

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高効率な有機太陽電池用機能性材料の開発」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

目 次

第1章 研究開発の概要

1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
(1) 研究開発の背景	1
(2) 研究の目的及び目標	2
2. 研究体制	4
(1) 管理体制	4
(2) 研究体制	4
(3) 委員会等	5
(4) 研究開発スケジュール	6
3. 成果概要	7
① 可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発	7
② 電荷分離に優れた増感色素開発	7
③ 長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発	8
④ 機能性フィルムの開発	8
4. 当該研究開発の連絡窓口	9

第2章 本論

1. 可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発	10
2. 電荷分離に優れた増感色素開発	11
3. 長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発	13
4. 機能性フィルムの開発	14

第3章 全体総括

1. 研究開発成果	16
2. 今後の課題及び事業化展開	17
(1) 今後の課題	17
(2) 事業化計画	17

付録

専門用語の解説	19
---------	----

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) 研究開発の背景

地球温暖化にともなう二酸化炭素排出削減や化石燃料の枯渇という観点から、太陽光エネルギーを直接変換する太陽電池への要請が高まっている。従来の太陽電池としては、シリコン系太陽電池があるが製造コストが高く、生産性・コスト面に優れる有機太陽電池の生産技術の確立が期待されている状況にある。現在、有機太陽電池として、色素増感有機太陽電池と薄膜型有機太陽電池のセル部品の生産技術の確立に向けた研究開発が国内外で進められているところであるが、太陽光の中の限定された光しか光電変換されていないことから、シリコン系太陽電池に比べ低いセル変換効率で、実用化のためには増感または光電変換波長域の拡大や高効率なセル構造の確立が喫緊の課題となっている。

有機色素を用いた近赤外域の光電変換に関する研究は、有機太陽電池における高効率なエネルギー変換効率の達成のために近年、活発な研究が行われてきたが、増感波長域は、可視光波長域に限定され、未だ近赤外域の十分な光電変換が達成されていない状況にある。色素増感有機太陽電池では、Graetzel (Graetzel, Ist NREL Conf, p119 (1997)) らによって主に可視光領域での光電変換効率 10.4% を報告しているが、用いられている色素がルテニウム金属錯体であったため、その着色力に相当するモル吸光係数は 10^4 程度で、近赤外領域の吸収も極めて小さいものであった。その後、国内外で様々な増感色素の開発が進められているが、いずれもそれぞれの色素が 400~700nm の可視部で増感効果を示すものだけで、更なる増感波長域の拡大が極めて困難な化学構造を有している。400~1100nm の波長域をすべてカバーするためには、特異な化学構造を有する新規な色素骨格の開発が不可欠であった。現行の有機太陽電池に使用されている増感色素、ホール輸送材料や電子輸送材料等の有機材料のほとんどは、海外で開発されたものである。それらの既存材料の諸性能に匹敵あるいは凌駕する波長域に特異性のある構成材料を高機能化学合成の技術を駆使して国内で開発して発信する本研究では、増感色素の開発とともに精緻なデバイス構造の構築に取り組み、世界でもトップレベルの変換効率 10% 以上の実現をめざすものである。

本研究開発では、高効率な変換効率を達成するためには、これまでほとんど活用されていない近赤外領域の光を効率よく変換する機能性色素や併用できる可視光増感色素を開発するもので、可視領域から近赤外領域に吸収を示す増感色素の少量試料の迅速な合成と特性評価を一体化し、合成基盤技術手法を確立するものである。また、薄膜型有機太陽電池では、高効率な変換効率を達成するための長波長域で感度を有する有機半導体成分が未開発で、未だ実現に至っていない。有機半導体を構成する結晶性導電材料を迅速に最適化するための試作段階での合成基盤技術手法の確立が喫緊の課題となっている。本研究開発では、最適な液相自動合成装置により増感色素、結晶性導電材料の合成を行い、さらにセル評価も同時に行い、迅速な合成基盤技術手法の確

立を行う。

（２）研究の目的と目標

太陽電池分野における有機太陽電池の高性能化、集積化、薄膜化等の課題に対応する新規高機能化学合成技術を開発する。有機太陽電池のセル部品の生産技術の確立をめざして、高性能、高機能な機能性色素や有機導電材料の迅速合成技術や革新的太陽電池セルの開発を目的とする。本研究開発における最終的な技術的目標値は、以下の通りである。

（２－１）色素増感有機太陽電池の機能性材料課題への対応

光の波長 400 nm～700 nm で増感効果を示し、色素増感太陽電池でのセル特性として、0.6 V 以上、短絡電流密度 12 mA/cm² 以上の値を示し、可視光域での変換効率 10% 程度を示す機能性色素の開発を目指す。

（２－２）固体有機薄膜太陽電池の機能性材料課題への対応

光の波長 700 nm～900 nm の波長域で 2% 以上の変換効率を可能にするチオフェン系結晶性導電材料の開発を目指す。また、導電性基板の表面積を 2～4 倍にした新規な導電性フィルム基板を開発し、50% 以上の変換効率の改善を達成を目指す。

（３）研究の概要

太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、これらに応用される高機能材料の新規合成基盤技術の研究開発を行う。色素増感有機太陽電池や固体薄膜系有機太陽電池の高性能化のために、タンデム型セル用増感色素や導電物質等の探索物質を液相自動合成装置により迅速合成する技術と導電性基板の高効率化を付与した導電性基板フィルムの開発を一体化した合成基盤技術開発を行うものである。

（４）実施内容

①可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

複数の増感色素で可視光～近赤外領域増感する色素開発にあたって、可視光領域で増感効果を示す機能性色素として、スクアリリウム系色素を基本とする高効率な増感色素の分子設計を公立大学法人大阪府立大学が担当する。また、設計された分子の合成は、本プロジェクトで導入する液相自動合成装置を用いて、合成プロセスを最適化し、さらに、コンビナトリアルケミストリー手法により類似誘導体の増感色素の合成プロセスや酸化チタンに配位可能な官能基の導入を液相自動合成装置で半自動化する最適条件の検討を株式会社ナード研究所が行う。合成した増感色素を用いて色素増感有機太陽電池セルを作製し、色素増感有機太陽電池の特性評価を公立大学法人大阪府立大学が行う。セル特性として、0.6 V 以上、短絡電流密度 12 mA/cm² 以上の値を示し、可視光域での変換効率 10% 程度を示す機能性色素の開発を目指す。

②電荷分離に優れた増感色素の開発（株式会社ナード研究所、公立大学法人大阪府立大学）

種々の選択的吸収波長を示すスクアリリウム系色素や他の増感色素に非共役連結基で電子アクセプター部位を結合させた新規な電荷分離に優れた増感色素の分子設計と合成法の検討を株式会社ナード研究所が行う。また、コンビナトリアルケミストリー手法により類似誘導体の増感色素の合成プロセスや酸化チタンに配位可能な官能基の導入を液相自動合成装置で半自動化する最適条件の検討を株式会社ナード研究所が行う。合成した電荷分離に優れた増感色素を用いて色素増感有機太陽電池セルを作製し、その特性評価を公立大学法人大阪府立大学が行う。両機関が協力して、開放電圧 0.6 以上を示す増感色素の開発をめざす。

③長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発（公立大学法人大阪府立大学）

近赤外波長域（700～900 nm）に分光感度を有する結晶性導電材料として、チオフェン系ポリマーの共役系を拡張した結晶性導電材料の分子設計と合成を公立大学法人大阪府立大学で行う。さらに、合成した結晶性導電材料を用いて薄膜型有機太陽電池セルを作製し、固体薄膜有機太陽電池の特性評価を行い、主として近赤外波長域での変化効率が 2%以上の結晶性導電物質の開発をめざす。

④機能性フィルムの開発（恵和株式会社、公立大学法人大阪府立大学）

太陽電池の基板として、表面積が大きくなる導電性基板フィルムの基本構造とロールの設計、フィルム材料の選定、実際のフィルムの試作を恵和株式会社が行い、表面積の最適化を行い、表面積を 2 倍以上に拡大した導電性基板フィルム材料の開発をめざす。また、実験フィルムを用いて、薄膜型有機太陽電池セルを作製し、固体薄膜有機太陽電池の特性評価を公立大学法人大阪府立大学が行い、セル特性として、従来の 50%以上の変換率の改善をめざす。

⑤プロジェクトの管理・運営（公立大学法人大阪府立大学）

プロジェクトの円滑な管理・運営を行うために、研究調整委員会を 3 回開催する。

1-2 研究体制

(1) 管理体制

事業管理者 公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容(番号)	備考
川口 幸男	産学官連携機構研究連携推進課・課長補佐	⑤	09.11～
佐藤 浩二	補助員(派遣員)	⑤	09.11～

総括研究代表者(PL)

大阪府立大学大学院工学研究科・教授 中澄 博行

副総括研究代表者(SL)

株式会社ナード研究所コーポレート研究部・主幹研究員 中尾 英和

(2) 研究体制

公立大学法人 大阪府立大学

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1番1号

氏名	所属・役職	実施内容	備考
中澄 博行	大学院工学研究科・教授	①, ②, ③	
前田 壮志	大学院工学研究科・助教	①, ②, ③	

株式会社ナード研究所(再委託先)

〒650-0047 兵庫県尼崎市西長洲町2-6-1

神戸研究所

〒650-0047 兵庫県神戸市中央区港島南町6-7-4 ハイデック3F

氏名	所属・役職	実施内容	備考
中尾 英和	コーポレート研究部 主幹研究員	①, ②	
柴田 勝則	コーポレート研究部 研究員	①, ②	

恵和株式会社(再委託先)

〒533-0006 大阪市東淀川区上新庄1-2-5

アタック開発センター

〒649-1532 和歌山県日高郡印南町印南原4026-13

氏 名	所属・役職	実施内容	備考
辻 孝弘	テクノラボ生産技術センター センター長代理	④	
山田 寿	テクノラボ生産技術センター アタックテクノセンターチーム チームリーダー	④	
谷藤 文彦	テクノラボ開発センター 研究員	④	

(3) 委員会等

実用化をめざした本研究開発を推進・調整するために、各参加機関の研究員等からなる研究調整委員会を設置した。なお、研究調整委員会には、随時、各参加機関の関係者の方々がオブザーバーとしても参加できる委員会とした。

研究者氏名	所属・役職	就任期間
中澄博行	大阪府立大学 大学院工学研究科 教授(プロジェクトリーダー)	09.11～10.3
前田壮志	大阪府立大学 大学院工学研究科 助教	09.11～10.3
川口幸男	大阪府立大学 産学官連携機構 研究連携推進課・課長補佐	09.11～10.3
中尾英和	株式会社ナード研究所神戸研究所コーポレート研究部 主幹研究員 (サブプロジェクトリーダー)	09.11～10.3
柴田勝則	株式会社ナード研究所神戸研究所コーポレート研究部 研究員	09.11～10.3
辻 孝弘	恵和株式会社アタック開発センターテクノラボ生産技術センター センター長代理	09.11～10.3
山田 寿	恵和株式会社アタック開発センターテクノラボ生産技術センター チームリーダー	09.11～10.3
谷藤文彦	恵和株式会社アタック開発センターテクノラボ開発センター 研究員	09.11～10.3

(4) 研究開発スケジュール

実 施 内 容	H21/ 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	H22/ 1月	2月	3月
①可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発 ・可視光領域で増感効果を示す機能性色素の分子設計〔大阪府立大学〕 ・液相自動合成装置による合成手法の最適化〔ナード研究所〕 - 液相自動合成装置の導入 - 合成法の最適化 ・色素増感有機太陽電池の特性評価〔大阪府立大学〕								→	→	→	→	→
②電荷分離に優れた増感色素の開発 ・電荷分離に優れた増感色素の合成〔ナード研究所〕 - 増感色素の分子設計 - 合成法の検討・最適化 ・色素増感有機太陽電池の特性評価〔大阪府立大学〕								→	→	→	→	→
③長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発 〔大阪府立大学〕 ・長波長域に感度を有する結晶性導電材料の合成 - 結晶性導電材料の分子設計 - 合成法の検討 ・固体有機太陽電池の特性評価								→	→	→	→	→
④機能性フィルムの開発 ・表面積が大きくなる導電性基板フィルム材料の開発〔恵和〕 - 基板フィルム・ロールの基本設計 - フィルムの材料選定 - 表面積の最適化 ・固体有機太陽電池の特性評価〔大阪府立大学〕								→	→	→	→	→
⑤プロジェクトの管理・運営 ・研究調整委員会の開催 ・報告書作成								○		○	○	→

3. 成果概要

以下の4つの課題の研究開発を行い、以下の成果があった。

①可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発

本開発では、色素増感有機太陽電池用の増感色素として、波長領域 400 nm～700 nm で増感効果を示し、開放電圧 0.6 V 以上、短絡電流密度 12 mA/cm² 以上の値を示し、可視光域での変換効率 10%程度を示すスクアリリウム系増感色素を開発するところに特徴がある。そのためには、可視光域で増感効果を示し、特に開放電圧 0.6V 以上を示す色素を迅速に開発する必要がある。湿式有機太陽電池セルの最適化を行い、可視光領域で変換効率 10 %以上を可能にする機能性色素の開発をめざした。

(達成状況)

可視光領域で増感効果を示す機能性色素として、スクアリリウム系色素の設計・合成を行った。本課題で採用したスクアリリウム系色素は、可視光領域（極大吸収波長 640 nm）に強く鋭い吸収を示し、複数の増感色素を用いた太陽電池の作製の際には、有力な分子骨格となることが示された。

カルボン酸、ボロン酸、ヒドロキシ基をアンカー基としてもつスクアリリウム系増感色素を合成し、その色素増感太陽電池セル特性を検討した。これまで、スクアリリウム系増感色素で示されていた低い開放電圧を、アンカー基としてボロン酸やヒドロキシ基を用いることで、開放電圧 0.5 V を示すことが見出された。また、カルボン酸を有するスクアリリウム系増感色素においても、電解液組成を最適化することで、目標とした開放電圧 0.6 V 以上の増感色素も見出した。さらに、ルテニウム錯体と共吸着することで、開放電圧はさらに上昇し、J_{sc} も 17.6 mA と **N719** のみのときよりも 0.4 mA 上昇した。混合吸着の場合、フィルファクターがやや低いため、変換効率は 7 %程度に留まった。

本課題によりスクアリリウム系色素の増感色素としての可能性は、その合成の容易さや波長選択性、光学・電気化学特性から示された。今後、分子設計や太陽電池特性の最適化を行うことで、本課題で選択したスクアリリウム系増感色素を用いる事で目標値の達成が十分に期待できるものと考えられる。

②電荷分離に優れた増感色素の開発

本開発では、電荷分離に優れた増感色素として、種々の選択的吸収波長を示すスクアリリウム系色素に非共役連結基で電子アクセプター部位を結合させた新規な電荷分離に優れた増感色素を開発するところに特徴があり、開放電圧 0.6 V 以上示す増感色素を目標とした。そのためには、電子アクセプター部位と増感色素部位を連結させた増感色素を迅速に開発する必要がある、液相自動合成装置を導入して、増感色素の迅速な合成を行った。

(達成状況)

スクアリリウム系色素にコハク酸またはブロモ酪酸の非共役連結基で電子アクセプター一部位を結合させた新規な電荷分離に優れた増感色素の基本骨格を分子設計し、導入した液相自動合成装置を活用して 5 種類のスクアリリウム系色素を母骨格にもつ太陽電池用色素を合成した。低収率ながらも種々の増感色素にテトラシアノアントラキノンと結合できる合成ルートを構築した。また、スクアリリウム系色素として、インドレニウムを母骨格にもつ構造が太陽電池特性の開放電圧で目標とした 0.6 V を越える特性が得られた。増感色素の酸化チタンへの染着も、染色条件を最適化することで、変換効率を 2.3%程度まで改善することができたが、開放電圧がやや低下する傾向があった。非共役系のスペーサーをドナーとアクセプターの間に導入しても、ドナー部分で発生した電子がアクセプターを介して有効に酸化チタンに流れることが判明した。実際の作用機作は不明であるが、新規太陽電池色素の分子設計を行う上で、新しい方向性を示した。

③長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発

本開発では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池において、さらなる高効率化に向けて、700 nm 以上の近赤外波長領域に光電変換波長域を拡大する結晶性導電物質を用いるところに特徴がある。そのために π 共役系の拡大したスクアリリウム系色素を含有するチオフェン系共重合体を迅速に開発する必要がある。目標としては、700 nm ~ 900 nm の波長域で 2% 以上の変換効率を可能にするチオフェン系結晶性導電材料の開発を目指した。

(達成状況)

近赤外領域に強い吸収を有し、様々な置換基の導入が可能で、様々な吸収波長域を選択可能であるスクアリリウム骨格を主鎖骨格に選定し、チオフェン、3, 4-エチレンジオキシチオフェン骨格でそれらを共役系連結した共重合体を設計した。合成法として、極性官能基の存在に依らず効率的なカップリング重合を実現できる Stille クロスカップリング反応を選択し、ポリスチレン換算の重量平均分子量で 4000 程度の分子量を有する共重合体 **SQ copolymer** の合成に成功した。得られた共重合体は、高分子化により π 共役系が拡張され、いずれも 700 nm 以上で吸収を示し、また、作製した太陽電池素子は、いずれも 800 nm 付近の近赤外領域で光電変換を示した。さらに、変換効率 1.3%を示す **SQ copolymer** も見出した。既存の P3HT に **SQ copolymer** をブレンドしたセルを作製しても、近赤外域での分光感度が確認された。

④機能性フィルムの開発

本開発では、有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池において、さらなる高効率化に向けて、太陽電池の基板として、表面積が大きくなる導電性基板フィルムの構築することに特徴がある。表面積が大きくなる導電性基板フィルムの基本構造とロールの設計、フィルム材料の選定を行い、表面積の最適化を行い、表面積を 2 倍以上に拡大した導電性基板フィルム材料の開発し、従来の 50% 以上の変換率の改善をめざした。

(達成状況)

エンボス加工フィルムを用いて、有機太陽電池の高効率について検討した。表面形状の異なる 5 種類のエンボス加工フィルムを用いて有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池を作製し、その特性やセル作製の難度等を検討した。薄膜太陽電池の基板フィルムとしては、表面積の拡大は達成されたものの、ホール注入層、活性層の塗布工程で多く課題が見出された。薄膜太陽電池においては、基板フィルムとしてよりも集光レンズフィルムとしての設計・改良することで、高効率化に寄与するものと考えられ、色素増感太陽電池では、白金対極用の基板フィルムとして、今後、設計・改良することで高効率化に寄与することが示唆された。

⑤プロジェクトの管理・運営

プロジェクトの円滑な管理・運営を行うために、研究調整委員会を進捗状況に応じて 3 回開催した。

以上の成果の一部は、以下の学会で発表を行った。

■外部発表等の状況

- ・学会等での発表 1 件

バルクヘテロ接合型薄膜太陽電池への応用を指向した新規ベンゾジチオフェンスクアリリウム複合型色素の開発

大森拓也、辻澤拓也、前田壮志、八木繁幸、中澄博行

日本化学会第 90 春季年会 (2010 年 3 月、大阪)

4. 当該研究開発の連絡窓口

公立大学法人 大阪府立大学産学官連携機構研究連携推進課 (担当：阪本 理、川口幸男)

Tel : 072-254-9107, 9124 Fax : 072-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町 1 番 2 号

E-mail : sakamoto@ao.osakafu-u.ac.jp

URL : [http:// www.osakafu-u.ac.jp/](http://www.osakafu-u.ac.jp/)

第2章 本論

1. 可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発

本課題では、可視光～近赤外領域に増感効果を示す色素群の開発にあたって、可視光領域で増感効果を示す機能性色素の設計・合成を行った。本課題で採用した増感色素は、可視光領域で鋭い吸収と大きなモル吸光係数を有し、酸化チタンへのアンカー基として、カルボン酸、ボロン酸、ヒドロキシ基をもつスクアリリウム系増感色素を分子設計・合成し、そのセルを作製して色素増感太陽電池セル特性を検討した。増感色素としては、波長領域 400 nm～700 nm で増感効果を示し、開放電圧 0.6 V 以上、短絡電流密度 12 mA/cm² 以上の値を示し、可視光領域で変換効率 10 % 以上を可能にする機能性色素の開発をめざした。

表 1. 作製した色素増感太陽電池における会合抑制剤の添加効果 ^a

dye	CDCA	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	ff	$\eta / \%$
1	6 mM	5.9	0.50	0.59	1.7
1	0 mM	0.22	0.35	0.61	0.05
4	6 mM	1.29	0.41	0.62	0.33
4	0 mM	1.68	0.51	0.66	0.57

^a Measurement was conducted under irradiation of AM1.5 (100 mW cm⁻²).

表 2. 作製した色素増感太陽電池における会合抑制剤の添加効果 ^a

dye	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	ff	$\eta / \%$
9f	7.2	0.62	0.72	3.2
N719	17.2	0.73	0.65	8.1
N719 + 9f	17.6	0.65	0.59	6.7

Conditions: Measured under AM 1.5G full sunlight (100 mW cm⁻²). Electrolyte composition is 0.05 M I₂, 0.1 M LiI, 0.5 M TBP and 0.5 M DMPII in acetonitrile.

これまで、スクアリリウム系増感色素で示されていた低い開放電圧を、アンカー基としてボロン酸を用いることで、開放電圧 0.5 V を示すことが見出された。(表 1) また、カルボン酸を有するスクアリリウム系増感色素 (**9f**) においても、電解液組成を最適化することで、目標とした開放電圧 0.6 V 以上の増感色素も見出した。さらに、ルテニウム錯体と共吸着することで、開放電圧はさらに上昇し、 J_{SC} も 17.6 mA と **N719** のみのときよりも 0.4 mA 上昇した。なお、混合吸着の場合、フィルファクターがやや低いため、変換効率は 7 % 程度に留まった。

本課題によりスクアリリウム系色素の増感色素としての可能性は、その合成の容易さや波長選択性、光学・電気化学特性から示された。今後、分子設計や太陽電池特性の最適化を行うことで、本課題で選択したスクアリリウム系増感色素を用いる事で目標値の達成が十分に期待できるものと考えられる。

2. 電荷分離に優れた増感色素の開発

本課題では、電荷分離に優れた増感色素として、種々の選択的吸収波長を示すスクアリウム系色素に非共役連結基で電子アクセプター部位を結合させた新規な電荷分離に優れた増感色素を開発するところに特徴があり、開放電圧 0.6 V 以上を示す増感色素を目標とした。そのためには、電子アクセプター部位と増感色素部位を連結させた増感色素を迅速に開発する必要があるため、液相自動合成装置を導入して、増感色素の迅速な合成を行った。本開発においては、ベンゾチアゾール骨格やインドレニン骨格を有するスクアリウム系電荷分離型増感色素として分子設計し、合成を行い、これら増感色素を用いてセル特性の評価を行った。

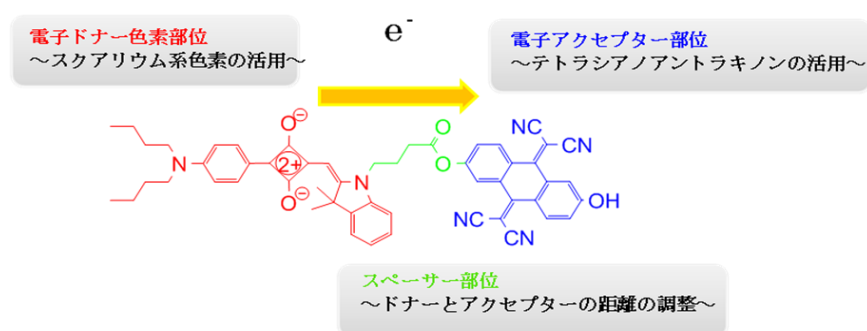


図 1. 電荷分離型増感色素のデザインの例

スクアリウム系色素を電子ドナー部位に、テトラシアノアントラキノンを電子アクセプター部位に導入した電荷分離型増感色素を設計した。(図 1) スペーサー部位の長さが、セル特性に及ぼす影響について検討するために、酪酸エステルやコハク酸エステルでスペーサー部位を連結した電荷分離型増感色素をデザインした。



写真 1 本研究開発のために導入されたメトラー製液相自動合成装置

本開発においては、ベンゾチアゾール骨格やインドレニン骨格を有するスクアリリウム系電荷分離型増感色素として、**T3AQ2**、**T2SCAQ2**、**T3SCAQ2**、**I3AQ2**、**I2SCAQ2**を分子設計し、本研究開発で導入した液相自動合成装置(写真 1)を用いて迅速に合成を行い、それら増感色素を用いて太陽電池のセルを作製し特性評価した。

合成されたスクアリリウム-テトラシアノアントラキノジメタン系増感色素 **I2SCAQ2**、**T2SCAQ2** を用いたセルの評価結果を表 1 に示す。インドレニウムを母骨格にもつ **I2SCAQ2** 色素を用いたセルでは、電流値は低いものの開放電圧は、目標の 0.6 V を超えることを見出した。

表 1. 増感色素 **I2SCAQ2** および **T2SCAQ2** を用いた色素増感太陽電池の特性

Entry	Dye	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	ff	η (%)
1	I2SCAQ2	2.4	0.66	0.71	1.1
2	T2SCAQ2	1.8	0.53	0.71	0.67

さらに、酸化チタン電極をトリエチルアミン処理を行うことで、短絡電流密度が 7.77 mA/cm² へと大幅に向上し、これによりセル変換効率も 2.29%へと大きく改善した。図 2a に J - V 特性、図 2b に分光特性を比較した図を示す。色素 **I2SCAQ2** の吸収極大による 630 nm 付近の感度が 30%近くにまで大きく向上していることがわかる。

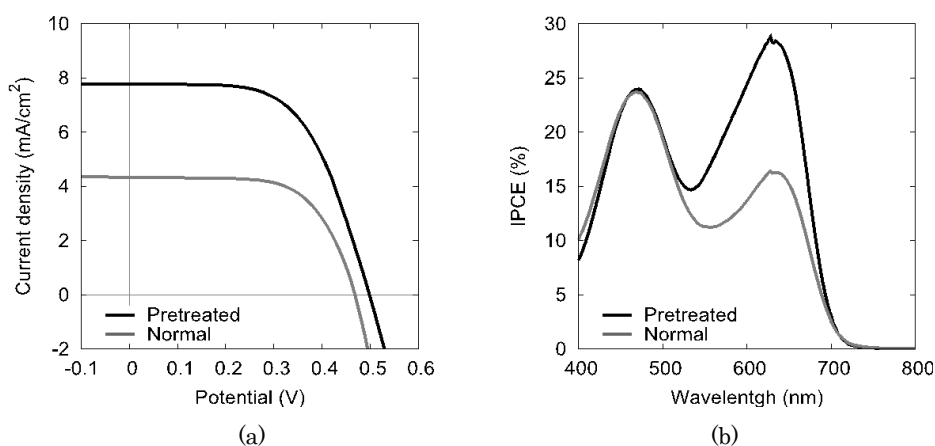


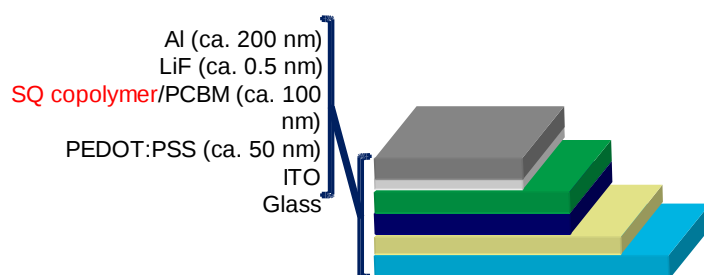
図 2. TBP で酸化チタン電極を処理したときの色素増感太陽電池の J - V curves (a) および IPCE スペクトル (b) (増感色素 **I2SCAQ2**)

非共役系のスペーサーをドナーとアクセプターの間に導入しても、ドナー部分で発生した電子がアクセプターを介して有効に酸化チタンに流れることが判明した。実際の作用機作は不明であるが、新規太陽電池色素の分子設計を行う上で、新しい方向性を示した。

3. 長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発

本課題では、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池のさらなる高効率化に向けて、700 nm 以上の近赤外波長領域に光電変換波長域を拡大する結晶性導電物質の開発を目的として、 π 共役系の拡大したスクアリリウム系色素を含有するチオフェン系共重合体を開発した。目標としては、700 nm～900 nm の波長域で 2%以上の変換効率を可能にするチオフェン系結晶性導電材料の開発を目指した。

スクアリリウム色素を共役基で連結する手法で、長波長域で光電変換可能なドナー性ポリマーの開発を行った。また、溶液塗布によって太陽電池素子を作製するために有機溶媒への溶解度の向上を目的として、長鎖アルキル鎖を導入したスクアリリウム系色素を用いた。重合法としては、中性条件で用いることができるチオフェン誘導体の Stille クロスカップリング反応を用いて、チオフェン-スクアリリウム共重合体 (**SQ copolymer 1**) や 3,4-エチレンジオキシチオフェンで共役鎖を連結した **SQ copolymer 2** などのチオフェン-スクアリリウム共重合体の合成を行った。**SQ copolymer 1** および **SQ copolymer 2** の数平均分子量 (M_n) は、THF を移動相に用いた場合、ポリスチレン換算で 3900 及び 4500 と見積もられ、ポリマーの生成が確認された。合成した **SQ copolymer** を用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の素子構成を以下に示す。



固体有機太陽電池の素子構成

SQ copolymer 1, 2 を用いたバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池の素子特性値を表 1 に示す。**SQ copolymer 1/PCBM**、**SQ copolymer 2/PCBM** を活性層として持つ有機薄膜太陽電池素子のいずれにおいても、光電流が観測され、**SQ copolymer 1, 2** が活性層として機能していることが示された。**SQ copolymer 1, 2** の IPCE スペクトルでは、両ポリマーの吸収領域よりもやや長波長側に分光感度が見られ、開発目標である近赤外領域における光電変換を達成した。**SQ copolymer 1** では 800 nm での分光感度が 12 %に達していることが明らかとなった。

表 1. **SQ copolymer 1-3** を用いて作製した有機薄膜太陽電池の素子特性 ^a

Compound	V _{oc} / V	J _{sc} / mA/cm ²	FF	η / % ^b
SQ copolymer 1	0.466	2.597	0.276	0.333
SQ copolymer 2	0.383	1.221	0.272	0.127
SQ copolymer 3	0.568	6.387	0.362	1.315
P3HT/SQ copolymer 3	0.506	8.056	0.378	1.538

^a Polymer:PCBM = 1:1 (by weight). ^b Measurement was conducted under irradiation of AM1.5 (100 mW cm⁻²).

また、これまで合成したベンゾジチオフェン-スクアリリウム共重合体 **SQ copolymer 3** を用いてセルの最適化を検討したところ、スピコートでの回転数を 1000 rpm で製膜し、アニーリングをしないことで変換効率 1.31%を達成し、通常の P3HT に混合して作製しても 720 nm 付近にも分光感度が確認された。(図 1)

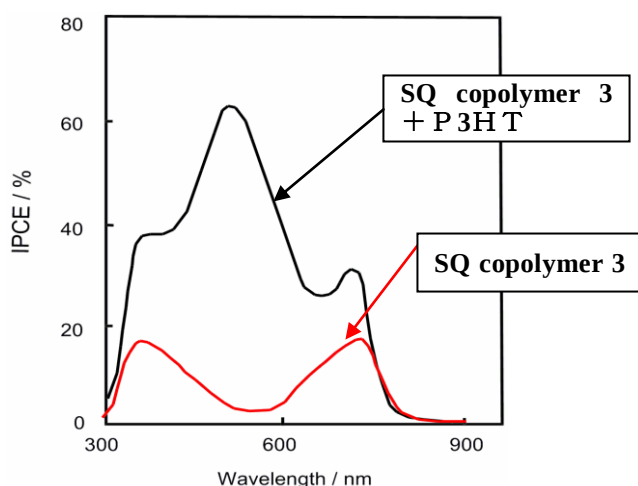


図 1. **SQ copolymer 3**、**P3HT** を用いて作製した有機薄膜太陽電池の IPCE スペクトル

4. 機能性フィルムの開発

本課題では、有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池のさらなる高効率化に向けて、表面積が大きくなる導電性基板フィルムの構築を目的として、導電性基板フィルムの基本構造とロールの設計、フィルム材料の選定を行い、表面積を 2 倍以上に拡大した導電性基板フィルム材料の開発し、従来の 50% 以上の変換率の改善をめざした。

有機太陽電池用基板フィルムとして、表面形状がマイクロレンズ形状や三角柱のプリズム形状などの 5 種類のエンボス加工フィルムを用いて有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池を作製し、その特性やセル作製の難度等を検証した。薄膜太陽電池の基板フィルムとしては、表面積が 1.4 倍に拡大されたフィルムを達成し、マイクロレンズ形状のもので、バルクヘテロ接合型の薄膜太陽電池セルを作製できたが(図 1)、ホール

注入層、活性層の均一塗布に課題があった。この表面積拡大フィルムは、全光線透過率が最大 1.7 倍になることから薄膜太陽電池においては、基板フィルムとしてよりも集光レンズフィルムとしての設計・改良することで、高効率化に寄与するものと考えられた。(図 2)

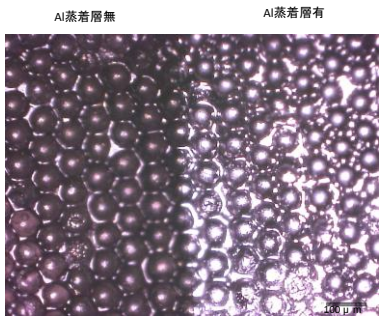


図 1. P3HT/PCBM クロロベンゼン溶液塗布後の Al 蒸着 Film N

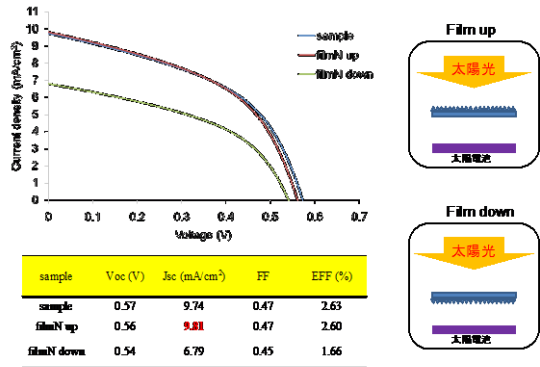


図2. Film Nをレンズとして用いたときの光電変換特性の変化

色素増感太陽電池では、三角柱のプリズム形状のエンボス加工フィルム(図 3)に白金をおよそ 10nm の膜厚で真空蒸着し、白金対極フィルムを作製することができた。(図 4) 今後、エンボス加工フィルムを改良することで高効率化に寄与することが示唆された。

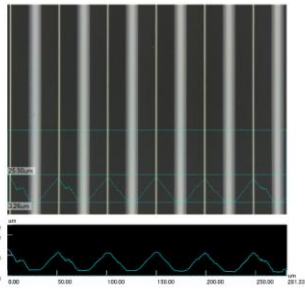


図 3. 三角柱のプリズム形状のエンボス加工フィルムのレーザ顕微鏡写真

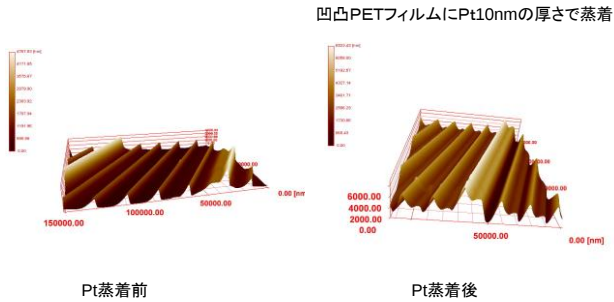


図 4. エンボス加工基板フィルムの白金対極基板

第3章 全体総括

1. 研究開発成果

太陽電池分野の基盤を担う中小製造業の基盤技術の高度化を目的として、これらに応用される高機能材料の新規合成基盤技術の研究開発を行った。色素増感有機太陽電池や固体薄膜系有機太陽電池の高性能化のために、タンデム型セル用増感色素や導電物質等の探索物質を液相自動合成装置により迅速合成する技術と導電性基板の高効率化を付与した導電性基板フィルムの開発を一体化した合成基盤技術開発を行った。

可視光領域で増感効果を示す機能性色素として、スクアリリウム系色素の設計・合成を行った。本課題で採用したスクアリリウム系色素は、可視光領域（極大吸収波長 640 nm）に強く鋭い吸収を示し、複数の増感色素を用いた太陽電池の作製の際には、有力な分子骨格となることが示された。これまで、スクアリリウム系増感色素で課題となっていた低い開放電圧を、アンカー基としてボロン酸やヒドロキシ基を用いることで、開放電圧 0.5 V を示すことが見出された。また、カルボン酸を有するスクアリリウム系増感色素においても、電解液組成を最適化することで、目標とした開放電圧 0.6 V 以上の増感色素も見出した。さらに、ルテニウム錯体 (**N719**) と共吸着することで、開放電圧はさらに上昇し、 J_{sc} も 17.6 mA と **N719** のみのときよりも 0.4 mA 上昇した。混合吸着の場合、フィルファクターがやや低いため、変換効率は 7 % 程度に留まった。

スクアリリウム系色素にコハク酸またはブromo酪酸の非共役連結基で電子アクセプター部位として、テトラシアノアントラキノンと結合させた新規な電荷分離に優れた増感色素の基本骨格を分子設計し、導入した液相自動合成装置を活用して 5 種類のスクアリリウム系色素を母骨格にもつ太陽電池用色素を合成した。また、スクアリリウム系色素として、インドレニウムを母骨格にもつ構造が太陽電池特性の開放電圧で目標とした 0.6 V を越える特性が得られた。増感色素の酸化チタンへの染着も、染色条件を最適化することで、変換効率を 2.3% 程度まで改善することができた。

700 nm 以上の近赤外波長領域に光電変換波長域を拡大する結晶性導電物質として、スクアリリウム骨格とチオフェン、3, 4-エチレンジオキシチオフェン骨格等を共役系連結した共重合体を Stille クロスカップリング反応を利用して、ポリスチレン換算の重量平均分子量で 4000 程度の分子量を有する共重合体 **SQ copolymer** の合成に成功した。得られた共重合体は、高分子化により π 共役系が拡張され、いずれも 700 nm 以上で吸収を示し、また、作製した太陽電池素子は、いずれも 800 nm 付近の近赤外領域で光電変換を示した。さらに、変換効率 1.3% を示す **SQ copolymer** も見出した。既存の P3HT に **SQ copolymer** をブレンドしたセルを作製しても、近赤外域での分光感度が確認された。

表面形状がマイクロレンズ形状や三角柱のプリズム形状などの 5 種類のエンボス加工フィルムを用いて有機薄膜太陽電池や色素増感太陽電池を作製し、その特性やセル作製の難度等を検証した。薄膜太陽電池の基板フィルムとしては、表面積が 1.4 倍に拡大されたフィルムを達成し、マイクロレンズ形状のもので、バルクヘテロ接合型の

薄膜太陽電池セルを作製できた。この表面積拡大フィルムは、全光線透過率が最大 1.7 倍になることから薄膜太陽電池においては、集光レンズフィルムとしても機能発現すると期待される。

2. 今後の課題及び事業化展開

(1) 今後の課題

これまでの研究開発成果では、実用化に向けて克服しなければならない課題があるので、引き続き現体制で補完研究を続けながら、それぞれの課題に対する問題の解決を図る。

色素増感有機太陽電池における増感色素の開発では、600 nm 以上の可視光域で開放電圧 0.6 V 以上の特性を示す増感色素が見出されたが、600 nm 以下の可視光域の増感色素との共吸着では性能の低下が認められることから、高効率なセルを得るためにはタンデム型の素子開発が必要で、セル構造の確立に向けた課題を補完研究を続けながら解決する。目標の変換効率には到達しなかった電荷分離型増感色素は、そのセル作製法に大きく依存することから、セルの最適化と 700 nm 以上の近赤外波長域で分光感度を有する電荷分離型増感色素を引き続き補完研究を続けながら、解決を図る。

バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の高効率化に向けて、開発に成功した **SQ copolymer** と PCBM 系とのバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池では、導電性の改善のために共重合成分や分子量の制御についての検討が必要であり、さらに、実用化に向けた取り組みとして、有機薄膜太陽電池系のタンデム型の素子開発が必要で、セル構造の確立に向けた課題を補完研究を続けながら解決する。

薄膜型有機太陽電池セル用だけでなく色素増感有機太陽電池用の機能性フィルムとしても、エンボス加工フェイルムの有用性が示されたが、集光フィルム機能や導電性機能の最適化が必要であり、引き続き補完研究を続けながら、解決を図る。

(2) 事業化計画

開発した増感色素は、学会発表等を通じて情報提供を行い、また、株式会社ナード研究所の自社営業で太陽電池素子製造各社に紹介・提供する。サンプル提供の依頼があった企業での評価結果を参考に、少量生産規模を決定し、セル製造企業である情報家電企業で高効率な有機太陽電池の実用化を目指す。

開発した薄膜型有機太陽電池用の高結晶性導電材料は株式会社ナード研究所で製造を行い、本コンソーシアム協力メンバーを通じて、または株式会社ナード研究所の自社営業でセル製造各社に紹介・提供する。また、すでにサンプル提供の依頼を受けている米国ヒューストン大学と共同で薄膜系のタンデム型セルを作製し、実用的な材料開発や電池セル構造の改良をさらに進め、セル製造企業である情報家電企業や電子機

器製造企業で高効率な薄膜型有機太陽電池の実用化を目指す。

薄膜太陽電池での集光フィルム技術を確立し、さらに、実機での機能性フィルムの量産化技術を恵和株式会社で確立して有機薄膜太陽電池のセル製造メーカーでの実用化をめざすとともに、一般太陽電池パネル用途へも事業化を展開して行く。

付録

専門用語の解説

専門用語	解 説
有機太陽電池	光の補集機能と電荷分離機能を有機分子が担う太陽電池で、溶液の電解質を用いるものや有機分子で p-n 接合を形成させる薄膜系太陽電池がある。
液相自動合成装置	有機化学反応の溶液反応において、試薬の添加、攪拌、温度制御、抽出、溶媒留去、ろ過をコンピューターでプロセス管理を行い、反応条件を最適化し、目的分子の合成、単離を一元化する装置。
コンビナトリアルケミストリー	ビーズなどの固体支持体に有機化学反応の手がかりとなる官能基を施し、目的化合物の構成単位を段階的に鎖上につないで多種類の化合物の混合物を作り出す手法。
機能性色素	色素のいろいろな物性や反応性を利用して、外部の光、熱、圧力、電場に応答する情報記録、情報表示、エネルギー変換、医療診断、農園芸分野で新しい機能を創出する色素分子。
近赤外吸収色素	780～2000nm の波長領域で吸収を示す有機色素の総称。シアニン系、フタロシアニン系、スクアリリウム系、アゾ系金属錯体色素などが知られている。

この報告書に使用されている用紙は、紙へのリサイクルが可能です。