

柔軟な骨格を有する金属有機ナノ結晶の細孔開閉挙動に現れるサイズ効果
Size effect on pore open-close behavior of a metal-organic nanocrystal with a flexible skeleton

1235021 大宮俊亮 Shunsuke Ohmiya

Fe-MOF は、鉄(III)イオンとテレフタレート配位子から構成される多孔性材料である。細孔内への溶媒や有機分子の浸透・脱離に伴って、その細孔空間は大きく開閉し、柔軟に細孔構造が変化することが知られている。結晶全体にわたって起こる細孔構造の変化は、結晶サイズの影響を大きく受けると考えられるが、その関連性についてはいまだ明らかにされていない。その理由として、研究対象として用いられてきた Fe-MOF のサイズ・外形は不均一であり、結晶サイズに注目した研究がほとんど行われていないことが挙げられる。本研究では、細孔構造の変化が結晶サイズに与える影響を精査するため、ナノからマイクロメートルの範囲で精密なサイズ制御を可能とする結晶合成法の開発を目指した。また、そのサイズ制御された Fe-MOF 結晶に対する細孔開閉挙動の関連性の解明を目指した。

一般的な Fe-MOF の加熱合成法¹を参考にし、室温での結晶生成条件を検討した。はじめに、塩化鉄・六水和物を DMF に溶解し、金属塩溶液を調製した。次に、テレフタル酸とトリエチルアミンを DMF に溶解し、配位子溶液を調製した。その後、調製した 2 液を混合し、20 時間静置した。その結果、結晶性が極めて低いアモルファスのナノ粒子が得られた。一方、合成時に 20 v/v% 以下の量の H₂O を共存させ、H₂O と DMF の混合溶媒にすることで、均一な形状の Fe-MOF ナノ結晶が生成することを見出した。また、溶液中の H₂O の比率を調節することにより、異なるサイズのナノ結晶の合成にも成功した。得られた結晶を用いて示差走査熱量測定 (DSC) を行い、加熱により生じる熱量変化から Fe-MOF の物性を評価した。昇温速度 10 K/min で DSC 測定を行ったところ、各結晶サイズにおいて、370 °C 付近に発熱ピークが現れた。観測された発熱ピークは、サイズの小さな結晶ほど、鋭く強度の高いピークを示した (図 1a)。発熱ピークの前後における試料の XRD 測定を行ったところ、異なる結晶構造に相転移していることがわかった。この発熱ピーク強度の違いには、結晶サイズと細孔開閉挙動の関連性を解明するための重要な情報を含むと考えた。そこで、昇温速度と相転移温度の関係からアレニウスプロット作成し、相転移の活性化エネルギーを算出した。その結果、サイズの小さい Fe-MOF 結晶の場合、相転移の活性化エネルギーは大きな結晶に比べて低くなることが明らかとなった (図 1b)。さらに、Fe-MOF 結晶に対する溶媒浸透を検証した結果、サイズの小さな Fe-MOF 結晶はより顕著な相転移を示すことを見出した。結晶サイズの影響はキシレン異性体の分離においても見られ、結晶サイズの違いによって吸着量・分離能が大きく異なることが明らかとなった。

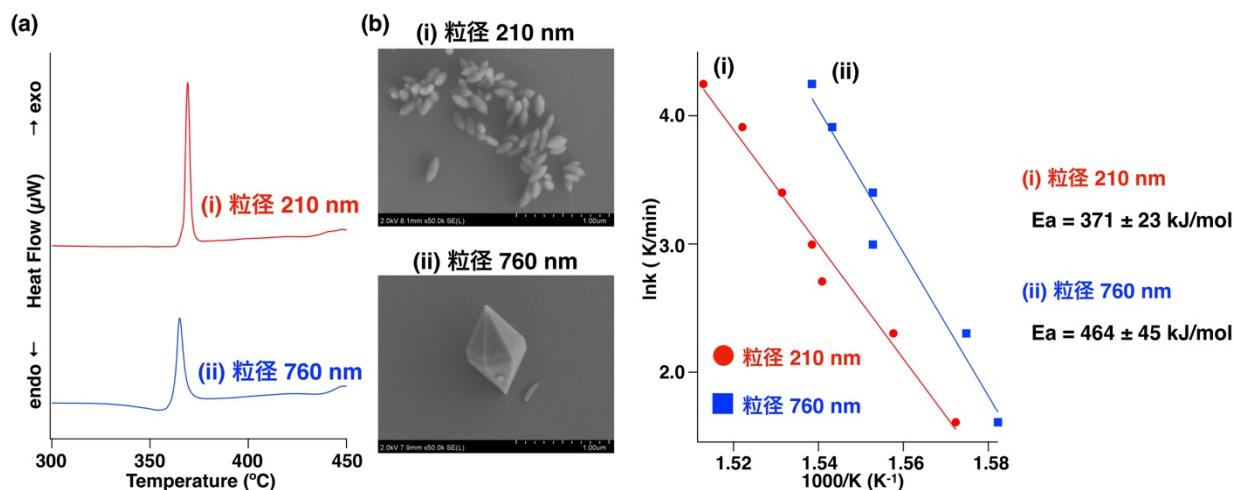


図 1. (a) DSC プロファイル (昇温速度 10 K/min), (b) アレニウスプロットによる結晶サイズと相転移由来の活性化エネルギーの関係性 ; (i) 平均粒径 210 nm, (ii) 平均粒径 760 nm.

【文献】

(1) J. Gordon et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, 162, 36–43.