

室温液状フラーレンの創製と薄膜積層型太陽電池への応用

Room Temperature Liquid Fullerenes for Organic Thin-Film Solar Cells

道信剛志

東京農工大学大学院 助教

Tsuyoshi MICHINOBU

Assistant Professor, Tokyo University of Agriculture and Technology

研究の概要

地球埋蔵資源の枯渇問題およびその大量消費による二酸化炭素排出量抑制のための重点研究領域として、早急な太陽電池開発が望まれている。シリコン太陽電池は現時点で最高性能ではあるが、材料調達・製造コスト高のため本格普及させるのは困難である。本研究では、有機太陽電池に焦点を絞り、我々が最近開発した室温で液状フラーレン分子を薄膜積層型の n 型半導体として初めて適用する。液状での機能発現という学問的にも新しい発想であり、高いエネルギー変換効率と軽量・フレキシブルなデバイス作製が期待される。機能性分子の新規多層膜作製法を提示して、材料科学分野に広く波及するよう応用展開する。

Abstract

One of the most controversial issues in environmental science today concerns the potential risk to future energy supply and global warming. The conversion of solar energy into electrical or fuel energy is becoming more important. However, the current high cost of solar cells derived from inorganic semiconductors makes them difficult to spread over the market and, therefore, alternative cheaper but efficient solar energy technologies are desired. Organic thin-film solar cell is one of the most promising candidates, considering many advantages such as low cost, light-weight, flexible, and large-area fabrication. In this study, newly developed room temperature liquid fullerenes are, for the first time, used as an n-type semiconductor to improve the energy conversion efficiency. They are single component fluid carbon materials that show much higher conductivities than the solid fullerenes. The use of liquid functional materials in plastic electronics is a new concept, which is expected to open a new research field. The solar cells using the liquid fullerenes will expand the possibilities for future practical applications.

1. 研究目的

有機薄膜積層型太陽電池は、**p** 型半導体と **n** 型半導体から作製できるシンプルな構造であり、低コストで大面積化できるため将来の産業応用において非常に有望である。現状の課題は、エネルギー変換効率の向上のために、電荷分離や輸送特性に優れた材料の選択および最適なセル構造の確立にある。**p** 型半導体としては、ポリチオフェン誘導体 (P3HT) やポリフェニレンビニレン誘導体 (MDMO-PPV) などの共役高分子が一般的に用いられている (図 1)。側鎖置換基の導入や他モノマーとの共重合によりバンドギャップを調節できることが特徴である。一方、**n** 型半導体としては置換基を導入して溶解性が向上したフラーレン誘導体 (PCBM) が汎用であり、 $10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度の高い移動度を有している。

本研究では、新規 **n** 型半導体として室温で液状となるフラーレン誘導体の利用を提案する。液体状態では動的なミクロスケール分子運動のために電荷の移動が容易になると期待される。今回は、液状フラーレン分子の構造と融点、および構造と粘性率の関係を詳細に整理した。

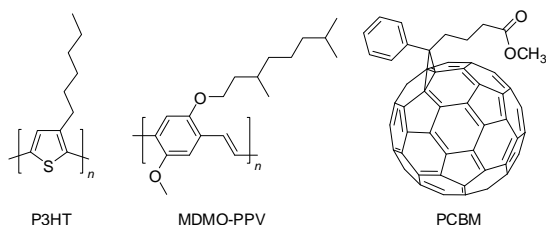


図 1 汎用の **p** 型半導体共役高分子および **n** 型半導体フラーレン分子の構造

2. 研究経過

フラーレンはナノ炭素材料を先導する材料であるが、非常に強い分子間相互作用のためにその魅力的な π 電子機能を実用デバイスに応用できていないのが現状である。我々は、以前、 C_{60} に特別な置換基を導入することで室温以下の融点にする技術を開発した。ポイントは 3 本のアルキル長鎖がまとまらないように設計された置換基を一つだけ導入するという分子設計にあり、アルキル鎖の置換位置により C_{60} 間相互作用を制御している点が重要である。得られた液状フラーレンは、固体フラーレンよりも電気化学的に活性で、PCBM と同程度の移動度を有することを明らかにした。

3. 研究成果

3-1. 液状フラーレン分子の合成

以前は、2,4,6-トリヒドロキシベンズアルデヒドを出発物質とし、Williamson 反応により対応するトリアルコキシベンズアルデヒドを合成していたが、分子内水素結合のために収率が低いことが問題であった。そのため、まずフロログルシノールをトリアルコキシ化した後、Vilsmeier 反応によりホルミル基を構築する新たなルートを開発した (図 2)。この方法を用いると、収率が約 60% へと向上した。得られた 2,4,6-トリアルコキシベンズアルデヒドをトルエン中、 C_{60} 、*N*-メチルグリシンと加熱反応させることで (Prato 法)、目的とするフラーレン一置換体を得た。精製はシリカゲルカラムおよび GPC カラムにより行った (収率 40~60%)。

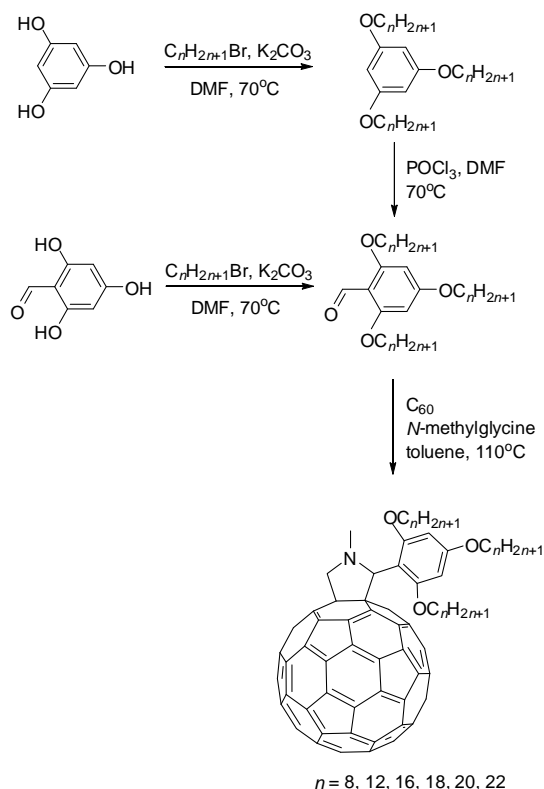


図 2 トリアルコキシベンズアルデヒドの新しい合成経路および Prato 法によるフラーレン誘導体の合成

3-2. 熱分析

全てのフラーレン誘導体は熱的に安定であり、約 300°C まで重量減少は示さなかった。DTA より決定した分解温度は約 400°C であり、アルキル鎖長依存性は観測されなかった。

一方、DSC 測定より決定した融点は、明確なアルキル鎖長依存性を示した (図 3)。例えば、アルキル鎖長が短いオクチル基 ($n=8$) では、融点 147-148°C を示し、室温で固体である。しかしながら、アルキル鎖長が C₆₀ 直径を超えるドデシル基 ($n=12$) になると、融点は 13.7°C へと急降下し、室温で液体となった。ヘキサデシル基 ($n=16$) になると融点はさら

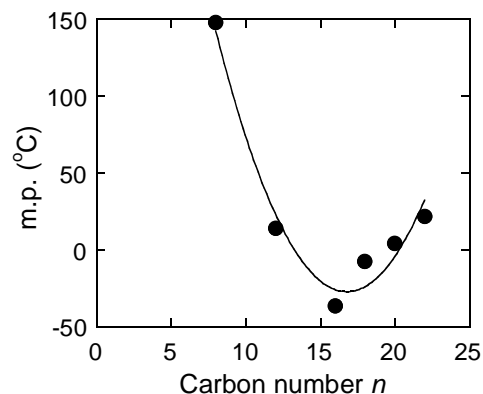


図 3 アルキル鎖炭素数とフラーレン誘導体融点の関係

に低下したが、それ以上長くなると ($n>16$)、逆に融点は徐々に上昇した。これは、今回のフラーレン誘導体の融点は、C₆₀ 間の π - π 相互作用とアルキル鎖間の van der Waals 相互作用という 2 つの異なる分子間力によって決定されていることを示唆している。すなわち、今回用いた C₆₀ 誘導体の場合には、アルキル鎖炭素数 12~22 の範囲で室温液状となることが明らかとなった。

3-3. 粘弾性測定

室温で液状のフラーレン分子に対して、25°C で粘弾性測定を実施した。測定周波数領域において損失弾性率 (G'') は常に貯蔵弾性率 (G') より大きく、試料が確かに液体様の振舞いをしていることを明らかにした。また、アルキル鎖が短い時は C₆₀ 間の π - π 相互作用、アルキル鎖が長い時はアルキル鎖間の van der Waals 相互作用に基づくクラスター構造が形成されており、融点のアルキル鎖長依存性と相関を示した。

さらに、それぞれの試料について複素

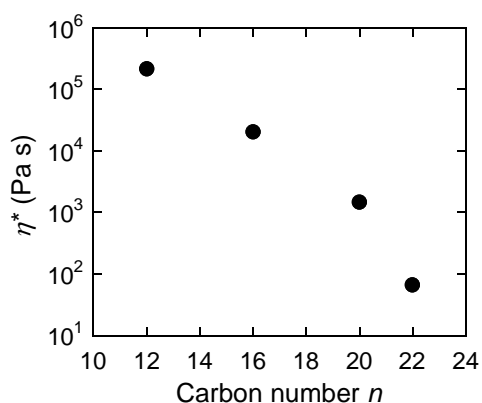


図 4 アルキル鎖炭素数と液状フラーレン分子粘性率の関係

粘性率を測定したところ、アルキル鎖の伸長と共に指数関数的に減少した(図 4)。この挙動は融点や上述の粘弾性特性と異なっている。粘性率は、フラーレン間相互作用によらず、アルキル鎖部分が支配的因子であることを示している。

4. 今後の課題と発展

室温で液状となるフラーレン誘導体の設計指針と基礎物性(融点、粘性率)のアルキル鎖長依存性について整理した。今回合成したフラーレン誘導体が C_{60} の電子のおよび電気化学的特性を保持していることは既に証明済みである。今後、p型半導体高分子との組成比をうまく調節して、有機薄膜積層型太陽電池のセル特性を評価していくことになる。液体状態での優れた機能が示せれば、共役電子系の新しい分野を切り拓くことになると期待される。

5. 発表論文リスト

1. Tailor-Made Design of Room Temperature Liquid Fullerenes with Tunable Melting Point and Viscosity. (投稿準備中)