同時発表：
筑波研究学園都市記者会（レク）
文部科学記者会（資料配付）
科学記者会（資料配付）

室温で液状のフラーレン

溶剤を用いない液状ナノカーボン（フラーレン）のマテリアル化に指針

平成１８年　７月２５日
独立行政法人 物質・材料研究機構

概　要

１．独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）ナノ有機センター（センター長：一ノ瀬 泉）超分子グループの中西 尚志研究員（若手国際研究拠点兼任）は、同グループの道信 剛志特別研究員、有賀 克彦ディレクターらと共に、炭素系ナノ材料であるフラーレン[1)]に化学修飾を施すことによって、室温において溶媒を含まない液状のカーボン素材の開発に成功した。

２．フラーレンは、カーボンナノチューブなどと同様に、ナノカーボンとして、電子材料、生体材料への様々な応用が期待されている。これらナノカーボンは、通常、粉体及び固体として取り扱われるが、強く自己集合してしまうためナノカーボン単独の特性を示さない。ナノカーボンが均一溶解する溶媒も存在するが、一般に高濃度溶液を作ることは困難である。完全に均一分散した高密度ナノカーボンを得るにはナノカーボン自身を液体にするほかない。過去には、フラーレンに複数の置換基を化学修飾すると、偶然、流動状態が得られるケースも報告されているが、過剰の化学修飾はフラーレンの構造を破壊する両刃の剣であるため、フラーレン自身の特徴的な機能が失われるなどの問題があった。

３．今回、フラーレンを一つの置換基で化学修飾することにより、溶媒に溶かさなくても、室温において液状のフラーレン化合物を得ることが可能となった。ポイントは、置換基としてあらかじめアルキル鎖[2)]がバラバラに広がるように分子設計された構造を選択し、フラーレン部の凝集をうまく抑制した点にある。液状フラーレンの流動挙動およびその機能に関して系統的に検討した結果、導入するアルキル鎖の長さを変化させることにより、液体の粘性を制御できることが見出された。また、この液状フラーレンは、フラーレン固有の特性を保持しており、電気化学[3)]的に活性であった。さらに液状の利点として比較的高いホール移動度[4)]も合せ持つことも明らかになった。

４．本発明の液状フラーレンは、電気化学活性であることを利用した二次電池[5)]の炭素電極や、高いホール輸送性を活かした電気化学キャパシタなどに用いることが可能である。また、導電性と高い粘着性を兼ね備えた導電性付与材など、これまでのフラーレンの用途にない新たなマテリアルとしての可能性も十分に秘めている。この成果は、国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」に近日掲載される予定である。

研究の背景

ナノマテリアル創製において主要技術となっているのは、ナノスケールで制御された微細構造を持つ材料を開発することである。一方、分子間および分子と基板間での相互作用によって織り成されるナノ組織体の構築・機能発現と並び、実際に使えるナノ材料開発といった観点からナノ物質のバルク量調整およびその機能評価も重要視されている。ナノカーボンクラスターの一種である、フラーレンやカーボンナノチューブを素材とする場合、ポリマーやイオン性液体とのコンポジット化によるマテリアル（ゲルなど）としての取り扱いが最近の主流である。しかしながら、これらカーボンナノクラスターは、強いπ−π相互作用による自己凝集のため、ナノカーボン単独の特性は発揮できないことが多い。溶媒中においても一次粒子まで完全に均一分散した状態を高濃度で得ることは困難である。以上より、ナノカーボン単独の特性を最大限に発現するためにはナノカーボン自身を液体にするという発想に行き着く。フラーレンにおいては、可塑性が大きい長鎖アルキル基を多数導入するといった化学修飾を施すことで、室温で粘調液体を得られるケースも最近報告されている。しかし、多くの化学修飾は特異な電子機能を司るフラーレンのπ共役系を分断してしまうことになるため、フラーレン固有の電子機能を効果的に発揮できないなどの問題があった。これら問題を解決し、マテリアル化可能な機能性物質として扱うためには、フラーレン上への化学修飾は一箇所のみに留め、フラーレン間の凝集を十分に抑制できる置換基の導入が重要となる。

成果の内容

超分子グループの中西研究員らは、このような問題を十分に考慮し、新規フラーレン液状マテリアルの創製に乗り出した。フラーレン上に三本のアルキル鎖がまとまらずに配置できるような置換基を新たに設計し、等モル比でフラーレンと反応させた。得られた構造は、フラーレン部位に結合したベンゼン環の 2,4,6 位にそれぞれ炭素鎖長 12 以上のアルキルオキシ基を有する。この化合物は二つの異なる炭素部分から成る。フラーレンの部分は sp^2性[6] の炭素（π−π相互作用を誘起）、一方、アルキル鎖はsp^3性[6] の炭素（立体的な凝集抑制効果）から構成されている。十分な長さの三本のアルキル鎖がフラーレン部分に絡みつくように存在できるため、フラーレン間の相互作用が阻害され、室温においてもはや固化しない、すなわち液状のフラーレン物質が創製可能となる。この液状フラーレンは、溶媒を含まず、4 ℃〜約 350 ℃間（分解温度）で液体状態を保持できる。

導入するアルキル鎖の長さを変化させることにより、粘性を 10^3〜10^5 Pa·sの範囲で制御することが可能である。また、X線回折測定において明確なピークを与えないことや、粘弾性を評価することで、室温において明らかに流動状態（液状）であることを示唆する結果が得られた。

この液状フラーレンは、フラーレン固有の電子機能を保持している。例えば、電極上に塗布することにより、多段階の可逆的酸化還元を示したり、吸収スペクトルの一致が挙げられる。さらに興味深いことにこの化合物は室温で 0.03 cm^2/V程度のホール移動度を有している。この値は、スメクチック液晶[7] の有機共役系オリゴマーの示す値に匹敵し、液状フラーレンのマテリアル化への可能性を期待させるものである。

波及効果と今後の展開

開発したフラーレン化合物は、室温において液体であり、電子を出し入れする（酸化・還元）特性を持つため、二次電池の炭素電極素材としての用途が期待される。また、高いホール輸送性を活かすことで、電気化学キャパシタなどに応用することも可能であり、素材単独にてフラーレン固有の特性を保持・発揮できる。さらに、導電性と高い粘着性を兼ね備えていることから、鉛含有はんだやカーボンブラック含有ペーストに代わる導電性ペーストとしても応用できる。アルキル炭素鎖長により材料の粘性率を各種調整可能であることから、用途に応じて使い分けることができる。例えば、IC、電磁波シールド材への添加には、高粘度の液状フラーレンを、塗料や接着剤へは低粘度の液状フラーレンを用いることにより、実用レベルでの導電性ペーストとして機能すると考えられる。

本液状フラーレンの合成技術は、単純な分子設計且つ汎用の有機合成反応基づいているため、様々なフラーレン（高次、金属内包）へそのまま応用できるばかりではなく、同様の反応でカーボンナノチューブへの展開も可能である。したがって、これまでのナノカーボンの用途にない、新たなマテリアル化への可能性を十分に秘めている。

本物質を用いれば、溶剤を用いずに様々な環境下でのフラーレンのマテリアルとしての利用が達成可能となる。特に、溶剤を必要としないことは、環境化学（グリーンケミストリー）の観点からも重要性が高く、社会に大きなインパクトを与えるものと期待される。

問い合わせ先：
〒305-0047　茨城県つくば市千現１－２－１
独立行政法人物質・材料研究機構
国際・広報室　TEL:029-859-2026

研究内容に関すること：
独立行政法人物質・材料研究機構
ナノ有機センター　超分子グループ
中西　尚志（なかにし　たかし）
TEL：029-860-4740
FAX：029-860-4706
E-mail：NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

ナノ有機センター　超分子グループ
有賀　克彦（ありが　かつひこ）
TEL：029-860-4597
FAX：029-860-4832
E-mail：ARIGA.Katsuhiko@nims.go.jp

【用語解説】

1）フラーレン：

主に炭素が６０個集まってできた球状化合物。特殊な電気的特性を持つ。フラーレンの発見にはノーベル賞が授けられた。

2）アルキル鎖

脂肪族炭化水素からなりC_nH_{2n+1}の一般名で称される。鎖のように伸びた構造。

3）電気化学

電荷や電極電位が関与している化学現象。分子を介した電子のやり取りのこと。

4）ホール移動度

電流の流れているものに対し、電流に垂直に磁場をかけると、電流と磁場の両方に直交する方向に起電力が現れる現象をホール効果と呼ぶが、それをあらわす関係式において、電気伝導度（σ）とホール係数（R）の積がホール移動度（μ_H）にあたる。

5）二次電池

充電して繰り返し使用できる化学電池をいう。Li の炭素素材へのインターカレーションが必要となる。

6）sp^2性、sp^3性

炭素のつながり方を示すもので、sp^2性の方が電子密度が高い構造の炭素である。sp^2性炭素の代表例がグラファイトで、sp^3性炭素の代表例はダイアモンドである。

7）スメクチック液晶

サーモトロピック液晶が示す液晶形態の一つで、粘性の濁った流体であり、特徴的な光学模様を示す。

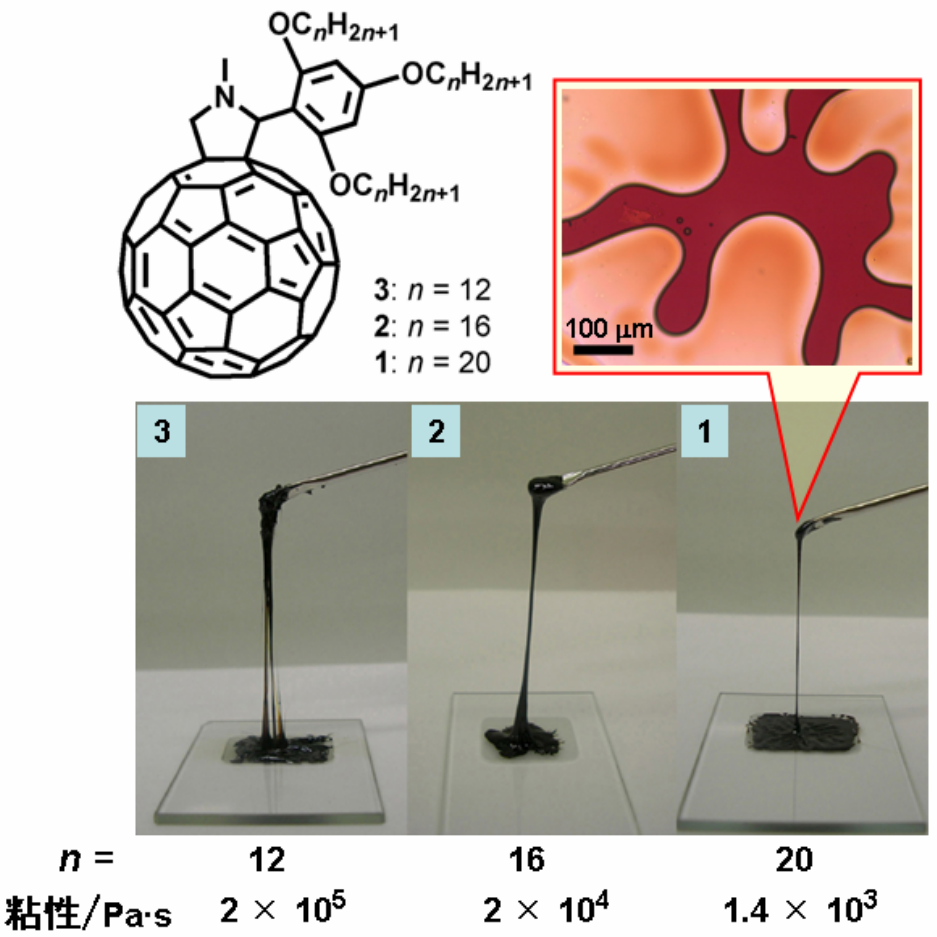
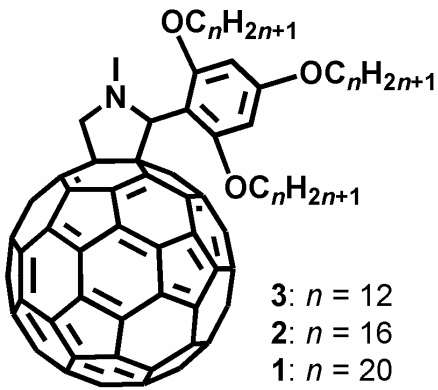
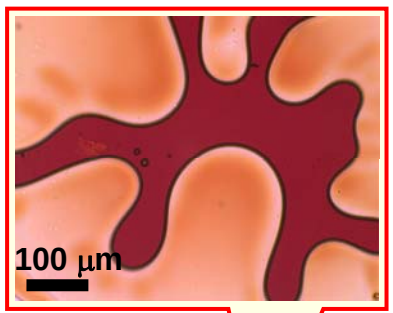


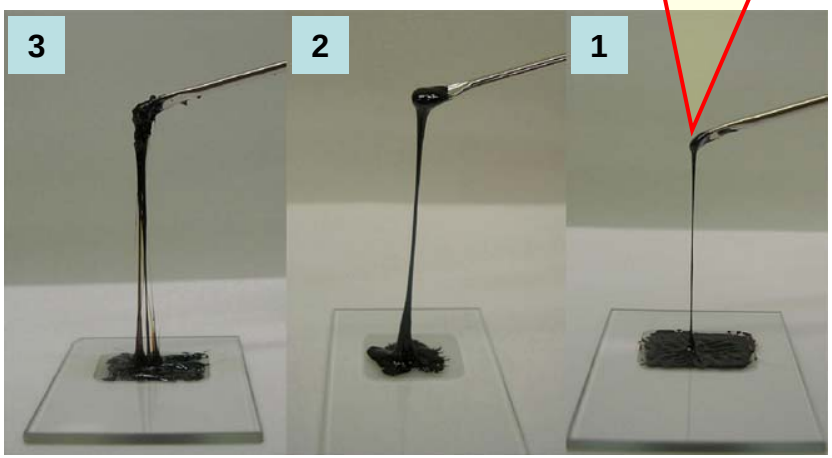
図　本研究で用いた液状を示すフラーレン化合物（左上）．それぞれの化合物の写真および光学顕微鏡画像．粘性値を下に示している．

室温で液状のフラーレン

特定位置に配置したアルキル鎖がフラーレン（C_{60}）間の強い凝集力を阻害することにより、室温において溶媒を含まない液状のフラーレン化合物の開発に成功した。



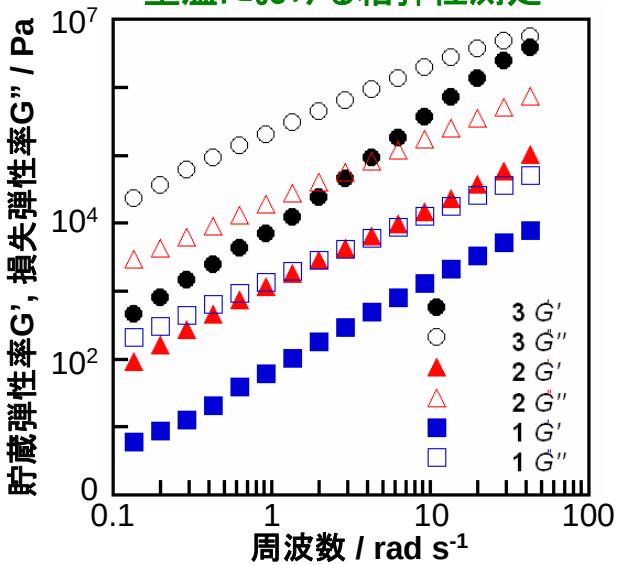




n =	12	16	20
粘性/Pa·s	2×10^5	2×10^4	1.4×10^3

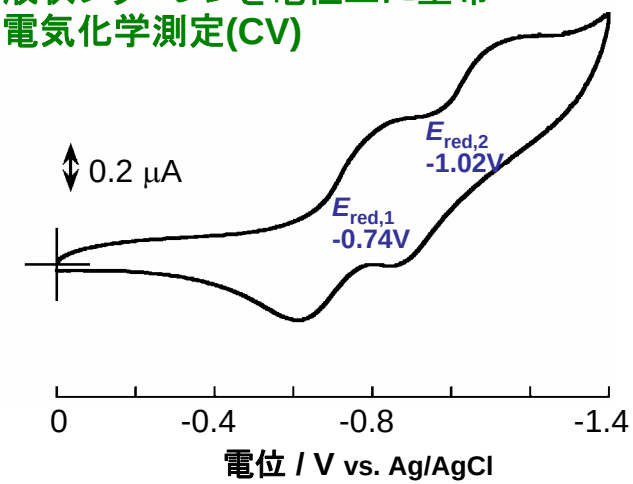
アルキル鎖の長さに依存して、粘性を調整可能

室温における粘弾性測定



全ての系でG">G': 流動状態を示唆

液状フラーレンを電極上に塗布 電気化学測定(CV)



フラーレン由来の二段階酸化還元応答を示す

J. Am. Chem. Soc. 2006, in press.