

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：82108  
研究種目：若手研究（A）  
研究期間：2009～2011  
課題番号：21685022  
研究課題名（和文）太陽光の有効利用のための新炭素材料の開発  
研究課題名（英文）Novel Carbon Materials for Solar Energy

## 研究代表者

若原 孝次（WAKAHARA TAKATSUGU）  
独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員  
研究者番号：40303177

研究成果の概要（和文）：もっともクリーンなエネルギーである太陽エネルギーの有効利用をめざしたナノ炭素材料の開発を目的として研究を行った。フラーレンナノファイバーの直径制御やドナー分子とのハイブリッド化による高機能化フラーレンナノマテリアルの合成について検討した。合成したフラーレンナノマテリアルについて、各種物性測定をおこなった。さらに、合成したフラーレンナノマテリアルを用いて、有機薄膜太陽電池の作製についても検討した。

研究成果の概要（英文）：The fullerene based supramolecular nanoarchitectures such as nanowhiskers, and nanosheets with unique properties were prepared in this study. The hybrid nanomaterials, C60/Fc nanosheets and C60/Por nanosheets were also prepared. The preparation of organic solar cells using these nanoarchitectures were carried out.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	14,900,000	4,470,000	19,370,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
年度			
年度			
総計	21,700,000	6,510,000	28,210,000

研究分野：材料科学

科研費の分科・細目：機能材料・デバイス

キーワード：フラーレン・太陽電池・ナノファイバー

## 1. 研究開始当初の背景

昨今のエネルギー問題や環境問題を解決するためには、低コストでクリーンなエネルギーの有効利用が重要である。そのエネルギーとして太陽エネルギーが

最も有力な候補である。一方、有機化合物を用いた太陽電池は、現在広く用いられているシリコン型の太陽電池にくらべ、製作コストが安価で軽量であり、大面積化が可能、柔軟性の高いセルの作製ができるということで、

非常に多くの研究が行われている。しかし、現状では、変換効率が低い、セルの寿命が短いなどの問題がある。最近、これらの有機太陽電池における新しい材料としてフラーレンが期待されている。1995年に、WudlやHeeger (2000年のノーベル化学賞受賞者)らが報告したフラーレン誘導体を用いたPolymer Photovoltaic Cells(Heeger et al. Science **270**, 1789(1995))でフラーレン誘導体の高い有用性が示され、それ以降多くの研究が行われている。ごく最近では、HeegerらによってフラーレンをもちいたTandem Polymer Solar Cells (Heeger et al. Science **317**, 222(2007).)などが作製されている。また、太陽電池において、薄膜中のナノ構造の制御が非常に重要であることから、Nanorodsなどを用いた太陽電池 (Lieber et al. Science **295**, 2425(2002))なども報告されている。

## 2. 研究の目的

本研究では、もっともクリーンなエネルギーである太陽エネルギーの有効利用をめざしたナノ炭素材料の開発を目的として研究を行った。すでに多くのフラーレンを用いた有機太陽電池が報告されている。これらの太陽電池ではフラーレンを用いたバルクヘテロジャンクションの形成により、高効率化を達成し、多くの研究が現在も行われている。しかし、これらのフラーレン太陽電池では、フラーレン間の移動度が低いことが大きな障害になっている。そのため、高効率化には、フラーレン類によるナノ結晶構造の構築による移動度の上昇と、化学修飾等による電荷分離の効率化が非常に重要となる。



そこで、我々が開発して来たフラーレンナノファイバー (上図) を用いたナノ構造体の太陽電池への展開を検討した。フラーレンファイバーは液-液界面析出法を用いることで非常に簡便に合成可能である。フラーレンファイバーは高い結晶性を有するため、このファイバーを Electron transport の経路とすることで高い移動度が期待できる。また、化学修飾や物理吸着によりファイバー表面を電子ドナー分子により修飾することで機能性フラーレンナノファイバーを合成する。このようにドナー分子とフラーレンナノファイバーを近接させることで電荷分離の効率化を図った。

## 3. 研究の方法

本研究は以下の点について検討した。

- 1) フラーレンナノファイバーの直径及び長さ制御
- 2) 細いフラーレンナノファイバーの物性解明
- 3) 機能性フラーレンナノファイバーの創製と物性測定

## 4. 研究成果

- 1) フラーレンナノファイバーの直径及び長さ制御

フラーレンナノファイバーの作製条件の最適化を行い、長さや直径の制御に成功した。特に、液-液界面析出法において、界面の面積をコントロールすることで、直径の制御が可能になることを見出した。

- 2) 細いフラーレンナノファイバーの物性解明

合成したフラーレンナノファイバーの吸収スペクトルなどを測定し、その物性を明らかにした。特に、ナノファイバーの光散乱が直径に依存することを見出し、これを利用する

ことにより直径を推定することが可能となった。

### 3) 機能性フラーレンナノファイバーの創製と物性測定

金属内包フラーレンナノファイバーなどの機能性のナノファイバーの作製に成功した。また、本研究の過程で、フラーレンとフェロセンからなるナノシートや、フラーレンとポルフィリンからなるナノシートの作製にも成功した。これらのナノシートは、取り込まれたドナー分子とフラーレンとの相互作用により興味深い物性を有することを明らかにした。

4) フラーレンナノマテリアルを用いた有機薄膜太陽電池の作製に成功した。

①

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① 若原孝次他1名1番目 査読なし” フラーレンハイブリッドナノマテリアル” MATERIALS INTEGRATION **25**, 18-22 (2012).  
[http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg\\_1211](http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg_1211)
- ② T. Wakahara, T. Kato, K. Miyazawa, W. Harneit 査読あり:” N@C60 as a Structural Probe for Fullerene Nanomaterials” *Carbon* **50**. 1709-1712 (2012).  
DOI:10.1016/j.carbon.2011.11.046
- ③ T. Wakahara, 他7名1番目 査読あり:” Fullerene/Cobalt Porphyrin Hybrid Nanosheets with Ambipolar Charge Transporting Characteristics” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 7204-7206 (2012).  
DOI: 10.1021/ja211951v
- ④ T. Wakahara, K. Miyazawa, Y. Nemoto, and O. Ito 査読あり:” Diameter controlled growth of fullerene nanowhiskers and their optical

properties”

*Carbon*, **49**, 4644-4649 (2011).

DOI:10.1016/j.carbon.2011.06.041

- ⑤ T. Wakahara, Y. Nemoto, M. Xu, K. Miyazawa, D. Fujita 査読あり:” Preparation of endohedral metallofullerene nanowhiskers and nanosheets” *Carbon* **48**. 3359-3363 (2010)  
DOI:10.1016/j.carbon.2010.05.026
- ⑥ T. Wakahara, M. Sathish, K. Miyazawa, C. P. Hu, Y. Tateyama, Y. Nemoto, T. Sasaki, O. Ito 査読あり:” Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Hybrid Hexagonal Nanosheets and Large-Scale Production of Fullerene Hexagonal Nanosheets” *J. Am. Chem. Soc.* **131**. 9940-9944 (2009)  
DOI: 10.1021/ja901032b

[学会発表] (計11件)

- ① T. Wakahara, 他:” 内包フラーレンナノファイバーの合成” ナノファイバー学会第3回年次大会。(20121012-20121012) 仙台.
- ② T. Wakahara, 他:” フラーレンナノマテリアルを用いた電界効果型トランジスタの作製 “ IUMRS-ICEM2012, (20120923-20120928) 横浜
- ③ T. Wakahara, 他:” Metal/Carbon Hybrid Nanomaterials” 第20回日本MRS学術シンポジウム. (20101220). 横浜
- ④ T. Wakahara, 他:” Preparation and Optical Properties of Fullerene Nanomaterials” 6th Asian Photochemistry Conference 2010. (20101114-20101118). ウェリントン, ニュージーランド

- ⑤ T. Wakahara: "Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Nanohybrid Systems" 3rd WUT-NIMS-Empa workshop 2010. (20100909-20100910).  
チューリッヒ, スイス
- ⑥ T. Wakahara: "フラーレンの電子状態とその制御" 第 21 回傾斜機能材料シンポジウム (FGM-2010).  
(20100701-20100702). 札幌
- ⑦ T. Wakahara, 他: "Functionalized Fullerene Nanofibers and Nanosheets" ナノファイバー学会第 1 回年次大会.  
(20100629-20100629). 東京工業大学
- ⑧ T. Wakahara, 他: "Preparation and Optical Properties of Fullerene/Ferrocene Hybrid Hexagonal Nanosheets" NMS-V.  
(20091018-20091022). 上海、Fudan University
- ⑨ T. Wakahara, 他: "フラーレン/フェロセンハイブリッドナノシートの合成と光物性" 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム.  
(20090901-20090903). つくば国際会議場
- ⑩ T. Wakahara: "Endofullerene nanowhiskers and nanosheets" NIMS Week 2009. (20090724). つくば国際会議場
- ⑪ T. Wakahara, 他: "Metal/Fullerene Hybrid Nanomaterials" Carbon 2009.  
(20090614-20090619). フランス、Biarritz、Espace Bellevue&Casinomunicipal

[その他]

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/fullerene/index/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

若原 孝次 (WAKAHARA TAKATSUGU)  
物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主幹研究員  
研究者番号：40303177

### (2) 研究分担者

(なし)

### (3) 連携研究者

(なし)