

in situ 赤外分光測定による Co プルシアンブルー類似体の酸化反応観察 Analysis of oxidation reaction of Co Prussian blue analogues by *in situ* IR measurements

筑波大数物科¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³, 群馬高専⁴

○丹羽秀治¹⁻³, 守屋利昭¹, 柴田恭幸⁴, 守友浩¹⁻³

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

TREMS, Univ. Tsukuba³, Natl. Inst. of Tech., Gunma College⁴

○Hideharu Niwa¹⁻³, Toshiaki Moriya¹, Takayuki Shibata⁴, Yutaka Moritomo¹⁻³

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

Co プルシアンブルー類似体(Co-PBA; $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$)は遷移金属がシアノ基(CN⁻)で架橋された三次元的な構造をもつ配位高分子錯体である。二次電池正極材料として期待されており、酸化反応では Na⁺脱離に伴い Fe もしくは Co が酸化される。X 線吸収分光法は、二次電池材料の酸化還元プロセス、特に、酸化還元サイトの同定に対する強力な実験手法である[1]。本研究では、より簡便な赤外吸収分光法(IR)で Co-PBA の酸化還元サイトの同定を試みる。PBA の CN伸縮モードは、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ では 2065 cm^{-1} から 2135 cm^{-1} の領域に、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ では 2145 cm^{-1} から 2205 cm^{-1} の領域に出現することが知られている[2]。

膜厚約 1 μm の電極 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ (NCF90)、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.81}$ (NCF81)、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ (NCF71)を、電解析出法により ITO 付カバーガラス上に合成した。厚さ 25 μm のセパレーターに 17mol/kg NaClO_4 水溶液を含浸させ、正極(NCF90、NCF81、NCF71)と負極($\text{Na}_{0.72}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.68}$)で挟んだ構造の *in situ* セルを作成した。ポテンショスタットで正極を約 2C レートで充電(酸化)させながら、*in situ* IR スペクトルを測定した。

図 1(a)に NCF71 の Na 濃度 x を連続的に変化させて取得した *in situ* IR スペクトルを示す。Na 組成 x が $0.3 < x < 0.84$ の領域(図 1(b)の低電位プラトー)では、 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ 領域と $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ 領域の両方に CN伸縮モードが観測された。Na 濃度(x)の減少に伴い、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ 領域の強度が増大したため、低電位プラトーの酸化還元サイトは Fe と同定された。他方、Na 組成 x が $0 < x < 0.2$ の領域(図 1(b)の高電位プラトー)では、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ 領域のみに CN伸縮モードが観測され、高電位プラトーの酸化還元サイトは Co と同定された。講演では、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ と $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ の CN伸縮モードの位置が異なるという経験則から、NCF81(室温及び高温)、NCF90 の酸化還元サイトの議論も行う。参考文献 [1] M. Takachi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, 090202 (2013).

[2] S. Goberna-Ferrón, *et al.*, ACS Catal. **4**, 1637 (2014).

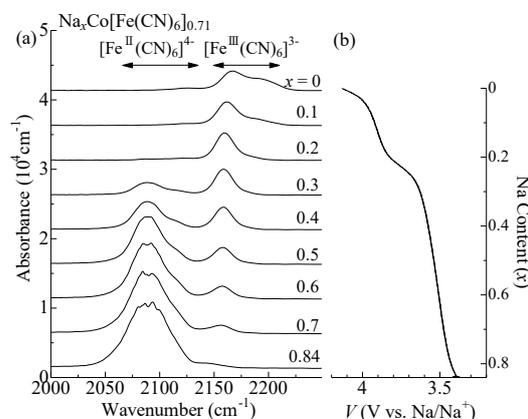


図 1. $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ の(a) *in situ* 赤外吸収スペクトル及び(b)充電曲線。