

Controlling crystal growth of a metal-organic framework exhibiting
phase transition and evaluation of their thermodynamic properties

1. 緒言

ガラスやアモルファス金属などの非晶質固体は、現代社会において幅広く利用されている。近年、金属有機構造体(MOF)は、加熱下でのガラス相転移に伴って無秩序な構造を持つ非晶質 MOF へと転移することが見出され、成形加工可能な多孔質ガラス材料として注目されつつある^[1]。数ある MOF のうち、非晶質を示すのは一部のゼオライト様の多孔質構造を有する ZIF 結晶の場合で多くみられる。ZIF は金属イオンとイミダゾール系有機配位子で構成されており、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明らかとなっている。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。本研究では熱的相転移により非晶質化(ガラス転移)を示す種々の ZIF 結晶に着目し、相転移前の結晶サイズ・外形などの構造的特徴と熱物性の関連性の解明を目的とした。

2. 結果

文献記載の方法を参考に、ZIF-62 結晶について原料溶液の組成、反応溶媒、反応時間などの合成条件の検討を行なった^[2]。既報では 3 日間の加熱を必要としたが、反応条件の最適化により、数時間の室温反応で結晶構造の整ったマイクロメートルサイズの ZIF-62 結晶が得られた。また、溶媒の選択により、結晶外形の異なる ZIF-62 結晶を作り分けた(図 1 a)。PXRD より、いずれの結晶も既報の ZIF 結晶と同様の回折パターンを示す結晶であることがわかった(図 1 b)。次に、これらの ZIF-62 結晶に対し、DSC 測定を用いて熱物性を評価した。その結果、DMSO 中で生成した ZIF-62 結晶の場合で、DMA、DMF 中で作成した結晶と比較して、より低い温度領域でガラス転移に由来すると考えられる熱量変化が現れることを見出した。

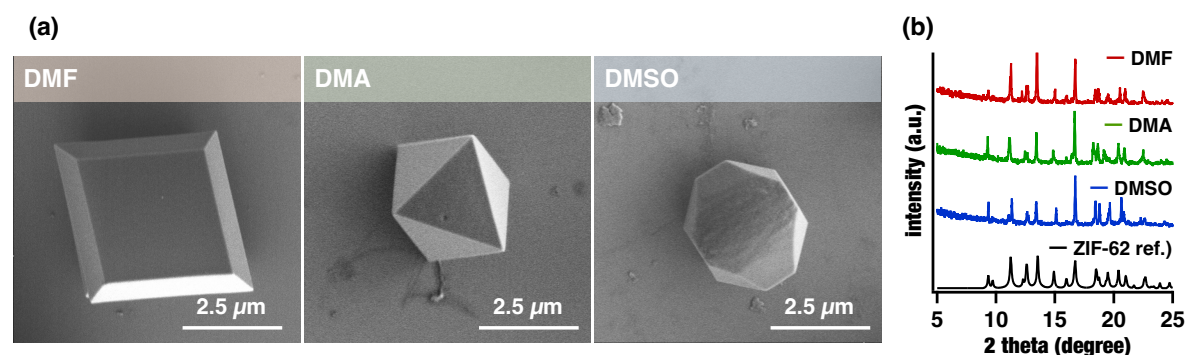


図 1. 種々の条件で得られた ZIF-62 結晶の (a) SEM 画像および (b) PXRD パターン

文献

- 1) T. Bennett *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 3484-3492.
- 2) V. Nozari *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **2020**, *153*, 204501.