

## ナノ細孔を持つフラーレン結晶

高効率の有機薄膜太陽電池や有機エレクトロニクス材料の開発に期待

平成25年1月23日

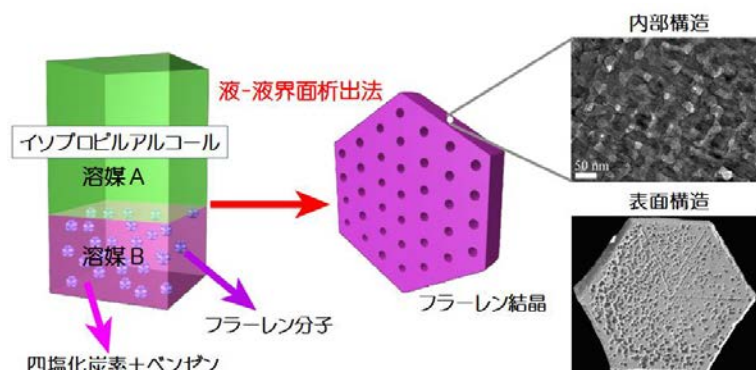
独立行政法人物質・材料研究機構

### 概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクトニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の超分子ユニット（ユニット長：有賀 克彦）のロックマ スレスタ MANA 研究者と同研究拠点山内 悠輔独立研究者らは、無数のナノ細孔を持つフラーレン結晶を世界で初めて開発しました。
2. フラーレン<sup>1)</sup>は、グラフェン<sup>2)</sup>、カーボンナノチューブ<sup>3)</sup>などと並び、電子材料から医療材料まで幅広い応用が期待されているが、高い性能を出すために高表面積化などの構造を精密に制御することが課題である。例えば、その結晶中にナノスケールの細孔をあける研究はなく、表面積も1グラムあたり高々数平方メートル程度にすぎなかった。n型半導体であるフラーレン結晶の露出する表面積を大きくすると、p型半導体物質との有効な接触を通して高効率の太陽電池を開発できる可能性がある。
3. 今回、異なる溶剤を用いてフラーレンの結晶を析出させるという簡単な手法で、無数のナノ細孔と従来材料よりも約10倍高い表面積を持つフラーレン結晶を作り出すことに成功した。溶媒の量を変化させることで、結晶中の細孔の数とその大きさを完全に制御することができ、多様なナノ構造を作り出せるところにも本手法の新規性・重要性があると言える。

#### 4. 今回開発したナノ細孔有する

フラーレン材料は、電気化学的に活性であり、今後二次電池の炭素電極や、高いホール輸送性を活かしたキャパシタなどに用いることが可能である。また、新しい有機電子材料として



電子回路部品、半導体素子などにも用いることができると考えられる。これまでのフラーレンの用途にない新たなマテリアルとしての可能性も十分に秘めている。

5. この成果は、国際学術誌「Journal of the American Chemical Society」に近日掲載される予定である。

## 研究の背景

ノーベル賞受賞対象でありサッカーボール型構造で知られるフラーレン (C<sub>60</sub>) は、有機半導体材料の中で優れた n 型半導体特性を示すことが知られており、グラフェンやカーボンナノチューブなどと並び、現在のナノテクノロジー研究において重要な電子材料に位置付けられている。実際の応用においては、材料の高面積化を図り他の物質との効率的な相互作用を確保することが、高性能化に際しての課題である。従来のリソグラフィ<sup>4)</sup>などの微細加工技術では、膨大なコスト・労力がかかるだけでなく加工精度にも限界がある。そこで、近年、注目されているのは、分子や原子といった物質の単位となるものを自発的に集めて高度なナノ構造体を作っていく自己組織化法<sup>5)</sup>という方法である。フラーレンについても、自己組織化法によって、今まで数十マイクロサイズのいろいろな形(球状、ファイバー状、ディスク状、コーン状)のフラーレン結晶が報告されてきたが、内部にナノ細孔を持つ高表面積フラーレン材料の開発は未着手であった。

フラーレン結晶の露出する表面積をあげることは、他の物質の有効な接触面積を持つハイブリッド材料を開発したり外部からのゲスト種との反応場を増やす上でも極めて重要である。特に、将来的に高活性な二次電池<sup>6)</sup>の炭素電極や、高いホール輸送性を活かした電気化学キャパシタ<sup>7, 8)</sup>などへの基盤材料として応用が期待できる。また、有機エレクトロニクス材料における p-n 接合界面を多く作る上でも、n 型材料であるフラーレンの表面積を向上させることは必須である。

## 研究成果の内容

従来のナノ細孔のないフラーレン結晶の表面積は 1 グラムあたり高々数平方メートル程度にすぎず必ずしも高性能の材料開発にはつながっていなかった。このような問題を解決するために、異なる溶剤を用いてその溶液界面でフラーレンの結晶を析出させるという極めて低コストで簡単な手法によって、無数のナノ細孔を持つフラーレン結晶を作り出すことに初めて成功した(図1)。この方法では、フラーレンを溶かすことのできる四塩化炭素やベンゼンなどの溶媒中にフラーレンを溶かしておき、フラーレンを溶かしにくいイソプロピルアルコールなどの溶媒に接して放置するだけで六角形などの形を持つ結晶が得られる。この結晶に取り込まれた溶媒が蒸発する際にナノ細孔ができる。

電子顕微鏡像の観察の結果、得られたフラーレン結晶は薄いプレート状の形をしており、その結晶表面には 50 ナノメートル以上の多くのマクロ細孔が確認された。また、結晶内部においては無数のナノメートルスケールの細孔が形成していることが明らかになった。さらに、興味深いことに、溶媒 B の組成を変化させることにより、結晶中に形成する細孔の数とその大きさを制御することができる。具体的には、四塩化炭素の割合を増やすにつれ、細孔の数は多くなる。また、細孔の直径も、徐々に大きくなり、やがてお互いのナノ細孔が連結している箇所も多くなっていく。表面積も最大で 1 グラムあたり 40 平方メートルと通常のフラーレン結晶よりも約 10 倍高い値を実現している。

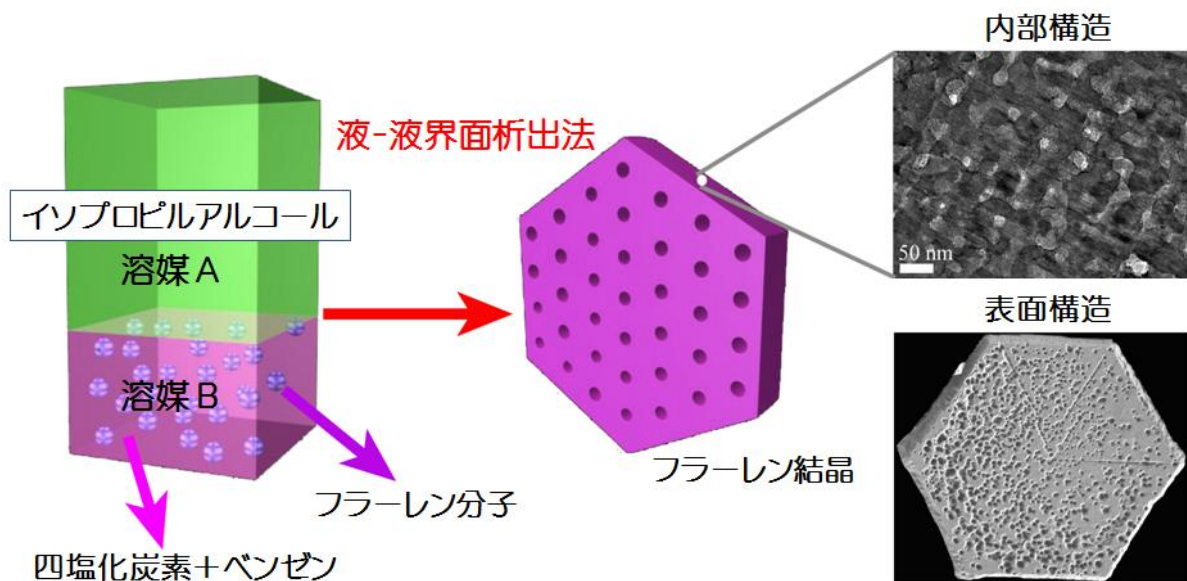


図1 ナノ細孔有するフラーレン結晶の合成スキームとその電子顕微鏡像。

### 波及効果と今後の展開

フラーレンは、電気を通す性質を持っているため、有機電子材料、電子回路の部品（コンデンサなど）、触媒の担体、燃料電池の電極など、多方面に応用されることが期待できる。波及効果として特に注目しなければならないのは、この合成手法は非常に簡便であるので、いろいろな分野の研究に広く適用される可能性があるということである。今回開発したナノ細孔有するフラーレン結晶は、高い結晶性を有しており、効率の良い高いホール輸送性を活かすことで、電気化学キャパシタなどに応用することも可能である。また、フラーレンの電子を出し入れする（酸化・還元）特性を持つため、二次電池の炭素電極素材としての用途が期待される。さらに、**n** 型半導体であるフラーレン結晶にナノ細孔が存在することで、**p** 型半導体と混合することによりヘテロ構造が形成でき、接触面積（**p-n** 接合界面）が増えることで効率的に電荷分離を起こすことができ、大きな光電流を得ることで性能が大幅に向上した有機薄膜太陽電池の創出の鍵となることが期待できる。

本合成手法は、他の様々なフラーレン（高次、金属内包）へ適用できると考えられ、**n** 型のみならず **p** 型のフラーレン結晶体の中にもナノ細孔を容易に作り出すことができる。したがって、これまでのナノカーボンの用途にない、新たなマテリアル化への可能性を十分に秘めている。本物質を用いれば、従来の複雑な合成プロセスや高価な製造装置などを必要とせず、フラーレン結晶を自由にかつ大量に成型加工することができる。

問い合わせ先：

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門広報室

TEL：029-859-2026

研究内容に関すること：

独立行政法人物質・材料研究機構

WPI 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

山内 悠輔

TEL：029-860-4635

E-mail：Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp

ロククマ スレスタ

TEL：029-860-4809

E-mail：SHRESTHA.Lokkumar@nims.go.jp

## 【用語解説】

### 1) フラーレン

主に炭素が60個集まってできた球状化合物。特殊な電気的特性を持つ。フラーレンの発見にはノーベル賞が授けられた。

### 2) グラファイト

炭素でできた原子レベルの極めて平滑な表面をもつ物質。ナノ構造などを評価するための基板としてよく用いられる。

### 3) カーボンナノチューブ

炭素によって作られる六員環ネットワーク（グラフェンシート）が単層あるいは多層の同軸管状になった物質。炭素の同素体で、フラーレンの一種に分類されることもある。

### 4) リソグラフィー法

切ったり削ったりして細かい構造を作製していく方法

### 5) 自己組織化法

分子などが自らの性質で自然に集まっていく様子を利用した構造作製法

### 6) 二次電池

充電して繰り返し使用できる化学電池をいう。

### 7) 電気化学

電荷や電極電位が関与している化学現象。分子を介した電子のやり取りのこと。

### 8) キャパシタ

電気を電気のまま（エネルギーの化学反応なしに）充放電することが可能で、原理的には半永久的に使用することができる、理想的な蓄電装置と言われている。