

1C13

プルシアンブルー類似体の K イオン脱離過程における電子状態・磁性変化

(¹産総研・²東大院新領域・³東大院総合) ○大久保将史¹、朝倉大輔¹、工藤徹一¹、周豪慎¹、池戸一道²、溝川貴司²、岡澤厚³、小島憲道³

【序】

近年、地球温暖化、及び、化石燃料資源の枯渇が盛んに論じられ、特に、電気自動車の実用化は非常に重要な社会ニーズとなっている。電気自動車・ハイブリッド自動車を開発するにあたり、最も重要になるコンポーネントは電力貯蔵を担う2次電池であると考えられる。

現在使用される正極材料は、リチウムイオンを含む遷移金属酸化物(LiM_xO_y , $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$, etc.)であるが、レアメタルの価格高騰に伴い、近年は安価な Fe を使用した LiFePO_4 の Li 脱挿入反応 (150 mAh/g 程度) が実用化を視野に大いに注目されている。従って、有機配位子を利用した有機・無機複合錯体が 200 mAh/g 程度を与える場合、同様の実用化への可能性があり、新規なアルカリ金属イオン脱挿入可能な集積型錯体を開発・探索することは極めて有意義な研究課題である[1]。

一方、分子磁性体の観点から電気化学的アルカリ金属イオン脱挿入反応を考えると、アルカリ金属イオンに伴う電子の脱挿入は、電子状態、及び、磁性の制御が可能であることを意味している。本研究では、イオン脱挿入が可能である古典的集積型分子磁性体のプルシアンブルー類似体に着目し、モデル物質として $\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ における、電気化学的イオン脱離に伴う電子状態・磁性の変化を詳細に解析する。

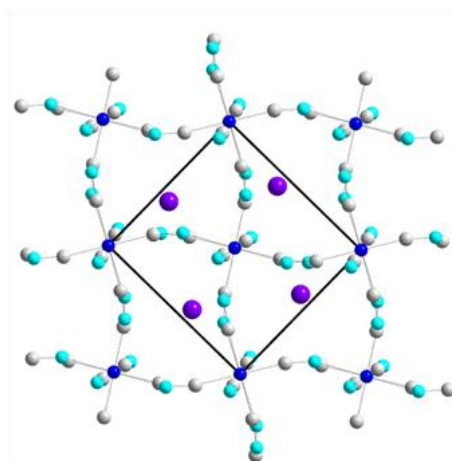


図1 $\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ の構造図

【実験】

$\text{K}_{1.85}\text{Mn}_{1.08}[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ の合成は、水溶液中での沈殿法により行った[2]。得られた試料は、元素分析、ICP 分析、粉末 X 線回折、IR スペクトル、Raman スペクトルにより同定を行った。電気化学 K イオン脱離反応は 3 極式ガラスセルにおいて、 $\text{LiClO}_4/\text{EC-DEC}$ を電解液として用いることで行った。参照電極、対電極には金属リチウムを使用し、作用極には、PBA/AB/PTFE を重量比 75:20:5 で混合、ペースト化したものを使用した。K イオン脱離反応は、Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)により行い、物質中のイオン濃度が均一な平衡状態を得た。

電子状態の測定は、全電子収量の Mn $L_{2,3}$ 吸収端 X 線吸収分光 (XAS) を KEK-PF の BL-7A, 11A にて行った。また、Mn 2p, K 2p, K 2s 内殻の X 線光電子分光 (XPS, $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) を行っ

た。磁気測定は、Quantum-Design MPMS-5 SQUID 磁束計により行った。

【結果と考察】

水溶液中の沈殿法により得られた試料は、粉末 X 線回折実験、元素分析、ICP 分析により、 $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ 単相 (単斜晶系, $P2_1/n$, $a=10.170(7) \text{ \AA}$, $b=7.338(6) \text{ \AA}$, $c=6.993(9) \text{ \AA}$, $\beta=89.90(1)^\circ$, $V=525.5(8) \text{ \AA}^3$) であることが分かった。磁気測定により、 $K_{1.85}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ は $T_c = 43 \text{ K}$ でフェリ磁性に転移し、ワイス定数 Θ は -45 K であった。

$K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ について、 K^+ 脱離反応の平衡電位曲線を GITT により測定したところ、 Li/Li^+ に対して $1.85 > x > 1.1$ の組成領域で 3.0 V 、 $1.1 > x > 0$ の組成領域で 3.7 V の K^+ 脱離反応電位を示した。また、XPS 測定により、 K^+ が実際にホストから脱離していることも確認された。更に、Ex-situ 粉末 X 線回折測定で K^+ 脱離反応中の構造解析を行った結果、 $1.85 > x > 1.1$ の組成領域では単斜晶と立方晶の回折パターンが観測され、 $K_{1.85-\alpha}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ と $K_{1.1+\beta}Mn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ の 2 相共存状態で K^+ 脱離反応が進行することが分かった。一方、 $1.1 > x > 0$ の組成領域では、立方晶のみの回折パターンが観測され、 $K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ の固溶体で K^+ 脱離反応が進行することが分かった。

電気化学的 K イオン脱離に伴う電子状態、磁性の変化を調べるために、固溶体単相で得られる $x = 1.1 \sim 0$ の組成領域の各試料について磁気測定、及び、XAS 測定を行った。その結果、 $x = 1.1$ の試料においては、フェリ磁性転移温度が $T_c = 35 \text{ K}$ に低下し、更に K^+ 脱離を行った $x = 0$ の試料においては、 $T_c = 45 \text{ K}$ に上昇する複雑な磁性変化を示すことが分かった。

発表当日は、XAS の結果を含めた電子状態、磁性の詳細な解析結果を示し、本物質系を 2 次電池用電極物質として活用することの利点、問題点等についても議論する。

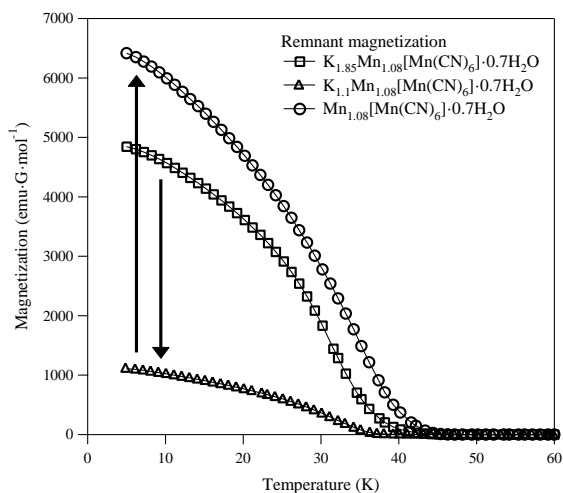


図 2 $K_xMn_{1.08}[Mn(CN)_6] \cdot 0.7H_2O$ ($x = 1.85, 1.1, 0$)における残留磁化の温度依存性

参考文献

- [1] G. Ferey & J.-M. Tarascon, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 3259 (2007), *Chem. Mater.*, **21**, 1602 (2009).
- [2] W. R. Entley, G. S. Girolami, *Inorg. Chem.*, (1994) **33**, 5165., J.-H. Her, *et al.*, *Inorg. Chem.*, (2010) **49**, 1524.

謝辞

本研究は、NEDO 産業技術研究助成事業の一環として行われました。関係各位に深く感謝致します。