解　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔12〕，425–429（2014）

多様な形態と変換可能なフラーレン微結晶の作製

佐藤駿実*・志藤慶治*・増原陽人*,†

*山形大学　山形県米沢市城南4-3-16（〒992-8510）
† Corresponding Author, E-mail: masuhara@yz.yamagata-u.ac.jp

（2014年8月22日受付，2014年11月17日受理）

要　　旨

フラーレンは特異な形状と電子・光物性のため，エレクトロニクスや太陽電池など多様な分野への応用が期待されている。さらに，材料化へ向けた観点から，特異な形態をもったフラーレンナノ・マイクロ結晶が従来にはない機能・物性の発現が期待できる。われわれは「再沈法」を利用し，フラーレン（C_{60}）ナノ結晶のサイズ・形態制御に成功した。再沈法で得られるC_{60}ナノ結晶は至極単純な条件の変更によりサイズや形状が変化することが既知であり，本稿ではその原因を定性的に分析し導いた考察を紹介する。さらに，分散溶媒変更することにより，C_{60}ナノ結晶が“ロッド→ディスク→ベルト→ロッド”のように，サイクリックな形態変換を見いだしたので報告する。最後に，液－液界面集積法や電気泳動デポジション法を用いたC_{60}ナノ結晶の薄膜化および，それにともなう応用展開の一例を紹介する。

キーワード：再沈法，ナノ結晶，フラーレン，有機薄膜太陽電池

1. まえがき

球状，もしくは球状に近く，形状の対称性が高いフラーレン分子は，その特殊な分子構造により，特異な電子・光物性や磁気特性など多数の魅力ある特性を有する[1-4]。しかしこのようなフラーレン分子特有の性質は，単一の分子状態やフラーレン薄膜について報告されているだけである。他方，フラーレンは室温で分子結晶を形成する。結晶のサイズがバルクからマイクロ，ナノへと微小化していくとやがてそれらのサイズ効果が期待できる。しかし，フラーレンのナノおよびマイクロ結晶（粒子），すなわちナノサイズの微結晶について報告したものはほとんどない。一方，溶液から溶媒を蒸発させて簡単に作製したフラーレンバルク結晶が溶媒和結晶を形成するという興味深い報告[5,6]例がある。この報告は，結晶中の溶媒分子の種類を変えることでフラーレン結晶の物性を制御できる可能性を示唆している。つまり，サイズと溶媒分子の種類，両方を制御することで，まったく新しい物性を有するフラーレン結晶を合成できる可能性があり，フラーレンを材料として，高度に応用できることが期待できる。現状では未だ，形状とサイズに依存した新たな物性の発現には至っていないが，筆者らは，上記観点に基づいて作製したフラーレン微結晶の作製を行っている。具体的には，再沈法[7]という簡便な手法を用いて，フラーレン微結晶（とくにC_{60}微結晶）の作製を試み，溶媒選択などの実験条件を変えることにより，われわれの想像をはるかに超えた多様な形状を有するフラーレン微結晶が得られ，さらに驚くべきことに，それら微結晶のサイズは単分散であることを報告している。

本稿ではまず，これらフラーレン微結晶の作製法について紹介し，再沈法におけるフラーレン微結晶のサイズ制御因子の解明への試みを紹介する。最後にフラーレン微結晶を用いた有機薄膜太陽電池への応用展開についても簡単に紹介する。

〔氏名〕ますはら　あきと
〔現職〕山形大学大学院理工学研究科 准教授
〔趣味〕航空機鑑賞
〔経歴〕2004年7月東北大学多元物質科学研究所 助手（中西八郎教授 研究室）。2007年4月東北大学多元物質科学研究所 助教（及川英俊教授 研究室）。2010年2月山形大学大学院理工学研究科 テニュアトラック助教（独立）。2013年4月現在 山形大学大学院理工学研究科 准教授。

2. 再沈法を用いたフラーレン微結晶の作製[8-10]

筆者らは，有機ナノ結晶の作製法である「再沈法」を用いて，フラーレン（とくにC_{60}）マイクロ結晶の作製に着手，成功してきた。この再沈法により得たC_{60}微結晶のほとんどは，良溶媒を含む溶媒和結晶であり，分散溶媒がC_{60}微結晶の形態へ大きな影響を与えると考えられる。そこで，分散溶媒がC_{60}微結晶の形態および相構造へ及ぼす影響を同時に検討した。

再沈法とは，対象有機化合物を良溶媒に溶解させた希薄溶液を激しく攪拌している貧溶媒中に滴下・注入し，最終的にナノ結晶分散液としてサンプルを得る方法である（**Fig. 1**）。良溶媒としておもに，アルコール，アセトン，ベンゼンなどを用い，貧溶媒としてこれら良溶媒と無限希釈可能な水やヘキサンなどを用いて行われる。ナノ結晶サイズ制御因子として，注入溶液の濃度，貧溶媒の温度，滴下速度，注入速度や攪拌速度に加えて界面活性剤の添加などが挙げられる。再沈法におけるメリットは，至極簡単な作製条件を変えるだけでナノ結晶のサイズが制御できる点である。われわれは，溶液から単純に溶媒を室温で蒸発させ，結晶成長させたC_{60}のバルク結晶が，良溶媒を含んだ溶媒和結晶であり，この結晶内でのフラーレン分子と良溶

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material