

## 配位多孔体 ZIF-8 のリンカー回転転移とステップ吸着挙動

(<sup>1</sup>京大工・<sup>2</sup>同志社大理工) ○大崎 修司<sup>1</sup>・田中 秀樹<sup>1</sup>・山本 大吾<sup>2</sup>・花房 竜也<sup>1</sup>・渡邊 哲<sup>1</sup>・宮原 稔<sup>1</sup>

配位多孔体 (PCP) は金属カチオンに有機分子が配位した規則性ナノ多孔体であり、その構造の多様性から新規吸着剤としての応用が期待されている。また近年、PCP の微粒子化によってその吸着挙動が変化することが報告され、PCP の粒径制御が新規機能性の賦与において重要な因子となることが明らかにされつつある。この吸着挙動の粒子サイズ依存性は、粒径の減少に伴って粒子外表面積の割合が大きくなり、自由エネルギーが増加(系が不安定化)することに起因すると考えられるが、そのメカニズムは解明されていない。そこで本研究では、PCP の微粒子化が吸着挙動に及ぼす効果について、分子シミュレーションによる検討を行った。

本研究では、 $\text{Zn}^{2+}$  にイミダゾールアニオン (リンカー) が配位した ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Frameworks-8) を対象とした。ZIF-8 はリンカーの回転に起因するフレームワークの構造柔軟性を有しており、吸着誘起構造転移 (ステップ吸着挙動) を生じることが知られている。この ZIF-8 粒子における表面の存在がステップ吸着挙動に及ぼす効果を検討するため、ZIF-8 結晶の上下に気相領域を設定したシミュレーションセルを構築し、ZIF-8 結晶層の厚みをそれぞれ  $L = 4.8 \text{ nm}$ ,  $7.2 \text{ nm}$  および  $9.6 \text{ nm}$  とした。このセルを用いて、grand canonical Monte Carlo (GCMC) 法による Ar 吸着シミュレーションを行った結果が Fig.1 (a) および (b) である。低圧力時 (Fig.1 (a)) では結晶中央部に Ar が吸着している一方で、表面近傍における Ar 密度はかなり小さいことがわかる。これは、表面近傍におけるフレームワークと Ar との相互作用ポテンシャルが、結晶中央部よりも小さいためと考えられる。すなわち、ZIF-8 結晶の表面近傍に Ar が吸着するためには、さらに高い気相圧力が必要となる (Fig.1 (b))。この吸着 Ar 密度の圧力依存性を調べたところ、結晶外表面から  $l_{\text{ex}} = 0.9 \text{ nm}$  以内の領域において、ZIF-8 のバルク結晶とは異なる吸着挙動が見られる事が分かった。また、この厚み  $l_{\text{ex}}$  は ZIF-8 結晶層の厚み  $L$  にらず一定であり、かつその領域における吸着量の圧力依存性もまた同一であった。つまり、あるサイズの ZIF-8 粒子を仮定する時、厚み  $l_{\text{ex}}$  を境として表面層とバルク結晶層とに分け、それぞれの領域における Ar 吸着量を考えれば良いことになる。この事実を基に、シミュレーション結果を用いた自由エネルギー解析を行ったところ、ZIF-8 の粒子径が小さくなるほどステップ吸着圧が高圧力側にシフトし、ZIF-8 の粒子サイズによってその吸着特性を制御可能であることが明らかとなった。

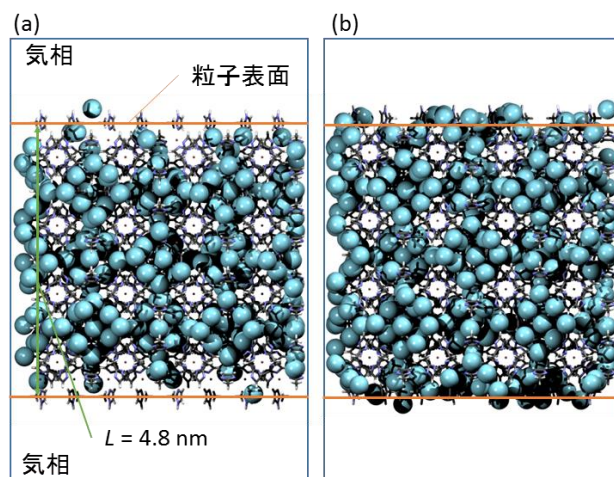


Fig. 1 ZIF-8モデルに吸着したArのスナップショット  
(a)  $P/P_0 = 2.45 \times 10^{-3}$  (b)  $P/P_0 = 3.45 \times 10^{-2}$

Rotational Transition of Linkers in Metal-Organic Framework (ZIF-8) and its Stepped Adsorption Behavior  
S. OHSAKI, H. TANAKA, D. YAMAMOTO, T. HANAFUSA, S. WATANABE, M. T. MIYAHARA (Kyoto Univ., miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp)

Crystal downsizing of porous coordinate polymers has attracted much attention because it can provide a unique adsorption behavior, which is different from that of the bulk crystal. We therefore constructed a finite-size crystal model of zeolitic imidazolate frameworks-8 (ZIF-8), and a series of adsorption isotherms of argon on the ZIF-8 models with different sizes were obtained by the grand canonical Monte Carlo simulations. Free energy analysis with the simulated data suggests that stepped adsorption of the ZIF-8 model, due to rotational transition of the imidazolate linkers, occurs at higher gas pressures with decreasing the size of the crystal. This fact indicates that the crystal downsizing of ZIF-8 enables one to control its adsorption behavior.