

(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

(43) 国際公開日  
2014年4月3日(03.04.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/050911 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 14/00 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)  
C07D 213/79 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)  
C07D 333/16 (2006.01) C07D 495/04 (2006.01)  
C07D 333/20 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)  
C07D 401/14 (2006.01) C09B 67/44 (2006.01)  
C07D 409/04 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)  
C07D 409/06 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075950
- (22) 国際出願日: 2013年9月25日(25.09.2013)
- (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 2012-218755 2012年9月28日(28.09.2012) JP  
特願 2013-156801 2013年7月29日(29.07.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 克 (KOBAYASHI, Katsumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野村公篤 (NOMURA, Kimiatsu); 〒2588577 神奈川県足

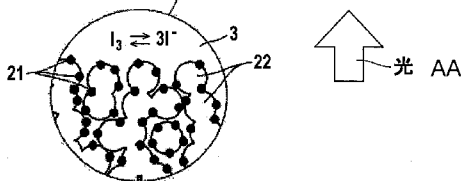
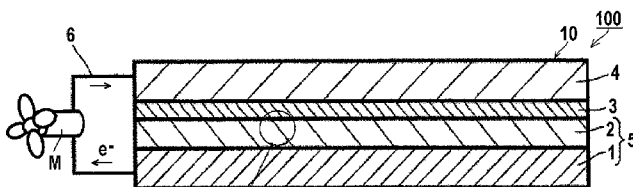
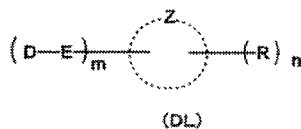
柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外 (IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, BN, 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, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, DYE SOLUTION, AND DYE-ADSORBED ELECTRODE

(54) 発明の名称: 金属錯体色素、光電変換素子、色素増感太陽電池、色素溶液および色素吸着電極



AA Light

(57) Abstract: A photoelectric conversion element which comprises a conductive supporting body, a photosensitive layer that contains an electrolyte, a charge transfer layer that contains an electrolyte, and a counter electrode, and wherein the photosensitive layer contains fine semiconductor particles on which a metal complex dye represented by formula (I) is loaded; a metal complex dye; a dye-adsorbed electrode; a dye solution for producing the dye-adsorbed electrode; and a dye-sensitized solar cell.  $M(LD)(LA)(X)_mX'(CI)_{mY}$  (I) In formula (I), M represents  $Fe^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$  or  $Os^{2+}$ ; LD represents a ligand represented by formula (DL); LA represents a bidentate or tridentate ligand having a nitrogen-containing aromatic heterocyclic skeleton and at least one acidic group; X represents a monodentate or bidentate ligand; CI represents a counter ion for neutralizing the electrical charge; mX represents an integer of 0-3; and mY represents an integer of 0-2. In formula (DL), Z represents a ring-forming group; at least one D moiety represents a coordinating atom of an oxygen atom or a nitrogen atom, said coordinating atom having no unsaturated bonding hand; E represents a specific bond; at least one R moiety represents a specific substituent; and each of m and n represents an integer of 1 or more.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/050911 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層及び対極を有し、該感光体層が、下記式 (I) で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子、金属錯体色素、色素吸着電極とそれを製造するための色素溶液、及び色素増感太陽電池。  $M(LD)(LA)(X)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$  式 (I) 式中、Mは  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  又は  $Os^{2+}$  を表す。LDは下記式 (DL) で表される配位子を表す。LAは含窒素芳香族ヘテロ環骨格を有しかつ少なくとも1つの酸性基を有する2又は3座の配位子を表す。Xは単座又は2座の配位子、CIは電荷を中和させる対イオンを表す。mXは0~3の整数、mYは0~2の整数を表す。式中、Zは環形成基を表し、Dは、その少なくとも一つが不飽和結合手を有しない酸素原子又は窒素原子の配位原子を表す。Eは特定の結合を表す。Rは、その少なくとも一つが特定の置換基を表す。m及びnは1以上の整数を表す。

## 明 細 書

発明の名称：

金属錯体色素、光電変換素子、色素増感太陽電池、色素溶液および色素吸着電極

### 技術分野

[0001] 本発明は、金属錯体色素、光電変換素子、色素増感太陽電池、色素溶液および色素吸着電極に関する。

### 背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。特に、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められ、各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループットおよびコスト等の改良には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感太陽電池の研究が精力的に行われている。特にその契機となったのは、スイス ローザンヌ工科大学のGraetzel等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した構造を採用し、アモルファスシリコン並の光電変換効率を実現した。これにより、高価な真空装置を使用しなくても製造できる色素増感太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 現在までに、光電変換素子に使用される金属錯体色素として一般的にN3、N719、Z907、J2と呼ばれる色素等が開発されている。しかしながら、従来の色素増感太陽電池は、実用化に必要な製造安定性が十分でなかった。

金属錯体色素は、配位子として、ピリリジルやターピリリジルなどのようなピリジン環の窒素原子を配位原子とするものが一般的であるが、最近になって、これらに代わる配位子の研究も行われている（例えば、特許文献1～3参照）。しかしながら、必ずしも満足できるものではなく、しかも太陽電池は原子力発電に代わるエネルギー源としてその注目と期待が高まり、太陽電池として早期実用化が求められていた。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：米国特許出願公開第2005/0081911A1号明細書  
特許文献2：特開2010-13500号公報  
特許文献3：特開2011-195745号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 実用化のために必要な製造安定性として問題となる電極ムラ、熱劣化、高速特性および初期特性について、従来の色素では十分でなく更なる改良が求められていた。

従って、本発明は、これらの性能を改善すると同時に、製造安定性が向上した光電変換素子を提供することを課題とする。すなわち、光電変換効率と耐久性がさらに向上し、性能の安定な再現性と品質のばらつきが少なく、高速製造適性（高速適正）があり、熱劣化の少ない光電変換素子、これを得るための金属錯体色素、色素吸着電極とそれを製造するための色素溶液、および色素増感太陽電池を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、光電変換効率（ $\eta$ ）を向上させるには、短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）と開放電圧（ $V_{oc}$ ）を向上させることが必要であるが、金属錯体色素の酸化チタン等の半導体微粒子表面への被覆、吸着力、金属錯体色素の錯体としての安定性、酸化チタンに注入した電子の電解質（例えば、 $I_3^-$ など

)への逆電子移動抑制、半導体微粒子表面に対する金属錯体色素の吸着または脱着と、それらの速度、金属錯体色素の2分子もしくは多分子会合等、予想される因子を洗い出し、金属錯体色素の検討を行った。

この結果、中心金属に対する配位力の向上、半導体微粒子表面への金属錯体色素の被覆、色素会合性、金属錯体色素自身の安定性に対し、配位原子、色素骨格に置換する置換基の種類でこれらの性能が大きく変化することを見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0008] (1) 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式(1)で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[0009]  $M(LD)(LA)(X)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$  式(1)

[0010] [式中、Mは $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$ または $Os^{2+}$ を表す。

LDは、下記式(DL)で表される配位子を表す。

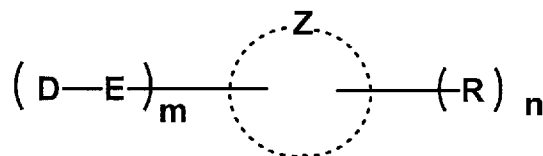
LAは、含窒素芳香族ヘテロ環骨格を有しかつ少なくとも1つの酸性基を有する2座または3座の配位子を表す。

Xは単座または2座の配位子を表す。 $mX$ は0~3の整数を表す。

CIは電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。

$mY$ は0~2の整数を表す。]

[0011] [化1]



式(DL)

[0012] [式中、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、環構成原子に上記Mに配位する配位原子を環構成原子に含んでもよい。Dは上記Mに配位する、酸素原子および窒素原子から選択される配位原子を表す。Eは単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)$

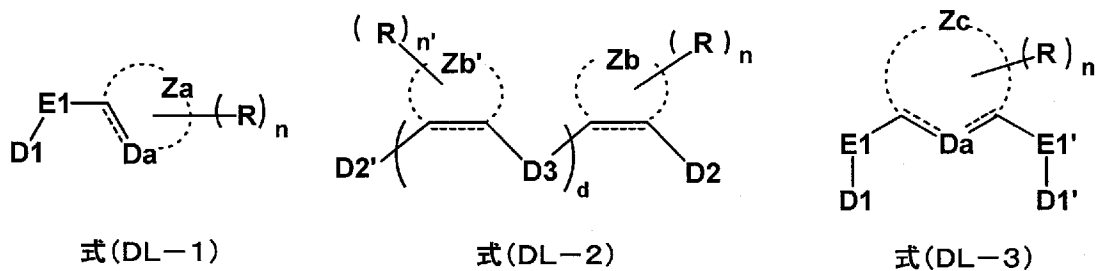
一、 $-C(=NR^1)-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ を表す。ここで、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 $R^3$ はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。 $R$ は置換基を表す。 $m$ および $n$ は各々独立に1以上の整数を表す。

ただし、少なくとも1つの配位原子は、配位原子Aであり、かつ $n$ 個の $R$ のうち、少なくとも1つは置換基Wであり、Dは、EまたはZと環を形成することはない。

ここで、配位原子Aは、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子であり、置換基Wは、炭素数2以上の1価のアルキル基もしくはこのアルキル基を有する基が置換した、エテニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。]

(2) 式(DL)が、下記式(DL-1)～(DL-3)のいずれかで表される(1)に記載の光電変換素子。

[0013] [化2]

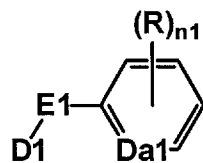


[0014] [式中、 $R$ および $n$ は式(DL)における $R$ および $n$ と同義である。 $n'$ は0以上の整数を表す。 $Za$ 、 $Zb$ 、 $Zb'$ および $Zc$ は環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、 $-E1-D1$ が結合する炭素原子と $Da$ を結ぶ結合、 $D2$ または $D2'$ が結合する炭素原子と $D3$ が結合する炭素原子とを結ぶ結合、および $-E1-D1$ または $-E1'-D1'$ が結合する炭素原子と $Da$ とを結ぶ結合は、単結合でも二重結合でもよい。 $D1$ ～ $D3$ 、 $D1'$ 、 $D2'$ および $Da$ は各々独立にMに配位する配位原子を表し、 $D1$

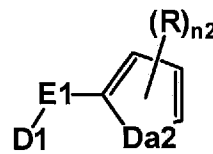
～D 3、D 1' およびD 2' は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、D a は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1 およびE 1' は各々独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ を表す。ここで、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 $R^3$ はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。dは0または1を表す。dが1のとき、 $Z b$ と $Z b'$ が互いに結合して環を形成してもよい。nおよびn'が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

(3) 式(DL)が、下記式(DL-1a)、(DL-1b)、(DL-2a)、(DL-2b)、(DL-3a)または(DL-3b)のいずれかで表される(1)または(2)に記載の光電変換素子。

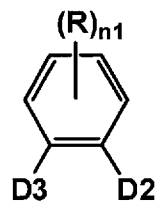
[0015] [化3]



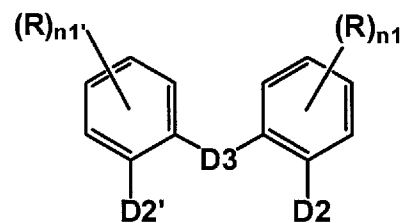
式(DL-1a)



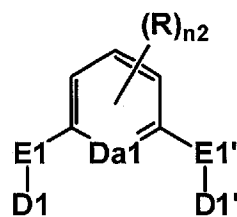
式(DL-1b)



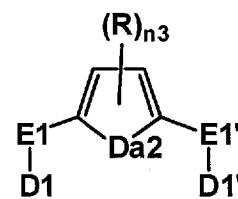
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

[0016] [式中、Rは式(DL)におけるRと同義である。n<sub>1</sub>は1~4の整数を表し、n<sub>2</sub>は1~3の整数を表し、n<sub>3</sub>は1または2を表す。n<sub>1</sub>'は0~4の整数を表す。D<sub>1</sub>~D<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>'、D<sub>2</sub>'、D<sub>a1</sub>およびD<sub>a2</sub>は各々独立にMに配位する配位原子を表し、D<sub>1</sub>~D<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>'およびD<sub>2</sub>'は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、D<sub>a1</sub>およびD<sub>a2</sub>は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E<sub>1</sub>およびE<sub>1</sub>'は各々独立に、単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-または-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。n<sub>1</sub>~n<sub>3</sub>およびn<sub>1</sub>'が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

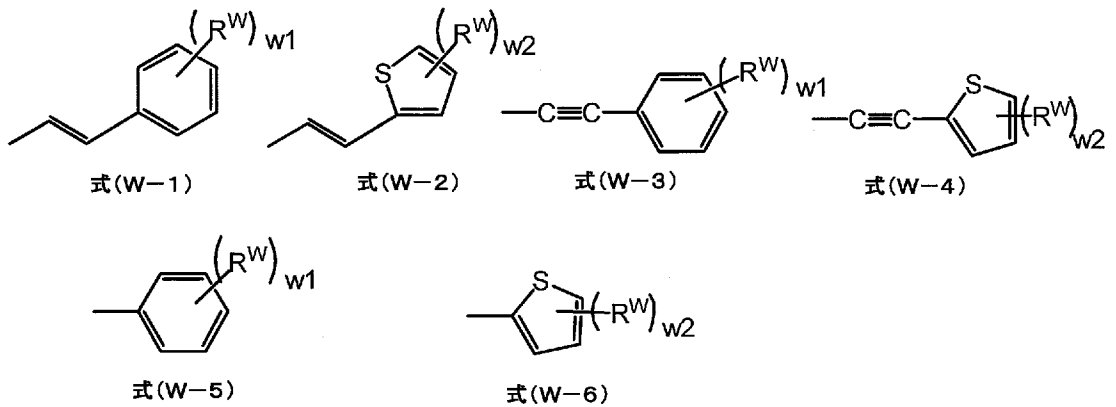
(4) 置換基Wが、1) 2位に、炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基を有する、エチニル基またはエチニル基であるか、2) 炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基である(1)~(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

(5) 置換基Wが、下記式(W-1)~(W-6)のいずれかで表される(1)~(4)のいずれかに記載の光電変換素子。

[0017]



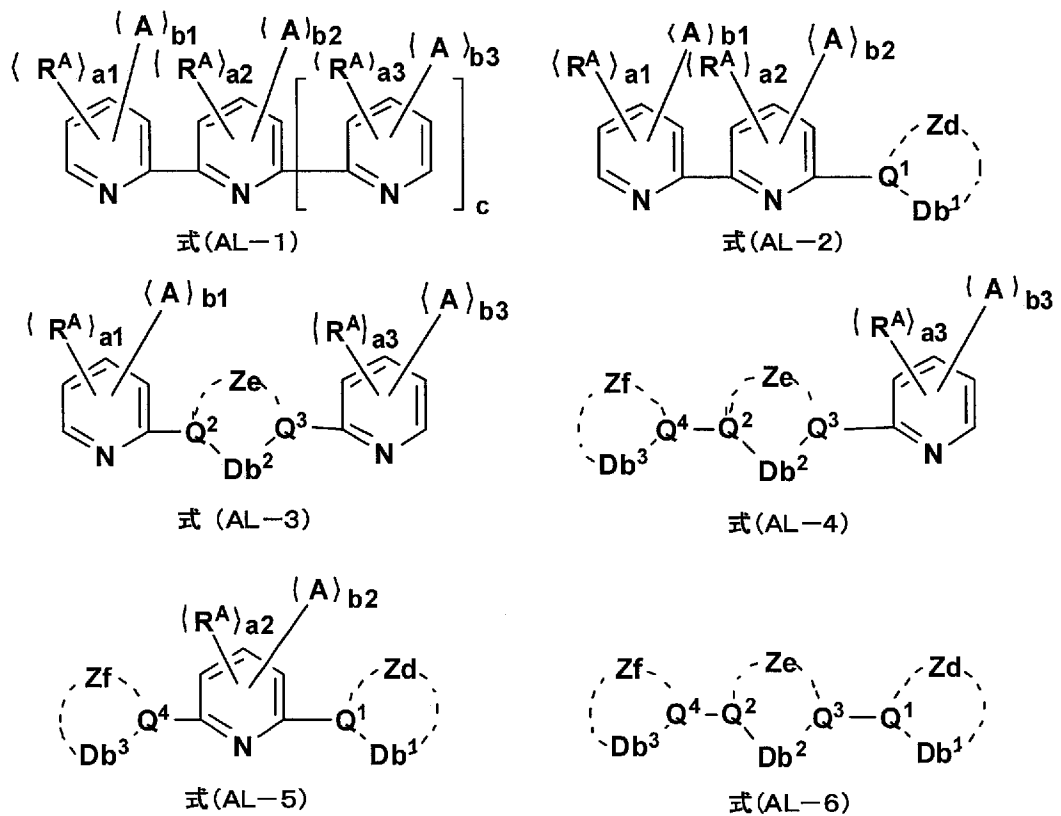
[化4]



[0018] [式中、 $R^W$ は炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基を表し、 $w_1$ は1~5の整数を表し、 $w_2$ は1~3の整数を表す。]

(6) LAが、下記式(AL-1)~(AL-6)のいずれかで表される(1)~(5)のいずれかに記載の光電変換素子。

[0019] [化5]



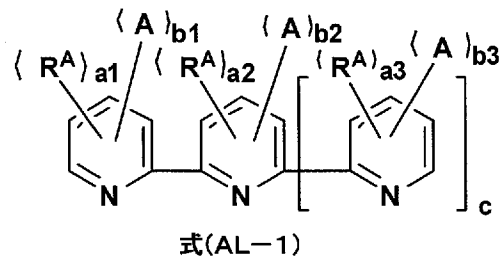
[0020] [式中、 $Z_d$ 、 $Z_e$ および $Z_f$ は各々独立に、ベンゼン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、

トリアゾール環、オキサゾール環、トリアジン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、4H-ピラン環、1,4-ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはこれらの環のベンゼン縮環を表す。Aは酸性基を表す。Q<sup>1</sup>~Q<sup>4</sup>は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、D<sup>b1</sup>~D<sup>b3</sup>は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオン性の窒素原子またはアニオン性の炭素原子を表す。R<sup>A</sup>は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>およびb<sub>3</sub>は各々独立に0~4の整数を表し、a<sub>2</sub>およびb<sub>2</sub>は各々独立に0~3の整数を表し、cは0または1を表す。

ただし、式(AL-1)~(AL-6)で表される配位子は、少なくとも1つの酸性基を有する。]

(7) LAが、下記式(AL-1)である(1)~(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

[0021] [化6]



[0022] [式中、Aは酸性基を表す。R<sup>A</sup>は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>およびb<sub>3</sub>は各々独立に0~4の整数を表し、a<sub>2</sub>およびb<sub>2</sub>は各々独立に0~3の整数を表し、cは0または1を表す。

ただし、式(AL-1)で表される化合物は、少なくとも1つの酸性基を有する。]

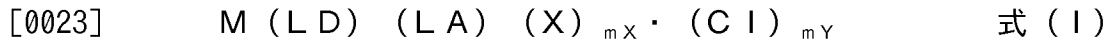
(8) 式(1)におけるXが、NCS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NCO<sup>-</sup>またはH<sub>2</sub>Oである(1)~(7)のいずれかに記載の光電変換素子。

(9) 式(1)におけるClが、ハロゲンイオン、アリールスルホン酸イオン、アリールジスルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、硫酸イオン、チオ

シアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたは水素イオンである(1)～(8)のいずれかに記載の光電変換素子。

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

(11) 下記式(1)で表される金属錯体色素。



[0024] [式中、MはFe<sup>2+</sup>、Ru<sup>2+</sup>またはOs<sup>2+</sup>を表す。

LDは、下記式(DL)で表される配位子を表す。

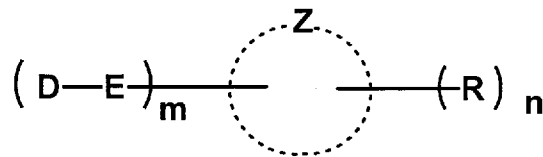
LAは、含窒素芳香族ヘテロ環骨格を有しかつ少なくとも1つの酸性基を有する2座または3座の配位子を表す。

Xは単座または2座の配位子を表す。mXは0～3の整数を表す。

CIは電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。

mYは0～2の整数を表す。]

[0025] [化7]



式(DL)

[0026] [式中、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、環構成原子に上記Mに配位する配位原子を環構成原子に含んでもよい。Dは上記Mに配位する、酸素原子および窒素原子から選択される配位原子を表す。Eは単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アルコキシ基またはアリアルオキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>

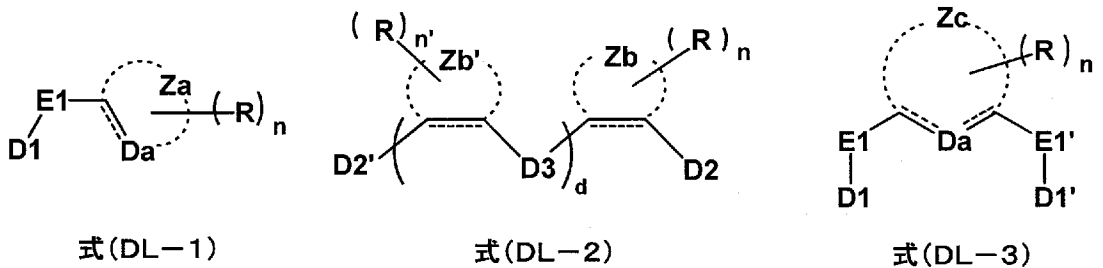
は互いに同一でも異なってもよい。Rは置換基を表す。mおよびnは各々独立に1以上の整数を表す。

ただし、少なくとも1つの配位原子は、配位原子Aであり、かつn個のRのうち、少なくとも1つは置換基Wであり、Dは、EまたはZと環を形成することはない。

ここで、配位原子Aは、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子であり、置換基Wは、炭素数2以上の1価のアルキル基もしくはこのアルキル基を有する基が置換した、エチニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。]

(12)式(DL)が、下記式(DL-1)~(DL-3)のいずれかで表される(11)に記載の金属錯体色素。

[0027] [化8]

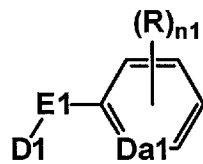


[0028] [式中、Rおよびnは式(DL)におけるRおよびnと同義である。n'は0以上の整数を表す。Za、Zb、Zb'およびZcは環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、-E1-D1が結合する炭素原子とDaを結ぶ結合、D2またはD2'が結合する炭素原子とD3が結合する炭素原子とを結ぶ結合、および-E1-D1または-E1'-D1'が結合する炭素原子とDaとを結ぶ結合は、単結合でも二重結合でもよい。D1~D3、D1'、D2'およびDaは各々独立にMに配位する配位原子を表し、D1~D3、D1'およびD2'は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、Daは酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E1およびE1'は各々独立に、単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-または

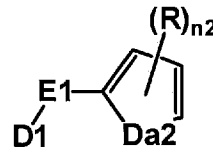
—C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>—C(=O)—を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。dは0または1を表す。dが1のとき、Z<sub>b</sub>とZ<sub>b'</sub>が互いに結合して環を形成してもよい。nおよびn'が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

(13)式(DL)が、下記式(DL-1a)、(DL-1b)、(DL-2a)、(DL-2b)、(DL-3a)または(DL-3b)のいずれかで表される(11)または(12)に記載の金属錯体色素。

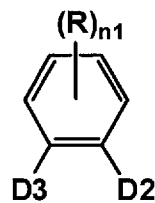
[0029] [化9]



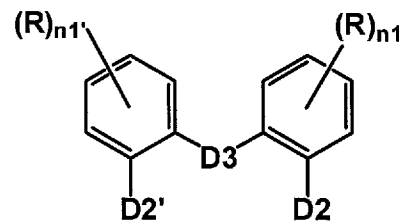
式(DL-1a)



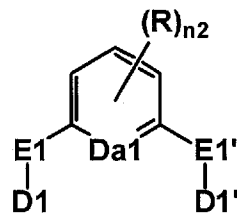
式(DL-1b)



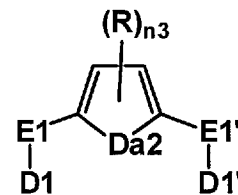
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

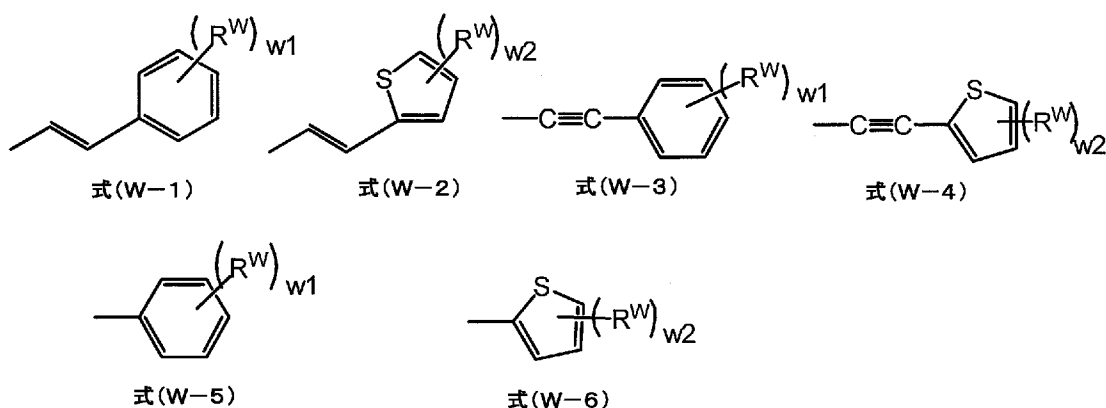
[0030] [式中、Rは式(DL)におけるRと同義である。n<sub>1</sub>は1~4の整数を表し、n<sub>2</sub>は1~3の整数を表し、n<sub>3</sub>は1または2を表す。n<sub>1</sub>'は0~4の整数を表す。D<sub>1</sub>~D<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>'、D<sub>2</sub>'、D<sub>a1</sub>およびD<sub>a2</sub>は各々独立にMに配位する配位原子を表し、D<sub>1</sub>~D<sub>3</sub>、D<sub>1</sub>'およびD<sub>2</sub>'は酸素

原子および窒素原子から選択される原子であり、D a 1 および D a 2 は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1 および E 1' は各々独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  または  $-C(R^2)_2-C(=O)-$  を表す。ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 $R^3$  はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の  $R^2$  は互いに同一でも異なってもよい。 $n_1 \sim n_3$  および  $n_1'$  が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

(14) 置換基Wが、1) 2位に、炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基を有する、エテニル基またはエチニル基であるか、2) 炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基である(11)～(13)のいずれかに記載の金属錯体色素。

(15) 置換基Wが、下記式(W-1)～(W-6)のいずれかで表される(11)～(14)のいずれかに記載の金属錯体色素。

[0031] [化10]



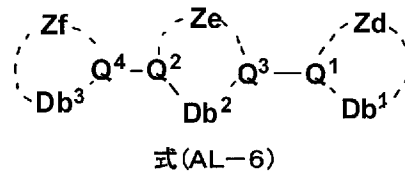
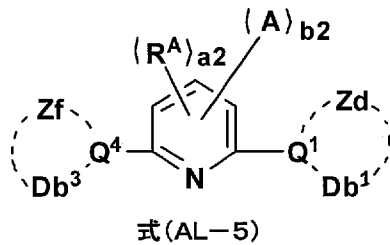
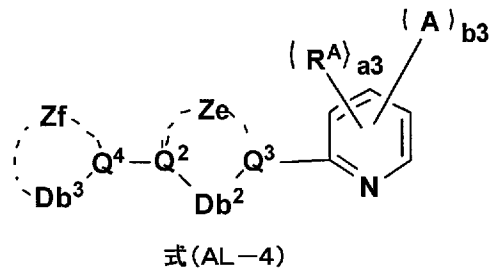
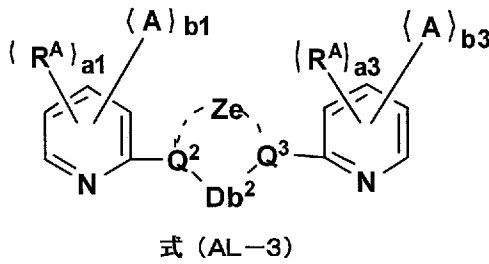
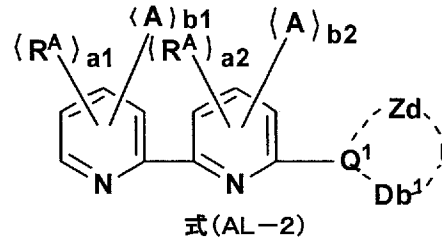
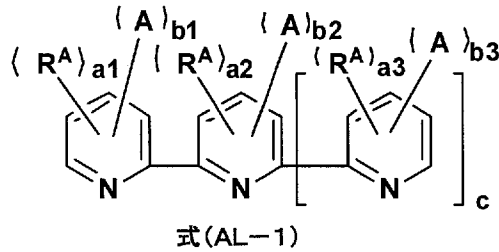
[0032] [式中、 $R^w$ は炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有す

る基を表し、w 1 は 1 ～ 5 の整数を表し、w 2 は 1 ～ 3 の整数を表す。]

(16) LA が、下記式 (AL-1) ～ (AL-6) のいずれかで表される

(11) ～ (15) のいずれかに記載の金属錯体色素。

[0033] [化11]



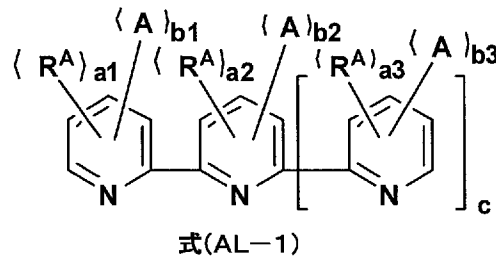
[0034] [式中、Z d、Z e および Z f は各々独立に、ベンゼン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、オキサゾール環、トリアジン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、4 H-ピラン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはこれらの環のベンゼン縮環を表す。A は酸性基を表す。Q<sup>1</sup> ～ Q<sup>4</sup> は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、D b<sup>1</sup> ～ D b<sup>3</sup> は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオン性の窒素原子またはアニオン性の炭素原子を表す。を。R<sup>A</sup> は置換基を表す。a 1、a 3、b 1 および b 3 は各々独立に 0 ～ 4 の整数を表し、a 2 お

よび  $b_2$  は各々独立に 0～3 の整数を表し、 $c$  は 0 または 1 を表す。

ただし、式 (AL-1) ～ (AL-6) で表される配位子は、少なくとも 1 つの酸性基を有する。]

(17) LA が、下記式 (AL-1) である (11) ～ (16) のいずれかに記載の金属錯体色素。

[0035] [化12]



[0036] [式中、A は酸性基を表す。R<sup>A</sup> は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub> および b<sub>3</sub> は各々独立に 0～4 の整数を表し、a<sub>2</sub> および b<sub>2</sub> は各々独立に 0～3 の整数を表し、 $c$  は 0 または 1 を表す。

ただし、式 (AL-1) で表される化合物は、少なくとも 1 つの酸性基を有する。]

(18) 前記 (11) ～ (17) のいずれかに記載の金属錯体色素を有機溶媒中に溶解してなる色素溶液。

(19) 有機溶媒中に、金属錯体色素を 0.001～0.1 質量% 含有させ、水を 0.1 質量% 以下に抑えてなる (18) に記載の色素溶液。

(20) 半導体微粒子を付与した導電性支持体に、(18) または (19) に記載の色素溶液を塗布し、これを反応硬化させて感光体層とした色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

[0037] 本明細書において、特に断りが無い限り、炭素-炭素二重結合については、分子内に E 型および Z 型が存在する場合、そのいずれであっても、またこれらの混合物であってもよい。特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等 (以下、置換基等という) が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、特段の断りが無い限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等



の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香環、ヘテロ環、はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本発明においては、各置換基は、特に断らない限り、さらに置換基で置換されていてもよい。

### 発明の効果

[0038] 本発明により、光電変換効率のさらなる向上と耐久性の向上、性能の安定な再現性と品質のばらつきが少ない光電変換素子、これを得るための金属錯体色素、色素吸着電極とそれを製造するための色素溶液、および色素増感太陽電池を提供することができる。

本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

### 図面の簡単な説明

[0039] [図1]図1は、本発明の光電変換素子の一実施態様について、層中の円部分の拡大図も含めて模式的に示した断面図である。

[図2]図2は、本発明の光電変換素子の第2の態様の色素増感太陽電池を模式的に示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0040] <<光電変換素子および色素増感太陽電池>>

本発明の光電変換素子は、例えば、図1に示すように、光電変換素子10は、導電性支持体1、色素（金属錯体色素）21により増感された半導体微粒子を含む感光体層2、正孔輸送層である電荷移動体層3および対極4からなる。

ここで、本発明においては、半導体微粒子22に、色素（金属錯体色素）21とともに、共吸着剤が吸着されていることが好ましい。感光体層2を設置した導電性支持体1は光電変換素子10において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子10を外部回路6で動作手段M

に仕事をさせる電池用途に使用できるようにした色素増感太陽電池を利用したシステム100として示している。

[0041] 本実施形態において受光電極5は、導電性支持体1、および色素（金属錯体色素）21の吸着した半導体微粒子を含む感光体層2よりなる。感光体層2は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光体層中の色素（金属錯体色素）21は一種類でも多種の混合でもよいが、そのうちの少なくとも1種は、上述した本発明の金属錯体色素を用いる。感光体層2に入射した光は色素（金属錯体色素）21を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素（金属錯体色素）21から半導体微粒子22の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体1に到達する。このとき色素（金属錯体色素）21は酸化体となっているが、電極上の電子が外部回路6で仕事をしながら、対極4を経由して、色素（金属錯体色素）21の酸化体および電解質が存在する感光体層2に戻ることによって太陽電池として働く。

[0042] 本発明において光電変換素子もしくは色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材の作成方法については、この種のものにおける通常のものを採用すればよく、例えば米国特許第4,927,721号明細書、米国特許第4,684,537号明細書、米国特許第5,0843,65号明細書、米国特許第5,350,644号明細書、米国特許第5,463,057号明細書、米国特許第5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2004-220974号公報、特開2008-135197号公報を参照することができる。以下、主たる部材について概略を説明する。

[0043] <感光体層>

感光体層は後述する電解質を含み、下記本発明の金属錯体色素を含む増感色素が担持された半導体微粒子を含む層である。

[0044] 最初に、本発明で使用する金属錯体色素を詳細に説明する。

[0045] <<金属錯体色素>>

本発明の金属錯体色素は下記式(1)で表される。



ることではない。

ここで、配位原子Aは、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子であり、置換基Wは、炭素数2以上の1価アルキル基もしくは該アルキル基を有する置換基が置換した、エテニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。

[0050] mは1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

nは1～3の整数が好ましく、1または2がより好ましく、1がさらに好ましい。

[0051] (配位原子A)

本発明の配位子LDは、少なくとも1つの配位原子Aを有する。

配位原子Aは、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子である。不飽和結合手を有しないとは、例えば、酸素原子であれば、カルボニル ( $>C=O$ )、窒素原子であれば、ピリジン環中の窒素原子 ( $=N-$ ) の様に、隣接する原子との結合に不飽和結合で結合しないことを表す。例えば、酸素原子では、 $-OH$ 、 $-O^-$ の酸素原子、 $-C(=O)-O^-$ の $-O^-$ が挙げられ、窒素原子では、 $-NH_2$ 、 $-NH^-$ 、 $-C(=O)N-C(=O)-$ 、 $-C(=O)N-SO_2-$ 、 $-N-SO_2-$ の各窒素原子等が挙げられる。ここで、右側の結合手(-)は水素原子もしくは置換基で置換されている。

[0052] 配位子LDは2座または3座の配位子であるため、1～3個の配位原子Aとすることが可能であるが、金属Mとの配位力を強めるためには、1または2個の配位原子を配位原子Aとすることが好ましい。

[0053] 配位原子Dは、環ZとEを介して結合( $-E-D$ )する。

Eは単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ を表す。ここで、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 $R^3$ はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。Rは置換基を表す。

[0054] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>におけるアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ヘキシルが挙げられる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>におけるアリール基の炭素数は6～12が好ましく、6または7がより好ましく、6がさらに好ましく、例えば、フェニル、トリル、ナフチルが挙げられる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>におけるヘテロアリール基の炭素数は0～12が好ましく、0～6がより好ましく、1～5がさらに好ましい。ヘテロアリール基の環構成ヘテロ原子は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が好ましく、5員環または6員環が好ましい。ヘテロアリール基のヘテロ芳香環は、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環が挙げられる。

[0055] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>におけるアルコキシ基の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1または2がさらに好ましく、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ヘキシルオキシが挙げられる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>におけるアリールオキシ基の炭素数は6～12が好ましく、6～12がより好ましく、6～8がさらに好ましく、例えば、フェノキシ、トリルオキシ、ナフトキシメトキシが挙げられる。

[0056] R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は水素原子またはアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0057] R<sup>3</sup>におけるアルキリデン基の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、例えば、メチリデン、エチリデン、n-プロピリデン、イソプロピリデン、n-ヘキシリデンが挙げられる。

R<sup>3</sup>におけるアルケニリデン基の炭素数は2～6が好ましく、2～4がより好ましく、例えば、ビニリデンアリリデンが挙げられる。

R<sup>3</sup>におけるシクロアルキリデン基の炭素数は、3～8が好ましく、3～6がより好ましく、5または6がさらに好ましく、例えば、シクロプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデンが挙げられる。

[0058] Eは単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ が好ましく、単結合、 $-O-$ 、 $-C(R^2)_2-$ または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ がより好ましい。

[0059] (置換基W)

配位子LDは置換基Wを有する。

置換基Wは、炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基で置換された、エテニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。

[0060] ここで、「該アルキル基を有する基」とは、炭素数2以上の1価のアルキル基をいずれかの部分に含む基であり、例えば、2-(炭素数2以上の1価のアルキル)エテニル基、2-(炭素数2以上の1価のアルキル)エチニル基、炭素数2以上の1価のアルキル基が置換されたアリール基、炭素数2以上の1価のアルキル基が置換されたヘテロアリール基、炭素数2以上のアルキル基を有するアルコキシ基、炭素数2以上のアルキル基を有するアルキルチオ基、炭素数2以上のアルキル基を有するアルキルアミノ基、またはこれらが置換したアリール基もしくはヘテロアリール基が挙げられる。

ここで、炭素数2以上のアルキル基を有するアルキルアミノ基は、ジアルキルアミノ基が好ましい。

[0061] 「該アルキル基を有する基」で置換された、エテニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基を、例えば、「該アルキル基を有する基」で置換されたエテニル基で例示すると、「該アルキル基を有する基」が、上記最初の例の「2-(炭素数2以上の1価のアルキル)エテニル基」である場合、2-[2-(炭素数2以上の1価のアルキル)エテニル]エテニル基、すなわち、炭素数2以上のアルキル-CH=CH-CH=CH-となる。

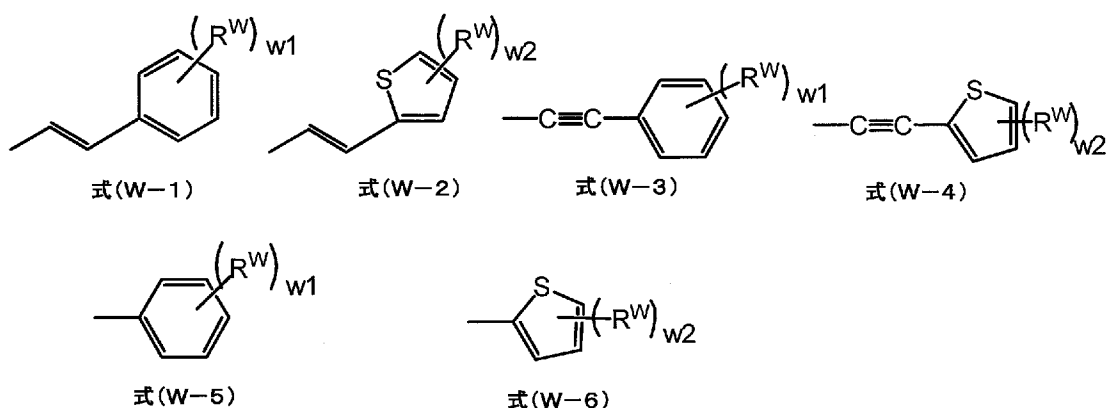
[0062] 炭素数2以上の1価のアルキル基は直鎖もしくは分岐のアルキル基で、炭素数は2~18が好ましく、4~18がより好ましく、6~18がさらに好ましく、8~18が特に好ましい。

[0063] すなわち、置換基Wは、1) 2位に、「炭素数2以上のアルキル基、炭素

数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基を有する」、エチニル基またはエチニル基であるか、または、2)「炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した」、アリール基またはヘテロアリール基である場合が好ましい。

[0064] 置換基Wで好ましいものは、下記式(W-1)～(W-6)で表される。

[0065] [化14]



[0066] 式中、 $R^W$ は炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基を表し、 $w_1$ は1～5の整数を表し、 $w_2$ は1～3の整数を表す。

[0067] ここで、「該アルキル基を有する置換基」は上述の基であり、好ましい範囲も同じである。

[0068]  $R^W$ は、炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルコキシ基、炭素数2以上のアルキルチオ基または炭素数2以上のアルキルアミノ基が好ましい。

ここで、 $R^W$ は結合手、エチニル基、エテニル基が存在する位置に隣接する位置( $\alpha$ 位)またはその隣( $\beta$ 位)に置換するのが好ましい。

[0069] なお、置換基Wは、上記式(DL)におけるRは、少なくとも1つの置換基Wを有するが、Rはこれ以外の置換基をも表す。Rにおける置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。

ただし、置換基Tのうち、後述の酸性基以外の置換基が好ましい。

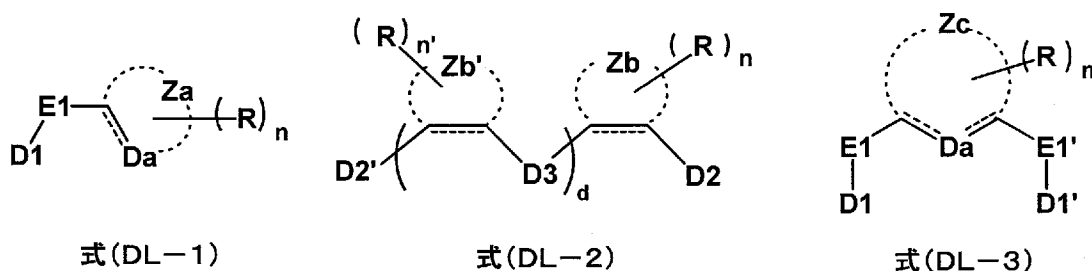
[0070] 式(DL)において、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

Zで形成される環は、どのような環でも構わない。例えば、脂環、芳香環、非芳香族ヘテロ環、ヘテロ芳香環、これらの環に他の環もしくは同じ環が縮環した環が挙げられる。Zで形成される環は、芳香環またはヘテロ芳香環もしくはこれらの環に芳香環またはヘテロ芳香環が縮環した環が好ましく、5または6員環の芳香環もしくはヘテロ芳香環が好ましい。芳香環はベンゼン環が好ましく、ヘテロ芳香環は、含窒素ヘテロ芳香環が好ましく、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、プリダジン環、トリアジン環、インドール環、フラン環が挙げられ、ピロール環、ピリジン環が好ましい。

[0071] なお、配位子LDが、3座配位子の場合、3個とも配位原子Aとするより、真ん中でなく、両側の配位原子が配位原子Aであることが好ましい。

[0072] 前記式(DL)で表される配位子のうち、下記式(DL-1)~(DL-3)のいずれかで表される配位子がより好ましく、下記式(DL-1a)、(DL-1b)、(DL-2a)、(DL-2b)、(DL-3a)または(DL-3b)のいずれかで表されるh配位子がさらに好ましい。

[0073] [化15]



[0074] 式中、Rおよびnは前記式(DL)におけるRおよびnと同義である。n'は0以上の整数を表す。Za、Zb、Zb'およびZcは環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、-E1-D1が結合する炭素原子とDaを結ぶ結合、D2またはD2'が結合する炭素原子とD3が結合する炭素原子とを結ぶ結合、および-E1-D1または-E1'-D1'が結合する炭素原子とDaとを結ぶ結合は、単結合でも二重結合でもよい。D1~D



3、D 1'、D 2' およびD aは各々独立に前記Mに配位する配位原子を表し、D 1～D 3、D 1' およびD 2' は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、D aは酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1およびE 1' は各々独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  または $-C(R^2)_2-C(=O)-$ を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。dは0または1を表す。dが1のとき、Z bとZ b' が互いに結合して環を形成してもよい。nおよびn' が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。

[0075] Z aおよびZ cで形成される環は、酸素原子または窒素原子を有するヘテロ芳香環が好ましく、5または6員環が好ましい。このような環としては、ピロール環、フラン環、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、インドール環が挙げられ、ピロール環、ピリジン環が好ましい。

Z bおよびZ b' で形成される環は、同一でも異なってもよく、ベンゼン環またはベンゼン環にヘテロ環もしくは芳香環が縮環した環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

[0076] E 1およびE 1' における $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-C(=O)-$ は、式(DL)におけるEの $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-C(=O)-$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0077] D 1およびD 1'、D 2およびD 2' は、それぞれにおいて、互いに同一でも異なってもよい。

D 1、D 1'、D 2およびD 2' は $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-O^-$ 、 $-NH^-$ 、 $-$

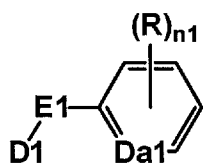
$N-SO_2R^\alpha$ 、 $-N-(C=O)OR^\alpha$ 、 $-N-(C=O)R^\alpha$ が好ましい。ここで、 $R^\alpha$ は置換基を表し、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられるが、アルキル基が好ましい。

D3は、 $-O-$ または $-N(R^1)-$ が好ましく、 $-N(R^1)-$ がより好ましい。R<sup>1</sup>は、前記Eにおける $-N(R^1)-$ のR<sup>1</sup>と同義であり、好ましい範囲も同じである。

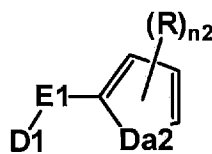
$-E-D1$ および $-E'-D1'$ としては、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2-NH_2$ 、 $-C(=O)-OH$ 、 $-C(=O)-O^-$ 、 $-C(=O)NH_2$ が特に好ましい。

n' は0~2の整数が好ましく、0または1が好ましい。

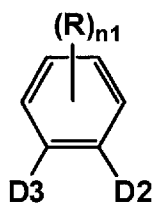
[0078] [化16]



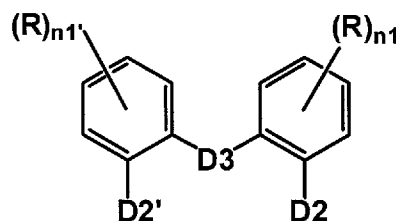
式(DL-1a)



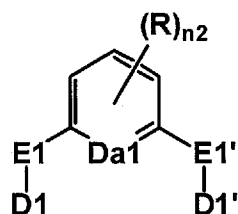
式(DL-1b)



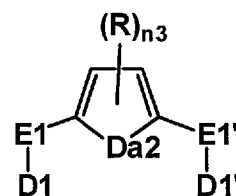
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

[0079] 式中、Rは前記式(DL)におけるRと同義である。n1は1~4の整数を表し、n2は1~3の整数を表し、n3は1または2を表す。n1'は0~4の整数を表す。D1~D3、D1'、D2'、Da1およびDa2は各々独立に前記Mに配位する配位原子を表し、D1~D3、D1'およびD2

' は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、D a 1 および D a 2 は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1 および E 1' は各々独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  または  $-C(R^2)_2-C(=O)-$  を表す。ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 $R^3$  はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の  $R^2$  は互いに同一でも異なってもよい。 $n_1 \sim n_3$  および  $n_1'$  が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。

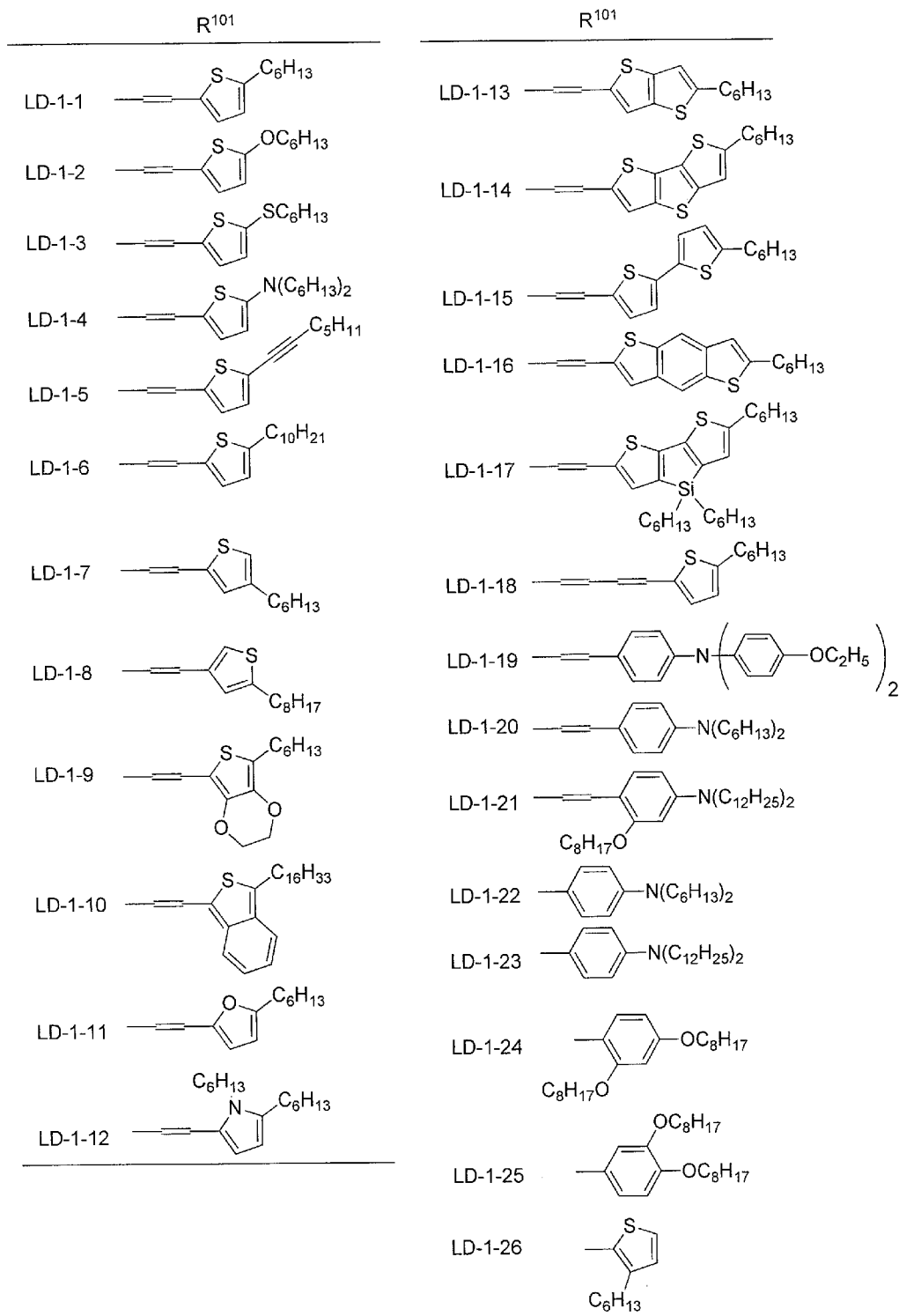
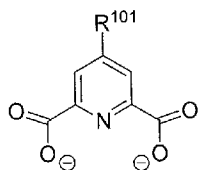
[0080] 上記式 (DL-1) ~ (DL-3) で表される配位子のうち、上記式 (DL-1)、(DL-3) で表される配位子が好ましく、式 (DL-3) で表される配位子がより好ましい。

また、式 (DL-1) で表される配位子は式 (DL-1 a) で表される配位子が好ましく、式 (DL-3) で表される配位子は式 (DL-3 a) で表される配位子が好ましい。

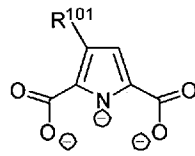
[0081] 以下に、配位子LDの具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0082]

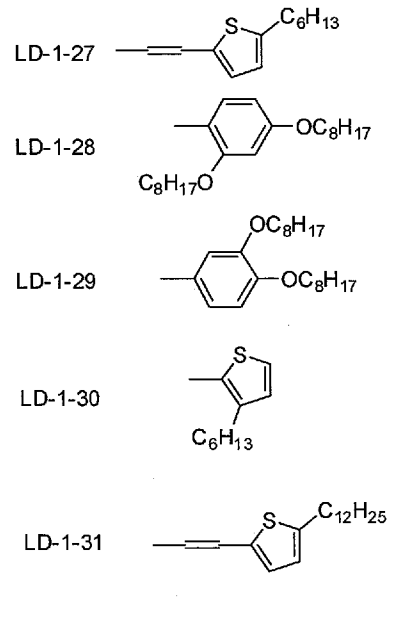
[化17]



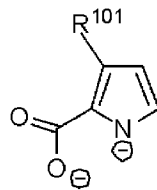
[0083] [化18]



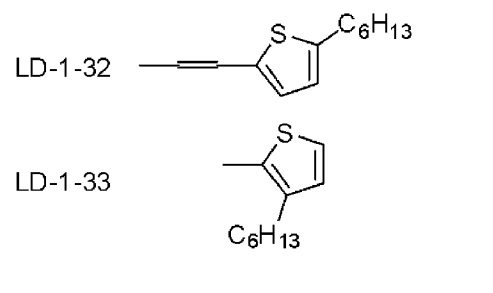
$R^{101}$



[0084] [化19]

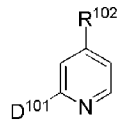


$R^{101}$



[0085]

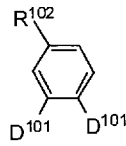
[化20]



	$D^{101}$	$R^{102}$
LD-3-1	$-\text{COO}^{\ominus}$	
LD-3-2	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-3	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-4	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-5	$-\text{COO}^{\ominus}$	
LD-3-6	$-\text{CH}_2\text{COOH}^{\ominus}$	
LD-3-7	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-8	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-9	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-10	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-11	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-12	$-\text{CONCOCH}_3^{\ominus}$	
LD-3-13	$-\text{CONSO}_2\text{CH}_3^{\ominus}$	

[0086]

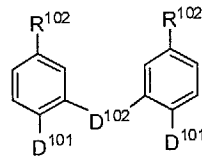
[化21]



	D <sup>101</sup>	R <sup>102</sup>
LD-4-1	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-2	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-3	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-4	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-5	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-6	-O <sup>⊖</sup>	
LD-4-7	-NH <sub>2</sub>	
LD-4-8	-NH <sub>2</sub>	
LD-4-9	-NH <sub>2</sub>	
LD-4-10	-NH <sub>2</sub>	
LD-4-11	-NH <sub>2</sub>	
LD-4-12	-NCOCH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	
LD-4-13	-NSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>⊖</sup>	

[0087]

[化22]



	D <sup>101</sup>	D <sup>102</sup>	R <sup>102</sup>
LD-5-1	-O <sup>⊖</sup>	-NH-	
LD-5-2	-O <sup>⊖</sup>	-NH-	
LD-5-3	-O <sup>⊖</sup>	-NH-	

[0088] これらの配位子LDは、米国特許出願公開第2005/0081911A 1号明細書、特開2010-13500号公報、特開2011-195745号公報、米国特許出願公開第2010/0258175A1号明細書、特許第4298799号公報、Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 2054~2058に記載の方法またはこれらに記載の文献もしくは参照文献に記載されている方法、もしくはこれらの方法に準じた方法で容易に合成することができる。

[0089] - 配位子LA -

配位子LAは、含窒素芳香ヘテロ環骨格を有し、かつ少なくとも1つの酸性基を有する2座または3座の配位子を表す。

酸性基は少なくとも2個有するのが好ましい。

[0090] (酸性基)

ここで、酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、pKaが11以下である。例えば、カルボキシ基、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基等の酸性を示す基である酸基、あるいはこれらのいずれかを有する基が挙げられ、好ましくは電子注入の観点からカルボキシ基あるいは



はこれを有する基である。また酸性基はプロトンを放出して解離した形を採っていてもよく、塩であってもよい。

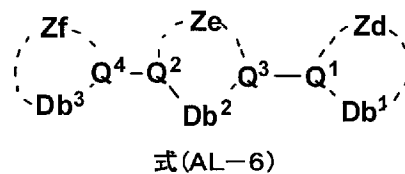
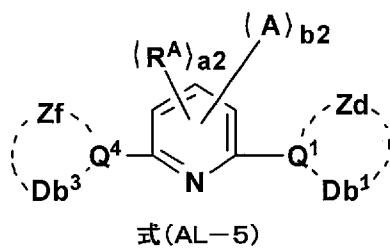
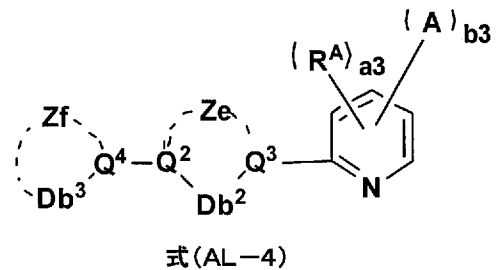
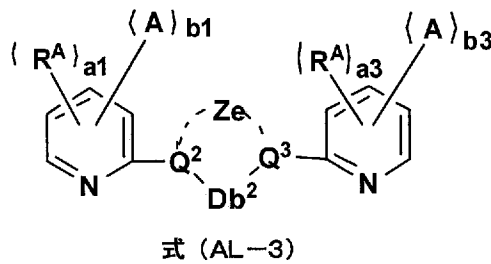
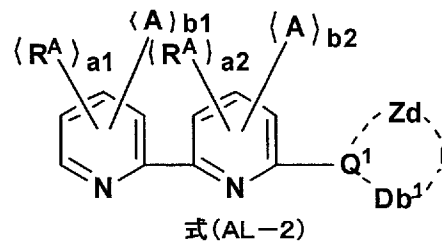
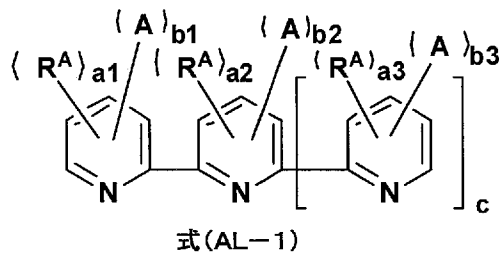
酸性基は、酸基が連結基を介して結合した基であってもよく、該連結基としては、アルキレン基が挙げられる。ここで、アルキレン基としては炭素数1～4がそれぞれ好ましい。

また、酸性基が塩の場合、その塩となるときの対イオンとしては特に限定されないが、例えば、前述の式(1)における対イオンC1で示す正のイオンの例が挙げられる。

本発明においては、電子移動の観点から連結基を介しない酸性基が好ましく、特に好ましくはカルボキシ基またはその塩である。

[0091] 配位子LAは、下記式(AL-1)～(AL-6)のいずれかで表される配位子が好ましい。

[0092] [化23]



[0093] 式中、Zd、ZeおよびZfは各々独立に、ベンゼン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、

トリアゾール環、オキサゾール環、トリアジン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、4H-ピラン環、1,4-ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはこれらの環のベンゼン縮環を表す。Aは酸性基を表す。Q<sup>1</sup>~Q<sup>4</sup>は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、Db<sup>1</sup>~Db<sup>3</sup>は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオン性の窒素原子またはアニオン性の炭素原子を表す。R<sup>A</sup>は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>およびb<sub>3</sub>は各々独立に0~4の整数を表し、a<sub>2</sub>およびb<sub>2</sub>は各々独立に0~3の整数を表し、cは0または1を表す。

ただし、式(A L - 1) ~ (A L - 6)で表される配位子は、少なくとも1つの酸性基を有する。

[0094] R<sup>A</sup>における置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。

これらの置換基の中でも、電子吸引性基が好ましい。なお、電子吸引性基は、ハメットのσ<sub>p</sub>値が、0以上の基が好ましい。

R<sup>A</sup>は、アリール基、ヘテロアリール基が好ましく、アリール基としては置換基を有してもよいフェニル基が好ましく、ヘテロアリール基としては、ヘテロアリール基のヘテロ環が、5または6員環で、環構成ヘテロ原子が、窒素原子または硫黄原子が好ましい。該ヘテロ環は芳香環やヘテロ環で縮環していてもよい。

R<sup>A</sup>におけるアリール基、ヘテロアリール基は置換基を有してもよく、このような置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

R<sup>A</sup>は、置換基を有してもよい、フェニル基、チエニル基、ピリミジニル基、ベンゾチアゾリル基がさらに好ましい。

[0095] cは1が好ましい。

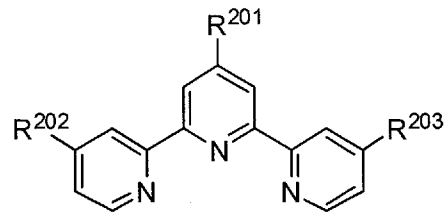
[0096] 前記式(A L - 1) ~ (A L - 6)で表される配位子のうち、式(A L - 1)で表される配位子が特に好ましい。

[0097] 以下に配位子L Aの具体例を示すが、これによって本発明が限定されるも

のではない。

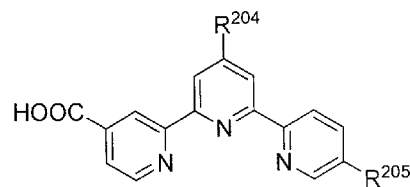
ここで、Phはフェニルを表す。

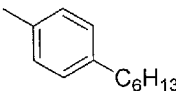
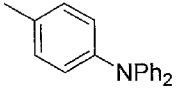
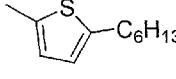
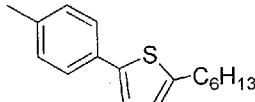

[0098] [化24]



	R <sup>201</sup>	R <sup>202</sup>	R <sup>203</sup>
LA-1-1	-COOH	-COOH	-COOH
LA-1-2	-COOH	-COOH	-H
LA-1-3	-H	-COOH	-H
LA-1-4	-H	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-H
LA-1-5	-H	-SO <sub>3</sub> H	-H

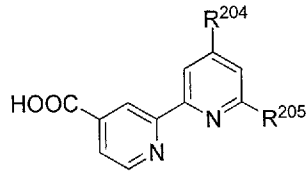
[0099] [化25]



	R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>		R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>
LA-2-1	-COOH		LA-2-5	-COOH	-CN
LA-2-2	-COOH		LA-2-6	-COOH	-CF <sub>3</sub>
LA-2-3	-COOH		LA-2-7	-COOH	-F
LA-2-4	-COOH		LA-2-8	-COOH	

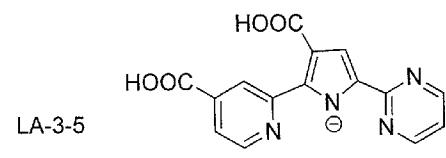
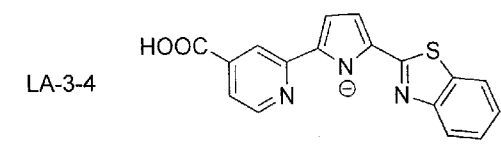
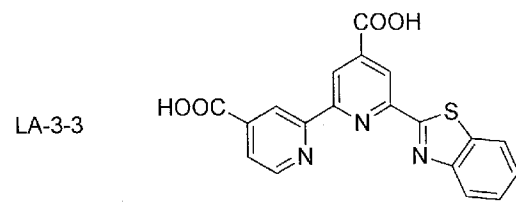
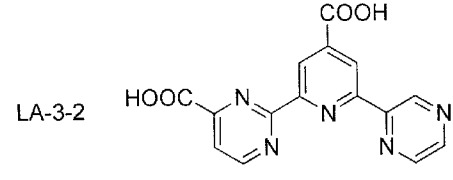
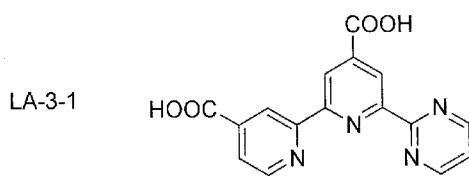
[0100]

[化26]



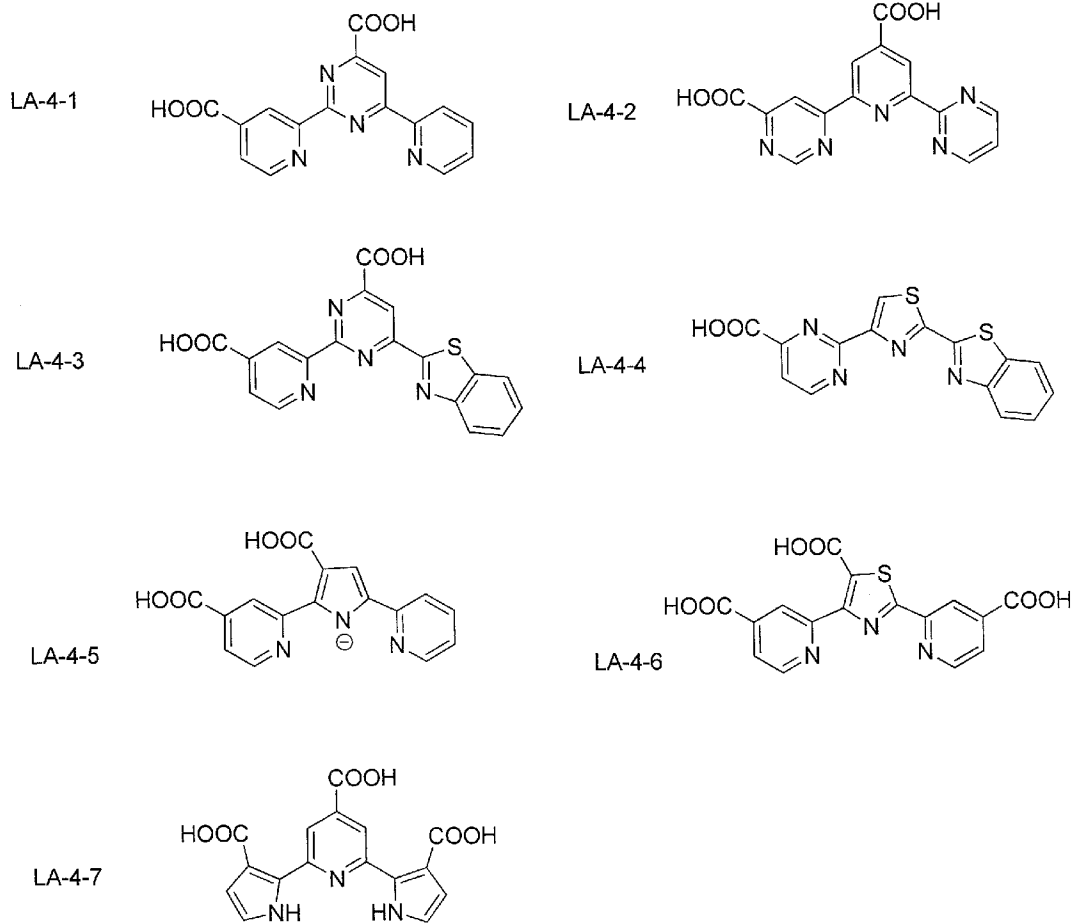
R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>	R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>
LA-2-13 -COOH		LA-2-16 -COOH	
LA-2-14 -COOH		LA-2-17 -COOH	
LA-2-15 -COOH		LA-2-18 -COOH	

[0101] [化27]



[0102]

[化28]



[0103] 上記配位子 LA は、配位子 LD と同様の方法で容易に合成できる。

[0104] - 配位子 X -

配位子 X は、単座または 2 座の配位子を表す。

アシルオキシ基（好ましくは炭素数 1～20 のアシルオキシ基、例えば、アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、サリチル酸、グリシルオキシ、N, N-ジメチルグリシルオキシ、オキサリレン（ $-OC(O)C(O)O-$ ）等）、アシルチオ基（好ましくは炭素数 1～20 のアシルチオ基、例えば、アセチルチオ、ベンゾイルチオ等）、チオアシルオキシ基（好ましくは炭素数 1～20 のチオアシルオキシ基、例えば、チオアセチルオキシ基（ $CH_3C(S)O-$ ）等）、チオアシルチオ基（好ましくは炭素数 1～20 のチオアシルチオ基、例えば、チオアセチルチオ（ $CH_3C(S)S-$ ）、チオベンゾイルチオ（ $PhC(S)S-$ ）等）、アシルアミノオキシ基（好ましくは

炭素数 1～20 のアシルアミノオキシ基、例えば、N-メチルベンゾイルアミノオキシ ( $\text{PhC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{O}-$ )、アセチルアミノオキシ ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ ) 等)、チオカルバメート基 (好ましくは炭素数 1～20 のチオカルバメート基、例えば、N, N-ジエチルチオカルバメート等)、ジチオカルバメート基 (好ましくは炭素数 1～20 のジチオカルバメート基、例えば、N-フェニルジチオカルバメート、N, N-ジメチルジチオカルバメート、N, N-ジエチルジチオカルバメート、N, N-ジベンジルジチオカルバメート等)、チオカルボネート基 (好ましくは炭素数 1～20 のチオカルボネート基、例えば、エチルチオカルボネート等)、ジチオカルボネート (好ましくは炭素数 1～20 のジチオカルボネート、例えば、エチルジチオカルボネート ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{S})\text{S}-$ ) 等)、トリチオカルボネート基 (好ましくは炭素数 1～20 のトリチオカルボネート基、例えば、エチルトリチオカルボネート ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}(\text{S})\text{S}-$ ) 等)、アシル基 (好ましくは炭素数 1～20 のアシル基、例えば、アセチル、ベンゾイル等)、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基 (好ましくは炭素数 1～20 のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチレンジチオ等)、アリールチオ基 (好ましくは炭素数 6～20 のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ、1, 2-フェレンジチオ等)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1～20 のアルコキシ基、例えばメトキシ等) およびアリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6～20 のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、キノリン-8-ヒドロキシル等) からなる群から選ばれた基で配位された 1 座又は 2 座の配位子、若しくはハロゲン原子 (好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボニル ( $\dots\text{C}=\text{O}$ )、ジアルキルケトン (好ましくは炭素数 3～20 のジアルキルケトン、例えばアセトン ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}\dots$ ) 等)、1, 3-ジケトン (好ましくは炭素数 3～20 の 1, 3-ジケトン、例えば、アセチルアセトン ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ )、トリフルオロアセチルアセトン ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ )、ジピバロイルメタン ( $\text{tC}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O}\dots$

)  $\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9$ )、ジベンゾイルメタン ( $\text{PhC}(\text{O}\cdots)\text{C}$   
 $\text{H}=\text{C}(\text{O}-)\text{Ph}$ )、3-クロロアセチルアセトン ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\cdots)\text{CC}$   
 $\text{I}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ )等)、カルボンアミド(好ましくは炭素数1~20の  
 カルボンアミド、例えば、 $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(\text{=NH})-$   
 $\text{C}(\text{=NH})\text{O}-$ 等)、チオカルボンアミド(好ましくは炭素数1~20の  
 チオカルボンアミド、例えば、 $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-$ 等)、またはチオ  
 尿素(好ましくは炭素数1~20のチオ尿素、例えば、 $\text{NH}(\cdots)=\text{C}(\text{S}$   
 $-)\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{N}(\cdots)=\text{C}(\text{S}-)\text{NHCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S}\cdots$   
 $)\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等)からなる配位子を表す。なお、「 $\cdots$ 」は配位結合を示す  
 。

[0105] 配位子Xは、好ましくはアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミ  
 ノオキシ基、ジチオカルバメート基、ジチオカルボネート基、トリチオカル  
 ボネート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イ  
 ソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ  
 基およびアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あ  
 るいはハロゲン原子、カルボニル、1, 3-ジケトンまたはチオ尿素からな  
 る配位子であり、より好ましくはアシルオキシ基、アシルアミノオキシ基、  
 ジチオカルバメート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シア  
 ネート基、イソシアネート基、シアノ基またはアリールチオ基からなる群から  
 選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、1, 3-ジケトンま  
 たはチオ尿素からなる配位子であり、特に好ましくはジチオカルバメート基  
 、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基およびイソシア  
 ネート基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原  
 子または1, 3-ジケトンからなる配位子であり、最も好ましくは、ジチオ  
 カルバメート基、チオシアネート基およびイソチオシアネート基からなる群  
 から選ばれた基で配位する配位子、あるいは1, 3-ジケトンからなる配位  
 子である。なお配位子Xがアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アル  
 キレン基等を含む場合、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されてい

ても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基、シクロアルキル基等を含む場合、それらは置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0106] Xが2座の配位子のとき、Xはアシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいは1, 3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド、またはチオ尿素からなる配位子であるのが好ましい。Xが1座配位子のとき、Xはチオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子、あるいはハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン、チオ尿素からなる配位子が好ましい。

[0107] 本発明においては、Xが、 $\text{NCS}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NCO}^-$  または $\text{H}_2\text{O}$ が好ましい

[0108] — 金属原子M —

Mは金属錯体色素の中心金属であり、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$ または $\text{Os}^{2+}$ を表すが、本発明においては $\text{Ru}^{2+}$ が好ましい。なお、光電変換素子中に組み込まれた状態においては、前記Mの価数は、周囲の材料との酸化還元反応により変化することがある。

[0109] — 電荷中和対イオンC I —

C Iは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。一般に、色素が陽イオン又は陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するかどうかは、金属錯体色素中の金属、配位子および置換基に依存する。

置換基が解離性基を有することなどにより、式(1)で表される金属錯体色素は解離して負電荷を持ってもよい。この場合、式(1)で表される金属



錯体色素全体の電荷はC Iにより電氣的に中性とされる。

[0110] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機又は有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えばテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオン又はプロトンである。

[0111] 対イオンC Iが負の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換アリーールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等）、アリーールジスルホン酸イオン（例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン等）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等が挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよく、金属錯イオン（例えばビスベンゼン-1,2-ジチオラトニックル(III)等）も使用可能である。

[0112] 本発明において、C Iは、ハロゲンイオン、アリーールスルホン酸イオン、アリーールジスルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたは水素イオンである無機又は有機のアンモニウムイオン、特にテトラブチルアンモニウムイオン、ナトリウムイオン、プロトンが好ましい。

[0113] — mX、mY —

式(1)中のmXは0~3を表し、0または1が好ましい。

式(1)中の $mY$ は0~2を表し、0が好ましい。

[0114] 以下に、本発明の金属錯体色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、下記に例示する構造において、配位子の $-CO_2H$ 、アンモニオ基は非解離であったり、カウンターイオンを省略して示したりするが、カウンターイオン(前記式(1)における $Cl$ )は、テトラブチルアンモニウムイオン( $+NBu_4$ )や、ナトリウムイオン、 $PF_6^-$ や、 $Cl^-$ 等のハロゲンイオンであってもよく、代表して示すものである。

[0115] ・金属錯体色素の具体例の標記方法

本発明の式(1)で表される化合物は、 $M(LD)(LA)(X)mX \cdot (Cl)mY$ であり、 $M$ が $Ru^{2+}$ を $Ru^{II}$ と標記し、配位子 $LD$ が前記例示の3座配位子 $LD-1-1$ 、配位子 $LA$ が前記例示の3座配位子 $LA-1-1$ 、 $mX$ と $mY$ がともに0の場合、 $Ru^{II}(LD-1-1)(LA-1-1)$ と標記する。これは、下記例1の金属錯体色素である。

また、配位子 $LD$ が前記例示の3座配位子 $LD-2-7$ 、配位子 $LA$ が前記例示の3座配位子 $LA-1-1$ 、 $mX$ が0、 $mY$ が2、 $X$ が $Cl^-$ の場合、 $Ru^{II}(LD-2-7)(LA-1-1)Cl_2$ と標記する。これは、下記例2の金属錯体色素である。

さらに、配位子 $LD$ が前記例示の2座配位子 $LD-3-5$ 、配位子 $LA$ が前記例示の3座配位子 $LA-1-1$ 、 $X$ が $NCS$ で $mX$ が1、 $mY$ が0の場合、 $Ru^{II}(LD-3-5)(LA-1-1)(NCS)$ と標記する。これは、下記例3の金属錯体色素である。

[0116]

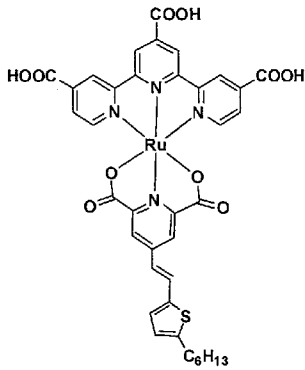
[化29]

金属錯体色素標記法

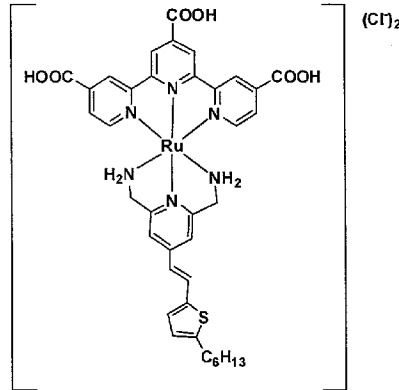
例1(LD:3座 LA:3座 Cl:無)

例2(LD:3座 LA:3座 Cl:有り)

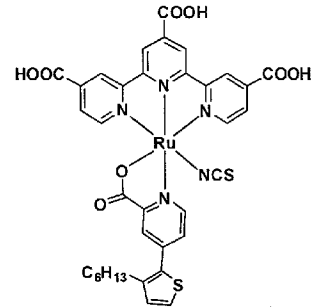
例3(LD:2座 LA:3座 Cl:無)



Ru<sup>II</sup>(LD-1-1)(LA-1-1)



Ru<sup>II</sup>(LD-2-7)(LA-1-1)Cl<sub>2</sub>



Ru<sup>II</sup>(LD-3-5)(LA-1-1)(NCS)

[0117] 以下に上記表記法により、本発明の金属錯体色素の具体例を示す。

- |                 |  |
|-----------------|--|
| [0118] 金属錯体色素 1 | Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 2        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-1-3)  |
| 金属錯体色素 3        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-2)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 4        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-3)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 5        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-4)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 6        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-6)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 7        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-9)(LA-1-1)  |
| 金属錯体色素 8        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-12)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 9        | Ru <sup>II</sup> (LD-1-13)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 10       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-15)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 11       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-16)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 12       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-17)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 13       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-21)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 14       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 15       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-1-1)   |
| 金属錯体色素 16       | Ru <sup>II</sup> (LD-1-30)(LA-1-1)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub> |

- [0119] 金属錯体色素 1 7 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-2-1)  
 金属錯体色素 1 8 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-2-2)  
 金属錯体色素 1 9 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-2-3)  
 金属錯体色素 2 0 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-2-9)  
 金属錯体色素 2 1 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-2-12)  
 金属錯体色素 2 2 Ru<sup>III</sup> (LD-1-6) (LA-2-4)  
 金属錯体色素 2 3 Ru<sup>III</sup> (LD-1-15) (LA-2-3)  
 金属錯体色素 2 4 Ru<sup>III</sup> (LD-1-17) (LA-2-4)  
 金属錯体色素 2 5 Ru<sup>III</sup> (LD-1-21) (LA-2-4)  
 金属錯体色素 2 6 Ru<sup>III</sup> (LD-1-24) (LA-2-3)  
 金属錯体色素 2 7 Ru<sup>III</sup> (LD-1-26) (LA-2-3)  
 金属錯体色素 2 8 Ru<sup>III</sup> (LD-1-26) (LA-2-4)
- [0120] 金属錯体色素 2 9 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-3-1)  
 金属錯体色素 3 0 Ru<sup>III</sup> (LD-1-15) (LA-3-2)  
 金属錯体色素 3 1 Ru<sup>III</sup> (LD-1-24) (LA-3-4) N<sup>+</sup> (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>  
 金属錯体色素 3 2 Ru<sup>III</sup> (LD-1-26) (LA-3-4) N<sup>+</sup> (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>
- [0121] 金属錯体色素 3 3 Ru<sup>III</sup> (LD-2-1) (LA-1-1)  
 金属錯体色素 3 4 Ru<sup>III</sup> (LD-2-1) (LA-1-2)  
 金属錯体色素 3 5 Ru<sup>III</sup> (LD-2-2) (LA-1-1)  
 金属錯体色素 3 6 Ru<sup>III</sup> (LD-2-2) (LA-1-2)  
 金属錯体色素 3 7 Ru<sup>III</sup> (LD-2-3) (LA-1-1)  
 金属錯体色素 3 8 Ru<sup>III</sup> (LD-2-3) (LA-1-2)  
 金属錯体色素 3 9 Ru<sup>III</sup> (LD-2-4) (LA-1-1)  
 金属錯体色素 4 0 Ru<sup>III</sup> (LD-2-6) (LA-1-1)  
 金属錯体色素 4 1 Ru<sup>III</sup> (LD-2-6) (LA-1-2)  
 金属錯体色素 4 2 Ru<sup>III</sup> (LD-2-7) (LA-1-1) Cl<sub>2</sub>

	金属錯体色素43	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-7)	(LA-1-2)	Cl <sub>2</sub>
	金属錯体色素44	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-9)	(LA-1-1)	(NCS) <sub>2</sub>
	金属錯体色素45	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-12)	(LA-1-1)	
	金属錯体色素46	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-12)	(LA-1-2)	
	金属錯体色素47	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-12)	(LA-1-1)	
	金属錯体色素48	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-13)	(LA-1-1)	
	金属錯体色素49	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-13)	(LA-1-2)	
	金属錯体色素50	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-13)	(LA-1-3)	
[0122]	金属錯体色素51	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-1)	(LA-2-4)	
	金属錯体色素52	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-2)	(LA-2-1)	
	金属錯体色素53	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-3)	(LA-2-3)	
	金属錯体色素54	Ru <sup>III</sup>	(LD-2-6)	(LA-2-4)	
[0123]	金属錯体色素55	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-1)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素56	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-1)	(LA-1-2)	NCS
	金属錯体色素57	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-2)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素58	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-2)	(LA-1-3)	NCS
	金属錯体色素59	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-3)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素60	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-5)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素61	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-6)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素62	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-7)	(LA-1-1)	(NCS) <sub>2</sub>
	金属錯体色素63	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-12)	(LA-1-1)	NCS
	金属錯体色素64	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-13)	(LA-1-1)	NCS
[0124]	金属錯体色素65	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-3)	(LA-2-1)	NCS
	金属錯体色素66	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-5)	(LA-2-2)	NCS
	金属錯体色素67	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-6)	(LA-2-2)	NCS
	金属錯体色素68	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-7)	(LA-2-3)	(NCS) <sub>2</sub>
	金属錯体色素69	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-12)	(LA-2-4)	NCS
	金属錯体色素70	Ru <sup>III</sup>	(LD-3-13)	(LA-2-4)	NCS

- [0125] 金属錯体色素 7 1  $Ru^{III} (LD-4-1) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 2  $Ru^{III} (LD-4-1) (LA-1-2) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 3  $Ru^{III} (LD-4-2) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 4  $Ru^{III} (LD-4-2) (LA-1-3) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 5  $Ru^{III} (LD-4-3) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 6  $Ru^{III} (LD-4-3) (LA-1-5) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 7  $Ru^{III} (LD-4-4) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 8  $Ru^{III} (LD-4-4) (LA-1-2) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 7 9  $Ru^{III} (LD-4-6) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 8 0  $Ru^{III} (LD-4-7) (LA-1-1) (NCS)_2$
- 金属錯体色素 8 1  $Ru^{III} (LD-4-12) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 8 2  $Ru^{III} (LD-4-13) (LA-1-1) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- [0126] 金属錯体色素 8 3  $Ru^{III} (LD-4-6) (LA-2-3) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$
- 金属錯体色素 8 4  $Ru^{III} (LD-4-7) (LA-2-1) (NCS)_2$
- 金属錯体色素 8 5  $Ru^{III} (LD-4-12) (LA-2-3) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$

金属錯体色素 86  $Ru^{II} (LD-4-13) (LA-2-3) (NCS) N^+ (C_4H_9)_4$

[0127] 金属錯体色素 87  $Ru^{II} (LD-5-1) (LA-3-1)$

金属錯体色素 88  $Ru^{II} (LD-5-3) (LA-3-4)$

金属錯体色素 89  $Ru^{II} (LD-1-24) (LA-3-1)$

金属錯体色素 90  $Ru^{II} (LD-1-26) (LA-3-3) N^+ (C_4H_9)_4$

[0128] 本発明の金属錯体色素は、米国特許出願公開第 2005/0081911 A1 号明細書、特開 2010-13500 号公報、特開 2011-195745 号公報、特開 2001-291534 号公報、Chem. Commun., 2009, 5844~5846 に記載の方法およびこれらに記載の文献もしくは参照文献に記載された方法、または、これらの方法に準じた方法で容易に合成することができる。

[0129] 本発明の金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは 300~1000 nm の範囲であり、より好ましくは 350~950 nm の範囲であり、特に好ましくは 370~900 nm の範囲である。

[0130] - 導電性支持体 -

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。プラスチックの支持体としては、例えば、特開 2001-291534 号公報の段落番号 0153 に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック（特開 2005-135902 号公報）、導電性樹脂（特開 2001-160425 号公報）を用いてもよい。導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開 2003-123859 号公報に記載の高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜、特開 2002-260746 号公報に記載のライトガイド機能が挙げられる。

[0131] 導電膜層の厚さは 0.01~30  $\mu m$  であることが好ましく、0.03~

25  $\mu\text{m}$ であることが更に好ましく、特に好ましくは0.05~20  $\mu\text{m}$ である。

[0132] 導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。金属酸化物としてはスズ酸化物が好ましく、インジウムスズ酸化物、フッ素ドープド酸化物が特に好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体1  $\text{m}^2$ 当たりの0.1~100 gが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

[0133] — 半導体微粒子 —

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン（チタニア）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0134] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、または、ルチル型があげられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。チタニアナノチューブ・ナノワイヤー・ナノロッドをチタニア微粒子に混合するか、または半導体電極として用いてもよい。

[0135] 半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として0.001~1  $\mu\text{m}$ 、分散物の平均粒径として0.01~100  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗



設する方法として、湿式法、乾式法、その他の方法が挙げられる。

[0136] 透明導電膜と半導体層（感光体層）の間には、電解質と電極が直接接触することによる逆電流を防止するため、短絡防止層を形成することが好ましい。光電極と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常5000倍程度である。一般に、半導体微粒子を含む層の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体層である感光体層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1~100 $\mu\text{m}$ である。色素増感太陽電池として用いる場合は1~50 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、3~30 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、100~800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で10分~10時間焼成してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は60~400 $^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0137] なお、半導体微粒子の支持体1 $\text{m}^2$ 当たりの塗布量は0.5~500g、さらには5~100gが好ましい。色素の使用量は、全体で、支持体1 $\text{m}^2$ 当たり0.01~100ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1~50ミリモル、特に好ましくは0.1~10ミリモルである。この場合、本発明の金属錯体色素の使用量は5モル%以上とすることが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.001~1ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1~0.5ミリモルである。このような色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

前記色素が塩である場合、前記特定の金属錯体色素の対イオンは特に限定されず、例えばアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン等が挙げ

られる。

[0138] 色素を吸着させた後に、アミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてピリジン類（例えば4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン）等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0139] 本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子10）および色素増感太陽電池（例えば色素増感太陽電池20）においては、少なくとも上記の本発明の金属錯体色素を使用する。

[0140] 本発明においては、本発明の金属錯体色素と他の色素を併用してもよい。

併用する色素としては、特表平7-500630号公報に記載のRu錯体色素（特に第5頁左下欄5行目～第7頁右上欄7行目に例1～例19で合成された色素）、特表2002-512729号公報に記載のRu錯体色素（特に第20頁の下から3行目～第29頁23行目に例1～例16で合成された色素）、特開2001-59062号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0087～0104に記載の色素）、特開2001-6760号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0093～0102に記載の色素）、特開2001-253894号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0009～0010に記載の色素）、特開2003-212851号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0005に記載の色素）、国際公開第2007/91525号パンフレットに記載のRu錯体色素（特に、[0067]に記載の色素）、特開2001-291534号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0120～0144に記載の色素）、特開2012-012570号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0095～0103に記載の色素）、特開2013-084594号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0072～0081などに記載の色素）、特開平11-214730号公報に記載のスクアリウムシアニン色素（特に、段落番号0036～0047に記載の色素）、特開2012-144688号公報に記載のスクアリウムシアニン色素（特に、段落番号0039～004

6および段落番号0054~0060に記載の色素)、特開2012-84503号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素(特に、段落番号0066~0076などに記載の色素)、特開2004-063274号公報に記載の有機色素(特に、段落番号0017~0021に記載の色素)、特開2005-123033号公報に記載の有機色素(特に、段落番号0021~0028に記載の色素)、特開2007-287694号公報に記載の有機色素(特に、段落番号0091~0096に記載の色素)、特開2008-71648号公報に記載の有機色素(特に、段落番号0030~0034に記載の色素)、国際公開第2007/119525号パンフレットに記載の有機色素(特に、[0024]に記載の色素)、Angew. Chem. Int. Ed., 49, 1~5(2010)などに記載のポルフィリン色素、Angew. Chem. Int. Ed., 46, 8358(2007)などに記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

併用する色素として好ましくは、Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。

[0141] 本発明の金属錯体色素と他の色素を併用する場合、本発明の金属錯体色素の質量/他の色素の質量の比は、95/5~10/90が好ましく、95/5~50/50がより好ましく、95/5~60/40がさらに好ましく、95/5~65/35が特に好ましく、95/5~70/30が最も好ましい。

[0142] - 電荷移動体層 -

本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層であり、受光電極と対極(対向電極)との間に設けられる。電荷移動体層は電解質を含む。電解質の例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩などが挙げられる。光電変換効率を高めるためには液体電解質が好ましい。液体電解質の有機溶媒はニトリル化合物、エーテル化合物、エステル

化合物等が用いられるが、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0143] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルピオローゲン（例えばメチルピオローゲンクロリド、ヘキシルピオローゲンブロミド、ベンジルピオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類（例えばヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、2価と3価の鉄錯体の組み合わせ（例えば赤血塩と黄血塩の組み合わせ）、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせ、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせが好ましい。

[0144] 前記コバルト錯体は、なかでも下記式（C C）で表される錯体が好ましい。

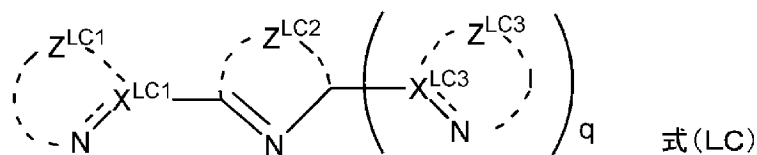
[0145] 
$$Co(LL)_m a (X)_m b \cdot Cl$$
 式（C C）

[0146] 式（C C）において、LLは2座または3座の配位子を表す。Xは単座の配位子を表す。maは0～3の整数を表す。mbは0～6の整数を表す。Clは電荷を中和させるのに対しイオンが必要な場合の対イオンを表す。

[0147] Clは前記式（I）におけるClが挙げられる。

LLは下記式（LC）で表される配位子が好ましい。

[0148] [化30]



[0149] 式（LC）において、 $X^{LC1}$ および $X^{LC3}$ は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。ここで、 $X^{LC1}$ が炭素原子の場合、 $X^{LC1}$ とN原子の結合は二重結合（ $X^{LC1} = N$ ）を表し、 $X^{LC3}$ が炭素原子の場合、 $X^{LC3}$ とN原子の結合

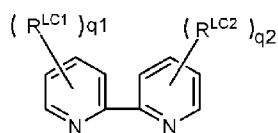
は二重結合 ( $X^{LC3}=N$ ) を表し、 $X^{LC1}$  が窒素原子の場合、 $X^{LC1}$  と N 原子の結合は単結合 ( $X^{LC1}-N$ ) を表し、 $X^{LC3}$  が窒素原子の場合、 $X^{LC3}$  と N 原子の結合は単結合 ( $X^{LC3}-N$ ) を表す。

$Z^{LC1}$ 、 $Z^{LC2}$  および  $Z^{LC3}$  は各々独立に、5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 $Z^{LC1}$ 、 $Z^{LC2}$  および  $Z^{LC3}$  は置換基を有していてもよく、置換基を介して隣接する環と閉環していてもよい。 $q$  は 0 または 1 を表す。該置換基としては、後述の置換基 T が挙げられる。なお、 $q$  が 0 の場合、 $X^{LC3}$  が  $Z^{LC2}$  で形成される 5員環または6員環に結合する位置の炭素原子は水素原子、または  $Z^{LC3}$  で形成されるヘテロ環基以外の置換基が結合する。

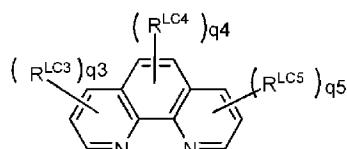
[0150] X はハロゲンイオンであることが好ましい。

[0151] 上記式 (LC) で表される配位子は、下記式 (LC-1) ~ (LC-4) で表される配位子がより好ましい。

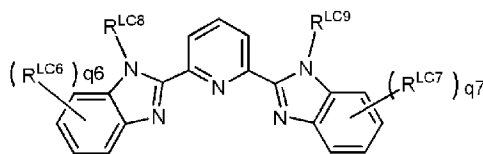
[0152] [化31]



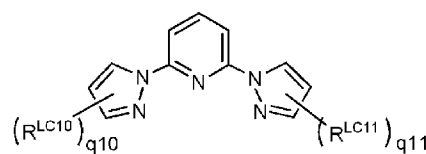
式(LC-1)



式(LC-2)



式(LC-3)



式(LC-4)

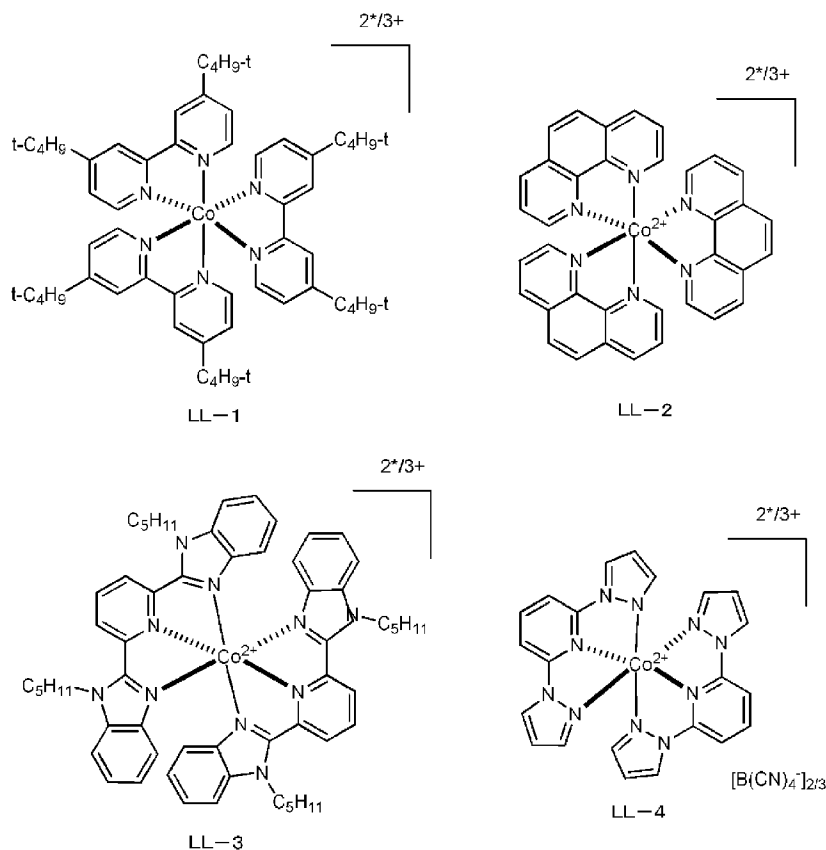
[0153]  $R^{LC1} \sim R^{LC11}$  は各々独立に置換基を表す。 $q1$ 、 $q2$ 、 $q6$  および  $q7$  は各々独立に、0~4の整数を表す。 $q3$ 、 $q5$ 、 $q10$  および  $q11$  は各々独立に、0~3の整数を表す。 $q4$  は0~2の整数を表す。

[0154] 式 (LC-1) ~ (LC-4) において、 $R^{LC1} \sim R^{LC11}$  の置換基としては例えば、脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。置換基の具体的な例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアル基、

アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環等を挙げることができる。好ましい例としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル、シクロヘキシル、ベンジル等）、アリール基（例えばフェニル、トリル、ナフチル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、*n*-ブチルチオ、*n*-ヘキシルチオ、2-エチルヘキシルチオ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、ヘテロ環基（例えば、2-チエニル、2-フリル等）を挙げることができる。

[0155] 式(LC)で表されるコバルト錯体の具体例としては、例えば以下の錯体が挙げられる。

[0156] [化32]



[0157] 電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせを用いる場合、5員環また

は6員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。

[0158] 酸化還元対を、これらを溶かす有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,3-ジメチルイミダゾリノン、3-メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマーとしては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド等が挙げられる。溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。この場合のポリマーの添加量は1~50質量%である。また、 $\gamma$ -ブチロラクトンを電解液に含んでいてもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり変換効率が向上する。

[0159] 電解質への添加物として、前述の4-tert-ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物およびアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物および窒素を含まない複素環を加えることができる。

[0160] また、光電変換効率を向上するために、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、逆に水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0161] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウムまたはトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。こ

これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持っていてもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。

[0162] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。

[0163] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい。ゲル化剤としては、分子量1000以下の有機化合物、分子量500～5000の範囲のSi含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物からできる有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。

[0164] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物またはモノマー、架橋剤、電解質および溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いても良い。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖の繰り返し単位中に持つ高分子およびこれらを求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メタクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアルキレングリールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加しても良い。

[0165] マトリックスポリマーとして2官能以上のイソシアネートを一方の成分として、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基などの官能基と反応させた架橋ポリマーを含む系を用いても良い。また、ヒドロシル基と二重結合性化合物による架橋高分子、ポリスルホン酸またはポリカルボン酸などを2価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いても良い。



[0166] 上記擬固体の電解質との組み合わせで好ましく用いることができる溶媒としては、特定のリン酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定の比誘電率を持つ溶媒などが挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させても良く、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0167] 以上の液体電解質および擬固体電解質の代わりにp型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層、例えば、CuI、CuNCSなどを用いることができる。また、Nature, vol. 486, p. 487 (2012)等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いても良い。ホール輸送層として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリシランなどの導電性高分子、および2個の環がC、Siなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0168] 酸化還元対は、電子のキャリアになるため、濃度は合計で0.01モル/L以上が好ましく、0.1モル/L以上がより好ましく、0.3モル/L以上が特に好ましい。酸化還元対の合計の濃度の上限は特に制限はないが、通常5モル/L程度である。

[0169] - 共吸着剤 -

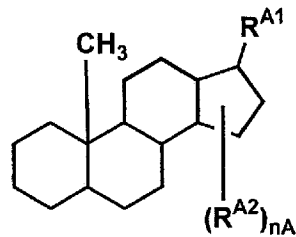
本発明の光電変換素子においては、本発明の金属錯体色素または必要により併用する色素とともに共吸着剤を使用することが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシル基もしくはその塩の基）を1つ以上有する共吸着剤が好ましく、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、例えばブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノ

デオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

[0170] 好ましい共吸着剤は、下記式 (CA) で表される化合物である。

[0171] [化33]



式 (CA)

[0172] 式中、R<sup>A1</sup>は酸性基を有する置換基を表す。R<sup>A2</sup>は置換基を表す。nAは0以上の整数を表す。

[0173] 酸性基は、先に示したものと同義であり、好ましい範囲も同じである。

R<sup>A1</sup>は、これらの中でも、カルボキシル基またはスルホ基もしくはそれらの塩が置換したアルキル基が好ましく、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ がさらに好ましい。

[0174] R<sup>A2</sup>は、後述の置換基Tが挙げられるが、中でもアルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アリールアミノカルボニルオキシ基が好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基がより好ましい。

nAは2～4であることが好ましい。

[0175] これらの具体的化合物は、上述のステロイド骨格を有する化合物として例示した化合物が挙げられる。

[0176] 本発明の共吸着剤は、半導体微粒子に吸着させることにより、色素の非効率な会合を抑制する効果および半導体微粒子表面から電解質中のレドックス系への逆電子移動を防止する効果がある。共吸着剤の使用量は特に限定されないが、上記色素1モルに対して、好ましくは1～200モル、さらに好ま

しくは10～150モル、特に好ましくは20～50モルであることが上記の作用を効果的に発現させられる観点から好ましい。

[0177] <置換基T>

本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、錯体、そのイオンを含む意味に用いる。また、所望の効果を奏する範囲で、所定の一部を変化させた誘導体を含む意味である。また、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基および配位子についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

また、本明細書において、単に置換基としてしか記載されていないのは、この置換基Tを参照するものであり、また、各々の基、例えば、アルキル基、が記載されているのみの時は、この置換基Tの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0178] 置換基Tとしては、下記のもので挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数5～20での、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20で、環構成原子に少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5員環または6員環のヘテロ環基が

より好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アルケニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等)、アルキニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20で、例えば、2-プロピニルオキシ、4-ブチニルオキシ等)、シクロアルキルオキシ基(好ましくは炭素数3~20で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26で、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ)、

[0179] アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20ので、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、シクロアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数4~20ので、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~20で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、N、N-ジメチルアミノ、N、N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、N-アリルアミノ、N-(2-プロピニル)アミノ、N-シクロヘキシルアミノ、N-シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルファモイ

ル基が好ましく、例えば、N、N-ジメチルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのカルバモイル基が好ましく、例えば、N、N-ジメチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、

[0180] アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-シクロヘキシルスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数3~20で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、4-メチルシクロヘキシルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26で、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、

[0181] シリル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリーロキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、ア

リール、アルコキシおよびアリアルオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシル基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基である。

[0182] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリアル基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0183] <対極(対向電極)>

対極は、色素増感太陽電池(光電気化学電池)の正極として働くものであることが好ましい。対極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0184] 本発明は、特許第4260494号公報、特開2004-146425号公報、特開2000-340269号公報、特開2002-289274号公報、特開2004-152613号公報、特開平9-27352号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開2004-152613号公報、特開2000-90989号公報、特開

2003-217688号公報、特開2002-367686号公報、特開2003-323818号公報、特開2001-43907号公報、特開2000-340269号公報、特開2005-85500号公報、特開2004-273272号公報、特開2000-323190号公報、特開2000-228234号公報、特開2001-266963号公報、特開2001-185244号公報、特表2001-525108号公報、特開2001-203377号公報、特開2000-100483号公報、特開2001-210390号公報、特開2002-280587号公報、特開2001-273937号公報、特開2000-285977号公報、特開2001-320068号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

[0185] <<色素溶液、それを用いた色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法>>

本発明においては、本発明の金属錯体色素を含有する色素溶液を使用して色素吸着電極を製造することが好ましい。

このような色素溶液には、本発明の金属錯体色素が有機溶媒に溶解されたり、必要により共吸着剤や他の成分を含んでもよい。

使用する溶媒としては、特開2001-291534号公報に記載の溶媒が挙げられるが特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、アルコール類、炭化水素類、および、これらの2種以上の混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0186] 色素溶液は共吸着剤を含有することが好ましく、共吸着剤としては、前述の共吸着剤が好ましく、なかでも前記式(CA)で表される化合物が好まし

い。

ここで、本発明の色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を製造する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素や共吸着剤が濃度調整されているものが好ましい。本発明では、本発明の金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有することが好ましい。

[0187] 色素溶液は、水分含有量を調整することが特に好ましく、従って、本発明では水の含有量（含有率）を0～0.1質量%に調整することが好ましい。

同様に、光電変換素子や色素増感太陽電池における電解質の水分含有量の調整も、本発明の効果を効果的に奏するために好ましく、このため、この電解液の水分含有量（含有率）を0～0.1質量%に調整することが好ましい。この電解質の調整は、色素溶液で行なうのが特に好ましい。

[0188] 本発明では、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に金属錯体色素を担持させてなる色素増感太陽電池用の半導体電極である色素吸着電極が好ましい。

すなわち、色素増感太陽電池用の色素吸着電極は、上記色素溶液から得られてなる組成物を、半導体微粒子を付与した導電性支持体上に塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としたものが好ましい。

本発明では、この色素増感太陽電池用の色素吸着電極を使用し、電解質、および対極を準備し、これらを用いて組み立てることで、色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

## 実施例

[0189] 以下に実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0190] [金属錯体色素の合成]

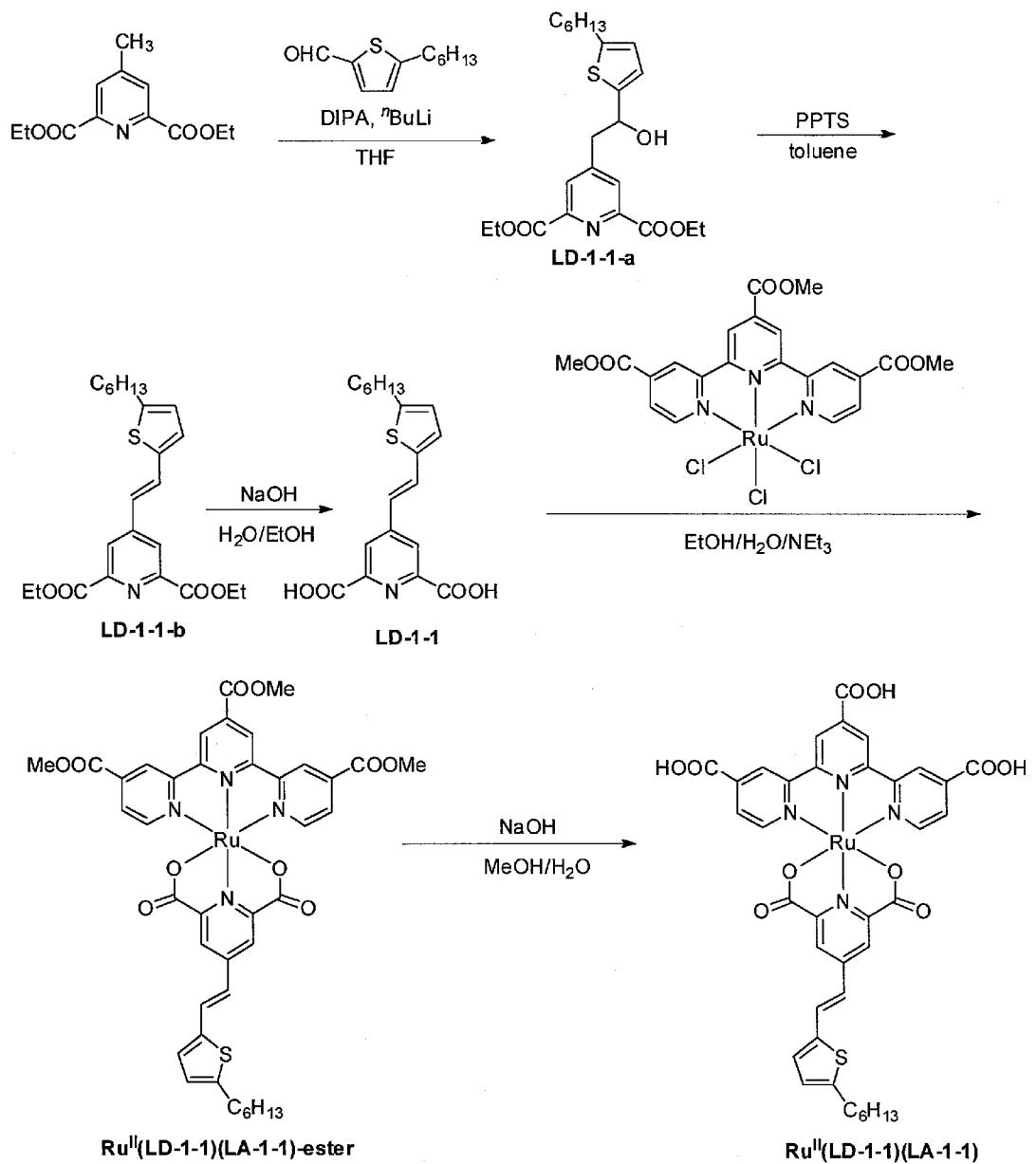
実施例1 [金属錯体色素Ru<sup>II</sup> (LD-1-1) (LA-1-1) の合成]

下記反応スキームで、配位子LD-1-1を合成し、金属錯体色素Ru<sup>II</sup> (LD-1-1) (LA-1-1) を合成した。

[0191]



[化34]



[0192] (1) 化合物LD-1-1-aの合成

窒素雰囲気下、テトラヒドロフラン（THF）25 mLにジイソプロピルアミン（DIPA）5.4 gを溶解し、 $-20^{\circ}\text{C}$ に冷却した。ここにn-ブチルリチウム（1.6 mol/Lヘキサン溶液）35 mLを滴下し、 $-20^{\circ}\text{C}$ で30分間攪拌後、2,6-ジエチルカルボキシ-4-メチルピリジン6.4 gのテトラヒドロフラン溶液50 mLを滴下し、 $0^{\circ}\text{C}$ で75分間攪拌した。この懸濁液に5-ヘキシルチオフェン-2-カルボキシアリド3

． 5 g のテトラヒドロフラン溶液 10 mL を滴下し、室温で 90 分間攪拌した。その後、飽和塩化アンモニウム水溶液 100 mL を添加後、分液を行い、有機層を減圧下濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物 5.2 g を得た。

[0193] (2) 化合物 LD-1-1-b の合成

窒素雰囲気下、トルエン 50 mL に化合物 LD-1-1-a 4.9 g と PPTS (ピリジニウムパラトルエンスルホン酸) 3.7 g を加え、4 時間加熱還流を行った。飽和重曹水 50 mL および酢酸エチル 100 mL で分液を行い、有機層を濃縮した。得られた粗生成物をメタノールで再結晶することで目的物 4.5 g を得た。

[0194] (3) 配位子 LD-1-1 の合成

エタノール 50 mL に化合物 LD-1-1-b 4.2 g を 50°C で溶解し、水酸化ナトリウム 1.0 g をエタノール 50 mL と水 5 mL の混合液に溶解させた溶液を加え、2 時間室温で攪拌した。反応液を氷冷しながら、0.2 M 塩酸水溶液を徐々に添加し、pH が 2 になるまで加えた。析出した結晶を濾過して得られた粗生成物をメタノールで再結晶することで目的物 3.8 g を得た。

[0195] (4) Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-1-1) - ester の合成

窒素雰囲気下、エタノール 500 mL と水 100 mL の混合溶液に、(Me<sub>3</sub>-tctpy)RuCl<sub>3</sub> 305 mg [Me<sub>3</sub>-tctpy は 4, 4', 4''-トリ(メトキシカルボニル)-2, 2':6', 2''-テルピリジルである]、化合物 LD-1-1 260 mg、トリエチルアミン 1.5 mL を加え、3 時間加熱還流した。反応溶液を減圧濃縮し、酢酸エチル 20 mL と水 200 mL を加え、分液を行い、有機層を減圧下濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで目的物 294 mg を得た。

[0196] (5) 金属錯体色素 Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-1-1) の合成

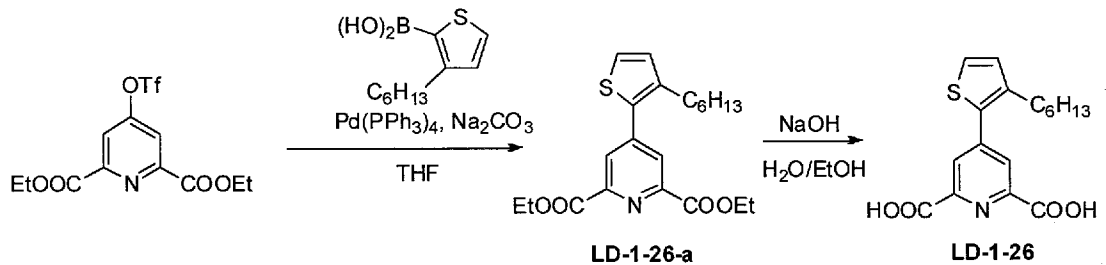
窒素雰囲気下、メタノール 30 mL に、Ru<sup>III</sup> (LD-1-1) (LA-

1-1) - ester 100 mg を加え、完全に溶解させた。ここに、1 規定の水酸化ナトリウム水溶液 10 mL を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応液を減圧濃縮し、得られた固体を水 30 mL に溶解させ、この溶液に 1 規定のトリフルオロメタンスルホン酸水溶液を 10 mL 加えた。析出した固体を濾過により回収し、水 10 mL、続いてジエチルエーテル 10 mL 洗浄することで、目的物 82 mg を得た。

[0197] 実施例 2 [金属錯体色素 Ru<sup>II</sup> (LD-1-26) (LA-1-1) の合成]

下記反応スキームで、配位子 LD-1-26 を合成し、上記の金属錯体色素 Ru<sup>II</sup> (LD-1-1) (LA-1-1) と同様の方法で金属錯体色素 Ru<sup>II</sup> (LD-1-26) (LA-1-1) を合成した。

[0198] [化35]

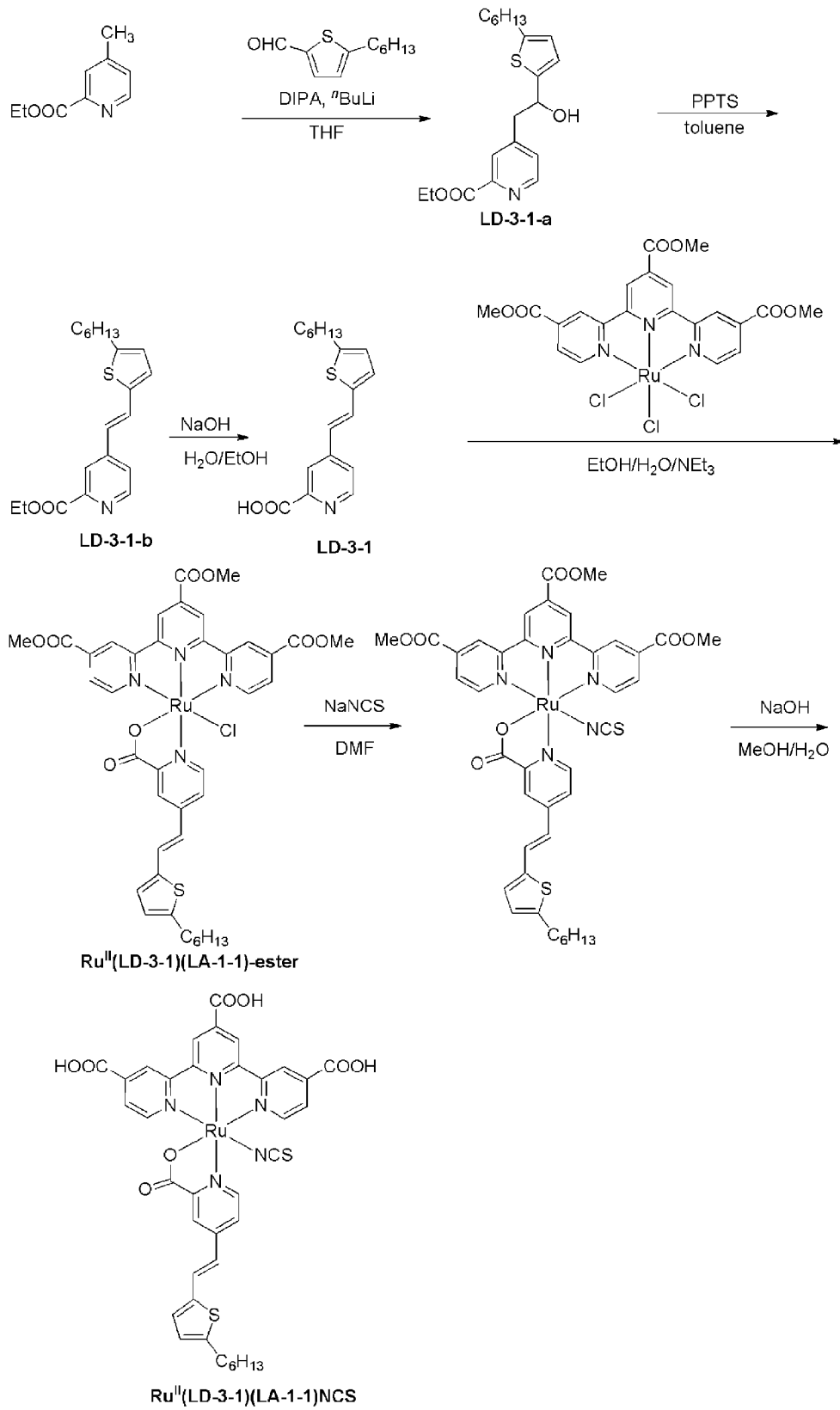


[0199] 実施例 3 [金属錯体色素 Ru<sup>II</sup> (LD-3-1) (LA-1-1) NCS の合成]

下記反応スキームで、配位子 LD-3-1 を合成し、金属錯体色素 Ru<sup>II</sup> (LD-3-1) (LA-1-1) NCS を合成した。

[0200]

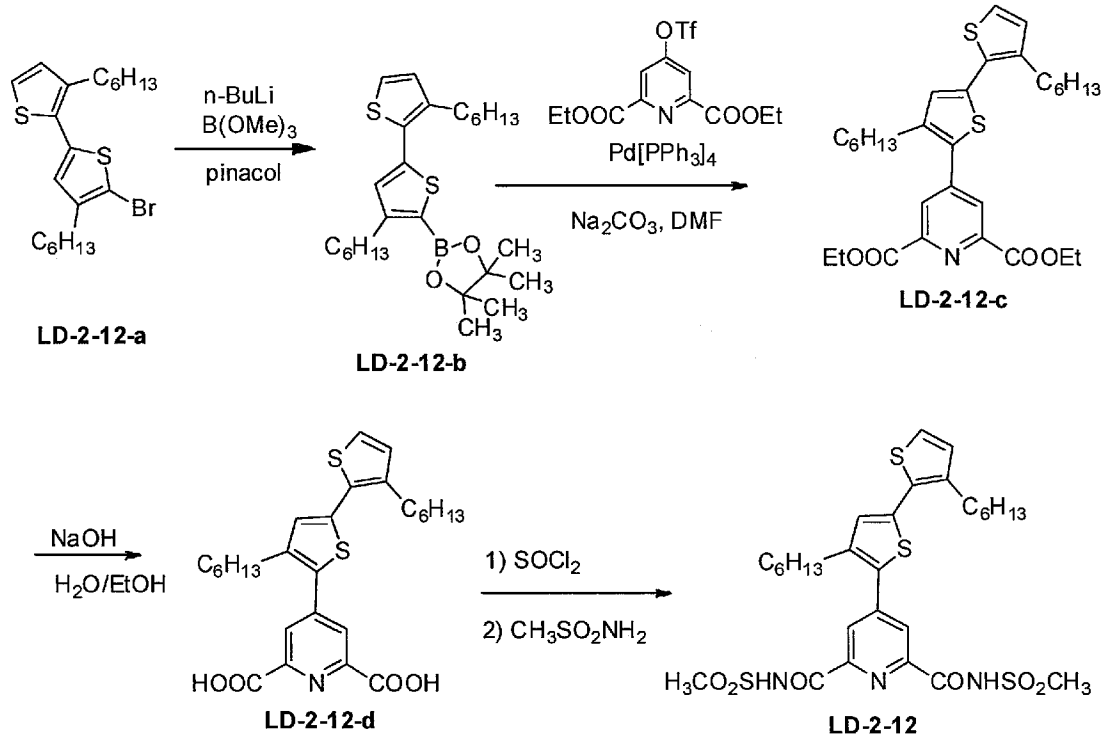
[化36]





u<sup>III</sup> (LD-2-12) (LA-1-1) を合成した。

[0207] [化38]



[0208] 実施例 8 [金属錯体色素 Ru<sup>III</sup> (LD-1-24) (LA-3-1) の合成]

下記の方法に従って配位子 LA-3-1Me を合成し、前記の金属錯体色素 Ru<sup>III</sup> (LD-1-24) (LA-1-1) と同様の方法で金属錯体色素 Ru<sup>III</sup> (LD-1-24) (LA-3-1) を合成した。

[0209] (配位子 LA-3-1Me の合成)

2-ブロモピリミジン 5 g に下記スズ化反応を適用し、スズ化体 LA-3-1A を得た。ジメチル 6-ブロモ-2, 2'-ビピリジン-4, 4'-ジカルボキシレート 2 g と上記スズ化体 LA-3-1A を用いてスティルカップリングを適用し、配位子 LA-3-1 のジメチルエステル体である配位子 LA-3-1Me を得た。

[0210] (スズ化反応)

ハロゲンが置換した基質約 5 g に対し、1.2 倍モルのビストリブチルスズ、0.05 倍モルのテラキストリフェニルフォスフィンパラジウムをト

ルエン100ml中で窒素雰囲気下、還流した。薄層クロマトグラフィーで反応終了を確認し、室温冷却後、反応液を濾過、濃縮し、分取カラムクロマトグラフィー装置〔山善（株）社製A1-580〕および溶離液としてn-ヘキサン、酢酸エチル、メタノールの混合溶媒を用いて濃度勾配を制御しながら流すことで分離精製を行った。目的のフラクションを濃縮することでスズ化体が得られる。

[0211] 実施例9〔金属錯体色素Ru<sup>III</sup>(LD-1-26)(LA-3-3)N<sup>+</sup>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>の合成〕

下記の方法に従って配位子LA-3-3Meを合成し、前記の金属錯体色素Ru<sup>III</sup>(LD-1-26)(LA-1-1)と同様の方法で金属錯体色素Ru<sup>III</sup>(LD-1-26)(LA-3-3)N<sup>+</sup>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>を合成した。

[0212] (配位子LA-3-3Meの合成)

前記の配位子LA-3-1Meの合成において、2-ブロモピリミジン5gを等モルの2-ブロモベンゾチアゾールに置き換え、その他は同様にして配位子LA-3-3のジメチルエステル体である配位子LA-3-3Meを得た。

[0213] 実施例10で使用する残りの金属錯体色素も、上記実施例1~9と同様の方法で合成した。

[0214] 各金属錯体色素の構造はMS(マススペクトル)測定により確認した。各金属錯体色素のMS測定結果をまとめて下記表1に示した。

[0215]

[表1]

金属錯体色素	MS
Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-1-1)	824.07
Ru <sup>II</sup> (LD-1-2)(LA-1-1)	840.07
Ru <sup>II</sup> (LD-1-3)(LA-1-1)	856.04
Ru <sup>II</sup> (LD-1-6)(LA-1-1)	880.14
Ru <sup>II</sup> (LD-1-9)(LA-1-1)	882.08
Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-1-1)	964.25
Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-1-1)	798.06
Ru <sup>II</sup> (LD-1-15)(LA-2-3)	1002.14
Ru <sup>II</sup> (LD-1-30)(LA-1-1) N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1026.33
Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-1) Cl <sub>2</sub>	866.10
Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-2) Cl <sub>2</sub>	882.10
Ru <sup>II</sup> (LD-2-9)(LA-1-1)(NCS) <sub>2</sub>	979.25
Ru <sup>II</sup> (LD-2-12)(LA-1-1)	1046.19
Ru <sup>II</sup> (LD-3-1)(LA-1-1) NCS	839.07
Ru <sup>II</sup> (LD-3-5)(LA-1-1) NCS	799.07
Ru <sup>II</sup> (LD-3-6)(LA-1-1) NCS	979.13
Ru <sup>II</sup> (LD-4-1)(LA-1-1) NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1067.35
Ru <sup>II</sup> (LD-4-13)(LA-1-1) NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1221.33
Ru <sup>II</sup> (LD-4-6)(LA-2-3) NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1405.54
Ru <sup>II</sup> (LD-4-7)(LA-2-1) (NCS) <sub>2</sub>	999.22
Ru <sup>II</sup> (LD-5-1)(LA-3-1)	992.22
Ru <sup>II</sup> (LD-5-3)(LA-3-4)	938.17
Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-3-1)	921.25
Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-3) N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	1039.32
Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-4) N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	982.32
Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-2-12)	880.11

## [0216] 実施例 10 [色素増感太陽電池の作製]

以下に示す手順により、特開 2002-289274 号公報に記載の図 5 に示されている光電極 12 と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、光電極を用いて、同公報の図 3 に示されている光電極以外は色素増感型太陽電池 20 と同様の構成を有する 10 mm × 10 mm のスケールの色素増感太陽電池 1 を作製した。具体的な構成は本願の図面に添付の図 2 に示した。本願の図 2 では、41 が透明電極、42 が半導体電極、43 が透明導電膜、44 が基板、45 が半導体層、46 が光散乱層、40 が光電極、20 が色素増感太陽電池、CE が対極、E が電解質、S がスペーサーである。



## [0217] (ペーストの調製)

(ペーストA) 球形の $TiO_2$ 粒子(アナターゼ、平均粒径; 25 nm、以下、球形 $TiO_2$ 粒子Aという)を硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。

(ペースト1) 球形 $TiO_2$ 粒子Aと、球形の $TiO_2$ 粒子(アナターゼ、平均粒径; 200 nm、以下、球形 $TiO_2$ 粒子Bという)とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト( $TiO_2$ 粒子Aの質量: $TiO_2$ 粒子Bの質量=30:70)を調製した。

(ペースト2) ペーストAに、棒状 $TiO_2$ 粒子(アナターゼ、直径; 100 nm、アスペクト比; 5、以下、棒状 $TiO_2$ 粒子Cという)を混合し、棒状 $TiO_2$ 粒子Cの質量:ペーストAの質量=30:70のペーストを調製した。

## [0218] (半導体電極の作成)

ガラス基板上にフッ素ドーパされた $SnO_2$ 導電膜(膜厚; 500 nm)を形成した透明電極を準備した。そして、この $SnO_2$ 導電膜上に、上述のペースト1をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450°Cの条件のもとで焼成した。更に、ペースト2を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 $SnO_2$ 導電膜上に図2に示す半導体電極42と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 10 mm×10 mm、層厚; 10  $\mu$ m、半導体層の層厚; 6  $\mu$ m、光散乱層の層厚; 4  $\mu$ m、光散乱層に含有される棒状 $TiO_2$ 粒子Cの含有率; 30質量%)を形成し、色素を含有していない光電極を作製した。

## [0219] (色素吸着)

次に、半導体電極(色素吸着電極の前駆体)に色素を以下のようにして吸着させた。まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水t-ブタノールとジメチルホルムアミドの1:1(体積比)の混合物を溶媒として、下記表2

に記載の金属錯体色素を  $3 \times 10^{-4}$  モル/L となるように溶解し、さらに共吸着剤として、ケノデオキシコール酸とコール酸の等モル混合物を金属錯体色素 1 モルに対して 20 モル加え、各色素溶液を調製した。この色素溶液をカール・フィッシャー滴定により水分量を測定したところ、水は 0.01 質量%未満であった。次に、この溶液に半導体電極を  $40^{\circ}\text{C}$  10 時間浸漬し、引き上げ後  $50^{\circ}\text{C}$  で乾燥させることにより、半導体電極に色素が約  $2 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> 吸着した光電極 40 をそれぞれ完成させた。

[0220] (色素増感太陽電池の組み立て)

次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極 (Pt 薄膜の厚さ; 100 nm)、電解質として、ヨウ素 0.1 M、ヨウ化リチウム 0.05 M、4-tert-ブチルピリジン 0.25 M を含むヨウ素系レッドックスプロピオニトリル溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサー S (商品名:「サーリン」) を準備し、光電極 40 と対極 CE を、スペーサー S を介して対向、熱圧着させ、内部に上記の電解質を充填して各色素増感太陽電池 (試料番号 101~126、c11~c17) をそれぞれ完成させた。これらの色素増感太陽電池の性能を下記のようにして評価した。

[0221] (評価実験 1)

電池特性試験を行い、上記色素増感太陽電池の短絡電流密度 ( $J_{sc}$  単位 mA/cm<sup>2</sup>)、開放電圧 ( $V_{oc}$  単位 V)、フィルファクター (FF) を求め、電池出力を入射エネルギーで除することにより光電変換効率 [ $\eta$  (%) ] を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレーター (ペクセル・テクノロジーズ株式会社製 PEC-L12) を用いた。特性評価はペクセル・テクノロジーズ株式会社製 I-V 特性計測装置 (PECK2400-N) を用いた。得られた結果を下記の評価基準で評価した。

[0222] 評価基準

A: 光電変換効率が比較化合物 (1) に対し 1.3 倍以上のもの

B: 1.1 倍以上 1.3 倍未満のもの

C : 1. 1 倍未満のもの

[0223] なお、下記表 2 には初期特性 1 として示す。

[0224] (評価実験 2)

金属錯体色素の酸化チタン表面への吸着力の評価として、金属錯体色素の酸化チタン表面からの脱着速度を指標とした。

金属錯体色素の脱着速度は Quartz Crystal microbalance with Dissipation monitoring (QCM-D) 分子間相互作用測定装置 E 1 (メイワフォーシス株式会社製) により算出した。

QCM-D に用いる金センサー (メイワフォーシス株式会社製) にペースト A (アナターゼ、平均粒径 : 25 nm) をスクリーン印刷により印刷した (膜厚 : 20  $\mu$ m)。印刷した金センサーを空气中、450°C で 1 時間焼成することにより半導体層 (感光体層) が吸着した金センサーを作製した。

作製したセンサーを QCM-D 分子間相互作用測定装置にセットし、0.2 mM の色素溶液 (DMF / t-BuOH = 1 / 1) を流すことにより半導体層 (感光体層) へ色素を所定値 (200  $\mu$ g / cm<sup>2</sup>) となるように吸着させた。色素吸着量は水晶振動子の共振周波数シフト ( $\Delta F$ ) から下記の Sauerbrey の式により算出した。

$$[0225] \quad \Delta F = -2 \times F_0^2 \times \Delta m / A (\mu \times P)^{1/2}$$

[0226] ここで、 $F_0$  は水晶振動子の単独の周波数、 $\Delta m$  は質量変化、 $A$  は Au 電極の圧電活性面積、 $\mu$  と  $P$  は各々水晶の密度と剛性率を表す。

[0227] その後、上述した電解質 E に 80°C で 4 時間流すことにより色素の脱着量を測定した。脱着色素量も Sauerbrey の式により算出した。得られた脱着色素量から脱着速度を算出した。得られた速度を下記基準で評価した。

[0228] 評価基準

A : 0.0  $\mu$ g / cm<sup>2</sup> / hr 以上 2.5  $\mu$ g / cm<sup>2</sup> / hr 未満

B : 2.5  $\mu$ g / cm<sup>2</sup> / hr 以上 10.0  $\mu$ g / cm<sup>2</sup> / hr 未満

C : 10.0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$ 以上

[0229] なお、下記表2には脱着速度として示す。

[0230] (評価実験3)

前述のようにして色素吸着させた各半導体電極を透明電極の反対側から目視により、色素による染色の均一度合いを目視により、下記の基準で評価した。

[0231] 評価基準

A : 色素の吸着ムラが認められない。

B : 若干の色素の吸着ムラが認められる。

C : 色素の吸着ムラがより多い。

[0232] なお、下記表2には電極ムラとして示す。

[0233] (評価実験4)

ナガセケムテック製レジンXNR-5516を用いて作製した電池の外周および電解質(電解液)注入口を封止、硬化した。この電池を、50°Cの環境下に200時間放置する前後の光電変換効率を測定し、その比を劣化率とした。

[0234] 評価基準

AA : 劣化率がマイナスのもの(良化)したもの

A : 100~90%のもの

C : 90%未満のもの

[0235] なお、表2には熱劣化として示す。

[0236] (評価実験5)

上記と同様に電池を作製するが、電解質を0.2Mのトリス(ビピリジン)コバルトビス(ヘキサフルオロフォスフェート)、0.02Mのトリス(ビピリジン)コバルトトリス(ヘキサフルオロフォスフェート)、0.1Mの過塩素酸リチウム、0.5M 4-tert-ブチルピリジン、プロピオニトリル溶液に変更した。光電変換効率を評価し、評価実験1の場合と比較し、以下の評価基準で評価した。

## [0237] 評価基準

A : 相対値が 1.3 倍以上のもの

B : 1.1 倍以上 1.3 倍未満のもの

C : 1.1 倍未満のもの

[0238] なお、下記表 2 には初期特性 2 として示す。

## [0239] (評価実験 6)

電池の高速製造を模擬するために、評価実験 1 における色素溶液への浸漬時間を 1 / 10 に短縮して電池を作製した。各々の光電変換効率を評価し、評価実験 1 の場合と比較し、以下の評価基準で評価した。

## [0240] 評価基準

A : 相対値が 0.9 倍以上のもの

B : 0.7 倍以上 0.9 倍未満のもの

C : 0.7 倍未満のもの

[0241] なお、下記表 2 には高速適性として示す。

[0242] これらの各評価結果をまとめて下記表 2 に示す。

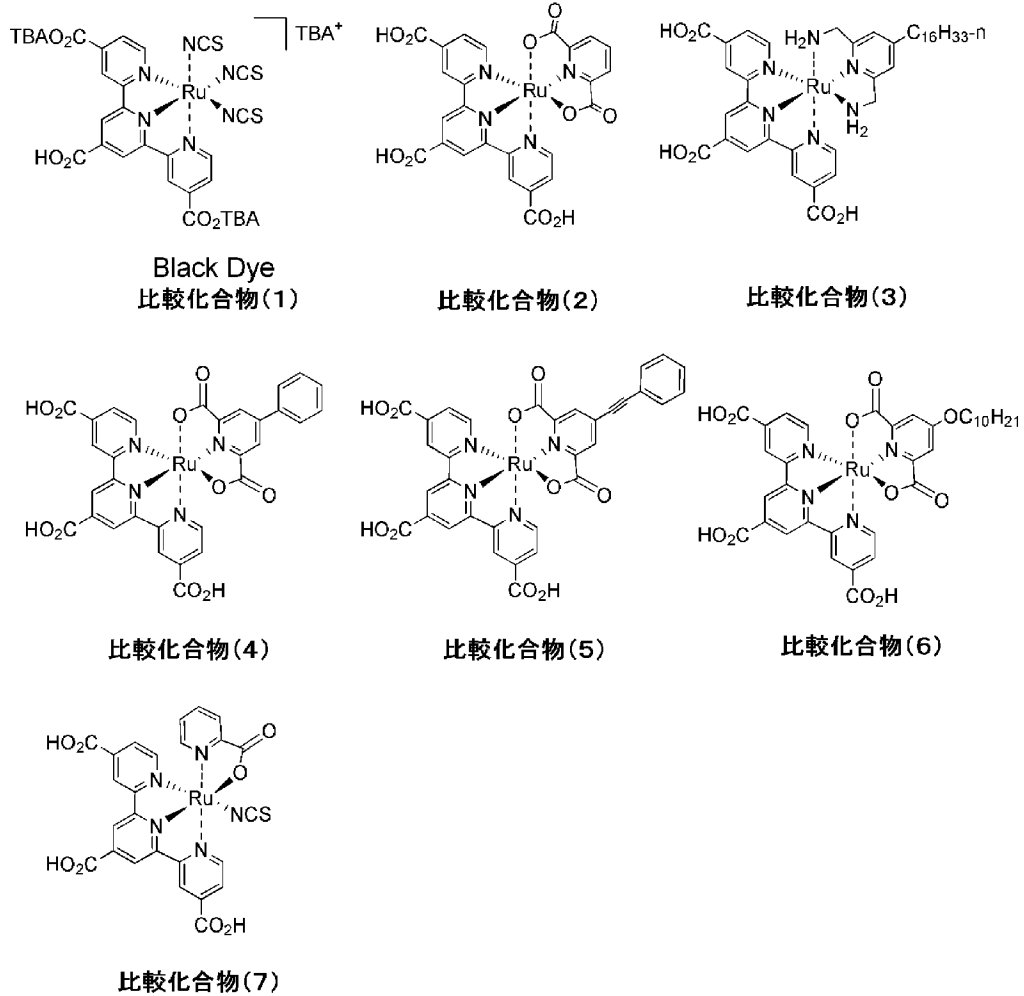
[0243]

[表2]

試料 No.	金属錯体色素	初期特性1	脱着速度	電極ムラ	熱劣化	初期特性2	高速特性	備考
101	Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
102	Ru <sup>II</sup> (LD-1-2)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
103	Ru <sup>II</sup> (LD-1-3)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
104	Ru <sup>II</sup> (LD-1-6)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
105	Ru <sup>II</sup> (LD-1-9)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
106	Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
107	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
108	Ru <sup>II</sup> (LD-1-15)(LA-2-3)	B	A	A	A	B	B	本発明
109	Ru <sup>II</sup> (LD-1-30)(LA-1-1)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	B	A	A	A	B	B	本発明
110	Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-1)Cl <sub>2</sub>	B	A	A	A	B	B	本発明
111	Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-2)Cl <sub>2</sub>	B	A	A	A	B	B	本発明
112	Ru <sup>II</sup> (LD-2-9)(LA-1-1)(NCS) <sub>2</sub>	B	A	A	A	B	B	本発明
113	Ru <sup>II</sup> (LD-2-12)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本発明
114	Ru <sup>II</sup> (LD-3-1)(LA-1-1)NCS	B	A	A	A	B	A	本発明
115	Ru <sup>II</sup> (LD-3-5)(LA-1-1)NCS	B	A	A	A	B	A	本発明
116	Ru <sup>II</sup> (LD-3-6)(LA-1-1)NCS	B	A	A	A	B	A	本発明
117	Ru <sup>II</sup> (LD-4-1)(LA-1-1)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	A	B	B	本発明
118	Ru <sup>II</sup> (LD-4-13)(LA-1-1)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	A	B	B	本発明
119	Ru <sup>II</sup> (LD-4-6)(LA-2-3)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	A	B	B	本発明
120	Ru <sup>II</sup> (LD-4-7)(LA-2-1)(NCS) <sub>2</sub>	A	A	A	A	B	B	本発明
121	Ru <sup>II</sup> (LD-5-1)(LA-3-1)	A	A	A	A	B	B	本発明
122	Ru <sup>II</sup> (LD-5-3)(LA-3-4)	A	A	A	A	B	B	本発明
123	Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-3-1)	A	B	A	A	B	B	本発明
124	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-3)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	B	A	A	B	B	本発明
125	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-4)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	B	A	A	B	B	本発明
126	Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-2-12)	A	B	A	A	B	B	本発明
c11	比較化合物(1)	C	C	C	C	C	C	比較例
c12	比較化合物(2)	C	C	C	C	C	C	比較例
c13	比較化合物(3)	C	C	C	C	C	C	比較例
c14	比較化合物(4)	C	C	C	C	C	C	比較例
c15	比較化合物(5)	C	C	C	C	C	C	比較例
c16	比較化合物(6)	C	C	C	C	C	C	比較例
c17	比較化合物(7)	C	C	C	C	C	C	比較例

[0244]

[化39]



[0245] 上記表2から明らかなように、本発明の金属錯体色素を用いた色素増感太陽電池はいずれも光電変換効率および耐久性に優れ、連続生産においても電極ムラが発生せず安定な性能を発揮でき、非常に優れていることが分かる。

[0246] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考え。

本願は、2012年9月28日に日本国で特許出願された特願2012-218755及び2013年7月29日に日本国で特許出願された特願2013-156801に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに

参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

## 符号の説明

- [0247] 1 導電性支持体
- 2 感光体層
  - 2 1 色素
  - 2 2 半導体微粒子
- 3 電荷移動体層
- 4 対極
- 5 受光電極
- 6 回路
- 1 0 光電変換素子
- 1 0 0 色素増感太陽電池を利用したシステム
- M 電動モーター（扇風機）
- [0248] 2 0 色素増感太陽電池
- 4 0 光電極
  - 4 1 透明電極
  - 4 2 半導体電極
  - 4 3 透明導電膜
  - 4 4 基板
  - 4 5 半導体層
  - 4 6 光散乱層
- C E 対極
- E 電解質
- S スペーサー





立に 1 以上の整数を表す。

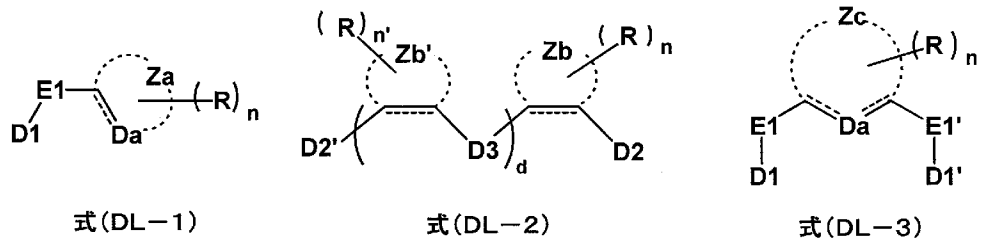
ただし、少なくとも 1 つの配位原子は、配位原子 A であり、かつ n 個の R のうち、少なくとも 1 つは置換基 W であり、D は、E または Z と環を形成することはない。

ここで、配位原子 A は、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子であり、置換基 W は、炭素数 2 以上の 1 価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基が置換した、エチニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。]

[請求項2]

前記式 (DL) が、下記式 (DL-1) ~ (DL-3) のいずれかで表される請求項 1 に記載の光電変換素子。

[化2]

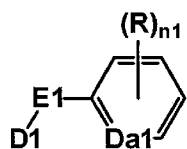


[式中、R および n は前記式 (DL) における R および n と同義である。n' は 0 以上の整数を表す。Z a、Z b、Z b' および Z c は環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、-E 1-D 1 が結合する炭素原子と D a を結ぶ結合、D 2 または D 2' が結合する炭素原子と D 3 が結合する炭素原子とを結ぶ結合、および -E 1-D 1 または -E 1'-D 1' が結合する炭素原子と D a とを結ぶ結合は、単結合でも二重結合でもよい。D 1 ~ D 3、D 1'、D 2' および D a は各々独立に前記 M に配位する配位原子を表し、D 1 ~ D 3、D 1' および D 2' は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、D a は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1 および E 1' は各々独立に、単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)- または -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)- を表す。ここで、R<sup>1</sup>

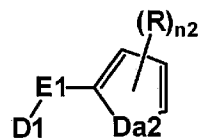
および $R^2$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アルコキシ基またはアリアルオキシ基を表し、 $R^3$ はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。dは0または1を表す。dが1のとき、Z bとZ b'が互いに結合して環を形成してもよい。nおよびn'が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

[請求項3] 前記式(DL)が、下記式(DL-1a)、(DL-1b)、(DL-2a)、(DL-2b)、(DL-3a)または(DL-3b)のいずれかで表される請求項1または2に記載の光電変換素子。

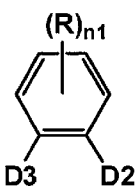
[化3]



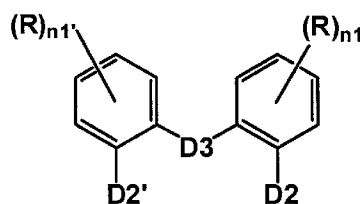
式(DL-1a)



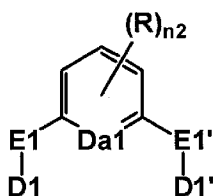
式(DL-1b)



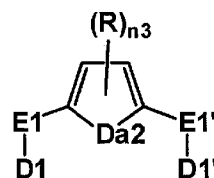
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

[式中、Rは前記式(DL)におけるRと同義である。n1は1~4の整数を表し、n2は1~3の整数を表し、n3は1または2を表す。n1'は0~4の整数を表す。D1~D3、D1'、D2'、Da1およびDa2は各々独立に前記Mに配位する配位原子を表し、D1~D3、D1'およびD2'は酸素原子および窒素原子から選択され

る原子であり、D a 1 および D a 2 は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E 1 および E 1' は各々独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  または  $-C(R^2)_2-C(=O)-$  を表す。ここで、 $R^1$  および  $R^2$  は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を表し、 $R^3$  はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の  $R^2$  は互いに同一でも異なってもよい。 $n_1 \sim n_3$  および  $n_1'$  が各々において2以上の整数のとき、複数の  $R$  が互いに結合して環を形成してもよい。]

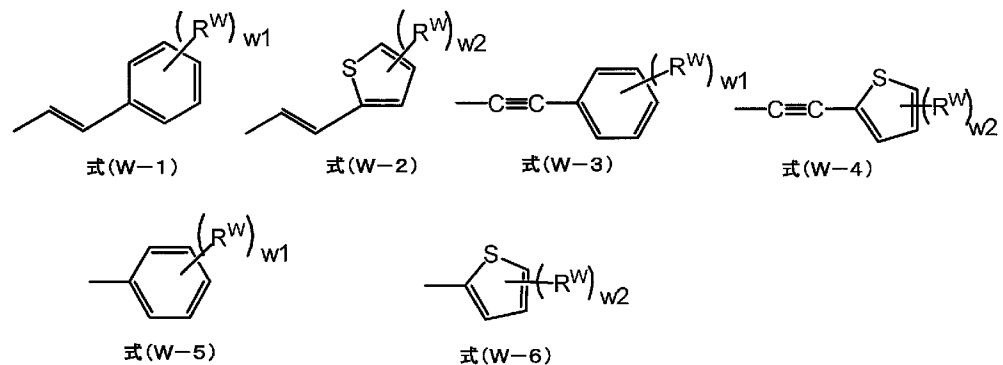
## [請求項4]

前記置換基Wが、1) 2位に、炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基を有する、エテニル基またはエチニル基であるか、2) 炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基である請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

## [請求項5]

前記置換基Wが、下記式(W-1)～(W-6)のいずれかで表される請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。

## [化4]

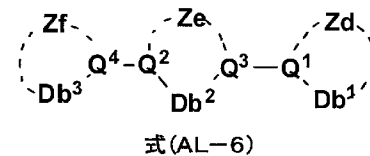
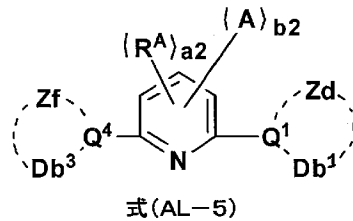
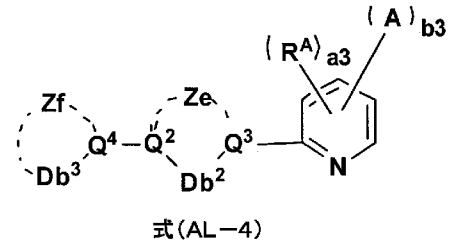
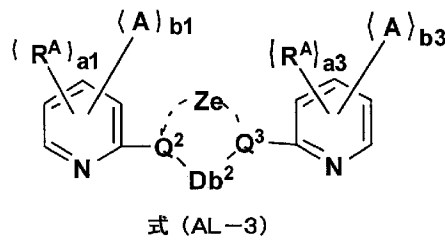
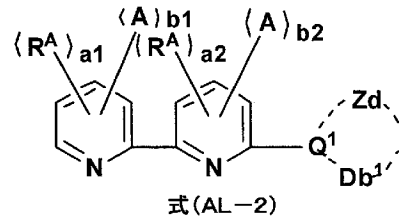
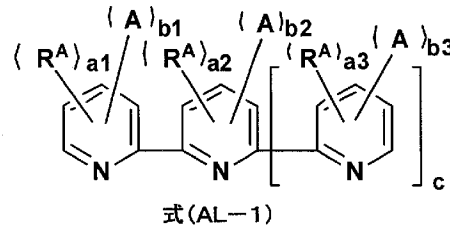


[式中、 $R^W$ は炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル

基を有する基を表し、w 1 は 1 ～ 5 の整数を表し、w 2 は 1 ～ 3 の整数を表す。]

[請求項6] 前記 L A が、下記式 (AL-1) ～ (AL-6) のいずれかで表される請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[化5]



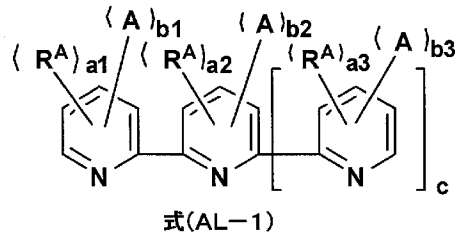
[式中、Z d、Z eおよびZ f は各々独立に、ベンゼン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、オキサゾール環、トリアジン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、4 H-ピラン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはこれらの環のベンゼン縮環を表す。A は酸性基を表す。Q 1 ～ Q 4 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、D b 1 ～ D b 3 は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオン性の窒素原子またはアニオン性の炭素原子を表す。R A は置換基を表す。a

1、 $a_3$ 、 $b_1$  および  $b_3$  は各々独立に 0～4 の整数を表し、 $a_2$  および  $b_2$  は各々独立に 0～3 の整数を表し、 $c$  は 0 または 1 を表す。

ただし、式 (AL-1) ～ (AL-6) で表される配位子は、少なくとも 1 つの酸性基を有する。]

[請求項7] 前記 LA が、下記式 (AL-1) である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[化6]



[式中、A は酸性基を表す。R<sup>A</sup> は置換基を表す。 $a_1$ 、 $a_3$ 、 $b_1$  および  $b_3$  は各々独立に 0～4 の整数を表し、 $a_2$  および  $b_2$  は各々独立に 0～3 の整数を表し、 $c$  は 0 または 1 を表す。

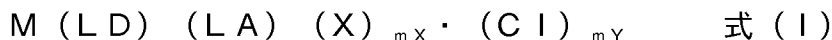
ただし、式 (AL-1) で表される化合物は、少なくとも 1 つの酸性基を有する。]

[請求項8] 前記式 (I) における X が、NCS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NCO<sup>-</sup> または H<sub>2</sub>O である請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記式 (I) における Cl が、ハロゲンイオン、アリアルスルホン酸イオン、アリアルジスルホン酸イオン、アルキル硫酸イオン、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオンまたは水素イオンである請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

[請求項11] 下記式 (I) で表される金属錯体色素。



[式中、MはFe<sup>2+</sup>、Ru<sup>2+</sup>またはOs<sup>2+</sup>を表す。

LDは、下記式(DL)で表される配位子を表す。

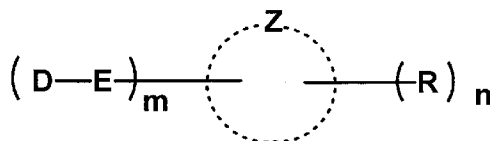
LAは、含窒素芳香族ヘテロ環骨格を有しかつ少なくとも1つの酸性基を有する2座または3座の配位子を表す。

Xは単座または2座の配位子を表す。mXは0～3の整数を表す。

CIは電荷を中和させるのに必要な場合の対イオンを表す。

mYは0～2の整数を表す。]

[化7]



式(DL)

[式中、Zは環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、環構成原子に上記Mに配位する配位原子を環構成原子に含んでもよい。Dは上記Mに配位する、酸素原子および窒素原子から選択される配位原子を表す。Eは単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-または-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。Rは置換基を表す。mおよびnは各々独立に1以上の整数を表す。

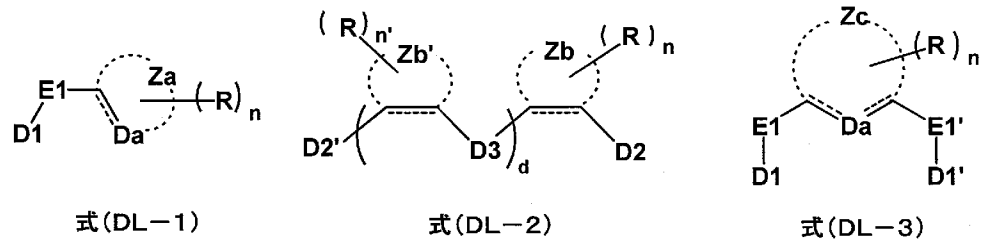
ただし、少なくとも1つの配位原子は、配位原子Aであり、かつn個のRのうち、少なくとも1つは置換基Wであり、Dは、EまたはZと環を形成することはない。

ここで、配位原子Aは、不飽和結合手を有しない酸素原子もしくは窒素原子であり、置換基Wは、炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基が置換した、エテニル基、エチニル基、アリール基またはヘテロアリール基である。]

[請求項12]

前記式(DL)が、下記式(DL-1)～(DL-3)のいずれかで表される請求項11に記載の金属錯体色素。

[化8]



[式中、Rおよびnは前記式(DL)におけるRおよびnと同義である。n'は0以上の整数を表す。Za、Zb、Zb'およびZcは環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、-E1-D1が結合する炭素原子とDaを結ぶ結合、D2またはD2'が結合する炭素原子とD3が結合する炭素原子とを結ぶ結合、および-E1-D1または-E1'-D1'が結合する炭素原子とDaとを結ぶ結合は、単結合でも二重結合でもよい。D1～D3、D1'、D2'およびDaは各々独立に前記Mに配位する配位原子を表し、D1～D3、D1'およびD2'は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、Daは酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E1およびE1'は各々独立に、単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-または-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-を表す。ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、R<sup>3</sup>はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個のR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。dは0また

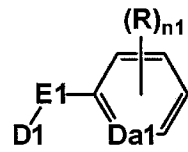


は1を表す。dが1のとき、Z bとZ b' が互いに結合して環を形成してもよい。nおよびn' が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

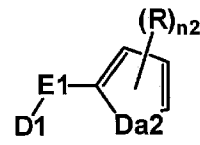
[請求項13]

前記式(DL)が、下記式(DL-1a)、(DL-1b)、(DL-2a)、(DL-2b)、(DL-3a)または(DL-3b)のいずれかで表される請求項11または12に記載の金属錯体色素。

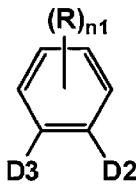
[化9]



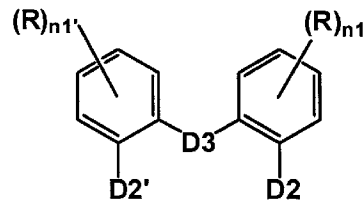
式(DL-1a)



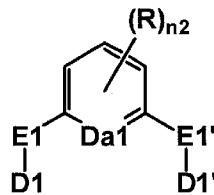
式(DL-1b)



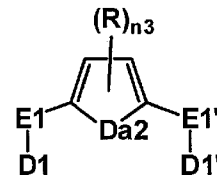
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

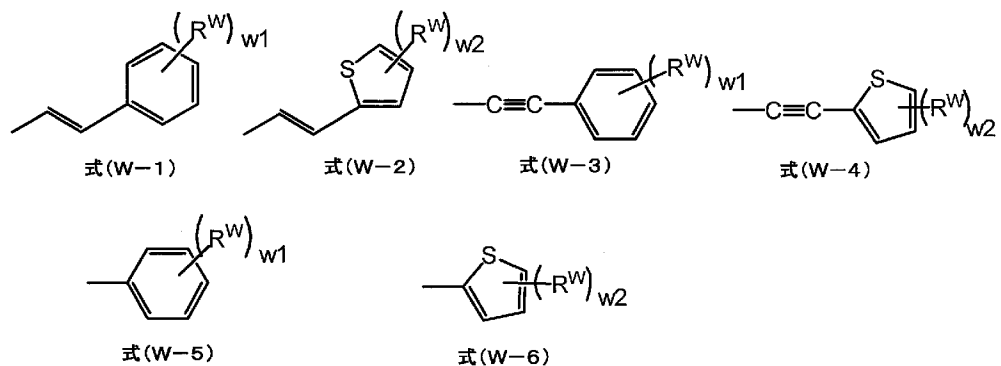
[式中、Rは前記式(DL)におけるRと同義である。n1は1~4の整数を表し、n2は1~3の整数を表し、n3は1または2を表す。n1'は0~4の整数を表す。D1~D3、D1'、D2'、Da1およびDa2は各々独立に前記Mに配位する配位原子を表し、D1~D3、D1'およびD2'は酸素原子および窒素原子から選択される原子であり、Da1およびDa2は酸素原子、窒素原子および炭素原子から選択される原子である。E1およびE1'は各々独立に、単結合、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-または-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=

O) -を表す。ここで、 $R^1$ および $R^2$ は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基またはアリーロキシ基を表し、 $R^3$ はアルキリデン基、アルケニリデン基またはシクロアルキリデン基を表す。また、2個の $R^2$ は互いに同一でも異なってもよい。 $n_1 \sim n_3$ および $n_1'$ が各々において2以上の整数のとき、複数のRが互いに結合して環を形成してもよい。]

[請求項14] 前記置換基Wが、1) 2位に、炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基を有する、エテニル基またはエチニル基であるか、2) 炭素数2以上のアルキル基、炭素数2以上のアルキルアミノ基、炭素数2以上のアルコキシ基もしくは炭素数2以上のアルキルチオ基が置換した、アリール基またはヘテロアリール基である請求項11~13のいずれか1項に記載の金属錯体色素。

[請求項15] 前記置換基Wが、下記式(W-1)~(W-6)のいずれかで表される請求項11~14のいずれか1項に記載の金属錯体色素。

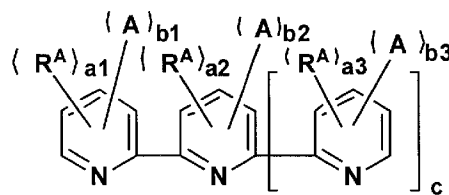
[化10]



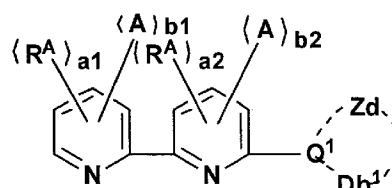
[式中、 $R^w$ は炭素数2以上の1価のアルキル基もしくは該アルキル基を有する基を表し、 $w_1$ は1~5の整数を表し、 $w_2$ は1~3の整数を表す。]

[請求項16] 前記LAが、下記式(AL-1)~(AL-6)のいずれかで表される請求項11~15のいずれか1項に記載の金属錯体色素。

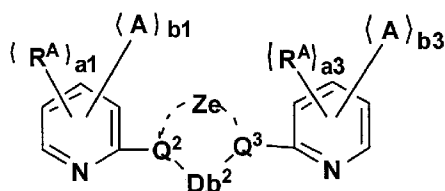
[化11]



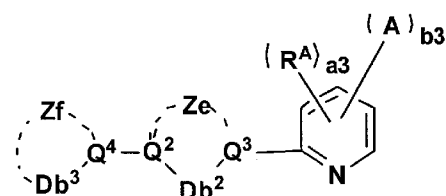
式(AL-1)



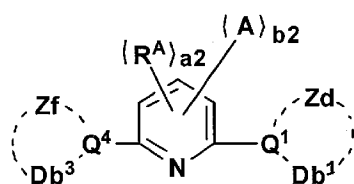
式(AL-2)



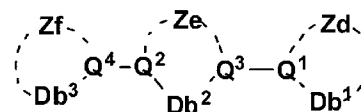
式(AL-3)



式(AL-4)



式(AL-5)



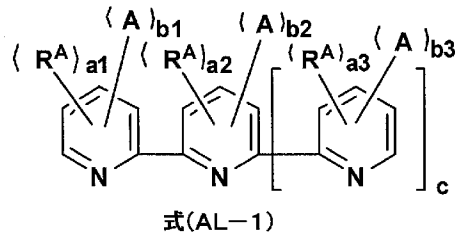
式(AL-6)

[式中、Z d、Z eおよびZ fは各々独立に、ベンゼン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアゾール環、オキサゾール環、トリアジン環、チアゾール環、イソチアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、フラン環、チオフェン環、ピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環、ピペラジン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、4H-ピラン環、1,4-ジヒドロピリジン環、テトラデヒドロモルホリン環またはこれらの環のベンゼン縮環を表す。Aは酸性基を表す。Q<sup>1</sup>~Q<sup>4</sup>は各々独立に炭素原子または窒素原子を表し、D b<sup>1</sup>~D b<sup>3</sup>は各々独立に、孤立電子対を有する窒素原子、アニオン性の窒素原子またはアニオン性の炭素原子を表す。R<sup>A</sup>は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>およびb<sub>3</sub>は各々独立に0~4の整数を表し、a<sub>2</sub>およびb<sub>2</sub>は各々独立に0~3の整数を表し、cは0または1を表す。

ただし、式(AL-1)~(AL-6)で表される配位子は、少なくとも1つの酸性基を有する。]

[請求項17] 前記L Aが、下記式 (AL-1) である請求項11～16のいずれか1項に記載の金属錯体色素。

[化12]



[式中、Aは酸性基を表す。R<sup>A</sup>は置換基を表す。a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>およびb<sub>3</sub>は各々独立に0～4の整数を表し、a<sub>2</sub>およびb<sub>2</sub>は各々独立に0～3の整数を表し、cは0または1を表す。

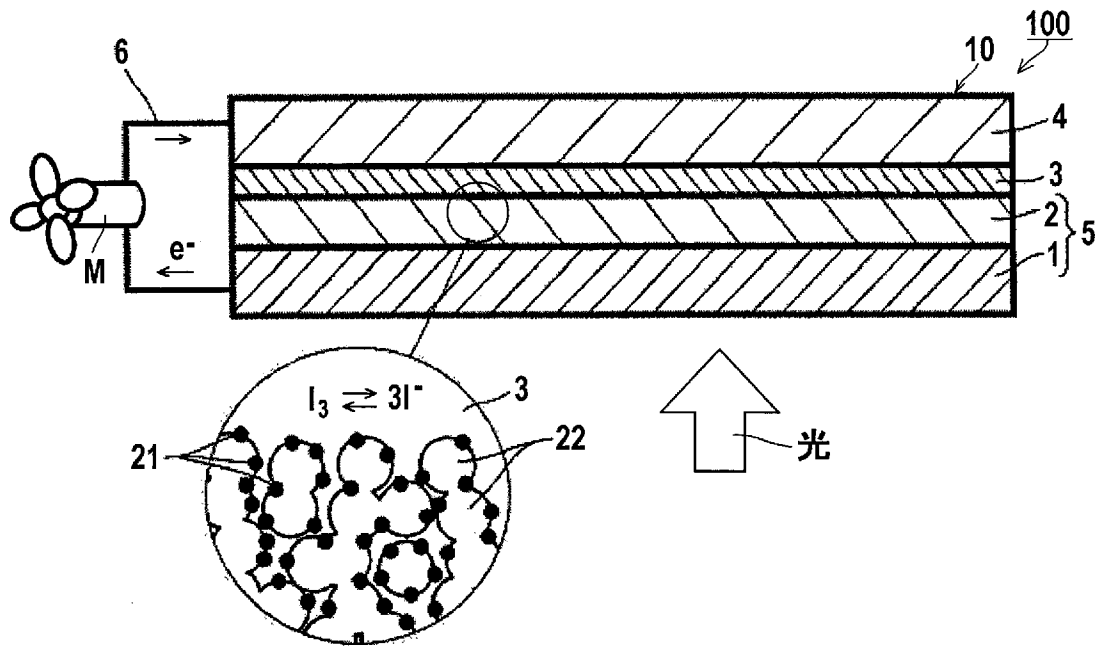
ただし、式 (AL-1) で表される化合物は、少なくとも1つの酸性基を有する。]

[請求項18] 請求項11～17のいずれか1項に記載の金属錯体色素を有機溶媒中に溶解してなる色素溶液。

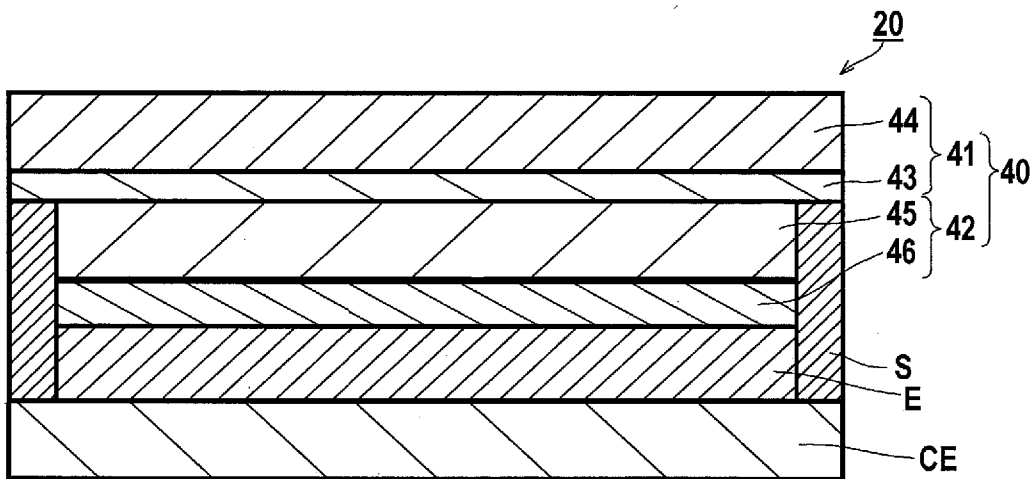
[請求項19] 有機溶媒中に、前記金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有させ、水を0.1質量%以下に抑えてなる請求項18に記載の色素溶液。

[請求項20] 半導体微粒子を付与した導電性支持体に、請求項18または19に記載の色素溶液を塗布し、これを反応硬化させて感光体層とした色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

[図1]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/075950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
See extra sheet.

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)  
H01M14/00, C07D213/79, C07D333/16, C07D333/20, C07D401/14, C07D409/04, C07D409/06, C07D409/14, C07D417/14, C07D495/04, C09B57/10, C09B67/44, H01L31/04, C07F15/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-195745 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2010-13500 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text (Family: none)	1-20
A	JP 2006-298882 A (Sharp Corp.), 02 November 2006 (02.11.2006), entire text (Family: none)	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 October, 2013 (24.10.13)	Date of mailing of the international search report 05 November, 2013 (05.11.13)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2005/0081911 A1 (Islam et al.), 21 April 2005 (21.04.2005), entire text & JP 2005-120042 A & JP 2005-162718 A & US 2010/0326528 A1 & US 2010/0326529 A1	1-20
A	Osman Dayan et al., Synthesis and catalytic activity of ruthenium(II) complexes containing pyridine-based tridentate triamines ('NNN') and pyridine carboxylate ligands (NO), Inorganica Chimica Acta, 2012.03.08, Volume 392, 246-253	1-20
A	Chun-Cheng Chou et al., Ruthenium(II) Sensitizers with Heteroleptic Tridentate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells, Angewandte Chemie International Edition, 2011, Volume 50, 2054-2058	1-20
A	Bo-So Chen et al., Neutral, panchromatic Ru(II) terpyridine sensitizers bearing pyridine pyrazolate chelates with superior DSSC performance, Chemical Communications, 2009.09.08, 5844-5846	1-20
A	Takashi Funaki et al., Efficient Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO <sub>2</sub> -based Solar Cells Using 2-Pyridinecarboxylate-substituted Ruthenium(II) Complexes, Chemistry Letters, 2009, Vol. 38, No.1, 62-63	1-20
A	Takashi Funaki et al., A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium(II) complex as a new type of sensitizer for dye-sensitized solar cells, Inorganica Chimica Acta, Volume 362, 2008.10.29, 2519-2522	1-20
P,A	JP 2013-178968 A (Fujifilm Corp.), 09 September 2013 (09.09.2013), entire text (Family: none)	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/075950

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

*H01M14/00(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i, C07D333/16(2006.01)i,  
C07D333/20(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D409/04(2006.01)i,  
C07D409/06(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i,  
C07D495/04(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i,  
H01L31/04(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)n*

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



## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

## 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（IPC））

Int.Cl. H01M14/00, C07D213/79, C07D333/16, C07D333/20, C07D401/14, C07D409/04, C07D409/06, C07D409/14, C07D417/14, C07D495/04, C09B57/10, C09B67/44, H01L31/04, C07F15/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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）

Scopus

## 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
A	JP 2011-195745 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2011.10.06, 全文（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2010-13500 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2010.01.21, 全文（ファミリーなし）	1-20
A	JP 2006-298882 A（シャープ株式会社）2006.11.02, 全文（ファミ リーなし）	1-20

 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

24.10.2013

国際調査報告の発送日

05.11.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）  
郵便番号100-8915  
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）

大久保 智之

4 X

3 4 4 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
A	US 2005/0081911 A1 (Islam et al.) 2005.04.21, 全文 & JP 2005-120042 A & JP 2005-162718 A & US 2010/0326528 A1 & US 2010/0326529 A1	1-20
A	Osman Dayan et al., Synthesis and catalytic activity of ruthenium(II) complexes containing pyridine-based tridentate triamines ('NNN') and pyridine carboxylate ligands (NO), Inorganica Chimica Acta, 2012.03.08, Volume 392, 246-253	1-20
A	Chun-Cheng Chou et al., Ruthenium(II) Sensitizers with Heteroleptic Tridentate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells, Angewandte Chemie International Edition, 2011, Volume 50, 2054-2058	1-20
A	Bo-So Chen et al., Neutral, panchromatic Ru(II) terpyridine sensitizers bearing pyridine pyrazolate chelates with superior DSSC performance, Chemical Communications, 2009.09.08, 5844-5846	1-20
A	Takashi Funaki et al., Efficient Panchromatic Sensitization of Nanocrystalline TiO <sub>2</sub> -based Solar Cells Using 2-Pyridinecarboxylate-substituted Ruthenium(II) Complexes, Chemistry Letters, 2009, Vol. 38, No.1, 62-63	1-20
A	Takashi Funaki et al., A 2-quinolinecarboxylate-substituted ruthenium(II) complex as a new type of sensitizer for dye-sensitized solar cells, Inorganica Chimica Acta, Volume 362, 2008.10.29, 2519-2522	1-20
P, A	JP 2013-178968 A (富士フイルム株式会社) 2013.09.09, 全文 (ファミリーなし)	1-20

## 発明の属する分野の分類

H01M14/00(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i, C07D333/16(2006.01)i,  
C07D333/20(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D409/04(2006.01)i,  
C07D409/06(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i,  
C07D495/04(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i,  
C07F15/00(2006.01)n