

「共有結合性有機骨格の熱的模式究明と熱応用開拓」

研究期間：2018年10月～2022年3月

研究者：村上 陽一

1. 研究のねらい

熱は多くあるエネルギーの一形態である。しかし、熱にはある場面ではそれを利用することが望まれ、別の場面ではそれを迅速に取り除くことが望まれるように、それが存在する状況によって意義が変わるといふ多面性がある。いずれの場合でも、熱の流れを目的に叶うように制御し、また、使用したいタイミングで用いるために貯蔵を行うことが重要であり、そのための熱技術を継続的に開発することが重要である。例えば、近年の材料科学の著しい進歩に歩調を合わせて熱技術も進歩し、新規な熱技術シーズを社会に提供することが重要となっている。

共有結合性有機骨格(Covalent Organic Framework, COF; コフ)は2005年に初めて報告され、2016年以降に急速に研究が立ち上がっている新しいカテゴリの固体材料である(図1a)。COFは2個以上の結合の手(重縮合基)をもつ原料分子を重縮合によって共有結合で相互につなぎ、ナノスケールの周期構造をもつ多孔質固体を形成する材料カテゴリであり、分子の幅をもつ棒で構築されたジャングルジムのようなものである(図1b)。骨格構造、孔サイズ、物理的特性、化学的特性が柔軟にデザイン可能で、高い安定性を持ち、軽元素のみからなるという多くの特長によって、これまでに多岐にわたる応用用途が提案されている。

しかし、このような材料としての特長にも関わらず、これまでCOFを熱技術の応用に対して検討した例はなかった。図1bから直感されるように、サイズが規定されたナノ孔は熱貯蔵に、また、その共有結合で構築された周期骨格は熱の輸送に利用できる可能性がある。しかしCOFは比較的新しい材料であるため、まだ殆ど諸物性が報告されていなかった。さらに、良質なCOFを生成するための条件や方法もよく知られていなかった。このような課題を踏まえ、本研究では、COFならではの特長を活かした新しい熱輸送制御および蓄熱の技術を開拓することを目的とした。また、この目的達成のために不可欠となるCOFの生成方法を確立すること、および、熱応用に関する諸性質を明らかにした上で応用への見通しを得ることを目的とした。

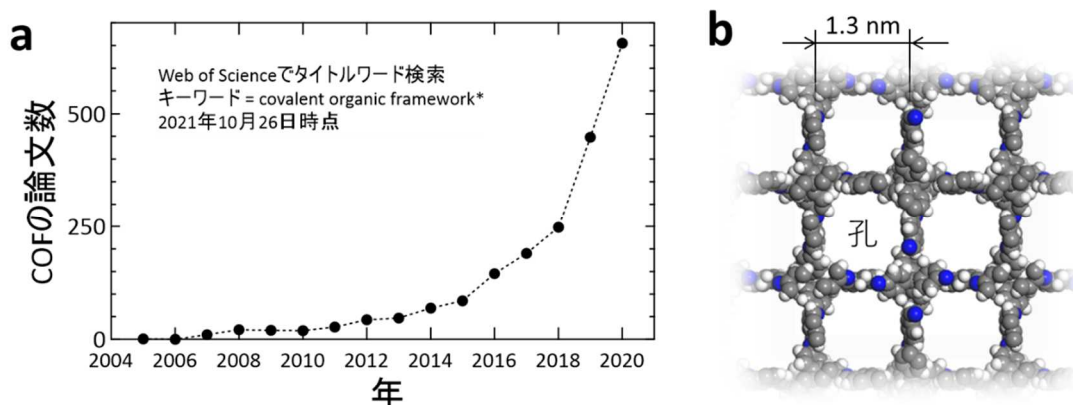


図1 (a) COFの論文数の推移 (b) 典型的なCOFであるCOF-300の骨格構造

2. 研究成果

(1) 概要

研究成果は以下の4点である。(i) 実験的な研究遂行の各場面において必要となる COF 試料の生成に関し、COF 結晶の成長制御因子をつきとめ、高品質かつ目的に十分なサイズ (100 μm) をもつ COF 生成に関する普遍的な方法論を見出したこと、(ii) 光照射によって骨格を可逆変化する熱輸送制御 COF の創製に取り組み、この着想の実現可能性に対して一定の知見を得たこと、(iii) ナノ多孔体である COF の内部への相変化蓄熱材の導入に成功し、狙いの COF 複合材料を創製したこと、および、(iv) COF 複合材料の熱拡散率や融点等の物性、および水蒸気吸着 COF の水蒸気吸着特性などを明らかにしたこと。なお、(ii) については、結果的に当初狙った材料は生成できなかったが、そのような試みから得られた知見は公開する意義を有するものと考え、成果の一部としている。

総じて、本さきがけ課題において狙いとした COF を初めて熱技術への応用に展開することを検討し、その実現可能性に対する見通しを獲得する目的を、有意義に達成したと考えている。現時点で出版済の学術論文は1報ではあるが、現在3報を準備中であり、COF を用いた複合蓄熱材に関する特許出願1件と合わせ、課題の目的に対して一定の成果が得られた。

(2) 詳細

研究テーマ1 「高品質・大サイズをもつ COF 単結晶の合成方法の確立」

研究開始時点では、本研究で用いる3次元の骨格構造をもつ 3D-COF の合成法、特に熱拡散率等の計測に使用できる 100 μm 以上のサイズの単結晶は存在していなかった。このため、まず評価試料の作製法探索から着手した。COF は当時、温度が 80~130 $^{\circ}\text{C}$ 程度の溶媒熱合成法で合成されていたことから、まず独自の密閉反応容器を設計、製作して最適条件探索に取り組んだ。一方、開始直後に、平衡調整剤(重縮合反応の可逆性を高め結晶性とサイズを向上させる添加剤)を使用して初の X 線構造解析が行える大きさ(数十 μm) をもつ 3D-COF 単結晶合成が報告された(*Science* 361, 48, 2018)。後者の方法の優位性(室温で行えること、結晶性向上に有利であること)からこの方法を基本とすることに切り替え、条件探索を続けた。

あるときイオン液体(イオンのみからなる常温溶融塩)を結晶の成長溶液に加えたところ、著しい結晶サイズ増大が見られた。さらに、イオン液体の種類によって異なる結晶サイズに帰結することが見いだされた。そこでイオン液体の種類を系統的に変化させて実験したところ、「ホフマイスター序列(Hoffmeister Series)」というタンパク質の研究領域で用いられるイオンの塩析能による順序付けに結晶サイズの傾向が一致することを発見した(図 2a)。この序列の機構には様々なものが提案されているが、中でも比較的新しい「溶質への直接的相互機構(*Science* 319, 1197, 2008)」が適合すると考え研究したところ、帰結する結晶サイズが「添加イオンのカチオンのドナー数」によって支配されることを発見した(図 2c)。系統的な実験から、これは核生成の抑制または増進因子として働くことが示された(図 2d)。この因子を積極活用して世界最大サイズの COF 単結晶の生成に成功し、これにより熱拡散率の計測が可能となった(図 2d)。

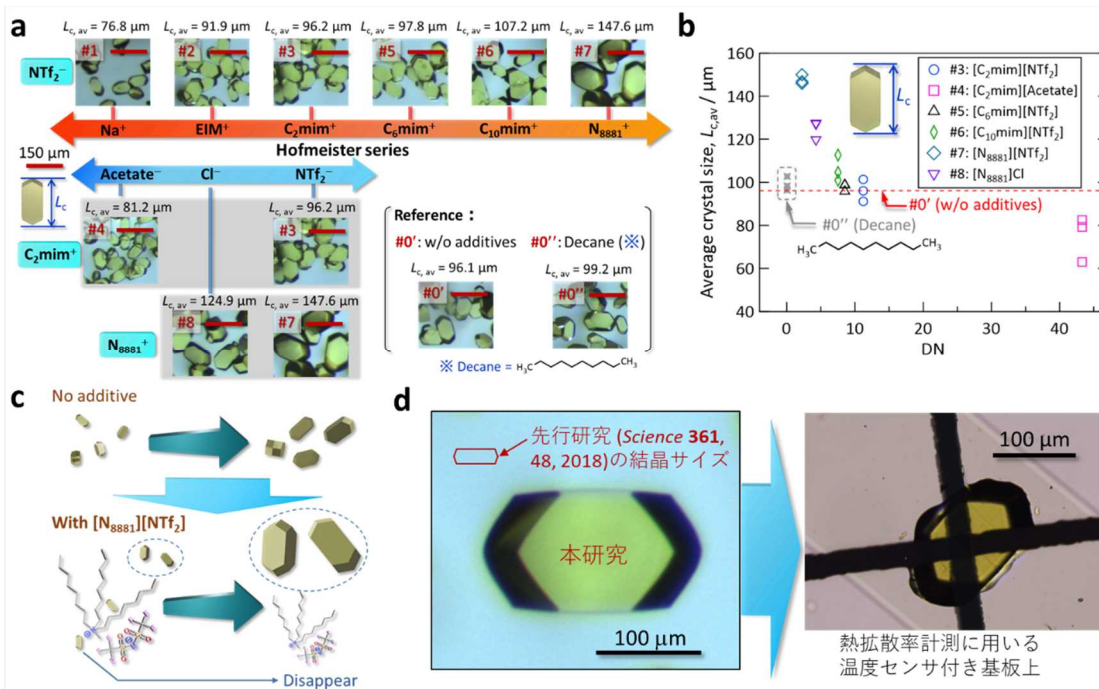


図 2 (a) ホフマイスター序列で整理した COF (COF-300) の結晶サイズ (b) 添加物のドナー数と結晶サイズとの相関 (c) 提案したメカニズムの模式図 (d) 得られた世界最大サイズの COF 単結晶 (左) と熱拡散率計測の温度センサ上に配置された単結晶試料。

研究テーマ2 「光照射によって骨格が可逆に変化する熱輸送制御 COF の検討」

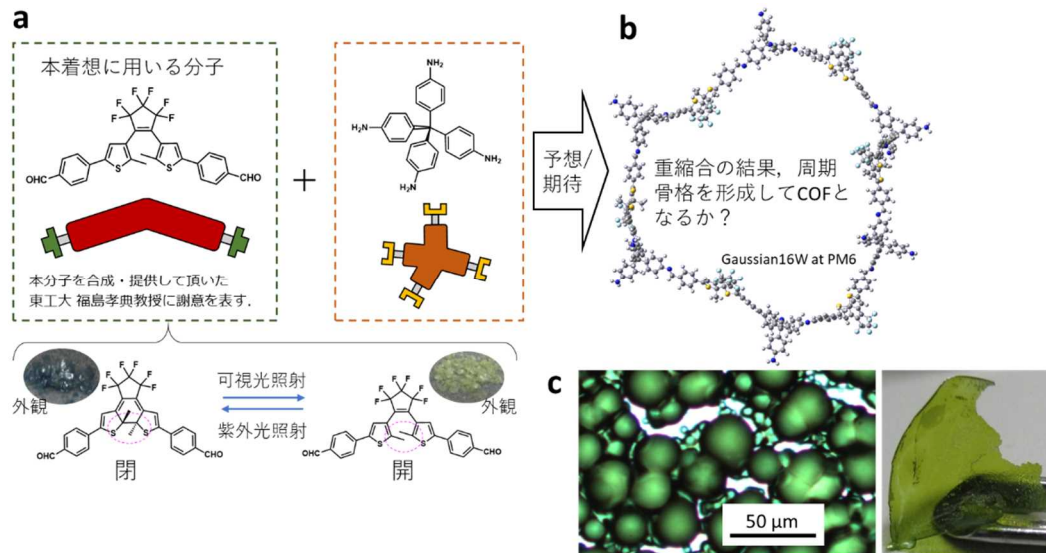
研究開始後、まず熱輸送の積極制御を行う新規 COF の創出に取り組んだ。具体的に、光照射によって分子構造が可逆変化するジアーレンエテン系分子(図 3a)を COF の原料に用い、熱伝導率を光で遠隔制御できる COF の創出を狙った。図 3b にシミュレーション (Gaussian, PM6)による事前検討イメージを示す。これは熱制御領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出」の CREST 代表者である東京工業大学 福島孝典教授と連携して追求を行い、本狙いの試行用に重縮合官能基が付加された COF のモノマー原料を供給して頂いた。

合成条件を探索したが狙った COF は生成できず、代わりに図 3c に示すフォトクロミック性を示すポリマーが得られた。これは共有結合で重縮合した固体であるが、期待した結晶性はなかった。原料(図 3a 左)の低い幾何学対称性が周期構造の形成を困難にしたためと考えられる。このため、期間内での本狙いの達成は困難と判断し、以下テーマへの注力に方向修正した。

研究テーマ3 「COF 結晶内部への相変化蓄熱材の導入による COF 複合材料の創製」

COF のナノスケール周期骨格と規則孔(図 1b)を活用した新規な蓄熱複合材料を創出した。具体的に、固液相変化を示す蓄熱材料(phase change material, PCM)を周期性のあるナノ孔をもつ COF の単結晶内部に導入し、形態安定性と低い材料内熱抵抗をもつ新しい固体蓄熱系の創出に取り組んだ。PCM には安価、安全な糖アルコールの一種であるエリスリトール(図 4a)を用いた。研究テーマ1で創製した世界最大の COF-300 単結晶(図 4b)に昇

温下でエリスリトール融液を接触させたところ、結晶が融液を吸収して膨潤し顕著な外形変化を示した(図 4c)。この特異な挙動は、COF の骨格がパンタグラフ機構のように変形したことに起因すると考えられる(図 4d、論文投稿準備中)。図 4e~4g については下記「研究テーマ4」で説明する。



マ4」で説明する。

図 3 (a) 光照射で可逆に熱伝導率を変化可能な着想 COF の原料分子 (下に原料の分子内結合の開閉を示す) (b) 期待・予想した 3 次元周期構造のイメージ (Gaussian16, PM6) (c) 条件探索後に得られたポリマーの顕微鏡像 (左) とピンセットの先でつまんだ膜 (右)。

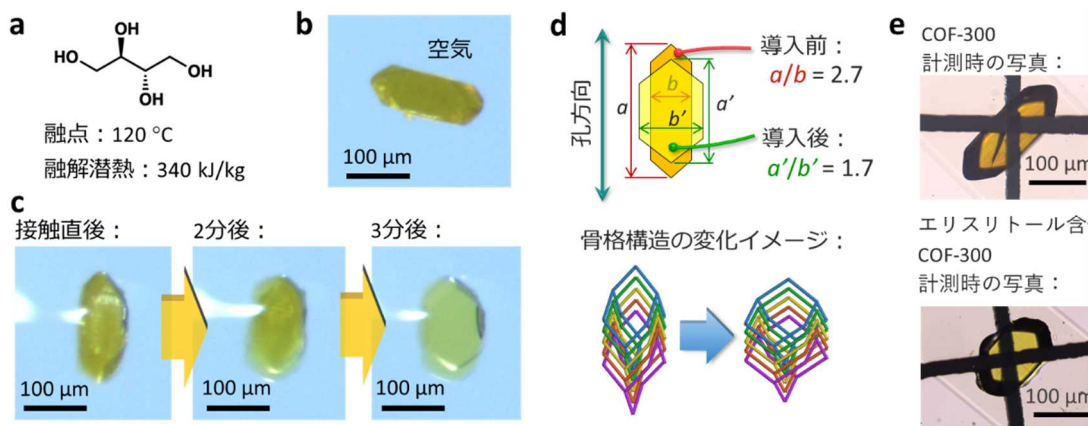


図 4 (a) PCM として用いたエリスリトール (b) エリスリトール導入前の COF-300 単結晶の写真 (c) 昇温下でエリスリトール融液と接触させた後、時間経過とともに引き起こされた変化 (d) それによる結晶外形の変化と COF 骨格変化の模式図 (e) 温度波分析法の計測ステージ (十字に見えるのは蒸着熱電対) に設置した COF-300 単結晶 (上) およびエリスリトール導入後の COF-300 単結晶 (下) の顕微鏡写真

研究テーマ4 「創製した COF の蓄熱特性、熱物性の解明と性能評価」

研究テーマ3の新材料に対し、特性の解明と性能評価を行った。具体的に、蓄熱複合材料の熱拡散率を、図 4e のセットアップを用いて測定した。これは知る限り COF 単結晶およびそ

の複合材料の熱拡散率の初の計測である。それらの値(暫定値)は固体エリスリトールの文献値と同程度であった。これから、COF-300の一次元孔と直交方向にはCOF骨格による熱拡散率の増大効果は見られなかった。ただし、この複合化により、融解時にも幾何的に定まったCOF結晶の形状を保てるため、形態安定性の利点を付与できている。また、COF内のエリスリトールの融点がバルク時より低下することが見いだされた。これは骨格種類によってPCMの融点制御が行えることを示し、PCM蓄熱系に新しいデザインコンセプトの展望を与えるものである。

3. 今後の展開

以下、本研究成果の展開と期待される社会への影響について述べる。まず、「研究テーマ1」の成果により、それまでは電子顕微鏡で形状や形態を観察していた(あるいは、光学顕微鏡で辛うじて観察が行えていた)COFについて、0.2 mm ないしそれ以上と、肉眼で結晶形状が容易に認識できるサイズに高めることができた。これは、熱輸送制御の目的に限られず、COFという新しい固体材料の工業応用範囲を大きく広げたものである。本成果を具体的な形での社会実装につなげることを目指し、引き続き当該研究を発展させてゆく。なお、このような材料は、材料科学分野に新しいインパクトを及ぼすことが期待される。すなわち、COFはまだ多くの基本的物性が未知のままだが、本成果によりマクロに取り扱えるスケールにまで結晶サイズを高められたことから、本成果が新しい材料科学の展開につながることを期待できる。

創出した蓄熱COF結晶については、まだ一部の物性データについて再現実験を重ねる必要があるが、速やかに論文発表に進めてゆく。同時に、結晶1個サイズのマイクロ蓄熱からマクロな従来型蓄熱まで、産業における熱制御の需要にどのように応えられるか、企業等からのニーズも聞き取り、今後2~3年以内に民間等共同研究に発展させてゆきたい。

本課題ではCOF単結晶の蓄熱ホストゲスト形成の方法論を開発した(図4c)。これは蓄熱応用以外にも多くの新技術を生ずる基盤となる可能性が期待できる。本成果を引き続き発展させ、革新的なシーズ創出に向けてCOFホストゲスト系による新しい応用と科学を展開してゆく。

4. 自己評価

本さがけ研究では、それまで研究が行われてこなかったCOFの熱応用への検討という課題に挑戦した。例えば、熱拡散率の計測法は複数あるが、信頼性を伴う計測には100 μm 超の良質な単結晶が必要となる。従来は最大でも二桁 μm の単結晶でサイズが不足していた時点から研究を始め、核生成と結晶成長の制御因子の発見というブレークスルー(図2a~2c)を経て、現在世界最大サイズの結晶成長に成功し(図2d)、高い信頼性をもつ温度波分析法による熱拡散率計測を可能とした(図2d, 4e)。その結果、まだ再現性確認の追加実験は必要ではあるが、知る限り初となるCOF単結晶の熱拡散率計測に成功した。

この研究期間を通じて自分なりに考え、経験し、また多くの方々の協力を仰げる幸運に接した。自己評価としては、初期目的の半分ないし7割程度は、材料視点のイノベーションとともに達成できたのではないかと思う。本研究で得られた成果を土台に、さがけ事業の目的である、新たな科学知識に基づく創造的な革新的技術のシーズの先駆的創出に今後も取り組んでゆきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 1件

1. X. Wang, R. Enomoto, and Y. Murakami, "Ionic Additive Strategy to Control Nucleation and Generate Larger Single Crystals of 3D Covalent Organic Frameworks," *Chemical Communications*, vol. 57, pp. 6656–6659, 2021. DOI: 10.1039/D1CC01857D

本論文は3次元 COF (3D-COF) の結晶成長において、得られる結晶サイズに大きく影響する因子を発見し、その因子の利用から、世界最大サイズとなる 200 μm 超のサイズをもつ COF の単結晶生成を報告したものである。具体的に、添加イオンが大きく結晶サイズを変化させること、そのイオンのホフマイスター序列とサイズの傾向とが一致すること、そしてその理由が添加イオンのドナー数にあることを発見し、結晶サイズ増大の一般指針を明らかにした。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数: 1件(特許公開前のもも含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1)

王 暁晗、早川 祥平、劉 芽久哉、森川 淳子、村上 陽一、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、熱工学コンファレンス 2020。2020年10月9日～10日。オンライン。

2)

王 暁晗、榎本 陸、村上 陽一、イオン性添加物による三次元 COF 単結晶、サイズの増大法の発見とそのメカニズム、第29回有機結晶シンポジウム、2021年9月27日～28日。オンライン。

3)

Xiaohan Wang, Riku Enomoto, and Yoichi Murakami, "Growth of submillimeter single-crystals of covalent organic frameworks (COFs) for thermal property measurements and novel thermal applications", *The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences (2nd ACTS)*, Oct. 03-07, 2021. Online.

4)

三井 翔磨、藤澤 弘樹、王 暁晗、賈 京祥、劉 芽久哉、森川 淳子、村上 陽一、共有結合性有機骨格への相変化物質導入による蓄熱複合系の創出と伝熱特性評価、第42回日本熱物性学会、2021年10月25～27日。オンライン。

5)

王 暁晗、村上 陽一、共有結合性有機骨格(COF)を吸着媒体とした水蒸気吸着蓄熱の探究、
第 59 回日本伝熱シンポジウム、2022 年 5 月 18～20 日。長良川国際会議場。

【プレスリリース】

1)

東京工業大学プレスリリース 2021 年 6 月 25 日

共有結合性有機骨格(COF)のサブミリメートル単結晶を開発
—サイズ制御因子の解明と世界最大の COF 単結晶成長—

URL: <https://www.titech.ac.jp/news/pdf/tokyotechpr20210625-murakami-web.pdf>