



レドックス活性な MOF の電圧印加後の構造の XAFS 測定による解明

大竹 研一, 坂本 裕俊
京都大学 高等研究院 iCeMS

キーワード：多孔性配位高分子, レドックス, in situ XAFS

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子(MOF)は、金属と有機配位子が配位結合で連結した結晶性の多孔性材料である。MOF は優れた設計性やそれに起因した多彩な機能性を有しているため、近年盛んに研究がなされている。近年我々は、構造中にレドックス活性部位を導入することによる MOF の物性制御の手法の開拓に取り組んできた。その中で、レドックス活性な配位子と V^{4+} イオンから構築した新規 MOF(以下、V-MOF)が優れた充放電特性を示すことがわかった。そこで、この特性の起源を調べるために、各電位における構造情報(結晶性や金属イオンの価数と配位環境など)について調べることを目的とした X 線吸収分光(XAFS)測定に取り組んだ。202303067 課題では、電圧印加した状態の試料を用いたオペランド条件下での蛍光 XAFS 測定を行ったが測定時間の制約もあり、シグナルが弱く、上手く解析が出来るデータを得ることが出来なかった。そこで今回は、事前に電圧印加してフィルム中に封じた試料を準備して、それを用いた透過法による XAFS 測定に取り組んだ。

2. 実験内容

本研究では、ドロップキャスト法により MOF 試料を電極に取り付けた薄膜試料に、0.2~1.5V での間のポテンシャル(V vs. Zn^{2+}/Zn)で電圧を印加し、それを剥離したものをフィルム中に封じた。フィルム中に封じた試料を用いた透過法による XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

電圧印加前の試料を用いた、得られた XAFS 測定の結果(透過法)を図 1 に示す。V-K 吸収端 XANES スペクトルにおいて、V(IV)に特有の~5470 eV のピークが見られた(図 1a)。V の価数状態は、プレエッジからエッジまでの領域の重心エネルギー (E_{cog})との相関から見積もった(図 1b; ref.1)。 V_2O_3 、 VO_2 、 V_2O_5 といった標準試料における V の酸化数をそれぞれ 3+、4+、5+とし、価数と E_{cog} を線形モデルでフィッティングすることで V-MOF における V の価数を見積もったところ、およそ 4.35 と見積もられた。電圧印加による V の価数変化を調べたところ(図 1c)、チャージ状態で+4.51、ディスチャージ状態で+4.14 となっていることが示唆された(図 1d)。この際の V 周りの動径分布関数の印加電圧の依存性を調べたが、顕著な変化は観測されなかった。この結果から、V-MOF の充放電特性には配位子部分のレドックス特性が大きく寄与していることが分かった。今後、様々なさらに構造解析をすすめ、構造と物性に関してより詳細な知見を得るつもりである。

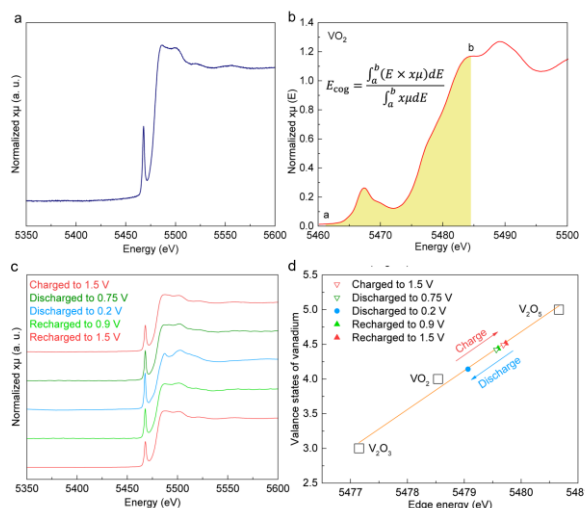


図 1 本実験で得られた X 線吸収測定の結果。(a) V-MOF の CV curve (b) 電圧印加後における、測定試料の V-K 端の XANES スペクトル (c) V サイトの価数変化 (d) 充放電前後の動径分布関数の変化