

プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数

Thermal Coefficient of Redox Potential in Prussian Blue Analogues

筑波大数物科¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³

○福住 勇矢¹, 天羽 薫¹, 小林 航^{1,2,3}, 丹羽 秀治^{1,2,3}, 守友 浩^{1,2,3}

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

Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba², TREMS, Univ. Tsukuba³,

○Yuya Fukuzumi¹, Kaoru Amaha¹, Wataru Kobayashi^{1,2,3}, Hideharu Niwa^{1,2,3}, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

E-mail: s1730094@s.tsukuba.ac.jp

電極における酸化還元電位 (V) の温度係数 ($\alpha = \partial V / \partial T$) は、酸化還元反応に固有のパラメータであり、熱電変換において有用である。例えば近年、柴田らは、 α が異なる 2 種類のプルシャンブルー類似体の薄膜を正極と負極に用いた熱発電セルを作製し、室温付近の熱サイクルにおいてカルノー効率の 11 % に達することを報告している^[1]。

我々は、より大きな α を持つ物質を探索するため、プルシャンブルー類似体 (PBA) $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ (NCF71), $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ (NCF90), $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}$ (NMF83) それぞれについて、 α のナトリウムイオン濃度 (x) 依存性を精密に測定した。

図 1 に、NCF90 の $x = 0.71$ における酸化還元電位の温度依存性を示す。得られた近似直線より、 $\alpha = 1.18 \text{ mV/K}$ であった。図 2 に、NCF90 の α の x 依存性を示す。 α の値の分布は x が小さい領域 ($\alpha \sim 0.2 \text{ mV/K}$) と x が大きい領域 ($\alpha \sim 1.4 \text{ mV/K}$) の 2 領域に分かれることがわかった。NCF71 と NMF83 も同様に測定を行った結果、 α の値は NCF71 で 1 領域、NMF83 で 2 領域に分かれた。

我々はこれとは独立に、PBA の格子長の熱膨張や酸化還元サイトを考慮した点電荷モデル^[2]による α の計算を行った。当日は、 α の値の分布と酸化還元サイトとの相関について議論する。また、上述の測定結果に基づいた最適な組み合わせである、NCF90 と NMF83 からなる熱発電セルの動作についても報告する。

[1] T. Shibata, *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **11**, 017101 (2018).

[2] R. L. Magnússon, *et al.*, *API Adv.* **7**, 045002 (2017).

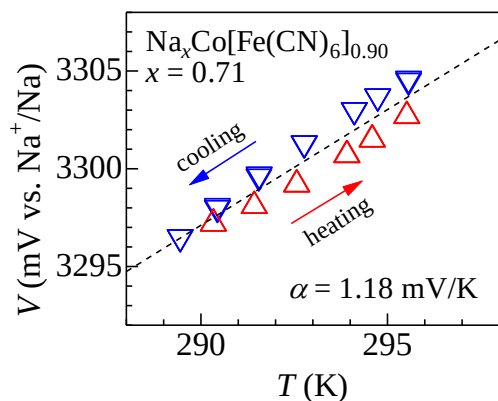


図 1 : NCF90 の $x = 0.71$ での酸化還元電位の温度依存性。

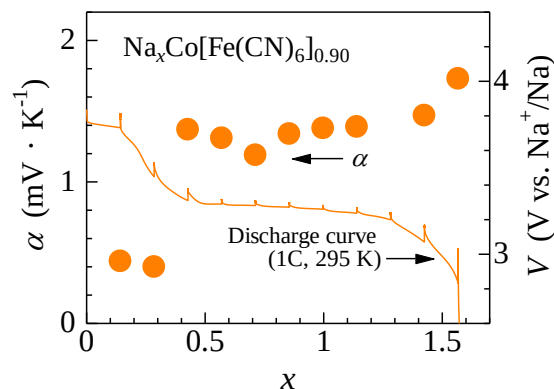


図 2 : NCF90 の α の x 依存性。図中の実線は、 x 制御の際の放電曲線。