

in situ 赤外分光測定による $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ 及び $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}$ の酸化還元反応

in situ IR measurements of $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ and $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}$ in the redox process

筑波大数物科¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³ °丹羽秀治¹⁻³, 守屋 利昭¹, 守友浩¹⁻³

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

TREMS, Univ. Tsukuba³, °Hideharu Niwa¹⁻³, Toshiaki Moriya¹, Yutaka Moritomo¹⁻³

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

プルシアンブルー類似体(PBA)は遷移金属がシアノ基で架橋された三次元的な構造をもつ配位高分子錯体で、アルカリ金属を可逆的にインターカレーションできるため、二次電池正極材料として期待されている。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で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、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ では 2065 cm^{-1} から 2135 cm^{-1} の領域に、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 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 $1\mu\text{m}$ の電極 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ (NCF90)、 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83}$ (NMF83)、 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.71}$ (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 $25\mu\text{m}$ のセパレーターに 1M NaClO_4 /炭酸プロピレン電解液を含浸させ、正極(NCF90又はNMF83)と負極(NCF71)で挟んだ構造の*in situ*セルを作成した。正極の面積(0.04 cm^2)に対して負極の面積(2.13 cm^2)を大きくし、NCF71を電位定点とみなした。ポテンショスタットで正極を 1.1C レートで充電(酸化)させながら、*in situ*赤外吸収スペクトルを測定した。

図1(a)にNCF90のNa濃度 x を連続的に変化させて取得した*in situ*赤外吸収スペクトルを示す。Na組成 x が $0 < x < 0.6$ の領域(図1(b)の高電位プラトー)では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ の領域と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の領域の両方にCN伸縮振動モードが観測された。Na濃度(x)の減少に伴い、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の領域のモードの強度が増大した。これにより、高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 $0.6 < x < 1.6$ の領域(図1(b)の低電位プラトー)では、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ の領域のみCN伸縮振動モードが観測された。Na濃度(x)の減少に伴い、モードの振動数が増加した。これにより、低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、NMF83の酸化還元サイトの同定を行うとともに、CN伸縮モードの振る舞いを詳細に議論する。

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).

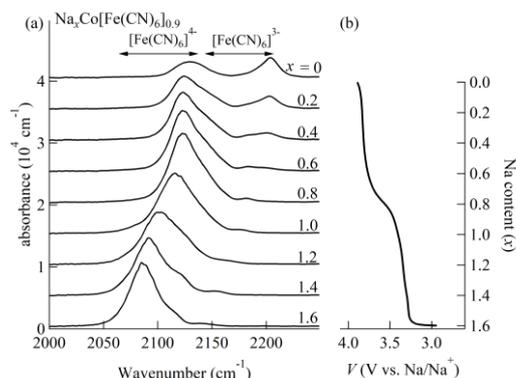


図1. $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.9}$ の(a) *in situ* 赤外吸収スペクトル及び(b)充電曲線。