

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年8月5日(05.08.2021)

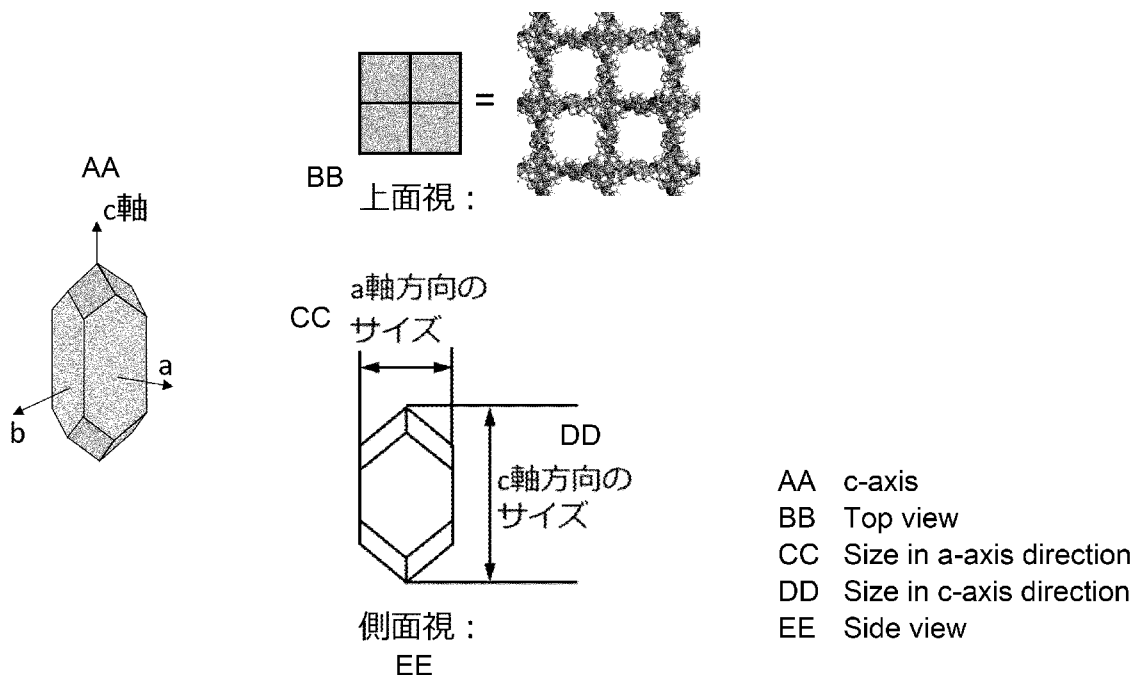


(10) 国際公開番号
WO 2021/153689 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 47/544 (2006.01) B01J 20/24 (2006.01)
C07C 211/53 (2006.01) B01J 20/28 (2006.01)
C09K 5/16 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/003090
- (22) 国際出願日: 2021年1月28日(28.01.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-012455 2020年1月29日(29.01.2020) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 村上 陽一 (MURAKAMI Yoichi); 〒1528552 東京都目黒区大岡山2-1-2-1-1-15 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 加藤 之貴 (KATO Yukitaka); 〒1528552 東京都目黒区大岡山2-1-2-1-N1-2-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). 高須 大輝 (TAKASU Hiroki); 〒1528552 東京都目黒区大岡山2-1-2-1-N1-2-2 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP). ワン シャウハン (Wang Xiaohan); 〒1528552 東京都目黒区大岡山2-1-2-1-1-1-15 国立大学法人東京工業大学内 Tokyo (JP).

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL CONTAINING COF, HEAT DISSIPATION/STORAGE MEMBER, AND PRODUCTION METHOD FOR SAID COMPOSITE MATERIAL, AND COF MONOCRYSTAL AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: C O F を含む複合材料、放蓄熱部材及び該複合材料の製造方法並びにC O F 単結晶及びその製造方法



(57) Abstract: The composite material according to the present invention contains a monocrystal of a covalent organic framework (COF) having a longitudinal axis greater than 120 μm in length or a COF polycrystal including a plurality of the monocrystals, and at least one heat-storing compound. The heat-storing compound generates or absorbs heat due to such

WO 2021/153689 A1

(74) 代理人: きさらぎ国際特許業務法人(KISARAGI ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 5 番地 6 あいおいニッセイ同和損保二番町ビル8階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4. 17に規定する申立て :

一 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4. 17(v))

添付公開書類 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

as being adsorbed to or desorbed from the COF monocrystal. In addition, the heat dissipation/storage member according to the present invention contains the composite material as a heat storage/heat dissipation material. Furthermore, the COF monocrystal according to the present invention has a longitudinal axis greater than 120 μm in length. The production method for a COF monocrystal according to the present invention is for growing a monocrystal of a COF by crystallizing a raw material compound for the COF by using an ionic liquid, or a solution containing an organic salt and an equilibrium regulation agent.

(57) 要約: 本発明の複合材料は、長軸の長さが120 μmより大きい共有結合性有機骨格(COF)の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOFの多結晶と、少なくとも1種の蓄熱性化合物とを含み、蓄熱性化合物が、COFの単結晶への吸着若しくは脱着等により発熱又は吸熱する化合物である。また、本発明の放蓄熱部材は、この複合材料を蓄熱・放熱材料として含む。さらに、本発明のCOF単結晶は、長軸の長さが120 μmより大きく、本発明のCOF単結晶の製造方法は、COFの原料化合物を、イオン液体又は有機塩と平衡調整剤とを含む溶液を介して結晶化させることによってCOFの単結晶を成長させる方法である。

明 細 書

発明の名称：

COFを含む複合材料、放蓄熱部材及び該複合材料の製造方法並びにCOF単結晶及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、共有結合性有機骨格（Covalent Organic Framework、以下「COF」と略する。）を含む複合材料、放蓄熱部材及び該複合材料の製造方法に関する。また、本発明は、COF単結晶及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 反応熱や潜熱を利用した、蓄熱・放熱システムが提案されている。一例としては、酸化マグネシウムの水和反応を利用したシステムが挙げられる。このシステムの蓄熱モードでは、熱により水酸化マグネシウムを加熱して酸化マグネシウムと水を得る。一方、放熱モードでは、酸化マグネシウムと水を水和反応させて反応熱を出力する（特許文献1）。

[0003] 別の一例としては、酢酸ナトリウム三水和物の固液相変化を利用したシステムが挙げられる。酢酸ナトリウム三水和物は57.5℃付近に融点（凝固点）を有し融解熱として蓄熱し、凝固熱として放熱することが可能である（特許文献2）。

[0004] 一方、2005年にカリフォルニア大学バークレー校のYaghi教授らはCOFと呼ばれる、水素、ホウ素、炭素、酸素、窒素などの軽原子を共有結合により連結することによって網目構造を形成した多孔質材料を発表した。COFは、基本骨格である「本体部分（リンカー）」と、リンカー同士をつなぐための結合基となる「手の部分（リンケージ）」とからなる複数種のビルディング・ユニット分子（以下、「原料化合物」ともいう。）を、重縮合によって互いに共有結合させて構成される骨格構造材料である。COFは、微視的な周期秩序を持ち、構造が明確に規定され、高い比表面積と均一な

孔径を有するという特徴を有する。

[0005] また、COFは、H、C、N、O、B、Siなどの軽元素のみからなるために環境負荷が低い、共有結合で形成されるため熱的・化学的安定性が高い、リンカーとリンケージの選択により予想できる形での構造と機能発現のデザインが可能など、種々の長所を有している。COFは、ビルディング・ユニット分子のもつリンケージの数及び方向により、二次元COFになるか三次元COFになるかが決まり、二次元COFは面積層構造をとり、三次元COFは三次元立体構造をとる。

[0006] COFは、リンカーとリンケージとを適切に選択することで、均一な細孔径を自由に設計可能である。また、COFは、共有結合で形成された網目構造であるため、金属の配位結合で形成された網目構造である金属有機構造体 (metal-organic framework: MOF) よりも化学的に安定であると考えられ、気体貯蔵、分離、触媒等としての利用が期待されている (特許文献3)。

[0007] 上記のようにCOFは種々の用途に用いられることが期待されているが、熱伝導性についてはそれほど着目されていない。ごくわずかの報告によれば、例えばCOFの一種であるCOF-300の微細な単結晶からなる粉体等の熱伝導率については、 $0.038 \sim 0.048 \text{ W/mK}$ であり、熱伝導率はCOFが有する細孔の断面積に反比例するとの報告がある (非特許文献1)。この熱伝導率の値は木綿等と同程度であり、ポリプロピレン等の樹脂より1桁、ソーダガラスより2桁、SUSより3桁、アルミニウムより4桁小さい。すなわち、COFは低熱伝導率の材料と考えられていた。

[0008] COFはX線回折でピークを示す結晶であるが、近年まで数十 μm 以上の単結晶は知られておらず、微細な単結晶からなる粉体のみが知られていた。しかしながら、近年、平衡調整剤としてアニリン等を使用する製法によって、COF-300等について $60 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度の大きさの単結晶が生成したことが報告された (非特許文献2)。本文献には、 $100 \mu\text{m}$ の大きさを超える単結晶は作製に30~40日かかることが記載されている。

[0009] また、アミノ基をリンケージとする原料化合物と、ホルミル基をリンケージとする原料化合物とのイミン結合により構成されるCOFの製造においては、酸触媒により原料化合物間にイミン結合を生じさせる必要がある。このとき、従来の有機溶媒と酸触媒との組み合わせにかえて、溶媒と酸触媒とを兼ねるイオン液体を用い、室温で、COF-300と類似のCOF (3D-IL-COF-1) のナノ微結晶を合成した報告がなされた (非特許文献3) 。この文献には、テトラキス (4-ホルミルフェニル) -メタン (TFPM) とp-フェニレンジアミン (PDA) を原料化合物として使用し、イオン液体として [BMIm] [NTf₂] (BMIm=1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、NTf₂=ビス (テトラフルオロメチルスルフォニル) イミドを使用したことが記されている。その結果、イオン液体の非使用時と比べ結晶性は向上したものの、結晶サイズは1 μmを下回るサイズであった。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開平6-213529号公報
特許文献2：特開2013-87276号公報
特許文献3：特表2008-518054号公報

非特許文献

- [0011] 非特許文献1：S. K. S. Freitas, et al., "Thermal Conductivity of Covalent Organic Frameworks as a Function of Their Pore Size", J. Phys. Chem. C 2017, 121, 27247-27252
非特許文献2：Ma et al., "Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks", Science 361, 48-52 (2018)
非特許文献3：X. Guan et al. "Fast, Ambient

Temperature and Pressure Ionothermal Synthesis of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks” J. Am. Chem. Soc. 140, 4494 (2018)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 既存の蓄熱・放熱システムにおいては、蓄熱・放熱速度が低いという課題がある。すなわち、蓄熱・放熱材料である酸化マグネシウム・酢酸ナトリウム三水和物等は熱伝導率が低い。そのために、発生した熱、吸収した熱が表面から拡散するのに時間がかかる。一方、COFを蓄熱・放熱材料として使用することはこれまで報告されていない。安定な網目構造であるCOFは前述のように低熱伝導率であるとの報告があるため、蓄熱・放熱材料として使用することは、これまで考えられていなかった。

[0013] 安定な網目構造であるCOFは、前述のように低熱伝導率であるとの報告があるが、本発明者らは、前述の低熱伝導率の報告は計測試料が微細な単結晶の集合すなわち粉体であったことによる粒子間の点接触と結晶粒界に起因したものであって、熱が流れる方向に点接触や粒界のない構造、例えば単一の単結晶にすれば、その単結晶内では高い熱伝導率を発現するのではないかと着想した。しかしながら、従来知られているCOFの単結晶は粒径（長軸の長さ）が100 μ mを下回るものであり、このサイズは工学応用の観点では一般にミクロスケールに属するものであり、上記着想の実現への障害となっていた。

[0014] 本発明の目的は、工学応用に適し熱の輸送性に優れた、従来よりも粒径の大きなCOF単結晶及びその製造方法を提供することである。また、本発明の他の目的は、このようなCOF単結晶を用いて放蓄熱特性に優れた複合材料及び該複合材料を含む放蓄熱部材並びに複合材料の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 発明者らは、COFの合成の際に、平衡調整剤とイオン液体とを同時に含む溶液を使用することで、従来よりも大きなCOF単結晶を作製できることを見出した。そして、本発明者らは、このような大きなCOF単結晶の網目構造による熱伝導パスと蓄熱放熱する化合物とを複合化することで、高熱伝導性と、高蓄熱・放熱量を両立させられるのではないかと考え、本件発明を完成させるに至った。

[0016] [1] : 長軸の長さが120 μ mより大きい共有結合性有機骨格(COF)の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOFの多結晶と、少なくとも1種の蓄熱性化合物とを含み、

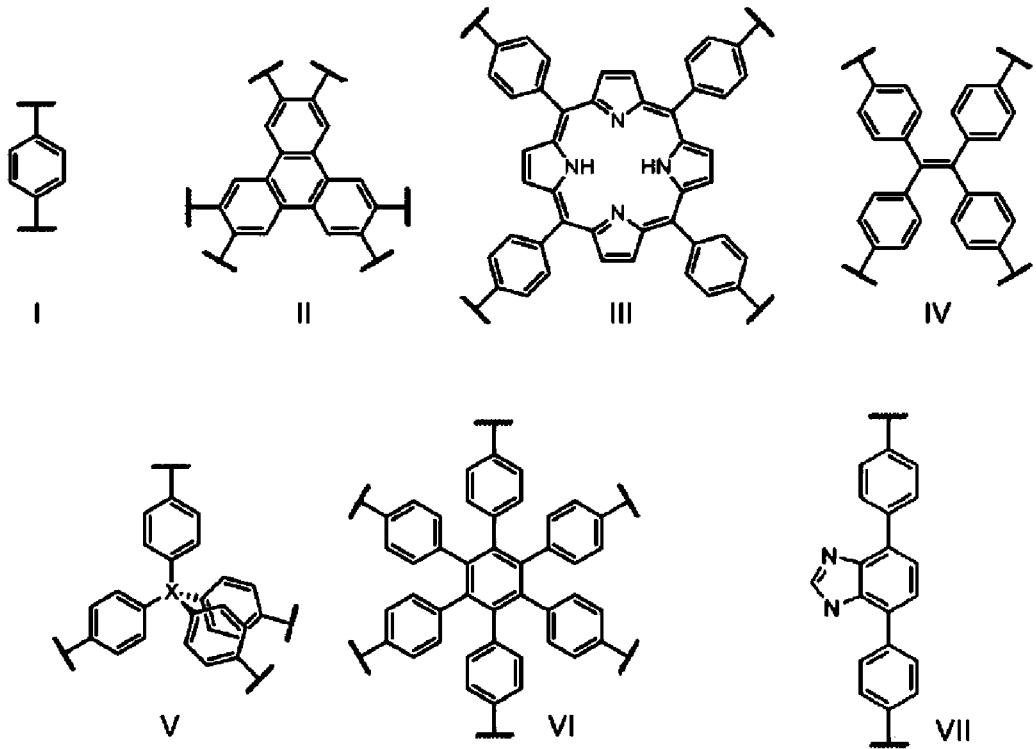
該蓄熱性化合物が、該COFの単結晶への吸着若しくは脱着、又は-20~200 $^{\circ}$ Cの範囲内で生じる相変化若しくは化学反応により、発熱又は吸熱する化合物であることを特徴とする複合材料。

[0017] [2] : 前記吸着若しくは脱着、前記相変化、及び前記化学反応が、可逆的であることを特徴とする[1]に記載の複合材料。

[0018] [3] : 前記共有結合性有機骨格(COF)は、

(a) 下記式(1)~(V11)からなる群より選択されるリンカーと、

[化1]



(ここで、Xは炭素原子又はケイ素原子である。式(Ⅰ)～(Ⅶ)の芳香族環(ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環)に結合する水素は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、オキソ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基、エーテル基、チオール基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、アジド基、カーバメート基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、スルトン基で置換されてもよい。)

(b) $-B(-O-)_2$ 、 $-C=C-$ 、 $-C-N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C-N=C-$ 、 $-N-B-N-$ からなる群より選択され、前記リンカー同士をつなぐ結合と、

から構成される骨格構造を有することを特徴とする〔1〕に記載の複合材料。

[0019] [4] : 前記共有結合性有機骨格(COF)は、COF-300、COF-303、LZU-79、及びLZU-111からなる群から選択された少

なくとも1種であることを特徴とする〔1〕に記載の複合材料。

[0020] 〔5〕：上記蓄熱性化合物の分子径が、前記共有結合性有機骨格の細孔径よりも小さいことを特徴とする〔1〕に記載の複合材料。

[0021] 〔6〕：前記蓄熱性化合物が、水、硫酸ナトリウム十水和物、酢酸ナトリウム三水和物、及び硫酸カリウムアルミニウム十二水和物からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする〔1〕に記載の複合材料。

[0022] 〔7〕：〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の複合材料を蓄熱・放熱材料として含むことを特徴とする放蓄熱部材。

[0023] 〔8〕：〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の複合材料からなる放蓄熱層と、該放蓄熱層と接触し前記放蓄熱層からの熱を発散する熱発散層とを有することを特徴とする〔7〕に記載の放蓄熱部材。

[0024] 〔9〕：前記熱発散層が金属からなることを特徴とする〔8〕に記載の放蓄熱部材。

[0025] 〔10〕：前記熱発散層がアルミニウムからなることを特徴とする〔9〕に記載の放蓄熱部材。

[0026] 〔11〕：〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の複合材料の製造方法であって、

共有結合性有機骨格（COF）の原料化合物（上記のビルディング・ユニット分子）を、「平衡調整剤」及び「イオン液体又は有機塩」を含む溶液を介して反応させることによってCOFの単結晶を成長させる単結晶製造工程と、

前記COF単結晶に前記蓄熱性化合物を添加して複合材料とする複合化工程と、

を有することを特徴とする複合材料の製造方法。

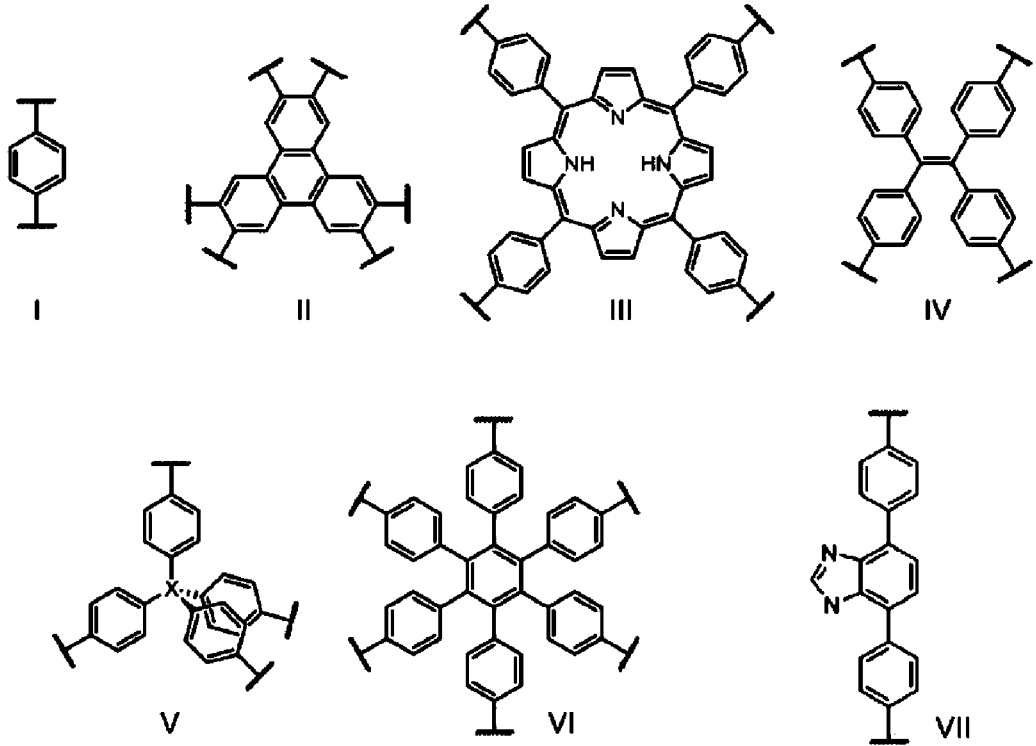
[0027] 〔12〕：共有結合性有機骨格（COF）の単結晶であって、長軸の長さが120 μm より大きいことを特徴とするCOF単結晶。

[0028] 〔13〕：熱伝導率が0.05 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上であることを特徴とする〔12〕に記載のCOF単結晶。

[0029] [14] : 前記共有結合性有機骨格 (COF) は、

(a) 下記式 (I) ~ (VII) からなる群より選択されるリンカーと、

[化2]



(ここで、Xは炭素原子又はケイ素原子である。式 (I) ~ (VII) の芳香族環 (ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環) に結合する水素は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、オキソ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基、エーテル基、チオール基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、アジド基、カーバメート基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、スルトン基で置換されてもよい。)

(b) $-B(-O-)_2$ 、 $-C=C-$ 、 $-C-N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C-N=C-$ 、 $-N-B-N-$ からなる群より選択され、前記リンカー同士をつなぐ結合と、

から構成される骨格構造を有することを特徴とする [12] に記載の COF 単結晶。

- [0030] [15] : 前記結合が $-C=N-$ であることを特徴とする[14]に記載のCOF単結晶。
- [0031] [16] : COF-300、COF-303、LZU-79、及びLZU-111からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする[12]に記載のCOF単結晶。
- [0032] [17] : [12]～[16]のいずれか1項に記載のCOF単結晶の製造方法であって、
共有結合性有機骨格(COF)の原料化合物を、イオン液体又は有機塩と平衡調整剤とを含む溶液を介して反応させることによってCOFの単結晶を成長させる単結晶製造工程を有することを特徴とするCOF単結晶の製造方法。
- [0033] [18] : 前記原料化合物が、複数のホルミル基を有するアルデヒドと、複数のアミノ基を有するアミンであることを特徴とする[17]に記載のCOF単結晶の製造方法。
- [0034] [19] : 前記平衡調整剤が、単数のホルミル基を有するアルデヒド、又は単数のアミノ基を有するアミンであることを特徴とする[17]に記載のCOF単結晶の製造方法。
- [0035] [20] : 前記イオン液体又は有機塩が、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリブチルホスホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、及びメチルトリブチルホスホニウムイオダイドからなる群から選択された1種以上の化合物であることを特徴とする[17]に記載のCOF単結晶の製造方法。
- [0036] [21] : 前記イオン液体又は有機塩が、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドであることを特徴とする[20]に記載のCOF単結晶の製造方法。
[22] : 熱伝導率が $0.05\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上であることを特徴とする[1]に記載の複合材料。

発明の効果

[0037] 本発明によれば、従来よりも粒径の大きいCOF単結晶及びその製造方法を提供することが可能となる。また、本発明によれば、このようなCOF単結晶を用いて放蓄熱特性に優れた複合材料及び該複合材料を含む放蓄熱部材並びに複合材料の製造方法を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

- [0038] [図1]COF単結晶(COF-300)の模式図である。
[図2]イオン液体又は有機塩のカチオンのルイス酸性、アニオンのルイス塩基性を示した図である。
[図3]複合材料を用いて放蓄熱を行う模式図である。
[図4]放蓄熱部材の一例を示した模式図である。
[図5]実施例で作製したCOFの結晶の顕微鏡写真である。
[図6]実施例で作製したCOF単結晶の結晶サイズを示すヒストグラムである。
[図7]COF単結晶(COF-300)への水分子の吸着・脱着を、熱重量分析・示差走査熱量分析で測定した結果を示すグラフである。
[図8]COF単結晶(COF-300)の比熱を示差走査熱量分析によって3点法で測定した結果を示すグラフである。
[図9]温度波熱分析法に使用する測定セルの模式図、測定に使用したCOF単結晶(COF-300)試料の顕微鏡像、及び試料の熱拡散率を温度波熱分析法によって測定した結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、本発明の実施形態について、その構成を説明する。本発明は、その要旨を変更しない範囲で、適宜変更して実施することが可能である。

[0040] 1. COF単結晶

以下、本発明のCOF単結晶について説明する。本発明のCOF単結晶は、長軸(c軸)の長さが120 μ m以上である。

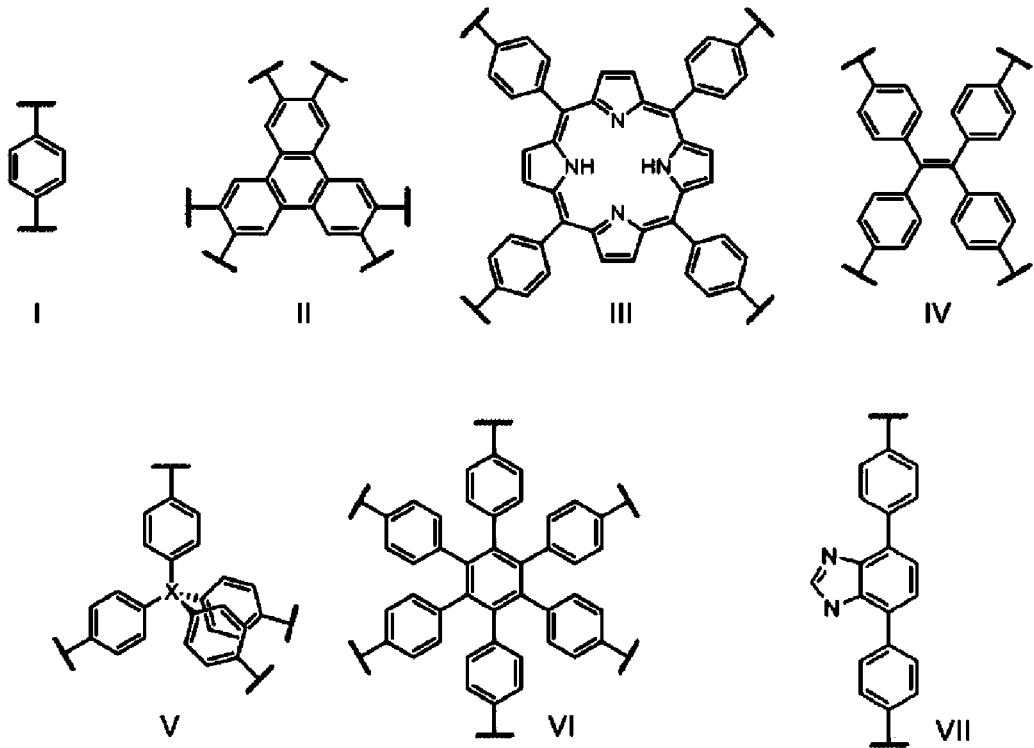
[0041] ここで、共有結合性有機骨格(COF)は、リンカーと前記リンカー同士

をつなぐ結合とから構成される骨格構造を有する。

リンカーは、置換又は非置換芳香族環、置換又は非置換複素環式芳香族環、置換又は非置換非芳香族環、置換又は非置換複素環式非芳香族環、置換又は非置換炭化水素基からなる群より選択された1つ又はそれ以上の原子団を含む有機基であることが好ましい。

より好ましくは、(a) 下記式 (I) ~ (VII) からなる群より選択されるリンカーと、

[化3]



(ここで、Xは炭素原子又はケイ素原子である。式 (I) ~ (VII) の芳香族環 (ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環) に結合する水素は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、オキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基、エーテル基、チオール基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、アジド基、カーバメート基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、スルトン基で置換されてもよい。)

(b) $-B(-O-)_2$ 、 $-C=C-$ 、 $-C-N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C-N=C-$ 、 $-N-B-N-$ からなる群より選択され、前記リンカー同士をつなぐ結合と、

から構成される骨格構造を有する。

[0042] これらのうち、本発明のCOFとしては、COF-300、COF-303、LZU-79、及びLZU-111からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

[0043] COF-300とCOF-303は、いずれも式(Ⅰ)と式(V) (Xが炭素)のリンカーとが $-C=N-$ (イミン結合の一部)で共有結合した分子構造を有している。COF-300とCOF-303との違いは、COF-300はリンケージの炭素(C)が式(Ⅰ)側に、窒素(N)が式(V)側にあるのに対して、COF-303はその逆でリンケージの炭素(C)が式(V)側に、窒素(N)が式(Ⅰ)側にある。LZU-79は、式(V) (Xが炭素)と式(VⅠⅠ)とが $-C=N-$ で共有結合しており、リンケージの炭素(C)が式(VⅠⅠ)側に、窒素(N)が式(V)側にある分子構造を有している。LZU-111は、式(V) (Xが炭素)と式(V) (Xがケイ素)とが $-C=N-$ で共有結合しており、リンケージの炭素(C)が式(V) (Xがケイ素)側に、窒素(N)が式(V) (Xが炭素)側にある分子構造を有している。これらの化合物の構造等の詳細については、非特許文献2を参照することができる。

[0044] 図1にCOF単結晶(COF-300)の模式図を示す。この図の左側はCOF単結晶の斜視図、右側は側面図を示している。COF単結晶は、正方晶系であり、3つの軸(a軸、b軸、c軸)を基準に見たときにc軸方向から見た上面視(下面視)が「田」の字(四角の内部に十字)の形状をしており、a軸、b軸方向から見た側面視が六角形の形状をしている。本発明における長軸は図のc軸であり、本発明のCOF単結晶はc軸方向の長さ(サイズ)が $120\mu\text{m}$ 以上である。COF単結晶の長軸の長さは、好ましくは $150\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $200\mu\text{m}$ 以上であり、特に好ましくは 25

0 μm 以上である。COF単結晶の長軸の長さの上限は、例えば1 mm、さらには10 mmが例示されるが、10 mm以上のものであってもよい。

[0045] COF単結晶は、その網目状の骨格の間に細孔を有している。COF-300では、理論細孔径は7.8オングストロームと報告されている(F. J. Uribe-Romo et al., J. Am. Chem. Soc. 131, 4570 (2009))。この細孔径を大きくしたい場合はリンカーの変更、例えばリンカーであるp-フェニレンジアルデヒドを4,4'-ジホルミルビフェニル、又は4,4''-ジホルミル-p-ターフェニルなどに変更することにより、容易に大きくすることができる。COF単結晶は、細孔内に元素や化合物などを入れて複合化することで、種々の特性を示す。また、COF単結晶は、骨格が互いに知恵の輪のように入れ子になって相互貫入しており、非常に強固な構造を有している。したがって、COF単結晶は、熱的、化学的、物理的に安定な性質を有している。

[0046] COF単結晶の熱伝導率は、 $0.05\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上であることが好ましい。従来のようなサイズが $1\ \mu\text{m}$ 以下の微細な結晶粉末の集合物に比べて、本発明のCOF単結晶は結晶サイズが大きいために、それを単一の材料とみなせるようになる。したがって、結晶サイズの大きなCOF単結晶では、微細な粉体結晶間の点接触に由来する熱抵抗が激減するため、比較的長い距離スケール(=その単結晶のサイズ)における熱伝導率が高いものとなる。このため、COF単結晶は、後述する蓄放熱材料として特に好ましく用いることができる。COF単結晶の熱伝導率は、好ましくは $0.1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上、より好ましくは $0.2\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上、最も好ましくは $1\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上である。

[0047] 2. COF単結晶の製造方法

以下、COF単結晶の製造法について説明する。COF単結晶の製造方法は、COFの原料化合物(ビルディング・ユニット分子)を、イオン液体又は有機塩と、平衡調製剤とを含む溶液を介して反応させることによってCOFの単結晶を成長させる単結晶製造工程を有する。

- [0048] 共有結合性有機骨格（COF）は、ビルディング・ユニット分子として、様々なリンケージとリンカーとの組み合わせの原料化合物を用いて作製することができる。COFを構成する原料化合物としては、芳香族環（例えば、ベンゼン環及びピロール環、以下も同様。）に複数のホルミル基を有するアルデヒドと、芳香族環に複数のアミノ基を有するアミンを挙げるができる。これらのアルデヒドとアミンを縮合して共有結合（イミン結合）を生じさせることで、結合を $-C=N-$ とするCOFを形成することができる。
- [0049] COFを製造するための原料化合物としては、例えばCOF-300ではテトラキス（4-アミノフェニル）メタン（TAM）とテレフタルアルデヒド（BDA）を挙げるができる。また、原料化合物としては、COF-303ではテトラキス（4-ホルミルフェニル）メタン（TFM）とフェニレンジアミン（PDA）を、LZU-79ではTAMと4,7-ビス（4-ホルミルベンジル）-1H-ベンズイミダゾール（BFBZ）を、LZU-111ではTAMとテトラキス（4-ホルミルフェニル）シラン（TFS）を、それぞれ挙げるができる。
- [0050] 平衡調整剤は、縮合反応における触媒のようなものであり、それ自身は消費されず、縮合反応の可逆性を高める役目をする。平衡調整剤としては、単数のホルミル基を有する芳香族アルデヒド、又は単数のアミノ基を有する芳香族アミンを挙げるができる。平衡調整剤の具体例としては、アニリン、ベンズアルデヒドなどを挙げるができる。平衡調整剤は、原料化合物に対して過剰量で使用することが好ましい。たとえば、原料化合物の合計量1モルに対して、平衡調整剤は2~200モルが好ましく、10~100モルがより好ましく、20~80モルが特に好ましい。
- [0051] 原料化合物や平衡調整剤は、水性系又は非水性系の溶媒で溶解して用いることが好ましい。このような溶媒の例としては、水、ペンタン、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、シアノベンゼン、ナフタレン、ナフサ、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、アセトン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメ

タン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、チオフェン、ピリジン、エタノールアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチルエーテル、アセトニトリル、ジオキサンなどを挙げるができる。

[0052] イオン液体は、イオンのみからなる常温溶融塩であり、アニオンとカチオンとが対となっている。有機塩は、イオン液体と同様にアニオンとカチオンとが対となっているが、常温で固体である。非特許文献3では、イオン液体は、原料化合物間の縮合（イミン形成反応）を促進させる酸触媒効果があるとして、それ以前から使用されていた有機溶媒の代わりに、同時に溶媒及び酸触媒として使用された。しかしながら、サイズが大きい単結晶を得るため、原料分子が完全溶解している均一的な溶液からの結晶成長が必要となる。非特許文献3の結晶作製方法では、ビルディング・ユニット分子（例えば、本発明で使用した *Tetrakis(4-aminophenyl)methane* 分子）のイオン液体への溶解度が低いため、溶液中に分散している未溶解のビルディング・ブロック分子が結晶成長の「もと」（＝結晶核）となり、微細な単結晶が大量に生成する結果となる。一方、本発明者らは、非特許文献3と異なるイオン液体のCOF結晶成長速度への制御作用（後述）を期待して、溶媒としてではなく、有機溶媒への添加物として、均一的な溶液を用いてCOF単結晶を生成させる。本発明では、短時間で大きな結晶を得るため、非特許文献2に使用された触媒量（酢酸1.2 mmol）の約9倍程度の酢酸を加えながら、イオン液体を構成するアニオンと成長中の結晶表面に存在する官能基との間の水素結合を結晶核生成・成長の制御手とする従来のない新規なアイデアから出発し、以下のような知見が得られた。

[0053] イオン液体又は有機塩の具体例としては、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリブチルホスホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、及びメチルトリブチルホスホニウムイオダイドなどを挙げ

ることができる。原料化合物の合計量 1 モルに対して、イオン液体又は有機塩は 0.1 ~ 100 モルが好ましく、0.5 ~ 10 モルがより好ましく、1 ~ 5 モルが特に好ましい。

[0054] イオン液体又は有機塩としては、サイズの大きい COF 単結晶を製造する観点から、カチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性がともに弱いイオン液体又は有機塩が好ましい。この点から、上記の具体例のうち、特にメチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド ($[N_{8881}] [NTf_2]$) が特に好ましい。以下、その理由について説明する。

[0055] COF-300 などイミン結合をもつ COF において、イミン結合の生成反応には、酸触媒が必要となる。Na⁺ 等、ルイス酸性が強いカチオンをもつイオン液体を原料化合物に加えることによって、そのカチオンがルイス酸触媒となり、COF 形成反応が大幅に促進され、大量な結晶核が生成され、原料化合物を大量に消費する。そのため、次の結晶成長段階に使用できる原料分子が少なくなり、サイズが十分に大きな結晶まで成長できず、結果的に微細な結晶が大量に生成する。この点から、弱いルイス酸性のカチオンをもつイオン液体又は有機塩であれば、結晶成長には有利である。

[0056] 一方、前述のように、イオン液体のアニオンと COF 単結晶表面に存在する未反応の官能基との間に、水素結合が生成する。アニオンのルイス塩基性が強いほど水素結合が強くなり、COF 形成反応を阻害し、核生成・結晶成長が遅くなる。本発明では、大量な核生成を抑えるため、異なるルイス塩基性をもつアニオンを用い、結晶成長の速度を制御した。その結果、本発明で使用されたイオン液体のアニオンの中、ルイス塩基性が最も弱い $[NTf_2]^-$ が最適なルイス塩基性強度をもち、最もサイズが大きな COF 結晶が得られた。特に溶媒に溶解させた有機塩の場合も同様であると考えられる。

[0057] 図 2 は、上記の具体例で挙げたイオン液体又は有機塩のカチオンのルイス酸性、アニオンのルイス塩基性を示した図である。この図に示すように、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド ($[N_{8881}] [NTf_2]$) が最も好ましい。

[N₈₈₈₁] [NTf₂]) は、ルイス酸性の最も弱いメチルトリオクチルアンモニウム ([N₈₈₈₁]) と、ルイス塩基性の最も弱いビストリフルオロメタンスルホニルイミド ([NTf₂]) との組み合わせである。このため、後述する実施例でも示すように、他のイオン液体又は有機塩を使用した場合と比較して、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド ([N₈₈₈₁] [NTf₂]) を使用すると、粒径の大きなCOF単結晶を得ることができる。

[0058] 塩基性溶媒の化学的性質（ルイス塩基性度）に関して、基準ルイス酸との付加物形成のエンタルピーの尺度になり得る指標として、「ドナー数」 (Donor Number: DN) がある。その一方、酸性溶媒に対し、そのルイス酸性度を評価するパラメーターとして、「アクセプター数」 (Acceptor Number: AN) がある。イオン液体のカチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性は、それぞれ、カチオンのアクセプター数とアニオンのドナー数により、定量的な評価が可能である。

[0059] 下記表に、本発明で使用したイオン液体のアニオンのドナー数を示す（出典: M. Holzweber et al. Chem. Eur. J. 19, 288–293 (2013).）。同じカチオン (1-butyl-3-methylimidazolium: C₄mim⁺) を使用した条件で、アニオンのドナー数はこの表に示した順番となる。ドナー数が小さいほどルイス塩基性が弱くなる。

[0060] [表1]

| カチオン | アニオン | DN |
|---------------------------------|----------------------------------|-------|
| C ₄ mim ⁺ | Cl ⁻ | 22.6 |
| C ₄ mim ⁺ | CH ₃ COO ⁻ | 11.32 |
| C ₄ mim ⁺ | I ⁻ | 7.59 |
| C ₄ mim ⁺ | NTf ₂ ⁻ | -3.44 |

[0061] 本発明で使用するイオン液体では、カチオンがC₄mim⁺の条件において、アニオンのドナー数 (DN) は0以下であることが好ましく、-3.00

以下であることがより好ましい。

[0062] COFの形成反応において、イオン液体又は有機塩のカチオン以外の酸触媒を併用することが好ましい。このような酸触媒としては、酢酸、塩酸などを挙げることができる。原料化合物の合計量1モルに対して、酸触媒は2～200モルが好ましく、10～150モルがより好ましく、50～100モルが特に好ましい。

[0063] COF形成反応は、適宜好ましい条件下で行うことができる。COF形成反応の温度としては、例えば10～60℃、好ましくは20～50℃、より好ましくは室温（約25℃）で行うことができる。120μmを超えるCOF単結晶の成長は、おおむね1～30日で完了し、条件によっては10日以内（後述する実施例では7日）で完了することができる。非特許文献2記載の技術に対してこのような短期間でサイズの大きなCOF単結晶を得ることができるのも、本発明の製造方法の効果である。

[0064] 3. COF単結晶を用いた複合材料

以下、COF単結晶を用いた複合材料について説明する。本発明の複合材料は、長軸の長さが120μmより大きい共有結合性有機骨格（COF）の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOFの多結晶と、少なくとも1種の蓄熱性化合物とを含む。

[0065] COFの単結晶は、上記で説明したCOF単結晶を使用することができる。COFの多結晶は、複数のCOF単結晶からなる。（a）室温付近で、COFの単結晶は、バルク状態の蓄熱性化合物よりも熱伝導率が高いことが好ましい。ここで、バルク状態の熱伝導率とは、蓄熱性化合物のみの状態での熱伝導率を意味し、COF単結晶と複合化された状態での蓄熱性化合物の熱伝導率ではない。

[0066] 蓄熱性化合物は、（1）COFの単結晶への吸着又は脱着による発熱又は吸熱する化合物や、（2）-20～200℃の範囲内で生じる相変化又は化学反応により発熱又は吸熱する化合物である。これら吸着、脱着、相変化、化学反応は、可逆的であると、複合材料を後述する放蓄熱部材として繰り返

し使用できるため好ましい。

[0067] (1)の蓄熱性化合物は、COF単結晶の表面や内部(細孔)に吸着して熱を吸着エンタルピーとして蓄えることができ、一方で、COF単結晶から脱着することで蓄えたエンタルピーを熱として放出することが可能である。このような蓄熱性化合物としては、水などを挙げることができる。

[0068] (2)の蓄熱性化合物は、自身の相変化による潜熱や化学反応により熱を吸収・放出する化合物である。これらのうち相変化する材料は、一般にPCM(相変化材料: Phase Change Material)と呼ばれる。本発明における(2)の蓄熱性化合物は、 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内で生じる相変化又は化学反応により発熱又は吸熱する化合物である。このような蓄熱性化合物としては、硫酸ナトリウム十水和物、酢酸ナトリウム三水和物、及び硫酸カリウムアルミニウム十二水和物などを挙げることができる。なお、これらの蓄熱性化合物は、1種類のみならず2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0069] 蓄熱性化合物の分子径は、COFの細孔径よりも小さいものが好ましい。これにより、蓄熱性化合物をCOFの細孔内に取り入れて蓄放熱を行うことができる。ただし、これに限定されず、蓄熱性化合物の分子径がCOFの細孔径よりも大きくても、COF単結晶の表面などで蓄熱性化合物による吸熱・発熱が起こってもよい。

[0070] 図3に、本発明の複合材料を用いて放蓄熱を行う模式図を示す。蓄熱時には、COFに取り込まれている蓄熱性化合物(本図では水)が高温空気と接触してCOFから脱着することでエンタルピーが上昇し、空気と水分が排出される。一方、放熱時には、空気と水分のうち水がCOFに吸着することでエンタルピーが低下して発熱し、乾燥した高温空気が放出される。

該複合材料の熱伝導率は、速やかな熱交換を可能にするという観点から、 $0.05\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $0.1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $0.2\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上、最も好ましくは $1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 以上である。室温付近で

、該複合材料は、該複合材料を構成する蓄熱性化合物のバルク状態よりも熱伝導率が高いことが好ましい。

[0071] 4. 複合材料の製造方法

本発明の複合材料の製造方法は、上記のCOF単結晶の製造方法で説明した単結晶製造工程を行い、続いて得られたCOF単結晶に蓄熱性化合物を添加して複合材料とする複合化工程と、を有する。単結晶製造工程については上記で説明したため、ここでは詳細な説明は省略する。複合化工程では、COF単結晶に蓄熱性化合物を添加して複合材料とする。COF単結晶への蓄熱性化合物の添加方法としては、特に制限はなく、COF単結晶と蓄熱性化合物の種類などに応じて、適切な条件（例えば10～50℃、1～100時間など）で行うことができる。例えば、蓄熱性化合物が液化する温度条件でCOF単結晶を溶融状態の蓄熱性化合物に浸し、蓄熱性化合物分子をCOFの細孔に含浸させる方法が挙げられる。より具体的には、例えば酢酸ナトリウム三水和物の場合は、57.5℃以上で融解させてCOF単結晶と接触させることで複合化する。

[0072] 5. 放蓄熱部材

本発明の複合材料は、放蓄熱部材における蓄熱・放熱材料として好適に用いることができる。本発明の放蓄熱部材は、複合材料からなる放蓄熱層と、この放蓄熱層と接触し（後述する「低融点の金属材料」からなるろう付け層を介する場合を含む）放蓄熱層からの熱を発散する熱発散層とを有する。熱発散層としては、熱伝導率が高い金属などが好ましく、特にアルミニウムが好適である。

[0073] 図4は、放蓄熱部材の一例を示した模式図であり、(a)が本発明の粒径の大きなCOF単結晶を使用した例、(b)が従来のCOF微粉末を使用した場合に想定される例を示している。本図の(a)に示すように、COF単結晶内には、COFの骨格構造により熱伝導パス（通路）ができており、これがCOF単結晶の表面から内部を通過して他の表面に熱を伝達する。また、本発明のCOF単結晶は長軸の長さが120μm以上と大きいため、熱伝導

パスの長さも長い。一方、本図の（b）に示すように、従来のようなCOF微粉末や小さな単結晶を使用したとすると、長い熱伝導パスを作るためには小さな粒子を多数積層する必要がある。この場合、粒子間は点接触となり、広い面積での接触は困難である。また粒子が単結晶でない場合は、粒子内にも粒界が存在する。このため、本発明のように結晶サイズが大きいCOF単結晶の方が、従来のCOF微粉末を使用した場合に想定される例よりも熱伝導効率に優れ、放蓄熱部材としてより好ましい。

複合材料からなる放蓄熱層と熱発散層とを積層する方法としては、熱発散層を構成する材料の上に直接COF単結晶を成長させた後に該COF単結晶に蓄熱性化合物を添加して複合材料とする方法や、低融点の金属材料、例えばインジウム、でCOF単結晶を、熱発散層を構成する材料の上にもろう付けした後に該COF単結晶に蓄熱性化合物を添加して複合材料とする方法や、COF単結晶に蓄熱性化合物を添加して複合材料とした後に熱発散層を構成する材料の上にもろう付けする方法が挙げられる。

[0074] 熱発散層として、放熱フィンを持つ金属部材を使用すれば、放蓄熱部材をラジエータとすることができる。放蓄熱部材の用途としては、自動車、コンピュータ、家庭用テレビ、OA機器、携帯電話、スマートフォン、照明、エアコン、電源装置などを挙げることができる。

実施例

[0075] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは本発明の目的を限定するものではない。また、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0076] 1. 実施例1：COF-300単結晶の合成

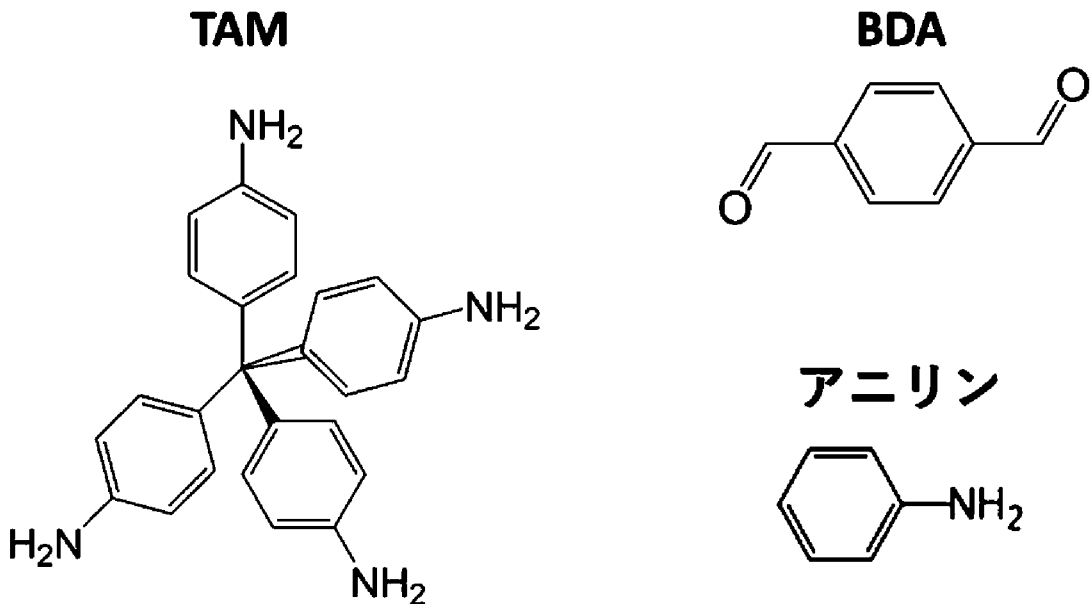
1-1： 溶液の作製と結晶成長

まず、容量6 mLのガラスバイアルに、T e r e p h t h a l a l d e h y d e（以下、BDA）の固体粉末を3.35 mg（0.025 mmol；これを1等量とする）秤量して入れた。次に、このバイアルに、0.25 mLのジオキサン及び0.03 mLのアニリン（ともに液体）を秤量して入れ

た。続いて、10分間超音波分散を行い、BDAを溶解させて、液Aとした。

[0077] 続いて、別の容量6 mLのガラスバイアルにTetrakis (4-aminophenyl) methane (以下, TAM) の固体粉末を4.76 mg (0.0125 mmol, 0.5等量) 秤量して入れた。そして、このバイアルに、0.25 mLのジオキサンを秤量して入れた。続いて、10分間超音波分散を行い、TAMを溶解させて、液Bとした。原料の分子構造を以下に示す。

[0078] [化4]



[0079] さらに続いて、別の容量6 mLのガラスバイアルに、酢酸を0.16 mL (2.8 mmol) と、下記表に示した添加物 (番号#1から#11のうちの一つ) を秤量して入れて、液Cとした。#1は従来のCOF合成に使用されているものである (比較例)。

[0080]

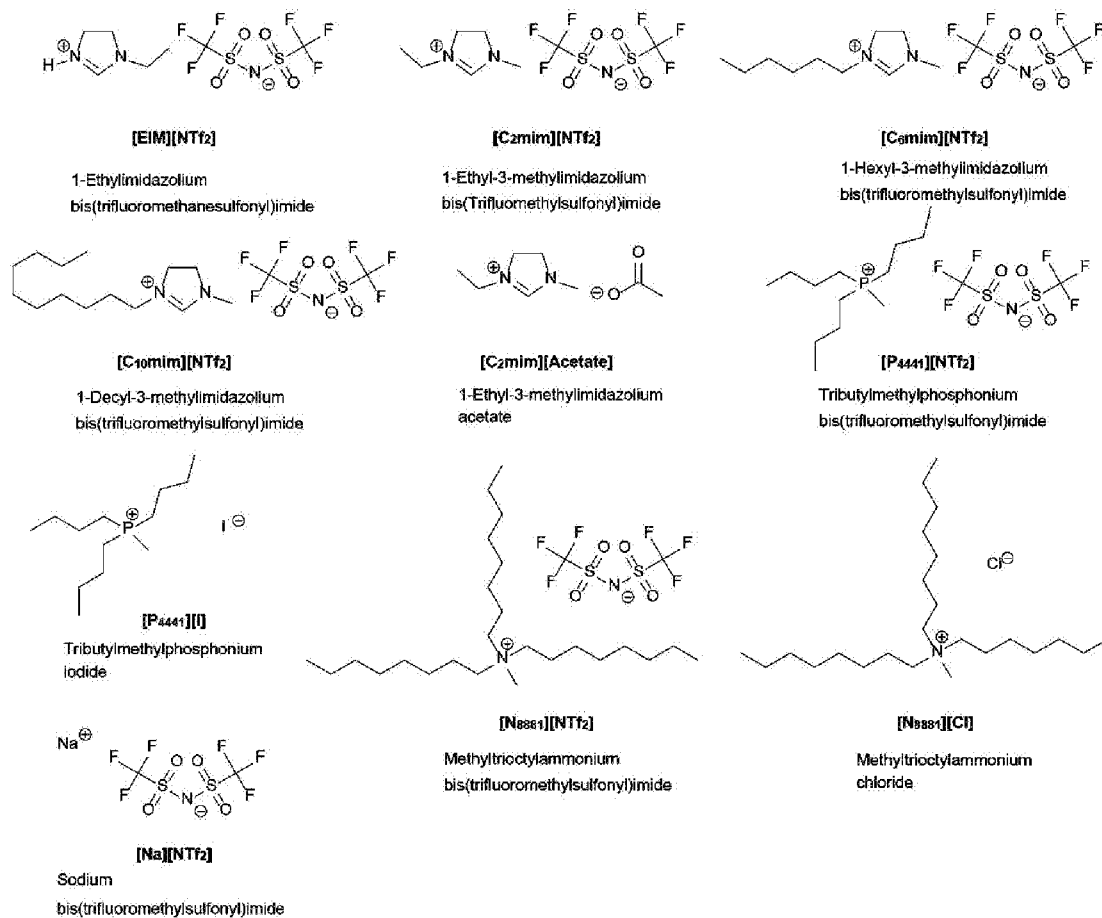
[表2]

| 番号 | 名称 | 種別 | 室温での状態 | 使用量 |
|-----|--|-------|--------|-----------|
| #1 | 超純水 | 超純水 | 液体 | 2.2 mmol |
| #2 | [EIM][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #3 | [C ₂ mim][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #4 | [C ₆ mim][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #5 | [C ₁₀ mim][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #6 | [C ₂ mim][Acetate] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #7 | [P ₄₄₄₁][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #8 | [N ₈₈₈₁][NTf ₂] | イオン液体 | 液体 | 0.07 mmol |
| #9 | [P ₄₄₄₁][I] | 有機塩 | 固体 | 0.07 mmol |
| #10 | [N ₈₈₈₁][Cl] | 有機塩 | 固体 | 0.07 mmol |
| #11 | [Na][NTf ₂] | 有機塩 | 固体 | 0.07 mmol |

[0081] 添加物（イオン液体及び有機塩）の分子構造を以下に示す。

[0082]

[化5]



[0083] その後、容量 2 mL のガラスバイアルに、液 A と液 C とを混合し、約 5 分間超音波分散を行った。そして、このバイアルに液 B を静かに加え、暗所で 7 日間静置した。2 日目から結晶がこのバイアルの底面及び内周壁面に出現し、7 日目にはほぼ成長が止まった。それから、以下の手順で結晶を取り出して、洗浄・乾燥した。

[0084] 1-2: 得られた単結晶の洗浄と乾燥

上記の結晶成長後、パスツールピペットによる吸引によって、成長した COF-300 の単結晶群を取得した。これに対して、ジオキサン、アセトン、トルエンの順番で洗浄を行った。最後のトルエン洗浄において、単結晶群を濾紙により分離した。この単結晶群を、濾紙ごと環状電気炉に入れ、乾燥窒素ガスを流しながら、95℃で8時間乾燥した。結果の概要を下記表に示す。また、得られた結晶の顕微鏡写真を図 5 に示す。

[0085] [表3]

| 番号 | 結果の概要 |
|-----|-----------------------|
| #1 | 微細な結晶（「従来技術1」の方法） |
| #2 | 少量，微細な結晶 |
| #3 | 少量，微細な結晶 |
| #4 | 少量，微細な結晶 |
| #5 | 少量，微細な結晶 |
| #6 | 結晶はほとんど析出しなかった |
| #7 | 結晶サイズは，「従来技術1」の2倍程度 |
| #8 | 結晶サイズは，「従来技術1」の4倍程度 |
| #9 | 結晶サイズは，「従来技術1」の1.5倍程度 |
| #10 | 結晶サイズは，「従来技術1」の1.5倍程度 |
| #11 | 大量，微細な結晶 |

[0086] この結果から、添加物#8の結果が最も良好であることがわかった。添加物#8に対して、結晶80個を数え、結晶サイズ分布のヒストグラムを作製した。図6は、ヒストグラムを示している。図の上段がa軸（短軸）の長さ、下段がc軸（長軸）の長さの結果を示している。a軸の長さはいずれも60 μm を超えており、c軸の長さはいずれも120 μm を超えていることがわかる。最も大きいものは、c軸の長さがほぼ200 μm であった。

[0087] 2. COF-300単結晶の水蒸気吸着熱の計測

上記の添加物#8で得られたCOF-300単結晶について水蒸気吸着熱を計測した。示差走査熱量測定装置（島津製作所，DSC-60）を使用し、水蒸気吸着飽和の試料を使用し、COF-300単結晶を測定用セルに入れ、乾燥窒素環境、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 昇温の条件で熱重量分析（TG）及び示差走査熱量分析（DSC）を行った。なお、本計測において、水蒸気が本願発明の「蓄熱性化合物」に該当し、水蒸気吸着飽和した試料（水蒸気飽和COF-300単結晶）が本願の「複合材料」に該当する。その結果を図7に示す。昇温1周目では水蒸気の脱着を行い、昇温2周目では1周目で水蒸気の

脱着が完了したことの確認を行った。

これらの結果から、COF-300単結晶の水蒸気吸着熱は、上記で計測された吸熱量を吸着された水の重量で除すことにより $\Delta h = 2345.5 \text{ kJ/kg (H}_2\text{O)}$ と求められた。これは、室温での水の蒸発エンタルピーとほぼ等しい。このことから、H₂O分子とCOF-300の骨格との相互作用はH₂O分子同士の相互作用と同程度と考えられ強いことが示唆される。本願発明においては、後述するように単結晶のサイズを大きくすることで粉体の数倍の熱伝導率とできたので、蓄熱・放熱速度を改善した蓄熱・放熱システムとすることができる。

[0088] 3. COF-300単結晶の比熱測定

上記の添加物#8で得られたCOF-300単結晶について、示差走査熱量測定装置(PerkinElmer, DSC 8000)装置を用いてDSCを用い、三点法により比熱を測定した。本計測には乾燥したCOF-300試料を使用した。比熱の計測は、10~55℃の間に三点法を用い、5℃間隔で比熱を求めた。計測の誤差は、上記の示差走査熱量測定装置に付属のサファイアの測定値と文献値の違いによって補正した。その結果を図8に示す。この結果から、COF-300単結晶の比熱 C_p は $1.19 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であった。

[0089] 4. COF-300単結晶の熱拡散率計測

上記の添加物#8で得られたCOF-300単結晶について、温度波熱分析法により熱拡散率を測定した。温度波熱分析法は、交流温度の位相遅れを試料の厚さ方向に計測する方法であり、周波数を変えて測定される温度波の位相遅れの変化から、熱拡散率を求める。測定は大気中で行い、単結晶試料の水蒸気吸着状態は不明である。図9は、本計測の概要と結果を示している。測定セルの概要は図中「測定セルの模式図」に示したとおりである。この図に示すように、ガラス基板の表面に形成されたITO薄膜上に結晶試料を載せて電極で温度波を検出する。結晶の加熱方向は、結晶の横方向(a軸方向)としている。その結果、COF-300単結晶の熱拡散率は、 $\alpha = 1.$

$3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

[0090] 5. COF-300単結晶の熱伝導率

次に、これまで計測した比熱と熱拡散率の値を用い、COF-300単結晶の熱伝導率を算出した。単結晶サンプルの熱伝導率 λ は以下の式で計算した。

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \quad (\text{式})$$

(ここで、 α : 熱拡散率、 C_p : 比熱、 ρ : 密度)

ここで、単結晶サンプルの密度は、非特許文献2のCOF-300単結晶の結晶構造データを用い、Material Studioで計算した。その結果、COF-300単結晶の密度 ρ は $0.735 \text{ [g/cm}^3]$ 、単位格子体積は 5209.63 \AA^3 であった。

[0091] 以上の結果から、COF-300単結晶の熱伝導率 $\lambda = 0.116 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることがわかった。前述したCOF-300粉体の熱伝導率の文献値 $0.038 \sim 0.048 \text{ W/mK}$ と比較すると2倍以上の値で有り、単結晶化すればより高い熱伝導率を発現できるとのアイデアが正しいことが確認できた。COF単結晶の測定結果から、COF単結晶の細孔内に蓄熱性化合物を包含した複合材料とすることによってCOF内部の細孔をなくせば、さらなる熱伝導率の向上が可能と考えられる。

請求の範囲

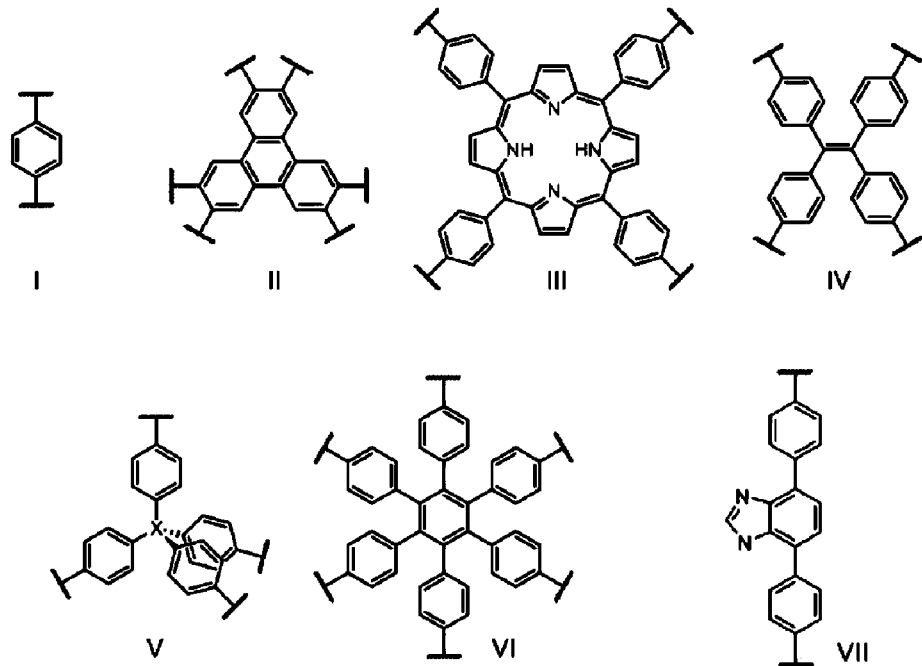
[請求項1] 長軸の長さが $120\mu\text{m}$ より大きい共有結合性有機骨格(COF)の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOFの多結晶と、少なくとも1種の蓄熱性化合物とを含み、

該蓄熱性化合物が、該COFの単結晶への吸着若しくは脱着、又は $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲内で生じる相変化若しくは化学反応により、発熱又は吸熱する化合物であることを特徴とする複合材料。

[請求項2] 前記吸着若しくは脱着、前記相変化、及び前記化学反応が、可逆的であることを特徴とする請求項1記載の複合材料。

[請求項3] 前記共有結合性有機骨格(COF)は、
(a) 下記式(I)～(VII)からなる群より選択されるリンカーと、

[化1]



(ここで、Xは炭素原子又はケイ素原子である。式(I)～(VII)の芳香族環(ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環)に結合する水素は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ア

リール基、オキソ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基、エーテル基、チオール基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、アジド基、カーバメート基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、スルトン基で置換されてもよい。)

(b) $-B(-O-)_2$ 、 $-C=C-$ 、 $-C-N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C-N=C-$ 、 $-N-B-N-$ からなる群より選択され、前記リンカー同士をつなぐ結合と、

から構成される骨格構造を有することを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

[請求項4] 前記共有結合性有機骨格(COF)は、COF-300、COF-303、LZU-79、及びLZU-111からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

[請求項5] 上記蓄熱性化合物の分子径が、前記共有結合性有機骨格の細孔径よりも小さいことを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

[請求項6] 前記蓄熱性化合物が、水、硫酸ナトリウム十水和物、酢酸ナトリウム三水和物、及び硫酸カリウムアルミニウム十二水和物からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の複合材料を蓄熱・放熱材料として含むことを特徴とする放蓄熱部材。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の複合材料からなる放蓄熱層と、該放蓄熱層と接触し前記放蓄熱層からの熱を発散する熱発散層とを有することを特徴とする請求項7に記載の放蓄熱部材。

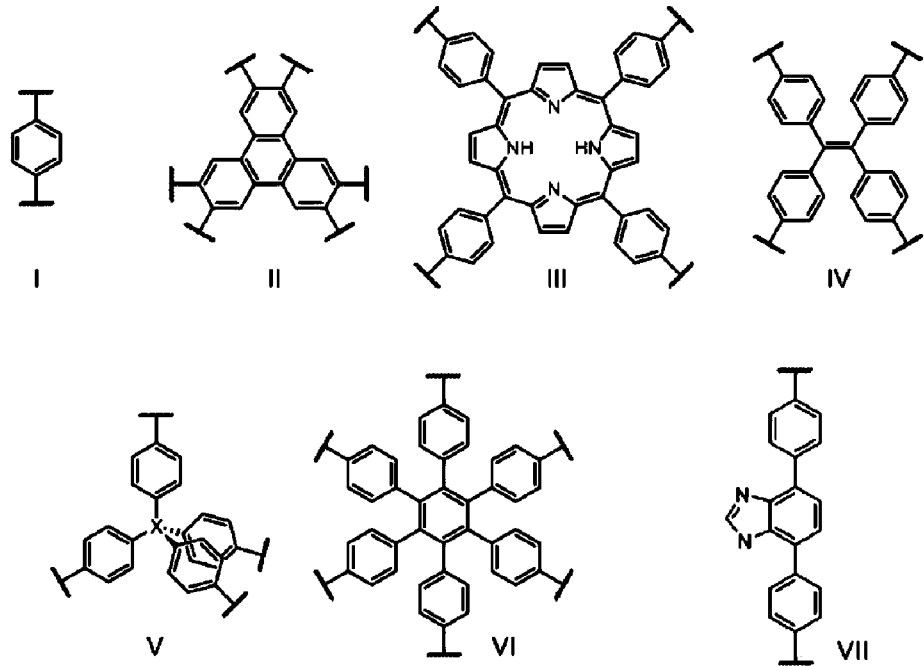
[請求項9] 前記熱発散層が金属からなることを特徴とする請求項8に記載の放蓄熱部材。

[請求項10] 前記熱発散層がアルミニウムからなることを特徴とする請求項9に

記載の放蓄熱部材。

- [請求項11] 請求項1～6のいずれか1項に記載の複合材料の製造方法であって、
- 、
- 共有結合性有機骨格（COF）の原料化合物を、イオン液体又は有機塩と平衡調整剤とを含む溶液を介して反応させることによってCOFの単結晶を成長させる単結晶製造工程と、
- 前記COF単結晶に前記蓄熱性化合物を添加して複合材料とする複合化工程と、
- を有することを特徴とする複合材料の製造方法。
- [請求項12] 共有結合性有機骨格（COF）の単結晶であって、
- 長軸の長さが120 μ mより大きいことを特徴とするCOF単結晶。
- 。
- [請求項13] 熱伝導率が0.05 $Wm^{-1}K^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項12に記載のCOF単結晶。
- [請求項14] 前記共有結合性有機骨格（COF）は、
- (a) 下記式（I）～（VII）からなる群より選択されるリンカーと、

[化2]



(ここで、Xは炭素原子又はケイ素原子である。式(Ⅰ)～(ⅤⅠⅠ)の芳香族環(ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環)に結合する水素は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、オキシ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、ニトロ基、スルホ基、エーテル基、チオール基、エステル基、カーボネート基、カルボニル基、アミド基、アミノ基、アジド基、カーバメート基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、スルホン酸エステル基、スルトン基で置換されてもよい。)

(b) $-B(-O-)_2$ 、 $-C=C-$ 、 $-C-N-$ 、 $-C=N-$ 、 $-C-N=C-$ 、 $-N-B-N-$ からなる群より選択され、前記リンカー同士をつなぐ結合と、

から構成される骨格構造を有することを特徴とする請求項12に記載のCOF単結晶。

[請求項15] 前記結合が $-C=N-$ であることを特徴とする請求項14に記載のCOF単結晶。

[請求項16] COF-300、COF-303、LZU-79、及びLZU-1

11からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項12に記載のCOF単結晶。

[請求項17] 請求項12～16のいずれか1項に記載のCOF単結晶の製造方法であって、

共有結合性有機骨格(COF)の原料化合物を、イオン液体又は有機塩と平衡調整剤とを含む溶液を介して反応させることによってCOFの単結晶を成長させる単結晶製造工程を有することを特徴とするCOF単結晶の製造方法。

[請求項18] 前記原料化合物が、複数のホルミル基を有するアルデヒドと、複数のアミノ基を有するアミンである、請求項17に記載のCOF単結晶の製造方法。

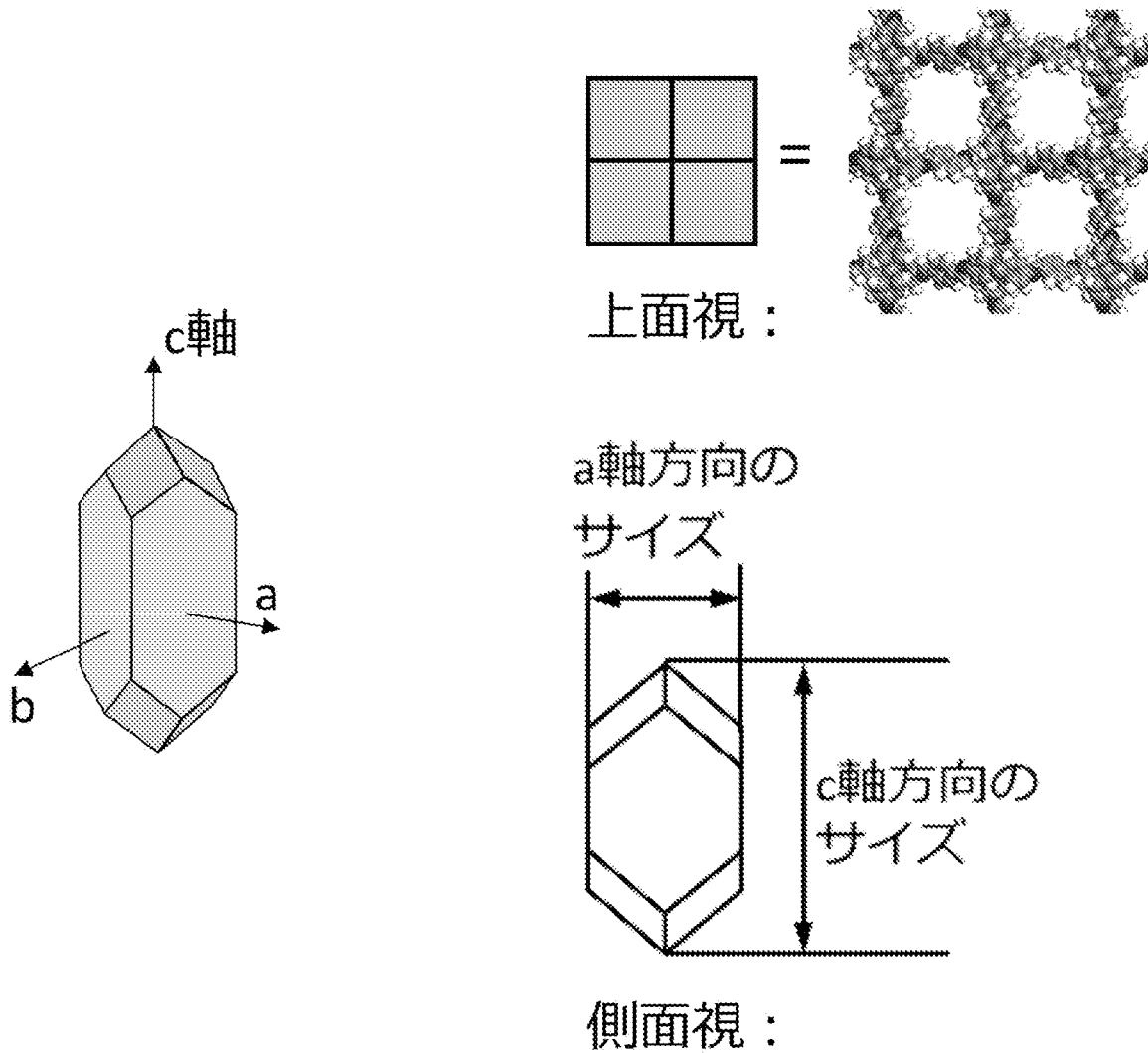
[請求項19] 前記平衡調整剤が、単数のホルミル基を有するアルデヒド、又は単数のアミノ基を有するアミンである、請求項17に記載のCOF単結晶の製造方法。

[請求項20] 前記イオン液体又は有機塩が、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド、メチルトリブチルホスホニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド、及びメチルトリブチルホスホニウムイオダイドからなる群から選択された1種以上の化合物であることを特徴とする請求項17に記載のCOF単結晶の製造方法。

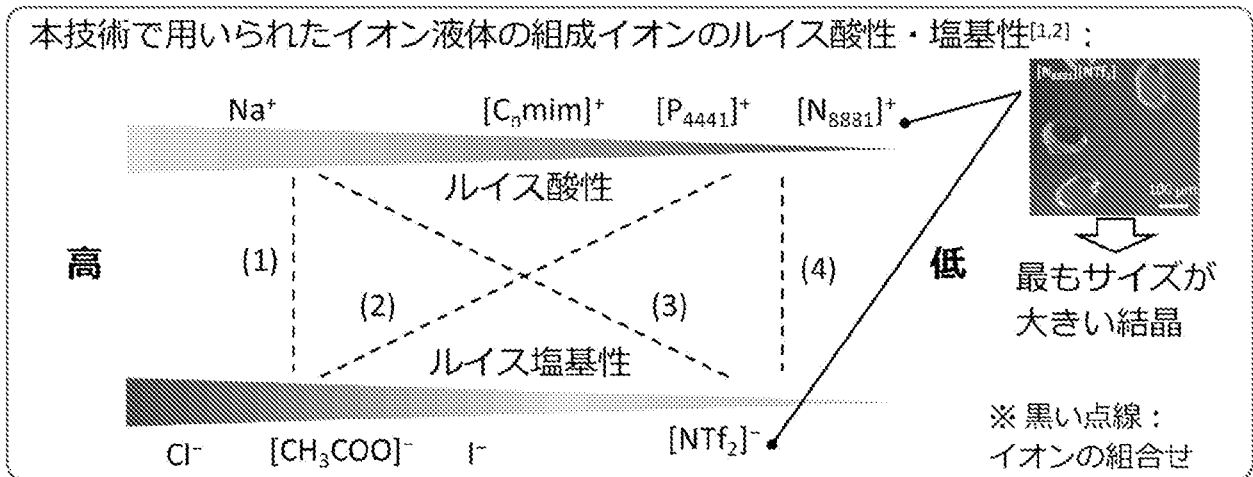
[請求項21] 前記イオン液体又は有機塩が、メチルトリオクチルアンモニウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドであることを特徴とする請求項20に記載のCOF単結晶の製造方法。

[請求項22] 熱伝導率が $0.05\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の複合材料。

[図1]

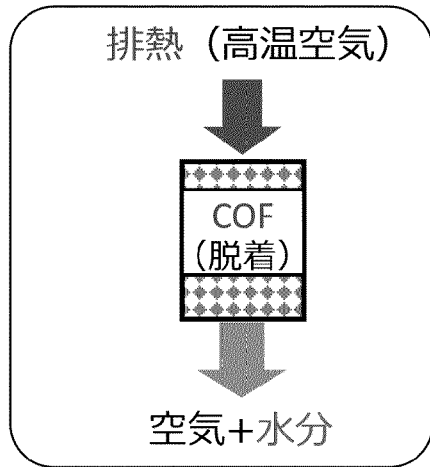


[図2]



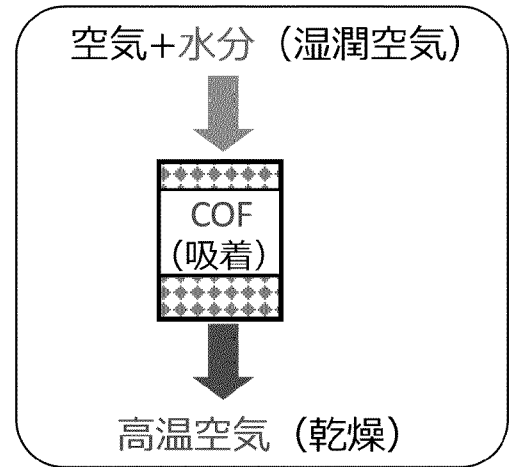
[図3]

①蓄熱時（材料の脱水）

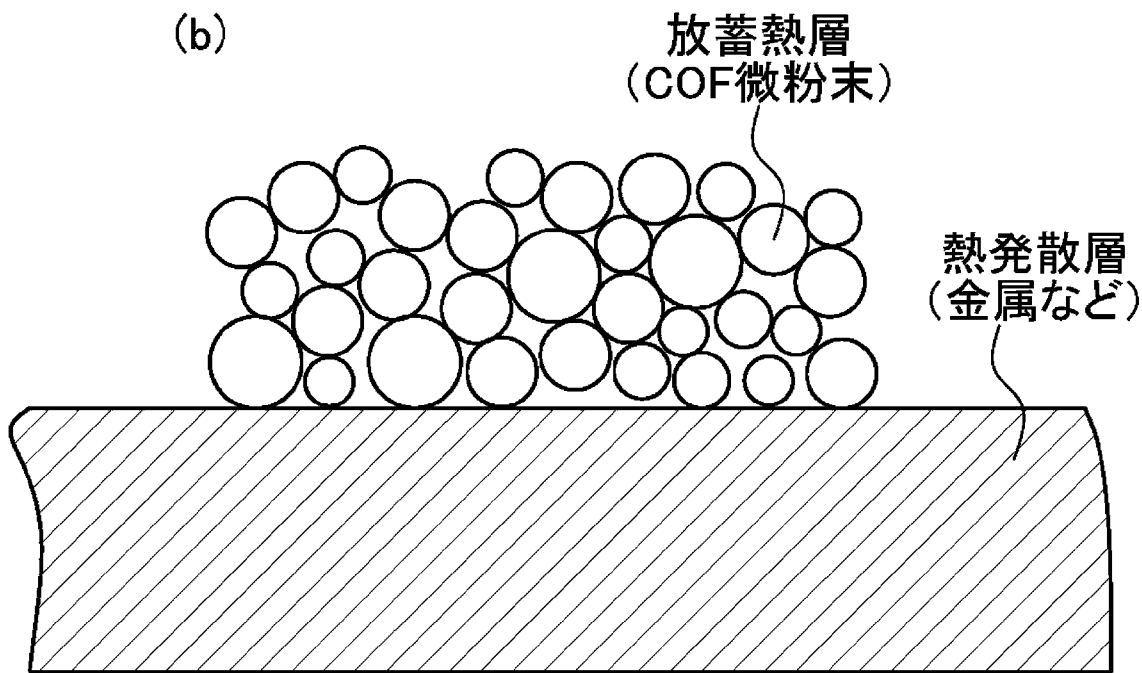
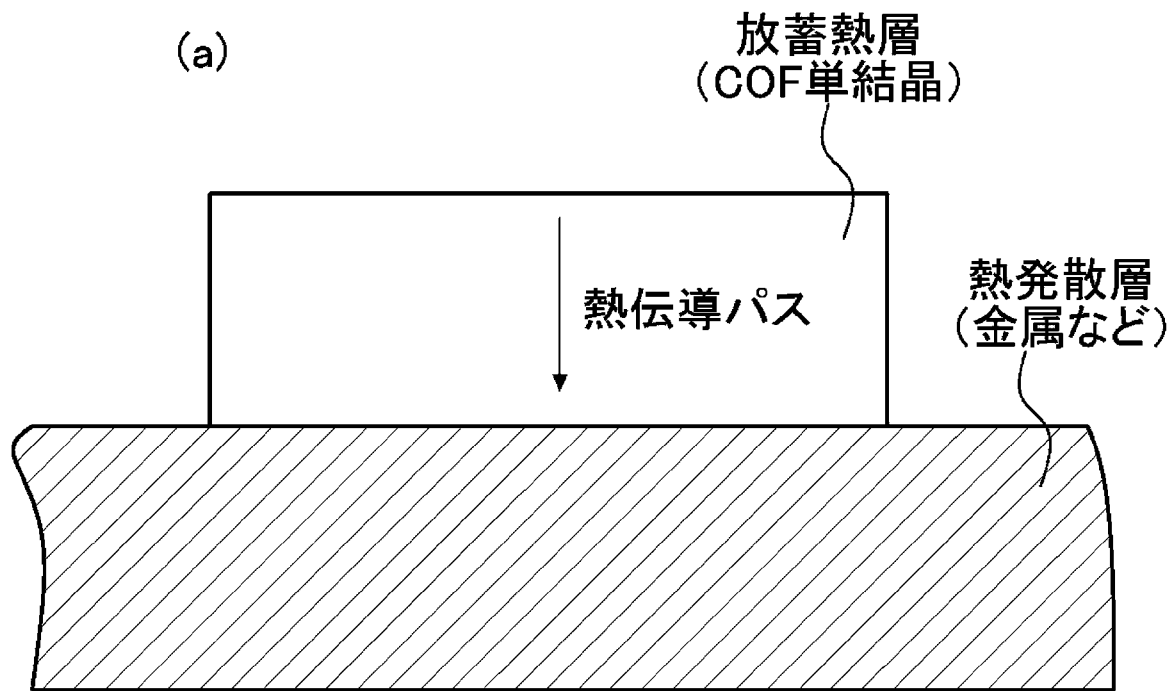


繰り返し

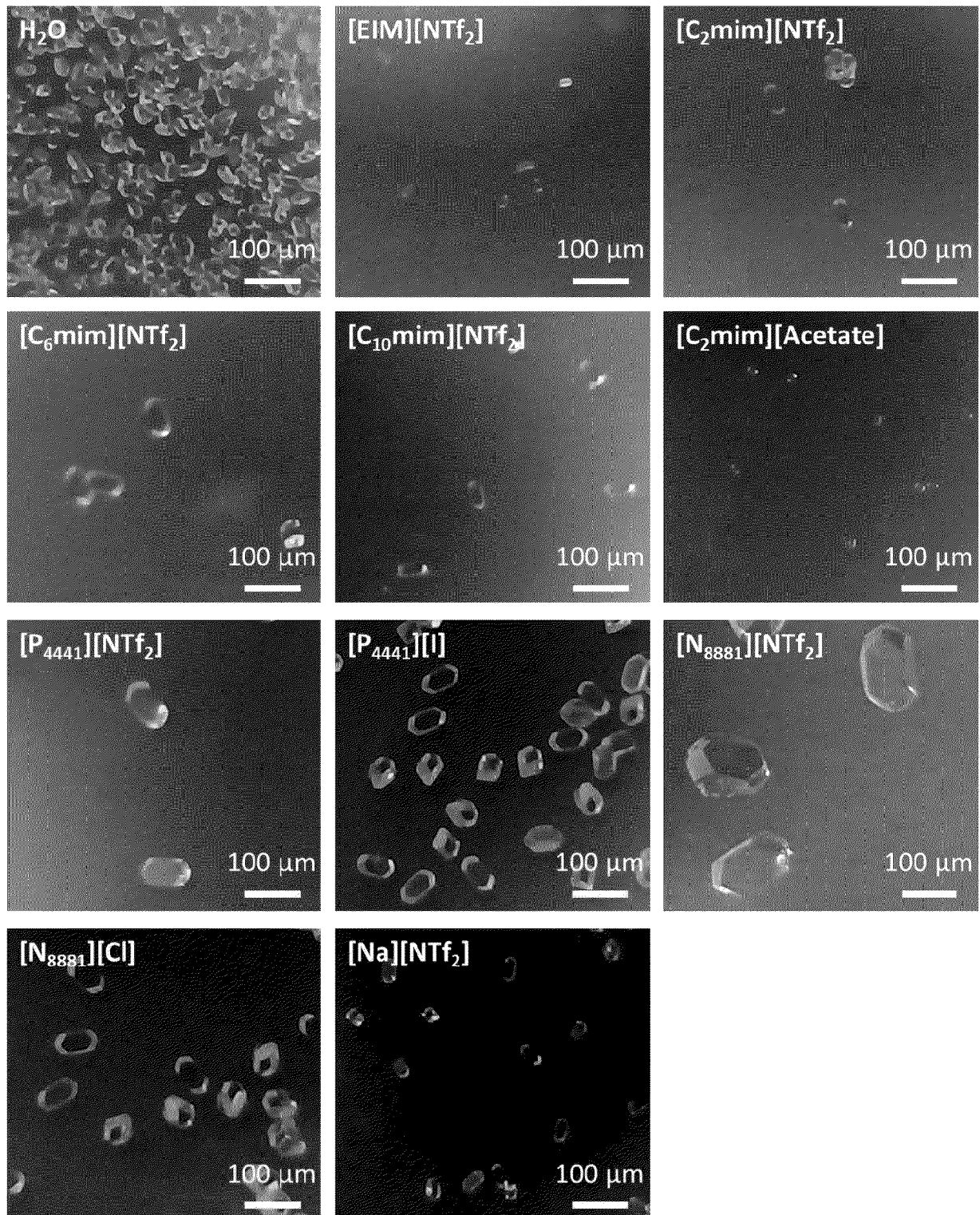
②放熱時（水の吸着）



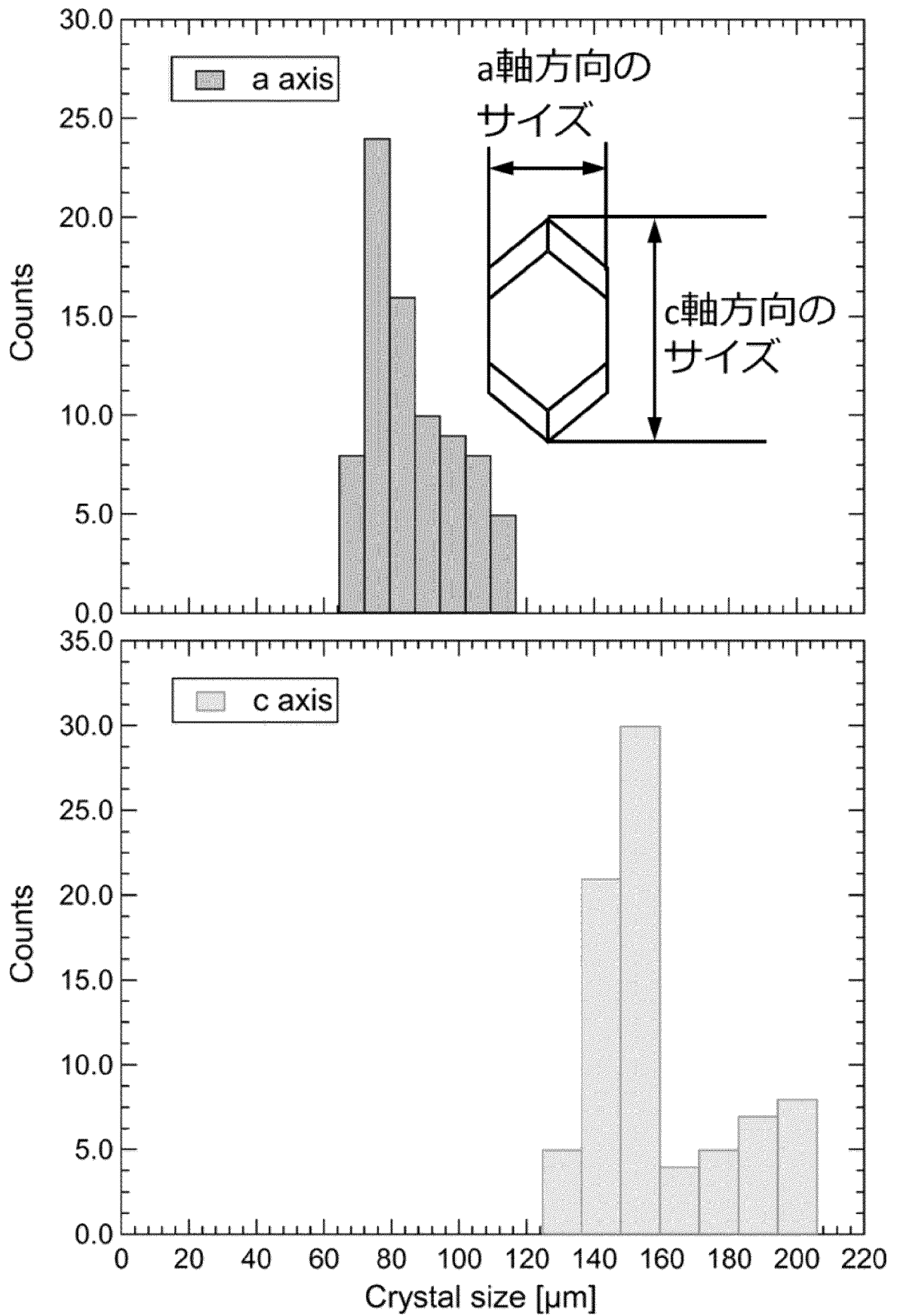
[図4]



[図5]

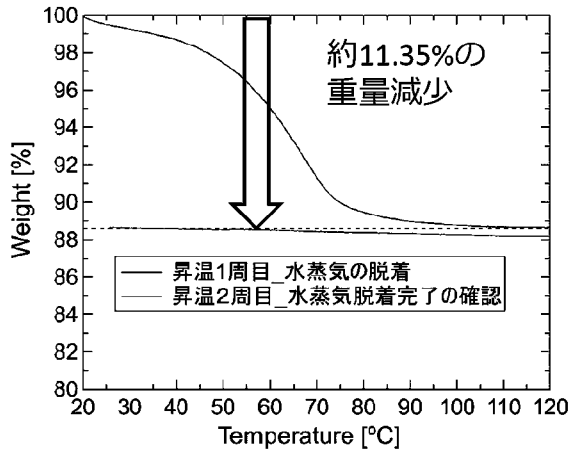


[図6]

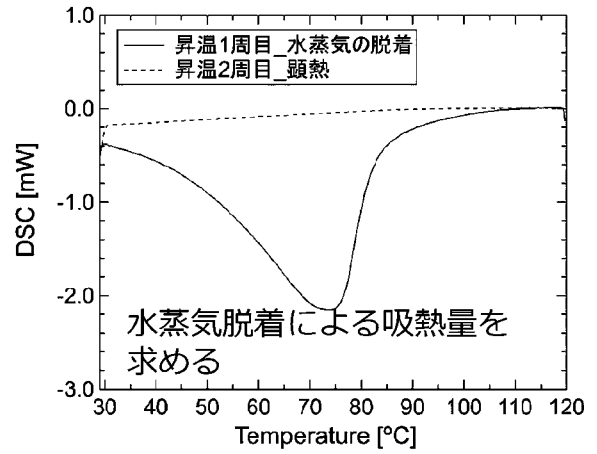


[図7]

熱重量分析 (TG) :

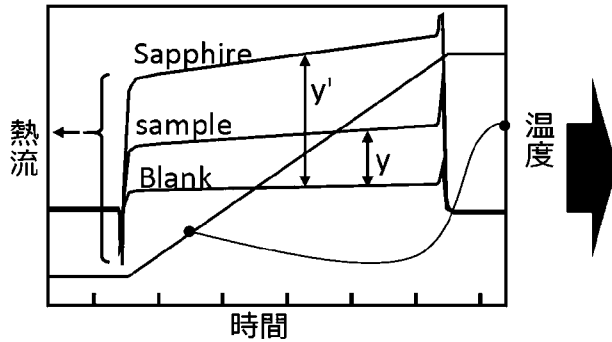


示差走査熱量分析 (DSC) :



[図8]

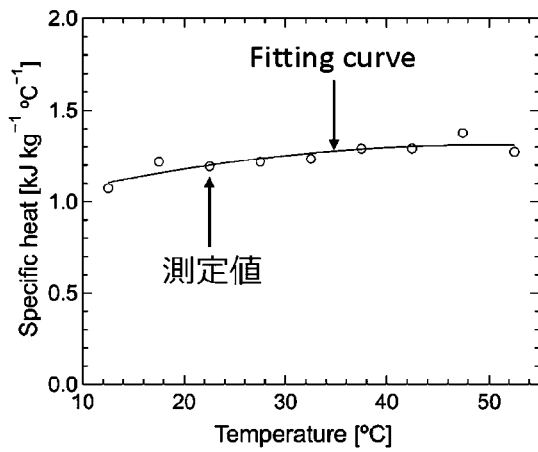
3点法について :



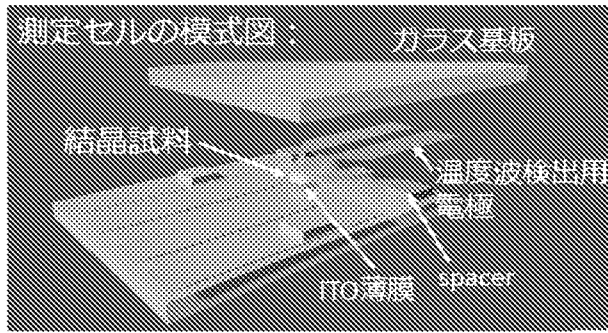
| | Sample | sapphire |
|-----------|--------|----------|
| 質量 | m | m' |
| 比熱 | C_p | C'_p |
| DSC曲線の面積差 | y | y' |

$$\frac{C_p}{C'_p} = \frac{y}{y'} \cdot \frac{m'}{m}$$

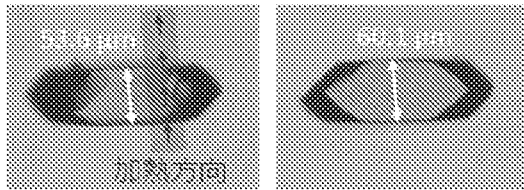
COF-300の比熱 :



[図9]



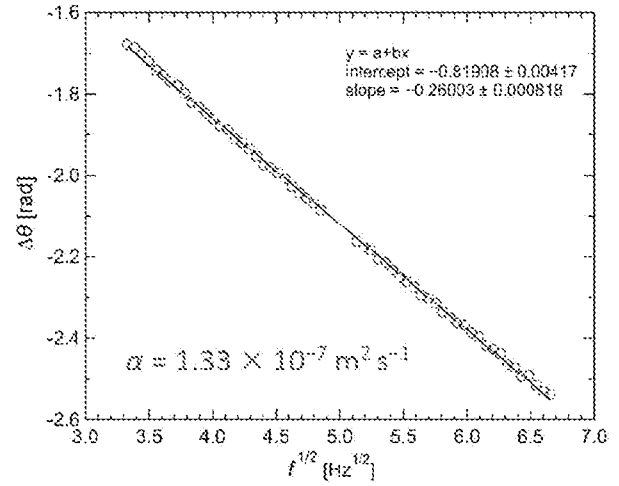
試料の顕微鏡像：



熱拡散率測定結果：

 $\Delta\theta$ ：位相遅れ [rad] d ：試料厚さ [m] f ：周波数 [Hz] α ：熱拡散率 [m^2s^{-1}]

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d - \frac{\pi}{4}$$



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/003090

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. C07C47/544(2006.01)i, C07C211/53(2006.01)i, C09K5/16(2006.01)i, B01J20/24(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i FI: C09K5/16, B01J20/24B, B01J20/28Z, B01J20/30, C07C47/544, C07C211/53 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p> | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---|---|---|---|--|-------------|---|------------------------------------|--|---|---------------------------|---|--|------|
| <p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C07C47/544, C07C211/53, C09K5/16, B01J20/24, B01J20/28, B01J20/30</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2021</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct, Japio-GPG/FX</p> | | | Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 | Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 | Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 | Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 | | | | |
| Published examined utility model applications of Japan | 1922-1996 | | | | | | | | | | | | | |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2021 | | | | | | | | | | | | | |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 | | | | | | | | | | | | | |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y A</td> <td>MA, T. Q. et al., Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks, Science, 06 July 2018, vol. 361, pp. 1-5, supplementary materials, abstract, fig. 1-3</td> <td>12, 14-16 1-11, 13, 22 17-21</td> </tr> <tr> <td>Y A</td> <td>FREITAS, S. K. S. et al., Thermal conductivity of covalent organic frameworks as a function of their pore size, The Journal of Physical Chemistry C, 15 November 2017, vol. 121, pp. 27247-27252, abstract, table 1</td> <td>1-11, 13, 22 12, 14-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-540760 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 07 November 2013 (2013-11-07), examples</td> <td>1-22</td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X Y A | MA, T. Q. et al., Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks, Science, 06 July 2018, vol. 361, pp. 1-5, supplementary materials, abstract, fig. 1-3 | 12, 14-16 1-11, 13, 22 17-21 | Y A | FREITAS, S. K. S. et al., Thermal conductivity of covalent organic frameworks as a function of their pore size, The Journal of Physical Chemistry C, 15 November 2017, vol. 121, pp. 27247-27252, abstract, table 1 | 1-11, 13, 22 12, 14-21 | A | JP 2013-540760 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 07 November 2013 (2013-11-07), examples | 1-22 |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | |
| X Y A | MA, T. Q. et al., Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks, Science, 06 July 2018, vol. 361, pp. 1-5, supplementary materials, abstract, fig. 1-3 | 12, 14-16 1-11, 13, 22 17-21 | | | | | | | | | | | | |
| Y A | FREITAS, S. K. S. et al., Thermal conductivity of covalent organic frameworks as a function of their pore size, The Journal of Physical Chemistry C, 15 November 2017, vol. 121, pp. 27247-27252, abstract, table 1 | 1-11, 13, 22 12, 14-21 | | | | | | | | | | | | |
| A | JP 2013-540760 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 07 November 2013 (2013-11-07), examples | 1-22 | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | |
| <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the actual completion of the international search 02 March 2021</p> | | <p>Date of mailing of the international search report 16 March 2021</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p> | | <p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p> | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/003090

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2019-503407 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 07 February 2019 (2019-02-07), examples | 1-22 |
| A | JP 2017-508121 A (BRY AIR ASIA PVT LTD.) 23 March 2017 (2017-03-23), examples | 1-22 |
| A | US 2014/0148596 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 29 May 2014 (2014-05-29), examples | 1-22 |
| A | CN 109317206 A (JILIN INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 12 February 2019 (2019-02-12), examples | 1-22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/003090

| | | |
|--------------------|------------------|--|
| JP 2013-540760 A | 07 November 2013 | US 2014/0081014 A1 examples US 2016/0247593 A1 examples WO 2012/082213 A2 examples EP 2614067 A2 examples |
| JP 2019-503407 A | 07 February 2019 | US 2018/0319821 A1 examples WO 2017/091814 A1 examples EP 3380228 A1 examples CN 108290135 A examples KR 10-2018-0088422 A examples |
| JP 2017-508121 A | 23 March 2017 | US 2016/0334145 A1 examples WO 2015/104719 A2 examples EP 3094928 A2 examples |
| US 2014/0148596 A1 | 29 May 2014 | WO 2011/127301 A2 examples CN 102933588 A examples |
| CN 109317206 A | 12 February 2019 | (Family: none) |

| | | | | | | | | | | |
|--|--|--|-----------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 47/544(2006.01)i; C07C 211/53(2006.01)i; C09K 5/16(2006.01)i; B01J 20/24(2006.01)i; B01J 20/28(2006.01)i; B01J 20/30(2006.01)i FI: C09K5/16; B01J20/24 B; B01J20/28 Z; B01J20/30; C07C47/544; C07C211/53</p> | | | | | | | | | | |
| <p>B. 調査を行った分野</p> | | | | | | | | | | |
| <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C47/544; C07C211/53; C09K5/16; B01J20/24; B01J20/28; B01J20/30</p> | | | | | | | | | | |
| <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> | | | 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2021年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2021年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2021年 |
| 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2021年 | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2021年 | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2021年 | | | | | | | | | |
| <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CAplus/REGISTRY (STN); Science Direct; Japio-GPG/FX</p> | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> | | | | | | | | | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 | | | | | | | | |
| X Y A | MA Tianqiong et al., Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks, Science, 2018.07.06, Vol.361, pp.1-5, Supplementary Materials Abstract, Figs.1-3 | 12,14-16 1-11,13,22 17-21 | | | | | | | | |
| Y A | FREITAS Sunny K.S. et al., Thermal conductivity of covalent organic frameworks as a function of their pore size, The Journal of Physical Chemistry C, 2017.11.15, Vol.121, pp.27247-27252 Abstract, Table 1 | 1-11,13,22 12,14-21 | | | | | | | | |
| A | JP 2013-540760 A (ザ レジエンツ オブ ザ ユニヴァースティ オブ カリフォルニア) 07.11.2013 (2013 - 11 - 07) 実施例 | 1-22 | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日 02.03.2021</p> | | <p>国際調査報告の発送日 16.03.2021</p> | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | | <p>権限のある職員（特許庁審査官） 横山 敏志 4V 2927 電話番号 03-3581-1101 内線 3483</p> | | | | | | | | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|--|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2019-503407 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 07.02.2019 (2019 - 02 - 07) 実施例 | 1-22 |
| A | JP 2017-508121 A (ブライ・エアー・アジア・ピーヴェイティー・リミテッド) 23.03.2017 (2017 - 03 - 23) 実施例 | 1-22 |
| A | US 2014/0148596 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 29.05.2014 (2014 - 05 - 29) Examples | 1-22 |
| A | CN 109317206 A (吉林化工学院) 12.02.2019 (2019 - 02 - 12) 実施例 | 1-22 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/003090

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|--------------------|------------|--|-----|
| JP 2013-540760 A | 07.11.2013 | US 2014/0081014 A1 Examples US 2016/0247593 A1 Examples WO 2012/082213 A2 Examples EP 2614067 A2 Examples | |
| JP 2019-503407 A | 07.02.2019 | US 2018/0319821 A1 Examples WO 2017/091814 A1 Examples EP 3380228 A1 Examples CN 108290135 A Examples KR 10-2018-0088422 A Examples | |
| JP 2017-508121 A | 23.03.2017 | US 2016/0334145 A1 Examples WO 2015/104719 A2 Examples EP 3094928 A2 Examples | |
| US 2014/0148596 A1 | 29.05.2014 | WO 2011/127301 A2 Examples CN 102933588 A Examples | |
| CN 109317206 A | 12.02.2019 | (ファミリーなし) | |