

リチウムイオン脱挿入に伴うプルシアンブルー類似体
電極材料の電子状態変化の研究
**Electronic Structure Change of Prussian Blue
Analogue Electrode during Li-Ion
Insertion/Extraction**

朝倉大輔¹、大久保将史¹、水野善文¹、工藤徹一¹、周豪慎¹、雨宮健太²
¹産総研、²KEK-PF

現在、リチウムイオン電池の研究開発が盛んに行われており、特に正極材料の高性能化が求められている。この高性能化を実現するために、既存の遷移金属酸化物系材料の改良と並行して、新規材料の開発が必要となっている。我々はその候補としてプルシアンブルー類似体 (Prussian blue analogue, PBA) に注目しており[1]、今回はPBA系材料の高性能化の知見を得るために、MnFe-PBA ($K_{0.14}Mn_{1.43}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$) に対し、軟X線吸収分光 (soft x-ray absorption spectroscopy, XAS) を用いてLi脱挿入に伴う電子状態変化を元素選択的に調べた。測定はBL-7Aにて、全電子収量法を用いて行った[2]。

Fe L端XASスペクトルはLiの挿入・脱離に伴って、 $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ と明瞭に変化し、Li挿入時にFeが還元されることが判明した。また、電荷移動多重項計算を行った結果、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} いずれのスペクトル形状も、 $Fe(CN)_6$ 錯体に見られる逆供与型 ($Fe \rightarrow CN$) の電荷移動を反映していることが明らかになった。MnFe-PBAはLi脱挿入を繰り返し行っても、充放電特性が劣化しない性質があり[1]、 $Fe(CN)_6$ 系特有のFe-CN間の強固な結合がその安定性に貢献していると示唆される。一方で、MnはLi量によらず Mn^{2+} 高スピン状態を維持し、酸化還元されないことが明らかになった。MnFe-PBAにおける脱挿入可能なLi量は単位格子あたり約1個であり、Fe-CN-Mnの周期構造においてFeのみが酸化還元に活性であるという結果と合致する。以上の結果から、PBA系材料の充放電容量 (Li貯蔵量) の増大には、「全ての遷移金属が酸化還元に活性である必要がある」という知見を得ることが出来た[2]。ポスターでは、CおよびN K端XASの結果も含めて詳細に議論する。

[1] M. Okubo *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 1, 2063-2071 (2010).

[2] D. Asakura *et al.*, Phys. Rev. B, *in press*.