

プルシャンブルー類似体の新構造 XAFS analysis of novel Prussian blue structure

松田 智行、守友 浩

筑波大学大学院数理物質科学研究科

【背景】プルシャンブルー類似体、 $A_xM[M'(CN)_6]_y \cdot zH_2O$ (A はアルカリ金属、M と M' は遷移金属) は、遷移金属イオンがシアノ基で架橋された強固な三次元ネットワーク構造を有し[1]、アルカリ金属イオンと水が八配位空隙を部分的に占有する。これらの物質系では、アルカリ金属イオン交換による構造変化[2]、など多様な機能性を示す。我々は、プルシャンブルー類似体の1つである $K_{0.25}Mn[Fe(CN)_6]_{0.75} \cdot zH_2O$ (KMF) の放射光 X 線粉末回折実験を行ったところ、超格子反射が観測される新しい構造を発見した。詳細な Rietveld 解析を行い、二つの構造の可能性に絞り込んだ。一つは CN 基にひずみが生じているもの、もう一つは K が鉄サイトの、1/4 を置換しているものであるが、原子座標のパラメーターが多く、Rietveld 解析のみから結論を導くことが困難である。そこで、本課題において K-K edge XAFS 測定により二つの構造モデルのどちらが正しいかを決定することを目的として実験を行ったので報告する。

【実験】KMF および参照試料について、BL-7C にて透過法により、K-K edge XAFS の測定を行った。

【結果】図に KMF および参照試料である、 $K_{0.25}Co[Fe(CN)_6]_{0.75} \cdot zH_2O$ (KCF) についての XAFS 測定の結果を示す。XANES 領域において KMF は KCF と異なりホワイトラインに肩が観測され、カリウムイオン周りの環境が大きく異なることが分かった。一方、EXAFS 振動はほとんど観測されなかった。ポスターでは、この新構造に併せて、プルシャンブルー類似体の構造と物性についての議論を行う。

[1] J. E. Kim, H. Tanaka, K. Kato, M. Takata, and Y. Moritomo, *Appl. Phys. Exp.* **4**, 025801 (2011).

[2] T. Matsuda, J. E. Kim, and Y. Moritomo, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12206 (2010).

