

平成27年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「波長選択型高性能色素増感太陽電池の開発」

研究開発成果等報告書

平成28年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 一般財団法人ファインセラミックスセンター

目 次

第1章 研究開発の概要

1－1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1 研究開発の背景・研究目的	1
1-1-2 研究目標	2
1－2 研究体制	4
1-2-1 研究組織	4
1-2-2 管理体制	4
1-2-3 研究者氏名	5
1－3 成果概要	6
1－4 当該研究開発の連絡窓口	8

第2章 本論

2－1 波長領域の光吸収選択性の課題への対応	9
2-1-1 青色光利用色素の開発	9
2-1-2 緑色光利用色素の開発	9
2-1-3 赤色光利用色素の開発	10
2-1-4 近赤外光利用色素の開発	11
2-1-5 赤外利用色素の開発	12
2－2 高変換効率性の課題への対応	13
2-2-1 酸化チタン多孔質薄膜電極を有する色素増感太陽電池の開発	13
2-2-2 色素増感太陽電池の性能評価	23
2－3 耐久性の向上の課題への対応	28

第3章 全体総括

3－1 複数年の研究開発成果	33
3－2 研究開発後の課題	35
3－3 事業化展開	36

1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

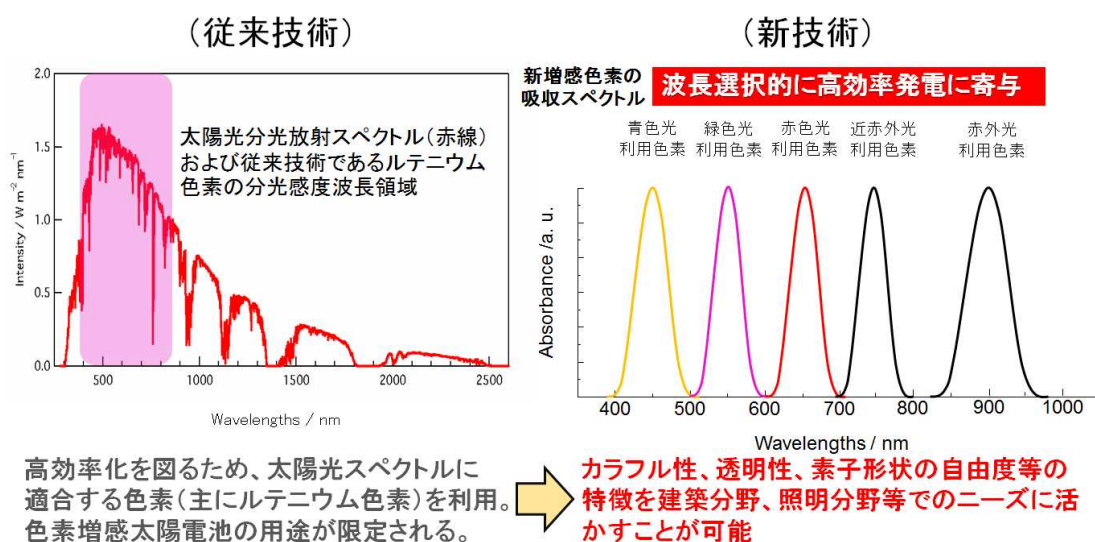
1-1-1 研究開発の背景・研究目的

2011 年の東日本大震災以降、電力エネルギーの供給構造を根本から変えることができる革新技术として、実用化に制約の少ない太陽光発電の大規模普及が求められている。

しかし、太陽光発電の普及加速には、現状の結晶シリコン系太陽電池等では不十分である。大幅な低価格化を実現しつつ、資源的、エネルギー的制約の少ない有機系太陽電池を早期実用化し、光電変換の効率向上、長期耐久性の向上、低価格化を一層進めて大規模な太陽光発電の導入に貢献する道筋を得ること、また、実用化の中核を担う製造業者の産業基盤を形成することが極めて重要である。

その中でも、製造プロセスが容易な点や材料コストが比較的安価である観点から、低コスト化が期待できる色素増感太陽電池は、次世代の太陽電池として注目されており、あと一步で実用化が充分可能となる目処が得られているが、その多くは高性能化のため可視光を効率よく吸収する増感色素を用いている。一方、カラフル性や用途によって自在に形状を変えて製造することが可能な点は、従来のシリコン系太陽電池では見出すことができない応用分野を開拓できるものと期待されている。

しかし、色素増感太陽電池の高効率光電変換に資することができ、かつ特定の光の波長のみを選択的に吸収する色素の合成技術は現状、確立されておらず、実用化は困難であった。また、同時に、開発した色素機能を最適化して、色素増感太陽電池の高変換効率性を実証する太陽電池の集積化・薄膜化技術、及び生産要素技術の確立が求められている。太陽光発電によるエネルギーソリューション技術の普及拡大を目指し、透明性や意匠性に優れた波長選択型高性能色素増感太陽電池を開発する。従来技術では、光電変換の高効率化を図るため、太陽光スペクトルに合致する色素開発が進められていたが、色素増感太陽電池の用途が限定されていた。本研究では、川下製造業者が抱える色素増感太陽電池の技術課題である有機増感色素への選択光吸収性の付与と素子の高効率発電・長期安定性を解決し、高機能化学合成技術を確立する。



1-1-2 研究目標

可視光～近赤外光の所望の波長を選択的に吸収する高機能有機色素を開発する。さらに、太陽光エネルギーを有効に使う発電する波長選択型色素増感太陽電池を開発する。また、耐久性に優れた実用化に制約が少ない太陽電池の高機能化学技術を創出して、意匠性に富み、かつ環境・エネルギー問題に貢献することができる色素増感太陽電池の基盤技術を完成させることを目標とする。

①波長領域の光吸収選択性の課題への対応

①-1 青色光利用色素の開発

波長領域の光吸収選択性の課題への対応として、450 nm 付近に最大吸収波長を有する色素を設計する。同時に、色素増感太陽電池として機能するのに必要な色素のエネルギーレベルを設計する (HOMO: -5.06 eV 付近)。色素の基本骨格を構築した後に、耐久性向上のため複数のカルボキシル基等の導入や、会合体形成を抑制するため色素骨格への立体障害基導入を図る。紫外・可視吸収スペクトルおよび電気化学的特性を調べて基礎物性を明確化する。最終的な目標値として、上記設計通りの青色光利用色素を合成し、かつミニセル光電変換効率 (100 mW/cm² の擬似太陽光強度下) が 2%以上の性能を有することを目指す。

①-2 緑色光利用色素の開発

波長領域の光吸収選択性の課題への対応として、550 nm 付近に最大吸収波長を有する色素を設計する。同時に、色素増感太陽電池として機能するのに必要な色素のエネルギーレベルを設計する (HOMO: -5.06 eV 付近)。色素の基本骨格を構築した後に、耐久性向上のため複数のカルボキシル基等の導入や、会合体形成を抑制するため色素骨格への立体障害基導入を図る。紫外・可視吸収スペクトルおよび電気化学的特性を調べて基礎物性を明確化する。最終的な目標値として、上記設計通りの緑色光利用色素を合成し、かつミニセル光電変換効率 (100 mW/cm² の擬似太陽光強度下) が 4%以上の性能を有することを目指す。

①-3 赤色光利用色素の開発

波長領域の光吸収選択性の課題への対応として、650 nm 付近に最大吸収波長を有する色素を設計する。同時に、色素増感太陽電池として機能するのに必要な色素のエネルギーレベルを設計する (HOMO: -5.06 eV 付近)。色素の基本骨格を構築した後に、耐久性向上のため複数のカルボキシル基等の導入や、会合体形成を抑制するため色素骨格への立体障害基導入を図る。紫外・可視吸収スペクトルおよび電気化学的特性を調べて基礎物性を明確化する。最終的な目標として、上記設計通りの赤色光利用色素を合成し、かつミニセル光電変換効率 (100 mW/cm² の擬似太陽光強度下) が 1%以上の性能を有することを目指す。

①-4 近赤外光利用色素の開発

700-800 nm 付近に最大吸収波長を有する色素構造について、スクアリリウム誘導体を中心に、DFT 計算によって HOMO、LUMO レベル、エネルギーギャップを計算する。HOMO レベルの目標値は -5.06 eV 付近とする。得られた知見を基に、標的色素を合成する。

①-5 赤外光利用色素の開発

800-1000 nm に最大吸収波長を有する色素構造の分子設計を行う。電子豊富なペリミジン等からなる、スクアリリウム色素、クロコニウム色素を合成する。DFT 計算によって HOMO、LUMO レベル、エネルギーギャップを計算する。目標値として、HOMO を -5.06 eV 付近とする。

②高変換効率性の課題への対応

②-1 酸化チタン多孔質薄膜電極を有する色素増感太陽電池の開発

スクリーン印刷で塗布した酸化チタンプリカーサ膜を焼結し、酸化チタン薄膜電極を得る。酸化チタン電極表面に色素分子を単層吸着することができる最適吸着条件について検討し、電解質組成の最適化、対極材料の最適化を進めて変換効率の向上に資する材料合成から素子組み上げまでの一貫した技術基礎を構築する。また、耐久性試験が可能なサブモジュール素子の作製プロセスを確立する。

②-2 色素増感太陽電池の性能評価

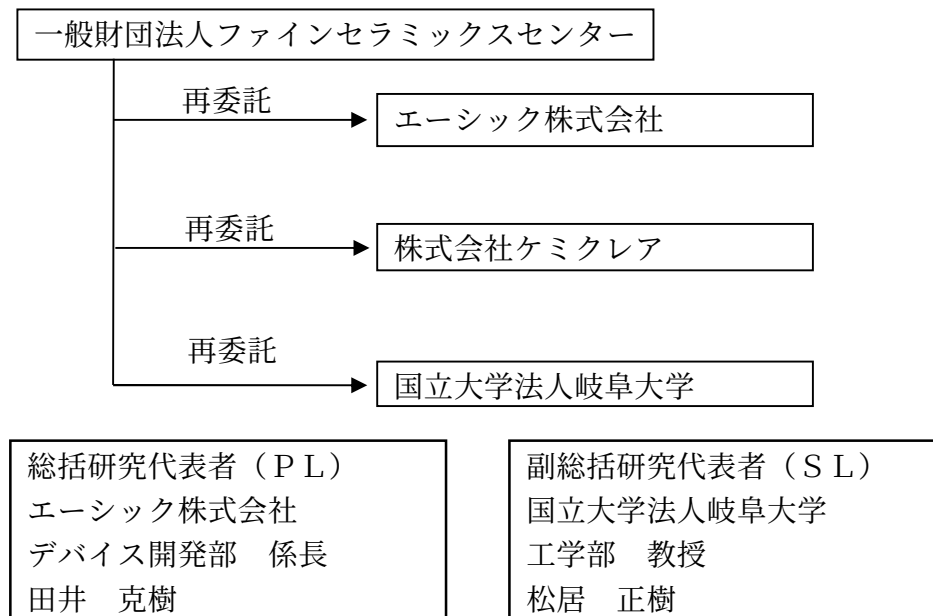
①で開発した有機色素を用いて、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光強度下でのミニセル光電変換効率を評価し、青色光、緑色光、赤色光利用色素の光電変換効率がそれぞれ、2%、4%、1%以上であることを目標とする。

③耐久性の向上の課題への対応

開発した波長選択性色素による色素増感型太陽電池の機能評価を実施するため、耐久性評価用のサブモジュール作製を行い、信頼性試験を実施して環境性能を確認し、問題点に応じて改善を図る。

1－2 研究体制

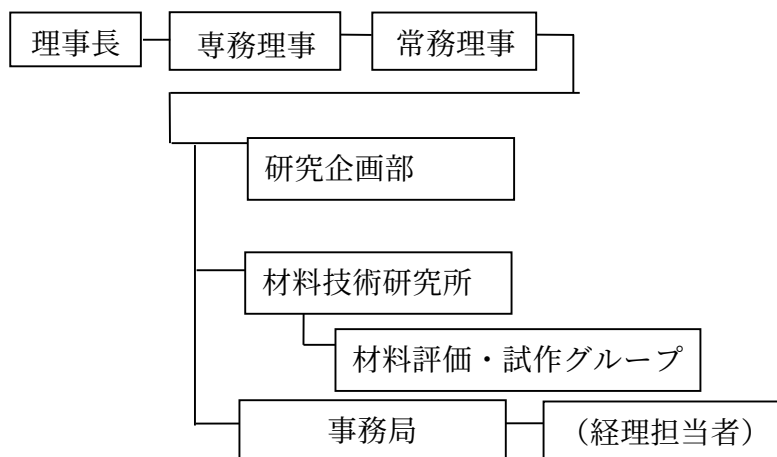
1-2-1 研究組織



1-2-2 管理体制

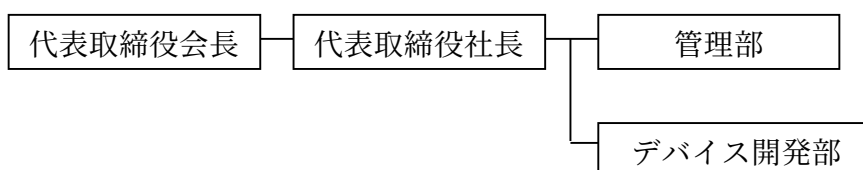
（1）事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

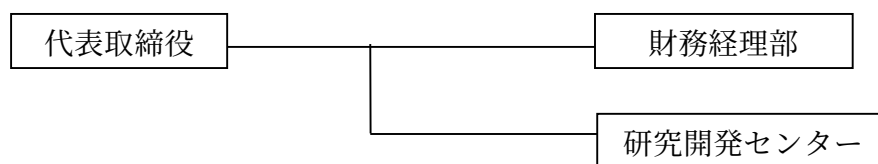


（2）再委託先

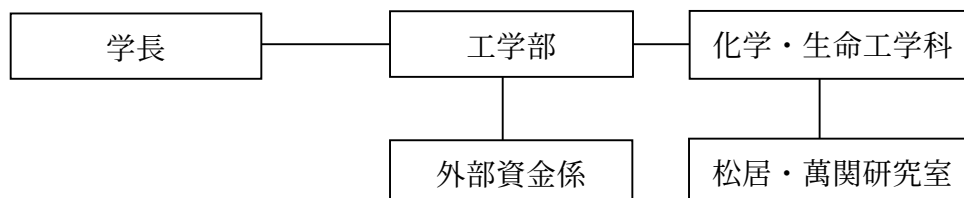
エーシック株式会社



株式会社ケミクレア



国立大学法人岐阜大学



1-2-3 研究者氏名

(1) 事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター
管理員

氏 名	所属・役職	備考
山本 義明	研究企画部 課長	
松田 典子	事務局 課長補佐	

研究員

氏 名	所属・役職	備考
横江 大作	材料技術研究所 材料評価・試作グループ 上級技師補	

(2) 再委託

エーシック株式会社

氏 名	所属・役職	備考
栗林 智国	デバイス開発部 部長	総括研究代表者
田井 克樹	デバイス開発部 係長	
國澤 知道	デバイス開発部	

株式会社ケミクレア

氏 名	所属・役職	備考
角田 敏政	取締役 研究開発センター長	
東嶋 伸治	研究開発センター グループリーダー	
井上 由紀子	研究開発センター	

国立大学法人岐阜大学

氏 名	所属・役職	備考
松居 正樹	工学部 教授	副総括研究代表者
萬関 一広	工学部 助教	

1-3 成果概要

①波長領域の光吸収選択性の課題への対応

①-1 青色光利用色素の開発

当該期間に新規青色光利用色素 6 種類（吸収極大 445～477 nm）を開発した。2 種類は低分子会合体形成を抑制するため、既存青色光利用色素に嵩高い置換基を導入したものであり、残りの 4 種類は溶媒への溶解性を向上させるべく、色素 D131 をアミン塩型にしたものである。特に後者 4 種類の色素は目的通り様々な溶媒への溶解性が向上し、変換効率も D131 と同等、もしくはそれ以上のものとなった。

①-2 緑色光利用色素の開発

当該期間に新規緑色光利用色素 10 種（吸収極大 546～555 nm）を開発した。4 種は既存緑色光利用ダブルアンカー色素（DN285 や DN291）の欠点である溶媒への低溶解性を解決すべく、アミン塩型としたものであり、3 種は新規の安息香酸型ダブルアンカー色素、残りの 3 種は低分子会合体形成を抑制するため、既存緑色光利用色素 D149 に嵩高い置換基を導入したものである。特にアミン塩型色素は目的通り様々な溶媒への溶解性が向上し、変換効率も DN285 と同等、もしくはそれ以上のものとなった。

①-3 赤色光利用色素の開発

当該期間に新規赤色光利用色素 18 種（吸収極大 585～661 nm）を開発した。従来の赤色光利用色素はアクセプター部がインドレニウム型であるため、不安定、変換効率が低いという欠点を有していた。今回、アクセプター部にトリメリット酸誘導体を、リンカー部にチオフェンを導入することにより、色素の長波長化に成功し、色素溶液の外観は美しい青色を有するものとなった。また安定性も向上し、変換効率も既存有機色素の中でも最高位のものとなることを確認した。

①-4 近赤外光利用色素の開発

近赤外吸収色素としてインドリン骨格を有する 4 種類の非対称スクアリリウム色素を合成した。これらの色素はクロロホルム中で 660 nm 付近に最大吸収波長を示した。DMF 中での酸化電位測定と紫外・可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとから求めた還元電位は、熱力学的に酸化チタンを増感可能であることがわかった。これらの色素の変換効率に大きな違いはなかった。ベンズインドレニン部位を有する色素が酸化チタン上で最も長波長側で吸収極大を示した。

①-5 赤外光利用色素の開発

ベンゾ[*c,d*]インドレニン有する非対称スクアリリウム色素を合成した。これらの色素は、酸化チタン上で 700 および 800 nm 付近に最大吸収波長を示した。アンカー基をカルボキシル基またはジブチルアンモニウムカルボキシレートとしても変換効率に大きな違いは観察されなかった。

②高変換効率性の課題への対応

②-1 酸化チタン多孔質薄膜電極を有する色素増感太陽電池の開発

平成 25 年度は、市販品である印刷用 PST-18nR(触媒化成製)ペーストを FT0 ガラス(F-dope SnO₂)基板上に塗布し、500℃での焼結、表面処理等により単層の多孔質酸化チタン薄膜を得た。基板洗浄、焼結条件等の薄膜作製技術は、エーシック株式会社および岐阜大学が相互に知見を交換しながら、酸化チタン電極の印刷技術を確立した。

平成 26 年度は、平成 25 年度に構築したスクリーン印刷技術や貼り合せ技術を利用して、波長選択性色素や高性能酸化チタン材料を用いて薄膜色素増感太陽電池を作製し、材料合成から素子組み上げまでの一貫した技術基礎を構築し、また、耐久性試験が可能なサブモジュール素子の作製プロセスの確立を検討した。しかし、真空貼り合せ装置（貼り合せ部）で、正極側のガラス基板と負極側のガラス基板を貼り合せた後、装置から取り出し、真空貼り合せ装置（硬化光源部）で UV 硬化性樹脂を硬化させる間の移動時間や UV 硬化時間において、ズレや隙間が生じ、完全な密封が困難となることが判明した。

平成 27 年度は、真空貼り合せ装置（貼り合せ部）の改造を行うとともに、特に①-1～①-3 で構造最適化した有機色素を用いて、開光部が 5cm 角程度のサブモジュールを作製し、製品化の基礎となる耐久性試験に適用可能なサンプル作製を行い、歩留まりを大幅に向上させた。

②-2 色素増感太陽電池の性能評価

青色光、緑色光および赤色光利用色素のミニチュアセル光電変換効率を評価し、目標値(それぞれ 2%、4%、1%)を達成した。新規酸化チタンの 2 μ m 程度の膜厚の多孔質電極を用いることで、電極の薄膜化と太陽電池の高性能化の両立に成功した。サブモジュールについても評価を実施し、サブテーマ①での色素の精密設計により、ミニチュアセルと同様、波長選択的に入射光を光電変換できることを明確化することができた。

③耐久性の向上の課題への対応

平成 25 年度は、耐久性評価に関する知見の収集や保有設備による技術構築を進めた。

平成 26 年度は、開発した波長選択性色素による色素増感型太陽電池の機能評価を実施するため、耐久性評価用のサブモジュール作製を進めた。光照射試験に関しては、工業試験場等を主として利用する評価検討を開始した。具体的には、耐光性の評価技術の構築に着手するため、工業試験場の装置確認を行った。その結果、JIS 規格 C8938 や既存の装置では、色素増感型太陽電池の試験には、適合しない可能性がある、つまり、条件が厳しすぎるのではないかとの意見もあったが、検討した装置としては、京都府中小企業技術センターに設置してある耐候性評価システムである。その装置へのセルの取り付けは、カプトンテープやワイヤー、アルミテープ等による貼り付けにはなるが、可能である事を確認した。

平成 27 年度は、サブモジュール作製を進め、信頼性試験を実施して環境性能を確認した結果、問題点も確認した。なお、今回は、短期間で結果を確認できる温湿度サイクル試験と光照射試験の 2 種類の試験を行った。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター

研究企画部 課長 山本 義明 E-mail : yamamoto@jfcc.or.jp

TEL : 052-871-3500 FAX : 052-871-3599

第2章 本論

2-1 波長領域の光吸収選択性の課題への対応

2-1-1 青色光利用色素の開発

本課題において 450 nm 付近に吸収極大を持ち副吸収帯がなく、さらに波長幅の狭い色素を開発することを目指した。既知の青色光利用色素（図 1）は色素増感太陽電池において良好な変換効率を示すことが知られている。しかしながら溶媒への溶解度が低いために低分子会合体を形成しやすく、半導体への吸着条件によって変換効率が低下するという欠点があった。これを解決すべく、アミン塩型の色素を開発することとした。色素をアミン塩型にすることにより、カウンターカチオン部アルキル基の脂溶性効果によって様々な有機溶剤への溶解度が高まると期待してのものである。

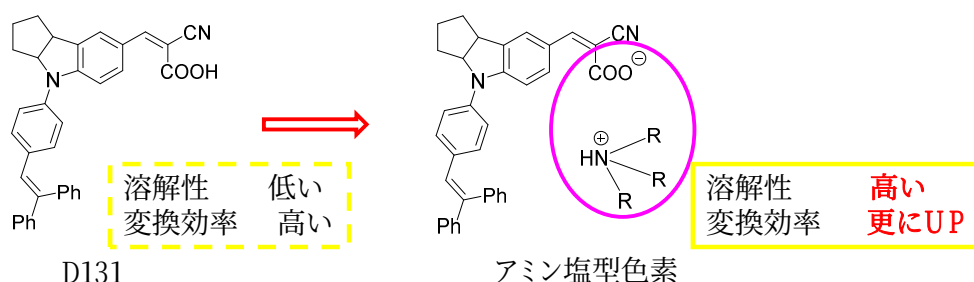


図1 既存青色光利用色素 (D131) と新規アミン塩型色素

結果、合成法を最適化することにより、D131 のピペリジン塩等、4 種類のアミン塩型色素を得ることができた。これらの塩は D131 と同じ吸収帯を有していた。アルコール系溶媒への溶解度は当初目論んだ通り、大きく向上していることを確認した（フリー体と比較して 2 倍の溶解性）。また精製法も容易であり、製造単価の大幅な削減も同時に達成したことになる。変換効率は、フリー体と比較して同等、もしくは若干上回る値を示した。

加えて D131 にブトキシ基やシリル基等の嵩高い置換基を導入した色素も、当該期間に 2 種類開発した。

2-1-2 緑色光利用色素の開発

本課題では、550 nm 付近に最大吸収波長を有する色素を開発することを目指した。既存緑色光利用ダブルアンカー色素 (DN285, DN291) は、色素増感太陽電池において高い変換効率を示すだけでなく、優れた耐久性を有することが確認されている。しかしながらこの色素は分子量が大きく、さらに分子内にカルボン酸が2つあるため従来の色素に比べ極性が高く、様々な有機溶剤への溶解度が極めて低いという欠点を有していた (図 2)。

この問題点を解決すべく、先に述べた新規青色光利用色素の開発と同様、アミン塩型のダブルアンカー色素を開発することとした。

各種合成法最適化の結果、既存ダブルアンカー色素のピペリジン塩等、有機アミン塩型の色素を4種類開発した。これら塩型の色素はフリー体と同じ吸収帯を有しており、各種有機溶剤への溶解性も向上していることを確認した。また精製法も容易であり、製造単価の大幅な削減も同時に達成したことになる。変換効率もフリー体と同等、もしくはそれ以

上のものであることを確認した。

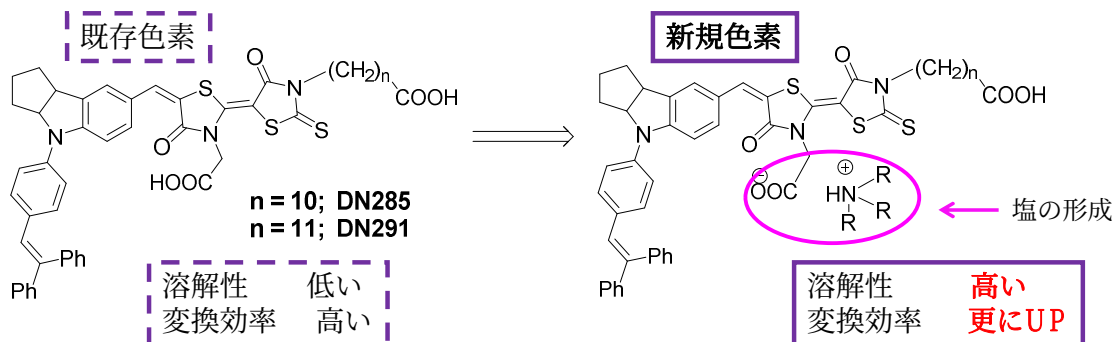


図2 既存緑色光利用ダブルアンカー色素と新規アミン塩型色素

加えて当該期間中に、低分子会合体形成を抑制するため既存緑色光利用色素 DN149 に嵩高い置換基を導入した色素を3種と、安定性を考慮した新規安息香酸型ダブルアンカー色素を3種類開発した。

2-1-3 赤色光利用色素の開発

本課題では、650 nm 付近に最大吸収波長を有する色素を開発することを目標とした。

既に開発されている赤色光利用色素 DN170 は溶液状態において美しい青色を示すが、色素増感太陽電池の増感色素としては変換効率が低く、またヨウ化物イオンをカウンターアニオンとして持つ塩であるために酸化電位も低く、安定性にも問題があった(図3)。

この問題を解決すべく様々な検討を行った結果、アクセプター部にトリメリット酸から誘導したアクセプターを導入した色素が変換効率、耐久性共に優れていることを見出した。更にこのアクセプター部とドナー部との間にチオフェンやオレフィンなどのリンカーを導入することにより、最大吸収波長は600 nm を超えることが確認できた。

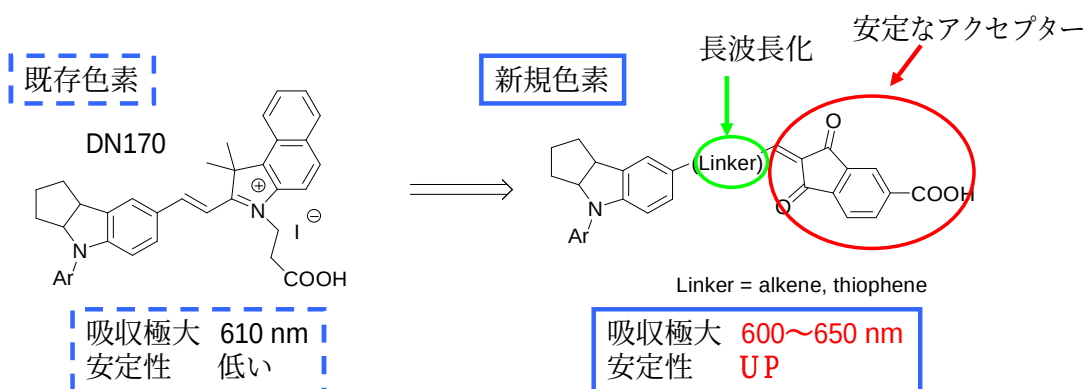


図3 既存赤色光利用色素 DN170 と新規トリメリット型色素

本事業により、これまでに開発した新規赤色光利用色素の代表例構造を図4に示す。これら色素は、溶液状態において美しい青色を呈しており、また既存の有機色素の中でも最高変換効率を示すことで知られる色素 D205 より、はるかに高い変換効率を示すことが確認されている。

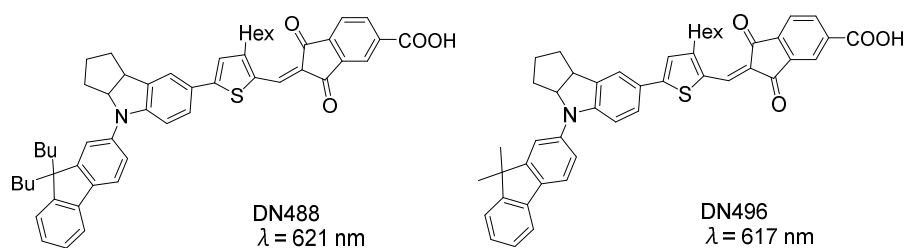


図4 新規赤色光利用トリメリット型色素 代表例

これら色素は多段階合成により得られるものであり、開発当初は数 mg 程度しか得ることができなかった。しかしその後の合成法最適化により、100 g オーダーでの色素獲得が可能となった。今後は合成法を更に磨き上げ、商業生産に対応できるレベルまで昇格させる予定である。

2-1-4 近赤外光利用色素の開発

近赤外吸収色素としてインドリン骨格を有する4種類の非対称スクアリリウム色素を合成した(図5)。これらの色素はクロロホルム中で660 nmに最大吸収波長を示した(図6)。DMF中での酸化電位測定と紫外・可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルとから求めた還元電位は、熱力学的に酸化チタンを増感可能であることがわかった。これら色素のクロロホルム中での蛍光寿命は、1.16-1.19 nsで、励起状態から酸化チタンへの電子注入が十分可能であることを示唆した。電池性能結果を表1に示す。変換効率2.17-2.30%の増感剤を得ることに成功した。

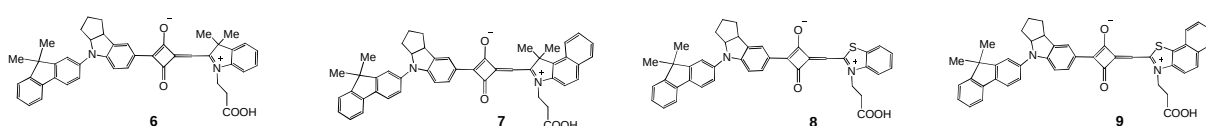


図5 近赤外吸収色素

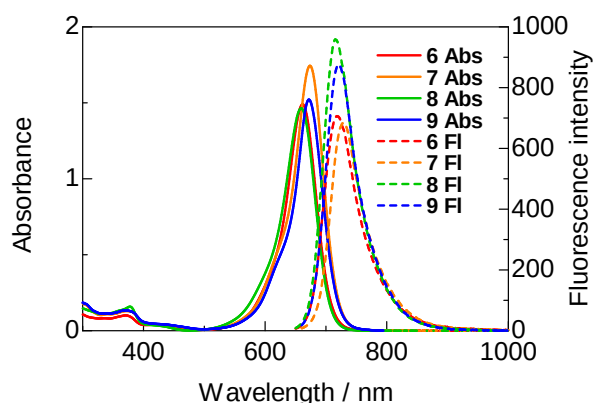


表1 電池性能

Dyes	IPCE %	J_{sc} mA cm^{-2}	V_{oc} mV	ff	η %
6	27	5.8	605	0.66	2.30
7	25	5.5	605	0.66	2.17
8	28	5.4	595	0.68	2.19
9	24	5.7	565	0.67	2.17

図6 紫外・可視吸収、蛍光スペクトル($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ in CHCl_3)

2-1-5 赤外光利用色素の開発

ベンゾ[*c,d*]インドレニンを有する非対称スクアリリウム色素 SQ1、SQ2 を合成した（図 7）。変換効率の改善を意図してアンカー基をカルボキシル基とジブチルアンモニウムカルボキシレートとした。これらの色素は、クロロホルム中で 784 nm に最大吸収波長を示した。酸化チタン上では、700 および 800 nm 付近に吸収を示した。変換効率は 0.25 %程度であった（図 8、表 2）。

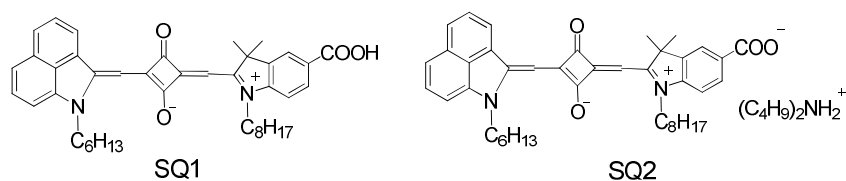


図 7 赤外吸収色素

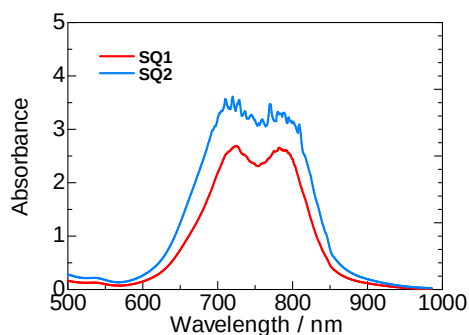


図 8 SQ1、SQ2 の吸収スペクトル（酸化チタン上）

表 2 SQ1、SQ2 の電池性能

Dyes	IPCE ^a %	J_{sc} ^a mA cm ⁻²	V_{oc} ^a V	ff ^a	η ^a %
SQ1	3.5	1.11	0.373	0.66	0.27
SQ2	2.5	0.93	0.390	0.67	0.24

2-2 高変換効率性の課題への対応

2-2-1 酸化チタン多孔質薄膜電極を有する色素増感太陽電池の開発

平成 25 年度は、市販品の印刷用ペーストを FT0 ガラス基板上に塗布し、焼結、表面処理等により単層の多孔質酸化チタン薄膜を得た。なお、既報[S. Ito et al., *Thin Solid Films* (2008) 4613.]の条件に基づき焼結や表面処理による作製を試みた。基板洗浄、焼結条件等の薄膜作製技術は、エーシック株式会社および岐阜大学が相互に知見を交換しながら、酸化チタン光電極の印刷技術の確立を試み、確立した。

具体的には、印刷による薄膜作製技術を構築するため、ナノ微粒子分散脱泡機、スクリーン印刷機、電極焼成機を導入し、酸化チタン電極の薄膜作製を試みた。図 9 に、酸化チタンペーストを用いて、酸化チタン薄膜を印刷製膜した FT0 基板の写真を示す。

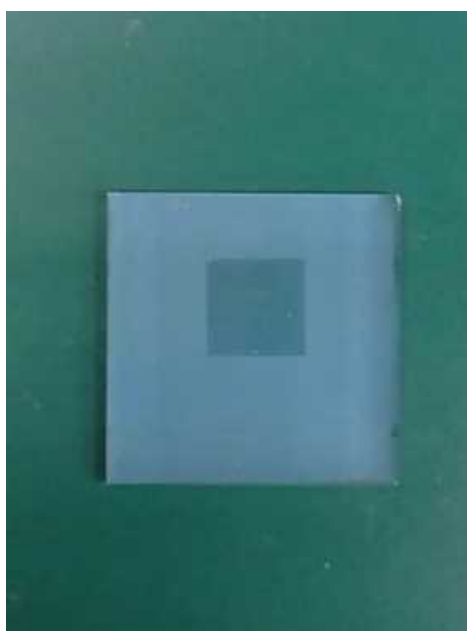


図 9 FT0ガラス基板上に製膜した酸化チタン薄膜（酸化チタン部は1 cm角）

次に、新規開発した色素（DN482）による酸化チタンへの吸着条件について示す。色素溶液に、酸化チタン電極を浸漬し、図 10 に示す濃青色の色素吸着膜を得た。

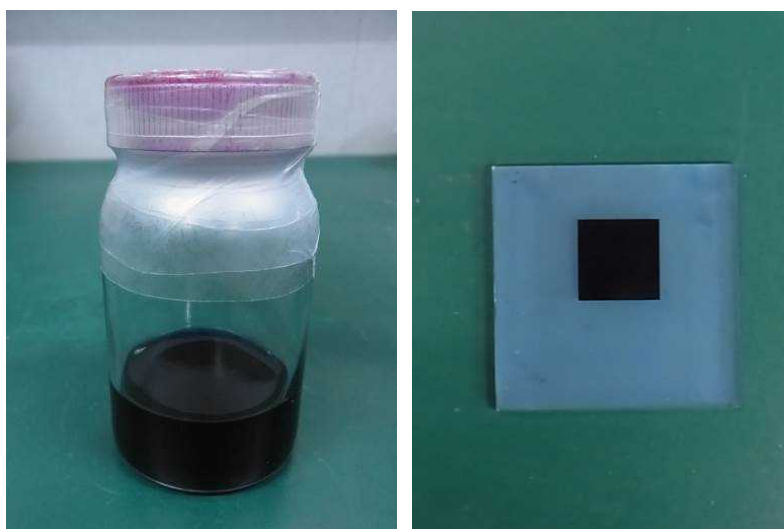


図 10 DN482 色素溶液および色素吸着した酸化チタン電極

貼り合せ技術の構築のため、真空貼り合わせ装置を導入して図 11 に示すように、作用極（酸化チタン光電極）と対極との貼り合せを試みた。

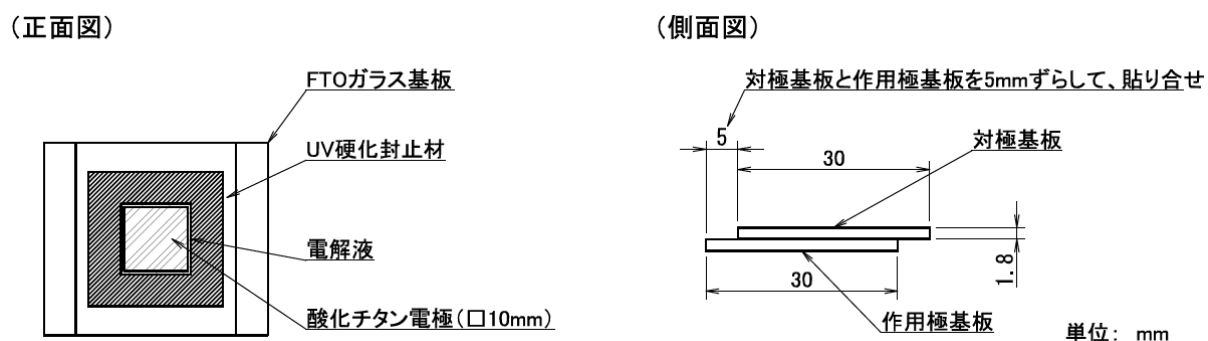


図11 作用極と対極の貼り合せ条件

スクリーン印刷機で、封止材を対極側に印刷し、ヨウ素レドックス系電解液を用いて貼り合せを試みた結果を図 12 に示す。

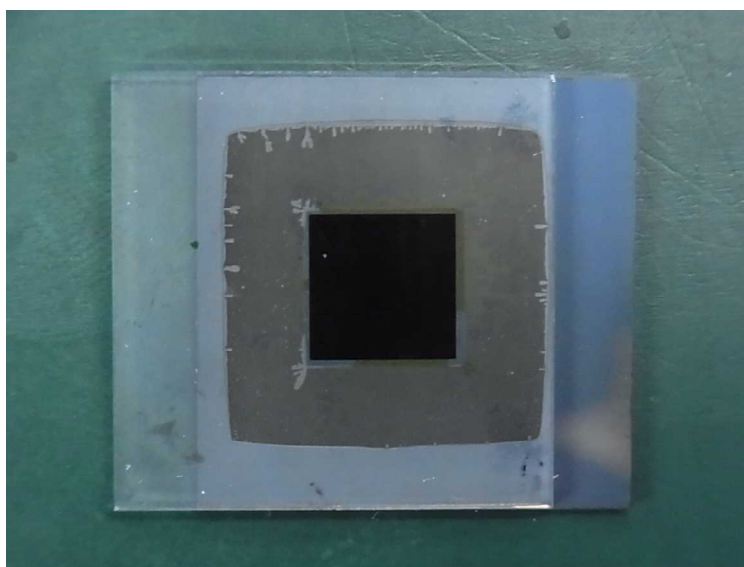


図12 作用極基板と対極基板とが貼り合わされた様子

図 12 でも確認できるように現状、封止材部に気泡による隙間が存在する。真空貼り合せ装置による貼り合せ時に、加圧して貼り合わせるが、この圧力が強すぎると封止材が潰れ過ぎ、図 13 に示す様に、封止材の形状を維持できない。また、弱すぎると、図 14 に示す様に、加圧を解いた時に空気が入り、作用極と対極極が剥がれる。詳細な条件出しは、今後の課題点のひとつと考えている。

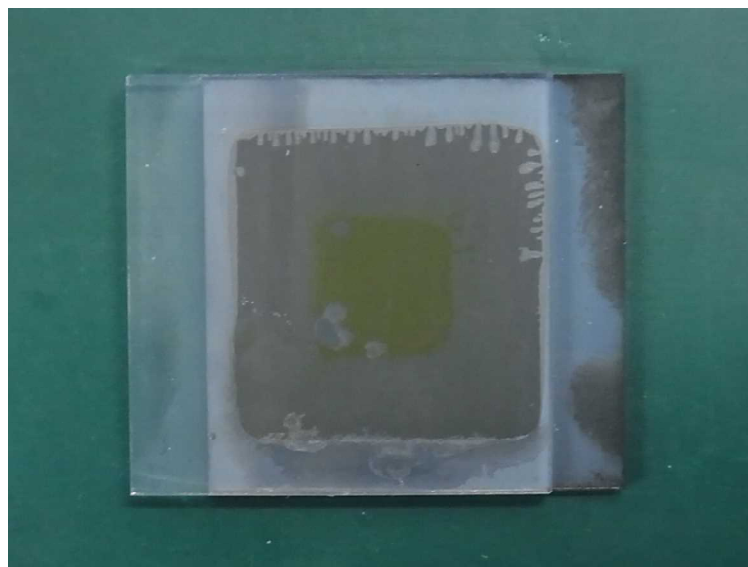


図13 貼り合せ時の加圧が強すぎた状態

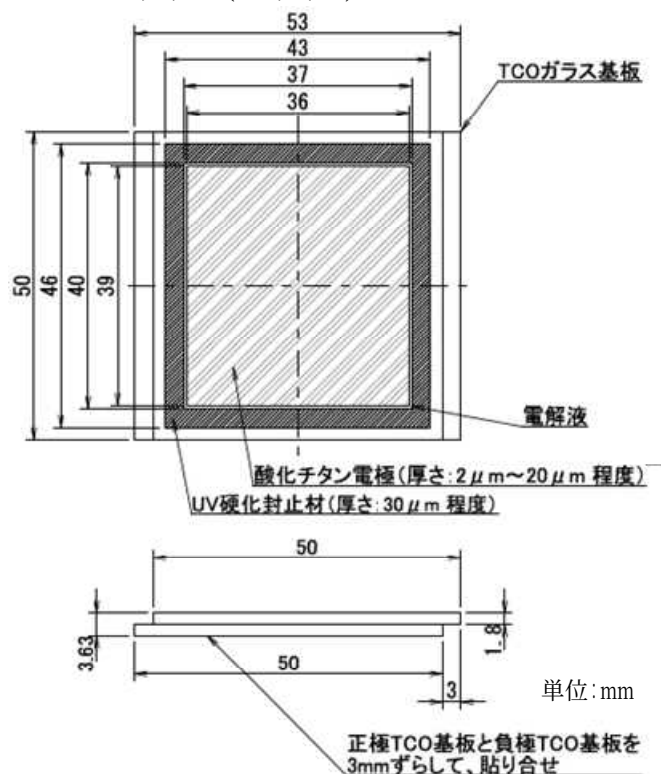


図14 貼り合せ時の加圧が弱すぎた状態

平成 26 年度は、ミニセルによる新規多孔質酸化チタンの薄膜電極の作製・印刷、電極貼り合せによる電極材料の調整、製膜から素子作製までの一貫した製造プロセスの確立を試み、確立した。更に、耐久性評価用のサブモジュールの作製も試みた。

具体的な説明として、まず、図 15 に、サブモジュールとして、試みた図面を示す。図 15 に示す FT0 ガラスを始めとする部材を調達し、作製を試みた。サブモジュールへの酸化チタンは、昨年度の実績面から考慮し、市販のペーストを用いた。まず、FT0 ガラスに、酸化チタン薄膜を作製するために、平成 25 年度に導入したナノ微粒子分散脱泡機、スクリーン印刷機、電極焼成機を用いた。

・ 50mm×50mmサイズ (FTOサイズ)



・ 24mm×50mmサイズ (FTOサイズ)

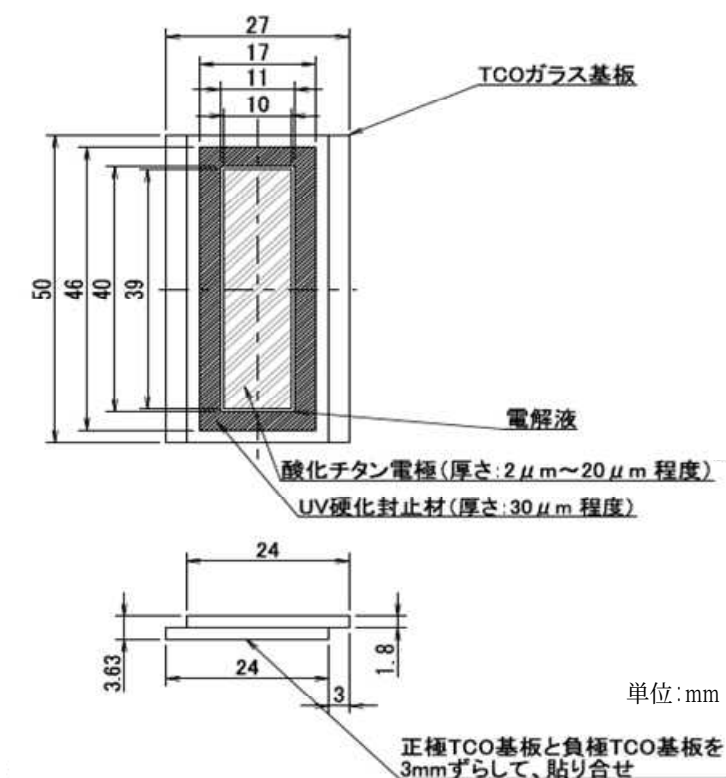


図15 サブモジュールのサイズと作用極と対極の貼り合せ条件 (上: 50mm×50mm FTOガラスサイズ版、
下: 24mm×50mm FTOガラスサイズ版)

次に、株式会社ケミクレアから提供を受けた色素（青色光利用色素：DN470、緑色光利用色素：DN291 及び赤色光利用色素：DN482）による酸化チタンへの吸着条件について示す。各色素溶液に、浸漬する前処理として、色素吸着の向上目的に、酸化チタン電極を製膜した FTO ガラスを恒温槽に 30 分間保温した。その後、各色素溶液に酸化チタン電極を浸漬し、それぞれの色素吸着膜を得た。図 16 に、それぞれの色素溶液と一例として、50mm×50mm サイズによる色素吸着膜を示す。

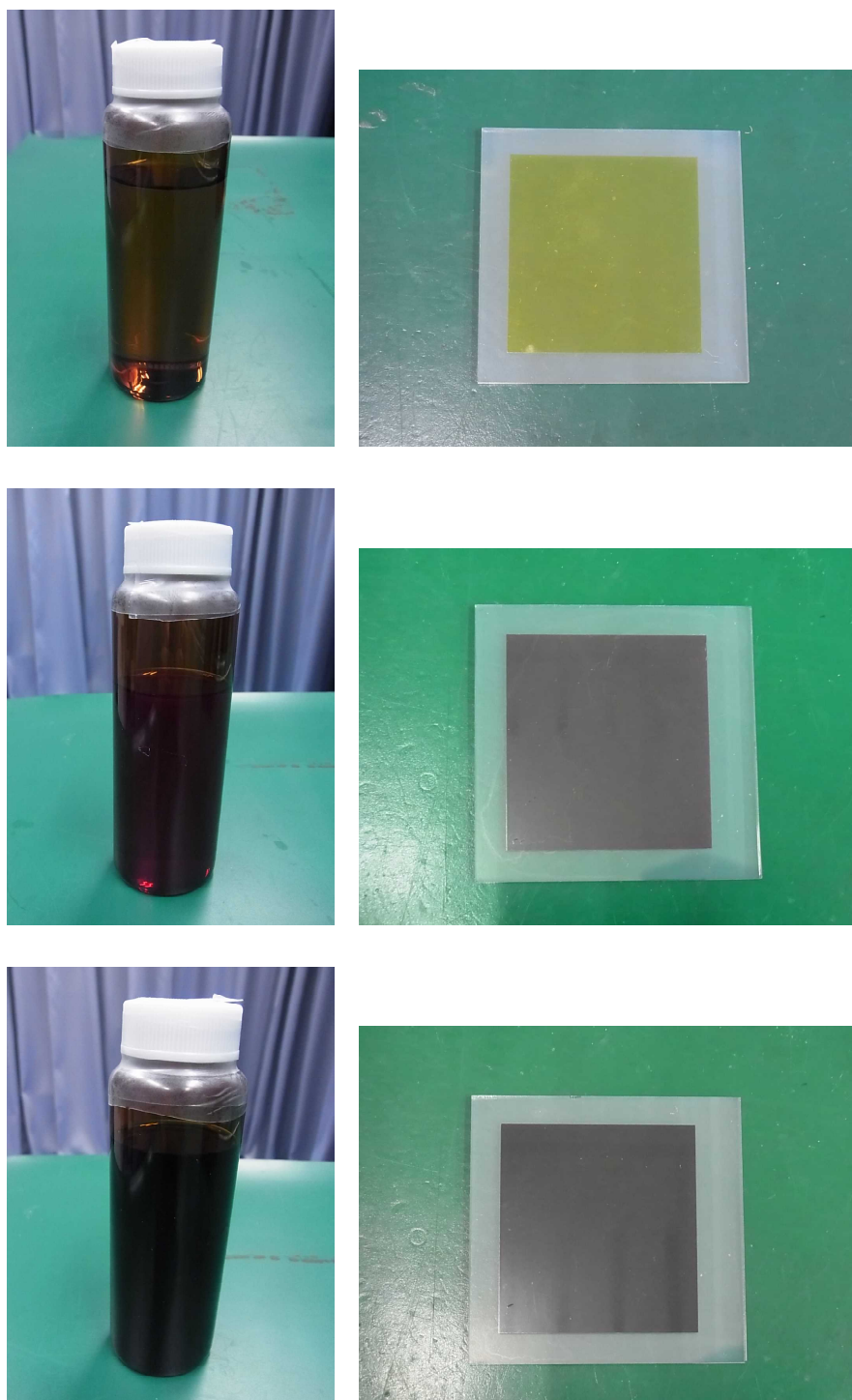


図16 各色素溶液および色素吸着した酸化チタン電極（上：DN470、中：DN291、下：DN482）

これまで、対極に関しては、FTO ガラス全体に、白金蒸着を施していたが、必要な部分にのみ（色素

吸着させた酸化チタン薄膜部分)に、白金を蒸着することで、発電に寄与しない部分の透過率を上げる目的で、ステンレスメタルマスクによる白金蒸着を試みた。図 17 に、メタルマスクおよびそのメタルマスクにより、白金蒸着した結果を示す。図 17 より、きれいに、必要部分にのみ、白金が蒸着されているのが確認できる。

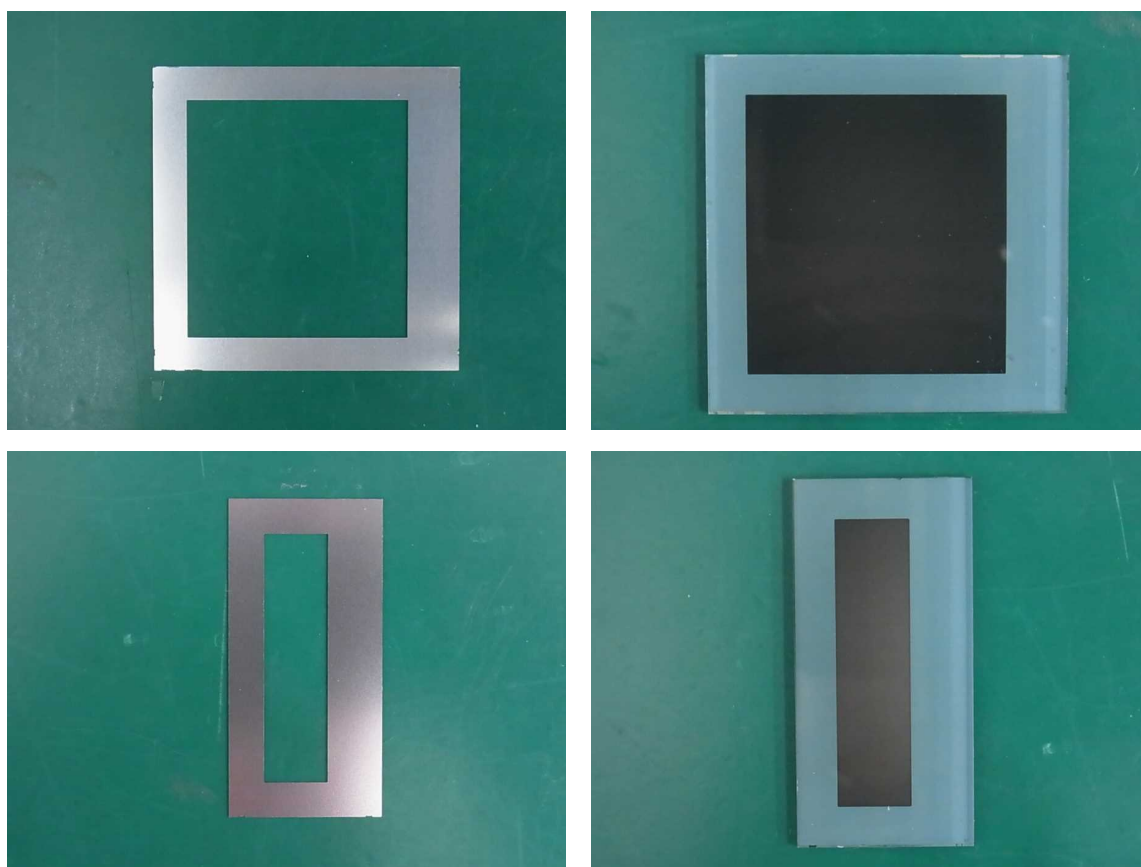


図17 メタルマスクとFT0ガラス上に蒸着された白金（左上：50mm×50mmサイズ用メタルマスク、右上：50mm×50mmガラス基板上に蒸着された白金、左下：24mm×50mmサイズ用メタルマスク、右下：24mm×50mmガラス基板上に蒸着された白金）

サブモジュールの貼り合せ技術の構築のため、真空貼り合わせ装置を用いて、図 15 に示したように、作用極（酸化チタン光電極）と対極との貼り合せを試みた。真空貼り合せ装置には、作用極および対極ガラスを固定する治具を新たに作製した。また、封止樹脂の硬化には、引出型の UV 遮光治具により、安全に、UV 硬化が行える様に工夫したものをを用いた。

スクリーン印刷機で、封止材を対極側に印刷し、ヨウ素レドックス系電解液を用いて貼り合せ、サブモジュールの作製を試みた結果の一例（FT0 ガラスサイズ：50mm×50mm、色素：DN470）を図 18 に示す。図 18 に示す様に、電解液が不均一、電解液漏れ及び封止樹脂に隙間があるのが確認でき、状態はあまりよくないと考えられる。

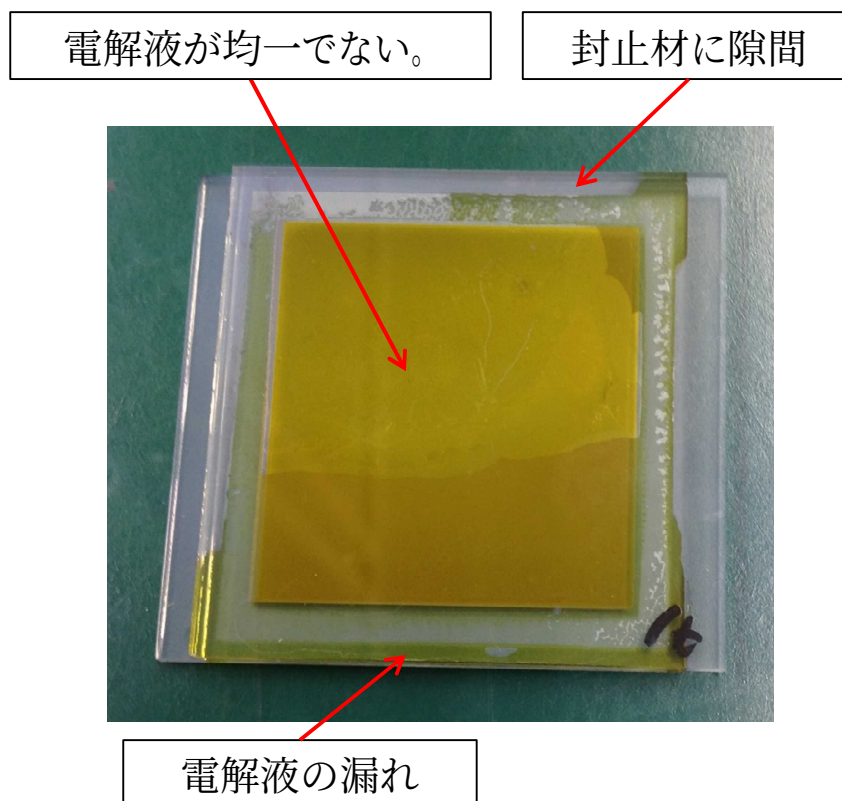


図18 作用極基板と対極基板とが貼り合わされた様子 (FTOガラスサイズ: 50mm×50mm、色素: DN470)

次に、図19に、FTOガラスサイズが、24mm×50mmの結果の一例を示す。図19で、確認できるように、封止材に隙間も無く、電解液の漏れも無いサブモジュールサイズのセルを作製することに成功した。



図19 作用極基板と対極基板とが貼り合わされた様子 (FTOガラスサイズ: 24mm×50mm、色素: DN291)

また、図 19 のセルを蛍光灯の光にかざした様子を図 20 に示す。図 20 に示す様に、蛍光灯の光を通して、透過型色素増感型太陽電池であることが確認できる。

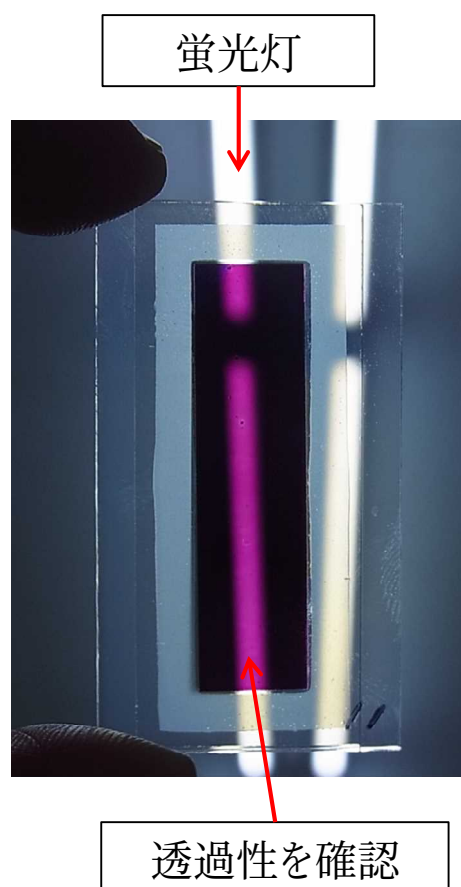


図20 セル（FTOガラスサイズ：24mm×50mm、色素：DN291）を蛍光灯にかざした様子

しかしながら、24mm×50mm の貼り合せ技術の構築に成功はしたが、現状、歩留まりが、非常に悪い。今後、耐久性評価へと進めるためには、その歩留まりの改善および 50mm×50mm の貼り合せ技術の構築も今後の課題と考えた。その解決案として、平成 27 年度に、真空貼り合せ装置の改造を検討した。

平成 27 年度は、真空貼り合せ装置の改造を行うとともに、構造最適化した有機色素を用いて、開光部が 5cm 角程度のサブモジュールを作製し、製品化の基礎となる耐久性試験に適用可能なサンプル作製を行い、歩留まりを大幅に向上させた。

まず、試作を試みた開光部が 5cm 角程度のサブモジュール（理論値開口部：3.9cm²）の説明としては、図 15 の下図と同様ではあるが、再度、図 21 に、その図面を示す。図 21 に示す FTO ガラスを始めとする部材を調達し、作製を試みた。サブモジュールへの酸化チタンは、これまでの実績面から考慮し、市販のペーストを用いた。まず、FTO ガラスに、酸化チタン薄膜を作製するために、平成 25 年度に導入したナノ微粒子分散脱泡機、スクリーン印刷機、電極焼成機を用いた。

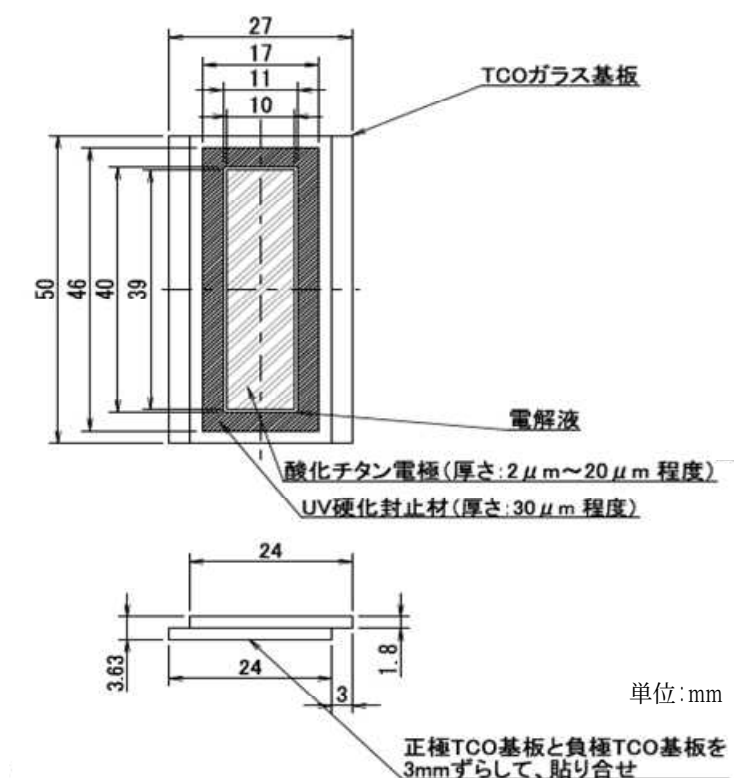


図21 サブモジュールのサイズと作用極と対極の貼り合せ条件 (24mm×50mm FT0ガラス)

次に、株式会社ケミクレアから提供を受けた色素（青色光利用色素：D131S、緑色光利用色素：DN285MorS 及び赤色光利用色素：DN496）による酸化チタンへの吸着条件について示す。図 22 に、それぞれの色素溶液を示す。浸漬する前処理として、色素吸着の向上目的に、酸化チタン電極を製膜した FT0 ガラスを恒温槽に 30 分間保温した。その後、各色素溶液に酸化チタン電極を浸漬し、それぞれの色素吸着膜を得た。



図22 各色素溶液（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

平成 27 度も、対極に関しては、FT0 ガラス全体に、白金蒸着を施すのではなく、必要な部分にのみ（色素吸着させた酸化チタン薄膜部分）に、白金を蒸着することで、発電に寄与しない部分の透過率を上げる目的で、ステンレスメタルマスクによる白金蒸着を試みた。図 23 に、メタルマスクおよびそのメタルマスクにより、白金蒸着した結果を示す。図 23 より、きれいに、必要部分にのみ、白金が蒸着

されているのが確認できる。

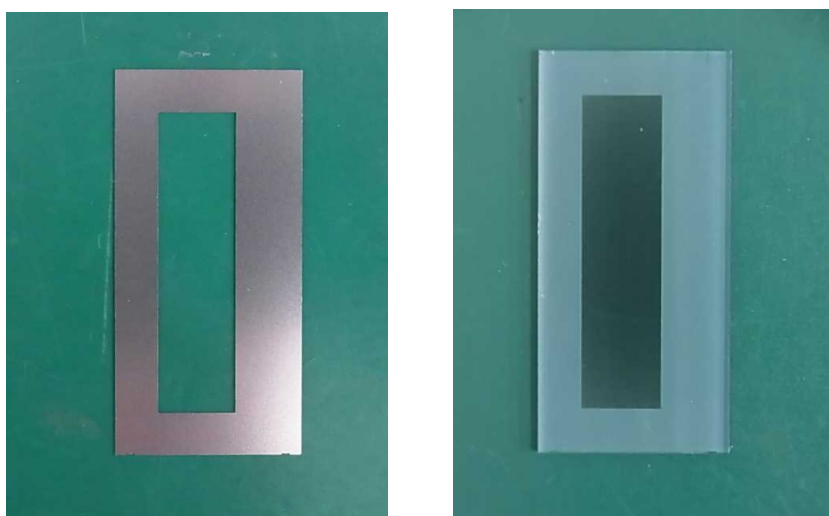


図23 メタルマスク（左）とFTOガラス上に蒸着された白金（右）

サブモジュールの貼り合せ技術の構築のため、今年度は、貼り合せ及び封止樹脂の UV 硬化の工程で、装置に改良を加えた。

改良の経緯としては、平成 26 年度に、一部のサブモジュール作製の技術構築に成功していたが、その歩留まりが非常に悪く、低頻度の成功確率であった。そのため、耐久性評価へと進めるためには、その歩留まりの改善が課題であった。その解決案として、平成 27 年度に、真空貼り合せ装置（貼り合せ部）の改造を検討した。

改造前の工程は、作用極ガラス基板と対極ガラス基板を貼り合せた後、装置から取り出し、次に、UV 光を照射することにより、UV 硬化性樹脂を硬化させて作製していた。しかしながら、この方法では、封止樹脂の硬化前に、セルを取り出してしまうため、貼り合せ時の圧力を保持するのが、非常に困難となる。そのため、装置間の移動時間や数分間の UV 硬化時間において、ズレや隙間が生じてしまい、完全な密封が困難となり、品質が不安定となるという課題があった。そこで、改造後の工程では、真空貼り合せ装置の天面に、UV 光を透過させる材料による窓を取り付け、また、UV 光があたる部分には、その熱に耐えうる材料によって、真空貼り合せ装置から、セルを取り出さなくても、UV 光を天面から照射させることが出来る。つまり、その様な状態で、封止樹脂の硬化を行うことにより、貼り合せ時の圧力を保持したまま、硬化させることが可能となるため、より高い品質に寄与すると考えた。

このように改造した装置により、作用極（酸化チタン光電極）と対極（白金蒸着電極）との貼り合せを行った。

スクリーン印刷機で、封止材を対極側に印刷し、ヨウ素レドックス系電解液を用いて貼り合せ、サブモジュールの作製を試みた結果（色素：D131S、DN285MorS、DN496）を図 24 に示す。図 24 で、確認できるように、封止材に隙間も無く、電解液の漏れも無いサブモジュールサイズのセルを作製することに成功した。また、封止材の膜厚をスクリーン版で、60 μm から 80 μm へ変更するなどもあり、歩留まりを大幅に向上させることに成功した。



図24 作用極基板と対極基板とが貼り合わされた様子（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

上記の太陽電池の製造プロセス開発とともに、サブテーマの課題である高変換効率を実現するため、高性能酸化チタン電極材料の探索を進めた。多孔質酸化チタン薄膜/色素ハイブリッド膜を利用して、素子の高性能化のための色素吸着条件について検討した。本研究では、市販品の酸化チタン電極材料を比較として用いて、ヨウ素系電解液を用いたミニチュアセルおよびサブモジュールを作製し、色素の発電機能を評価した。

2-2-2 色素増感太陽電池の性能評価

新規開発酸化チタンおよび市販品の酸化チタンを用いて薄膜電極を形成させ、赤・青・緑色光利用色素から成るミニチュア太陽電池の評価に用いた。例として、赤および緑色光利用色素の評価結果について示す。赤色光利用色素の初期評価では、DN488 を用い、対応する基準のインドリン色素である D205 よりも高性能化できることを見出した（膜厚 $8\mu\text{m}$ の市販品材料の酸化チタン電極を用いることで目標値を超える変換効率を得た）。一方、新規酸化チタンを用いた電極薄膜効果を検討するため、DN488、DN513、DN482 の色素評価を行った（表 3 参照）。このうち特に DN488 において、 $2\mu\text{m}$ 程度の薄膜電極で 5%を超える性能が確認できた。

表3 赤色光利用色素と、酸化チタン電極を組み合わせた色素増感太陽電池の性能評価（ソーラシュミレータによる I-V 測定結果）

色素	TiO ₂	膜厚 / μm	吸着 時間/h.	吸着 溶媒	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / mV	FF	$\eta(\%)$
DN513	新規 TiO ₂	2	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH他	8.31	639	0.62	3.29
DN513	新規 TiO ₂	2	4	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH他	7.86	651	0.62	3.19
DN513	新規 TiO ₂	1	4	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH他	6.07	632	0.65	2.48
DN488	PST	8	6	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	16.1	625	0.63	6.33
DN488	新規 TiO ₂	2	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	13.0	674	0.59	5.17
DN488	新規 TiO ₂	1	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	11.7	675	0.57	4.52
DN482	PST	5	4	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	8.46	407	0.59	2.04
DN482	新規 TiO ₂	2	4	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	3.56	485	0.70	1.21
DN482	新規 TiO ₂	1	4	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	2.94	508	0.67	1.00

緑色光利用色素（2種のDN285系塩タイプ）と新規酸化チタンを組み合わせ、目標値の4%を超える変換効率を得た（表4参照）。色素吸着の最適化条件を検討したところ、浸漬時間は4h.~8h.とすることで、光電変換効率の向上を確認できた。

さらに、DN285系の緑色光利用色素についてはエタノールと水の混合溶媒（水:5%）を用いて色素吸着を行い、性能を評価した。ここでは、添加剤として汎用されるコール酸やTBPの添加効果を考慮した。表5にはコール酸無添加でTBPの添加の有無を示した結果、表6にはTBP存在下、コール酸の有無を調べた結果を示した。エタノールと水の混合溶媒でも光電変換効率をほぼ維持することが可能であり、全体としてコール酸を添加した方が高性能化につながることがわかった（色素の凝集抑制は、色素から酸化チタンへの電子注入効率低下の抑制に寄与すると考えられる）。

また、DN285色素の基本骨格は同じで系統的に塩を変化させた場合、性能の優劣を光電変換効率で見ると（下表2つを総合的に見ると）、DN285Pys>DN285Mors>DN285PSとなった。基準のDN285に比べると、開放端電圧は低下するが、短絡電流密度は増大する傾向が見られた。

表4 緑色光利用色素と、酸化チタン電極を組み合わせた色素増感太陽電池の性能評価（ソーラシミュレータによるI-V測定結果）

色素	TiO ₂	膜厚 /μm	吸着 時間/h.	吸着 溶媒	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /mV	FF	η(%)
DN285pys	PST	4	8	CH ₃ CN + t-BuOH	11.8	638	0.68	5.12
DN285pys	新規TiO ₂	2	8	CH ₃ CN + t-BuOH	10.1	633	0.62	3.93
DN285pys	新規TiO ₂	2	4	CH ₃ CN + t-BuOH	9.97	652	0.62	4.05
DN285pys	新規TiO ₂	1	8	CH ₃ CN + t-BuOH	8.71	663	0.65	3.75
DN285pys	新規TiO ₂	1	4	CH ₃ CN + t-BuOH	8.27	663	0.64	3.52
DN285mors	PST	4	8	CH ₃ CN + t-BuOH	12.0	641	0.68	5.23
DN285mors	新規TiO ₂	2	8	CH ₃ CN + t-BuOH	10.8	638	0.63	4.33
DN285mors	新規TiO ₂	2	4	CH ₃ CN + t-BuOH	9.72	648	0.64	4.01
DN285mors	新規TiO ₂	1	8	CH ₃ CN + t-BuOH	8.92	672	0.65	3.91
DN285mors	新規TiO ₂	1	4	CH ₃ CN + t-BuOH	9.48	662	0.64	4.00

セルの作製条件・評価条件

色素: 0.2 mM in CH₃CN/t-BuOH=1:1 (v/v)

コール酸: 0.4 mM (ケノデオキシコール酸)

擬似太陽光 (1 Sun) 照射下での測定

色素吸着層: 触媒化成製酸化チタン/PST-18NR

電解液: DMPImI (0.6 M), I₂ (0.05 M), LiI (0.1 M), TBP (0.05 M) in MPN

DMPImI: 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide

MPN: 3-Methoxypropionitrile

TBP: 4-tert-Butylpyridine

表5 緑色光利用色素を利用した色素増感太陽電池における添加剤の効果検討結果
(コール酸は無添加、TBP 添加の効果検討)

色素 TBP有無(○×)	TiO ₂ 膜厚 /μm	吸着 時間/h.	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /mV	FF	η(%)
DN285○	4	4	-	-	-	-
DN285PS○	4	4	11.6	601	0.69	4.81
DN285MorS○	4	4	11.1	622	0.68	4.69
DN285PyrS○	4	4	11.1	625	0.69	4.79
DN285○	4	8	10.0	733	0.64	4.69
DN285PS○	4	8	11.1	610	0.70	4.74
DN285MorS○	4	8	11.5	635	0.69	5.04
DN285PyrS○	4	8	12.8	622	0.67	5.33
DN285×	4	8	10.7	595	0.63	4.01
DN285PS×	4	8	11.7	589	0.59	4.07
DN285MorS×	4	8	11.2	615	0.63	4.35
DN285PyrS×	4	8	11.0	674	0.52	3.90
DN291ps×	2	4	8.82	692	0.65	3.98
DN291ps×	5	4	13.3	621	0.61	5.03

*
電解液:ヨウ素系 TBP無し, 色素溶液: 0.2 mM, コール酸無し
吸着溶媒: CH₃CN+ t-BuOH (v : v = 1 : 1)

表6 緑色光利用色素を利用した色素増感太陽電池における添加剤の効果検討結果
(コール酸添加、TBP 有り) TBP 濃度は前表の条件と同様

色素 コール酸有無(○×)	TiO ₂ 膜厚 /μm	吸着 時間/h.	J _{sc} /mA cm ⁻²	V _{oc} /mV	FF	η(%)
DN285○	4	8	11.8	721	0.65	5.53
DN285PS○	4	8	11.5	622	0.70	5.01
DN285MorS○	4	8	12.0	641	0.68	5.23
DN285PyrS○	4	8	11.8	638	0.68	5.12
DN285×	4	8	10.0	733	0.64	4.69
DN285PS×	4	8	11.1	610	0.70	4.74
DN285MorS×	4	8	11.5	635	0.69	5.04
DN285PyrS×	4	8	12.8	622	0.67	5.33
DN285×	8	8	12.0	696	0.62	5.18
DN285PS×	8	8	14.2	583	0.58	4.80
DN285MorS×	8	8	14.1	602	0.64	5.43
DN285PyrS×	8	8	13.0	599	0.67	5.22
DN285×	8	12	12.7	695	0.54	4.69
DN285PS×	8	12	-	-	-	-
DN285MorS×	8	12	13.1	596	0.52	4.06
DN285PyrS×	8	12	12.0	601	0.60	4.33

赤色光利用色素については、合成のスケールアップを確立することができ、かつコストダウンが見込まれる新規 DN496 色素 (DN488 と類似の構造) を用いてサブモジュールでの評価を進めた。また、青色および緑色光利用色素については、新規開発された D131S および DN285 塩タイプの色素を用いて性能評価を行った。評価にあたっては、3 μ m の膜厚の酸化チタン電極を用いた。図 25 に例として、D131S および DN496 のサブモジュール (受光部: 4cm²) の写真を示した。また、表 7 にソーラシュミレータによる I-V 測定の結果の例を示したように光電変換効率は、1.5%~2%程度となった。

図 26 に例として示した IPCE スペクトルから判断できる様に、色素の精密設計により、波長選択的に入射光を光電変換できることを明確化することができた。



セルの作製条件・評価条件

*擬似太陽光 (1 Sun) 照射下での測定
 色素: 0.2 mM in CH₃CN/*t*-BuOH=1:1 (v/v)
 コール酸: 0.4 mM (ケノデオキシコール酸)
 吸着時間: 6h.
 色素吸着層: 触媒化成製酸化チタン PST-18NR 3 μ m
 電解液: DMPIml (0.6 M), I₂(0.05 M), LiI(0.1 M), TBP(0.05 M) in MPN

DMPIml: 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium iodide
 TBP: 4-tert-Butylpyridine
 MPN: 3-Methoxypropionitrile

図 25 サブモジュールでの評価

表 7 赤・青・緑色光利用色素と、酸化チタン電極を組み合わせた色素増感太陽電池サブモジュールの性能評価 (ソーラシュミレータによる I-V 測定結果)

	色素	TiO ₂	膜厚 / μ m	吸着 時間/h.	吸着 溶媒	J_{sc} /mA cm ⁻²	V_{oc} /mV	FF	η (%)
緑色光 利用色素	DN285 Mors	PST	3	8	Ethanol +H ₂ O 95/5 (v/v) 色素: 0.3 mM	8.47	638	0.31	1.69
赤色光 利用色素	DN496	PST	3	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	10.9	618	0.28	1.89
	DN496	PST	3	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	7.73	623	0.26	1.25
青色光 利用色素	D131S	PST	3	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	5.61	635	0.44	1.57
	D131S	PST	3	8	CH ₃ CN + <i>t</i> -BuOH	5.46	630	0.42	1.44

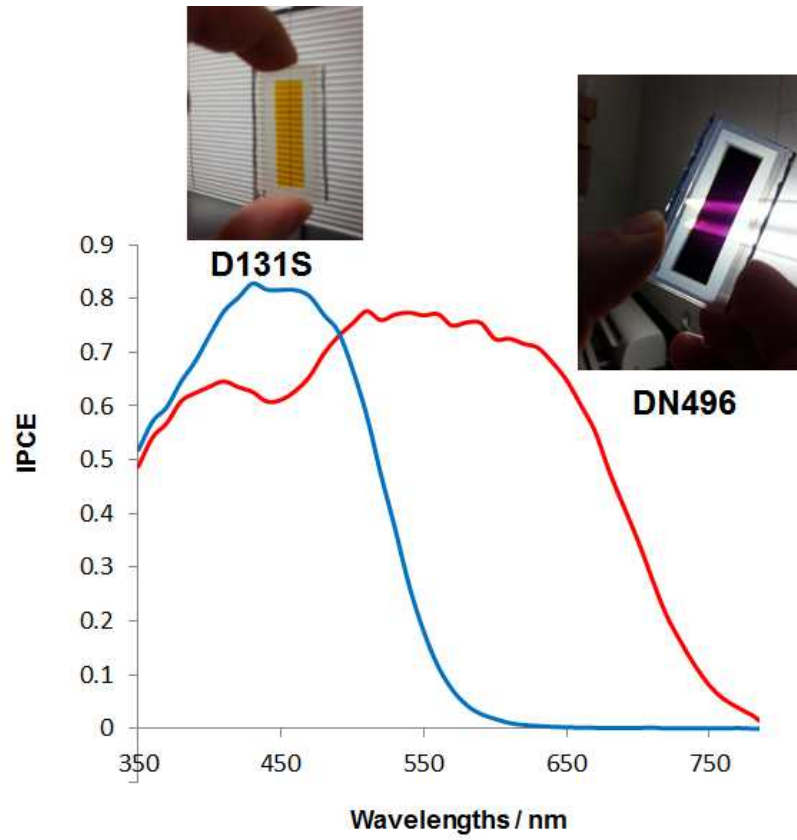


図26 赤・青色光利用色素を用いたサブモジュールの IPCE スペクトル

2-3 耐久性の向上の課題への対応

平成 25 年度は、耐久性評価技術の構築のため、JIS 規格 C8938（アモルファス太陽電池モジュールの環境試験方法及び耐久試験方法）を基に、温度サイクル試験、温湿度サイクル試験、耐湿試験の試験条件をエーシック株式会社の既存装置で、動作確認を試み、評価技術の構築を行った。一例として、温度サイクル試験の様子と温度履歴（1 サイクル分）をそれぞれ図 27、図 28 に示す。図 27 に示すように、温度を測定するために、セルに熱電対をカプトンテープで固定した。高温域では、90°C、低温域では、-39°Cをそれぞれ 10 分以上保ち、1 サイクルの時間が約 3.7 時間で、温度勾配が約 77°C/H であることが確認できる。これらは、C8938 の温度サイクル試験条件を満たしている。

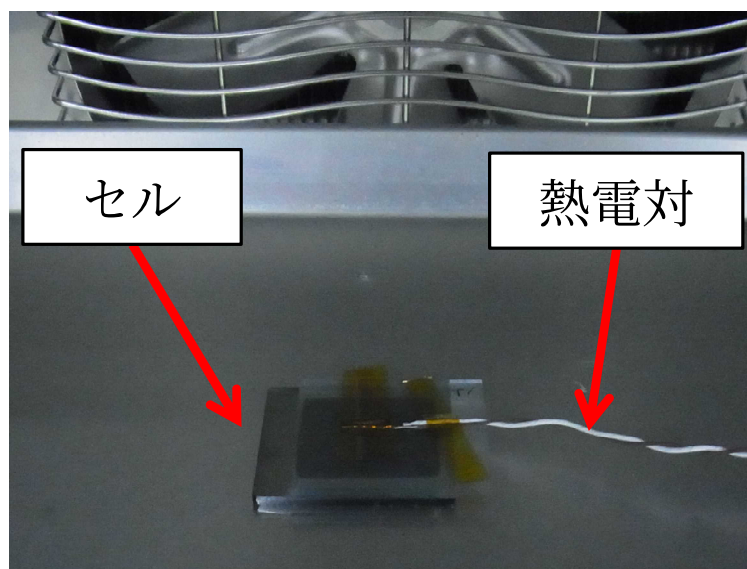


図27 恒温槽内部によるセルへの熱電対貼り付けの様子

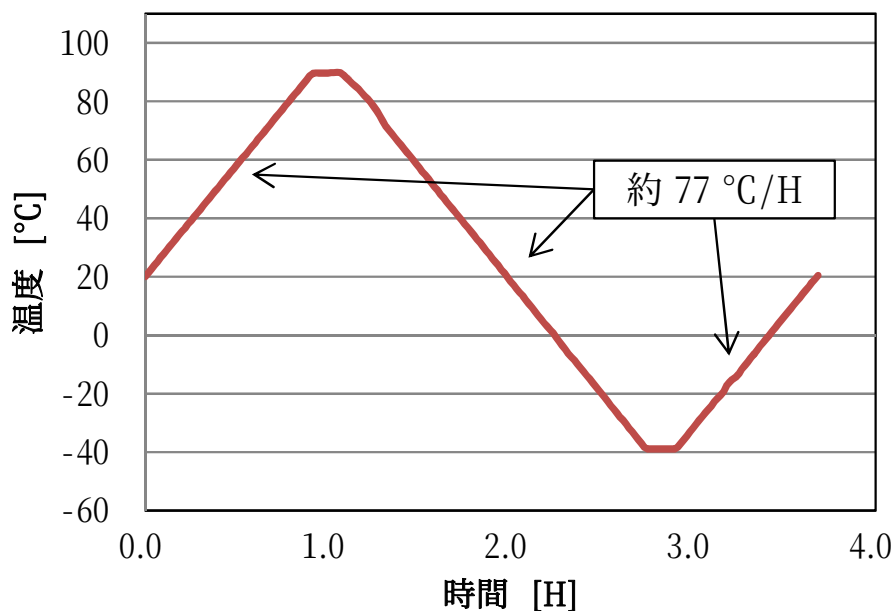


図 28 温度サイクル試験の温度履歴

平成 26 年度は、耐光性の評価技術の構築に着手するため、工業試験場の装置確認を行った。その結果、JIS 規格 C8938 や既存の装置では、色素増感型太陽電池の試験には、適合しない可能性がある、つ

まり、条件が厳しすぎるのではないかとの意見もあったが、現状、検討している装置としては、図 29 に示す装置（工業試験場：京都府中小企業技術センター、メーカー：岩崎電気株式会社、型式：XER-W75）である。図 29 に示す装置へのセルの取り付けは、カプトンテープやワイヤー、アルミテープ等による貼り付けになるが、可能である事を確認した。平成 27 年度は、評価用のサブモジュールの歩留まりを向上させ、評価用サンプルを作製し、耐光性評価技術の構築を目指すこととした。



図 29 耐候性評価システム（キセノン） 出典：京都府中小企業技術センターの HP (<http://www.mtc.pref.kyoto.lg.jp/tec/int/hk/taikousei>)

平成 27 年度は、サブモジュール作製を進め、信頼性試験を実施して環境性能を確認した結果、問題点も確認した。なお、今回は、短期間で結果を確認できる温湿度サイクル試験と光照射試験の 2 種類の試験を行った。

第一の試験としての温湿度サイクル試験の結果を以下に示す。この試験の目的は、モジュールが高い相対湿度での温度変化を受ける状態で使用及び貯蔵する場合の劣化を短期間で調べることである。

エーシック株式会社の既存装置において、JIS 規格 C8938 内の付属書 2 温湿度サイクル試験 A-2 に基づき、湿度並びに温度を管理した。その管理の様子を温度のみだが、データロガーにより、記録した様子とその結果を図 30 に示す。図 30 の左の写真より、サンプルの真下に、熱電対が設置されていることから、サンプルの温度を直接、測定していることが分かる。また、図 30 の右のグラフから、温度が 85℃から、-20℃まで、サイクルされているのが分かる。なお、図 30 の右のグラフは、視認しやすいように、3 サイクル分のみの記載であるが、実際は、10 サイクル行っている。

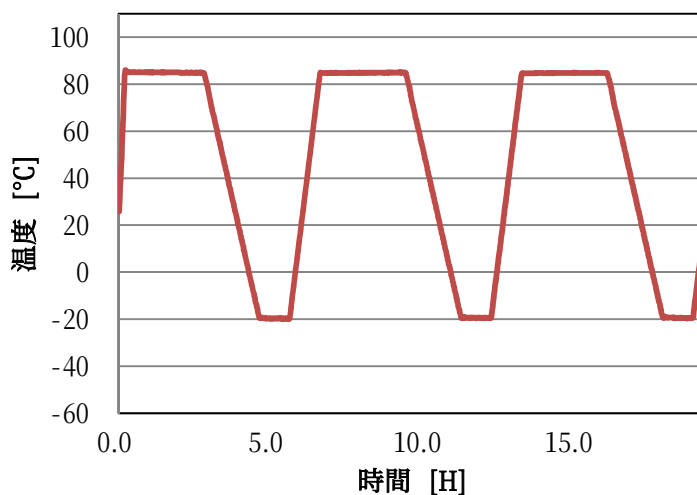


図30 温度管理の様子（左： 温度管理方法の様子、右： 温湿度サイクルの温度記録_3サイクルのみ）

実際に、温湿度サイクル試験に用いたサンプルの試験前の写真を図31に示す。初期測定では、電池として機能し、D131S、DN285MorS、DN496のそれぞれの変換効率は、それぞれ1.45%、1.24%、1.91%である。

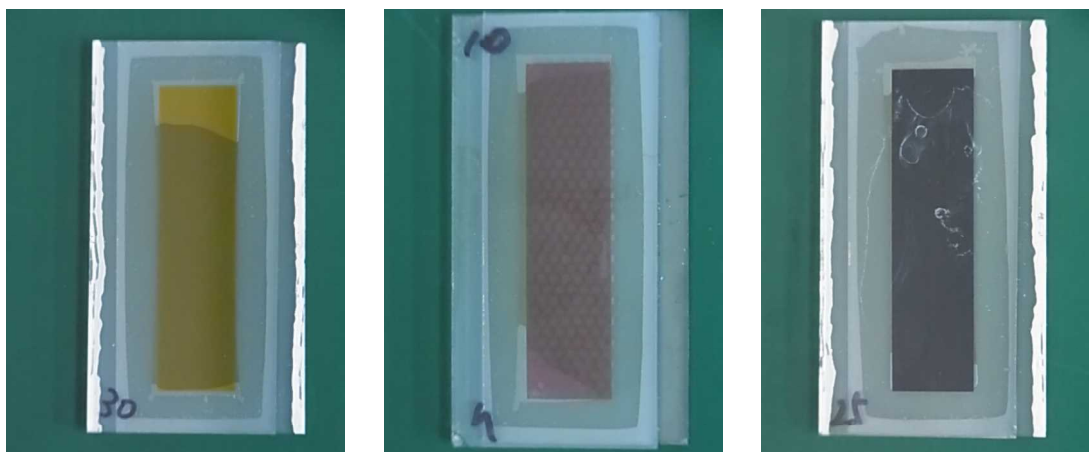


図31 温湿度サイクル試験前のサンプル外観（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

次に、温湿度サイクル試験に用いたサンプルの試験後の写真を図32に示す。図32より、大きな色素の退色や封止材の劣化による電解液の漏れも目視では、確認できなかった。しかしながら、試験後の測定では、電池として機能せず、変換効率も測定できなかった。その理由としては、推察ではあるが、見た目での変化はないが、電解液の劣化や酸化チタン膜や白金の導電性ガラスからの僅かな剥離等が考えられる。

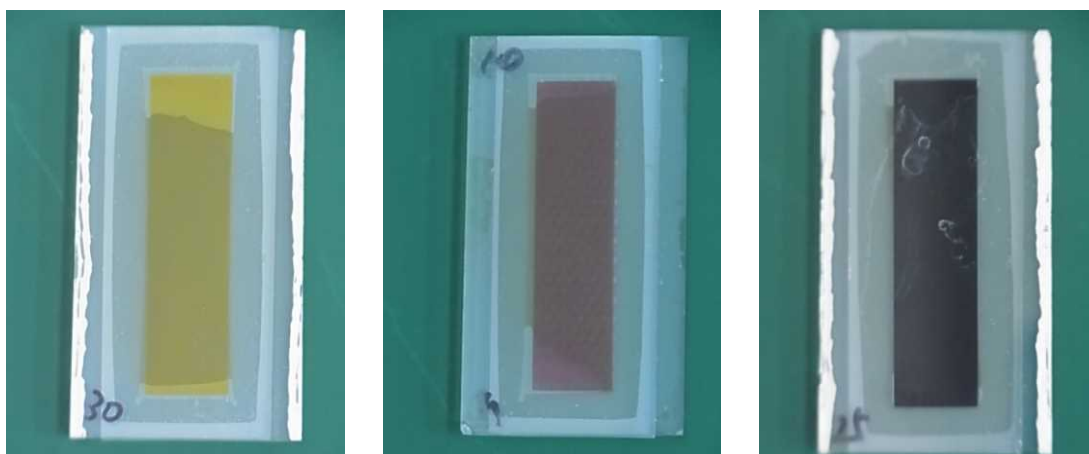


図32 温湿度サイクル試験後のサンプル外観（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

第二の試験としての光照射試験の結果を以下に示す。この試験の目的は、モジュールが太陽光に露光される場合の耐光性を短時間で評価することである。

上記の図 29 に示した京都府中小技術センターの耐候性評価システム（キセノン）を用い、試験を行った。サンプルを取り付けた様子の一例を以下の図 33 に示す。なお、今回は、アルミテープにより、サンプルを装置のサンプル固定治具に取り付けた。なお、試験条件として、JIS 規格 C8938 内の付属書 5 光照射試験 A-5 に基づき、調節温度：63°C、相対湿度：50%、回転率：1rpm で、行った。ただし、照射時間と光強度に関しては、規格内では、照射時間は、500 時間とあるが、時間短縮を目的に、通常、1 Sun の光強度であるが、3Sun の光強度による 168 時間（500 時間の 1/3）での評価条件とした。



図33 装置のサンプル固定治具へのサンプル取り付けの様子

実際に、温湿度サイクルに用いたサンプルの試験前の写真を図 34 に示す。初期測定では、電池として機能し、D131S、DN285MorS、DN496 のそれぞれの変換効率は、それぞれ 1.57%、1.30%、1.26%である。しかしながら、試験後の写真（図 35）を確認すると、見た目で色素が完全に退色してしまった。この結果から、屋外もしくは屋内での使用用途の選択等、更なる検討課題が浮上したため、今後の課題としたいと考えている。しかしながら、封止材の劣化や電解液の漏れも確認されなかったことから、この光照射試験においても、封止の耐性は確認することが出来た。



図34 光照射試験前のサンプル外観（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

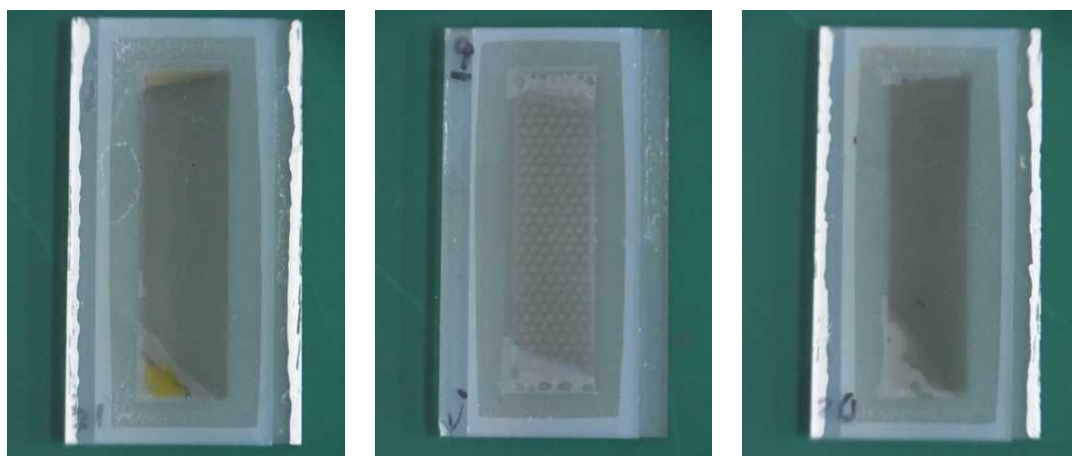


図35 光照射試験後のサンプル外観（左：D131S、中央：DN285MorS、右：DN496）

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

各テーマにおける3年間の研究開発の成果は以下のとおりである。

①波長領域の光吸収選択性の課題への対応

青色光、緑色光、赤色光利用色素の開発に関しては、当該期間に数十種類の新規色素を合成し、特に赤色光利用色素に関しては、既知の有機色素の中でも最高位の変換効率をもたらすものとなった。また青色光と緑色光利用色素については、4つの特許国内外出願に繋がった。以上のように当該事業によって、色素増感太陽電池用色素の事業展開に大いに役立つ足掛かりを得ることができた。

近赤外吸収色素については、インドリン骨格とベンズインドレニンとからなる非対称スクアリリウム色素が有望であることを見出した。赤外吸収色素については、ベンズ[c,d]インドレニウムとベンズインドレニウムとから非対称スクアリリウム色素が有望と考えられる。変換効率は約0.25%であった。酸化チタン上での吸収スペクトルから、会合体の形成が示唆された。変換効率の改善には、この会合体形成を抑制することが重要であると考えられる。

②高変換効率性の課題への対応

酸化チタン薄膜電極を形成させ、赤・青・緑色光利用色素から成るミニチュア太陽電池を評価し、本研究期間内にすべて目標値を上回る光電変換効率を得た。また、受光部が4cm²のサブモジュールを評価し、赤・青色光利用色素については、目標値の光電変換効率をほぼ達成することができた。

エーシック株式会社および岐阜大学が相互に知見を交換しながら、酸化チタン電極の印刷技術を確立した。スクリーン印刷技術や貼り合せ技術を利用して、波長選択性色素を用いて薄膜色素増感太陽電池を作製し、材料合成から素子組み上げまでの一貫した技術基礎を構築した。また、耐久性試験が可能なサブモジュール素子の作製プロセスの確立を検討した。

サブモジュール素子作製については、真空貼り合せ装置（貼り合せ部）で、正極側のガラス基板と負極側のガラス基板を貼り合せた後、装置から取り出し、真空貼り合せ装置（硬化光源部）でUV硬化性樹脂を硬化させる間の移動時間やUV硬化時間において、ズレや隙間が生じ、完全な密封が困難となることが判明したため、平成27年度に真空貼り合せ装置（貼り合せ部）の改造を行うとともに、特に株式会社ケミクレアにおいて開発した有機色素を用いて、製品化の基礎となる耐久性試験に適用可能なサンプル作製を行い、歩留まりを大幅に向上させた。

③耐久性の向上の課題への対応

平成25年度は耐久性評価に関する知見の収集や技術構築を進め、平成26年度は開発した波長選択性色素による色素増感型太陽電池の機能評価を実施するため、耐久性評価用の

サブモジュール作製を進めた。光照射試験に関しては、工業試験場等を主として利用する評価検討を開始した。耐光性の評価技術の構築に着手するため、工業試験場の装置確認を行った結果、JIS 規格 C8938 や既存の装置では、色素増感型太陽電池の試験には、適合しない可能性がある、つまり、条件が厳しすぎるのではないかとの意見もあったが、評価装置を決定しセルの取り付け方法について確認した。平成 27 年度は、これらをもとに、サブモジュール作製を進め、短期間で結果を確認できる温湿度サイクル試験と光照射試験の 2 種類の試験を行い、問題点を確認した。

3-2 研究開発後の課題

3 年間の研究開発における当初の目的としてはほぼ達成したといえるが、今後の実用化にあたっては下記の課題を残すこととなった。

①波長領域の光吸収選択性の課題への対応

青色光、緑色光、赤色光利用色素については、評価をまだ完全には終了させておらず、まずは電池用色素としての評価を終わらせる必要がある。その後、評価結果と色素構造、物性等のデータをまとめ、導入置換基と変換効率との相関性を見出し、更なる色素開発のための知見とする予定である。また今回開発した色素の中でも高効率を示すものは、市販に向けての更なる合成条件最適化を行う必要がある。併せて色素の品質と変換効率との相関性データも、今後更に習得を進めていかなければならない。

近赤外吸収色素および赤外吸収色素については、種々の化合物の合成と評価を行った結果、有望な化合物を見出した。近赤外吸収色素については、インドリン骨格側に電子供与基を置換させることにより、最大吸収波長を、あと約 50nm 長波長シフトさせること、赤外吸収色素については、会合体の形成の抑制による変換効率の改善が今後の課題となった。

②高変換効率性の課題への対応

色素増感型太陽電池の作製技術については、その構築に成功し、歩留まりについては当初から大幅に向上させることにも成功した。しかしながら、実用化においては、さらなる向上が今後の課題と考えている。また、実用化の際に、顧客の要望からガラス基板も様々な形状になることが予想されるため、その形状にあった封止材の形状や膜厚、貼り合せ条件等の調整も課題と考えている。

③耐久性の向上の課題への対応

色素増感型太陽電池の評価技術の検討並びに構築を行い、その技術の構築に成功した。平成 27 年度に温湿度サイクル試験と光照射試験を行い、封止の評価としては、封止材の劣化や電解液の漏れも確認できなかったため高評価であったと考えているが、色素増感型太陽電池としては、試験後電池として性能を示さなかったことから、屋外もしくは屋内での使用用途の選択が今後の課題であると考えている。

3-3 事業化展開

①株式会社ケミクレア

本事業において開発した中でも、特に高変換効率を示し、安定性も比較的高い色素である緑色光利用色素（DN455）と赤色光利用色素（DN488,DN496）を用いて事業化を進めていく予定である。現在行っている合成法の最適化を行いつつ、これら色素をエーシック株式会社や他のモジュールメーカーに色素増感太陽電池用サンプルとして配布し、様々な形態の太陽電池（シースルー型、スタンドグラス型など）の開発を共同で進めて行く。この間、色素品質や安定性に関する情報を収集し、場合によっては色素の精製法改訂等を行う。約2年でこれらの作業を行い、太陽電池モジュールのプロトタイプを完成させ、使用法を考慮した安定性試験を少なくとも1年は行う。またモジュール作製を進めながら、市場の再調査を行い、開発した色素増感太陽電池の用途を改めて確認する。別用途が存在した場合、先に作製したモジュールの知見を活かし、新たな形態の開発を進める。

以上のようなモジュールメーカーの製品化作業の時期に、更なる新規色素の開発を進め、より高効率、高い安定性を示す色素を模索する。新規色素の開発は化学品メーカーである当社にとって最重要項目であり、この作業は持続的に行っていく。また開発した色素の有用性を新聞等のメディアや学会、論文発表により定期的に広告していく予定である。この広告により、更なる色素の需要量増加を目論むこととする。

モジュールメーカーによる太陽電池の安定性試験が終わると同時に、この電池システム一式は市場に出ることになり、色素増感太陽電池の認知度も向上すると期待される。太陽電池の認知度が上がれば、当然色素自体の認知度も同時に上がり、これにより色素販売量の増加も期待される。以上までを最低でも5年内にて実施を予定しており、これに対し、当社研究のみならず、営業部も踏まえてより一層の拡販、開発作業を加速させていく所存である。

②エーシック株式会社

平成25年度から平成27年度にわたり、色素増感型太陽電池の作製技術の構築に成功してきたが、環境試験に対する耐性に課題があることが判明した。そのため、可視光波長選択型色素による本事業当初の想定市場は、農業用途の一環として、ビニールハウス内部に設置する透過型タイプの色素増感型太陽電池であったが、今後、その環境耐性の向上を検討するだけでなく、屋内用の色素増感型太陽電池モジュールも検討する予定である。例えば、スタンドグラス等を模した色素増感型太陽電池による室内照明用途への展開をイメージしている。どこで、どのように使用するかによって、色素増感型太陽電池のタイプや環境耐性評価が異なってくるため、まずはその用途を検討していく所存である。また、赤外光近郊波長選択型色素による色素開発が進めば、建築産業への幅広い展開も視野に入れられる。具体的な製品群としては、外観や景観を重視されるエクステリア（ガーデンライト、タイルライト）、各種宣伝用イルミネーションへの応用を考えている。

これらの用途開発を進めながら、株式会社ケミクレアや岐阜大学、ファインセラミックスセンターとの連携を一層強固にし、製品化までの情報交換、ノウハウの構築、耐久性向上を検討する予定である。その後、製品化の目途が立った段階で、顧客へのサンプル出荷より始め、製品に対するフィードバックを取り入れながら、より市場のニーズに合わせた商品へ顧客と共に、改善・開発を進める。製品の実績が上がれば、販売実績事例の紹介や製品特性資料による新規顧客への営業活動の一方で、新聞記者クラブへの持込や弊社ホームページでのアピールにより、新規顧客への営業活動を考えている。