# 平成23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24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 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• • 1
(2) 研究の目的及び目標 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 1
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 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• • 9
① 可視光領域で増感効果を示す機能性色素の開発 ・・・・・・・・・・	• • 9
② 近赤外光領域で増感効果を示す機能性色素の開発 ・・・・・・・・・	• • 9
③ 電荷分離に優れた増感色素開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 10
④ 長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 10
⑤ 溶解性に優れた近赤外増感色素の合成基盤技術開 ・・・・・・・・・	• 10
⑥ 機能性フィルムの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 11
⑦ プロジェクトの管理・運営 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 11
4. 当該研究開発の連絡窓口 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 13
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・・・・・・・・・・・	• 15
2. 近赤外光領域で増感効果を示す機能性色素の開発・・・・・・・・・・	• 15
3. 電荷分離に優れた増感色素開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 16
4. 長波長域に感度を有する結晶性導電材料の開発・・・・・・・・・・・・	• 17
5. 溶解性に優れた近赤外増感色素の合成基盤技術開発・・・・・・・・・	• 18
6. 機能性フィルムの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 18
第3章 全体総括	
1. 研究開発成果・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 19
2. 今後の課題及び事業化展開・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 21
(1) 今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 21
(2) 事業化計画・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 21
付録	
専門用語の・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 22

#### 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<sup>4</sup> 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

複数の増感色素で可視光~近赤外領域で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 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 12mA/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。また、光の波長 700 nm~900 nm で増感効果を示す新規な近赤外機能性色素を開発し、近赤外域での変換効率 5%以上のセル特性を目指す。また、光の波長 400 nm~700 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製し、セル変換効率 15%以上を目指す。

#### (2-2) 固体有機薄膜太陽電池の機能性材料課題への対応

ポリチオフェン/フラーレン系薄膜太陽電池に応用可能な 700 nm~900 nm の波長域で感度を有し、溶解性に優れた近赤外系結晶性導電材料の開発を目指す。また、集光フィルムレンズや分光フィルムレンズ部材やこれら機能を付加したセル封止材料の開発を行い、50%以上の変換効率の改善を達成し、最終的なセル変換効率 8%以上のタンデム型有機太陽電池の開発を目指す。

# (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、その太陽電池の特性評価を公立大学法人大阪府立大学が行った。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近赤外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)

近赤外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、近赤外光域での変換効率 5%程度を示す機能性色素の開発を目指す。また、また、光の波長 400 nm~700 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製し、セル変換効率 15%以上を目指す。

- ③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 V以上を示す増感色素の開発をめざす。
- ④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。

⑤溶解性に優れた近赤外増感色素の合成基盤技術開発(株式会社ナード研究所、公立大学 法人大阪府立大学)

近赤外波長域(700~900nm)に分光感度を有する増感色素として、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を公立大学法人大阪府立大学で行う。さらに、合成した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換効率が2%以上の導電材料の開発をめざす。また、コンビナトリアルケミストリー手法により類似チオフェン系ポリマーの合成プロセスや溶解性に優れた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。また、新規タンデム型セルを用いた固体薄膜有機太陽電池の特性評価も検討し、太陽電池パネルユーザーの評価を目指す。

⑥ 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)

集光フィルムレンズ等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、機能性フィルムの最適化を行い、機能性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、有機太陽電池セルを作製し、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、50%以上の大幅な変換

効率の改善をめざす。

⑦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	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	09.11~11.03
佐藤	浩二	補助員 (派遣員)	5	09.11~10.03
角谷	佳則	地域連携研究機構 地域連携研究推進課	5	11.04~12.03
		産学連携室・室長		

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)

〒660-0805 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 主任研究員	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

ATC 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	<u>実施内容</u>	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	~11.03
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	~11.03
谷藤 文彦	ATC 第2製造ユニット ユニットリーダー	4	

# 研究協力者

氏	名	所属・役職	備考
山中	良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 エネルギー技術	10.04~
		研究所 第3研究室 主任研究員	

# (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)	09.11~12.03
前田 壮志	大阪府立大学 大学院工学研究科 助教	09.11~12.03
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	09.11~11.03
角谷 佳則	大阪府立大学地域連携研究機構 地域連携研究推進課 産学連携室室長	11.04~12.03
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)	09.11~12.03
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 主任研究員	09.11~12.03
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	09.11~11.03
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	09.11~11.03
谷藤 文彦	恵和株式会社 ATC 第2製造ユニット ユニットリーダー	09.11~12.03
山中 良亮	シャープ株式会社 研究開発本部 エネルギー技術研究所 第3研究室 主任研究員	10.04~12.03

# (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							-					<b>•</b>
- 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]							-					<b>-</b>
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]							-					<b>•</b>
・色素増感有機太陽電池の特							-			<b></b>		<b>-</b>
世評価 [大阪府立大学] ③長波長城に感度を有する結 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							- -				-	<b>•</b>
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〕							•					<b>-</b>
- 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										<b></b>		<b>&gt;</b>
・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								•		•	• -	

実 施 内 容	H22/8月	9月	10月	11月	12月	H23/1月	2月	3月
①近赤外光領域で増感効 果を示す機能性色素の開 発								
・近赤外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) - 中圧分取カラムLC システム装置の導入 - 合成法の最適化		<b></b>						<b>→</b>
・色素増感有機太陽電池 の特性評価 (大阪府立大学)								
②溶解性に優れた近赤外 増感色素の合成基盤技術 開発								
・溶解性に優れた近赤外 増感色素の開発 - 基本構造の選定 (大阪府立大学)								<b>*</b>
- 合成法の検討 (ナード研究所) ・固体有機薄膜太陽電池								
の特性評価 (大阪府立大学)								<b></b>
③機能性フィルムの開発 ・機能性フィルム型封止 材の開発〔恵和〕 -機能性フィルムの基本設計								<b>→</b>
- 機能性フィルム型封 止材の最適化〔恵和〕 ・サーモグラフィの導入 〔恵和〕	<b>-</b>							<b></b>
・フィルムの材料選定 〔恵和〕 ・表面の最適化〔恵和〕	-							<b>_</b>
・固体有機太陽電池の特 性評価								<b></b>
〔大阪府立大学〕 ④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		•			•			•

実施内容	H23/ 4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	H24/ 1月	2月	3月
①近赤外光領域で増感効果 を示す機能性色素の開発 ・近赤外光領域で増感効・												
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												
・ 仮相目動音放装値による 合成 手法 の 最適 化 (ナード研究所) - 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) - 評価装置の改良												-
②溶解性に優れた近赤外 増感色素の合成基盤技術 開発												
・溶解性に優れた近赤外 増感色素の開発 - 基本構造の選定											<b></b>	
(大阪府立大学) - 合成法の検討 (ナード研究所)											-	
・固体有機薄膜太陽電池 の特性評価(大阪府立 大学)												-
③機能性フィルムの開発 ・機能性フィルム型封止・ 材の開発											<b>•</b>	
-機能性フィルムの基本設計 -機能性フィルム型封 止材の最適化〔恵和〕 ・表面の最適化												
・ 衣面の取適化 ・ 固体有機太陽電池の特性評価 [大阪府立大学]												<b></b>
<ul><li>④プロジェクトの管理・運営</li></ul>												
・研究調整委員会の開催 ・報告書作成		•						•				<b></b>

#### 3. 成果概要

以下の6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/cm<sup>2</sup>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の開発を目指した。

# (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。具体的には、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~O みのときよりも 0.4~MA~L 早した。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。

#### ② 近赤外光領域で増感効果を示す機能性色素の開発

本開発では、光の波長 400 nm~900 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製するために、色素増感有機太陽電池用の増感色素として、波長領域 700 nm~900 nm の近赤外領域でのセル変換効率 5%程度を示す機能性色素の開発を目指し、また、光の波長 400 nm~700 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製し、セル変換効率 15%以上を目指した。特に、近赤外光域での変換効率 5%以上を可能にする増感色素の開発と太陽電池パネルユーザーの評価を目指した。

#### (達成状況)

近赤外光領域に強い吸収を示すスクアリリム系色素をベースとした新規増感色素を設計した。酸化チタンへの吸着ユニットであるカルボキシル基を色素骨格の末端に 2 個導入し、Stille 型クロスカップリング及び Knoevenagel 縮合を鍵反応として、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素を合成した。合成した色素は、設計通りに 700 nm の近赤外光領域に強い吸収を示した。また、直線的に $\pi$  共役系を拡張したスクアリリウム系色素 3 量体を合成し、その太陽電池セル特性についても検討した。

特に、ジシアノメチレン基と 2 個のカルボキシル基を持つ色素においては、開放電圧 0.50 V および短絡電流密度 14.2 mAcm<sup>-2</sup>、フィルファクター0.51、セル変換効率 3.6%の電池特性を示し、アンカー基を複数導入することで短絡電流密度が著しく改善され、近赤外光領域に増感作用を有する太陽電池用色素としての有用性を見出した。

さらに、既存の可視光領域で増感効果を示すルテニウム系増感色素にスクアリリウム系 増感色素を共存させることで、セル変換効率の改善に有効であることが示された。また、 ユーザーでの評価として、5cm 角のサブモジュルーを用いた評価も行った。

# ③ 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り、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を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  $0.6\,\mathrm{V}$  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  $2.3\,\mathrm{W}$ 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。

#### ④ 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、バルクへ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 $\pi$  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  $\mathbf{SQ}$  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  $\pi$  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  $\mathbf{1.3\%}$ を示す  $\mathbf{SQ}$  copolymer も見出した。既存の  $\mathbf{P3HT}$  に  $\mathbf{SQ}$  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。

#### ⑤ 溶解性に優れた近赤外増感色素の合成基盤技術開発

本開発では、これまで光電変換に利用されていなかった長波長領域の太陽光を積極的に活用できるように、近赤外増感色素として p 型有機半導体の吸収波長の長波長化を目指して、新規結晶性導電材料を開発し、主として近赤外波長域での変換効率が 2%以上の結晶性導電物質の開発をめざした。また、新規タンデム型セルを用いた固体薄膜有機太陽電池の特性評価も検討した。

#### (達成状況)

有機薄膜太陽電池に応用できる結晶性導電材料としては、スピンコーティング法で製膜

されることから、有機溶媒への溶解性に優れた特性が必要であり、ここでは、 $\pi$  共役系を拡張したジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素骨格を有する高分子やアゾ系色素骨格とベンゾジチオフェン誘導体からなる共役系高分子の合成について検討した。近赤外光領域の波長域に吸収帯を有する結晶性導電材料として、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素とベンゾジチオフェン骨格を主鎖に有する $\pi$  共役系高分子を合成した。得られた高分子を光活性層とした有機薄膜太陽電池を作製したところ、近赤外領域で 2.2%の光電変換効率を示した。さらに  $PC_{71}BM$  との光活性層を有する太陽電池セルは、 $PC_{60}BM$  系と比較して、短絡電流が増加し、変換効率が 3.2%に大幅に向上した。近赤外光領域に分光感度みられるこの太陽電池セルの変換効率は、当初の目標値(2%)を越える結果となった。

また、スクアリリウム系色素コンポーネントに換えてモノアゾ系色素を有する新規 $\pi$ 共役系高分子を設計し、合成に成功した。なお、タンデム型セルは、既存の可視光波長域に分光感度を有するp型有機半導体と開発した結晶性導電材料との組み合わせでは、十分な性能を示さないことから、セル構造の最適化が今後必要となった。

#### ⑥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、機能性フィルムを開発し、大幅な変換率の改善をめざした。PET フィルム上への光硬化性樹脂層コーティングによる形状転写ならびに溶融押出法による形状転写にて集光フィルムや反射フィルムを作製し、その基本特性について検討し、従来の50%以上の変換率の改善をめざした。

#### (達成状況)

反射フィルムとして有効な機能性フィルムは、PET フィルム上にレジストを用いて山型形状に表面加工したものが、700 nm 以上の近赤外領域の反射率が 70~90%に達成できることで、色素増感太陽電池セルに反射フィルムとして使用すると、セルの量子効率や変換効率で 13~18%程度の改善が認められた。さらに、反射防止フィルムでもセルの量子効率が 15%程度改善できたことから、最大で 33%の変換効率の改善が可能であることが分った。

# ⑦ 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研究期間を通じて 10 回開催した。

以上の成果の一部は、以下の学会等で発表を行った。

#### ■外部発表等の状況

#### •特許出願 1件

特許出願番号 2012-67512 出願日 平成 2 3 年 3 月 2 3 日 「スクアリリウム化合物、それを含む薄膜および有機薄膜太陽電池」 (出願人:公立大学法人 大阪府立大学、株式会社ナード研究所)

# ・学会等での発表 15 件

- (1) 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ース 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)
- (2) 色素増感太陽電池に応用されるスクアリリウム系近赤外吸収色素の開発 中澄博行, 第59回高分子討論会 (2010年9月,札幌)
- (3) スクアリリウム系色素及びベンゾジチオフェン骨格からなる共役系高分子の合成と 有機薄膜太陽電池への応用 前田 壮志,大森 拓也,辻澤 拓也,八木 繁幸,中澄 博行,第59回高分子討論会 (2010年9月,札幌)
- (4) 新規ベンゾチオフェンースクアリリウム系共重合体色素の開発と薄膜太陽電池への応用 大森拓也, 辻澤拓也, 前田壮志, 八木繁幸, 中澄博行, 2010 年度色材研究発表会 (2010年11月, 東京)
- (5) 近赤外領域に吸収を有する新規ビスースクアリリウム系色素の合成と色素増感太陽電池への応用 宮永恭平,前田壮志,八木繁幸,中澄博行,日本化学会第91春季 (2011年3月,東京)
- (6) スクアリリウム系色素及びベンゾジチオフェン骨格を基盤とするバルクヘテロ接合型 太陽電池用ドナー性高分子の開発(2) ~長鎖アルキル側鎖がモルフォロジーに及ぼす 効果~
  - 岩田 典己, 前田 壮志, 八木 繁幸, 中澄 博行, 高分子学会年次大会 (2011 年 5 月, 大阪)
- (7) スクアリリウム系色素及びベンゾジチオフェン骨格を基盤とするバルクヘテロ接合型太陽電池用ドナー性高分子の開発(3)~長鎖アルキル側鎖が光電変換能に及ぼす効果~
  - 岩田 典己, 前田 壮志, 八木 繁幸, 中澄 博行, 高分子討論会 (2011 年 9 月, 岡山)
- (8) Synthesis of Low Band Gap Polymers Based on Squaraines and Phenylene Units Toward Their Application for Organic Photovoltaics
  - T. Tsukamoto, T. Maeda, S. Yagi, H. Nakazumi, The 5th East Asia Symposium on Functional Dyes & Advanced Materials(2011 年 9 月 ,杭州)
- (9) Design and Synthesis of NIR Absorbing Squarylium Dyes and Their Application to Dyesensitized Solar Cells Abstract of 10th International Symposium on Functional pi-Electron Systems
  - T. Maeda, Y. Hamamura, N. Shima, S. Yagi, H. Nakazumi, 10th International Symposium on Functional pi-Electron Systems (2011年10月, 北京)
- (10) 近赤外波長域で分光感度を有する有機太陽電池用材料の開発 中尾 英和,機能性材料に関する公開シンポジウム (2011 年 10 月,大阪)

- (11) Progress in Organic Solar Cells Using Near-infrared Squarylium Dyes
   H. Nakazumi, T. Maeda, and S. Yagi, Low Carbon Earth Summit (LCES-2011), (Dalien, October 21, 2011)
- (12) スクアリリウム系色素を基盤とする分岐型有機色素の設計・合成及び色素増感太陽電池への応用 宮永 恭平,前田 壮志,八木 繁幸,中澄 博行,日本化学会第92春季年会 (2012年3月,横浜)
- (13) 種々の極性官能基を有するスクアリリウム系色素の合成と色素増感太陽電池への応用 垣尾 大輔,前田 壮志,八木 繁幸,中澄 博行,日本化学会第92春季年会(2012 年3月,横浜)
- (14) 色素増感太陽電池への応用を指向したスクアリリウム色素骨格をベースとしたU字型増感色素の合成と光吸収・電気化学特性 峯田 翔平, 前田 壮志,八木 繁幸,中澄 博行,日本化学会第92春季年会 (2012年3月,横浜)
- (15) スクアリリウム色素を基盤とする低バンドギャップ共重合体の合成・特性及びバルクヘテロ接合型太陽電池への応用 前田 壮志,大森 拓也,岩田 典己,八木 繁幸,中澄 博行,日本化学会第92 春季年会(2012年3月,横浜)
- ・展示会での発表 3件
- (1) スクアリリウム系近赤外吸収色素を用いた有機系太陽電池 中澄博行、PV Japan 2010 (2010年7月,横浜)
- (2) 近赤外増感色素太陽電池用スクアリリウム系色素の開発 中澄 博行,中尾 英和,柴田 勝則, PV Japan 2011 (2011年12月,千葉)
- (3) スクアリリウム系低バンドギャップポリマー用いた有機薄膜太陽電池 中澄 博行,中尾 英和,柴田 勝則, PV Japan 2011 (2011年12月,千葉)

#### 1-4. 当該研究開発の連絡窓口

公立大学法人 大阪府立大学地域連携研究機構 地域連携研究推進課 産学官連携室 (担当:角谷 佳則)

Tel: 2-254-9107 Fax: 72-254-9874

〒599-8570 大阪府堺市中区学園町1番2号

E-mail: cyk10572@ao.osakafu-u.ac.jp URL: 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 "

dye	$J_{ m SC}$ / mA cm $^{-2}$	$V_{ m OC}$ / $ m V$	ff	η / %
9 <b>f</b>	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

<sup>&</sup>lt;sup>a)</sup>Conditions: Measured under AM 1.5G full sunlight (100 mW cm<sup>-2</sup>). Electrolyte composition is 0.05 M I2, 0.1 M LiI, 0.5 M TBP and 0.5 M DMPII in aceto nitrile.

開発した可視光域で増感効果を示すスクアリリウム系増感色素で  $0.57\sim3.2\%$ の変換効率を示した。また、これまで、低い開放電圧しか示さなかったこれらの系で、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 をした。さらに、カルボン酸を有するスクアリリウム系増感色素  $(\mathbf{9f})$  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、 $\mathbf{J}_{SC}$  も  $17.6~\mathrm{mA}$  と  $\mathbf{N719}$  のみのときよりも  $0.4~\mathrm{mA}$  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。

# (2) 近赤外領域で増感効果を示す機能性色素の開発

本開発では、光の波長 400 nm~900 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製するために、色素増感有機太陽電池用の増感色素として、波長領域 700 nm~900 nm の近赤外領域でのセル変換効率 5%程度を示す機能性色素の開発を目指し、また、光の波長 400 nm~700 nm で増感効果を示す増感色素を組み合わせた新規タンデム型セルを作製し、セル変換効率 15%以上を目指した。特に、近赤外光域での変換効率 5%以上を可能にする増感色素の開発と太陽電池パネルユーザーの評価を目指した。

近赤外光領域に強い吸収を示すスクアリリム系色素として、Stille 型クロスカップリング及び Knoevenagel 縮合を鍵反応として、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素を合成した。合成した色素は、設計通りに 700 nm の近赤外光領域に強い吸収を示した。また、直線的に $\pi$ 共役系を拡張したスクアリリウム系色素 3 量体 TSQ の太陽電池セル特性についても検討した。(図 1 および表 2)

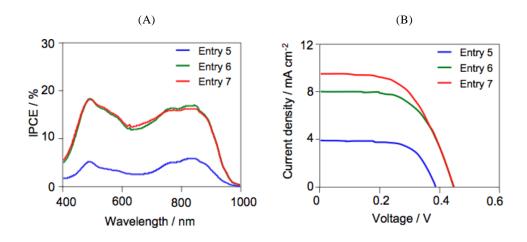


図 1. TSQ を用いた色素増感太陽電池の IPCE スペクトル (A) と電流電圧曲線 (B)

表 2.. TSQ を用いた色素増感太陽電池の光電変換特性

Entry	CDCA/mM	Li / M	$J_{ m SC}$ / mA cm $^{-2}$	$V_{ m OC}$ / V	ff	$\eta$ / %
5	6	0.1	3.91	0.39	0.65	0.99
6	24	0.1	8.05	0.45	0.59	2.13
7	24	0.2	9.52	0.45	0.55	2.36

Conditions: Measured under AM 1.5G full sunlight (100 mW cm<sup>-2</sup>). Electrolyte solvent: CH<sub>3</sub>CN/CHCl<sub>3</sub>(1/1).

電解液の最適化を行った結果として、**TSQ** を用いた **DSSC** は変換効率 2.36%を示した。また、ジシアノメチレン基とアンカー基を複数導入することで短絡電流密度(14.2 mAcm<sup>-2</sup>)が著しく改善され、変換効率 3.6 %を示し、近赤外光領域に増感作用を有する太陽電池用色素としての有用性を見出した。さらに、既存の可視光領域で増感効果を示すルテニウム系増感色素にスクアリリウム系増感色素を共存させることで、セル変換効率の改善に有効であることが示された。また、ユーザーでの評価として、5cm 角のサブモジュルーを用いた評価も行った。(写真 1)

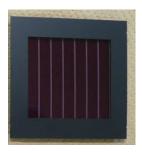


写真 1 N719 色素とスクアリリウム色素を用いたサブモジュール (写真提供:シャープ株式会社)

#### (3) 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。

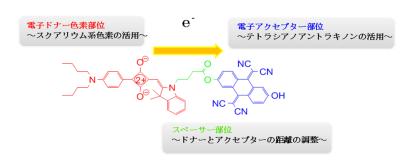


図 2. 電荷分離型増感色素のデザインの例

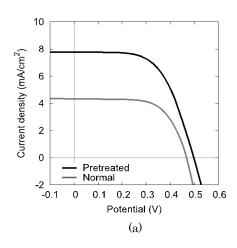
スクアリリウム系色素を電子ドナー部位に、テトラシアノアントラキノンを電子アクセプター部位に導入した電荷分離型増感色素を設計した。(図 2) スペーサー部位の長さが、セル特性に及ぼす影響について検討するために、酪酸エステルやコハク酸エステルでスペーサー部位を連結した電荷分離型増感色素をデザインした。

本開発では、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、T2SCAQ2や I2SCAQ2 を分子設計し、液相自動合成装置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セルの特性を評価した。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 3)

表 3.	增感色素	I2SCAQ2	および	T2SCAQ を	・用いた色素増感太陽	電池の特性
------	------	---------	-----	----------	------------	-------

Entry	Dye	$J_{\rm sc}~({\rm mA/cm}^2)$	$V_{\rm oc}\left({\sf V}\right)$	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で処理することで、短絡電流密度が 7.77  $mA/cm^2$  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 3a に J-V 特性、図 3b 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。



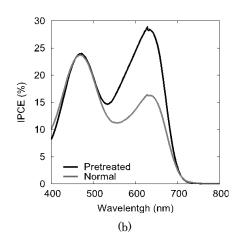


図 3. TBP で酸化チタン電極を処理したときの色素増感太陽電池の J-V curves (a) および IPCE スペクトル (b) (増感色素 **I2SCAQ2**)

#### (4) 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、バルクへ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、  $\pi$  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。

重合体は、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、 $\mathbf{SQ}$  copolymer  $\mathbf{1}$  や  $\mathbf{SQ}$  copolymer  $\mathbf{2}$  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。 $\mathbf{SQ}$  copolymer  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{2}$  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

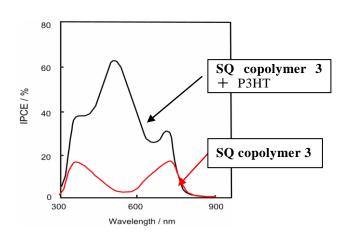


図 4. SQ copolymer 3、P3HT を用いて作製した有機薄膜太陽電池の IPCE スペクトル

達成した。 ベンゾジチオフェン-スクアリリウム共重合体  $\mathbf{SQ}$  copolymer  $\mathbf{3}$  を用いてセルの最適化で変換効率 1.31% を達成した。通常の  $\mathbf{P3HT}$  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 4)

#### (5) 溶解性に優れた近赤外増感色素の合成基盤技術開発

これまで光電変換に利用されていなかった長波長領域の太陽光を積極的に活用できるように、近赤外増感色素として、p 型有機半導体の吸収波長の長波長化を目指して、新規結晶性導電材料を開発し、主として近赤外波長域での変換効率が 2 %以上の結晶性導電物質の開発をめざした。近赤外光領域の波長域に吸収帯を有する結晶性導電材料として、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素とベンゾジチオフェン骨格を主鎖に有する  $\pi$  共役系高分子 poly-SQ2 を合成した。得られた poly-SQ2 を光活性層とした有機薄膜太陽電池を作製したところ、近赤外領域で 2.2%の光電変換効率を示した。さらに  $PC_{71}BM$  との光活性層を有する太陽電池セルは、 $PC_{60}BM$  系と比較して、短絡電流が増加し、変換効率が 3.2 %に大幅に向上した。近赤外光領域に分光感度みられるこの太陽電池セルの変換効率は、当初の目標値 (2%) を越える結果となった。(図 5)

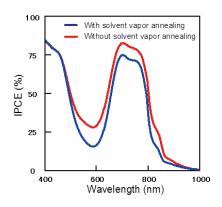


図 5. poly-SQ2/PC<sub>71</sub>BM 有機太陽電池の IPCE スペクトル

#### (6)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、機能性フィルムを開発し、大幅な変換率の改善をめざした。PETフィルム上への光硬化性樹脂層コーティングによる形状転写ならびに溶融押出法による形状転写にて集光フィルムや反射フィルムを作製し、その基本特性について検討した。その結果、反射フィルムとして有効な機



写真 2. 試作した反射フィルム

能性フィルムは、実機にて PET フィルム上にレジストを用いて山型形状に表面加工したものが、700 nm 以上の近赤外領域の反射率として 70~90%を示した。(写真 2 )このフィルムを色素増感太陽電池セルに反射フィルムとして使用すると、セルの量子効率や変換効率で 13~18%程度の改善が認められた。

さらに、反射防止フィルムでもセルの量子効率が 15%程度改善できたことから、最大で 33%の変換効率の改善が可能であることが分った。

# 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、Jsc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。

近赤外光領域に強い吸収を示すスクアリリム系色素として、Stille 型クロスカップリング及び Knoevenagel 縮合を鍵反応として、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素や直線的に $\pi$ 共役系を拡張したスクアリリウム系色素 3 量体 TSQ を合成し、それらの太陽電池セル特性について検討した。TSQ を用いた DSSC は変換効率 2.36 %を示した。また、ジシアノメチレン基とアンカー基を複数導入することで短絡電流密度(14.2 mAcm<sup>-2</sup>)が著しく改善され、変換効率 3.6 %を示し、近赤外光領域に増感作用を有する太陽電池用色素としての有用性を見出した。さらに、既存の可視光領域で増感効果を示すルテニウム系増感色素にスクアリリウム系増感色素を共存させることで、セル変換効率の改善に有効であることが示された。また、ユーザーでの評価として、5 cm 角のサブモジュルーを用いた評価も行った。

電荷分離に優れた増感色素として、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部位として、テトラシアノアントラキノン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。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。この結果は、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を示しており、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。

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、 $\pi$  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やベンゾジチオフェンスクアリリウム共重合体を開発した。スクアリリウム骨格を有する色素とチオフェン誘導体を 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 として合成することに成功した。得られた共重合体は、高分子化により  $\pi$  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。 さらに、ジシアノメチレン基で修飾したスクアリリウム系色素とベンゾジチオフェン骨格を主鎖に有する $\pi$  共役系高分子 poly-SQ2 も合成した。得られた poly-SQ2 を光活性層とした有機薄膜太陽電池を作製したところ、近赤外領域で 2.2%の光電変換効率を示した。 さらに 2.2%の光活性層を有する太陽電池セルは、2.2%の光電変換効率を示した。 さらに 2.2%の光活性層を移動率が 3.2%に大幅に向上した。

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、機能性フィルムを開発し、大幅な変換率の改善をめざした。PET フィルム上への光硬化性樹脂層コーティングによる形状転写ならびに溶融押出法による形状転写にて集光フィルムや反射フィルムを作製し、その基本特性について検討した。その結果、反射フィルムとして有効な機能性フィルムは、実機にてPET フィルム上にレジストを用いて山型形状に表面加工したものが、700 nm 以上の近赤外領域の反射率として70~90%を示した。このフィルムを色素増感太陽電池セルに反射フィルムとして使用すると、セルの量子効率や変換効率で13~18 %程度の改善が認められた。さらに、反射防止フィルムでもセルの量子効率が15 %程度改善できたことから、最大で33 %の変換効率の改善が可能であることが分った。

#### 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、可視光域で開放電圧 0.6 V 以上の特性を示す増感色素や近赤外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をともなうセミモジュールでの評価では、これまでの成果と同等な効果が認められなかったことから、実際のセルに有効な染色条件や電解液組成のさらなる検討が必要で、モジュールセルに応用可能な技術課題を補完研究を続けながら解決する。さらに、さらなる高効率化に向けた可視光〜近赤外光域の増感色素の最適化を、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** や **poly-SQ2** 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、反射フィルム機能の最適化や製造プロセスの改良が必要であり、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、これまで学会発表や展示会等を通じて広く情報提供してきた。今後とも、継続して外部発表を続けながら、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。これまで、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・提供し、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。

有機太陽電池における機能性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	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
ケミストリー	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。