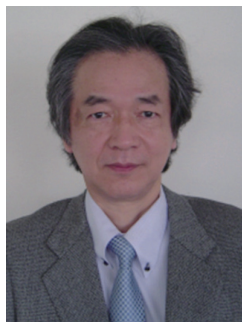


NMR 法を用いたリチウムイオン内包フラーレンの分析

アイデア・インターナショナル株式会社 笠間 泰彦, 河地 和彦
東北大学 吉田 慎一郎, 権 塚相, 浅尾 直樹, 寺田 眞浩



(左から) アイデア・インターナショナル株式会社 笠間 泰彦, 河地 和彦



(左から) 東北大学 吉田 慎一郎, 権 塚相, 浅尾 直樹, 寺田 眞浩



1. はじめに

C₆₀ フラーレンの大量合成方法が確立された 1990 年以來, 金属原子を内包したフラーレンは多くの研究者によって研究されてきた。しかし, 僅かしか存在しない C₈₂ などの高次フラーレンに La や Gd などの希土類元素が内包されたものは早期に合成されたものの, 対称性が高く比較的に大量に合成できる C₆₀ に金属が内包された化合物を得ることはできなかった。

金属内包高次フラーレンは, 炭素ケージの半径を原子半径としたスーパーアトムとしての振る舞いを見せるなど, 有機エレクトロニクス, バイオメディカルの基幹材料として期待され, 主に日本と欧米を中心に研究が続けられてきた。

このような状況下, 2010 年 8 月に株式会社イデアルスターは東北大学の基礎研究を基に金属内包フラーレン (Li⁺@C₆₀, ここで @ は内包を表す記号である) の大量

合成に成功し, 名古屋大学, 理化学研究所などの協力を得て世界で初めてその構造を明らかにした [1]。その後, Li⁺@C₆₀ 部門を分離・独立させて発足したアイデア・インターナショナル株式会社 [2] (以下「同社」という。)はこの材料を試薬として製造・販売する事業化を実現した。

本課題では, 東北大学分子・物質合成プラットフォーム (拠点: 東北大学ナノテク融合技術支援センターと同大学理学研究科巨大分子解析研究センター) が管理・運用している大型核磁気共鳴 (NMR) 装置を用いて Li⁺@C₆₀ とその関連物質の分析支援を行っている。本稿では, これまでの経緯とその成果を紹介する。



2. 東日本大震災の被害と復旧までの経緯

Li⁺@C₆₀ の事業化に成功した株式会社イデアルスターは, 2011 年 3 月の東日本大震災で甚大な被害を受け, この材料の事業継続を断念せざるを得ないという危機に直面し



図1 東日本大震災による被害状況。



図2 震災から復旧後の様子。

た。同社で開発を積み重ねてきたプラズマシャワー法による内包化装置、高精度化学分離（単離・精製）プロセスに不可欠な酸素・水分フリーの高性能グローブボックス、プロセス評価に欠かせない HPLC などの高価な分析装置はことごとく壊滅的な被害を被った（図1）。そこで、再事業化を目的に開発に携わっていたメンバーの一部でアイデア・インターナショナル株式会社を設立、イデアルスター社より事業を継承して東北大学のインキュベーション施設内に破損した設備の再建を図ることになった。東北大学からの支援も得られ、半ば破壊された各種設備・部品が東北大学内のインキュベーション施設に移設され、解体・修理して必要最小限の実験ラインを再構築できた。2011年12月には HPLC など一部の評価装置を残して完全な復旧を果たし、開発を再開するようになった（図2）。

生産を再開した同年の後半から、研究者から材料供給の要請が始まり、その研究成果がインパクトファクタの高い学術雑誌に掲載され始めた。このことから、同社は2012年4月より『試薬』としての販売を本格的に開始し、2万円/mg という高価格にもかかわらず、同年の5月から12月までの8ヶ月間で1200万円の売上に結びつけることに成功した。

同社が販売を開始した $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ を用いて、分子メモリーを目指したイオン結晶 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]\text{PF}_6^-$ [3]、バイオへの応用を目指した水酸化フラレン $\text{Li}^+\text{@C}_{60}(\text{OH})_n$ [4][5]、有機太陽電池への応用を目指した Li^+ 内包 PCBM 誘導体 ($\text{Li}^+\text{@PCBM}$) [6] などが次々と発表されることとなった。 $\text{Li}^+\text{@PCBM}$ は優れた電子捕集能をもつことが明らかになり、別の研究グループからこの特性を再現した関連論文が次々と発表された [7][8][9]。

2012年9月4日には、関西の若手研究者の要請で本材料の基礎研究・応用研究を促進するための交流の場が仙台で持たれ、『リチウム内包フラレン研究会』が設立された。直前に提案され、既存のユーザーに限定して案内して開催されたにもかかわらず10研究室30名の参加となり研究内容の紹介、期待、課題などが議論された。そこで潜在的な需要が極めて高いことを再認識し、本格的な応用研究の促進と工業需要の開拓が重要であることが再確認された。



3. プラズマシャワー法による Li^+ イオン内包 C_{60} の合成

図3に同社で生産に用いているプラズマシャワー法による Li^+ 内包化装置の模式図を示す。図中左端の 2500°C に熱せられた Re Hot Plate 表面に吹き付けられた金属 Li から熱運動エネルギーしか持たない静かな $\text{Li}^+\cdot\text{e}^-$ プラズマが生成される。これは磁場によって拡散を防ぎながら図の右端に配置された基板に向かって輸送される。プラズマは基板表面のプラズマシース領域に到達すると基板に印加された負のバイアスによって電子は反射され、 Li^+ イオンのみが、 C_{60} に衝突してその一部が C_{60} ケージ中に注入される。この工程で得られる反応粗生成物の大部分は、未反応のフラレン、リチウムがフラレンに外接したクラスター、リチウム金属であり、 Li^+ の内包率は約5%程度である。その後の、①酸化によるクラスター構造の分解、②固相抽出によるカウンターアニオンの交換、③固体化による精製の化学単離工程により、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}]^+\cdot$ カウンターアニオンの塩として得られる。その最終的な単離収率は～1%である。ここで、収率の向上には各工程の正確な分析と不純物の分離条件の最適化が必要不可欠である。しかし、同社にはそのためのノウハウや装置がなかった。



4. 試料分析

上述のように、合成後の粗生成物は化学分離工程により単離・精製される。しかし、これまでにこれらの各工程における生成物に対する有効な分析手段がなく、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析法と有機微量元素分析法を用いてその検討が行われていた。これらの分析法は破壊的な方法であり、ICP 発光分光を用いたリチウムの定量分析の場合、フラレンに外接した状態と内包の区別がつかない。有機微量元素分析法にも同様な問題があった。加えて、ICP 分析は酸を用いた前処理に非常に多くの時間を要する。また、これらの分析法にはそれぞれ約

3mg の試料が必要であり、2 万円 /mg という価格からもこの破壊的な分析で生じる損失が同社にとっては大きな問題となっていた。このように、従来法は測定値の信頼性や分析にかかる時間、経費などに大きな問題があった。

同社から試料の分析相談を受けて東北大学分子・物質合成プラットフォーム（拠点：東北大学ナノテク融合技術支援センターと同大学理学研究科巨大分子解析研究センター）が管理・運用している大型 NMR 装置（図 4 上）

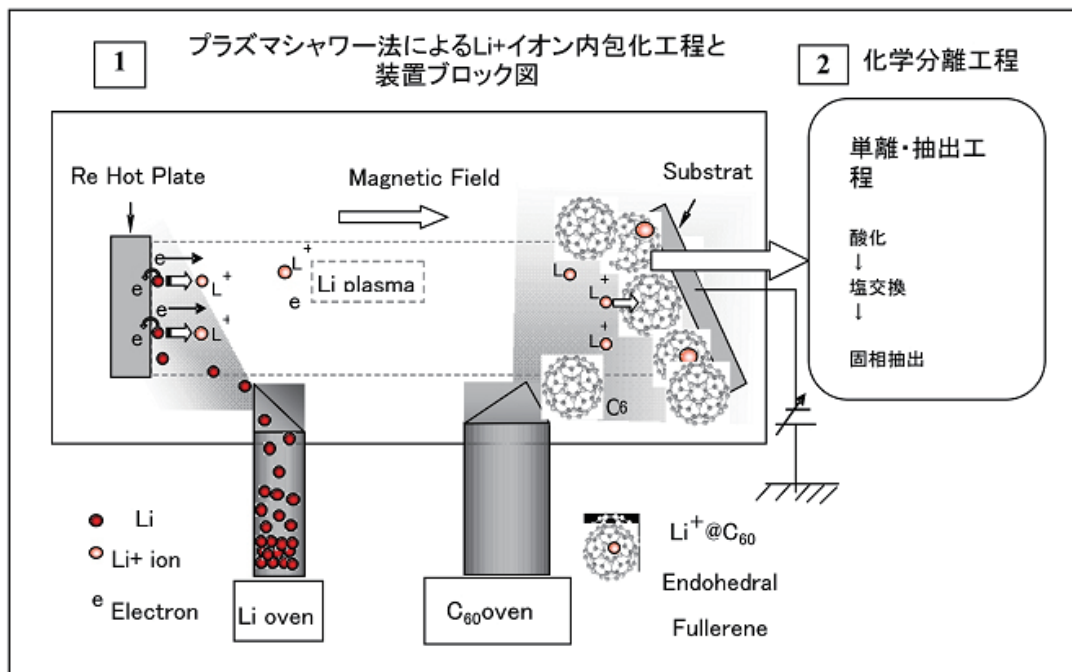


図3 プラズマシャワーによるLi⁺イオン内包化装置とLi⁺@C₆₀製造工程。

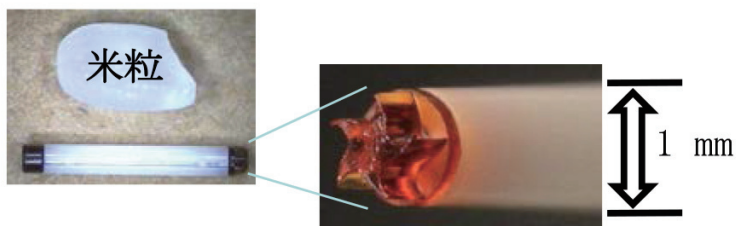


図4 JEOL JNM-ECA 800 (800MHz) NMR 装置（上）と 80KHz の超高速 magic angle spinning (MAS) を実現する外径 1mm 試料管（下）。

を用いれば、非破壊的に化学分離の各工程と最終生成物の精密分析までも正確で迅速に分析・評価できる可能性があることを提案した。

この装置は北海道を含めた東北地区最大で唯一の大型 NMR 装置であり、固体と溶液試料の定性・定量分析が非破壊的（全量回収可能）に行える。また、世界に先駆けて世界最高速クラスの 80kHz で magic angle spinning を実現する外径 1mm 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（試料の有効体積: 0.8 μ L）の測定が可能である（図 4 下）。

課題申請者（アイデア・インターナショナル株式会社 笠間 泰彦氏）は、これまで巨大分子解析研究センターの ICP 発光分光分析と有機微量元素分析の依頼測定を行って

いた。筆者とは Li^+C_{60} の理論計算と応用などについて共同研究を行っていた。

5. 固体 NMR 法による分析

各種固体 NMR の測定は JEOL JNM-ECA 800 分光計を用いて行った。固体高分解能 NMR の測定はマジック角回転（MAS）法により試料回転数 20kHz で行なった。

図 5 に示すように、固体 ^7Li NMR 法を用いてプラズマ工程後の粗生成物中に含まれる ^7Li 核について知見を得ることに成功した。すなわち、 Li^+C_{60} の他にフラーレンに囲まれたリチウムや水酸化リチウムなどの存在が確認さ

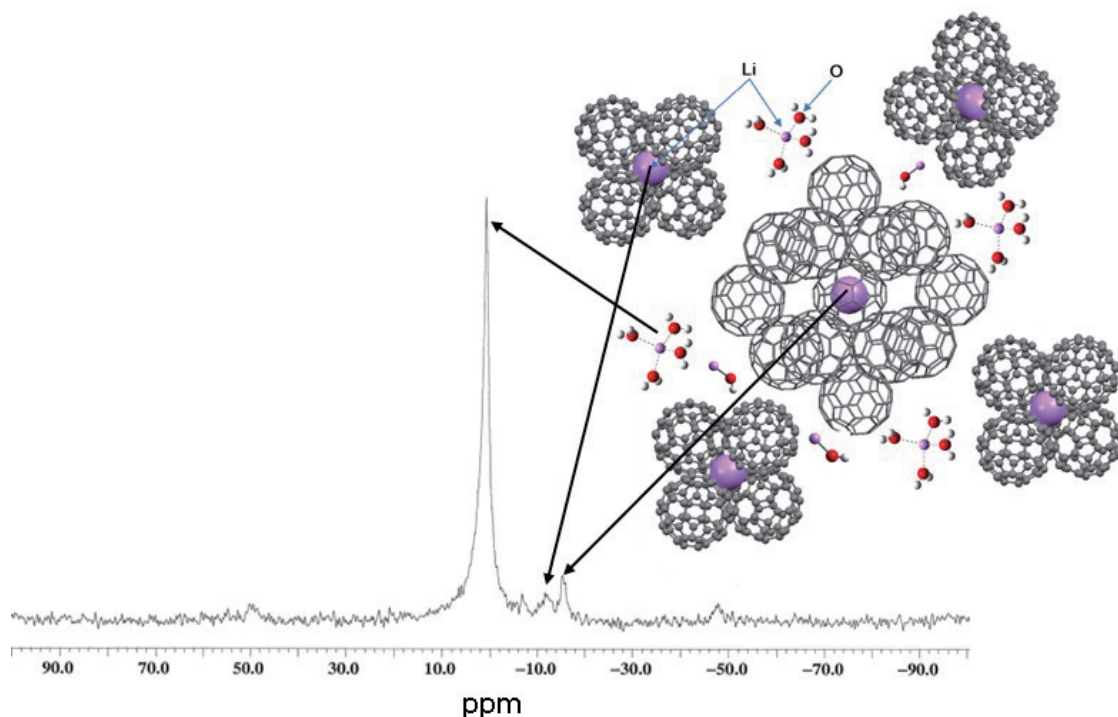


図 5 Li^+C_{60} を含む不溶性固体クラスターの ^7Li 固体 NMR スペクトル。

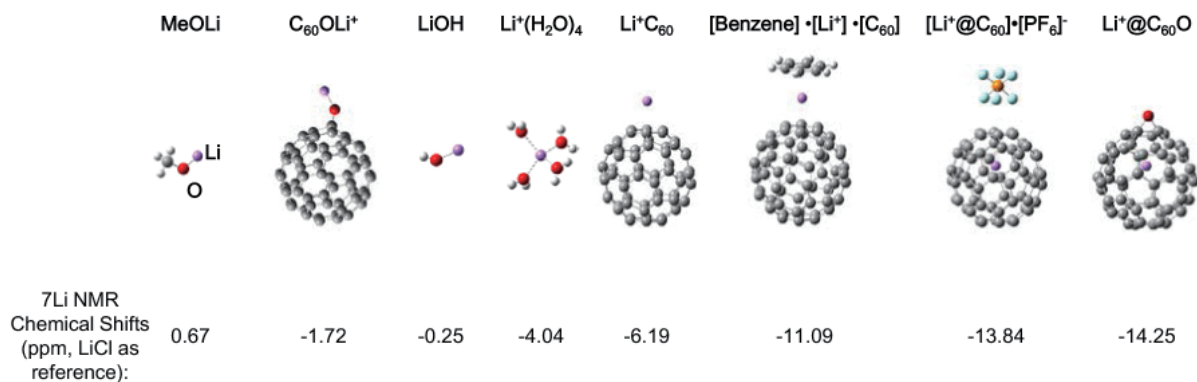


図 6 計算による ^7Li NMR 化学シフト (Calculated at the GIAO-B3LYP/6-311++G(d,p) Level of Theory with PM6 Optimized Structures) .

れた。化学シフトの同定は計算化学により得られた値と比較することにより行った(図6)。

図7には同社が販売している $\text{Li}^+\text{@C}_{60} \cdot \text{PF}_6^-$ 塩の各種固体 NMR スペクトルを示す。このように重溶媒を用いた溶液を作成せずに微量(3~4mg)の固体試料をそのまま

測定し、スペクトルを得ることができる。さらに、化合物に含まれる全核種(^{13}C , ^7Li , ^{19}F , ^{31}P 核)の NMR の観測にも成功し、構造の同定と純度の確認が非破壊的に行えた。

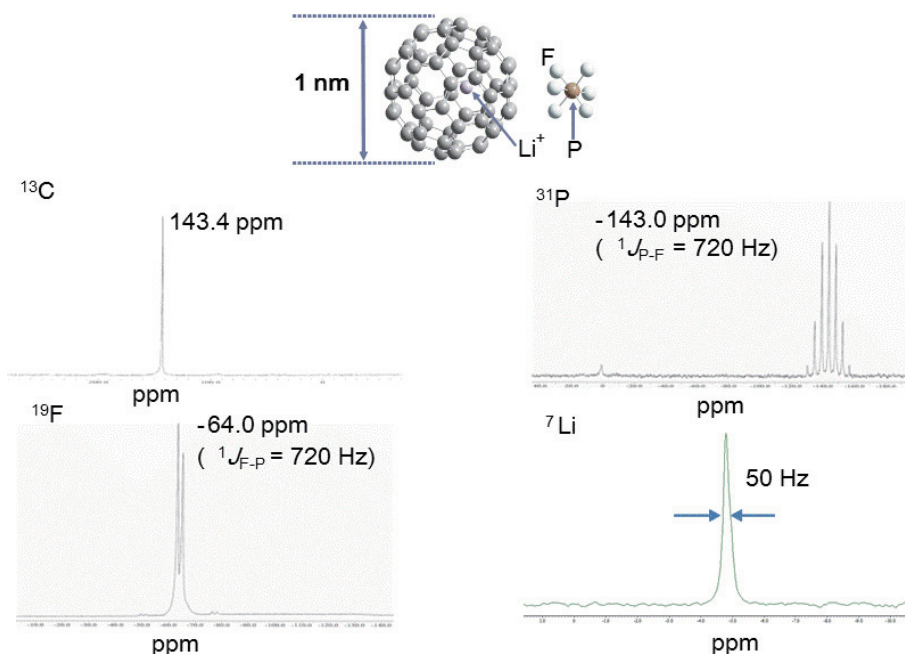


図7 $\text{Li}^+\text{@C}_{60} \cdot \text{PF}_6^-$ の各種固体 NMR スペクトル。

Chemical アイデア・インターナショナル社
リチウムイオン内包フラーレン

リチウム内包フラーレンは非常に高いイオン伝導性を示すなどフラーレンに無い特長をもった新しい材料です。その特長を活かし、色素増感太陽電池や有機太陽電池など幅広い応用が期待されています。和光純薬では、世界で初めて量産化に成功したアイデア・インターナショナル社製品を取り扱っております。

【特長】

- ・世界初の量産化
- ・高いイオン伝導性
- ・成練書・TOF-MSチャートを添付
- ・新たな機能性材料として有用

商品コード	メーカーコード	品名	容量	単価(税別)
389-02651			10mg	218,000
389-02652			20mg	399,000
389-02654	001E04	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}(\text{PF}_6^-)$ Salt	30mg	1,700,000
389-02656			40mg	1,470,000
389-02658			50mg	1,830,000
389-02641	001B01	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{C}_60$ (Cluster)	500mg	200,000
389-02642			1,000mg	500,000
389-02661	TS001	$\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{C}_{60}/\text{Li}$ (Cluster)	500mg	200,000
389-02662			1,000mg	400,000

* $\text{Li}^+\text{@C}_{60}(\text{PF}_6^-)$ 塩および $\text{Li}^+\text{@C}_{60}/\text{C}_{60}$ クラスターの成練書及び TOF-MS チャートが添付されます。

【応用例1】
高効率太陽電池に新しい道。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が長寿命電荷分離状態を実現。

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ とポリフィロンの超分子錯体に電荷分離状態を生成し、長寿命電荷分離状態が生成します。また、その超分子錯体ナノクラスターを電極に電着させた太陽電池は、非常に高い光電変換特性を示します。

大久保、川島、福住ら、Chem. Commun. 2012, 48, 4314; 2013, 49, 4474.

【応用例2】
 C_{60} フラーレンの中に閉じ込められたのは Li^+ イオン。外部電場で Li^+ の位置が変化。

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ は陽イオンのような性質を持ち、 SiO_2 , PF_6^- などの各種陰イオンと互を形成します。このため C_{60} の内部に Li^+ イオンの位置は、対陰イオンの種類と位置によって変化します。この性質はセンサーやスイッチに活用できます。

S. Aozumi et al., Nature Chem. 2010, 2, 678.
S. Aozumi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 3377.

【応用例3】
有機溶媒中で高いイオン伝導性。 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ 中性体の生成に成功。

$\text{Li}^+\text{@C}_{60}(\text{PF}_6^-)$ は有機溶媒中で汎用的に用いられる電解質 Li^+PF_6^- よりも高いイオン伝導性を示すため、有機溶媒中での様々な電気化学的アプリケーションが可能です。実際に、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}(\text{PF}_6^-)$ の電解質を用いたところ、カチルアノードである $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ が選択的に生成されました。

H. Ueno, K. Kokubo et al., Chem. Commun. 2013, 49, 7376.

和光純薬工業株式会社
〒100-8555 東京都千代田区千代田1-1-1
TEL: 03-542-8410 FAX: 03-542-8411
E-mail: info@idea-lip

販売元 **和光純薬工業株式会社**

和光純薬工業株式会社
〒100-8555 東京都千代田区千代田1-1-1
TEL: 03-542-8410 FAX: 03-542-8411
E-mail: info@idea-lip

図8 和光純薬工業株式会社のリチウムイオン内包フラーレン関連カタログ。



6. 和光純薬工業株式会社と販売代理店契約

同社は Li^+C_{60} を試薬としての宣伝と販路拡大を図るため、2013年10月には国内試薬最大手企業の和光純薬工業株式会社と国内外での販売代理店契約締結し、新製品としてカタログ販売を開始するようになった(図8)。

また、同社は和光純薬工業のほか、(株)日本エイピーアイ、(株)サイエンスラボや地元理化学商社である(株)旭商会仙台店、(株)中山商事、(株)サカタ理化学などととも本格的な販路開拓に取り組んでいる。さらに、世界に向けた販売体制の強化についても検討するようになった。



7. 日本政策金融公庫からの融資

同社は、2013年10月24日には日本政策金融公庫から小規模の創業企業に対する適用は東北で初となる資本性ローンの融資を受けた[10]。この融資は自己資本と見なせるため、他の金融機関の融資を受けやすくなる利点がある。同公庫の融資の理由は以下のように掲載されている。

「太陽電池の発電効率を高める「リチウムイオン内包フラーレン」の製造販売を手がける。東北大との共同研究の成果を応用し、量産化に成功。今後は大手メーカーと提携し、民間企業の研究部門などへの販売を見込む。」



8. おわりに

リチウムイオン内包フラーレンは既存の材料を凌駕する次世代の機能性ナノ材料として期待される。アイデア・インターナショナル株式会社はこの材料の合成・単離に世界で初めて成功したベンチャー企業であり、その応用・開発研究も行っている。本支援では、測定や解析を通して本材料の物性を明らかにすると共に、それによって得られた知見と企業の技術を有機的に結びつけ、革新的な材料を生み出すことを目的としている。

以上のように、本利用成果は「学のシーズ」と「産のニーズ」が合致することにより生まれたものであり、産業界に対する本事業の有用性が強くアピールするものであると考える。



参考文献および Web サイト

[1] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H.

Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro, and H. Tobita: "A layered ionic crystal of polar Li^+C_{60} superatoms." *Nature Chemistry*, **2**(8), 678-83(2010).

- [2] アイデア・インターナショナル株式会社 : <http://www.lic60.jp>
- [3] S. Aoyagi, Y. Sado, E. Nishibori, H. Sawa, H. Okada, H. Tobita, Y. Kasama, R. Kutaura, and H. Shinohara: "Rock-Salt-Type Crystal of Thermally Contracted C_{60} with Encapsulated Lithium cation." *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 3377-3381(2012).
- [4] H. Ueno, Y. Nakamura, N. Ikuma, K. Kokubo: "Synthesis of a Lithium-Encapsulated Fullerenol and the effect of the Internal Lithium Cation on its aggregation Behavior", *Nano Research*, **5**(8), 558-564(2012).
- [5] H. Ueno, K. Kokubo, E. Kown, Y. Nakamura, N. Ikuma, and T. Oshima: "Synthesis of New Class Derivative $\text{Li}^+\text{C}_{60}\text{O}(\text{OH})_7$ as a 'Cation-Encapsulated Anion Nanoparticle'", *Naonoscale*, **5**, 2317-2321 (2013).
- [6] Y. Matsuo, H. Okada, M. Maruyama, H. Sato, H. Tobita, Y. Ono, K. Omote, K. Kawachi, and Y. Kasama: "Covalently Chemical Modification of Lithium Ion-Encapsulated Fullerene: Synthesis and Characterization of $[\text{Li}^+\text{PCBM}]\text{PF}_6^-$ ", *Organic Letters*, **14**, 3784-3787(2012).
- [7] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, Y. Kawashima, D.S. Kim, J.S. Park, A. Jana, V.M. Lynch, D. Kim, and J.L. Sessler: "Ion-Controlled On-Off Switch of Electron Transfer from Tetra Thiafulavalen Calix[4]pyrroles to Li^+C_{60} .", *J. Am. Chem.Soc.*, **133**, 15938-15941(2011).
- [8] Y. Kawashima, K. Kokubo, and S. Fukuzumi: "Enhanced Photoinduced Electron-Transfer Reduction of Li^+C_{60} in Comparison with C_{60} ", *The Journal of Physical Chemistry A*, **116**, 8942-8948(2012).
- [9] T. Kamimura, K. Ohkubo, Y. Kawashima, H. Nobukuni, Y. Naruta, F. Tani, and S. Fukuzumi: "Submillisecond-lived photoinduced charge separation in inclusion complexes compound of Li^+C_{60} and cyclic porphyrin dimmers", *Chem. Sci.*, **4**(4), 1451-1461 (2013).
- [10] 日本経済新聞・電子版 http://www.nikkei.com/article/DGXNASFB2404X_U3A021C1L01000/

(東北大学大学院理学研究科 権 垣相)



【お問い合わせ】

分子・物質合成プラットフォーム
東北大学 ナノテク融合技術支援センター
☎ 022-217-6165
E-mail cintsoffice@rpip.tohoku.ac.jp

ホームページ
<http://cints-tohoku.jp/>