

修 士 学 位 論 文

題 名

ナノ炭素材料の軌道反磁性

指導教授

真庭 豊

教授

平成

29年

2月

15日

提出

首都大学東京大学院

理工学研究科

物理学

専攻

学修番号 15879315

氏 名 中村 洋仁

学位論文要旨（修士（理学・工学））

論文著者名 中村 洋仁

論文題名：ナノ炭素材料の軌道反磁性

【研究背景・目的】

ナノ炭素はグラフェンや単層カーボンナノチューブ（single-wall carbon nanotube, SWCNT）などの、炭素原子から成るナノメートルサイズの物質の総称である。ナノ炭素材料はその電子状態に由来して高い電気移動度や巨大反磁性など、多くの特異な物性を示す。

グラフェンはハニカム構造を持つ 2 次元物質であり、そのバンド構造はある一点のエネルギーで接する（ディラック点）。グラフェンの絶対零度の磁化率は、フェルミエネルギーがディラック点にあるときは負の無限大、それ以外は 0 となる [1]。また、グラフェンを数層重ねたものを多層グラフェンと呼び、さらに多数のグラフェンが積層したものをグラファイトと呼ぶ。グラファイトは、AB 積層および ABC 積層、ランダム積層と呼ばれる多彩な積層構造が可能である。層間相互作用のためグラファイトの反磁性磁化率は、単層グラフェンと比較すると著しく小さい（ $\sim 10^{-6}$ ）。しかし、グラフェンがランダムに無限に積層した場合では、絶対零度の極限において磁化率が -1、つまり完全反磁性に近づくと理論的に予想されている [2]。一方実験的には、これらグラファイト様ナノ炭素材料の磁性は、格子欠陥や結晶構造に関連する様々な要因で変化する [3]。したがって、ナノ炭素材料の磁性を理解するうえで、その構造の詳細な知ることが極めて重要となる。

そこで本研究では、ナノ炭素材料の磁化率と構造の相関性を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

製造方法やサイズの異なる 13 種類の粉末状試料を用い、以下の 2 つの測定を行った。

磁化 M の測定： 測定には SQUID 磁束計（Quantum Design 社 MPMS（magnetic property measurement system））を用いた。加熱処理など行わず 13 種類の試料をアルミ箔に包み、均一な石英管内（外径 5 mm、内径 4 mm）に He（100 Torr）とともに封入した。測定値からアルミ分を差し引くことにより試料の磁化 M を得た。300 K において、磁化の磁場 H 依存性（ M - H ）、および一定磁場中において、磁化の温度 T 依存性（ M - T ）の測定を行った。粉末グラファイト試料は磁気異方性により、高磁場（10 kOe 以上）中で試料粉末が磁場方向に配向することが確認されたため、本実験では 7 kOe 以下の測定により試料磁化を得た。

粉末 X 線回折 (XRD) 実験： 放射光を用いた粉末 X 線回折実験を行った。（施設：KEK-PF、ビームライン：BL8B、波長：0.1 nm）グラファイト試料は、真空加熱等の処理をせず XRD

用石英キャピラリ（直径 0.5 mm）に真空封入し、常温で測定した。

[結果]

XRD 測定より ABC 積層の含有率 α を見積もった。図 1 に ABC 積層の含有率と 300 K における磁化率の相関を示す。 α は、ABC 積層に由来する 101 ピークと AB 積層に由来する 101 ピークの積分強度比から求められた。磁化率 χ は M - H 測定結果から、 $M = \chi H + M_r$ として求めた (M_r は残留磁化である)。黒の実線は、先行研究において計算された ABC 積層の磁化率 χ_{ABC} と AB 積層の磁化率の実験値 χ_{AB} の単純組成和 $\chi = \chi_{ABC}\alpha + \chi_{AB}(1 - \alpha)$ である。単純組成和により、実験結果の傾向をほぼ説明できることが分かる。しかし、2 種類の GNH 試料のみこの傾向に従わない。そこで図 2 に、ABC 積層の 101 ピーク近傍の回折パターンを GNH と Z-5F 試料で比較する。Z-5F 試料は GNH 試料とほぼ同じ程度の α 値をもつが大きな反磁性を示す (図 1)。図 2 の XRD パターンの試料依存性は極めて小さく、GNH と Z-5F の大きな反磁性磁化率の違いは構造起源であるとは考えにくいことを示唆する。したがって、XRD 測定では確認できない結晶の欠陥や不純物によるキャリアドーピングが影響している可能性が考えられる。

また、101 ピークの回折幅より結晶サイズを見積もり、磁化率との相関を調べた。結晶サイズは 100 Å から 800 Å 程度まで試料によって変化したが、この範囲内で磁性との相関は確認できなかった。

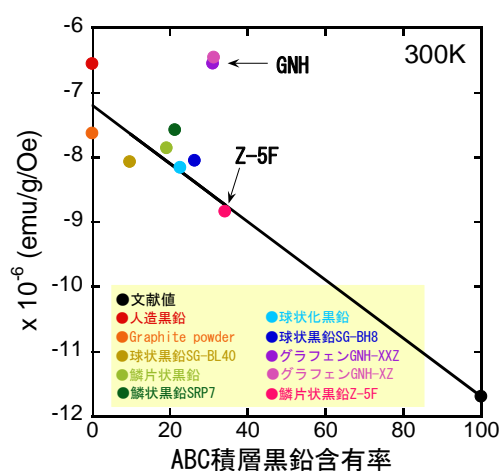


図 1 ABC 積層含有率と 300 K における磁化率の相関。

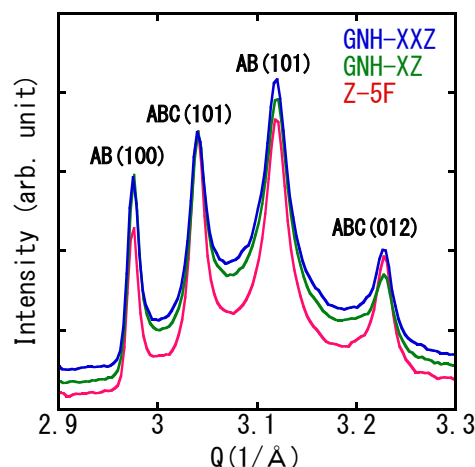


図 2 101 ピーク近傍の XRD 回折パターン。上から、GNH-XXZ、GNH-XZ、Z-5F 試料（見やすいように上下方向にシフトさせている）。図中にそれぞれの指数を表記した。例：AB(100)は AB 積層由来の 100 ピーク。

[結論] 本研究では、反磁性磁化率が ABC 積層含有率 α の増加に伴い増加することを α が 0 から 35% の範囲で確認した。積層構造の結晶サイズは 100 Å ~ 800 Å となったが、この範囲においては磁化率と結晶サイズの相関性は見られなかった。

[1] 越野幹人 日本物理学会誌 Vol. 65, No. 1, 2010, pp.21-25. [2] H. Gasparoux, Carbon 5 (1967) 441. [3] Adriyan Milev, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 16294-16302.

目次

第 1 章 序論

- 1.1 磁性の分類
- 1.2 ナノ炭素材料
 - 1.2.1 多層グラフェンの磁性
 - 1.2.2 グラファイトの磁性
 - 1.2.3 グラファイトの巨大反磁性
 - 1.2.4 単層カーボンナノチューブの磁性
 - 1.2.5 単層カーボンナノチューブ複合系の磁性
 - 1.2.6 磁気異方性
- 1.3 本研究の目的

第 2 章 実験方法

- 2.1 試料準備
 - 2.1.1 グラファイト
 - 2.1.2 SWCNT
- 2.2 磁化測定
 - 2.2.1 グラファイト試料と SG-SWCNT 試料の磁化測定
 - 2.2.2 水封入 SG-SWCNT
 - 2.2.3 石英管の寄与
- 2.3 粉末 X 線回折測定
 - 2.3.1 グラファイト試料と SG-SWCNT 試料の粉末 X 線回折測定
 - 2.3.2 水封入 SG-SWCNT 試料の粉末 X 線回折測定

第 3 章 実験結果と考察

- 3.1 磁化測定結果
 - 3.1.1 Graphite Powder の磁化測定
 - 3.1.2 磁場中の配向について : N1、N2 試料磁化測定
 - 3.1.3 Graphite Powder の磁化測定結果の比較
 - 3.1.4 ナノ炭素材料の磁化測定とその解析法
 - 3.1.5 磁化測定結果
 - 3.1.6 試料磁化率 M_C の温度依存性
- 3.2 XRD 測定結果
 - 3.2.1 Graphite powder の XRD 測定

3.2.2 ナノ炭素材料の XRD 測定

3.3 磁化測定結果 (SWCNT)

3.3.1 乾燥 SG-SWCNT の磁化測定

3.3.2 水とともに封入された SG-SWCNT の磁化測定

3.3.3 温度遷移の速度を変化させた SG-SWCNT の磁化測定

3.3.4 Ar 置換した水封入 SG-SWCNT の磁化測定

3.4 SWCNT の XRD 測定結果

第 4 章 考察

4.1 グラファイトの磁化率と構造

4.1.1 ABC 積層構造の含有率と磁化率

4.1.2 積層構造の結晶サイズと磁化率

4.1.3 積層数と磁化率

4.1.4 Z-5F と GNH 炭素の磁化率

第 5 章 結論

補足

参考文献

謝辞

第1章 序論

1.1 磁性の分類

磁性は磁場に反応して、物質に引力や斥力を及ぼす性質である。磁性体の磁場 H に対する磁化 M の振る舞いは図 1-1、温度 T に対する磁化 M の振る舞いは図 1-2 に分類できる。

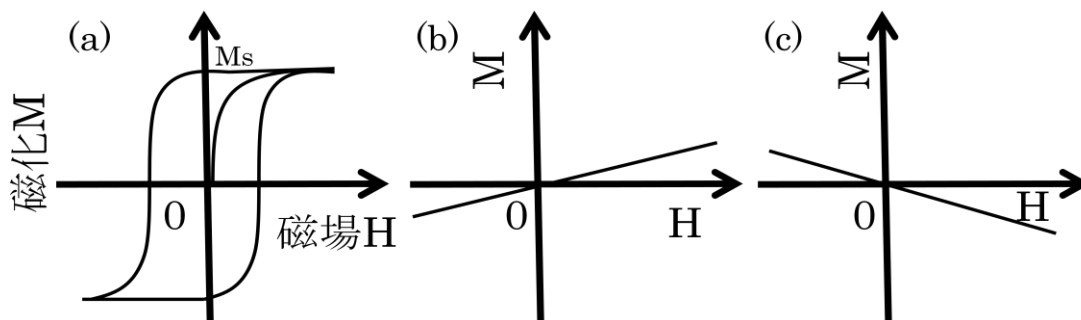


図 1-1 磁性体毎の M - H 特性

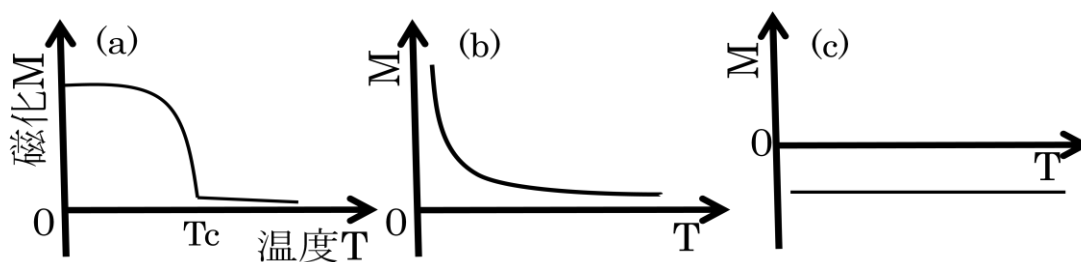


図 1-2 磁性体毎の M - T 特性

強磁性体は、磁場を印加するとスピンの同一方向に揃い、強い正の磁化を生じる（図 1-1(a)）。そして、一度磁場を加えた強磁性体は外部磁場を加えずとも自発磁化 M_s を持つ。そのため強磁性体の M - H 特性は図 1-1(a) のようにヒステリシスのように振る舞う。また、スピンの揺らぎにより、強磁性体の磁化は温度の上昇に伴い急激に減少する。図 1-2(a) より、自発磁化がほぼ 0 になった温度をキュリー温度 T_c と呼ぶ。

常磁性体は電子間の相互作用が弱く自発磁化を持たない。磁場を印加すると、線形に弱い正の磁化を生じ（図 1-1(b)）、最終的に飽和する。また局在スピンのゆらぎにより常磁性体の磁化は温度 T の上昇に伴い急激に減少する（図 1-2(b)）。この温度依存性はキュリーワイスの法則として知られている。一方で、アルミニウムなどの一部の金属はパウリ常磁性体と呼ばれ温度に依存せず一定の正の磁化率を持つ（磁化率の絶対値は低い）。

反磁性体は、他の磁性体とは異なり、スピンではなく軌道回転運動に由来した弱い負の磁化を生じる（図 1-1(c)）。また、温度に依らず図 1-2(c) のように一定の正の磁化率を持つ

(磁化率の絶対値は低い)。しかし、ベンゼン環を有する芳香族化合物などは、非局在 π 電子による軌道運動により大きな反磁性を示す。この他にも磁化を持たない反強磁性体やフェリ磁性体などが存在する。

1.2 ナノ炭素材料

ナノ炭素はグラフェン (graphene) や単層カーボンナノチューブ (single-wall carbon nanotube, SWCNT) 等の炭素原子から成るナノメートルサイズの物質の総称である。以下にナノ炭素材料の磁性に関する特徴をまとめる。

1.2.1 多層グラフェンの磁性

グラフェンは蜂の巣状の格子構造を持つ 2 次元物質であり、1 層からなるものを単層、2 層以上からなるものを多層グラフェンとよぶ。さらに多数のグラフェンが積層したものは通常のグラファイトである。これらの 2 次元ナノ炭素材料は、電子状態に由来して強い軌道反磁性を示す[1]。一般的に、導電性物質の磁性には電子の軌道運動によるランダウ反磁性とスピンの磁気モーメントによるパウリ常磁性が存在する。ランダウ反磁性による寄与は、エネルギーギャップの狭い物質では特に強くなると言われている[2]。グラフェンは、波数空間の K 点および K' 点において、エネルギーギャップが 0 になる特徴的なバンド構造を持つ (図 1-3)。これに伴い、グラフェンは特異な軌道反磁性を示す。

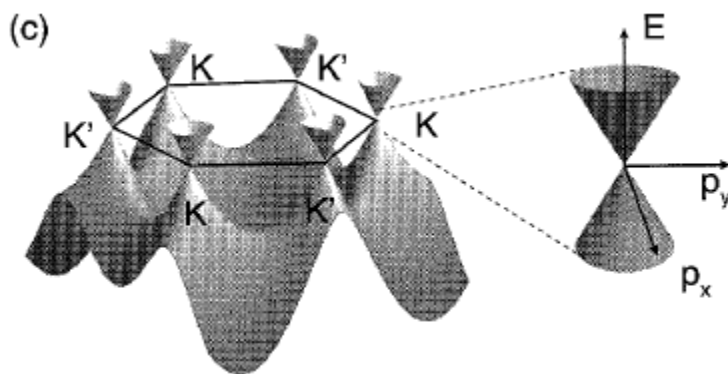


図 1-3 グラフェンのバンド構造。K 点および K' 点において価電子帯と伝導帯が接するゼロギャップ半導体である。

多層グラフェンの電子構造は、層間の相互作用によりグラフェンとは違った振る舞いを示す (図 1-4)。そして、層数の増加に伴いグラファイトのバンド構造に漸近する。AB 積層の N 層からなる多層グラフェンのハミルトニアンは単層あるいは 2 層のグラフェンの和として近似できると言われている[3]。3 層以上の奇数層グラフェンの磁化率は、1 枚の単層グラフェンとひとつ以上の 2 層グラフェンの和となる。ここで 2 層グラフェンと比較し単層

グラフェンが大きな軌道反磁性を示すことから、多層グラフェンの（単位面積当たりの）軌道帯磁率は、図 1-4 に示すように、偶奇で振動しながら増大する。

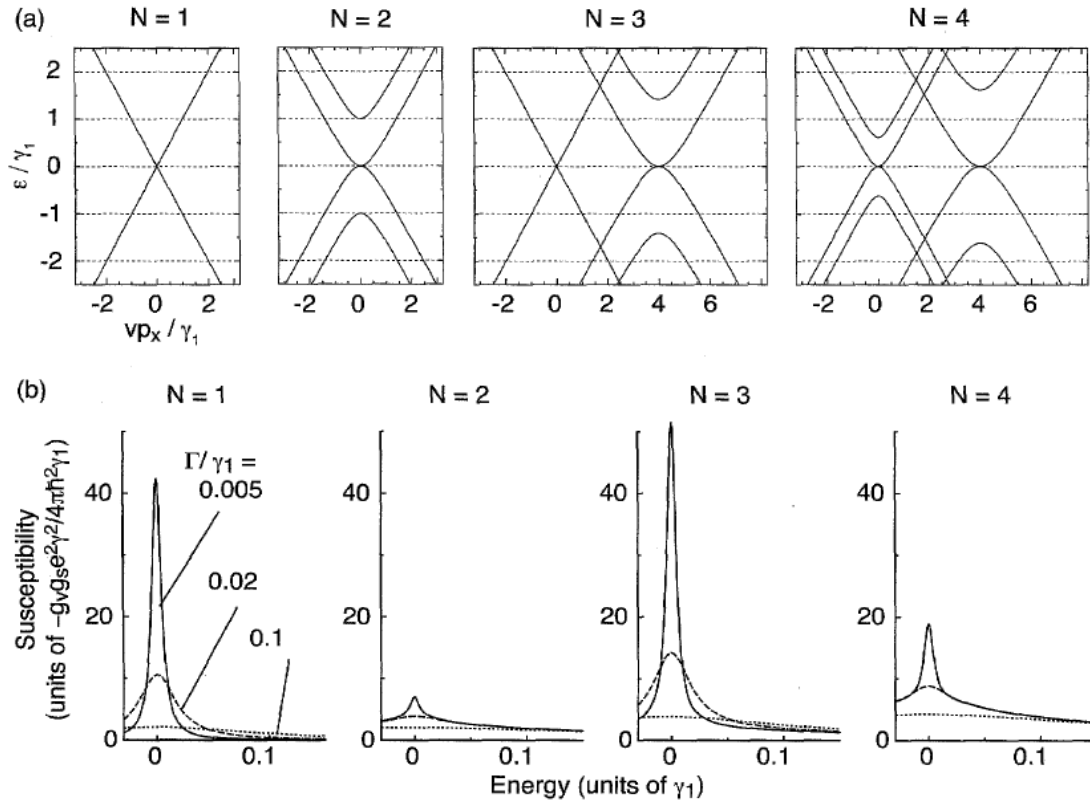


図 1-4 1 層から 4 層の AB 積層の多層グラフェンの(a)バンド構造と(b)軌道反磁性磁化率。 γ_1 は層間相互作用の大きさを表す。(b)の横軸は化学ポテンシャル。

1.2.2 グラファイトの磁性

N が充分大きくなった極限がグラファイトである。その磁性は、層数だけでなく、積層構造、格子欠陥などにも影響される。グラファイトの積層構造は、AB 積層構造、ABC 積層構造、ランダム積層構造で大別される（図 1-5）。一般にグラファイトはエネルギー準位の低い AB 積層をとるため、ABC 積層やランダム積層のグラファイトの物理的性質を見ることは難しい。理論研究では平均した単結晶グラファイトにおける AB 積層の磁化率 χ は $\chi = -7.2 \times 10^{-6}$ emu/g、ABC 積層の磁化率は $\chi = -11.7 \times 10^{-6}$ emu/gと予想されている。実験では、図 1-6 に示すように、22%以下の ABC（菱面体晶系）積層を含むグラファイトの磁化率が報告されている [4]。電子スピン共鳴（Electron Spin Resonance, ESR）による g 因子と磁化率の ABC 積層構造の含有量との相関性[5]についても研究されている（図 1-7）。

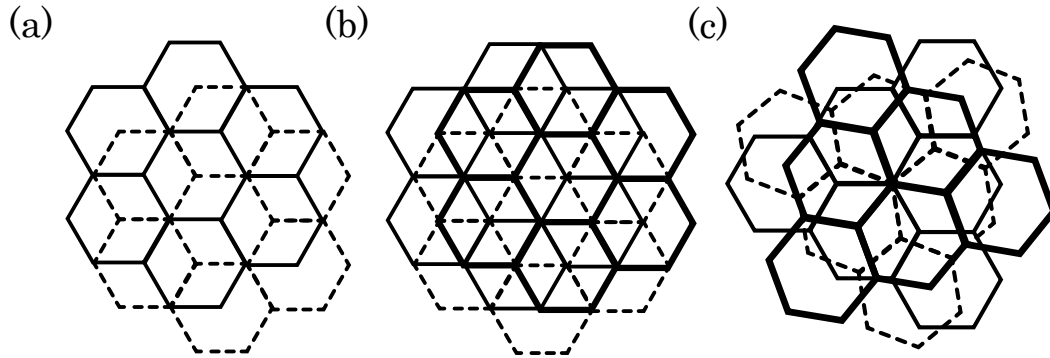


図 1-5 グラファイトにおける積層構造。(a)AB 積層、(b)ABC 積層、(c)ランダム積層。

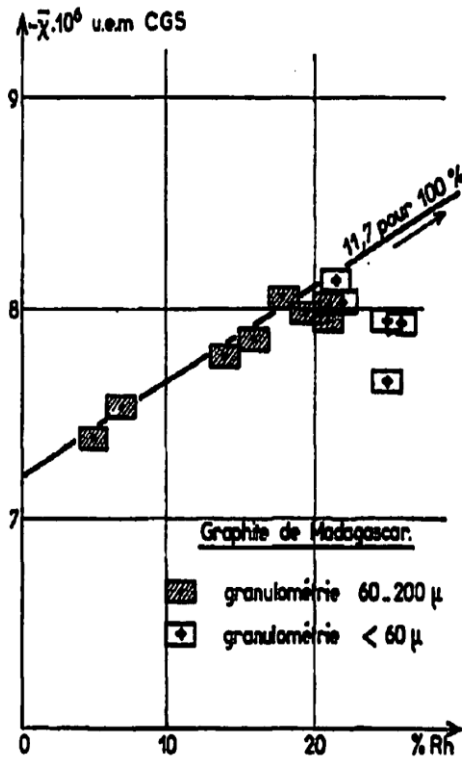


FIG. 5. Graphite de Madagascar: Variation de la susceptibilité magnétique moyenne en fonction du taux de séquences rhomboédriques.

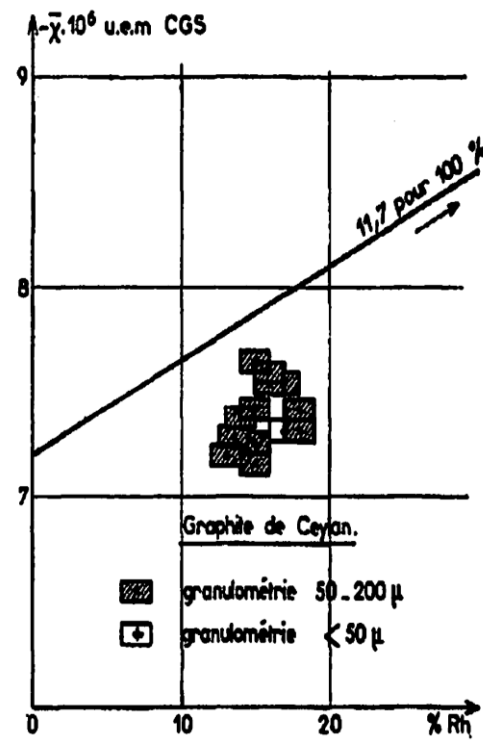


FIG. 6. Graphite de Ceylan: Variation de la susceptibilité magnétique moyenne en fonction du taux de séquences rhomboédriques.

図 1-6 ABC（菱面体晶系）積層を含むグラファイトの磁化率[4]。実線は計算値。ABC 積層の磁化率 $\chi_{ABC} = 11.7 \times 10^{-6}$ および AB 積層の磁化率 $\chi_{AB} = 7.2 \times 10^{-6}$ の組成和 $\chi = \chi_{ABC}\alpha + \chi_{AB}(1 - \alpha)$ 。

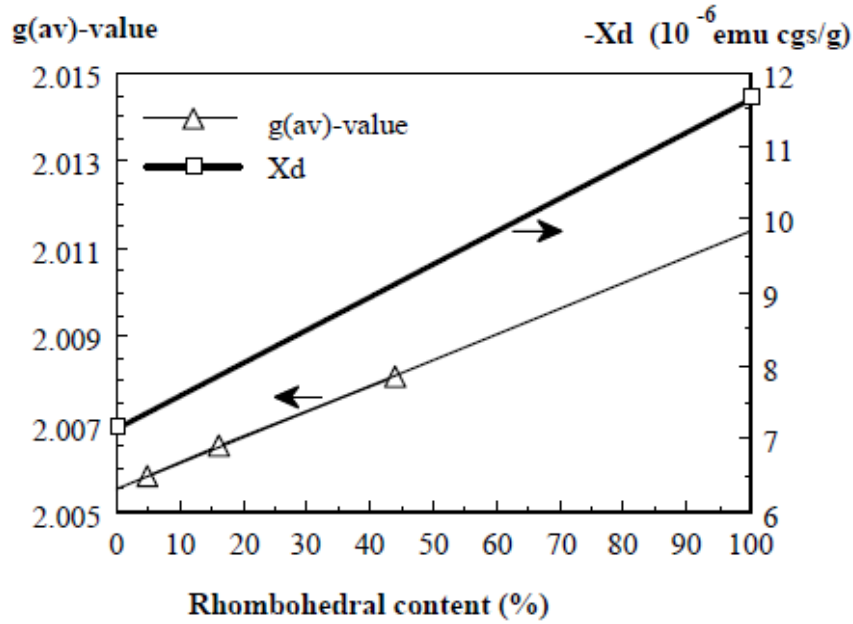


Fig. 8. Average diamagnetic susceptibility χ_{dia} (Gasparoux [18]) and $g_{(av)}$ -value (data at room-temperature) shown together as a function of Rh%, illustrating a parallel in the behaviour of both physical parameters.

図 1-7 ABC 積層を含むグラファイトの磁化率と g 因子。磁化率は理論値。

一方で、結晶格子の欠陥による磁化率への影響についても研究されている[6]。グラファイトを長時間すり潰すことで結晶サイズが縮小する。このとき、不対電子が増加してキュリー常磁性が大きくなる。一方、欠陥がアクセプタとして作用することでフェルミ準位がシフトし、反磁性磁化率が減少する（図 1-8）。このようにグラファイトの磁気特性は、層数、積層構造、結晶の不完全性などにより敏感に変化する。

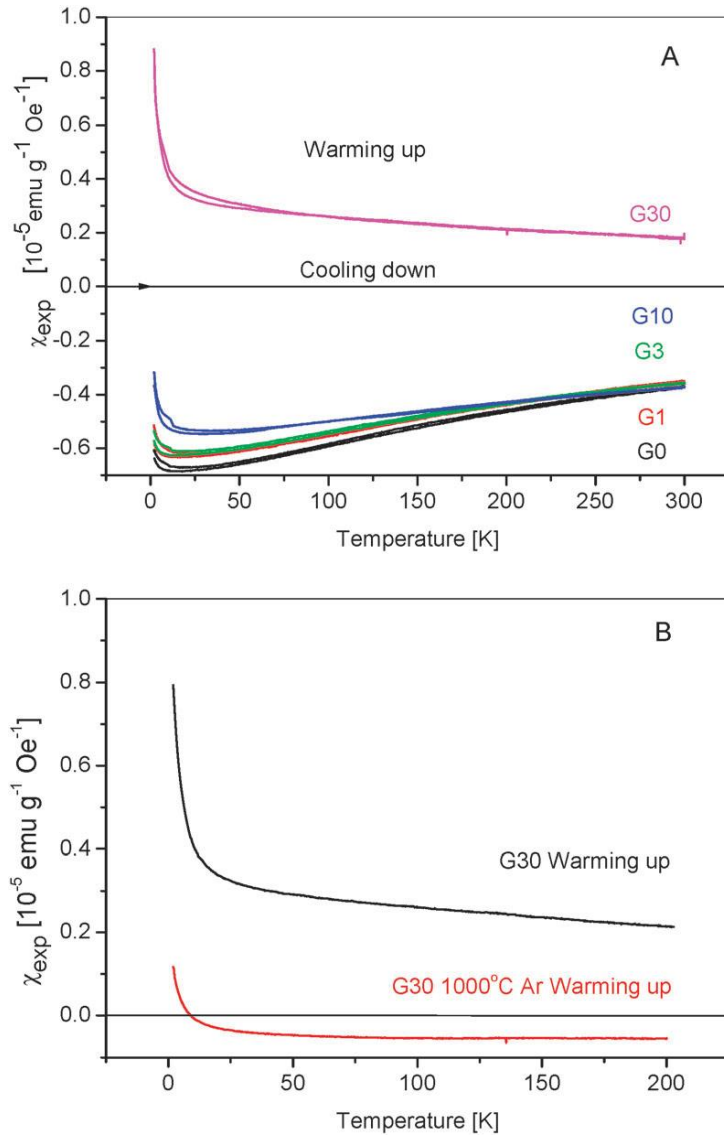


Fig. 3 Magnetic measurements performed after zero-field cooling of the samples to 2 K. (A) Temperature dependence of the magnetic susceptibility, χ_{exp} of unground graphite, G0 and milled graphite G1–G30 during warming up and cooling down (2–300–2 K) taken at field $H = 2000 \text{ Oe}$. (B) Comparison between magnetic susceptibility measured during warming up from 2 to 200 K of G30 before and after heating in Ar to 1000 °C for 1 h.

図 1-8 帯磁率の温度依存性： $\chi - T$ 特性。A) 0~30 h 粉碎したグラファイト。B) 30 h 粉碎したグラファイト加熱処理比較[6]。

1.2.3 グラファイトの巨大反磁性

AB 積層グラファイトの帯磁率は、 $\chi = -7.2 \times 10^{-6}$ emu/g であり、また ABC 積層の磁化率は $\chi = -11.7 \times 10^{-6}$ emu/g と予想されている。これらの値は他の反磁性物質のそれと比較して非常に大きい。たとえば、水は $\chi = -0.720 \times 10^{-6}$ emu/g、ベンゼン $\chi = -0.712 \times 10^{-6}$ emu/g であり、一ケタ以上も大きい。このような大きな反磁性のため、たとえば図 1-9 に示すように通常手に入る永久磁石により磁気浮上が可能である。グラファイトの構造や電子状態の制御によりさらに大きな反磁性が実現できれば、応用上きわめて有用であると考えられる。また、ランダム積層のグラフェンにおいて巨大反磁性の可能性が報告されている[7]。これは電子の層間相互作用がほとんど無視でき、単層グラフェンのバンド状態に近似できるためである。

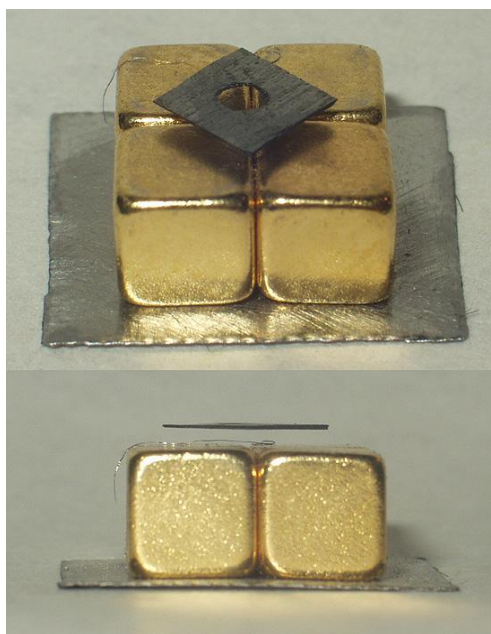


図 1-9 熱分解カーボンの浮上 (Wikipedia より引用)。

1.2.4 単層カーボンナノチューブの磁性

単層カーボンナノチューブ (single-wall carbon nanotube, SWCNT) はグラフェンシートをチューブ状に丸めた 1 次元物質である。SWCNT はグラファイトと同様に sp^2 混成軌道からなり、非局在 π 電子に由来した強い軌道反磁性を持つ。

SWCNT の軌道反磁性は、SWCNT の直径やキャリアー密度 (ドーピング) が影響を与える。磁化率は磁気異方性が存在する。図 1-10 に示すように磁場と SWCNT 軸が平行の時 ($\theta = 0^\circ$) と垂直の時 ($\theta = 90^\circ$) 磁性の振る舞いは大きく変化する。また SWCNT の磁化率はフェルミエネルギー ε_F によっても変化する。図 1-11 より、実線は金属型 SWCNT、点線は半導体型 SWCNT を示す。SWCNT のチューブ軸方向の磁化率はある特定のフェルミエネルギーで発散する。したがってチューブ軸方向の磁化率は、僅かなキャリアードープ

により敏感に変化する。

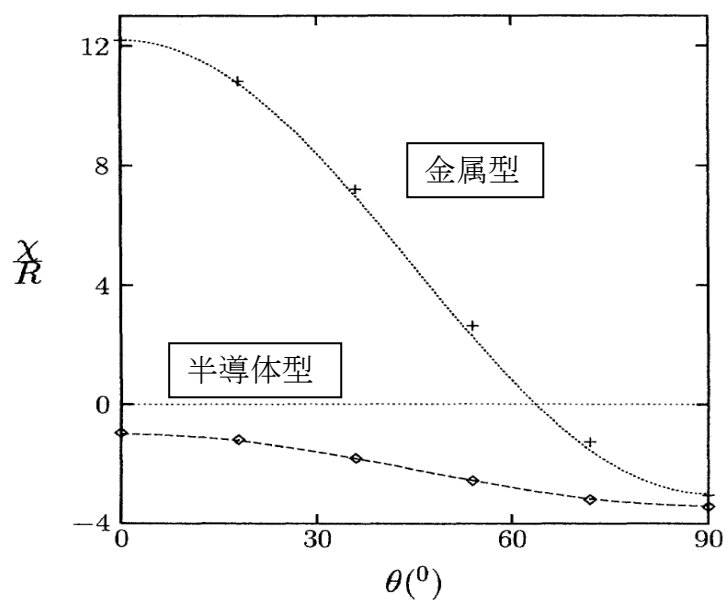


図 1-10 金属型 SWCNT と半導体型 SWCNT の磁化率と外部磁場の方向依存性。磁場と SWCNT 軸が平行の時 ($\theta = 0^\circ$) と垂直の時 ($\theta = 90^\circ$)。

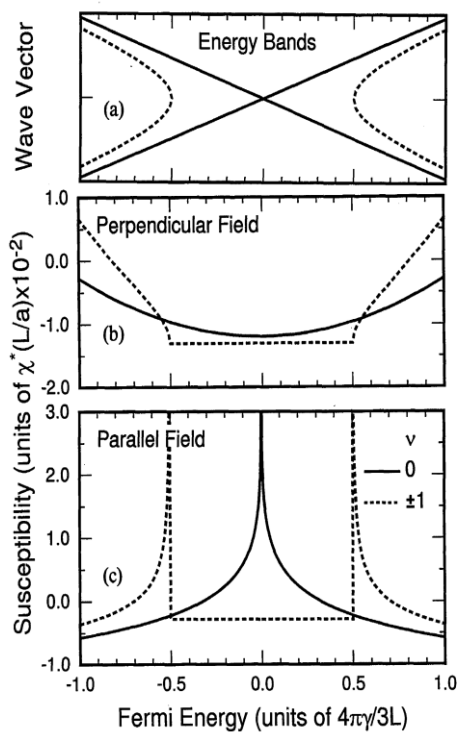


図 1-11 磁化率のフェルミエネルギー依存性。

実験的研究としては、金属型と半導体型が混合した試料の磁化率が報告されている[8]。異なる平均直径を持つ高純度のランダム配向の SWCNT 試料が用意され、磁化率が測定された。その結果、図 1-12 に示すように直径の増大に伴い反磁性磁化率も増加することが確認されている。

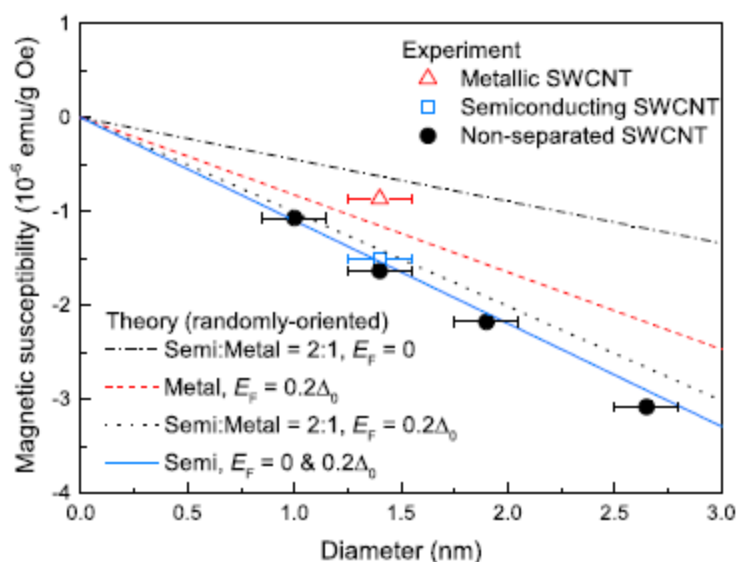


FIG. 3. (Color online) Diameter dependence of the magnetic susceptibility. Note that the magnetic susceptibility at 100 K was plotted for the 2.65-nm-diameter SWCNT sample, for which the magnetic susceptibility leveled off at low temperatures. Solid, dashed, and dotted lines represent theoretical calculations of randomly oriented semiconducting SWCNTs, metallic SWCNTs, and their mixtures with a ratio of semiconducting to metallic tubes of 2:1 and $|E_F| = 0.2\Delta_0$ [6]. The dot-dash line represents mixtures with $E_F = 0$ [6]. The observed diamagnetic susceptibility of purified SWCNTs increased linearly with increasing nanotube diameter, and was consistent with theoretical calculations for mixed SWCNTs with $|E_F| = 0.2\Delta_0$.

図 1-12 SWCNT の磁化率における直径依存性。

1.2.5 単層カーボンナノチューブ複合系の磁性

ナノメートルサイズの直径を持つ SWCNT の円筒空洞内やバルクの SWCNT 試料には様々な分子が吸着される。このように SWCNT の複合化による磁性の変化も興味深い。一つの例として酸素分子の場合を紹介する。図 1-13 に示したように、SWCNT の円筒空洞内には、その直径に依存して多彩な酸素分子の 1 次元配列が可能である。酸素分子は、スピン 1 の磁性分子であるので、このように配列した酸素による磁性の発現が期待できる。Hagiwara らは図 1-14 に示すように細い SWCNT 内に吸着された酸素分子がハルデン磁性

体となることを実験的に明らかにした[9]。

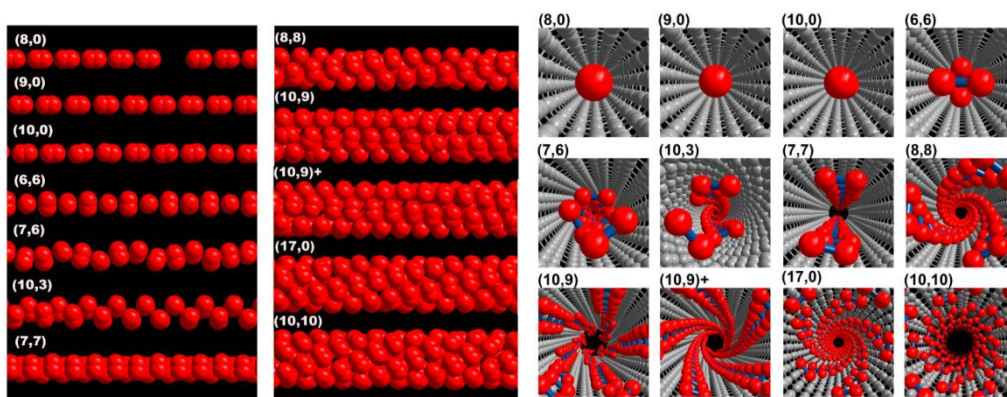


図 1-13 指数(n,m) SWCNT 内に吸着された酸素分子の低温構造[9]。分子動力学計算による予想。

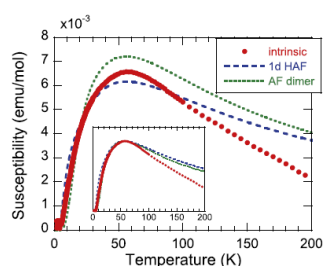


Fig. 4. (Color online) Comparison between experimental (red filled circles) and calculated (blue broken and green dotted lines) magnetic susceptibilities. The blue broken and green dotted lines are the susceptibilities calculated for the spin-1 1D Heisenberg antiferromagnet (1D HAF) and the spin-1 Heisenberg antiferromagnetic dimer (AF dimer), respectively. Inset: Comparison between the experimental and calculated susceptibilities normalized at their maximum values.

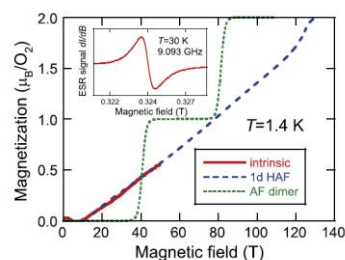


Fig. 5. (Color online) Comparison between measured (red solid line) and calculated (blue broken and green dotted lines) “intrinsic” magnetization curves at 1.4 K. The blue broken and green dotted lines are the magnetization curves calculated for the spin-1 1D Heisenberg antiferromagnet (1D HAF) and the spin-1 Heisenberg antiferromagnetic dimer (AF dimer), respectively, using the same exchange constants as in Fig. 4. Inset: ESR spectrum at 30 K and 9.093 GHz.

図 1-14 酸素を吸着した SWCNT 試料の磁化測定[10]。左) 低磁場による磁化率の温度依存性。低温でゼロに向かって減少しギャップの存在がわかる。右) 高磁場磁化測定。ハルデン状態で期待される振る舞い(破線)に従う。

1.2.6 磁気異方性

ナノ炭素材料は磁気異方性が存在する。磁気異方性とは磁場を印加する向きにより磁気の振る舞い(配向)が変化する(配向)ことである。図 1-15 に示すようにグラフアイトでは、磁場を面に対して垂直に印加した場合 300 K で $\chi \approx -22 \times 10^{-6}$ (emu/(Oe · g)) に対して、平行に印加した時は $\chi \approx -0.39 \times 10^{-6}$ (emu/(Oe · g)) となる。

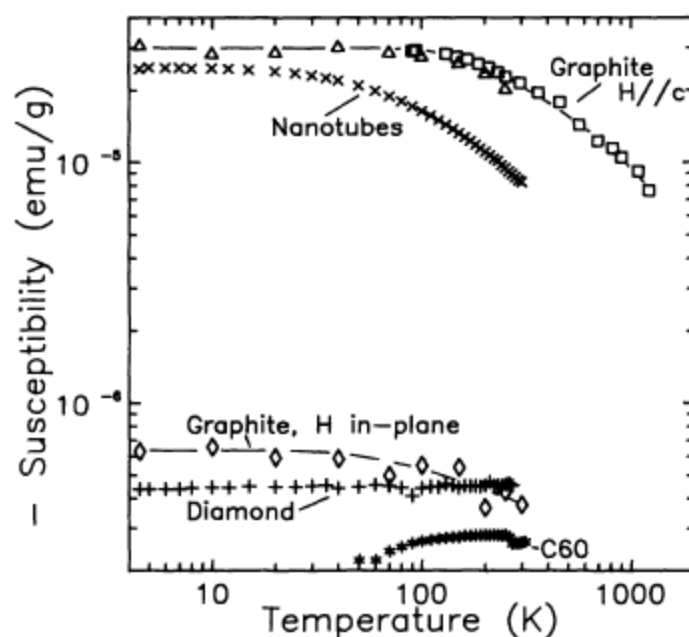


FIG. 1. Summary of the temperature dependence of the susceptibility of various carbon materials identified in the figure. The open triangles are the present data on HOPG, taken at 200 Oe, and compared to the data of Ganguli and Krishnan (Ref. 2) (\square). The data reported for nanotubes, graphite (H in-plane), and diamond were taken at 4 kOe, those on diamond at 8 kOe. Note that the ordinate is $-\chi$.

図 1-15 ナノ炭素材料の磁化率の温度依存性[11]。

1.3 本研究の目的

以上のようにナノ炭素材料は、多彩な構造をとり、その磁性は構造、結晶の完全性、キャリアドーピング（フェルミ準位依存）などで敏感に変化する。したがって、炭素材料の磁性を知るために構造を把握することは極めて重要である。そこで本研究では、多数のグラファイト材料の構造と磁性の相関性を明らかにすることを目的とする。また水がキャリアドーピングを誘起することが報告されており、水の吸着による磁性の変化を明らかにすることを目的とする。本研究により、特に、ナノ炭素材料による巨大反磁性材料設計の指針が得られることを目指す。

第 2 章 実験方法

2.1 試料準備

2.1.1 グラファイト

グラファイト試料はレアメタリック社、伊藤黒鉛工業およびグラフェンプラットフォーム社から購入した（その他は不明）。購入したグラファイト試料の一部を精製等せずそのまま X 線回折測定、磁化測定に用いた。磁化測定には、試料をアルミホイール（住軽マイホイール幅 45 cm 長さ 30 m）に包んで行う。表 2.1 に磁化測定で用いた試料とアルミホイールの質量を示す。

表 2.1 磁化測定に用いたグラファイト試料

試料名	試料の質量 (mg)	アルミホイールの質量(mg)
Graphite powder ¹⁾	13.277	41.787
球状化黒鉛	5.621	44.388
鱗片状黒鉛	7.298	41.772
人造黒鉛	7.112	43.689
ハードカーボン	8.683	41.375
Vulcan	2.888	42.982
ケッチェンブラック	1.319	43.920
球状黒鉛 SG-BH8 ²⁾	13.998	43.543
球状黒鉛 SG-BL40 ²⁾	18.523	43.310
鱗片状黒鉛 Z-5F ²⁾	6.573	41.940
グラフェン GNH-XZ ³⁾	3.605	42.013
グラフェン GNH-XXZ ³⁾	5.626	40.665
鱗状黒鉛 SRP7 ²⁾	8.246	42.593

1)レアメタリック社、2)伊藤黒鉛工業、3)グラフェンプラットフォーム社

2.1.2 SWCNT

産総研畑グループより提供された Super Growth(SG)法の SWCNT を用いた。以下は試料の精製過程の手順を示す。

1. SG-SWCNT を Ethanol(純度 99.5 %)と混ぜ Sonication を 37 kHz、1 時間でかけ分散させる。
2. 分散させた試料を減圧ろ過でペーパー状にする。(図 2-1) ろ紙は JGWP 0.2 μm のものを使用した。

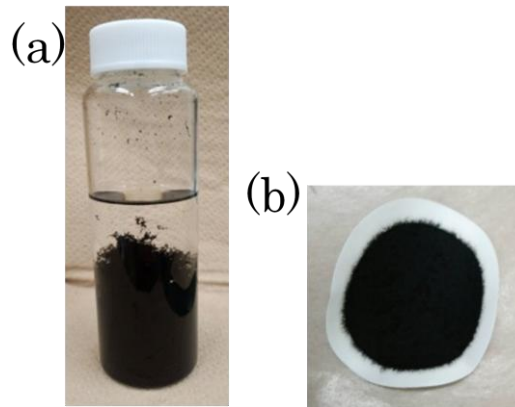


図 2-1 (a)Ethanol 分散試料(b)減圧ろ過後ペーパー状試料

3. ペーパー状にした試料を真空アニール 500 °C で 10 分加熱する。
4. 以上の工程で得た試料を X 線回折測定、磁化測定に用いる。

2.2 磁化測定

磁化測定には図 2.2(c)に示すような、SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) 磁束計 (Quantum Design 社 Magnetic Property Measurement System, MPMS) を用いた。SQUID 磁束計は、SQUID 素子と呼ばれるジョセフソン結合を 2 つ含んだ超電導リングを持つ。量子磁束 $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ を単位とした電圧を検出することで、磁束変化を測定する。MPMS は図 2-3 のようにサンプルをピックアップコイル内で振動させることでレンツの法則より電流が生じる。ピックアップコイルと接続された SQUID 素子がジョセフソン効果によりリングに電流を流し、測定系がこの電流を検出することで磁化を見積もる。本実験では、より高感度の測定が行える振動式高感度磁化 (RSO) 測定を用いた。MPMS は磁化測定感度として $M = 10^{-8} \text{ emu}$ を有しており、印加磁場 H は最大 $\pm 70 \text{ kOe}$ 、温度 T が 2 K から 400 K の間で測定が可能である。



図 2-2 (a)アダプターストロー。(b)カーボンロッド。(c)SQUID 磁束計。(a)と(b)の画像は Quantum Design 社 MPMS パーツお見積もり依頼フォームより引用。

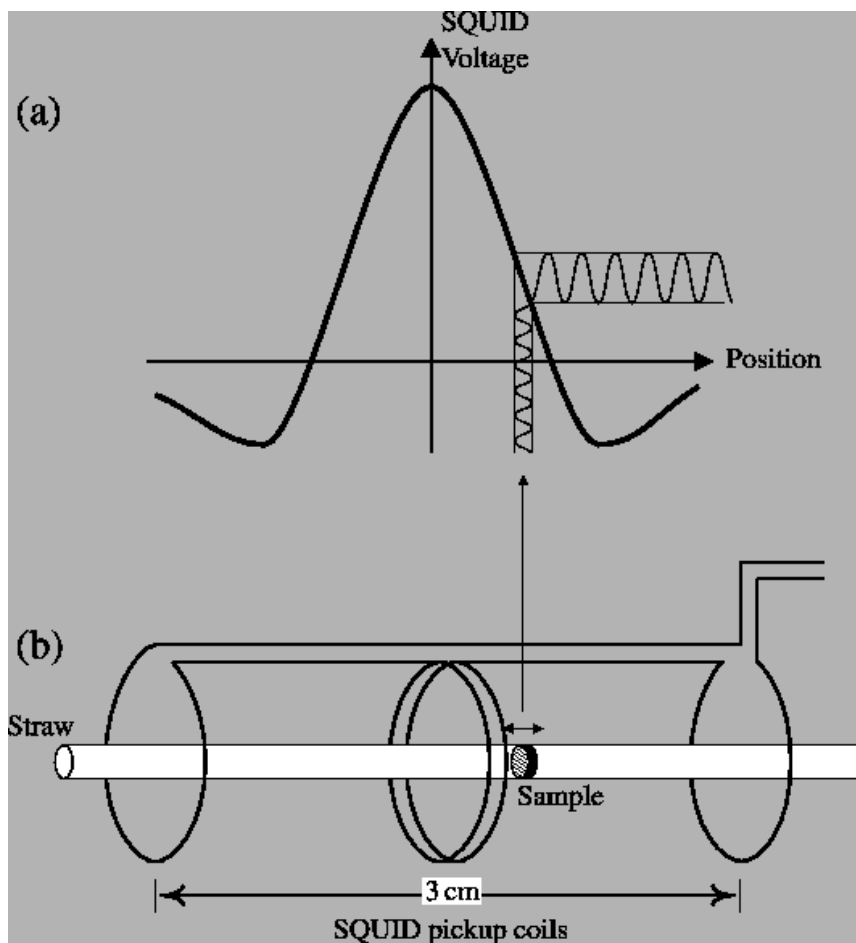


図 2-3 SQUID 磁束計の磁化検出部。

2.2.1 グラファイト試料と SG-SWCNT 試料の磁化測定

以下では MPMS 測定の手順を示す。MPMS はソフトウェア MPMS MultiVu Application により制御する。

1. 準備した試料を質量 43 mg 前後のアルミホイルで包む。
2. アルミホイルに包んだ試料は外径 5 mm 内径 4 mm 高純度石英管中央部につめて、管内を He (100 Torr) で満たしガスバーナー（都市ガス）で封じ切る。石英管は試料を詰める前に中央部をガスバーナーでわずかに凹ませておく（図 2-4）。凹みの寄与は後述する。
3. 石英管の上部に紙テープを巻きストローを接続する。
4. 磁束計付属のカーボンロッド（図 2-2 (b)）にアダプタストロー（図 2-2 (a)）を取り付け、石英管と接続する。
5. MPMS MultiVu Application の Actual field 0 Oe 300 K で state:stable になっているか確認する。
6. 石英管を MPMS に入れて（磁場 0 Oe、温度 300 K）、ツールバーから Instrument 選択、

Chamber→Purge Sample Space ランプが緑色に点灯するまで待つ。

7. Target Magnetic Field を選択し 1 kOe あるいは 0.1 kOe で Set して state:stable になるまで待つ。

8. ツールバーから Center→RSO→Initalize transport を選択しセンタリングを行う。

9. 走らせたシーケンスを Sequence File から選び RUN (測定条件は RSO 測定、No Overshoot (目標値を超えないように磁場を増減させる)、Amplitude (振動の幅) 3 cm とした)。

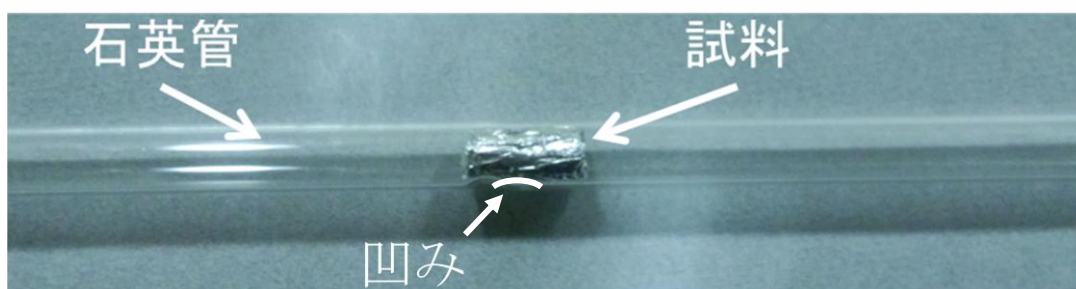


図 2-4 試料を入れた石英管。凹みは試料中央部にくるよう押し込み測定。

2.2.2 水封入 SG-SWCNT

以下では、水封入をした SG-SWCNT の磁化測定までの手順を示す。

1. 準備した試料を 43 mg 前後のアルミホイールで包む。
2. アルミホイールに包んだ試料は内径 4 mm の高純度石英管につめる。石英管は試料を詰める前にガスバーナーでわずかに凹ませておく。
3. 図 2-5 のようにロータリーポンプ、窒素トラップと高真空グリースレスバルブを接続する。
4. 図 2-5 のバルブ 1、2 を開け石英管内を真空引きする。(純水のピンチコックは閉じる)
5. バルブ 1 を閉じて試料付近を氷水で冷やし、飽和水蒸気を石英管に入れ(水封入前にあらかじめ純水を脱気する)ピンチコックで仮止めする。
6. 水封入試料は次の 2 種類を用意した。
 - ①仮止めした石英管を即座にガスバーナーで封じ切る。
 - ②仮止めした石英管をガス置換用の配管に接続し、Ar (550 Torr) で満たした後ガスバーナーで封じ切る。石英管は試料を詰める前にガスバーナーで凹ませておく。
7. 石英管に紙テープを巻きストローを接続する。
8. 測定は前節 5 から 9 までと同様にして行う。

表 2.2 石英管封入条件の異なる SG-SWCNT 試料

試料名	試料の質量 (mg)	アルミホイル質量(mg)	封入条件
150115_SG_N1	9.248	43.902	真空引き後 He 置換封入
160914_SG_N2	5.929	42.907	真空引き後水封入
161024_SG_N3	10.902	42.770	水導入後 Ar 置換封入

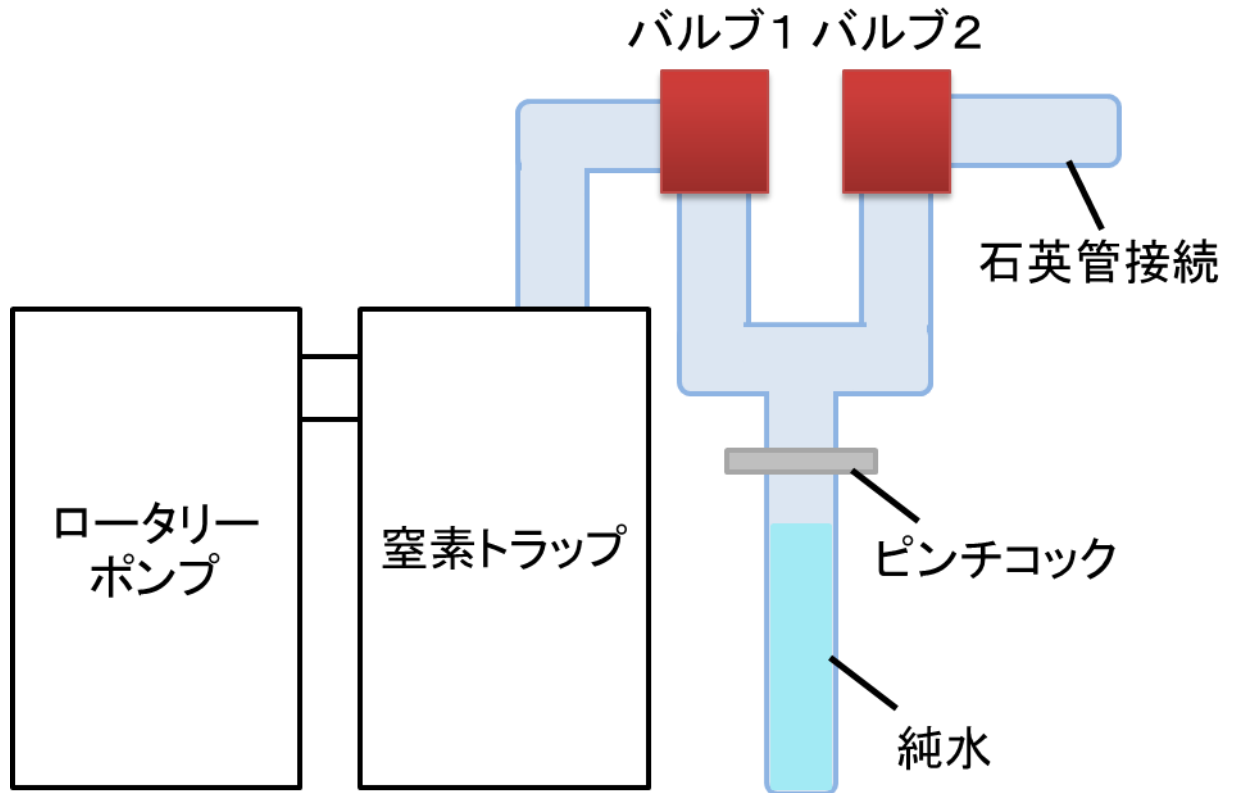


図 2-5 水封入試料作成時の模式図。

2.2.3 石英管の寄与

本実験では中央部を凹ませた石英管に試料を挿入する。図 2-6 (a)は空の石英管の中央部を凹ませた 300 K、1 kOe の RSO スキャンの結果である。(b)はアルミホイル 44.175 mg に巻いた SG-SWCNT9.186 mg の 300 K における RSO スキャンの結果である。結果より検出された電圧 Long Detrended Voltage は図 2-6(a)において約 0.03 V、(b)において 1.4 V の区間で振動している。石英管の凹みによる磁性の寄与は、ナノ炭素材料測定値の 2%程度であると考えられる。そのため石英管の凹みによる寄与は無視できるものとした。

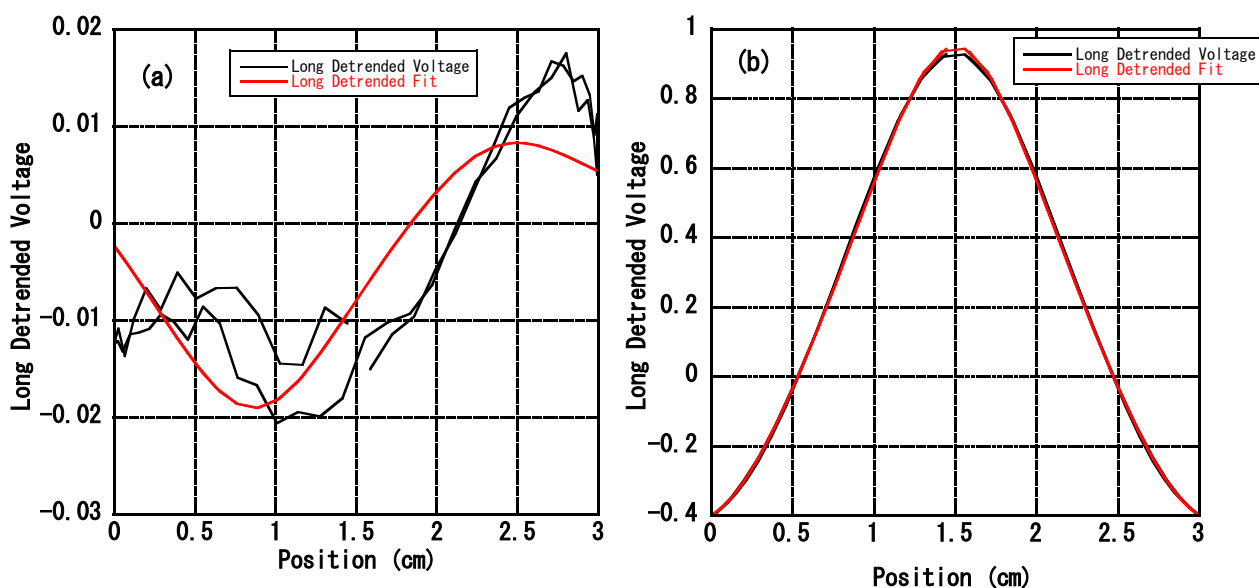


図 2-6 300 K、1 kOe における(a)中央部を凹ませた空の石英管(b)SG-SWCNT

2.3 粉末 X 線回折測定

2.3.1 グラファイト試料と SG-SWCNT 試料の粉末 X 線回折測定

粉末 X 線回折測定 (XRD) は高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光施設(KEK PF)の BL-8B にて行った。高輝度なため、微量な試料でも測定が可能である。加えて、100 K から 340 K まで温度を変化させながらの測定もできる。この装置では、デバイ・シェラー光学系を用いて X 線回折を行う (図 2-7)。試料から散乱された X 線は試料を覆うように配置されたイメージングプレート (IP) に記録される。以下では XRD 測定の手順を示す。

1. 準備した試料を内径 0.5 mm の石英キャピラリにつめ、真空封入 (約 1 Torr) する。
2. PF-BL8B で XRD 測定を行う。実験では波長約 1 Å ($E = 12.4 \text{ keV} \because E = h\nu$) になるよう調整する (実際には入射光がわずかにずれるため、最初に標準試料 CeO_2 を用いて波長校正を行う)。

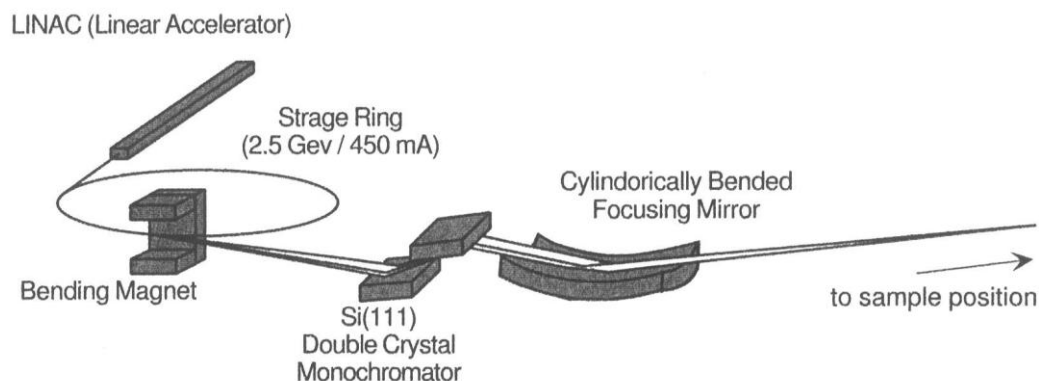


図 2-7 BL-8B の光学系。ベンディングマグネットを用いて荷電粒子を加速し、放射光を発生している。(<http://cmrc.kek.jp/beamlines/bl-8b/beamline.html>)

2.3.2 水封入 SG-SWCNT 試料の粉末 X 線回折測定

以下では、水封入をした SG-SWCNT の磁化測定までの手順を示す。

1. 準備した試料を内径 0.5 mm の石英キャピラリにつめる。
2. 図 2-2 のようにロータリーポンプ、窒素トラップと高真空グリースレスバルブを接続する。
3. バルブ 1、2 を開け石英キャピラリ内を真空引きしながらライターで軽く炙る（純水のピンチコックは閉じる）。
4. バルブ 1 を閉じピンチコックを開けて、試料付近を氷水で冷やし飽和水蒸気を石英キャピラリに導入する（水封入前にあらかじめ純水を脱気する）。その後、石英管接続部をピンチコックで仮止めする。
5. 水封入試料は次の 3 種類を用意した。
 - ①SG 試料をつめた石英キャピラリに Ar ガス 550 Torr を入れ、ピンチコックで止めた。
 - ②SG 試料をつめた石英キャピラリを真空引きし、水を入れピンチコックで止めた。
 - ③②の石英キャピラリに Ar ガス 700 Torr を導入し、ピンチコックで止めた。
6. PF-BL8B で XRD 測定を行う。実験では波長約 1 Å ($E = 12.4 \text{ keV} \because E = h\nu$) になるよう調整する（実際には入射光がわずかにずれるため、最初に標準試料 CeO_2 を用いて波長校正を行う）。

第3章 実験結果と考察

3.1 磁化測定結果

3.1.1 Graphite Powder の磁化測定

参照試料として市販六方晶構造の Graphite powder (レアメタリック社) の磁化測定を行った。2015 年度に卒業した布山による測定を含め、3 つの試料について測定した。布山測定の試料を GP_nu1、本著者による測定試料 2 種類を GP_N1、GP_N2 とする。また、試料名の前に 6 ケタの数字により測定日を表した (例: 150101_GP_N1 なら 2015 年 1 月 1 日の測定を指す)。

まず図 3-1 に、布山により測定された GP_nu1 試料の 300 K における結果を示す。Graphite powder 11.443 mg をアルミホイル 43.172 mg で包んで石英管に封入した。 M - H 測定には、後述するシーケンス①を用いた。青丸は、アルミホイルを含む粉末試料全体の磁化 M' の測定結果である。 M - H 測定は後述したシーケンス①を用いた。

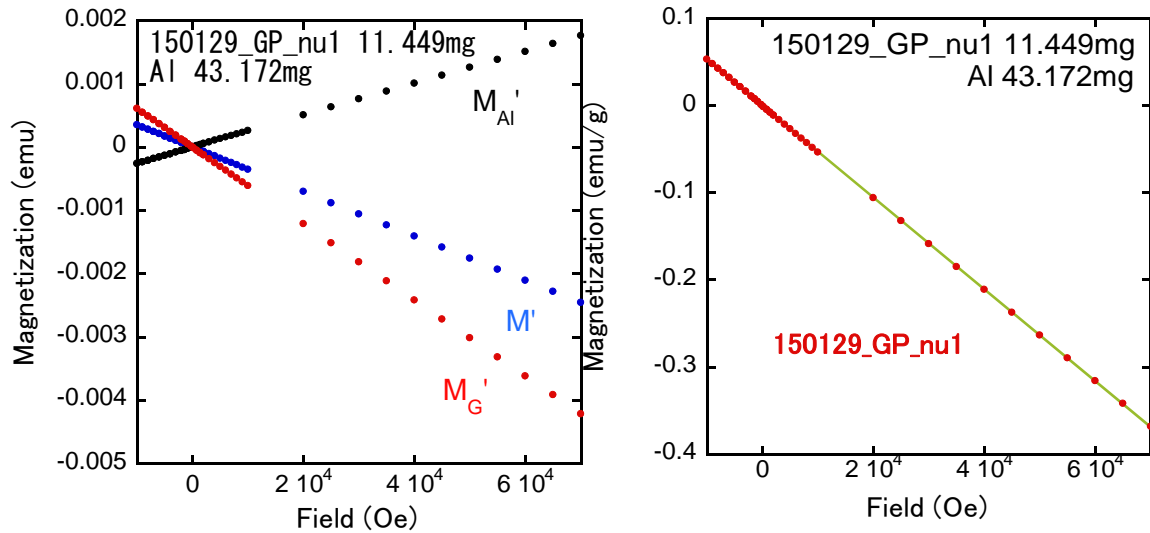


図 3-1 Graphite powder GP_nu1 の 300 K における磁場依存性。 M'_{Al} : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M'_{Al} + M'_G$)、 M'_G : 試料の磁化。右) 単位質量あたりの試料の磁化 M'_G 、実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

以下に、測定した粉末試料全体の磁化 M' から、単位質量あたりの Graphite の磁化 M'_G の導出過程を示す。 M'_G の単位は emu/g である。Graphite 試料の磁化を求めるために、別測定によるアルミホイル 43.271 mg の磁化 M'_{Al0} の測定結果を使用した。GP_nu1 試料で使ったアルミホイルの質量を x_{Al} mg とおくと、アルミホイルの寄与分 M'_{Al} は

$$M'_{Al} = x_{Al} \times \frac{M'_{Al0}}{43.271} \quad (1)$$

と表せる。得られた M_{Al}' を図中に黒丸で表す。グラファイト試料の磁化 M_G' （赤丸）は、アルミホイールの寄与 M_{Al}' （黒丸）を測定結果 M' （青丸）から差し引いて得られる： $M_G' = M' - M_{Al}'$ 。図 3-1（右）の赤丸は、Graphite の単位質量あたりの磁化 M_G を表し、Graphite powder の質量を x とおくと、

$$M_G = M_G' \times \frac{1000}{x} \quad (2)$$

と求められる。質量 x の単位は mg である。なお、使用したアルミホイールの磁化として、強磁性成分およびキュリースピンの常磁性成分は充分小さいとして、本研究では無視した。

図 3-1（右）の実線は、 M_G の線形近似、 $M_G = M_r + \chi H$ によるフィッティング直線である。磁化率は $\chi \approx -5.27 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)となった。 M_r は試料中に存在する強磁性成分である。本試料では $M_r \approx 1.10 \times 10^{-4}$ (emu/g)となった。上記の磁化率 χ および強磁性成分 M_r はフィッティングの範囲が -10 kOe から 70 kOe において求められた。以降、測定した粉末試料全体の磁化 M' から、単位質量あたりの Graphite の磁化 M_G の導出過程は上記の手順に沿って行う。

3.1.2 磁場中の配向について：N1、N2 試料磁化測定

前述の布山による室温の反磁性磁化率の大きさ（ 5.27×10^{-6} (emu/Oe/g)）は、後述する文献値（ 7.59×10^{-6} (emu/Oe/g)）と比較して著しく小さい。この理由として、Graphite の磁化率の大きな異方性のため、磁場中で粉末試料が配向した可能性が考えられる。本著者はこの点に注意して、高磁場印加の履歴のない粉末試料を準備して、低磁場から次第に磁場をあげながら測定を行った。独立に準備された 2 つの試料について測定した。それらの試料を GP_N1（Graphite powder：7.4255 mg、アルミホイール：42.4265 mg）、GP_N2（Graphite powder：13.277 mg、アルミホイール：41.787 mg）とする。

図 3-2（左および右）に GP_N1 試料の M - H 測定の結果を示す。 M - H 測定は後述したシーケンス②を用いた。また、GP_N2 試料についての結果を図 3-3（左および右）に示す。測定は後述したシーケンス③を用いた。解析方法は、前述した GP_nu1 試料と同様である。

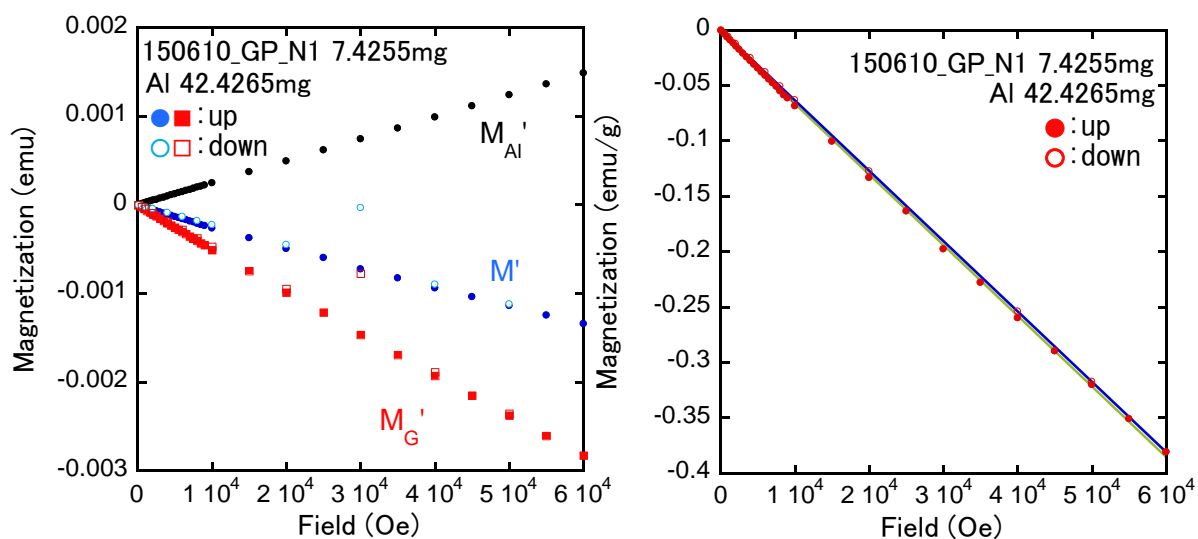


図 3-2 Graphite powder GP_N1 の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{\text{Al}}' + M_{\text{G}}'$)、 M_{G}' : 試料の磁化。右) 単位質量あたりの試料の磁化 M_{G} 、塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

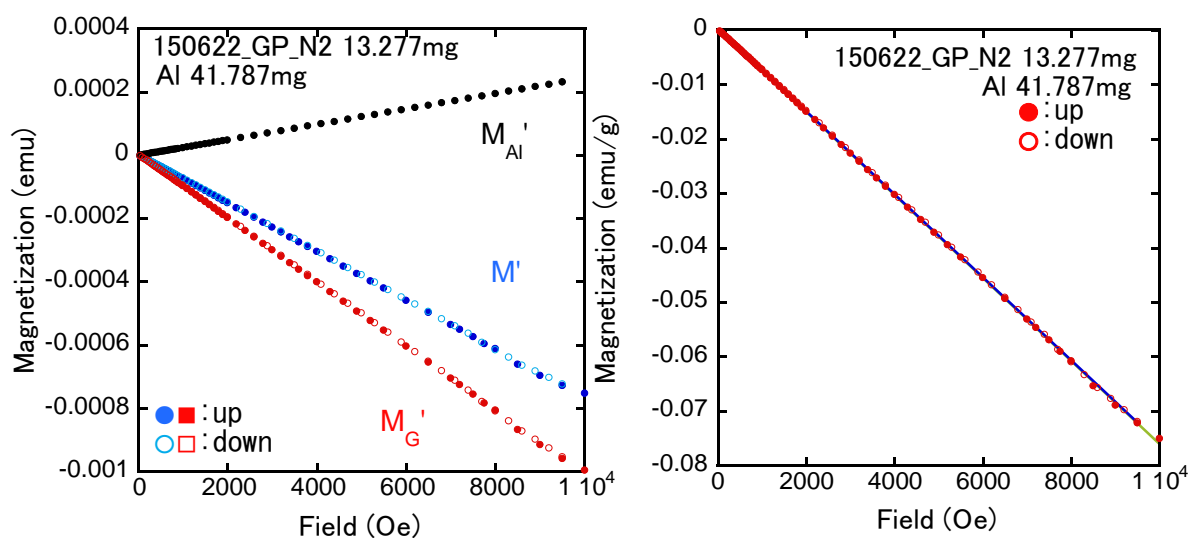


図 3-3 Graphite powder GP_N2 の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{\text{Al}}' + M_{\text{G}}'$)、 M_{G}' : 試料の磁化。右) 単位質量あたりの試料の磁化 M_{G} 、塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

線形近似から得られた試料の磁化率 χ と残留磁化 M_r を以下にまとめる。

150610 GP N1 :

0.1 kOe から 60 kOe のデータより

$$\chi \approx -6.38 \times 10^{-6} \text{ (emu/Oe/g)}, \quad M_r \approx -2.62 \times 10^{-3} \text{ (emu/Oe/g)}.$$

60 kOe から 0.1 kOe のデータより

$$\chi \approx -6.36 \times 10^{-6} \text{ (emu/Oe/g)}, \quad M_r \approx -2.03 \times 10^{-4} \text{ (emu/Oe/g)}.$$

2 kOe 以下のデータより

$$\chi \approx -7.1 \times 10^{-6} \text{ (emu/Oe/g)}$$

150622 GP N2 :

0.05 kOe から 10 kOe のデータより

$$\chi \approx -7.63 \times 10^{-6} \text{ (emu/Oe/g)}, \quad M_s \approx 2.95 \times 10^{-4} \text{ (emu/Oe/g)}.$$

9.5 kOe から 0.05 kOe のデータより

$$\chi \approx -7.64 \times 10^{-6} \text{ (emu/Oe/g)}, \quad M_s \approx 4.19 \times 10^{-4} \text{ (emu/Oe/g)}.$$

3.1.3 Graphite Powder の磁化測定結果の比較

図 3-4 に、N1、N2、GP_nu1 試料の単位質量当たりの磁化 M_G の磁場依存性を比較する（横軸および縦軸のスケールは拡大したもの）。図中には、文献値から見積もられた粉末試料の M_G も実線によりプロットされている。

文献値は、300 K における HOPG の帯磁率の異方性のデータから見積もった[12]。HOPG 面（構成するグラフェンの面）に対して平行に磁場をかけた時の磁化率を χ_{\parallel} 、面に対して垂直に磁場をかけた時の磁化率を χ_{\perp} とみると、等方的に分布している多結晶試料（または粉末試料）のグラファイトの磁化率 χ_{av} は、以下の式で与えられる：

$$\chi_{av} = \frac{1}{3}\chi_{\perp} + \frac{2}{3}\chi_{\parallel} \quad (3)$$

$\chi_{\parallel} = -0.39 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ および $\chi_{\perp} = -22 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ を用いると [12]、 $\chi_{av} \approx -7.6 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ となる。これより、実線で示した直線が得られる。ここで残留磁化は無視した。

布山試料の帯磁率は、文献値より小さい値 $\chi \approx -5.27 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ となった。一方 N2 試料については、 $7.64 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ と文献値と良い一致を示した。N1 試料については、文献値より若干小さな値になったが、前節で示したように弱磁場で測定するほど文献値に近づいている（ 6.4 から $7.1 \times 10^{-6} \text{ emu/(Oe} \cdot \text{g)}$ へ）。さらに高磁場測定の後、磁場を減少しながら測定したところ、磁場増加時の測定より小さな磁化が測定された（図 3-4 の N1 試料についての”up”と”down”を比較）。これは高磁場印加により部分的に結晶が磁場配向したためと考えることにより理解できる。また、この磁化の減少は N2 試料にはみられ

ない。よって本研究では、できるだけ低磁場（10 kOe 以下）で測定するよう注意した。また磁場を増加させる方向に測定後、磁場減少で再測定して、再現性から測定中の試料の配向の可能性をチェックした。

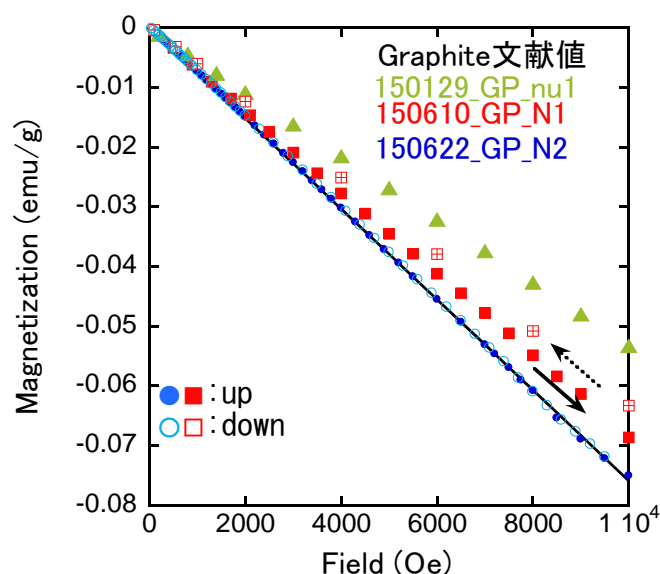


図 3-4 300 K におけるグラファイト文献値と実験値の M - H 測定結果。黄緑▲：GP_nu1 試料、赤■：GP_N1 試料、青◆：GP_N2 試料。GP_N1 および GP_N2 試料については磁場上昇時（塗りつぶした記号）の測定を行った後に、磁場を減少させながらの測定（塗りつぶさない記号）を行った。

M - H 測定のシーケンスは以下に示す。測定における磁場設定モードは”No Overshoot“（目標値を超えないように磁場を増減させる）とし、スキャン幅 (Amplitude) は 3 cm とした。測定温度は 300 K である。

シーケンス①：70 kOe から 20 kOe（5 kOe ステップで減少）、10 kOe～2 kOe（1 kOe ステップで減少）、1.4 kOe～0.2 kOe（0.6 kOe ステップで減少）、-0.2 kOe～-2 kOe（0.6 kOe ステップで減少）、-3 kOe～-10 kOe（1 kOe ステップで減少）、-9 kOe～-2 kOe（1 kOe ステップで増加）、-1.4 kOe～-0.2 kOe（0.6 kOe ステップで増加）、0.2 kOe～2 kOe（0.6 kOe ステップで増加）。

シーケンス②：0.1 kOe～2.5 kOe（0.4 kOe ステップで増加）、3 kOe～9 kOe（0.5 kOe ステップで増加）、10 kOe～60 kOe（5 kOe ずつ増加）、50 kOe～10 kOe（10 kOe ステップで減少）、8 kOe～2 kOe（2 kOe ステップで減少）、1 kOe、0.55 kOe、0.1 kOe。

シーケンス③: 0.05 kOe、0.07 kOe～0.7 kOe (0.03 kOe ステップで増加)、0.75 kOe～1 kOe (0.05 kOe ステップで増加)、1.1 kOe～2 kOe (0.1 kOe ステップで増加)、2 kOe～10 kOe (0.5 kOe ステップで増加)、9.5 kOe～2 kOe (0.3 kOe ステップで減少)、1.9 kOe～0.9 kOe (0.1 kOe ステップで減少)、0.85 Oe～0.05 kOe (0.6 kOe ステップで減少)。

3.1.4 ナノ炭素材料の磁化測定とその解析法

多数のナノ炭素材料の磁性を測定した。標準的には、試料磁化の磁場依存性と温度依存性を測定した。本節では、球状化黒鉛試料を例に、その解析手順を示す。用いた球状化黒鉛試料とアルミホイルの質量は表 2.1 に記載した。測定には後述するシーケンス④を用いた。図 3-5 に M - H 測定結果を、図 3-6 に M - T 測定結果を示す。

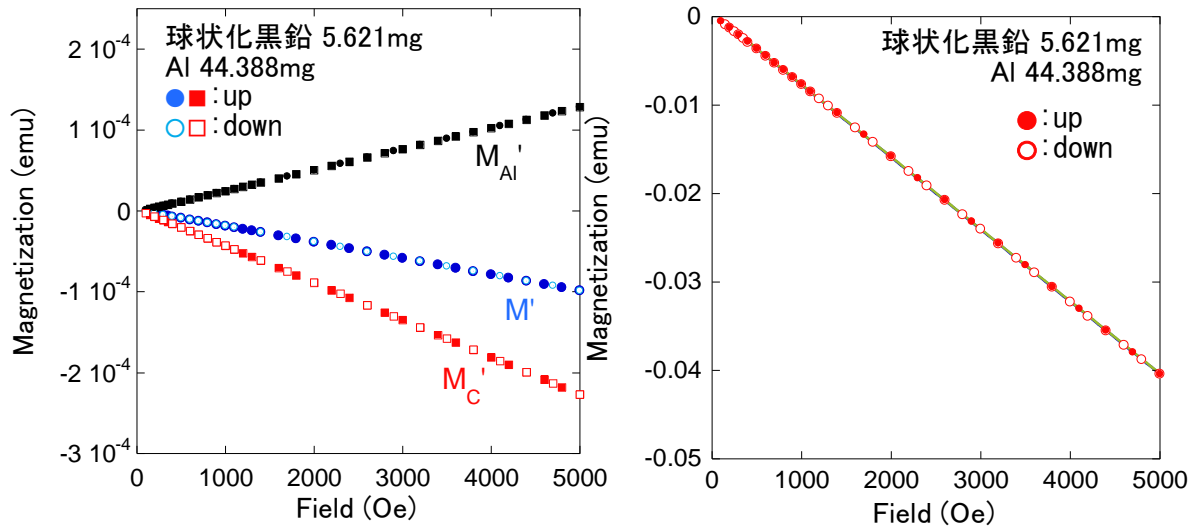


図 3-5 球状化黒鉛の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

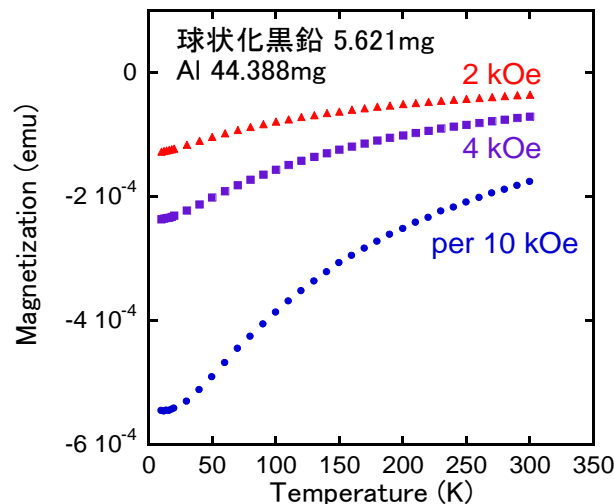


図 3-6 球状化黒鉛の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 2 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

図 3-5 (右) は前述した GP_nu1 試料と同様の解析により求められた単位質量あたりの磁化 M_C を見積もった。磁場の上昇時 (closed circles) と減少時 (open circles) の磁化のヒステリシスは充分小さいことが分かる。最小二乗法によるフィッティング結果を直線で示す。このフィッティングより磁化率 χ と残留磁化 M_r を得る。図 3-5 (右) では、磁場上昇時のフィッティング範囲は 0.15 kOe から 5 kOe、磁場減少時のフィッティング範囲は 5 kOe から 0.1 kOe とした。強磁性不純物がある場合、低磁場で磁化が急激に立ち上がるので、線形近似を使う場合、この部分を除いてフィッティングを行う必要がある。

図 3-6 にアルミを含む試料の磁化 $M' = M'_{Al} + M'_C$ の温度依存性を示す。磁場 2 kOe (赤丸) および 4 kOe (紫丸) 一定にして、2 回 M - T 測定を行った。測定には後述するシーケンス A を用いた。2 回の測定のうち低い磁場 H_{low} での測定結果を、アルミを含む試料の磁化 M'_{low} とおく。2 回の測定のうち高い磁場 H_{high} での測定結果を、アルミを含む試料の磁化 M'_{high} とおく。青丸の磁場 M'_{1T} は

$$M'_{1T} = \frac{M'_{high} - M'_{low}}{H_{high} - H_{low}} \times 10 \quad (4)$$

で計算を行い 10 kOe あたりの磁化を求めた (磁場 10 kOe は磁束密度 1 T に相当する)。次節における磁場依存性および温度測定の同色のプロットデータは、上記と同様の解析手順で求めた結果とする。

3.1.5 磁化測定結果

本節では、他のナノ炭素材料の磁性の測定を示す。測定は配向を考慮し、7 kOe 以下で行った。

鱗片状黒鉛についての結果を図 3-7 および図 3-8 に示す。磁場依存性はシーケンス⑤を用いた。温度依存性は 4 kOe および 5 kOe の磁場中で行いシーケンス A を用いた。

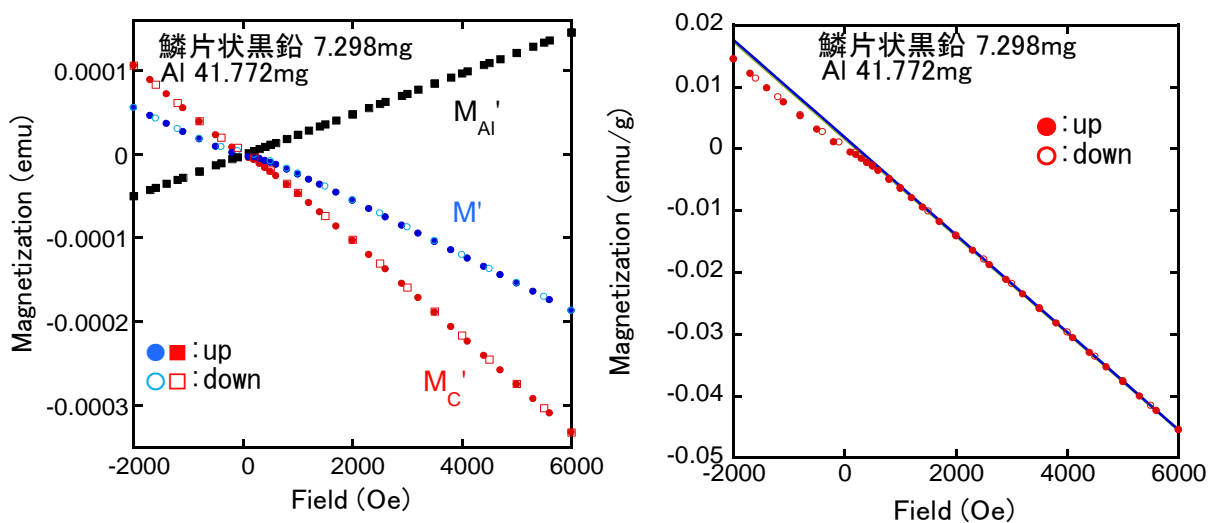


図 3-7 鱗片状黒鉛の 300K における磁場依存性。 M_{Al}' ：アルミの磁化、 M' ：試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' ：試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

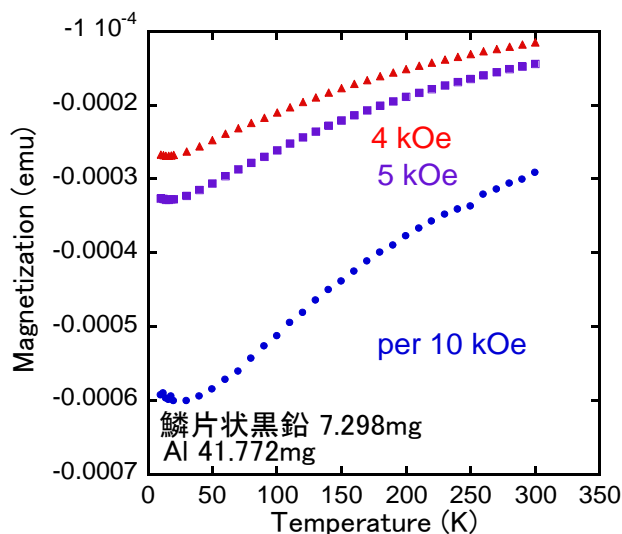


図 3-8 鱗片状黒鉛の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤▲：アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■：アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青●：10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{IT} 。

人造黒鉛についての結果を図 3-9 および図 3-10 に示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑥を用いた。温度依存性の測定は磁場 3 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

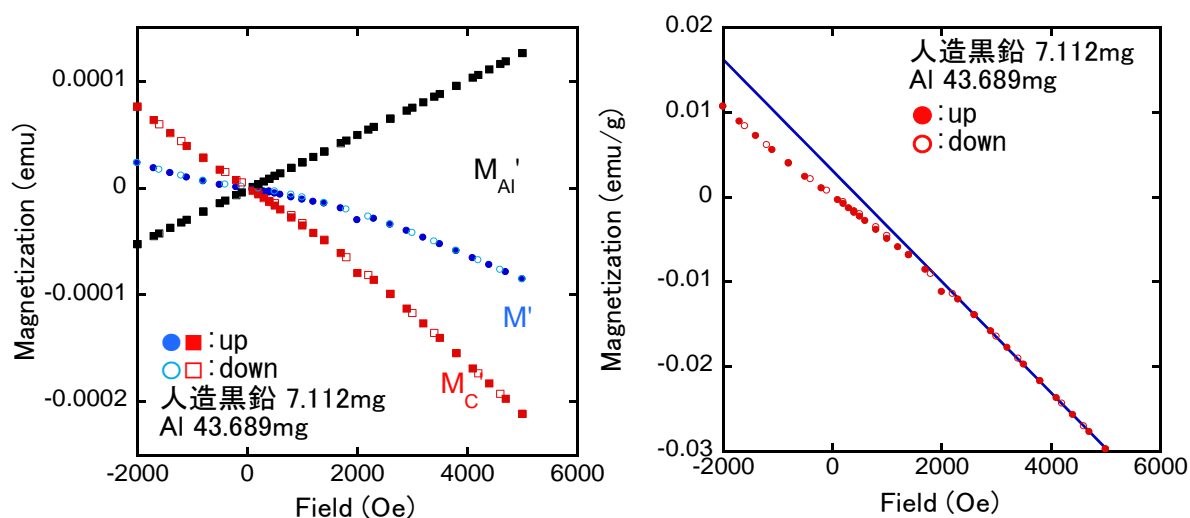


図 3-9 人造黒鉛の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

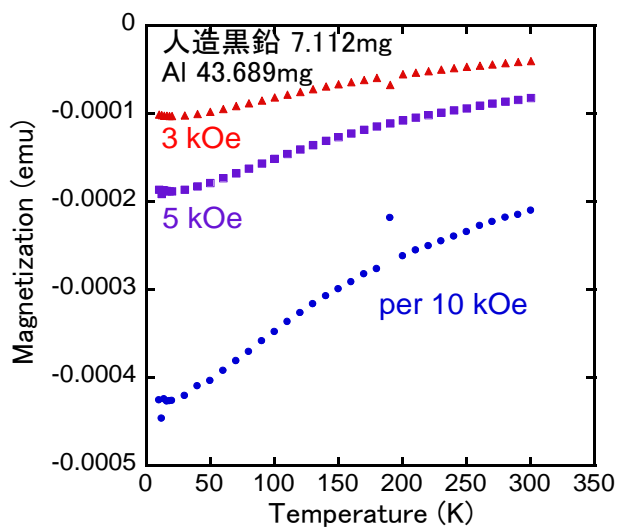


図 3-10 人造黒鉛の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 3 kOe 下の磁化 M_{low}' 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M_{high}' 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M_{1T}' 。

ハードカーボンについての結果を図 3-11 および図 3-12 に示す。磁場依存性の測定ではシーケンス⑤を用いた。温度依存性の測定は、磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いて測定した。

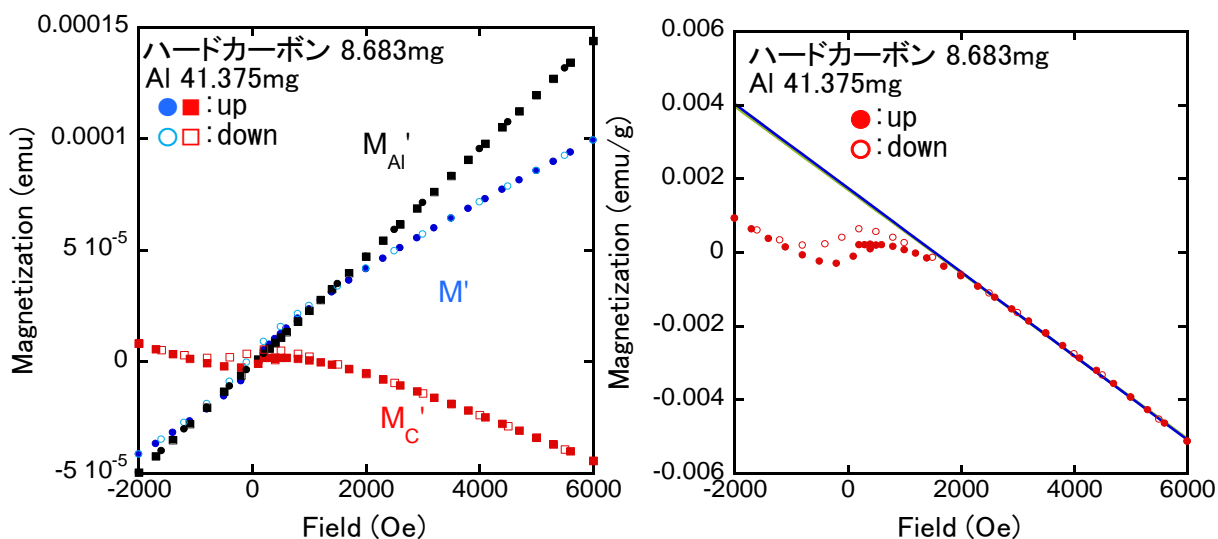


図 3-11 ハードカーボンの 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 (= $M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

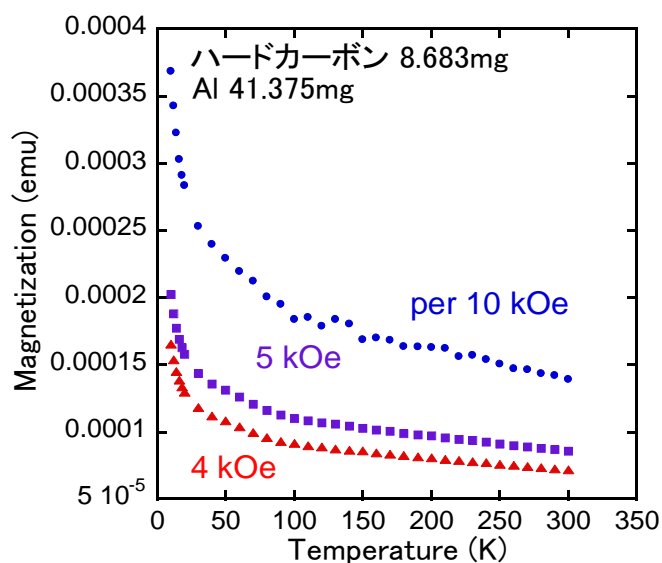


図 3-12 ハードカーボンの磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 4 k Oe 下の磁化 M'_{low} 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 5 k Oe 下の磁化 M'_{high} 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

Vulcan についての結果を図 3-13 および図 3-14 に示す。磁場依存性の測定ではシーケンス⑤を用いた。温度依存性の測定では磁場 4 kOe および 5 kOe 中でシーケンス A を用いて測定した。

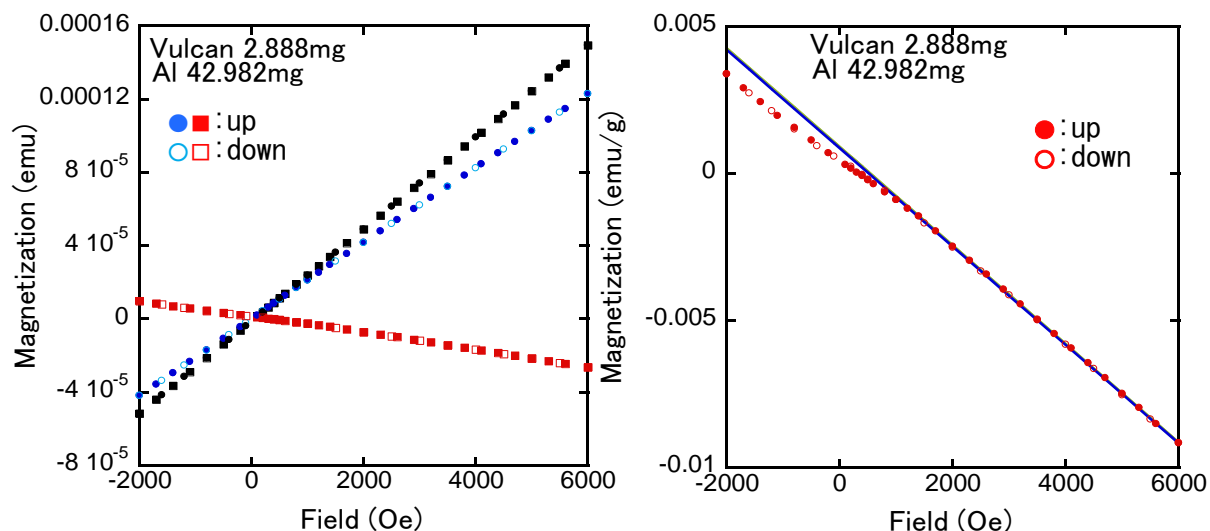


図 3-13 Vulcan の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

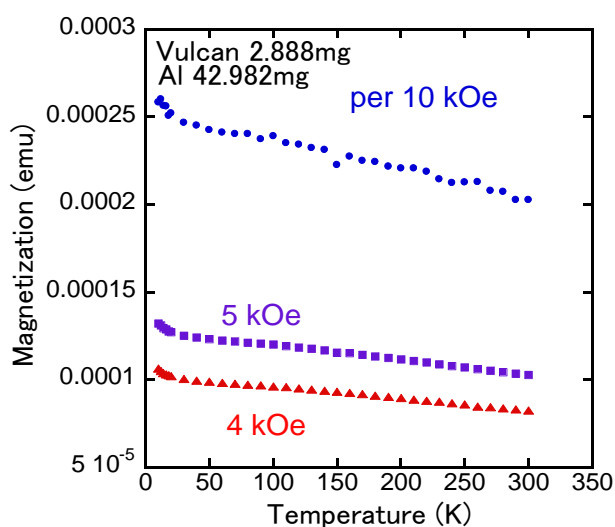


図 3-14 Vulcan の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤▲ : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■ : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青● : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

ケッチェンブラックについて図 3-15 および図 3-16 に結果を示す。図 3-15 磁場依存性の測定はシーケンス⑤を用いた。温度依存性は一定磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いて測定した。

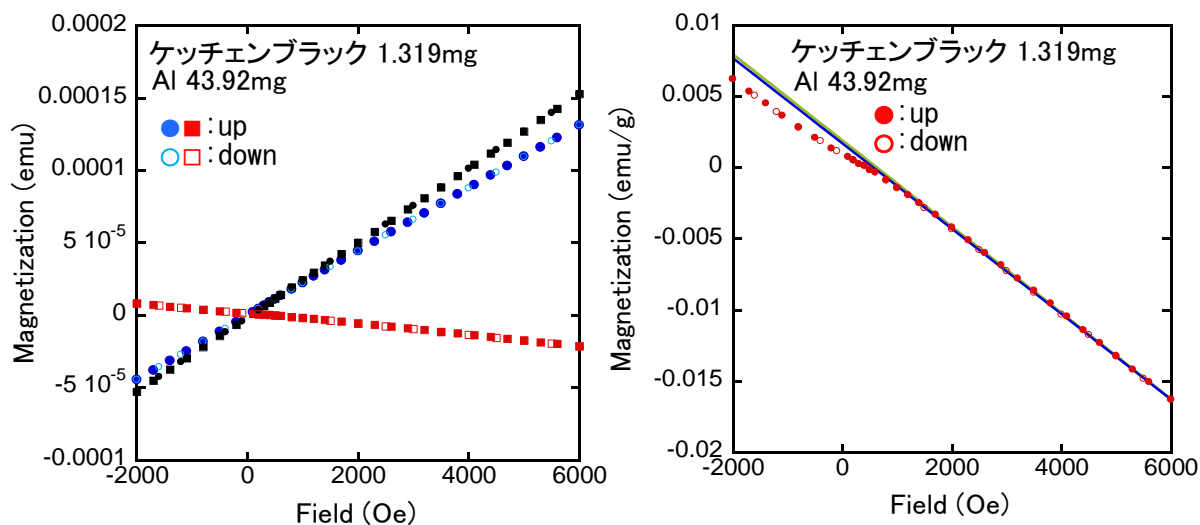


図 3-15 ケッチェンブラックの 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' ：アルミの磁化、 M' ：試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' ：試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

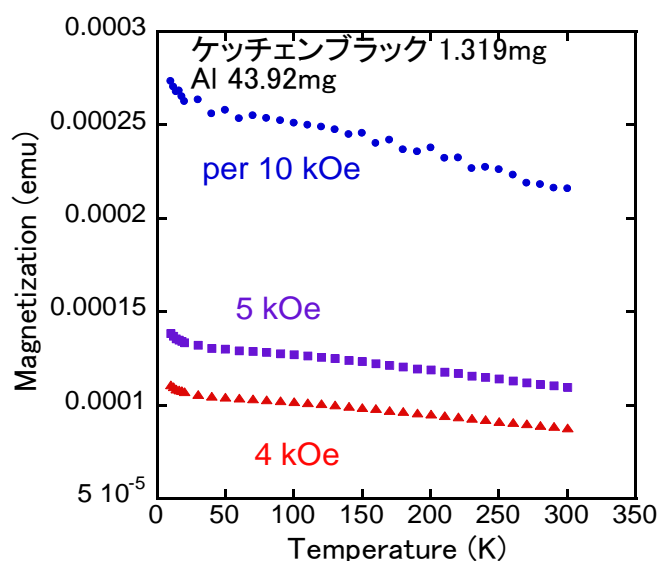


図 3-16 ケッチェンブラックの磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤▲：アルミを含む磁場 4 k Oe 下の磁化 M'_{low} 、紫■：アルミを含む磁場 5 k Oe 下の磁化 M'_{high} 、青●：10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{IT} 。

鱗片状黒鉛 Z-5F について図 3-17 および図 3-18 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑤を用いた。温度依存性の測定は磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

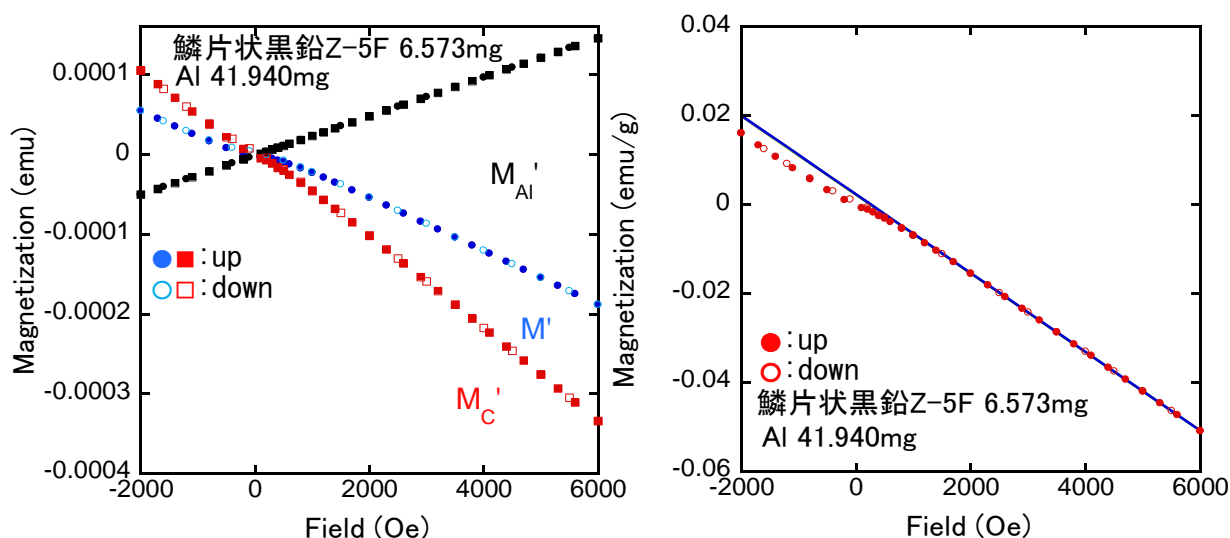


図 3-17 鱗片状黒鉛 Z-5F の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C' 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

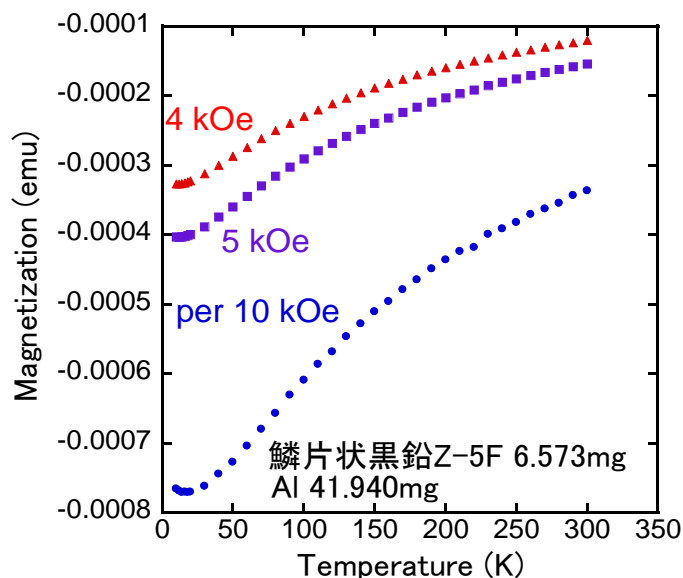


図 3-18 鱗片状黒鉛 Z-5F の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M_{low}' 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M_{high}' 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M_{1T}' 。

球状黒鉛 SG-BH8 について図 3-19 および図 3-20 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑤を用いた。温度依存性の測定は磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

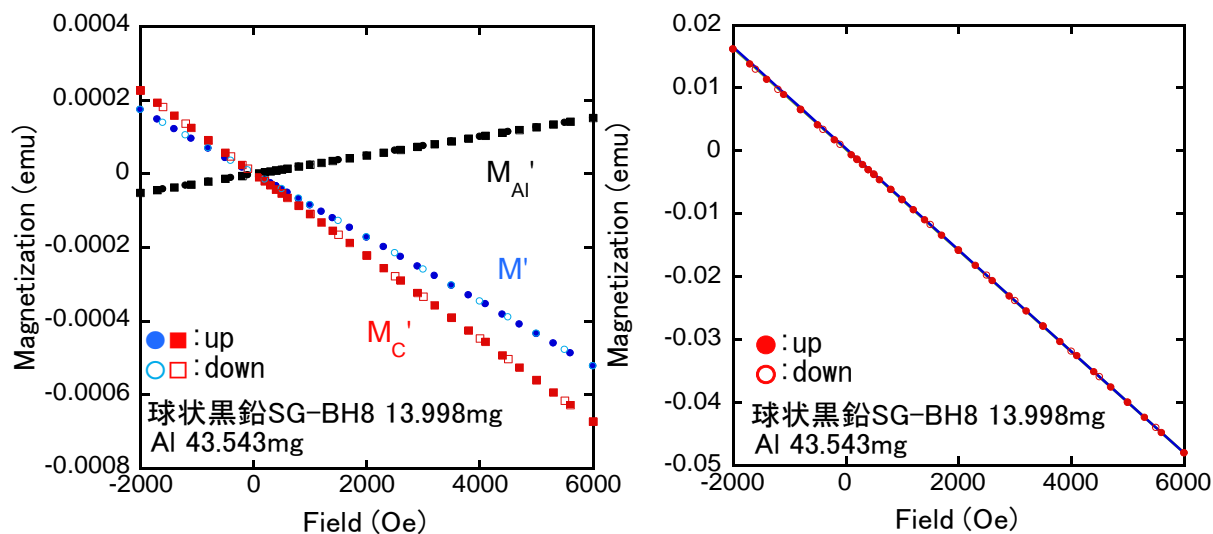


図 3-19 球状黒鉛 SG-BH8 の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

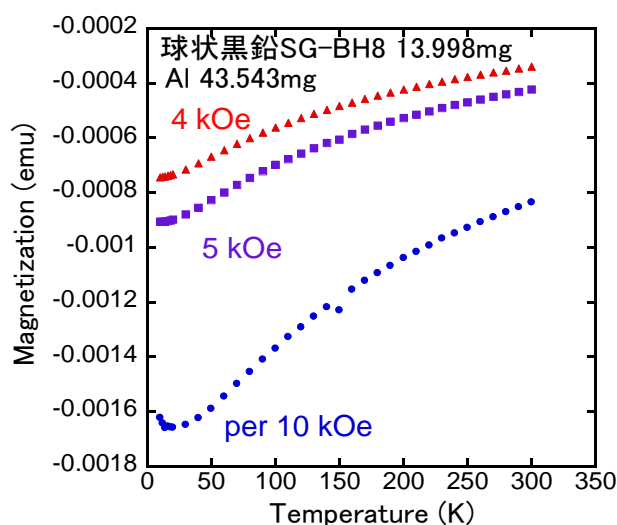


図 3-20 球状黒鉛 SG-BH8 の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤▲ : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■ : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青● : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

グラフェン GNH-XZ について図 3-21 および図 3-22 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑤を用いた。温度依存性の測定は磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

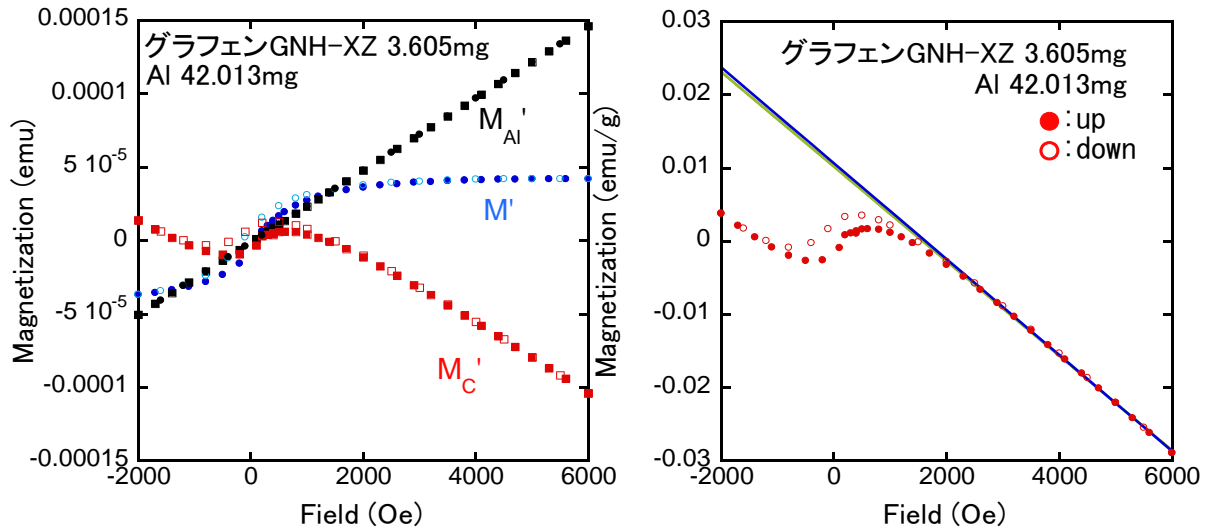


図 3-21 グラフェン GNH-XZ の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

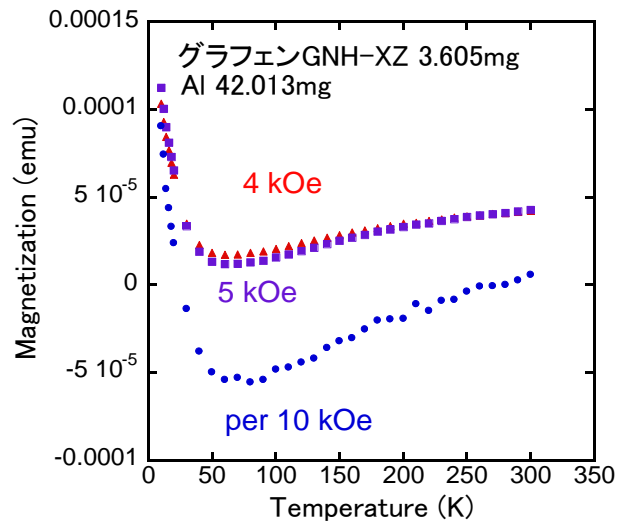


図 3-22 グラフェン GNH-XZ の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤▲ : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■ : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青● : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{IT} 。

グラフェン GNH-XXZ について図 3-23 および図 3-24 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑦を用いた。温度依存性の測定は磁場 3 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

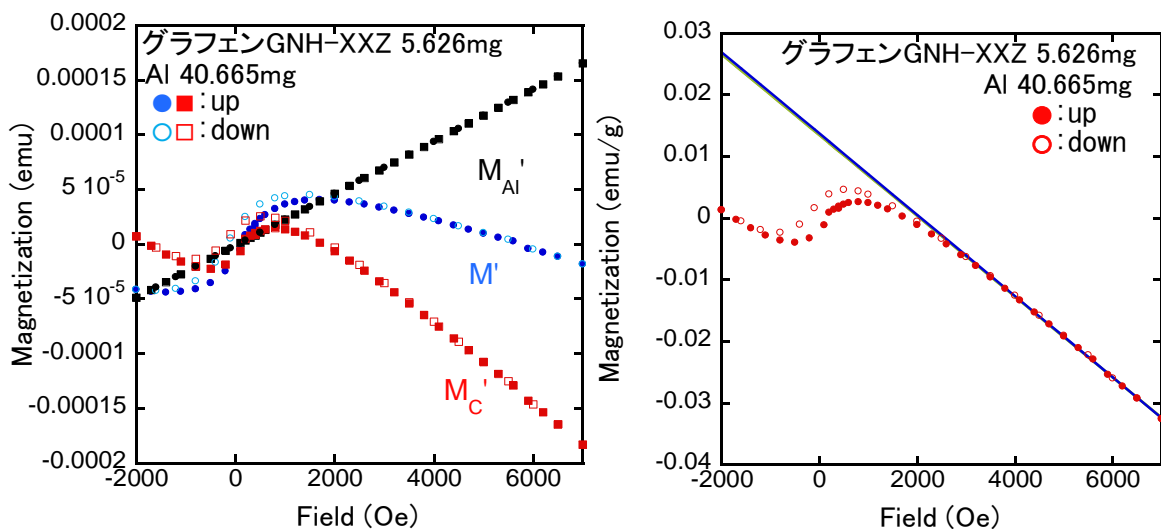


図 3-23 グラフェン GNH-XXZ の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

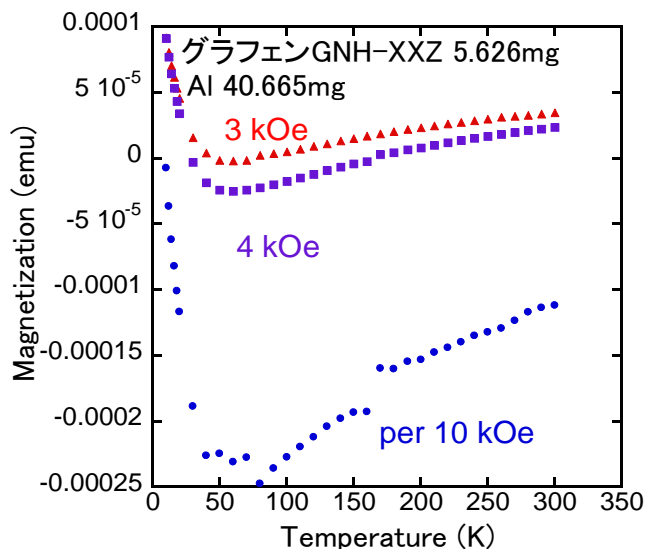


図 3-24 グラフェン GNH-XXZ の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 3 kOe 下の磁化 M_{low}' 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M_{high}' 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M_{1T}' 。

球状黒鉛 SG-BL40 について図 3-25 および図 3-26 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑦を用いた。温度依存性の測定は磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

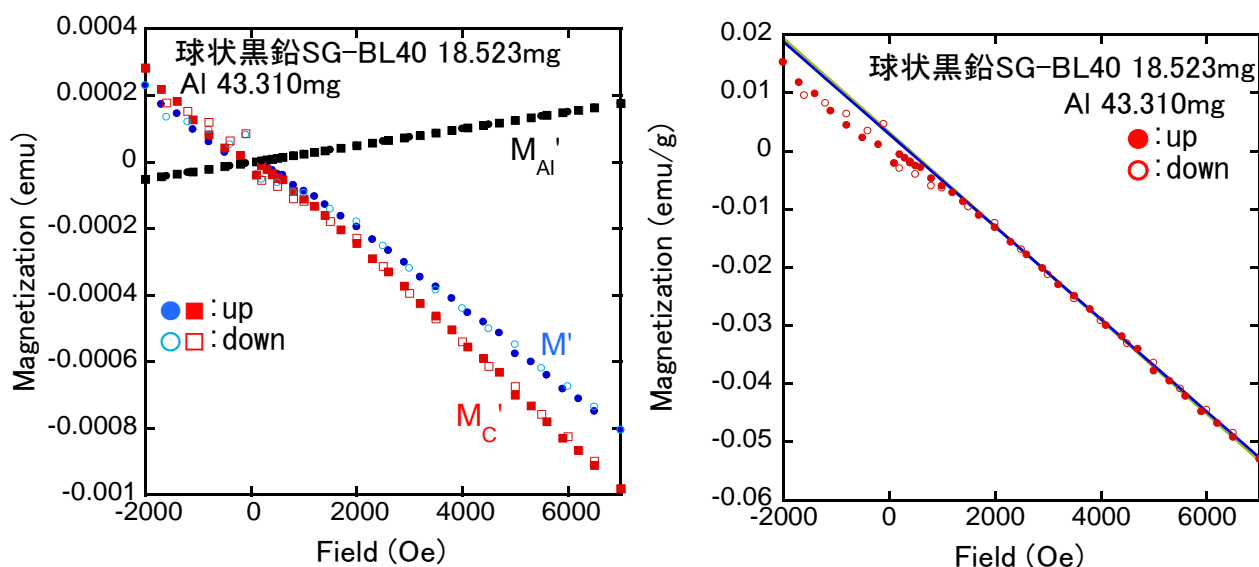


図 3-25 球状黒鉛 SG-BL40 の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M'_C$)、 M'_C : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M'_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

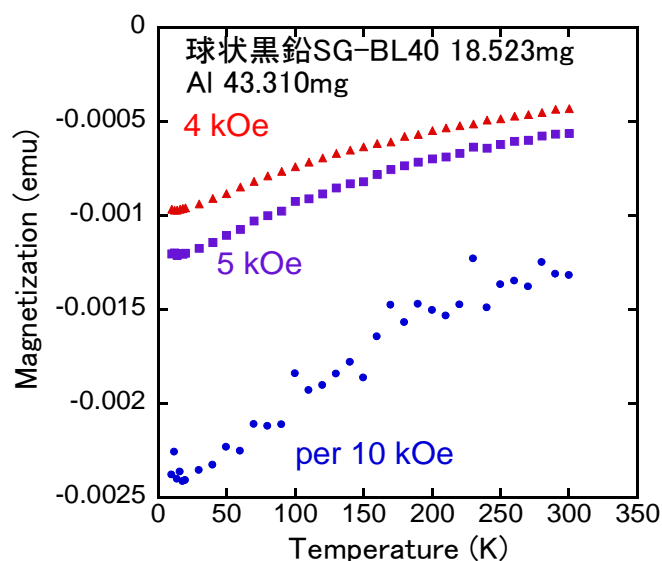


図 3-26 球状黒鉛 SG-BL40 の磁化 $M' = M_{Al}' + M'_C$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

鱗状黒鉛 SRP7 について図 3-27 および図 3-28 に結果を示す。磁場依存性の測定はシーケンス⑦を用いた。温度依存性の測定は磁場 4 kOe および 5 kOe の磁場中でシーケンス A を用いた。

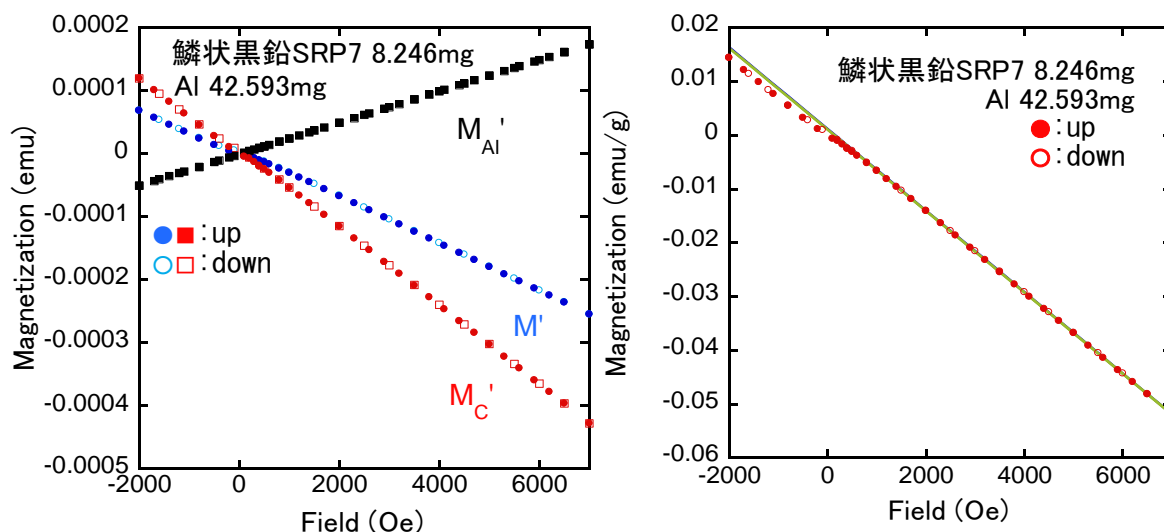


図 3-27 鱗状黒鉛 SRP7 の 300 K における磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。塗り潰した記号は磁場増加時、塗りつぶさない記号は磁場減少時の測定結果である。実線は最小二乗法によるフィッティング結果。

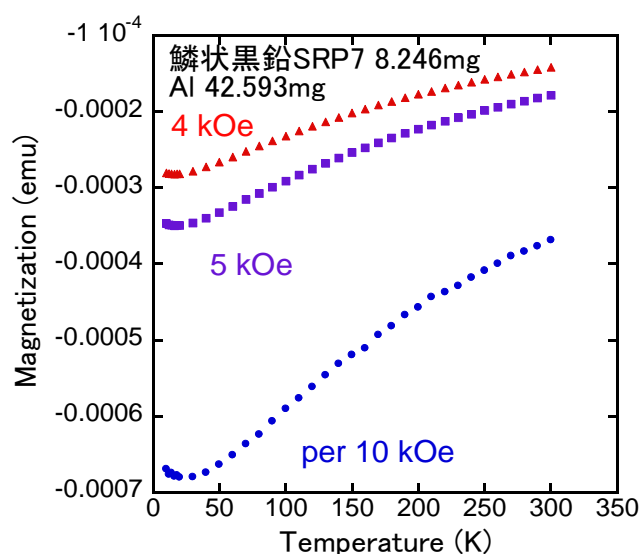


図 3-28 鱗状黒鉛 SRP7 の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 4 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 5 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

以上の測定に用いた M - H 測定のシーケンスを以下に示す。磁場設定モードは “No Overshoot” (“目標値を超えないように磁場を増減させる”) とし、スキャン幅 (Amplitude) は 3 cm とした。測定温度は 300 K である。

シーケンス④: 0.15 kOe~0.4 kOe (0.05 kOe ステップで増加)、0.5 kOe~1.4 kOe (0.1 kOe ステップで増加)、1.6 kOe~5 kOe (0.2 kOe ステップで増加)、4.7 kOe~1.1 kOe (0.3 kOe ステップで減少)、1 kOe~0.1 kOe (0.1 kOe ステップで減少)。

シーケンス⑤: 0.2 kOe~0.6 kOe (0.1 kOe ステップで増加)、0.8 kOe~1.4 kOe (0.2 kOe ステップで増加)、1.7 kOe~5.6 kOe (0.3 kOe ステップで増加)、6 kOe~1 kOe (0.5 kOe ステップで減少)、0.8 kOe~-0.4 kOe (0.3 kOe ステップで減少)、-0.8 kOe~-0.2 kOe (0.4 kOe ステップで減少)、-1.7 kOe~0.4 kOe (0.3 kOe ステップで増加)。

シーケンス⑥: 0.2 kOe~0.6 kOe (0.1 kOe ステップで増加)、0.8 kOe~1.4 kOe (0.2 kOe ステップで増加)、1.7 kOe~5 kOe (0.3 kOe ステップで増加)、4.6 kOe~1 kOe (0.4 kOe ステップで減少)、0.8 kOe~-0.4 kOe (0.3 kOe ステップで減少)、-0.8 kOe~-2 kOe (0.4 kOe ステップで減少)、-1.7 kOe~0.4 kOe (0.3 kOe ステップで増加)。

シーケンス⑦: 0.2 Oe~0.6 kOe (0.1 kOe ステップで増加)、0.8 kOe~1.4 kOe (0.2 kOe ステップで増加)、1.7 kOe~6.5 kOe (0.3 kOe ステップで増加)、7 kOe~1 kOe (0.5 kOe ステップで減少)、0.8 kOe~-0.4 kOe (0.3 kOe ステップで減少)、-0.8 kOe~-2 kOe (0.4 Oe ステップで減少)、-1.7 kOe から 0.4 kOe (0.3 kOe ステップで増加))

M・*T*測定のシーケンスは以下に示す。測定における磁場設定モードは”No Overshoot“(目標値を超えないように磁場を増減させる)とし、スキャン幅 (Amplitude) は 3 cm とした。

シーケンス A: 10 K~18 K (2 K ステップで増加)、20 K~300 K (10 K ステップで増加)。

シーケンス B: 2 K~9 K (1 K ステップで増加)、10 K~18 K (2 K ステップで増加)、20 K~300 K (10 K ステップで増加)。

3.1.6 試料磁化率 M_C の温度依存性

ここまでの解析では、アルミを含む試料 M' の温度依存性が得られたが、試料の磁化 $M'_C (= M' - M_{Al})$ の温度依存性は得られていない。本節では 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} から試料の磁化 M'_C をえる手順を述べる。

M_{Al}' の見積もりのため、アルミホイール 76.049 mg の磁化 M_{Al_temp} の温度依存性を測定した。結果を図 3-29 に示す。測定は磁場 60 kOe (紫丸) および 20 kOe (赤丸) の磁場中で行い、シーケンス B を用いた。黒丸は 60 kOe の測定結果の1/6である。緑丸は 10 kOe あたりの磁化 M_{1T} であり、(4)式を用いて求められた。 M_{1T} を 2 倍すると 20 kOe (赤丸) に重なり、全ての温度範囲で強磁性成分が”充分”小さいことが分かる。したがって、60 kOe で測定された磁化 $M_{Al,6T}$ の温度依存性を使って M_{Al}' を見積もった。

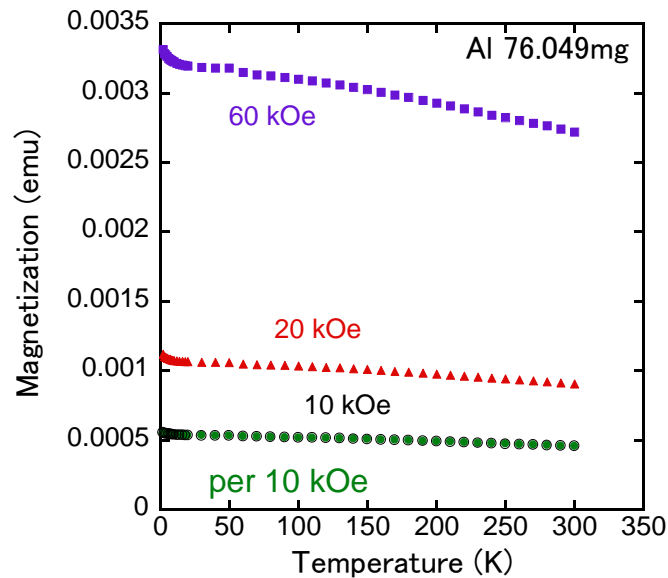


図 3-29 アルミホイールの温度依存性。赤▲：アルミの磁場 20 kOe 下の磁化 M_{Al_temp} 、紫■：アルミの磁場 60 k Oe 下の磁化 M_{Al_temp} 、緑●：10 kOe あたりのアルミの試料磁化 M_{1T} 、黒●：アルミの磁場 60 k Oe 下の磁化 M_{Al_temp} を1/6した磁化。

測定に用いたアルミホイールの質量を x mg とおくと、求めるべき炭素試料の磁化 M'_C は

$$M'_C = M' - M'_{Al} = M' - (M_{Al,6T} \times \frac{x}{76.049} \times \frac{1}{6}) \quad (5)$$

となる。

得られた試料の磁化 M'_C から単位質量あたりの磁化率 χ_C (emu/(Oe・g))が求められる。(アルミホイールを除く) 炭素試料の質量を y mg とすると単位質量あたりの磁化率 χ_C は

$$\chi_C = M'_C \times \frac{1000}{y} \times \frac{1}{10000} = \frac{M'_C}{10y} \quad (6)$$

例として、ハードカーボンの結果を図 3-30 示す。低温において磁化率が急激に増加する。この振る舞いは、キュリーの常磁性不純物による寄与と考えられる。したがって、この寄与をキュリーワイスの法則を使って見積もった。試料の固有の磁化率 χ は、(キュリースピンの温度変化と比較して) 低温領域で温度に依存しないと仮定し、低温では

$$\chi_c = \chi(\text{at low } T) + \frac{C}{T - \theta} \quad (7)$$

(C : キュリー定数、 θ : 常磁性キュリー温度)

と近似した。図 3-30 では 10 K から 70 K の範囲で最小二乗フィットを行った。図 3-30(右)の赤丸は、キュリー成分 $C/(T - \theta)$ を差し引いた磁化率 $\chi(T)$ である。 C と θ の温度依存性は無視した。

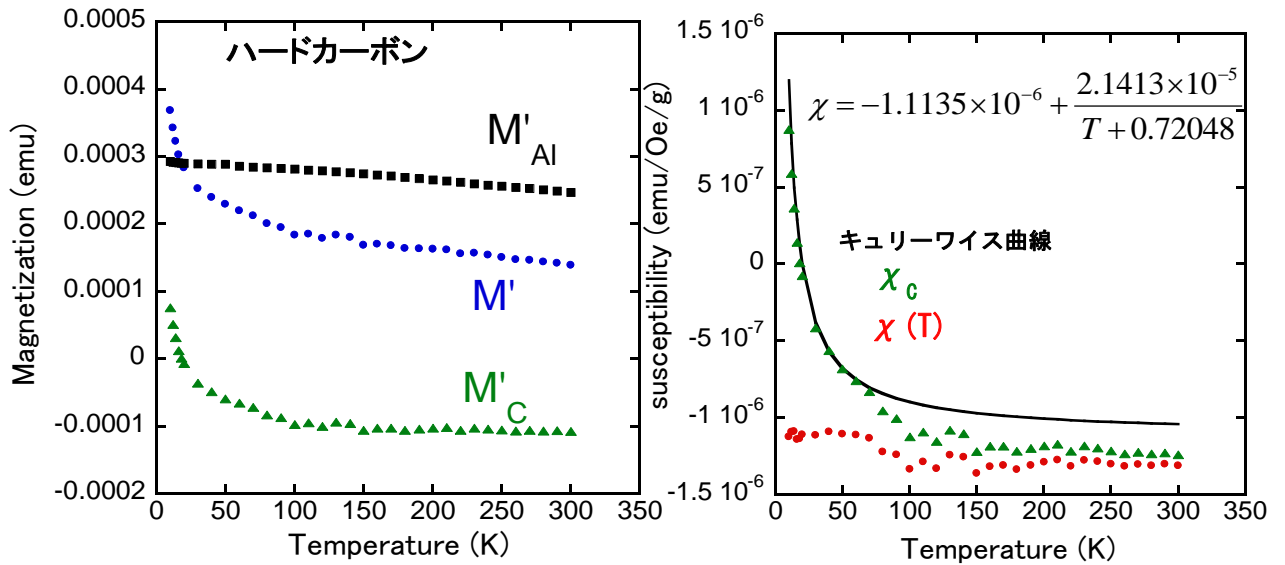


図 3-30 ハードカーボンの磁化 (左) と磁化率 (右) の温度依存性。左) $M'_C = M' - M'_{Al}$ とした。磁化は全て 10 kOe あたりの値。右) 試料の磁化率の温度変化。緑▲: $\chi_c = M'_C / (10y)$ 。y は mg 単位の試料の質量。実線は低温データをキュリーワイスの法則によりフィットした結果。赤●: 磁化率の常磁性キュリー成分を除去した結果。

単位質量あたりの磁化率の温度依存性を図 3-31 に示す。強磁性成分とキュリー成分は除去してある。300 K における M-H 測定から得られた残留磁化、反磁性磁化率を表 3-1 に示す。また、 M - T 測定から得られたキュリー項は表 3-2 に示す。残留磁化と反磁性磁化率は M - H 測定データの線形近似より、キュリー項は(7)式より求められた。表 3-2 の磁化率 χ は 260 K 以上の測定データを以下の式で近似し

$$\chi = \chi_0 + A \times T \quad (8)$$

T に 300 を代入した値である。 χ_0 は温度 0 K における磁化率、 A は温度依存の定数、 T は温度とした。

表 3-1 300 K における磁場依存性から求めた磁気特性

試料名	フィッティング範囲 (Oe)	磁場増加時の磁化率 $\times 10^{-6}$ (emu/(Oe · g))	残留磁化 $\times 10^{-4}$ (emu)	フィッティング範囲 (Oe)	磁場減少時の磁化率 $\times 10^{-6}$ (emu/(Oe · g))	残留磁化 $\times 10^{-4}$ (emu)
Graphite powder	50→10000	-7.6343 ± 0.0081	2.95 ± 0.31	9500→50	-7.635 ± 0.0069	4.19 ± 0.30
人造黒鉛	2300→5000	-6.557 ± 0.025	31.36 ± 0.95	5000→2200	-6.555 ± 0.036	31.4 ± 1.4
球状黒鉛 SG-BL40	2900→7000	-8.073 ± 0.078	32.3 ± 3.9	2000→7000	-7.956 ± 0.072	29.3 ± 3.4
鱗片状黒鉛	2000→6000	-7.8588 ± 0.0033	15.81 ± 0.13	6000→2000	-7.8858 ± 0.0078	18.10 ± 0.33
鱗状黒鉛 SRP7	2000→7000	-7.5782 ± 0.0024	10.98 ± 0.11	7000→2000	-7.5855 ± 0.0044	12.01 ± 0.21
球状化黒鉛	150→5000	-8.1638 ± 0.0074	4.80 ± 0.19	5000→100	-8.1642 ± 0.0055	4.41 ± 0.14
球状黒鉛 SG-BH8	2000→6000	-8.054 ± 0.011	2.2707 ± 0.44	6000→2000	-8.0689 ± 0.0030	3.23 ± 0.13
グラフェン GNH-XXZ	3200→7000	-6.5546 ± 0.045	134.5 ± 2.3	3000→7000	-6.598 ± 0.050	137.3 ± 2.6
グラフェン GNH-XZ	2000→6000	-6.462 ± 0.049	102.0 ± 2.0	2000→6000	-6.553 ± 0.055	106.6 ± 2.3
鱗片状黒鉛 Z-5F	2000→6000	-8.841 ± 0.0075	22.28 ± 0.31	6000→2000	-8.858 ± 0.010	23.32 ± 0.43
ハードカーボン	2000→6000	-1.128 ± 0.011	17.12 ± 0.44	6000→2000	-1.139 ± 0.012	17.53 ± 0.49
Vulcan	2000→6000	-1.6749 ± 0.0048	8.88 ± 0.20	6000→2000	-1.6718 ± 0.0071	8.45 ± 0.30
ケッチェンブラック	2000→6000	-3.0247 ± 0.0080	19.16 ± 0.33	6000→2000	-2.9948 ± 0.0065	17.03 ± 0.27

表 3-2 温度依存性から求めた磁気特性(磁化率は 260 K 以上の $\chi = \chi_0 + A \times T$ によるフィッティングから、 T に 300 を代入して求めた。)

試料名	フィッティング範囲	キュリー定数 $\times 10^{-5}$	ワイス温度 (K)	300 K の磁化率 $\times 10^{-6}$ (emu/(Oe \cdot g))
Graphite powder	なし	なし	なし	-7.2684
人造黒鉛	なし	なし	なし	-6.3363
球状黒鉛 SG-BL40	なし	なし	なし	-8.3941
鱗片状黒鉛	なし	なし	なし	-7.4216
鱗状黒鉛 SRP7	なし	なし	なし	-7.5537
球状化黒鉛	なし	なし	なし	-7.8445
球状黒鉛 SG-BH8	なし	なし	なし	-7.8227
グラフェン GNH-XXZ	10K~100K	-5.6 \pm 1.3	-1.5 \pm 2.5	-6.4596
グラフェン GNH-XZ	10K~80K	-7.7 \pm 1.4	-5.2 \pm 2.5	-7.0721
鱗片状黒鉛 Z-5F	なし	なし	なし	-8.9244
ハードカーボン	10K~70K	2.14 \pm 0.11	-0.72 \pm 0.50	-1.3068
Vulcan	10K~140K	-0.55 \pm 0.23	-1.2 \pm 4.8	-1.9200
ケッチェンブラック	10K~150K	-0.60 \pm 0.25	3.4 \pm 3.0	-3.4859

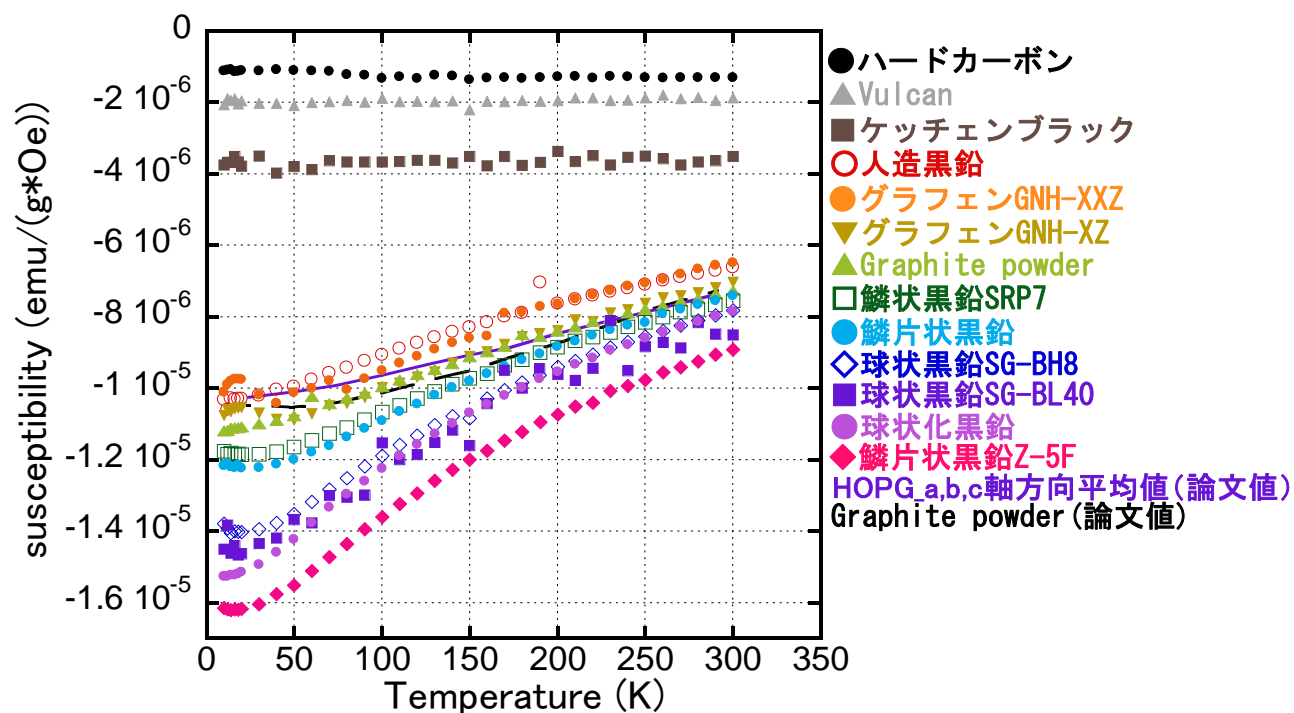


図 3-31 炭素材料の磁化率 χ の温度依存性。強磁性成分およびキュリー成分は除去されている。

図 3-31 からナノ炭素材料の磁化率が、試料に大きく依存することがわかる。このような違いが構造に由来するのか XRD 測定により議論する。

3.2 XRD 測定結果

3.2.1 Graphite powder の XRD 測定

磁化測定を行ったと同種の炭素材料の XRD 測定を行った。試料は、磁化測定とは別に XRD 測定用に別途用意した。図 3-32 に、2008 年度に測定された Graphite powder（レアメタリック社）試料の室温における 1 次元化した回折パターンの結果を示す。赤実線は、試料が封入されている、直径 0.5 mm の石英キャピラリの回折パターン $I'(Q)$ である。また、空の石英キャピラリの回折パターン I_{capi} を青の実線で示した。試料のみの回折パターン $I(Q)$ は

$$I = I' - n \times I_{\text{capi}} \quad (9)$$

で求められる。 n は適当な実数で $I(Q)$ に空の石英ガラスの場合に見られる特徴的なパターンが消失するように選ばれる。本研究では、同様な方法で他の試料についても解析した。

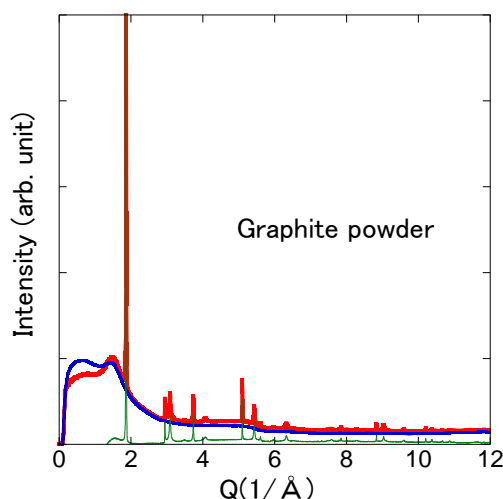


図 3-32 室温における Graphite powder の XRD 回折パターン。赤実線：石英キャピラリを含む試料の回折強度 I' 、青実線： n 倍した直径 0.5mm の空の石英キャピラリの回折強度 $n \times I_{\text{capi}}$ 、緑実線：粉末試料の回折強度 I 。波長 λ は 0.999515 Å である

3.2.2 ナノ炭素材料の XRD 測定

本節では、他の炭素材料の XRD パターンについて述べる。図 3-33 および図 3-34 に、室温の XRD パターンを示す。解析方法は Graphite powder について前述したと通りである。

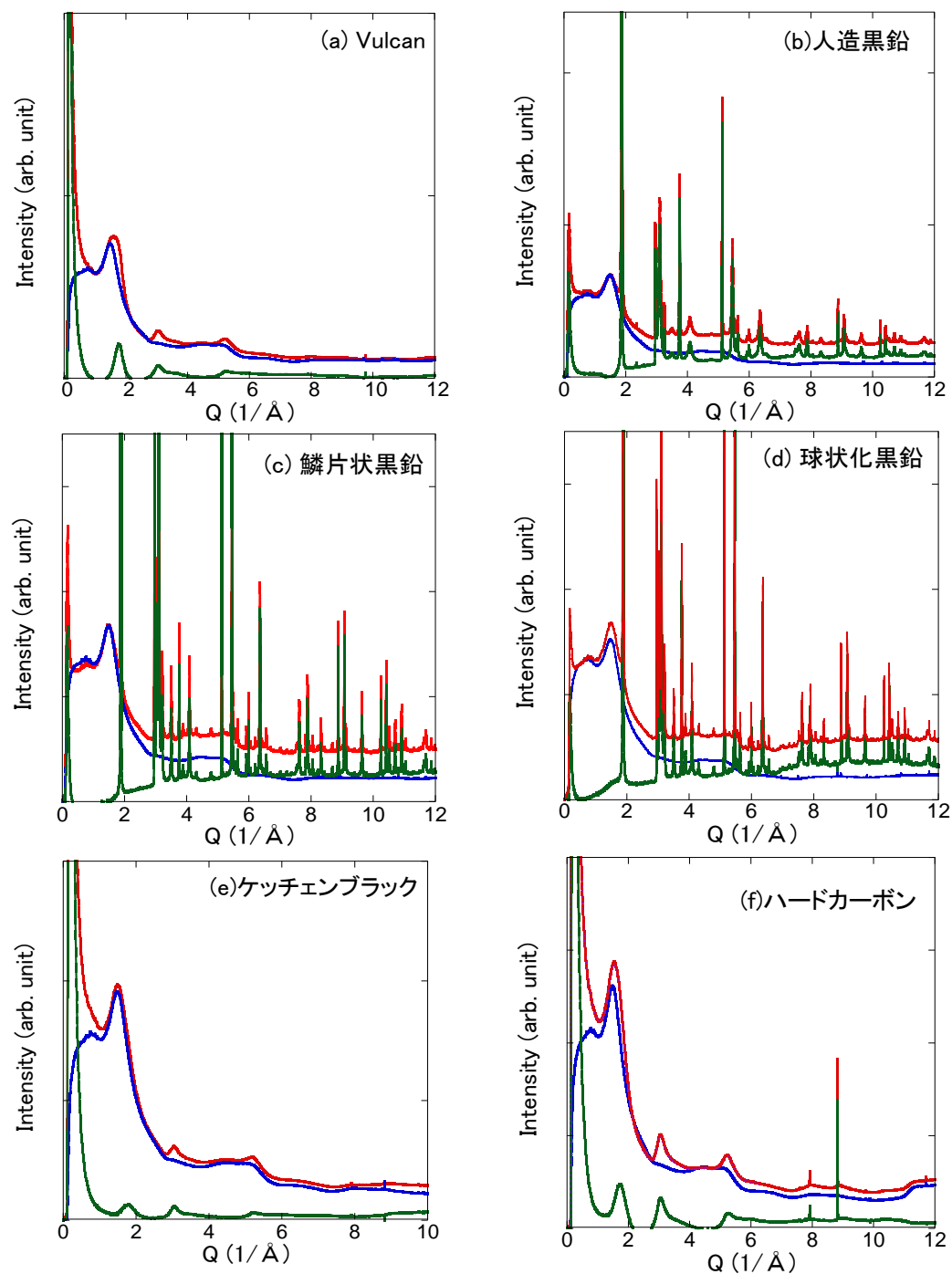


図 3-33 室温における炭素材料の XRD パターン。(a)Vulcan(波長 λ は 0.994865 \AA である)、(b)人造黒鉛(波長 λ は 0.994865 \AA である)、(c)鱗片状黒鉛(波長 λ は 0.994865 \AA である)、(d)球状化黒鉛(波長 λ は 0.994865 \AA である)、(e)ケッチェンブラック(波長 λ は 0.994295 \AA である)、(f)ハードカーボン(波長 λ は 0.994295 \AA である)。赤実線：石英キャピラリを含む試料の回折強度 I' 、青実線： n 倍された直径 0.5 mm の石英キャピラリ回折強度 $n \times I_{\text{capi}}$ 、緑実線：炭素粉末材料の回折強度 I 。

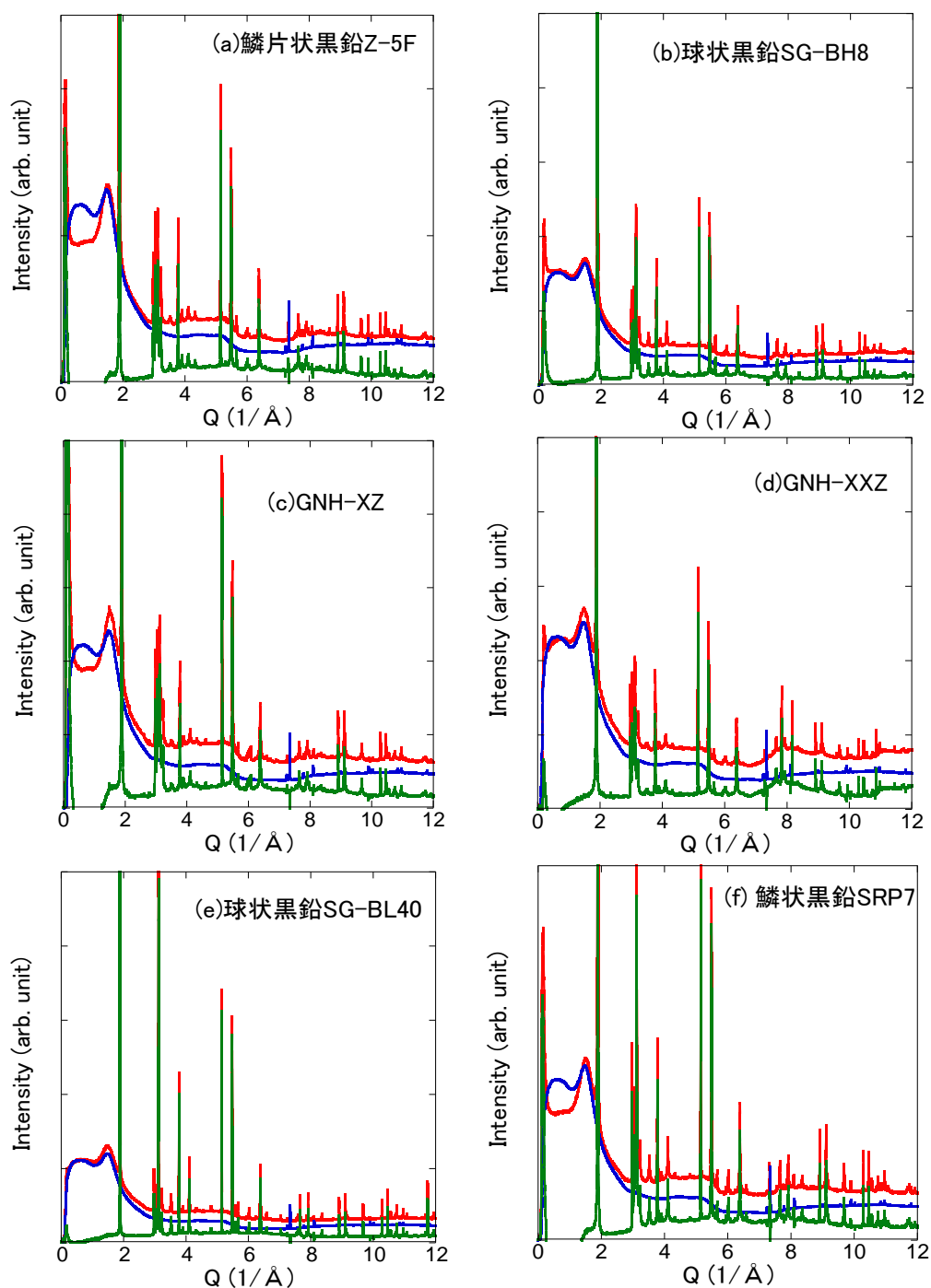


図 3-34 室温における炭素材料の XRD 回折パターン。(a)鱗片状黒鉛 Z-5F (波長 λ は 0.99101 \AA である)、(b)球状黒鉛 SG-BH8 (波長 λ は 0.99101 \AA である)、(c)GNH-XZ (波長 λ は 0.99356 \AA である)、(d)GNH-XXZ (波長 λ は 0.99356 \AA である)、(e)球状黒鉛 SG-BL40 (波長 λ は 0.99101 \AA である)、(f)鱗状黒鉛 SRP7 (波長 λ は 0.99101 \AA である)。赤実線：石英キャピラリを含む試料の回折強度 I' 、青実線： n 倍した直径 5 mm の石英キャピラリ回折強度 $n \times I_{\text{capi}}$ 、緑実線：粉末試料の回折強度 I 。

図 3-35 に室温の粉末 XRD パターンを測定した 13 種類の炭素材料について比較した。ハードカーボン、Vulcan、ケッチェンブラック以外の炭素材料において積層方向の構造（ABAB 構造や ABCABC 構造など）に由来する(hkl)ピークが $Q = 3 \text{ (1/\AA)}$ 付近に存在することが分かる。ハードカーボン、Vulcan、ケッチェンブラックの $Q = 3 \text{ (1/\AA)}$ 付近の回折は高角側（ Q の大きくなる方向）に裾を引き、層間構造がランダムであることを示唆する（布山修士論文）。

一例として、図 3-36 に球状黒鉛 SG-BH8 の $Q = 3 \text{ (1/\AA)}$ 付近の回折を拡大した。ピークは六方晶系と菱面体晶系に由来するピークの重ね合わせとして理解できる。AB 積層は六方晶系、ABC 積層は菱面体晶系である。

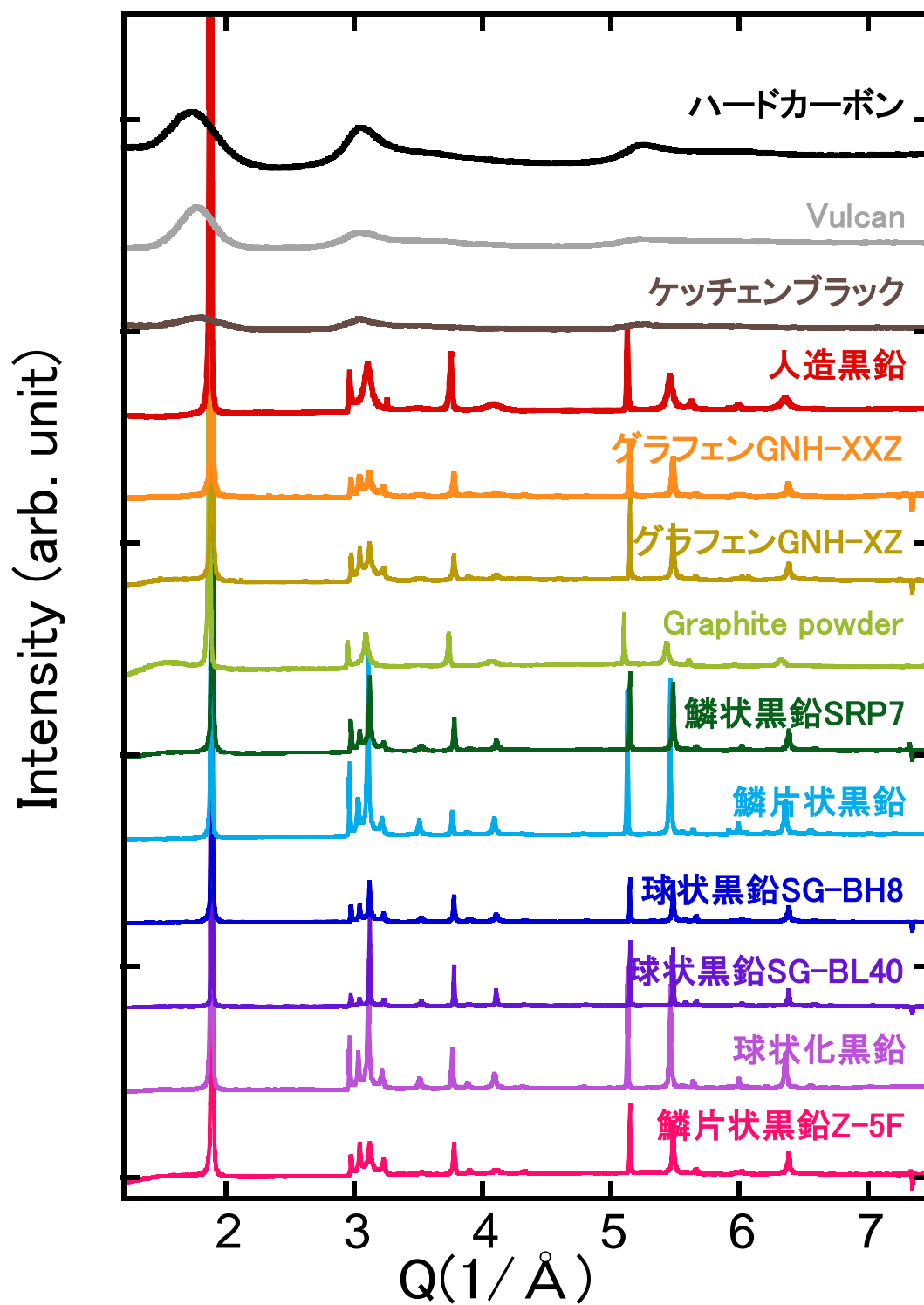


図 3-35 炭素材料 XRD 回折パターン。石英キャピラリの回折は差し引かれている。

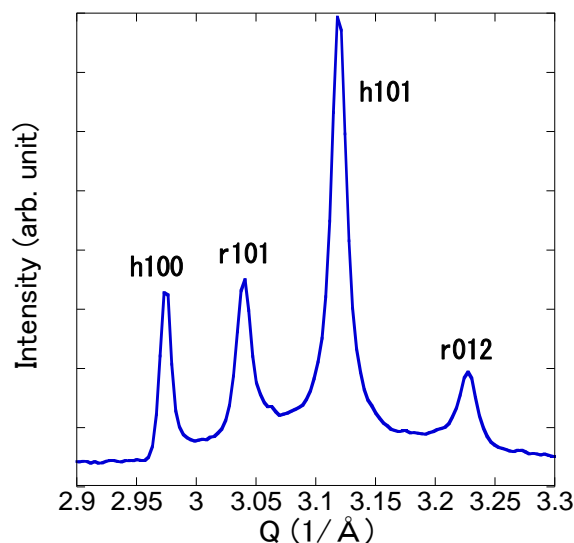


図3-36 球状黒鉛SG-BH8の回折パターンの拡大図とピークの指数付け。指数(hkl)の前のhは六方晶系（AB積層）、rは菱面体晶系（ABC積層）の回折ピークを表す。

次に試料内に含まれる AB 積層構造と ABC 積層構造の割合を議論する。AB 積層構造と ABC 積層構造の割合は、h101 と r101 ピークの強度比により表されると仮定する。表 3-2 に強度比の結果を示す。また 300 K における磁化率も示す。ABC 積層構造の強度を I_{ABC} 、AB 積層構造の強度を I_{AB} とおくと ABC 積層構造の含有率 α は

$$\alpha = \frac{I_{ABC}}{I_{ABC} + I_{AB}} \times 100 \quad (10)$$

となる。 α の単位は百分率%である。上記の積層構造のピーク強度（強度比）は以下の 2 つの方法でそれぞれ求めた。

①強度の大きさから導出

図 3-37 に示すように、r101 ピークおよび h101 ピークの裾の広がり直線を引き、直線と回折ピークの最大値までを強度とした。r101 の強度を I_{ABC} 、h101 の強度を I_{AB} として ABC 積層構造含有率を求めた。

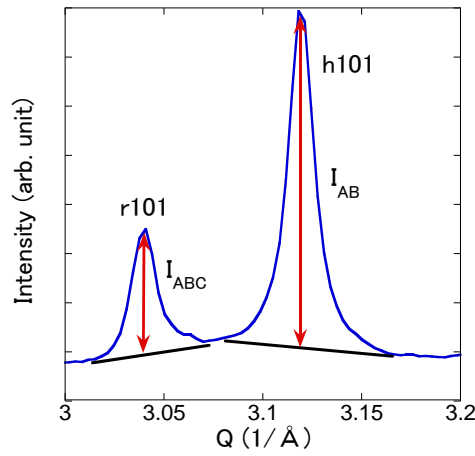


図3-37 球状黒鉛SG-BH8の回折パターンの拡大図と強度の導出過程。指数(hkl)の前のhは六方晶系（AB積層）、rは菱面体晶系（ABC積層）の回折ピークを表す。赤の矢印で示す強度から、それぞれr101の強度を I_{ABC} 、h101の強度を I_{AB} とした。

②ローレンツ関数により導出

r101 および h101、r012 の回折パターンを、ローレンツ関数の和で示して、ABC 積層含有率を求めた。一例として図 3-38 にローレンツ関数のフィッティングの様子を示す。ローレンツ関数の和は

$$I_{base} + \frac{I_{r101}}{1 + \left(\frac{Q - Q_{r101}}{\Delta Q_{r101}}\right)^2} + \frac{I_{h101}}{1 + \left(\frac{Q - Q_{h101}}{\Delta Q_{h101}}\right)^2} + \frac{I_{r012}}{1 + \left(\frac{Q - Q_{r012}}{\Delta Q_{r012}}\right)^2} \quad (11)$$

よりそれぞれ求めた。 I_{base} はベースラインの強度、 I_{r101} は r101、 I_{h101} は h101 そして、 I_{r012} は r012 の回折強度である。また、 Q は散乱ベクトル、 Q_{r101} は r101 ピークの位置、 Q_{h101} は h101 ピークの位置、 Q_{r012} は r012 ピークの位置である。そして ΔQ_{r101} は r101 ピーク、 ΔQ_{h101} は h101 ピーク、 ΔQ_{r012} は r012 ピークそれぞれの半値全幅である。強度比 I_r は上記の関数で求められた結果より

$$I_r = I_{r101} \times \Delta Q_{r101} : I_{h101} \times \Delta Q_{h101} = I_{ABC} : I_{AB} \quad (12)$$

とした。①および②により求めた強度比を表 3-3 に示す。また、ローレンツ関数により求められた解析結果を表 3-4 および表 3-5 に示す。

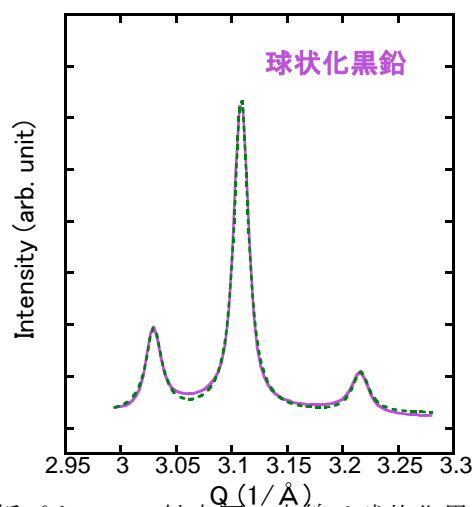


図 3-38 球状化黒鉛の回折パターンの拡大図。点線は球状化黒鉛の回折パターンをローレンツ関数の和でフィッティングしたもの。

表 3-3 炭素材料の AB 積層 101 ピークと ABC 積層 101 ピークの強度比および磁化率

試料名	強度の大きさより 求めた強度比 $r[101]/h[101]$	強度の大きさより 求めた ABC 積層 含有率 (%)	積分強度より求め た強度比 $r[101]/h[101]$	積分強度より求め た ABC 積層含有率 (%)
Graphite powder	0	0	0	0
人造黒鉛	0	0	0	0
球状黒鉛 SG-BL40	0.065	6.103	0.108	9.714
鱗片状黒鉛	0.188	15.83	0.237	19.16
鱗状黒鉛 SRP7	0.231	18.77	0.271	21.31
球状化黒鉛	0.297	22.90	0.292	22.60
球状黒鉛 SG-BH8	0.367	26.85	0.357	26.32
GNH-XXZ	0.797	44.35	0.450	31.02
GNH-XZ	0.889	47.06	0.456	31.30
鱗片状黒鉛 Z-5F	0.98	49.50	0.519	34.17

表 3-4 ローレンツ関数による炭素材料の回折パターン解析データ 1。強度は相対強度。

	ベースライン $I_{base} \times 10^5$	r101 回折強 度 $I_{r101} \times 10^4$	r101 ピーク位 置 $Q_{r101} (1/\text{\AA})$	r101 半値幅 $\Delta Q_{r101} \times 10^{-2} (1/\text{\AA})$	h101 回折強 度 $I_{h101} \times 10^5$
Graphite powder	4.8388 ± 0.00090	なし	なし	なし	0.2902 ± 0.0024
人造黒鉛	7.2658 ± 0.0032	なし	なし	なし	0.4264 ± 0.0047
球状黒鉛 SG-BL40	1.6226 ± 0.00090	0.651 \pm 0.033	3.0394 ± 0.00042	0.815 \pm 0.067	1.252 \pm 0.071
鱗片状黒鉛	3.2484 ± 0.0039	3.11 \pm 0.11	3.0282 ± 0.00039	1.08 \pm 0.064	1.833 \pm 0.013
鱗状黒鉛 SRP7	4.0515 ± 0.0025	1.577 \pm 0.069	3.0414 ± 0.00047	1.104 \pm 0.079	0.6906 ± 0.0074
球状化黒鉛	0.8548 ± 0.0027	3.228 \pm 0.089	3.0299 ± 0.00024	0.877 \pm 0.039	1.2421 ± 0.0094
球状黒鉛 SG-BH8	2.4351 ± 0.0011	1.384 \pm 0.042	3.0403 ± 0.00023	0.763 \pm 0.037	0.3673 ± 0.0041
GNH-XZ	5.6603 ± 0.0046	2.544 \pm 0.089	3.0418 ± 0.00040	1.158 \pm 0.067	0.2987 ± 0.0069
GNH-XXZ	6.4556 ± 0.0029	1.562 \pm 0.057	3.0391 ± 0.00041	1.154 \pm 0.071	0.1993 ± 0.0045
鱗片状黒鉛 Z-5F	0.0410 ± 0.0028	2.635 \pm 0.071	3.0407 ± 0.00025	0.915 \pm 0.040	0.2719 ± 0.0053

表 3-5 ローレンツ関数による炭素材料の回折パターン解析データ 2。強度は相対強度。

	h101 ピーク位置 Q_{h101} (1/Å)	h101 の半値幅 $\Delta Q_{h101} \times 10^{-2}$ (1/Å)	r012 回折強度 $I_{r012} \times 10^4$	r102 ピーク位置 Q_{r012} (1/Å)	r102 の半値幅 $\Delta Q_{r012} \times 10^{-2}$ (1/Å)
Graphite powder	3.0896 ± 0.00016	1.194 ± 0.029	なし	なし	なし
人造黒鉛	3.1028 ± 0.00032	3.097 ± 0.071	なし	なし	なし
球状黒鉛 SG-BL40	3.1197 ± 0.000056	0.394 ± 0.015	0.578 ± 0.034	3.2281	0.758 ± 0.073
鱗片状黒鉛	3.106 ± 0.000057	0.7732 ± 0.0090	1.43 ± 0.11	3.2137	1.09 ± 0.15
鱗状黒鉛 SRP7	3.1195 ± 0.00010	0.930 ± 0.016	0.616 ± 0.0075	3.2281	0.90 ± 0.19
球状化黒鉛	3.1085 ± 0.000059	0.7802 ± 0.0096	1.565 ± 0.087	3.216	0.904 ± 0.084
球状黒鉛 SG-BH8	3.1193 ± 0.000090	0.805 ± 0.015	0.628 ± 0.042	3.2280	0.754 ± 0.082
GNH-XZ	3.1188 ± 0.00046	2.166 ± 0.088	0.960 ± 0.085	3.2281	1.22 ± 0.20
GNH-XXZ	3.1163 ± 0.00043	2.011 ± 0.082	0.727 ± 0.061	3.225	0.95 ± 0.14
鱗片状黒鉛 Z-5F	3.1191 ± 0.00032	1.709 ± 0.059	1.294 ± 0.069	3.2284	0.946 ± 0.088

3.3 磁化測定結果 (SWCNT)

乾燥した SG-SWCNT 試料と水とともに封入された SG-SWCNT 試料の磁化測定を行った。以下に、本著者による試料（乾燥した SG-N1 試料、水とともに封入された SG-N2 試料）と市村による先行研究の結果（試料名 SG_i1）を合わせて報告する。

3.3.1 乾燥 SG-SWCNT の磁化測定

乾燥 N1 試料の磁化測定：SG 法により生成された SWCNT について磁化測定を行った。

試料の準備方法：真空アニール 500℃、10 分間を行った。その後、He 置換（100 Torr）を行い石英管（外径 5 mm、内径 4 mm）に封入したものを測定した。用いた SG 粉末とアルミホイールの質量は表 2-2 に示した。

磁化測定条件：SG-SWCNT は、他の SWCNT 試料に比べ磁性不純物は少ない。しかし、グラファイト試料と比較すると磁性不純物は無視できない。そのため、測定は磁性不純物を考慮し高磁場で行った。試料は SWCNT バンドルが絡み合ったフィルムが砕かれた粉末状のものであるため、グラファイトパウダーのように磁場中での配向の懸念は少ないと考えた。図 3-39 に 300 K における M - H 測定結果、図 3-40 に M - T 測定結果を示す。磁場依存性の測定では、前述したシーケンス①を用いた。温度依存性の測定では、強磁性成分を考慮して、強磁性磁化の飽和磁場を超えるふたつの磁場中で行った。すなわち、20 kOe および 60 kOe の磁場中で、シーケンス A を用いて測定した。

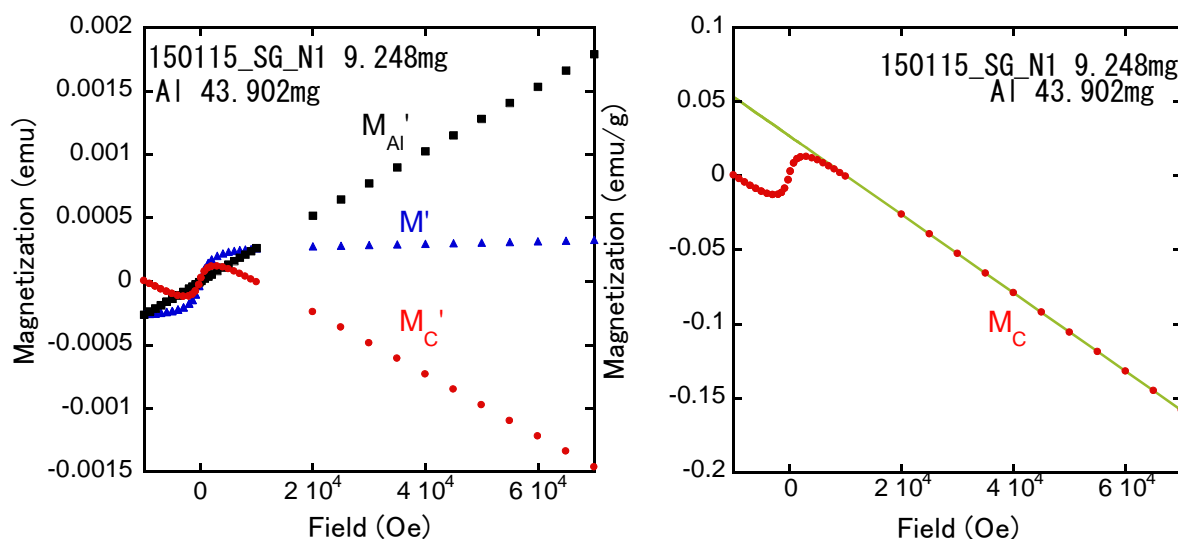


図 3-39 300 K における乾燥 SG-N1 試料の磁場依存性。 M_{Al}' ：アルミの磁化、 M' ：試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' ：試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。実線は最小二乗法による 20 kOe 以降のフィッティング結果。150115_SG_N1 : $\chi \approx -2.6429 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)、 $M_r \approx 2.6794 \times 10^{-2}$ (emu/Oe/g)。

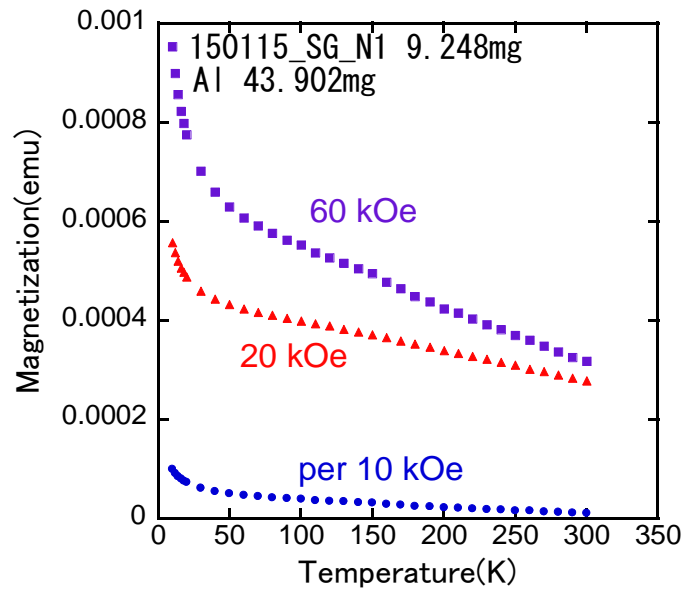


図 3-40 乾燥 SG-N1 試料の磁化 $M' = M'_{Al} + M'_C$ の温度依存性。赤▲：アルミを含む磁場 20 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■：アルミを含む磁場 60 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青●：10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

乾燥 SG_i1 試料の磁化測定：SG 法により生成された SWCNT について磁化測定を行った。

図 3-41 および図 3-42 は、市村による先行研究の結果である。

試料の準備方法：N1 試料と同様の手順で用意された。但し、前章で述べた石英管を凹ませる方法は用いずに封入している。SG 試料の質量は 7.788 mg、アルミホイールの質量は 43.172 mg である。

磁化測定条件：N1 試料と同様に高磁場で測定した。測定は、同試料を別日に合計で 2 回行った。他測定と同様に、結果には、試料名の前の 6 桁の数字で測定日を表した。図 3-41 に SG_i1 試料の磁場依存性についての結果を示す。図 3-42 に SG_i1 試料の温度依存性についての結果を示す。131113_SG_i1 の磁場依存性はシーケンス①を用いた。温度依存性は 20 kOe および 60 kOe の磁場中で行いシーケンス A を用いた。また、141126_SG_i1 の磁場依存性はシーケンス①を用いた。温度依存性は 20 kOe および 60 kOe の磁場中で行いシーケンス B を用いた。

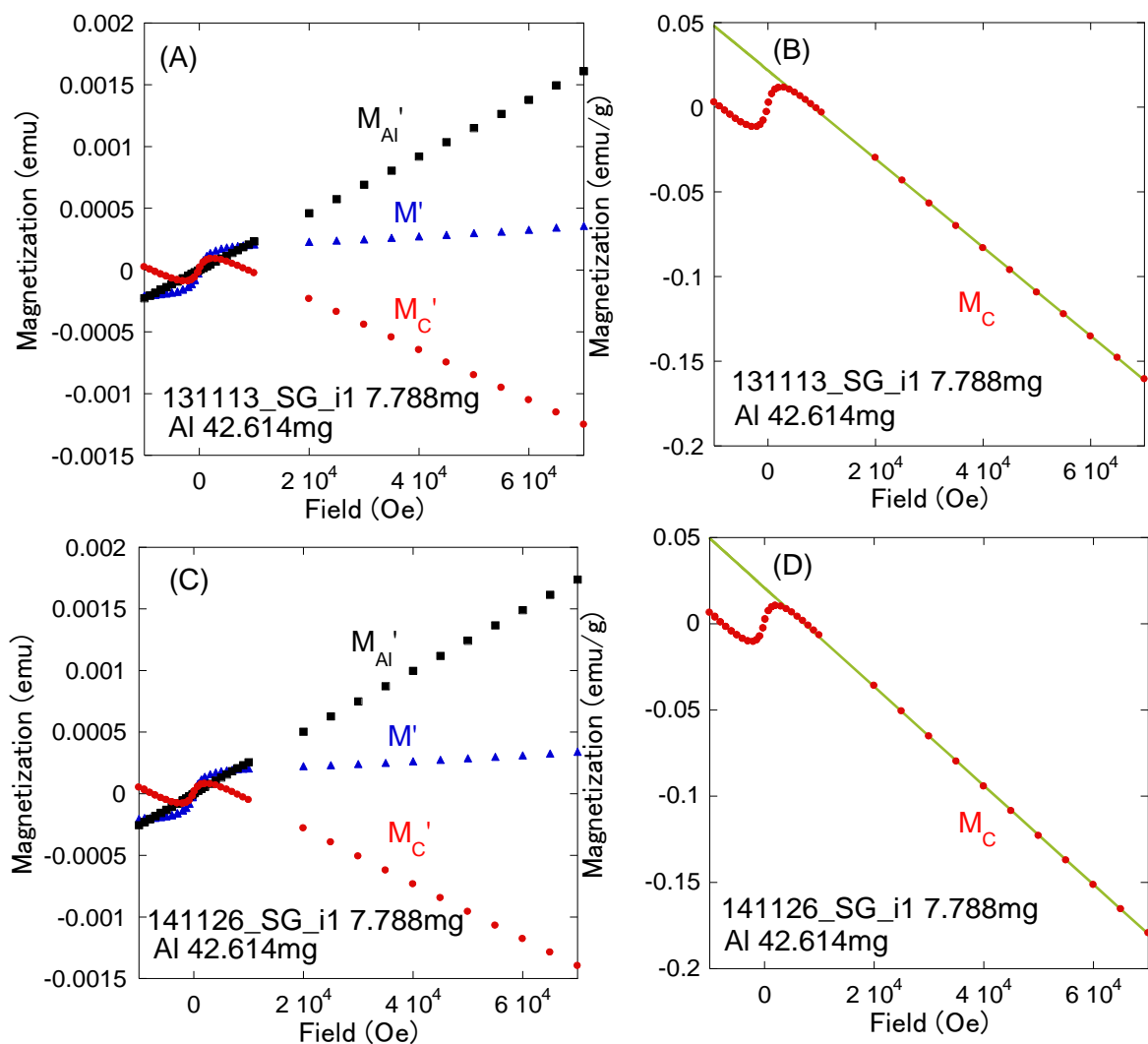


図 3-41 300 K における乾燥 SG-i1 試料の磁場依存性。A)、B)測定日 2013 年 11 月 13 日。C)、D)測定日 2014 年 11 月 26 日。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。B)、D)単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。実線は最小二乗法による 20 kOe 以降のフィッティング結果。
 131113_SG_i1 : $\chi \approx -2.6143 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)、 $M_r \approx 2.181 \times 10^{-2}$ (emu/Oe/g)。
 141126_SG_i1 : $\chi \approx -2.8685 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)、 $M_r \approx 2.089 \times 10^{-2}$ (emu/Oe/g)。

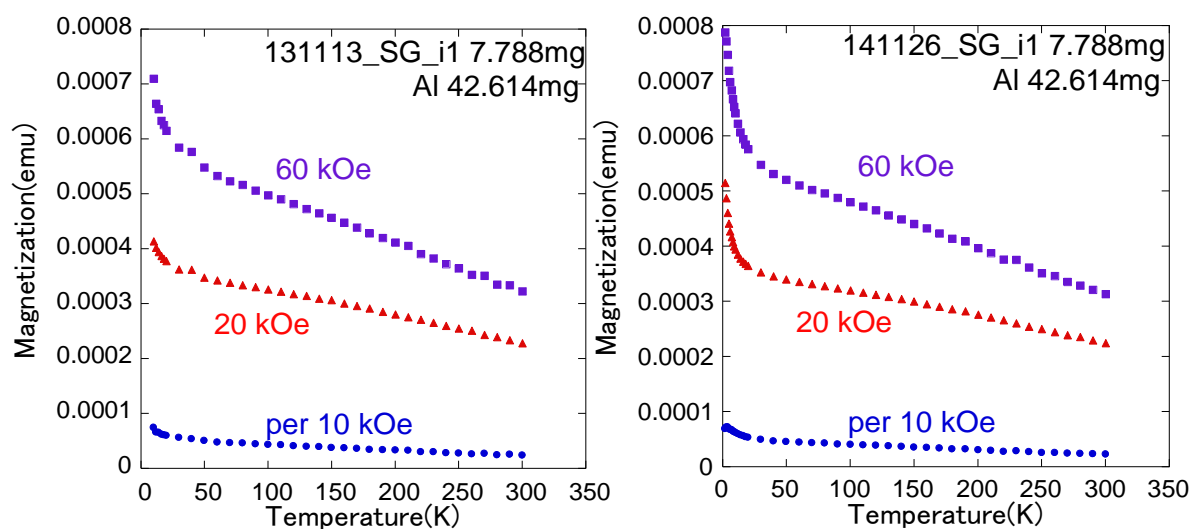


図 3-42 乾燥 SG-N1 試料の磁化 $M' = M'_{Al} + M'_C$ の温度依存性。赤▲：アルミを含む磁場 20 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■：アルミを含む磁場 60 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青●：10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。左) 測定日 2013 年 11 月 13 日。右) 測定日 2014 年 11 月 26 日。

3.3.2 水とともに封入された SG-SWCNT の磁化測定

水とともに封入された SG_N2 試料の磁化測定：SG 法により生成された SWCNT について水とともに封入し、磁化測定を行った。

試料の準備方法：真空アニール 500℃、10 分間を行った。その後、真空引きした石英管（外径 5mm、内径 4mm）に水および試料を封入したものを測定した。用いた SG 粉末とアルミホイルの質量は表 2.2 に示した。

磁化測定条件：N1 試料と同様に高磁場で測定した。図 3-43 に SG_N2 試料の磁場依存性についての結果を示す。図 3-44 に SG_N2 試料の温度依存性についての結果を示す。SG_N2 の磁場依存性はシーケンス①を用いた。温度依存性は 20 kOe および 50 kOe の磁場中で行いシーケンス C を用いた。また、141126_SG_i1 の磁場依存性はシーケンス①を用いた。温度依存性は 20 kOe および 60 kOe の磁場中で行いシーケンス B を用いた。

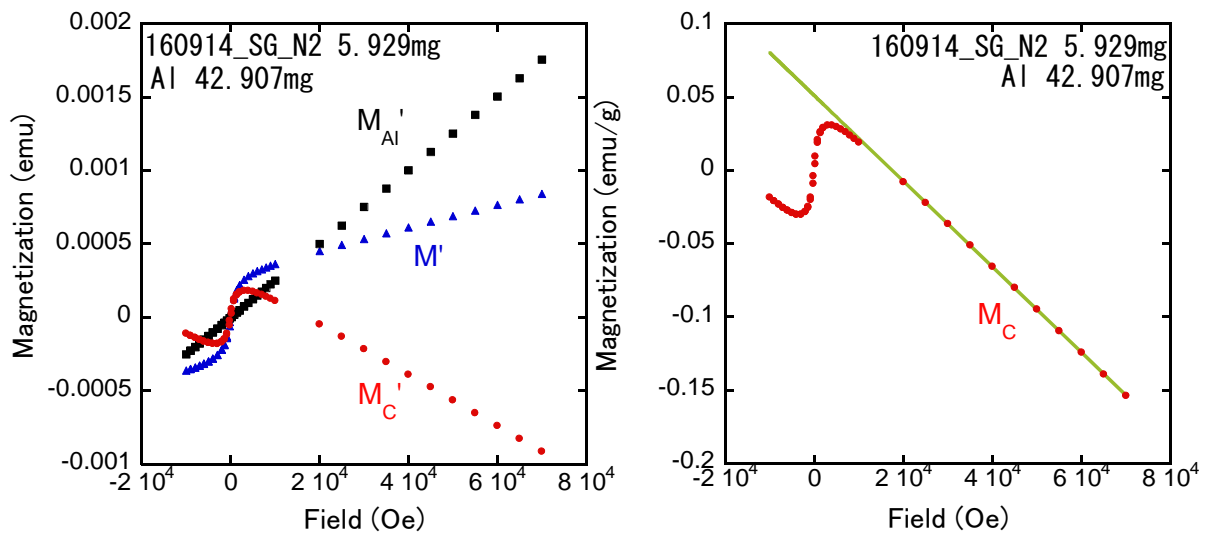


図 3-43 300 K における水とともに封入した SG-N2 試料の磁場依存性。 M_{Al}' : アルミの磁化、 M' : 試料とアルミの磁化の合計 ($= M_{Al}' + M_C'$)、 M_C' : 試料の磁化。右) 単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。実線は最小二乗法による 20 kOe 以降のフィッティング結果。160914_SG_N2 : $\chi \approx -2.9243 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)、 $M_r \approx 5.0996 \times 10^{-2}$ (emu/Oe/g)。

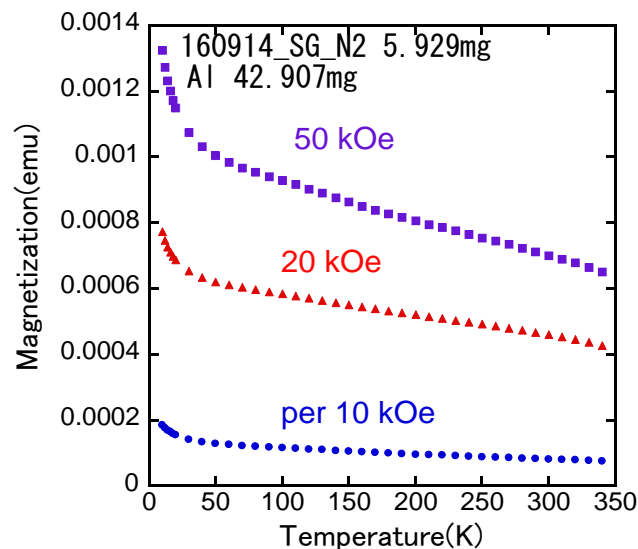


図 3-44 水とともに封入した SG-N2 試料の磁化 $M' = M_{Al}' + M_C'$ の温度依存性。赤 \blacktriangle : アルミを含む磁場 20 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫 \blacksquare : アルミを含む磁場 50 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青 \bullet : 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

乾燥 SG_試料と水封入試料の比較 : 温度依存性の低温の測定データを使ってキュリーワイス項の除去を行った。解析手順は前節と同様にして行う。図 3-45 に SG-N1, SG-i1 および SG-N2 についての結果を比較する。

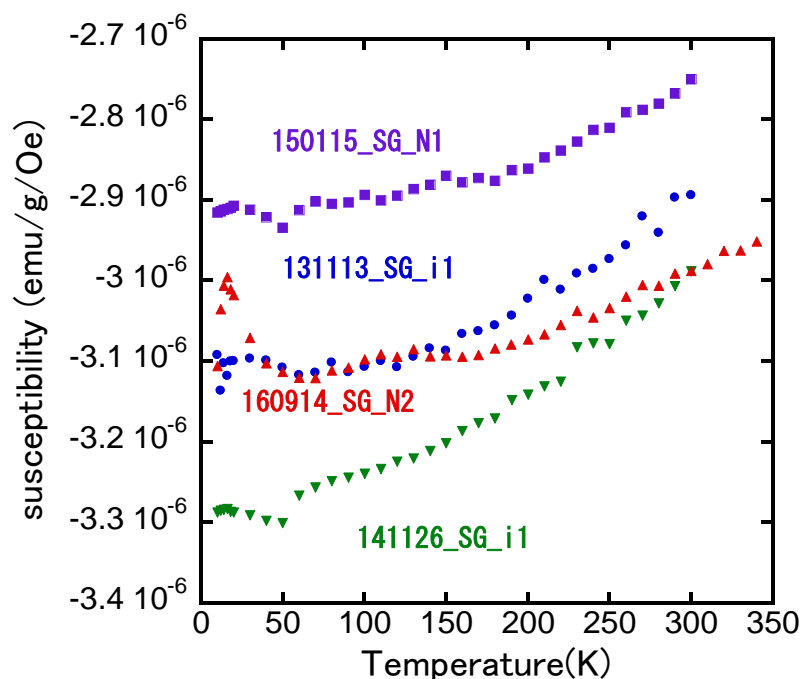


図 3-45 SG-SWCNT 試料の温度依存性の比較。キュリー項を差し引いた後。赤▲：SG-N2 を水とともに封入した試料磁化率 $\chi(T)$ 。紫■：N1 試料を He 置換（100 Torr）し、石英管（外径 5 mm、内径 4 mm に封入した試料磁化率 $\chi(T)$ 。緑▼：N1 試料を He 置換（100 Torr）し、石英管（外径 5 mm、内径 4 mm に封入した試料磁化率 $\chi(T)$ 。

3.3.3 温度遷移の速度を変化させた SG-SWCNT の磁化測定

温度変化の速度依存性：SG 法により生成された SWCNT（SG_N2 試料）について水とともに封入し、 M - T 測定を行った。測定は、温度変化の速度依存性を確認するため、測定時の降温速度および昇温速度を変化させて行った。

試料の準備方法：節 3.3.2 で準備した試料を用いた。SG 粉末とアルミホイールの質量は表 2.2 に示した。

磁化測定条件：N1 試料と同様に高磁場で測定した。測定に用いた MPMS において、目標値までの降温速度は、標準的に 10 K/min である。温度変化の速度依存性を確認するにあたり、以下の 3 つの温度遷移の速度で測定した。

- ①降温速度 10 K/min で 80 K まで降温。磁場 20 kOe および 50 kOe の磁場中で行い、80 K からシーケンス C を用いた。
- ②降温速度 1 K/min で 80 K まで降温。磁場 20 kOe および 50 kOe の磁場中で行い、80 K からシーケンス C を用いた。

③降温速度 10 K/min で 80 K まで降温。その後、昇温速度を 1/10 にして 80 K から測定した（80 K および 90 K では昇温速度 0.5 K/min、残りは 1 K/min で行った）。磁場 20 kOe および 50 kOe の磁場中で行い、シーケンス C を用いた。

図 3-46 に温度変化の速度依存性を示す。他測定と同様に、結果には、試料名の前の 6 桁の数字で測定日を表した。

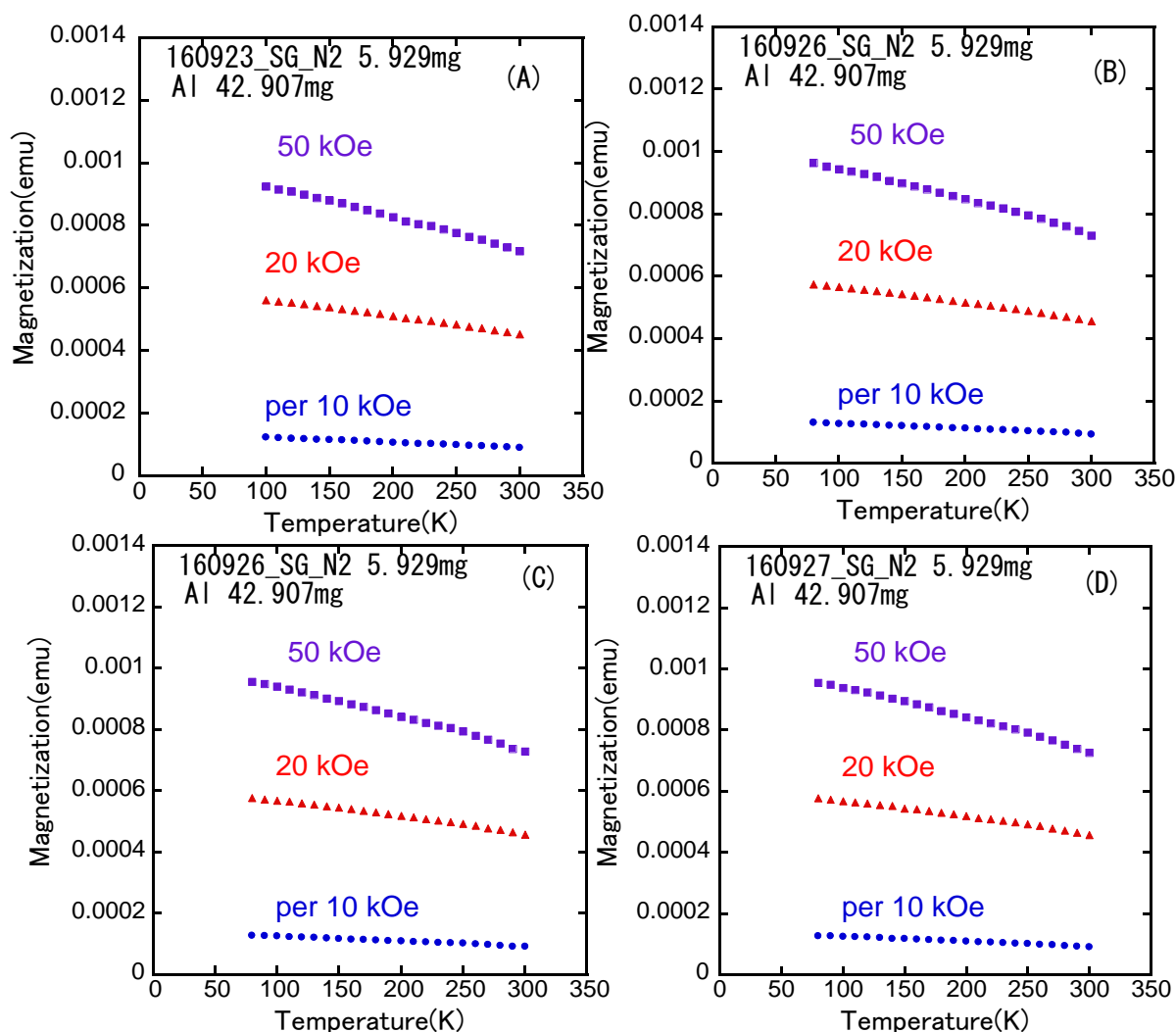


図 3-46 水とともに封入した SG-N2 試料の磁化 $M' = M'_{Al} + M'_C$ の温度依存性。赤▲：アルミを含む磁場 20 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■：アルミを含む磁場 50 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青●：10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。A)、B)降温速度 10 K/min で測定した。C)降温速度 1 K/min で測定した。D) シーケンス C の昇温速度を 1/10 にして測定した。

図 3-47 は、He 置換乾燥 SG-SWCNT 試料（SG_N1、SG_i1）と水封入試料（SG_N2）の温度依存性のグラフである。但し 80 K からの測定では、キュリー項の除去を行っていない。他のデータについては上記の解析手順でキュリー項の除去を行っている。赤色のデータが降温速度 10 K/min で目標値まで下げた磁化率の温度依存性、青色のデータが降温速度

1 K/min で目標値まで下げた磁化率の温度依存性、黄緑のデータが降温速度 10 K/min で目標値まで下げ、シーケンス C の昇温速度を 1/10 にした磁化率の温度依存性の結果である。ただし N1 試料のみ他のデータと著しく重なるため、降温速度 10 K/min ではあるが黒で表記している。

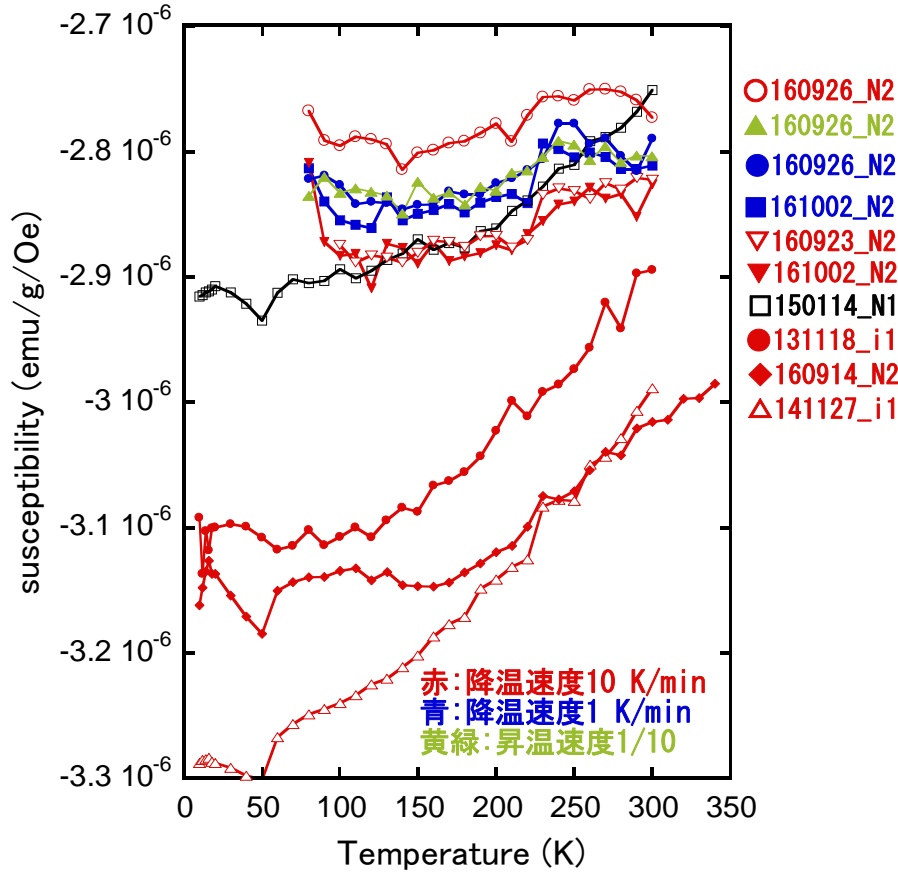


図 3-47 SG-SWCNT における磁化率温度依存性。赤色：目標値まで降温速度 10 K/min で下げた、青色：目標値まで降温速度 1 K/min で下げた、黄緑：目標値まで降温速度 10 K/min で下げ、シーケンス C の昇温速度を 1/10 にした。N1 試料のみ他のデータと重なるため、降温速度 10 K/min ではあるが黒で表記している。

図 3-48 は 80 K からの磁化率の温度依存性結果のみ拡大したものである。図中 200 K 以下と以降で磁化率が急激に減少しているように確認できる。この低温と高温での磁化率の差を以下の手順で求める。降温速度 10 K/min で測定した 160926_SG_N2 の結果、90 K から 190 K 以下で線形近似をした。磁化率を χ_{low} とすると

$$\chi_{low} \approx -2.80 \times 10^{-6} + 4.82 \times 10^{-12} \times T \quad (13)$$

となる。160926_SG_N2 の結果 230 K から 290 K で線形近似をした。磁化率を χ_{high} とすると

$$\chi_{high} \approx -2.76 \times 10^{-6} + 3.07 \times 10^{-11} \times T \quad (14)$$

となる。これらの差は $\chi_d \approx 4 \times 10^{-8} + 2.59 \times 10^{-11} \times T$ (emu/Oe/g)となった。これは 220 K 付近において 5.929 mg の試料磁化 $M_d \approx 2.71 \times 10^{-10}$ emu/Oeに相当する。ここで、水の磁化率の寄与がどの程度か検討する。水の磁化率は、水の比磁化率

$$\chi_m = K_m - 1 = -0.91 \times 10^{-5} \quad (15)$$

より、cgs 単位系における水の質量磁化率 χ_w は

$$\chi_w = \frac{\chi_m}{4\pi} \approx 7.2 \times 10^{-7} \quad (16)$$

として求めた (K_m は水の比透磁率である)。 χ_w の単位は emu/g である。2014 年度に卒業した市村修士論文によれば開口処理を行った試料は、質量の 50%程度の水が内包される。開口処理を行わない試料は、質量の 15%程度の水が内包される。本研究で内包した水を、SG-N2 試料質量の 50%および 15%と仮定したときの磁化 M_{w50} 、 M_{w15} はそれぞれ

$$M_{w50} \approx 2.1 \times 10^{-9}, M_{w15} \approx 6.4 \times 10^{-10}$$

とする。解析結果から 7%程度の水が内包した磁化と近いことがわかった。したがって 200 K 付近の急激な磁化率の減少は内包した水が外に出たために変化したと考えられる。

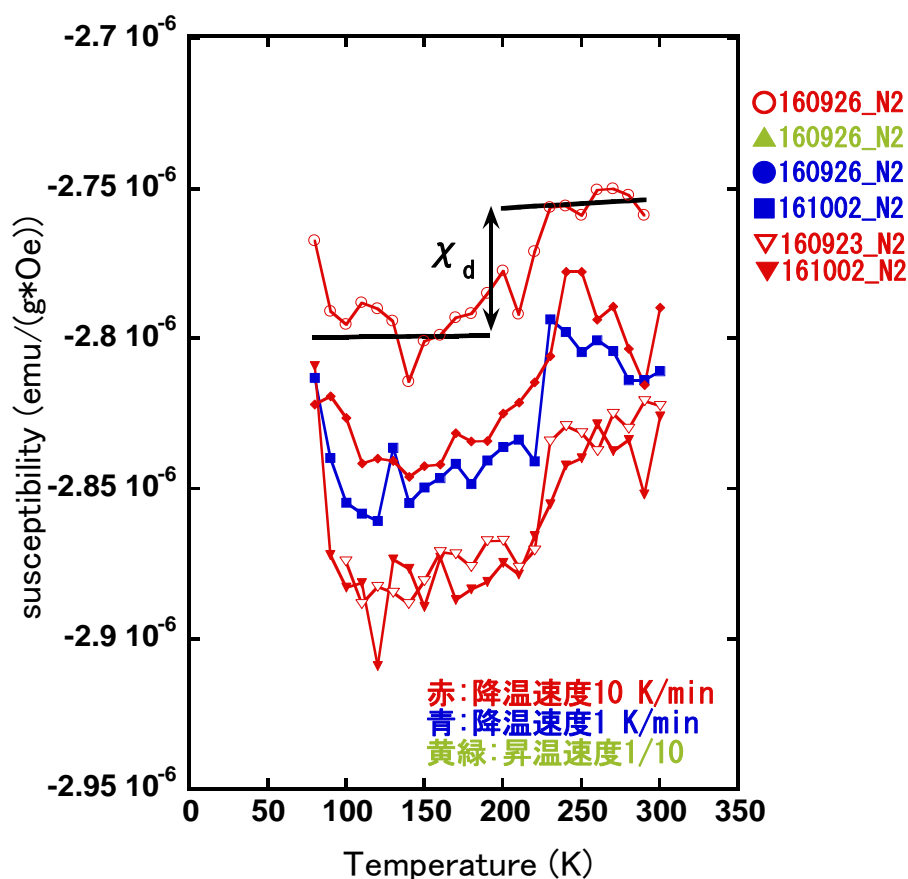


図 3-48 80 K からの SG-N2 における磁化率温度依存性 (拡大図)。赤色：目標値まで降温速度 10 K/min で下げた、青色：目標値まで降温速度 1 K/min で下げた、黄緑：目標値まで降温速度 10 K/min で下げ、シーケンス C の昇温速度を 1/10 にした。

SWCNT では、wet-dry 転移が存在する。wet-dry 転移は、降温していく過程で内包した水が出ていく現象である。本実験の結果は昇温過程で水が出ていくように見える。原因の一つとして昇温速度が早いことが予想できる。降温速度が早いと、バンドルの孔が即座に凍り内包された水分子が閉じ込められる（蓋がされる）。温度を上げる過程で氷の蓋が溶け内包した水分子が出ていくことが考えられる。

3.3.4 Ar 置換した水封入 SG-SWCNT の磁化測定

Ar 置換水封入 SG-SWCNT 試料の磁化測定： SG 法により生成された SWCNT (SG_N3 試料) について水とともに Ar ガス雰囲気下で封入し、 M - T 測定を行った。

試料の準備方法： 真空アニール 500℃、10 分間を行った。その後、真空引きした石英管（外径 5 mm、内径 4 mm）に試料および水を導入する。その後、管内を Ar ガス（550 Torr）で満たし、測定した。用いた SG 粉末とアルミホイルの質量は表 2.2 に示した。

磁化測定条件： N1 試料と同様に高磁場で測定した。図 3-49 に SG_N3 試料の磁場依存性についての結果を示す。図 3-50 に SG_N3 試料の温度依存性についての結果を示す。SG_N3 の磁場依存性はシーケンス①を用いた。温度依存性は 20 kOe および 40 kOe の磁場中でいいシーケンス C を用いた。

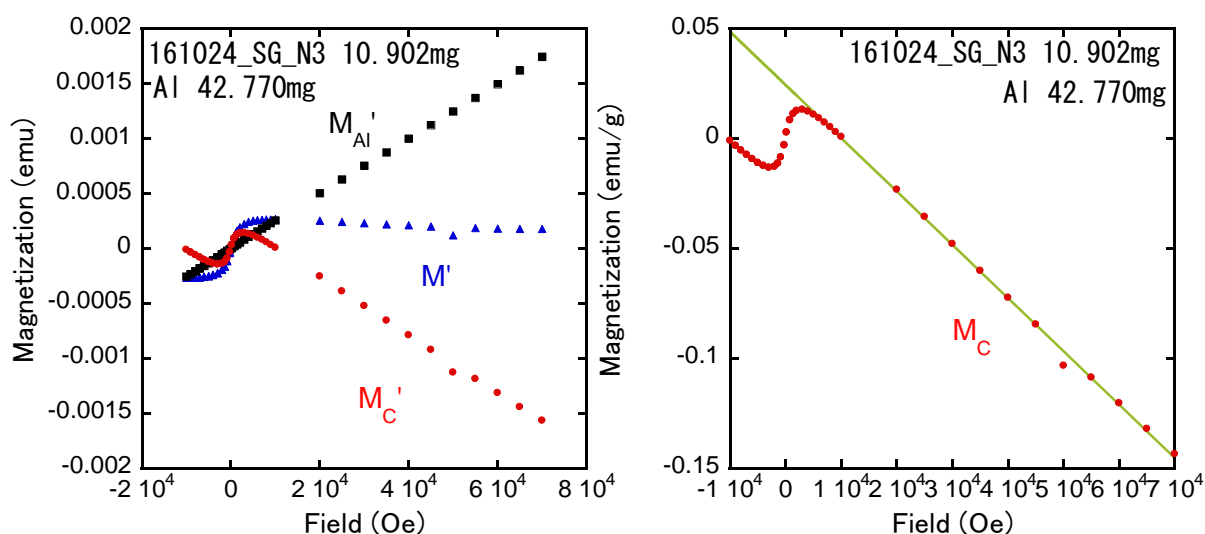


図 3-49 300 K における Ar 置換（550 Torr）により水とともに封入した SG-N3 試料の磁場依存性。 M_{Al}' ：アルミの磁化、 M' ：試料とアルミの磁化の合計（ $= M_{Al}' + M_C'$ ）、 M_C' ：試料の磁化。右）単位質量当たりの試料の磁化 M_C 。強磁性成分のため低磁場で直線からずれる。実線は最小二乗法による 20 kOe 以降のフィッティング結果。161024_SG_N3 $\chi \approx -2.4257 \times 10^{-6}$ (emu/Oe/g)、 $M_r \approx -2.4429 \times 10^{-2}$ (emu/Oe/g)。

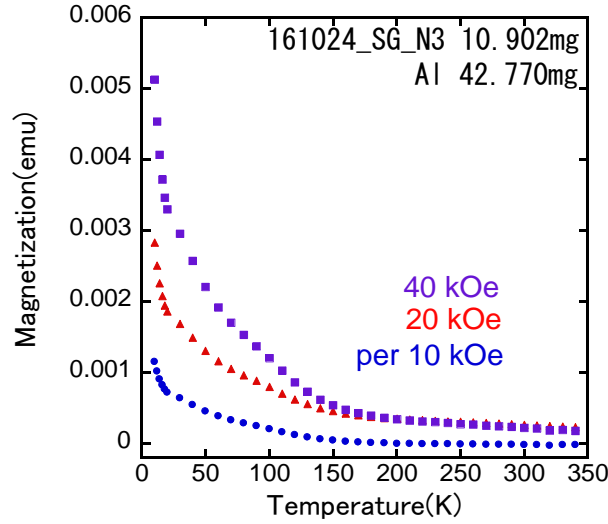


図 3-50 Ar 置換 (550 Torr) により水とともに封入した SG-N3 試料の磁化 $M' = M'_{Al} + M'_C$ の温度依存性。赤▲: アルミを含む磁場 20 kOe 下の磁化 M'_{low} 、紫■: アルミを含む磁場 40 kOe 下の磁化 M'_{high} 、青●: 10 kOe あたりのアルミを含む試料磁化 M'_{1T} 。

図 3-51 は、温度依存性の測定結果の解析過程を示す。測定結果からキュリーワイス項の除去を行った。解析手順は、前述したものと同一である。10 K から 100 K の範囲のデータをフィッティングしてキュリーワイス項（キュリー磁化とワイス温度）を求めた。

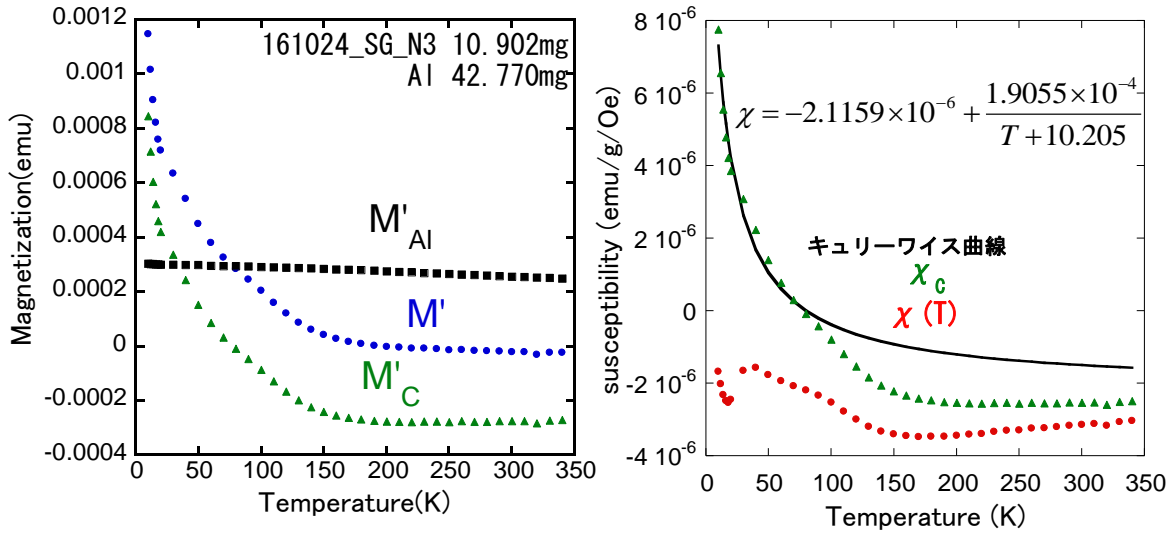


図 3-51 Ar 置換水封入 SG-SWCNT 試料 (SG-N3) の温度依存性の解析。左) $M'_C = M' - M'_{Al}$ とした。磁化は全て 10 kOe あたりの値。右) 試料の磁化率の温度変化。緑▲: $\chi_C = M'_C / (10y)$ 。y は mg 単位の試料の質量。実線は低温データをキュリーワイスの法則によりフィットした結果。赤●: 磁化率の常磁性キュリー成分を除去した結果。

図 3-41 において、赤丸はキュリーワイス成分を除去後の温度依存性である。150 K 以下で常磁性成分が次第に大きくなっていることがわかる。このような振る舞いは、試料管中に存在する磁性分子である酸素の吸着が起こる場合によくみられる。Ar ガスの封入時に酸素が混入した可能性が考えられる。

M - T 測定の様相は以下に示す。測定における磁場設定モードは”No Overshoot“(目標値を超えないように磁場を増減させる)とし、スキャン幅 (Amplitude) は 3cm とした。

シーケンス C : 10 K~18 K (2 K ずつ増加)、20 K~340 K (10 K ずつ増加)。降温速度 10K/min で 300K から 10K まで下げ、昇温速度 1K/min 10 K~18 K (2 K ずつ増加)、5K/min 20 K~90 K (10 K ずつ増加)、10K/min 100 K~340 K (10 K ずつ増加)。

3.4 SWCNT の XRD 測定結果

SG-SWCNT の XRD 測定を行った。試料は減圧ろ過、真空アニールした 500 °C、10 分の試料の一部をとり、直径 0.5 mm の石英キャピラリーにつめる。用意した SG 試料は封じ切らず、以下の 3 種類の条件で測定を行った。

①SG 試料をつめた石英キャピラリーに Ar ガス 550 Torr を入れ、ピンチコックで止めた。

②SG 試料をつめた石英キャピラリーを真空引きし、純水を入れピンチコックで止めた。

③②の石英キャピラリーに Ar ガス 700 Torr を導入し、ピンチコックで止めた。

それぞれの条件で準備した試料を 340 K から 110 K の温度範囲でステップ状に変化させて XRD 測定する。本測定に用いた波長 λ は 0.99539 Å である。

図 3-52 に石英キャピラリーに Ar ガス 550 Torr を入れた試料の温度変化 XRD 測定の結果を示す。温度変化 XRD 測定はシーケンス 1 を用いた。

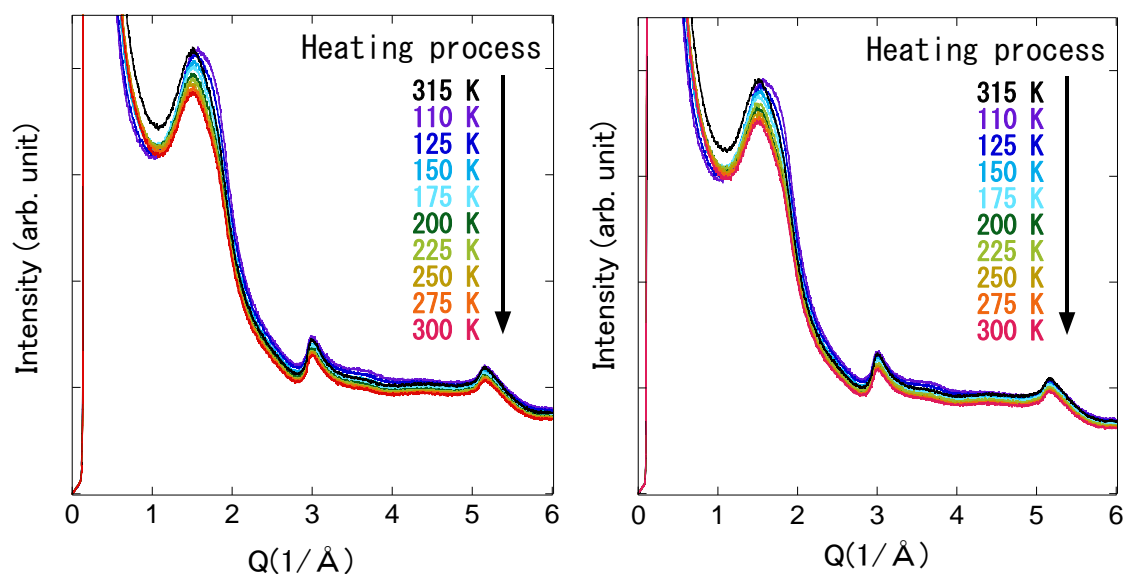


図 3-52 石英キャピラリーに Ar ガス 550 Torr を入れた SG 試料の XRD 回折パターン温度変化。315 K の測定後、試料が動いたため位置合わせを行った。他測定は矢印の向きに 10 K/min で連続して行った。左) [L]の回折パターン。右) [R]の回折パターン。ただし、石英キャピラリーの回折を含む。波長 λ は 0.99539 Å である。

図 3-53 に石英キャピラリーを真空引きし、純水を入れた試料の温度変化 XRD 測定の結果を示す。温度変化 XRD 測定はシーケンス 2 を用いた。

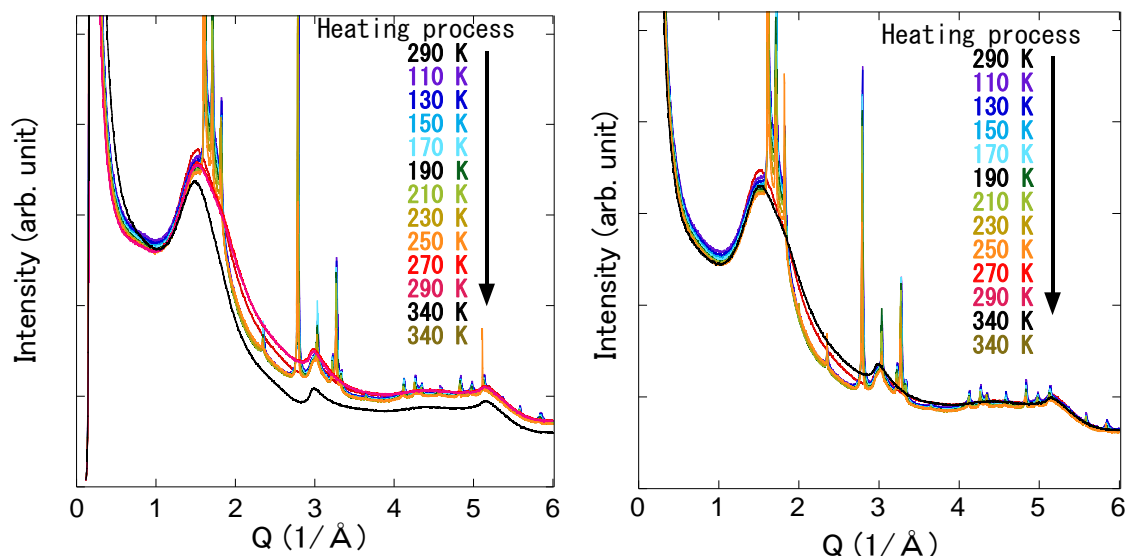


図 3-53 石英キャピラリを真空引きし、純水を入れた SG 試料の XRD 回折パターン温度変化。290 K で測定後 110 K から矢印の向きに 10 K/min で連続して行った。左) [L]の回折パターン。右) [R]の回折パターン。ただし、石英キャピラリの回折を含む。波長 λ は 0.99539 Å である。

図 3-54 に石英キャピラリを真空引きし、純水を入れた後 Ar ガス 700 Torr を導入した試料の温度変化 XRD 測定の結果を示す。温度変化 XRD 測定はシーケンス 2 を用いた。ただし 340 K 測定後に、再度 110 K を測定した。

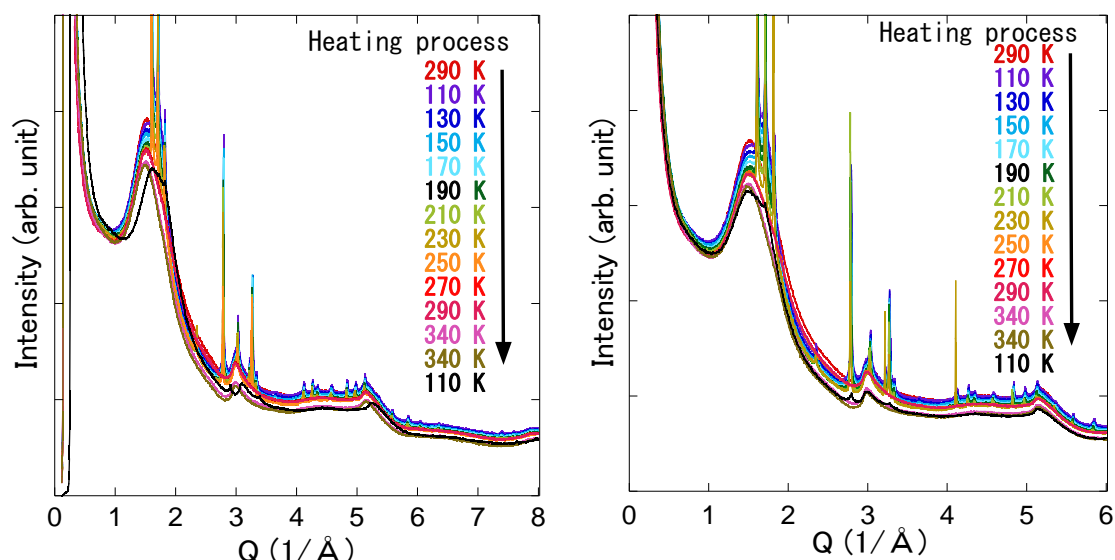


図 3-54 石英キャピラリを真空引きし、純水を入れた後 Ar ガス 700 Torr を導入した SG 試料の XRD 回折パターン温度変化。290 K で測定後 110 K から矢印の向きに 10 K/min で連続して行った。左) [L]の回折パターン。右) [R]の回折パターン。ただし、石英キャピラリの回折を含む。波長 λ は 0.99539 Å である。

XRD 測定の手順は以下に示す。コリメータは全てシングル 0.5 mm を用いた。本測定に用いた波長 λ は 0.99539 Å である。

シーケンス 1 : 315 K で測定後、降温速度 10 K/min で 110 K を測定。昇温速度 10 K/min で 125 K から 300 K (25 K ステップで増加)。

シーケンス 2 : 290 K で測定後、降温速度 10 K/min で 110 K を測定。昇温速度 10 K/min で 130 K から 290 K (20 K ステップで増加)、340 K、340 K。

第4章 考察

4.1 グラファイトの磁化率と構造

磁化測定の結果から炭素試料の種類により磁化率が大きく異なることが分かった。また、XRD 測定によって、これらの試料では積層構造などの構造に違いがあることが分かった。以下では、試料の結晶構造と磁性の相関について考察する。

4.1.1 ABC 積層構造の含有率と磁化率

最初に、グラファイトでは AB 積層構造と ABC 積層構造で磁化率が顕著に異なることが知られているので、ABC 積層構造の割合と磁化率の関係を考察する。ABC 積層構造の割合が XRD 測定結果より見積もられた。

ABC 積層構造 (r 相) の含有率と 300 K の磁化率の相関を図 4-1 に示す。左図では、含有率は XRD パターンの r および h 相 (AB 積層構造) の 101 ピークのピーク値より求められた。右図では、含有率は XRD パターンの 101 ピークをローレンツ関数の和として表し、ピークの積分強度比より求められた。図 4-2 では、 $M-T$ 測定から得られた 300 K の磁化率の値も示した。 $M-T$ 測定から得られた磁化率と $M-H$ 測定から得られた磁化率の ABC 積層構造含有率依存性は、ほぼ同じ傾向を示すことが分かる。すなわち、ABC 積層含有率の増加に従い、磁化率が増加する傾向が明らかである。

図中の実線は、AB 積層グラファイトと ABC 積層グラファイトの磁化率を単純な組成和として表したときの磁化率である。ここで、ABC 積層グラファイトの磁化率は理論値 $\chi = 11.7 \times 10^{-6} \alpha + 7.2 \times 10^{-6} (1 - \alpha)$ を用いている。 α は ABC 積層含有率である。本測定で得られた傾向は、磁化率がほぼこのような単純和で表せることを示唆している。しかしより詳細に見ると、2 つの GNH 試料においては、この傾向から顕著にずれていることが分かる。このことは、反磁性磁化率が ABC 積層含有率以外のパラメータによっても変化することを示唆している。

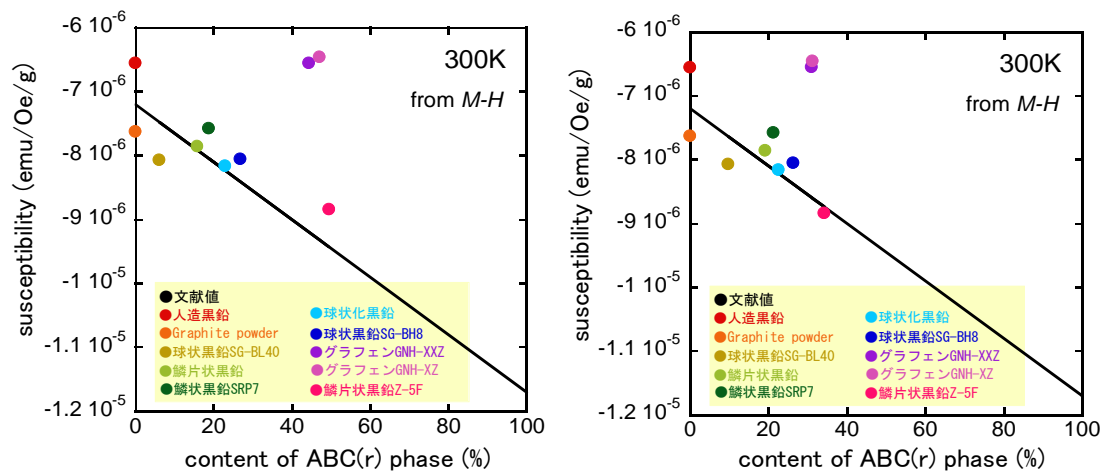


図 4-1 ABC 積層含有率と 300 K の磁化率の関図。横軸は ABC 積層構造 (r 相) の割合で、左) XRD のピーク強度比より (前章①)、右) 積分強度の比より (前章②) 見積もられた。磁化率は $M-H$ 測定より求められた。黒実線は計算値 : AB 積層構造と ABC 積層構造の磁化率の単純な組成和 $\chi = 11.7 \times 10^{-6}\alpha + 7.2 \times 10^{-6}(1 - \alpha)$ 。 α は ABC 積層含有率である。

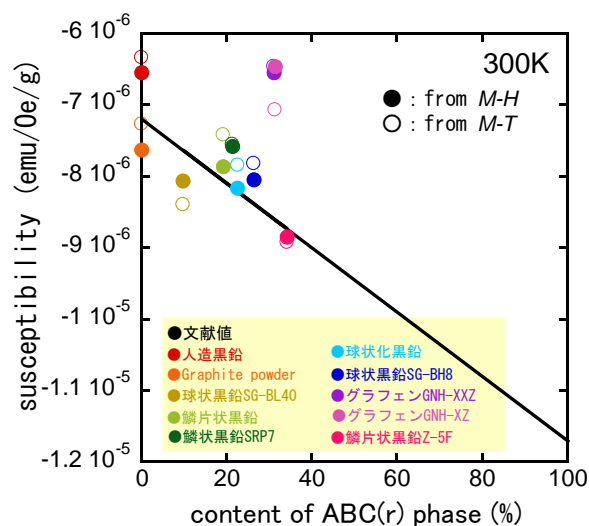


図 4-2 ABC 積層含有率と 300 K の磁化率の相関 : $M-H$ 測定 (closed symbols) と温度依存性 (open symbols) からの結果を比較。ABC 積層含有率は XRD の 101 ピーク強度の積分強度比より見積もった。黒実線は計算値 : AB 積層構造と ABC 積層構造の磁化率の単純な組成和 $\chi = 11.7 \times 10^{-6}\alpha + 7.2 \times 10^{-6}(1 - \alpha)$ 。 α は ABC 積層含有率である。

4.1.2 積層構造の結晶サイズと磁化率

図 4-3 左は、300 K の磁化率と ABC 積層構造の含有率の相関の拡大図である。前述したように、GNH 試料の磁化率は ABC 積層構造の含有率に単純には比例しない。そこで、ABC 積層構造の含有率が近い GNH 試料近傍（緑枠内の試料）に注目し、XRD の 101 ピークの半値幅（表 3-4； ΔQ_{r101} 、表 3-5； ΔQ_{h101} ）と磁化率の相関を調べた。結果を図 4-3 右に示した。GNH 試料も含め、半値幅の減少に従い磁化率が増加していることがわかる。これは、XRD ピークの半値幅は結晶ドメインのサイズに反比例していると考えられるので、AB および ABC 積層の結晶性が高い試料程反磁性磁化率が大きくなる傾向を示唆する。

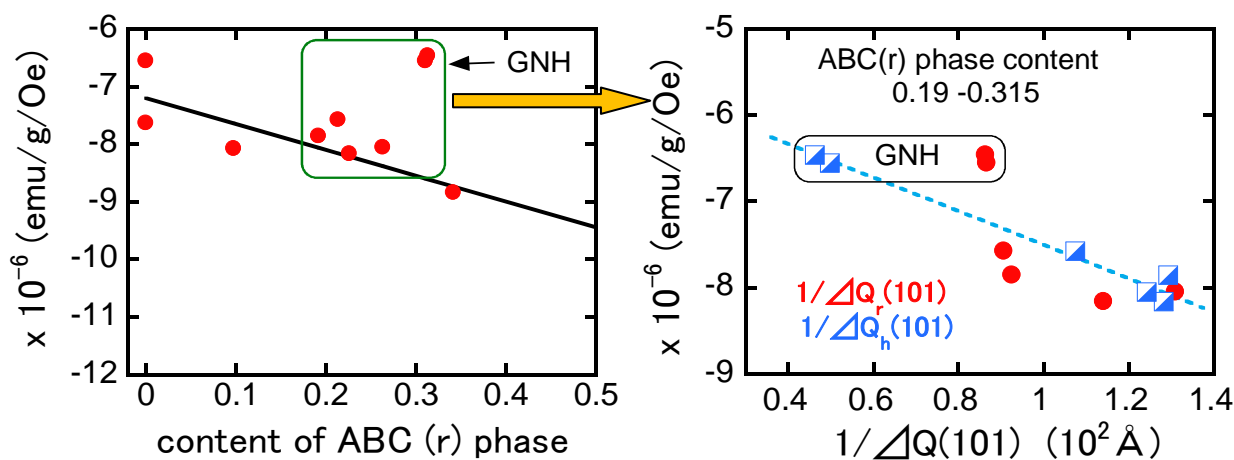


図 4-3 左) ABC 積層構造 (r 相) の含有率と 300 K の磁化率の相関 (図 4-2 の拡大)。右) 左図の緑枠内の試料の XRD ピークの半値幅と磁化率の相関。赤丸：r101、青四角：h101 の半値幅。磁化率は 300 K における磁場増加時の M - H 測定から得られた。(表 3-1)

しかしながら、全試料の XRD の h および r 相の 101 ピークの半値幅と磁化率の相関 (図 4-4) をみると、全体として半値幅の減少に従い磁化率が増加している傾向がみられるものの、一部試料たとえば Z-5F のデータ点が大きくずれていることが分かる。

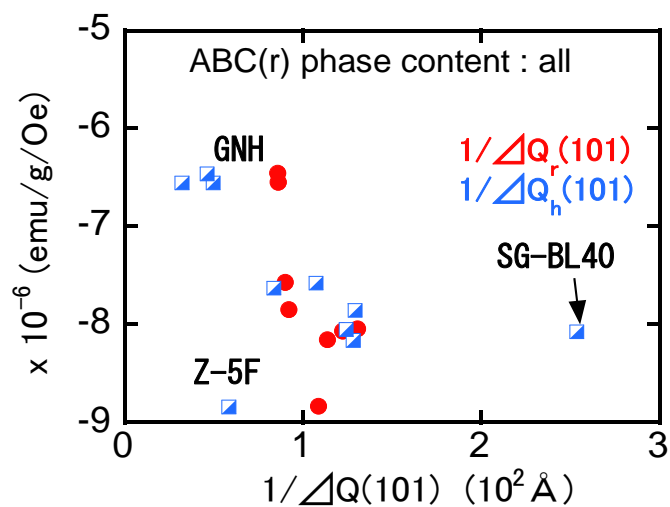


図 4-4 半値幅と磁化率の相関。赤丸：r101、青四角：h101。磁化率は 300 K の磁場増加時 M - H 測定より得られた。

4.1.3 積層数と磁化率

図 4-5 に、グラファイトの層間に由来する 002 ピークの例を示す。このようなピークから 00n ピークの半値幅を求めた。n は 2 の倍数である。ここで、XRD の測定点は離散的であるので、図のようにピークトップの両サイドの測定点を直線的に補完してピークトップの位置を決定した。また半値幅はピークトップ強度の 2 分の 1 の強度になる Q の値から求めた。表 4-1 に結果をまとめる。 Q_{002} は 002 のピーク位置、 Q_{004} は 004 のピーク位置、 Q_{006} は 006 のピーク位置、 Q_{h100} は六方晶 (h) 系 (AB 積層構造) の 100 ピーク位置。 ΔQ_{002} は 002 の半値幅である。

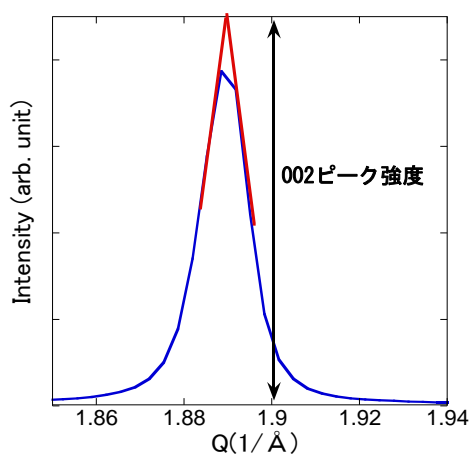


図 4-5 球状黒鉛 SG-BH8 の回折パターンでの 002 ピーク。赤実線でピークを補完して、半値幅およびピーク位置を求めた。

表 4-1 XRD 回折パターンの面間ピークの解析。球状黒鉛 SG-BL40 では 006 ピークは見られなかった。

試料	Q_{002} (1/Å)	Q_{004} (1/Å)	Q_{006} (1/Å)	ΔQ_{002} (1/Å)	Q_{h100} (1/Å)
Graphite powder	1.869	3.737	5.607	0.012	2.946
人造黒鉛	1.877	3.753	5.628	0.016	2.963
球状黒鉛 SG-BL40	1.893	3.778	5.665	0.012	2.971
鱗片状黒鉛	1.881	3.763	5.639	0.016	2.961
鱗状黒鉛 SRP7	1.894	3.781	5.667	0.011	2.974
球状化黒鉛	1.881	3.761	5.641	0.014	2.963
球状黒鉛 SG-BH8	1.889	3.777	なし	0.012	2.975
GNH-XXZ	1.889	3.775	5.662	0.015	2.973
GNH-XZ	1.891	3.777	5.664	0.018	2.975
鱗片状黒鉛 Z-5F	1.892	3.780	5.666	0.015	2.975
ハードカーボン	1.732	なし	なし	0.398	なし
Vulcan	1.776	なし	なし	0.277	なし
ケッチェンブラック	1.806	なし	なし	0.319	なし

図 4-6 に、002 ピークの半値幅 ΔQ の逆数と磁化率の相関を示す。 ΔQ が大きいほど、積層方向の結晶性が低く、層数の少ないグラファイトであるといえる。よって、層数の増加に伴い反磁性磁化率が増加する傾向がわかる。特に、反磁性が小さいハードカーボン (HD)、ケッチェンブラック、バルカンの ΔQ は非常に大きく、かつ AB および ABC 積層構造に由来するピークは見られない。また 100 ピークがブロードであることから面方向の結晶サイズも小さいこと、すなわち小さな結晶の乱雑積層の構造を有することが推測される。よって、ハードカーボン (HD)、ケッチェンブラック、バルカンの小さな反磁性は、このような小さな結晶サイズおよび結晶の乱雑さに由来する可能性が示唆される。

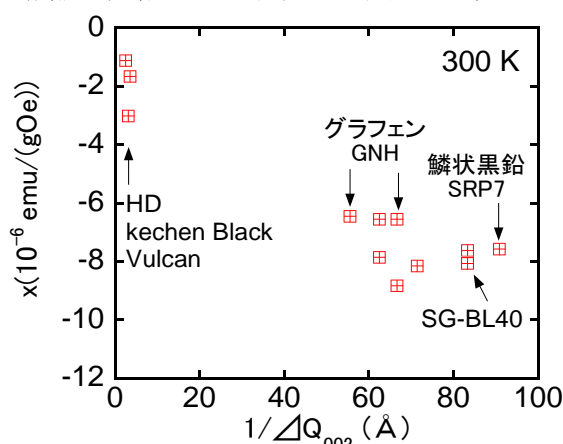


図 4-6 002 ピークの半値幅 ΔQ の逆数と磁化率の関係。磁化率は 300 K における磁場増加時の M - H 測定より得られた (表 3-1)。

4.1.4 Z-5F と GNH 炭素の磁化率

以上述べたように、ハードカーボン (HD)、ケッチェンブラック、バルカンを除く炭素材料では、その反磁性は、ABC 積層構造の含有率に比例して大きくなることが分かった。しかし、GNH 炭素は例外であり、この傾向から顕著にずれている。このことは、GNH 炭素は他の材料と比較して特別な構造的特徴を有する可能性を示唆するが、図 4-7 に示すように GNH 炭素の XRD パターンは Z-5F 炭素のそれと極めて近く、このような特徴は見られない。Z-5F 炭素の方が ABC 積層構造の含有率が僅かに大きいものの、これにより両者の間の反磁性磁化率の違いを説明することは不可能と思われる。すなわち、他の原因の存在が考えられる。本研究では、XRD 測定では検出できない結晶欠陥や不純物の混入の可能性を指摘したい。

実際、磁化率の解析で示したように GNH 炭素は、他試料と比較して 10 倍以上の大きな残留磁化を持つ。また、低温で大きな常磁性帯磁率を与えるキュリー一定数も大きい（低温で磁化が 10 分の 1 以下に減少する）。このことは試料中に混入している不純物や結晶欠陥などが他試料より大きいことを示唆する。このような不純物によりキャリア注入が起これ、フェルミ準位がシフトして反磁性磁化率が減少した可能性が考えられる。このように考えると、図 4-4 の 101 ピークより見積もられた層間構造の結晶サイズ t はシェラーの式

$$t = \frac{2\pi}{2\Delta Q} = \frac{\pi}{\Delta Q} \quad (17)$$

より求められる。その結果、101 面の厚さ $100 \text{ \AA} \sim 800 \text{ \AA}$ となったが、この範囲においては磁化率と 101 面の結晶サイズとの相関性は見られなかった。

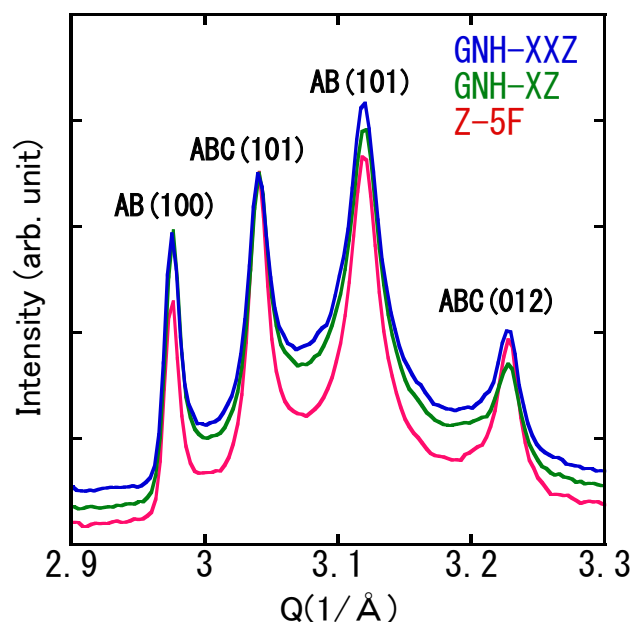


図 4-7 101 ピーク近傍の XRD 回折パターン。上から、GNH-XXZ、GNH-XZ、Z-5F 試料（見やすいように上下方向にシフトさせている）。図中にそれぞれの指数を表記した。例：AB(100)は AB 積層由来の 100 ピーク。

第 5 章 結論

本研究では MPMS によりナノ炭素材料の磁化率を測定し、XRD によりそれらの構造について検討した。その結果、ABC 積層含有率の増加に伴い磁化率も増加する傾向が見えた。先行研究では ABC 積層の含有率 20%程度でこの振る舞いが確認されていた。本研究では 0 から 35 %までの ABC 積層含有率において同様の結果を得ることができた。また、101 ピークの回折幅より層間構造の結晶サイズは $100 \text{ \AA} \sim 800 \text{ \AA}$ となったが、この範囲においては磁化率と 101 面の結晶サイズとの相関性は見られなかった。そして層数の増加に伴い反磁性磁化率が増加する傾向が見えた。

GNH 試料は、他試料と比較して反磁性磁化率が小さい（ABC 積層含有率の増加に伴い磁化率が増加しない）。これは試料中に混入している不純物や結晶欠陥などが他試料より大きいために、不純物によりキャリア注入が起こり、フェルミ準位がシフトして反磁性磁化率が減少した可能性が考えられる。

一方で、水・SWCNT 複合系の試料では温度測定中に磁化率が変化する振る舞いが確認できた。内包した水によりキャリアがドーピングされ、この変化が起きた可能性が有る。しかし、再現性は得られていないことから、さらなる測定を行いこの振る舞いを確認することが今後の課題となる。

【補足】SWCNT と水の複合系の性質

水は SWCNT の円筒空洞内に吸着されることが知られている。その内包水は、SWCNT の直径 D により異なった振る舞いを示す [13,14]。図 6-1 のように、直径の細い SWCNT ($1.0 \text{ nm} < D < 1.4 \text{ nm}$) では、温度により液体・固体転移を起こし、低温でアイスナノチューブと呼ばれる空洞構造の水を形成する。一方、直径の太い SWCNT ($1.6 \text{ nm} < D < 2.4 \text{ nm}$) では、内包された水の一部が低温で SWCNT の外へ出て行く wet-dry 転移を起こす。wet-dry 転移温度は D とともに上昇する (図 6-2)。ガス雰囲気中では、雰囲気がガスと内包水が交換する交換転移を起こす[15]。さらに、水は SWCNT に対してホールドーピングを誘起することなどが報告されている[16]。

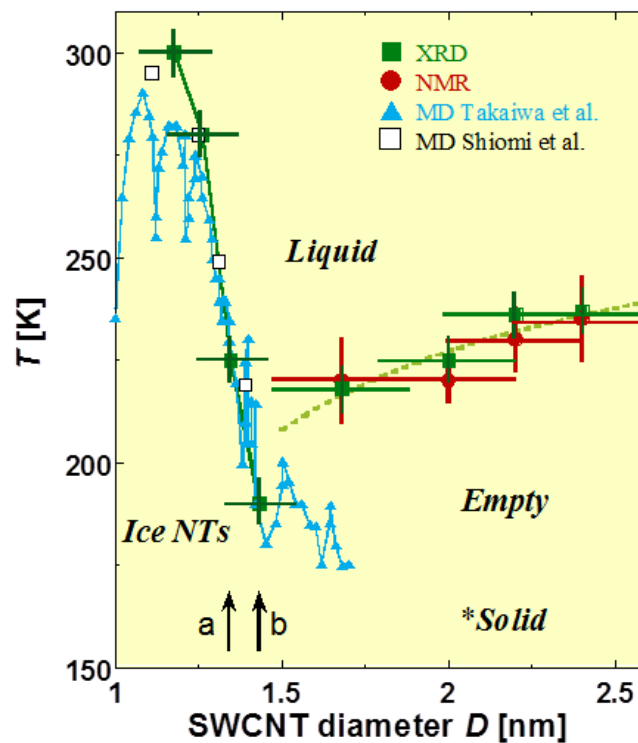


図 6-1 真空下(室温で水の飽和蒸圧で封入された)の SWCNT・水複合系における wet-dry 転移温度とアイスナノチューブの融点。横軸は SWCNT 試料中の SWCNT の平均直径。細い SWCNT では低温でアイスナノチューブへ転移する。太いチューブでは wet-dry 転移を起こす。▲は Takaiwa らによる計算。

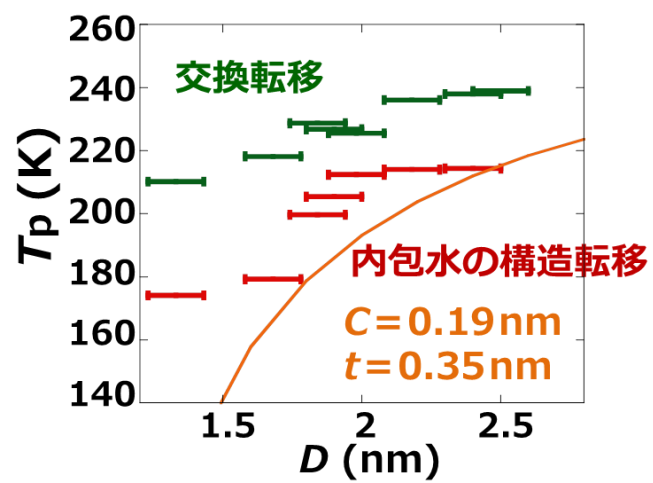


図 6-2 SWCNT の直径による転移温度変化（市村修士論文）。

参考文献

- [1] 越野幹人 日本物理学会誌 Vol. 65, No. 1, 2010, pp.21-25.
- [2] H. Fukuyama, TR.Kubo, J. Phys. Soc. Jpn. **27** (1969) 604.
- [3] M. Koshino, T. Ando, Phys. Rev. B **76** (2007) 085425.
- [4] H. Gasparoux, Carbon **5** (1967) 441.
- [5] S. Chehab *et al.*, Eur. Phys. J. B **13** (2000) 235-243.
- [6] Adriyan Milev, Phys. Chem. Chem. Phys. **15** (2013) 16294-16302.
- [7] J. Hass *et al.*, Phys. Rev. PRL **100** (2008) 125504.
- [8] Y. Nakai *et al.*, Phys. Rev. B **92** (2015) 041402(R).
- [9] M. Hagiwara *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **83** (2015) 113706.
- [10] K. Hanami *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 79, No. 2 (2010).
- [11] J. Heremans *et al.*, Phys. Rev. B, **49**, 15 123 (1994).
- [12] S. Bandow *et al.*, Appl. Phys. Rev. A, **87**, 13-16 (2007).
- [13] H. Kyakuno *et al.*, J. Chem. Phys., vol. 134, no. 24 (2011) 244501.
- [14] 市村遼太 (2015) 「水・カーボンナノチューブ複合系の相挙動の研究」 修士論文
- [15] Y. Maniwa *et al.*, Nature Materials (2007). 6. 135.
- [16] D. hayashi *et al.*, APEX **9** (2016) 125103.

謝辞

本論文を書く上で様々な方に協力、助言をいただきました。

真庭先生には研究室に配属された 3 年間、大変お世話になりました。研究の方向性や実験の進め方など、様々な面でお力添えをいただきました。加えて、本論文の作成では添削を引き受けていただきました。真庭先生からの議論や指導が無ければ完成しなかったと思っています。また、学会発表や出張など様々な機会を経験させていただきました。心から感謝の意を申し上げます。

宮田先生には修論発表やゼミ発表において、度々スライドのアドバイスや質問等をしていただきました。

中井先生には学部 3 年の物理実験の頃から物性研究の楽しさや考え方を教えていただき、本研究室を希望するきっかけとなりました。実験での疑問などすぐに相談にのっていただけたため、安心して実験を進めることができました。

坂本先生にはゼミでの質問をいただきました。また、フロリナートも提供していただきました。

柳先生にはお忙しい中私の論文を精読していただき、修論発表会では質問をしていただきました。

客野さんには、KEK の XRD 測定の実験方法を教えていただきました。特に測定時の予期せぬトラブルなど、客野さんのアドバイスもあり冷静に対応することができたと思います。

野中さんには出張やアルバイトの手続きなどで、サポートをしていただきました。

加えて、研究室の先輩、同期および後輩にも恵まれていたと思います。先輩方には装置の使い方から、試料の扱いなど丁寧に指導いただき、大変お世話になりました。塚田さんには、先に述べた事柄も含めガスバーナーの取り扱いから磁化測定の解析手順、実験を行う上での注意など、詳細に教えていただきました。布山さんや上田さん、林さん、同期の深澤君および後輩の柳川君、沢辺君は KEK での出張で協力して研究を進め、助言やサポートをしていただきました。同期の森さん、佐々木君、深澤君とは研究での議論だけでなく私生活でも様々なアドバイスをいただきました。この他、多くの方々のお力添えもあり、本論文の作成、ならびに充実した研究生生活を送ることができました。ここでは紹介できず恐縮ですが、皆さま本当にありがとうございました。