上の、10 [mm] の場合には 100 [A] 以上の電流が必要になる。蒸発した炭素のおよそ半分は陰極先端に凝縮し、残りの半分は気相で凝集し反応容器内に煤状に付着する。この堆積物中に微量のラジカルを含んだアモルファス構造からなる、強磁性を示す炭素系磁性体が存在するという報告がある。

・ 参考文献

- (1) 村田和久, 牛島洋史, 物質工学工業技術研究報告, 第4巻、第1号別冊 (1996)
- (2) 岩村秀監修, 有機磁性体の基礎, シーエムシー (1999)
- (3) 伊藤公一編, 分子磁性、学会出版センター (1996)
- (4) 日本化学会編, π 電子有機固体〔既刊 化学総説 No.35〕学会出版センター (1998)
- (5) 西出宏之, 化学, Vol.54, No.5, 68 (1999)
- (6) 大谷杉朗, 大谷朝男, カーボンファイバー入門, オーム社 (1983)
- (7) 大田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立出版 (1973)
- (8) 大田恵造, 磁気工学の基礎 II, 共立出版 (1973)
- (9) 志村忠夫, 固体電子論入門, 丸善 (1998)
- (10) 小林稔, 磁性材料, 工学図書 (1996)
- (11) 草部浩一, 青木秀夫, 強磁性, 東京大学出版
- (12) 近角聰信, 強磁性体の物理 (上) 第15版, 裳華房 (1996)
- (13) 山田興治, 他, 機能材料のための量子工学, 講談社サイエンティフィク (1995)
- (14) K. Kawabata, M. Mizutani, M. Fukuda and S. Mizogami, Synthetic Metals, 33, 399-402 (1989)
- (15) K. Tanaka, K. Yoshizawa, A. Takata and T. Yamabe, J. Chem. Phys. 94 (10), 15 (1991)
- (16) R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, Z. Osawa, Carbon 37, 1-6 (1999)
- (17) K. Murata and H. Ushijima, J. Appl. Phys. 79(2), 15 (1996)
- (18) 炭素材料学会編, カーボン用語辞典, アグネ承風車 (2000)

第2章 アミン系化合物の熱分解による炭素系磁性体の作製および物性

2.1 はじめに

本章では、はじめに熱分解による炭素系磁性体の作製における出発原料を選定するための事前調査および結果を述べる。次に、選定した原料に関して、

- (1) 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解
- (2) フロー方式によるトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび2・アミノピリジンの熱分解
- (3) 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび1,2・ジアミノプロパンの熱分解

の3項目に関して炭素系磁性体の作製を行い、それらの物性を検討する。それぞれの項目に関する概念や実験方法は、各節で詳細に述べる。

2.2 出発原料の選定

有機磁性体の構造は、出発物質の原子間結合が不完全に切れた後、再結合することによって形成されている。したがって、出発物質の構造は、炭素磁性体の合成に際して大きな影響を与える。現在知られている、飽和磁化の高い有機磁性体を作るために有効な出発物質の条件¹⁾を列挙する。

- 1) 800~1000°Cの範囲で熱分解すること。

有機化合物を熱分解したときに、1000°C以上で熱分解すると黒鉛化が進み、ラジカル濃度が著しく低下する反面、800°C以下では重合があまり進まず常磁性体になる。したがって、800~1000°Cで熱分解する有機化合物が必要である。

- 2) 熱分解したときに網目状の高分子になりやすいこと。

1) で述べた温度範囲で熱分解し、なおかつ強磁性発生に必要な網目状の高分子構造を形成するために、ある程度枝別れを有する有機化合物が必要である。

- 3) 分子内の水素/炭素比が大きいこと。

過度の黒鉛化を抑制するために、黒鉛をエッチングする作用のある原子状水素ラジカルの存在が必要である。そのため、出発物質に含まれる炭素原子に対する水素原子が多い有機化合物が好ましい。

4) ヘテロ元素（窒素、ホウ素等）が含まれていること。

窒素等のヘテロ元素が炭素構造中に存在すると、ヘテロ元素上に電子が局在化したり、ヘテロ元素と炭素上の電子の交換相互作用が大きくなるために、結果として飽和磁化が増大する可能性がある。特に、窒素およびホウ素元素に関しては実際に向上した報告例が多数存在する¹⁾。

以上のような条件を考慮した上で、出発物質にはトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミン、2-アミノピリジン、1,2-ジアミノプロパンを選定し、比較検討した。これら原料の化学式、構造および物性を図 2.2.1 に示す。

2.3 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解

2.3.1 まえがき

不活性雰囲気下（減圧下）における有機化合物の熱分解によって炭素系磁性体を作製する試みは、1987年にオブチニコフ等によって初めて示された²⁾。村田等は、アルキルボロン原料の熱分解により約 32emu/g と非常に高い磁化を示す炭素系磁性体を報告している¹⁾。前節で述べたように、磁性に好影響を及ぼすヘテロ元素は窒素およびホウ素元素であり、特にホウ素化合物では村田等のように非常に高い磁化を実現した報告例が存在する。しかし、これらの報告例で用いられているアルキルボロン系の化合物は、大気中での反応性が非常に高く、安全性に乏しい。そのため、ホウ素化合物原料による報告例は極めて少なく、また実用性に欠ける。このような背景から、本研究ではアミン系化合物原料を対象に実験を行った。本節では、枝分かれ構造を持ち水素/炭素比が 2.5 と高く、比較低い沸点を持つために扱いやすいトリエチルアミンを原料に選定し、炭素系磁性体を作製した。さらに、その磁気特性、構造およびスピン状態を調べ、磁気特性および収率を向上させる実験条件を検討した。

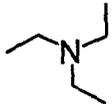
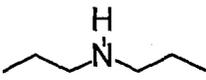
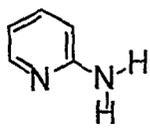
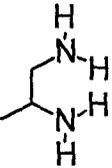
化合物名	トリエチルアミン	ジ-N-プロピルアミン	2-アミノピリジン	1,2-ジアミノプロパン
分子式	$C_6H_{15}N$	$C_6H_{15}N$	$C_5H_6N_2$	$C_3H_{10}N_2$
分子量	101.19	101.19	94.11	74.12
沸点(K)	361.9	383	477-483	392-392
融点(K)	159	210	332-333	236
構造式				

図2.2.1 選定したアミン化合物

2.3.2 実験方法

(1) 実験装置

図 2.3.1 は、本実験で使用した熱分解装置の概略を示す。電気炉に入る部分は内径 15mm の石英反応管を使用し、試料導入管、液体窒素トラップ、コック部はパイレックスを用いて自作した。コック部からロータリーポンプまでは内径 18mm の真空ゴム管を使用した。それぞれの部分はすりガラスによって繋いだ。電気炉はいすゞ製作所 KRO-12K、温度調節コントローラーは CHINO SU、ロータリーポンプは真空機工 GVD-100 を使用した。リボンヒーターは消費電力 300W (発熱量 72kcal/h.)、幅 15mm 長さ 1m を使用した。

(2) 実験方法

本研究は以下の手順で行った。

- ① 試料導入管にトリエチルアミンを 2~10ml 入れて、液体窒素でトリエチルアミンを凝固させ、実験装置にセットする。
- ② 石英反応管に巻きつけたリボンヒーターの温度を 150°C に設定する。
- ③ ロータリーポンプで約 0.1Torr まで減圧する。
- ④ 電気炉の電源を入れて設定温度 (860~950°C) まで加熱する。
- ⑤ 電気炉加熱中に液体窒素トラップに液体窒素デュワーを設置する。
- ⑥ 設定温度到達後、試料導入管を液体窒素デュワーからはずして試料導入管を反転させ、電気炉中に原料を一気に導入する。
- ⑦ 30 分間、温度を一定に保ちながら熱分解する。
- ⑧ 熱分解終了後、系内を排気し室温まで放冷した後、石英反応管中に堆積した生成物を回収する。
- ⑨ 生成物中を粉碎し総磁束密度 5kG の永久磁石で磁石に応答するものを分別し試料とする。

(3) 試料の測定

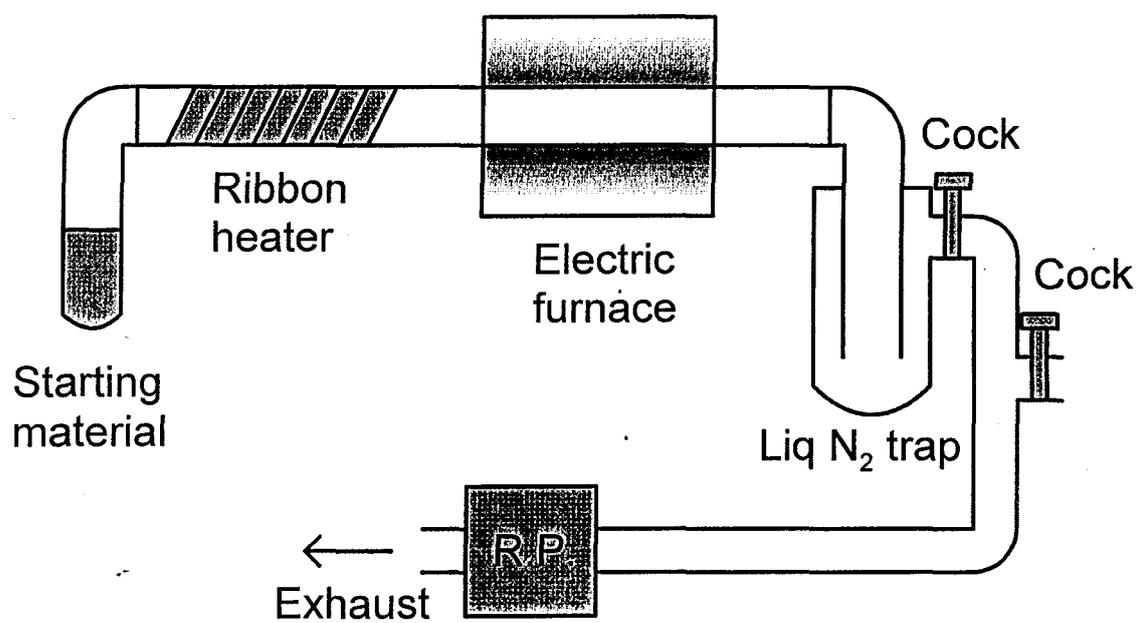


图2.3.1 不活性雰囲気(減圧下)熱分解装置

上記の手順で作製した試料について、磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM)、スピン状態を電子スピン共鳴 (ESR)、結晶構造を X 線回折法 (XRD) を用いてそれぞれ測定した。

2.3.3 磁気特性の熱分解温度依存性

図 2.3.2 は、トリエチルアミン原料より保持時間 30 分で熱分解して得られた生成物の磁化値および保磁力の熱分解温度依存性を示す。ただし、得られた試料の磁化値には再現性が乏しく、例として、900°C の熱分解で得られた試料の磁化値は 20 種類の試料について測定した結果、0~0.8emu/g の範囲でばらつきがあった。そのため、本実験では VSM の測定限界値 (10^{-6} emu) 以上の磁化を示す試料のみ選別し、少なくとも同じ熱分解温度で 3 種類以上の試料を作製し、その平均値を磁化値として求めた。そのため、磁性を示す試料が作製できなかった 890°C のデータは示していない。860°C で合成した試料の磁化値は 2.46emu/g で最大となり、熱分解温度の上昇に伴い減少する傾向がある。一方、試料の収率は全条件下において 1% 以下であり、かつ熱分解温度が低くなるに従い減少し、850°C 以下ではほとんど回収できなかった。熱分解温度の上昇に伴い磁化値が減少した理由は、1.3.3 節で述べたように熱分解温度の上昇とともに試料のグラファイト化が進み、ラジカル濃度が高くて磁性を持つ部分が減少したためと考えられる。逆に、熱分解温度を低温にするに従い出発物質の不完全な分裂と結合によりラジカルを多く含んだアモルファス構造が形成されると磁化値は増大するが、反応が進行しなくなるため収率が低下すると考えられる。また、900°C 前後において磁化が急激に低下する。この原因として、900°C 付近で起こる窒素の放出が考えられる。すなわち、900°C 以下で合成した試料では、窒素の影響により磁性が変化している可能性がある。保磁力については、熱分解温度に関わらず一定で約 100Oe であった。

2.3.4 磁気発現起源の検討

図 2.3.3 は、不活性雰囲気下 900°C でトリエチルアミン原料の熱分解より得られた試料の中で、磁化が高いものを 20 種類混合した試料 (磁化値 0.32emu/g) の ESR

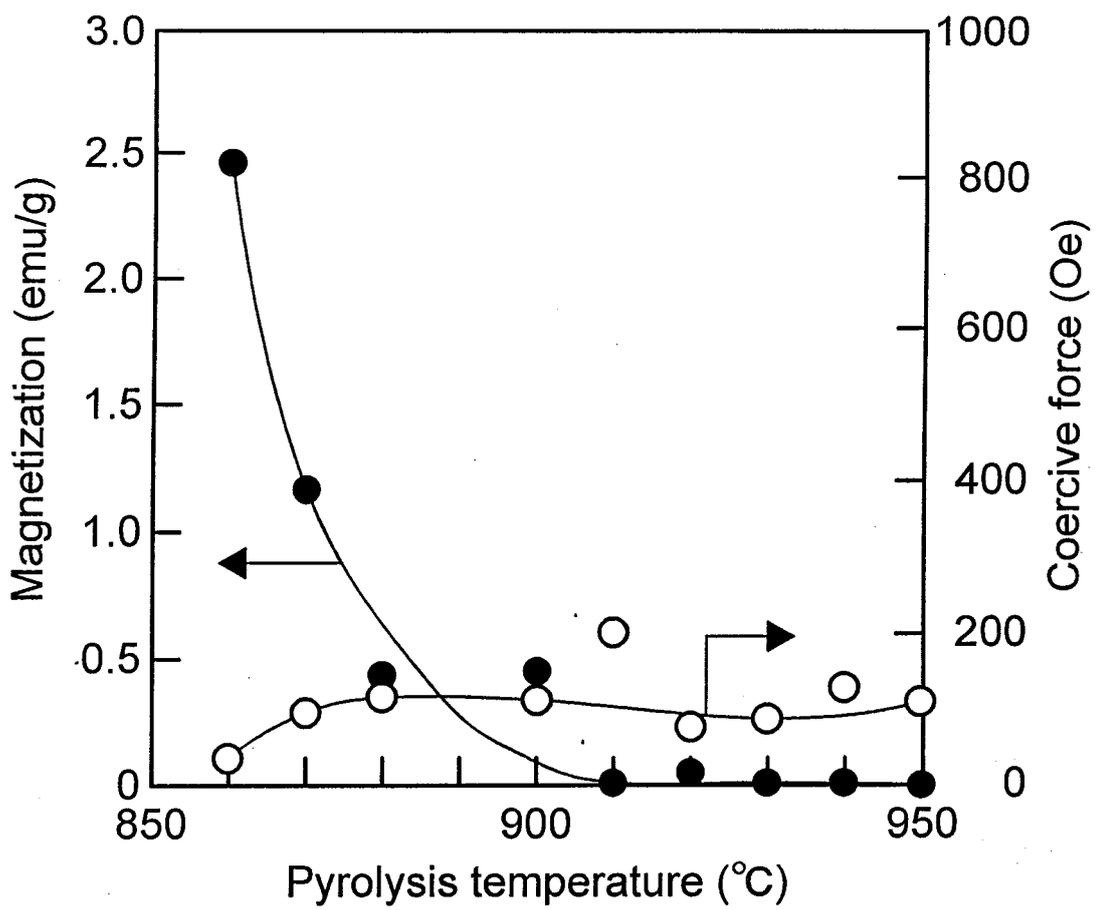


図2.3.2 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

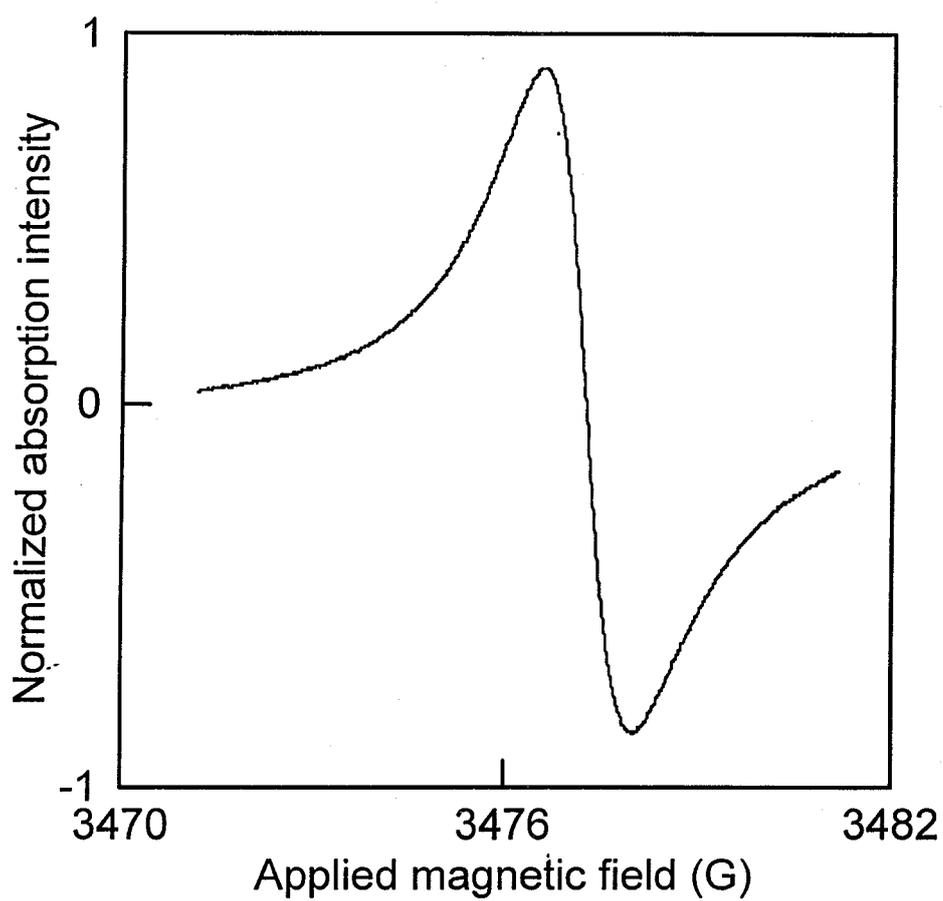


図2.3.3 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの900°Cでの熱分解により作製した試料のESRスペクトル

スペクトルを示す。スペクトルは図に示した π 性スピンによるものだけが観察され、このスピンの磁性に寄与していると考えられる。スペクトルの g 値は2.00424であった。自由電子状態の g 値が2.0023であり、スピンの軌道角運動量成分が存在していることが示唆される³⁾。すなわち、通常は常磁性スピンである π 性スピンのアモルファスライクな乱れた構造中で、何らかの相互作用を持ち磁性を発現していることが予想される。しかし、本データのみではその原因は解明できない。一方、このスペクトルの極大値および極小値の絶対値比は1.05であり、わずかながらダイソニアン型である。これは、生成物中のアモルファスライクな構造の中にグラファイトライクな構造が混在し導電性を持つためである。さらに詳しい構造を検討するために、X線回折法によって結晶性を検討する。

図2.3.4は、ESRスペクトルを測定した試料と同じ試料のX線回折図を示す。回折角が 25° 付近には、乱層炭素構造⁴⁾によりピークが低角度側にシフトしたと考えられる非常に弱いグラファイトのピークが観察された。また 22° 付近には、グラファイトより鋭いピークが見られるが、現段階では判定の出来ない結晶相によるものであり、次節以降で詳しく調べる。これら2つのピークは、いずれも非常に弱く、試料の主構造がアモルファスであることが示唆される。

以上の結果から、不活性雰囲気中においてトリエチルアミンを熱分解した際の磁気特性および構造等についてある程度明らかになったが、得られる試料の収率が極めて低いため、測定に必要な量が十分に得られず、結果として磁性発現機構を明らかにするための情報が満足に得られなかった。また、この収率では実用上にも問題がある。そこで、次節以降では実験装置の改良等を含めて、試料の収率を向上させる作製条件を検討していく。

2.3.5 まとめ

本節では、不活性雰囲気中（減圧下）においてトリエチルアミン原料を熱分解することによって炭素系磁性体を作製し、磁気特性、スピン状態および構造に関して、熱分解温度による影響を検討した。以下にその結果をまとめる。

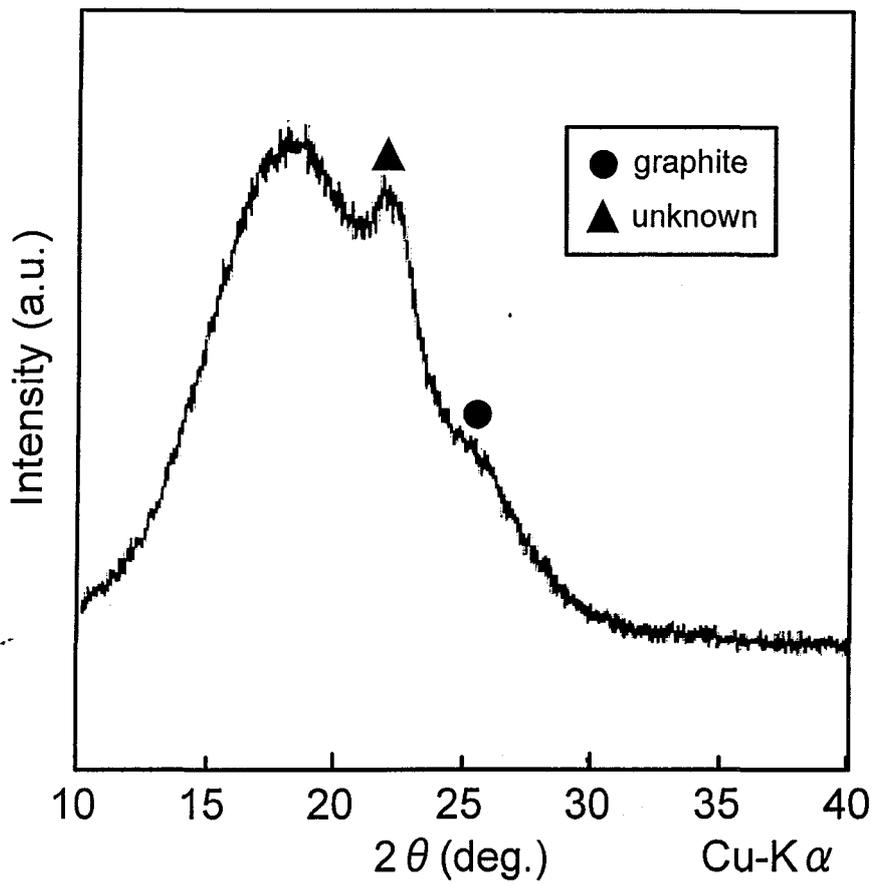


図2.3.4 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの900°Cでの熱分解により作製した試料のX線回折図

- (1) 860~950°Cの範囲において、磁化は熱分解温度が低くなるにしたがい向上した。一方、収率は減少する傾向を示した。また、保磁力は約 100Oe とほぼ一定であった。
- (2) 900°Cで作製した試料では、磁化の起源となるスピンは π 性スピンであると考えられる。また、その g 値は 2.00424 であり、本来は常磁性スピんに何らかの作用が働き磁性が発現していることを示唆している。
- (3) 900°Cで作製した試料の主構造はアモルファス炭素であるが、グラファイト相もわずかに存在する。
- (4) 収率は、全条件を通して 1%以下であり、極めて低く改善する必要がある。

2.4 フロー方式によるトリエチルアミン、ジ・N-プロピルアミン、2-アミノピリジンの熱分解

2.4.1 まえがき

前節では、不活性雰囲気下においてトリエチルアミンを熱分解することにより炭素系磁性体を作製したが、得られる試料が少ないことが問題となった。収率が少ない原因としては、磁性を向上させるために水素、窒素元素の含有率が高い原料を選択したことにより、熱分解の際に発生する副生成物ガス（メタン、窒素等）が大量に発生したことが考えられる。加えて、前節の実験装置では減圧により不活性雰囲気を作り出すため、副生成物ガスによる装置内の圧力が大気圧以上になると装置の安全性が損なわれるという制限があったために導入できる試料の量が限られることも大きな要因であった。本節ではこの点に着目し、実験装置中に発生する副生成物ガスを排気できるように改良を加えて、試料の回収量を向上させる試みを行った。さらに、前節で使用したトリエチルアミン以外に、ジ・N-プロピルアミン (H/C 比=2.5) および 2-アミノピリジン (H/C 比=3.3) も原料として加え、特性および収率の向上を試みるとともに、比較検討による磁気発現機構の解明を行った。

2.4.2 実験方法

(1) 実験装置

図 2.4.1 は、本実験で使用したフロー方式熱分解装置の概略を示す。前節の装置からの主な改良点は、

- ① 導入側において流量ポンプを取り付け、導入の流量が 10~100ml/h. の範囲で制御できるようにしたこと。
- ② 排気側を大気開放し原料を無制限に導入できるようにしたこと。
- ③ ①、②の条件下で不活性雰囲気を作るために高純度アルゴンガスをフローガスとして使用したこと。
- ④ 電気炉を 2 個連結し、加熱部を広くとって分解効率を向上させたこと。

の 4 点である。

(2) 実験方法

本研究は以下の手順で行った。

- ① メスシリンダーに出発原料を 10~20ml 量りとり。(ただし、2-アミノピリジンは固体なので、リボンヒーターの加熱部に置く。)
- ② アルゴンガスを流し、系内をアルゴンガスで置換して不活性雰囲気にする。
- ③ 電気炉の電源を入れて所定温度 (800~920°C) まで加熱する。
- ④ 所定温度到達後、石英反応管および試料導入管に巻きつけたリボンヒーターの温度を 150°C に設定する。(2-アミノピリジンはこの時点で気化しはじめ熱分解が開始される。)
- ⑤ ケミカルポンプのスイッチを入れ、出発原料を 20~60ml/h の流量で導入する。導入した原料は、試料導入管で気化され、キャリアガスによって電気炉内に運ばれ熱分解する。
- ⑥ 原料の導入が終了した後、所定温度のまま 0~60 分間保持し、その後フローガスを流しながら系を室温まで放冷する。
- ⑦ 石英反応管中に堆積した生成物を回収する。

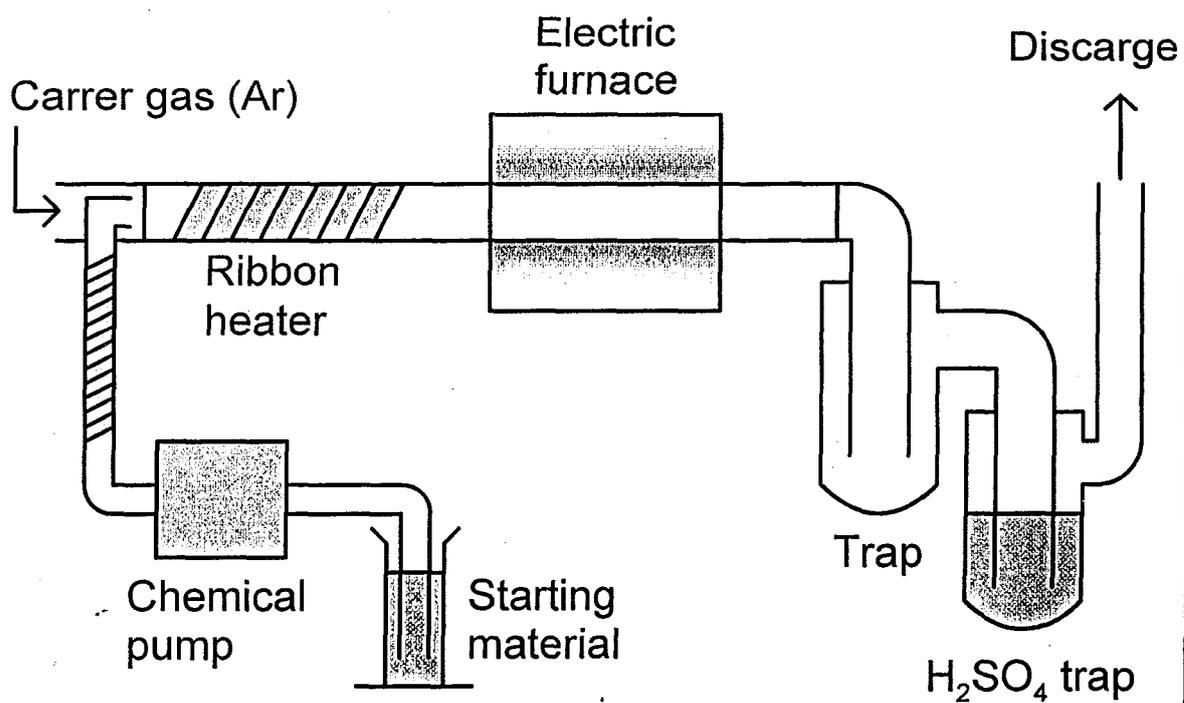


図2.4.1 フロー方式熱分解装置

(3) 試料の測定

上記の手順で作製した試料について、磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM)、スピン状態を電子スピン共鳴 (ESR)、結晶性を X 線回折法 (XRD) および構造を赤外分光法 (IR) を用いてそれぞれ測定した。

2.4.3 磁気特性の流量および熱分解温度依存性

図 2.4.2 は、フロー方式によるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の作製状況および収率の原料ガスの流量および熱分解温度依存性を示す。この時の、フローガス流量は 10ml/min. で一定であり、保持時間も 30 分で一定である。図において、○は容易に試料が回収できる作製条件であり、△は回収した試料の一部がタール状になって得られ分解が十分に進んでいない作製条件、×は回収が困難な作製条件である。一方、収率は前節と同様に熱分解温度が低下するとともに減少する傾向を示すほか、原料ガスの流量が多くなるほど低下する傾向を示した。この結果より、原料の熱分解温度が低下するほど熱分解速度は遅くなり収率が低下するが、それに応じて原料の導入速度を遅くすれば収率の低下を抑えられることが明らかになった。

図 2.4.3 は、上記と同様の条件において作製した試料の磁化の熱分解温度および原料ガスの流量依存性を示す。原料ガス流量が少なくなると磁化は低下する傾向がある。すなわち、原料ガス流量に関しても磁化と収率に相反の関係がある。さらに、減圧下において作製した試料と比較すると収量は増加した反面、磁化が低下している。

図 2.4.4 は、同じ試料に関する保磁力の熱分解温度および原料ガスの流量依存性を示す。ばらつきはあるものの、最大でも 300Oe 以下であり減圧下の試料と比較して大きな違いはなかった。ここで、流量によって磁化が変化する原因は流速が遅くなるにしたがって導入に要する時間が増加するためではないかと考えた。すなわち、20ml の原料を導入する場合に 60ml/h. では 20 分、20ml/h. では 60 分の導入時間が必要のために 20ml/h で導入した原料は、導入開始から 1.5 時間ほど熱分解され続けている。このため、原料のグラファイト化が過度に進み生成したラジカルが減少するため磁化が低下しているのではないかと考えた。このことを確かめるために、熱分解温度 900°C、原料ガス流量 40ml/h. の条件で導入後の保持時間を 0~60 分の範囲で

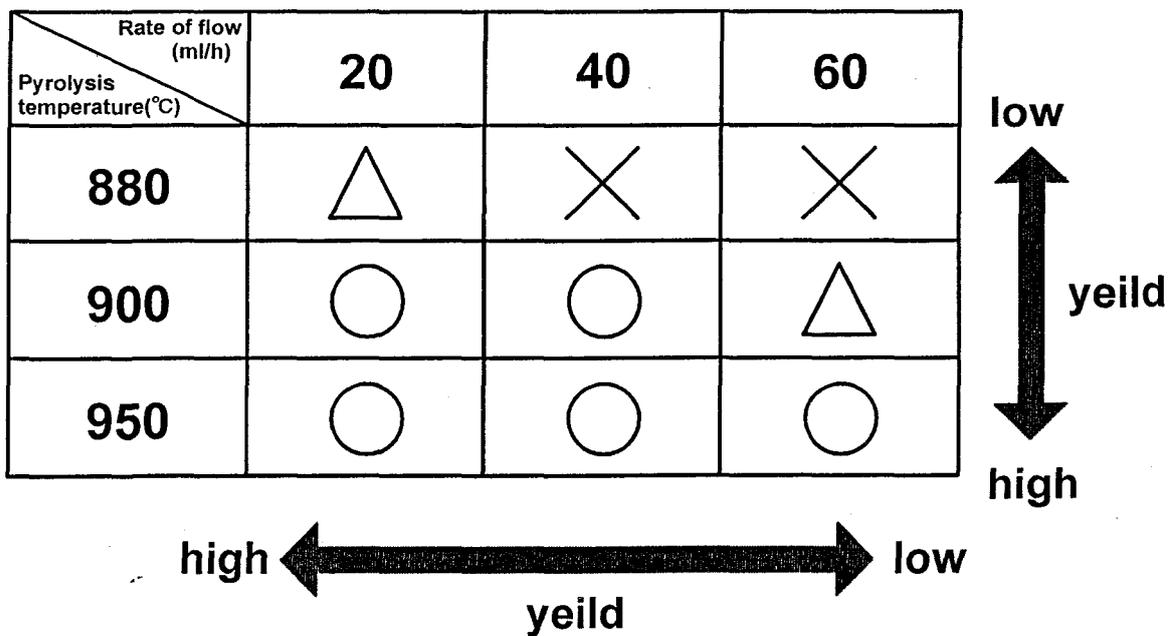


図2.4.2 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の回収状況および収率

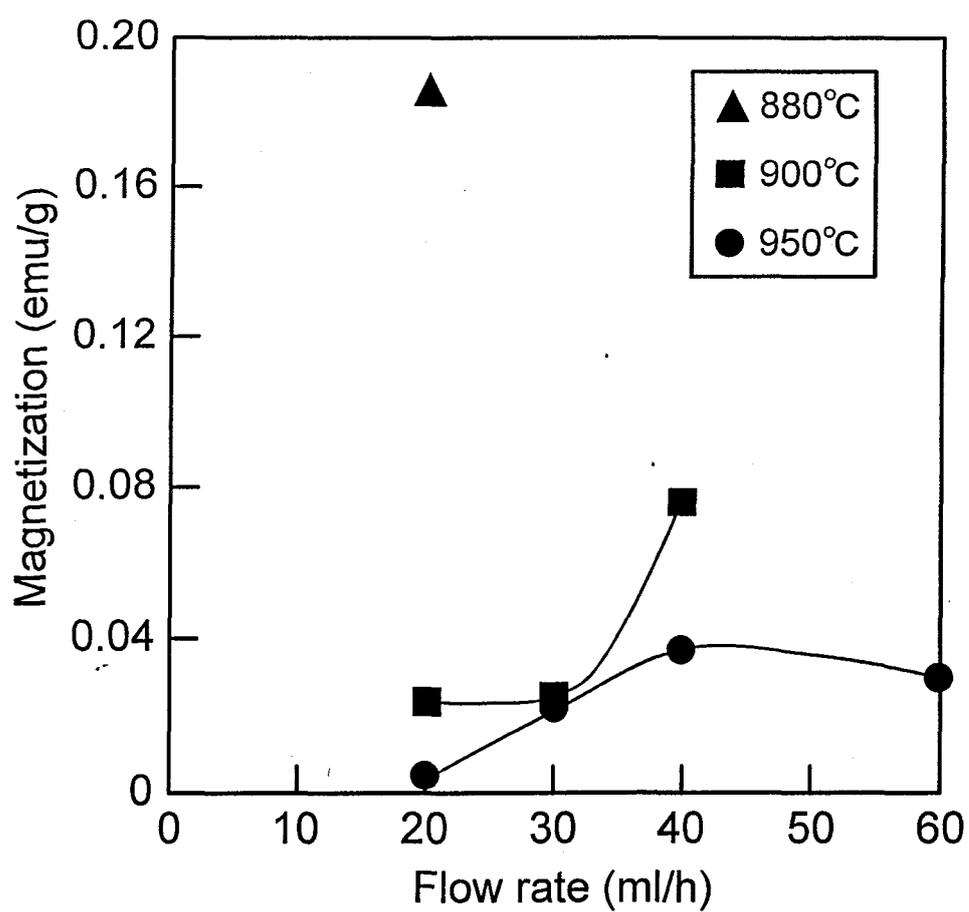


図2.4.3 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化の熱分解温度および流量依存性

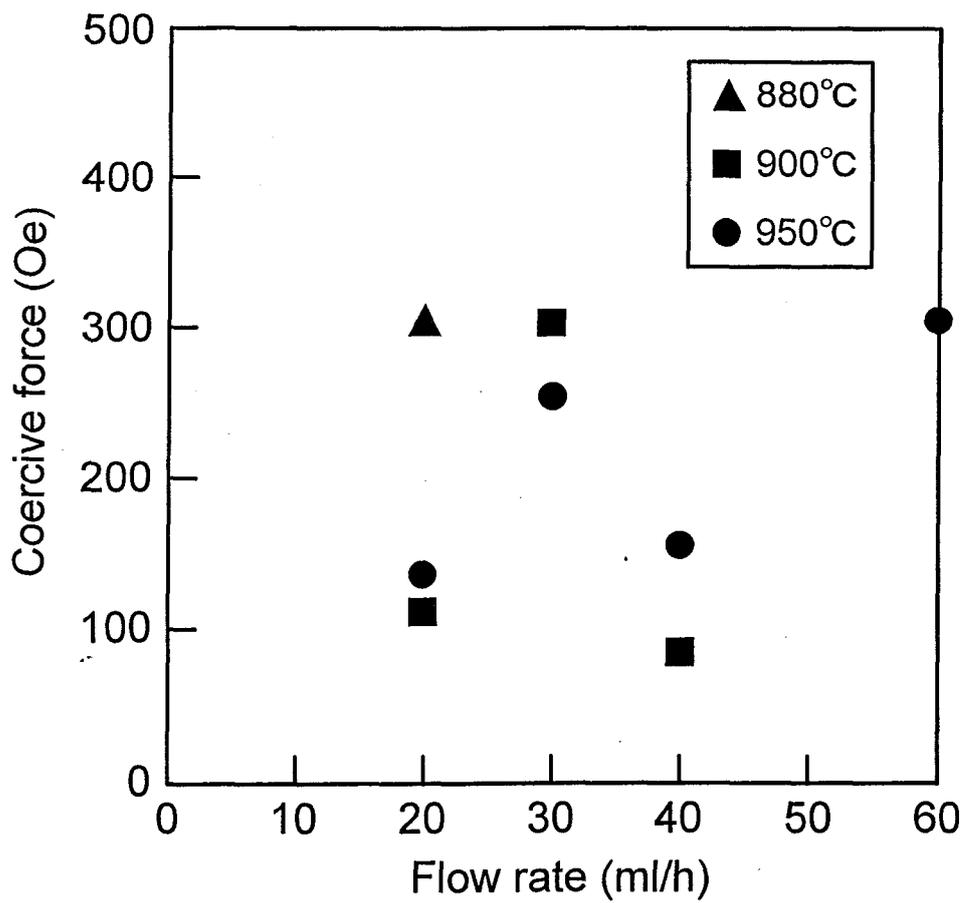


図2.4.4 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の保磁力の熱分解温度および流量依存性

変化させた時の磁化を図 2.4.5 に示す。結果は、予想されたように保持時間が長くなるほど磁化が低下するという結果が得られた。

以上の結果のように、フロー方式においても磁化および収量の相反関係は改善できなかったが、減圧下で作製した場合に比べ試料の量産化に向いているメリットを生かして多角的な測定を行うことができる。そこで、トリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび 2・アミノピリジンを出発原料として炭素系磁性体を作製し、磁気発現機構を検討するとともに出発原料の構造および組成による磁気特性への影響も検討した。

2.4.4 出発原料の構造および組成による磁気特性への影響

2.4.3 節の結果より、原料ガス流量 60ml/h. および保持時間 1h. の条件が磁化および収率のバランスが良いと判断し、これらの条件を固定し、トリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび 2・アミノピリジンを出発原料とした時の磁化および保磁力の熱分解温度依存性を、図 2.4.6、図 2.4.7、図 2.4.8 にそれぞれ示す。H/C 比の等しいトリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミンでは、トリエチルアミンを用いたとき 900°C で特異的に磁化が大きくなった以外は、ほぼ同じ傾向を示す。一方、トリエチルアミンと比較して H/C 比が高い 2・アミノピリジンではむしろ磁化が低くなった。この原因に関しては、序論で述べたように 2・アミノピリジンの環状構造に起因していると思われる。すなわち、結合の安定した環状構造は本実験で行うような低温の熱分解では分解せず、したがってラジカルの生成量も減少するために磁化が低下したと考えられる。トリエチルアミンに磁化の特異点が現れた理由に関しては、後に磁気発現機構の考察と合わせて述べる。

2.4.5 磁気発現機構の検討

2.4.4 節で作製した熱分解温度の異なる試料に関して、ESR スペクトルを測定し、それらスペクトルの g 値および線幅を算出した結果を、トリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび 2・アミノピリジンに関して図 2.4.9、図 2.4.10、図 2.4.11 にそれぞれ示す。g 値に関して比較検討すると、トリエチルアミンおよびジ・N・プロピル

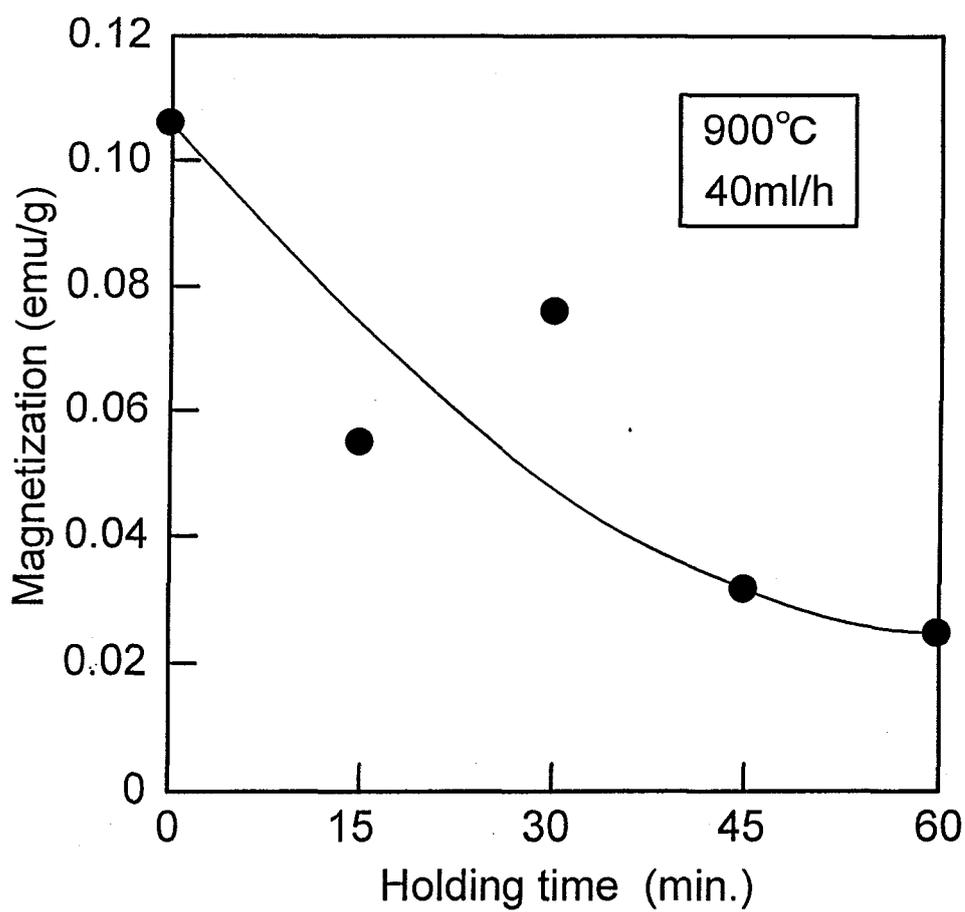


図2.4.5 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化の保持時間依存性

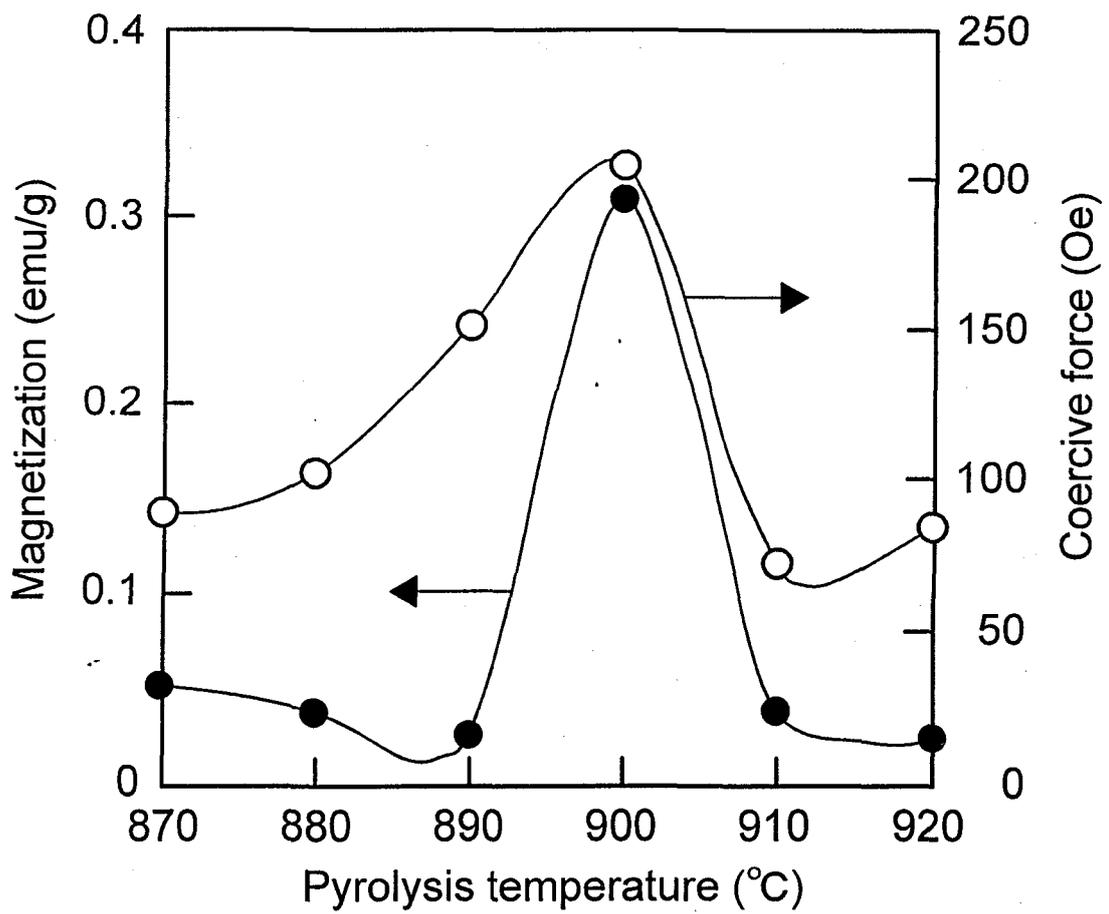


図2.4.6 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

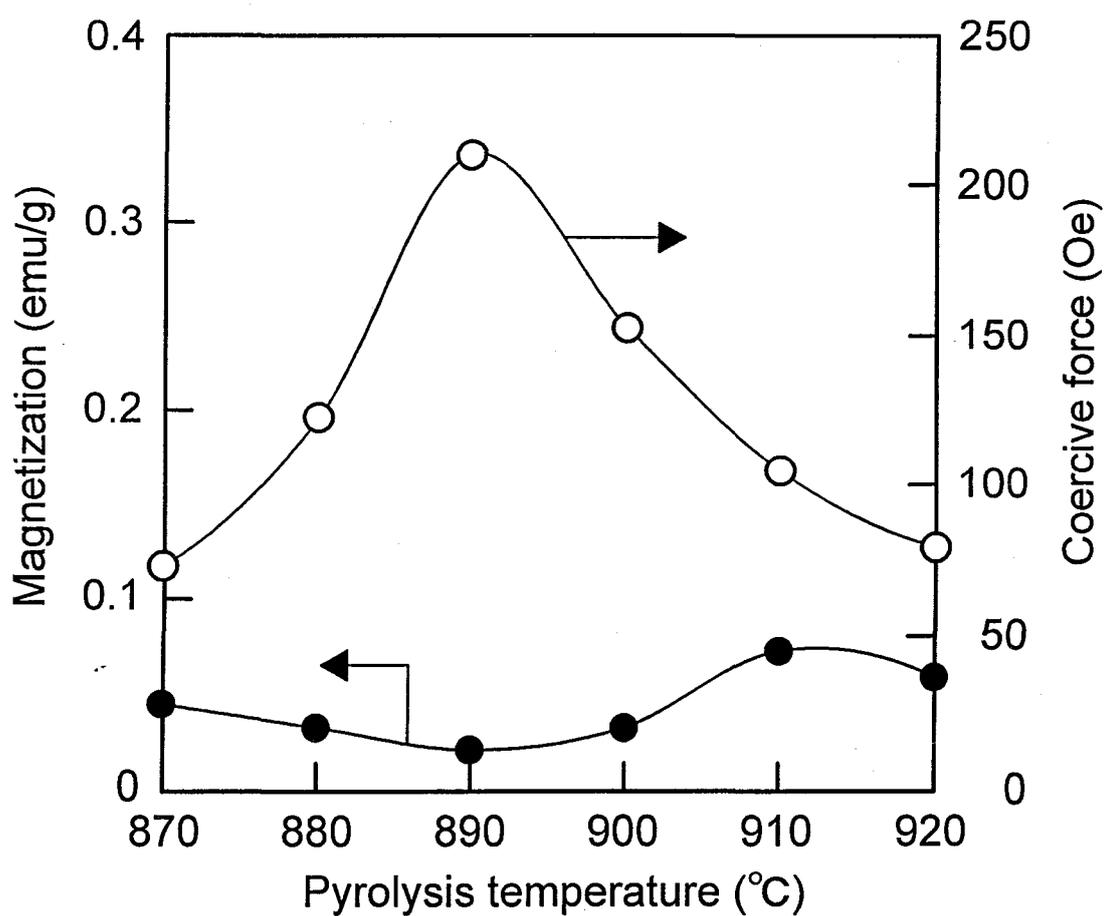


図2.4.7 フロー方式におけるジ-N-プロピルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

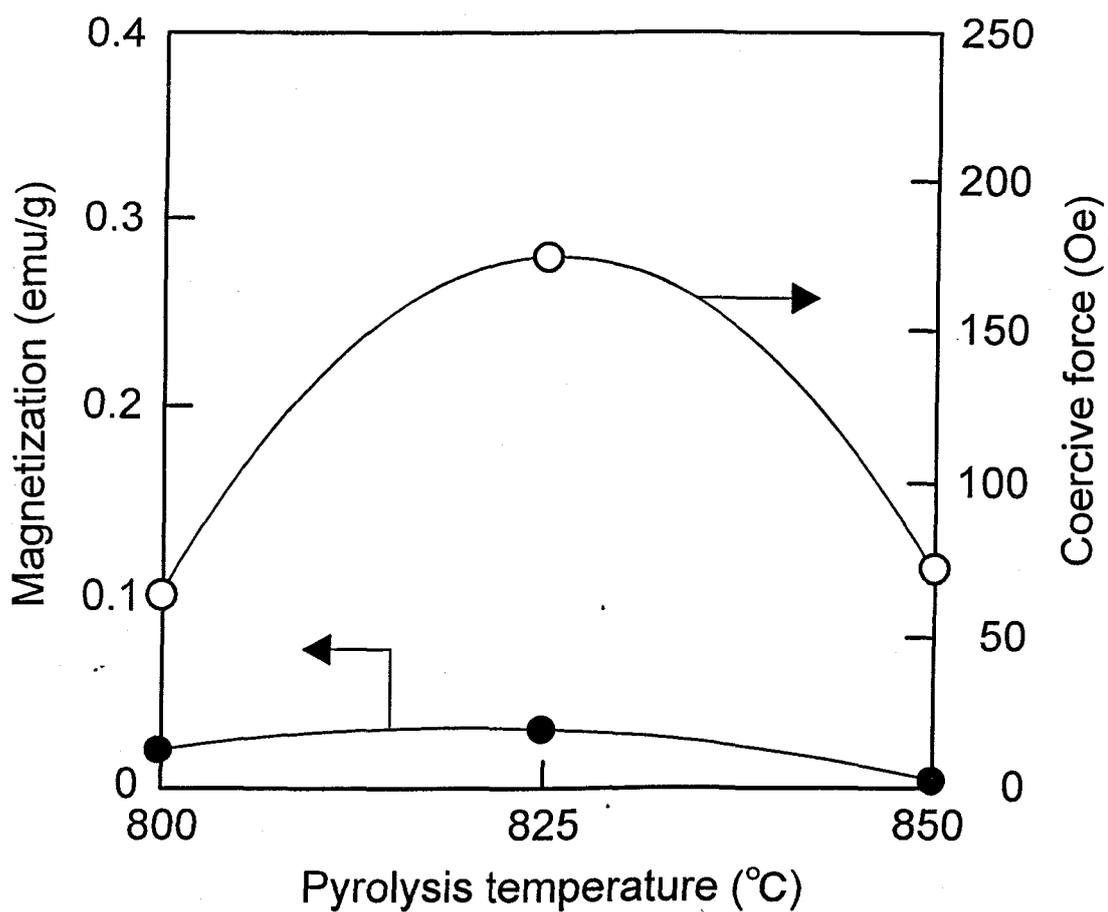


図2.4.8 フロー方式における2-アミノピリジンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

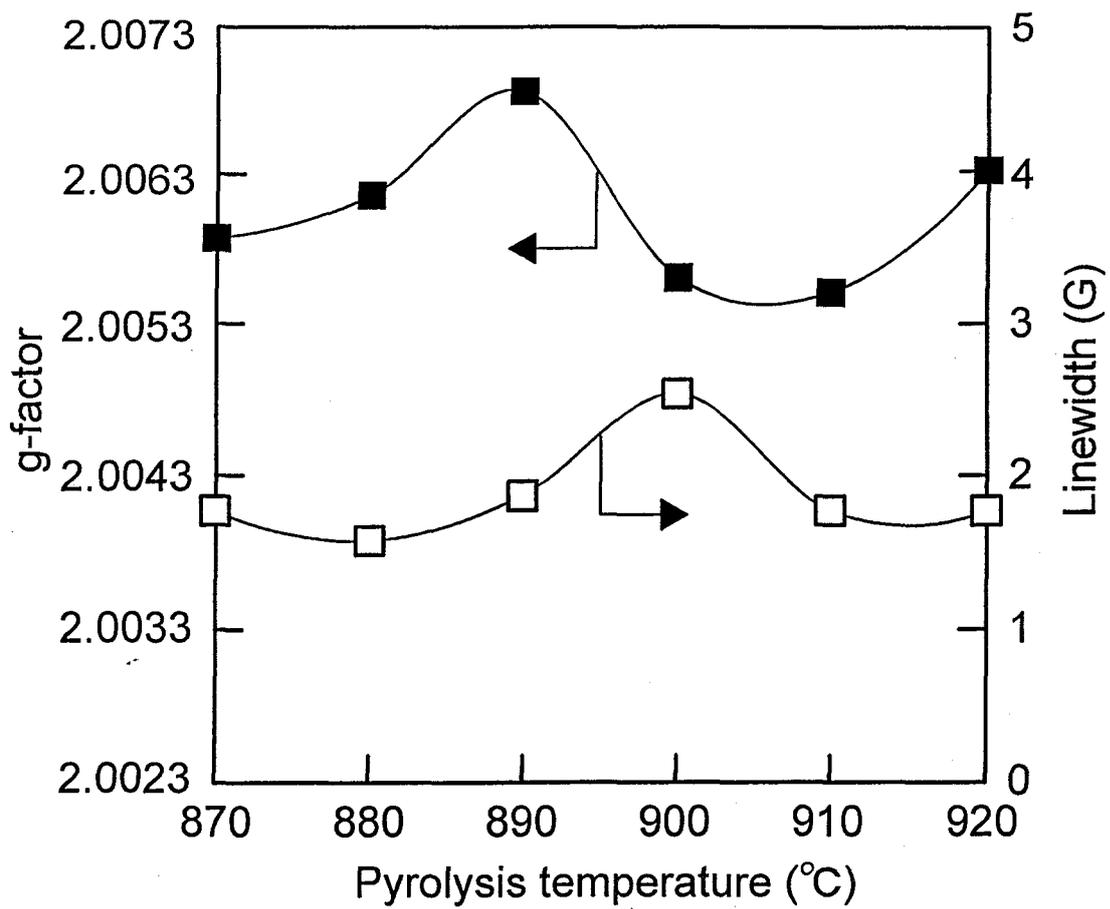


図2.4.9 フロー方式におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料のg値および線幅の熱分解温度依存性

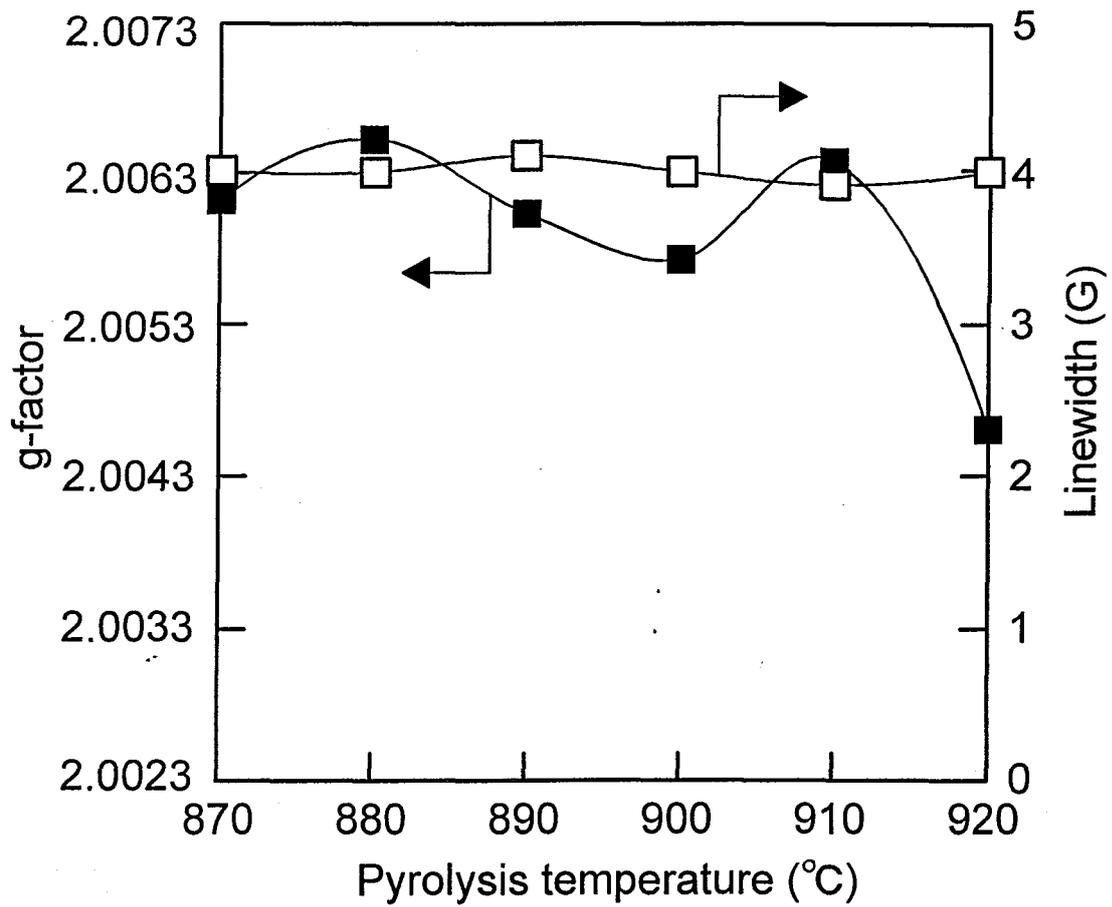


図2.4.10 フロー方式におけるジ-N-プロピルアミンの熱分解により作製した試料のg値および線幅の熱分解温度依存性

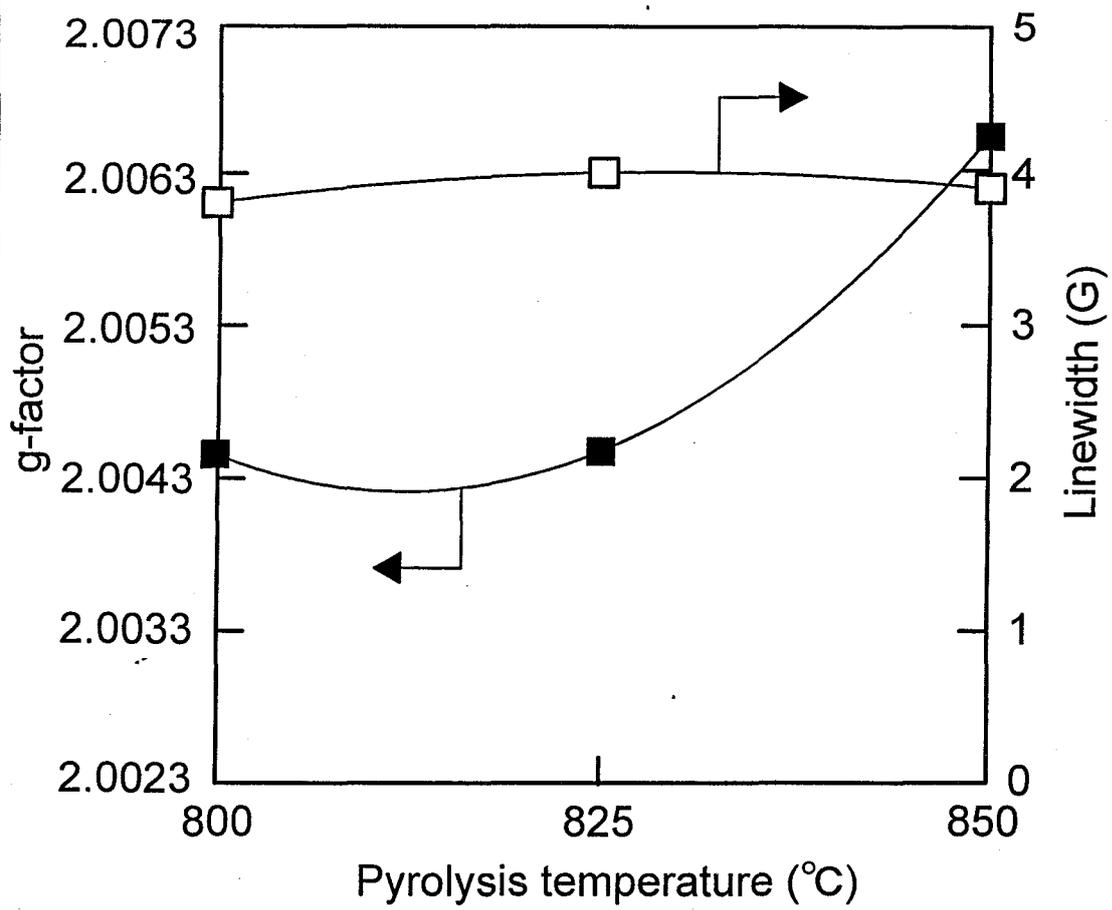


図2.4.11 フロー方式における2-アミノピリジンの熱分解により作製した試料のg値および線幅の熱分解温度依存性

アミンでは平均して約 2.006 であるのに対し、2-アミノピリジンでは 2.004~2.005 である。これは、アミノピリジン内の分子内磁場が、トリエチルアミンおよびジ-N-プロピルアミンよりも弱くなっていることを示し、スピン間相互作用が弱いことを示唆している。また、トリエチルアミンの特異点 (900°C) では、スペクトルの線幅が広がりピークがブロードになっている様子が観測された。これは、ラジカルが起源となる σ 性スピンの π 性スピンに強い影響を及ぼしていることにより起きたと考えられる。すなわち、前節で述べたように本来常磁性スピンである π 性スピンを強磁性的に配列する作用を、 σ 性スピンが担っているのではないかと考えられる。しかし、本データのみでは判断材料が 1 点しかないので、後に詳しく検討することにする。

図 2.4.12 は、トリエチルアミン原料より減圧下 860°C で作製した磁化 2.46emu/g の試料 (磁性部分とする) およびフロー方式 870°C で作製した磁化 0.054emu/g の試料 (非磁性部分とする) の IR スペクトルを示す。磁性部分と比較して、非磁性部分では 1540cm^{-1} のニトロ基 (NO_2)、 $1670\sim 1780\text{cm}^{-1}$ のカルボニル基 ($\text{C}=\text{O}$) と思われる吸収が強い。すなわち、フロー方式において磁化が低い要因として、アルゴンガス置換の不活性雰囲気では系内に水分等の酸素元素が残留していたことが考えられる。酸素元素が残留していると炭素元素と非常に反応しやすく、磁性発現の起源となるラジカルと結合しニトロ基およびカルボニル基になりラジカル濃度を減少させていると考えられる。また、 $2600\sim 2700\text{cm}^{-1}$ には、アルキン ($\text{C}=\text{C}$) およびニトリル ($\text{C}\equiv\text{N}$) と思われる吸収強度に違いが存在するが、磁性との結びつきはないと考えられる。

図 2.4.13 は、トリエチルアミン、ジ-N-プロピルアミンおよび 2-アミノピリジンをそれぞれ 870°C、870°C および 850°C で熱分解した試料の ESR スペクトルの π 性スピン由来のピーク強度を示す。測定条件および試料の重量はほぼ等しくした。この場合、ピークの面積比は、各試料のスピン濃度比の目安となる。図に見られるように、 π 性スピンのスピン濃度はジ-N-プロピルアミンが最も大きく、2-アミノピリジンでは非常に小さい。この結果より、2-アミノピリジンは 2.4.4 節で述べたように環状構造をもつために分解が進まず、生成物中のラジカル起源の σ 性スピンだけでなく π 性スピン濃度も低いため原料として不適當であると判断した。

以上の結果より、炭素系磁性体の作製に関して、試料を導入してからの反応時間を長くすると生成物の分解・再結合が進みスピン濃度が減少するため磁化が低下し、逆

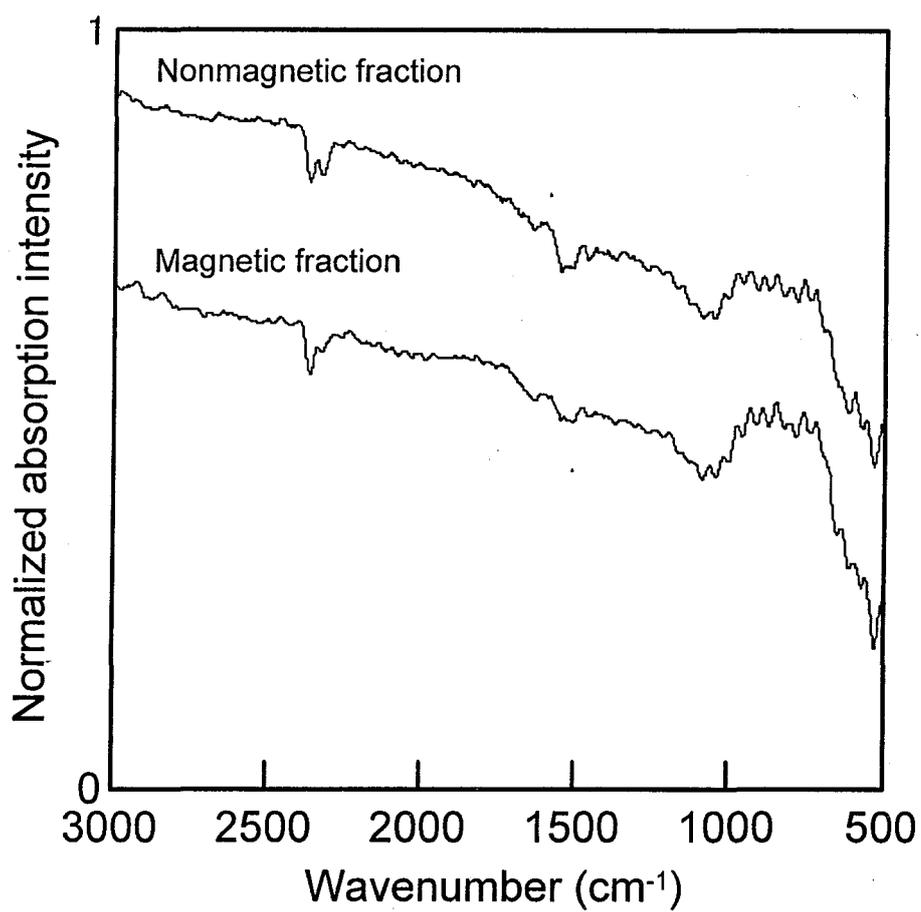


図2.4.12 減圧雰囲気下で作製した試料およびフロー方式で作製した試料のIRスペクトル

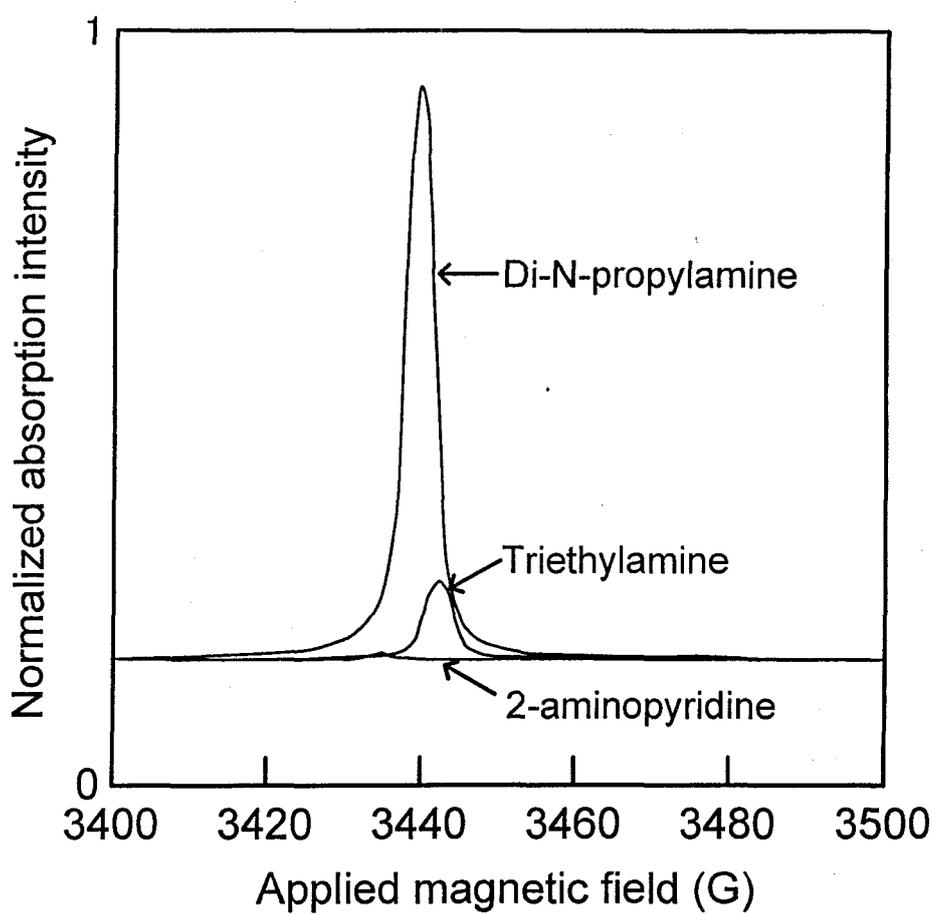


図2.4.13 フロー方式におけるトリエチルアミン、ジ-N-プロピルアミンおよび2-アミノピリジンの熱分解により作製した試料のESRスペクトルのピーク強度の比較

に反応時間を短くすると分解が進まずタール状の生成物が出来てしまうことが明らかになった。そのため、理想的には原料は一度に加熱部に導入し最適時間熱分解を行うことが望ましい。また、磁性には π 性および σ 性スピン、すなわち π 結合上の不対電子およびラジカルの両方のスピンの影響していると考えられ、ラジカルの形成を妨げる酸素元素の混入は出来る限り避けるべきである。フロー方式は、これらの点で磁性に悪影響を及ぼすことが明らかになった。また、本実験の結果と合わせて、ラジカルの形成は熱分解時に生じる水素ラジカルによるエッチング作用によって促されるという報告⁴⁾もあり、熱分解では根本的に特性および収率を両立することは困難であると考えられる。そこで、特性と収率の両立に関しては次章以降のアーク放電による作製法で検討することとし、次節では原料の影響および磁気発現機構に的を絞ってさらに検討する。

2.4.6 まとめ

本節では、フロー方式によってトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび2-アミノピリジン原料を熱分解することによって炭素系磁性体を作製し、磁気特性、スピン状態および構造に関して、熱分解温度および流量による影響を検討した。以下にその結果を示す。

- (1) 熱分解温度の低下による収率の低下は、原料ガスの流量によって補うことが出来る。しかし、流量によって収量を向上させるとかえって磁化が低下する。
- (2) 熱分解反応時間は原料を加熱部に導入してから30分前後が適切である。短すぎると生成物がタール化し、長すぎると磁化が低下する。
- (3) 磁化は、 π 性スピンの σ 性スピンの働きかけることによって発現している可能性がある。この点に関しては次節で詳しく検討する。
- (4) 反応系内に酸素元素が存在すると炭素元素および窒素元素と結合しやすく、磁性発現に重要なラジカルの形成が妨げられる。
- (5) 分子内に環状構造をもつ原料は、800~950°Cの範囲の熱分解では環状構造が分解しにくいいため、分解・再結合過程でのラジカルの生成が起これば原料としては不適である。

2.5 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミン、ジ-N-プロピルアミンおよび1,2-ジアミノプロパンの熱分解

2.5.1 まえがき

前節において、熱分解法では良好な磁気特性および収率を両立させることは困難であると考えた。しかし、適切な原料を選択することによって、より良好な磁気特性をもつ炭素系磁性体を作製できる可能性も見出すことが出来た。そこで、本節では磁気特性のみに的を絞って炭素系磁性体を作製し、磁気発現機構に関するより多くの知見を得ることを目的として、トリエチルアミンおよびジ-N-プロピルアミンに加えて前節での2-アミノピリジンの反省点をふまえて、高いH/C比に加え、環状構造を含まない1,2-ジアミノプロパン(H/C比=3.3)を原料として選択した。

2.5.2 実験方法

(1) 実験装置

実験は、図 2.5.1 に示すように前節での酸素元素混入による磁化の低下を避けるため、2.3 節で用いた減圧方式による熱分解装置を再び採用した。また、試料の回収効率を少しでも改善するために、加熱部分を広くとり、原料の導入量を増加するために、トラップ後に2次生成ガスの緩衝部を取り付けた。

(2) 実験方法

実験方法は2.3 節と同様であるが、回収した粉末がすべて磁石に反応する試料が存在したため、永久磁石による分別を行わないことにした。

(3) 試料の測定

作製した試料は、磁気特性を振動試料型磁力計(VSM)、スピン状態を電子スピン共鳴(ESR)、結晶性をX線回折法(XRD)、組成を有機微量分析装置を用いてそれぞれ測定した。

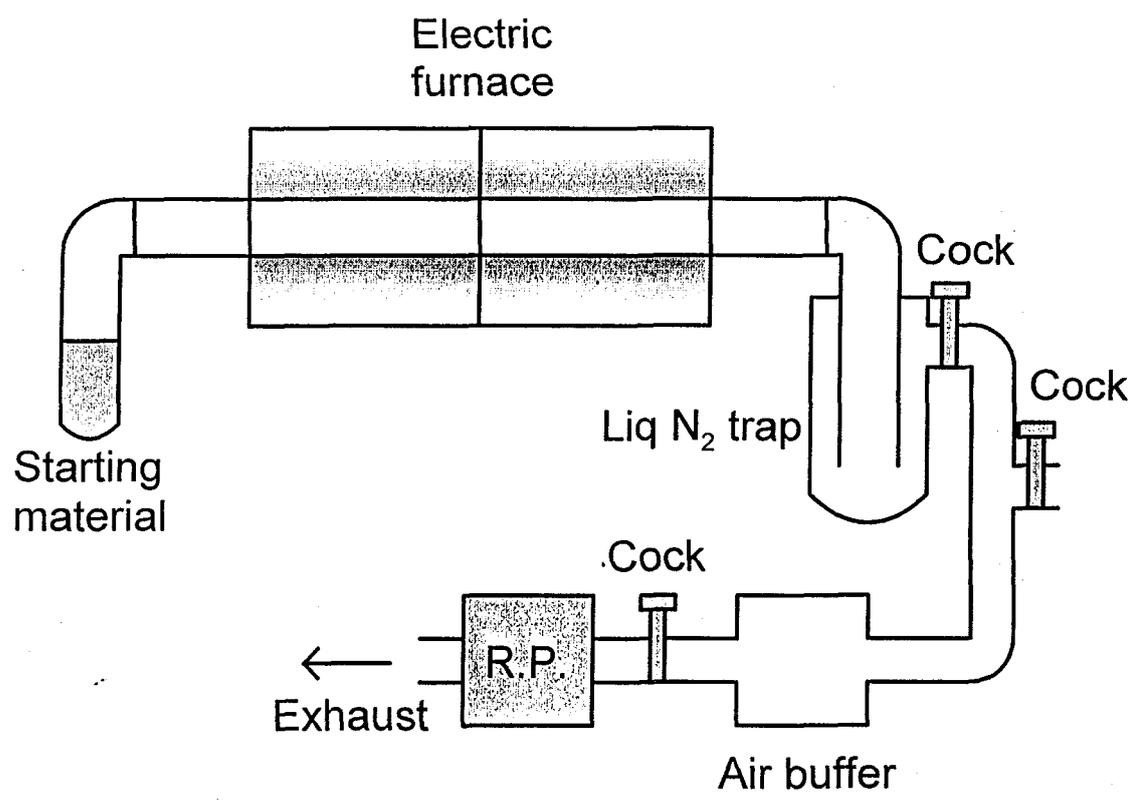


图2.5.1 不活性雰囲気(減压下)熱分解装置

2.5.3 出発原料の構造および組成が磁気特性に及ぼす影響

図 2.5.2、図 2.5.3 および図 2.5.4 は、トリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび 1,2-ジアミノプロパンを保持時間 30 分で熱分解して得られた試料の磁化値および保磁力の熱分解温度依存性を示す。トリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミンは、850°C 以上において試料を得ることができ、1,2-ジアミノプロパンは、970°C 以上で試料を得ることができた。トリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミン原料から得られる試料の収率は、850~950°C の範囲で熱分解温度が低下するほど減少する傾向を示し、それぞれ 0.3~0.8% および 0.6~1% であった。1,2-ジアミノプロパン原料から得られる試料の収率は 970~1050°C の範囲で熱分解温度が低下するほど減少する傾向を示し、0.023~0.056% であった。トリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミンと比較して 1,2-ジアミノプロパンの収率が著しく低いのは、前節で述べた報告にあるように、熱分解過程で生成する水素ラジカルが黒鉛構造をエッチングするために黒鉛化を抑制すると同時にメタン等のガス状生成物として脱離するためと考えられる。

トリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミン原料では、磁化の熱分解温度による変化は類似しており、出発原料の構造による磁気特性への大きな影響は示唆されなかった。最適温度は各原料における磁化の最大値 0.61emu/g および 0.23emu/g になる 870°C であると判断される。一方、1,2-ジアミノプロパン原料では、970°C の熱分解により最大 2.73emu/g と比較的高い磁化を示し、磁石を用いて強磁性部分のみを分別することによって 5.80emu/g と高い磁化が得られることが明らかになった。このように、環状構造を含まない H/C 比の高い原料を用いることによって過度の黒鉛化が抑制されラジカル濃度が増大し、良好な特性が得られる反面、収率が減少するという結論を得た。

2.5.4 磁気発現機構の検討

2.5.3 節では良好な特性を示す試料を得ることができた。そこで、これらの試料によって最終的な磁気発現機構の検討を行う。

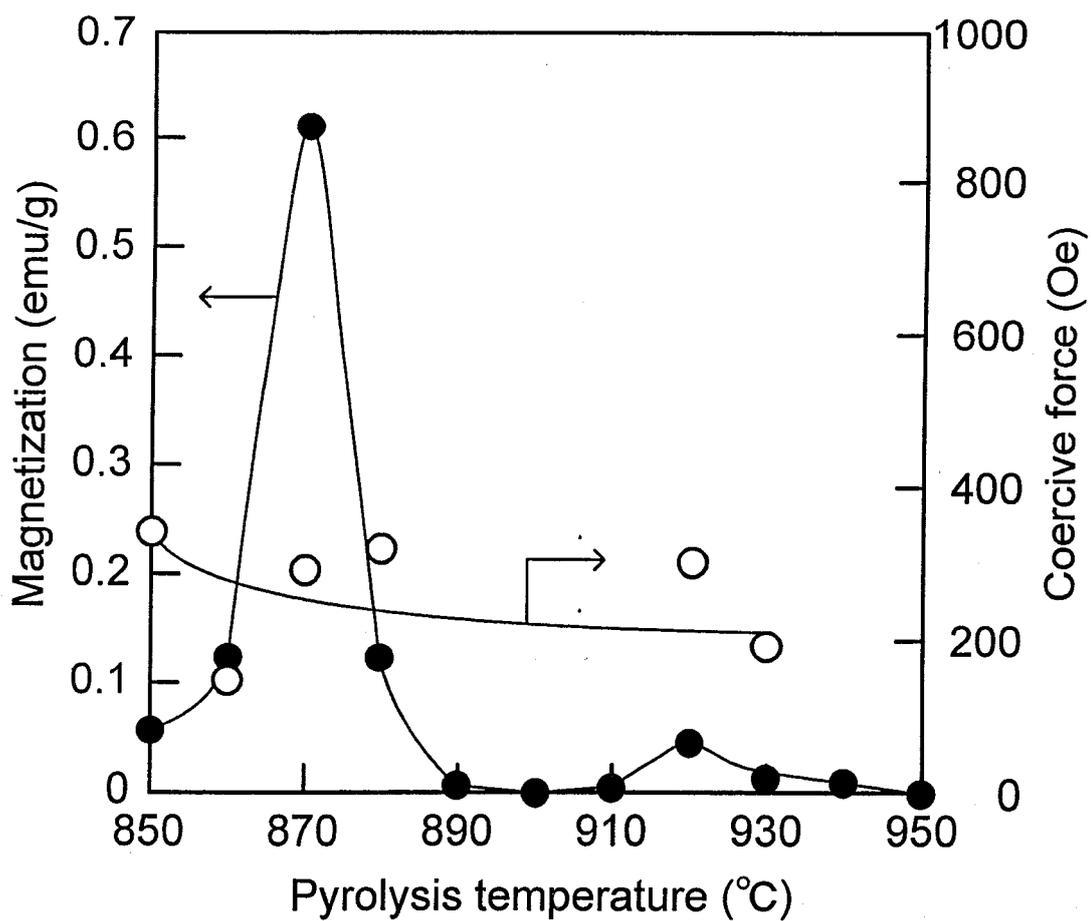


図2.5.2 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

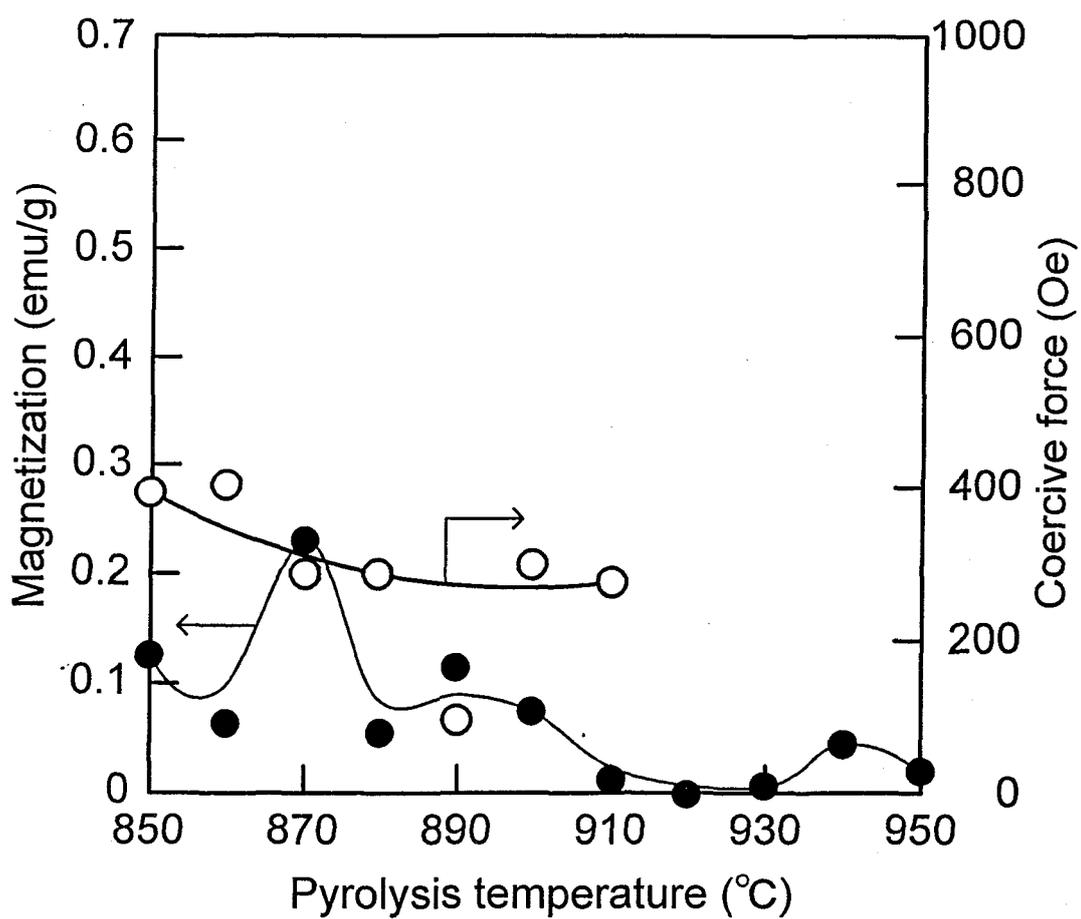


図2.5.3 不活性雰囲気下におけるジ-N-プロピルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

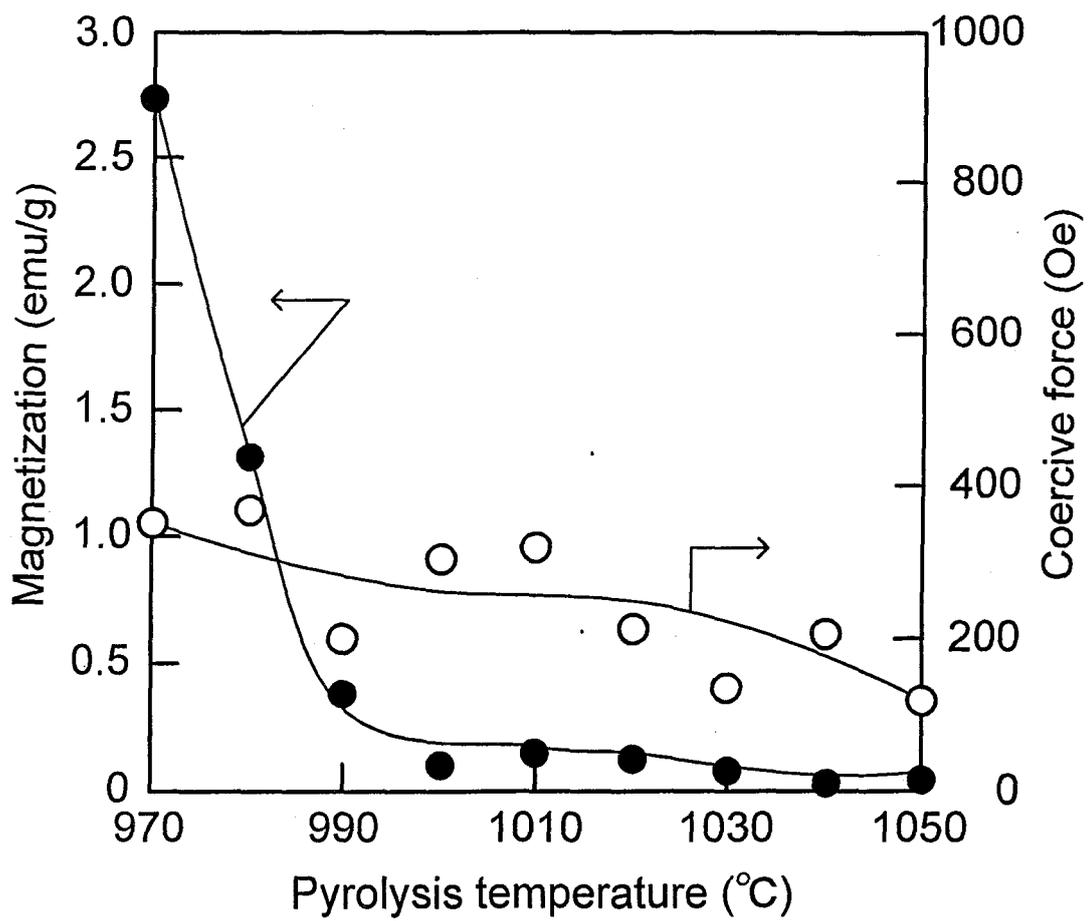


図2.5.4 不活性雰囲気下における1,2-ジアミノプロパンの熱分解により作製した試料の磁化および保磁力の熱分解温度依存性

図 2.5.5 および図 2.5.6 はトリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミンの熱分解により作製した試料の ESR スペクトルの熱分解温度依存性を示す。トリエチルアミン原料では $g=2$ 付近に見られる π 性 (sp^2) スピン由来のピークは $900\sim 950^\circ\text{C}$ の範囲では、熱分解温度の低下にともなう生成物のアモルファス化によって増大する。これに対して、 $850\sim 900^\circ\text{C}$ の範囲では熱分解温度の低下とともに吸収ピークはブロードになり強度は低下する。一方、ジ・N・プロピルアミン原料では $920\sim 950^\circ\text{C}$ の範囲で熱分解温度の低下にともなうピークの増大が起こり、 $870\sim 920^\circ\text{C}$ の範囲で熱分解温度の低下にともなうピークのブロード化が起こり、 $850\sim 870^\circ\text{C}$ の範囲では再びピークが増大した。このように、両方の試料において磁化の増大とともに π 性スピン由来ピークのブロード化が起こる原因を詳しく調べるために、トリエチルアミン原料を 870°C で熱分解した試料に関して、測定感度を上げて測定した ESR スペクトルを図 2.5.7 に示す。図に見られるように、ブロード化した π 性スピン由来のピークのほかに $1480\sim 5480\text{G}$ の広い範囲に吸収ピークが見られた。これは、ラジカル由来の σ 性スピンによる吸収と考えられ、このスピンの π 性スピンに影響を与えピークのブロード化が起こっていると考えられる。図 2.5.8 はトリエチルアミンおよびジ・N・プロピルアミン原料より作製した試料の g 値の熱分解温度依存性を示す。 g 値は、 σ 性スピンのピークが現れ、 π 性スピンのピークがブロード化するのに伴って 2.0023 からのずれが大きくなる傾向がある。この結果より、 σ 性スピンの存在によって π 性スピンにも強磁性的な相互作用が働き、結果として磁化が増大することが明らかとなった。また、原料の違いによる磁気発現機構の違いはなかった。

図 2.5.9 はトリエチルアミン原料より得られた試料の X 線回折図の熱分解温度依存性を示す。各試料において結晶性のものはほとんどなく、主構造はアモルファスである。わずかに見られる乱層構造のピークは、熱分解温度の低下にともない強度が低下するとともに、わずかに低角度側にシフトする傾向が観察された。これは、熱分解温度が低いほどグラファイト化が進まず、構造の乱れが大きくなりグラファイトの層構造の面間隔が広がったためである。 870°C 以下で磁化が低下した理由として、序論で述べたようなスピンの配列を安定させる網目状構造が崩れたためであると考えられる。

図 2.5.10 はトリエチルアミン原料より得られた試料の磁化および窒素原子濃度の熱分解温度依存性を示す。磁化は窒素原子濃度が減少する $880\sim 900^\circ\text{C}$ 付近で急激に

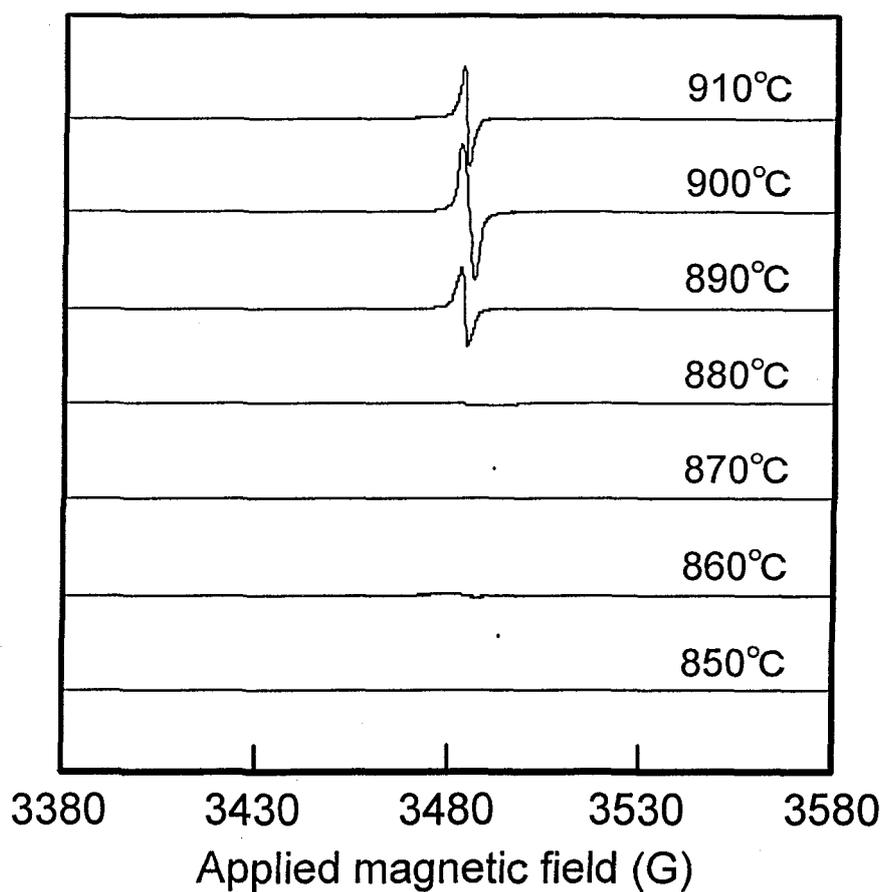


図2.5.5 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料のESRスペクトルの熱分解温度依存性

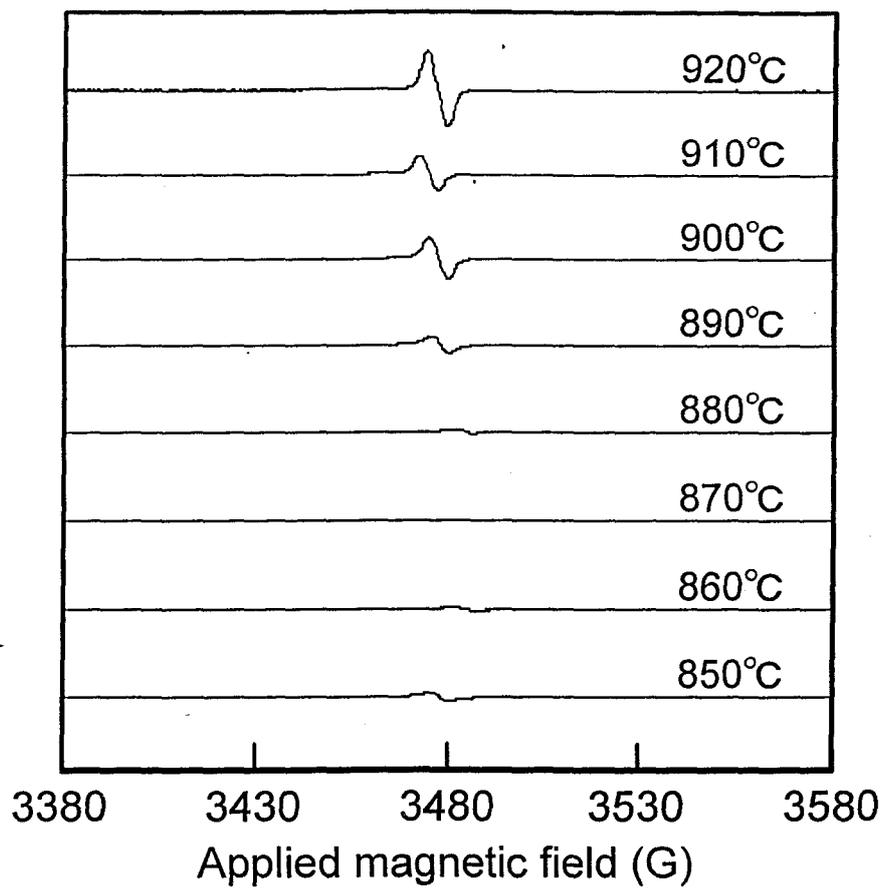


図2.5.6 不活性雰囲気下におけるジ-N-プロピルアミンの熱分解により作製した試料のESRスペクトルの熱分解温度依存性

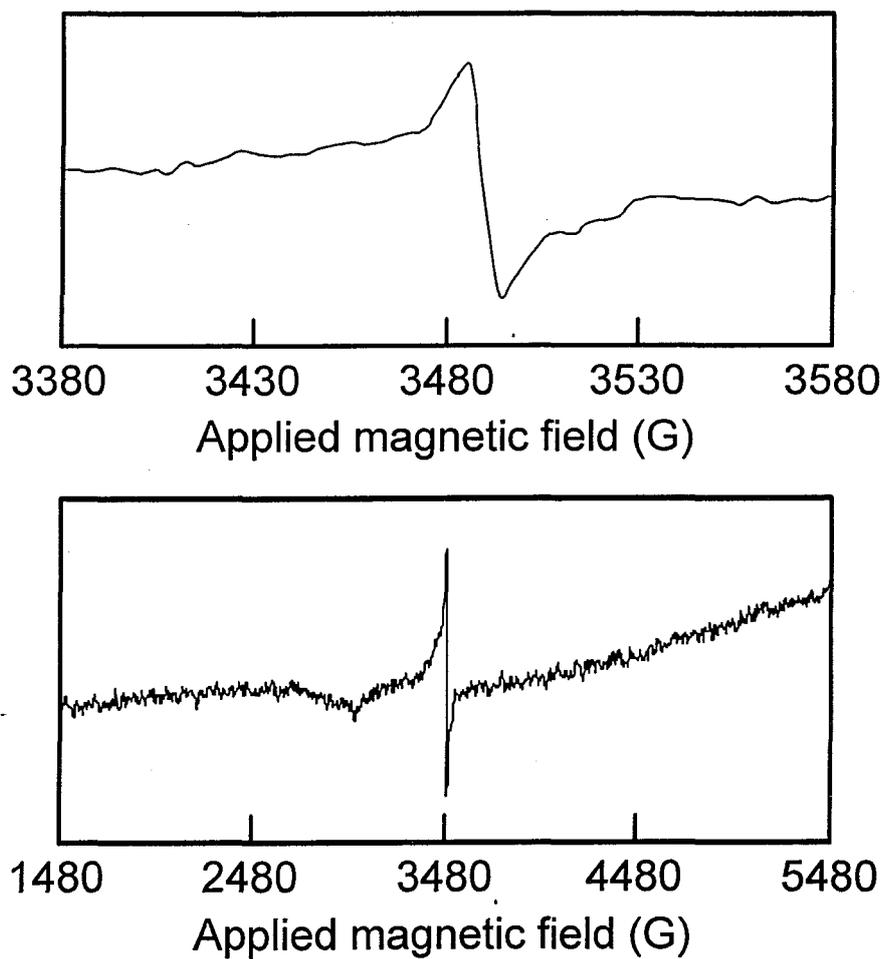


図2.5.7 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの870°Cでの熱分解により作製した試料のESRスペクトル

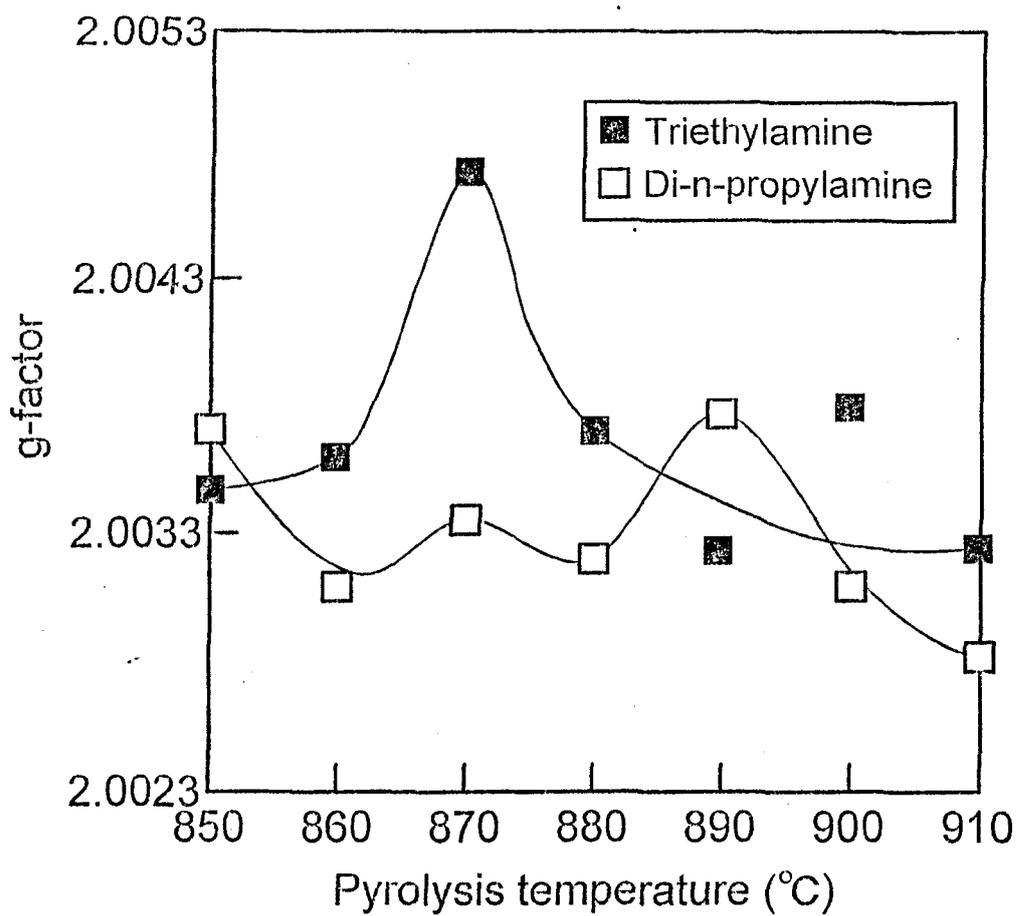


図2.5.8 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンおよびジ-N-プロピルアミンの熱分解により作製した試料のg値の熱分解温度依存性

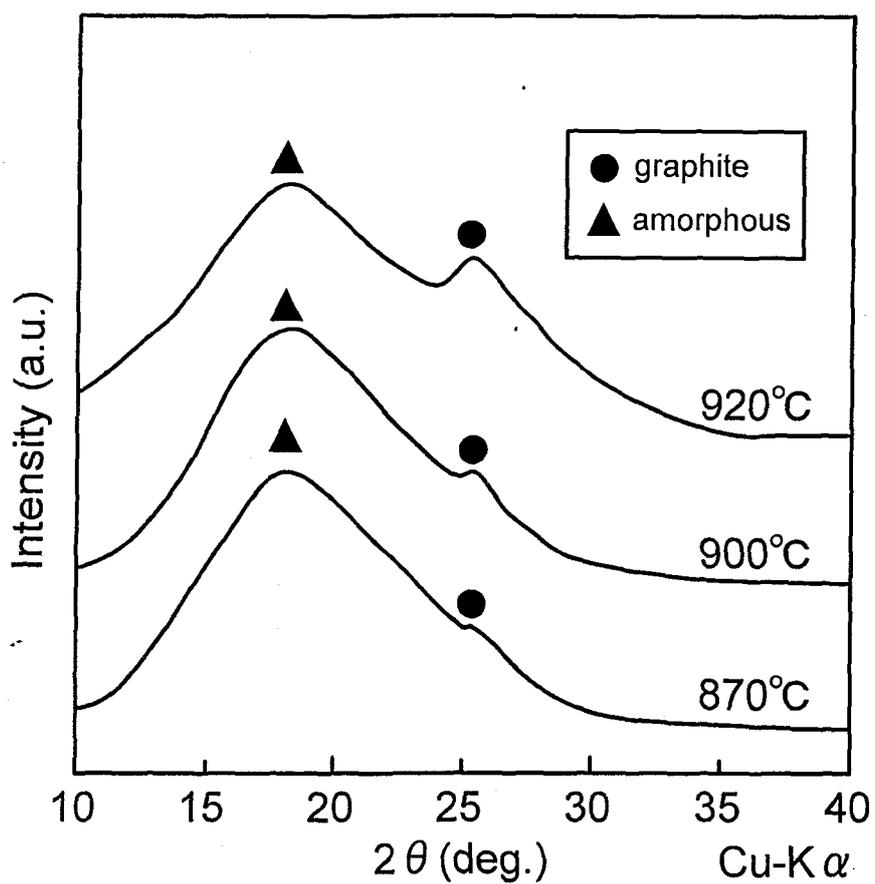


図2.5.9 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料のX線回折図の温度依存性

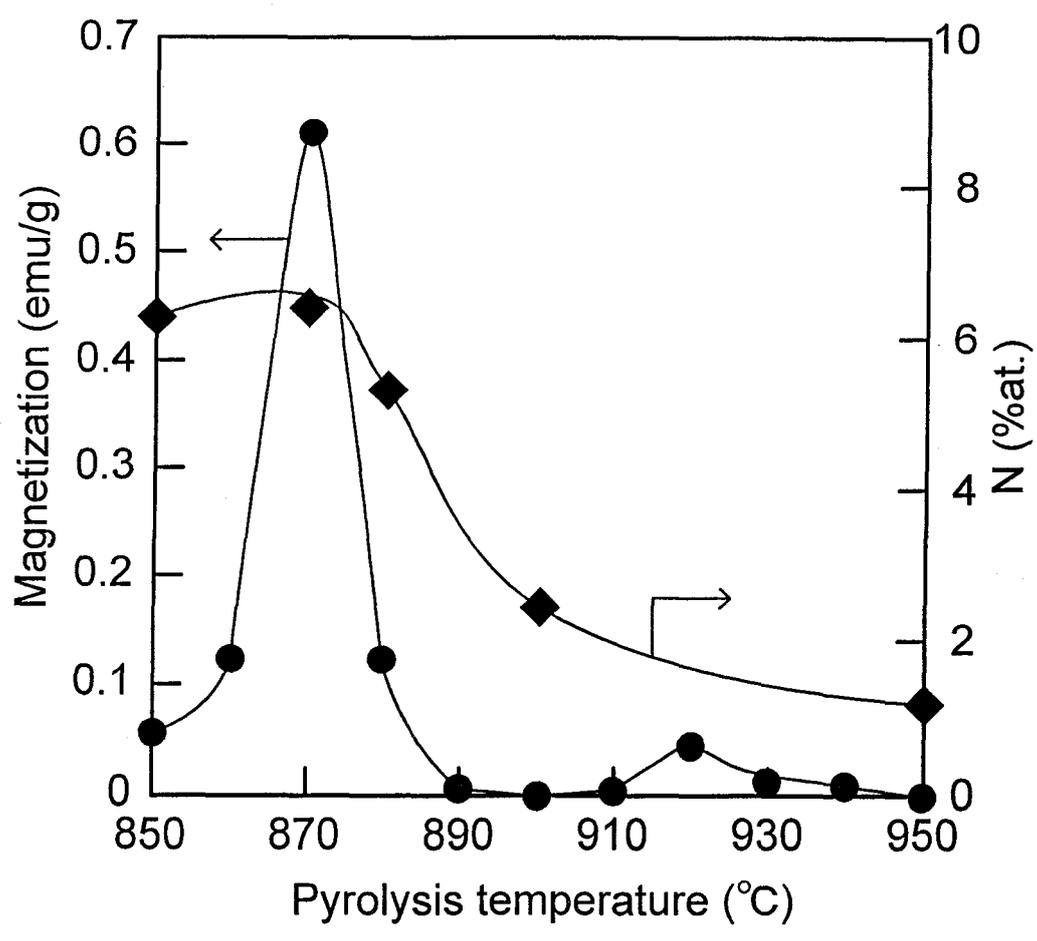


図2.5.10 不活性雰囲気下におけるトリエチルアミンの熱分解により作製した試料の磁化および窒素原子数濃度の熱分解温度依存性

低下する。これは、窒素元素が含まれることによって電子の局在化が起こり、ラジカルが多量に安定して存在できるためであると考えられる。

2.5.5 まとめ

本節では、不活性雰囲気中（減圧下）においてトリエチルアミン、ジ・N・プロピルアミンおよび1,2-ジアミノプロパン原料を熱分解することによって炭素系磁性体を作製し、磁気特性、スピン状態および構造に関して、熱分解温度による影響を検討した。以下にその結果を示す。

- (1) H/C 比の高い原料を用いることで良好な磁気特性を得ることができた反面、収率が低下した。
- (2) 炭素系磁性体の磁性発現機構は、 π 性スピンおよび σ 性スピンの相互作用により起こると考えられる。
- (3) 熱分解の低下にともないアモルファス構造の割合が増加し、ラジカル濃度が増加して磁化が増大するが、870°C以下ではスピンを配列する構造が乱れたために磁化が低下した。
- (4) 900°C以下では窒素原子濃度が増加し、その結果ラジカル形成が促進され磁化が一段と向上した。

・ 参考文献

- (1) 村田和久, 牛島洋史, 物質工学工業技術研究報告, 第4巻、第1号別冊 (1996)
- (2) Yu.V.Korshak, T.V.Medvedeva, A.A.Ovchinikov & V.N.Spector, Nature, 326, 370 (1987)
- (3) 大田恵造, 磁気工学の基礎 I, 共立出版 (1973)
- (4) Kazuhisa Murata, Hirobumi Ushijima, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1157-1158 (1994)

第3章 アーク放電による炭素系磁性体の作製および物性

3.1 はじめに

2.4節で述べたように熱分解によって炭素系磁性体を大量合成することは困難である。そこで、本章では高収率で炭素系磁性体を得るために、新規作製法として、

- (1) 交流アーク放電を用いたトリエチルアミンのプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性
- (2) 直流アーク放電を用いた炭素電極原料のプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性

の2つの方法に関して炭素系磁性体の作製を行い、それらの物性を検討した。それぞれの項目に関する概念や実験方法は、各節で詳細に述べる。

3.2 交流アーク放電を用いたトリエチルアミンのプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性

3.2.1 まえがき

アーク放電による炭素系磁性体の作製は、移川らによって黒鉛電極を原料として約0.6emu/gの磁化を示す炭素系磁性体が報告されている¹⁾。アーク放電によって作製された炭素系磁性体の磁化は、熱分解法に比べて低い値しか報告されていないが、磁化が大幅に向上する可能性のある窒素およびホウ素等のヘテロ元素を含んだ報告例はない。そこで、本節では熱分解法で用いたトリエチルアミンを原料としてヘテロ元素を含んだ炭素系磁性体を交流アーク放電によって作製し、その磁気特性、構造およびスピン状態を調べ、磁気特性および収率を向上させる実験条件を検討した。

3.2.2 実験方法

(1) 実験装置

図 3.2.1 は、本実験で使用したアーク放電装置の概略を示す。チャンバはステンレス製で、強磁性金属元素の混入を避けるためチャンバ内に直径 65mm^φの石英管を導入した。また、電極が急激に蒸発しないようにするために交流、放電電圧 100V、放電電流 25A の電源を用いた。電極は純度 99.99%の炭素からなる黒鉛電極を用い、放電状態を維持するために放電時のギャップ間隔は 3mm 以内を維持した。

(2) 実験手順

本実験は以下の手順で行った。

- ①チャンバ内を 10Pa 以下まで排気する。
- ②窒素ガスもしくはガス状トリエチルアミンを大気圧 (0.1MPa) まで導入する。
(トリエチルアミン導入の際には、チャンバ内でトリエチルアミンをガス状に保つ
目的で、あらかじめチャンバ全体をヒーターによって 150°C に加熱してから行っ
た。)
- ③アーク放電によって導入ガスと電極を反応させる。
- ④石英管内に堆積した生成物を試料とした。
- ⑤得られた試料の熱処理は、電気炉を用いて石英管中において減圧下(10Pa 以下)で、
昇温速度 10K/min. で所定の温度まで加熱し、その温度で 3 時間保持することによっ
て行った。

(3) 試料の測定

上記の手順で作製した試料について、磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM)、スピン状態を電子スピン共鳴 (ESR)、結晶性を X 線回折法 (XRD) を用いてそれぞれ測定した。

3.2.3 炭素系磁性体の作製

図 3.2.2 は、窒素ガスもしくはガス状トリエチルアミンを用いて得られた試料の、磁化曲線を示す。なお試料は、あらかじめ WDX による組成分析で Fe、Co、Ni の強磁性不純物が磁性に影響を及ぼすレベルで検出されないことを確認した。窒素ガスと電極をアーク放電によって反応させたが、得られた反応物は磁石に反応せず、ほぼ反磁性を示す。

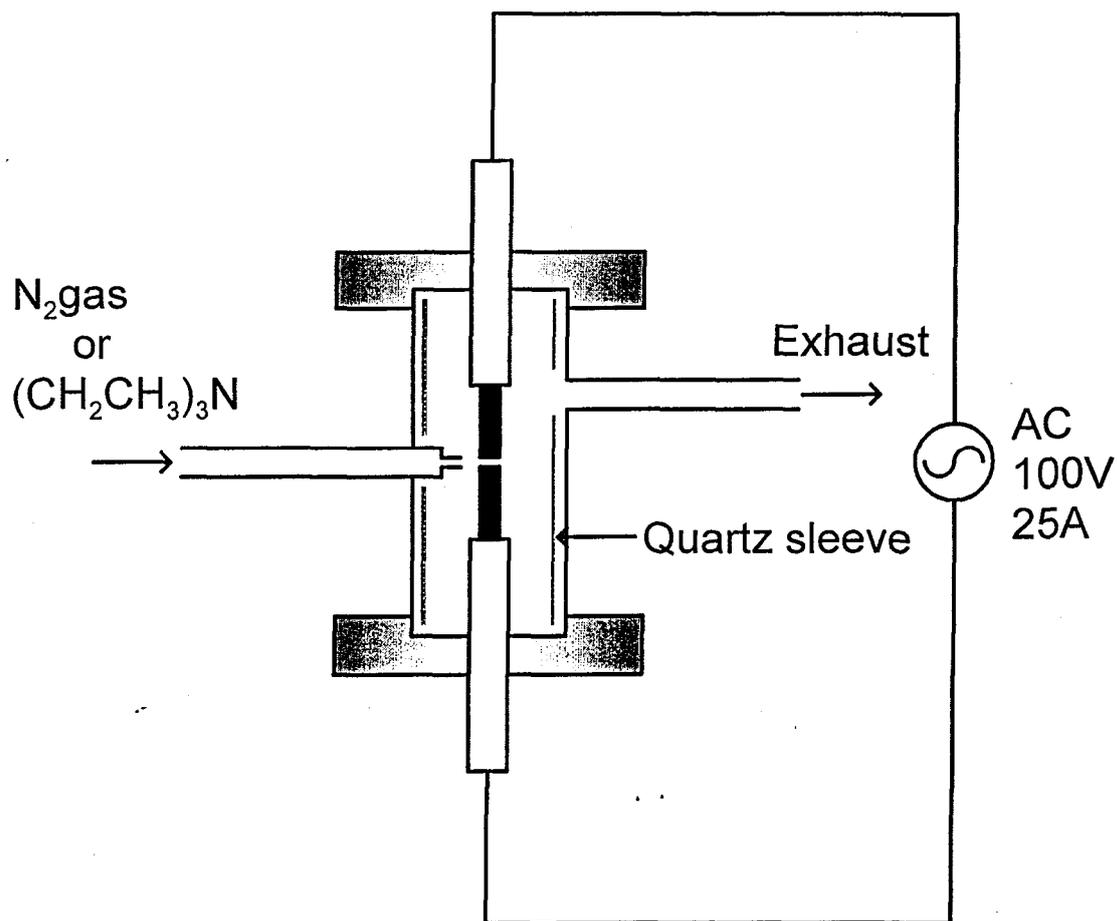


図3.2.1 アーク放電装置の概略図

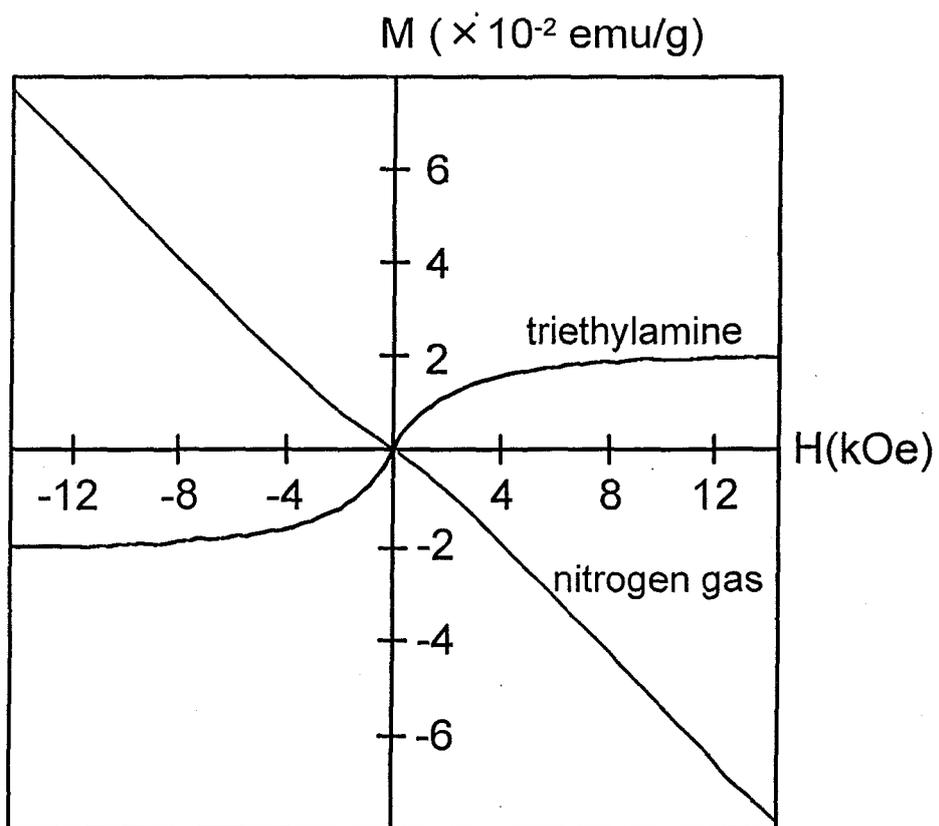


図3.2.2 室温における炭素磁性体の磁化の磁場依存性

また、ESRの測定結果から、この試料にはラジカル形成によるスピン濃度の増加がほとんど認められなかった。そこで、熱分解法において原料中の水素原子が、炭素をエッチングしてラジカル形成に好影響を及ぼすことを参考にして、窒素ガスをガス状トリエチルアミンに替えて同様の実験を行った。その結果、図に示すように約0.02emu/gの磁化を示す試料が得られた。なお、このヒステリシスは最大印加磁場15kOeにおいても完全には飽和せず、常磁性成分を含んでいることを示唆している。

3.2.4 磁化および保磁力の熱処理温度依存性

炭素系有機磁性体の磁気特性は、スピン濃度およびスピン間の結合状態によって大きく変化する。そこで、トリエチルアミンと電極の反応によって得られた強磁性を示す試料に関して、熱処理によって構造を変化させ、それに伴う磁気特性向上の可能性を検討した。図3.2.3は、磁化値および保磁力の熱処理温度依存性を示す。磁化値は、試料が分解し始める約400°Cから増大し始め、500~600°Cの熱処理においてas-madeの約3倍まで上昇し、それ以上の温度ではかえって減少する傾向を示す。一方、保磁力はあまり変化せず約40Oeで軟磁性的である。

このように飽和磁化が変化した理由を、熱処理に伴う結晶性およびスピン状態を測定することにより検討する。

3.2.5 熱処理による結晶性の変化

図3.2.4は、as-made、500°Cおよび900°Cで熱処理した試料のX線回折図を示す。as-madeの試料においては、アモルファス構造および乱層炭素構造による幅広い回折線が観察される。ここで、乱層炭素構造とは六角網平面方向に平行な積層構造は有するがc軸方向には規則性のない構造のことをいう。as-made試料では、乱層炭素構造の回折線がブロードで低角度側にシフトしており、積層構造が大きく乱れ、面間隔が広がっている様子が示唆される。すなわち、as-made試料では、アモルファス構造および微細な乱層炭素構造が混在していると考えられる。このため、図3.2.2に示した常磁性成分を含んだヒステリシス曲線が得られた。一方、500°Cで熱処理した試料では、乱層炭素構造の回折線強度が減少するとともに、グラファイト構造の

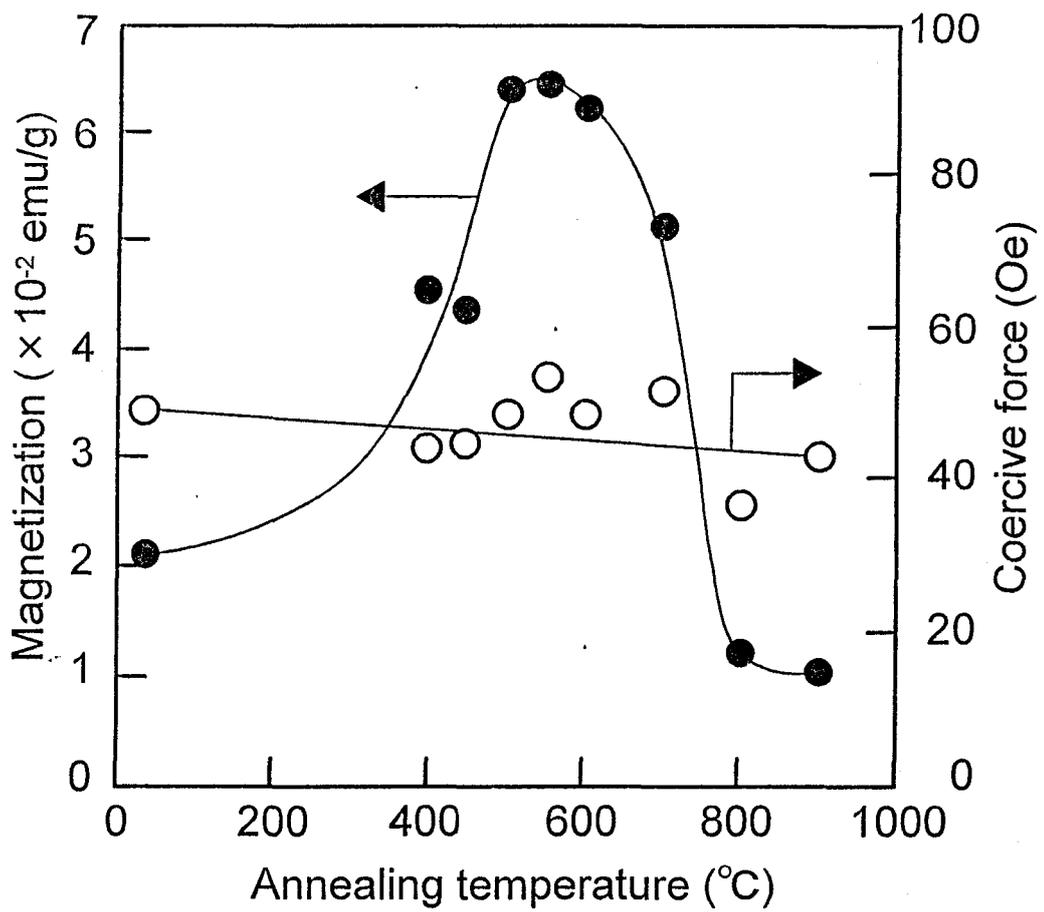


図3.2.3 各温度で熱処理した炭素磁性体の磁化および保磁力

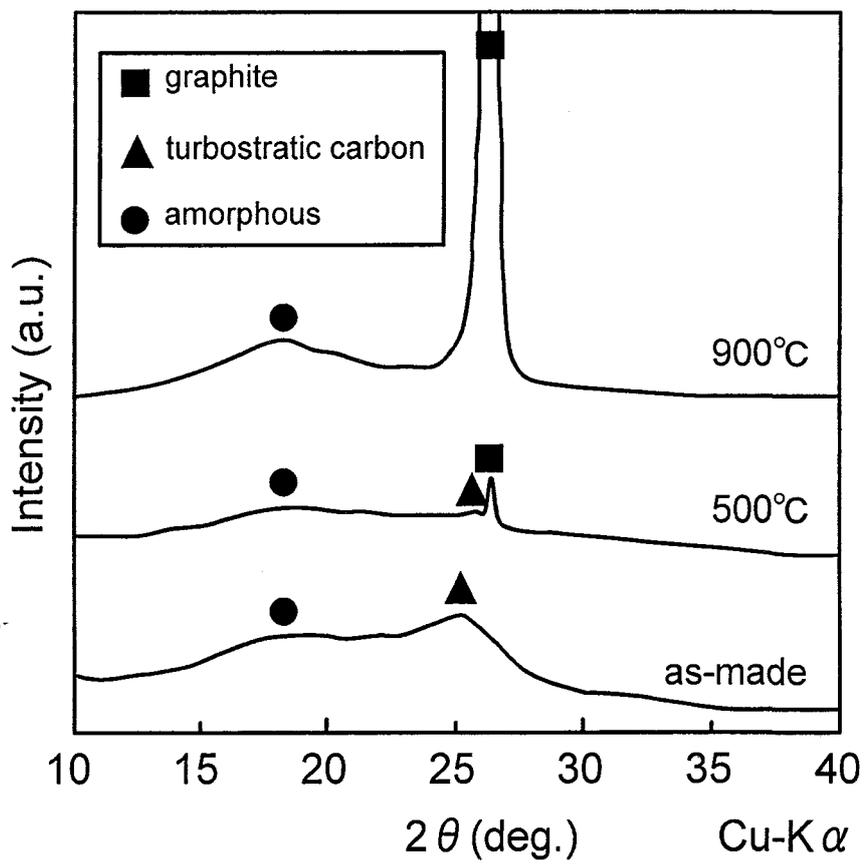


図3.2.4 各温度で熱処理した炭素磁性体のX線回折図

(002) 回折線が現れ、グラファイト相の生成が観察される。これは、500°Cの熱処理において、特に乱層炭素構造の六角網構造の端部を中心に、結合の分解・再結合が起こり、六角網構造のネットワークが成長し、より安定なグラファイトライク構造を形成していることを示唆する。さらに、熱処理温度を900°Cまで上昇させると、結合の分解・再結合はより促進され、同時に試料内の窒素も脱離するため、グラファイト相の回折線強度は増加する。

3.2.6 熱処理によるスピン状態の変化

図 3.2.5 は、as-made 試料の室温における ESR スペクトルを示す。スペクトルには、3480G 付近に π 性スピンに起因する共鳴のみが見られる。この共鳴の g 値は、2.0049 であった。第 2 章で考察したように炭素系磁性体の磁性発現は σ 性および π 性スピンの相互作用によって生じると考えられるが、スペクトルからラジカル (σ 性スピン) の存在量は微量で π 性スピンが磁性スピン源の大部分を占めており、 σ 性スピンとの相互作用による強磁性的な配列部分が少なく、その結果、磁化が熱分解法に比べて低くなったことが示唆される。このように、 π 性スピンが磁性スピン源となっていると考え、以下では各熱処理温度の試料について、 π 性スピンによる共鳴を検討していく。

図 3.2.6 は、スピン濃度の熱処理温度依存性を示す。スピン濃度は、as-made の試料が最も高いが、熱処理温度の上昇とともに減少する傾向を示す。ここで、得られた試料のスピン濃度は as-made の状態において、第 2 章で述べたトリエチルアミンの熱分解法による試料 (常温磁化約 2.5 emu/g) の数%程度であった。すなわち、今回の作製した試料の磁化が全般的に低いのは、熱分解法に比べてラジカル濃度が著しく低いためと考えられる。原因としては、実験開始段階における到達真空度が 10Pa 程度と十分でなかったため、反応系に水分等が混入しラジカルの形成を妨げている等の理由が考えられるが、現時点では明らかになっていない。スピン濃度は熱処理温度とともに減少し、500~600°Cで急激に減少することは、熱処理に伴う結合の分解・再結合によって理解することができるが、この熱処理温度で磁化が一度増加することとは相反している。そこで、さらに ESR スペクトルの線幅について検討した。図

3.2.7 は、ESR スペクトルの線幅の熱処理温度依存性を示す。一般に、試料内のスピ

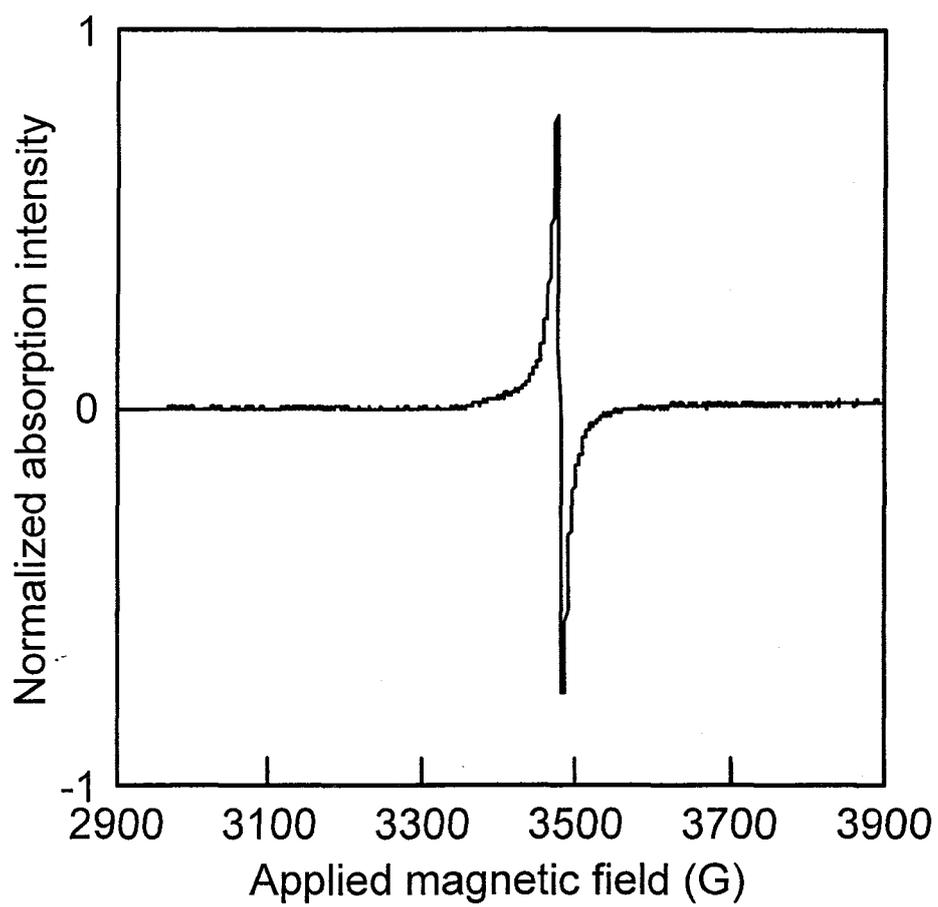


図3.2.5 as-made試料のESRスペクトル

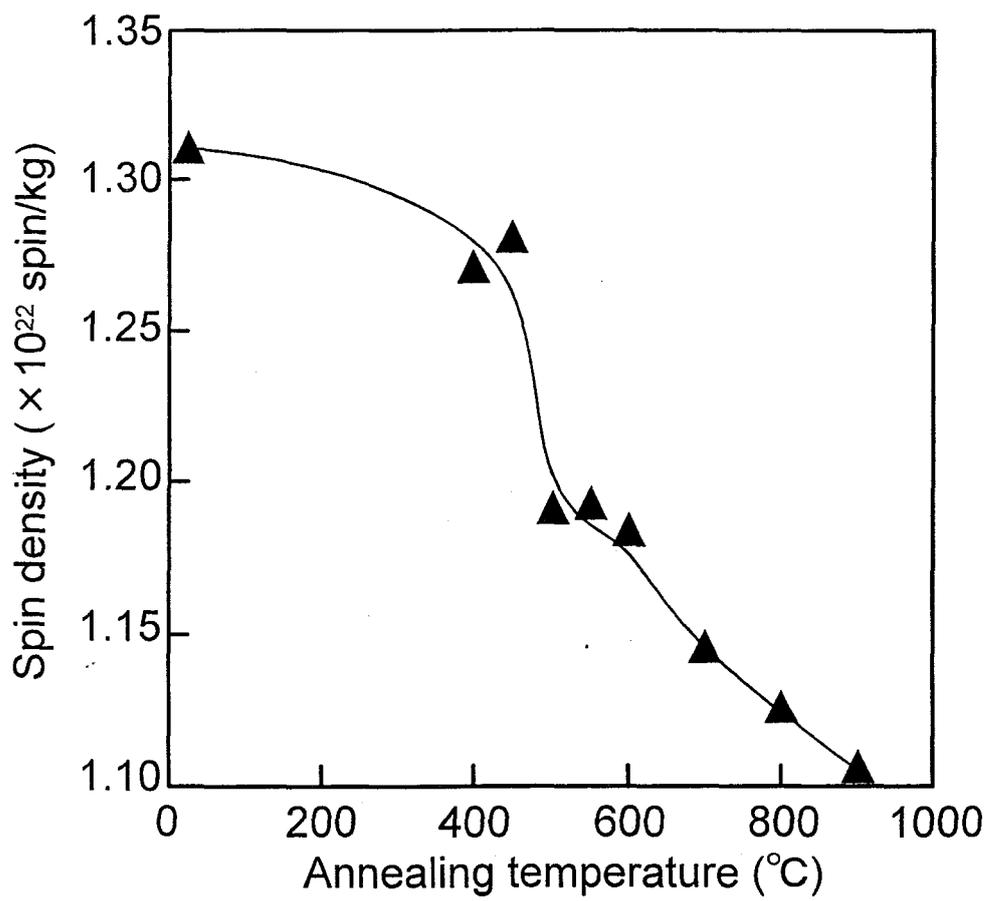


図3.2.6 各温度で熱処理した炭素磁性体のスピン濃度

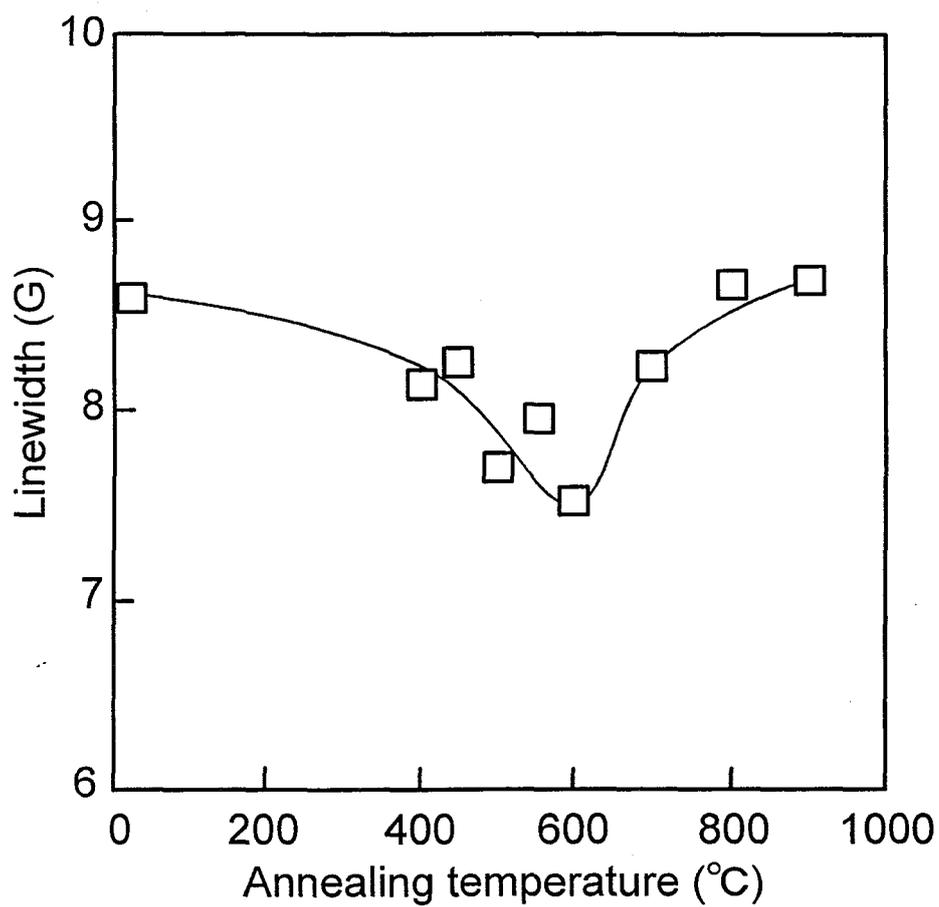


図3.2.7 各温度で熱処理した炭素系磁性体のESRスペクトルの線幅

ン間の相互作用が強まり広い範囲に及ぶと、試料内の磁場が均一化されるために ESR スペクトルの線幅は狭まる。すなわち、線幅の変化は、スピン間相互作用の大きさの目安となる。線幅は磁化が最も大きくなる 500~600°Cにおいて最も狭まっており、スピン間相互作用の増大によって磁化が増加したことが示唆される。

以上の結果を総合的に考察すると、as-made 試料においては、アモルファス状炭素および乱層炭素が存在しているが、スピン濃度が比較的高いにもかかわらず、スピンの配列を安定させる六角網構造が発達していないため、マクロにはスピンのほとんどが常磁性的な振る舞いを示していると推測される。一方、500°Cで熱処理した試料では、アモルファス状炭素は減少し、乱層炭素が主相となっており、スピン濃度は減少するが、六角網構造のネットワークが成長してスピン間相互作用が広い範囲に働き、結果としてマクロな磁化が増大した。しかし、熱処理温度を 900°Cまで上昇させると、グラファイト化が進行しすぎるとともに、窒素の脱離も起こり磁化は減少すると考えられる。

今回の実験では、アーク放電による有機物の分解から強磁性体を得るという初期段階の成果を得ることができた。しかし、もう一つの目的であった収量の向上に関しては大きな成果が得られず (1~3%)、飽和磁化も熱分解法に比べて 1/100 程度であった。これを改善することが今後の課題である。

3.2.7 まとめ

本節では、炭素系磁性体の生産性向上を目的に、交流アーク放電を用いたトリエチルアミンのプラズマ分解によって炭素系磁性体を作製し、as-made 試料および熱処理した試料に関して磁気特性、スピン状態および結晶性を検討した。以下にその結果を示す。

- (1) 得られた生成物は、導入ガスが窒素ガスの場合には反磁性、トリエチルアミンの場合には強磁性的挙動を示した。
- (2) トリエチルアミンを出発物質とした炭素系有機磁性体に関して、減圧中 500~600°Cの熱処理を行うことによって磁化が増大した。
- (3) スピン濃度は熱処理温度の上昇にともない減少し、特に磁化が向上した 500~600°C付近で急激に減少する結果を得た。しかし ESR スペクトルの

線幅を測定したところ、500～600℃において最も狭くなったことから、スピン間相互作用が強くなることにより磁化が増大したと考えられる。

3.3 直流アーク放電を用いた炭素電極原料のプラズマ分解による炭素系磁性体の作製および物性

3.3.1 まえがき

前節では、アーク放電法によって炭素系磁性体を得ることができた。しかし、収率に関して大きな成果が得られなかった。そこで本節では、すでに報告されている黒鉛電極を原料とした直流アーク放電を用いた炭素系磁性体の作製法¹⁾を採用し、かつ同時にヘテロ元素を含んだ化合物を放電分解し、磁性を向上させる試みを行った。ヘテロ元素を含んだ化合物には窒素源としてメラミンを選択した。加えてアーク放電の高温を利用して、熱分解では添加できなかったホウ素を炭化ホウ素および窒化ホウ素を原料として選択し、これら原料から炭素系磁性体を作製し、その磁気特性、構造、組成およびスピン状態を調べ、磁気特性および収率を向上させる実験条件を検討した。

3.3.2 出発原料の選定

主原料となる黒鉛およびヘテロ元素源となる炭化ホウ素、窒化ホウ素およびメラミンの簡単な物性を図 3.3.1 に示す。炭化ホウ素および窒化ホウ素を選んだ理由は、前述したように水素元素を含んだホウ素化合物の反応性が非常に高く安全性に欠けるためである。また、メラミンは窒素化合物で H/C 比の高い固体化合物という条件から選定した。実験では、他に数例のアミン化合物を試したが、メラミンが最もよい結果を示した。

3.3.3 実験方法

(1) 実験装置

黒鉛	化学式	C
	結晶構造	六方晶系
	昇華点	3823K

炭化ホウ素	化学式	B_4C
	結晶構造	六方晶系
	融点	2623K
窒化ホウ素	化学式	BN
	結晶構造	六方晶系
	融点	2073K*
メラミン	分子式	$C_6H_{12}N_2$
	融点	313K
	沸点	473K

*雰囲気および圧力によって著しく変化する

図3.3.1 原料に関する物性

図 3.3.2 は、本実験で使用したアーク放電装置の概略を示す。3.2 節と異なる点は、電極を高エネルギーで分解するために、電源が放電電圧 80V、放電電流 10~100A の直流電源に変わった点である。また、雰囲気ガスはラジカルの形成に影響を与えないようにするために窒素ガスを選択した。

ヘテロ元素化合物を導入する際には、陽極に直径 2mm^φ の穴をあけ、ヘテロ元素化合物を充填した。

(2) 実験手順

本実験は以下の手順で行った。

- ①チャンバ内を 1.33Pa(1×10^{-2} Torr)~133Pa(1Torr)以下まで排気する。
- ②窒素ガスを 100~0.1MPa まで導入する。
- ③アーク放電によって黒鉛電極およびヘテロ元素化合物を蒸発させる。
- ④石英管内に堆積した生成物を試料とする。

(3) 試料の測定

上記の手順で作製した試料について、磁気特性を振動試料型磁力計 (VSM)、スピン状態を電子スピン共鳴 (ESR)、結晶性を X 線回折法(XRD)、組成をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (EDS) を用いてそれぞれ測定した。

3.3.4 圧力による磁化の変化

図 3.3.3 は、黒鉛電極原料により作製した炭素系磁性体の磁化の N₂ 圧力依存性を示す。放電電流値が 10A の時は N₂ 圧力にかかわらず常に反磁性を示した。一方、50、80 および 100A の場合は、N₂ 圧力が 1kPa の時に磁化が最大値を示したため、1kPa が最適圧力と判断した。磁化がこのように変化した原因は現時点では不明である。また、装置の構造上、1kPa 付近での圧力制御性は低く、より厳密な最適圧力が存在する可能性がある。

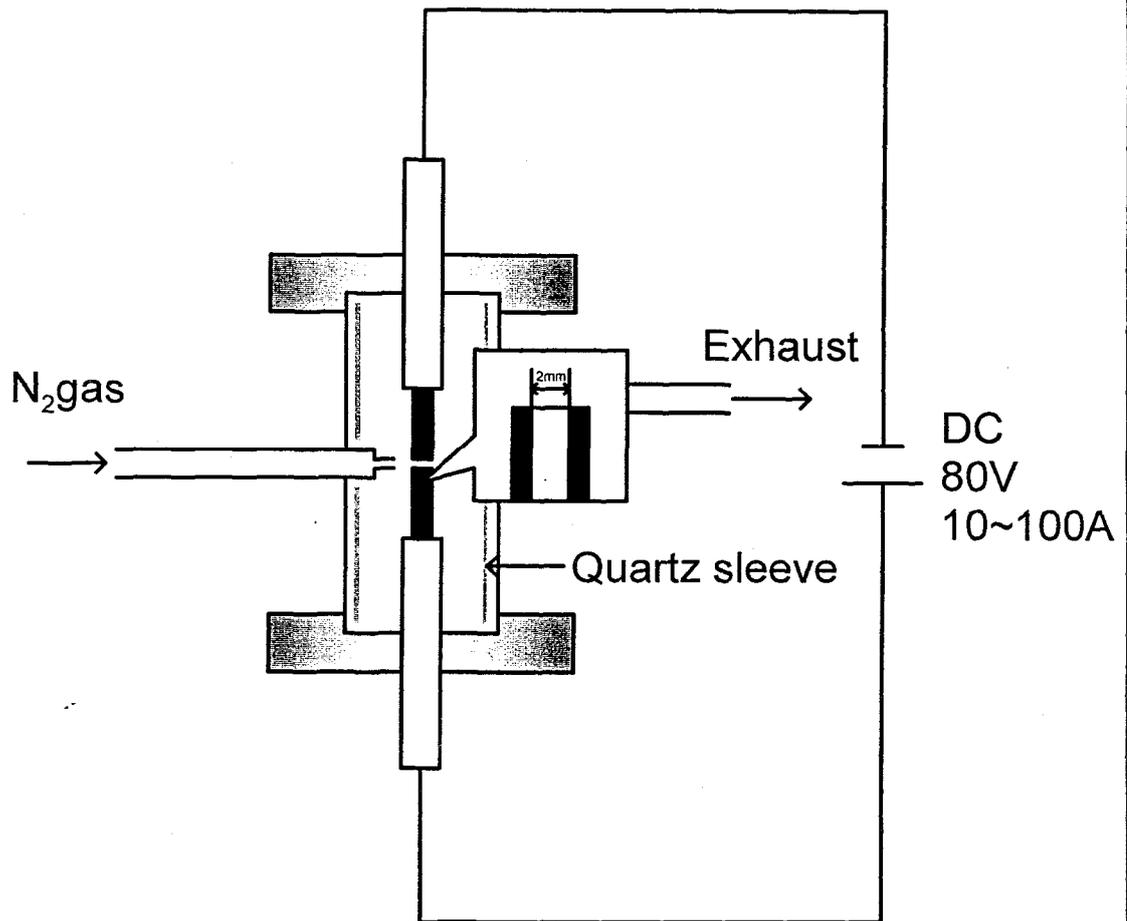


図3.3.2 アーク放電装置の概略図

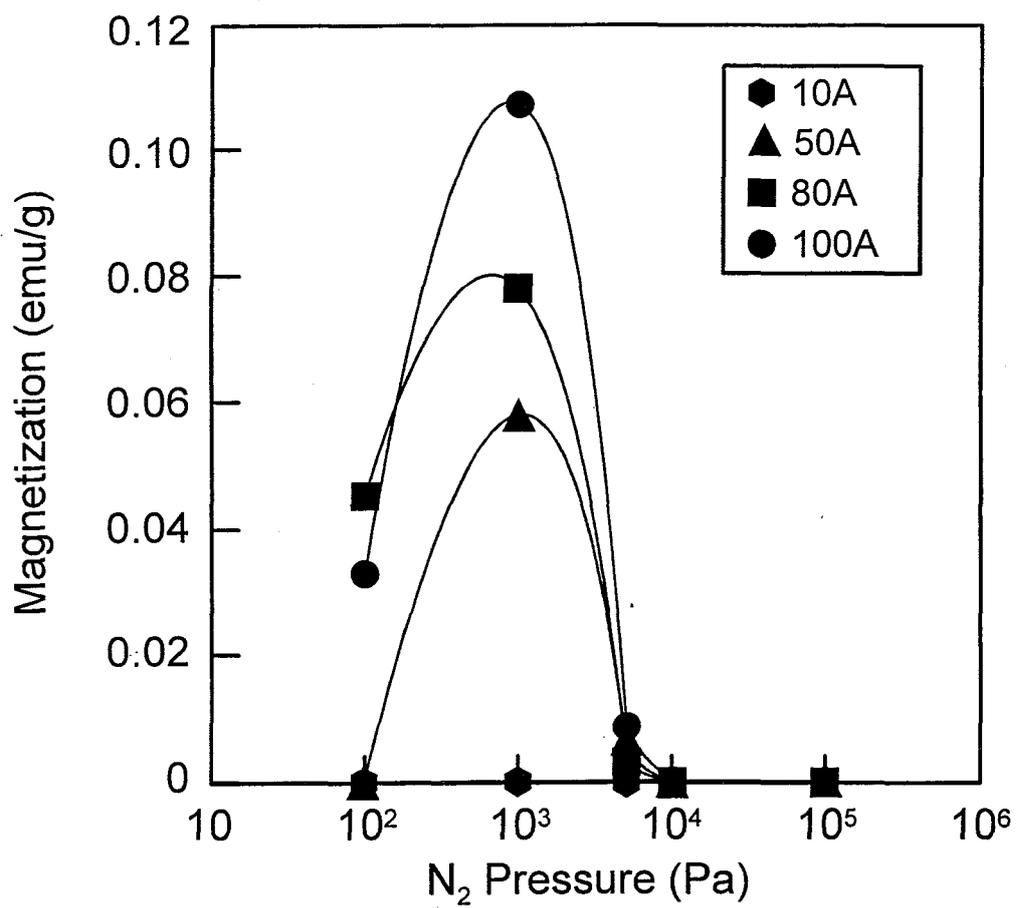


図3.3.3 炭素磁性体の磁化のN₂圧力および電流依存性

3.3.5 到達真空度による磁化の変化

図 3.3.4 は、到達真空度が 133Pa (1Torr) の場合の、各原料に対する磁化の放電電流依存性を示す。この結果は、図 3.3.5 に示す到達真空度が 1.33Pa(1×10^{-2} Torr) の場合に比べて、磁化が全体的に著しく低下することを示す。原因としては、到達真空度が低いほどチャンバ内の残留不純物が多くなるためと考えられ、特に水分等の酸素化合物が残留することにより、放電時に酸素イオンが発生しラジカルと結合しカルボニル基 (C=O) およびニトロ基 (NO₂) を形成し、ラジカルの生成を妨げるためであると考えられる。このように、本作製法において到達真空度は磁化に大きな影響を与えることが明らかとなった。

3.3.6 放電電流およびヘテロ元素添加による磁化の変化

図 3.3.5 は、黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より作製した炭素系磁性体の磁化の放電電流依存性を示す。図 3.3.4 の結果も含めて、各原料とも放電電流値の増加にともない磁化が増大する傾向を示す。これは、放電時のエネルギーが大きいほど原料の分解・再結合が激しく行われ、その過程で生じる不完全な結合が増え、ラジカルの形成が促されるためであると考えられる。一方、ヘテロ元素の添加効果を見ると、メラミンを加えた試料は黒鉛電極のみの場合と比較して磁化が低下した。これはメラミンの沸点 (493K) が黒鉛の昇華点 (3823K) に比べて大幅に低いためメラミンが単独で気化してしまい、非磁性成分として試料中に混入したためと考えられる。このような磁化の低下は、他の有機系アミン化合物でも同様に見られた。一方、炭化ホウ素および窒化ホウ素を加えて作製した試料では黒鉛電極のみの場合より磁化が向上し、特に黒鉛+炭化ホウ素原料を 100A で分解した時に最大値 0.139 emu/g を示した。この原因に関しては次項で詳しく検討する。図 3.3.6 は、図 3.3.5 と同じ試料の保磁力の放電電流依存性を示す。炭化ホウ素および窒化ホウ素を加えた原料を用いて作製した試料の保磁力が大きくなる傾向を示した。これは、ヘテロ元素が添加されることによってイオン半径の違いから生じる構造のひずみの影響と考えられる。

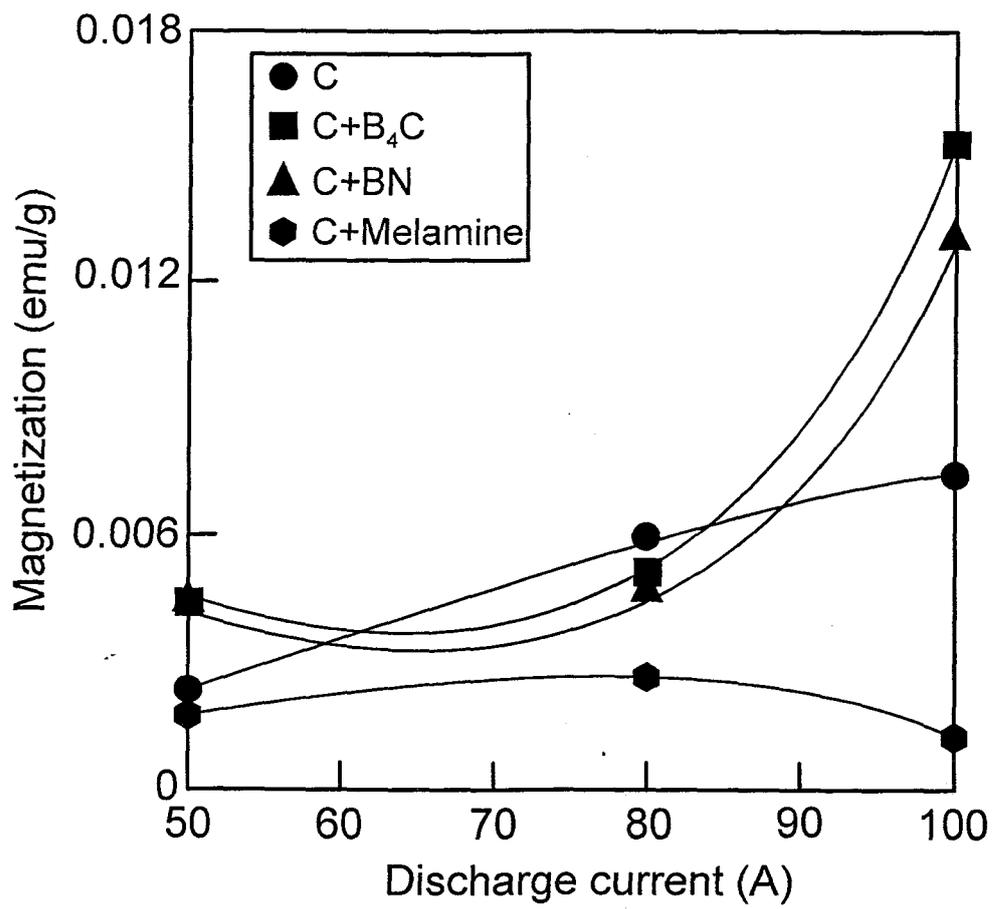


図3.3.4 到達真空度133Paの時の黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より得られる炭素系磁性体の磁化の電流依存性

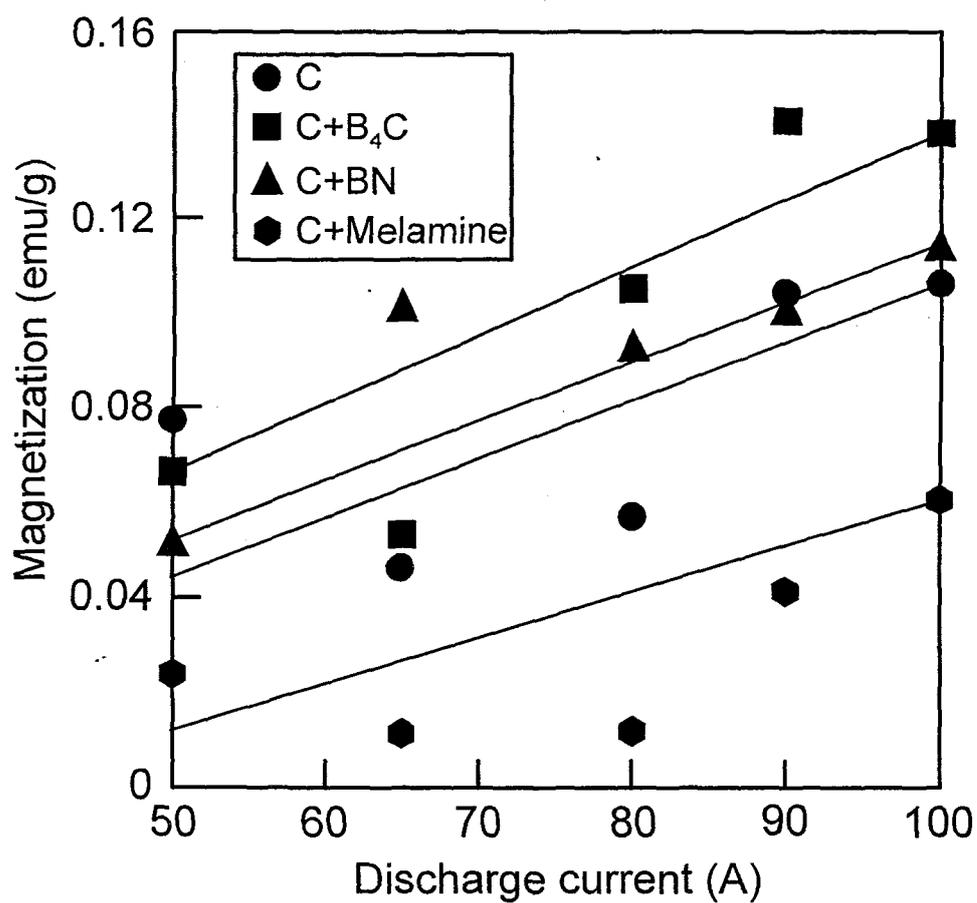


図3.3.5 到達真空度1.33Paの時の黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より得られる炭素系磁性体の磁化の電流依存性

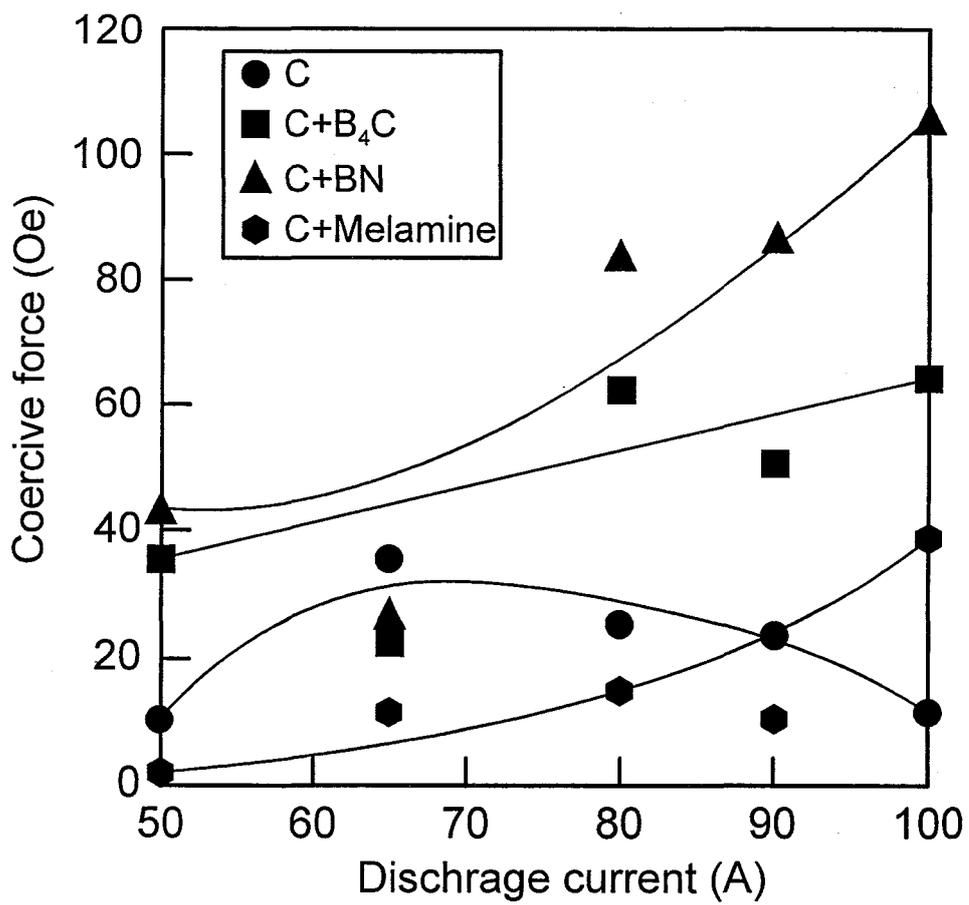


図3.3.6 到達真空度1.33Paの時の黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より得られる炭素系磁性体の保磁力の電流依存性

3.3.7 ヘテロ元素添加効果の結晶性および組成に基づく検討

図 3.3.7 は、黒鉛電極および炭化ホウ素原料から得られる試料の X 線回折図の放電電流依存性を示す。熱分解法で作製した試料と比較して、本試料では乱層炭素構造に加えグラファイトのピークが明確に観察された。原料にかかわらず、本作製法により得られる試料中には明らかなグラファイト相の存在が観察される。このため、熱分解法と比較してラジカル濃度が低下し、磁化の低下を引き起こしていることが予想される。この点に関しては、次項で詳しく検討する。

図 3.3.8 は、放電電流 100A の直流アーク放電によって黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素原料から得られる試料の組成を示す。この結果とあわせて黒鉛電極および炭化ホウ素原料から得られる試料の X 線回折図 (図 3.3.8 の(b)) と、炭化ホウ素 (菱面体晶) のみの回折図 (図 3.3.8 の(a)) を比較することによってアーク放電によって炭化ホウ素が分解し黒鉛構造中に取り込まれていることが確認された。一方、窒化ホウ素に関しては、以前の報告²⁾により分解・含有することが確認されている。

窒化ホウ素 (B:N=1:1) を加えた試料では、窒素よりホウ素の含有量が明らかに多い。これは、分解中に窒素元素が安定な N_2 として構造中から脱離しやすいためである。このことが、ホウ素が窒素より磁性を向上させる効果が大きい理由の一つであると考えられる。

3.3.8 ヘテロ元素添加効果のスピン状態からの検討

図 3.3.9 は放電電流 100A の直流アーク放電によって黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より作製した炭素系磁性体の ESR スペクトルを示す。 π 性スピン由来の吸収強度を熱分解法の同条件で測定した試料と比較すると、1/10 ~ 1/100 であり、X 線回折の結果から予想されたとおり過度の黒鉛化により全体的なスピン濃度が低下し、これが比較的磁化が低い原因になっている。黒鉛化を妨げる因子を反応系に導入することは、今後の課題である。また、ホウ素が含まれる原料より得られた試料では、 π 性スピンの他に 2700~3800G にブロードな吸収が観察された。これは、おそらくホウ素元素が添加されたことにより形成されたラジカル由来の σ 性スピンによる吸収と考えられる。図 3.3.10 は、黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホ

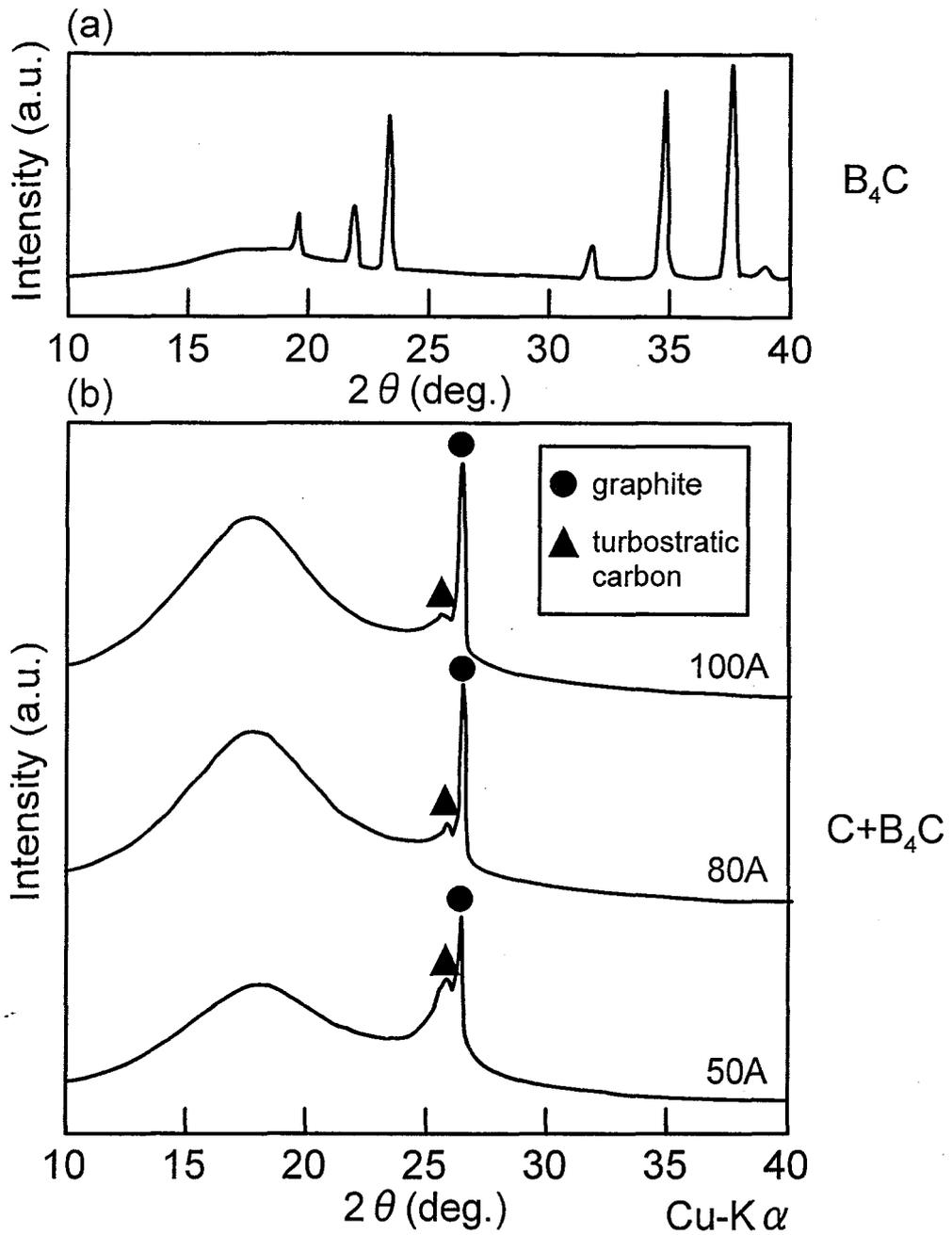


図3.3.7 黒鉛電極および炭化ホウ素混合原料より得られる炭素系磁性体のX線回折図の電流依存性

	C(at.%)	B(at.%)	N(at.%)	O(at.%)
B ₄ C-100A	73.85	21.68	0	4.47
BN-100A	69.93	21.76	5.24	3.06

図3.3.8 黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素混合原料より得られる炭素系磁性体の組成

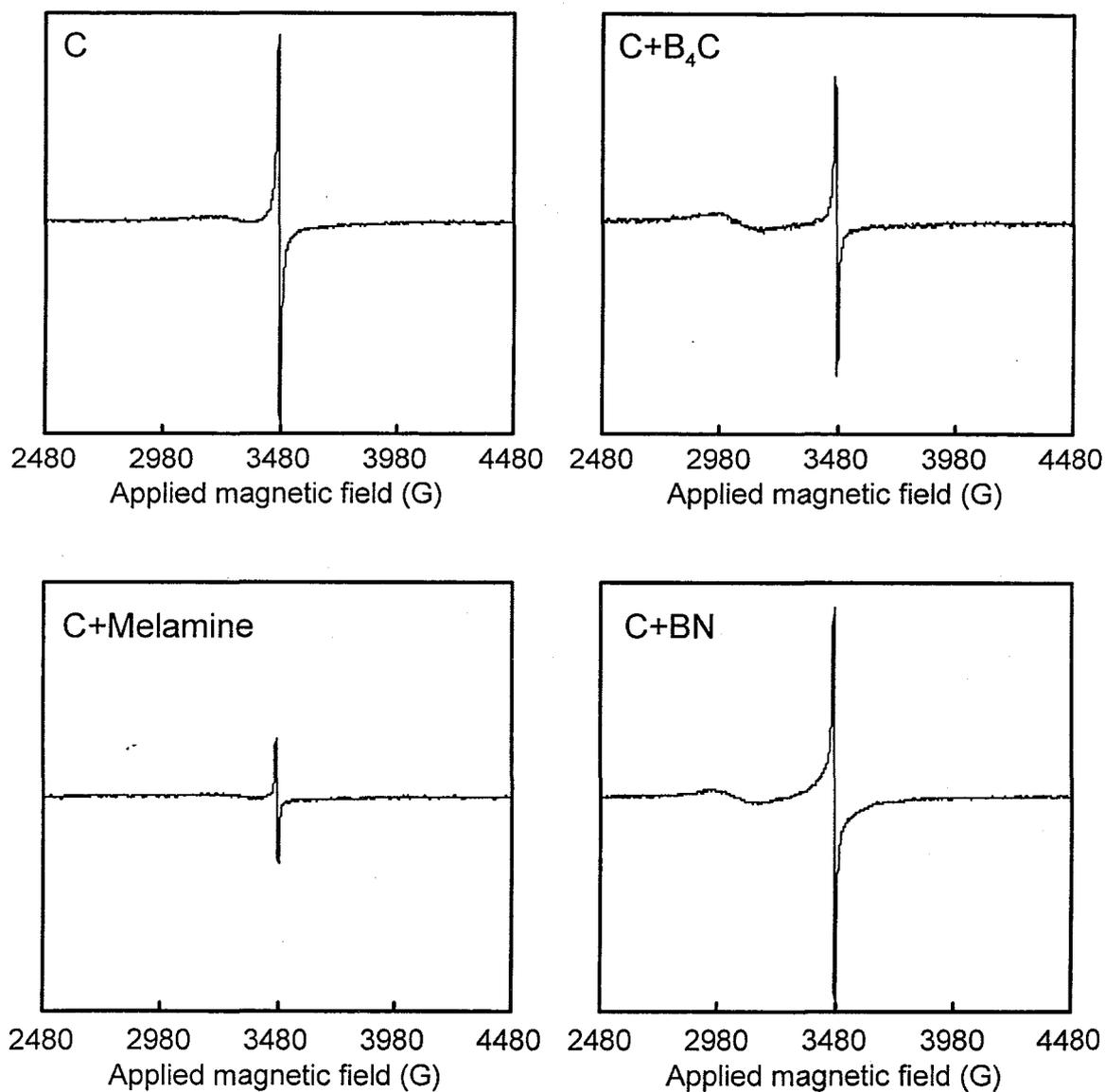


図3.3.9 放電電流100Aの時に黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より得られる炭素系磁性体のESRスペクトル

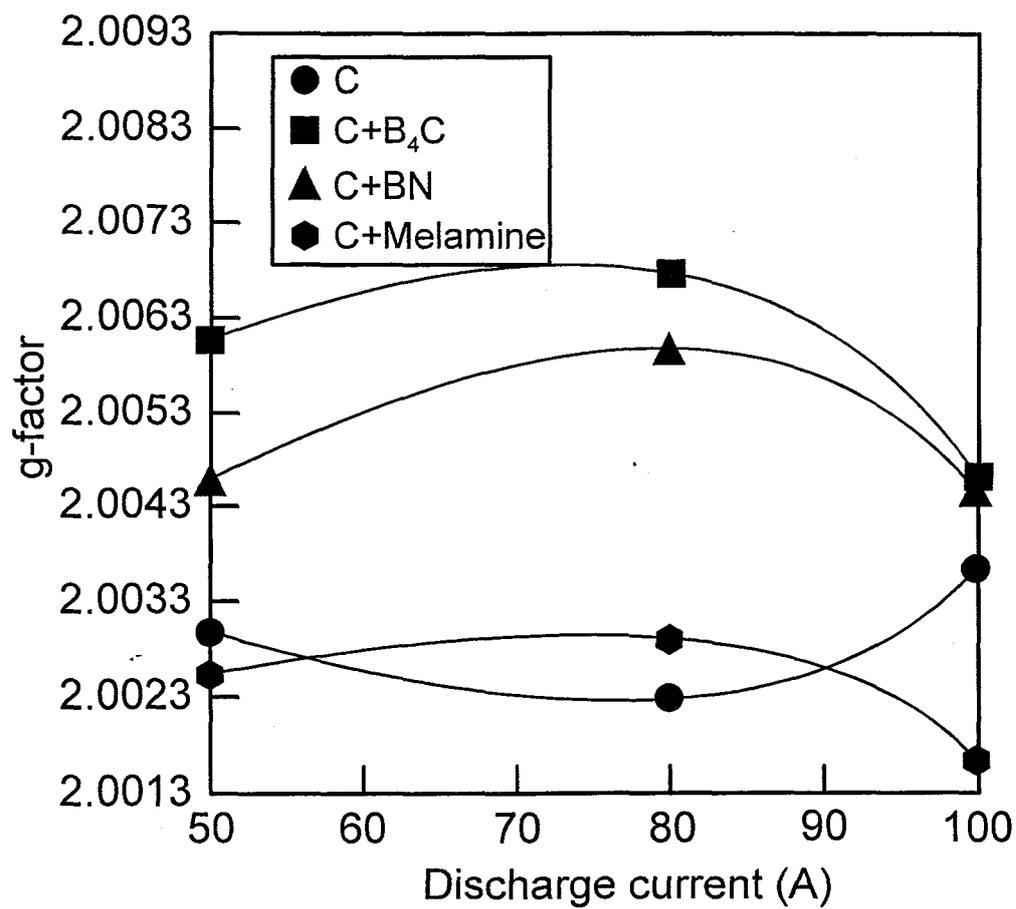


図3.3.10 黒鉛電極および炭化ホウ素、窒化ホウ素、メラミン混合原料より得られる炭素系磁性体のg値の電流依存性

ウ素、メラミン混合原料より作製した炭素系磁性体の g 値の電流依存性を示す。ホウ素添加を行った試料の π 性スピンの g 値は 2.0023 からずれており、窒素より試料内に留まりやすいホウ素添加によってラジカルの形成が促進され、スピン間相互作用を向上させる働きがあることが明らかになった。

3.3.9 収率

図 3.3.11 は黒鉛電極および炭化ホウ素原料から得られる試料の収率を示す。収率は、放電電流にかかわらず 40~50% であり、大幅に向上した。回収法を改善することにより、さらに向上する可能性がある。しかし、生成物中にはグラファイト相およびフラーレン相など非磁性部分も含まれており、実質の収率は低い。より磁性部分が形成しやすい反応条件、すなわちグラファイト化を妨ぐ条件を検討することによって良好な特性および高収率を達成することができる。

3.3.10 まとめ

本節では、炭素系磁性体の生産性向上を目的に、直流アーク放電を用いた炭素電極原料のプラズマ分解によって炭素系磁性体を作製し、磁気特性、スピン状態、結晶性、組成および収率を検討した。以下にその結果を示す。

- (1) 生成物の磁化は、放電時の N_2 ガス圧によって変化し、1kPa が最適圧力であると判断した。
- (2) 生成物のラジカル形成は、反応系内の不純物（特に酸素化合物）によって阻害されると考えられる。このため、真空到達度はできる限り高真空にすることが好ましい。
- (3) 生成物の磁化は、10~100A の範囲で放電電流が大きいほど増大する傾向を示した。
- (4) メラミンなどの有機アミン化合物は、低沸点のため生成物にヘテロ元素を導入するには適さなかった。
- (5) 炭化ホウ素および窒化ホウ素を混合した原料では、黒鉛電極のみを原料とした場合より磁性が向上した。

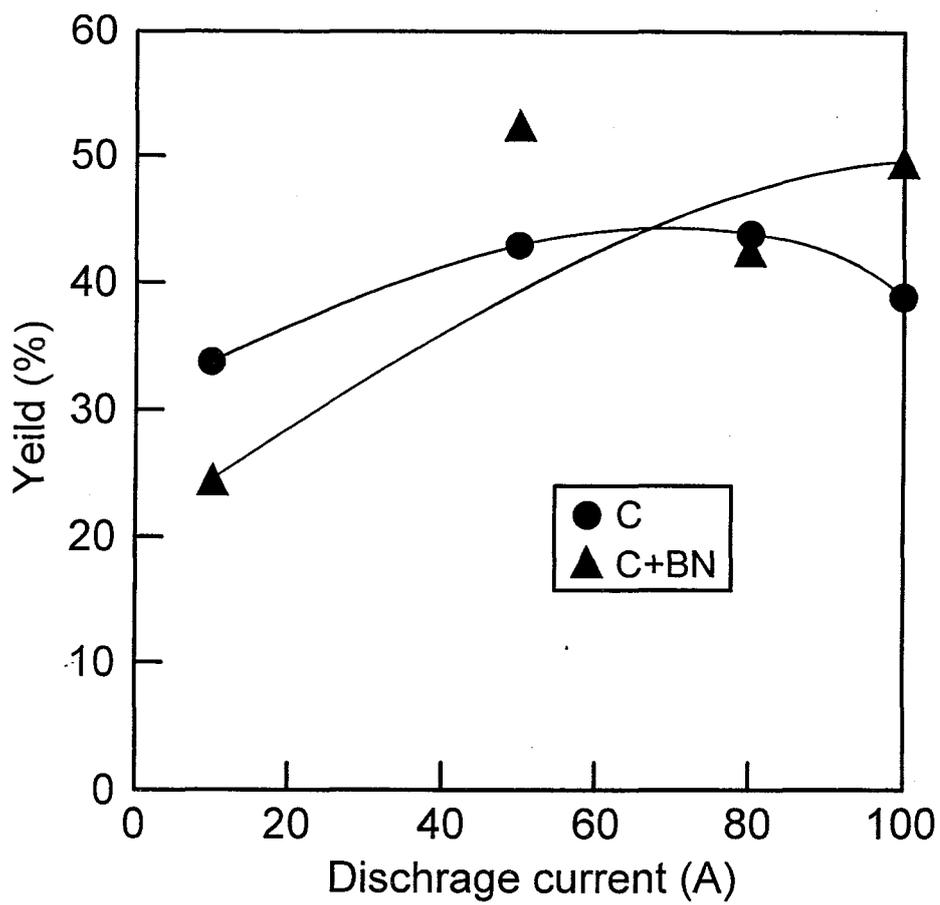


図3.3.11 黒鉛電極および炭化ホウ素混合原料より得られる炭素系磁性体の収率の電流依存性

- (6) 炭化ホウ素および窒化ホウ素の、高融点ホウ素化合物を混合した原料では、生成物にヘテロ元素を添加することができた。
- (7) ホウ素元素は、窒素元素に比べ生成物中にとどまりやすく、今回の実験では約 20%と十分な含有率が得られた。
- (8) 本実験で作製した試料のスピン濃度は、熱分解法に比べて 1/10~1/100 あった。これは、プラズマ分解・再結合の過程で過度のグラファイト化が進んだためであると考えられる。
- (9) ホウ素添加を行った試料では、 π 性スピンの g 値の 2.0023 からのずれが比較的大きかった。ホウ素は窒素より試料内に留まりやすく、磁性を向上させる効果大きい。

・ 参考文献

- (1) 阿久津伸,新妻清純,移川欣男,T.IEE Japan, Vol. 144-A, No.9,623-627
(1994)
- (2) 炭素材料学会編,カーボン用語辞典,アグネ承風車 (2000)

第 4 章 総括

4.1 本研究より得られた結果

本研究では、従来の材料と比較して軽量かつ酸化による特性劣化が無く、希土類などの希少な金属を必要としないというメリットを持つ有機磁性体の中でも、常温で最も高い飽和磁化を示す炭素系磁性体に着目し、熱分解およびアーク放電により炭素系磁性体を合成し、その磁気特性および磁性の起源を検討することによって、良好な特性をもつ有機磁性体を高収率で得られる作製方法を確立することを目的とした。

本研究では、はじめにトリエチルアミンを熱分解することにより磁化および収率の熱分解温度依存性を検討した。次に大量生産を目指しフロー方式による熱分解によって炭素系磁性体を作製し、その磁気特性等を検討した。

以上の結果に基づき、熱分解法では良好な磁性体の作製および磁性発現機構の検討にターゲットを絞り、大量生産化はアーク放電による作製法で検討することにした。

そこで、まず H/C 比および構造の異なる複数の原料を熱分解することにより最終的な磁性発現機構の検討を行った。この結果に基づいてガス状トリエチルアミンのプラズマ分解によりアーク放電によって炭素系磁性体を作製した。さらなる収率の向上のために、直流アーク放電による黒鉛電極のプラズマ分解によって炭素系磁性体の作製および磁気特性の検討を行った。

本研究により得られた結果を以下に示す。

- (1) トリエチルアミン (H/C=2.5) およびジ・N・プロピルアミン(H/C=2.5)原料を熱分解して得られる試料は、熱分解温度 850~950°Cの範囲において 870°Cで最大の磁化を示すが、収率は熱分解温度の低下にともない減少する。1,2・ジアミノプロパン (H/C=3.3) 原料を熱分解して得られる試料は、熱分解温度 970~1050°Cの範囲で熱分解温度の低下にともない磁化が増加し H/C が低い原料に比べて良好な特性が得られるが、収率が著しく低下する。これは、熱分解時に生成する水素ラジカルのエッチング作用によって起こると考えられる。また、保磁力はいずれの試料に関しても熱分解温度にかかわらず約 300Oe である。熱分解温度の低下による収率の低下は、原料ガスの流量によって補うことができる。しかし、流量によって収量を

向上させると磁化が低下する。熱分解反応時間は原料を加熱部に導入してから 30 分前後が適切である。短すぎると生成物がタール化し、長すぎると磁化が低下する。以上の結果より熱分解法では良好な特性および高収率を両立することは根本的に困難であると判断した。

- (2) 炭素系磁性体の磁性は、 π 性スピンおよびラジカル由来の σ 性スピンの相互作用によって発現していると考えられる。熱分解反応系内に酸素元素が存在すると炭素元素および窒素元素と結合しやすく、磁性発現に重要なラジカルの形成が妨げられる。分子内に環状構造をもつ原料は、800~950°Cの範囲での熱分解では環状構造の結合が安定なため分解が起こりにくく、分解・再結合過程でのラジカル生成が起こらず原料としては不適である。熱分解温度が低下すると生成物中のアモルファス構造の割合が増加することで、ラジカル濃度が増加し磁化が増大するが、870°C以下ではスピンを配列させる構造が崩れ、磁化が低下した。加えて、900°C以下では窒素原子濃度が増加し、その結果ラジカル形成が促進され磁化が一段と向上する。
- (3) トリエチルアミンを放電電流 25A の交流アーク放電でプラズマ分解することにより強磁性を示す炭素系磁性体を得られた。さらに減圧中 500~600°Cで熱処理することによって磁化が増大した。このとき、スピン濃度は熱処理温度の上昇にともない減少し、特に磁化が向上した 500~600°C付近で急激に減少する結果を得た。しかし ESR スペクトルの線幅を測定したところ、500~600°Cにおいて最も狭くなったことから、スピン間相互作用が強くなることにより磁化が増大したと考えられる。
- (4) 直流アーク放電を用いた黒鉛電極原料のプラズマ分解において、生成物の磁化は、放電時の N_2 ガス圧によって変化し、1kPa が最適であると判断した。生成物のラジカル形成は、反応系内の不純物（特に酸素化合物）によって阻害されるため、真空到達度はできる限り高真空にすることが好ましい。生成物の磁化は、10~100A の範囲で放電電流が大きいほど増大する傾向を示した。生成物にヘテロ元素を導入して磁性を向上させる場合、黒鉛電極に混合する原料として、メラミンなどの有機アミン化合物は低沸点のため生成物にヘテロ元素を導入するには適さなかった。

一方、炭化ホウ素および窒化ホウ素を混合した原料では、生成物にヘテロ元素を添加することができ、黒鉛電極のみを原料とした場合に比べ磁性が向上した。ホウ素元素のほうが窒素元素より生成物中にとどまりやすく、今回の実験では約 20% と十分な含有率が得られた。ホウ素添加を行った試料では、 π 性スピンの g 値の 2.0023 からのずれが添加なしおよび窒素添加の試料と比較して大きかった。すなわち、ホウ素は窒素より試料内にとどまりやすく、窒素よりも磁性を向上させる効果大きい。プラズマ分解で作製した試料のスピンの濃度は、熱分解法に比べて 1/10 ~ 1/100 であった。これは、プラズマ分解・再結合の過程でグラファイト化が進みやすいためであると考えられる。また、本作製法では、収率が 40 ~ 50% と大きく向上した。

4.2 今後の課題

熱分解法では、物性に関するさらなる検討（キュリー点の測定等）のために良好な特性の試料を作製する目的において、①酸素元素等の除去のために反応系内をより高真空まで排気する、また回収量を少しでも多くするために②反応管の径を大きくし加熱部の体積を増加させるような改善が必要である。

プラズマ分解法では、高収率を生かしつつ磁化の向上を図るために、ホウ素添加を行いつつグラファイト化の進行を妨げスピンの濃度を増大させる工夫が必要である。簡易な改善としては、①到達真空度を向上させる、または②放電電流を増大させるような方法がある。