

リチウムの話

Thoughts on Lithium

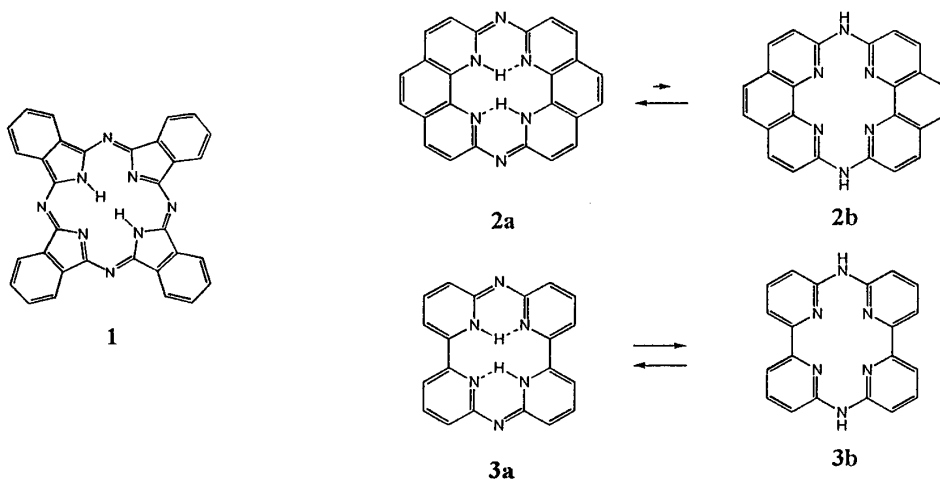
小川昭二郎

Shojiro OGAWA

(お茶の水女子大学・人間文化研究科)

1. リチウムイオン選択性大環状化合物の合成

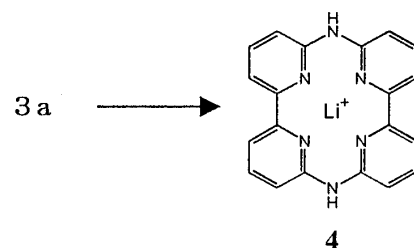
筆者は前稿¹でフタロシアニンの化学と利用について書いたが、ここでは筆者らが合成してきたフタロシアニン類似の化合物について述べ、次にこれらの化合物のリチウムとの関わりについて述べてみたい。もともと筆者は赤色のフタロシアニン類似の化合物が出来ないだろうか(フタロシアニンは青から緑系に限られる)、環境によって色が変わるフタロシアニン類似体は得られないだろうかなどと考えてきた。フタロシアニン(1)はピロール環からなる大環状化合物であるが、ピロールの代わりにピリジンを含む2や3のような化合物の合成を試みた。



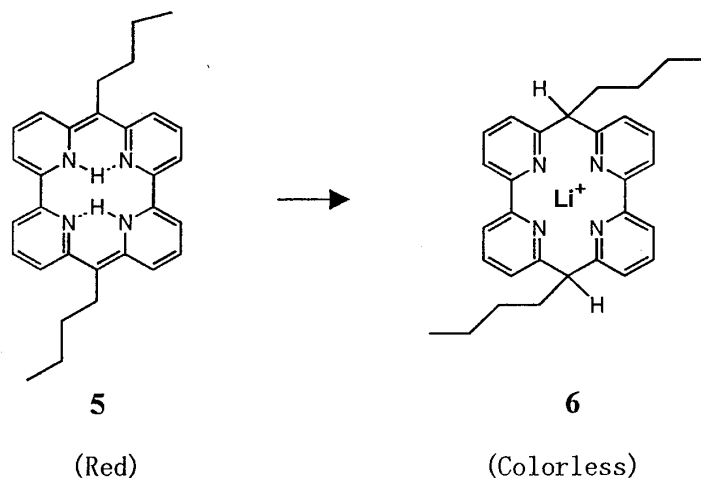
化合物2は2aと2bのいずれの構造もとり得ると考えられたが、ほぼ完全に2aのみをとり、あらゆる溶媒に難溶性の橙色の固体であった²。一方、3は溶液中で3aと3bの平衡混合物として存在し、非極性溶媒中では3a(黄色)に、極性溶媒中では3b(無色)に平衡が移動し、従って、吸収波長と溶媒の極性とが対応することがわかった³。

さらに3にみられる最も顕著な特徴は選択的にリチウムイオンを環の中に取りこむことであり、特に極性溶媒中では3a(黄色)が4(無色)となり、取りこみは色の変化を伴うことになる。

さらに有機溶媒への溶解性を増し、リチウムイオンを取りこんで大きく色が変わるように設



計した化合物が5である。すなわち、5の赤色溶液がLiイオンを取りこみ、無色になるのである⁴。



ナトリウムおよびカリウムイオンに対してはこのような変化は全く起らず、リチウムイオンに極めて選択性が高い化合物といえる。これは4つのピリジン環が作る孔がリチウムイオンに完全にフィットするためと考えられる。このようなリチウムに対する高い選択性を利用して、アルカリ金属の中からリチウムのみを取り出す試薬として、また、そのスペクトル変化からリチウム濃度を測定する分析試薬としての利用を検討している。

最近筆者らは同様の化合物で、リチウムイオンを取りこんで蛍光を発する化合物を見出したので、微量のリチウム分析も可能となると考えられる。^{5, 6}

2. リチウムの利用

・電池への利用

最近リチウムに対する関心が各方面で高まっており、将来のエネルギー問題の鍵をにぎる金属ともいえる。とくにリチウムといえばリチウム電池を想像するように、すでに金属リチウムを負極とするコイン型または円筒型一次電池が実用化され、電卓や時計やカメラなどの電源用として広く使われている。リチウム電池は、エネルギー密度が大きい、電圧が高い、自己放電が少ない、使用温度範囲が広いなどの優れた特徴をもつ。しかし、今後求められるのは優れた性能をもつ二次電池である。ここで一次電池とは一度放電したら役目が終わるいわゆる「使い捨て電池」であり、二次電池は使用により放電しても「充電」により繰り返し使用することのできる電池のことである。

現在、金属リチウムを負極とする二次電池は種々の理由で実用化に至っていないが、「リチウムイオン二次電池」がすでに実用化され、今後の世界のエネルギー源の一端をになう夢の電池として大いに期待されている。ソニー（株）で開発されたリチウムイオン二次電池は正極（カソード）にコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、負極（アノード）に黒鉛を用いたものである。

正極の LiCoO_2 は CoO_2 からなる層の間に Li^+ が挿入された構造をとり、この Li^+ が層の間を出たり (脱ドーブ) 入ったり (ドーブ) することができる。さらに負極の黒鉛も層状構造を有しており、充電時に正極から移動してきた Li^+ が層間にドーブされ、放電時には脱ドーブし、正極に移動する。このようにリチウムイオン二次電池では Li^+ の移動だけが起こり、他の電池のような化学反応を伴うものではないことが特徴である。

ニッケル/カドミウム二次電池と比べて小型、軽量化が可能となり、また、自己放電が少ないことから、携帯電話、ビデオカメラ、ノート型パソコンに急速に使われるようになった。特に携帯電話については、開発途上国において、新たに有線電話網を建設するよりコスト的に有利なため、携帯電話が急速に波及していくことになる。従って、リチウムイオン二次電池の需要が今後大幅に増加することが予想される。

ところで地球的規模の環境問題、資源およびエネルギー問題は 21 世紀最大の課題であるといえよう。自動車のガソリン使用はそのいずれにも大きな問題を与えているなかで、電気自動車 (EV, Electric Vehicle) の開発が急がれている。電気自動車の充電に要する電気は化石燃料を用いる火力発電に依存することが多いであろうが、環境負荷に対して集中管理ができることと水力発電、原子力発電、太陽電池、燃料電池など電力源の選択肢が多いことは大きな利点であろう。リチウムイオン二次電池が電気自動車の電源に適した性能を持つことは立証されているが、安全性などの点で実用化までいくつかの課題が残されている。現在、負極に使われる炭素材料のリチウムドーブ性能の向上、有機系の電解液に代わる高分子電解質の開発研究が行われており、これが実現すれば容量と安全性は飛躍的に向上することが期待される。

ナトリウムやカリウムが動植物界に広く分布するのに対し、リチウムは鉱物界に広く分布している。しかし、地球上での存在量はナトリウムの五百分の一程度である。リチウム鉱石資源が枯渇し始めているなかで、海水からの採取技術に期待がかけられている。リチウムの海水中での濃度は $0.2\text{mg}/\text{dm}^3$ であり、このような希薄な溶液からリチウムを採取するためには高度な濃縮技術の開発が必要である。我々が開発しているピリジン系大環状化合物の高度なリチウム選択性がこの技術に多少とも貢献することを期待している。

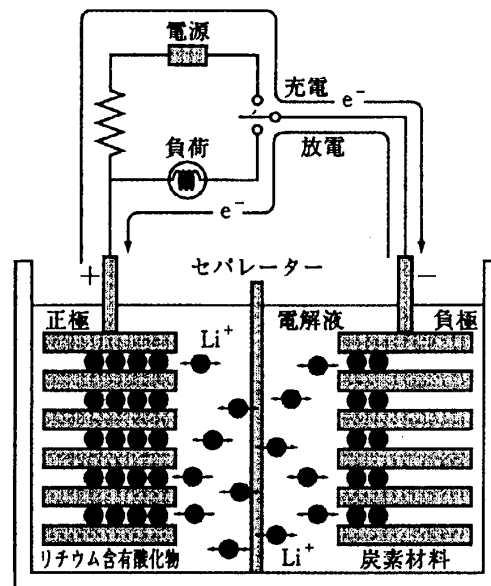


図 リチウムイオン二次電池の原理
(西 美緒、高分子、44、68 (1995))

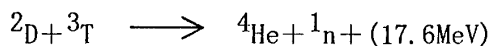
・医薬品への利用

一方、炭酸リチウム (Li_2CO_3) に抗うつ病効果があることが 1948 年に報告され、その後、リチウムの炭酸塩の他に酢酸塩、クエン酸塩、硫酸塩がうつ病治療薬として認められた。しかし、過剰摂取すると腎臓障害を引き起こし、また、うつ病治療濃度と中毒濃度との差があまりないため、常に血中濃度を調べながら投与しなければならない。筆者らが開発した大環状化合物は選択的にリチウムイオンを取り込むことにより、蛍光強度が数 1000 倍増加することから血中リチウムイオンの測定に使える可能性があるため、この方面での検討も行っていく予定である。

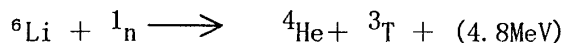
・核融合への利用

リチウムは原子番号 3、原子量 6.941 であり、水素、ヘリウムに次ぐ軽い元素である。安定同位体はリチウム 6 (${}^6\text{Li}$) とリチウム 7 (${}^7\text{Li}$) であり、天然存在比は ${}^6\text{Li}$ が 7.4%、 ${}^7\text{Li}$ が 92.6% であり、後者が圧倒的に多い。ところで、少数派の ${}^6\text{Li}$ は核融合の分野で重要な同位体なのである。

二つ以上の原子核が衝突して核反応を起こし、衝突前よりも原子番号の大きい元素が生ずる現象を核融合といい、この逆の過程が核分裂である。地上において比較的容易に起こすことが可能な核融合反応として DT 反応、DD 反応、 D^3He 反応があり、次の重水素とトリチウム (三重水素) との間で起る DT 反応がもっとも起こりやすい。



そこで、この反応を利用してエネルギーを取り出すことが期待されるが、トリチウムは半減期約 12 年の放射性同位元素であって天然には極めて微量しか存在しない。しかしトリチウムは原子炉中でリチウム 6 に中性子を照射して人工的に製造される。



そこで ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ との分離 (濃縮) が重要となるが、現在、水銀を使うアマルガム法が唯一の工業的濃縮法である。最近 ${}^7\text{Li}$ と ${}^6\text{Li}$ のわずかなイオン半径の差を利用したクラウンエーテルによるリチウム同位体分離が試みられているが、我々が開発したアザマクロサイクルもそのリチウム高選択性から、同位体分離に有効であることが期待される。

文献

1. 小川、生活工学研究、Vol. 1、78 (1999)
2. S. Ogawa et.al., *J.Chem.Soc.Perkin 1*, 1974, 976
3. S. Ogawa et.al., *ibid.*, 1980, 2527
4. S.Ogawa et.al., *J.Amer.Chem.Soc.*, 106, 5760 (1984)
5. S.Ogawa et.al., *Chem.Lett.*, 1996, 709
6. K.Takano, S.Ogawa et.al., *J.Chem.Soc.Perkin 2*, 1999, 1063