

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05254

研究課題名(和文) 金属ドープ金属内包フラーレン：双方向電荷移動超分子

研究課題名(英文) Metal doped metallofullerenes : dual-direction charge transfer superatoms

研究代表者

高林 康裕 (Takabayashi, Yasuhiro)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：90769655

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金属内包リチウムイオン内包フラーレン(Li@C60)は、その電子的特性、構造、応用の可能性に近年、注目があつまっている。しかしながら、既存の中性のLi@C60の作製方法は効率的でなく、時間がかかる。我々はデカメチルフェロセンを用いることで化学的に還元するという、簡便で、信頼性の高い、効率的な中性のLi@C60の合成方法を開発した。作製した固体試料について、X線回折、ラマンおよびEPRを用いて研究を行った。化学還元で作製したLi@C60は、ダイマー化した(Li@C60)₂となっていることを発見した。今回の研究結果は、拡張電子系機能性分子材料を研究する材料化学者の研究にも直結するものであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで代表者らは、フラーレン化合物のTc、金属-絶縁体転移、反強磁性転移などの物性を圧力および組成変化により、物理的・化学的に電子状態を変化させることで制御可能であると実証してきた。さらなる高機能化を目指す鍵の一つとなるのが金属内包フラーレンである。内包した原子の種類、価数といった自由度が加わる他、C60ケージ外の空隙に自由に金属や分子を入れられるようになることによって、金属ドープC60の超伝導などの性能の限界を生み出していた多様性の壁に風穴を開けることが可能となる。今回、中性のLi内包C60の簡便な大量合成法を開発したことで、分子性超伝導体の研究がより進むと考えられる。

研究成果の概要(英文)：[Li@C60] is an endohedral metallofullerene, which incorporates a Li⁺ ion inside the C60- cage. We have now developed a scalable method to obtain neutral Li@C60(-) by chemical reduction of Li⁺@C60 using decamethylferrocene. The preparative route does not demand long reaction times unlike electrolytic reduction routes. Investigation of solid [Li@C60] revealed the presence mainly of dimers (Li@C60)₂. These results added pieces of important information on the chemistry of the endohedral metal fulleride [Li@C60] as an emerging metal/carbon hybrid. Scalability of this method is of paramount importance and will accelerate research on pristine [Li@C60] in both molecular electronics (solution-processable n-dopant component) and molecular superconductivity/magnetism applications.

研究分野：分子性固体

キーワード：超伝導 分子性固体 金属内包フラーレン 磁性

1. 研究開始当初の背景

空のフラーレン(C_{60})では、 C_{60} ケージの外側に金属原子を挿入することで、金属から C_{60} 分子への電荷移動が起こり、超伝導をはじめとする種々の興味深い物性を示すことが知られている。現在、分子性超伝導体で最も高い T_c は、代表者らが発見した Cs_3C_{60} の 38 K である[1]。これまで、代表者らは、フラーレン化合物の超伝導転移温度(T_c)、金属-絶縁体転移、反強磁性転移などの物性を圧力および組成変化により、物理的・化学的に電子状態を変化させることで制御可能であると実証した[1-4]。しかしながら、さらなる高機能化を目指すにあたって、組成・構造の多様性の限界に直面しているのが現状である。そこで鍵の一つとなるのが、 C_{60} ケージ内に金属原子を内包した金属内包フラーレン($M@C_{60}$, M: 金属原子) である。この分子は、内包された金属原子を原子核、ケージを電子に見立てると、いわば、“超原子”とも言える。内包した原子の種類、価数といった自由度が加わる他、 C_{60} ケージ外の空隙に自由に金属や分子を入れられるようになることによって、金属ドーブ C_{60} の超伝導などの性能の限界を生み出していた多様性の壁に風穴を開けることが可能となる。

2. 研究の目的

本研究では、 C_{60} に替えて $M@C_{60}$ を用いることで、 C_{60} ケージの内外の双方向からの電荷移動による、柔軟なバンドフィリング制御を実現することで、より高い T_c を示す超伝導体などの新規機能性分子材料を作り出すことを目的とする。 C_{60} に替えて $M@C_{60}$ を用いることで、結晶構造が同じでありながら、電子状態の異なる物質を作り出す。 C_{60} 化合物の超伝導は、ドーブした金属から C_{60} 一分子あたり 3 個の電子が移動し、 C_{60} の三重縮退した LUMO バンドを半分占めた時に発現する。 $Li@C_{60}$ をカチオン化して精製・単離した場合には、 $[Li^+@C_{60}](PF_6^-)$ といった塩となる。 $Li@C_{60}$ へのアルカリ金属のドーピングにより超伝導体を作り出す際には、これらのアニオンをいかにして除去するかが問題となる。 $Li^+@C_{60}$ のサイクリックボルタンメトリーから 5 電子までの還元電位が報告されており[1]、電気化学的に還元し、 $Li@C_{60}$ カチオンを中性化した $Li^+@C_{60}^{\cdot-}$ ラジカルアニオンの固体を得ることに成功している[2]。しかしながら、 $Li^+@C_{60}^{\cdot-}$ はダイマー化することも同時に報告されており、空の C_{60} と同様には扱えない。このため、いかにして安定な $Li^+@C_{60}^{\cdot-}$ を作り出すかが現在の課題である。電気化学による $Li^+@C_{60}$ の 3 電子還元は実行可能であることから、これを安定化させて分離することが課題解決の一つの方法だと考えられる。本研究は、金属内包フラーレンは、新たな高機能分子性材料の核たりえるのか？という問いの答えを与える。

3. 研究の方法

金属内包フラーレンの結晶の隙間にアルカリ金属を挿入したアルカリ金属ドーブ金属内包フラーレンを作製し、フラーレンケージの中と外、双方の金属原子からケージへの電荷移動による自由なバンドフィリングを可能とする。温度、圧力、ドーブする金属、内包させる金属などを変えることで、多様な物性制御が可能な新規炭素材料物質の構造・物性を明らかにする。そこで、研究当初は、下記の方法を計画した。

1. リチウム内包 C_{60} の 3 電子還元物、 $Li@C_{60}^{3-}$ の作製

電気化学的手法により、 $Li^+@C_{60}$ の 3 電子還元を行い、 $Li^+@C_{60}^{3-}$ を含むアルカリ金属塩、もしくは、有機物塩を合成する。還元および、その後の精製に最適な電解質、溶媒等を探索する。

2. 金属内包 C_{60} へのアルカリ金属のドーピングによる新規な物性を持つ分子性物質の開発

$Li@C_{60}$ に K や Rb をドーブし、 C_{60} ケージの内部と外部にそれぞれ異なるアルカリ金属原子が存在する全く新しい物質の作製を試みる。どのような組成の物質が作製可能であるか探索する。出発物質としては、3 電子還元した $Li^+@C_{60}^{3-}$ 塩、中性化した $Li^+@C_{60}^{\cdot-}$ ラジカルアニオン、 $Li^+@C_{60}$ 塩を用い、アルカリ金属との化合物の最適な合成条件を探る。

3. アルカリ金属ドーブ金属内包 C_{60} の常圧および高圧下における構造および物性の研究

放射光 X 線回折や磁化率測定、分光測定などにより、2. で作製した試料の構造・物性の温度変化、圧力変化を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 化学還元による中性 $Li@C_{60}$ の大量合成法の確立
Carbon **153**, 467-471 (2019).

リチウム内包 C₆₀ の 3 電子還元物である Li@C₆₀³⁻ の作製に取り組むには、その基となる、中性の Li@C₆₀ を得る必要がある。合成、精製後の Li@C₆₀ は、[Li@C₆₀]⁺(TFSI)⁻ や [Li@C₆₀]⁺(PF₆)⁻ の形で得られるからである。研究開始時点で開発されていた電気化学による中性化の方法では、量産が難しく、得られる試料の純度にもバラつきがあった。そこで、[Li@C₆₀]⁺(TFSI)⁻ とデカメチルフェロセンを反応させることで、中性の Li@C₆₀ を容易に得ることが出来た。この方法は、従来の電気化学による方法に比べて、大量かつ迅速に得ることが出来た。得られた粉末試料は SPring-8 での放射光 X 線回折やラマン測定を行った。これらの分析から、Li@C₆₀ がダイマーを形成していることを明らかにした。

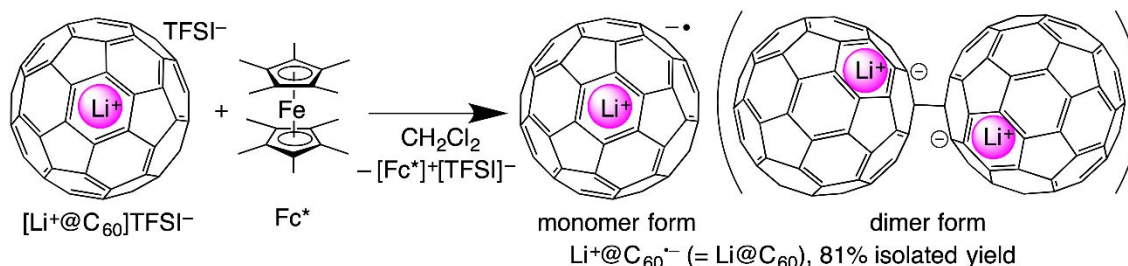


図 1. [Li@C₆₀]⁺(TFSI)⁻ やとデカメチルフェロセンとの反応。

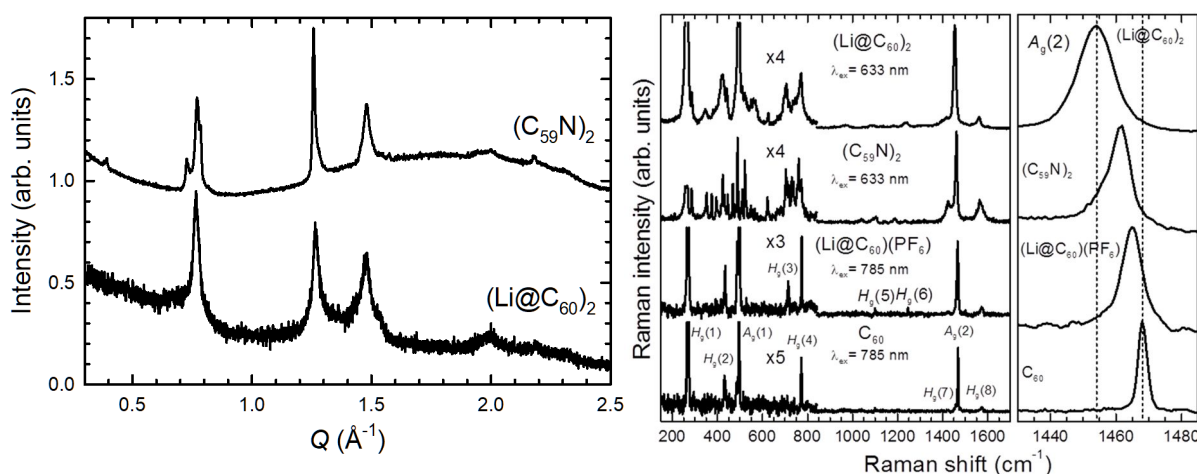


図 2. Li@C₆₀ の(左) X 線回折パターンと(右) ラマンスペクトル。(C₅₉N)₂ との類似からダイマーであることが示唆される。

(2) (Li@C₆₀)(PF₆) の高圧下の結晶構造

Li@C₆₀ がダイマー化することが明らかになったので、まずは、Li@C₆₀ の基本的物性調べることとした。(Li@C₆₀)(PF₆) の 10 GPa までの高圧下 X 線回折を SPring-8 BL10XU で測定し、現在、解析を進めている。

1. A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, Y. Z. Khimyak, S. Margadonna, A. Tamai, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, *Nature Mater.* **7**, 367-371 (2008).
2. Y. Takabayashi, A. Y. Ganin, P. Jeglič, D. Arčon, T. Takano, Y. Iwasa, Y. Ohishi, M. Takata, N. Takeshita, K. Prassides, M. J. Rosseinsky, *Science* **323**, 1585-1590 (2009).
3. A. Y. Ganin, Y. Takabayashi, P. Jeglič, D. Arčon, A. Potočnik, P. J. Baker, Y. Ohishi, M. T. McDonald, M. D. Tzirakis, A. McLennan, G. R. Darling, M. Takata, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, *Nature* **466**, 221-225 (2010).
4. R. H. Zadik, Y. Takabayashi, G. Klupp, R. H. Colman, A. Y. Ganin, A. Potočnik, P. Jeglič, D. Arčon, P. Matus, K. Kamarás, Y. Kasahara, Y. Iwasa, A. N. Fitch, Y. Ohishi, G. Garbarino, K. Kato, M. J. Rosseinsky, K. Prassides, *Science Advances* **1**, e1500059/1-9 (2015).
5. H. Okada, H. Ueno, Y. Takabayashi, T. Nakagawa, M. Vrankić, J. Arvanitidis, T. Kusamoto, K. Prassides, Y. Matsuo, *Carbon* **153**, 467-471 (2019).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 H. Okada, H. Ueno, Y. Takabayashi, T. Nakagawa, M. Vrankic;, J. Arvanitidis, T. Kusamoto, K. Prassides, and Y. Matsuo	4. 巻 153
2. 論文標題 Chemical reduction of Li+@C60 by decamethylferrocene to produce neutral Li+@C60 · -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 467-471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.07.028	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Zhanqiang Xu, Yasuhiro Takabayashi, Kosmas Prassides
2. 発表標題 Towards the Assembly of Charged Analogues of Endohedral Metallofullerenes from Bowl-shaped -Electron Molecular Units
3. 学会等名 Gordon Research Conference (GRC), "Conductivity and Magnetism in Molecular Materials" (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	プラシデス コスマス (Prassides Kosmas) (90719006)	大阪府立大学・工学研究科・教授 (24403)	
連携研究者	松尾 豊 (Matsuo Yutaka) (00334243)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	
連携研究者	上野 裕 (Ueno Hiroshi) (00775752)	東北大学・学際科学フロンティア研究所・助教 (11301)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	岡田 洋史 (Okada Hiroshi) (70518258)	東北大学・理学研究科・客員研究者 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ギリシャ	Aristotle University of Thessaloniki			
中国	HPSTAR Beijing			
スロベニア	Jozef Stefan Institute Ljubljana			