

3P044

色素増感太陽電池への応用を目指した
硫酸化フラーレン LB 膜電極の作成と性能評価

(¹分子研、²総研大、³愛知教育大)

○片柳英樹^{1,2}、川井若葉³、久野史絵³、日野和之³、三浦浩治³

Fabrication of LB film electrodes of sulfonated fullerenes and evaluation of their feasibility for the dye-sensitized solar cells

(¹Inst. Mol. Sci., ²SOKENDAI, ³Aichi Univ. of Edu.)

○Hideki Katayanagi^{1,2}, Wakaba Kawai³, Shie Kuno³, Kazuyuki Hino³, Kouji Miura³

【序】色素増感太陽電池(DSSC)は、発電を担う負極(作用極)と電子を発電系に戻す正極(対極)とで電解液をはさんで封止した構造を持つ。対極には通常白金薄膜が用いられるが、白金は高価な希少資源であり、また電解液中に溶出して作用極を被毒し、電池セルの寿命を短くしてしまうため、白金に代わる対極材料の開発が望まれている。炭素材料は、触媒活性や電解液への不溶性等の観点から有望視され、カーボンナノチューブ等の新奇材料の利用研究も進んでいる。一方、同様の炭素材料であるフラーレンは、特徴的な電気物性が期待されるものの、電極薄膜としての利用においては、滴下・乾燥法のような簡便な湿式成膜法ではその配列や配向が制御できず、十分な性能が発揮されなかった。そこで、フラーレン同士の分子間相互作用よりも強力な親水性を持つ硫酸基を導入した両親媒性フラーレン誘導体を対象にすることを考えた。これを材料に用いて、湿式で簡便に薄膜を作成できる Langmuir-Blodgett(LB)法により、規則的な配列と配向性を持った炭素材料薄膜(LB 膜)の作成を試み、その DSSC 対極としての性能評価を行った。

【実験】硫酸化フラーレンの合成は以下のように行った。まずクロロ酢酸と対応するヒドロキシアルキルアミンを縮合させ、フラーレンとパラホルムアルデヒドを加えて加熱還流し、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン(C₆₀NC_{*n*}OH)を合成した。次に C₆₀NC_{*n*}OH をピリジン中でクロルスルホン酸と作用させることで、*N*-(*n*-ヒドロキシアルキル)フラロピロリジン-*O*-スルホン酸(C₆₀NC_{*n*}OSO₃H)を合成した。本実験では後述の理由から *n* = 3(C3)および 6(C6)を材料に用いた。LB 膜の作成は、市販のラングミュアトラフを用いて行った。成膜に先立ち、C3 および C6 の溶液を、メタノール・トルエン混合溶媒を用いて作成し、トラフの水面に展開して Langmuir 膜(L 膜)を形成させ、その表面圧-面積(π -*A*)曲線を測定した。成膜に際しては、L 膜の表面圧を 30 mN/m に保持しながら、基板を水中から 5 mm/min の速度で大気中に、垂直に引き上げ、再び水中に 5 mm/min の速度で降下させた。この操作で 2 層の膜が形成されると考えられるが、本実験ではこれを繰り返して 11 層の膜を基板に転写した。その後 1 日以上常温で乾燥させた。基板としてはガラスおよび ITO 蒸着ガラスを用いた。作成した各 LB 膜について、膜厚を触針式段差計およびコヒーレンス走査型干渉計(CSI)により、表面の性状を AFM(DFM)により評価した。

【結果と考察】 図 1(a)にこれまでに合成された C2 から C6 までの硫酸化フラーレンについて、L 膜の π -A 曲線から求めた極限占有面積($A_{\pi \rightarrow 0}$)を示す。C4 で極小を示すのは、アルキル鎖が折れ曲がってピロリジン環の窒素原子と分子内水素結合を形成することにより親水性を失い、フラーレン部位の疎水性効果が増して凝集しやすくなったためであると、既に報告されている[1]。そこでこの影響を避け、 $A_{\pi \rightarrow 0}$ の値がフラーレンの構造に基づく計算値(86.6 Å)に近く、単分子膜を形成していると考えられる C3 と C6 を用いて成膜を行った。C3 および C6 についての π -A 曲線を図 1(b)に示す。表面圧をこの曲線の立ち上がりの途中の 30 mN/m に固定して成膜を行った。この表面圧では、L 膜は固体膜であると考えられる。

図 2 は C6 をガラス基板に転写した場合の、触針式段差計による膜厚測定結果の一例である。図の右側は基板表面であり、左側が LB 膜部分を示している。LB 膜には凹凸が認められるが、複数回の測定によりその厚みは概ね 10 nm - 30 nm 程度であることがわかった。硫酸化フラーレン単分子膜の厚みは約 2 nm であると考えられるので、これが 11 層程度累積した状態(~22 nm)に近い値であるといえる。図中の $x = 1.33$ mm のピークは膜の境界であり、今回の成膜条件では、析出した材料が境界部分に厚く堆積してしまうことがわかった。確認のため、同様の測定を、CSI を用いても行ったが、結果は同様であった。また、これらの LB 膜の表面抵抗率(R_s)を測定したところ、 $R_s > 10^7 \Omega/\text{sq}$ と、大きな値となったため、電極として使用するために、導電性の ITO 基板の利用を試みた。

ITO 基板を用いた場合では、段差計、CSI いずれを用いても膜厚の測定ができなかった。肉眼では基板上に、材料由来とみられる着色を確認できるものの、ITO 基板には、現在の成膜条件では、硫酸化フラーレンの LB 膜が形成されていない可能性がある。

図 3 はガラス基板上の C3 および C6 の LB 膜の AFM(DFM)観察結果である。この図ではいずれの材料でも直径 50 nm 以下程度の凝集した粒子状の凹凸が認められる。これ以上拡大しても、フラーレンの結晶格子に対応するような周期構造は見いだせなかった。

以上より、ガラス基板上への LB 膜の累積が確認され、その膜厚は転写回数と整合していた。しかし凹凸および凝集が見られ、不均一な膜が形成されていると考えられる。また、ITO 基板については LB 膜の形成が確認できなかった。今後は、成膜条件の検討等により、導電性基板上への均一な成膜を確立し、これを用いてサイクリックボルタンメトリー等の電気化学計測を行い、DSSC 対極としての性能を評価することを目指す。

【参考文献】[1] 日野和之 et al., 分子科学討論会 2013, 3P037.

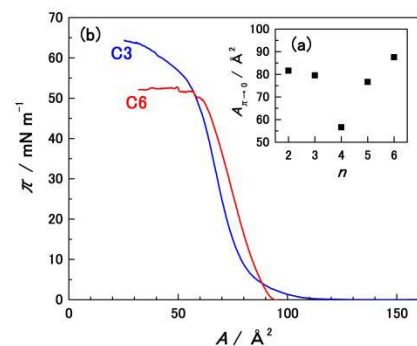


図 1 (a) C_n($n = 2 - 6$) の L 膜における極限占有面積。(b) C3 および C6 の L 膜の π -A 曲線。

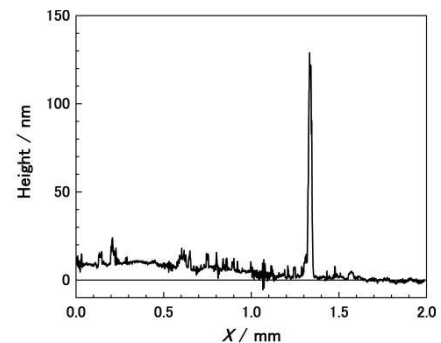


図 2 ガラス基板上の C6 の LB 膜についての触針式段差計による膜厚プロファイル。

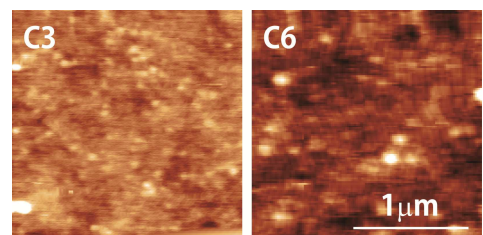


図 3 ガラス基板上の C3 および C6 の LB 膜についての AFM(DFM)による形状像。