

## コアシェル型プルシアンブルー類似体における

## イオン挿入電極反応の解析

(産総研<sup>\*</sup>、フロリダ大学<sup>\*\*</sup>) ○大久保将史<sup>\*</sup>、朝倉大輔<sup>\*</sup>、水野善文<sup>\*</sup>、Carissa H. Li<sup>\*\*</sup>、  
Daniel R. Talham<sup>\*\*</sup>

Core@shell hexacyanoferrate nanoparticles as Li-ion cathode materials

(AIST<sup>\*</sup>, Univ. Florida) ○Masashi Okubo, Daisuke Asakura, Yoshifumi Mizuno, Carissa H. Li,  
Daniel R. Talham

## 【序】

近年、電子とイオンの混合伝導性を有するシアノ架橋配位高分子が、2次電池用電極材料として注目されている。これまでに我々は、シアノ基が架橋してペロブスカイト構造を構築するプルシアンブルー類似体 ( $A_jM_k[M'(CN)_6]_l \cdot mH_2O$ ;  $MM'$ -PBA) をホスト材料とし、リチウムやナトリウム等の様々なイオンのインターカレーション反応、及び、酸化還元に伴う電子状態変化を利用した磁気特性の制御を行ってきた[1-4]。一般に、PBAは低コスト・高出力を達成することが可能である一方で、高エネルギー密度化・高耐久性付与の両立が課題であった。そこで、本研究では、2電子反応に起因する高エネルギー密度特性を有するCuFe-PBAをコア材料とし、高耐久性を有するNiFe-PBAをシェル材料とするコアシェル構造電極材料CuFe-PBA@NiFe-PBAを構築することで、電極特性の大幅な完全が可能であることを報告する[5]。

## 【実験】

コア粒子CuFe-PBAは、水溶液中での沈殿反応により得た。コアシェル粒子CuFe-PBA@NiFe-PBAは、CuFe-PBAコア粒子をNi<sup>2+</sup>含有の水溶液中に分散し、K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>水溶液を滴下することで得た。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、TEM、EDXにより同定を行った。電気化学特性は3極式ガラスセルで行い、リチウムイオン挿入脱離にはLiClO<sub>4</sub>/EC-DECを電解液として用いた。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/テフロンを重量比75:20:5で混合、ペースト化したものを使用した。硬X線吸収分光(XANES)は、PF BL-7Cにおいて透過法により行った。

## 【結果と考察】

TEM観察、及び、EDX分析により、130 nm程度の平均粒径を有するCuFe-PBA粒子に、70 nm程度の平均厚さのNiFe-PBAが被覆されたコアシェル構造CuFe-PBA@NiFe-PBAが得られていることが分かった。粉末X線回折パターンより決

定された格子定数から、固体内拡散による Cu の NiFe-PBA への固溶、及び、Ni の CuFe-PBA への固溶は生じていないことが確認された。

サイクリックボルタモグラム (CV) により得られたコアシェル粒子の電気化学特性を調べたところ、NiFe-PBA シェルの被覆による電気化学反応速度の大幅な可逆化・高速化が確認された。

定電流充放電測定を行った結果、CuFe-PBA について、 $\text{Fe}^{3+/2+}$  と  $\text{Cu}^{2+/+}$  の酸化還元に相当する大きな充放電容量が得られる一方で、相分離反応が過放電により進行し、充放電サイクルに伴う容量劣化が大きいことが分かった。NiFe-PBA シェル被覆を行ったコアシェル粒子においては、充放電サイクル繰り返しに伴う容量劣化が抑制されていることが分かった。

コアシェル粒子におけるサイクル特性改善の原因を調べるため、硬 X 線吸収分光、粉末 X 線回折実験を行った結果、コアシェル粒子において、Cu サイトの還元反応によって生じる相分離反応が抑制されていることが分かった。

当日は、シェル被覆が電極特性に与える影響について、詳細に議論する。

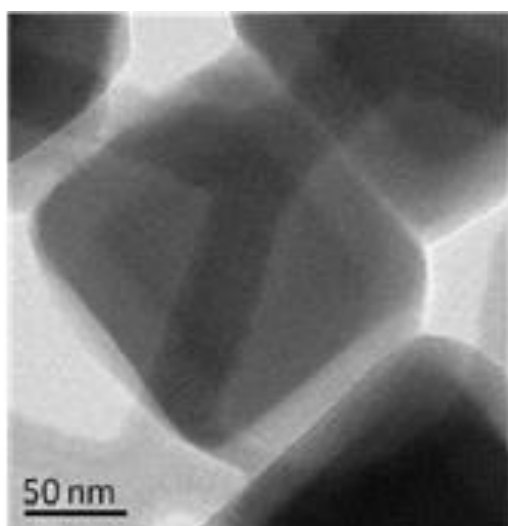


Fig. 1 TEM image for CuFe-PBA@NiFe-PBA.

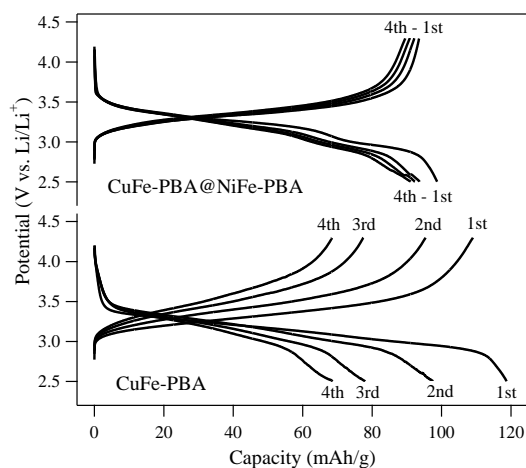


Fig. 2 Charge-discharge curves for CuFe-PBA and CuFe-PBA@NiFe-PBA.

#### 【参考文献】

- [1] M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* (2010) **1**, 2063-2071., *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2011) **50**, 6269-6273., *Inorg. Chem.*, (2013) **52**, 3772-3779., *Dalton Trans.* (2013) DOI: 10.1039/c3dt51369f.
- [2] D. Asakura & M. Okubo *et al.*, *Phys. Rev. B*, (2011) **84**, 045117., *J. Phys. Chem. C*, (2012) **116**, 8364-8369.
- [3] Y. Mizuno & M. Okubo *et al.*, *Electrochim. Acta*, (2012) **63**, 139-145., *Inorg. Chem.*, (2012) **51**, 10311-10316., *J. Phys. Chem. C*, (2013) **117**, 10877-10882.
- [4] Y. Nanba & M. Okubo *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, (2012) **116**, 24896-24901.
- [5] D. Asakura, C. H. Li, Y. Mizuno, M. Okubo, D. R. Talham, *J. Am. Chem. Soc.*, (2013) **135**, 2793-2799.