

1P033

リチウムフタロシアニンラジカルの誘電特性・ガス吸着特性

(熊本大院自然*, 東北大多元研**)

西美樹*, 松田真生*, 高橋仁徳**, 星野哲久**, 武田貴志**, 芥川智行**

Dielectric and Gas Adsorption Properties of the Lithium Phthalocyanine Radicals

(Kumamoto Univ.*, Tohoku Univ.**)

Miki Nishi*, Masaki Matsuda*, Kiyonori Takahashi**, Norihisa Hoshino**, Takashi Takeda**, and Tomoyuki Akutagawa**

【序】広い π 共役系を有するフタロシアニン類似体は様々な金属と錯体を形成することで、多様な電気・磁気・光学特性を示す。中でも、フタロシアニン環が一電子酸化されたリチウムフタロシアニンラジカル (Li^+Pc^-) (Fig. 1 (a)) は、大気中でも安定なラジカル種であり、Monoclinic 構造の α 、 β -form および Tetragonal 構造の x -form の 3 つの多形を有することが知られている。Fig. 1 (b)に示すように、いずれも LiPc が一次元のカラム状にスタックした構造を形成しているが、それぞれの積層様式は異なっている。また、 x -form はカラム間に酸素分子を取り込める大きさのチャンネルが存在し (Fig. 1 (c))、酸素の有無によって Pc ラジカル間の磁氣的相互作用が強磁性的から反強磁性的に変化することが報告されている^[1]。本研究では、Mott 絶縁体である α 、 β および x - LiPc ラジカル塩中の Li^+ イオンの運動に起因した誘電応答と x -form が構築するチャンネルへのガス吸着特性の評価を行うことを目的とした。

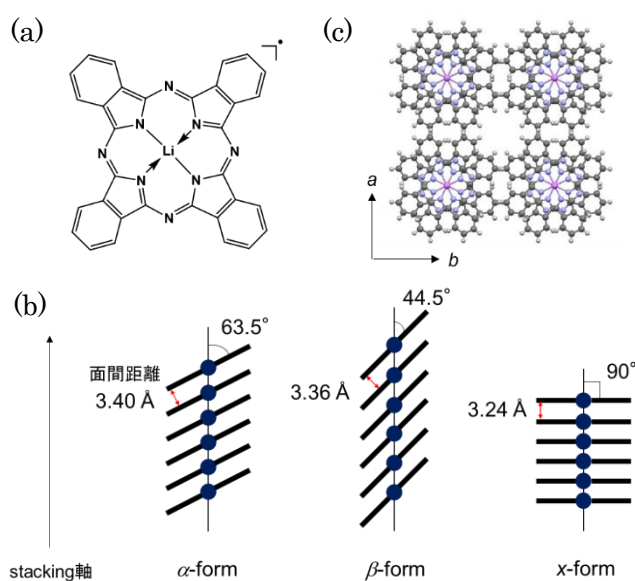


Fig. 1 LiPc の分子構造 (a)、 α 、 β および x -form の積層様式 (b)、 x - LiPc の c 軸から見た結晶構造 (c).

【実験】 α - LiPc および x - LiPc は既報を参考に合成した^{[1],[2]}。 α - LiPc は元素分析、粉末 X 線回折、IR 測定、 x - LiPc は単結晶 X 線構造解析により目的物が作製できていることを確認した。得られた LiPc ペレットの 1k-1M Hz の周波数領域での交流インピーダンスを真空下で測定し、誘電応答の評価を行った。

【結果と考察】 α -LiPc ペレットの 150-450 K における誘電率の温度依存性を Fig. 2 (a) に示す。200 K 付近から温度の増加と共に誘電率の増加と周波数依存性が見られた。そこで、横軸を Z' 、縦軸を Z'' とし、各温度における Cole-Cole プロットをしてみると (Fig. 2 (b))、およそ 230 K 以上でのみ誘電緩和の存在を示唆する疑半円形を示したことから、 α -LiPc は高温領域で分極が生じており、この分極が電場に応答していると考えられる。誘電率の増加が測定周波数を高くすると減少する結果は、分極反転が電場の時間変化に追従できなくなることも矛盾しない。したがって、 α -LiPc 中の Li⁺イオンは、低温では Pc 環の中心に局在化しているが、230 K 以上の高温領域では Pc の中心にある広い空間内で動的になり、電場印加により双極子モーメントの変化が誘起され、誘電緩和現象を示したと考えられる。さらに x -LiPc ペレットの誘電率測定では、200 K 付近から温度の増加と共に誘電率の増加と周波数依存性が観測された。Cole-Cole プロットからも、およそ 200 K 以上で疑半円形の軌跡が出現したことから、 α -LiPc と同様に x -LiPc でも Li⁺イオンの動的性質による分極が存在すると考えられる。閉殻構造を有する Li₂Pc の交流インピーダンス測定から、イオン伝導と電子伝導の 2 つの伝導過程が報告されている^[3]。当日は、 α -LiPc および x -LiPc の単結晶や β -LiPc の誘電応答、さらに、 x -LiPc のガス吸着特性に関する議論も合わせて報告する予定である。

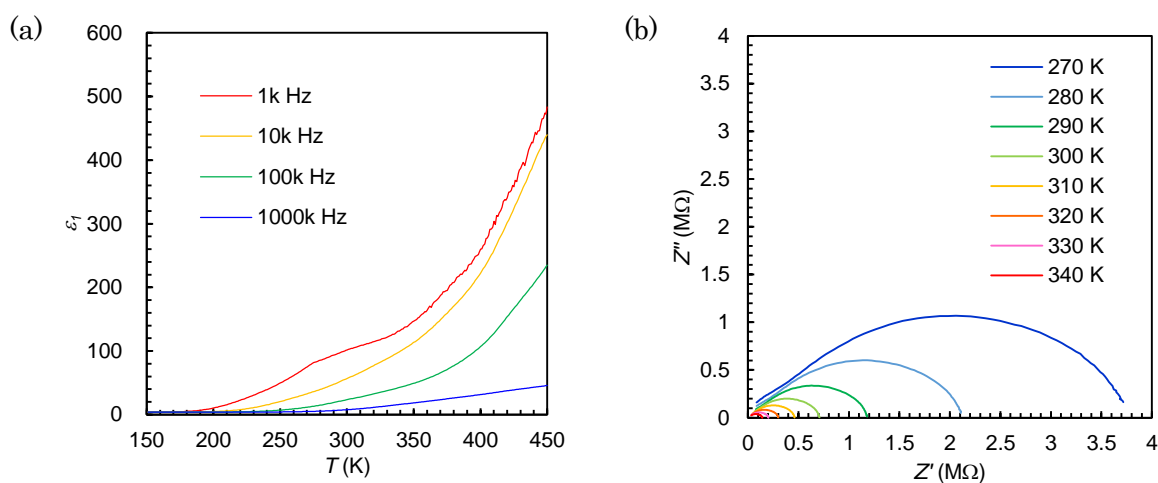


Fig. 2 α -LiPc ペレットの誘電率の温度依存性 (a) と Cole-Cole プロット (b).

《参考文献》

- [1] M. Brinkmann, P. Turek, and J.-J. André, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 675.
- [2] M. A. Petit, T. Thambia, and R. Even, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1059.
- [3] N. Munichandraiah, K. Sakthivel, and L. G. Scanlon, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**, *8*, E45.