

$\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ ($0.00 < x < 1.60$) における 電荷移動相転移と酸化還元プロセス

Charge transfer phase transition and redox process

in $\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ ($0.00 < x < 1.60$)

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, 柴田 恭幸², 守友 浩^{1,3,4}

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. Tsukuba⁴

○Hiroki Iwaizumi¹, Takayuki Shibata², Yutaka Moritomo^{1,3,4}

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

近年の IoT 需要から、身近な未利用エネルギーを電力に変換するエネルギーハーベスト技術が注目を浴びている。例えば、熱エネルギーで自己充電を行う「三次電池」を用いて、柴田らは 13°C から 40°C の間の温度サイクルで 0.9% の熱効率 (カルノー効率の 11%) を報告した[1]。柴田らの「三次電池」には、コバルトプルシアブルー類似体 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.82}$ の電荷移動相転移に伴う巨大な電位跳び (120mV) が活用されており、電池材料の相転移の詳細を調べることは高効率な「三次電池」の開発・設計に不可欠である。本研究では、室温直上で電荷移動相転移が観測される $\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ 薄膜において、格子定数、Fe の価数、酸化還元サイトを Na 濃度 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 $\text{Na}_{1.60}\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ を製膜した[2]。 x を電気化学的に制御した後、X線回折パターン (XRD) と赤外吸収スペクトル (IR) の温度依存性を測定した。さらに、 x を電気化学的に制御しながら高温 (60°C) と低温 (23°C) のそれぞれで可視吸収スペクトルを測定した (In-situ UV-Visible)。 Fig.1 (a) に XRD から決定した $\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ の電荷移動相転移の x -T 相図を示す。白丸 (黒丸) は昇温 (降温) 時の転移温度を示している。 Fig.1 (b) は低温相と高温相の格子定数 (a_{LT} , a_{HT}) の x 依存性である。 Fig.1 (c) は相転移前後の格子定数の変化 ($\Delta a = a_{\text{HT}} - a_{\text{LT}}$) の x 依存性である。 $0.19 < x < 1.38$ 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。発表では、拡張電荷移動モデルを導入して IR スペクトルを解析し、 In-situ UV-Visible スペクトルを用いて相転移と酸化還元プロセスの関係を考察する。

参考文献

[1] T. Shibata, H. Iwaizumi, Y. Fukuzumi, and Y. Moritomo, *Sci. Rep.* 10, 1813 (2020).

[2] Y. Kurihara and Y. Moritomo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 067101 (2014)

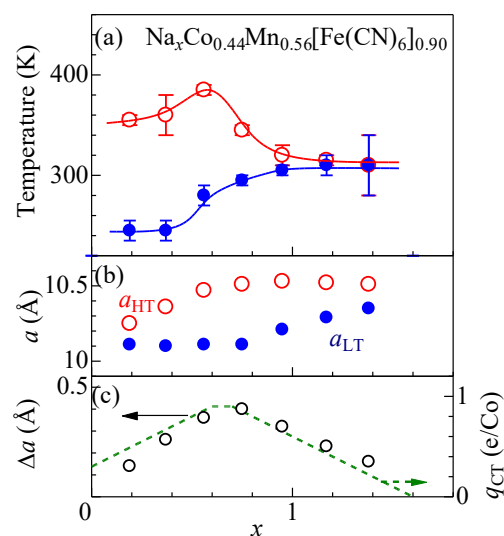


Fig.1 (a) $\text{Na}_x\text{Co}_{0.44}\text{Mn}_{0.56}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.90}$ の電荷移動相転移温度の x 依存性。白丸 (黒丸) は昇温 (降温) 時の転移温度を示す。曲線は目子で引いた。(b) 低温相と高温相の格子定数 (a_{LT} , a_{HT}) の x 依存性。(c) 相転移前後の格子定数の変化 ($\Delta a = a_{\text{HT}} - a_{\text{LT}}$) の x 依存性。破線は拡張電荷移動モデルにて計算した電荷移動量 ($q_{\text{CT}}^{\text{calc}}$) を示す。