

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/108481 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年9月9日(09.09.2011)

- (51) 国際特許分類:
C09B 23/00 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054477
- (22) 国際出願日: 2011年2月28日(28.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-045902 2010年3月2日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 新日鐵化学株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州工業大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 早瀬 修二(HAYASE Shuzi) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (JP). パンディ シャム ス

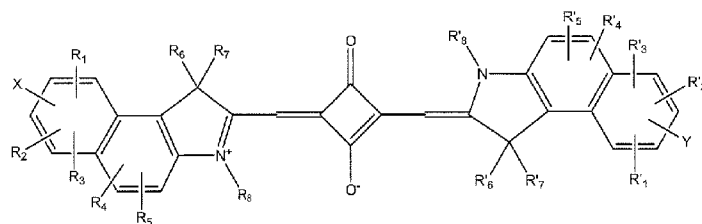
デル(PANDEY Shyam Sudhir) [IN/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (JP). 山口 能弘(YAMAGUCHI Yoshihiro) [JP/JP]; 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鐵化学株式会社内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋2丁目11番5号 T K K 西新橋ビル5階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: SQUARYLIUM DYE, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL USING THE DYE, AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING THE DYE

(54) 発明の名称: スクアリリウム色素及びそれらの色素を用いた色素増感太陽電池、光電変換素子



(1)

(57) Abstract: Disclosed are: a novel squarylium dye which is capable of improving the photoelectric conversion efficiency in the near infrared region; and a dye-sensitized solar cell and a photoelectric conversion element, each using the squarylium dye and having improved photoelectric conversion efficiency. Specifically disclosed is a squarylium dye represented by formula (1). In the formula, R₁-R₇ and R'₁-R'₇ each represents a hydrogen atom, an alkyl group, a sulfoalkyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, an aryl group, a halogen atom or the like; X and Y each represents a hydrogen atom or -COOR (wherein R represents a hydrogen atom or a C₁-C₁₂ alkyl group), with both or either of X and Y being -COOR; and R₈ and/or R'₈ represents a C₃-C₃₀ alkyl group, a C₃-C₃₀ halogen-substituted alkyl group, a C₃-C₃₀ hydroxycarbonylalkyl group, RCOO- or RSO₃- (wherein R represents a C₁-C₃₀ alkyl group).

(57) 要約: 近赤外領域における光電変換効率の向上可能な新規なスクアリリウム色素を提供し、これを用いた光電変換効率の向上した色素増感太陽電池及び光電変換素子を提供する。このスクアリリウム色素は下記式(1)で表わされる。式中、R₁~R₇、及びR'₁~R'₇は、水素原子、アルキル基、スルホアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はハロゲン原子等であり、X及びYは水素又は-COOR(Rは水素又はC₁~C₁₂のアルキル基である)を表し、XとYの両方又はいずれか一方が-COORであり、R₈及びR'₈の少なくとも一方は、C₃-C₃₀のアルキル基、C₃-C₃₀のハロゲン置換アルキル基、C₃-C₃₀のヒドロキシカルボニルアルキル基又はRCOO-又はRSO₃- (RはC₁~C₃₀のアルキル基)である。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

スクアリリウム色素及びそれらの色素を用いた色素増感太陽電池、光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、インドール構造を有するスクアリリウム色素、セミスクアリリウム色素、これら色素を用いる光電変換素子及び色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、光センサー、太陽電池等の光発電装置に使用されている。色素によって増感された半導体微粒子を用いる光電変換素子が特許文献1等で知られている。

[0003] 太陽電池としては、単結晶、多結晶あるいはアモルファスのシリコン半導体を用いた太陽電池が、電卓などの電気製品や住宅用などに広く用いられている。しかしながら、このようなシリコン半導体を用いた太陽電池の製造には、プラズマCVDや高温結晶成長プロセスなどの高精度プロセスが用いられるため、多大のエネルギーを必要とすると共に、真空を必要とする高価な装置が必要なために製造コストが高くなっている。

[0004] そこで、低コストで製造可能な太陽電池として、例えば、酸化チタンのような酸化物半導体にルテニウム金属錯体のような光増感色素を吸着させた材料を用いた色素増感太陽電池が提案されている。色素増感太陽電池は具体的には、例えばインジウム添加酸化スズのような透明導電層を設けた透明ガラス板あるいは透明樹脂板のような透明絶縁材料の透明導電層側に、例えばルテニウム錯体からなる色素を表面に吸着した酸化チタンなどを半導体層として形成した負極と、正極となる白金などの金属層あるいは導電層を設けた透明ガラス板あるいは透明樹脂板のような透明絶縁材料との間に電解質の液を封入したものがあ。色素増感太陽電池に光が照射されると、負極では光を

吸収した色素の電子が励起し、励起した電子が半導体層に移動し、更に透明電極へと導かれ、正極では導電層からくる電子により電解質を還元する。還元された電解質は色素に電子を伝えることで酸化され、このサイクルで色素増感太陽電池が発電すると考えられている。

[0005] 現在、色素増感太陽電池はシリコン太陽電池に比して照射光エネルギーに対する発電エネルギー効率が低く、その効率を上げることが実効的な色素増感太陽電池を製造する上での重要な課題となっている。色素増感太陽電池の効率は、それを構成する各要素の特性や、更にそれら要素の組み合わせによっても影響を受けると考えられており、さまざまな試みがなされている。中でも、光増感作用を持つ色素について、より高効率な増感色素の開発に注力されている。現在知られている高効率色素としてRu色素があるが、遷移金属であるRuは高価なため、安価で高効率の色素の開発に注力されている。また、これらの色素は可視光領域の光電変換効率は高いが、近赤外領域の光電変換効率が低く、近赤外領域近傍に吸収帯を有する色素の開発が望まれている。

[0006] この近赤外領域近傍に吸収帯を有する有機色素については、特許文献1、非特許文献1、非特許文献2等でいくつかの化合物が知られている。また、近赤外領域近傍に吸収帯を有する有機色素と他の領域に吸収帯を有する有機色素を混合する色素増感太陽電池については、特許文献2、非特許文献3、非特許文献4等の開示されている。また、スクアリリウム色素についても、これらの文献で知られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第4 1 4 8 3 7 4号公報

特許文献2：特開2 0 0 0－2 6 8 8 9 2公報

特許文献3：特許第4 0 0 0 1 9 4号公報

特許文献4：特許第3 6 1 6 1 7 3号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1: Chemical Communication, 2007, p4680-4682.

非特許文献2: J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, p10320-10321.

非特許文献3: New J. Chem., 2005, 29, p773-776.

非特許文献4: Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 120, p8383-8387.

非特許文献5: J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, p6621-6622.

非特許文献6: J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, p10251-10263.

[0009] 特許文献1は光電変換素子及び色素増感太陽電池を開示し、それに使用されるポリメチン色素を例示している。特許文献1において使用されるポリメチン色素は、一般式で表わされており、膨大な数の化合物が含まれるが、例示された化合物の中にカルボキシインドレニン構造とエチル基を有するスクアリリウム色素と、N-カルボキシエチル基を有するスクアリリウム色素がある。しかし、ベンゾインドレニンカルボン酸基を有するスクアリリウム色素及び、長鎖のN置換アルキル基とベンゾインドレニンカルボン酸基を有するスクアリリウム色素は示されていない。ここで、スクアリリウム色素というときは、カルボキシインドレニン構造とN置換基を有するスクアリリウム色素の意味と解される。

[0010] 特許文献4はハロゲン化銀塩写真感光材料を開示し、それに使用されるポリメチン色素を例示している。特許文献4において使用されるポリメチン色素は、一般式で表わされており、膨大な数の化合物が含まれるが、例示された化合物の中にカルボキシベンゾインドレニン構造のカルボキシ陰イオンと分子内塩を作るメチル基を有するシアニン色素がある。しかし、分子内塩を形成する方法やアルカリ土類金属と塩を形成する方法は記載されておらず、含窒素複素環におけるN置換基はC1アルキルが示されているだけである。

[0011] 非特許文献1及び非特許文献2には含窒素複素環におけるN置換基としてメチル基又はエチル基と、C8アルキル基を有し、一方がカルボキシインドレニン、他方がインドレニン骨格をもつスクアリリウム色素が例示されているが、変換効率が低い。

[0012] 特許文献2、非特許文献3、4には短波長領域色素と長波長領域色素を混

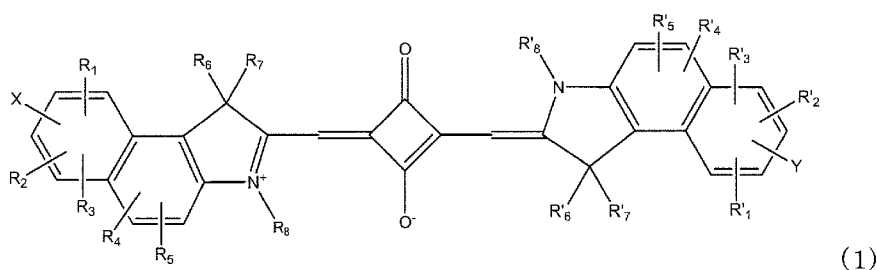
合する色素増感太陽電池が例示されているが、スクアリリウム色素については特許文献１とほぼ同様な開示をするにとどまる。非特許文献５、６には置換インドールの合成法が例示されているが、エステル基を有するベンゾインドール化合物は開示されていない。

発明の開示

[0013] スクアリリウム色素は一般に会合しやすく、光電変換素子用又は太陽電池用色素としては色素間のエネルギー移動が生じやすいと考えられる。N置換基が短いアルキル基である場合、会合しやすく、色素間でエネルギー移動を起こし失活する恐れがある。また、カルボキシインドレニン骨格を有するスクアリリウム色素は吸収波長が短く十分な光を吸収することができない。

[0014] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、近赤外領域における光電変換効率の向上可能な新規な色素を提供し、これを用いた色素増感太陽電池及び光電変換素子を提供することを目的とする。また、簡易に合成する方法を提供すること、失活し難い近赤外領域に適したスクアリリウム色素を提供することを目的とする。更に、広範囲な領域において光電変換効率の向上可能な色素増感太陽電池及び光電変換素子を提供することを目的とする。

[0015] 本発明は、下記式（１）で表わされるスクアリリウム色素に関する。

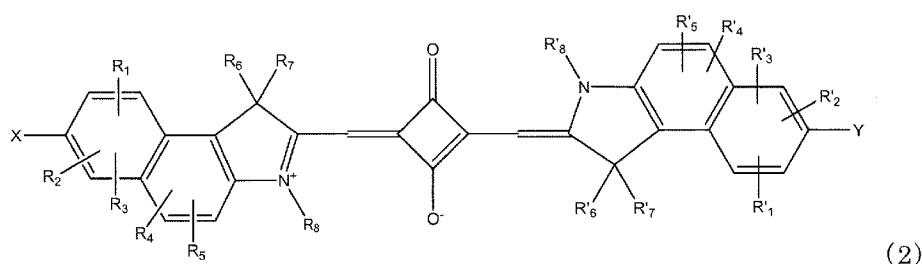


式中、 $R_1 \sim R_7$ 、及び $R'_1 \sim R'_7$ は独立に、水素原子、C1～C12のアルキル基、C1～C4のスルホアルキル基、C4～C12のシクロアルキル基、C1～C12のアルコキシル基、C5～C12のアリール基、C6～C12の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子を表し、X及びYは独立に水素又は $-COOR$ （Rは水素又はC1～C12のアルキル基である）を表し、

少なくとも一方は $-\text{COOR}$ であり、 R_8 及び R'_8 は独立に、 $\text{C}1\sim\text{C}30$ のアルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}30$ のハロゲン置換アルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}30$ のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $\text{RCOO}-$ 又は RSO_3- (R は $\text{C}1\sim\text{C}30$ のアルキル基である)を表すが、少なくとも一方は $\text{C}3\sim\text{C}30$ のアルキル基、 $\text{C}3\sim\text{C}30$ のハロゲン置換アルキル基、 $\text{C}3\sim\text{C}30$ のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $\text{RCOO}-$ 又は RSO_3- (R は $\text{C}1\sim\text{C}30$ のアルキル基である)である。

[0016] 式(1)において、 $\text{R}_1\sim\text{R}_7$ 、及び $\text{R}'_1\sim\text{R}'_7$ は独立に、水素原子、 $\text{C}1\sim\text{C}12$ のアルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}4$ のスルホアルキル基、 $\text{C}4\sim\text{C}12$ のシクロアルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}12$ のアルコキシル基、 $\text{C}5\sim\text{C}12$ のアリール基、 $\text{C}6\sim\text{C}12$ の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子であり、 X 及び Y は独立に水素又は $-\text{COOR}$ (R は水素又は $\text{C}1\sim\text{C}12$ のアルキル基である)であり、少なくとも一方は $-\text{COOR}$ であり、 R_8 及び R'_8 は独立に、 $\text{C}3\sim\text{C}30$ のアルキル基、 $\text{C}3\sim\text{C}30$ のハロゲン置換アルキル基、 $\text{C}3\sim\text{C}30$ のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $\text{RCOO}-$ 又は RSO_3- (R は $\text{C}1\sim\text{C}30$ のアルキル基である)であることが好ましい。

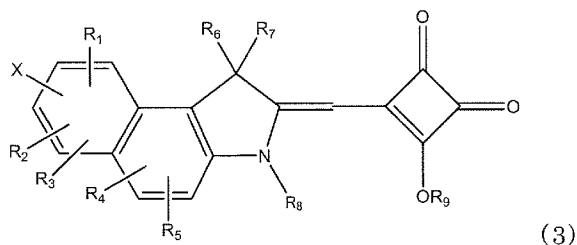
[0017] 上記のスクアリリウム色素には、下記式(2)で表わされるスクアリリウム色素がある。



式中、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 、 $\text{R}'_1\sim\text{R}'_5$ 、 $\text{R}_6\sim\text{R}_7$ 、 $\text{R}'_6\sim\text{R}'_7$ 、 X 、 Y 、 R_8 及び R'_8 は式(1)と同意である。好ましくは、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 、及び $\text{R}'_1\sim\text{R}'_5$ は独立に、水素原子又はハロゲン原子であり、 $\text{R}_6\sim\text{R}_7$ 、及び $\text{R}'_6\sim\text{R}'_7$ は独立に、 $\text{C}1\sim\text{C}12$ のアルキル基、 $\text{C}1\sim\text{C}4$ のスルホアルキル基、 $\text{C}4\sim\text{C}$

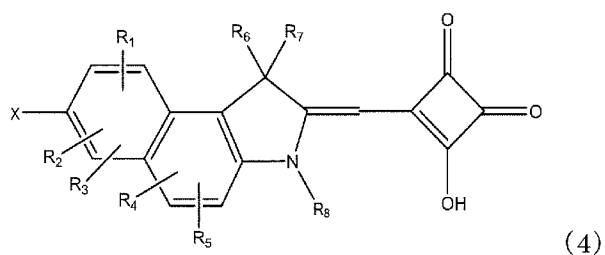
12のシクロアルキル基、C1～C12のアルコキシル基、C5～C12のアリール基、C6～C12の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子である。

[0018] 更に、本発明は下記式(3)で表わされるセミスクアリリウム色素に関する。



式中、 $R_1 \sim R_7$ は独立に、水素原子、C1～C12のアルキル基、C1～C4のスルホアルキル基、C4～C12のシクロアルキル基、C1～C12のアルコキシル基、C5～C12のアリール基、C6～C12の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子を表し、XはCOOR (Rは水素又はC1～C12のアルキル基である)を表し、 R_8 はC3～C30のアルキル基、C3～C30のハロゲン置換アルキル基、C3～C30のヒドロキシカルボニルアルキル基又はRCOO-若しくはRSO₃- (RはC1～C30のアルキル基である)を表す。 R_9 は水素原子又はC1～C12のアルキル基を表すが、XがCOOH以外の場合は、水素である。

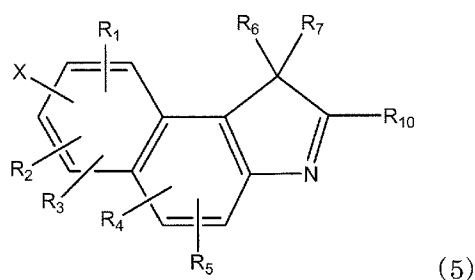
[0019] 上記セミスクアリリウム色素には、下記式(4)で表わされるスクアリリウム色素がある。



式中、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_9 、Xは、式(3)と同意である。

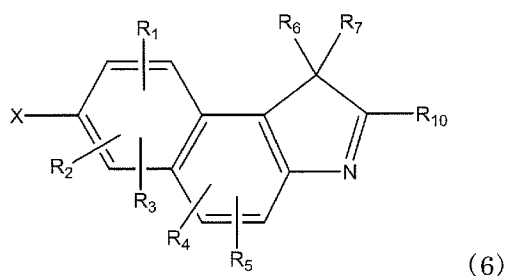
[0020] また、本発明は、色素を用いる色素増感太陽電池又は光電変換素子において、用いる色素が上記のスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素であることを特徴とする色素増感太陽電池又は光電変換素子に関する。ここで、上記のスクアリリウム色素と共に、上記のセミスクアリリウム色素を用いることができる。

[0021] 下記一般式（５）で表わされる置換ベンゾ[e]インドール化合物は、新規化合物であり、これは上記のスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素の中間体として有用である。



式中、 $R_1 \sim R_7$ は、式（１）と同意である。Xは式（３）と同意である。 R_{10} はC 1～C 30のアルキル基であり、かつ環に隣接する炭素は1級又は2級の炭素である。

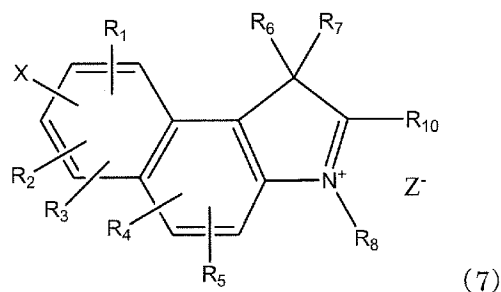
[0022] 有利には、下記式（６）で表わされる上記の置換ベンゾ[e]インドール化合物である。



式中、 $R_1 \sim R_7$ 、 R_{10} 及びXは、式（５）と同意である。 R_{10} は好ましくは、メチル基である。

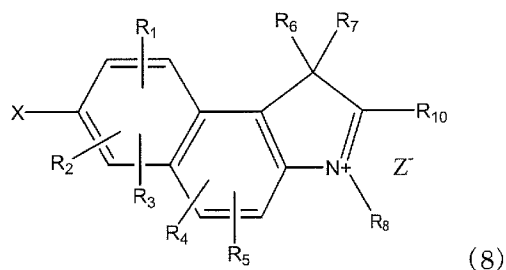
[0023] 上記一般式（５）及び（６）で表わされる置換ベンゾ[e]インドール化

化合物の塩は、同様に新規化合物であり、これは上記のスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素の中間体として有用である。これらの塩は下記式（７）、有利には式（８）で表わされる。



式中、 $R_1 \sim R_8$ は、式（１）と同意である。 R_{10} 、 X は、式（５）と同意である。 Z^- はカウンターアニオンとなるハロゲンイオン、 BF_4^- 又は $CClO_4^-$ を表わすが、 R_8 が $RCOO^-$ 又は RSO_3^- の場合、 Z^- は存在しない。

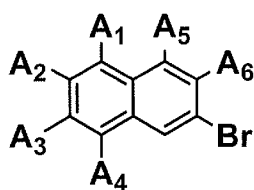
[0024]



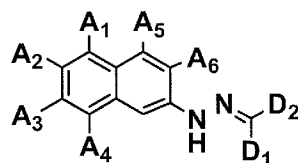
式中、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_{10} 、 Z^- 及び X は、式（７）と同意である。 R_{10} は好ましくは、メチル基である。

[0025] 上記の置換ベンゾ[e]インドル化合物は、下記式（９）の化合物と下記式（１０）の化合物を酢酸パラジウムと2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチルの存在下で反応させることによって下記式（１１）のエステル化アリールヒドラジンを製造し、さらに、このエステル化アリールヒドラジンと下記式（１２）のケトンのパラトルエンスルホン酸一水和物の存在下で反応させる工程を逐次行うことで製造できる。

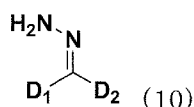
[0026]



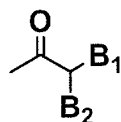
(9)



(11)



(10)



(12)

[0027] 式中、 $A_1 \sim A_6$ 及び $B_1 \sim B_2$ は水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のスルホアルキル基、 $C_4 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシル基、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{12}$ の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子であり、また、 $A_1 \sim A_6$ のうち少なくとも一つは $COOH$ 基又は $COOR$ (R は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基である)である。 $D_1 \sim D_2$ は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_4 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基、又は $C_6 \sim C_{12}$ のアリール基である。ここで、 $A_1 \sim A_6$ は、式(7)における $R_1 \sim R_5$ と X を与え、 $B_1 \sim B_2$ は $R_6 \sim R_7$ を与える。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]色素増感太陽電池の一例を示す断面図である。

[図2]本発明のスクアリリウム色素D-2のIRスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明の光電変換素子又は色素増感太陽電池は、式(1)で表されるスクアリリウム色素、式(3)で表されるセミスクアリリウム色素又は両者を増感色素として含む。なお、色素増感太陽電池は光電変換素子を利用するものであるため、両者の説明の多くが共通するので、共通する説明は色素増感太陽電池で代表して説明する。

[0030] 本発明のスクアリリウム色素について説明する。本発明のスクアリリウム色素は、式(1)で表わされる。

[0031] 式(1)において、 $R_1 \sim R_7$ 、及び $R'_1 \sim R'_7$ は独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のスルホアルキル基、 $C_4 \sim C_{12}$ のシ

クロアルキル基、C 1 ~ C 1 2 のアルコキシル基、C 5 ~ C 1 2 のアリール基、C 6 ~ C 1 2 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子を表すが、好ましくは水素原子、C 1 ~ C 6 のアルキル基、C 1 ~ C 4 のスルホアルキル基、C 4 ~ C 6 のシクロアルキル基、C 1 ~ C 6 のアルコキシル基、C 6 ~ C 8 のアリール基、C 6 ~ C 8 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子である。より好ましくは、 $R_1 \sim R_5$ 、及び $R'_1 \sim R'_5$ は水素原子又はハロゲン原子であり、 $R_6 \sim R_7$ 、及び $R'_6 \sim R'_7$ はC 1 ~ C 1 2 のアルキル基、C 1 ~ C 4 のスルホアルキル基、C 4 ~ C 1 2 のシクロアルキル基、C 1 ~ C 1 2 のアルコキシル基、C 6 ~ C 1 2 のアリール基、C 6 ~ C 1 2 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子である。さらに好ましくは、 $R_1 \sim R_5$ 、及び $R'_1 \sim R'_5$ は水素原子であり、 $R_6 \sim R_7$ 、及び $R'_6 \sim R'_7$ はメチル基である。

[0032] 式 (1) における R_8 及び R'_8 は独立に、C 1 ~ C 3 0 のアルキル基、C 1 ~ C 3 0 のハロゲン置換アルキル基、C 1 ~ C 3 0 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 又は RSO_3- を表す。そして、 R_8 及び R'_8 の少なくとも一方は、C 3 ~ C 3 0 のアルキル基、C 3 ~ C 3 0 のハロゲン置換アルキル基、C 3 ~ C 3 0 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 又は RSO_3- である。ここで、 $RCOO-$ 又は RSO_3- におけるRは、C 1 ~ C 3 0 のアルキル基、好ましくはC 3 ~ C 2 0 のアルキル基である。 R_8 及び R'_8 は同じであっても異なってもよい。 R_8 及び R'_8 のいずれか一方がC 3 以上の基であれば他方はH又はC 1 ~ 2 の基であってよい。 R_8 及び R'_8 が同じであれば合成及び精製が容易という利点がある。

[0033] 好ましくは、式 (1) において、 R_8 及び R'_8 の少なくとも一方は、C 4 ~ C 2 0 のアルキル基、C 4 ~ C 2 0 のハロゲン置換アルキル基、C 4 ~ C 2 0 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 又は RSO_3- であり、より好ましくはC 4 ~ C 2 0 のアルキル基、C 4 ~ C 2 0 のフッ素置換アルキル基である。ここで、RはC 1 ~ C 6 のアルキル基であることが好ましい。

[0034] また、 R_8 及び R'_8 は独立に、C 3 ~ C 3 0 のアルキル基、C 3 ~ C 3 0 のハロゲン置換アルキル基、C 3 ~ C 3 0 のヒドロキシカルボニルアルキル基

又は RCOO- 又は $\text{RSO}_3\text{-}$ であることが好ましい。ここで、 R は $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ のアルキル基、好ましくは $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ のアルキル基で、より好ましくは $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基である。

[0035] R_8 及び R'_8 が置換アルキル基である場合、ハロゲン置換アルキル基、ヒドロキシカルボニルアルキル基が好ましい。置換基が炭素を有する場合、その炭素は前記炭素数に含まれる。好ましい R_8 及び R'_8 としては、 $\text{C}_3\sim\text{C}_{30}$ の分岐又は直鎖のアルキル基又はフッ素置換アルキル基が挙げられ、より好ましくは n -アルキル基又はフッ素置換 n -アルキル基である。ここで、 R_8 及び R'_8 の少なくとも一方が、上記置換アルキル基であればよいが、両方であることがより好ましい。

[0036] 式(1)において、 X 及び Y は独立に水素又は -COOR (R は水素又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基である)を表し、 X と Y の両方又はいずれか一方が -COOR である。上記 R が水素の場合はカルボキシ基となる。ここで、 R としては、水素又は $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ のアルキル基が好ましい。更に好ましくは、 X と Y のいずれか一方が -COOH であり、もう一方が -COOH 又は水素である。

[0037] 式(1)で表されるスクアリリウム色素の中でも、式(2)で表されるスクアリリウム色素が好ましい。式(2)においては、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 、 $\text{R}'_1\sim\text{R}'_5$ 、 $\text{R}_6\sim\text{R}_7$ 、 $\text{R}'_6\sim\text{R}'_7$ 、 X 、 Y 、 R_8 及び R'_8 は式(1)と同意である。

[0038] 好ましくは、式(2)において、 $\text{R}_1\sim\text{R}_5$ 、及び $\text{R}'_1\sim\text{R}'_5$ は独立に、水素原子又はハロゲン原子であり、 $\text{R}_6\sim\text{R}_7$ 、及び $\text{R}'_6\sim\text{R}'_7$ は独立に、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ のスルホアルキル基、 $\text{C}_4\sim\text{C}_{12}$ のシクロアルキル基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ のアルコキシル基、 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ のアリール基、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子である。

[0039] 次に、本発明のセミスクアリリウム色素について説明する。本発明のセミスクアリリウム色素は、式(3)で表わされる。

[0040] 式(3)で表わされるセミスクアリリウム色素は、式(1)で表わされるスクアリリウム色素の2つのベンゾインドール骨格の一方を除いた構造の化

合物であり、類似した構造を有する。式（３）で表わされるスクアリリウム色素は、式（１）で表わされるスクアリリウム色素の中間体として得ることができる。このセミスクアリリウム色素は、式（１）で表されるスクアリリウム色素と同様の用途に使用できる。有利には、式（１）で表されるスクアリリウム色素と共に使用することができる。

[0041] 式（３）で表わされるセミスクアリリウム色素の中でも（４）で表されるセミスクアリリウム色素が好ましく挙げられる。

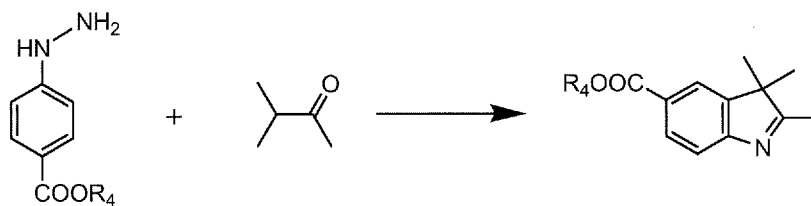
式（３）及び（４）において、同じ記号は同じ意味を有する。そして、 $R_1 \sim R_8$ は、式（１）の $R_1 \sim R_8$ と同じ意味を有する。 X は $-\text{COOR}$ （ R は水素又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基である）を表す。 R_9 は、 X が COOH の場合は、水素又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基であり、 X が COOH 以外の場合は水素である。好ましくは、 X が COOH であり、 R_9 は水素である。

[0042] 式（５）、（６）、（７）及び（８）及びで表される置換ベンゾ[e]インドール化合物又はその塩は、式（１）、（２）、（３）又は（４）で表されるスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素の中間体である。したがって、同一記号の置換基は同じ意味を有する。

[0043] 正確な理由は定かではないが、 $C_3 \sim C_{30}$ の長鎖のアルキル基はスクアリリウム色素の会合を防いで、色素間のエネルギー移動に起因する電荷分離損失を低減すると考えられる。

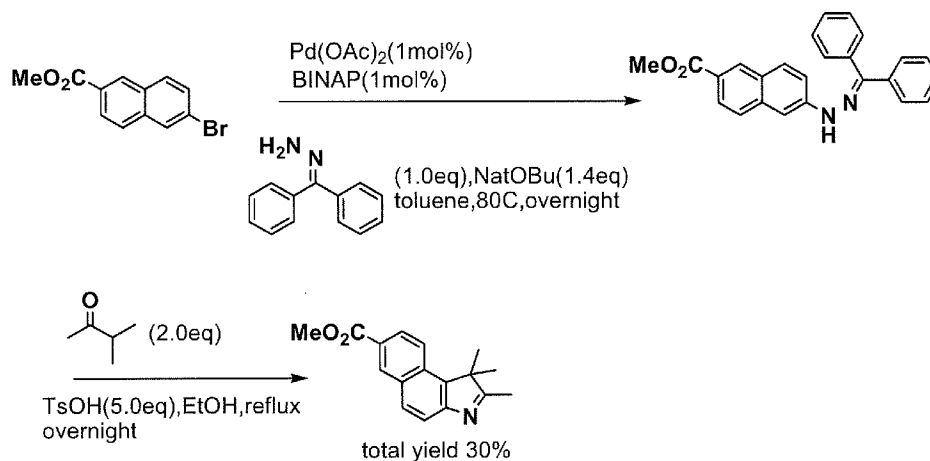
[0044] 式（１）で表わされるスクアリリウム色素の合成は、ヒドラジノナフタレンカルボン酸エステルを原料にベンゾインドレニンカルボン酸エステルを合成し、次にハロゲン化アルキルと反応させ、ベンゾインドレニンカルボン酸エステルのアルキル化塩を合成する。次に、この塩とスクアリン酸と反応させ、エステル部位を加水分解して合成することができる。

[0045] カルボキシインドレニンはBioconjugate Chem., 2003, Vol. 14, 1048–1051. に合成法が記載されている。



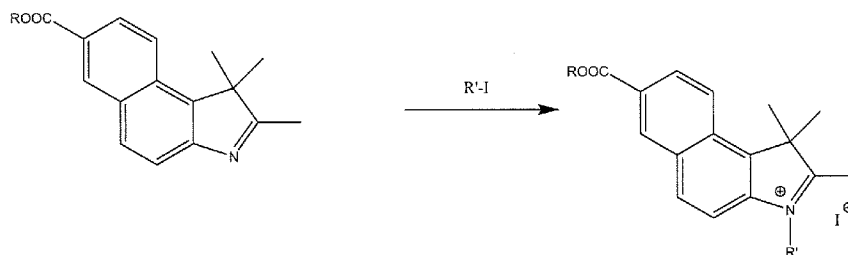
[0046] これを参考にエステル化ナフタレンブロマイドから非特許文献4, 5を参考に下式における化合物6を合成することができる。式中、BINAPは、2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチルである。

[0047]



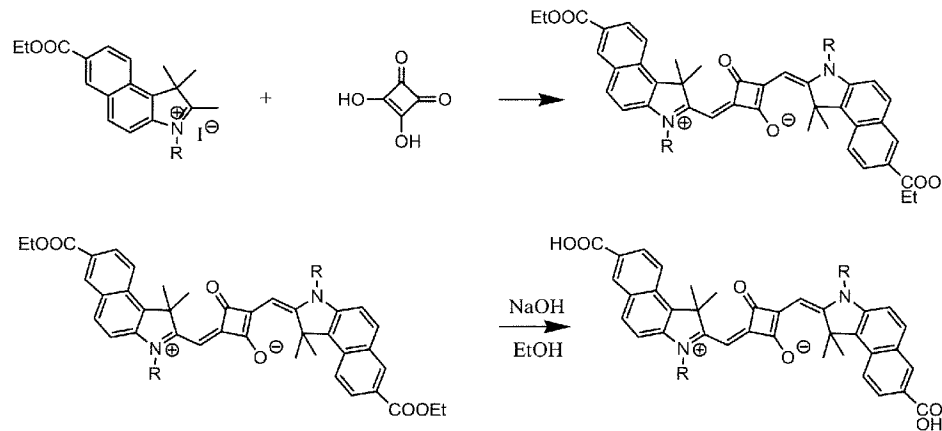
[0048] N-アルキルカルボキシベンゾインドレニン塩はDyes and Pigments, 11, 19 89, p21-35. を参考に合成することができる。アルキル基の炭素数を変化させたハロゲン化アルキルを使用することにより、炭素数の異なるN-アルキルカルボキシベンゾインドレニン塩を合成することができる。

[0049]



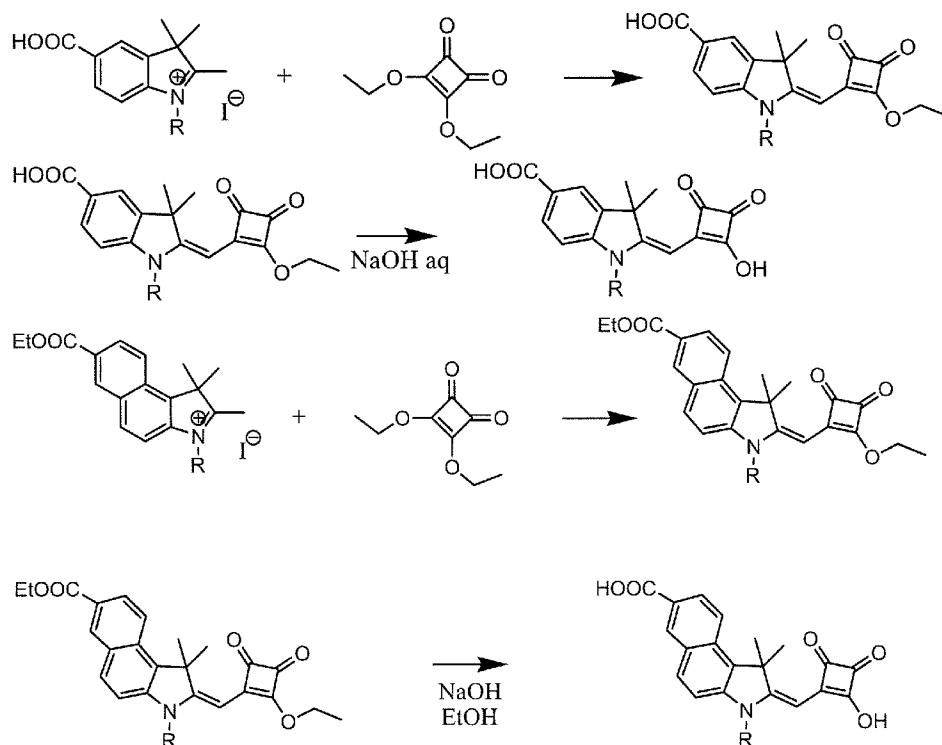
[0050] 式（１）で表わされるスクアリリウム色素は、N-アルキルカルボキシイン
ドレニン塩とスクアリン酸を用い、Dyes And Pigments, 11, 1989, p21-35.
を参考にして合成することができる。

[0051]



[0052] また、式（２）で表わされるセミスクアリリウム色素は、非特許文献２を
参考にして合成することができる。下記式において、RはC 3～C 30のアル
キル基である。

[0053]



[0054] 上記、式（１）で表わされるスクアリリウム色素、及び式（３）で表わさ

れるセミスクアリリウム色素は単独又は共同で、本発明の光電変換素子又は色素増感太陽電池用色素に使用される。

[0055] 式(3)で表わされるセミスクアリリウム色素は比較的短波長側に吸収領域を有するので、短波長領域における光電変換素子又は色素増感太陽電池用色素として優れる。また、式(1)で表わされるスクアリリウム色素と併用することにより広範囲の領域で光吸収して良好な光電変換素子を与える。また、式(3)で表わされるセミスクアリリウム色素は、式(1)で表わされるスクアリリウム色素の中間体でもあるので、同様な原料から合成できるという利点を有するだけでなく、性質が類似するので、両者を併用した場合の相互作用による劣化等の問題が生じにくいという利点がある。式(1)で表わされるスクアリリウム色素と式(3)で表わされるセミスクアリリウム色素を併用する場合、好ましい使用割合は(1)/(3)の比で0.3~1.0、より好ましくは1~4の範囲である。

[0056] 色素増感太陽電池は使用する光源によって、増感色素の吸収波長域を選ぶことができる。目的とする光源の波長域に合わせるように骨格を選ぶことができる。こうした色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基(interlocking group)を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、SO₃H基、シアノ基、-P(O)(OH)₂基、-OP(O)(OH)₂基、-OH基又はオキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び α -ケトエノレートのような π 伝導性を有するキレート化基が挙げられる。これらの中でもCOOH基が好ましく、上記式(1)及び式(3)で表されるスクアリリウム色素はCOOH基を有する点でも好ましい。

[0057] 本発明の色素を用いた光電変換素子又は色素増感太陽電池の基本構成の一例を図1により説明する。図1は光電変換素子の一例を示す断面図であり、基板1上に、導電層2及び一つ以上の層で構成された半導体層に増感用の色素が吸着された色素吸着半導体層3が、積層された表面電極10と、基板4上に導電層5が設けられた対向電極11を有し、両電極間に電解質層6を配した構成となっている。色素吸着半導体層3は、電極の一部を構成するため半導体電極と

もいう。色素吸着半導体層3はチタニアあるいは金属酸化物微粒子を用い1つの層として塗工・焼結されたもの、又は複数回の塗工・焼結により形成された層であり、色素が吸着された半導体層であり、酸化チタン粒子等の金属酸化物粒子とこの粒子の表面を覆うように存在する増感色素からなっている。なお、光は表面電極10側から入る。そして、本発明の色素増感太陽電池は、上記と同様な基本構成を有するが外部回路で仕事をさせるようにしたものである。そして、色素光電変換素子を色素増感太陽電池とする方法は上記特許文献1～2等で公知であり、これら公知の方法でよい。

[0058] 基板1としては、透明な絶縁材料であれば特に限定されるものではなく、例えば通常のガラス板やプラスチック板などが挙げられ、更には屈曲性のあるものでも良く、例えばPET樹脂などが挙げられるが、好ましくは約500°Cを上限にした酸化チタンを焼付ける工程に耐え得る耐熱材料であることであり、透明なガラス板が挙げられる。

[0059] 次に、この基板1の表面に基材の透明性を損なわないような導電層2を設けるが、導電層としてはいわゆる透明電極として知られているITO、FTO、ATOあるいはこれらを組み合わせたものでよく、更には透明性を損なわない厚みの金属層であってもよい。これらの導電層を設ける方法は特に限定されるものではなく、スパッタリング、蒸着（CVD及びPVDを含む）、スプレー、レーザーアブレーションあるいはペースト化した各材料を用いるスピンコート、バーコート、スクリーン印刷の手法など既知の手法を用いることができる。中でも、スプレー法又は気相で行われるスパッタリング又は蒸着法が適する。

[0060] この上に、色素吸着半導体層3を設ける。通常は半導体として金属酸化物の層を形成したのち、これに増感色素を吸着させる。金属酸化物としては、光電変換材料と知られているものが使用でき、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン等を挙げることができる、中でも酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型等の酸化チタンの他、水酸化チタン、含水酸化チタン類であってもよい。また、Nb、V又はTaの各元素の少なくとも1つを酸化チタンに対して30ppm～5%の重量濃度（金属元

素として)になるようドーピングしてもよい。このような金属酸化物であれば、本発明に用いることが可能であるが、平均粒子径が5~500nm、好ましくは10~200 nmの範囲の微粒子であることがよい。

[0061] 金属酸化物の層を前記導電層2上に形成するが、その方法については、特に限定されるものではなく、例えばペースト化した金属酸化物をスピンコート、印刷、スプレーコートなどの各手法を用いても良い。また、製膜後に酸化チタン等の金属酸化物の焼結などを目的に焼成することも可能である。次に、金属酸化物に増感用の色素を吸着させて色素吸着金属酸化物として、色素吸着半導体層3とする。

[0062] 本発明では増感色素に特徴があり、その他の層又は材料は公知の構造又は材料とすることができ、図1に示す構造のものに限らない。

[0063] 色素吸着半導体層3を構成する材料は、半導体と色素であるが、通常、半導体は金属酸化物、好ましくは酸化チタンであるので、半導体を金属酸化物又は酸化チタンで代表することがある。また、色素増感用の色素としては、上記、式(1)及び/又は式(3)で表わされるスクアリリウム色素である。上記スクアリリウム色素はNに置換するアルキル基の炭素数が大きいため、良好な光電変換素子及び色素増感太陽電池を与える。

[0064] 色素はこれを溶解する溶媒に溶解してチタニア半導体層に吸着させる。吸着溶媒は色素が可能である溶媒であれば、使用することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ノルマルブタノール等の脂肪族アルコール類、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート類、ラクトン類、カプロラクタム類を使用することができる。好ましくはメタノール、エタノール又はアセトニトリルである。

[0065] 色素溶液にデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸(DCA)等の共吸着剤を溶解した色素溶液を用い、吸着してもよい。

[0066] 色素は超臨界流体、加圧流体に溶解して吸着させてもよい。具体的には、

炭酸ガスや炭酸ガスにエントレーナーを加えた溶液により吸着させることが好ましい。

[0067] 色素の吸着した金属酸化物には、更にCO₂超臨界流体中でカルボン酸を吸着させてもよい。カルボン酸を吸着させる効果は、非特許文献J. Photochem. and Photobio. A, Chem. 164 (2004) 117により公知である。しかしながら、色素吸着やリンス処理と同様に、酸化チタンなどの金属酸化物の微細孔内部まで有効に吸着させることが重要である。色素の吸着した金属酸化物（色素の吸着した金属酸化物層を有する基板であってもよい）とカルボン酸を、圧力範囲5～30Mpaであり、温度範囲が40～60℃で形成されるCO₂超臨界流体中又は加圧CO₂中に置くことで、有効にカルボン酸を吸着できる。カルボン酸としては、好ましくは安息香酸、酢酸、アニス酸、ニコチン酸を挙げることができる。これらカルボン酸は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのうちの少なくともいずれか1種類を含むアルコールに溶解した状態で使用することが好ましく、そのカルボン酸濃度が0.01～10mol/Lの範囲であることが好ましい。

[0068] 上記のように基板1、導電層2及び色素吸着半導体層3からなる表面電極10は負極として作用する。もう一方の正極として作用する電極（対向電極）11は図1に示すように、表面電極10と対向して配置する。正極となる電極は、導電性の金属などでよく、また、例えば通常のガラス板やプラスチック板などの基板4に金属膜や炭素膜等の導電層5を施したものでよい。

[0069] 負極となる表面電極10と、正極となる対向電極11の間には、電解質層6を設ける。この電解質層6を構成する電解質の種類は、光励起され半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されず、液状の電解質であってもよく、これに公知のゲル化剤（高分子又は低分子のゲル化剤）やイオン液体と金属酸化物を混練した擬固体を添加して得られるゲル状の電解質であってもよい。

[0070] 例えば、溶液電解質に用いる電解質の例としては、ヨウ素とヨウ化物（LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダ

イド、ピリジニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド等の4級アンモニウム化合物ヨウ素塩等)の組み合わせ、臭素と臭化物(LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr₂等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物臭素塩等)の組み合わせ、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール、アルキルジスルフィド等のイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノン、キノン等が挙げられる。電解質は混合して用いてもよい。

[0071] また、電解質としては、高沸点を有する溶融塩電解質が好ましい。半導体電極が色素吸着酸化チタン層からなる場合は、溶融塩電解質と組み合わせることにより、特に優れた電池特性を発揮する。溶融塩電解質組成物は溶融塩を含む。溶融塩電解質組成物は常温で液体であるのが好ましい。主成分である溶融塩は室温において液状であるか又は低融点の電解質であり、その一般的な例としては「電気化学」、1997年、第65巻、第11号、p. 923 等に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等が挙げられる。溶融塩は単独で使用しても2種以上混合して使用してもよい。また、LiI、NaI、KI、LiBF₄、CF₃COOLi、CF₃COONa、LiSCN、NaSCN等のアルカリ金属塩を併用することもできる。通常、溶融塩電解質組成物はヨウ素を含有する。溶融塩電解質組成物の揮発性は低いことが好ましく、溶媒を含まないことが好ましい。溶融塩電解質組成物はゲル化して使用してもよい。

[0072] 電解液に溶媒を使用する場合は、粘度が低く高イオン移動度を示し、優れたイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。このような溶媒の例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノン等の複素環化合物、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル化合物、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテル等の鎖状エーテル類、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレング

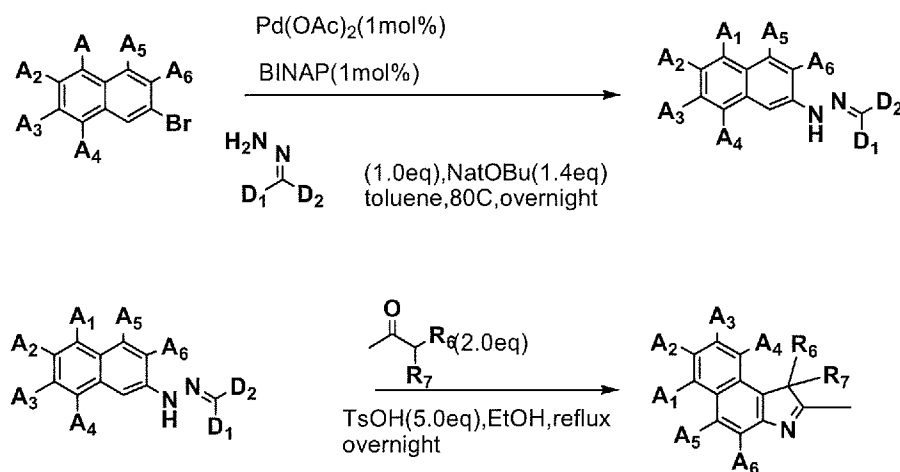
リコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルフォラン等の非プロトン極性物質、水等が挙げられる。これらの溶媒は混合して用いることもできる。

[0073] 電解質層6を設ける方法は特に限定されるものではなく、例えば両電極の間にフィルム状のスペーサ7を配置して隙間を形成し、その隙間に電解質を注入する方法でも良く、また、負極内面に電解質を塗布などした後に正極を適当な間隔をおいて積載する方法でも良い。電解質が流出しないよう、両極とその周囲を封止することが望ましいが、封止の方法や封止材の材質については特に限定するものではない

実施例

[0074] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明について更に詳細に説明する。
なお、合成例1～9及び13は実施例であると理解される（色素D-6を除く）。

[0075] 合成例1



[0076] エトキシカルボニルベンゾインドレニン、1-ブロモ-4-エトキシカル

ボニルナフタリン、ベンゾフェノンヒドラゾン、酢酸パラジウム、BINAP、ナトリウムブトキシド、メチルイソプロピルケトン、p-トルエンスルホン酸の市販試薬を用い合成した。1-ブロモ-4-エトキシカルボニルナフタリン 7.8. 87 mmol をトルエン溶媒中で溶解させ、酢酸パラジウム、BINAPを加え、その後にベンゾヒドラゾン 7.8. 87 mol、ナトリウムブトキシドを加え 80°C で終夜反応させた。さらにメチルイソプロピルケトン 123.46 mmol と p-トルエンスルホン酸 1 水和物を加えエタノール溶媒中で終夜反応させ、目的物であるベンゾインドレニンエステルを 30% の収率で得た。

[0077] 合成例 2

N-n-アルキルエトキシカルボニルベンゾインドレニン塩の合成は、2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニン 0.1 mol と 1-ヨウ化エタンを 20 ml のエタノールに溶かし、還流しながら 7 時間反応させた。固形分をろ過し、1-n-エチル-2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニウムアイオダイドを 55% の収率で得た。

[0078] 合成例 3

N-n-アルキルエトキシカルボニルベンゾインドレニン塩の合成は、2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニン 0.1 mol と 1-ヨウ化ブタンを 20 ml のエタノールに溶かし、還流しながら 48 時間反応させた。固形分をろ過し、1-n-ブチル-2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニウムアイオダイドを 55% の収率で得た。

[0079] 合成例 4

N-n-アルキルエトキシカルボニルベンゾインドレニン塩の合成は、2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニン 0.1 mol と 1-ヨウ化オクタンを 20 ml のエタノールに溶かし、還流しながら 72 時間反応させた。固形分をろ過し、1-n-オクチル-2, 3, 3-トリメチル-6-エトキシカルボニルベンゾインドレニウムアイオダイドを 55% の収率で得た。

[0080] 合成例 5

スクアリリウム色素の合成は、1-n-ブチル-2, 3, 3-トリメチル-5-エトキシ

カルボニル-ベンゾインドレニウムアイオダイド0.7 mmolとスクアリン酸3 mmolを40 mlの容積比ベンゼン：ブタノール＝1：4の溶媒に溶かし、1 mlのキノリンを加え、水を除去しながら還流し15時間反応させた。室温に冷却し、固形分をろ過した。ジエチルエーテルで固形分を洗浄し、スクアリリウム色素のエステル体を得た。カラム精製した後、水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し目的のスクアリリウム色素D-1を得た。

[0081] 合成例6

エトキシカルボニルベンゾインドレニン塩を合成する際に、1-ヨウ化ブタンの代わりに1-ヨウ化オクタン又は1-ヨウ化エタンを使用した以外は合成例5と同様にしてスクアリリウム色素D-2、D-6を得た。スクアリリウム色素D-2のIRスペクトルを図2に示す。

[0082] 合成例7

非対称スクアリリウム色素はカルボキシインドレニン塩とスクアリン酸エステルを1当量ずつ反応させ、セミスクアリリウムを合成した。その後続けて、もう一方のインドレニン塩を反応させ非対称型スクアリリウム色素を合成した。

カルボキシベンゾインドレニン塩として合成例2で得られたものと、別にベンゾインドレニン塩として合成例1における1-ブロモ-4-エトキシカルボニルナフタリンの代わりに1-ブロモナフタリンを用いて得られたベンゾインドレニン塩を合成し、さらにこれを1-ヨウ化オクタンを用いてアルキル化したベンゾインドレニン塩を用い、J. Am. Chem. Soc., 129, p10320-10321. を参考に非対称型スクアリリウム色素D-3を合成した。

[0083] 合成例8

カルボキシインドレニン塩として、合成例3における1-ヨウ化オクタン用いて得られたカルボキシインドレニン塩と、別にベンゾインドレニン塩として合成例1における1-ブロモ-4-エトキシカルボニルナフタリンの代わりに1-ブロモナフタリンを用いて得られたベンゾインドレニン塩を合成し、さらにこれを1-ヨウ化オクタンを用いてアルキル化したベンゾインドレニン塩

を用い、J. Am. Chem. Soc. 129, p10320-10321を参考に非対称型スクアリリウム色素D-4を合成した。

[0084] 合成例 9

カルボキシインドレニン塩として、合成例 2 における 1-ヨウ化ブタンを用いて得られたカルボキシインドレニン塩とスクアリ酸ブチルエステルを使用して得られたセミスクアリリウムエステルを水酸化ナトリウム水溶液で加水分解し、セミスクアリリウム色素D-5を合成した。

[0085] 合成例 10

カルボキシインドレニン塩として、合成例 4 で得られたものを用い、もう一方としてメチルキノリンをエチル化したヨード塩とを用い合成例 8 と同様の方法で、非対称スクアリリウム色素D-7を合成した。

[0086] 合成例 11

カルボキシインドレニン塩として、合成例 1 において、1-ブロモ-4-エトキシカルボニルナフタリンの代わりに、4-ブロモ安息香酸エチルを用い、合成例 3 において、1-ヨウ化ブタンの代わりに1-ヨウ化エタンを用い、合成例 5 と同様の方法で、対称スクアリリウム色素D-8を合成した。

[0087] 合成例 12

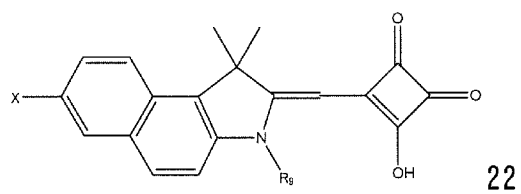
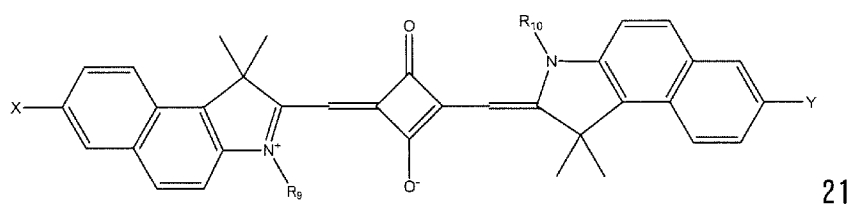
カルボキシインドレニン塩として、合成例 1 において、1-ブロモ-4-エトキシカルボニルナフタリンの代わりに、4-ブロモ安息香酸エチルを用い、合成例 3 において、1-ヨウ化ブタンの代わりに1-ヨウ化プロピオン酸を用い、合成例 5 と同様の方法で、対称スクアリリウム色素D-9を合成した。

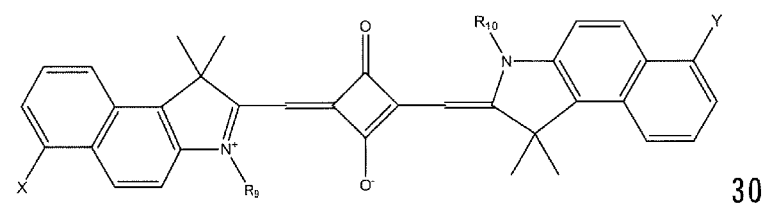
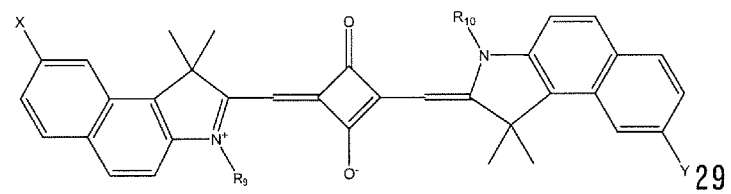
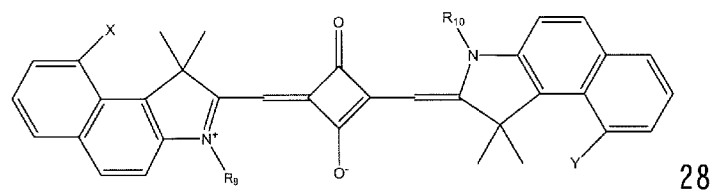
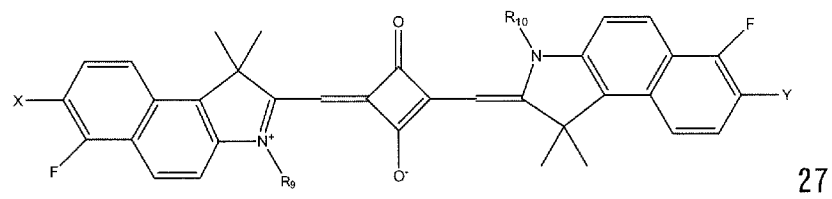
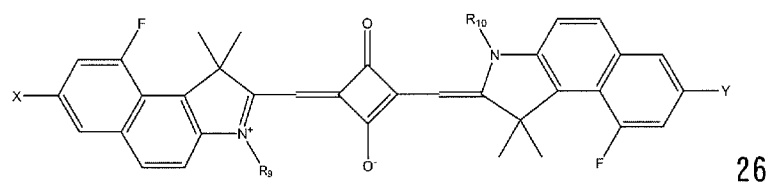
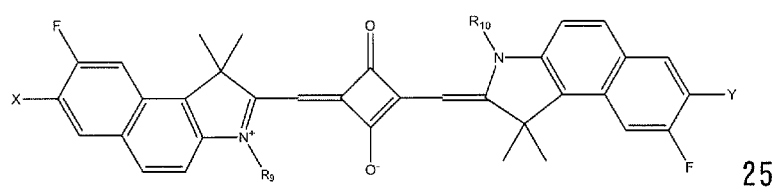
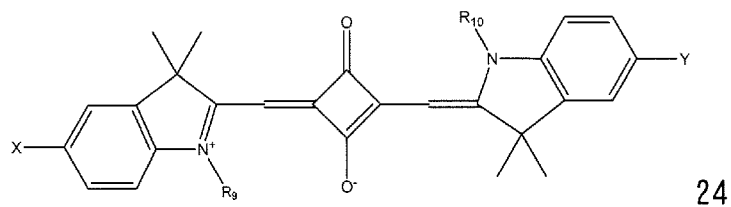
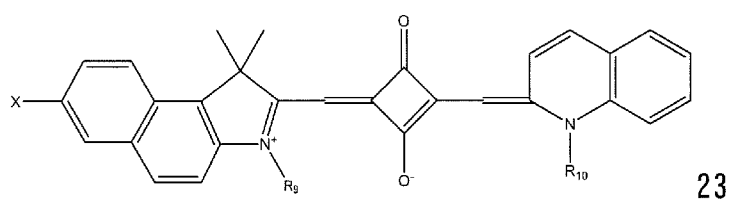
[0088] 合成例 13

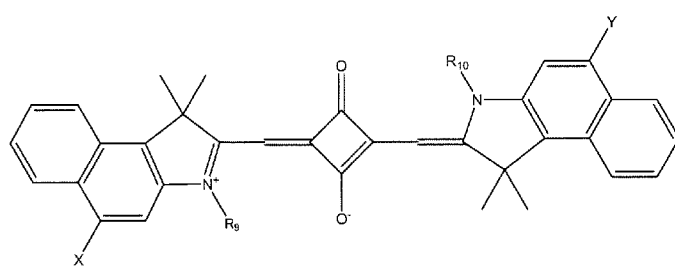
カルボキシインドレニン塩として、合成例 3 において、1-ヨウ化ブタンの代わりに1,1,1-トリフオロ-4-ヨウ化ブタンを用い、合成例 5 と同様の方法で、対称スクアリリウム色素D-10を合成した。

[0089] 本発明のスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素の具体例を構造式21~37と、表1~3に示す。表1~3において、R₉、R₁₀、X及びYは、構造式に付された記号に対応する。

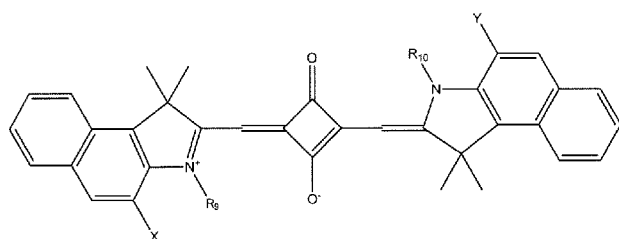
[0090]



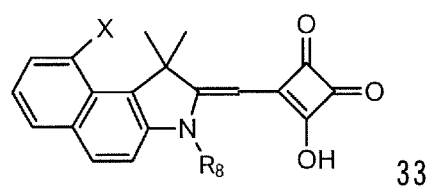




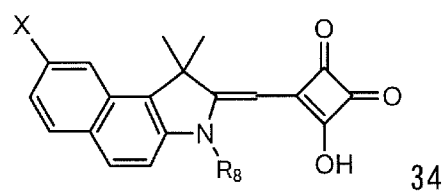
31



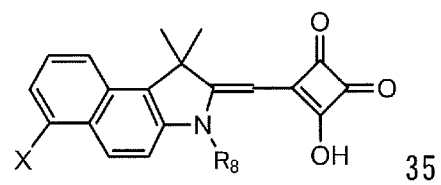
32



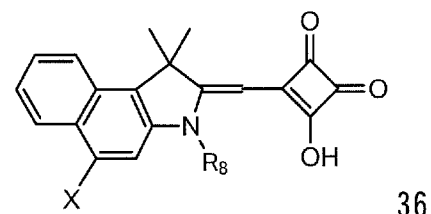
33



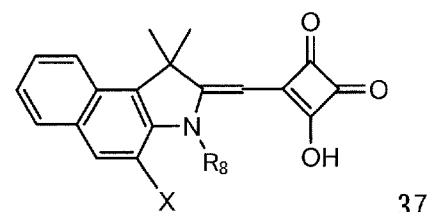
34



35



36



37

[0091] 合成例 1 ～ 13 で得たスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素D-1 ～D-10のR₉、R₁₀、X及びY及び紫外可視領域における最大吸収波長（λ_{max}）を表 1 に示す。

[0092] [表1]

色素	式	R ₉	X	R ₁₀	Y	λ _{max} (nm)
D-1	21	C4H9	COOH	C4H9	COOH	674
D-2	21	C8H17	COOH	C8H17	COOH	674
D-3	21	C2H5	COOH	C8H17	H	668
D-4	21	C8H17	COOH	C8H17	—	668
D-5	22	C4H9	COOH	—	—	452
D-6	21	C2H5	COOH	C2H5	COOH	668
D-7	23	C8H17	COOH	C2H5	—	674
D-8	24	C2H5	COOH	C2H5	COOH	644
D-9	24	C2H4COOH	H	C2H4COOH	H	620
D-10	21	CF3C3H6	COOH	CF3C3H6	COOH	674

[0093]

[表2]

色素	式	R ₉	X	R ₁₀	Y
D-11	21	C3H7	COOH	C3H7	COOH
D-12	21	C6H13	COOH	C6H13	COOH
D-13	21	C12H25	COOH	C12H25	COOH
D-14	21	C16H33	COOH	C16H33	COOH
D-15	21	C18H37	COOH	C18H37	COOH
D-16	21	C30H61	COOH	C30H61	COOH
D-17	21	C3H7	COOH	C8H17	COOH
D-18	25	C3H7	COOH	C3H7	COOH
D-19	25	C4H9	COOH	C4H9	COOH
D-20	25	C6H13	COOH	C6H13	COOH
D-21	25	C8H17	COOH	C8H17	COOH
D-22	25	C12H25	COOH	C12H25	COOH
D-23	25	C16H33	COOH	C16H33	COOH
D-24	25	C18H37	COOH	C18H37	COOH
D-25	25	C30H61	COOH	C30H61	COOH
D-26	26	C3H7	COOH	C3H7	COOH
D-27	26	C4H9	COOH	C4H9	COOH
D-28	26	C6H13	COOH	C6H13	COOH
D-29	26	C8H17	COOH	C8H17	COOH
D-30	26	C12H25	COOH	C12H25	COOH
D-31	26	C16H33	COOH	C16H33	COOH
D-32	26	C18H37	COOH	C18H37	COOH
D-33	26	C30H61	COOH	C30H61	COOH
D-34	27	C3H7	COOH	C3H7	COOH
D-35	27	C4H9	COOH	C4H9	COOH
D-36	27	C6H13	COOH	C6H13	COOH
D-37	27	C8H17	COOH	C8H17	COOH
D-38	27	C12H25	COOH	C12H25	COOH
D-39	27	C16H33	COOH	C16H33	COOH
D-40	27	C18H37	COOH	C18H37	COOH

[0094] [表3]

色素	式	R ₉	X	R ₁₀	Y
D-41	27	C30H61	C00H	C30H61	C00H
D-42	28	C4H9	C00H	C4H9	C00H
D-43	28	C8H17	C00H	C8H17	C00H
D-44	29	C4H9	C00H	C4H9	C00H
D-45	29	C8H17	C00H	C8H17	C00H
D-46	30	C4H9	C00H	C4H9	C00H
D-47	30	C8H17	C00H	C8H17	C00H
D-48	31	C4H9	C00H	C4H9	C00H
D-49	31	C8H17	C00H	C8H17	C00H
D-50	32	C4H9	C00H	C4H9	C00H
D-51	32	C8H17	C00H	C8H17	C00H
D-52	33	C4H9	C00H	—	—
D-53	33	C8H17	C00H	—	—
D-54	34	C4H9	C00H	—	—
D-55	34	C8H17	C00H	—	—
D-56	35	C4H9	C00H	—	—
D-57	35	C8H17	C00H	—	—
D-58	36	C4H9	C00H	—	—
D-59	36	C8H17	C00H	—	—
D-60	37	C4H9	C00H	—	—
D-61	37	C8H17	C00H	—	—

[0095] 実施例 1

30mm×25mm×3mmの透明導電膜付ガラス基板として日本板ガラス製のFT0（フッ素ドーパ酸化スズ）膜付ガラス基板（商品名：Low-Eガラス）を使用した。

次に、導電性膜付き基板の導電性膜上に、酸化チタン膜を形成した。酸化

チタンは、市販の酸化チタンペースト（ソラロニクス社製Dペースト）を使用した。これを、導電性膜付き基板の導電性膜上に、スキージ印刷の手法で5mm×5mmの範囲に塗工し、乾燥後450℃で焼成して厚み15μmの酸化チタン層を形成した積層板を得た。

[0096] 色素としてD-1を使用した。これを 3×10^{-4} mol/L、DCAを 3×10^{-3} mol/Lとなるようにエタノールに溶解させた。色素の吸着は、色素を溶媒に溶かし色素溶液を作成し、容器に色素溶液を入れ、更に上記酸化チタン層を形成した積層板を配置し、2時間静置後、容器から色素の吸着した積層板を取り出した。

[0097] この積層板の酸化チタンの膜を形成した5mm×5mmの外周4辺に厚み50μmのアイオノマー樹脂からなるシート状の熱可塑性接着剤（三井デュポンポリケミカル社商品名；ハイミランシート）を、電解液が注入できるよう、外周部の2箇所に約1mm程度の間隙を設けるようにして貼り付けた。この熱可塑性接着剤は、封止材であると同時に、両極間のスペーサの役割を果たす。次に、正極となる厚み10nmの白金膜をスパッタリングの手法で形成したガラス基板を、白金側が酸化チタン側と対向するように前記熱可塑性接着剤フィルムを介して貼り合わせた。この熱可塑性接着剤フィルムの隙間から、0.5MのLiI、0.5Mのt-ブチルピリジンと、0.05Mのヨウ素を主成分として含むアセトニトリル溶液を毛細管現象を利用して基材と正極の間に満たした。電解質を満たした後、直ちに前記隙間をエポキシ樹脂接着剤で封止して、光電変換素子を得た。

[0098] 実施例 2～5

色素D-2、D-3、D-4又はD-5を用いた他は、実施例1と同様にして、光電変換素子を得た。

[0099] 実施例 6

色素D-1を 2.25×10^{-4} mol/LとD-5を 0.75×10^{-4} mol/LとDCAを 3.0×10^{-3} mol/Lとなるようエタノールに溶かし、2種類の色素を混合吸着する他は、実施例1と同様にして光電変換素子を得た。

[0100] 実施例 7

色素D-10を用い実施例 1 を用いた他は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を得た。

[0101] 比較例 1 ～4

色素D-1 に代えて色素D-6、D-7、D-8又はD-9を使用した他は、実施例 1 と同様にして光電変換素子を得た。

[0102] 実施例及び比較例で作成した光電変換素子を色素増感太陽電池として、その電池特性をソーラーシミュレータを用いAM1.5、100mW/cm²の擬似太陽光を用い、I-Vカーブトレーサーを用いて特性評価した。変換効率（%）、短絡電流（Jsc: mA/cm²）、開放電圧（Voc: V）、フィルファクター（ $f f$: 形状係数）の各特性を測定した結果を表 4 に示す。表中、 η は変換効率であり、 $\lambda_{\max}$ は最大吸収波長であり、 λ_0 は吸収端波長である。

[0103] [表4]

	色素	η (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	$f f$	$\lambda_{\max}$ (nm)	λ_0 (nm)
実施例 1	D-1	3.47	0.55	9.70	0.65	720	830
実施例 2	D-2	2.89	0.57	7.80	0.65	690	830
実施例 3	D-3	3.49	0.59	9.09	0.65	690	790
実施例 4	D-4	3.42	0.60	8.51	0.67	690	810
実施例 5	D-5	2.89	0.63	7.17	0.64	495	520
実施例 6	D-1+D-5	5.10	0.61	13.1	0.64	720	830
実施例 7	D-10	3.23	0.63	7.46	0.69	688	758
比較例 1	D-6	0.83	0.56	1.97	0.75	690	770
比較例 2	D-7	0.95	0.49	3.04	0.64	690	835
比較例 3	D-8	1.67	0.59	4.35	0.65	650	727
比較例 4	D-9	0.14	0.44	0.56	0.56	660	737

産業上の利用の可能性

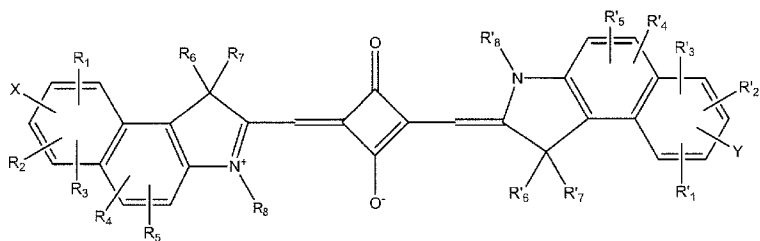
[0104] 本発明のスクアリリウム色素又はセミスクアリリウム色素を使用した光電

変換素子又はこれから構成した色素増感太陽電池は、近赤外光領域における光電変換効率が低い。また、このスクアリリウム色素と共に、セミスクアリリウム色素を用いることにより、400nmから830nmまでの光を吸収することができ、高価なRu色素を使うことなく、2つの色素の相乗効果により光電変換効率がより向上する。また、本発明のスクアリリウム色素は光電変換効率が低い光電変換素子又はこれから構成した色素増感太陽電池を与える。

請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表わされるスクアリリウム色素。



(1)

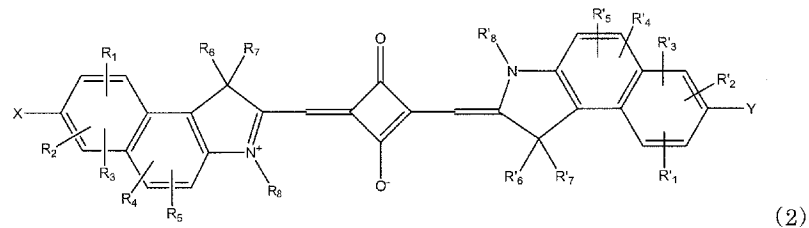
式中、 $R_1 \sim R_7$ 、及び $R'_1 \sim R'_7$ は独立に、水素原子、C 1 ～ C 12 のアルキル基、C 1 ～ C 4 のスルホアルキル基、C 4 ～ C 12 のシクロアルキル基、C 1 ～ C 12 のアルコキシル基、C 5 ～ C 12 のアリール基、C 6 ～ C 12 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子を表し、X 及び Y は独立に水素又は $-COOR$ （R は水素又は C 1 ～ C 12 のアルキル基である）を表し、少なくとも一方は $-COOR$ であり、 R_8 及び R'_8 は独立に、C 1 ～ C 30 のアルキル基、C 1 ～ C 30 のハロゲン置換アルキル基、C 1 ～ C 30 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 又は RSO_3- （R は C 1 ～ C 30 のアルキル基である）を表すが、少なくとも一方が、C 3 ～ C 30 のアルキル基、C 3 ～ C 30 のハロゲン置換アルキル基、C 3 ～ C 30 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 又は RSO_3- （R は C 1 ～ C 30 のアルキル基である）である。

[請求項2]

式（１）において、 $R_1 \sim R_7$ 、及び $R'_1 \sim R'_7$ は独立に、水素原子、C 1 ～ C 12 のアルキル基、C 1 ～ C 4 のスルホアルキル基、C 4 ～ C 12 のシクロアルキル基、C 1 ～ C 12 のアルコキシル基、C 5 ～ C 12 のアリール基、C 6 ～ C 12 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子であり、X 及び Y は独立に水素又は $-COOR$ （R は水素又は C 1 ～ C 12 のアルキル基である）であり、少なくとも一方は $-COOR$ であり、 R_8 及び R'_8 は独立に、C 3 ～ C 30 のアルキル

基、C 3 ～ C 3 0 のハロゲン置換アルキル基、C 3 ～ C 3 0 のヒドロキシカルボニルアルキル基又は RCOO- 又は RSO_3^- (R は C 1 ～ C 3 0 のアルキル基である) である請求項 1 に記載のスクアリリウム色素。

[請求項3] 下記式 (2) で表わされる請求項 1 に記載のスクアリリウム色素。



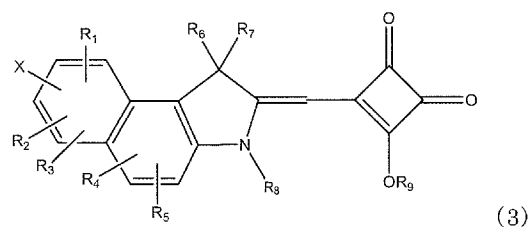
式中、 $R_1 \sim R_5$ 、 $R'_1 \sim R'_5$ 、 $R_6 \sim R_7$ 、 $R'_6 \sim R'_7$ 、X、Y、 R_8 及び R'_8 は式 (1) と同意である。

[請求項4] 式 (2) において、 $R_1 \sim R_5$ 、及び $R'_1 \sim R'_5$ は独立に、水素原子又はハロゲン原子であり、 $R_6 \sim R_7$ 、及び $R'_6 \sim R'_7$ は独立に、C 1 ～ C 1 2 のアルキル基、C 1 ～ C 4 のスルホアルキル基、C 4 ～ C 1 2 のシクロアルキル基、C 1 ～ C 1 2 のアルコキシル基、C 5 ～ C 1 2 のアリール基、C 6 ～ C 1 2 の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子である請求項 3 に記載のスクアリリウム色素。

[請求項5] スクアリリウム色素を用いる光電変換素子において、スクアリリウム色素が請求項 1 に記載のスクアリリウム色素であることを特徴とする光電変換素子。

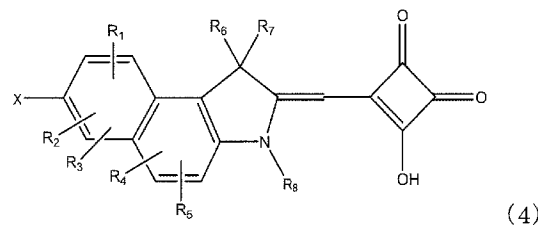
[請求項6] 請求項 5 に記載の光電変換素子を用いて構成したことを特徴とする色素増感太陽電池。

[請求項7] 下記式 (3) で表わされるセミスクアリリウム色素。



式中、 $R_1 \sim R_7$ は独立に、水素原子、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のスルホアルキル基、 $C_4 \sim C_{12}$ のシクロアルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ のアルコキシル基、 $C_5 \sim C_{12}$ のアリール基、 $C_6 \sim C_{12}$ の芳香族アルコキシル基又はハロゲン原子を表し、 X は $COOR$ (R は水素又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基である)を表し、 R_8 は $C_3 \sim C_{30}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{30}$ のハロゲン置換アルキル基、 $C_3 \sim C_{30}$ のヒドロキシカルボニルアルキル基又は $RCOO-$ 若しくは RSO_3- (R は $C_1 \sim C_{30}$ のアルキル基である)を表す。 R_9 は水素原子又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基を表すが、 X が $-COOH$ 以外の場合は、水素原子である。

[請求項8] 下記式(4)で表わされる請求項7に記載のセミスクアリリウム色素。



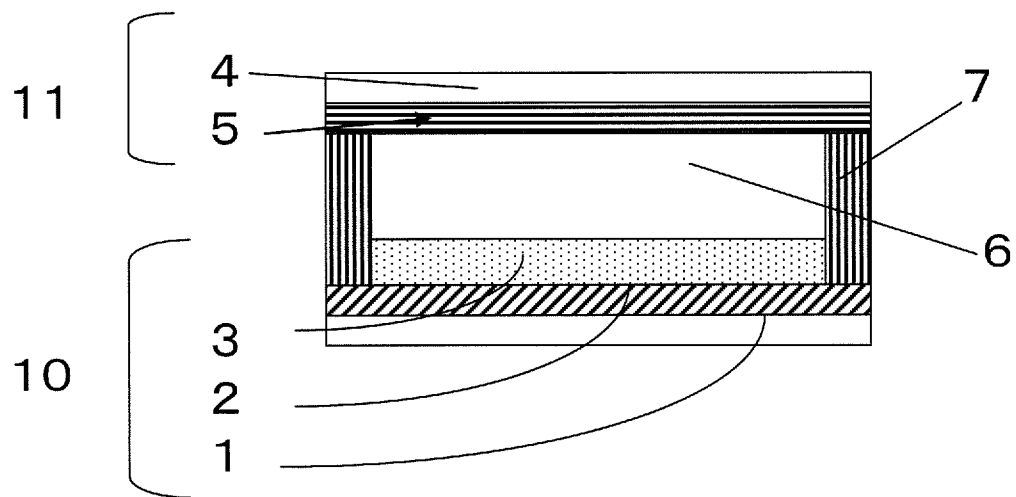
式中、 $R_1 \sim R_8$ 、 R_9 、 X は、式(3)と同意である。

[請求項9] 色素を用いる光電変換素子において、色素がセミスクアリリウム色素であり、セミスクアリリウム色素が請求項7に記載のセミスクアリリウム色素であることを特徴とする光電変換素子。

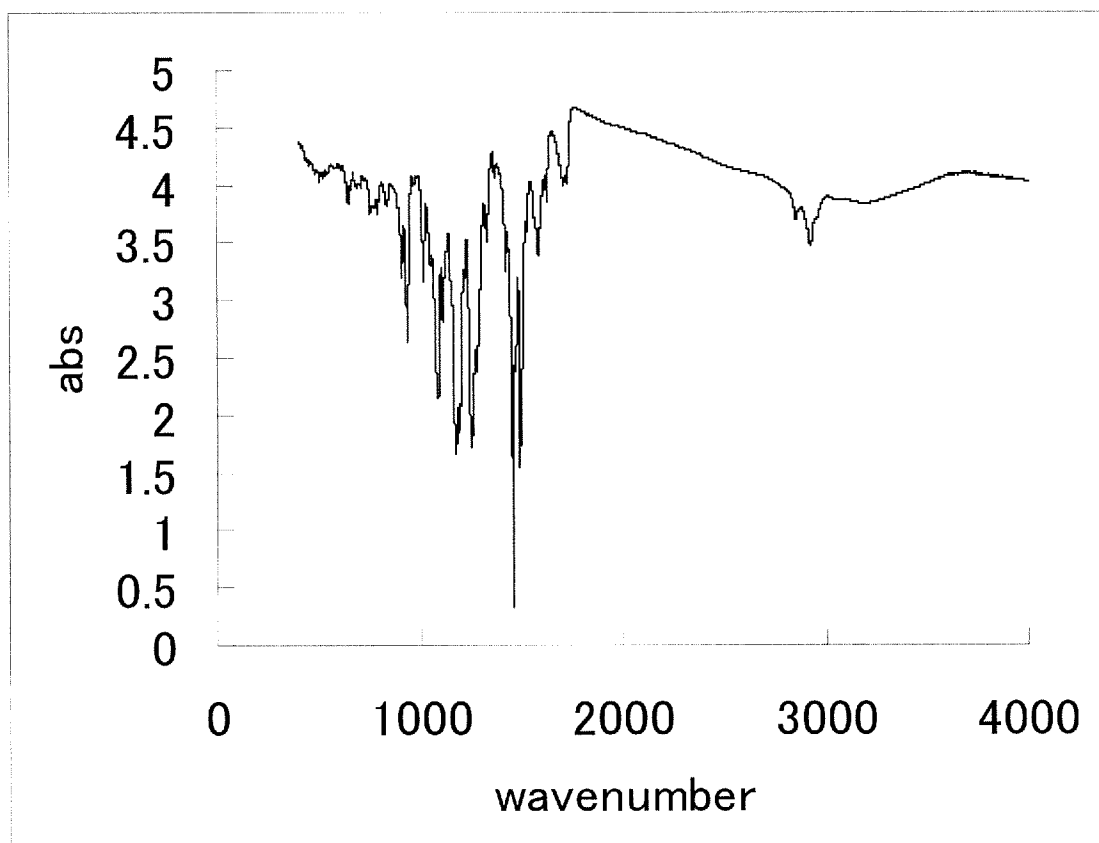
[請求項10] 色素を用いる光電変換素子において、請求項1に記載のスクアリリウム色素と共に、請求項7に記載のセミスクアリリウム色素を用いる請求項5に記載の光電変換素子。

[請求項11] 請求項9又は10に記載の光電変換素子を用いて構成したことを特徴とする色素増感太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B23/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i, H01M14/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B23/00, H01L31/04, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-507317 A (Eastman Chemical Co.), 06 August 1996 (06.08.1996), claims; particularly, claim 3; page 44, example 56 & US 5292855 A & US 5336714 A & US 5423432 A & US 5292855 A & EP 684963 A1 & WO 94/19387 A1 & TW 266218 A & DE 69412071 E & CA 2154352 A	1-4 5, 6, 10
X Y	JP 2001-40234 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 February 2001 (13.02.2001), claims; particularly, claim 4; paragraph [0019] (Family: none)	1-4 5, 6, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 April, 2011 (26.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-294306 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 20 October 2000 (20.10.2000), claims; paragraphs [0094], [0162] & US 6291763 B1	7-9, 11 5, 6, 10
A	JP 2000-357809 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 December 2000 (26.12.2000), claims; paragraph [0039] (Family: none)	7-9, 11
P, A	WO 2010/104117 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B23/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i, H01M14/00 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B23/00, H01L31/04, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 8-507317 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 1996. 08. 06 特許請求の範囲, 特に請求項 3, 第 44 頁例 56 & US 5292855 A & US 5336714 A & US 5423432 A & US 5292855 A & EP 684963 A1 & WO 94/19387 A1 & TW 266218 A & DE 69412071 E & CA 2154352 A	1-4 5, 6, 10
X Y	JP 2001-40234 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 02. 13 特許請求の範囲, 特に請求項 4, [0019] (ファミリーなし)	1-4 5, 6, 10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 5 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2000-294306 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 10. 20 特許請求の範囲, [0094], [0162] & US 6291763 B1	7-9, 11 5, 6, 10
A	JP 2000-357809 A (富士写真フイルム株式会社) 2000. 12. 26 特許請求の範囲, [0039] (ファミリーなし)	7-9, 11
P, A	WO 2010/104117 A1 (新日鐵化学株式会社) 2010. 09. 16 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11