



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I483998 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：098109723

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : C09B49/00 (2006.01)

C09B49/12 (2006.01)

C07D417/10 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

C07D495/14 (2006.01)

H01L31/04 (2014.01)

H01L31/0224(2006.01)

(30)優先權：2008/11/25 南韓

10-2008-0117485

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

高麗大學校產學協力團 (南韓) KOREA UNIVERSITY INDUSTRIAL & ACADEMIC
COLLABORATION FOUNDATION (KR)

南韓

(72)發明人：李鍾燦 LEE, CHONG CHAN (KR)；高在中 KO, JAE JUNG (KR)；金點鍾 KIM,
JEUM JONG (KR)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

CN 101240117A

CN 101265365A

US 6353083B1

US 2004229925A1

WO 2007100033A1

審查人員：林孟薇

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：7 共 47 頁

(54)名稱

包含苯并噻二唑發色團之新穎有機染料及其製備方法

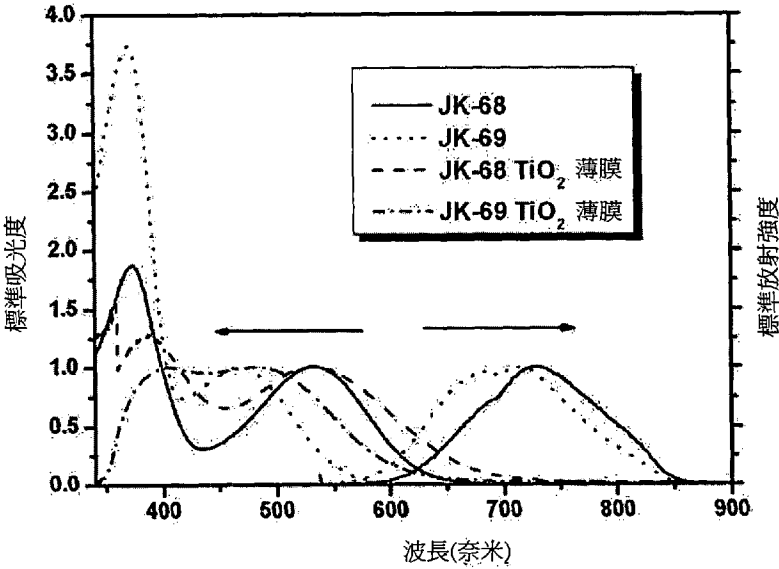
BENZOTHIADIAZOLE CHROMOPHORE-CONTAINING NOVEL ORGANIC DYE AND A
METHOD FOR PREPARING THE SAME

(57)摘要

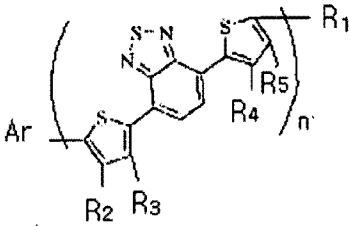
本發明係關於包含苯并噻二唑發色團的新型有機染料及其製備方法。本發明的染料化合物與習知染料比較具有高太陽能電池性能及極佳的穩定性，因此可被用於染料敏化太陽能電池(DSSC)而大為改善該電池的效率。

The present invention relates to benzothiadiazole chromophore-containing novel organic dye and a method for preparing the same. The dye compound of the present invention has high photovoltaic cell performance and excellent stability compared to conventinal dyes, thus can be used for a dye-sensitized solar cell (DSSC) to largely improve efficiency of the cell.

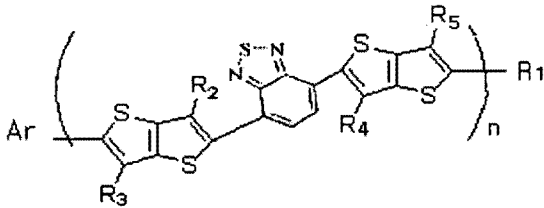
第1圖



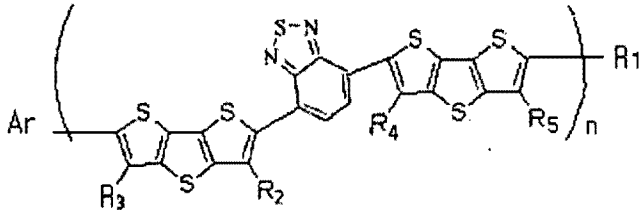
[化學式1]



[化學式2]



[化學式3]



公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98109723

C09B 47/00 (2006.01)

※ 申請日：98.3.25

※IPC 分類：C09B 49/12 (2006.01)

C09D 417/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C09D 495/04 (2006.01)

包含苯并噻二唑發色團之新穎有機染料及其製備方法

BENZOTHIADIAZOLE CHROMOPHORE-CONTAINING NOVEL
ORGANIC DYE AND A METHOD FOR PREPARING THE SAME

C09D 419/04 (2006.01)

二、中文發明摘要：

H01L 31/04 (2014.01)

本發明係關於包含苯并噻二唑發色團的新型有機染料及其製備方法。本發明的染料化合物與習知染料比較具有高太陽能電池性能及極佳的穩定性，因此可被用於染料敏化太陽能電池(DSSC)而大為改善該電池的效率。

H01L 31/04 (2006.01)

三、英文發明摘要：

The present invention relates to benzothiadiazole chromophore-containing novel organic dye and a method for preparing the same. The dye compound of the present invention has high photovoltaic cell performance and excellent stability compared to conventional dyes, thus can be used for a dye-sensitized solar cell(DSSC) to largely improve efficiency of the cell.

四、指定代表圖：

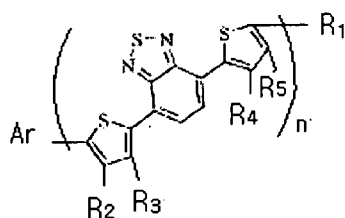
(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

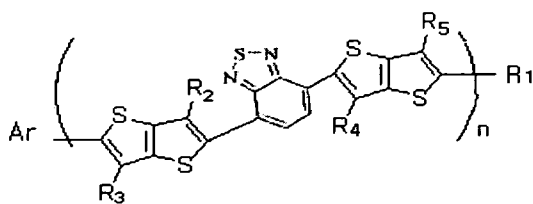
(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

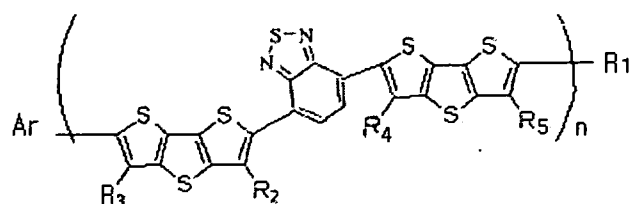
[化學式1]



[化學式2]



[化學式3]



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

5 本發明係關於包含苯并噻二唑發色團之具有高太陽電池性能及極佳穩定性的新型有機染料，因此可被用於染料敏化太陽能電池(DSSC)而大為改善電池的效率，以及其製備方法。

【先前技術】

發明背景

10 瑞士洛桑聯邦理工學院(EPFL)的Michael Gratzel等人已於1991年研發出染料敏化奈米粒子氧化鈦太陽能電池，許多有關此類的研究仍在進行中。由於染料敏化太陽能電池與現有矽太陽能電池比較具有高效率及顯著低的製造成本，因此其可取代現有的非晶形矽太陽能電池。該染料敏化太陽能電池係一種主要包含能吸收可見光以產生電子空穴對以及氧化過渡金屬以傳遞產生電子之染料模組的光電化學太陽能電池。

20 已廣泛使用之用於染料敏化太陽能電池的鈦金屬複合物染料具有10%或更高之高光電轉換效率。然而，鈦金屬複合物價格昂貴並且不易純化。

近來，已發現不含金屬及在吸收效率、氧化還原穩定性和分子內電荷轉移(CT)吸收上具有極佳性質的有機染料可被用於太陽能電池以代替昂貴的鈦金屬複合物。因此，研究著重於無金屬的有機染料。

有機染料通常包含藉由 π -鍵單位連接的電子供受體殘基。就大部分的有機染料而言，胺衍生物具有電子供體的功能以及2-氰基丙烯酸或羅丹明(rhodamine)殘基具有電子受體的功能，以及其藉由 π -鍵系統例如甲炔單位或噻吩鏈相連接。

通常，電子供體胺單位的構造改變引起電子性質的變化，例如藍移吸收光譜及改變 π -鍵長度以控制吸收光譜和氧化還原電位。

然而，至今已知的多數有機染料於可見光的藍色區具有陡且窄的吸收帶，因此會減低吸光效率(light-harvesting efficiency)，且會具有相對低的熱穩定性及光穩定性。

努力發展具有高太陽能電池性能和改良穩定性之有機染料的結果，建議使用一種在有機骨幹內包含非平面雙二甲基苄基胺殘基和雙噻吩或三噻吩單位的有機染料，據稱若使用無溶劑離子液體電解質時其具有7%的極高光電轉換效率。此外，據稱在交聯骨幹內藉由引入低能帶隙發色團例如苯并噻二唑時可改善紅區的光譜反應，因而進一步改善系統的太陽能電池性能。

然而，在無溶劑條件下利用離子液體電解質雖然可達到高光電轉換效率，但是由於溢漏等原因而缺乏長期穩定性。因此，仍持續努力發展具有極佳長期穩定性以及高光電轉換效率的有機染料。

【發明內容】

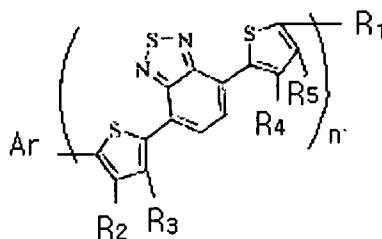
發明概要

為了克服上述先前技術的困難，本發明的目的為提供有機染料，其與習知金屬複合物染料和有機染料比較具有高太陽能電池性能及極佳穩定性，因此可被用作為染料敏化太陽能電池(DSSC)以大符改善電池的效率，以及其製備方法。

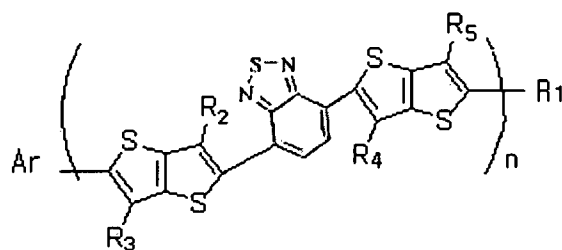
本發明的另一目的為提供包含上述染料的染料敏化光電轉換元件，其可明顯改善光電轉換效率、 J_{sc} (短路光電流密度)和莫耳吸光係數，以及具有顯著改善效率的太陽能電池。

為達到該目的，本發明提供以下列化學式1至3之一者表示的噻吩型染料：

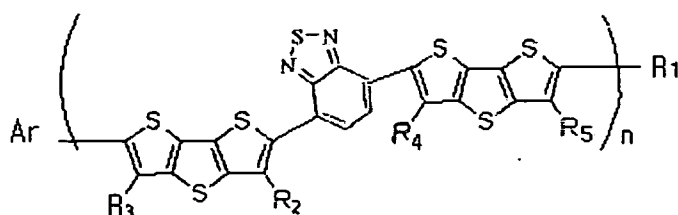
[化學式1]

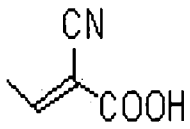
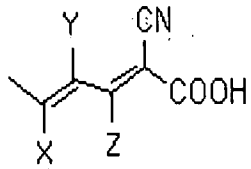


[化學式2]



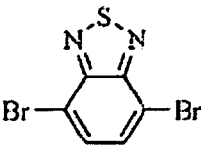
[化學式3]



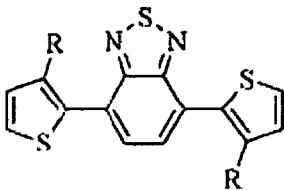
其中， R_1 為  或  ; X 、 Y 和 Z 獨立地為氫或 C_{1-30} 烷基、烷氧基或雜烷氧基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 獨立地為氫、鹵素、醯胺、氰基、羥基、硝基、醯基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{1-30} 烷基羰基或 C_{6-20} 芳基，以及當 R_2 、 R_3 、 R_4 或 R_5 為 C_{1-30} 烷氧基時， R_2 和 R_3 或 R_4 和 R_5 可相互連接形成含氧雜環； Ar 為選擇性地被 C_{1-50} 烷基、烷氧基、鹵素、醯胺、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代的 C_{1-50} 烷基、芳基、烷氧基或雜芳基；以及 n 為從 1 至 10 的整數。

本發明亦提供一種製備以下列化學式 1a 或 1b 表示之染料的方法，包含下列步驟：(1) 藉由下列化學式 8 化合物與錫烷基噻吩或 2-(3-己基噻吩-2-基)-4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧雜硼啉的史迪里(Stille)偶合反應或鈴木(Suzuki)偶合反應製備下列化學式 9a 或 9b 的化合物；(2) 在有機溶劑內藉由化學式 9a 或 9b 化合物與 N-溴琥珀醯亞胺反應以溴化來製備下列化學式 4a 或 4b 的化合物；(3) 藉由化學式 4a 或 4b 化合物與下列化學式 5 化合物的鈴木偶合反應製備下列下列化學式 6a 或 6b 的化合物；(4) 藉由化學式 6a 或 6b 經由維爾斯邁爾-哈克(Vilsmeier-Haack)反應的醛化製備下列化學式 7a 或 7b 的化合物；以及(5) 存在吡啶的氯仿內使化學式 7a 或 7b 化合物與氰乙酸反應：

[化學式 8]



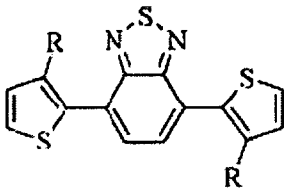
[化學式 9a]



(R=H)

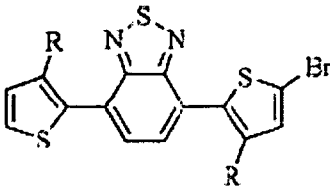
5

[化學式 9b]



(R=己基)

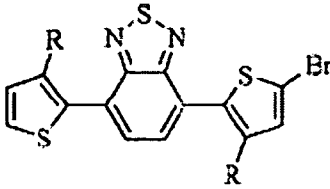
[化學式 4a]



(R=H)

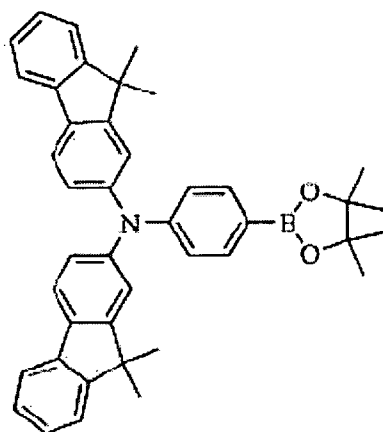
10

[化學式 4b]



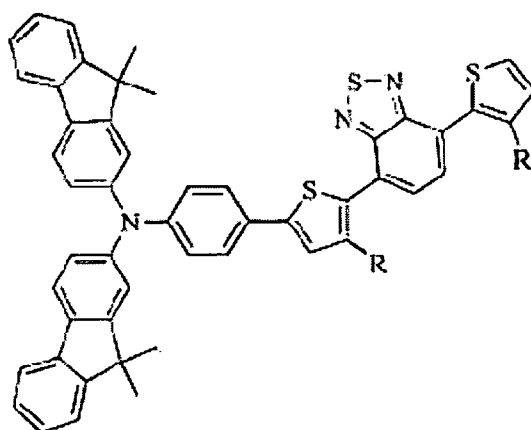
(R=己基)

[化學式 5]



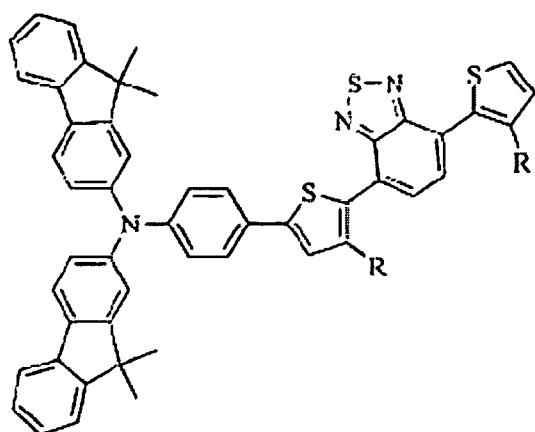
5

[化學式 6a]



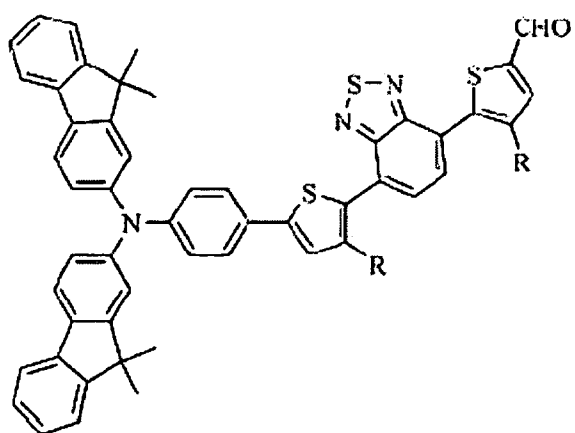
(R=H)

[化學式 6b]



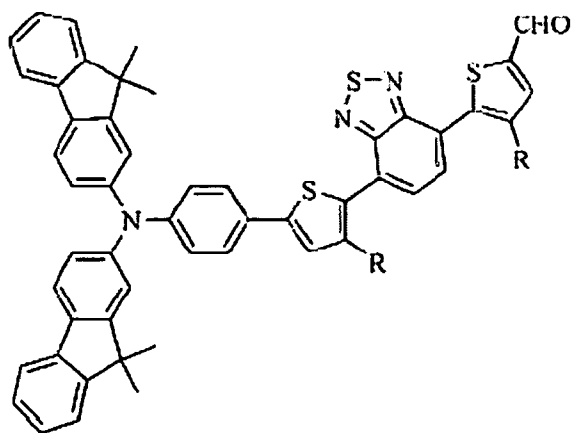
(R=己基)

[化學式 7a]



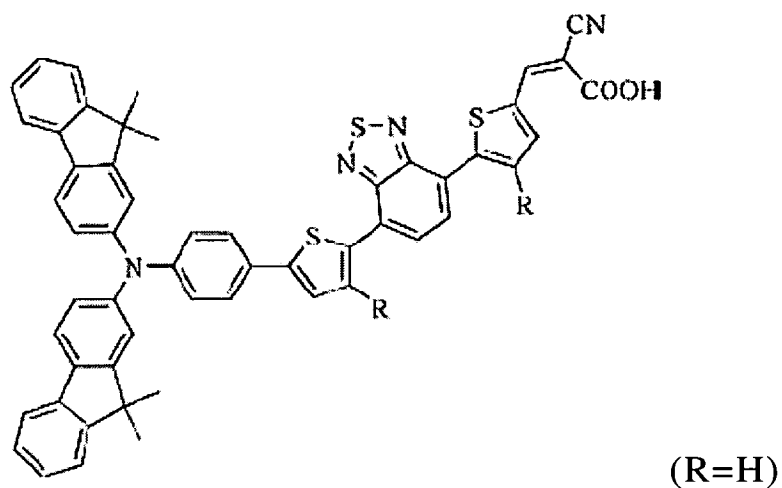
(R=H)

[化學式 7b]

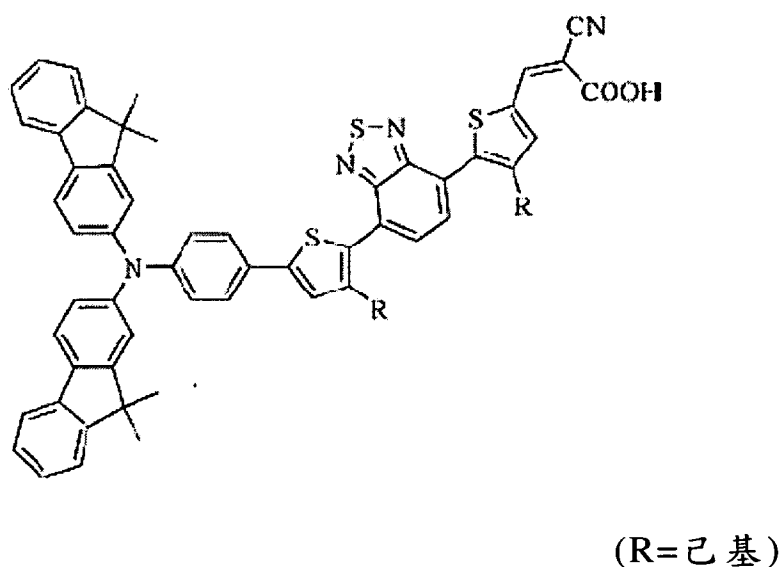


(R=己基)

[化學式 1a]



[化學式 1b]



5

本發明亦提供一種染料敏化光電轉換元件，其包含負載有以上述化學式1至3之一者表示之噻吩型染料的氧化物半導體粒子。

10 本發明亦提供一種包含上述染料敏化光電轉換元件的染料敏化太陽能電池。

本發明的新型噻吩型染料具有改良太陽能電池性能，即高莫耳吸光係數、 J_{sc} (短路光電流密度)和光電轉換效率以

及具有極佳穩定性，因此大為改善太陽能電池的效率。

圖式簡單說明

第1圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69在四氫呋喃(THF)內測定的吸收和發射光譜。

5 第2圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69藉由TD-DFT/B3LYP/3-21G計算的最適結構。

第3圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69利用B3LYP/3-21G計算的幾何結構，如HOMO和LUMO等密度表面圖。

10 第4圖為實例3製備之DSSC的太陽能電池性能(單色入射光電轉化效率(IPCEs)光譜)和光電流密度-電壓(J-V)曲線。

第5圖為實例3製備之DSSC根據維持加速老化條件下經過時間測量的短路光電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子和光電轉換效率圖。

15 第6圖為實例3製備之DSSC的電子係數(a)和壽命(b)測量結果(為供比較，製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池及進行比較)。

第7圖為實例3製備之DSSC在(a)光照條件下(100 mW cm^{-2})和(b)黑暗條件下的電化學阻抗光譜(為供比較，製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池)。

20 【實施方式】

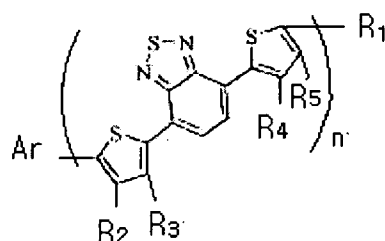
執行本發明的模式

本發明者係證實藉由在氧化物半導體粒子中負載具有新型有機染料結構，即以上述化學式1至3之一者表示的噻吩型染料而製備的染料敏化太陽能電池，其具有高光電轉

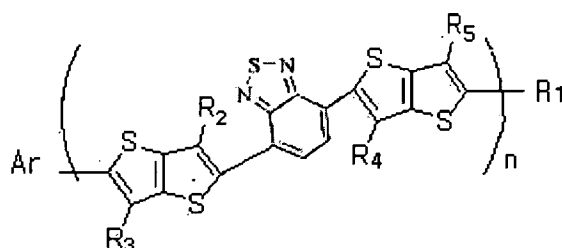
換效率、 J_{sc} (短路光電流密度)和莫耳吸光係數以及極佳穩定性，因此與現有染料敏化太陽能電池比較呈現極佳的效率而完成本發明。

藉由下列其一化學式1至3代表本發明的新型染料：

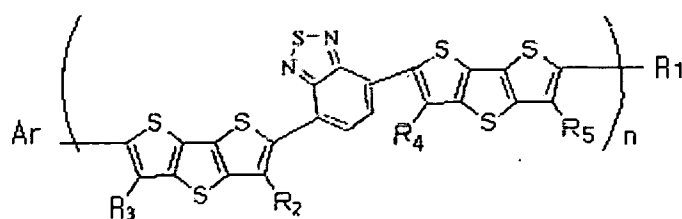
5 [化學式1]



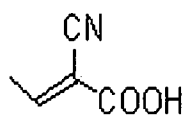
[化學式2]



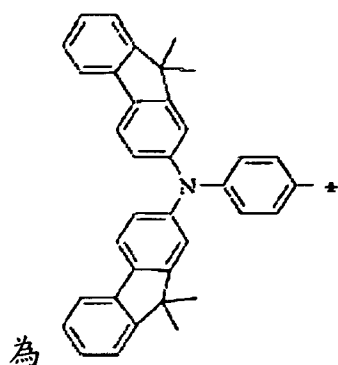
10 [化學式3]



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、Ar和n為如上所定義； R_1 較佳為



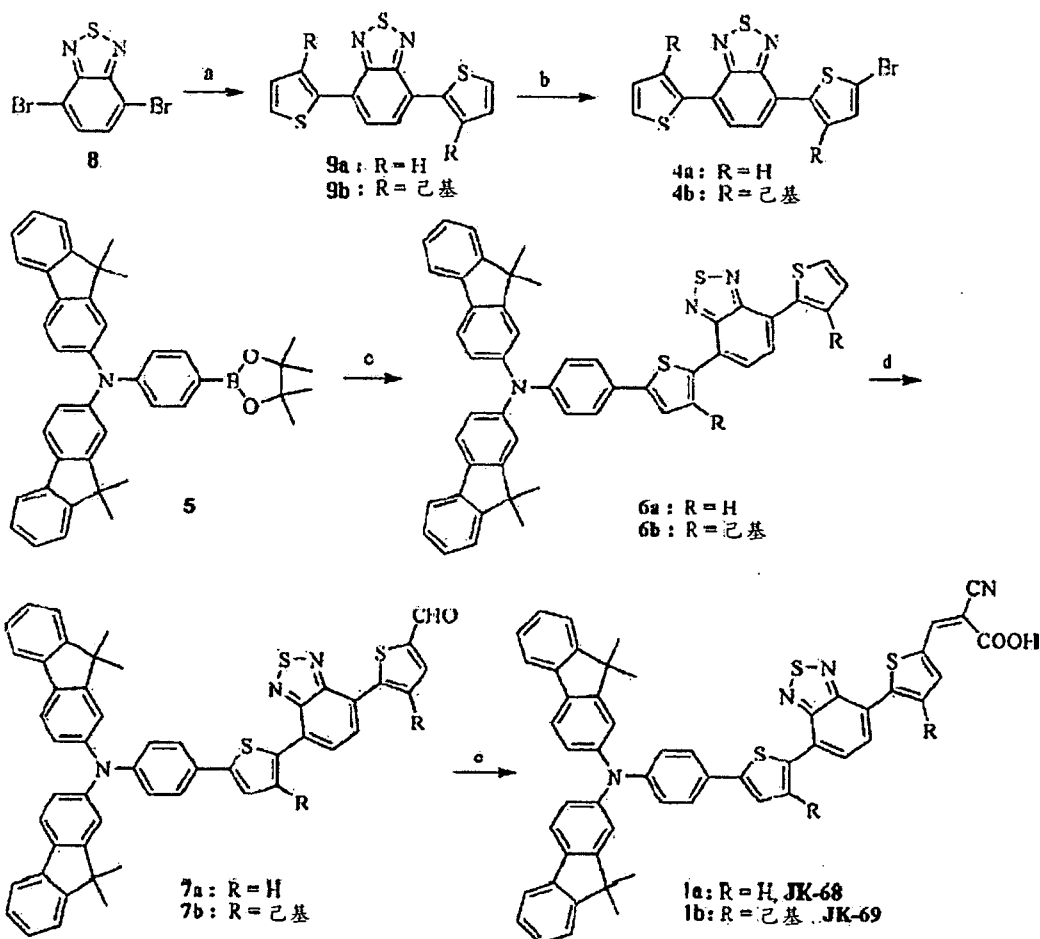
； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 獨立地為氫或 C_{4-10} 烷基；Ar



(*：結合部分)；以及n為1。

以及，藉由下列步驟製備以本發明化學式1a或1b表示的染料：(1) 藉由下列化學式8化合物與錫烷基噻吩或2-(3-己基噻吩-2-基)-4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧雜硼啉的史迪里偶合反應或鈴木偶合反應製備下列化學式9a或9b的化合物；(2) 在有機溶劑內藉由化學式9a或9b化合物與N-溴琥珀醯亞胺反應以溴化來製備下列化學式4a或4b的化合物；(3) 藉由化學式4a或4b化合物與下列化學式5化合物的鈴木偶合反應製備下列下列化學式6a或6b的化合物；(4) 藉由化學式6a或6b經由維爾斯邁爾-哈克反應的醛化製備下列化學式7a或7b的化合物；以及(5) 存在吡啶的氯仿內使化學式7a或7b化合物與氰乙酸反應，其示於下列反應式1。

[反應式1]



可藉由一般方法利用化學式8化合物作為起始材料製備化學式1a或1b的染料。

本發明亦提供一種染料敏化光電轉換元件，其中以該等化學式1、2或3表示的染料被負載於氧化物半導體粒子上。可藉由先前技術用於製備太陽能電池之染料敏化光電轉換元件的方法製備本發明的光電轉換元件。較佳為藉由於基板上形成氧化半導體薄膜及於薄膜上負載本發明染料的方法製備本發明的光電轉換元件。

其上形成氧化半導體薄膜的基板較佳為具有導電性以及可購自市面。例如，可使用藉由於玻璃或透明聚合物如聚乙烯對苯二甲酸酯或聚醚砜等的表面上形成導電金屬氧

化物薄膜如銦、氟、銻摻雜氧化錫等，或如銅、銀、金等之金屬薄膜所製備者。其較佳為具有 1000Ω 或更低，更佳為 100Ω 或更低的導電性。

5 就氧化物半導體粒子而言以金屬氧化物較佳。例如，可使用氧化鈦、錫、鋅、鎢、鋳、鎳、銦、釷、鈮(niobium)、鉭(tantalum)、鈮(vanadium)等。較佳為使用氧化鈦、錫、鋅、鈮或銦，更佳為使用氧化鈦、氧化鋅或氧化錫，以及最佳為氧化鈦。可單獨或組合使用該氧化半導體，或其可被塗佈於半導體的表面。

10 該氧化物半導體粒子較佳為具有 $1\sim 500$ 奈米，更佳為 $1\sim 100$ 奈米的平均直徑。以及其可混合具有大直徑和小直徑者，或其可被用於多層。

可藉由噴灑氧化物半導體粒子直接於基板上形成薄膜；利用基板作為電極電沉積半導體粒子薄膜；或於基板上塗佈含有藉由水解半導體粒子前體如半導體烷氧化物等獲得之粒子的半導體粒子淤漿或糊劑以及乾燥、硬化或燒結的方法製備該氧化半導體薄膜。較佳為將糊劑塗佈於基板上，此時，可藉由於分散介質內分散二次凝固氧化物半導體粒子至 $1\sim 200$ 奈米之第一粒徑的一般方法獲得該淤漿。

20 就該分散介質而言，可無限制地使用能分散半導體粒子者。例如，可使用水；醇如乙醇；酮如乙酮、乙醯丙酮；或碳氫化合物如己烷，以及其可被組合使用。由於可減少淤漿的黏度變化因此以水較佳。以及可使用分散穩定劑以穩定化氧化物半導體粒子的分散度。就分散穩定劑而言，

可使用酸如醋酸、鹽酸、硝酸等，或乙醯丙酮、丙烯酸、聚乙二醇、聚烯醇等。

可燒結塗佈淤漿的基板，以及該燒結溫度為100°C或更高，較佳為200°C或更高，以及該燒結溫度的上限為基板的熔點(軟化點)，通常為900°C，較佳為600°C。燒結時間無特殊的限制，但是較佳為在4小時內。

基板上薄膜的厚度為1~200微米，較佳為1~50微米。進行燒結時，部分焊接氧化物半導體粒子薄層，但是該焊接在本發明中不得造成任何損壞。

以及，該氧化半導體薄膜可進行二次處理。例如，該薄膜可被浸入該半導體相同金屬之烷氧化物、氯化物、氮化物、硫化物等的溶液內以及進行乾燥或再燒結而改善該薄膜的性質。就該金屬烷氧化物而言，可使用乙氧化鈦、異丙氧化鈦、第三丁氧化鈦、正二丁基雙乙醯錫等，以及可使用其醇溶液。就氯化物而言，可使用四氯化鈦、四氯化錫、氯化鋅等，以及可使用其水溶液。因而可獲得含有氧化物半導體粒子的氧化半導體薄膜。

以薄膜形式負載染料於氧化物半導體粒子上的方法並無特殊的限制，以及例如具有於其上形成之氧化半導體薄膜的基板可被浸入一藉由能溶解以上述化學式1、2或3表示之染料之溶劑來溶解該染料而得之溶液內，或被浸入一分散有該染料的分散液內。可適當地測定該溶液或分散液的濃度。浸漬溫度為從室溫至該溶劑的沸點，以及浸漬時間為約1分鐘至48小時。就用於溶解該染料的溶劑而言，可使

用甲醇、乙醇、乙腈、二甲亞碲、二甲基甲醯胺、乙酮、第三丁醇等。該溶液的濃度通常為 1×10^{-6} 至1克分子，較佳為 1×10^{-5} 至 1×10^{-1} 克分子。因此，可獲得包含薄膜型之氧化物半導體粒子的染料敏化光電轉換元件。

5 可使用以化學式1、2或3表示的一種染料，或組合使用數種染料。組合使用數種染料時，僅可使用根據本發明的染料，或混合其他染料或金屬複合物染料之根據本發明的染料。就可被混合的金屬複合物染料而言，雖然無特殊的限制，但是較佳為釐複合物或其四級鹽、苯二甲藍素、卟啉(porphyrin)等；以及就可被混合的有機染料而言，可使用無金屬苯二甲藍素、卟啉、花青素(cyanin)、部花青素(merocyanin)、oxonol染料，或三苯甲烷染料、亞甲烯染料例如述於WO 2002/011213中的丙烯酸酯染料、二苯并呋喃(xanthenes)、偶氮、蒽醌(anthraquinone)、芘(perylene)染料
10 (請看M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc.,第115卷第6382頁(1993))。就組合使用的二或多種染料而言，其可被依序吸收入半導體薄層，或被混合、溶解和吸收。

20 當該染料被負載於氧化物半導體粒子薄膜上時，為了避免染料間的結合，其較佳為存在包接化合物之下負載該染料。就包接化合物而言，可使用膽酸例如去氧膽酸、脫氫去氧膽酸、酮基去氧膽酸、膽酸甲酯、膽酸鈉等；類固醇化合物例如膽酸、聚氧乙烯等；冠醚(crown ether)、環糊

精、杯芳烴(calixarene)、聚氧化乙烯等。

負載染料之後，該半導體電極的表面可被處理以胺化合物例如4-第三丁基吡啶，或具有酸基例如乙酸、丙酸等的化合物。例如，具有其上形成染料負載半導體粒子薄膜的基板可被浸入胺的乙醇溶液內。

本發明亦提供一種包含染料敏化光電轉換元件的染料敏化太陽能電池。其製備可藉由先前技術中利用光電轉換元件製備太陽能電池的一般方法。該染料敏化太陽能電池可由光電轉換元件電極(負極)所組成，其中以化學式1、2或3表示的染料被負載於氧化物半導體粒子上；對應電極(正極)；氧化還原電解液；電洞傳輸材料或p型半導體等。

本發明染料敏化太陽能電池的製備較佳為將氧化鈦糊劑塗佈於一透明導電基板上；燒結該塗佈基板以形成一層氧化鈦薄膜；將其上形成有氧化鈦薄膜的基板浸入一溶解有以化學式1、2或3表示之染料的混合溶液內而形成一染料吸附氧化鈦薄膜電極；設置一其上形成有一對應電極的第二玻璃基板；形成一穿透該第二玻璃基板和對應電極的孔洞；將熱塑性聚合物膜置於該對應電極和該染料吸附氧化鈦薄膜電極之間然後將其熱壓以接合該對應電極和氧化鈦薄膜電極；通過該孔洞將電解液注入置於該對應電極和氧化鈦薄膜電極之間的熱塑性聚合物膜內；以及密封該熱塑性聚合物。

該氧化還原電解液、電洞傳輸材料或p型半導體可為液體、凝固型(凝膠和膠態)、固體等。該液體包括藉由溶劑內

溶解氧化還原電解質、溶鹽、電洞傳輸材料或p型半導體，以及室溫下的溶鹽所獲得者。該凝固型(凝膠和膠態)包括在聚合基質或低分子膠凝劑等內混合氧化還原電解質、溶鹽、電洞傳輸材料或p型半導體所獲得者。該固體包括氧化還原電解質、溶鹽、電洞傳輸材料或p型半導體。

就該電洞傳輸材料而言，可使用胺衍生物或導電聚合物例如聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等；或利用盤形液晶態者例如三伸苯(triphenylene)。就p型半導體而言，可使用CuI、CuSCN等。就對應電極而言，較佳為使用對氧化還原電解質具有導電性和催化功能者，以及例如藉由沈積鈦、碳、銦、鈦等於玻璃或聚合物膜，或其上塗佈導電粒子所獲得者。

就該用於本發明太陽能電池的氧化還原電解質而言，可使用由包含作為抗衡離子之鹵素離子的鹵素化合物及鹵素分子構成的鹵素氧化還原電解質、金屬氧化還原電解質例如亞鐵氰化鹽-亞鐵氰化鹽或二亞鐵-二亞鐵離子、金屬複合物例如鈷複合物等、有機氧化還原電解質例如烷硫基烷基二硫化物、紫精染料(viologen)、氫醌-醌等，以及其以鹵素氧化還原電解質較佳。就構成鹵素氧化還原電解質內的鹵素分子而言，以碘分子較佳。就包含作為抗衡離子之鹵素離子的鹵素化合物而言，可使用鹵化金屬鹽例如LiI、NaI、KI、CaI₂、MgI₂、CuI等，或鹵素的有機銨鹽例如四烷基碘化銨、碘化咪唑、碘化吡啶等，或碘。

就含其之溶液型的氧化還原電解質而言，可使用電化學惰性溶劑。例如，乙腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、3-

甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁內酯、二甲氧乙烷、二甲基碳酸酯、1,3-二噁戊烷、蟻酸甲酯、2-甲基四氫呋喃、3-甲氧基噁唑烷-2-酮、
 5 砒、四氫呋喃、水等，以及較佳為乙腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、3-甲氧基丙腈、乙二醇、3-甲氧基噁唑烷-2-酮或丁內酯。可單獨或組合使用這些溶劑。就凝膠態正極電解質而言，可使用包含電解質或寡聚體或聚合基質內電解質溶液，或包含電解質或澱粉膠凝劑內電解質溶液所獲得者。該氧化還原電解液的濃度較佳為0.01~99重量%，以及
 10 更佳為0.1~30重量%。

可藉由光電轉換元件(負極)的配置獲得本發明的太陽能電池，其中染料被負載於基板的氧化物半導體粒子上和反向的一對應電極(正極)，以及其中充填含氧化還原電解質的溶液。

15 將參考下列的實例說明本發明，然而，這些僅供本發明的說明而非本發明的限制。

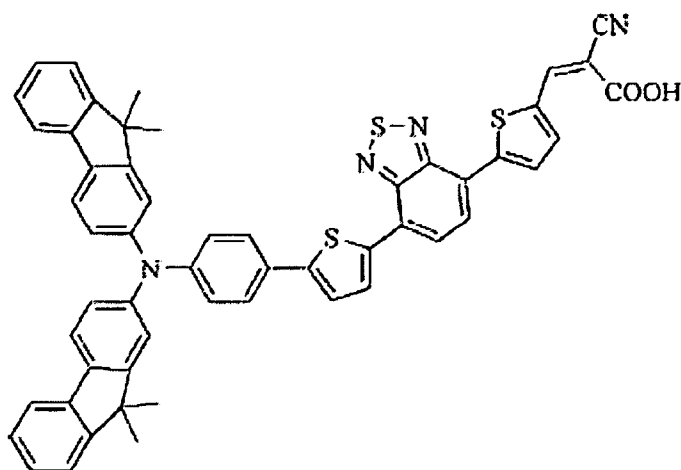
【實施方式】

染料的合成

在氬氣下進行全部的反應，及以購自Sigma-Aldrich公司的適當試劑蒸餾溶劑。藉由Varian汞300光譜儀測量¹H NMR光譜。藉由Perkin-Elmer Λ 2S紫外光譜儀和Perkin LS
 20 螢光光譜儀分別測量吸收和發射光譜。

[實例1]合成化合物1a(JK-68)

[化合物1a]



(1-1) 4,7-二硫苯-2-基苯并[1,2,5]噻二唑(化合物9a)

將4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(化合物8)(2克，6.8毫莫耳)和第三丁基(2-噻吩基)錫烷(5.2毫升，16.4毫莫耳)引入乾燥
5 THF(50毫升)內，及在攪拌下加入PdCl₂(PPh₃)₂(97毫克，2莫耳%)。反應混合物在氮氣回流3小時。減壓下移除溶劑及藉由矽膠上的管柱層析法(CH₂Cl₂:己烷=1:2, R_f=0.32)純化殘留物，然後再結晶而獲得紅橘色針狀標題化合物(產量88%)。

熔點：124~125°C

10 ¹H NMR(CDCl₃): δ 8.10(d, 2H, J=2.4Hz), 7.84(s, 2H), 7.45(d, 2H, J=4.5Hz), 7.21(dd, 2H, J=3.9和5.1Hz)

¹³C NMR(CDCl₃): δ 153.0, 139.8, 128.4, 127.9, 127.2, 126.4, 126.2

C₁₄H₈N₂S₃的理論值：C, 55.97；H, 2.68，測定值：C, 55.78；H, 2.71
15

(1-2) 4-(5-溴噻吩-2-基)-7-噻吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑(化合物4a)

將4,7-二-2,1,3-苯并噻二唑(化合物9a)(350毫克，1.17

毫莫耳)引入醋酸(50毫升)和 CH_2Cl_2 (50毫升)的混合物內，及在30分鐘的攪拌下加入少量的NBS(229毫克，1.28毫莫耳)。溶液在攪拌隔夜之後，將混合物倒入水(100毫升)中及以硫酸鎂乾燥分離的有機層，然後蒸餾該溶劑。藉由矽膠上的急驟管柱層析法(CH_2Cl_2 ：己烷=1：4， $R_f=0.46$)分離粗產物而獲得橘色粉末標題化合物(產量70%)。

熔點：126°C

^1H NMR(CDCl_3)： δ 8.12(d, 1H, $J=3.3\text{Hz}$), 7.82(m, 3H), 7.47 (d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$), 7.21(dd, 1H, $J=3.9$ 和 4.5Hz), 7.15(d, 1H, $J=3.9\text{Hz}$)

^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 152.6, 152.3, 140.8, 139.3, 130.8, 128.2, 127.8, 127.2, 127.1, 126.4, 125.7, 125.2, 125.0, 114.6

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}_3$ 的理論值：C, 44.33；H, 1.86，測定值：C, 44.46；H, 2.00

(1-3) 雙(9,9-二甲基-9*H*-芴-2-基)-{4-[5-(7-噻吩-2-基苯并[1,2,5]噻二唑-4-基)噻吩-2-基]苯基}胺(化合物6a)

將化合物4a(170毫克，0.45毫莫耳)、雙(9,9-二甲基-9*H*-芴-2-基)-[4-(4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二噁硼烷-2-基)苯基]胺(化合物5)(272毫克，0.45毫莫耳)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (56毫克)和 NaCO_3 (50毫克)溶解於甲苯(20毫升)、乙醇(20毫升)和水(20毫升)的混合物內，及將獲得的混合物回流12小時。在減壓下蒸餾該溶劑，然後加入水(50毫升)和二氯甲烷(50毫升)。分離有機層及以硫酸鎂乾燥。在減壓下移除溶劑以及利用 CH_2Cl_2 作為溶析液藉由矽膠上管柱層析法($R_f=0.63$)純化殘

留物而獲得標題化合物(產量68%)。

熔點：137°C

^1H NMR(CDCl_3)： δ 8.13(d, 2H, $J=3.3\text{Hz}$), 7.88(s, 2H),
7.68~7.13(m, 6H), 7.46~7.13(m, 15H), 1.44(s, 12H)

5 ^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 155.3, 153.7, 152.8, 152.6, 147.9,
147.1, 145.7, 139.6, 139.1, 139.0, 137.8, 134.6, 134.2, 128.9,
128.2, 127.5, 127.2, 126.9, 126.7, 126.1, 126.0, 125.7, 125.2,
123.8, 123.5, 123.3, 122.7, 120.8, 119.6, 119.0, 47.0, 29.8

$\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{S}_3$ 的理論值：C, 77.38；H, 4.81，測定值：C,
10 77.98；H, 4.84

(1-4) 5-[7-(5-{4-[雙(9,9-二甲基-9*H*-第-2-基)胺基]苯基}噻
吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]噻吩-2-甲醛(化合物7a)

將化合物6a溶解於*N,N*-二甲基甲醯胺(DMF，5毫升)，
然後在0°C下加入氧氯化磷，及反應混合物在80°C攪拌24小
15 時。在真空下移除DMF，然後以醋酸鈉中和及以二氯甲烷
萃取該反應混合物。藉由利用二氯甲烷作為溶析液的管柱
層析法($R_f=0.34$)純化粗產物而獲得標題化合物(產量65%)

熔點：145°C

^1H NMR(CDCl_3)： δ 9.97(s, 1H), 8.20(m, 2H), 8.01(d,
20 1H, $J=7.9\text{Hz}$), 7.91(d, 1H, $J=8.1\text{Hz}$), 7.84(d, 1H, $J=3.9\text{Hz}$),
7.68~7.59(m, 6H), 7.42~7.12(m, 13H), 1.43(s, 12H)

^{13}C NMR(CDCl_3)： δ 182.2, 155.7, 155.1, 155.8, 147.4,
146.9, 145.1, 143.5, 143.1, 143.3, 142.7, 139.8, 138.2, 134.4,
130.2, 130.0, 129.1, 129.0, 128.2, 127.0, 126.7, 126.4, 125.7,

124.8, 123.6, 123.4, 122.4, 120.8, 119.5, 118.3, 46.7, 29.6

$C_{51}H_{37}N_3OS_3$ 的理論值：C, 76.18；H, 4.64，測定值：
C, 76.02；H, 4.50

(1-5) 3-{5-[7-(5-{4-[雙(9,9-二甲基-9*H*-第-2-基)胺基]苯基}噻吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]噻吩-2-基}-2-氰基丙烯酸(化合物 1a, JK-68)

真空乾燥化合物 7a(48 毫克, 0.06 毫莫耳)和 氰乙酸(10 毫克, 0.12 毫莫耳)的混合物, 然後加入 $CHCl_3$ 和 吡啶, 以及將反應混合物回流 15 小時。將水(50 毫升)加入反應溶液內, 分離有機層及以硫酸鎂乾燥。其後, 於減壓下移除溶劑及藉由矽膠上的管柱層析法(CH_2Cl_2 : 甲醇=6:1, $R_f=0.27$)純化殘留物而獲得標題化合物(產量 58%)。

熔點：290°C

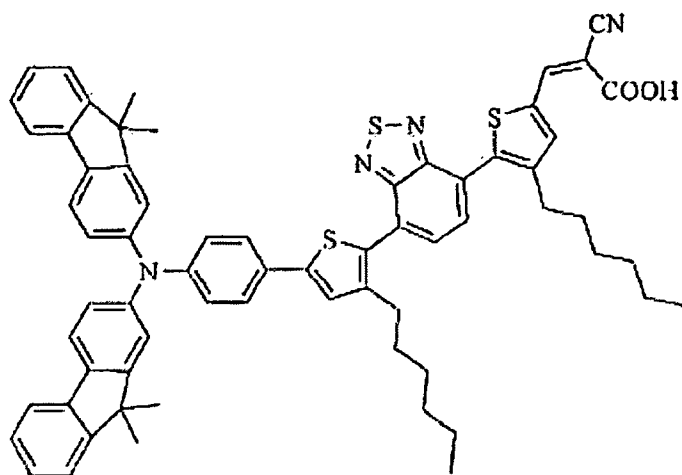
1H NMR(DMSO- d_6): δ 8.49(s, 1H), 8.24~8.04(m, 5H),
15 7.74~7.49(m, 9H), 7.31(m, 6H), 7.10(m, 4H), 1.37(s, 12H)

^{13}C NMR(DMSO- d_6): δ 169.9, 163.1, 154.9, 153.2,
151.7, 151.5, 147.3, 146.4, 145.7, 143.5, 140.9, 138.4, 138.2,
136.6, 135.6, 134.2, 129.6, 129.4, 127.8, 127.1, 127.0, 126.8,
126.5, 126.0, 125.0, 124.1, 123.7, 123.3, 123.2, 122.7, 121.3,
20 119.7, 119.1, 118.7, 46.5, 26.7

$C_{54}H_{38}N_4O_2S_3$ 的理論值：C, 74.46；H, 4.40，測定值：
C, 74.11；H, 4.30

[實例 2]合成化合物 1b(JK-69)

[化合物 1b]



(2-1) 4,7-雙(3-己基噻吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑(化合物9b)

將4,7-二溴-2,1,3-苯并噻二唑(化合物8)(673毫克, 2.3毫莫耳)和2-(3-己基噻吩-2-基)4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二噁硼烷(1.35克, 4.59毫莫耳)、Pd(PPh₃)₄(266毫克, 5毫耳%)和Na₂CO₃(488毫克, 4.6毫莫耳)溶解於甲苯(30毫升)、乙醇(20毫升)和水(20毫升)的混合物內, 及將獲得的混合物回流20小時。在減壓下蒸餾該溶劑, 然後加入水(50毫升)和二氯甲烷(50毫升)。分離有機層及以硫酸鎂乾燥。在減壓下移除溶劑, 然後藉由矽膠上管柱層析法(CH₂Cl₂:己烷=1:2, R_f=0.41)純化殘留物而獲得標題化合物(產量70%)。

熔點: 124~125°C

¹H NMR(CDCl₃): δ 7.64(s, 2H), 7.44(d, 2H, J=5.7Hz), 7.10 (d, 2H, J=5.1Hz), 2.66(t, 4H, J=7.8Hz), 1.62(m, 2H), 1.20(m, 12H), 0.80(t, 6H, J=6.9Hz)

¹³C NMR(CDCl₃): δ 154.4, 141.8, 132.3, 130.0, 129.4, 127.6, 126.0, 31.7, 30.8, 29.5, 29.2, 22.7, 14.2

C₂₆H₃₂N₂S₃的理論值: C, 66.62; H, 6.88, 測定值: C,

66.76 ; H, 6.43

(2-2) 4-(5-溴-3-己基噻吩-2-基)-7-(3-己基噻吩-2-基)苯并
[1,2,5]噻二唑(化合物4b)

除了利用化合物9b代替化合物9a之外藉由實例1(1-2)
5 的相同方法獲得此標題化合物(產量56%)。

熔點 : 126°C

^1H NMR(CDCl_3) : δ 7.63(m, 2H), 7.44(d, 1H, $J=5.1\text{Hz}$),
7.11 (d, 1H, $J=4.5\text{Hz}$), 7.07(d, 1H, $J=1.2\text{Hz}$), 2.65(m, 4H),
1.61(m, 4H), 1.21(m, 12H), 0.81(m, 6H)

10 ^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 154.2, 153.9, 142.3, 141.8, 133.8,
132.0, 131.9, 129.8, 129.2, 127.9, 126.1, 126.0, 113.0, 31.6,
31.5, 30.7, 30.5, 29.4, 29.1, 29.0, 22.5, 14.1

$\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{BrN}_2\text{S}_3$ 的理論值 : C, 57.02 ; H, 5.71 , 測定值 :
C, 56.90 ; H, 5.53

15 (2-3) 雙(9,9-二甲基-9H-第-2-基)-(4-{4-己基-5-[7-(3-己基噻吩
-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]噻吩-2-基}苯基)胺(化合物6b)

除了利用化合物4b代替化合物4a之外藉由實例1(1-3)
的相同方法獲得此標題化合物(產量71%)。

熔點 : 100°C

20 ^1H NMR(CDCl_3) : δ 7.74~7.64(m, 8H), 7.50~7.16(m,
15H), 2.76(m, 4H), 1.74(m, 4H), 1.51(s, 12H), 1.29(m, 12H),
0.90 (m, 6H)

^{13}C NMR(CDCl_3) : δ 155.2, 154.4, 154.2, 153.6, 147.6,
147.1, 144.5, 142.9, 141.7, 139.0, 134.4, 132.3, 131.1, 130.0,

129.6, 129.3, 128.5, 127.5, 127.3, 127.1, 126.6, 126.0, 124.7,
123.9, 123.4, 122.6, 120.8, 119.5, 118.8, 46.9, 31.7, 30.8,
29.8, 29.5, 29.2, 29.1, 27.1, 22.7, 22.6, 14.2, 14.1

$C_{62}H_{61}N_3S_3$ 的理論值：C, 78.85；H, 6.51，測定值：C,
5 78.69；H, 6.88

(2-4) 5-[7-(5-{4-[雙(9,9-二甲基-9*H*-芴-2-基)胺基]苯基}-3-
己基噻吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]-4-己基噻吩-2-甲醛
(化合物 7b)

除了利用化合物 6b 代替化合物 6a 以及使用過量的氧氣
10 化磷(10 當量)之外藉由實例 1(1-4)的相同方法獲得此標題化
合物(產量 60%)。

熔點：93°C

1H NMR($CDCl_3$)： δ 9.96(s, 1H), 7.79~7.13(m, 22H),
2.70(m, 4H), 1.66(m, 4H), 1.44(s, 12H), 1.25(m, 12H),
15 0.87(m, 6H)

^{13}C NMR($CDCl_3$)： δ 183.1, 155.2, 154.1, 153.8, 153.7,
147.8, 147.1, 145.1, 143.4, 143.2, 143.0, 142.7, 139.0, 138.0,
134.5, 130.6, 130.5, 129.2, 129.1, 128.3, 127.2, 126.7, 126.6,
125.7, 124.9, 123.8, 123.5, 122.6, 120.8, 119.6, 118.9, 47.0,
20 31.7, 31.6, 30.8, 30.5, 29.9, 29.5, 29.3, 29.1, 27.2, 22.7, 22.6,
14.2, 14.1

$C_{63}H_{61}N_3OS_3$ 的理論值：C, 77.82；H, 6.32，測定值：
C, 77.87；H, 6.43

(2-5) 3-{5-[7-(5-{4-[雙(9,9-二甲基-9*H*-芴-2-基)胺基]苯

基}-(3-己基噻吩-2-基)苯并[1,2,5]噻二唑-4-基]-4-己基噻吩-2-基}-2-氰基丙烯酸(化合物1b, JK-69)

除了利用化合物7b代替化合物7a之外藉由實例1(1-5)的相同方法獲得此標題化合物(產量64%)。

5 熔點：224°C

^1H NMR(DMSO- d_6) : δ 8.32(s, 1H), 7.75~7.11(m, 22H), 3.42 (m, 4H), 2.45(m, 4H), 1.36(s, 12H), 1.10(m, 12H), 0.71(m, 6H)

^{13}C NMR(DMSO- d_6) : δ 168.5, 162.7, 155.1, 153.5, 10 151.6, 151.3, 147.7, 146.4, 145.5, 143.3, 140.6, 138.0, 137.7, 136.5, 135.8, 134.1, 129.6, 129.3, 127.3, 127.1, 126.9, 126.8, 126.3, 126.0, 124.9, 124.0, 123.6, 123.1, 123.0, 122.7, 121.8, 120.0, 118.9, 117.7, 47.5, 33.7, 32.6, 30.7, 30.5, 30.0, 29.6, 29.2, 29.1, 27.0, 22.0, 21.6, 13.9, 13.8

15 $\text{C}_{66}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ 的理論值：C, 76.26；H, 6.01，測定值：C, 76.61；H, 6.31

[實例3]製備染料敏化太陽能電池

為了評估根據本發明之染料化合物的電流-電壓性質，利用10+4微米 TiO_2 雙層製備一太陽能電池。將 TiO_2 糊劑網版印刷於摻雜氟氧化錫(FTO)玻璃基板上以製備具有20 10微米厚度的第一 TiO_2 透明層，以及用於光擴散時，利用另一糊劑(CCIC, PST-400C)製備具有4微米厚度的第二 TiO_2 擴散層。 TiO_2 電極在70°C以40毫克分子 TiCl_4 溶液處理30分鐘及在500°C燒結30分鐘。接著將 TiO_2 電極分別浸漬入於實

例1和2製備的染料化合物JK-68溶液(含10毫克分子酮基去
氧膽酸的四氫呋喃內0.3毫克分子染料)和JK-69溶液(四氫
呋喃內0.3毫克分子染料)內，然後在室溫下靜置24小時。將
高溫熱熔薄膜(Surlyn公司)置於染料吸附TiO₂電極和鉑-對
5 應電極之間作為隔板及加熱至80℃以製備密封夾層型電
池。就電解液而言，將1,2-二甲基-n-碘化丙基咪唑(DMPIImI)
(0.6克分子)、I₂(0.1克分子)、NMBI(0.5克分子)和聚(偏氟乙
烯-共聚-六氟)丙烯(PVDF-HFP)溶解於3-甲氧基丙腈內(5重
量%)以供使用。

10 [實驗]測定實例中製備的染料及含其之染料敏化太陽能電
池的性能

測定實例1和2中製備之有機染料的性能及示於第1至3
圖，含其之染料敏化太陽能電池的性能則示於第4至7圖，
以及其結果被摘錄於下表1。

15 [表 1]

染料	$\Lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$E_{\text{ox}}^{\text{b}}/\text{V}$	$E_{0-0}^{\text{c}}/\text{V}$	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d}}/\text{V}$	$J_{\text{sc}}/\text{mAcm}^{-2}$	E_{oc}/V	FF	$\eta_{\text{e}}(\%)$
JK-68	534(19 740) ; 374(36 690)	0.98	1.93	-0.95	9.58	0.643	75.54	4.66
JK-69	468(19 290) ; 370(72 000)	1.08	2.07	-0.99	12.03	0.720	76.19	6.61

a: 乙醇溶液內測得的吸收光譜
b: 負載於TiO₂上染料對NHE(正常氫電極)於含0.1克分子(n-C₄H₉)₄NPF₆的CH₃CN內
(50mVs⁻¹掃描速率)測得的氧化電勢
c: 乙醇內吸收光譜和發射光譜的交點
d: E_{ox} - E₀₋₀的計算值
e: 從 0.18 cm²工作區域測得的 DSSC 性能

四氫呋喃(THF)內測定實例1和2中製備之染料JK-68和
JK-69的吸收光譜和發射光譜被分別地示於第1圖。JK-68的
吸收光譜由於共軛系統的π-π轉換而顯示兩個在534和
374奈米的最大吸收峰，以及噻吩上具有己基的JK-69顯示

在468和370奈米的最大吸收峰。因此，JK-68與JK-69比較明顯紅移，以及分別被吸附至TiO₂電極的染料JK-68和JK-69而言亦顯示類似的紅移。

實例1和2製備之染料JK-68和JK-69藉由TD-DFT/B3LYP/3-21G計算的最適結構分別被示於第2圖(a) JK-69和(b) JK-68。JK-68的基態結構在*N,N*-雙(9,9-二甲基芴-2-基)苯胺和噻吩基單位之間具有20.6°的扭轉，以及5.8°二面角。JK-69分別具有21.2°和44.4°的扭轉角。

因此，JK-68與JK-69比較明顯紅移被認為導因於整個共軛系統的移動。

實例1和2製備之染料JK-68和JK-69利用B3LYP/3-21G計算的幾何結構分別被示於第3圖，如HOMO和LUMO等密度表面圖(a) JK-68和(b) JK-69。

以及，實例3製備之DSSC的太陽能電池性能(單色入射光電轉化效率(IPCEs)光譜)和光電流密度-電壓(J-V)曲線(利用包含1,2-二甲基-*n*-碘化丙基咪唑(DMPIImI)(0.6克分子)、I₂(0.1克分子)、NMBI(0.5克分子)和聚(偏氟乙烯-共聚-六氟)丙烯(PVDF-HFP)溶解於3-甲氧基丙腈(MPN)內(5重量%)的高分子凝膠電解質)被示於第4圖。分別包含JK-68和JK-69的太陽能電池分別顯示9.58和12.03 mA cm⁻²的短路光電流密度(J_{sc})、0.643和0.720 V的開路電壓(V_{oc})、0.75和0.76的填充因子，以及4.66和6.61%的光電轉換效率。該JK-69之6.61%的光電轉換效率為目前報告遠高於6.1%者，以及JK-69的高光電轉換效率和高開路電壓等係歸因於噻吩單

位內引入經取代己基之故。

實例3製備之DSSC(利用包含DMPIImI(0.6克分子)、 I_2 (0.1克分子)、NMBI(0.5克分子)和PVDF-HFP於MPN內(5重量%)的高分子凝膠電解質)根據維持加速老化條件(60°C 下過量可見光照射-AM 1.5G, 100 m Wcm^{-2})下經過時間測量1000小時的短路光電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子和光電轉換效率變化, 以及將其結果示於第5圖(▲: JK-68, ■: JK-69)。照射期間, 將420奈米低通濾光片置於該電池的表面。第5圖顯示包含JK-69的電池具有更佳的長期穩定性。

實例3製備之DSSC的電子係數(a)和壽命(b)測量結果示於第6圖(為供比較, 製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池及進行比較)。

以及, 實例3製備之DSSC在(a)光照條件下(100 mWcm^{-2})和(b)黑暗條件下的電化學阻抗光譜示於第7圖(為供比較, 製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池)。

這些結果顯示本發明包含低能帶隙發色團的染料具有極佳的莫耳吸光係數、短路光電流密度(J_{sc})、光電轉換效率和穩定性, 因此大為改善太陽能電池的效率。太陽能電池較佳為包含JK-69其明顯呈現極佳的光電轉換效率和穩定性。

【圖式簡單說明】

第1圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69在四氫呋喃(THF)內測定的吸收和發射光譜。

第2圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69藉由TD-

DFT/B3LYP/3-21G計算的最適結構。

第3圖為實例1和2製備之染料JK-68和JK-69利用B3LYP/3-21G計算的幾何結構，如HOMO和LUMO等密度表面圖。

5 第4圖為實例3製備之DSSC的太陽能電池性能(單色入射光電轉化效率(IPCEs)光譜)和光電流密度-電壓(J-V)曲線。

第5圖為實例3製備之DSSC根據維持加速老化條件下經過時間測量的短路光電流密度(J_{sc})、開路電壓(V_{oc})、填充因子和光電轉換效率圖。

10 第6圖為實例3製備之DSSC的電子係數(a)和壽命(b)測量結果(為供比較，製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池及進行比較)。

第7圖為實例3製備之DSSC在(a)光照條件下(100 mW cm^{-2})和(b)黑暗條件下的電化學阻抗光譜(為供比較，製備包含JK-2、先前技術染料之染料敏化太陽能電池)。

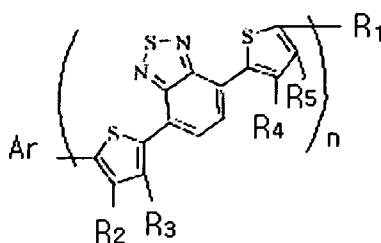
15 **【主要元件符號說明】**

(無)

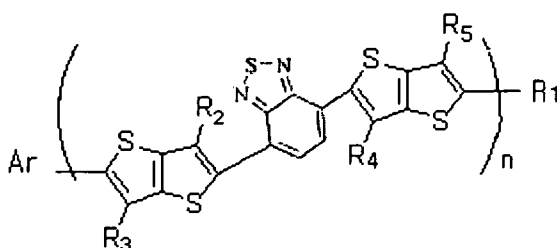
七、申請專利範圍：

1. 一種以下列化學式1至3之一者表示的噻吩型染料：

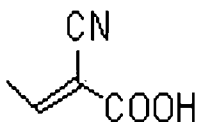
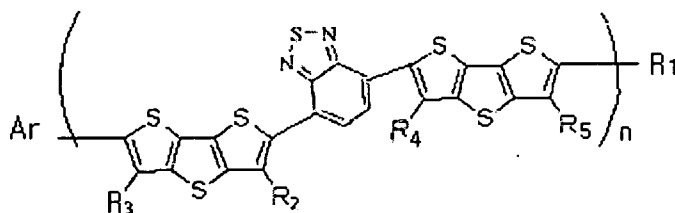
[化學式1]



5 [化學式2]



[化學式3]



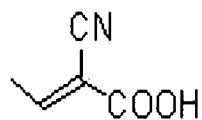
其中，R₁為

10 烷基、烷氧基或雜烷氧基；R₂、R₃、R₄和R₅獨立地為氫、
鹵素、醯胺、氰基、羥基、硝基、醯基、C₁₋₃₀烷基、C₁₋₃₀
烷氧基、C₁₋₃₀烷基羰基或C₆₋₂₀芳基，以及當R₂、R₃、R₄
或R₅為C₁₋₃₀烷氧基時，R₂和R₃、或R₄和R₅可相互連接形

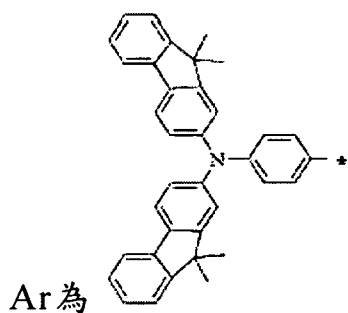
第 98109723 號專利申請案 專利申請範圍替換本 日期 104 年 1 月 26 日

成含氧雜環；Ar 為選擇性地被 C_{1-50} 烷基、烷氧基、鹵素、
醯胺、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代的
 C_{1-50} 烷基、芳基、烷氧基或雜芳基；以及 n 為從 1 至 10 的
整數。

- 5 2. 如申請專利範圍第 1 項之噻吩型染料，其中 R_1 為



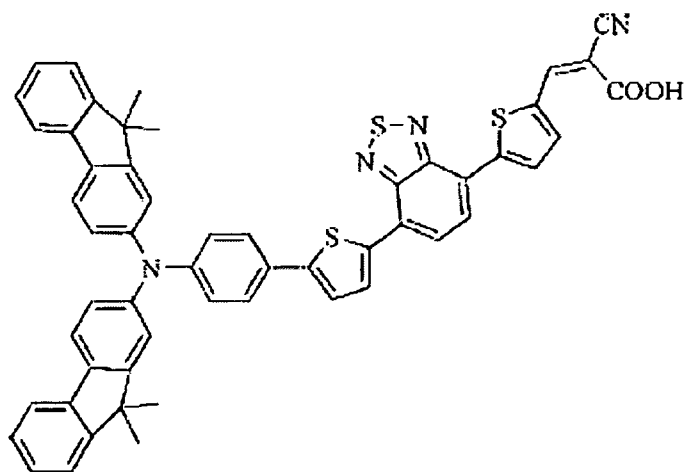
； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 獨立地為氫或 C_{4-10} 烷基；



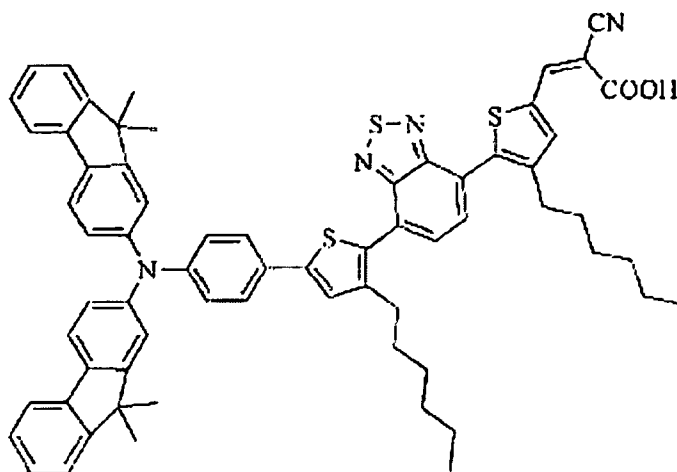
；以及 n 為 1。

3. 如申請專利範圍第 1 項之噻吩型染料，其中以下列化學
式 1a 或 1b 表示該染料：

10 [化學式 1a]



[化學式 1b]



4. 一種製備以下列化學式 1a 或 1b 表示之染料的方法，包含下列步驟：

5 (1) 藉由下列化學式 8 的化合物與錫烷基噻吩或 2-(3-己基噻吩-2-基)-4,4,5,5-四甲基[1,3,2]二氧雜硼啉的史迪里(Stille)偶合反應或鈴木(Suzuki)偶合反應製備下列化學式 9a 或 9b 的化合物；

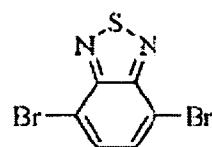
10 (2) 在有機溶劑內藉由使化學式 9a 或 9b 化合物與 N-溴琥珀醯亞胺反應以溴化來製備下列化學式 4a 或 4b 的化合物；

(3) 藉由化學式 4a 或 4b 的化合物與下列化學式 5 的化合物的鈴木偶合反應製備下列化學式 6a 或 6b 的化合物；

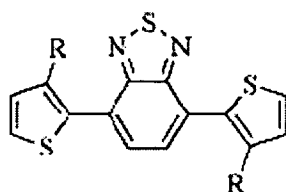
15 (4) 藉由化學式的 6a 或 6b 經由維爾斯邁爾-哈克(Vilsmeier-Haack)反應的醛化製備下列化學式 7a 或 7b 的化合物；以及

(5) 於哌啶的存在下在氯仿內使化學式 7a 或 7b 的化合物與氰乙酸反應：

[化學式 8]

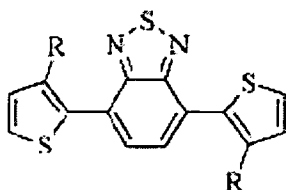


5 [化學式 9a]



(R=H)

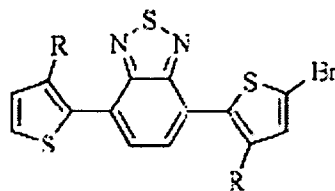
[化學式 9b]



10

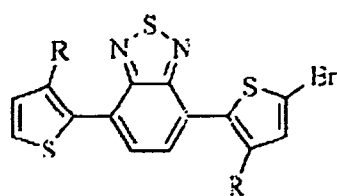
(R=己基)

[化學式 4a]



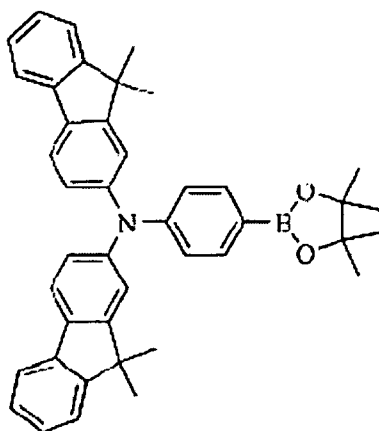
(R=H)

[化學式 4b]



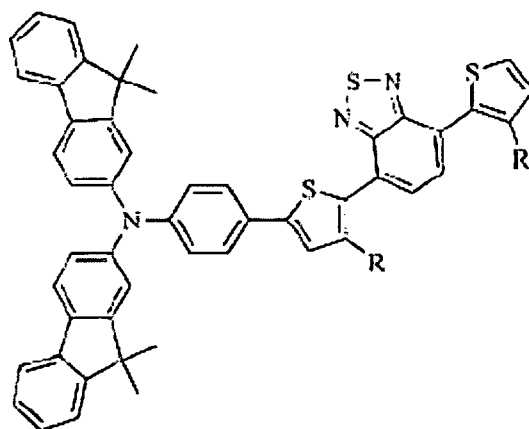
(R=己基)

[化學式 5]



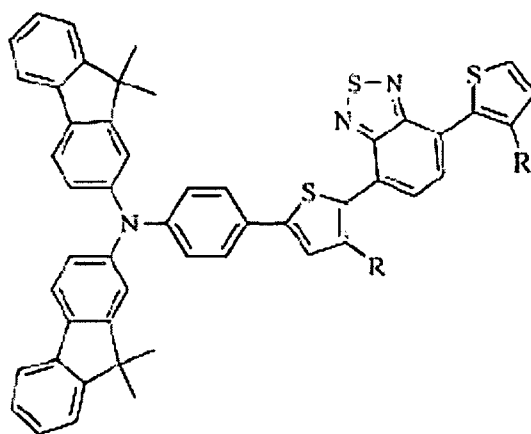
5

[化學式 6a]



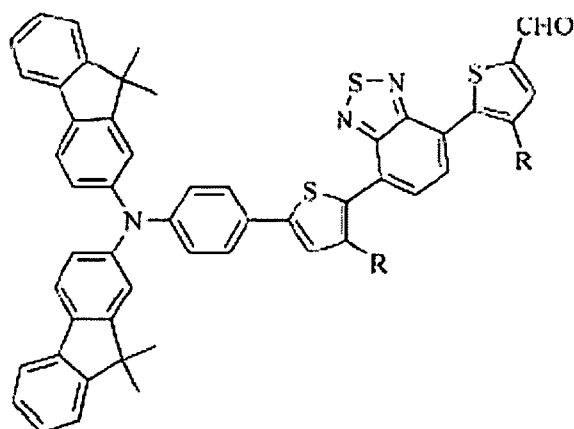
(R=H)

[化學式 6b]



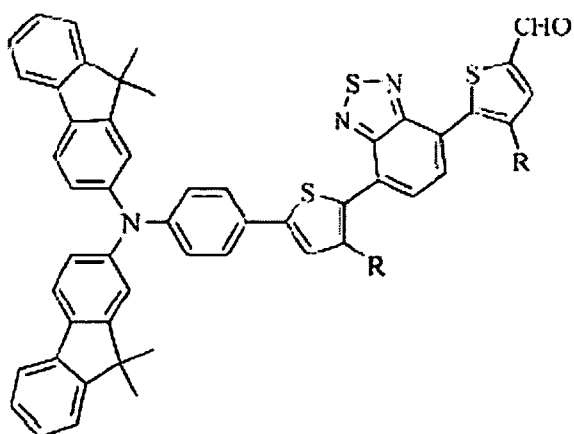
(R=乙基)

[化學式 7a]



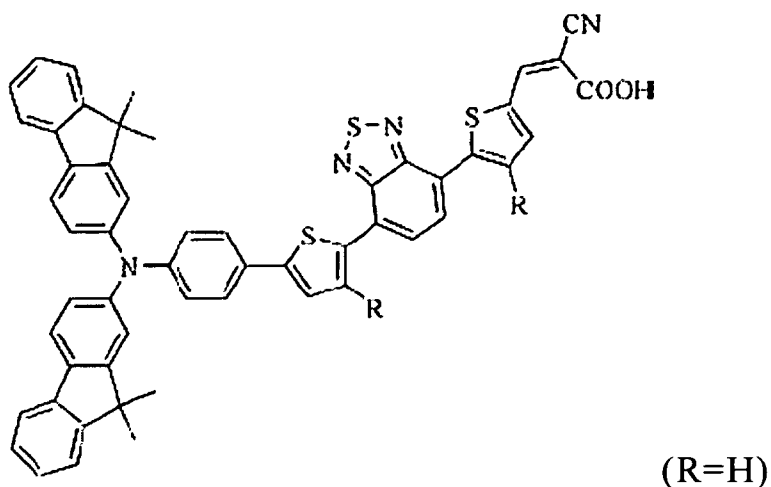
(R=H)

[化學式 7b]

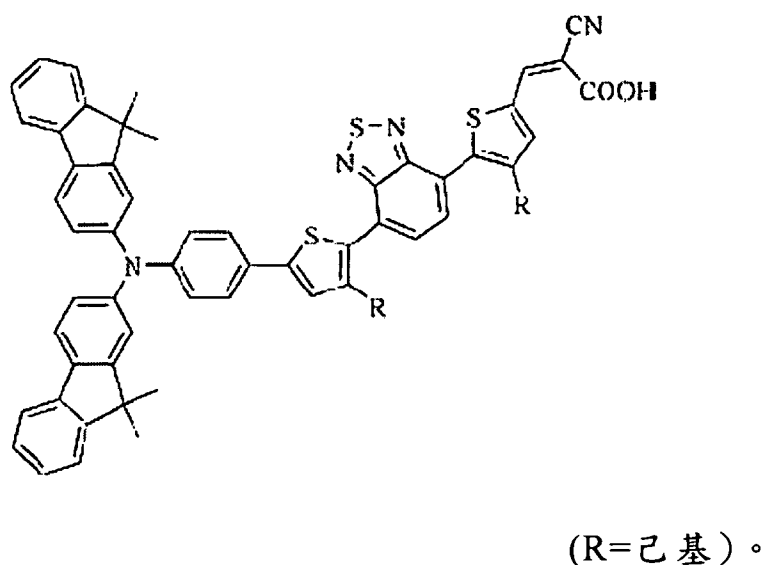


(R=乙基)

[化學式 1a]



[化學式 1b]

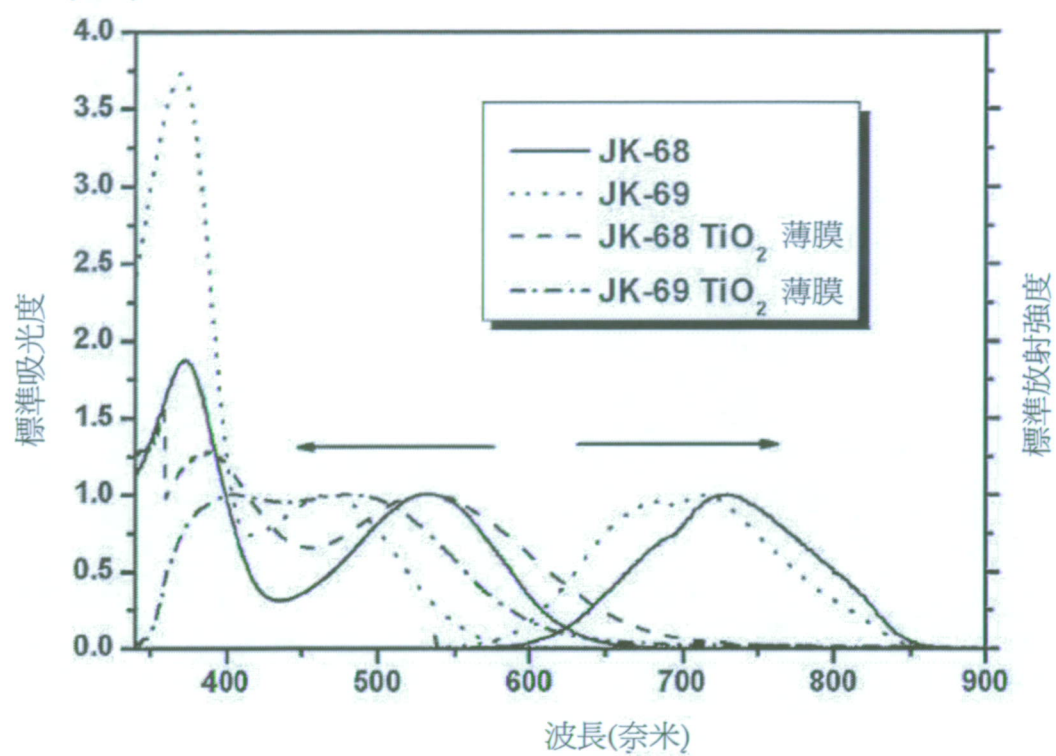


5

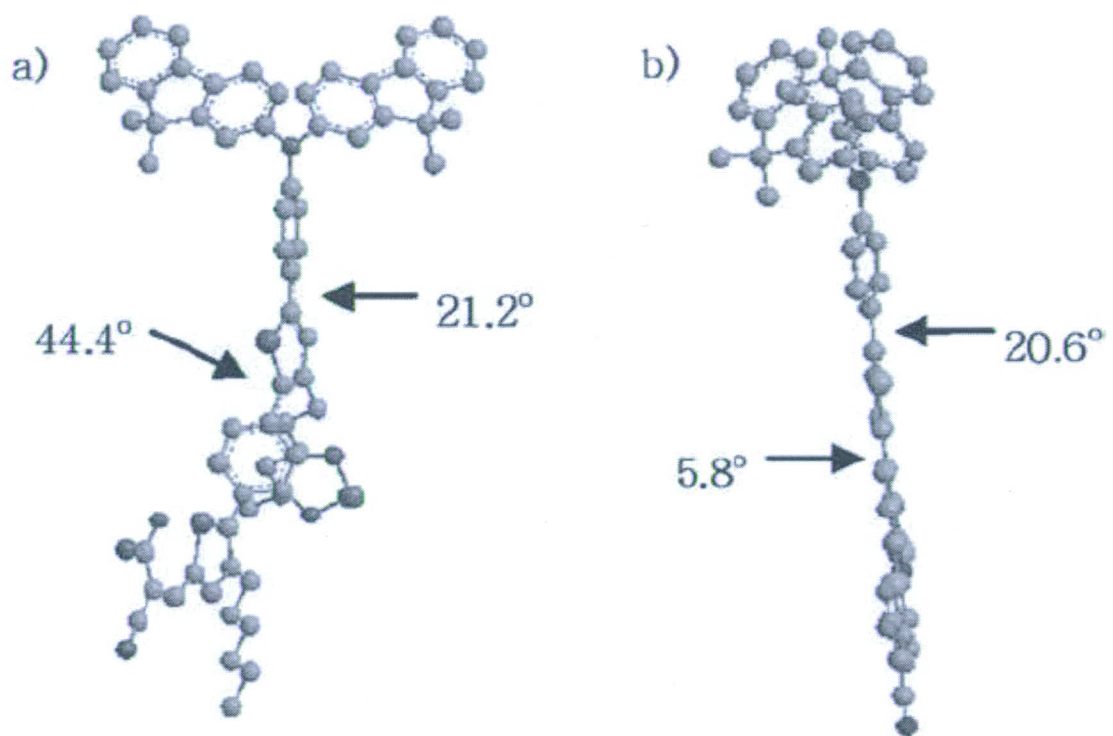
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該用於步驟(2)的有機溶劑係醋酸和二氯甲烷(dichloromethyl)的混合物。
6. 一種染料敏化光電轉換元件，係包含氧化物半導體粒子其負載有如申請專利範圍第1項之噻吩型染料。
- 10 7. 如申請專利範圍第6項之染料敏化光電轉換元件，其中該噻吩型染料係於包接化合物之存在下被負載於該等氧化物半導體粒子上。

第 98109723 號專利申請案 專利申請範圍替換本 日期 104 年 1 月 26 日

8. 如申請專利範圍第7項之染料敏化光電轉換元件，其中該氧化物半導體粒子基本上包含二氧化鈦。
9. 如申請專利範圍第7項之染料敏化光電轉換元件，其中該氧化物半導體粒子具有1~500奈米的平均粒徑。
- 5 10. 一種染料敏化太陽能電池，係包含如申請專利範圍第6項之染料敏化光電轉換元件作為電極。
11. 如申請專利範圍第10項之染料敏化太陽能電池，其中藉由下列步驟製備該染料敏化太陽能電池：將氧化鈦糊劑塗佈於一透明導電基板上；燒結該塗佈基板以形成一層
10 氧化鈦薄膜；將其上形成有氧化鈦薄膜的基板浸入一溶解有以化學式1、2或3表示之染料的混合溶液內而形成一染料吸附氧化鈦薄膜電極；設置一其上形成有一對應電極的第二玻璃基板；形成一穿透該第二玻璃基板和對應電極的孔洞；將熱塑性聚合物膜置於該對應電極和該
15 染料吸附氧化鈦薄膜電極之間然後將其熱壓以接合該對應電極和氧化鈦薄膜電極；通過該孔洞將電解液注入置於該對應電極和氧化鈦薄膜電極之間的熱塑性聚合物膜內；以及密封該熱塑性聚合物。

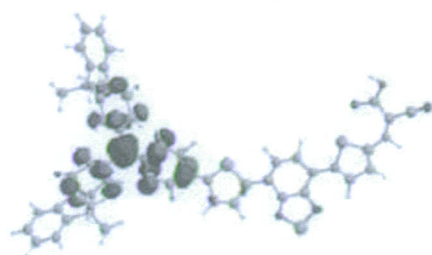


第2圖

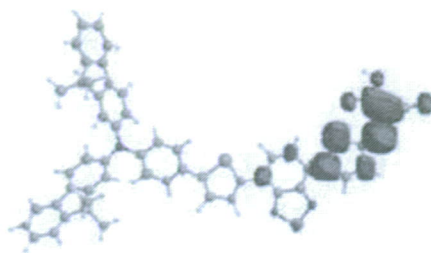


第3圖

a)

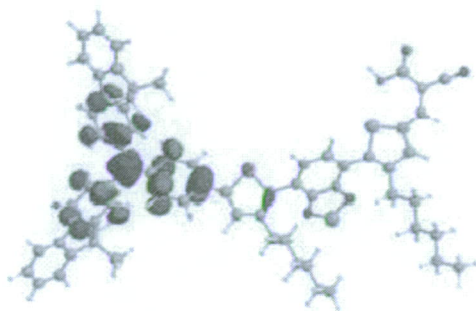


HOMO

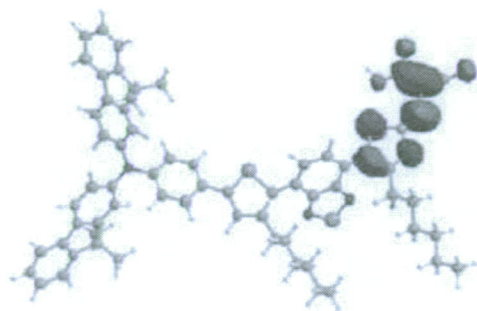


LUMO

b)

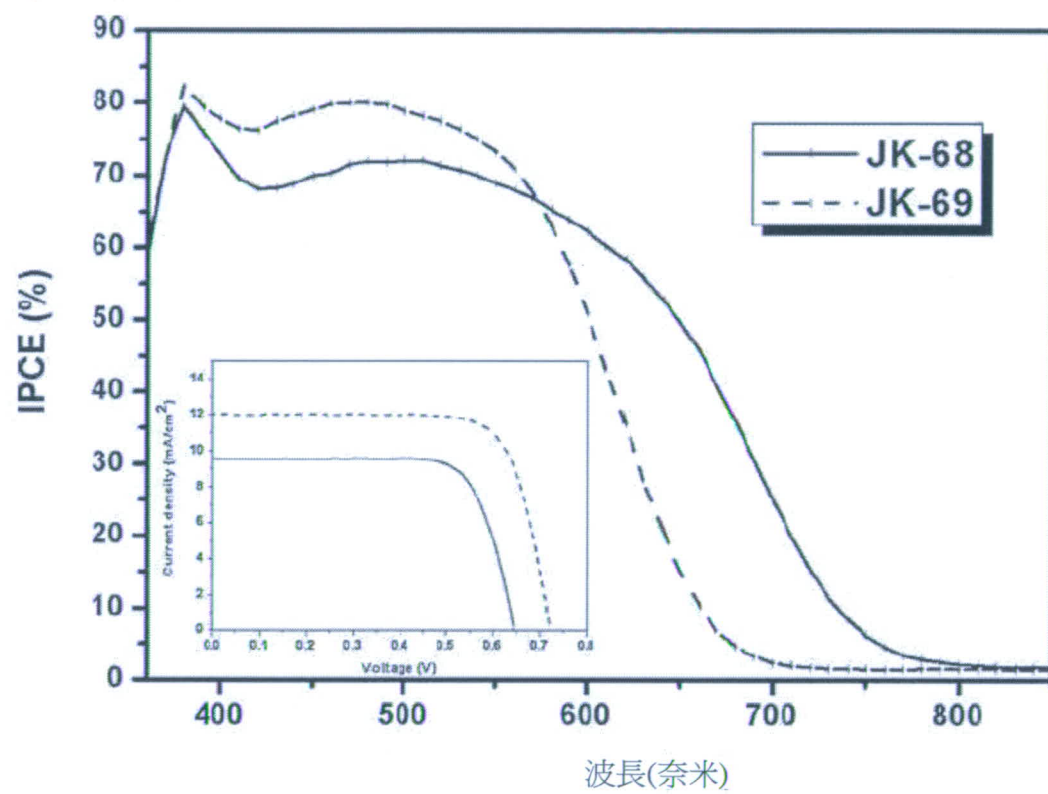


HOMO

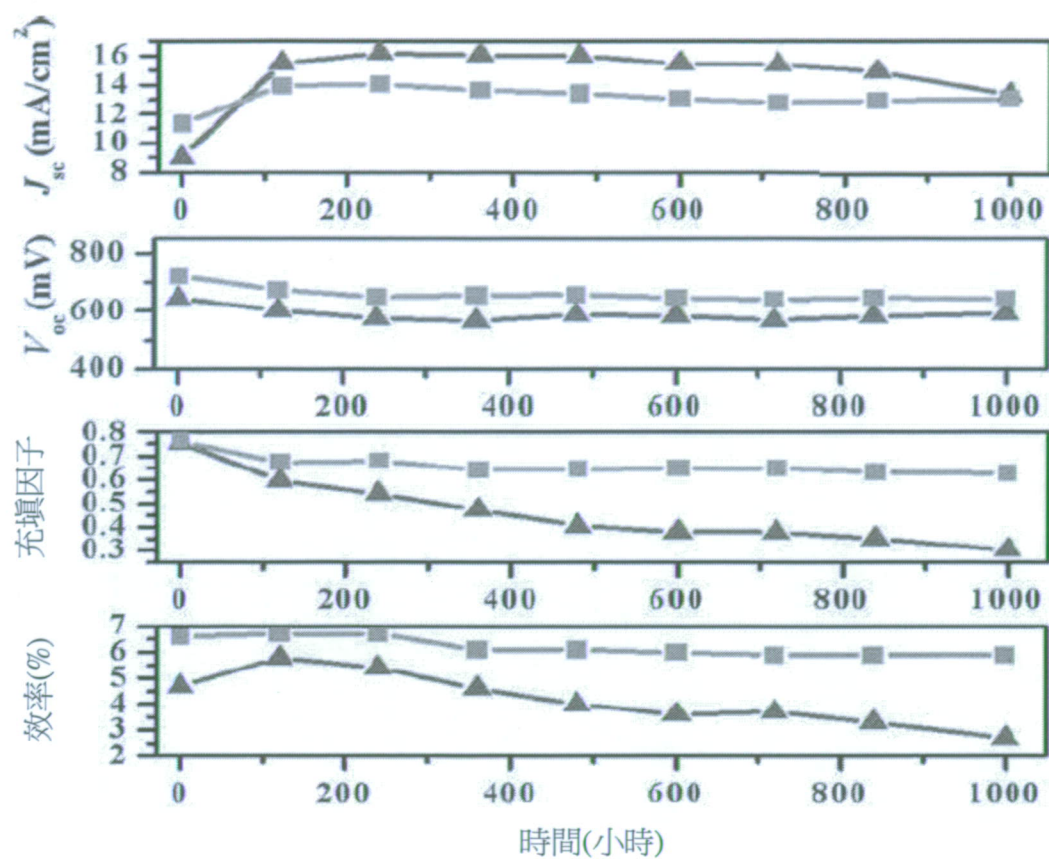


LUMO

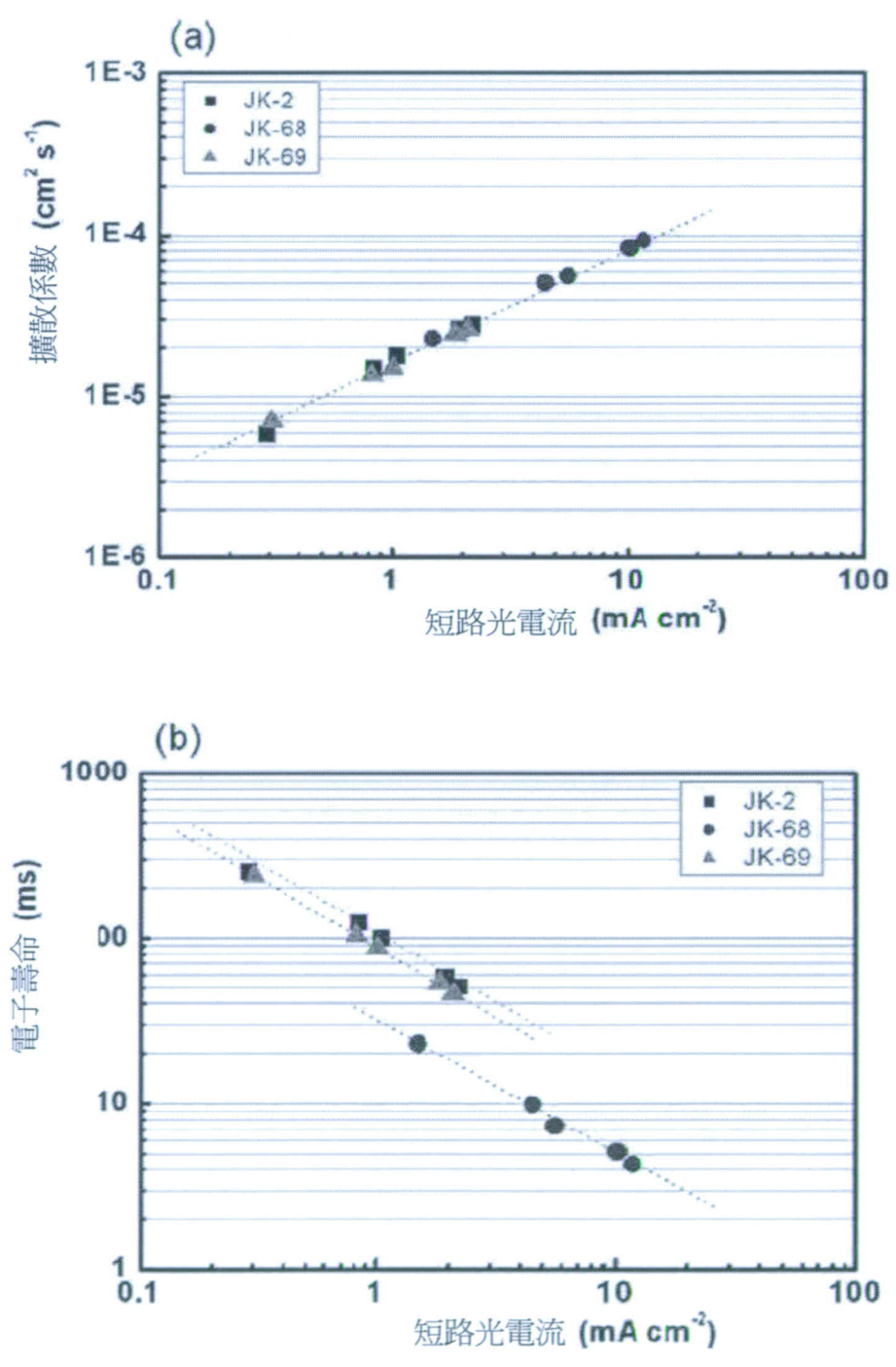
第4圖



第5圖



第6圖



第7圖

