

遷移金属置換したプルシャンブルー類似体の不変的な局所構造

Invariant nature of substituted element in metal-hexacyanoferrate

筑波大数理物質系¹, エネルギー物質科学研究センター², 群馬高専³, 高エネ研-PF⁴

○丹羽秀治^{1,2}, 小林航^{1,2}, 柴田恭幸³, 仁谷浩明⁴, 守友浩^{1,2}

Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, TREMS, Univ. Tsukuba², Gunma College³, KEK-PF⁴,

○Hideharu Niwa^{1,2}, Wataru Kobayashi^{1,2}, Takayuki Shibata³, Hiroaki Nitani⁴, Yutaka Moritomo^{1,2}

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

遷移金属の部分置換は物質の性能を向上させるのに有効な手段の一つである。三次元ネットワーク構造を有する配位化合物であるプルシャンブルー類似体はナトリウムイオン二次電池の正極材料として注目されており[1]、 $\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ の遷移金属 M を別の遷移金属で置換することで、充放電容量やサイクル特性の向上が報告されている。そこで XAFS 測定を用いて、置換による遷移金属の局所構造や電子状態への影響を詳細に調べた。

3つの純物質(M-HCF; $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)と6つの遷移金属置換物質($M_hM_g\text{-HCF}$; $M_h, M_g = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)をNaCl水溶液中で $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 及び各金属塩($M\text{Cl}_2$)と混合して合成した。ICP測定で決定した組成は $\text{Na}_x(M_hM_g)[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$ ($1.40 < x < 1.60$, $0.85 < y < 0.90$)であり、遷移金属の置換量は約20%である。

Mn, Fe, Co, Ni K吸収端 XAFS 測定をKEK-PF BL-9Cにて行った。粉末試料をBNで希釈し、 $\phi 5\text{mm}$ に成形したペレットを透過法配置、室温、大気中で測定した。XAFS解析にはAthena及びArtemisを使用した。

図1に、CoMn-HCFのホスト元素Coと置換元素Mnの各吸収端EXAFSフーリエ変換スペクトルを示す。第一近接と第二近接ピークのカーブフィッティングを行い、結合長等を算出した。ピークはそれぞれ遷移金属に配位したシアノ基のN、Cに相当する。各試料のEXAFS及びXANES解析結果から、遷移金属置換したときの M_h 周りの局所構造や電子状態は、純物質から変化しないことが明らかになった[2]。発表では、層状酸化物固溶体のXAFS解析結果[3]と比較した議論も行う予定である。

参考文献

- [1] D. Yang *et al.*, Chem. Commun. **50**, 13377 (2014).
- [2] H. Niwa *et al.*, Sci. Rep. **7**, 13225 (2017).
- [3] S. Akama *et al.*, Sci. Rep. **7**, 43791 (2017).

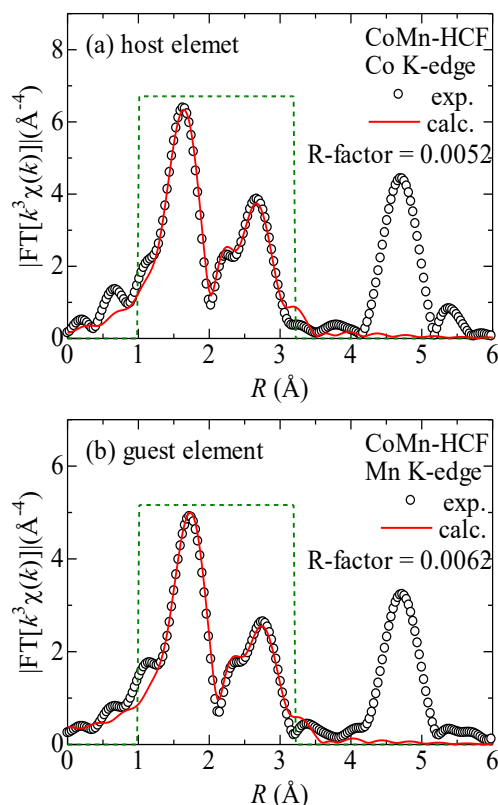


図1. CoMn-HCFの(a) Co K吸収端及び(b) Mn K吸収端 EXAFSスペクトルとカーブフィッティング曲線。