

ナトリウムイオン電池正極プルシャンブルー類似体の局所電子状態観測

Local electronic states of Co-Fe Prussian blue analogues for Na-ion battery cathodes

筑波大数理物質科学研究科¹, 筑波大数理物質系², 筑波大数理物質融合科学セ³, NSRRC⁴

○丹羽秀治¹⁻³, 高地雅光¹, 岡本淳⁴, Wen-Bin Wu⁴, Di-Jing Huang⁴, 守友浩¹⁻³

Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba²,

CiRfSE, Univ. Tsukuba³, NSRRC⁴

E-mail: niwa.hideharu.ga@u.tsukuba.ac.jp

ナトリウムイオン二次電池(SIB)は、次世代の蓄電池として高い注目が集まっており、容量やサイクル特性などを向上させるために世界中で研究が行われている。しかしながら、酸化還元反応の詳細なメカニズムには不明な点も多い。SIB の正極活物質候補である配位高分子錯体のコバルトプルシャンブルー類似体(Co-PBA)中のコバルトは完全放電では Co^{2+} 、完全充電では Co^{3+} の価数をとる。充放電過程においてコバルトは混合原子価状態となり、完全放電(充電)とは異なる局所電子状態となり、電池性能に影響を与えていることが予想される。そこで、酸化還元反応に伴う局所電子状態変化を調べることを目的として、共鳴軟 X 線発光分光法(RXES)により形式価数の異なる Co-PBA 薄膜の測定を行った。

Co-PBA 薄膜($\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9} \cdot 2.9\text{H}_2\text{O}$)は電解析出法で ITO 基板上に直接堆積させて作成した[1]。正極に Co-PBA 薄膜、負極に Na 金属を用いて 1M NaClO_4 /炭酸プロピレン電解液中で電位制御し、 Co^{2+} と Co^{3+} の割合が異なる試料を用意した。NSRRC(台湾)の TLS BL08B において、全電子収量法とシリコンドリフト検出器を用いた部分蛍光収量法で軟 X 線吸収分光(XAS)測定を行った。また、高分解能 AGM-AGS ビームラインの BL05A[2]で RXES 測定を行った。RXES スペクトルの全エネルギー分解能は約 100 meV@780 eV であった。

図 1 に部分蛍光収量法で測定した Co-PBC 薄膜の Co 2p XAS スペクトルを示す。エンド物質 SN1 と SN6 はそれぞれ HS-Co^{2+} 、 LS-Co^{3+} であった。更に、充電過程の局所電子状態を RXES により調べた結果、Co-PBA は Na 組成が変化しても一次相転移をしないにも関わらず、充電過程のコバルトの局所電子状態は SN1(Co^{2+})、SN6(Co^{3+})の各エンド物質の電子状態に近いことが明らかになった。講演では、複数の励起エネルギーによる RXES スペクトルを示すとともに、Na 組成の異なる Co-PBA の局所電子状態について詳細な議論を行う予定である。

[1] M. Takachi et al., Appl. Phys. Express. 6, 1 (2013).

[2] C.H. Lai et al., J. Synchrotron Radiat. 21, 325 (2014).

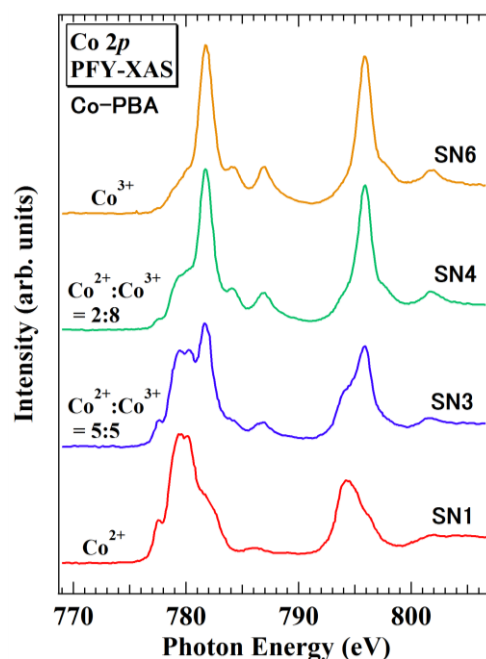


Fig.1 Co 2p XAS of Co-PBA.