



多孔性分子結晶構造解析のための XAFS 研究

張中岳

名古屋大学物質科学国際研究センター,

キーワード：金属有機構造体, 酸化状態, 配位環境

1. 背景と研究目的

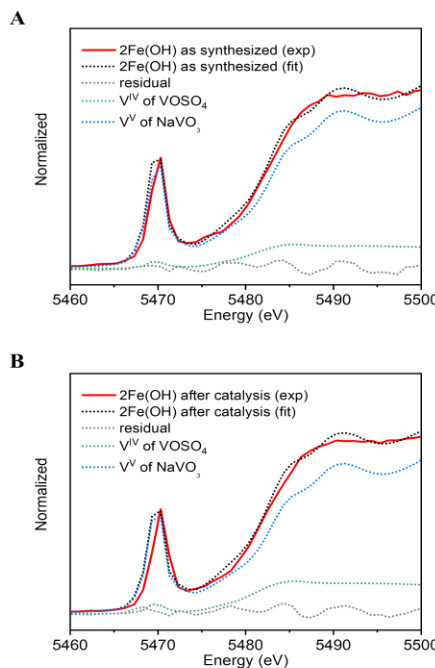
プロトン伝導性、触媒性能、レドックス活性などの物理的および化学的特性について、さまざまな金属有機構造体が研究された。これらの物理的および化学的特性のメカニズムを理解するために、これらの MOF の金属カチオンの酸化状態と配位環境を調査するために、EXAFS 研究を行った。

2. 実験内容

3 種類の MOF が研究されています。(1) ClSO_3H を含浸させたプロトン伝導性 MOF (MFM-300-V)。バナジウムカチオンの配位環境を、 ClSO_3H の含浸の前後に評価した。(2) 触媒 MOF ハイブリッド材料、 $\text{PW}_9\text{V}_3 @ \text{Zr-MOF-Ru}$ を、メタン酸化触媒作用の前後のバナジウムカチオンの原子価と配位環境について評価した。(3) 酸化活性 MOF、Ni-TripMe を水性亜鉛電池の正極材料として使用し、放電後の Ni (II) の配位状態を評価した。

3. 結果および考察

(1) MFM-300-V の場合、 ClSO_3H 含浸前後のバナジウムカチオンの XANES および EXAFS スペクトルではほとんど変化が見られなかったため、 ClSO_3H と格子との間の相互作用は単なる物理的吸着である。(2) $\text{PW}_9\text{V}_3 @ \text{Zr-MOF-Ru}$ の XANES データは、次の方法でフィットされました。吸収エッジはバナジウム原子の $1s \rightarrow 4p$ 遷移に割り当てられ、プレエッジピークは主に $1s \rightarrow 3d$ 遷移に由来し、四重極遷移のいくつかの寄与があります。局所バナジウム環境の対称性に関する情報を提供する。



	XANES	XPS
V ^{IV} (%)	16.3	17.2
V ^V (%)	83.7	82.8
R factor	0.007	-
χ^2	0.065	-

	XANES	XPS
V ^{IV} (%)	21.9	22.5
V ^V (%)	78.1	77.5
R factor	0.012	-
χ^2	0.12	-

Fig.1 XANES of $\text{PW}_9\text{V}_3 @ \text{Zr-MOF-Ru}$ before and after catalysis.

図は線形結合フィット (LCF) の最良の結果を示しており、XPS の結果と一致しています。 NaVO_3 、 VOSO_4 、 V_2O_3 を標準化合物として線形結合フィッティングを行った。すべての可能性の中で、V(V)とV(IV)の組み合わせが最適な結果を示した。価数の有意な変化は観察されなかった。(3) 放電後、Ni (II) の信号はカソード材料で消失しましたが、典型的な協調 Zn (II) スペクトルが観察された。バッテリーで起こった反応は交換反応であることが示唆された。