

Na_{1.24}Co[Fe(CN)₆]_{0.81} の *in situ* 赤外吸収

in situ IR measurement of Na_{1.24}Co[Fe(CN)₆]_{0.81}

筑波大数物科¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³, 群馬高専⁴

◦(M2)守屋 利昭¹, 丹羽 秀治¹⁻³, 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

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

E-mail: s1820245@s.tsukuba.ac.jp

配位化合物である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3次元ネットワーク構造を有し、可逆的にイオンインターカレーションが可能である [1]。室温において Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.90} (NCF90) は Co サイトから酸化され、Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.71} (NCF71)は Fe サイトから酸化されることが分かっている。本研究では中間的な組成である Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.81} (NCF81)の Na 濃度(x)に依存した価数状態を *in situ* 赤外吸収分光で明らかにする。

電解析出法を用いて ITO 膜付カバーガラス上に NCF81 を製膜した。組成は ICP 発光分光分析法により決定した。赤外分光セルは、電解液を厚さ 25μm のセパレーターに含浸させ、正極 (NCF81) と負極 (Na_{0.72}Ni[Fe(CN)₆]_{0.68} 5.1H₂O) で挟んだ構造をしている。電解液は 17mol/kg NaClO₄ 水溶液である。ポテンシostat (BioLogic 社製 VSP)でセルを充電または放電しながら、赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定には FTIR(JASCO 社製 FT/IR-600 Plus, IRT3000)を用いた。セルの温度は、セルに接着したラバーヒーターで制御した。

Fig.1 (a)に NCF81 の低温時 (293K) における *in situ* 赤外吸収スペクトルを示す。低

電位プラトー (3.5V) では[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻に由来する吸収帯[2]のみが存在し、高電位プラトー (3.8V) では[Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻と[Fe^{III}(CN)₆]³⁻に由来する吸収帯[2]が共存している。これより低電位プラトーでは Co^{II}/Co^{III}、高電位プラトーでは Fe^{II}/Fe^{III}の酸化還元反応が起こることが分かる。発表では、高温時 (330K) の測定結果についても報告する。

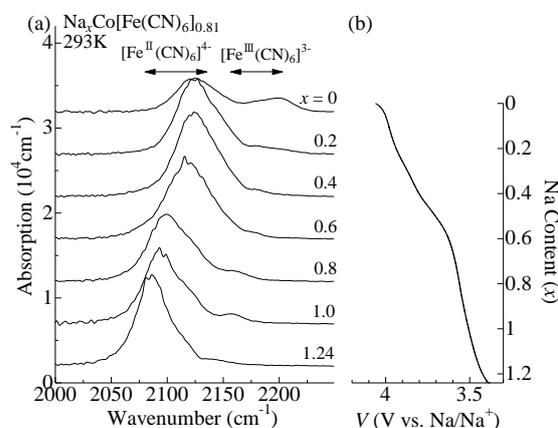


Fig.1 (a) *In situ* infrared absorption spectra against Na concentration (x) of Na_xCo[Fe(CN)₆]_{0.81} film at 293K, (b) charge curve.

[1] T. Matsuda and Y. Moritomo, Appl. Phys. Express. 4 147101 (2011).

[2] Reguera, E, Hyperfine Interact. 53. 391 (1990)