

結晶性材料は、結晶サイズの矮小化など構造的な要因により、結晶相が変化する相転移挙動に影響を与えることが知られている。例えば、金ナノ粒子の場合、その結晶サイズが 10 nm 以下となった際に相転移挙動の発現など顕著な変化が現れる¹。このような現象は金属材料に限らず、結晶性領域を有する高分子材料のガラス転移などにも見られる一般的な現象である。一方、近年新しい結晶性材料として、多孔質構造を有する金属有機構造体 (MOF) が注目されている。数ある MOF 材料のうち、金属イオンとイミダゾール系配位子で構成される一部の多孔質結晶(ZIF)は、ある温度以上で金属材料や高分子材料と類似した融解・ガラス転移などの相転移挙動を示すことが最近わかってきた²。しかし、ZIF 結晶の熱的な構造変化・相転移に影響を与える構造的な要因については、未だ不明な点が多く残されている。本研究では、数ある ZIF 結晶の中で ZIF-8 結晶に着目し、種々の合成条件の検討により、その結晶性を維持したままマイクロメートル～ナノメートルのサイズで作り分け、結晶サイズと熱物性の関連性について検討した。

反応溶媒や補助配位子などの合成条件検討の結果、室温条件下で結晶サイズの異なる約 2 μm ～約 20 nm の ZIF-8 結晶を作り分けることに成功した(図 1a,b)。これらの結晶を用いて、DSC 測定により各結晶サイズと熱量変化の関係性を評価した(図 1c)。その結果、約 20 nm の ZIF-8 結晶のみ、300°C 付近に明確な熱量変化のピークが見られた。また、熱量変化後の結晶相を同定するために DSC 測定後のサンプルの XRD 測定を行なった。その結果、ZIF-8 とは異なる結晶相に相転移していることがわかった(図 1d)。よって、結晶サイズの矮小化により通常では見られない結晶相転移が発現するという新たな知見を見出した。同様に ZIF-8 以外の ZIF 結晶においても各結晶サイズと熱量変化の関係性を評価した。

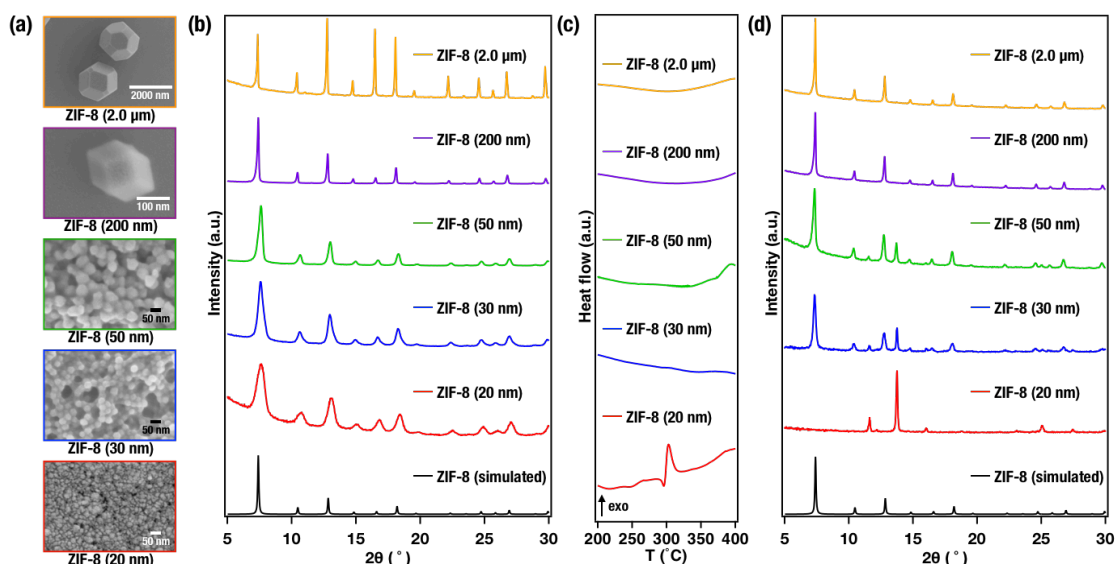


図 1. (a) ZIF-8 結晶の SEM 画像, (b) 合成した ZIF-8 結晶の XRD パターン,
(c) DSC プロファイル, (d) DSC 測定後の XRD パターン

文献

- 1) Ph. Buffat, J-P. Borel, *Phys. Rev. A*. **1975**, 13, 2287–2298.
- 2) T. D. Bennett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 3484–3493.