

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |   |
|-------------------|---|
| 題目(和文)            |   |
| Title(English)    | Control of Crystal Size and Microstructure of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks   |
| 著者(和文)            | WangXiaohan   |
| Author(English)   | Xiaohan Wang  |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第12683号,<br>授与年月日:2024年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:村上 陽一,井上 剛良,花村 克悟,河野 正規,植草 秀裕   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第12683号,<br>Conferred date:2024/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文  |
| Category(English) | Doctoral Thesis   |
| 種別(和文)            | 審査の要旨   |
| Type(English)     | Exam Summary  |

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

| 報告番号        | 甲第  |       | 号  | 学位申請者氏名 | WANG Xiaohan |     |
|-------------|-----|-------|----|---------|--------------|-----|
| 論文審査<br>審査員 |     | 氏名    |    | 職名      | 氏名           | 職名  |
|             | 主査  | 村上 陽一 |    | 教授      | 植草 秀裕        | 准教授 |
|             | 審査員 | 井上 剛良 |    | 教授      |              |     |
|             |     | 花村 克悟 |    | 教授      |              |     |
| 河野 正規       |     |       | 教授 |         |              |     |

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Control of Crystal Size and Microstructure of Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks」と題し、全5章より構成されている。

第1章「Introduction」では、代表的な多孔体を例示しながらそれらの有用性と応用例を論じている。続いて、多孔体の一種として共有結合性有機骨格 (COF) があることを述べ、その構造や性質を概説した上、本論文において想定する COF の応用例を示している。そして、蓄熱材としての応用を含む多くの応用に対しては、従来の COF ではサイズと結晶品質が不十分であること、材料設計の自由度の観点から COF の幾何構造 (トポロジー) の多様性が乏しいこと、三次元骨格をもつ COF (3D-COF) の材料開発とその理解が不十分であること等の課題を指摘している。最後に、本論文の目的が、3D-COF の結晶成長支配要因とそのメカニズムを明らかにしサイズと結晶品質を高める指針を構築すること、トポロジーの多様性を拡大すること、および、水蒸気吸着蓄熱応用にに向けた基礎的知見を得ること、にあることを述べている。

第2章「Elucidation of factors that dictate crystal size and nucleation」では、3D-COF の結晶サイズを増大させる必要性を詳述した上、イオン性の添加剤を COF の成長溶液に添加することによって結晶成長の制御を行う着想を述べている。続いて、この着想の検証のために選択したイオン液体を主とした添加剤の種類を示し、さらに、それらの添加剤が COF-300 という典型的な 3D-COF の結晶成長に与える影響を系統的に評価している。その結果、生成した COF-300 の結晶サイズが添加剤の種類に依存することを見だし、さらにその傾向が Hoffmeister 序列 (たんぱく質や高分子等の分野で経験的に用いられているイオン種の塩析作用の強さの序列) および電子供与性の強さの指標であるドナー数の序列とよく一致することを発見している。そして、大きさ 200  $\mu\text{m}$  超というこれまで最大の COF 単結晶の生成に成功している。さらに、添加剤が結晶核生成に及ぼす影響を考察し、溶液中における添加剤と COF の前駆体との間の双極子-双極子相互作用が結晶核生成を抑制することで COF の平均結晶サイズが増大するメカニズムを提案し、得られた実験結果を説明している。

第3章「Diversification of 3D-COF structures by generation of framework isomers」では、柔軟な構造部分をもつ原料分子を用いる着想により、3D-COF のトポロジーの多様化を追求し、達成している。その具現化のため、四面体の頂点にある4個のアミノ基と中心の炭素原子とを結ぶ方向間の角度が変化する原料分子 (TAM) と、ベンゼン環の対向位置 (パラ位) に2個のアルデヒド基が付され、2本のテトラエチレングリコール側鎖が付された原料分子 (4EBDA) とを組み合わせて、成長溶液の組成を変化させて COF の生成を試みた結果、異なる結晶外形をもつ3種類の良質な COF の結晶を創製している。そして、高輝度放射光を用いた粉末 X 回折とそのデータ解析、および、単結晶 X 線回折とそのデータ解析により、これらの TK-COF-1、-2、-3 と名付けた3種類の新規 COF の微細構造を解明し、これらが互いに異なるトポロジーをもつ骨格異性体であることを明らかにしている。さらに、一つの異性体 (TK-COF-2) を成長溶液中に数日保持すると別の異性体 (TK-COF-3) に変化することを発見し、構造から計算された TK-COF-2 の骨格エネルギーが高いことから、TK-COF-2 が速度論支配の異性体、TK-COF-3 が熱力学安定な異性体であると結論付けている。

第4章「Characterization of water adsorption and desorption properties of 3D-COFs used in this study」では、本論文で扱われた COF の水蒸気吸脱着特性を明らかにしている。COF-300 については、吸着水の脱着が 100  $^{\circ}\text{C}$  以下で完了すること、複数の温度で測定した吸着等温線から決定した吸着熱が水の蒸発熱の約 1.3 倍と比較的高いこと、ある相対圧で急激に吸着が進行すること等の長所を明らかにし、水の吸脱着に伴う骨格の変化が吸着熱に与える影響を骨格エネルギーの計算から定量的に説明している。一方、TK-COF-1~3 は当初の期待に反して水をほとんど吸着しないことを明らかにし、その理由がゲスト溶媒を除いた際の骨格収縮およびテトラエチレングリコール側鎖による孔の閉塞にあると論じている。

第5章「Conclusions」では、各章で得られた知見の総括を行っている。以上を要するに、本論文は、従来と比較し著しく高品質かつ大サイズの 3D-COF 結晶の生成を実現し、骨格異性体の発現とその制御が COF の材料設計の新たな自由度となることを実証し、3D-COF のトポロジーの多様性の拡大に成功して、COF に従来伴っていた複数の課題を解決したことに加え、COF を用いた水蒸気吸着蓄熱の応用検討に資する基礎的知見を報告していることから、工学上及び工業上貢献するところが大きい。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。