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

Generation and Property Elucidation of Covalent Organic Frameworks (COFs)
Aimed for Novel Thermal Energy Storage
Enhancement of the COF Quality and Measurements of the Thermal Properties

○正 王 晓晗 (東工大) 早川 祥平 (東工大) 劉 芽久哉 (産総研)
森川 淳子 (東工大) 正 村上 陽一 (東工大)

Xiaohan Wang, Shohei Hayakawa, Meguya Ryu, Junko Morikawa and Yoichi Murakami

Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Key Words: Covalent Organic Frameworks, Crystal Growth, Thermal Properties

1. 研究背景と目的

熱エネルギーはあまねく場所で発生しており、その巨視～微視にわたる有効利用が課題となっている。例えば、局所の余剰熱を高密度に蓄え、それを高速に出し入れできる新材料系の開拓が望まれている。本研究では、基本単位となる有機分子をジャングルジム状に組み上げて形成される、ナノスケールの周期構造及び多孔性をもつ結晶性固体材料、「共有結合性有機骨格 (COF)」をその目的に用いることを追求している。そのためには、高品質な COF 単結晶の合成とその熱物性の理解獲得が必要である。しかし、従来、高品質な COF 結晶の合成は困難であった。最近、平衡調整剤を用いて約 40 日間で 50～100 μm の COF 単結晶生成が報告された⁽¹⁾が、多くの物性計測や応用にはさらなる結晶サイズの増大が望まれる。また、結晶生成にかかる時間の短縮も望まれる。これらを動機とし、本研究では、COF 結晶サイズの増大と合成時間の短縮、および、COF 結晶の比熱、熱伝導率、水蒸気脱着熱などの諸物性の解明を目的とした。

2. 結果の概要

本研究では既報の 3 次元 COF である COF-300⁽²⁾ (Fig. 1a) を用いた。独自の着想から COF の結晶成長溶液に様々な有機塩を添加し、それが結晶成長に及ぼす影響とその理由を研究した。その結果、ある種のイオン液体の添加によって、従来報告⁽¹⁾より遥かに短い 7 日間で、より大きな約 200 μm の COF 単結晶の生成に成功した (Fig. 1b)。さらに、異なる有機塩の添加の影響を比較し、それらが COF 結晶の成長に及ぼすメカニズムについて知見と仮説を得た。

さらに、得られた COF-300 の単結晶を用い、水蒸気吸着特性、比熱等の諸熱物性を明らかにした。水蒸気吸着熱は、既報⁽³⁾の方法を参考に、示差走査熱量分析 (DSC; Fig. 2a) と熱重量分析 (TG; Fig. 2b) とを組み合わせることで明らかにした。比熱は入力補償型 DSC を用いて明らかにした。さらに、温度波分析法⁽⁴⁾を用いて熱拡散率を計測した。

Fig. 1 (a) Structure of COF-300.
(b) The crystals grown in this study.

Fig. 2 Results of (a) DSC and (b) TG to determine the H₂O adsorption characteristics.

参考文献

- (1) Ma, T. et al., *Science*, **361** (2018), 48. (2) Uribe-Romo, F. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 4570.
(3) Kim, H. et al., *Sci. Rep.*, **6** (2016), 19097. (4) 森川 淳子, 橋本 壽正, ネットワークポリマー, **34** (2013), 110.