



ナトリウムイオン挿入脱離に伴う プルシアンブルー類似体の電子状態変化

五十嵐 優太, 川合 航右, 大久保 将史
早稲田大学

キーワード：ナトリウムイオン電池，プルシアンブルー類似体，XAFS

1. 背景と研究目的

プルシアンブルー類似体（Prussian blue analogues: PBA）は、高容量と高電圧、更には Na^+ 拡散に適した 3 次元構造による高入出力特性を実現するナトリウムイオン電池の正極材料として盛んに研究されている。PBA の電極特性には、PBA の Na^+ 量と結晶性が大きな影響を与えることが知られている^[1]。例えば、ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) をキレート配位子として用いて Na^+ 量が大きな PBA の結晶を成長させることで、電極性能が大幅に向上する^[2]。本測定では、X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure: XANES) スペクトルにより、異なる配位数のキレート剤を用いて得られた PBA の充放電に伴う電子状態変化を追跡した。

2. 実験内容

文献[2]を参考に、nitrilotriacetic acid (NTA) または diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) をキレート剤として用いた沈殿法により、PBA ($\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 粉末を合成した。重量比 70:20:10 の PBA、アセチレンブラック、polyvinylidene fluoride を *N*-methyl-2-pyrrolidone 中で混合し、得られたスラリーを Al 集電体に塗布した後、乾燥させた。得られた電極箔を作用極、ナトリウム金属を対極、1 mol/L NaPF_6 EC/DEC (1:1 v/v%) を電解液として用いたコインセルをグローブボックス内で作製し、定電流充放電測定を行った。グローブボックス内で、充放電後のコインセルを解体し、電極箔を EC/DEC 混合溶媒で 3 回濯いだ後、自然乾燥させた。集電体から粉末を剥がし、重量比で約 9.4 倍の窒化ホウ素と手混ぜした。混合粉末を直径 5 mm のペレットに加圧成型し、ポリイミドテープに封入することで、測定試料を作成した。XANES スペクトルは透過法 (Quick スキャン) により得られた。

3. 結果および考察

NTA および DTPA を用いて得られた PBA は 3.5 V (vs Na/Na^+) 付近に一段の電位平坦部を示した。初回可逆容量は、それぞれ 115 および 140 mAh/g となった。両 PBA の Fe K 端 XANES スペクトルの吸収端は、充電後に高エネルギー側へ同程度シフトし、放電後に元の位置へ戻った。Mn K 端 XANES スペクトルの吸収端も充放電に伴い可逆的なエネルギーシフトを示した一方、NTA 由来と比べて DTPA 由来の PBA において大幅なエネルギーシフトが観測された。この結果は、NTA 由来と比べて DTPA 由来の PBA が高容量を示したことに対応する。また、Fe K 端 XANES スペクトルは同様のエネルギーシフトを示したことから、同構造の PBA において Fe の酸化還元電位は Mn より低いことが示唆された。

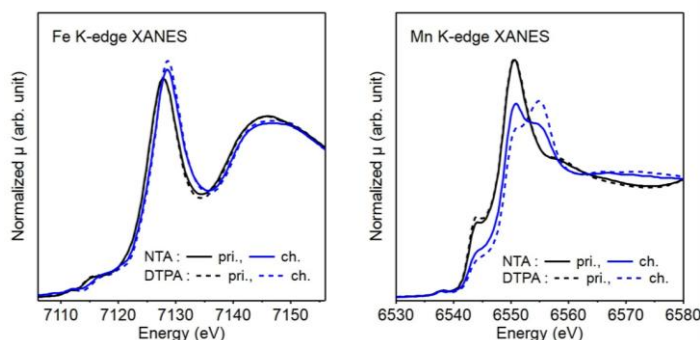


Fig. Fe/Mn K-edge XANES spectra of PBAs.

4. 参考文献

1. X. Wu, *et al.*, *Chem Nano Mat.* 1, 188–193 (2015).
2. F. Peng, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 7, 22248–22256 (2019).