

ー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 濱口道成）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）、株式会社イデアルスター（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 C₆₀ への金属内包に挑戦してきました。この金属内包 C₆₀ 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、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@C_{60} は、 C_{60} 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/in^2 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@C_{60} 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。