



レドックス活性な MOF の電圧印加下でのオペランド XAFS 測定による構造解明

大竹 研一, 梶原隆史, 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, オペランド 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、電圧印加した状態の試料を用いた X 線吸収法(XAFS)を行い、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。

2. 実験内容

本研究では、Ex-situ での透過法の XAFS 測定と、電気化学セルを用いた電圧印加下でのオペランド蛍光 XAFS 測定を実施した。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)で電圧を印加した(図 1a)。Ex-situ 測定用の試料は、電圧印加後に薄膜から剥離してフィルム中に封じたものを用いた。

3. 結果および考察

今回得られた透過法により得られた XAFS 測定結果を図 1 に示す。V-K 吸収端 XANES スペクトルでは、V(IV)に特有の~5470 eV のピークが見られた(図 1b)。電圧印加による V の価数変化を調べたところ、チャージ状態で+4.5、ディスチャージ状態で+4.1 に近い状態となっていることが示唆された(図 1c)。この際、大きな V の配位環境については顕著な変化は無かった(図 1d)。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。

オペランド条件での蛍光 XAFS 測定は、測定時間の制約もあったため、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。

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。

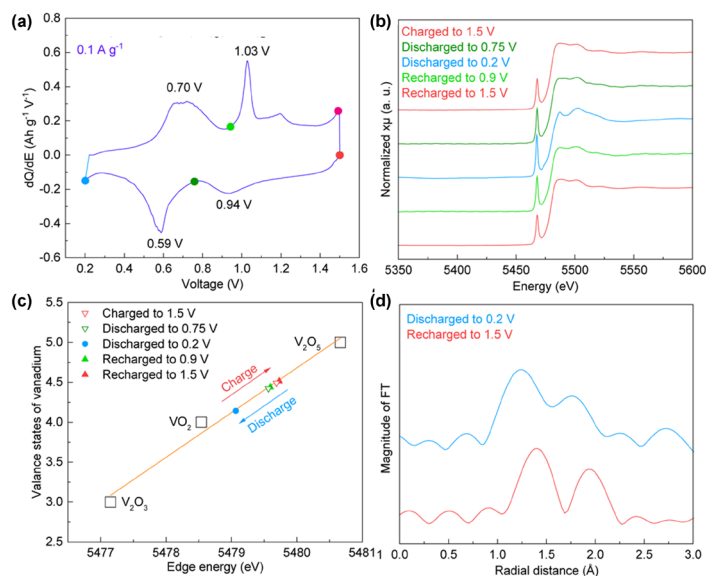


図 1 本実験で得られた X 線吸収測定の結果。(a) V-MOF の CV curve (b) 電圧印加後における、測定試料の V-K 端の XANES スペクトル (c) V サイトの価数変化 (d) 充放電前後の動径分布関数の変化