

論文内容要旨 (和文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 武田 将貴



論文題目 電子供与体および電子受容体微粒子を用いた電荷移動結晶の作製とその応用

電荷移動結晶とは、ドナー分子とアクセプター分子からなる共結晶のひとつである。電荷移動結晶の研究は、1954年に報告されたPerylene-Br₂や、1973年に報告されたtetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ)における高い導電性の報告を皮切りに、発展を続けてきた。本材料の最大の魅力は、特性の多彩さにあり、電荷移動結晶というカテゴリーの中だけで、導電性、超電導性、光伝導性、固体発光など、ドナー分子とアクセプター分子の組み合わせ次第で、多様な性質が現れる。そのため、電荷移動結晶を形成する有機分子の合成や、その特性解析、また有機エレクトロニクスデバイスへの応用など、現在も盛んに研究が続けられている。

電荷移動結晶の作製法は、気相・液相・固相法に分類でき、簡便かつ品質の高い結晶が得られることから、液相法が頻繁に用いられる。液相法における興味深い現象として、ドナー微粒子とアクセプター微粒子が、分散液中で共結晶化する現象が報告されている。通常の液相法では、溶媒の揮発や溶液の混合により、ドナー分子とアクセプター分子が、会合・核形成・結晶成長という過程を経て、共結晶化する。一方、微粒子の共結晶化現象では、ドナー微粒子とアクセプター微粒子が、凝集・溶解・会合・核形成・結晶成長という過程を経て共結晶化する。このように、独特な結晶化プロセスを経るといふ点において本現象は興味深い、報告例は僅かであり、共結晶化過程に影響する因子など、基礎的な事項は明らかになっていない。

そこで本博士論文では、ドナー微粒子とアクセプター微粒子の共結晶化現象における、基礎的な知見の獲得と、作製した結晶の応用性の探索を目的とした。本論文は、全5章で構成される。

第1章では、有機共結晶、特に電荷移動結晶に関する基礎事項を記載した後に、研究背景と本研究の目的を述べた。

第2章では、微粒子の共結晶化現象における基礎的な知見の獲得を目的とした。4つのドナー分子と、アクセプター分子であるTCNQを用いて共結晶化を行い、微粒子分散液のエージングと、ドナー微粒子の溶解度が、共結晶化挙動に与える影響を議論した。分散液の作製は再沈法にて行い、エージングは、分散液を作製後に、室温大気下に静置することで行った。その結果、エージングをせずにドナー分散液とアクセプター分散液を混合した場合は、ただちに共結晶化が進行したのに対し、エージング後に混合した場合は、微粒子の共結晶化が進行しないことを見出した。この違いは、エージングにより、微粒子が不安定な状態から安定な状態に変化することで、微粒子の反応性が低くなったためと考察した。材料の溶解度に関しては、分散媒への溶解度が高い (10^{-3} - 10^{-4} mg/ml) 微粒子は共結晶化しやすく、溶解度が低い (10^{-6} mg/ml) 微粒子は、共結晶化が全く起こらないことを見出した。以上のように、微粒子の共結晶化現象において、分散液のエージングと微粒子の溶解度が、共結晶化挙動を決定付ける、重要なパラメータであるとの知見を得た。

第3章では、微粒子の共結晶化現象を用いた、電荷移動結晶の作製手法の開発を目的とした。新たに考案したCharge transfer-induced reprecipitation (CiRP) 法を用いて微粒子の共結晶化を行い、結晶生成プロセスを議論した。CiRP法

では、同一貧溶媒中にドナー溶液とアクセプター溶液を、逐次注入することで、微粒子の共結晶化を行う。したがって、溶液の注入順序が2通りある。TTFとTCNQを用いて検討したところ、TTF溶液を先に注入し、後からTCNQ溶液を注入した場合は、ナノロッド状のTTF-TCNQ共結晶が生成することを確認した。一方、先にTCNQ溶液を注入し、後からTTF溶液を注入した場合は、ナノファイバー状のTTF-TCNQ共結晶と、TCNQ結晶表面にTTF-TCNQ共結晶が成長した、コア-シェル状の結晶が生成することを確認した。このように、CRP法では、溶液の注入順序で、生成する結晶のモルフォロジーが異なることを明らかにした。次に、CRP法における注入溶液の濃度と、1回目の溶液注入から2回目の溶液注入までの時間差（エージング時間）が、共結晶の形状やモルフォロジーに与える影響について議論した。その結果、注入溶液濃度は共結晶のサイズ、エージング時間は、微粒子間の共結晶化度合いに、それぞれ影響することを明らかにした。

第4章では、微粒子の共結晶化現象を用いた、発光性の電荷移動結晶の作製を目的とした。アクセプター分子には、ドナー分子との共結晶化により、固体発光することが知られているtetracyanobenzene (TCNB)を用いた。3つのドナー微粒子と、TCNB微粒子の共結晶化をCRP法にて行なったところ、全ての組み合わせにおいて発光性の電荷移動結晶を作製できることを確認した。また、CRP法における実験条件を、ドナー溶液の注入量に対して、TCNB溶液の注入量を少なくすることで、ドナー微粒子と共結晶が混ざった分散液を作製でき、それぞれの発光を足し合わせた発光色が得られることを確認した。具体的には、TCNB溶液の注入量を最適化により、分散液の発光色チューニングや、理想的な白色発光に近いCIE座標を示す、微粒子分散液が作製できることを明らかにした。

第5章では、本研究で得た知見を整理したのち、微粒子の共結晶化現象における課題と今後の展望を述べた。

論文内容要旨 (英文)

平成30年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 武田 将貴



論 文 題 目 Fabrication of charge-transfer crystals using electron donor and electron acceptor particles and their applications

A charge-transfer crystal is a co-crystal composed of a donor and an acceptor molecule. The most attractive feature of the charge-transfer crystal is their wide variety of properties, such as conductivity, superconductivity, photoconductivity, and solid-state luminescence, depending on the combination of donor and acceptor molecules. Therefore, the synthesis and characterization of organic molecules that form charge-transfer crystals and their applications to organic electronic devices have been actively studied.

The preparation methods of charge-transfer crystals can be classified into gas-phase, liquid-phase, and solid-phase methods. Especially, the liquid-phase method is commonly used due to its simplicity. As an interesting phenomenon in the liquid-phase method, co-crystallization of donor and acceptor particles in the dispersion has been reported. In the ordinary liquid-phase method, the donor and acceptor molecules are co-crystallized through the process of association, nucleation, and crystal growth due to the volatilization of the solvent and mixing of the solution. On the other hand, in the co-crystallization from the particles, the donor and acceptor particles are co-crystallized through the processes of aggregation, dissolution, association, nucleation and crystal growth. The phenomenon is interesting in terms of its unique crystallization process. However, there are only a few reported, and the basic factors affecting the co-crystallization process are not unveiled.

The purpose of this doctoral thesis is to obtain fundamental factor and explore the applicability of the co-crystallization of donor and acceptor particles. This doctoral thesis consists of five chapters.

In Chapter 1, the research background and the purpose of this study are introduced.

In Chapter 2, the effect of aging of the particle dispersion and the solubility of the donor particles on the co-crystallization behavior are investigated.

In Chapter 3, the new fabrication method of charge transfer crystals using the co-crystallization of the donor and acceptor particles are developed.

In Chapter 4, the fabrication of luminescent charge-transfer crystals using the phenomenon of co-crystallization of the particles are described.

In Chapter 5, the findings of this study and the outlook of co-crystallization of the particle are summarized.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 3 年 2 月 8 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 増原 陽人 印
副査 岡田 修司 印
副査 吉田 司 印
副査 松田 圭悟 印
副査 _____ 印



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻名 物質化学工学専攻 氏名 武田 将貴		
論文題目	電子供与体および電子受容体微粒子を用いた電荷移動結晶の作製とその応用		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和3年1月19日～ 令和3年2月1日
論文公聴会	令和3年2月1日	場 所	工学部 11号館 未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和3年2月1日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

本学位論文は、現象の解明が殆ど進んでいないドナー微粒子とアクセプター微粒子の共結晶化現象に着目し、本現象における基礎的な知見の獲得と応用性の開拓に挑んだものであり、以下全5章より構成されている。

第1章では、有機共結晶、特に電荷移動結晶に関して、その発展の歴史等を述べた後に、本研究の目的を述べている。

第2章では、微粒子の共結晶化現象における基礎的な知見の獲得を目的としている。性質の異なる4種類のドナー分子と、アクセプター分子 tetracyanoquinodimethane (TCNQ) を再沈法にて微粒子化した後に共結晶化を行い、微粒子分散液のエージング時間と、ドナー分子の分散媒への溶解度が、共結晶化挙動に与える影響を纏めた。

第3章では、微粒子の共結晶化現象を積極的に用いた、電荷移動結晶の作製手法の開発に関して述べていた。具体的には、同一貧溶媒中に、ドナー分子とアクセプター分子の溶液を逐次的に注入する Charge transfer-induced reprecipitation (CiRP) 法を考案し、注入順序に依存した共結晶のモルフォロジー制御が獲得できることを見出し、本手法における共結晶化過程を定量的に明らかにしていた。

第4章では、微粒子の共結晶化現象を用いた、発光性の電荷移動結晶の作製に関して述べていた。共結晶化により固体発光する tetracyanobenzene (TCNB) をアクセプター分子に適用し、性質の異なる3つのドナー分子と CiRP 法にて共結晶化することで、発光性の電荷移動結晶が作製可能であることを述べていた。また、TCNB 溶液の注入量の最適化により、分散液の発光色チューニングや、理想的な白色発光 (0.33, 0.33) に近い色度座標 (0.36, 0.37) を示す、微粒子分散液が作製できることも明らかにしていた。

第5章では、本研究から得た知見を整理したのち、微粒子の共結晶化現象における課題と今後の展望を述べていた。

本博士論文は、新規性・独自性を有しており、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。本研究成果の一部は、学術論文2報と商業誌1報に掲載され、博士(工学)学位論文の研究として審査基準を満たしており、合格と判定した。

なお本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、主査および副査の4名が同席した学位論文に関する50分の口頭発表ならびに45分の質疑応答を実施し、最終試験とした。学位論文の内容は論理的に構成されており、研究背景と本研究の位置付け、得られた結果の解釈と研究の展望について明確に説明されていた。以上より、博士(工学)の学位を授与するのに十分な専門知識と研究能力を有しているものと判断し、最終試験を合格と判定した。