

プルシアンブルー類似体の拡張電荷移動モデル Extended charge-transfer model for Prussian blue analoges

筑波大数理¹, 海洋大海洋工², 筑波大数物系³, 筑波大 TREMS⁴

○岩泉 滉樹¹, 立原 弘貴¹, 柴田 恭幸², 丹羽 秀治^{3,4}, 守友 浩^{3,4}

Grad. Sch. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Fac. Marine Tech., Tokyo Univ. Marine Sci and Tech², Fac. Pure and Appl. Sci., Univ. Tsukuba³, TREMS, Univ. Tsukuba

○Hiroki Iwaizumi¹, Hiroki Tachihara¹, Takayuki Shibata², Hideharu Niwa^{3,4}, Yutaka Moritomo^{3,4}

E-mail: s2030037@s.tsukuba.ac.jp

コバルト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で架橋された3次元ネットワーク構造を有し、電気化学的手法を用いて可逆なNa濃度(x)の制御が可能である[1]。ここで、電荷中性条件から x の減少(増加)は遷移金属の酸化(還元)をもたらす。また、 $x \sim 4y - 3$ のCo-PBAでは温度誘起により異種遷移金属間での電荷移動相転移[$\text{Co}^{3+}\text{-Fe}^{2+}$ (低温相) $\rightarrow$ $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ (高温相)]を示すことが知られている[2]。

我々は、 $x \sim 4y - 3$ 近傍で観測されるCo-PBAの電荷移動相転移を全 x の領域の拡張することを提案する。これを拡張型電荷移動モデルと呼ぶ。本研究では、室温直上で電荷移動相転移が観測される $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$ (NCF82)薄膜において、格子定数、Feの価数、電荷移動吸収帯の強度を x の関数として明らかにした。

電解析出法を用いてITO 膜付カバーガラス上にNCF82 を製膜[3]した。 x を電気化学的に制御した後、X線回折パターンの温度依存性、赤外・可視スペクトルの温度依存性を測定した。 $0 < x < 0.57$ の広い範囲で、電荷移動相転移に由来する格子定数の飛び

が観測された。さらに、CN伸縮振動モードの周波数と $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のFeの価数との間の経験則[4]を活用して、相転移の前後における Fe^{2+} および Fe^{3+} の濃度変化を評価した。Fig.1(a)は、 $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ に由来する吸収帯の低温相と高温相での強度の比($I_{\text{HT}}^{2+}/I_{\text{LT}}^{2+}$)である。Fig.1(b)は、 $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{4-}$ に由来する吸収帯の低温相と高温相での強度の比($I_{\text{HT}}^{3+}/I_{\text{LT}}^{3+}$)である。図中の実線は、拡張型電荷移動モデルによる計算結果である。拡張型電荷移動モデルは実験結果をよく再現している。発表では、格子定数および電荷移動吸収帯の x 依存性についても考察を行う。

参考文献

- [1] Y. Lu, L. Wang, J. Cheng, and J. B. Goodenough, *Chem. Commun.* 48,6544 (2012).
- [2] N. Shimamoto, S. Ohkoshi, O. Sato, and K. Hashimoto, *Inorg. Chem.* 41, 678-684 (2002).
- [3] T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, *Sci. Rep.* 10, 1813 (2020).
- [4] T. Moriya, T. Shibata, Y. Fukuzumi, H. Niwa, and Y. Moritomo, *J. Phys. Soc Jpn.* 89, 64708 (2020)

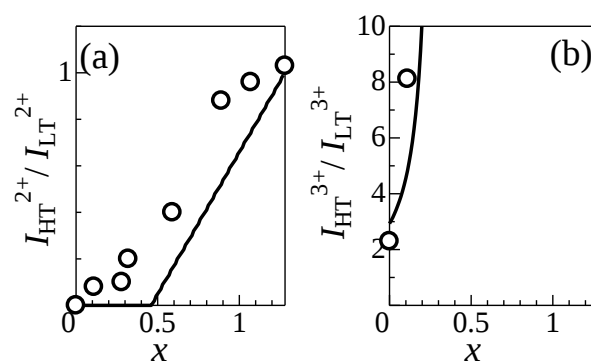


Fig.1 (a) $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$ に由来する吸収帯の低温相と高温相での強度の比($I_{\text{HT}}^{2+}/I_{\text{LT}}^{2+}$)の x 依存性 (b) $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{4-}$ に由来する吸収帯の低温相と高温相での強度の比($I_{\text{HT}}^{3+}/I_{\text{LT}}^{3+}$)の x 依存性。実線は拡張型電荷移動モデルによる計算結果である。