

## リチウムプラズマを用いた新規 C<sub>60</sub> フラーレンの合成と構造

(<sup>1</sup> 楨イデアルスター<sup>1</sup>、<sup>2</sup> 東北大院工<sup>2</sup>、<sup>3</sup> 東北大多元研<sup>3</sup>、<sup>4</sup> 東北大院理<sup>4</sup>) ○岡田 洋史<sup>1</sup>、酒井 健<sup>1</sup>、河地 和彦<sup>1</sup>、表 研次<sup>1</sup>、笠間 泰彦<sup>1</sup>、横尾 邦義<sup>1</sup>、小野 昭一<sup>1</sup>、安東 真理子<sup>2</sup>、前川 英己<sup>2</sup>、秋山 公男<sup>3</sup>、小室 貴士<sup>4</sup>、飛田 博実<sup>4</sup>

### [序]

原子内包フラーレンについてはその特異な構造や物性について興味を持たれ、これまで多くの研究が精力的になされてきている[1-3]。また応用面でも、次世代のためのエレクトロニクス新規ナノ材料になりうると考えられている[4]。その特徴の一つは内包原子からの電荷移動により誘起されるナノスケールの分極にあり、これを用いれば nm サイズのメモリー材料としてペタバイトを実現する可能性がある。こうした状況を背景として、原子内包フラーレンは、経済産業省の技術戦略マップでも重要な項目として挙げられている[5]。

原子内包フラーレンの一つとして、Li 原子を内包したフラーレン (Li@C<sub>60</sub>) がある。Li@C<sub>60</sub> は、内包された Li 原子の電子供与能によりリチウムイオンとフラーレンアニオンに電荷分離すると考えられ、高い電気伝導度や誘電体としての特性を発現すると考えられている。Li@C<sub>60</sub> は、1996 年に初めて Campbell らが取り扱える量での合成と精製について報告した[6]。Campbell らが行っている Li 内包フラーレン (Li@C<sub>60</sub>) の合成方法は、蒸着させたフラーレン薄膜に Li イオンビームを打ち込む方法で、イオン注入 (ion implantation) 法と呼ばれている。この方法で合成され、抽出精製された Li@C<sub>60</sub> についていくつかの物性 (熱的安定性、電気伝導度、IR、ラマン、ESR など) が報告されているが、その内包構造についての最終的な構造解析は未だ達成されていない。特に Campbell らの合成方法には収量の面で問題があり、産業利用を考えたときに大きな課題を残している。

### [本研究]

我々はこの Li@C<sub>60</sub> に着目し、新規合成方法として Li プラズマを用いた大量合成法を開発した [7-8]。本ポスターでは、この手法を用いて得られる化学種のキャラクターゼーションを行った結果について報告する。真空中 Li プラズマと C<sub>60</sub> を反応させて得られた黒色の生成物について LDI-TOF 質量スペクトルを測定すると  $m/z = 727$  のピークが強く観測される。この分子量は C<sub>60</sub>Li に対応し、分子として Li と C<sub>60</sub> が一対一で反応した分子種が生成していることを示している。この分子種は、これまで知られている Li-C<sub>60</sub> 電荷移動付加物とは異なっていることが ESR の測定からも確認された。しかし、この合成直後の状態では C<sub>60</sub> に由来するピークも多く観測されたため、

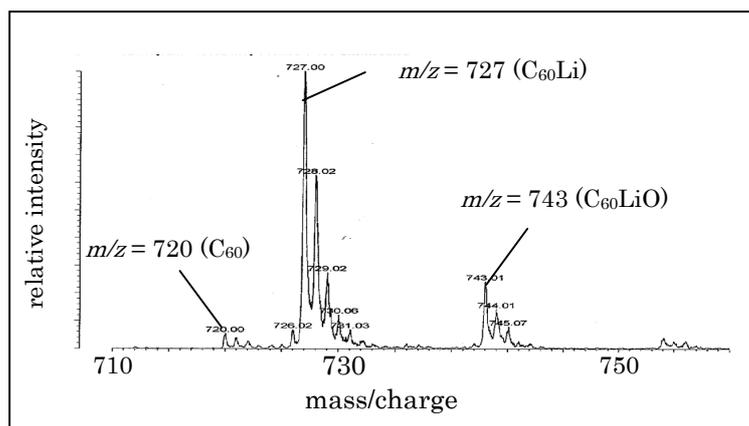


図1 精製した Li@C<sub>60</sub> 含有物の LDI 質量スペクトル

その後溶媒による抽出や洗浄等数段階の精製を試みた。このようにして得られた抽出精製材料についての質量スペクトルを図2に示す。強い  $m/z = 727$  (C<sub>60</sub>Li) のピークに加え  $m/z = 743$  (C<sub>60</sub>LiO) のピークも観測され、それぞれ Li@C<sub>60</sub> およびそれが酸化された Li@C<sub>60</sub>O に帰属される。このとき  $m/z = 720$  (C<sub>60</sub>) のピークは合成直後のものに比べ著しく減少していることがわかった。

精製した材料について <sup>7</sup>Li NMR 測定を行うと、 $\delta -16$  ppm という高磁場にピークを与えた (図2)。この結果は Li 核が効果的に遮蔽されていることを示しており、我々が合成した分子種の Li 核の磁気的環境は C<sub>60</sub> 炭素骨格に内包した構造を持っていることを示唆している。ポスターでは NMR および ESR の結果も含めて議論する。

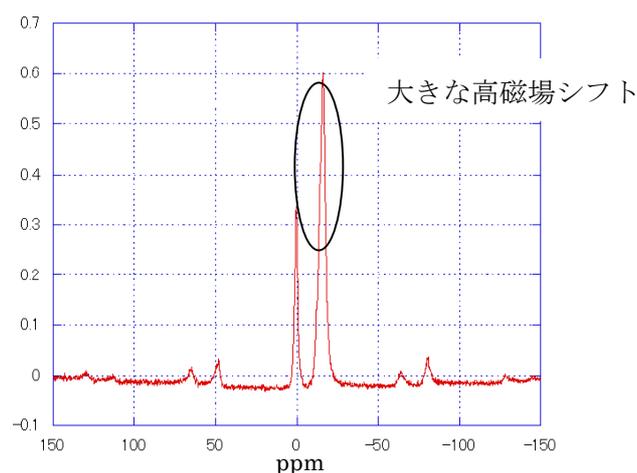


図2 精製した Li@C<sub>60</sub> 含有物の

<sup>7</sup>Li NMR スペクトル (1M LiCl aq. 基準)

- [1] H. Shinohara, *Rep. Phys. Prog. Phys.*, **63**, 843 (2000)
- [2] *Endofullerenes: A New Family of Carbon Clusters*; T. Akasaka and S. Nagase (Eds.), Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [3] 季刊フラーレン、株式会社 ダイアリサーチマーテック、**1-47**, (1993-2004).
- [4] 表研次、横尾邦義、平成 18 年度 NEDO 成果報告書 06002242-0-1 「原子内包フラーレンの産業利用上の優位性に関する調査」
- [5] 経済産業省 「技術戦略マップ 2006」
- [6] Campbell et al., *Nature*, **382**, 407 (1996).
- [7] 表研次、第 33 回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、特別講演 2S-2
- [8] 岡田洋史、第 33 回フラーレンナノチューブ総合シンポジウム、ポスター発表 1P-13