

プルシャンブルー類似体の酸化還元電位の温度係数の決定要因

Origin of the material dependence of the temperature coefficient of the redox potential in Prussian blue analogues

筑波大数理¹, 高輝度光科学セ², 海洋大応物³

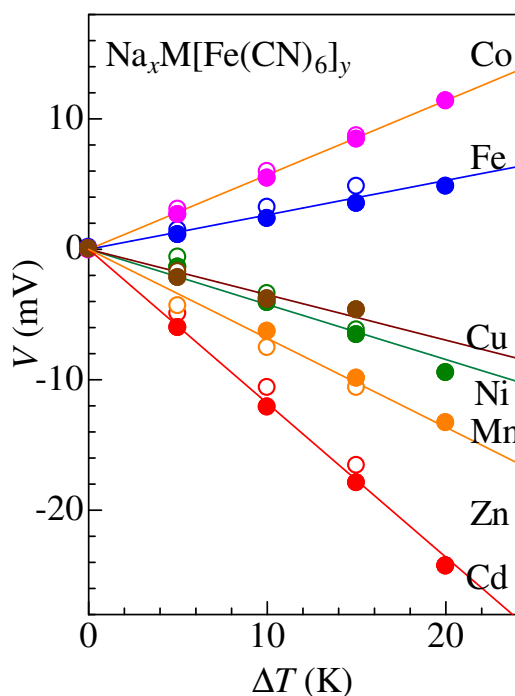
守友 浩¹, 吉田悠馬¹, 井上 大¹, 岩泉滉樹¹, 小林慎太郎², 河口彰吾², 柴田恭幸³

University of Tsukuba¹, JASRI², TUMST.³, Yutaka Moritomo¹, Yuma Yoshida¹, Dai Inoue¹, Hiroki Iwaizumi¹, Shintaro Kobayashi², Shogo Kawaguchi², Takayuki Shibata³

E-mail: moritomo.yutaka.gf@u.tsukuba.ac.jp

我々は、エネルギーハーベスト技術の一つとして、酸化還元電位の温度係数 (α) を活用した「三次電池」[1-3]を提案している。正極材料と負極材料の α を、それぞれ、 $\alpha_{\text{正}}$ と $\alpha_{\text{負}}$ とする。「三次電池」の温度変化 (ΔT) に対して、 $\Delta T (\alpha_{\text{正}} - \alpha_{\text{負}})$ の起電力を得られる。つまり、「三次電池」は温度変化で充電することができる。三次電池の起電力と出力を高めるには、大きな α を示す材料を開発する必要がある。

右図に、6 種類のプルシャンブルー類似体 ($\text{Na}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y$: M は遷移金属) において、起電力 (V) を正極と負極の温度差 (ΔT) に対してプロットした。データの傾きが α に対応する。 α は M に強く依存し、 -1.18mV/K (M = Cd) から 0.57mV/K (Co) まで広く分布した。熱力学的には、 α は還元状態の系のエントロピーと酸化状態の系のエントロピーの差を素電荷で除したものに等しい。我々は、(1) α の符号が酸化還元サイトに支配されること、(2) $|\alpha|$ の大きさが結晶学的な Na サイトの数とともに増大すること、を見出した。これらの経験則は、Na 配置エントロピーで定性的に説明することができる。[4]



1. T. Shibata, Y. Fukuzumi, W. Kobayashi, and Y. Moritomo, Appl. Phys. Express. **11**, 018101 (2018).
2. Y. Fukuzumi, K. Amaha, W. Kobayashi, H. Niwa, and Y. Moritomo, Energy Technology, **6**, 1–7 (2018).
3. I. Takahara, T. Shibata, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, Chem. Select **4**, 8558-8563 (2019)
4. Y. Moritomo, Y. Yoshida, D. Inoue, H. Iwaizumi, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, and T. Shibata, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 063801 (2021).