

# プルシャンブルー類似体の $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 拡散係数と格子定数依存性

## Lattice-constant-size dependence of $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ diffusion in Prussian blue analogues

○高地 雅光<sup>1</sup>、福住 勇矢<sup>1</sup>、守友 浩<sup>1,2,3</sup>(1. 筑波大数理、2. 数理物質系、3. 数理物質融合科学セ)

○Masamitsu Takachi<sup>1</sup>, Yuya Fukuzumi<sup>1</sup>, Yutaka Moritomo<sup>1,2,3</sup>

(1. Graduate School of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Science, 3. Center for Integrated Research in Fundamental Science and Engineering)

E-mail: s1430088@u.tsukuba.ac.jp

### 1.はじめに

プルシャンブルー類似体( $A_xM_A[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$   $M_A = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \dots$ ,  $A = \text{Li}^+, \text{Na}^+$ )は、二種類の遷移金属イオンとヘキサシアノ金属酸イオンが三次元ネットワーク構造をとる配位化合物である(Fig.1)。ネットワーク空隙はアルカリ金属イオンが占有し可逆的にアルカリ金属イオンを挿入・脱離できるため、二次電池の正極材料として利用できる。本研究では、格子定数  $a$  の異なる3種類の薄膜試料  $\text{Na}_{1.52}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.88} \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$  (略記:CoF88,  $a=9.97\text{\AA}$ ),  $\text{Na}_{1.36}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.84} \cdot 3.4\text{H}_2\text{O}$  (MnF84,  $a=10.56\text{\AA}$ ),  $\text{Na}_{1.76}\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94} \cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  (CdF94,  $a=10.70\text{\AA}$ )に対して電気化学インピーダンス測定を行い、 $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 拡散係数と活性化エネルギーを評価した。

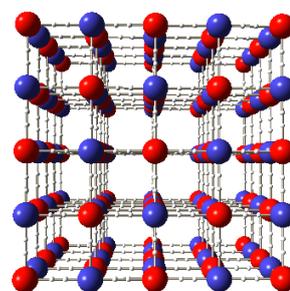


Fig.1 プルシャンブルー類似体の結晶構造。

### 2.実験結果と考察

薄膜試料は電解析出法により ITO 透明電極上に堆積した。電気化学測定には二極式電池セル(正極:薄膜試料、負極:金属  $\text{Li}/\text{Na}$ )を用いた。また、電解液には  $1\text{M LiClO}_4$  (EC/DEC),  $1\text{M NaClO}_4$  (PC) を用いた。電気化学インピーダンス測定の条件は、周波数領域  $200\text{kHz} \sim 5\text{mHz}$ 、電圧振幅  $30\text{mV}$  に設定し、溶液温度は白金抵抗温度計によって算出した。

Fig.2 に  $305\text{K}$  における  $\text{Na}$  体の Nyquist plot を示す。CPE を境界とする有限拡散インピーダンス[2]を用いて最小二乗フィッティング解析を行った。 $\text{Na}^+$ 拡散係数は  $0.5 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$  (CoF88),  $2.3 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$  (MnF84),  $7.7 \times 10^{-10}\text{cm}^2/\text{s}$  (CdF94)と求められ、Arrhenius plot より活性化エネルギー  $E_a$  は、 $0.9\text{ eV}$  (CoF88),  $0.5\text{eV}$  (MnF84),  $0.1\text{eV}$  (CdF94)と求められた。格子定数の増加に伴い、活性化エネルギー(拡散係数)は減少(増加)することが明らかになった。

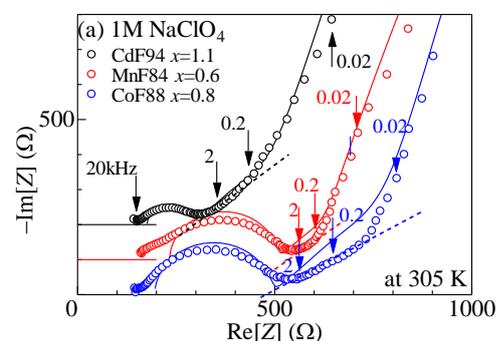


Fig.2  $305\text{K}$  における  $\text{Na}$  体の Nyquist plot.

講演では、 $\text{Li}^+$ 拡散の結果も合わせた上で、プルシャンブルー類似体におけるイオン拡散係数と格子定数依存性を俯瞰的に議論する予定である。

### 参考文献

[1] J. Bisquert, et al., *J. Electroanal. Chemistry*, **475**, 152-163, (1999)