

プロジェクト名：フタロシアニン系有機リチウム二次電池材料の研究

プロジェクト代表者：本多善太郎（理工学研究科・准教授）

1 概要

現在、ハイブリッド自動車、自然エネルギー発電等において高効率のリチウム二次電池の需要が高まっている。リチウム二次電池には正極材料としてコバルトやマンガン等の希少金属が使用されているが、資源確保の観点からこれらがより安価な物に代替されることが望ましい。本プロジェクトでは、地球上に多く存在し、環境負荷の小さい有機物を二次電池の材料として適用できないか検討を行った。

2 本プロジェクトの研究目的

フタロシアニンは古くから熱や光に対する安定性に優れた有機顔料として知られ、東海道新幹線のブルーラインの塗料などに用いられている。近年では光書き込み式ディスクやその半導体特性を利用した有機太陽電池への応用が期待されている多機能材料である。フタロシアニンは平面フタロシアニン分子が積層した結晶構造をとることが知られており、この層間へのイオンの挿入・放出反応（インターカレーション）が起こることが報告されている。そのため、フタロシアニンはリチウムイオンの挿入・放出を電荷貯蔵に利用するリチウムイオン二次電池の材料として利用可能であると予想される。そこで本プロジェクトではフタロシアニンのリチウムイオン二次電池材料への可能性を探ることを目的とし、そのイオン吸着能の調査を行った。

3 方法

フタロシアニン分子は中心に金属イオンを含んでおり、フタロシアニン結晶へのイオンの挿入・放出反応に伴ってその電子状態が変化し、磁性等の物性が大きく変化することが予想される。そこで、本研究ではイオンの吸着・放出反応前後でのフタロシアニンの磁性を調べ、イオン吸着能を調査した。フタロシアニンはコバルトフタロシアニン市販品を昇華精製したものをを用いた。コバルトフタロシアニンとリチウムを電極としたバッテリーセルを作成し、両極に電圧を印加することでフタロシアニンへのリチウムイオン挿入・放出反応を行った。同様に、コバルトフタロシアニンへのカリウムイオンの挿入・放出を行った。結晶に含まれるリチウム、カリウムイオンの定量は ICP 法により、リチウム、カリウムイオン挿入反応前後のコバルトフタロシアニンの磁性変化を SQUID 磁束計を用いて調べた。

4 結果

ICP 法によるイオン量評価の結果、リチウム、カリウムイオンとも、フタロシアニン1分子に対し、2～4の割合で結晶の挿入されることが判明した。結晶内でのリチウム、カリウムイオンの位置は、フタロシアニン環の窒素原子上であると推測されるが、現時点で同定されておらず、今後の詳細な検討が求められる。

次に、コバルトフタロシアニン結晶にリチウム及びカリウム挿入反応を行った試料の磁化を測定

した。実験結果を図1、2にそれぞれ示す。

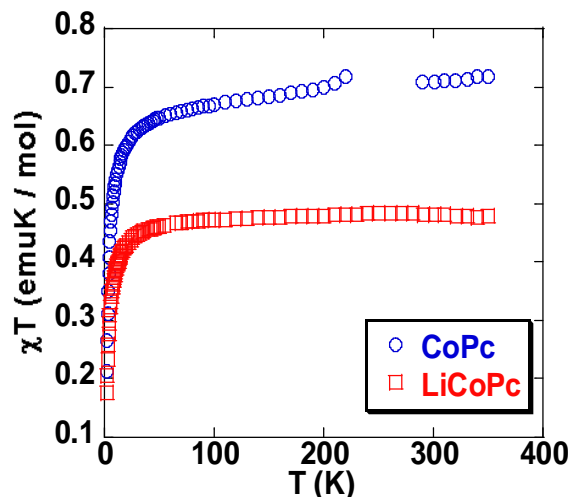


図1. リチウム挿入に伴うコバルトフタロシアニンの磁性変化の様子

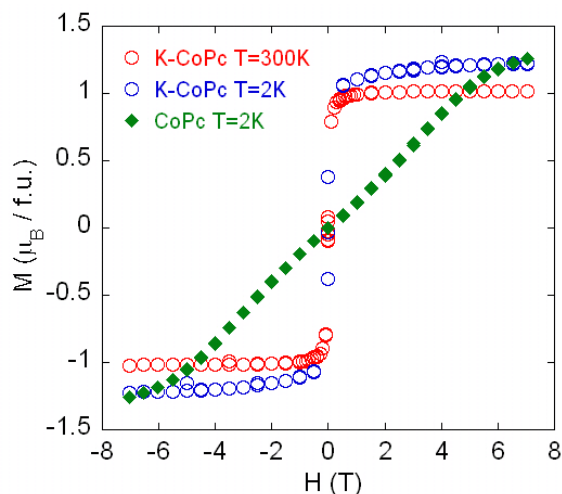


図2. カリウム挿入に伴うコバルトフタロシアニンの室温強磁性

リチウムイオン挿入反応の結果、フタロシアニン結晶の磁性の減少が観測された。これは電圧印加によるリチウム挿入によりコバルトフタロシアニンが還元され、コバルトイオンに局在するスピンの一部が消失したことが原因と考えられる。また、カリウムを挿入した試料では室温で自発磁化を観測した。フタロシアニンは一般的に室温で強い磁性を示さないことが知られており、興味深い実験結果である。飽和磁化がカリウム挿入反応前後で変化していないことから、磁気相互作用の増強が考えられ、その機構解明が求められる。

5 まとめ

本プロジェクトではフタロシアニンのリチウムに磁電池材料の可能性を探るため、イオン吸着能を調査した。その結果、フタロシアニンはリチウムイオン及びカリウムイオンの吸着能を有することを明らかにした。また、イオン挿入前後の磁性変化を観測した。特に、カリウムを挿入した場合、室温で自発磁化がみられた。新しい有機磁性材料への展開も期待される。