

平成23年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「色素増感太陽電池用色素の化学合成プロセスの開発」

研究開発成果等報告書

平成24年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 綜研化学株式会社

## 目次

第1章 研究開発の概要	3
1-1 研究開発の背景・研究目的および目標	3
1-1-1 研究開発の背景	
1-1-2 研究目的および目標	
1-1-3 研究の概要	
1-2 研究体制	5
1-2-1 研究組織	
1-2-2 管理体制	
1-2-3 管理員及び研究員	
1-3 成果概要	6
1-4 当該研究開発の連絡窓口	7
第2章 本論	8
2-1 高温高圧水マイクロリアクターの開発	
2-2 鈴木カップリング反応の反応機構	
2-3 ボロン酸エステル合成装置の開発	
2-4 連続精製装置の開発	
2-5 化学合成プラントの製作と最適化	
第3章 全体総括	15
3-1 平成22年度と平成23年度の成果	
3-2 有機増感色素 MK-2	
3-3 研究開発後の課題と事業展開	

## 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 研究開発の背景

本研究開発は「特定ものづくり基盤技術高度化指針」のうち、以下の項目に対応した研究開発である。

(十五) 高機能化学合成に係る技術に関する事項

(3) 太陽電池に関する事項

・川下製造業者等の抱える課題及びニーズ・・・ア. 色素増感太陽電池の高性能化、集積化、薄膜化、生産要素技術開発

本事業では「生産要素技術開発」の一環として、色素増感太陽電池の性能を左右する重要な構成要素である有機増感色素を低コストで安定に供給できる連続生産プロセスを開発する。(低コスト→原価を90%低減、安定供給→1kg/月以上の生産技術を開発)

従来、増感色素はルテニウム系が一般的であるが、希少金属である点や国外の特許による制約等から普及に耐えるだけ十分に安価ではなく、供給量も限られるのが現状である。そこで、当社はこうした課題を解決するために、産業技術総合研究所で開発された有機増感色素「MK-2」に注目し、工業化のための製造プロセスの検討を進めてきた。しかし、実際には合成ステップ数が多い、収率が低い、合成に伴う排出物が多い等の問題があり、従来の有機合成プロセスの改善では工業化が困難であることがわかった。そこで、本事業では、こうした色素合成の課題を解決する有力な手段として高温高压水マイクロリアクター合成法を適用し、高選択率・高収率かつ迅速反応、低排出物が期待される製造プロセスを開発する。

高温高压水マイクロリアクターは産総研東北センターの高効率コンパクト化学プロセスの開発(NEDO「ナノテク・部材イノベーションプログラム/エネルギーイノベーションプログラム(革新的マイクロ反応場利用部材技術開発)」)(平成18年6月~平成23年3月)で得られた技術で、高温高压水マイクロリアクターのモジュール化、高精度な時空間制御、多段階反応制御などに係わる基盤技術を開発しており、この技術を応用して工業化を目指す。

#### 1-1-2 研究目的および目標

・上記を踏まえた高度化目標・・・ア. 高変換効率性、高内部量子効率性、長波長領域の光吸収選択性、金属配位能、耐熱性、耐久性の向上(主に増感色素を対象とする。)

従来の希少金属を含む増感色素の代替として、希少金属フリーの有機増感色素を用いるとともに、この色素に適合した化学合成プロセスを開発することで、太陽電池セルの変換効率や耐久性の向上を可能にする有機増感色素を市場に提供することを目標とする。

この有機増感色素の工業化ベースでの合成は、従来バッチ合成を何度も繰返していたが、鈴木カップリン反応を含めて合成ステップ数が多いため、合成過程において不純物が蓄積

していき、最終製品中の不純物が多くなる。その結果、本来の高変換効率と高耐久性の機能が発揮できていないのが現状である。そこで、この課題を解決するために、本事業では工業化ベースの合成に関し、目的生成物を高選択率・高収率かつ迅速に得られる高温高压水マイクロリアクターを実用化するとともに、本合成のハロゲン化と鈴木カップリング反応に適用した化学合成プロセスを開発し、高純度の有機増感色素を合成する。

新技術に用いる高温高压水マイクロリアクターは高温高压技術とマイクロリアクター技術との融合から生まれた連続式の化学合成技術であり、水が高温高压状態（200～300℃、22MPa以上）で有機化合物を溶解するという性質を利用して水を反応溶媒として用い、マイクロ空間で化学合成を行う技術である。マイクロ空間での反応は反応原料どうしが拡散により迅速に混合され、未反応物の残存と副生成物の発生が抑制される。

### 1-1-3 研究の概要

化学合成プロセスの構成は、鈴木カップリング(炭素-炭素カップリング)反応を行う高温高压水マイクロリアクター装置と原料を合成するボロン酸エステル合成装置と各々の反応装置で合成される中間体を精製する連続精製装置からなる。

有機色素の化学合成プロセスではカルバゾールを骨格として、ハロゲン化反応および鈴木カップリング反応の繰り返しによるオリゴチオフェン合成が必須となる。本研究開発では、製作した高温高压水マイクロリアクターの実用化装置を用いて鈴木カップリング反応をステップ毎に実施し、原料の高温高压水反応場への導入方法の確立、反応温度と圧力、反応時間(滞留時間)などの最適化、触媒の再利用方法または固定化手法を開発して、各ステップの反応収率を98%以上にすることを目指す。

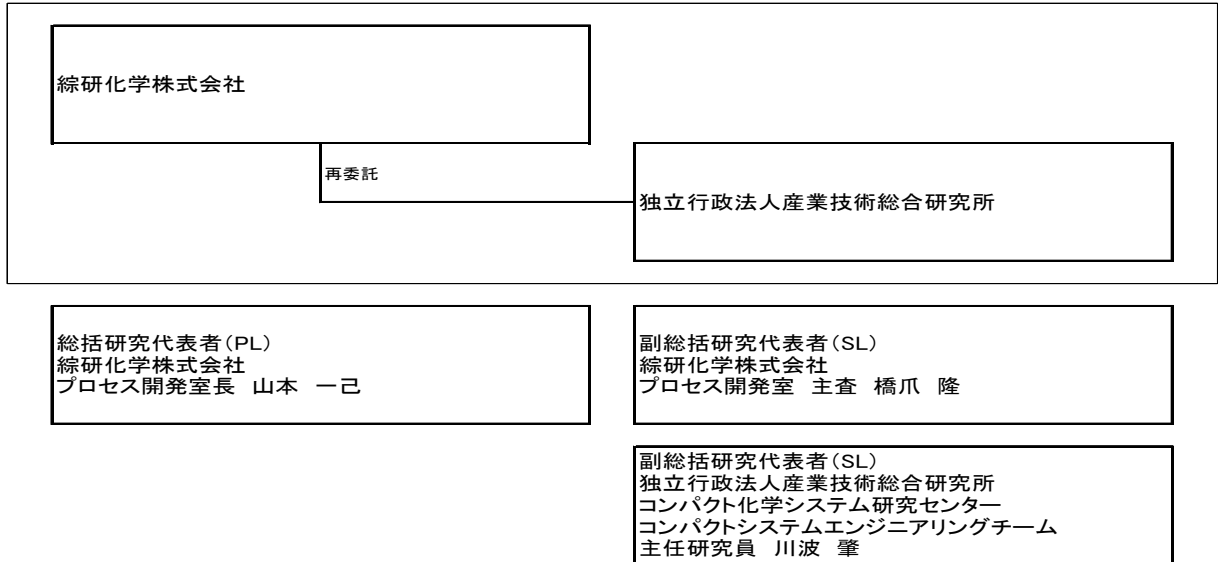
次に、高温高压水マイクロリアクターによる鈴木カップリング反応の合成技術の開発に併行して、原料であるボロン酸エステルの合成もマイクロリアクターにより連続にて生産する。ボロン酸エステルは基質であるチオフェン誘導体をリチオ化、ホウ素化、エステル化して得られる。本研究開発では、ボロン酸エステルを効率的に量産化するために、後工程の精製操作が容易で、安全性が高い反応溶媒を選定するとともに、その反応溶媒での反応収率を高める。

また、通常の有機合成では、合成後の反応物は未反応物と副生成物などの不純物を含み、その除去のため抽出操作、濃縮操作、分離操作が必要となる。本研究開発では、連続的に抽出・濃縮・分離操作が可能な自動精製システムを構築する。精製装置を構成する各々の機器において、抽出器は多段交流接触式として精製効率を上げ、抽出に必要な水量を最小限とする。蒸発器は溶剤が蒸発し易い高真空の薄膜蒸発式とし、純度の高い濃縮物が得られるようにする。一方、精製操作に用いる溶剤の種類は必要最低限とし、蒸留などにより容易に溶剤の回収と再利用ができる効率的な精製プロセスを確立する。

これにより、各要素技術を確立して、これらを統合したコンパクトで高効率な化学合成プラントのプロセス詳細設計をするとともに、化学合成プラントを組み立てて、実運転により目的とする性能(収率、純度、E-ファクターなど)の検証を試み、プロセスとして完全なものに仕上げる。

## 1-2 研究体制

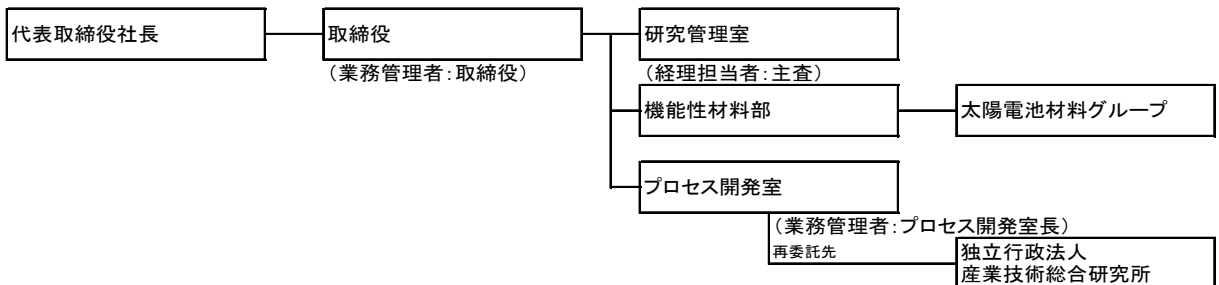
### 1-2-1 研究組織(全体)



### 1-2-2 管理体制

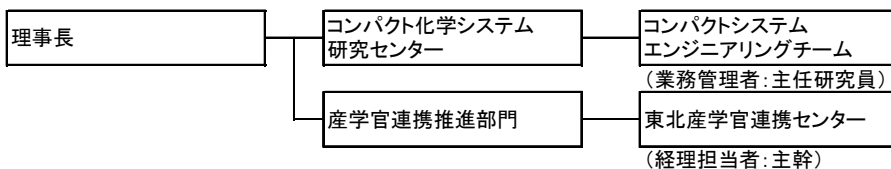
#### ①事業管理機関

[綜研化学株式会社]



#### ②再委託先

[独立行政法人産業技術総合研究所]



### 1-2-3 管理員及び研究員

【事業管理機関】 綜研化学株式会社

(管理員)

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
----	-------	-----------

山本 一己	プロセス開発室長	⑤
(研究員)		
氏名	所属・役職	実施内容(番号)
山本 一己(再)	プロセス開発室長	①②③④
橋爪 隆	プロセス開発室 主査	②③④
宮腰 理恵	プロセス開発室 研究員	①
永守 学	機能性材料部 研究員	②③

【再委託先】

(研究員)

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
川波 肇	コンパクト化学システム研究センター コンパクトシステムエンジニアリングチ ーム 主任研究員	①

【アドバイザー】

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	備考
甲村 長利	太陽光発電研究センター 有機新材料チーム 研究員	
齋藤 理	綜研テクニクス株式会社 ソリューション・サービス統括部 タスク・フォース部 プロジェクトグループ 主査	

1-3 成果概要 (1-2-3項の実施内容(番号)に対応)

① 高温高圧水マイクロリアクターの開発

- ・平成 22 年度に製作した実用化装置を用いて Cz-1 とボロン酸エステルの鈴木カップリング反応を実施し、収率が98%以上となる最適化条件にて、Cz-1T の量産化技術を確立することができた。
- ・同装置を用いて、Cz-1T-Br~Cz-3T-Br とボロン酸エステルの鈴木カップリング反応を実施し、基質への添加溶媒の選定、Pd触媒への助触媒の添加、塩基種の選定などの最適化により、Cz-2T~4T の収率が 98%以上となる条件にて量産化技術を確立することができた。

② ボロン酸エステル合成装置の開発

- ・ボロン酸エステル合成後の精製の操作性と安全性の観点から反応溶媒に最適な溶媒を選定し、それを用いた合成において、高収率となるマイクロリアクターによる連続生産技術を確立することができた。

### ③ 連続精製装置の開発

- ・合成後の反応物中の未反応物と副生成物などの不純物を効率的に除去するため、多段交流接触式の連続抽出装置とそれに続く溶媒除去のため連続薄膜蒸発式による濃縮と分離装置(原料回収とボロン酸エステルの精製)からなる装置を完成させた。更に、それらの装置をシリーズに配置して、自動運転可能な計装システムを構築した。

### ④ 化学合成プラントの製作と最適化

- ・化学合成プラント全体を製作して、目的とする生成物(Cz-4T)の試作運転により、純度と収率、プラント E-ファクターなどの目標数値との比較検証から改良を加えた。同時に、詳細設計(機器仕様、配管スペック、計装機器、計装システム)を進めて化学合成プラントを完成させることができた。

### ⑤ プロジェクトの管理・運営

研究開発推進委員会を委託契約期間内に3回開催した。

#### ①第3回 研究開発推進委員会(平成23年度7月27日開催)

全体計画に対する進捗の報告と Cz-2T のカップリング反応の結果と今後の方針について議論した。

#### ②第4回 研究開発推進委員会(平成23年度11月28日開催)

全体計画に対する進捗の報告と Cz-2T/Cz-3T/Cz-4T の合成結果と今後の方針について議論した。

#### ③第5回 研究開発推進委員会(平成24年度2月6日開催)

研究開発の進捗状況の確認と Cz-3T/Cz-4T の収率向上の方法について議論した。

### ⑥ 特許出願および外部発表

○特許出願 出願番号:特願 2011-180854(出願日:2011/08/22)

「高温高压クロスカップリング」

発明者:(産総研)川波肇、(綜研化学)杉村理恵

○外部発表

化学工学会第76回年会(2011年3月22日~24日 於 東京農業工大)の予稿原稿にて発表

(受理番号473) 「高温高压水-マイクロリアクターを用いた鈴木カップリング反応」

(綜研化学)○杉村 理恵、橋爪 隆、山本 一己 (産総研コンパクト)川波 肇

(要旨)

カップリング反応による有機合成において、製品を高品質かつ低コストで生産するためには、高収率で環境にやさしい迅速な連続生産が必要である。我々は、有機合成に多用される鈴木カップリングを高温高压-マイクロリアクターを用いることで従来にない高速かつ高収率を達成することに成功したので、その結果を報告する。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

連絡担当者所属役職・氏名: プロセス開発室 室長 山本一己

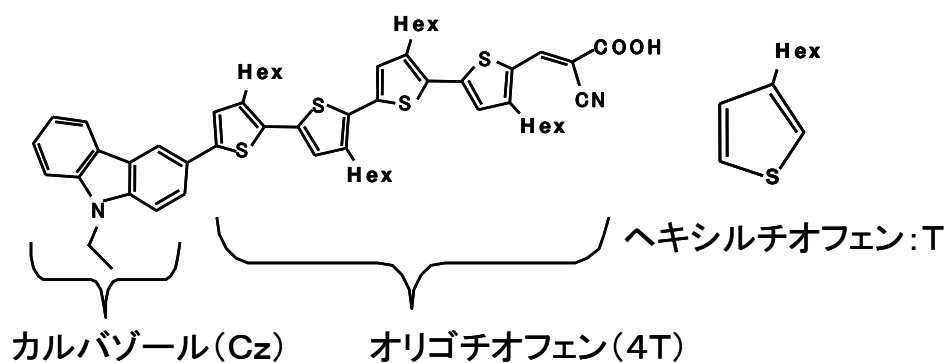
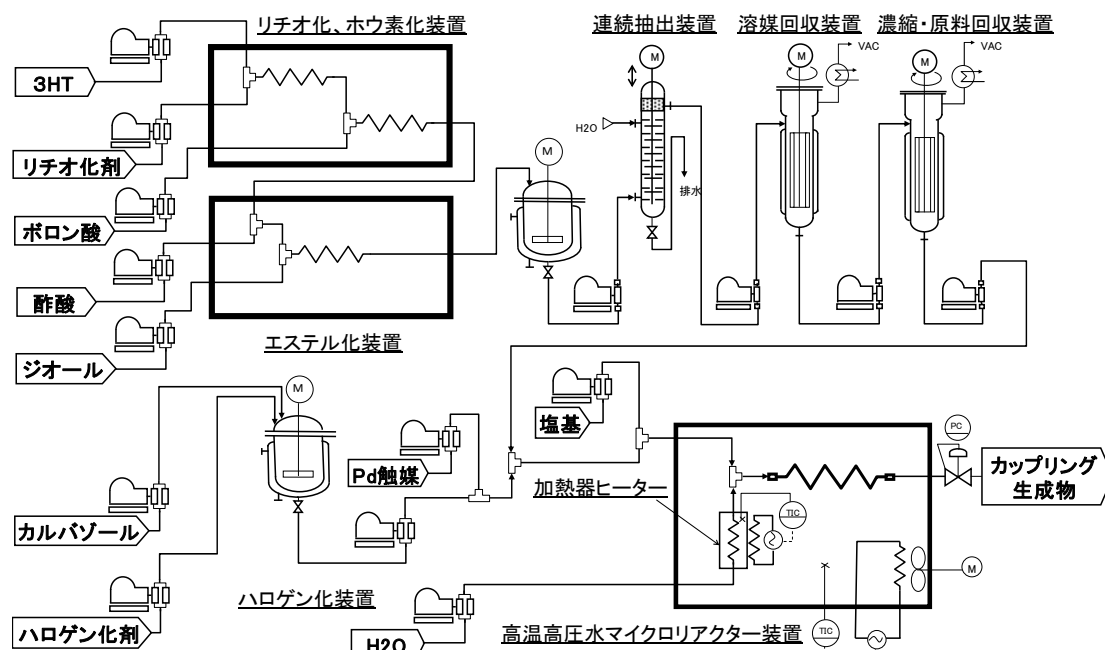
Tel:04-2954-3206 Fax:04-2954-3272

E-mail: yamamoto@soken-ce.co.jp

## 第2章 本論

### 2-1 高温高压水マイクロリアクターの開発

本事業の工業化ベースの合成に関しては、目的生成物を高選択率・高収率かつ迅速に得られる高温高压水マイクロリアクターを中心として鈴木カップリング反応に適用するとともに、原料のボロン酸エステルも連続合成と精製ができる化学合成プロセス(Fig.2.1)を完成させて、高純度の有機増感色素 MK-2(Fig.2.2)を合成した。



高温高压水マイクロリアクターは高温高压技術とマイクロリアクター技術との融合から生まれた連続式の化学合成技術であり、水が高温高压状態(150~300°C、15MPa 以上)で有機化合物を溶解する、反応を加速するという性質を利用して水を反応溶媒として用い、マイクロ空間で化学合成を行う技術である。従来の有機溶媒を用いるクロスカップリング反応と比較して高温高压水では数秒~数十秒以内と高速に反応は完了する。研究開発した高温高压水マイクロリアクターの写



真を Fig.2. 3に示す。



Fig.2.3 高温高圧水マイクロリアクターの写真

## (2) 高温高圧水の特徴

水は最も容易に入手できる溶媒であるが、これまでは有機反応の溶媒としては避けられてきた。たとえば、疎水基を有する分子は十分な水への溶解性を示さないことが多いので、妥当な濃度の反応にならないことが多かったが、高温高圧水は実用の濃度レベルで疎水基を有する分子を溶解またはミセル化して迅速に反応を進行させる。

高温高圧水マイクロリアクターの特徴を示すために、通常のパッチ合成と比較したイメージ図を Fig.2.4 に示す。

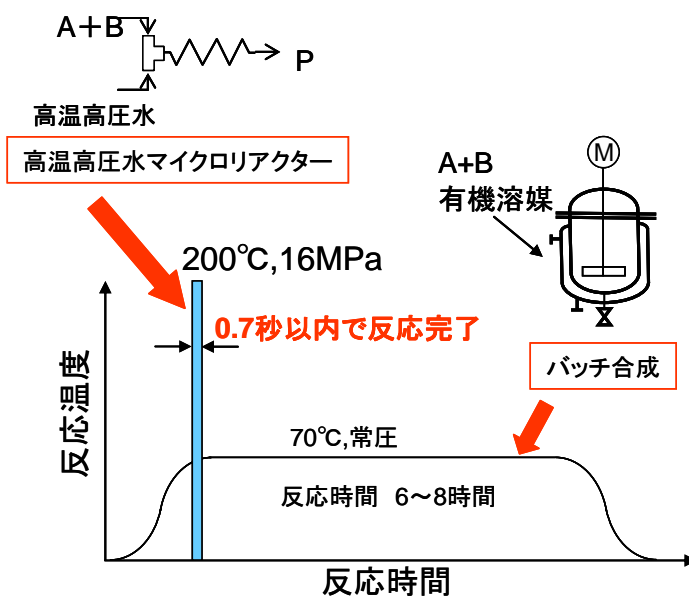


Fig.2.4 高温高圧水マイクロリアクターとパッチ合成との比較

同図より、高温高圧水マイクロリアクターでは、反応温度を短時間に高温に上げ、短時間に冷却させて反応を完結させる。したがって、通常のバッチ合成では6~8時間かかる反応では数秒~数十秒で反応を完結させることができる。

高温高圧水は、反応温度を高温にして反応速度を速くしているだけでなく、高温高圧水の溶媒和効果(Badone et al.,1997,Lubineau et al., 1988)により、鈴木カップリング反応の主反応であるトランスメタル化反応の活性錯体を安定化することにより、反応速度を高めていると考えられる。Fig.2.5 で示すように、活性錯体の安定化は、トランスメタル化反応の活性化エネルギーEaを小さくしてカップリング反応を迅速に進める。

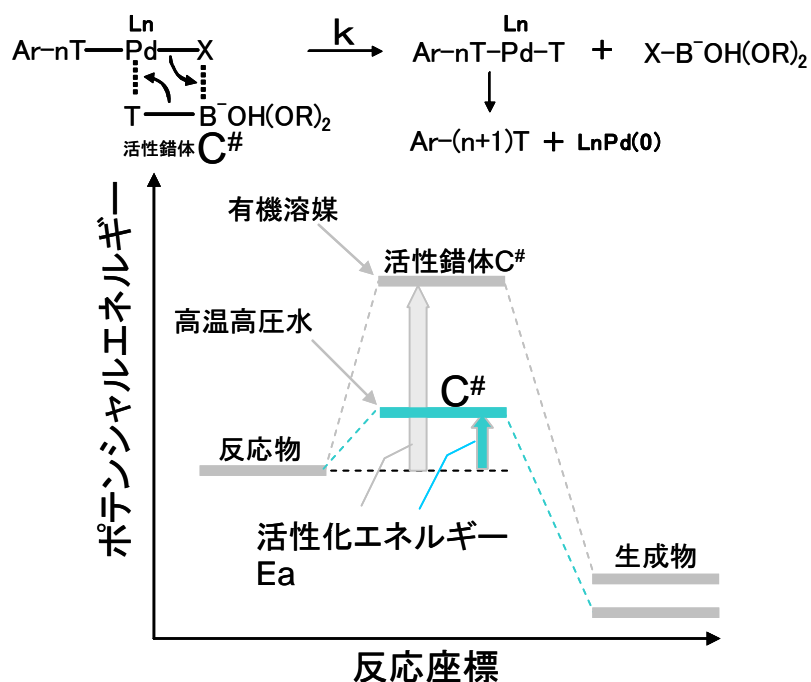


Fig.2.5 高温高圧水の溶媒和効果

## 2-2 鈴木カップリング反応の反応機構

平成22年度の研究開発においても、鈴木カップリング反応の反応機構(Miyaura, 2006, Miyaura and Suzuki, 1995)を提出したが、平成23年度では実験結果から得られた知見から更に反応機構の精度を向上したものとした。修正した鈴木カップリング反応の反応機構をFig.2.6に示す。

Badone, D., M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini and U. Guzzi; "Highly Efficient Palladium-Catalyzed Boronic Acid Coupling Reactions in Water: Scope and Limitations," *J. Org. Chem.*, **62**, 7170-7173 (1997)

Lubineau, A., J. Augé and Y. Queneau; "Water-Promoted Organic Reactions," *Tetrahedron*, **44**, 6065-6070, (1988)

Miyaura, N.; "Organoboron Compounds," *Top. Curr. Chem. Rev.*, 295-302 (2006)

Miyaura, N. and Suzuki A.; "palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds," *Am. Chem. Soc. Chem. Rev.*, **95**, 1988, 2457-2483 (1995)

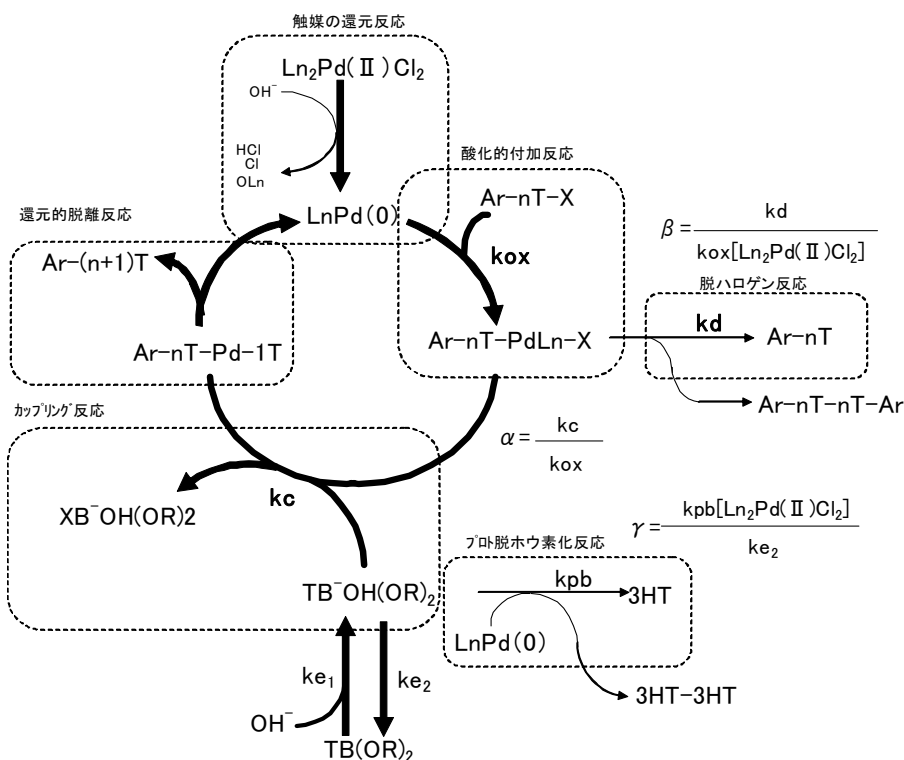


Fig.2.6 鈴木カップリング反応の反応機構

反応機構(素反応)を調べる理由としては、それらの反応機構をベースとした数学的な反応モデルを構築することにより、反応混合物中の種々反応物質がどのような反応速度で平衡に近づくかが予測できるからである。圧力や温度、基質濃度、触媒量により反応速度は変化するので、最適な条件を選べば、副生成物の生成を最小にして、合成する目的生成物の収率を最大化する条件を計算により予測することができる。

Fig.2.6 の反応機構において、鈴木カップリン反応は触媒の還元反応(Grushin, 1993)、パラジウム触媒である Pd(0)のハロゲン体基質への酸化的付加反応、ボロン酸またはボロン酸エステルと塩基との反応によるボロネートアニオンの生成、ハロゲン体基質とボロネートアニオンとのトランスメタル化反応によるカップリング反応と Pd(II)の還元的脱離反応の一連の素反応からなる。

目的物の収率の低下に大きく影響を及ぼす副反応としては、酸化的付加反応物の脱ハロゲン化反応と酸化的付加反応物どうしのホモカップリング反応がある。同様にボロネートアニオンについても、副反応として、プロト脱ホウ素化反応による3HTの生成とボロネートアニオンどうしのホモカップリングがある。

高温高圧水マイクロリアクターでは、反応温度が高く、目的生成物が高速に得られるというメリットがあるが、一方では、反応条件が最適でない場合は副生成物が急激に多くなる傾向があるので、これらの反応機構の中の、副反応をコントロールして、副反応を低減する条件で反応する必要がある。

Grushin, V. V. and H. Alper; "Alkali-Induced Disproportionation of Palladium(II) Tertiary Phosphine Complexes,  $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ , to LO and Palladium(0). Key Intermediates in the Biphasic Carbonylation of ArX Catalyzed by  $[\text{L}_2\text{PdCl}_2]$ ," Organometalics, **12**, 1890-1901 (1993)

更に、鈴木カップリング反応の収率を向上させるためには、酸化的付加反応に比べてトランスメタル化反応が迅速に起こり、脱ハロゲン化反応よりもトランスメタル化反応を速くし、一方では、ボロネートアニオンをプロト脱ホウ素化反応よりも速くトランスメタル化反応させることである。

### 2-3 ボロン酸エステル合成装置の開発

開発したボロン酸エステル(以下、BE)合成装置のフローを Fig.2.1に示す。また、同装置の写真を Fig.2.7 に示す(写真のリチオ化・ホウ素化・エステル化装置)。



Fig.2.7 ボロン酸エステル連続合成・精製装置の写真

この装置の特徴は、BE を連続で合成できることである。プロセス的な特徴は、リチオ化剤として取り扱いの安全性が高い LDA を用いていることと、有機合成で汎用される反応溶媒の THF を一切用いずに、代替として水との分離が良好な特殊な溶媒を用いていることである。

この溶媒を用いるメリットは、バッチ合成で最適化を実施した平成22年度の成果報告書に述べているが、CPME を用いることにより、酸化物の生成を低減できるという安全性の向上と反応後の目的生成物の精製が極めて簡易になることである。

Fig.2.1 より、ボロン化する原料である3HTはLDAにより $-10^{\circ}\text{C}$ の反応温度下でリチオ化され、次に、ホウ素化剤によりホウ素化される。ホウ素化後は、ジオールにより  $25^{\circ}\text{C}$ の反応温度下でエステル化する。

### 2-4 連続精製装置の開発

連続精製装置(Fig.2.1, Fig2.7)は BE の反応液から水溶性の不純物を除去する連続抽出装置と反応溶媒を蒸発分離して原料である3HT を回収し、BE を濃縮する2塔の薄膜蒸発装置から構成される。平成22年度の研究開発では、それらの装置を製作して、各々単独で運転条件の最適化を実施してきたが、平成23年度では要所に計装機器(液面計など)を設置して、自動で連続運転ができるような計装システムを構築した。計装システムでは、制御盤のタッチパネルで一連の装

置の操作と運転状況のモニターができるようにしている。

連続抽出装置は、軽液である BE 合成の反応液を装置の下部から供給し、装置の上部から供給する重液である抽剤の水と向流接触させて、反応液中の水溶性不純物を水相へ移動させて除去するものである。このとき、反応液は油滴の分散相として連続相である水相に上下振動搅拌翼で水と混合されながら装置内を上昇する。抽出装置では、油滴を微細化して油相と水相との接触界面積を大きくすることが、不純物の水相への移動量を大きくし、抽出効率を大きくする。また、油滴が装置をショートパスすることなく、装置内に長く留まることが、油相と水相との接触時間が長くなり、それだけ抽出効率が高くなる。

抽出装置の下部に設置した反応液の供給ノズルには、ノズル内筒壁に対してクリアランスが小さい上下に振動するらせん翼を設置しており、ノズルと翼間に発生する剪断作用により、反応液を微細な油滴にしてから抽出部へ供給する。抽出部では、装置に固定したステータと上下に振動する搅拌翼により、油滴と水とを混合搅拌する。

抽出部で不純物を除去された油滴は、抽出装置の上部に集まり、均一の油相と水相の界面を形成する。連続運転ではこの界面を一定にして運転する必要があるが、それは装置から油相と水相とが排出される高さ(静圧)の差によってコントロールすることができる。

連続蒸発・濃縮装置の最適化では、各蒸発・濃縮装置への供給量、加熱温度、N<sub>2</sub> 流量を種々変えることにより、反応溶媒の除去と原料である未反応の3HT の回収、BE の濃縮を行い、それらの3成分の分離が目的である。

連続蒸発・濃縮装置の運転の一例を記載したフローを Fig.2.8 に示す。

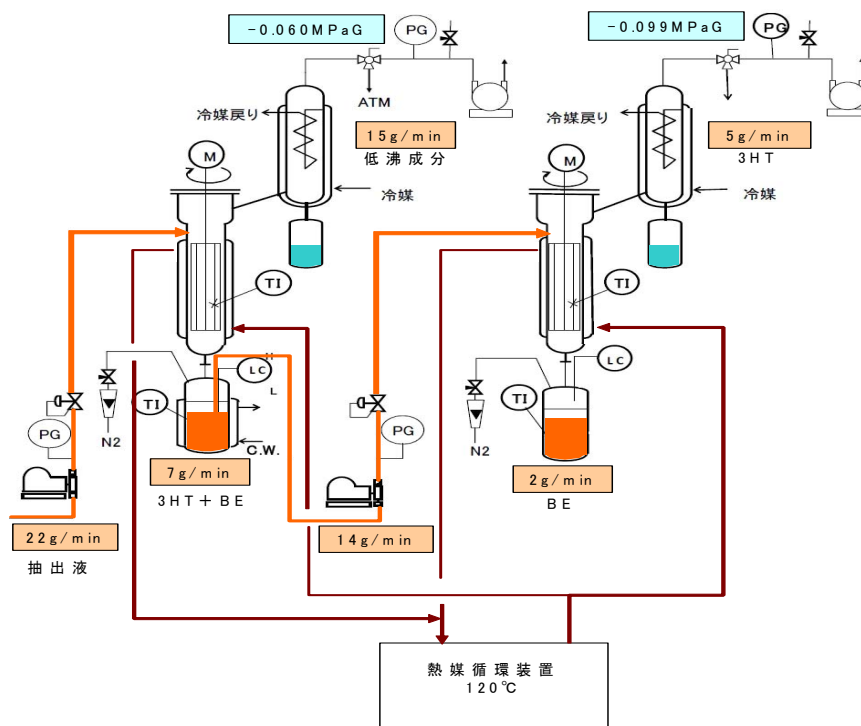


Fig.2.8 連続蒸発・濃縮装置のフロー

## 2-5 化学合成プラントの製作と最適化

この化学合成プロセスの性能評価を計画目標値との比較で示した値を Table2.1 に示す。生産量については、高温高圧水のマイクロリアクターをナンバリングアップして 1kg/月は達成可能である。全体収率も 73 %が可能である。

BE の合成収率は、連続合成装置を用いてリチオ化率がまだ 40%程で低いが、平成22年度で研究したバッチ合成の処方では 60%以上を達成しており、この値までは向上可能である。一方、BE の全体収率で見れば、平成23年度に開発した原料3HT を回収するプロセスでは全体の収率で 90%以上が達成できている。

全体の合成時間についての生産工程は、最短で5日、Cz-1T から Cz-4T の精製時間に時間をかければ9日必要である。

Table 2.1 化学合成プロセスの性能評価

	目標値	本事業の化学合成プロセス	現状のバッチ式合成法
生産量	1kg/月以上	1kg/月以上	100g/月
全体収率(3HTベース)	60%以上	73%	34%
原料(BE合成)の収率	90%以上	90%	14%
全体の合成時間(Cz-4T合成まで)	5日	5日～9日	20日
E-ファクター	100以下	100	1200

### 第3章 全体総括

#### 3-1 平成22年度と平成23年度の成果

平成22年度と平成23年度の研究の全体を Fig.3.1 に示す。高温高圧水マイクロリアクターの研究開発では、平成22年度には装置を設計・製作して、鈴木カップリング反応の最初のステップである Cz-1T の合成手法に取り組み、収率が大きくなる最適化手法を確立できた。また、原料である Cz のハロゲン化手法(ヨウ素化と臭素化)とその精製方法として晶析精製法を確立した。

BE の合成については、平成22年度にはバッチの合成装置を用いて、反応溶媒を THF から反応後の精製に有利な特殊溶媒に変更した処方を開発し、BE を 68%の高収率で得られるようになった。平成23年度にはバッチ合成の実験から得られた知見から、マイクロリアクターを用いた流通式の連続合成に反応形式を変更し、マイクロリアクターの多段化により、リチオ化、ホウ素化、エステル化が連続で行えるようにした。これにより、BE 合成部の量産化が可能となった。続く BE の精製部については、抽出、溶剤回収、原料回収、濃縮工程からなる各々の装置について、設計・製作を行い、運転条件の最適化を実施した。平成23年度には、それらの装置を工程順にシリーズに配置して、連続自動運転するシステムの構築を実施した。また、連続抽出装置については、平成22年度の抽出実験をベースとして、処理量増加のためのスケールアップを実施している。

これらの化学合成プロセスの要素技術を確立した後は、色素合成全体の作業工程を設定し、一連の工程を進捗させ、Cz-4T の合成を試みた。その結果、開発した化学合成プロセスは工程上何ら問題なく運転でき、高収率で高純度の Cz-4T が得られることが確認できた。これらの成果については Table3.1 にまとめて示す。

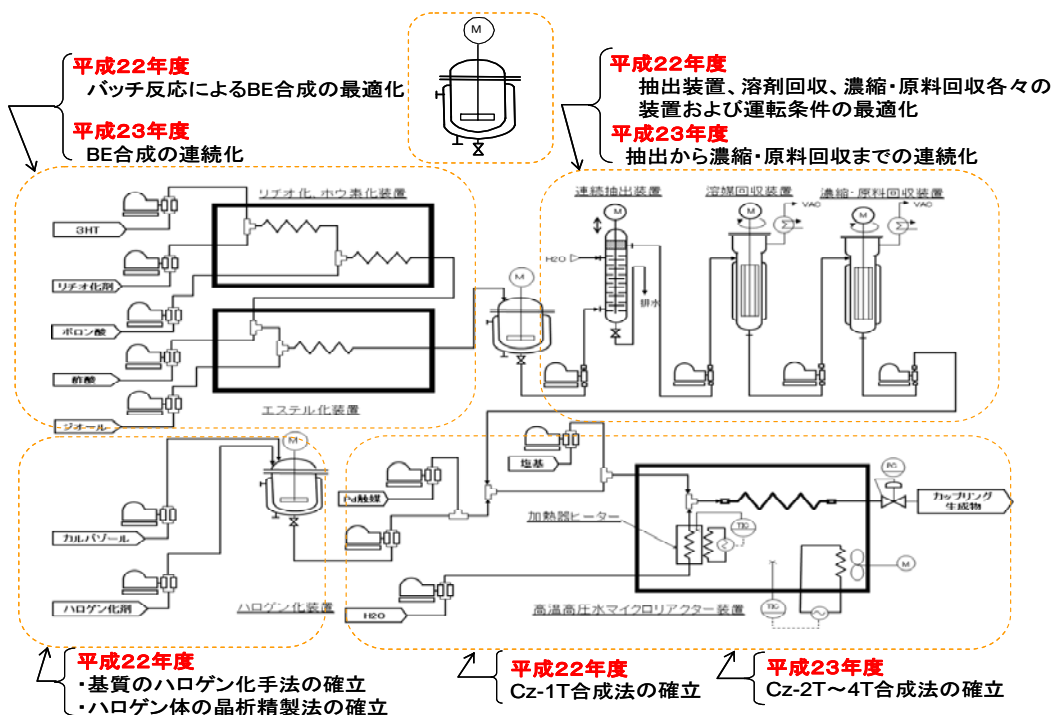


Fig.3.1 平成22年度と平成23年度の研究開発の全体

Table 3.1 平成22年度および平成23年度の成果

平成22年度の成果	平成23年度の成果
<b>1)高温高圧水マイクロリアクターの開発</b> ○高温高圧水マイクロリアクターの実用化装置の設計と製作を実施した。 ○原料CzとCz-1Tのハロゲン化手法と晶析による精製手法を確立した。 ○Cz-1Tの最適合成手法を確立した。	○高温高圧水マイクロリアクター装置および運転条件の最適化を実施した。 ○それにより、Cz-2TからCz-4Tまでの最適合成手法を確立した。
<b>2)ボロン酸エステル合成装置の開発</b> ○バッチ反応によるボロン酸エステル合成手法を確立した。 ○薄膜蒸発装置による未反応原料の回収手法を確立した。	○連続によるボロン酸エステルの合成手法を確立した。 ○ボロン酸エステルの収率を改善するプロセスを開発し、ボロン酸エステルの収率を現状の50%から90%以上とすることができた。
<b>3)連続精製装置の開発</b> ○連続抽出装置の最適翼形状を決定した。 ○中間体の精製について晶析法とカラム法を性能比較し、晶析法が優れることを確認した。(E-ファクター低減のため)	○連続抽出装置の設計と製作を実施した。 ○抽出から濃縮・原料回収までの操作を連続自動化するシステムを完成させた。 ○精製工程でのE-ファクターを80以下とすることができた。
<b>4)化学合成プラントの製作と最適化</b> ○化学合成プラントを構成する装置の仕様決定と製作を実施した。 ○化学合成プラントの概略設計 ・プロセスフローダイアグラムを作成した。 ○化学合成プラントのプロセス詳細設計 ・P&Iダイアグラム(Piping & Instrument Diagram)の作成 ・機器詳細仕様書の作成 ・プロットプランの作成	○高変換効率と耐久性の性能を発揮する有機増感色素の純度を99.0%以上とするプロセスを完成した。 ○製造コストに影響を及ぼすボロン酸エステルをベースとした全体収率を73%とすることができた。 (現状のバッチ式合成法では全体収率は14%) ○色素増感太陽電池用有機色素を1kg/月以上製造可能なプロセスを確立することができた ○全体の合成工程でE-ファクターを100以下とすることができた。

### 3-2 有機増感色素 MK-2

合成した有機増感色素 MK-2 (Table 3.2) はモル吸光度が高く、分子設計の自由度が高い、染色が速い(トルエンに可溶)などの特徴を有し、変換効率はルテニウム系色素(N719)と同等の性能を示す。有機増感色素 MK-2 の写真を Fig.3.2 に示す。

Table 3.2 有機増感色素 MK-2 の性能

色素 dye	TiO <sub>2</sub> [μm]	Jsc [mA/cm <sup>2</sup> ]	Voc [V]	FF	Eff [%]
MK-2	6	12.4	0.72	0.71	6.3
N719(参考)	6	10.3	0.79	0.77	6.3

Jsc: 短絡電流密度, Voc: 開放電流, FF: 形状因子, Eff: 変換効率



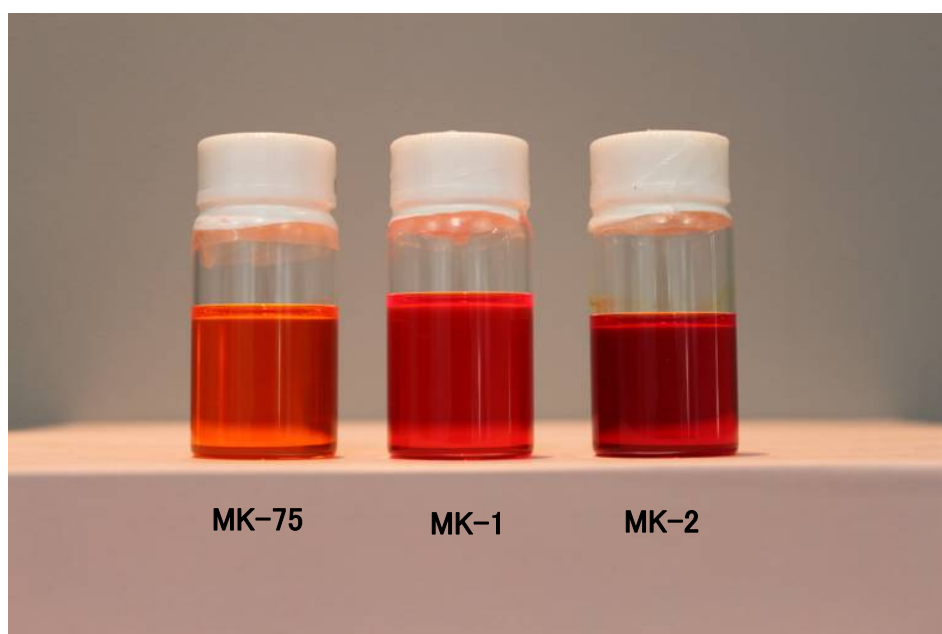


Fig.3.2 有機増感色素 MK-2 の写真

写真の MK-75、MK-1 もカルバゾールとチオフェンの誘導体であり、開発した化学合成プロセスを用いて生産できる。

### 3-3 研究開発後の課題と事業展開

#### (1) 研究開発後の課題

色素増感太陽電池用色素(以下、MK-2)を普及させるためには、低コストにて量産化を可能にすることが必須である。今後の課題としては、化学合成プロセスの研究開発で目標としてきた色素の純度向上、全体収率の向上、生産量の向上、合成工程時間の短縮、E-ファクターの低減などを更に進めて、化学合成プロセスの完成度を高めることである。

今後、本事業で確立したプロセスを用いて、量産化の実績を蓄積していき、工程でのボトルネックを突き詰めて、改良していくことにより、効率的な化学合成プロセスとして仕上げていく。

#### (2) 事業展開

本化学合成プロセスで製造する色素増感太陽電池用色素(MK-2)はルテニウム系のような希少金属を用いていない有機物のみでできた増感色素であり、ルテニウム系色素に比べて耐久性に優れており、希少金属フリーなので将来の枯渇の心配がなく、低コストで生産ができるのが大きな特徴である。これらの特徴を活かした事業展開をして色素増感太陽電池市場に MK-2 を普及させる。

MK-2 については、既に少量サンプルをいくつかの太陽電池モジュールメーカーに販売しており、モジュールの試作と評価を継続中であるが、コストと量産化が課題となっている。

色素増感太陽電池の市場規模は、短期予測では2013年に出力 2MW、中期予測の2015年で出力10MW、長期予測の2019年で100MW(2010年版富士経済予測)となっている。

これらの出力数値より変換効率を5%として、1m<sup>2</sup> 当たりの色素使用量を0.5g とすれば、色素の重量ベースの全市場は、2013年に20kg、2015年に100kg、2019年に1000kgの値と予測されている。事業終了後2年目から当社のシェアを4%(2013年)から13%以上(2015年)までもっていくことを計画している。当社の生産計画としては、2012年までに低コストで量産化できる生産設備を完備して1kg/月の生産体制をととのえる。その後は販売の推移を見ながら設備の増強と設備投資をする計画である。

## 文 献

- Badone, D., M. Baroni, R. Cardamone, A. Ielmini and U. Guzzi; "Highly Efficient Palladium-Catalyzed Boronic Acid Coupling Reactions in Water: Scope and Limitations," *J. Org. Chem.*, **62**, 7170-7173 (1997)
- Grushin, V. V. and H. Alper; "Alkali-Induced Disproportionation of Palladium(II) Tertiary Phosphine Complexes,  $[L_2PdCl_2]$ , to LO and Palladium(0). Key Intermediates in the Biphasic Carbonylation of ArX Catalyzed by  $[L_2PdCl_2]$ ," *Organometalics*, **12**, 1890-1901 (1993)
- Hardt, S., T. Dietrich, A. Freitag, V. Hessel, H. Loewe, C. Hofmann, A. Oroskar, F. Schoenfeld, K. Vanden Bussche; "Radial and Tangential Injection of Liquid/Liquid and Gas/Liquid Streams and Focusing Thereof in a Special Cyclone Mixer," *AIChE*, **164**, 329-344, (2002)
- Lubineau, A., J. Augé and Y. Queneau; "Water-Promoted Organic Reactions," *Tetrahedron*, **44**, 6065-6070, (1988)
- Miyaura, N.; "Organoboron Compounds," *Top. Curr. Chem. Rev.*, 295-302 (2006)
- Miyaura, N. and Suzuki A.; "palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds," *Am. Chem. Soc. Chem. Rev.*, **95**, 1988, 2457-2483 (1995)
- Smith B. G., C. G. Dezeny, L. D. Hughes, O. A. King and R. T. Verhoeven; "Mechanistic Studies of the Suzuki Cross-Coupling Reaction," *J. Org. Chem.*, **59**, 8151-8156 (1994)