

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22550123

研究課題名(和文)新規フラレンクラスター微粒子の創製と電気化学特性

研究課題名(英文)Fabrication and electrochemical properties of novel fullerene cluster microparticles

研究代表者

秋山 毅 (AKIYAMA, Tsuyoshi)

滋賀県立大学・工学部・准教授

研究者番号：20304751

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：一連のフラレン-直鎖ジアミン分子との付加体微粒子の合成を行い、その微粒子の生成機構について検討した。その結果、フラレン-ジアミン付加体微粒子の粒径を制御する目処を得た。

フラレン-ジアミン付加体微粒子にアルキル鎖を導入し、疎水性溶媒に可溶化することに成功した。可溶化されたフラレン-ジアミン付加体を有機薄膜太陽電池のn型半導体材料として用いたところ、光発電能を示した。また、フラレン-ジアミン付加体は固体表面でその場作製することも可能であり、同様にn型半導体材料として用いることができた。さらに、アミノ基を持つポルフィリンとC60から生じる複合体が光電変換に寄与することを見いだした。

研究成果の概要(英文)：A series of fullerene-aliphatic diamine adduct particle was synthesized by simply mixing of solutions of corresponding fullerenes and amines. From results of the reaction between fullerenes and amines, formation mechanism of adduct particles was investigated.

Fullerene-diamine adduct particles were solubilized in hydrophobic organic solvents by the addition of an alkyl acid chloride. An organic thin-film solar cell using polythiophene and the solubilized fullerene-diamine adduct was fabricated and evaluated. The photovoltaic performance of the solar cell suggested that the solubilized fullerene-diamine adduct works as n-type semiconductor. Thin-film of fullerene-diamine adduct as n-type semiconductor was also possible to fabricate on the surface of amino-substituted substrate.

C60 and amino-substituted porphyrin composite was also prepared by simply mixing C60 and the porphyrin in organic solvent. The composite contributed to photoelectric conversion.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：膜・集合体 フラレン 分子構造 電気化学

1. 研究開始当初の背景

フラーレンやカーボンナノチューブ等に代表される炭素クラスターは、基礎的な研究領域のみならず、各種有機エレクトロニクスデバイス・キャパシター・光電素子・ディスプレイ材料等、実用的観点からも極めて興味深い材料である。

その理由として、炭素クラスターのユニークな電子状態、具体的には炭素クラスターが電子受容性を有することや、アニオン状態の炭素クラスターが高い化学的安定性を示すこと等をあげることができる。

代表的な炭素クラスターであるフラーレンを有機電子材料として用いるためには、適当な置換基によるフラーレンの修飾や、フラーレン溶液への貧溶媒添加による析出を用いたクラスター化が有効であることが知られている。

このように作製されたフラーレンクラスターの形状制御を行い、より均一性の高いフラーレン集合体を作製する事ができれば、電子的観点のみならず、その光機能にも期待できる。

一方、常温常圧下で、フラーレン類はアミン類による付加反応を受けることが知られており、多くの誘導体合成例が報告されている。

このような背景から、研究代表者は、フラーレン類に付加するアミン類として、ジアミン等の複数のアミノ基を備えた分子をバインダーとして用いれば、フラーレン部位同士の距離が規定され、形状均一性とユニークな電子構造を兼ね備えた付加体微粒子が得られるものと考えた。実際に C₆₀ および C₇₀ フラーレンとジアミンの付加反応を試みたところ、サブミクロンオーダーのサイズを持つ球形および菱形十二面体構造の付加体微粒子の作製に成功し、これらの付加体微粒子を修飾した電極が光電変換機能を有する事や、ポリチオフェン膜の光電変換特性を付加体微粒子が増強することを見いだした。

これらのフラーレン-ジアミン付加体微粒子を有機エレクトロニクス材料や、電気化学素子に適用するためには、さらなる研究を展開し、特に付加体の形状や特性の制御、製膜法の開拓を行う必要があると考えた。

2. 研究の目的

以上の背景から、

- ・フラーレン-ジアミン付加体微粒子の粒径・形状制御
 - ・フラーレン-ジアミン付加体微粒子の構造と電子物性との相関の解明
 - ・フラーレンと機能性分子ジアミノ体の付加体微粒子の開発 (組成制御)
 - ・フラーレン-ジアミン付加体微粒子の基板・電極への修飾手法の確立と物性評価
- が特に重要な研究課題であると考え、本研究では、

(1) フラーレン-ジアミン付加体微粒子の反応機構の解明と、粒径・形状・組成制御の実現

(2) これらの付加体微粒子およびその集積体の構造と特性の相関の解明を目的として検討を進めた。

3. 研究の方法

研究開始時に計画していた研究方法を基本として、研究の進捗に伴って改善し、以下の方法によって研究を遂行した。

(1) フラーレンとジアミン間の付加反応による微粒子の生成と評価

種々の条件でフラーレン類に種々のジアミン類を付加させ、付加体の光化学特性と構造を評価した (図 1)。

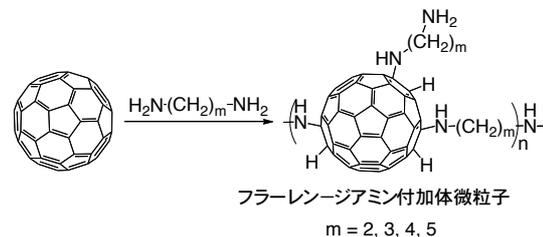


図 1 C₆₀ フラーレンと直鎖ジアミン類との付加反応

具体的には紫外-可視-近赤外吸収スペクトル・赤外吸収スペクトル、蛍光スペクトルなど各種分光法、元素分析、走査型・透過型電子顕微鏡、X線回折などの手法を用いた。

(2) フラーレン-ジアミン付加体の疎水性溶媒への可溶化と評価

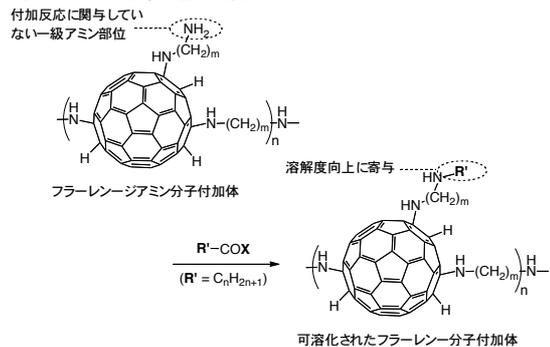


図 2 フラーレン-ジアミン付加体の可溶化

C₆₀ フラーレン-ジアミン類の付加体微粒子に含まれる、未反応のアミノ基とアルキル酸クロリド間のアミド結合の形成を行った (図 2)。これらの構造や光化学特性を吸収・蛍光スペクトル、元素分析、赤外吸収スペクトル、¹H-NMR、¹³C-NMR などを含む各種分析手法によって確認した。

この可溶化された付加体を p 型半導体材料であるポリチオフェンに対する、n 型半導体材料として用いて、有機薄膜太陽電池を構築し、人工太陽光源 (AM 1.5, 100 mW cm⁻²) 照

射条件下あるいは単色光照射条件下で、光電変換特性を評価した(図3)。

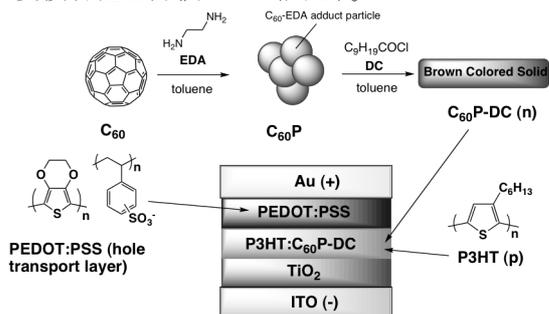


図3 可溶化したC₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体を用いた有機薄膜太陽電池の模式図

(3) 固体表面におけるC₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体薄の膜形成と評価

アミノ基を有する固体基材表面で、フラレーンとアミン間の付加反応を行い、付加体の薄膜をその場で形成した(図4)。

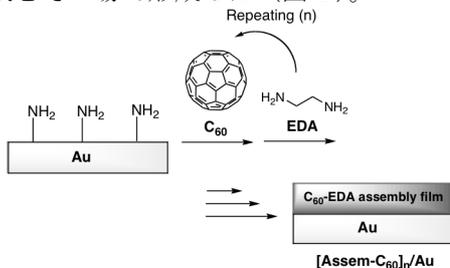


図4 金表面へのC₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜のその場形成

この付加体薄膜の構造、組成、光化学特性について評価を行った。

この付加体薄膜をp型有機半導体材料であるポリチオフェンに対するn型半導体材料として用いて、有機薄膜太陽電池を構築し、人工太陽光源(AM 1.5, 100 mW cm⁻²)照射条件下あるいは単色光照射条件下で、その光電変換特性を評価した。

(4) C₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体のポルブロッキング材料への応用

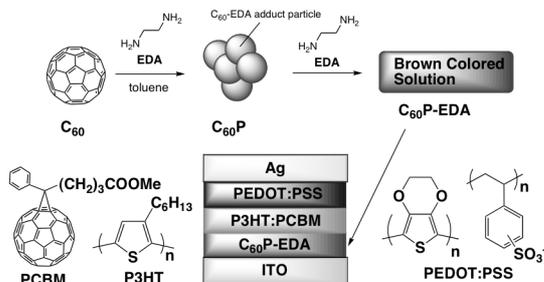


図5 C₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜をバッファ層として用いた有機薄膜太陽電池の模式図

C₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体を過剰量のエチレンジアミンに溶解させ、この溶液から、C₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜を得た。

この付加体薄膜を有機薄膜太陽電池のバッファ層として用いて、人工太陽光源(AM 1.5, 100 mW cm⁻²)照射条件下あるいは単色光照射条件下で、光電変換特性の評価を行った(図5)。

(5) アミノ基を持つポルフィリン分子-C₆₀フラレーン複合体の生成と光電変換応用

光機能性色素として、アミノ基を備えるポルフィリンとC₆₀フラレーンとの複合体の生成について検討を行った。複合体の組成や構造は、他の項目同様に、各種分光法を用いて評価した。

また、この複合体を図6のような擬固体の太陽電池の光活性部位として用い、人工太陽光源(AM 1.5, 100 mW cm⁻²)照射条件下あるいは単色光照射条件下で、その光電変換特性を評価した。

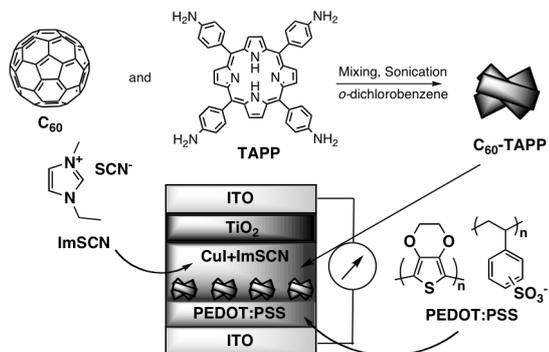


図6 アミノ基を有するポルフィリンとC₆₀フラレーンの複合体と光電変換への応用

(6) C₆₀フラレーン-エチレンジアミン付加体微粒子の液/液界面での製膜

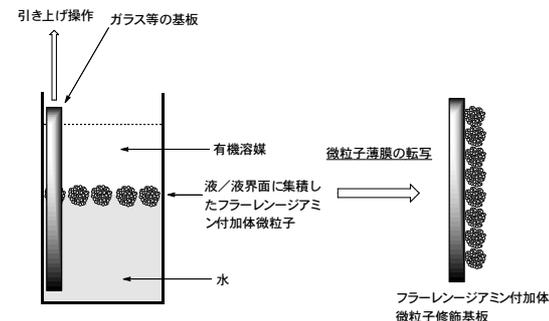


図7 液/液界面を利用したフラレーン-ジアミン付加体微粒子の製膜及び基板表面への転写

付加体微粒子の有機溶媒分散液と水で界面を形成し、付加体微粒子表面の表面電位を調整して、界面に付加体微粒子の薄膜を形成した。この薄膜を適当な基板に転写し、構造・諸特性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) フラーレンとジアミン間の付加反応による微粒子生成の詳細と粒径制御

C_{60} フラーレンとエチレンジアミン間の反応について、透過型電子顕微鏡を用いて、付加反応時間と付加体である球形微粒子の粒径についての関係を検討した。その結果、ある付加反応条件下においては、反応初期には反応時間平均と粒径変化は比例せず、粒径の偏差は相対的に大きい、反応時間の経過に連れて次第に平均粒径が収束し、粒径の偏差も小さくなることが明らかとなった。

同時に、この粒径変化の挙動は微量の酸素の存在の有無や反応中の攪拌条件などによって大きく影響を受けることも示唆される結果をも得、反応条件を厳密に規定することが付加体の粒径制御には極めて重要であることが示された。

これらの C_{60} -エチレンジアミン付加体微粒子の X 線回折特性と粒径変化の挙動から、反応初期に生じた、より小さな C_{60} -エチレンジアミン付加体が凝集・分離を繰り返し、次第に安定な粒径に収束する微粒子付加体の生成機構が想定される。

以上、総合的には種々の粒径の C_{60} -エチレンジアミン付加体を作製する目処がたった。

一方、図 1 の反応におけるジアミンのアルキル鎖長の効果を検討した。ジアミン類と C_{60} フラーレンとの付加反応の結果、それぞれ球状の付加体微粒子が生じることが明らかとなった (図 8)。

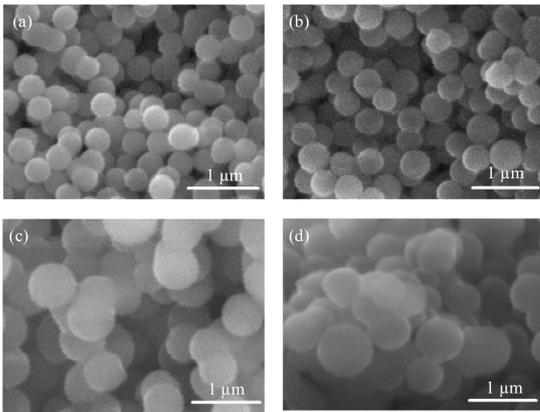


図 8 C_{60} フラーレンと直鎖状ジアミン類との付加反応で生じた球形微粒子の走査型電子顕微鏡像 ((a, b, c, d) はそれぞれ図 1 の $m = 2, 3, 4, 5$ に対応)

このことは、 C_{70} フラーレンとジアミン類との付加体が菱形十二面体の微粒子を生じることと対象的で興味深い。ジアミンのアルキル鎖が長くなるほど、付加体微粒子の粒径も大きくなる傾向については、 C_{60} も C_{70} も同様であった。

また、同様なフルーレン類とジアミン類との付加反応が、いくつかの化学修飾された C_{60} フラーレンの場合にも自発的に生じること

を見いだした。このことは将来、多様な構造のフルーレン-ジアミン付加体を得、有機電子材料 (膜) として用いるための重要な知見と言える。

(2) アルキル鎖導入による C_{60} フラーレン-ジアミン類の疎水性溶媒への可溶化と有機薄膜太陽電池への応用

C_{60} フラーレン-ジアミン類の付加体微粒子には、未反応のアミノ基が含まれていることが赤外分光などで示唆されていた。このアミノ基にアルキル酸クロリドを修飾すると、 C_{60} フラーレン-ジアミン付加体を疎水性溶媒に可溶化することができた (図 2)。

これらの可溶化されたフルーレン-ジアミン付加体のゲル浸透クロマトグラフィー分析から、 C_{60} フラーレン-ジアミン付加体は、フルーレンとジアミンが相互に付加しており、溶液状態でも付加体分子は C_{60} に比べ大きな体積を持つことが強く示唆された。

可溶化されたフルーレン-ジアミン付加体の吸収スペクトルからは、 $\pi-\pi^*$ 遷移に由来する吸収帯が存在していることが明らかとなり、ポルフィリンなどの蛍光性色素の励起状態を消光する電子受容体としての特性を有していることが示された。また、可溶化された付加体の還元電位は、無置換のフルーレンよりも負電位側にシフトしており、その程度はジアミンの構造と対応して変化していた。

ドデシルクロリドによって可溶化した C_{60} フラーレン-エチレンジアミン付加体を n 型半導体材料として用いて、図 3 に示す有機薄膜太陽電池を構築し評価した。この太陽電池は、人工太陽光源 (AM 1.5, 100 $mW\ cm^{-2}$) 照射条件下で、安定な光電流および光電圧を発生した (図 9)。

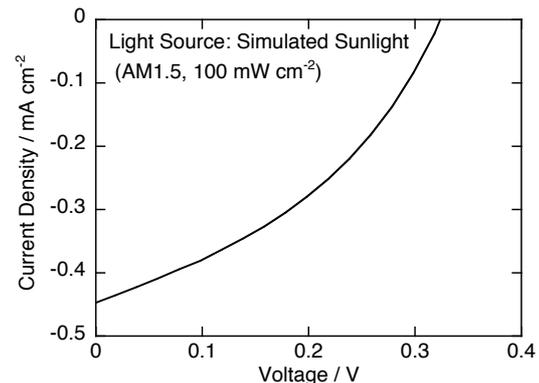


図 9 可溶化した C_{60} フラーレン-エチレンジアミン付加体を用いた有機薄膜太陽電池 (図 3) の光電変換特性

この太陽電池の短絡光電流の照射光波長依存性から、この系の光励起種はポリチオフェンに加え、 C_{60} フラーレン-エチレンジアミン付加体そのものでもあることが強く示唆された。

これは、多くのアミンがフルーレンに付加し、その結果、フルーレンが持つ対称性の高

い π 電子系がいくらか分断されたものと考えれば合理的に理解できる。

同様な太陽電池応用は、異なる構造の直鎖アルキルジアミンを用いた場合にも可能であり、ジアミンや付加体の構造と光電変換特性との相関が見られた。ジアミンや付加体の構造と電子受容体特性や還元電位との関連について引き続き検討を進めている。

(3) 固体表面における C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜のその場形成とその応用

アミノ基を修飾した金基材を、 C_{60} フラレーン溶液、エチレンジアミン溶液に交互に浸漬したところ(図4)、付加体の薄膜が生成した(図10)。同様な薄膜は、アミノ基を修飾されたガラス基板や、チタン酸化物薄膜表面などにも形成することが可能であった。

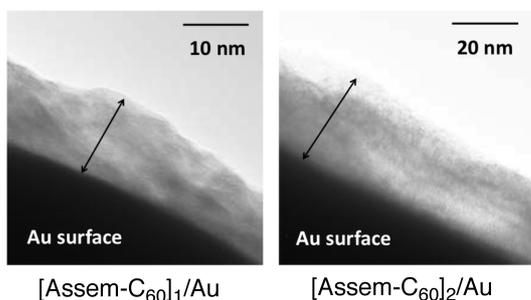


図10 C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜(図4)の透過型電子顕微鏡像

これは、フラレーン由来の電子材料薄膜を10 nm オーダーで作製することができる手法と考えることができる。すなわち、関連するデバイス開発に貢献できる簡便なフラレーン組織体薄膜の製膜手法を開拓することができたものと考えている。

この付加体薄膜を用いた有機薄膜太陽電池は、安定な光電流および光電圧を発生した。光電変換の電流-電圧特性は、付加体薄膜の厚さとの相関が見られ、想定される付加体薄膜の構造とよく対応している。

光電流の照射光波長依存性からは、前項同様に、この系の光励起種はポリチオフェンに加え、 C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜でもあることが示唆された。

(4) C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体のボールブロッキング材料への応用

C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体が過剰なエチレンジアミンに溶解することを見いだした。この溶液から C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜を得、有機薄膜太陽電池に適用した(図5)。

この太陽電池は、安定な光電流および光電圧を発生し、対応する参照系の光電変換特性との比較から、 C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体薄膜はホールブロッキング特性を有していることが強く示唆された。

(5) アミノ基を持つポルフィリン分子- C_{60} フラレーン複合体の生成と光電変換応用

アミノ基を備えるポルフィリンと C_{60} フラレーンを溶液中で混合すると無定形の固体が生成した(図8)。

各種分光法による検討の結果、この固体はアミノ基を持つポルフィリンと C_{60} フラレーンとの複合体であることが強く示唆された。対応する参照系との比較から、この系では、アミノ基の存在と、ポルフィリン-フラレーン間の(疎水性あるいは π 電子)相互作用の存在のふたつが同時に満たされて始めて複合体が生じると考えられる。

この複合体を図6のような擬固体の太陽電池の光活性部位として用いたところ、他の例と同様に安定な光電流、光電圧を発生し

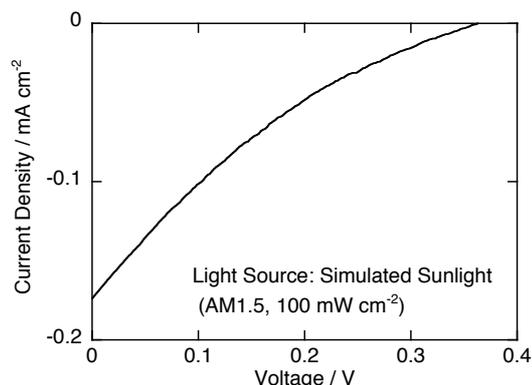


図11 アミノ基を持つポルフィリンと C_{60} フラレーンとの複合体を用いた太陽電池(図6)の光電変換特性

(図11)、新規な光電変換材料としての可能性を見いだした。この太陽電池の短絡光電流の照射光波長依存性から、この系の光励起種は主としてポルフィリンであると考えられ、いくらかフラレーン部位の光励起の寄与もあるものと考えられる。

(6) C_{60} フラレーン-エチレンジアミン付加体微粒子の液/液界面での製膜

適切な表面電位制御を行うと、液/液界面に付加体微粒子が集積し、ガラスなどの基板に簡便に薄膜として転写することが出来た。この付加体微粒子薄膜は、アミノ基を備える固体表面として、表面に負電荷を帯びた粒子を吸着できることを確認している。

以上の成果から、フラレーン-アミン間の付加反応を用いる付加体の生成と光電気化学的応用について、基礎から応用に渡る多くの知見を得ることができた。

特に、フラレーン-ジアミン付加体が、これまでになかった有機半導体材料、ホールブロッキング材料として機能することを見だし、実証したことは当初の到達目標を越え、化学の領域のみならず、幅広い技術研究領域にも波及する成果であると考えている。

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4件)

(1) K. Kimura, T. Oku and T. Akiyama, Preparation and Photovoltaic Application of Fullerene-Porphyrin Composite Micropowder, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 42, p. 694-696 (2013).

DOI: 10.1246/cl.130114

(2) S. Banya, T. Matsumoto, T. Oku and T. Akiyama, Fabrication of C₆₀ assembly films via an fullerene-amineaddition reaction by using stepwise immersion, 査読有, *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 433, p. 012007 (5 pages) (2013).

DOI: 10.1088/1742-6596/433/1/012007

(3) T. Akiyama, S. Matsumura, K-i. Matsuoka, T. Oku and S. Yamada, Photochemical half-cells using mixture films of fullerene-ethylenediamine adduct microparticles and polythiophene, 査読有, *J. Phys. Conf. Ser.*, Vol. 433, p. 012010 (6 pages) (2013).

DOI: 10.1088/1742-6596/433/1/012010

(4) T. Akiyama, T. Ueda, Y. Ono, K. Kimura, K-i. Matsuoka, S. Yamada and T. Oku, Facile Solubilization and Photovoltaic Application of C₆₀ Fullerene-Ethylenediamine Adduct, 査読有, *Chem. Lett.*, Vol. 42, p. 177-179 (2013).

DOI: 10.1246/cl.2013.177

[学会発表] (計23件)

(1) 番家 翔人、鈴木 厚志、奥 健夫、秋山 毅、フラーレン-エチレンジアミン集合体の機能化と光電気化学応用、日本化学会第94春季年会、2014.3.29、名古屋市 (名古屋大学)

(2) 泉本 大輔、木村 健人、小野 侑司、番家 翔人、奥 健夫、秋山 毅、有機電子材料を指向した溶媒可溶性フラーレン-ジアミン集合体の創製、日本化学会第94春季年会、2014.3.27、名古屋市 (名古屋大学)

(3) 秋山 毅、番家 翔人、藤田 克彦、奥 健夫、フラーレン-エチレンジアミン間の相互付加反応に基づく C₆₀ 集合体薄膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用、第32回固体・表面光化学討論会、2013.12.12、新宿区 (早稲田大学)

(4) 番家 翔人、松本 泰輔、奥 健夫、秋山 毅、フラーレン-ジアミン集合体膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池の作製と評価、第45回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013.8.5、豊中市 (大阪大学)

(5) 小野 侑司、秋山 毅、奥 健夫、Preparation and microscopic analysis of fullerene-diamine adducts as organic electronic material、第45回

フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム、2013.8.5、豊中市 (大阪大学)

(6) 木村 健人、小野 侑司、奥 健夫、秋山 毅、フラーレン-ジアミン間の付加反応を用いた新規フラーレン集合体の創製、第6回有機π電子系シンポジウム、2012.12.14、松山市 (道後温泉)

(7) T. Akiyama, S. Matsumura, K-i. Matsuoka, T. Oku, S. Yamada, Photoelectrochemical Half-Cell consisting of C₆₀-Ethylenediamine Adduct and a Polythiophene, The Asia-Pacific Interdisciplinary Research Conference (AP-IRC2012), 2012.11.15 田原市 (伊良湖シーパーク&スパ)

(8) K. Kimura, T. Akiyama and T. Oku, Fabrication and Photoelectrochemical Properties of C₆₀ Fullerene-Porphyrin Composite Particle, 8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2012.6.23、草津市 (立命館大学BKC)

(9) T. Akiyama, Development of fullerene-diamine adducts for organic solar cells, 8th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, 2012.6.23、草津市 (立命館大学BKC) (invited)

(10) 上田 大喜、木村 健人、秋山 毅、奥 健夫、フラーレン-ジアミン付加体の合成と光電気化学応用、第55回日本学術会議材料工学連合講演会、2011.10.21、京都市 (京都教育文化センター)

[図書] (計0件)

[その他]

特に無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

秋山 毅 (AKIYAMA, Tsuyoshi)

滋賀県立大学・工学部材料科学科・准教授
研究者番号：20304751

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

山田 淳 (YAMADA, Sunao)

九州大学・大学院工学研究院応用化学部門・教授

研究者番号：30136551

高橋 一志 (TAKAHASHI, Kazuyuki)

神戸大学・大学院理学研究科化学専攻・准教授

研究者番号：60342953