

# プルシアンブルー類似体を用いた 固液界面及び固体内におけるイオン挿入・脱離反応の解析 Studies on Ion Intercalation/Extraction Reaction at Solid-Liquid Interface and Solid in Prussian Blue Analogs

応用化学専攻 水野 善文  
Yoshifumi MIZUNO

プルシアンブルー類似体 (Prussian blue analog, PBA)は、シアン架橋構造による電子とイオンの混合伝導性を示すため、種々の電解液を用いた様々なイオンの電気化学的挿入・脱離反応が可能な系である。本研究では、PBA をモデル電極として、固液界面における電気化学的イオン挿入・脱離反応メカニズムの解析を、電気化学インピーダンス (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 法を用いて行った。また、PBA における特異的な電気化学特性を利用した新規機能性の開発を目的とし、PBA における電気化学的マグネシウムイオン挿入・脱離反応、及び、イオン挿入・脱離反応を利用した PBA の磁気特性の制御についての研究を行った。

## 1. 緒言

固液界面及び固体内におけるイオンの振舞いの解析は、エネルギー貯蔵デバイスや、磁気デバイスなどの機能性材料の高性能化に必要不可欠である。

代表的なエネルギー貯蔵デバイスであるリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を示すことから、次世代自動車への搭載に向けた様々なリチウムイオン二次電池の高性能化の研究が盛んになされている。これらの達成には、リチウムイオン二次電池におけるイオン挿入・脱離反応メカニズムの詳細解析が必要不可欠である。

プルシアンブルー類似体 (Prussian blue analog: PBA),  $A_xM[M'(CN)_6]_{1-y}\cdot\Box_y\cdot nH_2O$  (A: アルカリ金属, M, M': 遷移金属,  $\Box$ : 空孔, 以降  $MM'$ -PBA と記す) は、シアン架橋構造によるイオンと電子の混合伝導性と、遷移金属のレドックスサイトを併せ持つため、水系及び有機電解液を用いた、様々なイオンの電気化学的挿入・脱離が可能な系である。そのため、PBA はイオン挿入・脱離反応メカニズムを解析するためのモデル電極として非常に優れている。

本研究では、PBA 電極を用いた固液界面におけるイオン挿入・脱離反応メカニズムの解析を行った。更に、PBA における電気化学的イオン挿入・脱離反応を利用した新たな機能性の開発を目指し、PBA における水系電解液を用いたマグネシウムイオン挿入・脱離反応の解析、及び、電気化学的イオン挿入・

脱離反応を利用した PBA の磁気特性の制御を行った。

## 2. PBA 電極-電解質間界面におけるイオン移動の解析

リチウムイオン 2 次電池における充放電反応の高速化を達成するためには、充放電反応の反応速度論的解析が必要不可欠である。中でも、電極-電解質間界面におけるイオン移動プロセスは、リチウムイオン二次電池の充放電反応の動力学に大きな影響を与えるため、その解析は高速充放電反応の実現に必要な不可欠である。本研究では、電極-電解質間界面におけるイオン移動プロセスを解析するモデル電極として NiFe-PBA を使い、種々の電解液における様々なイオンの界面移動プロセスの解析を、電気化学インピーダンス (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 法を用いて行った。

EIS 法を用いた界面電荷移動プロセスの解析には、交互吸着法を用いて ITO 透明電極上に作成した、NiFe-PBA 薄膜電極 (膜厚: 200 nm, 以降 NiFe-PBA/ITO と記す)を用いて行った。1 M LiClO<sub>4</sub>/プロピレンカーボネート (Propylene carbonate, PC) 中における NiFe-PBA/ITO のサイクリックボルタモグラム (Cyclic voltammogram, CV) を示す。NiFe-PBA/ITO の CV 曲線において 3.13 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) と 3.27 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) に還元・酸化ピークが見られた

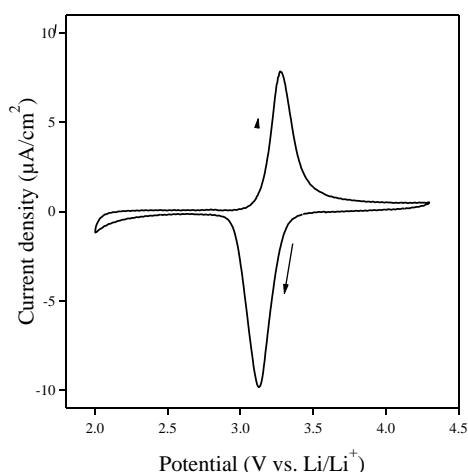


図1. 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 中における NiFe-PBA/ITO の CV 曲線 (走査速度: 1 mV/s.)

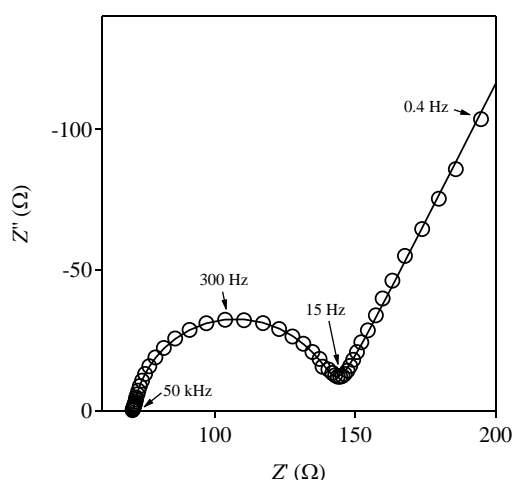


図2. 1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中における NiFe-PBA/ITO の ナイキストプロット ( $E_i = 0.3$  V vs. Ag/AgCl, 293 K)。

ことから、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元に伴うリチウムイオン挿入・脱離反応が起こっているが示唆された。

図2に、NiFe-PBA 薄膜電極の、1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中のインピーダンススペクトルを示す。15 Hz から 50 kHz の周波数領域において、界面電荷移動抵抗  $R_{CT}$  と考えられる半円成分が一つ見られた。また、インピーダンススペクトルの温度依存性を測定したところ、 $R_{CT}$  がアレニウス型の温度依存性を示した。1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 中においても同様にインピーダンススペクトルの温度依存性を測定し、1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中と 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 中における界面電荷移動の活性化エネルギー  $E_a$  を比較したところ、1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中 ( $E_a = 24$  kJ/mol) の方が 1 M

LiClO<sub>4</sub>/PC 中 ( $E_a = 62$  kJ/mol) に比べて大幅に小さな値を示した。このことは、水系電解液を用いた場合は、リチウムイオンが一部水和された状態で PBA 中に挿入されるため、ホスト-ゲスト間クーロン反発が緩和されたことに起因すると考えられる。更に、1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中と 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 中における NiFe-PBA の高速充放電特性を比較したところ、1 M LiNO<sub>3</sub> 水溶液中の方が優れた高速充放電特性を示したことから、界面電荷移動プロセスが高速充放電特性に大きな影響を与えることを見出した。<sup>1,2</sup>

### 3. PBA におけるマグネシウムイオン挿入・脱離反応の解析

近年、レアメタルの資源枯渇・価格高騰により、高コストなリチウムを用いないポストリチウムイオン二次電池の開発が強く望まれている。中でもマグネシウムイオン二次電池は安全且つ低コストの革新的蓄電池であり、実用化が期待されている。しかしながらマグネシウムイオンは二価カチオンであり、ホスト-ゲスト間クーロン反発が非常に大きいため、一般的なインサージョン材料におけるマグネシウムイオン挿入・脱離は非常に困難である。そのため、マグネシウムイオン二次電池用電極材料の報告例は極めて少ない。そこで本研究では、PBA 薄膜電極を用いた界面電荷移動プロセスの解析から得られた知見を活かし、水系電解液を用いてホスト-ゲスト間クーロン反発を緩和することにより、 $\text{K}_{0.1}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.7}\cdot 0.3\cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$  (CuFe-PBA) におけるマグネシウムイオンの挿入・脱離を試みた。

CuFe-PBA は沈殿法を用いて合成を行った。粉末 X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定の結果から、CuFe-PBA は単相のプルシアンブルーの立方晶相に帰属できた。

1 M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中における CuFe-PBA の CV 測定を行ったところ、CuFe-PBA の CV 曲線において 0.58 V (vs. Ag/AgCl) と 0.64 V (vs. Ag/AgCl) に還元・酸化ピークが見られたことから、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元に伴うマグネシウムイオン挿入・脱離反応が起こっていると考えられる (図3)。また、CuFe-PBA の 1 M Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中における充放電反応時の

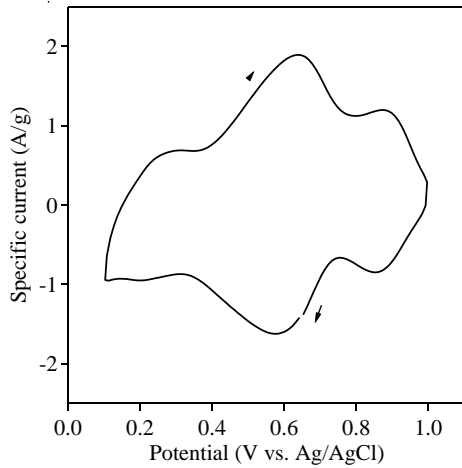


図 3. 1 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中における CuFe-PBA の CV 曲線 (走査速度: 5 mV/s.)。

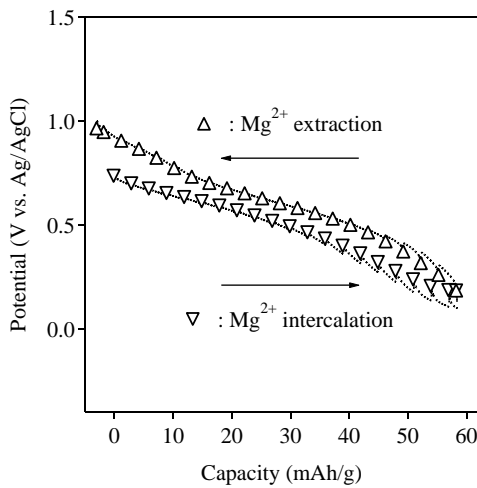


図 4. 1 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中における CuFe-PBA の OCV 曲線。

開回路電圧 (Open circuit voltage, OCV) 測定を行ったところ、可逆的な充放電容量が認められた(図 4)。更に、ICP (Inductively Coupled Plasma) 発光分析を用いて CuFe-PBA におけるマグネシウムイオン挿入・脱離量を定量したところ、1 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  水溶液中における充放電反応に伴い、約 0.2 個のマグネシウムイオンが CuFe-PBA 中に可逆的に挿入・脱離していることが確認された。

マグネシウムイオン挿入・脱離反応に伴う CuFe-PBA における構造変化を調べるために、マグネシウムイオン挿入・脱離反応時の *ex-situ* XRD 測定を行った。その結果、立方晶のピークはマグネシウムイオン挿入・脱離に伴い徐々にシフトして新た

な相のブラッグ反射が観測されなかったことから、CuFe-PBA におけるマグネシウムイオン挿入・脱離が固溶体反応で進行することが示唆された。

以上の結果から、水系電解液を用いることで PBA における可逆的なマグネシウムイオン挿入・脱離反応を達成し、PBA がマグネシウムイオン二次電池用の電極材料として応用可能であることを見出した。

3

#### 4. イオン挿入・脱離による PBA における磁気特性の制御

光・圧力・ゲスト分子等の外部刺激による磁気特性の制御は、多孔性配位高分子(Porous coordination polymer, PCP)を用いた新たな磁気デバイスの構築に有効であることから、近年盛んに研究がなされている。中でも PBA は、マルチフェロイックス等の特異的な磁気特性を示し、磁気デバイスとしての応用の観点から盛んに研究がなされている。そこで本研究では、 $\text{K}_{0.2}\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.7}\square_{0.3}\cdot 4.7\text{H}_2\text{O}$  (NiFe-PBA) における電気化学的リチウムイオン挿入・脱離反応を用いた磁気特性の制御を試みた。

NiFe-PBA は沈殿法を用いて合成を行った。XRD 測定の結果から、NiFe-PBA は単相のプルシアブルーの立方晶相に帰属できた。

NiFe-PBA におけるリチウムイオン挿入・脱離反応時の OCV を図 5 に示す。3.3 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 付近にプラトー領域が見られ、 $[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]^{4-}$

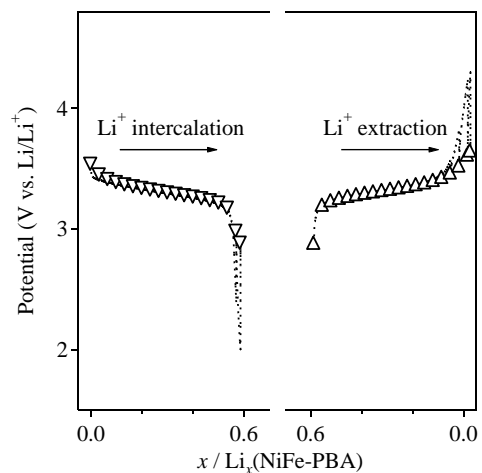


図 5. リチウムイオン挿入・脱離反応時の NiFe-PBA の OCV 曲線。

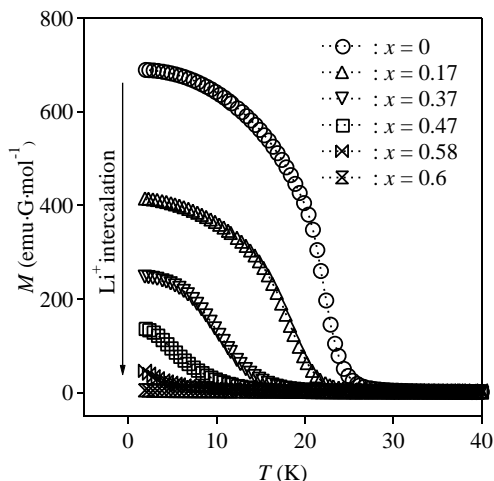


図6. リチウムイオン挿入反応時の  $\text{Li}_x(\text{NiFe-PBA})$  の磁化の温度依存性。

の標準電極電位 (+0.36 V vs. NHE, +3.40 V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) と良く一致した。実際、 $^{57}\text{Fe}$  メスバウアー分光測定の結果、リチウムイオン挿入前の  $\text{NiFe-PBA}$  の粉末試料において、ほぼ全ての  $\text{Fe}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  (低スピン、 $S = 1/2$ ) であった一方、リチウムイオン挿入後の  $\text{Li}_{0.6}(\text{NiFe-PBA})$  のペースト試料においては、全ての  $\text{Fe}$  が  $\text{Fe}^{2+}$  (低スピン、 $S = 0$ ) であった。

次に、リチウムイオン挿入・脱離反応における  $\text{NiFe-PBA}$  の構造変化を調べるため、リチウムイオン挿入・脱離反応時の *ex-situ* XRD 測定を行った。その結果、立方晶のピークはリチウムイオン挿入・脱離に伴い徐々にシフトして新たな相のブラッグ反射が観測されなかったことから、 $\text{NiFe-PBA}$  におけるリチウムイオン挿入・脱離反応が固溶体反応で進行することが示唆された。

図6にリチウムイオン挿入前の  $\text{NiFe-PBA}$  の粉末試料と、リチウムイオン挿入量を変化させた  $\text{Li}_x(\text{NiFe-PBA})$  の磁化の温度依存性を示す (field cooled magnetization,  $H = 10$  Oe)。  $\text{NiFe-PBA}$  は、25 K 付近から磁化の急激な増大を示し、磁化率の温度依存性、 $M-H$  曲線から強磁性体であることが分かった。強磁性転移温度を  $dM/dT$  の極大値と定義したところ、 $T_C = 22.4$  K であることがわかった。一方、リチウムイオン挿入量を連続的に変化させた  $\text{Li}_x(\text{NiFe-PBA})$  は、リチウムイオン挿入量の増加に伴い、連続的な  $T_C$  の値の低下が認められた。また、リチウムイオン脱

離反応時における  $\text{Li}_x(\text{NiFe-PBA})$  の磁化の温度依存性の測定も同様に行ったところ、連続的な  $T_C$  の値の増加が認められた。得られた  $T_C$  の変化は、 $\text{Fe}^{2+}$  (低スピン、 $S = 0$ ) を格子中にランダムに配列する平均場近似から予想される理論式に良く一致した。すなわち、 $\text{PBA}$  における固溶体リチウムイオン挿入・脱離反応を利用することにより、強磁性転移温度の連続的な制御に成功した。<sup>4</sup>

## 5. 結言

本研究では、 $\text{PBA}$  を用いた電極-電解質間の界面電荷移動プロセスの解析を、EIS 法を用いて行った。その結果、界面電荷移動プロセスが高速充放電特性に大きな影響を与えることを見出した。更に、水系電解液を用いることでホスト-ゲスト間クーロン反発が緩和されることを利用し、水系電解液を用いた  $\text{PBA}$  におけるマグネシウムイオン挿入・脱離反応を達成した。また、 $\text{PBA}$  の電気化学的イオン挿入・脱離反応を利用することで、磁気特性の連続的な制御が可能であることを明らかにした。

## 6. 原著論文

- 1) Y. Mizuno *et al.*, *Electrochim. Acta* **2012**, *63*, 139-145.
- 2) Y. Mizuno *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *submitted*.
- 3) Y. Mizuno *et al.*, *in preparation*.
- 4) Y. Mizuno *et al.*, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10311-10316.
- 5) Y. Mizuno *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 10774-10780.