

博士論文審査報告書

論文題目：マグネシウム添加フラーレン化合物の作製と物性

申請者： 平郡 諭

1. 論文内容の要旨

フラーレンはグラファイト、ダイヤモンドにつづく炭素の第三の同素体であり、ナノチューブ、グラフェンと共にナノカーボンとして近年注目を集めている物質である。アルカリ金属をインタカレーションした C_{60} 化合物については超伝導や特異磁性等様々な研究報告があるが、アルカリ土類金属フラーレン化合物については少なく、わずかに Ba, Sr, Ca の C_{60} 化合物について構造、超伝導が報告されている。Mg の C_{60} 及び C_{70} 化合物に関する報告は近年までなく、その物性は未だ明らかになっていない。

申請者は、II 価の原子価をとりイオン半径が小さい Mg に注目し、電荷移動によるバンド制御により幅広い物性を示す化合物群の作製と新奇物性の探索を目的に、様々な組成を持つ Mg_xC_{60} 及び Mg_xC_{70} を系統的に作製し、薄膜電気抵抗率測定、X 線回折、SQUID、ESR 及び Raman 分光を用いてその物性を明らかにした。

申請者はまず Mg_xC_{60} について調べた。 Mg_xC_{60} 薄膜の 523K での電気抵抗率は組成が $2 < x$ の範囲で約 $10^3 \Omega \text{ cm}$ と組成に依存しないほぼ一定の値を示し金属的特性を持たない事、またバルク試料 Mg_xC_{60} の X 線回折プロファイルは $1 < x < 6$ で組成に依存せず rhombohedral 構造で指数付けされる事を示した。 Mg_4C_{60} の X 線回折プロファイルから格子定数は $a = 0.999 \text{ nm}$, $\alpha = 55.1^\circ$ となり、構造シミュレーションから最隣接 C_{60} 間距離が元の C_{60} から収縮していること、またトルエンに不溶であることから C_{60} がポリマーを形成していることを示した。 Mg_4C_{60} の ESR からは伝導電子由来の信号は観測されず非金属相であることが示唆され、他の相でも同様の結果を得ている。さらに SQUID 測定から Mg_xC_{60} の磁化率は組成 x にほとんど依存せず室温において $-7.0 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$ となり C_{60} の $-3.5 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$ よりも大きいことを見出した。グラファイト、ナノチューブが室温でそれぞれ -2×10^{-5} 、 $-8 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ を示すことを考慮し、これをポリマー構造を反映したナノカーボン特有の磁化率と解釈した。

申請者は次に Mg_xC_{70} について調べ、 Mg_5C_{70} が Mg 飽和相であり、orthorhombic 構造 $a = 1.684$, $b = 1.462$, $c = 1.384 \text{ nm}$ をとることを示した。また Mg_xC_{70} の X 線回折プロファイルは組成 x に依存して変化する事、ESR 測定から Mg 飽和相に至るまで金属相は存在しない事を明らかにした。更に 470°C , 200 時間を越えて熱処理した試料について、X 線回折プロファイルがブロードなピークを持ち、Raman 測定では微結晶グラファイトとアモルファスカーボンに対応する二つのブロードなピークが見られたことからフラーレン分子の崩壊を明らかにした。

申請者は更に、 Mg_xC_{60} のポリマー相形成と Mg_xC_{70} のフラーレン分子の崩壊をフラーレン分子の対称性から説明できる事、また Mg_xC_{60} 及び Mg_xC_{70} 化合物に金属相がないことを Mg の大きなイオン化ポテンシャルに起因してフラーレン分子と Mg の間では電荷移動がほとんど起こらないことで説明できる事を示した。

2. 論文審査結果

本論文は、II 価でイオン半径が小さい Mg に注目し、従来困難と思われていたフラーレン化合物 Mg_xC_{60} 及び Mg_xC_{70} の作製に果敢に取り組み、構造と物性の系統的な研究を薄膜電気抵抗率測定、X 線回折、SQUID、ESR 及び Raman 分光を用いて詳細に行なったものであり、以下の点を明らかにした。

Mg_xC_{60} について、金属相が存在しないことを ESR 及び薄膜電気抵抗率測定から初めて示し、 $1 < x < 6$ で rhombohedral 構造をとることを X 線回折実験から明らかにした。 Mg_4C_{60} がとるポリマー構造を X 線構造解析に基づく構造シミュレーションにより提案し、SQUID 測定から得られた大きな閉殻反磁性と関連付けた。また Mg_xC_{70} の作製に初めて成功し、Mg 飽和相が orthorhombic 構造 $a = 1.684$, $b = 1.462$, $c = 1.384$ nm の Mg_5C_{70} であり、金属相は存在しないこと、過剰な Mg との熱処理でフラーレン分子が崩壊することを X 線回折、ESR、Raman 分光測定で明らかにした。

これらの結果から、この論文は、Mg 添加フラーレン化合物に関する多くの知見を与えナノカーボン研究領域の今後の発展に大いに貢献するものであり、習得した詳細な化合物作製技術と幅広い物性測定手法により申請者の今後の研究の展開が期待できる。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 22 年 1 月 28 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。

主査：赤浜裕一 印

副査：木村啓作 印

：高橋慶紀 印

：鳥海幸四郎 印

：久保園芳博 印

(岡山大学大学院自然科学研究科、教授)

：小林本忠 印