

XAFS を用いた酸化還元活性なメタロ超分子ポリマーの電子状態追跡 Electronic State Tracking of Redox-Active Metallo-Supramolecular Polymer Observed by XAFS

吉田健文¹, 阿部仁², Manas Kumar Bera¹, 樋口昌芳^{1*}

¹物質・材料研究機構, 電子機能高分子グループ 〒305-0044 つくば市並木 1-1

²物質構造科学研究所, 放射光科学研究施設 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Takefumi Yoshida,¹ Hitoshi Abe,² Manas Kumar Bera¹ and Masayoshi Higuchi^{1,*}

¹Electronic Functional Macromolecules Group, National Institute for Materials Science (NIMS),

²Institute of Materials Structure Science, Photon Factory,

1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

これまで当グループでは、メタロ超分子ポリマーを合成し、高い応答性、高いコントラスト、高い耐久性、高い成膜性のエレクトロクロミック化合物を実現させている。さらに本化合物は、高いイオン電導、発光挙動などを示す化合物も報告されており電池などへの応用も期待されている。

これまで当グループでは、メタロ超分子ポリマーを電気化学的、分光化学的な分析を行いその電子状態やエレクトロクロミック特性などを観察してきた。¹しかしながら、これまで XAFS 測定から得られるような、金属まわりの配位環境などの構造情報、配位子の違いによる価数の摂動など、より分子設計を行っていくうえで重要な情報を得られてこなかった。本実験においては、酸化還元前後において金属イオンの電子状態がどのように変化するのかといった情報を得ていく。

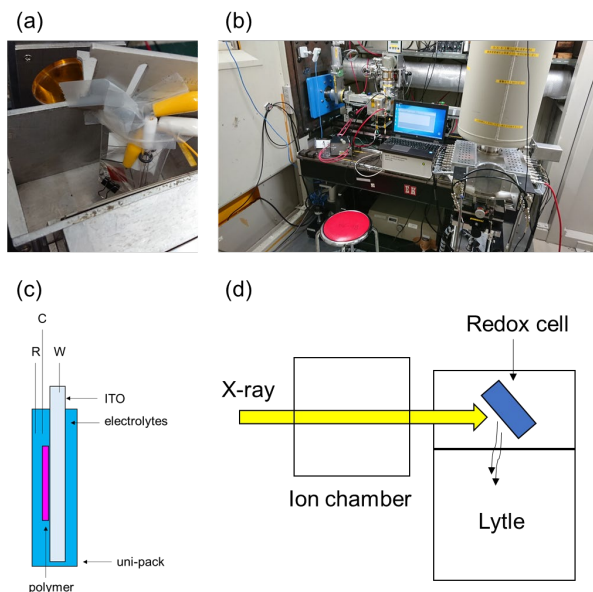


図1 (a)酸化還元セル(b)実験系(c)酸化還元セル模式図(d)実験系模式図

2 実験

酸化還元活性なメタロ超分子ポリマー (polyOs) を合成した。¹これらの粉末サンプルを 4 mm φ のペレットに形成し、PF BL-9A で X 線吸収分光測定を行った。また、ITO 基板にポリマーフィルムを作り、これを用い酸化還元を行いながら XAFS の測定を試みた (図 1)。

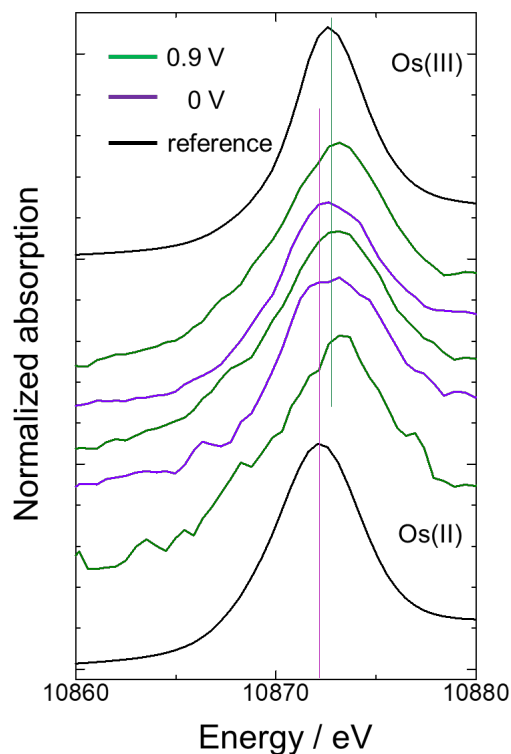


図2 酸化還元前後の polyOs と参照物質 (ペレット、Os(II): polyOs; Os(III): $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$) の X 線吸収分光

3 結果および考察

polyOs と $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ のペレットでの測定結果を示す。吸収端のピーク位置はそれぞれ 10872 eV, 10873

eV であった。先行研究から OsCl_6^{2-} の Os イオンは形式的には四価であるが、三価の位置にピークが観測ことがわかっており、また、二価はそこから 1 eV 程度低エネルギー側にピークが観測される。³このことから polyOs の Os イオンは二価であることが示唆されている (図 2)。

次に Lytle 検出器を用いた酸化還元前後のスペクトルについて図 2 に示す。酸化後、還元後でそれぞれ三価、二価の位置に吸収端のピークが観測されていることから、酸化還元前後で Os イオンの酸化数が変化していることがわかった。

4 まとめ

本研究では、メタロ超分子ポリマーの酸化還元前後において金属イオンの電子状態がどのように変化するかをその場観察するのに成功した。

謝辞

本研究は、JST-CREST (JPMJCR1533) の支援のもと行われました。

参考文献

- [1] M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9331–9341.
- [2] M. K. Bera, C. Chakraborty, U. Rana, M. Higuchi, *Macromol. Rapid Comm.*, **2018**, 39, 1870057.
- [3] Y. Yamashita, Y. Takahashi, H. Haba, S. Enomoto, H. Shimizu, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **2007**, 71, 3458–3475.

* HIGUCHI.Masayoshi@nims.go.jp