



平成 22 年 6 月 21 日

国立大学法人 名古屋大学
国立大学法人 東北大学
株式会社 イdealスター
財団法人 高輝度光科学研究センター
独立行政法人 理化学研究所

フラーレンの機能制御、応用開発に新たな道を拓くー

リチウムイオンを内包した C₆₀ フラーレンの大量合成と 単結晶構造決定に世界で初めて成功

名古屋大学（以下「名大」という）（総長 瀧口道成）の澤博教授、西堀英治准教授、青柳忍助教の研究グループは、名大 篠原久典教授の研究グループ、東北大学飛田博実教授の研究グループ（総長 井上明久）、株式会社イdealスター（代表取締役社長 笠間泰彦）、高輝度光科学研究センター（理事長 白川哲久）、理化学研究所（理事長 野依良治）との共同研究によって、大型放射光施設 SPring-8^{※1} の単結晶構造解析ビームライン (BL02B1) を用いて、新開発の手法で大量合成（従来の数百万倍）及び精製（高純度化）されたリチウムイオン(Li)を内包した球状分子 C₆₀ フラーレン (Li@C₆₀) ^{※2} の単結晶構造決定に世界で初めて成功しました。これにより Li@C₆₀ をはじめ様々な金属内包フラーレンの工業的利用、活用が加速されることが期待されます。

大量合成されている C₆₀ を原料として C₆₀ 金属内包フラーレンの高純度試料の安定供給と産業応用の可能性を示すことで、フラーレンの機能制御と応用開発に新たな道を切り拓き、今後、数多く報告されるであろう金属内包 C₆₀ フラーレン研究の先駆的な報告が、この研究成果です。

Li@C₆₀ への期待：

C₆₀ フラーレンは、1985 年に発見された 60 個の炭素のみで構成される直径 1 ナノメートル (nm; 1 nm は 1mm の百万分の 1 の長さ) のサッカーボール型をした中空の球状分子であり、近年ナノテクノロジー材料の中心的存在として、電子デバイス、エネルギー、環境、医療など広範な分野において既に産業化が進んでいます。これは、C₆₀ 分子の大量合成が可能となっていることと、その特異な性質が世界中で数多く研究されれば明らかとなっているためです。この C₆₀ 分子発見直後から、中空のフラーレン分子中に金属原子を内包させることでその機能や性質を制

御、拡張できると考えられ、世界中の多くの研究者が C_{60} への金属内包に挑戦してきました。この金属内包 C_{60} 分子の存在は初期の段階から報告はありましたが、金属を内包させたことによりこの分子の反応性が高まるため、発見から 20 年以上経った今日までその単離と分子構造決定は成功していませんでした。一方、 C_{80} や C_{82} などの炭素数が 60 を超える高次フラーレンでは金属を内包した分子の単離、構造決定が報告されてきましたが、合成収量が微量のため応用に展開するのは極めて困難でした。しかし、この金属内包高次フラーレンの研究によって金属内包による物性制御の可能性が示唆されており、その点からも金属内包 C_{60} フラーレンには大きな期待が寄せられていました。

大量合成と構造決定、安定供給化：

株式会社イデアルスターと東北大学の飛田教授の研究グループは、今回リチウムイオンを内包した C_{60} フラーレン $Li@C_{60}$ をプラズマシャワー法^{*3} と呼ばれる独自の手法を用いて高収率で合成し、完全に単離、結晶化することに成功しました。単位時間当たりの合成量は従来の数百万倍を実現し、さらに、供給体制を整えることにより一気に産業応用への道を拓くものです。

名大 澤博教授の研究グループは、作製された結晶中の C_{60} にリチウムが内包されていることを証明するために、SPring-8 のビームライン BL02B1 の大型湾曲イメージングプレート (IP) カメラ^{*4} を用いて高分解能単結晶 X 線回折^{*5} 実験を行い、 $Li@C_{60}$ の Li 内包証明、分子構造決定に成功しました。Li 元素は原子番号が 3 の極めて軽い元素であること、容易にイオン化して電気化学的に活性になることからイオン電池など多くの産業に利用されています。しかし、その軽さからこの元素の空間的な状態を精密に議論することは通常は困難であり、大型放射光施設 SPring-8 での高輝度な X 線を用いた回折測定によって初めて可能となります。電子密度解析という精密解析の結果、 C_{60} に内包されたリチウムイオンが観測され、確かに単離合成が成功していることが分かりました。しかも、内包されている Li イオンは中心から 0.13 nm はずれた位置にあり、今まで観測されていた H_2 、Ar などの不活性なガス分子とは全く異なる様相を呈しています。電気的な極性を持った $Li@C_{60}$ 分子が結晶中に二次元的に配列していることから、多くの理論的な予測によって期待されていた $Li@C_{60}$ の単分子スイッチや強誘電薄膜などへの応用の可能性を強く示しています。

産業利用への期待：

Si (ケイ素) に代わる次世代の太陽電池として国際的開発競争が激化している有機太陽電池では、柔軟性に富み、利用形態の多様性から、活性領域で光によって励起された励起子から素早く電子を奪い去り自由な電子とホールに分離する役割を果たす C_{60} の利用が必須と考えられています。 C_{60} より小さなエネルギーで電子を引き抜くことが分った $Li@C_{60}$ の出現はこの高性能化に新たな可能性を切り拓くものです。また、有機 EL や液晶などのフレキシブルディスプレイに使用する有機トランジスターでも、スイッチング速度の高速化や安定性など、その高性能化が強く求められています。さらに、アルカリ金属を内包したフラーレンは、有機・分子材料で有りながら n 型半導体と類似な電子伝導性を示します。 $Li@C_{60}$ はこれら有機エレクトロニクス素子の高性能化を実現するための機能性ナノテクノロジー材料として、広範な利用が期待されます。

更に、Li@C₆₀は、C₆₀で利用されている造影剤や生理活性材など従来試みられてきた医療分野は元より、アルカリ金属の内包により発現する強誘電性分子としての利用は、直径 1nm の分子を 1セルとする 500Tbit/in²を超える超高密度メモリーなどへの展開可能性も示したものとと言えます。この度、構造並びに電子物性が明らかにされた Li@C₆₀の応用研究は、ナノが切り拓く広範な分野に亘って、一層加速されると期待されます。

本研究成果は、ロンドン時間 6 月 20 日（日本時間 6 月 21 日）に英国科学雑誌「Nature Chemistry」のオンライン版で公開される予定です。

《研究の背景》

近年フラーレン、カーボンナノチューブに代表されるナノカーボン材料^{※6}は、ナノテクノロジーを支える中心的物質として世界中の注目を集めている。炭素 60 個からなり直径 1 ナノメートル (nm ; 1 nm は 1mm の百万分の 1) の中空のサッカーボール形状をした C₆₀ フラーレンは、構造対称性が良く、安定かつ代表的なナノカーボン分子として知られている。C₆₀ フラーレンの存在は、わが国の大澤映二先生により 1970 年に予測されていたが、15 年後にこの構造を発見したハロルド・クロトー氏ら 3 人が 1996 年のノーベル化学賞を受賞している。その後フロンティアカーボン株式会社 (北九州市) が世界に先駆けて C₆₀ の大量合成プラントを立上げ工業化を実現した。既に C₆₀ の利用が、テニスやゴルフ用具の素材などへと始まっているが、太陽電池や電界効果型トランジスター、有機デバイスなどの電子材料、核磁気共鳴画像法 (MRI) の造影剤など幅広い分野での応用が期待されている。

ところで、炭素 60 個からなるこのフラーレンケージの中空部分に金属原子や分子を内包させる試みは、その発見当初からこれまで多数行われてきた。これは、内包原子、分子種によりフラーレン分子の性質や機能を自由自在に制御でき、フラーレンを利用する産業応用分野のさらなる拡大が期待されたためである。金属を内包したフラーレンは、正に帯電した内包金属イオンと、それを取り囲む負に帯電した炭素ケージで構成されると想定されるため、同一の球殻分子形状を持つ「超原子」と呼ぶことができる。換言すれば、内包金属原子の種類により、フラーレン分子の周期律表を構成することが可能であり、これらフラーレン分子種による新たな分子化学、分子エレクトロニクスの展開が期待される。

しかしながら、1990 年代にまで遡る C₆₀ フラーレンに金属を内包させる研究は、合成された物質の反応性が高く、各種溶媒にも極めて難溶であること等から、遅々として進まなかった。このため、発見から 20 年以上経った今日までその完全な単離と分子構造の決定には至らなかった。一方、C₈₀ や C₈₂ などの炭素数が 60 を超える高次フラーレンでは、金属内包したフラーレン分子の単離、構造決定が精力的になされてきた。この結果として、内包金属の有用性が明らかとなりつつあるものの、産業応用の展開には極めて困難な状況にある。その理由は、アーク放電を用いたこれまでの主な合成法では、合成量が極微量に止まっているためである。

以上のことから、C₆₀ 金属内包フラーレンの大量合成と単離、及びその有用性が示されることは、この研究分野における長年の課題を達成するばかりでなく、電子デバイス、エネルギー、環境、医療など広範な産業分野に対して大きな波及効果を与えると予想される。

《研究内容と成果》

今回、名古屋大学、東北大学、(株)イデアルスターの共同研究グループは、大型放射光施設 SPring-8^{※1} の支援を受けて、アルカリ金属リチウム(Li)原子を内包した C₆₀ フラーレン (Li@C₆₀)^{※2} の大量合成と、その単離、結晶化、及びその分子構造の同定と化学的性質の解明に世界で初めて成功した。

Li@C₆₀ は、東北大学佐藤徳芳名誉教授、畠山力三教授らによるフラーレンプラズマの基礎研究と Eleanor Campbell 教授らのイオン注入法を基本に、株式会社イデアルスターで独自に開発したプラズマシャワー法^{※3} により、大量、高効率合成が可能となった。この合成手法は、フラーレンと内包を意図する低エネルギーLi イオンを同時に基板に供給することにより、従来技術に比べて数百万倍の合成能力を有し、合成量として、一台の装置で1時間当たり、高純度の Li@C₆₀ 数十 mg と、一躍 Li@C₆₀ の産業応用可能なレベルを実現した。

東北大学の飛田博実教授らのグループは、Li@C₆₀ と空の C₆₀ が混在し強固に結びついた合成物から Li@C₆₀ のみを抽出、単離することに成功した。これまで、Li@C₆₀ の有効な抽出、単離方法は見出されていなかったが、合成物を適切な酸化剤で処理して Li@C₆₀ を+1 価に酸化し、空の C₆₀ との相互作用を弱めることにより、[Li@C₆₀](SbCl₆)あるいは[Li@C₆₀](PF₆)と云う塩の形で Li@C₆₀ を完全に単離、単結晶化することを可能にした。さらに、これらの塩から、各種の溶媒に溶解可能な誘導体を形成できることを明らかにした。これは、Li@C₆₀ の実用化に向けて、重要な知見を示したものである。

名古屋大学澤博教授、篠原久典教授の研究グループは、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B1 を用いた高分解能単結晶 X 線回折^{※5} 実験により、リチウムイオンを内包した C₆₀ フラーレン Li@C₆₀ の単結晶構造決定 (図 1) とその物性評価に成功した。

60 個の炭素で構成される C₆₀ の中空分子内に内包された、たった 1 個の軽元素である Li の位置を、X 線回折により精度よく決定することは一般に困難である。このため、SPring-8 において名古屋大学澤博教授らのアイデアで新しく開発した BL02B1 の大型湾曲 IP カメラ^{※4} を用いて、[Li@C₆₀](SbCl₆)の高分解能単結晶 X 線回折実験が行われた。その結果、Li は C₆₀ と直接接触せずに中心から 0.13 nm ずれた位置に内包されていることが明らかになった (図 2a、b)。水素分子やアルゴンなど不活性種を内包した C₆₀ では、内包分子、原子が C₆₀ のちょうど中心に位置し、外界との相互作用が殆んどないのに対して、Li@C₆₀ の分子構造は大きく異なっている。内包された Li の位置は、Li@C₆₀ の周囲に配位した SbCl₆⁻イオンの Cl の近傍に偏っており (図 2c)、内包 Li が Li⁺イオンとして、C₆₀ ケージの外側にある Cl⁻イオンの方向に静電引力によって引き寄せられていると考えられる。つまり、内包された Li イオンの位置が外部電場に応答することから、極性分子 Li@C₆₀ はナノサイズの単分子スイッチやメモリーとして機能する可能性を示唆している。

《今後の展開》

本研究の成果は、高純度試料の大量合成に成功した C₆₀ 金属内包フラーレンが、確かに外界と相互作用する Li⁺イオンを内包して結晶化していることを示したことである。また、金属内包によりフラーレンの化学的性質が著しく変化することが明らかとなり、機能制御材料としてフラーレンの広範な産業応用に道を拓いた。株式会社イデアルスターは、Li@C₆₀ 関連材料を内外の関連研究機関に広く開放し、有機エレクトロニクスを始めとする Li@C₆₀ の物性研究や応用開発を目指す産業応用分野への展開を飛躍的に向上させる体制を整えている。

Li@C₆₀の合成に用いたプラズマシャワー法は、Li以外の金属原子に対しても応用可能と考えられ、今後Li以外の金属原子を内包したC₆₀金属内包フラーレンの単離も可能になると期待される。さらに、本稿で概説したSbCl₆以外の陰イオンPF₆との塩や、化学修飾による種々のC₆₀金属内包フラーレン誘導体の合成により、化学的活性度や金属内包フラーレンの分子配列の制御が可能であり、今後、有機太陽電池の機能性制御や強誘電体応用など、広範な産業応用が期待される。

また、日本が既にフロンティアカーボン社によって確立されたフラーレンの工業化に加えて、金属内包フラーレンの工業化技術を得たことは、今後、日本が世界のフラーレン関連産業を大きくリードできる可能性を示唆するものである。

ここで紹介した研究は、経済産業省（創造技術研究開発費補助金、地域新規産業創造技術開発助成金、地域イノベーション創出研究開発事業）、宮城県（環境関連新技術開発支援事業費補助金）、仙台市（ニュービジネス助成事業）、独立行政法人科学技術振興機構（事業化育成研究）、並びに文部科学省科学研究費（20244059、19051015）の補助を受け、SPring-8の重点パワーユーザー課題、長期利用課題で行われた。

《掲載論文》

題名：A Layered Ionic Crystal of Polar Li@C₆₀ Superatoms.

日本語訳：極性を持ったLi@C₆₀超原子の層状イオン結晶

著者：Shinobu Aoyagi, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Kuniyoshi Sugimoto, Masaki Takata, Yasumitsu Miyata, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara, Hiroshi Okada, Takeshi Sakai, Yoshihiro Ono, Kazuhiko Kawachi, Kuniyoshi Yokoo, Shoichi Ono, Kenji Omote, Yasuhiko Kasama, Shinsuke Ishikawa, Takashi Komuro, Hiromi Tobita

ジャーナル名：Nature Chemistry

オンライン公開日：ロンドン時間6月20日（日本時間6月21日）

《参考資料》

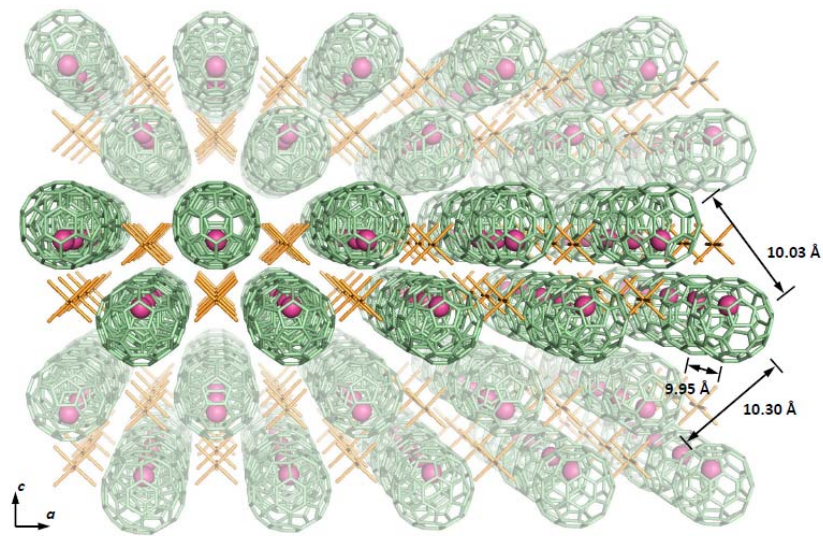


図 1. $[\text{Li}@\text{C}_{60}](\text{SbCl}_6)$ の層状の結晶構造。紫: リチウムイオン、緑: C_{60} 、オレンジ: SbCl_6^- 。
 $\text{Li}@\text{C}_{60}$ 分子は SbCl_6^- と対をなして二次元的に配列している。

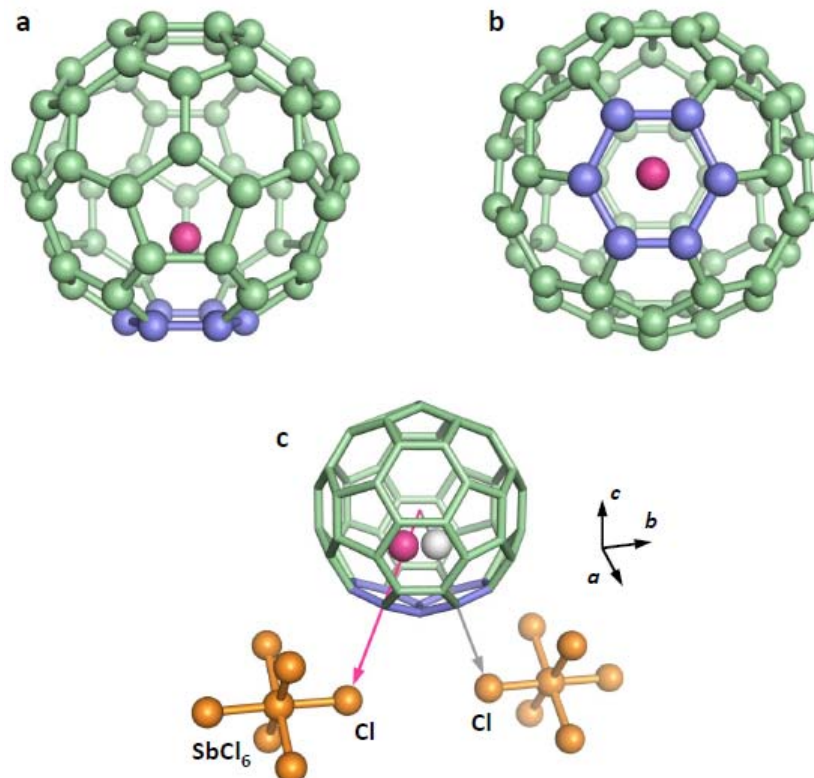


図 2. a,b: 今回決定された $\text{Li}@\text{C}_{60}$ の分子構造 (a と b は異なる方向から見た分子構造)。紫色のリチウムイオンは、緑色の C_{60} 分子の中心から 0.13 nm ずれた六員環の近傍に配置している。c: $\text{Li}@\text{C}_{60}$ とその近傍に配位する 2 つの SbCl_6^- (オレンジ色) との位置関係。リチウムイオンは C_{60} に近接した Cl 原子に近い 2 つの位置を等しい確率で占有している。

《用語解説》

※1 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、高輝度光科学研究センターが管理運営を行っている。放射光とは、光速に近い速度で加速した電子の進行方向を電磁石で変えたときに発生する、強力な電磁波（X線）のこと。SPring-8の名前は Super Photon ring-8GeV に由来する。SPring-8では、この放射光を用いて、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーや産業利用まで幅広い研究が行われている。

※2 リチウム内包フラーレン (Li@C₆₀)

60個の炭素原子(C)だけで構成されるサッカーボール形状のC₆₀フラーレン分子ケージ内に、リチウム(Li)原子を1個内包させた球状分子。Li@C₆₀と表記する。1990年代から合成が行われていたが、今日まで明確な分子構造は解明されていなかった。

※3 プラズマシャワー法

真空中で発生させたリチウムイオンプラズマを負に印加した基板上でC₆₀と反応させることによりリチウム内包フラーレンを得る方法。株式会社イデアルスターが、東北大学畠山力三教授らによる基礎研究を元にして独自に開発した。

※4 SPring-8 BL02B1の大型湾曲IPカメラ

SPring-8の単結晶構造解析ビームラインBL02B1に2008年3月に設置された単結晶精密構造解析のためのX線回折装置。自動読み取りできる大型の湾曲型イメージングプレート(IP)をX線検出器に採用しており、広い角度範囲にわたる大量のX線回折データを短時間で、高精度、高効率に収集することができる。

※5 単結晶X線回折

X線回折とは、X線を結晶に照射させて得られるX線の散乱パターン(X線回折像)から、結晶内の原子の配列の仕方(結晶構造)や電子の分布の仕方(電子密度分布)を決定する手法であり、試料に単結晶を用いる場合、単結晶X線回折と呼ばれる。試料に粉末を用いる粉末X線回折に比べて、試料準備が困難、測定に時間がかかるなどのデメリットがある反面、回折ピークの重なりが少ない、回折強度が強いなどのメリットがある。

※6 ナノカーボン材料

フラーレンやカーボンナノチューブ、ナノダイヤモンドなどに代表される炭素でできたナノサイズ(1ナノメートルは1ミリメートルの百万分の1の長さ)の分子や粒子の総称。その特異なナノ構造と、機械的、化学的、電気的特性から、電子デバイスや医療など幅広い分野での応用が期待されている。近年ではスポーツ用品や化粧品の材料として実用化されており、今後、太陽電池や電界効果型トランジスター、核磁気共鳴画像法(MRI)の造影剤などへの応用が考えられる。

《問い合わせ先》

国立大学法人名古屋大学
工学研究科 応用物理
(マテリアル理工学専攻 応用物理学分野構造物性物理学講座)
教 授 澤 博(サワ ヒロシ)
TEL : 052-789-4453 FAX : 052-789-3724

国立大学法人東北大学
理学研究科 化学専攻 無機分析化学講座
教 授 飛田 博実(トビタ ヒロミ)
TEL : 022-795-6539 FAX : 022-795-6543

株式会社 イデアルスター
代表取締役社長 笠間 泰彦(カサマ ヤスヒコ)
TEL : 022-303-7336 FAX : 022-303-7339

財団法人高輝度光科学研究センター
利用研究促進部門
研究員 杉本 邦久(スギモト クニヒサ)
TEL : 0791-58-0802 内線 3428
FAX : 0791-58-2717

(報道担当)

国立大学法人名古屋大学 広報室
担当 : 平松 利朗(ヒラマツ トシアキ)
TEL : 052-789-2016 FAX : 052-788-6272

財団法人高輝度光科学研究センター 広報室
TEL : 0791-58-2785 FAX : 0791-58-2786

独立行政法人理化学研究所 広報室 報道担当
TEL : 048-467-9272 FAX : 048-462-4715

株式会社 イデアルスター 経営企画室
担当 : 昆野 直樹(コンノ ナオキ)
TEL : 022-303-7336 FAX : 022-303-7339