



リチウムイオン内包フラーレン合成収率向上に道 — 計算機シミュレーションで予測し、実験的に確認 —

横浜国立大学の¹大野かおる教授は、東北大学（²権根相准教授ら）、筑波大学（³山田洋一講師）とイデア・インターナショナル（株）（⁴笠間泰彦代表ら）と共同で、NEDOの計算機支援の新炭素材料開発課題の一貫として、リチウムイオン内包フラーレン合成の最大収率を計算機シミュレーションで予測し、プラズマシャワー法による実験で検証しました。これにより、合成収率の大幅な向上に道が開かれ、有機太陽電池などへの産業応用に向けての研究が加速されることが期待されます。本研究成果は、国際学術雑誌 *Nanoscale* に2018年1月8日20時（日本時間）にオンライン掲載されました。

【研究成果】

炭素原子60個からなるサッカーボール型のC₆₀フラーレン分子にリチウムイオンを打ち込み、リチウムイオン内包フラーレンを合成する最大収率を計算機シミュレーションで予測し、実験的に検証した。最大収率は、電圧30Vでリチウムイオンを加速する場合4%であり、10Vの場合に銅（100）表面に吸着することなどにより、収率をさらに向上できる可能性を示した。これにより、リチウムイオン内包フラーレン合成収率の大幅な向上に道が開かれた。本研究は、NEDOと同時に、東北大学学際研究重点プログラムと同大の未来科学技術共同研究センター産業連携促進研究プロジェクト「原子内包フラーレン ナノバイオトロニクス」の創成（⁵美齊津文典教授）との連携による成果でもある。

【計算・実験手法】

世界唯一の独自の第一原理計算技術「全電子混合基底法^{注(1)}」を用いたスーパーコンピュータによる計算機シミュレーションを様々な衝突速度、角度、位置に対して繰り返すことにより、収率を理論予想した。また、プラズマシャワー法^{注(2)}でリチウムイオンを照射し、リチウム7の固体核磁気共鳴^{注(3)}により、リチウムイオン内包フラーレンの収率を実験的に検証した。これにより、現状の合成収率と異なり、大幅な向上が可能であることが明らかになった。

【社会的な背景】

リチウムイオン内包フラーレンは2010年に合成が開始されてから、高効率有機太陽電池材料に期待される他、高いイオン電導性を示し、ディールス・アルダー反応を起こしやすいため、修飾基をつけてドラッグ・デリバリーに使用することなどが期待されている重要な新物質であるが、産業応用の加速のためには、その合成収率の向上が課題となってきた。

【今後の展開】

本研究により合成収率の向上が可能であることが明らかになったことで、今後リチウムイ

オン内包フラーレンを用いた研究が加速され、産業応用への道が開かれると期待される。

【掲載論文】

題目： Extensive First-Principles Molecular Dynamics Study on the Li Encapsulation into C₆₀ and Its Experimental Confirmation

著者： Kaoru Ohno, Aaditya Manjanath, Yoshiyuki Kawazoe, Rikizo Hatakeyama, Fuminori Misaizu, Eunsang Kwon, Hiroshi Fukumura, Haruhiko Ogasawara, Yoichi Yamada, Chunyang Zhang, Naoya Sumi, Tomoo Kamigaki, Kazuhiko Kawachi, Kuniyoshi Yokoo, Shoichi Ono, and Yasuhiko Kasama

雑誌： Nanoscale

DOI： 10.1039/C7NR07237F

【用語解説】

(1) 全電子混合基底法

東北大学と横浜国立大学で共同開発されてきた、平面波と原子軌道関数の両方を用いて展開するユニークな全電子計算手法である。原子に働く力を精密に計算できるとともに、原子・分子から結晶までの全電子スペクトルを精密に扱うことができる、我が国が世界に誇ることが出来る、世界唯一の第一原理計算技術である。これに対して、現在普及している第一原理計算手法の多くは欧米で開発されたものが中心であり、平面波で展開する方法やガウス関数や原子軌道関数で展開する方法など様々あるが、原子・分子から結晶までの全電子スペクトルを統一的に扱うことができるのは「全電子混合基底法」プログラム TOMBO のみである。

(2) プラズマシャワー法

S. L. Anderson らは半導体など無機材料でのドーピングに用いられるイオン注入法を、初めてフラーレンに適用し、昇華された C₆₀ と加速されたアルカリ金属イオンの気相で衝突させ内包を企てた(1992年)。その後 E. Campbell らは C₆₀ の単分子堆積膜に加速されたアルカリ金属イオンの打ち込みを繰り返す事によって一定量のアルカリ金属内包フラーレンを得る事ができると報告した(1996年)。しかしいずれも内包化されたという決定的な証拠をつかむに至らなかった。2010年、(株)イデアルスターの笠間泰彦(現イデア・インターナショナル(株))らは、東北大学の嶋山力三らの基礎研究を基に、発生したアルカリ金属プラズマをそのまま様磁場で輸送する事により、大量のアルカリ金属イオンをフラーレン堆積膜の直近まで熱エネルギーで輸送し、連続的に C₆₀ フラーレンが堆積されている基板に負バイアスを印加し、精密にエネルギー制御された高密度のイオン束を照射するという方法で、従来の数万倍上回る大量のアルカリ金属内包化 C₆₀ フラーレンを合成する事に成功し、飛田博実(東北大学)、青柳忍、澤博、篠原久典ら(名古屋大学)の協力を得、SP-ring8 による X-線回折によって初めて Li⁺@C₆₀ の実在を証明する事ができた。プラズマ状態で輸送した大量のイオンを C₆₀ フラーレンにシャワーの如く照射させることからプラズマシャワー法と名付けられた。

(3) 固体核磁気共鳴

核磁気共鳴 (NMR) 分光法の一種で、固体材料の化学構造解析に用いる。固体では核間の相互作用が平均化されないため、高速マジック角度回転 (MAS) や高出カデカップリングなどの工夫により、高分解能 NMR 信号が得られる。東北大学はプロトン核の共鳴周波数が 800 MHz (磁場強度：18.8 テスラ) の超伝導磁石を備えた NMR 装置を有する。特に本装置には世界に先駆けて世界最高速クラスの 80 kHz で MAS を実現する外径 1 mm 試料管の固体 NMR システムを導入しており、超高感度で極微量サンプルの測定が可能である。

本件に関するお問い合わせ先 ※研究内容については発表者にお問い合わせ下さい。

<発表者>

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 大野かおる

電話 045-339-4254 Mail ohno@ynu.ac.jp

東北大学 大学院理学研究科巨大分子解析研究センター 准教授 権根相

電話 022-795-6752 Mail ekwon@m.tohoku.ac.jp

筑波大学 数理物質系 講師 山田洋一

電話 029-853-5284 Mail yamada@bk.tsukuba.ac.jp

<機関窓口>

横浜国立大学広報・渉外課

電話 045-339-3027

東北大学大学院理学研究科 特任助教 高橋亮

電話 022-795-5572,6708

筑波大学広報室

電話 029-853-2039

イデア・インターナショナル株式会社 笠間 泰彦

電話 022-342-8410