



金属多価ホスホネート MOF の結晶構造解明

前田 和之
東京農工大学

キーワード：MOF, 粉末 X 線結晶構造解析, 金属ホスホネート

1. 背景と研究目的

多価有機ホスホン酸と金属イオンからなる金属ホスホネートは、P-C 結合が比較的高い化学的・熱的安定性を有し、ホスホネート基が多く金属イオンと安定な結合を形成しやすいことから、安定性の高い Metal-Organic Framework (MOF) として期待される材料である。当グループではこれまで特異な構造を有する新規二次元・三次元金属ホスホネート MOF を見出しており、分離・吸着機能や電気化学的応用の可能性を見出してきた。こうした材料の反応性や物性を理解するためには、フレームワーク構造や細孔・層間のゲスト種の配置を正確に決定することが必要であるが、金属ホスホネート系では単結晶が得られることは稀で、再結晶等も不可能であるため粉末 X 線結晶構造解析が必要となる。これまで、シンクロトロンにより得られる高分解能粉末 X 線回折データを利用して MOF の複雑な未知構造の解析に数多く成功している。本実験課題では、テルフェニル等の分子骨格を持つテトラホスホネート MOF の構造解析を実施した。また、金属欠陥構造を持つベンゼントリホスホネート MOF の合成時 pH 制御による組成制御試料について金属サイト欠陥の影響を調査した。

2. 実験内容

測定する MOF は、1,3,5-ベンゼントリホスホネート (BTP)、3,5,3'5'-テルフェニルテトラメチレンテトラホスホネート (TPTMP) 等を架橋配位子とし、Al、Zn、V 等の金属源とソルボサーマル合成により得た。これらの金属ホスホネート MOF 粉末試料をガラスキャピラリーに詰め、BL5S2 にて透過法により粉末 X 線回折 (XRD) を測定した。XRD パターンの指数付け及び直接法による構造モデル導出は EXPO-2014、実空間法による構造モデル導出は FOX、XRD パターンの精密化は Rietan-FP をそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

AlCl_3 と TPTMP オクタエチルエステルを部分加水分解した原料を用いて水熱合成により得られた AlTPTMP-E1 の粉末 X 線結晶構造解析を検討した。三斜晶系、格子定数 $a = 10.7930(7) \text{ \AA}$, $b = 10.7223(8) \text{ \AA}$, $c = 4.8226(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 94.250(4)^\circ$, $\beta = 96.866(4)^\circ$, $\gamma = 77.800(4)^\circ$ 、空間群 $P\bar{1}$ を仮定し、実空間法により構造モデルを構築することができた。エチルエステル部位の残存はなく、TPTMP が完全に加水分解されて、多孔性 MOF 骨格が形成されていることが明らかとなった。

BTP と塩化マンガン(II)より得られる MnBP-1 は Li イオンの脱挿入が可能で、負極活物質として良好な充放電容量を与える。その結晶構造は、六方晶系、空間群 $P6_3/m$ で MnO_6 八面体が面共有した Mn_2O_9 二量体をホスホネート基が架橋して c 軸方向に 1 次元鎖を形成し、この 1 次元鎖を BTP 分子が架橋することで比較的緻密な三次元骨格を形成している。LiOH を添加して合成することで、生成する MnBP-1 の Mn/BTP 組成比が上昇することが ICP-AES 等により明らかになっているが¹、粉末 X 線回折データを用いた Rietveld 解析により、LiOH の添加量の増加により Mn サイト欠陥が減少することが確認された。

4. 参考文献

1. 前田ら, セラミックス協会 2022 年年会 1P4-103