

3C21

シアノ架橋錯体へのナトリウムイオン挿入に伴う相分離反応の解析

(¹産総研、²東大院工) ○梶山智司¹・水野善文¹・大久保将史^{1,2}・朝倉大輔¹・細野英司¹・周豪慎^{1,2}・西村真一²・山田淳夫²

Analysis of sodium ion insertion into cyanide-bridged coordination polymers exhibiting phase separation
(¹AIST, ²The Univ. of Tokyo) ○ Satoshi KAJIYAMA¹, Yoshifumi MIZUNO¹, Masashi OKUBO^{1,2}, Daisuke ASAKURA¹, Eiji HOSONO¹, Haoshen ZHOU^{1,2}, Shin-ichi NISHIMURA², Atsuo YAMADA²

1. 緒言

近年、大型蓄電デバイスへの応用に向けて、リチウムイオン電池と比較して、高出力・低コスト化が可能で元素戦略に優れたナトリウムイオン電池の開発が期待される。ナトリウムイオン電池を開発するにあたって、インターカレーション材料における電極反応機構を解明することは、反応動力学に基づいた電極材料特性の改善指針を打ち出すうえで必要不可欠である。特に、2相共存反応を示す電極材料を用いた電極反応解析は、近年盛んに反応機構が研究されているリチウムイオン電池用電極材料である LiFePO_4 の2相共存反応[1]に示されるように、多彩な材料系による電極材料開発を行うための基盤的知見である。本研究では、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を酸化還元対とするシアノ架橋配位高分子[2-4]における、極めて例外的な2相共存状態によるナトリウムイオン挿入脱離反応を報告する。

2. 実験方法

シアノ架橋錯体 $\text{EuFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は、水溶液における沈殿法で合成した。得られた粉末の構造解析は粉末 X 線回折(XRD)によって行い、リートベルト解析により結晶構造を決定した。組成は、元素分析と TG を用いて決定した。 $\text{EuFe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 粉末をアセチレンブラックとポリテトラフルオロエチレンとそれぞれ重量比 75:20:5 で混合してペーストとしたものを集電体である金属メッシュに圧着して作用極とし、負極・参照極には金属ナトリウム、電解液には 1 M NaClO_4/PC を使用したビーカーセルにおいて電気化学測定を行った。

3. 結果と考察

元素分析と熱重量測定から、合成したシアノ架橋錯体は $\text{Eu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (以後、 EuFe-CCP (CCP: Cyanide-bridged Coordination Polymer)) と決定された (Fig. 1)。サイクリックボルタメトリー測定から、 EuFe-CCP は 3.34 V vs. Na/Na^+ において可逆な酸化還元電位を示し、プルシアンブルー類似体と同様に、 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ (標準電極電位: 0.36 V vs. NHE) を活性種とするナトリウムイオン挿入脱離が可能であることが示唆された。 EuFe-CCP のナトリウムイオン脱挿入時における開回路電圧 (OCV) 測定を galvanostatic intermittent titration technique (GITT)を用いて行ったところ、60 mAh/g の充放電容量が得られた。全電流量がナトリウムイオン挿入脱離反応に起因すると仮定した場合、 $\text{Na}_x\text{Eu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に対して $0 < x < 1$ の組成領域が可逆な充放電反応に利用可能であることが分かった (Fig. 2)。また、OCV は極めて平坦な電圧プラトーを示し、全率で2相共存電極反応が進行していることが示唆された。

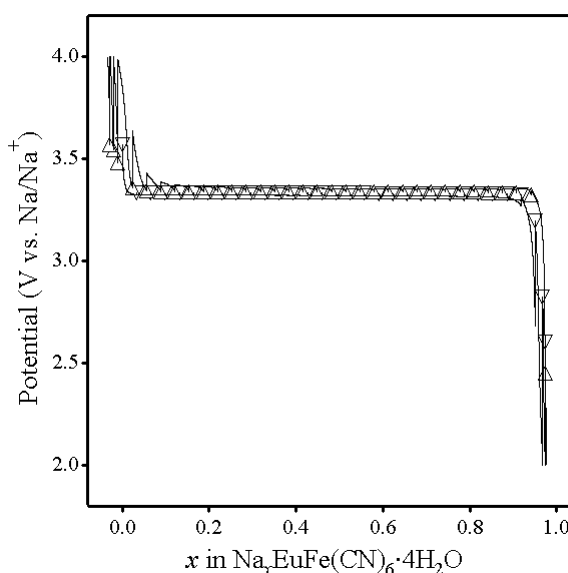


Figure 1 Open circuit voltages (triangles) for $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$. Solid lines are the voltage change during the GITT.

電気化学反応の始状態 (EuFe-CCP) と終状態 (NaEuFe-CCP)における結晶構造を粉末 XRD 測定を行うことによって、解析したところ、それぞれ Fig. 2a および Fig. 2b に示される構造であることが分かった。ナトリウム挿入に伴い、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の回転が誘起され、始状態の斜方晶構造が、三斜晶構造へと変化していることが分かった。また、*ex situ* XRD 測定 (Fig. 3) により相転移挙動の解析を行ったところ、放電に伴い、NaEuFe-CCP(B相)に帰属され

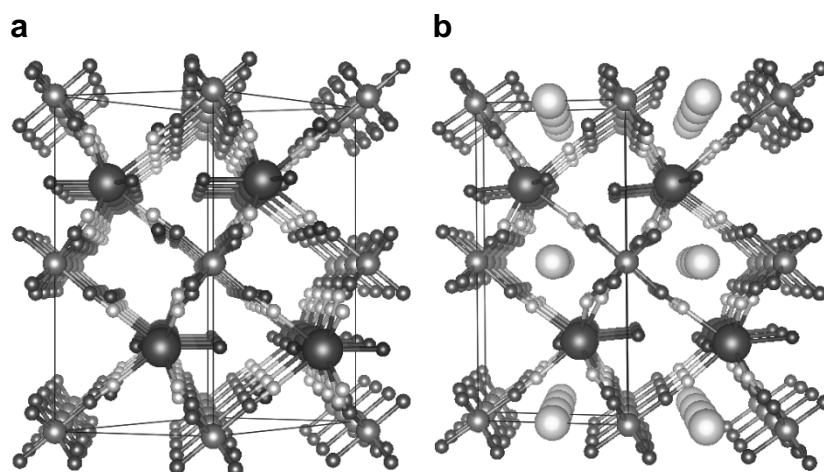


Figure 2 Crystal structures for EuFe-CCP (a) and NaEuFe-CCP (b). Solid lines indicate unit cell structures.

る回折ピークが出現した。放電過程の進行により、EuFe-CCP (A相)の回折ピーク強度が減衰する一方で、B相の回折ピーク強度は増大し、満放電状態ではA相の回折ピークは消失することが分かった(Fig. 3)。2相の回折ピーク強度比の変化は可逆的に観察されたことから、 $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$ は $0 < x < 1$ の殆ど全率において、EuFe-CCPとNaEuFe-CCPの2相共存によりナトリウムイオン挿入反応が進行することが示された。

結晶構造解析の結果から、本研究で得られた二相共存反応における、それぞれ共存する二相の格子体積変化は1.4%程度であることが分かっている。この値は、他の二相共存反応を示す酸化物 $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (6.6%) [1b]、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (6.0%) [5]、さらには、電極反応が固溶体状態で進行するプルシアンブルー類似体 [2] と比較して小さい。このようなことから、EuFe-CCPのナトリウム挿入における相分離は、これまで考えられてきたような体積変化による格子間のひずみが主な原因ではないと考えられる。当日は、こうした2相共存状態を示す原因について構造の観点から考察し、更に、相境界移動機構について、Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami モデルに基づく検討を行う。

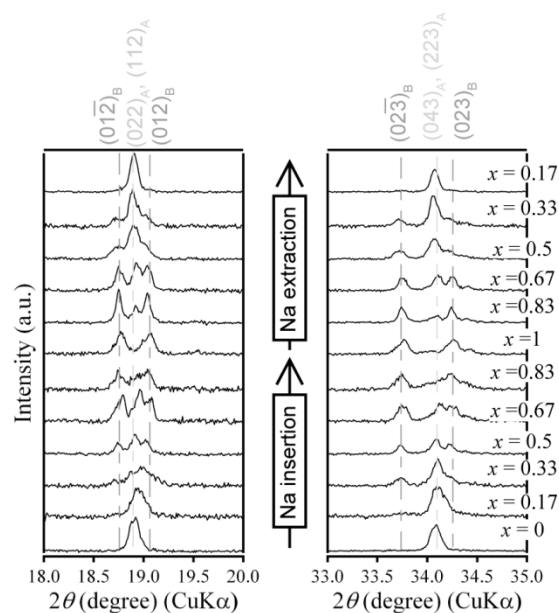


Figure 3 *Ex situ* XRD patterns for $\text{Na}_x\text{EuFe-CCP}$ after electrochemical Na-ion insertion.

参考文献

- [1] (a) A. Yamada, et al., *Nat. Mater.* **2006**, 5, 357. (b) G. Oyama, A. Yamada, et al., *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 7306.
- [2] (a) M. Okubo, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 6269. (b) D. Asakura, M. Okubo & D. R. Talham, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2793.
- [3] (a) C. D. Wessells, R. A. Huggins & Y. Cui, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 550. (b) M. Pasta, R. A. Huggins & Y. Cui, et al., *Nat. Commun.* **2012**, 3, 1149.
- [4] (a) L. Wang & J. B. Goodenough, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1964. (b) Y. H. Lu & J. B. Goodenough, et al., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6544.
- [5] M. Okubo et al., *ACS Nano* **2010**, 4, 741.