

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7751162号
(P7751162)

(45)発行日 令和7年10月8日(2025.10.8)

(24)登録日 令和7年9月30日(2025.9.30)

(51)Int. Cl.	F I
C 0 9 K 5/14 (2006.01)	C 0 9 K 5/14 E
B 0 1 J 20/24 (2006.01)	B 0 1 J 20/24 B
B 0 1 J 20/28 (2006.01)	B 0 1 J 20/28 Z
B 0 1 J 20/30 (2006.01)	B 0 1 J 20/30
C 0 7 C 47/544 (2006.01)	C 0 7 C 47/544

請求項の数 12 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-574119(P2021-574119)
 (86)(22)出願日 令和3年1月28日(2021.1.28)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/003090
 (87)国際公開番号 W02021/153689
 (87)国際公開日 令和3年8月5日(2021.8.5)
 審査請求日 令和5年11月20日(2023.11.20)
 (31)優先権主張番号 特願2020-12455(P2020-12455)
 (32)優先日 令和2年1月29日(2020.1.29)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 503360115
 国立研究開発法人科学技術振興機構
 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
 (74)代理人 110001612
 弁理士法人きさらぎ国際特許事務所
 (72)発明者 村上 陽一
 東京都目黒区大岡山2-1-1-11-15 国立大学法人 東京工業大学内
 (72)発明者 加藤 之貴
 東京都目黒区大岡山2-1-1-N1-22 国立大学法人 東京工業大学内
 (72)発明者 高須 大輝
 東京都目黒区大岡山2-1-1-N1-22 国立大学法人 東京工業大学内

最終頁に続く

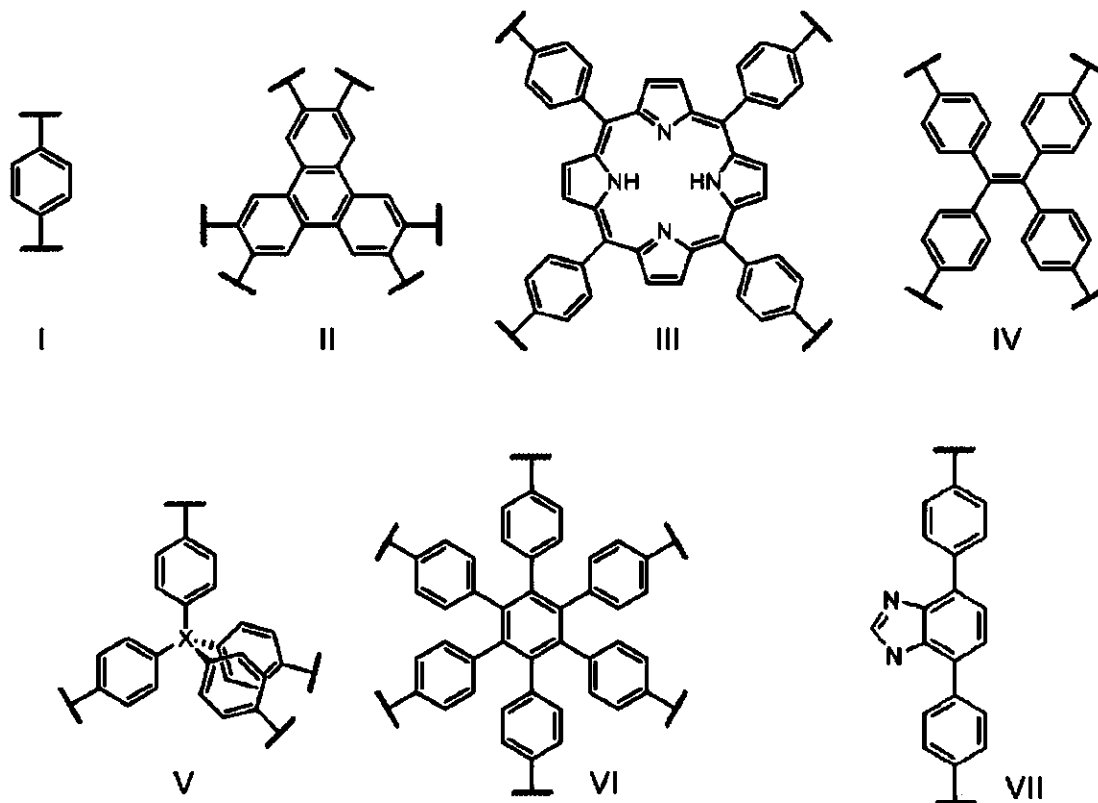
(54)【発明の名称】COFを含む複合材料、放熱部材及び該複合材料の製造方法並びにCOF単結晶及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(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、ベンゼン環、ベンゾイミダゾール環、及びピロール環からなる群より選択された芳香族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、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) -C=N- からなる、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共有結合性有機骨格(COF)の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溶媒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し、

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り、

前記イオン液体または前記有機塩が、アニオンとカチオンとの対であり、該カチオンのルイス酸性が $[N_{8.881}]^+$ と等しい場合は、該アニオンのルイス塩基性が $C1^-$ から $[NTf_2]^-$ の範囲内であり、該カチオンのルイス酸性が $[P_{4.441}]^+$ 以上から $[N_{8.881}]^+$ 未満の範囲内である場合は、該アニオンのルイス塩基性が I^- 以上から $[NTf_2]^-$ 以下の範囲内であり、

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り、

前記溶媒が、該原料化合物と該平衡調整剤とを溶解する水性系または非水性系の溶媒であることを特徴とするCOF単結晶の製造方法。

【請求項 2】

長軸の長さが $120\ \mu\text{m}$ より大きいCOF単結晶の製造方法である、請求項1に記載のCOF単結晶の製造方法。

【請求項 3】

30

40

50

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1又は2に記載のCOF単結晶の製造方法。

【請求項4】

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3に記載のCOF単結晶の製造方法。

【請求項5】

長軸の長さが120 μmより大きいCOF-300の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOF-300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-300の単結晶への吸着若しくは脱着、又は-20～200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複合材料の製造方法であって、

10

前記COF-300の原料化合物を、イオン液体と平衡調整剤と溶媒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、
を有し、

前記原料化合物が、テレフタルアルデヒドと、テトラキス(4-アミノフェニル)メタンであり、

20

前記イオン液体が、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り、

前記平衡調整剤がアニリンであり、

前記溶媒がジオキサンであることを特徴とする複合材料の製造方法。

【請求項6】

長軸の長さが120 μmより大きいCOF-300の単結晶又は複数の該単結晶からなるCOF-300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-300の単結晶への吸着若しくは脱着、又は-20～200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。

30

【請求項7】

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6に記載の複合材料。

【請求項8】

前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6に記載の複合材料。

【請求項9】

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6に記載の複合材料。

【請求項10】

40

請求項6～9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11】

長軸の長さが120 μmより大きいことを特徴とするCOF-300の単結晶。

【請求項12】

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11に記載のCOF-300の単結晶。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

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は平面積層構造をとり、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、0.038~0.048W/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60~100 μm 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 μm 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。

10

20

30

40

50

【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[BMI][NTf₂](BMI=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1μmを下回るサイズであった。

10

【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】

20

【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)

30

【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。

40

【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100μm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

50

般にマイ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。

10

【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。

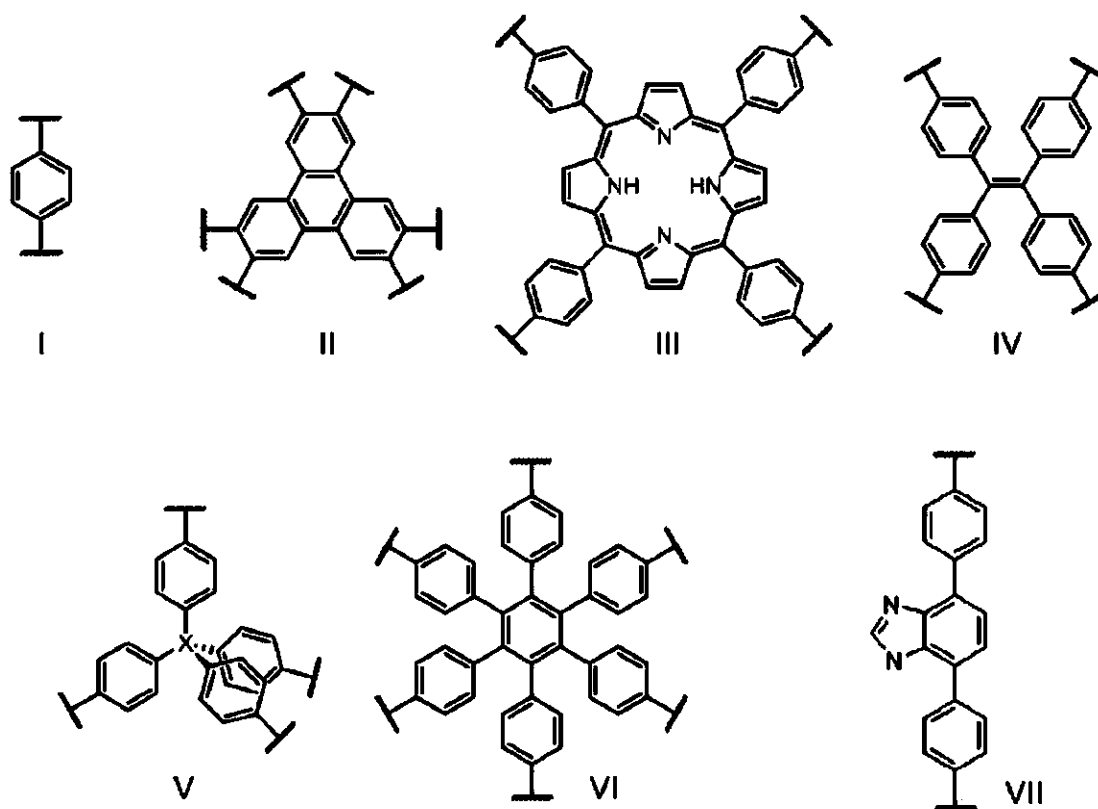
【0017】

〔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。

20

【0018】

〔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

50

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〔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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【0028】

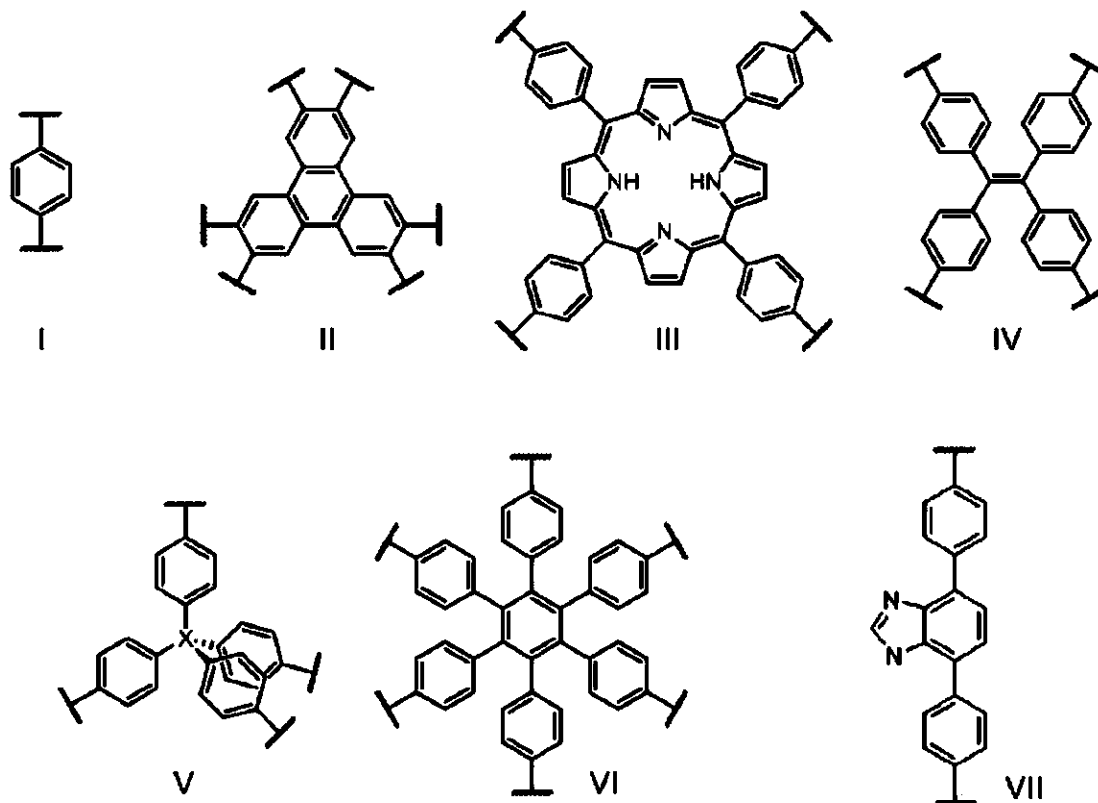
〔13〕：熱伝導率が0.05 Wm⁻¹K⁻¹以上であることを特徴とする〔12〕に記載のCOF単結晶。

【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、

30

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、

40

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

50

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 $120 \mu\text{m}$ 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

10

20

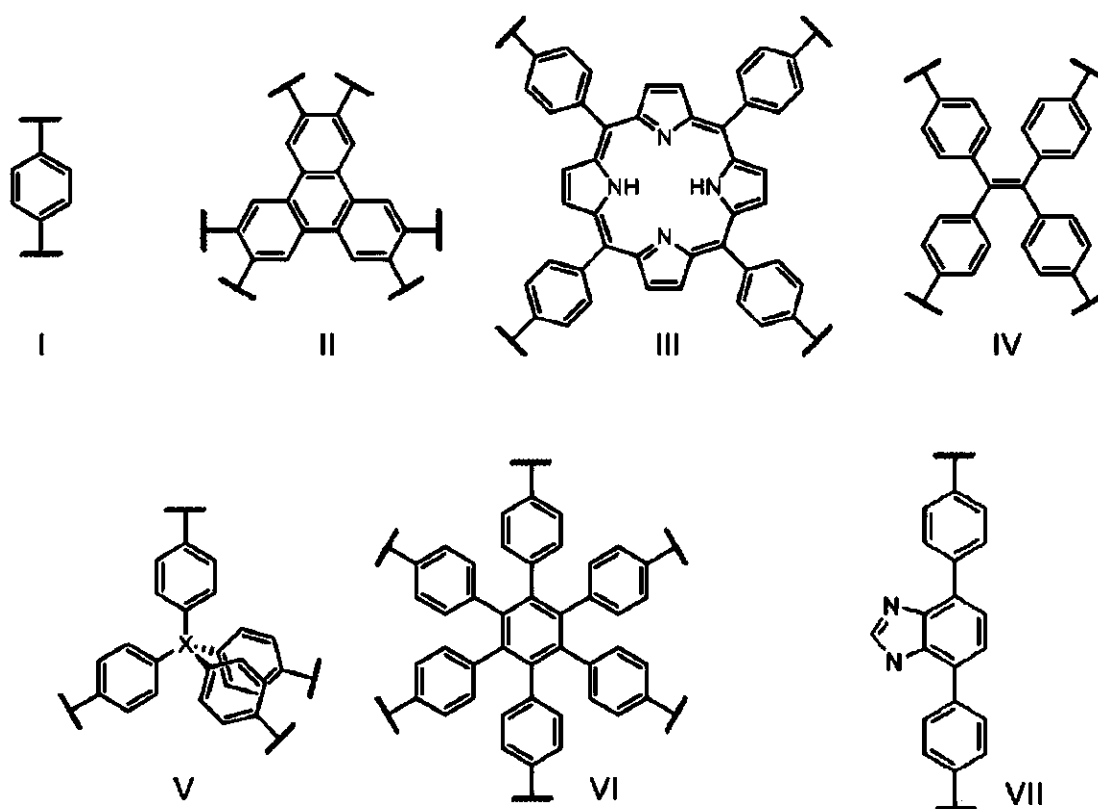
30

40

50

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。)

30

(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はリンカーの炭素(C)が式(I)側に、窒素(N)が式(V)側にあるのに対して、COF-303はその逆でリンカーの炭素(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、リンカーの炭素(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、リンカーの炭素(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。

40

【0044】

50

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 μm以上である。COF単結晶の長軸の長さは、好ましくは150 μm以上、より好ましくは200 μm以上であり、特に好ましくは250 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'-ジホルミルピフェニル、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 μm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、平衡調剤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ことができる。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)を挙げることができる。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

10

20

30

40

50

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1.2mmol)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([N₈₈₈₁][NTf₂])が特に好ましい。以下、その理由について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

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。

【 0 0 5 6 】

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[N Tf₂]⁻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。

【 0 0 5 7 】

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([N₈₈₈₁][N Tf₂])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([N Tf₂])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][N Tf₂])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。

【 0 0 5 8 】

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。

【 0 0 5 9 】

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。

【 0 0 6 0 】

【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 ⁺	N Tf ₂ ⁻	-3.44

【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

50

本発明で使用するイオン液体では、カチオンが $C_4m i n^+$ 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。120 μ m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、-20~200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、 $0.05 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上であることが好ましい。より好ましくは $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 以上、さらに好ましくは $0.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 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。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。

10

【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単結晶を溶解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。

20

【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。

30

【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120 μm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。

40

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へ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へ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

50

することができる。放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

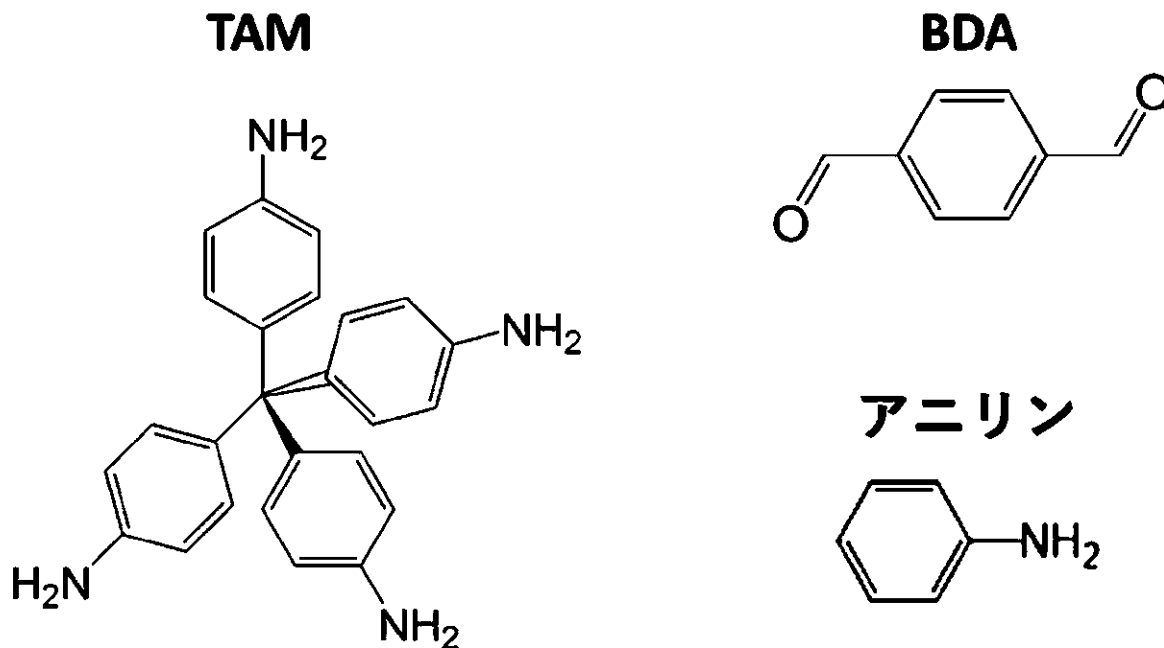
まず、容量6mLのガラスバイアルに、Terephthalaldehyde（以下、BDA）の固体粉末を3.35mg（0.025mmol；これを1等量とする）秤量して入れた。次に、このバイアルに、0.25mLのジオキサン及び0.03mLのアニリン（ともに液体）を秤量して入れた。続いて、10分間超音波分散を行い、BDAを溶解させて、液Aとした。

【0077】

続いて、別の容量6mLのガラスバイアルにTetrakis（4-aminophenyl）methane（以下、TAM）の固体粉末を4.76mg（0.0125mmol，0.5等量）秤量して入れた。そして、このバイアルに、0.25mL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6mLのガラスバイアルに、酢酸を0.16mL（2.8mmol）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】

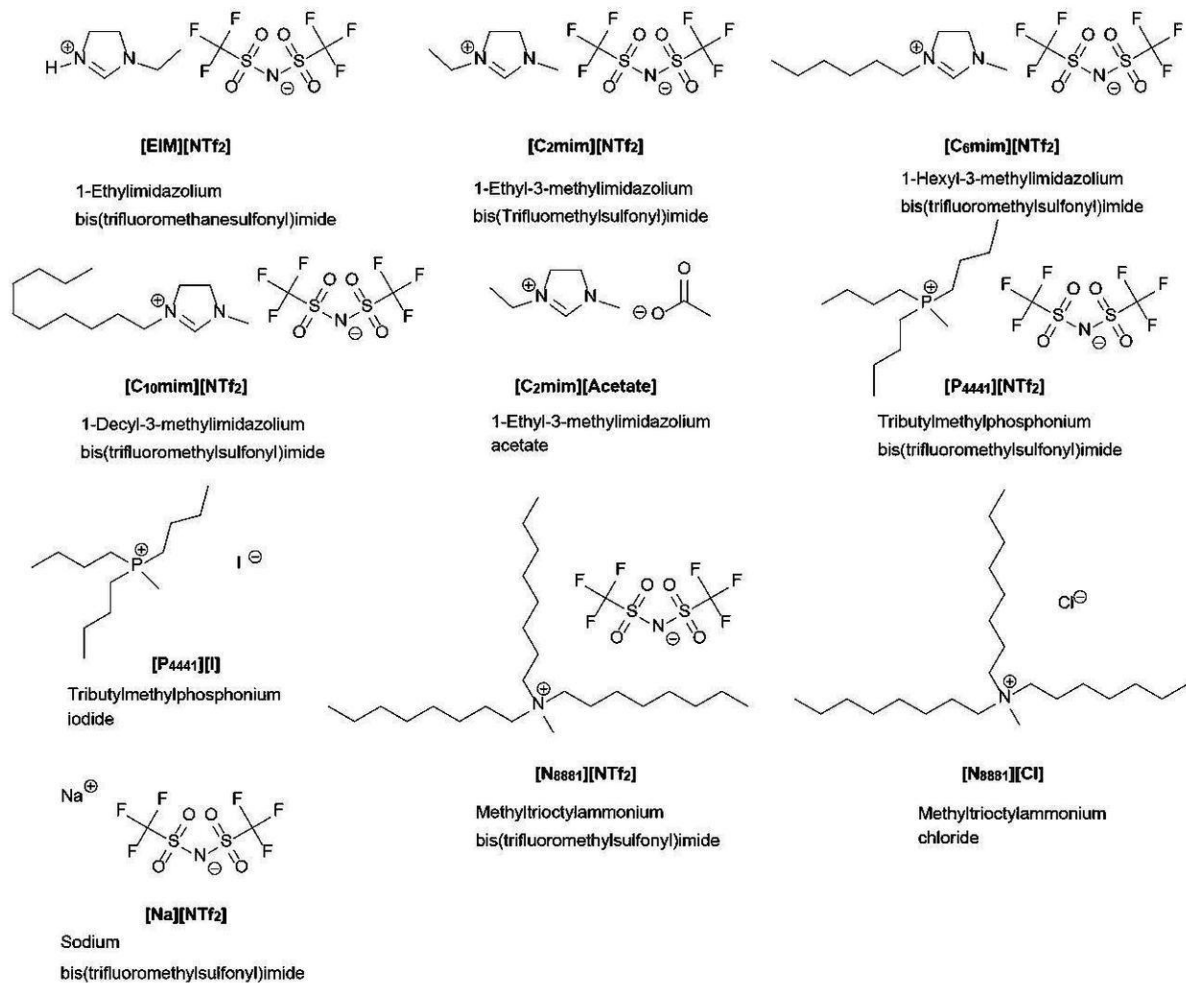
番号	名称	種別	室温での状態	使用量
#1	超純水	超純水	液体	2.2 mmol
#2	[EIM][NTf ₂]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#3	[C ₂ mim][NTf ₂]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#4	[C ₆ mim][NTf ₂]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#5	[C ₁₀ mim][NTf ₂]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#6	[C ₂ mim][Acetate]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#7	[P ₄₄₄₁][NTf ₂]	イオン液体	液体	0.07 mmol
#8	[N ₈₈₈₁][NTf ₂]	イオン液体	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

【 0 0 8 1 】

添加物（イオン液体及び有機塩）の分子構造を以下に示す。

【 0 0 8 2 】

【化 5】



【 0 0 8 3 】

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。

30

【 0 0 8 4 】

1 - 2 : 得られた単結晶の洗浄と乾燥

上記の結晶成長後、パストゥ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。

40

【 0 0 8 5 】

【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

【 0 0 8 6 】

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 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。

【 0 0 8 7 】

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 / 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 $h = 2345.5 \text{ kJ/kg} (\text{H}_2\text{O})$ 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、 H_2O 分子と COF - 300 の骨格との相互作用は H_2O 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。

【 0 0 8 8 】

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3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、 $= 1.33 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

10

【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は以下の式で計算した。

20

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

(ここで、 κ : 熱拡散率、 C_p : 比熱、 ρ : 密度)

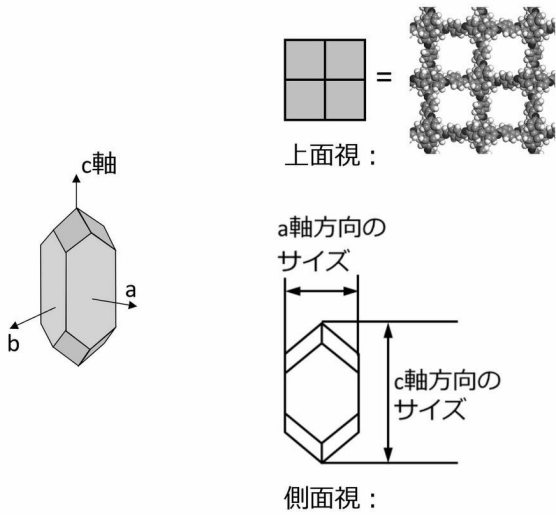
ここで、単結晶サンプルの密度は、非特許文献2のCOF-300単結晶の結晶構造データを用い、Material Studioで計算した。その結果、COF-300単結晶の密度は $0.735 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ 、単位格子体積は 5209.63 \AA^3 であった。

【0091】

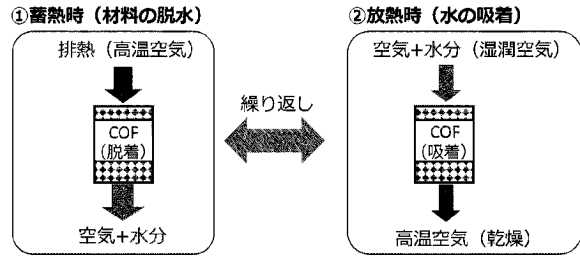
以上の結果から、COF-300単結晶の熱伝導率は $= 0.116 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることがわかった。前述したCOF-300粉体の熱伝導率の文献値 $0.038 \sim 0.048 \text{ W/mK}$ と比較すると2倍以上の値で有り、単結晶化すればより高い熱伝導率を発現できるとのアイデアが正しいことが確認できた。COF単結晶の測定結果から、COF単結晶の細孔内に蓄熱性化合物を包含した複合材料とすることによってCOF内部の細孔をなくせば、さらなる熱伝導率の向上が可能と考えられる。

30

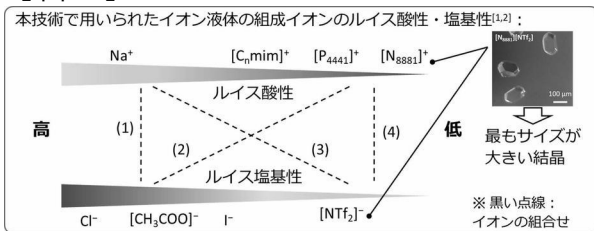
【図1】



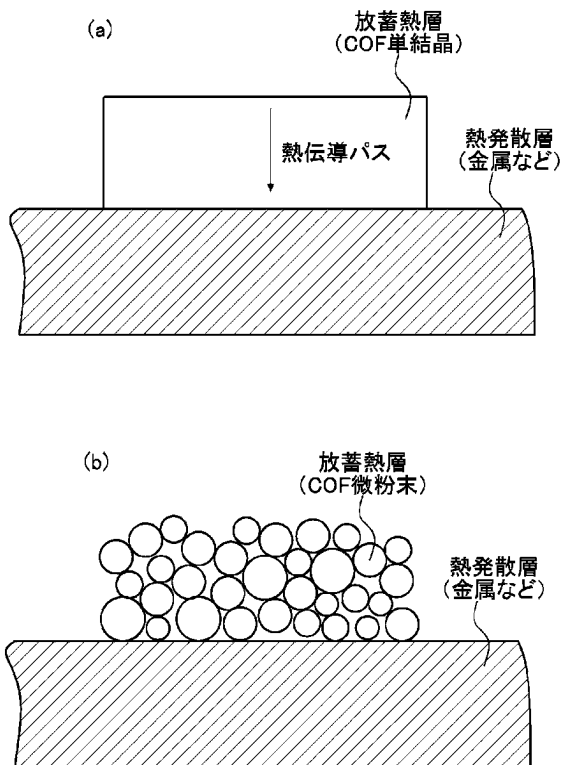
【図3】



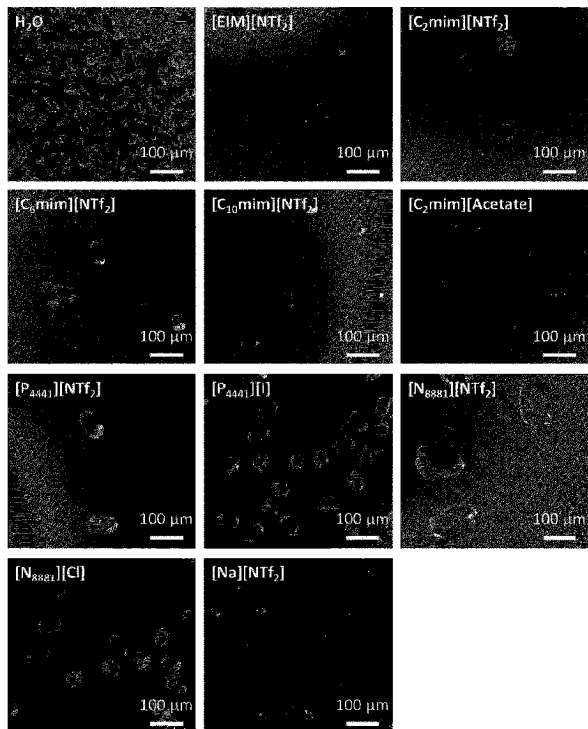
【図2】



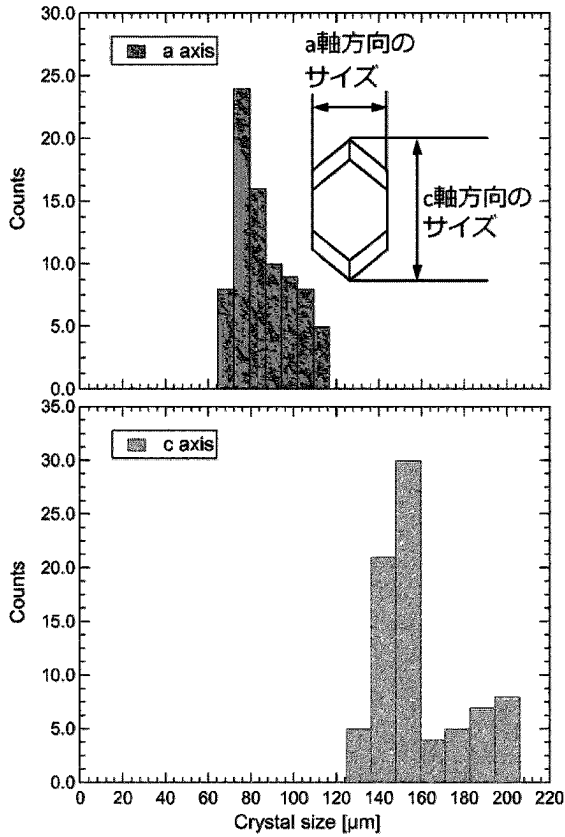
【図4】



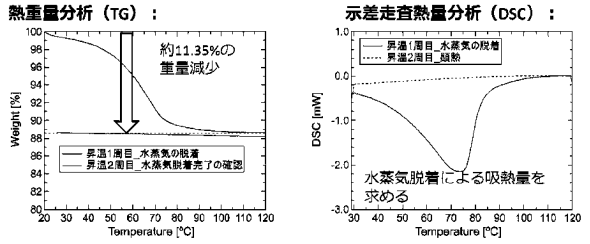
【図5】



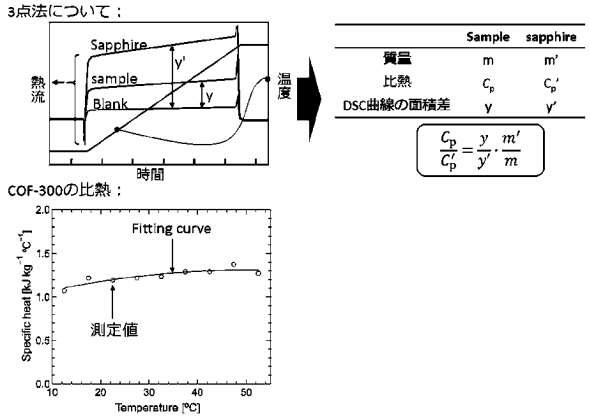
【図6】



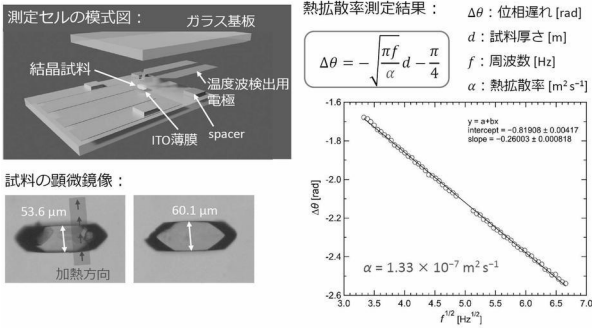
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 211/53 (2006.01) C 0 7 C 211/53

特許法第30条第2項適用 (1)2020年10月9日:日本機械学会「熱工学コンファレンス2020」講演論文集(予稿集)において「新規な蓄熱エネルギー系を志向した共有結合性有機骨格(COF)の生成と特性解明結晶の高品質化探究と各種熱物性計測」のタイトルで発表 (2)2020年10月10日:日本機械学会「熱工学コンファレンス2020」(オンライン)において「新規な蓄熱エネルギー系を志向した共有結合性有機骨格(COF)の生成と特性解明結晶の高品質化探究と各種熱物性計測」のタイトルで発表

(72)発明者 ワン シャウハン
東京都目黒区大岡山2-12-1-I1-15 国立大学法人 東京工業大学内

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 特表2008-518054(JP,A)
国際公開第2016/140355(WO,A1)
特表2018-518356(JP,A)
MA Tianqiong et al., Single-crystal x-ray diffraction structures of covalent organic frameworks, Science, 2018年07月06日, Vol.361, pp.1-5, Supplementary Materials
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年11月15日, Vol.121, pp.27247-27252

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 K 5 / 1 6
B 0 1 J 2 0 / 2 4
B 0 1 J 2 0 / 3 0
C 0 7 C 4 7 / 5 4 4
C 0 7 C 2 1 1 / 5 3