

リチウムイオン内包C₆₀フラーレンの分光特性

¹東北大院・理, ²アイデア・インターナショナル株式会社

○権 垠相¹, 笠間 泰彦², 河地 和彦², 神垣 友夫², 美齊津 文典¹

Spectral properties of lithium-ion endohedral C₆₀ fullerene

○Eunsang Kwon¹, Yasuhiko Kasama², Kazuhiko Kawachi², Tomoo Kamigaki², Fuminori Misaizu¹

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² Idea International Co., Ltd., Japan

【Abstract】 We investigated the solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) and Raman spectroscopies of lithium-ion endohedral C₆₀ fullerene (Li⁺@C₆₀). The solid-state NMR of Li⁺@C₆₀ indicated that the endohedral lithium nuclei would not be perturbed by the surrounding nuclei. The Raman spectroscopy of Li⁺@C₆₀ showed that the most intense Ag(2) pentagonal pinch mode was downshifted.

【序】 リチウムイオンを C₆₀ フラーレンケージ中に閉じ込めたリチウムイオン内包フラーレン (Li⁺@C₆₀, Fig.1) は 2010 年に初めて単離され、その構造が明らかになって以来[1]、様々な基礎および応用研究が行われている[2]。Li⁺@C₆₀ は内包されているリチウムイオン (Li⁺) に由来する特異な性質を持つ。しかし、内包 Li⁺に関する詳細な分光学的知見は少なく、特に固体核磁気共鳴特性については皆無である。

本研究では、固体 NMR 分光法を用いて、内包 Li⁺の運動性とその周辺核種との相互作用について検討した。また、ラマン分光法により Li⁺@C₆₀ の電子状態について検討を行った。

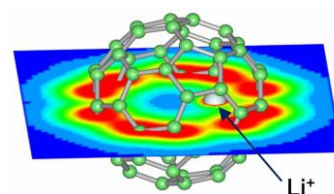


Fig. 1. Electron density of Li⁺@C₆₀ (DFT calculation).

【方法 (実験・理論)】

Li⁺@C₆₀ はアイデア・インターナショナル株式会社 [3] から [Li⁺@C₆₀]・PF₆⁻ 塩として入手した。⁷Li 核の固体 NMR 測定は JEOL ECA-800 分光計を用いて共鳴周波数 310.96 MHz にて行った。⁷Li 固体 NMR スペクトルにおけるマジックアングル回転 (MAS) 速度依存性は外形 1 mm (80~20 kHz MAS) と 2.5 mm (20 kHz MAS 以下) の固体試料管を用いて行った。⁷Li 核のスピナー格子緩和時間 (T₁) の測定は 2.5 mm の固体試料管を用いて 10 kHz の MAS にて 18.8 テスラの磁場強度で行った。³¹P 核の固体 NMR スペクトルは JEOL ECA-800 分光計を用いて共鳴周波数 323.90 MHz で測定した。ラマンスペクトルの測定は HORIBA 社製 HR-800 レーザラマン分光光度計を用いて行った。

【結果・考察】

Fig. 2 に [Li⁺@C₆₀]・PF₆⁻ の ⁷Li 固体 NMR スペク

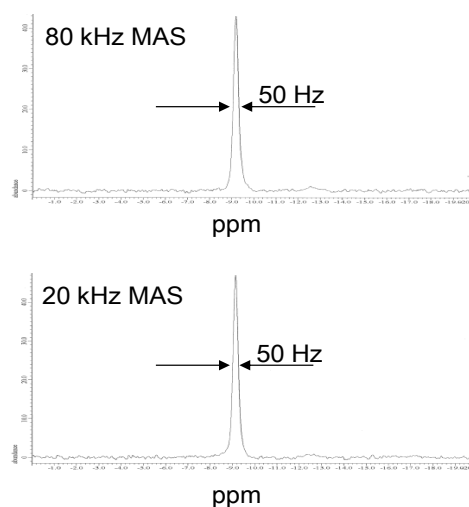


Fig. 2. Spinning-rate dependence of ⁷Li magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance of [Li⁺@C₆₀]・PF₆⁻ at 18.8 Tesla.

トルにおける MAS 速度依存性を示す。80 kHz MAS における吸収の半値幅は 50 Hz と狭く (同条件で Li_4SiO_4 の ^7Li 固体 NMR スペクトルの半値幅は 806 Hz)、さらに、スピニングサイドバンドも観測されない。また、2.5 mm 固体試料管を用いた低速 (20~2 kHz) MAS におけるスペクトルの半値幅も 50 Hz と変化しない。これらの結果は、 C_{60} フラーレンに内包されている ^7Li 核が高い運動性を持ち、周辺の核種との双極子-双極子相互作用が極めて弱いことを示す。

そして、対アニオン (PF_6^-) の運動性についても、NMR 吸収強度のデカップリングパワー依存性により検討した (Fig. 3)。その結果、 ^{31}P 固体 NMR スペクトルの吸収強度はデカップリングパワーに比例して増加した。これは、固体中でも PF_6^- が高い運動性を持っていることを示す。

また、 $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ の ^7Li 核の T_1 についても検討した (Fig. 4)。その結果、 T_1 は 1063 秒と、フルラーレンに外接したリチウム核 ($\text{Li} \cdot \text{C}_{60}$) の T_1 (6 秒) と比較して極めて長いことが分かった。これは、上述の MAS 速度依存性と同様に、 ^7Li 核が C_{60} フラーレン内部に孤立して存在するため、格子との相互作用が弱いことに起因すると考える。

$[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$ のラマンスペクトルを測定した結果、 1464 cm^{-1} にフルラーレン骨格のペンタゴナルピンチモード (Ag(2)モード) に由来する散乱ピークが観測された。これは C_{60} と比較して約 3 cm^{-1} 低波数シフトしている。このモードは C_{60} ケージへの電子ドーピングにより低波数側にシフトすることが知られており [4]、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$ でも同様な電子移動が起こっている可能性がある。当日は理論計算の結果も含めて発表する。

【参考文献】

- [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, *Nature Chem.* **2**, 678 (2010).
- [2] For recent reports, see: K. Ohkubo et al., *Chem. Commun.*, **49**, 7376 (2013), K. Kokubo et al., *Nanoscale*, **5**, 2317 (2013).
- [3] <https://www.lic60.jp/>
- [4] H. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, and C. Kramberger, "Raman spectroscopy of fullerenes and fullerene-nanotube composites," (*Philosophical Transactions of the Royal Society A*, vol. 362, no. 1824, 2004), pp. 2375-2406.

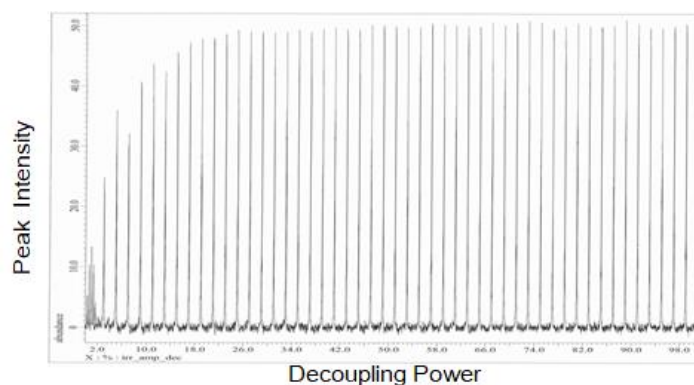
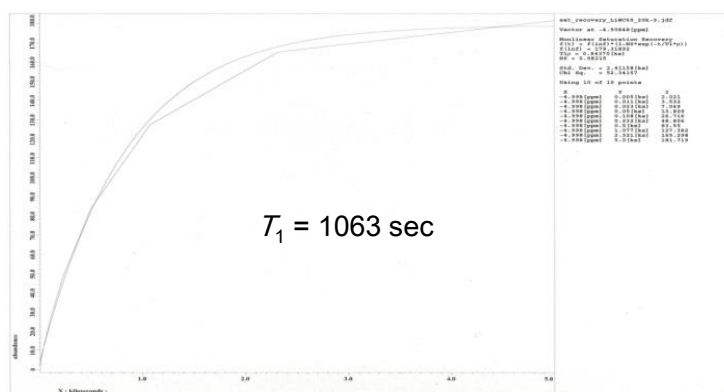


Fig. 3. Decoupling power dependence of ^{31}P NMR peak intensity.

$$M_z(\tau) = M_{\text{eq}}(1 - 2e^{-\tau/T_1})$$



where: M_z = z-axis magnetization
 M_{eq} = equilibrium magnetization
 τ = variable delay time
 T_1 = spin-lattice relaxation time

Fig. 4. Spin-lattice Relaxation Times (T_1) of $[\text{Li}^+\text{@C}_{60}] \cdot \text{PF}_6^-$.