

(21)申請案號：105105589

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 02 月 25 日

(51)Int. Cl. : C07D213/22 (2006.01)

C07D409/14 (2006.01)

H01L51/42 (2006.01)

C09B57/10 (2006.01)

C09B67/44 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/09 日本

2015-046442

(71)申請人：富士軟片股份有限公司(日本)FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：綱和宏 TSUNA, KAZUHIRO (JP)；渡辺康介 WATANABE, KOUSUKE (JP)；小林克 KOBAYASHI, KATSUMI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：2 共 99 頁

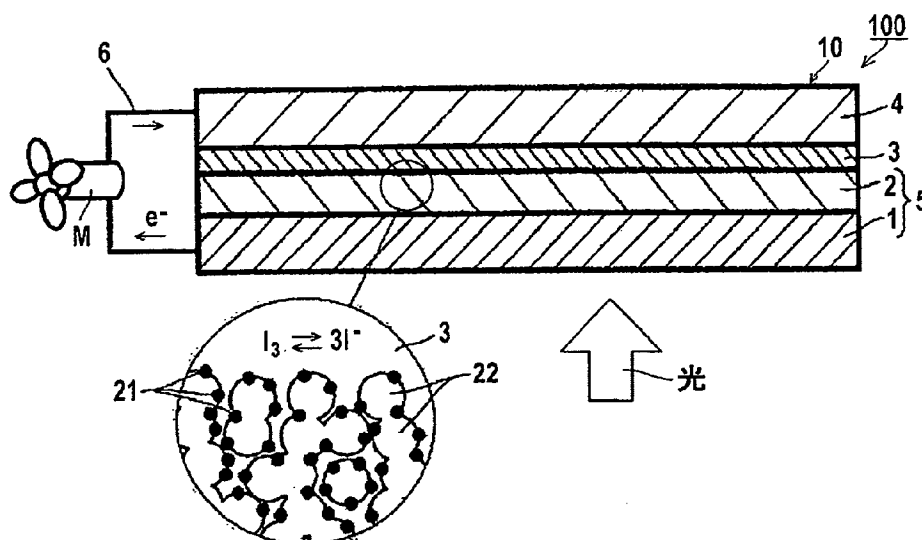
(54)名稱

光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液

(57)摘要

本發明提供一種光電轉換元件及色素增感太陽電池、以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液，所述光電轉換元件包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、及相對電極，並且感光體層具有擔載有特定式所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

指定代表圖：



【圖 1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 導電性支持體
- 2 . . . 感光體層
- 3 . . . 電荷轉移體層
- 4 . . . 相對電極
- 5 . . . 受光電極
- 6 . . . 電路
- 10 . . . 光電轉換元件
- 21 . . . 色素
- 22 . . . 半導體微粒子
- 100 . . . 將光電轉換元件應用於電池用途的系統
- M . . . 運作機構(例如電動馬達)



申請日: 105. 2. 25

201632503

【發明摘要】

IPC分類: C07D 213/22 (2006.01)
C07D 49/14 (2006.01)

【中文發明名稱】光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液

H01L 51/42 (2006.01)

C09B 57/10 (2006.01)

C09B 67/44 (2006.01)

【中文】

本發明提供一種光電轉換元件及色素增感太陽電池、以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液，所述光電轉換元件包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、及相對電極，並且感光體層具有擔載有特定式所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：導電性支持體
- 2：感光體層
- 3：電荷轉移體層
- 4：相對電極
- 5：受光電極
- 6：電路
- 10：光電轉換元件

21：色素

22：半導體微粒子

100：將光電轉換元件應用於電池用途的系統

M：運作機構（例如電動馬達）

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液。

【先前技術】

【0002】 光電轉換元件用於各種光感測器、影印機、太陽電池等光電化學電池等。該光電轉換元件中，使用金屬的方式、使用半導體的方式、使用有機顏料或色素的方式、或者將該些加以組合的方式等多種方式得到實用化。特別是利用非枯竭性太陽能的太陽電池不需要燃料，作為利用取之不盡的清潔能源者，其正式的實用化很受期待。其中，以前對矽系太陽電池進行研究開發，亦有各國的政策性照顧，普及推進。但是，矽為無機材料，生產量及成本等的改良自身存在極限。

【0003】 因此，積極地進行使用金屬錯合物色素的光電化學電池（亦稱為色素增感太陽電池）的研究。特別成為其契機的是瑞士洛桑（Swiss Lausanne）工科學的格蘭澤爾（Graetzel）等的研究成果。他們採用於多孔氧化鈦膜的表面固定有包含鈦錯合物的色素的結構，來實現與非晶矽同樣的光電轉換效率。藉此，即便不使用高價的真空裝置亦可製造的色素增感太陽電池一躍受到世

界的研究者的關注。

【0004】 至今，作為色素增感太陽電池中使用的金屬錯合物色素，正在開發通常稱為 N3、N719、N749(亦稱為黑色染料)、Z907、J2 的色素等。

除了該些金屬錯合物色素以外，亦正在研究各種金屬錯合物色素。

例如，於專利文獻 1 中，具體地記載有具有三聯吡啶配位體與三個單牙配位體的色素 (Compound 1)，所述三聯吡啶配位體於中央的吡啶環中具有 5'-羧基-2,2'-聯苯硫基(同一文獻的第 8 頁)。

於專利文獻 2 中，記載有具有至少一個於環狀的基團的特定位置上具有烷基等取代基的特定配位體的色素。另外，於同一文獻中，記載有該色素可採取的作為具有至少一個酸性基的三牙配位體的具有苯基伸乙炔基的三聯吡啶配位體 (同一文獻的段落 [0267])。

於專利文獻 3 中，記載有具有三聯吡啶配位體或聯吡啶配位體與單牙配位體或雙牙配位體的金屬錯合物色素，所述三聯吡啶配位體或聯吡啶配位體具有包含伸乙烯基等特定基團 Y¹ 的取代基 Q (同一文獻的通式 (4))(同一文獻的請求項 1、段落 [0042]等)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]美國專利申請公開第 2009/0107552 號說明書

[專利文獻 2]日本專利特開 2013-229285 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-36237 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

但是，對於光電轉換元件及色素增感太陽電池所要求的性能逐年提高，特別期望光電轉換效率的進一步改善、提高。

【0007】 另外，於光電轉換元件及色素增感太陽電池中，由擔載有金屬錯合物色素的半導體微粒子所形成的層（亦稱為半導體層）通常形成於具有十 μm ～數百 μm 厚度的層上。此時，根據半導體層的膜厚，光電轉換效率變動，存在膜厚變得越薄，光電轉換效率越下降的傾向。重新得知：現有的金屬錯合物色素中，於半導體層的膜厚為十 μm ～數百 μm 的情況下，另外，於較此更薄的情況的任一情況下，均未必能夠滿足光電轉換效率。

迄今為止，關於光電轉換元件的提高，一直在積極地研究，但和半導體層的膜厚與光電轉換效率的關係有關的見解基本上沒有，於所述專利文獻中亦未記載。

【0008】 本發明的課題在於提供一種半導體層的膜厚的影響小、特別是即便使膜厚變薄亦發揮優異的光電轉換效率的光電轉換元件及色素增感太陽電池、以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者等人對光電轉換元件以及色素增感太陽電池

中使用的金屬錯合物色素進行了各種研究，其結果為發現：將藉由環構成原子的孤立電子對而配位於金屬錯合物色素的金屬離子上的三牙配位體作為吸附於半導體微粒子上的配位體（亦稱為受體配位體），且將單牙配位體或藉由至少一個陰離子而配位的雙牙配位體作為不吸附於半導體微粒子上的配位體（亦稱為施體配位體）加以組合來使用，進而，於構成受體配位體的特定環上導入鍵結有芳香族環基的伸乙炔基，這對於提高光電轉換效率、進而即便半導體層為薄膜亦實現高的光電轉換效率而言很重要。本發明是基於該些見解而完成。

【0010】 即，本發明的課題是由以下的手段來達成。

<1> 一種光電轉換元件，其包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、以及相對電極，並且感光體層具有擔載有下述式（1）所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

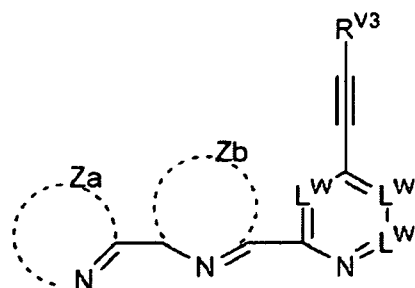
【0011】 式（1） $M(LA)(Z)_{nZ} \cdot Cl_{mY}$

式（1）中，

M 表示金屬離子。

LA 表示下述式（AL-1）所表示的三牙配位體。

【0012】 [化 1]



式 (AL-1)

【0013】 式中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基。R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。nZ 表示 2 或 3。

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。mY 表示 0~3 的整數。

【0014】 <2> 如 <1> 所述的光電轉換元件，其中

Za 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、

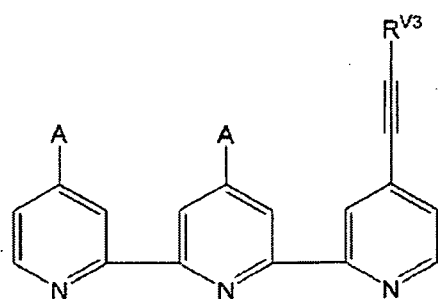
噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，

Zb 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，並且

包含 L^W 的環為選自由吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環及喹啉環所組成的群組中的至少一種。

【0015】 <3> 如 <1> 或 <2> 所述的光電轉換元件，其中 LA 為下述式 (AL-2) 所表示的三牙配位體。

【0016】 [化 2]



式 (AL-2)

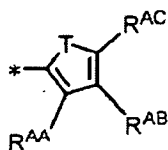
【0017】 式中，A 表示酸性基。 R^{V3} 與式 (AL-1) 的 R^{V3} 為相同含義。

<4> 如 <1> 至 <3> 中任一項所述的光電轉換元件，其中酸性基為羧基或其鹽。

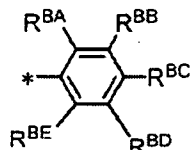
< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的光電轉換元件，其中 R^{V3} 的芳基或雜芳基為與式 (AL-1) 中的伸乙炔基進行鍵結的單環或者包含該單環作為縮合環的多環基團，於該單環為五員環的情況下，於相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基，於單環為六員環的情況下，於相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的光電轉換元件，其中 R^{V3} 的芳基或雜芳基是下述式 (V-1) ~ 式 (V-3) 中任一式所表示的基團。

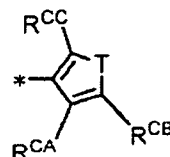
【0018】 [化 3]



式 (V-1)



式 (V-2)



式 (V-3)

【0019】 式中，T 表示 -O-、-S-、-NR^T-、-C(R^T)₂- 或 -Si(R^T)₂-，R^T 分別表示氫原子或取代基。

R^{AA} 表示取代基，R^{AB} 及 R^{AC} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

R^{BA} ~ R^{BE} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{BA}、R^{BB}、R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個表示取代基。

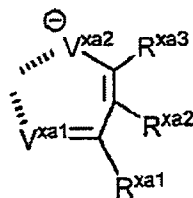
$R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基， R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個表示取代基。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

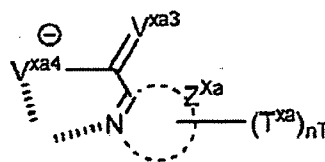
<7> 如 <5> 或 <6> 所述的光電轉換元件，其中取代基為碳數 3~12 的烷基或烷氧基。

<8> 如 <1> 至 <7> 中任一項所述的光電轉換元件，其中 Z 為選自由硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵素原子、氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、下述式 (XA-1) 所表示的配位體及下述式 (XA-2) 所表示的配位體所組成的群組中的配位體。

【0020】 [化 4]



式 (XA-1)



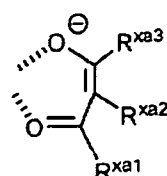
式 (XA-2)

【0021】 式中， $V^{xa1} \sim V^{xa4}$ 分別獨立地表示硫原子或氧原子。 $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 Z^{xa} 表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。 T^{xa} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數。虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

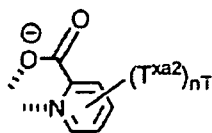
<9> 如 <1> 至 <8> 中任一項所述的光電轉換元件，其中 Z

為異硫氰酸酯基、下述式 (XA-1b) 所表示的配位體、或下述式 (XA-2b) 所表示的配位體。

【0022】 [化 5]



式 (XA-1b)



式 (XA-2b)

【0023】 式中， $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 T^{xa2} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數。虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

<10> 如 <1> 至 <9> 中任一項所述的光電轉換元件，其中 M 為 Ru^{2+} 或 Os^{2+} 。

<11> 一種色素增感太陽電池，其包括如 <1> 至 <10> 中任一項所述的光電轉換元件。

<12> 一種下述式 (1) 所表示的金屬錯合物色素。

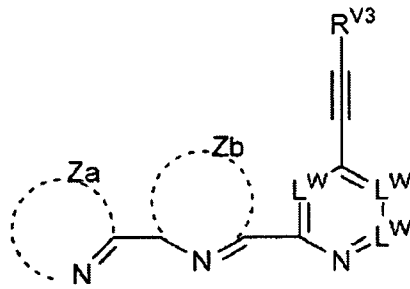


【0024】 式 (1) 中，

M 表示金屬離子。

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體。

【0025】 [化 6]



式 (AL-1)

【0026】 式中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基。R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。nZ 表示 2 或 3。

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。mY 表示 0~3 的整數。

< 13 > 一種色素溶液，其含有如 < 12 > 所述的金屬錯合物色

素及溶媒。

【0027】 本說明書中，只要無特別說明，則關於雙鍵，於分子內存在 E 型及 Z 型的情況下，可為其任一種，另外亦可為該些類型的混合物。

當特定符號所表示的取代基或連結基、配位體等（以下稱為取代基等）存在多個時，或者當同時規定多個取代基等時，只要無特別說明，則各個取代基等可彼此相同，亦可不同。關於所述情況，對取代基等的數量的規定亦相同。另外，當多個取代基等接近時（特別是鄰接時），只要無特別說明，則該些取代基可相互連結而形成環。另外，環，例如脂環、芳香族環、雜環亦可進而縮環而形成縮合環。

【0028】 本說明書中，關於化合物（包含錯合物、色素）的表示，用於除了包含化合物其本身以外，還包含其鹽、其離子的含義。另外，是包含於發揮目標效果的範圍內使結構的一部分發生變化而成者的含義。進而，關於未明確記載經取代或者未經取代的化合物，是可在發揮所需效果的範圍內具有任意取代基的含義。關於所述情況，對取代基、連結基及配位體亦相同。

【0029】 另外，本說明書中使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

[發明的效果]

【0030】 本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池藉由具有將式（AL-1）所表示的三牙配位體 LA 與特定配位體 Z 併用而成

的金屬錯合物色素，半導體層的膜厚的影響小而發揮優異的光電轉換效率。因此，藉由本發明，可提供：半導體層的膜厚的影響小、特別是即便使膜厚變薄亦發揮優異的光電轉換效率的光電轉換元件及色素增感太陽電池，以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液。

適當參照隨附的圖式，且根據下述記載，本發明的所述及其他特徵以及優點變得更明確。

【圖式簡單說明】

【0031】

圖 1 是於將本發明的第一態樣的光電轉換元件應用於電池用途的系統中，亦包括層中的圓部分的放大圖在內，示意性表示的剖面圖。

圖 2 是示意性表示本發明的第二態樣的包括光電轉換元件的色素增感太陽電池的剖面圖。

【實施方式】

【0032】 [光電轉換元件以及色素增感太陽電池]

本發明的光電轉換元件包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、及相對電極（對向電極）。感光體層、電荷轉移體層及相對電極依次設置於導電性支持體上。

【0033】 本發明的光電轉換元件中，形成其感光體層的半導體微粒子的至少一部分擔載有後述式（1）所表示的金屬錯合物色素作為增感色素。此處，金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子的表面

的態樣包含：吸附於半導體微粒子的表面的態樣、堆積於半導體微粒子的表面的態樣、及該些態樣混合存在的態樣等。吸附包含化學吸附與物理吸附，較佳為化學吸附。

半導體微粒子可一併擔載有後述式(1)的金屬錯合物色素與其他的金屬錯合物色素。

● **【0034】** 另外，感光體層包含電解質。感光體層中所含的電解質可與電荷轉移體層所具有的電解質為同種，亦可為不同種，較佳為同種。

● **【0035】** 本發明的光電轉換元件的由本發明規定的構成以外的構成並無特別限定，可採用與光電轉換元件有關的公知構成。構成本發明的光電轉換元件的所述各層可根據目的來設計，例如可形成於單層上，亦可形成於多層上。另外，亦可視需要而具有所述各層以外的層。

● **【0036】** 本發明的色素增感太陽電池是使用本發明的光電轉換元件而成。

以下，對本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池的較佳實施形態進行說明。

【0037】 圖1所示的系統100將本發明的第一態樣的光電轉換元件10應用於以外部電路6來作用於運作機構M(例如電動馬達)的電池用途。

光電轉換元件10包括：導電性支持體1、藉由擔載有色素(金屬錯合物色素)21而增感的半導體微粒子22、及於半導體微粒子

22 間包含電解質的感光體層 2、作為電洞傳輸層的電荷轉移體層 3、及相對電極 4。

光電轉換元件 10 中，受光電極 5 具有導電性支持體 1 及感光體層 2，作為作用電極而發揮功能。

【0038】 於應用光電轉換元件 10 的系統 100 中，入射至感光體層 2 的光激發金屬錯合物色素 21。經激發的金屬錯合物色素 21 具有能量高的電子，該電子自金屬錯合物色素 21 傳遞至半導體微粒子 22 的傳導帶，進而藉由擴散而到達導電性支持體 1。此時，金屬錯合物色素 21 成為氧化體（陽離子）。到達導電性支持體 1 的電子一邊於外部電路 6 中工作，一邊經由相對電極 4、電荷轉移體層 3 而到達金屬錯合物色素 21 的氧化體，將該氧化體還原，藉此系統 100 作為太陽電池而發揮功能。

【0039】 圖 2 所示的色素增感太陽電池 20 是由本發明的第二態樣的光電轉換元件所構成。

相對於圖 1 所示的光電轉換元件，成為色素增感太陽電池 20 的光電轉換元件於導電性支持體 41 及感光體層 42 的構成、及具有間隔件 S 的方面不同，但除了該些方面以外，以與圖 1 所示的光電轉換元件 10 相同的方式構成。即，導電性支持體 41 具有包括基板 44、及成膜於基板 44 的表面的透明導電膜 43 的二層結構。另外，感光體層 42 具有包括半導體層 45、及與半導體層 45 鄰接而成膜的光散射層 46 的二層結構。於導電性支持體 41 與相對電極 48 之間設置有間隔件 S。於色素增感太陽電池 20 中，40 為受

光電極，47 為電荷轉移體層。

【0040】 色素增感太陽電池 20 以與應用光電轉換元件 10 的系統 100 相同的方式，藉由光入射至感光體層 42 中，作為太陽電池而發揮功能。

【0041】 本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池並不限定於所述的較佳態樣，各態樣的構成等可於不脫離本發明的主旨的範圍內，於各態樣間適當組合。

● 【0042】 本發明中，光電轉換元件或者色素增感太陽電池中使用的材料及各構件可利用常法來製備。例如可參照：美國專利第 4,927,721 號說明書、美國專利第 4,684,537 號說明書、美國專利第 5,084,365 號說明書、美國專利第 5,350,644 號說明書、美國專利第 5,463,057 號說明書、美國專利第 5,525,440 號說明書、日本專利特開平 7-249790 號公報、日本專利特開 2001-185244 號公報、日本專利特開 2001-210390 號公報、日本專利特開 2003-217688 號公報、日本專利特開 2004-220974 號公報、日本專利特開 2008-135197 號公報。

● 【0043】 <式(1)所表示的金屬錯合物色素>

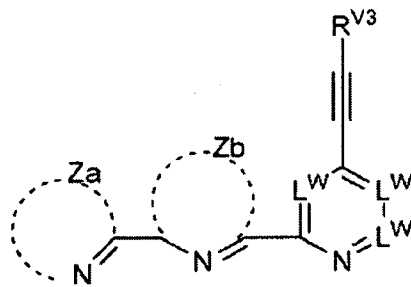
本發明中使用的金屬錯合物色素是由下述式(1)所表示。本發明的金屬錯合物色素藉由同時具有下述配位體 LA 與下述配位體 Z，則不論半導體層的膜厚如何，均可對光電轉換元件及色素增感太陽電池賦予高的光電轉換效率。因此，本發明的金屬錯合物色素較佳為作為增感色素而用於色素增感太陽電池。

【0044】 式 (1) $M(LA)(Z)_{nZ} \cdot Cl_{mY}$

【0045】 式 (1) 中，M 表示金屬離子。

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體。

【0046】 [化 7]



式 (AL-1)

【0047】 式 (AL-1) 中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基。R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

【0048】 Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。nZ 表示 2 或 3。

【0049】 CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。mY 表示 0~3 的整數，較佳為 0 或 1。

【0050】 -金屬離子 M-

M 為金屬錯合物色素的中心金屬，可列舉長週期表上的第 6 族~第 12 族的各元素的離子。此種金屬離子例如可列舉：Ru、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、Mn 及 Zn 的各離子。金屬離子 M 可為一種離子，亦可為兩種以上的離子。

● 本發明中，金屬離子 M 較佳為 Os^{2+} 、 Ru^{2+} 或 Fe^{2+} ，更佳為 Os^{2+} 或 Ru^{2+} ，其中特佳為 Ru^{2+} 。

於組入光電轉換元件中的狀態下，M 的價數有時會因與周圍材料的氧化還原反應而變化。

【0051】 -配位體 LA-

● 配位體 LA 是由所述式 (AL-1) 表示，是藉由所述式 (AL-1) 中的三個氮原子而配位於金屬離子 M 上的三牙配位體或化合物。另外，配位體 LA 於後述 Za 形成的環及 Zb 形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基（亦稱為吸附基）。配位體 LA 是使本發明的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上而成的配位體。

【0052】 式 (AL-1) 中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了形成五員環或六員環而需要的非金屬原子群組。Za 及 Zb 較佳為選自碳原子及所述雜原子中的非金屬原子群組，更佳為選自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子中的非金屬原子群組。

Za 及 Zb 形成的環較佳為五員環的芳香族環及六員環的芳香

族環。五員環的芳香族環較佳為：吡啶環、咪啶環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪啶環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環的至少一種。六員環的芳香族環較佳為：吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環及異喹啉環的至少一種。

Za 及 Zb 形成的環分別較佳為自所述五員環的芳香族環的群組及六員環的芳香族環的群組中選擇對於式 (AL-1) 所表示的各環的結構而言適合的芳香族環。

Za 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪啶環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪啶環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。

Zb 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪啶環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪啶環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。

其中，Za 及 Zb 形成的環更佳為分別為咪啶環、吡啶環或者喹啉環，特佳為均為吡啶環。

【0053】 Za 及 Zb 形成的環於至少一者上具有一個以上的酸性基，較佳為於各自的環上具有一個以上的酸性基。Za 及 Zb 形成的環分別所具有的酸性基的數量較佳為 1 個~3 個，更佳為 1 個或者 2 個，尤佳為 1 個。該些環分別更佳為具有各一個酸性基。

Za 及 Zb 形成的環分別可具有酸性基以外的取代基，亦可不具有所述取代基，可為單環，亦可為縮環。可具有的取代基例如可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（酸性基除外）。

【0054】 本發明中，所謂酸性基是具有解離性質子的取代基，是 pKa 為 11 以下的取代基。酸性基的 pKa 可依據「物理化學雜誌 A (Journal of Physical Chemistry A, J. Phys. Chem. A)」2011 年第 115 期第 6641 頁至第 6645 頁中記載的「SMD/M05-2X/6-31G*」方法來求出。酸性基例如可列舉：羧基、膦醯基、磷醯基、磺基、硼酸基等顯示出酸性的酸基，或者具有該些酸基的基團。具有酸基的基團可列舉具有酸基及連結基的基團。連結基並無特別限定，可列舉二價基團，較佳為可列舉：伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基、伸雜芳基等。該連結基可具有選自後述取代基群組 T 中的基團作為取代基。具有酸基及連結基的酸性基例如可列舉：羧基甲基、羧基伸乙烯基、二羧基伸乙烯基、氰基羧基伸乙烯基、2-羧基-1-丙烯基、2-羧基-1-丁烯基、羧基苯基等作為較佳者。

酸性基較佳為羧基或者具有羧基的基團，更佳為羧基。

酸性基可成為於組入至式(1)所表示的金屬錯合物色素中時釋出质子而解離的陰離子，亦可成為鹽。酸性基成為鹽時的抗衡離子並無特別限定，例如可列舉下述抗衡離子 CI 中的正離子的例子。另外，酸性基亦可如後所述般被酯化。

【0055】 Za 及 Zb 形成的環中，酸性基的取代位置並無特別限定。各環中，較佳為距離配位於金屬離子 M 上的氮原子最遠的環

構成原子，於環為六員環的情況下較佳為相對於所述氮原子而為 4 位。

【0056】 式 (AL-1) 中，由氮原子、碳原子及 L^W 形成的環（亦稱為包含 L^W 等的環）具有下述 R^{V3} ，較佳為不具有酸性基。包含 L^W 等的環可為單環，亦可為縮環。 L^W 表示氮原子或 CR^W 。 R^W 表示氫原子或取代基（一價），較佳為氫原子。 R^W 可採取的取代基並無特別限定，可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（較佳為所述酸性基，進而為除下述 R^{V3} 以外的基團）。於包含 L^W 等的環具有多個 R^W 的情況下，多個 R^W 可相同，亦可不同， R^W 彼此亦可鍵結而形成環。

包含 L^W 等的環較佳為自作為 Za 及 Zb 形成的環而說明的六員環的芳香族環中，選擇對於式 (AL-1) 中的所述環結構而言適合的環。更佳為吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環及喹啉環的至少一種，特佳為吡啶環。

【0057】 若於金屬錯合物色素中，與下述配位體 Z 組合使用的配位體 LA 於包含 L^W 等的環的相對於配位於金屬離子 M 上的環構成氮原子而為 4 位的環構成碳原子上具有基團 $-C\equiv C-R^{V3}$ ，則可有助於提高光電轉換效率。

【0058】 R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

芳基可為顯示出芳香族性的單環的烴環基，亦可為兩個以上的環進行縮合而成的包含顯示出芳香族性的烴環的環基（縮合多環芳香族環基）。

單環的烴環基較佳為六員環，例如可列舉苯環基。

縮合多環芳香族環基較佳為可列舉兩個以上的五員或六員的環縮合而成的烴環，例如可列舉顯示出芳香族性的單環的烴環（苯環）等縮合多個而成的烴環基等。此種縮合多環芳香族環基可列舉兩個以上的苯環、進而環戊二烯環等進行縮合而成的環基，例如可列舉：萘環、蔥環、菲環、稠四苯環、稠五苯環、稠六苯環、稠七苯環、蒽環、芘環、芘環、芘環、蒽環、蒽環、蒽環或者聯伸三苯環等的各基團。此處，縮合的烴環的數量並無特別限定，例如較佳為 2 個～10 個，更佳為 2 個～5 個，進而尤佳為 2 個或 3 個。

芳基較佳為苯環、萘環、蔥環、菲環、聯伸三苯環、芘環或者蒽環的各基團，更佳為苯環、萘環、芘環或者蒽環的各基團，尤佳為苯環、萘環或者蒽環。

【0059】 雜芳基包含：顯示出芳香族性的單環的雜環基、及包含雜環的多個環基進行縮合而成的縮合多環雜環基。

單環的雜環基較佳為亦包含雜原子作為環構成原子的五員環或者六員環的基團。雜原子並無特別限定，例如可列舉：氮原子、氧原子、硫原子、矽原子、硒原子或者磷原子等。五員環的基團例如可列舉：噁吩環、呋喃環、吡咯環、噻吩環、噻唑環、噁唑環、異噻唑環、異噁唑環、咪唑環、吡唑環、噻二唑環、噁二唑環、矽雜環戊二烯環或者三唑環等的各基團。六員環的基團例如可列舉：吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環或者四嗪環

等的各基團。

【0060】 縮合多環雜環基可列舉：單環的雜環縮合多個而成的環基、及單環的雜環與烴環縮合多個而成的環基等。較佳為可列舉：選自由苯環、環戊二烯環、噻吩環、呋喃環、吡咯環、硒吩環、矽雜環戊二烯環、噻唑環、噁唑環、異噻唑環、異噁唑環、咪唑環、吡唑環、噻二唑環、噁二唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噁嗪環、三嗪環及四嗪環的各環基所組成的群組中的同種或者不同種的多個環進行縮合而成的環基。此處，縮合的環的數量並無特別限定，例如較佳為 2 個～10 個，更佳為 2 個～5 個，尤佳為 2 個或 3 個。

縮合多環雜環基例如可列舉：苯并呋喃環、二苯并呋喃環、異苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并噻吩環、苯并異噻吩環、苯并咪唑環、二苯并吡咯環、矽雜萸環（二苯并矽雜環戊二烯環）、吲唑環、吲哚環、異吲哚環、吲哚嗪環、喹啉環、異喹啉環、噻吩并吡啶（thienopyridine）環、環戊二呋喃環、環戊二噻吩環、噻吩并[3,2-b]噻吩環、噻吩并[3,4-b]噻吩環、三噻吩環、苯并二呋喃環、苯并二噻吩環、二噻吩并吡咯環、二噻吩并矽雜環戊二烯環等的各基團。

【0061】 雜芳基更佳為噻吩環基、呋喃環基、吡咯環基、硒吩環基、噻唑環基、苯并噻吩環基、苯并呋喃環基、噻吩并[3,2-b]噻吩環基、噻吩并[3,4-b]噻吩環基，尤佳為噻吩環基、呋喃環基、噻唑環基、噻吩并[3,2-b]噻吩環基、噻吩并[3,4-b]噻吩環基。

【0062】 就光電轉換效率的提高效果高的方面而言， R^{V3} 更佳為供電子性大的環基，尤佳為縮合多環芳香族環基及雜芳基，特佳為雜芳基。

R^{V3} 較佳為選自由苯環、噻吩環、呋喃環、吡咯環、硒吩環、噻唑環的各環基所組成的群組中的一種環基（單環），或者選自所述群組中的同種或不同種的多個環縮環而成的環基，更佳為苯環、噻吩環或呋喃環，特佳為噻吩環。

● 【0063】 R^{V3} 的芳基及雜芳基分別獨立地可具有取代基，該情況下，取代基可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（酸性基除外）。例如較佳為可列舉後述 R^{AA} 中所說明的取代基。於具有多個該些基團的情況下，鄰接的基團亦可相互連結而形成環。可形成環的基團較佳為兩個烷氧基連結而成的 $-O-R^{ve}-O-$ 基。此處， R^{ve} 表示伸烷基，例如可列舉伸乙基、伸丙基。具有此種基團者例如可列舉具有 $-O-R^{ve}-O-$ 基的單環的雜環基，更具體而言，可列舉伸烷基二氧基噻吩等。

● 【0064】 於 R^{V3} 具有取代基的情況下，該取代基所鍵結的原子（取代位置）並無特別限定。例如可為構成 R^{V3} 的芳基或雜芳基的任一個環構成原子，亦可為構成 R^{V3} 所具有的其他取代基的原子。

本發明中，就光電轉換效率的方面而言， R^{V3} 的芳基及雜芳基分別獨立地較佳為構成與式（AL-1）中的伸乙炔基進行鍵結的單環的環構成原子中，特定的 sp^2 碳原子具有取代基。

即， R^{V3} 為與式（AL-1）中的伸乙炔基進行鍵結的單環或者

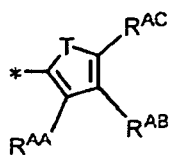
包含該單環作為縮合環的芳基或雜芳基，於該單環為五員環的情況下，較佳為相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位（鄰接位）的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。於所述單環為六員環的情況下，較佳為相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位（鄰接位）及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。

於五員環中的 α 位的環構成原子及六員環中的 α 位及 β 位的環構成原子不為 sp^2 碳原子的情況下，可具有取代基，亦可不具有取代基。

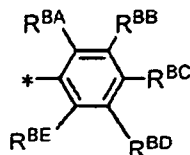
【0065】 特定的 sp^2 碳原子所具有的取代基並無特別限定，可列舉後述 R^{AA} 中所說明的取代基。特定的 sp^2 碳原子所具有的取代基中，至少一個為取代基單獨，或者與鄰接的其他取代基鍵結而不與單環形成縮合環的取代基。其餘的取代基亦可為與單環形成縮合環的取代基。

【0066】 具有所述取代基的 R^{V3} 較佳為下述式（V-1）～式（V-3）中任一式所表示的基團，更佳為式（V-1）或式（V-2）所表示的基團，尤佳為式（V-1）所表示的基團。

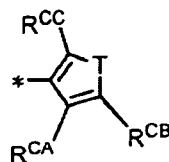
【0067】 [化 8]



式 (V-1)



式 (V-2)



式 (V-3)

【0068】 式中，T 表示-O-、-S-、-NR^T-、-C(R^T)₂-或-Si(R^T)₂-，R^T 分別表示氫原子或取代基。

R^{AA} 表示取代基，R^{AB} 及 R^{AC} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

R^{BA}~R^{BE} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{BA}、R^{BB}、R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個表示取代基。

R^{CA}~R^{CC} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個表示取代基。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

【0069】 所述中，T 較佳為-O-或-S-，更佳為-S-。

此處，-NR^T-、-C(R^T)₂-及-Si(R^T)₂-的 R^T 分別表示氫原子或取代基，較佳為氫原子。R^{TV} 可採取的取代基可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團。

【0070】 R^{AA} 表示取代基。可作為 R^{AA} 而採取的取代基並無特別限定，可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團。較佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基氧基、烷基硫基、環烷基硫基、芳基硫基、胺基、烷基胺基、環烷基胺基、芳基胺基、雜環胺基、矽烷基或者矽烷基氧基。

R^{AA} 更佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烷基硫基、環烷基硫基、胺基、烷基胺基、環烷基胺基或者芳基胺基，尤佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烷基胺基、環烷基胺基或者芳基胺基，特佳為烷基、烷氧基或者烷基胺基，最佳為烷基或者烷氧基。

就光電轉換效率的方面而言，所述 R^{AA} 的較佳的取代基均較佳為與噻吩環（T 為-S-的情況）鍵結。

R^{AA} 可採取的所述取代基亦可進而經選自後述取代基群組 T 中的基團所取代。

【0071】 烷基包含直鏈烷基及分支烷基。烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 4~30，尤佳為 5~26，特佳為 6~20。烷基例如可列舉：甲基、乙基、正丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正癸基、3,7-二甲基辛基、異癸基、第二癸基、正十二烷基、2-丁基辛基、正十六烷基、異十六烷基、正二十烷基、正二十六烷基、異二十八烷基、三氟甲基或者五氟乙基。

【0072】 環烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 5~30，尤佳為 6~26，特佳為 6~20。環烷基例如可列舉：環丙基、環戊基、環己基、環庚基或者環辛基。環烷基亦可以脂環、芳香族環、雜環進行縮環。

【0073】 烷氧基包含直鏈烷氧基及分支烷氧基。烷氧基的烷基部分與所述烷基為相同含義，較佳者亦相同。烷氧基例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、

正戊氧基、正己基氧基、正辛基氧基、2-乙基己基氧基、3,7-二甲基辛基氧基、正癸基氧基、異癸基氧基、第二癸基氧基、2-丁基辛基氧基、正十二烷基氧基、正十六烷基氧基、異十六烷基氧基、正二十烷基氧基、正二十六烷基氧基或者異二十八烷基氧基。

【0074】 環烷氧基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較佳者亦相同。環烷氧基例如可列舉：環丙基氧基、環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基或者環辛基氧基。

● 【0075】 芳基氧基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基氧基、及其芳基為雜環基的雜芳基氧基。芳基氧基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基氧基例如可列舉：苯氧基、萘氧基、咪唑基氧基、苯并咪唑基氧基、吡啶-4-基氧基、嘧啶基氧基、喹啉基氧基、嘌呤基氧基或者噻吩-3-基氧基等。雜芳基氧基的雜環較佳為噻吩環。

● 【0076】 烷基硫基包含直鏈烷基硫基及分支烷基硫基。烷基硫基的烷基部分與所述烷基為相同含義，較佳者亦相同。烷基硫基例如可列舉：甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、異丙基硫基、正丁基硫基、第三丁基硫基、正戊基硫基、正己基硫基、正辛基硫基、2-乙基己基硫基、3,7-二甲基辛基硫基、正癸基硫基、異癸基硫基、第二癸基硫基、正十二烷基硫基、2-丁基辛基硫基、正十六烷基硫基、異十六烷基硫基、正二十烷基硫基、正二十六烷基硫基或者異二十八烷基硫基。

【0077】 環烷基硫基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較

佳者亦相同。環烷基硫基例如可列舉：環丙基硫基、環戊基硫基、環己基硫基、環庚基硫基或者環辛基硫基。

【0078】 芳基硫基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基硫基、及其芳基為雜環基的雜芳基硫基。芳基硫基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基硫基例如可列舉：苯基硫基、萘基硫基、咪唑基硫基、苯并咪唑基硫基、吡啶-4-基硫基、嘧啶基硫基、喹啉基硫基、嘌呤基硫基或者噻吩-3-基硫基等。雜芳基硫基的雜環較佳為噻吩環。

【0079】 烷基胺基包含 N-烷基胺基及 N,N-二烷基胺基，烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 2~30。烷基胺基例如可列舉：乙基胺基、二乙基胺基、2-乙基己基胺基、雙(2-乙基己基)胺基或者正十八烷基胺基。

【0080】 環烷基胺基包含 N-環烷基胺基及 N,N-二環烷基胺基。環烷基胺基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較佳者亦相同。環烷基胺基例如可列舉：環丙基胺基、二環丙基胺基、N-環丙基-N-乙基胺基、環戊基胺基、二環戊基胺基、N-環戊基-N-甲基胺基、環己基胺基、二環己基胺基、環庚基胺基或者環辛基胺基。

【0081】 芳基胺基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基胺基、及其芳基為雜環基的雜芳基胺基。另外，烴環系芳基胺基包含：N-芳基胺基、N-烷基-N-芳基胺基及 N,N-二芳基胺基。雜芳基胺基包含：N-雜芳基胺基、N-烷基-N-雜芳基胺基、N-芳基-N-雜芳基胺

基及 N,N-二雜芳基胺基。

芳基胺基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基胺基例如可列舉：苯基胺基、N-苯基-N-乙基胺基、萘基胺基、咪唑基胺基、苯并咪唑基胺基、吡啶-4-基胺基、嘧啶基胺基、喹啉基胺基、嘌呤基胺基或者噻吩-3-基胺基等。

【0082】 雜環胺基為雜芳基胺基以外的雜環胺基（脂肪族雜環胺基）。碳數較佳為 0~30，更佳為 1~25，尤佳為 2~20，特佳為 2~16。另外，作為雜環，環構成雜原子較佳為選自氧原子、硫原子、氮原子中者，較佳為環員數為 5 員~7 員的環，更佳為五員或六員的環。雜環胺基例如可列舉：吡咯啶-3-基胺基、咪唑啶基胺基、苯并咪唑啶基胺基、哌啶-4-基胺基或者四氫噻吩-3-基胺基等。

【0083】 矽烷基包含：烷基矽烷基、環烷基矽烷基、芳基矽烷基、烷基氧基矽烷基、環烷基氧基矽烷基及芳基氧基矽烷基。較佳的矽烷基為烷基矽烷基、環烷基矽烷基或者芳基矽烷基。矽烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~24，尤佳為 3~20，特佳為 3~18。矽烷基例如可列舉：三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、環己基二甲基矽烷基、三異丙基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基、甲基二甲氧基矽烷基、苯基二甲氧基矽烷基或者苯氧基二甲基矽烷基。

【0084】 矽烷基氧基包含：烷基矽烷基氧基、環烷基矽烷基氧基及芳基矽烷基氧基。矽烷基氧基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~24，尤佳為 3~20，特佳為 3~18。矽烷基氧基例如可列舉：三甲

基矽烷基氧基、三乙基矽烷基氧基、第三丁基二甲基矽烷基氧基、三異丙基矽烷基氧基、環己基二甲基矽烷基氧基或者第三丁基二苯基矽烷基氧基。

【0085】 R^{AB} 表示氫原子或取代基，較佳為氫原子。

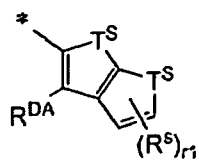
R^{AC} 表示氫原子或取代基。

R^{AB} 及 R^{AC} 可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。於 R^{AB} 或 R^{AC} 為取代基的情況下， $R^{AA} \sim R^{AC}$ 的各取代基彼此可相同，亦可不同。

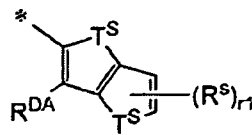
其中，式 (V-1) 所表示的基團中， R^{AA} 為不與單環 (式 (V-1) 中的包含 T 的環) 形成縮合環的取代基， R^{AB} 及 R^{AC} 可為與該單環形成縮合環的取代基。

【0086】 於 R^{AB} 及 R^{AC} 與該單環形成縮合環的情況下，所述式 (V-1) 所表示的環基較佳為下述式 (V-1a) ~ 式 (V-1e) 中任一式所表示的環基，更佳為下述式 (V-1a) ~ 式 (V-1c)，尤佳為下述式 (V-1a) 或式 (V-1b)。

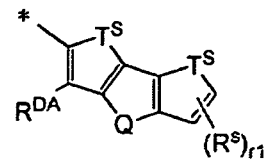
【0087】 [化 9]



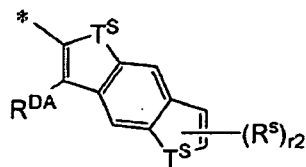
式 (V-1a)



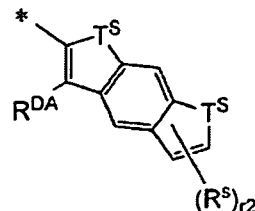
式 (V-1b)



式 (V-1c)



式 (V-1d)



式 (V-1e)

【0088】各式中， T^S 與式 (V-1) 中的 T 為相同含義，較佳者亦相同，各式中的兩個 T^S 彼此可相同，亦可不同。

R^{DA} 表示取代基。 R^{DA} 與式 (V-1) 中的 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。

R^S 表示取代基。 R^S 與式 (V-1) 中的 R^{AB} 及 R^{AC} 可採取的取代基為相同含義，較佳者亦相同。式 (V-1c) 及式 (V-1d) 中， R^S 可與包含 Q 的環或苯環鍵結。 r_1 為 0~2 的整數，更佳為 0 或 1。 r_2 為 0~4 的整數，較佳為 0~2，尤佳為 0 或 1。

Q 表示 -O-、-S-、 $-NR^{X2c}$ -、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-(R^{X2c})C=C(R^{X2c})-$ 或 $-Si(R^{X2c})_2-$ 。其中， Q 較佳為 -O-、-S-、 $-C(R^{X2c})_2-$ ，更佳為 $-C(R^{X2c})_2-$ 。此處， R^{X2c} 表示氫原子或取代基。該取代基與所述 R^T 為相同含義。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

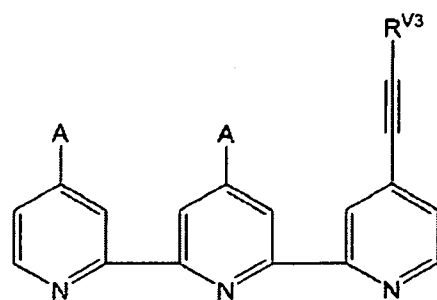
【0089】式 (V-2) 所表示的基團中， $R^{BA} \sim R^{BE}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 $R^{BA} \sim R^{BE}$ 分別可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相

同含義，較佳者亦相同。其中， R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個為取代基。特佳為 R^{BA} 及 R^{BE} 的至少一個或兩個為取代基，且 R^{BB} 、 R^{BC} 及 R^{BD} 均為氫原子，或者 R^{BB} 及 R^{BD} 的至少一個或兩個為取代基，且 R^{BA} 、 R^{BC} 及 R^{BE} 均為氫原子。另外， R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個的取代基為不與單環（式（V-2）中的苯環）形成縮合環的取代基，其他取代基亦可為與該單環形成縮合環的取代基。於 $R^{BA} \sim R^{BE}$ 中的兩個以上為取代基的情況下，兩個以上的取代基彼此可相同，亦可不同。

【0090】 式（V-3）所表示的基團中， $R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 $R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。其中， R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個為取代基。該取代基中的至少一個為不與單環（式（V-3）中的包含 T 的環）形成縮合環的取代基。其他取代基亦可為與該單環形成縮合環的取代基。於 $R^{CA} \sim R^{CC}$ 中的兩個以上為取代基的情況下，兩個以上的取代基彼此可相同，亦可不同。

【0091】 配位體 LA 較佳為下述式（AL-2）所表示的三牙配位體（三聯吡啶化合物）。該三聯吡啶化合物可藉由作為光電轉換元件或者色素增感太陽電池中使用的金屬錯合物色素的配位體，與後述配位體 Z 併用，而對光電轉換元件或者色素增感太陽電池賦予優異的光電轉換效率。因此，該三聯吡啶化合物較佳地用作色素增感太陽電池的配位體。

【0092】 [化 10]



式 (AL-2)

【0093】 式 (AL-2) 中，A 表示酸性基，與所述式 (AL-1) 的所述酸性基為相同含義，較佳者亦相同。

R^{V3} 與所述式 (AL-1) 的所述 R^{V3} 為相同含義，較佳者亦相同。

【0094】 所述三聯吡啶化合物為配位體 LA 其本身，但於本發明中，亦可如後所述，將配位體 LA 用作配位體 LA 的前驅物化合物。因此，本發明中，稱為配位體 LA 時，除了配位體 LA 其本身（所述三聯吡啶化合物）以外，亦包含配位體 LA 的前驅物化合物。較佳的前驅物化合物可列舉所述三聯吡啶化合物的酸性基的至少一個經酯化的酯體（亦稱為三聯吡啶化合物的酯化物）。

該酯化物為所述酸性基被保護的化合物，是可藉由水解等而再生為酸性基的酯，並無特別限定。例如可列舉：所述酸性基的烷基酯化物、芳基酯化物、雜芳基酯化物等。該些化合物中，較佳為烷基酯化物。形成烷基酯化物的烷基並無特別限定，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~6 的烷基，尤佳為碳數 1~4

的烷基。形成芳基酯化物的芳基及形成雜芳基酯化物的雜芳基分別無特別限定，可列舉後述取代基群組 T 中例示者。該些基團亦可具有選自後述取代基群組 T 中的一種以上的取代基。

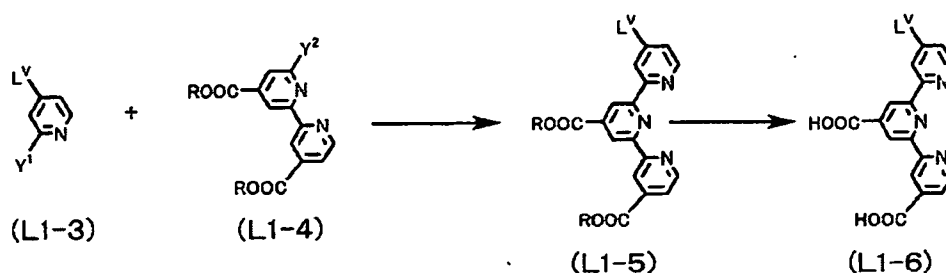
被酯化的酸性基較佳為兩個。該情況下，兩種酯可相同，亦可不同。

【0095】 配位體 LA 可參考各種方法來合成。例如，式 (L1-6) 所表示的配位體 LA 可藉由如下述流程所示般，使式 (L1-3) 所表示的化合物與式 (L1-4) 所表示的化合物進行偶合反應，將式 (L1-5) 所表示的前驅物化合物的酯基進行水解來合成。該合成方法中，示出羧基的酯化物作為前驅物化合物，但本發明中，並不限定於此，只要是將所述酸性基的任一者進行酯化而成的前驅物化合物即可。

此時的偶合反應例如可進行日本化學會編的「實驗化學講座第 5 版」(丸善股份有限公司)第 13 卷第 92 頁至第 117 頁中記載的「鈴木偶合反應」或「施蒂勒 (Stille) 偶合反應」等或者依據該些來進行。另外，水解例如可依據日本化學會編的「實驗化學講座第 5 版」(丸善股份有限公司)第 16 卷第 10 頁至第 15 頁中記載的方法來進行。

本發明中，可使用將前驅物化合物水解而合成的配位體 LA，來合成本發明的金屬錯合物色素。另外，亦可如後述實施例 1 所述般，使用前驅物化合物來進行金屬錯合物色素化後，依據所述方法將酯基水解，來合成本發明的金屬錯合物色素。

【0096】 [化 11]



【0097】 式 (L1-3) 中， L^V 與所述式 (AL-1) 的「 $-C \equiv C-R^{V3}$ 」基為相同含義。 Y^1 表示三烷基錫基、硼酸基、硼酸酯基、鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基。

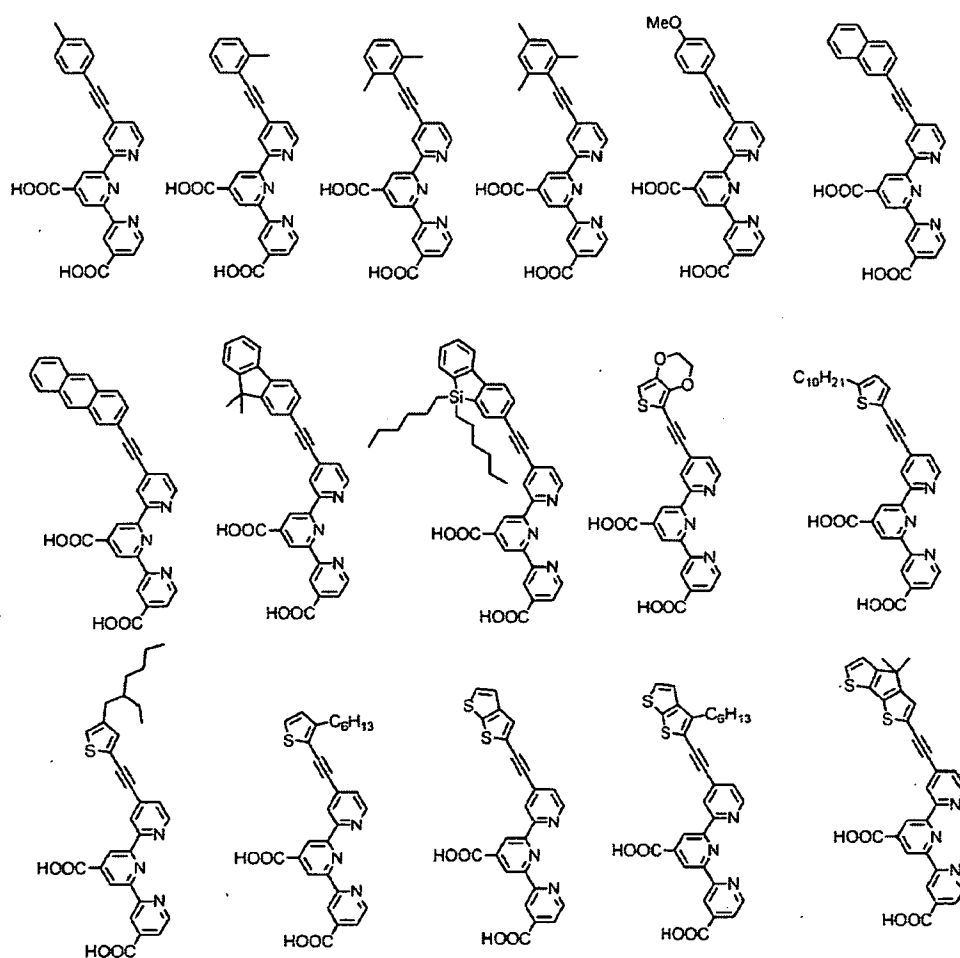
式 (L1-4) 中，於式 (L1-3) 的 Y^1 為三烷基錫基、硼酸基或者硼酸酯基的情況下， Y^2 表示鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基；於式 (L1-3) 的 Y^1 為鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基的情況下， Y^2 表示三烷基錫基、硼酸基或者硼酸酯基。

式 (L1-4) 及式 (L1-5) 中，R 表示烷基、芳基、或者雜芳基。

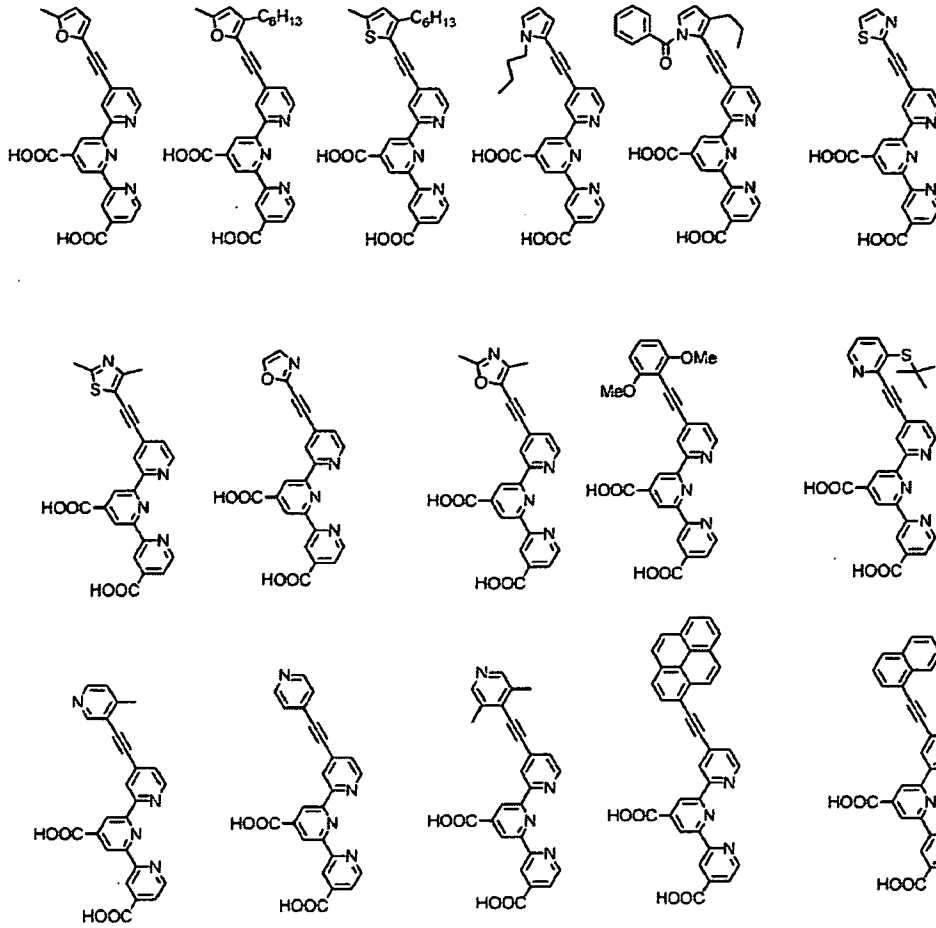
【0098】 以下示出配位體 LA 的具體例。另外，作為配位體 LA，亦可列舉後述金屬錯合物色素中的配位體 LA。亦可列舉對於下述具體例及金屬錯合物色素的具體例的配位體 LA，將-COOH 的至少一個設為羧基的鹽的化合物。該化合物中，形成羧基的鹽的抗衡陽離子可列舉下述 CI 中所說明的正離子。進而，三聯吡啶化合物的酯化物的例子可列舉：對於下述具體例及金屬錯合物色素的

具體例中的配位體 LA，將酸性基的至少一個酯化而成的化合物。
 本發明並不限定於該些配位體 LA、其鹽或者酯化物。具體例中的
 Me 表示甲基。

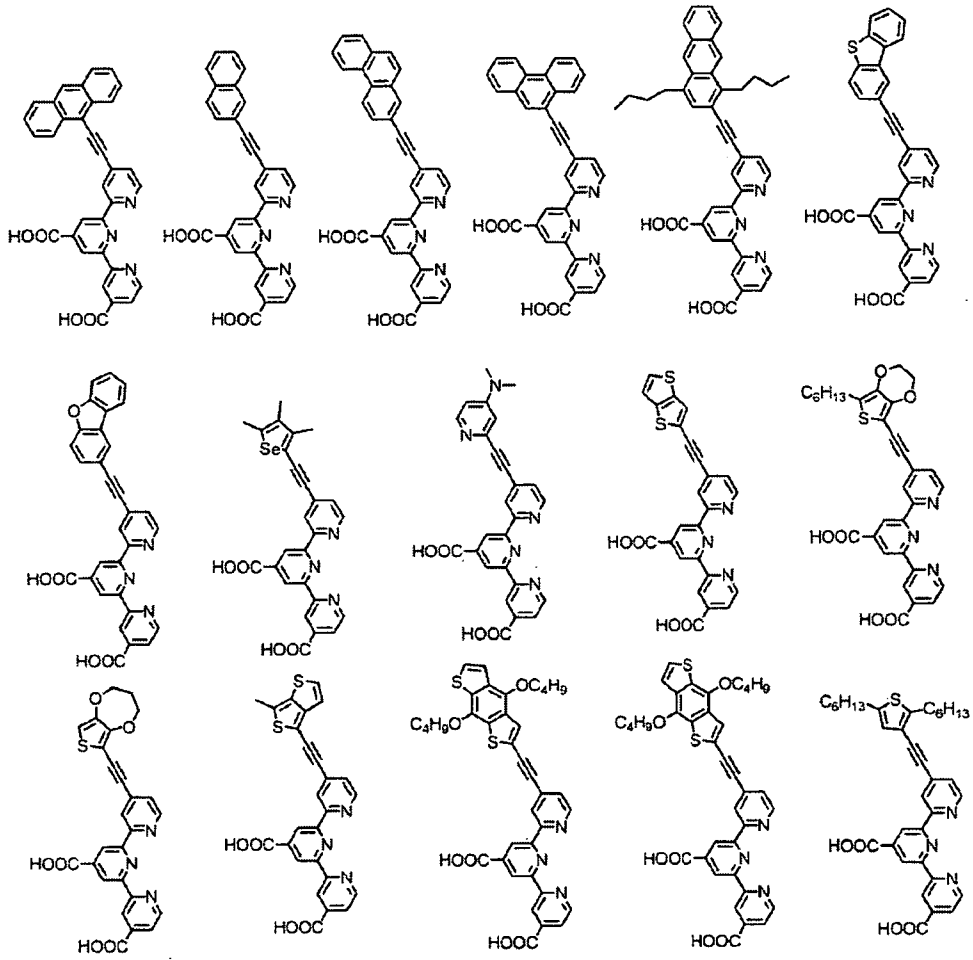
【0099】 [化 12]



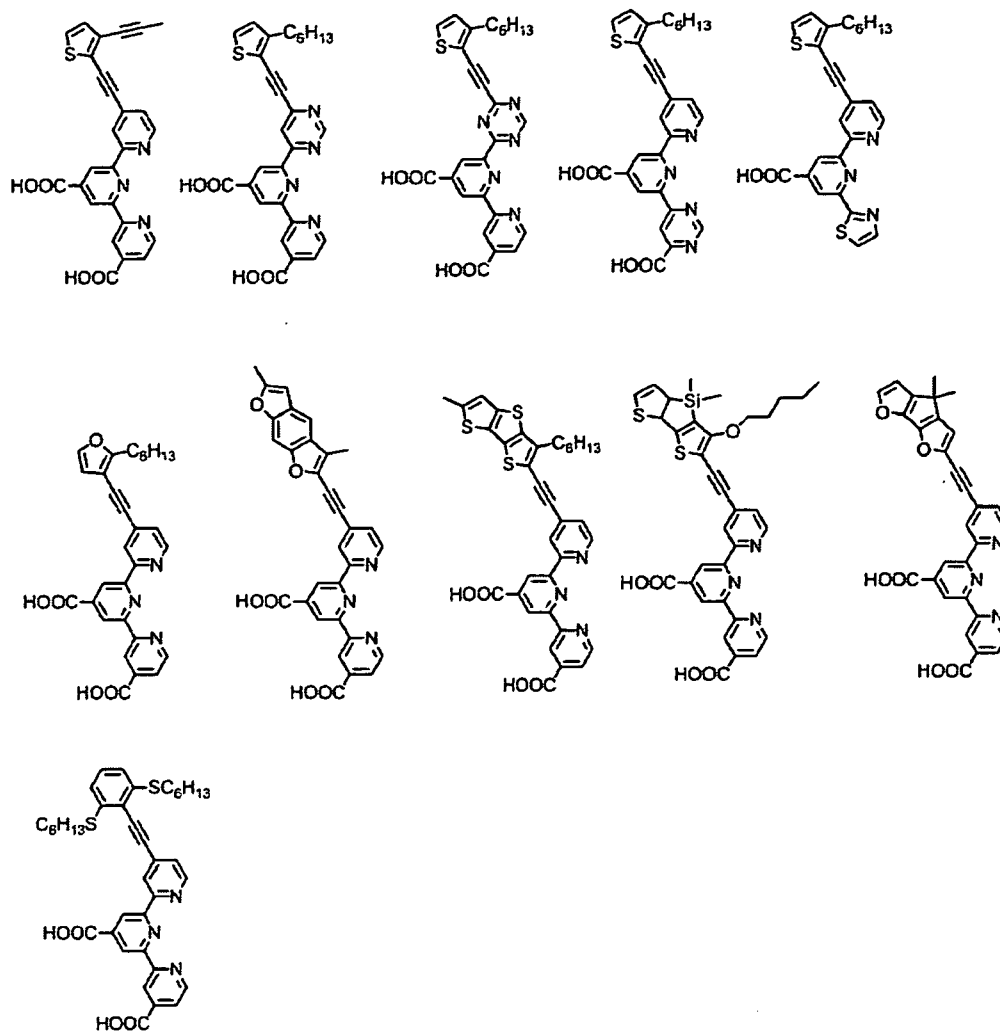
【0100】 [化 13]



【0101】 [化 14]



【0102】 [化 15]



【0103】 -配位體 Z-

配位體 Z 表示單牙配位體或雙牙配位體。

nZ 表示配位體 Z 的數量，表示 2 或 3。其中，以「 $(Z)_{nZ}$ 」的合計配位數為 3 的方式，並考慮配位體 Z 的配位部位的數量（單牙或雙牙）而適當決定 nZ 。例如，於所有配位體 Z 以單牙進行配位的情況下， nZ 表示 3。於一個配位體進行雙牙配位的情況下， nZ 表示 2（其餘的配位體以單牙進行配位）。本發明中，關於配位體 Z，無需其所有配位部位都配位於金屬離子上，只要藉由至少

一個配位部位而配位於金屬離子上即可。例如，亦可為雙牙配位體，且有時藉由一個配位部位而配位於金屬離子上，而成為單牙配位體。兩個或三個的配位體 Z 彼此可相同，亦可不同。另外，多個配位體 Z 彼此可進行鍵結。

【0104】 配位體 Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。

【0105】 此處，選自所述群組中的配位體包含：所述各基團等單獨（成為陰離子）配位於金屬離子上的單牙配位體的態樣，及所述各基團等中所含的烷基、芳基等亦配位於金屬離子上的雙牙配位體的態樣。所述雙牙配位體例如可列舉作為醯基氧基的一種的吡啶甲酸化合物。吡啶甲酸化合物的 COO 基與吡啶環的環構成氮原子可配位於金屬離子。

【0106】 醯基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：乙醯基氧基、於吡啶基羰基氧基等五員或六員的含氮環上鍵結有醯基氧基的基團、苯甲醯基氧基、水楊酸基、甘氨酸醯基（glycyloxy group）、N, N- 二甲基甘氨酸醯基（N,N-dimethylglycyloxy group）、乙二醯氧基（oxalylene group）

(-OC(O)C(O)O-) 等。醯基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：乙醯基硫基、苯甲醯基硫基、於五員或六員的含氮環上鍵結有醯基硫基的基團等。硫代醯基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉硫代乙醯基氧基(CH₃C(S)O-)、於五員或六員的含氮環上鍵結有硫代醯基氧基的基團等。硫代醯基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：硫代乙醯基硫基(CH₃C(S)S-)、硫代苯甲醯基硫基(PhC(S)S-)等、於五員或六員的含氮環上鍵結有硫代醯基硫基的基團。醯基胺基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 N-甲基苯甲醯基胺基氧基(PhC(O)N(CH₃)O-)、乙醯基胺基氧基(CH₃C(O)NHO-)等。

【0107】 硫胺甲酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 N,N-二乙基硫胺甲酸酯基等。二硫胺甲酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：N-苄基二硫胺甲酸酯基、N,N-二甲基二硫胺甲酸酯基、N,N-二乙基二硫胺甲酸酯基、N,N-二苄基二硫胺甲酸酯基等。硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基硫碳酸酯基等。二硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基二硫碳酸酯基(C₂H₅OC(S)S-)等。三硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基三硫碳酸酯基(C₂H₅SC(S)S-)等。醯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙醯基、苯甲醯基等。

【0108】 烷基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列

舉甲烷硫基、伸乙基二硫基等。芳基硫基並無特別限定，較佳為碳數 6~20，例如可列舉苯基硫基、1,2-伸苯基二硫基等。烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉甲氧基等。芳基氧基並無特別限定，較佳為碳數 6~20，例如可列舉苯氧基、喹啉-8-經基等。

【0109】 鹵素原子並無特別限定，較佳為可列舉：氯原子、溴原子、碘原子等。羰基並無特別限定，可列舉...CO 等。二烷基酮並無特別限定，較佳為碳數 3~20，例如可列舉丙酮 ((CH₃)₂CO...) 等。

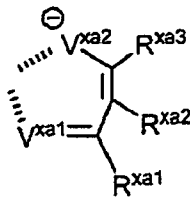
【0110】 1,3-二酮並無特別限定，較佳為碳數 3~20，例如可列舉：乙醯基丙酮 (CH₃C(O...)CH=C(O-)CH₃)、三氟乙醯基丙酮 (CF₃C(O...)CH=C(O-)CH₃)、二-三甲基乙醯基甲烷 (t-C₄H₉C(O...)CH=C(O-)t-C₄H₉)、二苯甲醯基甲烷 (PhC(O...)CH=C(O-)Ph) 、 3-氯乙醯基丙酮 (CH₃C(O...)CCl=C(O-)CH₃) 等。本發明中，1,3-二酮亦包含羰基氧的至少一個經硫原子取代者。

【0111】 碳醯胺基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 CH₃N=C(CH₃)O-、-OC(=NH)-C(=NH)O-等。硫碳醯胺基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 CH₃N=C(CH₃)S-等。硫脲並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：
 NH(...)=C(S-)NH₂ CH₃N(...)=C(S-)NHCH₃ 、
 (CH₃)₂N-C(S...)N(CH₃)₂ 等。

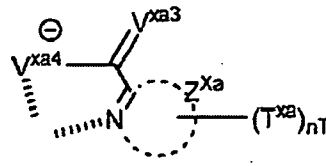
所述各配位體中，「...」表示與金屬原子 M 的配位鍵。

【0112】 所述中，配位體 Z 較佳為選自由硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵素原子、氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、下述式 (XA-1) 所表示的配位體及下述式 (XA-2) 所表示的配位體所組成的群組中的配位體。

【0113】 [化 16]



式 (XA-1)



式 (XA-2)

【0114】 式中，虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

$V^{xa1} \sim V^{xa4}$ 分別獨立地表示硫原子或氧原子，較佳為氧原子。

$R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

T^{xa} 表示取代基。 nT 表示 0~4 的整數，較佳為 0 或 1。

$R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 及 T^{xa} 可採取的取代基並無特別限定，可列舉選自取代基群組 T 中的基團。其中， $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別較佳為選自由烷基、芳基、雜環基、烯基、炔基、胺基、鹵素原子、鹵素原子（較佳為氟原子）所取代的烷基（鹵化烷基）、鹵素原子（較佳為氟原子）所取代的芳基（鹵化芳基）及鹵化烷基所取代的芳基所組成的群組中的基團，或者選自該群組中的兩種以上（較佳為兩種）的基

團進行鍵結而成的基團。烷基較佳為碳數 1~20。鹵化烷基較佳為烷基部分的碳數為 1~30，更佳為碳數為 1~6，尤佳為碳數為 1，特佳為三氟甲基。鹵化芳基較佳為 1 個~5 個鹵素原子所取代的苯基，更佳為 1 個~4 個鹵素原子所取代的苯基，較佳為 1 個鹵素原子所取代的苯基。鹵化烷基所取代的芳基較佳為 1 個~5 個鹵化烷基所取代的苯基。

【0115】 Z^{Xa} 表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。 Z^{Xa} 較佳為選自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子中的非金屬原子群組。 Z^{Xa} 形成的環較佳為五員環的芳香族環及六員環的芳香族環。五員環的芳香族環及六員環的芳香族環較佳為所述 Za 形成的環中所列舉的芳香族環。具體而言， Z^{Xa} 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。其中， Z^{Xa} 形成的環更佳為吡啶環或嘧啶環，特佳為吡啶環。

【0116】 Z^{Xa} 形成的環中， T^{Xa} 鍵結的位置並無特別限定，可列舉 Z^{Xa} 形成的環內的相對於氮原子的 2 位~4 位，較佳為 3 位或 4 位。

選自取代基群組 T 中的基團中， T^{Xa} 較佳為具有取代基的芳基或雜環基或者胺基，更佳為具有芳香族性的雜環基（雜芳基）。

此處，具有取代基的芳基及雜芳基為與式（XA-2）中的 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的單環或者包含該單環作為縮合環的多環基

團，於該單環為五員環的情況下，較佳為相對於和 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的環構成原子而為 α 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。另外，於所述單環為六員環的情況下，較佳為相對於和 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的環構成原子而為 α 位及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。此種芳基及雜芳基與所述的具有取代基的 R^{V3} 為相同含義，較佳者亦相同。 T^{Xa} 尤佳為 R^{V3} 中的式 (V-1) 所表示的基團。

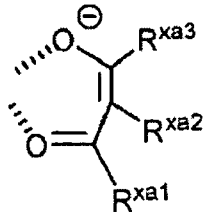
● 胺基可列舉後述取代基群組 T 中所說明的胺基。

【0117】 式 (XA-1) 所表示的配位體，例如包含所述 1,3-二酮的較佳態樣。作為所述式所表示的配位體，除了所述以外，亦包含 1,3-二酮的羰基氧的至少一個經硫原子取代而成者，例如可列舉： V^{xa1} 為氧原子、 V^{xa2} 為硫原子的態樣， V^{xa1} 為硫原子、 V^{xa2} 為氧原子的態樣，或者 V^{xa1} 為硫原子、 V^{xa2} 為硫原子的態樣（硫代醯基硫基）等。

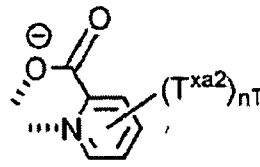
● 式 (XA-2) 所表示的配位體例如包含所述醯基氧基的較佳態樣。作為所述式所表示的配位體，除了所述以外，例如亦可列舉 V^{xa3} 為硫原子、 V^{xa4} 為硫原子的態樣（硫代醯基硫基）等。

【0118】 配位體 Z 尤佳為異硫氰酸酯基、下述式 (XA-1b) 所表示的配位體或者下述式 (XA-2b) 所表示的配位體。

【0119】 [化 17]



式 (XA-1b)

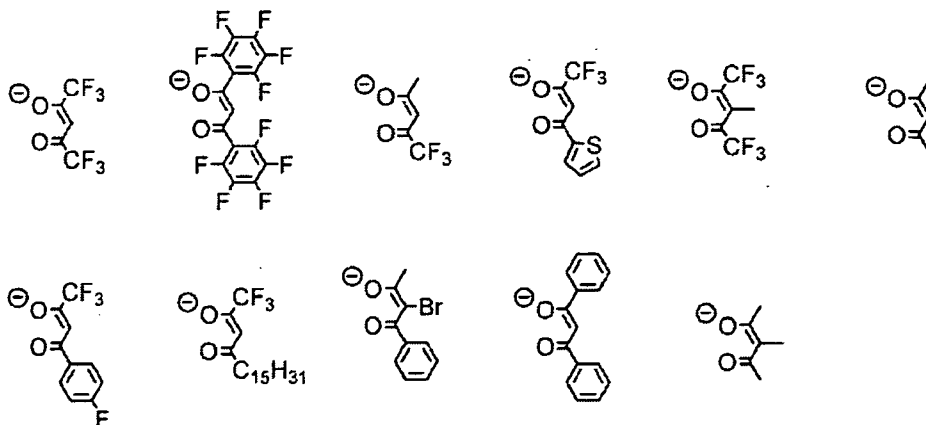


式 (XA-2b)

【0120】 式中，虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。R^{xa1} ~ R^{xa3} 分別獨立地表示氫原子或取代基。T^{xa2} 表示取代基，nT 表示 0~4 的整數。R^{xa1} ~ R^{xa3}、T^{xa2} 及 nT 分別與式 (XA-1) 及式 (XA-2) 的 R^{xa1} ~ R^{xa3}、T^{xa} 及 nT 為相同含義，較佳者亦相同。

【0121】 作為式 (XA-1b) 所表示的配位體，除了所述以外，例如亦可列舉下述所示的配位體、下述金屬錯合物色素的例示及實施例所示的配位體，但本發明並不限定於該些配位體。

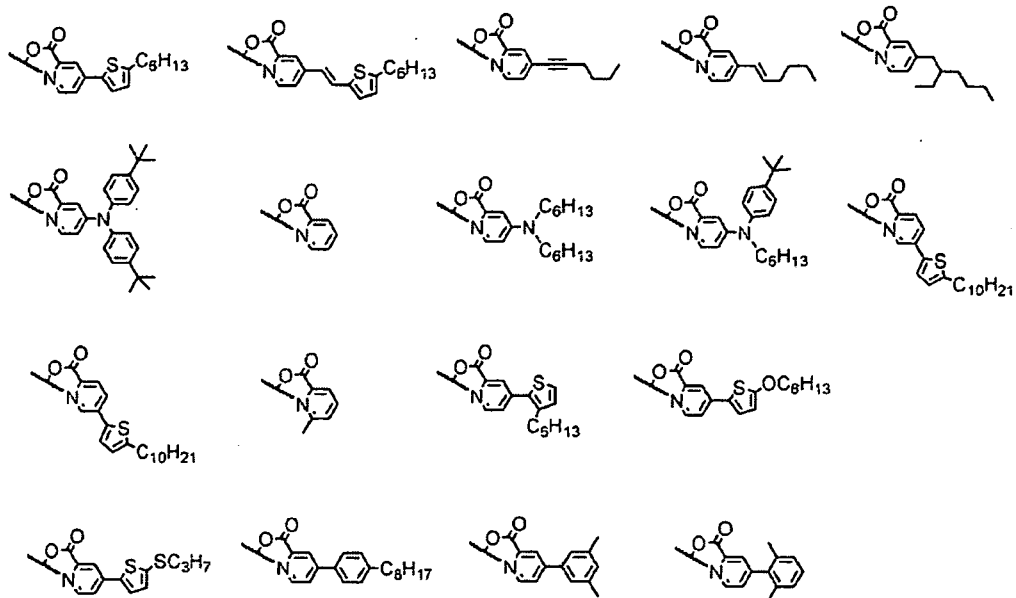
【0122】 [化 18]



【0123】 關於式 (XA-2b) 所表示的配位體，除了所述以外，例

如亦可列舉下述所示的配位體、下述金屬錯合物色素的例示及實施例所示的配位體，但本發明並不限定於該些配位體。下述所示的各配位體中，波線表示與金屬離子 M 的鍵結部（羧基的氧原子及吡啶環的環構成氮原子）。

【0124】 [化 19]



【0125】 於配位體 Z 為彼此不同的兩種以上的配位體的情況下，其組合並無特別限定。較佳為可列舉後述金屬錯合物色素的具體例或實施例中使用的金屬錯合物色素所具有的配位體的組合。

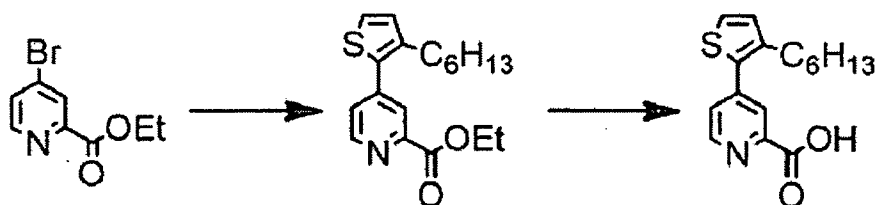
【0126】 於配位體 Z 包含烷基、烯基、炔基、伸烷基等的情況下，它們可為直鏈狀，亦可為分支狀，還可經取代。另外，於包含芳基、雜環基、環烷基等的情況下，它們可經取代，可為單環，亦

可縮環。

【0127】 配位體 Z 可使用市售品，另外，亦可適當合成。

例如，式 (XA-2) 所表示的配位體中的吡啶甲酸衍生物可依據「藥物化學雜誌 (Journal of Medicinal Chemistry)」, 2011 年第 54 期第 13 號第 4721 頁至第 4734 頁中記載的化合物 No.45 的合成方法並藉由例如下述流程來合成。

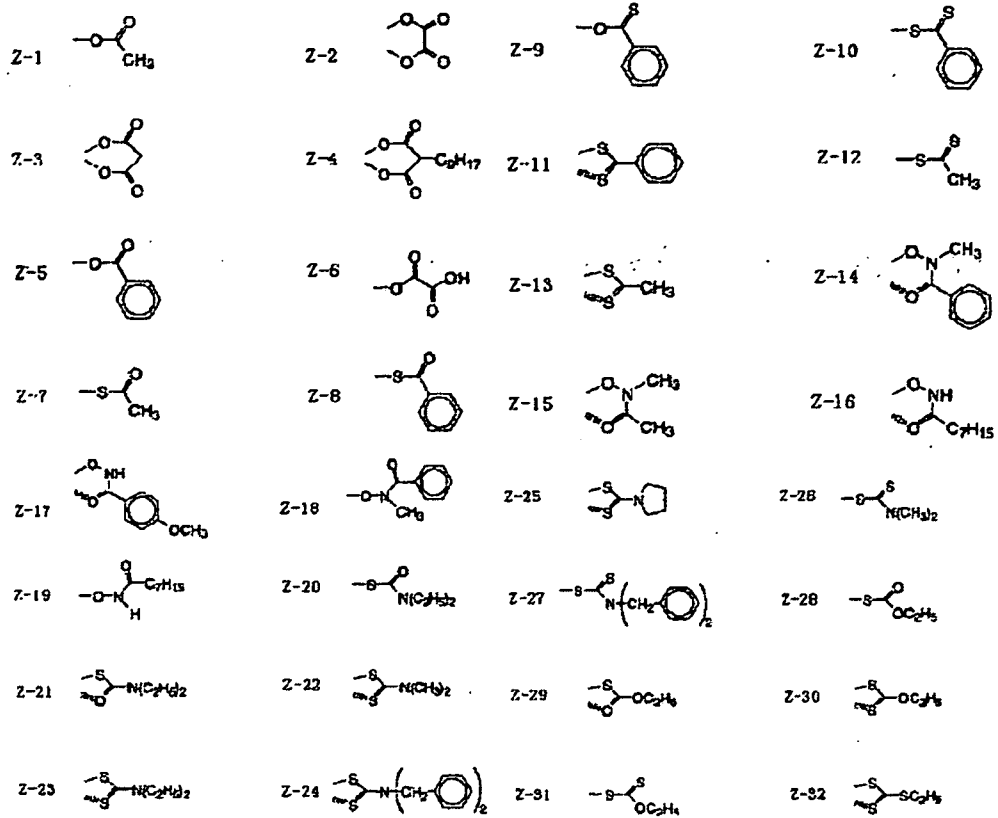
【0128】 [化 20]



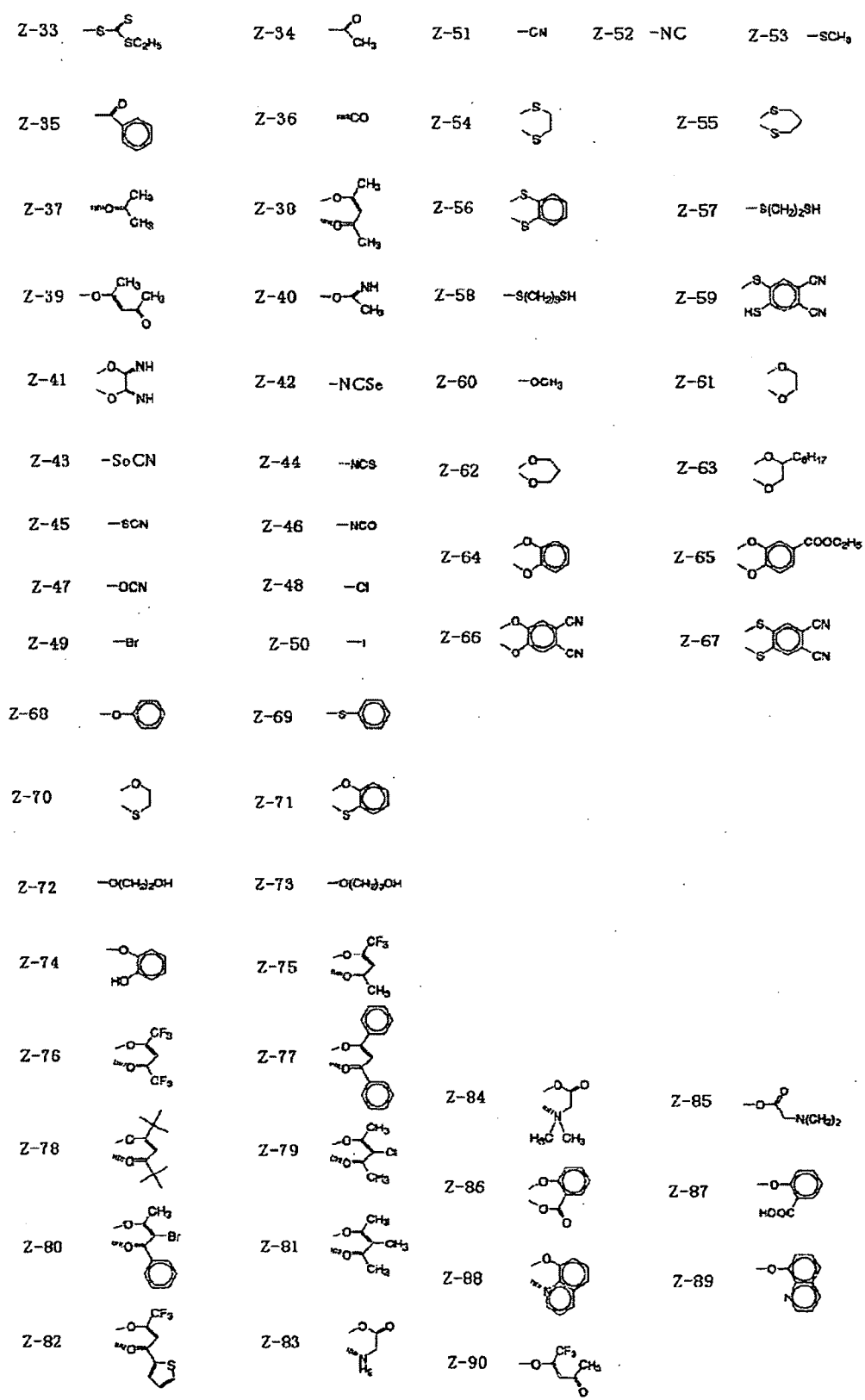
【0129】 除了式 (XA-1b) 或式 (XA-2b) 所表示的所述配位體以外，以下示出配位體 Z 的具體例。另外，作為配位體 Z，亦可列舉後述金屬錯合物色素中的配位體 Z。本發明並不限定於該些配位體 Z。

以下所示的結構式只不過是若干個可採取的共振結構中的一個極限結構，共價鍵（以-表示）與配位鍵（以...表示）的區別亦為形式性，並非表示絕對性區別。

【0130】 [化 21]



【0131】 [化 22]



【0132】 -電荷中和抗衡離子 Cl-

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。通常，金屬錯合物色素為陽離子或陰離子，或者是否具有實質的離子電荷，依存於金屬錯合物色素中的金屬、配位體及取代基。

藉由取代基具有解離性基等，金屬錯合物色素亦可解離而具有負電荷。該情況下，金屬錯合物色素整體的電荷藉由 CI 而成為電性中性。

【0133】 於抗衡離子 CI 為正的抗衡離子的情況下，例如，抗衡離子 CI 為：無機或有機的銨離子（例如：四烷基銨離子、吡啶銨離子等）、磷離子（例如：四烷基磷離子、烷基三苯基磷離子等）、鹼金屬離子（Li 離子、Na 離子、K 離子等）、鹼土金屬離子、金屬錯合物離子或者質子。正的抗衡離子較佳為：無機或有機的銨離子（四乙基銨離子、四丁基銨離子、四己基銨離子、四辛基銨離子、十四烷基銨離子等）、鹼金屬離子、質子。

【0134】 於抗衡離子 CI 為負的抗衡離子的情況下，例如，抗衡離子 CI 可為無機陰離子，亦可為有機陰離子。例如可列舉：氫氧化物離子、鹵素陰離子（例如：氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子（乙酸根離子、三氟乙酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基羧酸根離子（苯甲酸根離子等）、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子（甲磺酸根離子、三氟甲磺酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子（例如：對甲苯磺酸根離子、對氯苯磺酸根離子等）、芳基二磺酸根離子（例如：1,3-苯二磺酸根離子、1,5-萘二磺酸根離

子、2,6-萘二磺酸根離子等)、烷基硫酸根離子(例如:甲基硫酸根離子等)、硫酸根離子、硫氰酸根離子、過氯酸根離子、四氟硼酸根離子、六氟磷酸根離子、苦味酸根離子。進而,作為電荷均衡抗衡離子,可使用與離子性聚合物或色素具有反電荷的其他色素,亦可使用金屬錯離子(例如雙苯-1,2-二硫醇基鎳(III)等)。負的抗衡離子較佳為:鹵素陰離子、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子、芳基二磺酸根離子、過氯酸根離子、六氟磷酸根離子,更佳為鹵素陰離子、六氟磷酸根離子。

【0135】-金屬錯合物色素-

本發明的金屬錯合物色素如上所述般由式(1)表示。

本發明的金屬錯合物色素中,配位體 LA 及配位體 Z 如上所述,該些配位體的組合並無特別限定。較佳的配位體的組合為配位體 LA 的較佳者與配位體 Z 的較佳者的組合。

【0136】該金屬錯合物色素例如可利用以下方法來合成:日本專利特開 2013-084594 號公報中記載的方法、日本專利第 4298799 號公報中記載的方法、美國專利申請公開第 2013/0018189A1、美國專利申請公開第 2012/0073660A1、美國專利申請公開第 2012/0111410A1 及美國專利申請公開第 2010/0258175A1 的各說明書中記載的方法、「應用化學國際英文版(Angewandte Chemie International Edition in English, Angew. Chem. Int. Ed.)」,2011 年第 50 期 2054-2058 中記載的方法、該文獻中列舉的參照文獻中記

載的方法、與太陽電池有關的所述專利文獻、公知方法、或者依據該些專利文獻與方法的方法。

【0137】 式(1)所表示的金屬錯合物色素的於溶液中的最大吸收波長較佳為 300 nm~1000 nm 的範圍，更佳為 350 nm~950 nm 的範圍，特佳為 370 nm~900 nm 的範圍。

【0138】 <取代基群組 T>

本發明中，較佳的取代基可列舉選自下述取代基群組 T 中的基團。

另外，本說明書中，於僅簡單記載為取代基的情況下，為參照該取代基群組 T 者，另外，於僅記載各種基團，例如烷基的情況下，應用該取代基群組 T 的對應基團中的較佳範圍、具體例。

本說明書中，於將烷基與環烷基區別記載的情況下，烷基是以包含直鏈烷基及分支烷基的含義來使用。另一方面，於將烷基不與環烷基區別記載的情況（僅記載為烷基的情況）下、及無特別說明的情況下，烷基是以包含直鏈烷基、分支烷基及環烷基的含義來使用。關於所述情況，對包含可採取環狀結構的基團（烷基、烯基、炔基等）的基團（烷氧基、烷基硫基、烯基氧基等）、包含可採取環狀結構的基團的化合物（所述烷基酯化物等）亦相同。於下述取代基群組的說明中，例如，如烷基及環烷基般，為了使直鏈或分支結構的基團與環狀結構的基團明確，有時亦將該些基團分開記載。

【0139】 取代基群組 T 中所含的基團包含下述基團或者將下述

基團組合多個而成的基團。

可列舉：烷基（較佳為碳數 1~20，更佳為 1~12，例如：甲基、乙基、異丙基、第三丁基、戊基、庚基、1-乙基戊基、苄基、2-乙氧基乙基、1-羧基甲基或者三氟甲基）、烯基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12，例如：乙烯基、烯丙基或者油烯基）、炔基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12，例如：乙炔基、丁炔基或者苯基乙炔基）、環烷基（較佳為碳數 3~20）、環烯基（較佳為碳數 5~20）、芳基（較佳為碳數 6~26，例如：苯基、1-萘基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-甲基苯基、二氟苯基或者四氟苯基）、雜環基（較佳為碳數 2~20，更佳為具有至少一個氧原子、硫原子、氮原子的五員環或者六員環的雜環基；雜環中包含芳香族環及脂肪族環；作為芳香族雜環基（例如雜芳基）可列舉以下基團；例如：2-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-苯并咪唑基、2-噁唑基或者 2-噁唑基）、烷氧基（較佳為碳數 1~20，更佳為 1~12，例如：甲氧基、乙氧基、異丙基氧基或者苄基氧基）、烯基氧基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12）、炔基氧基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12）、環烷基氧基（較佳為碳數 3~20）、芳基氧基（較佳為碳數 6~26）、雜環氧基（較佳為碳數 2~20）、

【0140】 烷氧基羰基（較佳為碳數 2~20）、環烷氧基羰基（較佳為碳數 4~20）、芳基氧基羰基（較佳為碳數 6~20）、胺基（較佳為碳數 0~20，包含烷基胺基、烯基胺基、炔基胺基、環烷基胺基、環烯基胺基、芳基胺基、雜環胺基，例如：胺基、N,N-二甲基胺

基、N,N-二乙基胺基、N-乙基胺基、N-烯丙基胺基、N-(2-丙炔基)胺基、N-環己基胺基、N-環己烯基胺基、苯胺基、吡啶基胺基、咪唑基胺基、苯并咪唑基胺基、噻唑基胺基、苯并噻唑基胺基或者三嗪基胺基)、胺磺醯基(較佳為碳數 0~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的胺磺醯基)、醯基(較佳為碳數 1~20)、醯基氧基(較佳為碳數 1~20)、胺甲醯基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的胺甲醯基)、

● **【0141】** 醯基胺基(較佳為碳數 1~20)、磺醯胺基(較佳為碳數 0~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的磺醯胺基)、烷基硫基(較佳為碳數 1~20, 更佳為 1~12, 例如: 甲基硫基、乙基硫基、異丙基硫基或者苄基硫基)、環烷基硫基(較佳為碳數 3~20)、芳基硫基(較佳為碳數 6~26)、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或芳基磺醯基(較佳為碳數 1~20)、

● **【0142】** 矽烷基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、芳基、烷氧基及芳基氧基所取代的矽烷基)、矽烷基氧基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、芳基、烷氧基及芳基氧基所取代的矽烷基氧基)、羥基、氰基、硝基、鹵素原子(例如: 氟原子、氯原子、溴原子或者碘原子)、羧基、磺基、膦醯基、磷醯基、或者硼酸基。

【0143】 選自取代基群組 T 中的基團更佳為: 烷基、烯基、環烷基、芳基、雜環基、烷氧基、環烷氧基、芳基氧基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、胺基、醯基胺基、氰基或者鹵素原子, 特佳為可列舉: 烷基、烯基、雜環基、烷氧基、烷氧基羰基、胺基、醯基

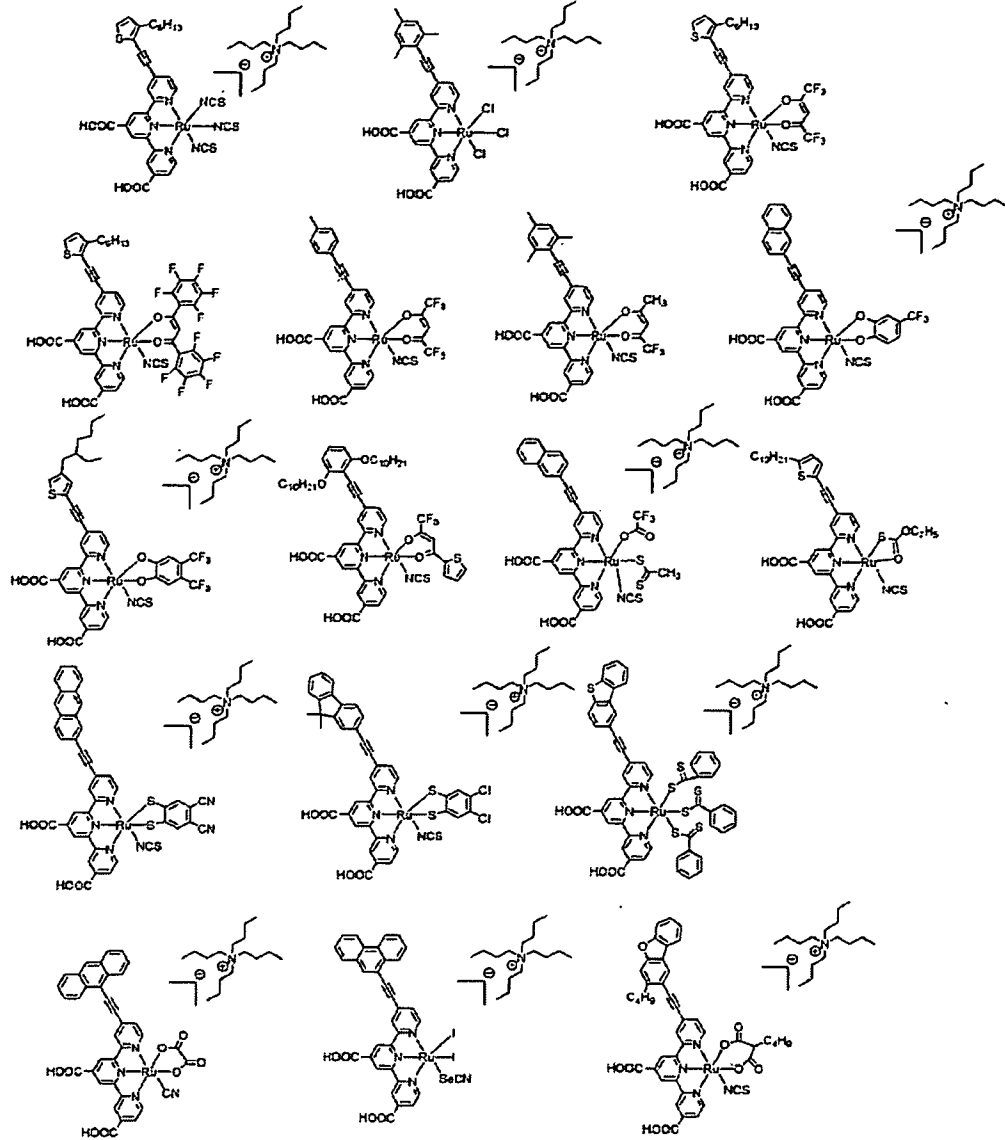
胺基或者氰基。

於化合物或取代基等包含烷基、烯基等時，該些基團可經取代，亦可未經取代。另外，於包含芳基、雜環基等時，該些基團可為單環，亦可為縮環，可經取代，亦可未經取代。

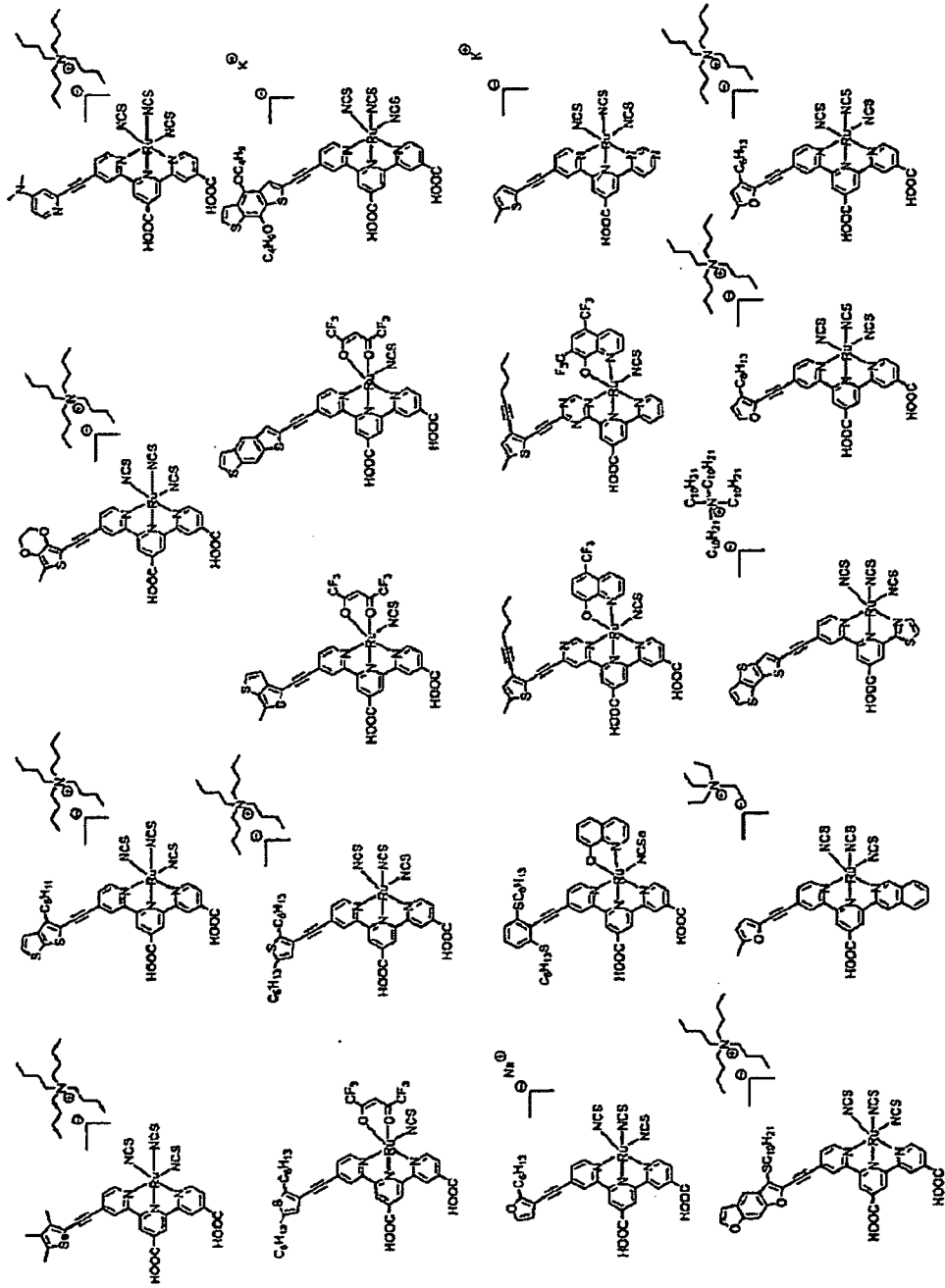
【0144】 以下的記載（包含實施例）中，示出式（1）所表示的金屬錯合物色素的具體例。另外，對於下述具體例及實施例的具體例，亦可列舉將-COOH 的至少一個設為羧基的鹽的金屬錯合物色素。該金屬錯合物色素中，形成羧基的鹽的抗衡陽離子可列舉所述 CI 中所說明的正離子。本發明並不限定於該些金屬錯合物色素。該些金屬錯合物色素於存在光學異構物、幾何異構物的情況下，可為該些異構物的任一種，另外，亦可為該些異構物的混合物。

下述具體例是不論各具體例中的配位體 LA 與配位體 Z 的具體組合如何，均將配位體 LA 及配位體 Z 各自的具體例獨立地表示者。

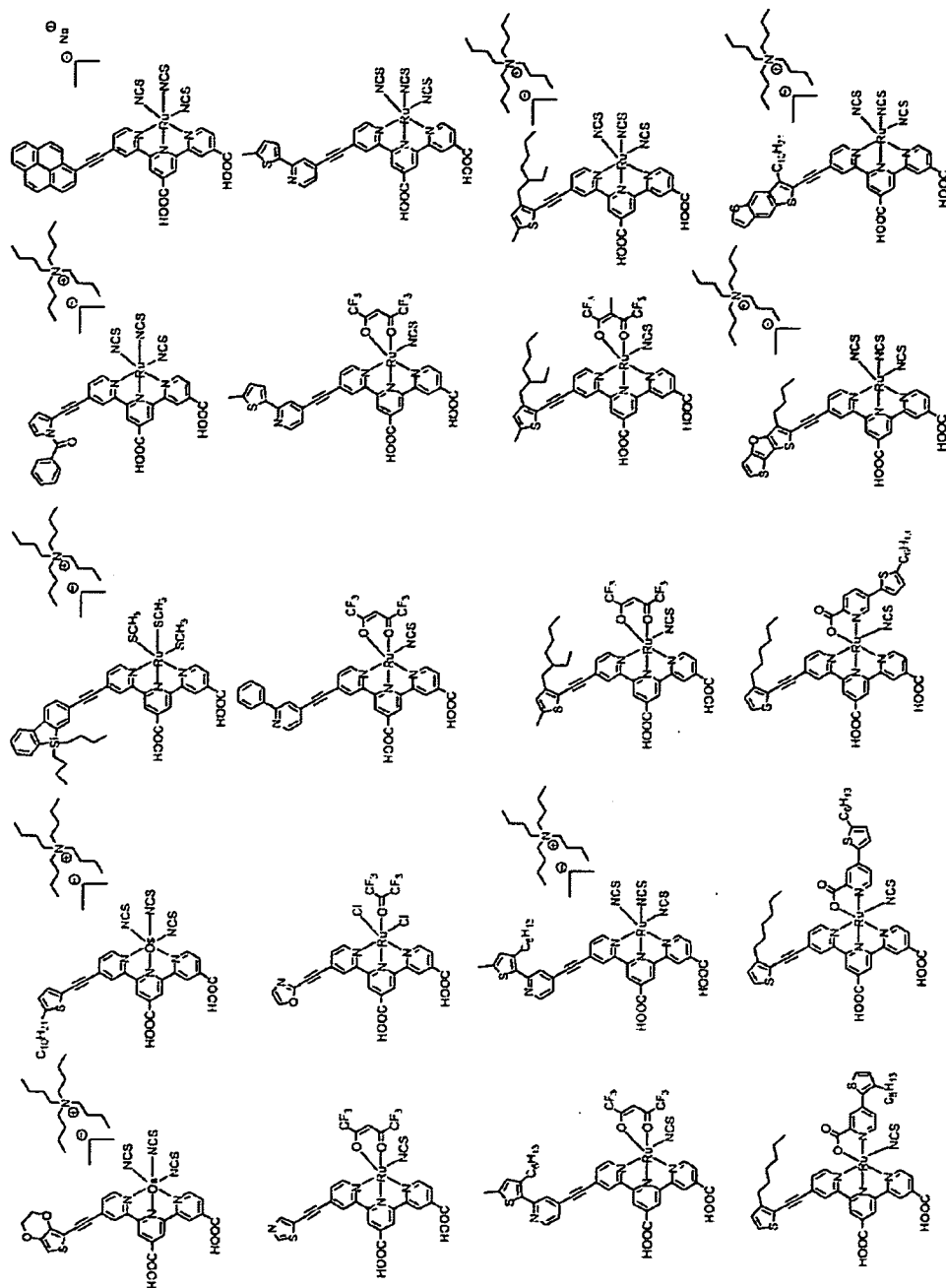
【0145】 [化 23]



【0146】 [化 24]



【0147】 [化 25]



【0148】 繼而，對光電轉換元件及色素增感太陽電池的主要構件的較佳態樣進行說明。

【0149】 < 導電性支持體 >

導電性支持體只要是具有導電性且可支持感光體層 2 等者，則並無特別限定。導電性支持體較佳為：導電性支持體 1，由具有

導電性的材料、例如金屬所形成；或者導電性支持體 41，包括玻璃或塑膠的基板 44 與成膜於該基板 44 的表面的透明導電膜 43。

【0150】 其中，尤佳為於基板 44 的表面具有金屬氧化物的透明導電膜 43 的導電性支持體 41。此種導電性支持體 41 可藉由於基板 44 的表面塗佈導電性的金屬氧化物而成膜有透明導電膜 43 而獲得。由塑膠形成的基板 44 例如可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報的段落編號 0153 中記載的透明聚合物膜。另外，形成基板 44 的材料除了玻璃及塑膠以外，亦可使用陶瓷（日本專利特開 2005-135902 號公報）、導電性樹脂（日本專利特開 2001-160425 號公報）。金屬氧化物較佳為錫氧化物（TO），特佳為銦-錫氧化物（錫摻雜氧化銦；indium tin oxide，ITO）、摻雜有氟的氧化錫（fluorine tin oxide，FTO）等氟摻雜錫氧化物。此時的金屬氧化物的塗佈量較佳為於基板 44 的表面積每 1m^2 上為 $0.1\text{ g}\sim 100\text{ g}$ 。於使用導電性支持體 41 的情況下，光較佳為自基板 44 側射入。

【0151】 導電性支持體 1 及導電性支持體 41 較佳為實質上為透明。所謂「實質上為透明」，是指光（波長 $300\text{ nm}\sim 1200\text{ nm}$ ）的透過率為 10%以上，較佳為 50%以上，特佳為 80%以上。

導電性支持體 1 及導電性支持體 41 的厚度並無特別限定，較佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ mm}$ ，尤佳為 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ ，特佳為 $0.3\text{ }\mu\text{m}\sim 4\text{ mm}$ 。

於具有透明導電膜 43 的情況下，透明導電膜 43 的厚度較佳為 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ ，特佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim$

20 μm。

【0152】 導電性支持體 1 及導電性支持體 41 亦可於表面具有光管理 (optical management) 功能。例如，可於表面具有日本專利特開 2003-123859 號公報中記載的將高折射膜及低折射率的氧化物膜交替積層而成的抗反射膜，亦可具有日本專利特開 2002-260746 號公報中記載的光導 (light guide) 功能。

【0153】 <感光體層>

● 感光體層只要具有擔載有所述色素 21 的半導體微粒子 22 及電解質，則其他的構成並無特別限定。較佳為可列舉所述感光體層 2 及所述感光體層 42。

【0154】 -半導體微粒子 (半導體微粒子所形成的層) -

● 半導體微粒子 22 較佳為金屬的硫屬化物 (chalcogenide) (例如氧化物、硫化物、硒化物等) 或者具有鈣鈦礦 (perovskite) 型結晶結構的化合物的微粒子。金屬的硫屬化物較佳為可列舉：鈦、錫、鋅、鎢、銦、鉛、鋇、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻、銻或鉍的氧化物，硫化鎘、硒化鎘等。具有鈣鈦礦型結晶結構的化合物較佳為可列舉鈦酸鋇、鈦酸鈣等。該些化合物中，特佳為氧化鈦 (二氧化鈦)、氧化鋅、氧化錫、氧化鎢。

【0155】 二氧化鈦的結晶結構可列舉：銳鈦礦 (anatase) 型、板鈦礦 (brookite) 型、或者金紅石 (rutile) 型，較佳為銳鈦礦型、板鈦礦型。二氧化鈦奈米管、奈米線、奈米棒可單獨使用，或者混合於二氧化鈦微粒子中來使用。

【0156】 半導體微粒子 22 的粒徑較佳為以平均粒徑（使用將投影面積換算為圓時的直徑）計，作為一次粒子為 $0.001\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ ，作為分散物的平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。將半導體微粒子 22 塗設於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上的方法可列舉濕式法、乾式法、其他方法。

【0157】 為了可吸附大量的色素 21，半導體微粒子 22 較佳為表面積大者。例如較佳為於將半導體微粒子 22 塗設於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上的狀態下，其表面積相對於投影面積為 10 倍以上，更佳為 100 倍以上。對其上限並無特別限制，通常為 5000 倍左右。通常，半導體微粒子所形成的層（感光體層）的厚度越大，則於每單位面積中可擔載的色素 21 的量增加，因此光的吸收效率提高，但由於所產生的電子的擴散距離增加，故而因電荷再結合所引起的損耗亦變大。

【0158】 如上所述於光電轉換元件及色素增感太陽電池中，激發電子的擴散距離越短，則可期待電子傳輸效率越提高。但是，若使半導體微粒子所形成的層的厚度變薄，則反而存在光電轉換效率下降的情況。本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池具有將配位體 LA 與配位體 Z 併用的本發明的金屬錯合物色素。藉此，於半導體微粒子所形成的層具有所述現有厚度的情況下，另外於較現有厚度更薄的情況下，均發揮優異的光電轉換效率。如上所述，依據本發明，半導體微粒子所形成的層的膜厚的影響小，發揮優異的光電轉換效率。

【0159】 半導體微粒子所形成的層的較佳厚度根據光電轉換元件的用途而不唯一，典型而言為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。於用作色素增感太陽電池的情況下，更佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

本發明中，由於使用所述式(1)所表示的金屬錯合物色素，故而可使半導體微粒子所形成的層的厚度變薄。例如，所述較佳範圍中，可設為 $8\ \mu\text{m}$ 以下，進而設為 $6\ \mu\text{m}$ 以下。

【0160】 半導體微粒子 22 較佳為於塗佈於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上後，於 $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的溫度下煅燒 10 分鐘 \sim 10 小時，使粒子彼此密合。於使用玻璃作為導電性支持體 1 或者基板 44 的材料的情況下，成膜溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

【0161】 半導體微粒子 22 的於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 的表面積每 $1\ \text{m}^2$ 上的塗佈量較佳為 $0.5\ \text{g}\sim 500\ \text{g}$ ，尤佳為 $5\ \text{g}\sim 100\ \text{g}$ 。

【0162】 -光散射層-

本發明中，就具有使入射光散射的功能的方面而言，光散射層與半導體層 45 不同。

色素增感太陽電池 20 中，光散射層 46 較佳為含有棒狀或板狀的金屬氧化物微粒子。光散射層 46 中使用的金屬氧化物例如可列舉作為形成所述半導體微粒子的化合物所說明的所述金屬的硫屬化物(氧化物)。於設置光散射層 46 的情況下，光散射層的厚度較佳為設為感光體層的厚度的 $10\%\sim 50\%$ 。

光散射層 46 較佳為日本專利特開 2002-289274 號公報中所記

載的光散射層，日本專利特開 2002-289274 號公報的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0163】 於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 與感光體層 2 或感光體層 42 之間，為了防止因感光體層 2 或感光體層 42 所包含的電解質與導電性支持體 1 或導電性支持體 41 直接接觸而引起的逆電流，較佳為形成短路防止層。

另外，為了防止受光電極 5 或受光電極 40 與相對電極 4 或相對電極 48 的接觸，較佳為使用間隔件 S（參照圖 2）或分隔件。

【0164】 -色素-

於光電轉換元件 10 及色素增感太陽電池 20 中，使用至少一種所述式（1）所表示的金屬錯合物色素作為增感色素。式（1）所表示的金屬錯合物色素如上所述。

【0165】 本發明中，可與所述式（1）的金屬錯合物色素併用的色素可列舉：Ru 錯合物色素、方酸內鎊鹽花青色素、有機色素、卟啉色素、酞菁色素等。

【0166】 可併用的色素較佳為：Ru 錯合物色素、方酸內鎊鹽花青色素、或者有機色素。

【0167】 整體而言，色素的使用量較佳為於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 的表面積每 1 m^2 上為 0.01 毫莫耳～100 毫莫耳，更佳為 0.1 毫莫耳～50 毫莫耳，特佳為 0.1 毫莫耳～10 毫莫耳。另外，相對於 1 g 的半導體微粒子 22，色素 21 對於半導體微粒子 22 的吸附量較佳為 0.001 毫莫耳～1 毫莫耳，更佳為 0.1 毫莫耳～0.5

毫莫耳。藉由設為此種色素量而充分獲得半導體微粒子 22 中的增感效果。

【0168】 於將式 (1) 所表示的金屬錯合物色素與其他色素併用的情況下，式 (1) 所表示的金屬錯合物色素的質量/其他色素的質量的比較佳為 95/5~10/90，更佳為 95/5~50/50，尤佳為 95/5~60/40，特佳為 95/5~65/35，最佳為 95/5~70/30。

【0169】 使色素擔載於半導體微粒子 22 上後，亦可使用胺化合物對半導體微粒子 22 的表面進行處理。較佳的胺化合物可列舉吡啶化合物（例如 4-第三丁基吡啶、聚乙烯基吡啶）等。該些化合物於液體的情況下可直接使用，亦可溶解於有機溶媒中來使用。

【0170】 -共吸附劑-

本發明中，較佳為與式 (1) 所表示的金屬錯合物色素或者視需要而併用的色素一併使用共吸附劑。此種共吸附劑較佳為具有一個以上的酸性基（較佳為羧基或其鹽）的共吸附劑，可列舉脂肪酸或具有類固醇骨架的化合物。

脂肪酸可為飽和脂肪酸，亦可為不飽和脂肪酸，例如可列舉：丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十六烷酸、十二烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等。

具有類固醇骨架的化合物可列舉：膽酸 (cholic acid)、甘膽酸 (glycocholic acid)、鵝去氧膽酸 (chenodeoxycholic acid)、豬膽酸 (hyocholic acid)、去氧膽酸 (deoxycholic acid)、石膽酸 (lithocholic acid)、熊去氧膽酸 (ursodeoxycholic acid) 等。較佳

為膽酸、去氧膽酸、鵝去氧膽酸，尤佳為去氧膽酸。

【0171】 較佳的共吸附材可列舉日本專利特開 2014-82187 號公報的段落編號 0125～段落編號 0129 中記載的式 (CA) 所表示的化合物，日本專利特開 2014-82187 號公報的段落編號 0125～段落編號 0129 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0172】 所述共吸附劑藉由吸附於半導體微粒子 22 上，而具有抑制金屬錯合物色素的無效率的締合的效果及防止逆電子自半導體微粒子表面向電解質中的氧化還原系統中轉移的效果。共吸附劑的使用量並無特別限定，就有效地表現出所述作用的觀點而言，相對於所述金屬錯合物色素 1 莫耳，所述共吸附劑的使用量較佳為 1 莫耳～200 莫耳，尤佳為 10 莫耳～150 莫耳，特佳為 20 莫耳～50 莫耳。

【0173】 <電荷轉移體層>

本發明的光電轉換元件中使用的電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 是具有對色素 21 的氧化體補充電子的功能的層，且設置於受光電極 5 或受光電極 40 與相對電極 4 或相對電極 48 之間。

電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 包含電解質。此處，所謂「電荷轉移體層包含電解質」，是包括電荷轉移體層僅包含電解質的態樣、及含有電解質及電解質以外的物質的態樣此兩種態樣的含義。

電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 可為固體狀、液體狀、凝膠狀或者該些混合狀態的任一種。

【0174】 -電解質-

電解質的例子可列舉：將氧化還原對 (redox couple) 溶解於有機溶媒中而成的液體電解質、含有氧化還原對的熔融鹽及使將氧化還原對溶解於有機溶媒中而成的液體含浸於聚合物基質中而成的所謂凝膠電解質等。其中，就光電轉換效率的方面而言，較佳為液體電解質。

【0175】 氧化還原對 (redox couple) 例如可列舉：碘與碘化物 (較佳為碘化物鹽、碘化離子性液體，且較佳為碘化鋰、碘化四丁基銨、碘化四丙基銨、碘化甲基丙基咪唑鎊) 的組合、烷基紫精 (alkyl viologen) (例如甲基紫精氯化物、己基紫精溴化物、苜基紫精四氟硼酸鹽) 與其還原體的組合、多羥基苯 (例如對苯二酚、萘并對苯二酚 (naphthohydroquinone) 等) 與其氧化體的組合、二價鐵錯合物與三價鐵錯合物的組合 (例如赤血鹽 (red prussiate) 與黃血鹽 (yellow prussiate) 的組合)、二價鈷錯合物與三價鈷錯合物的組合等。該些組合中，較佳為碘與碘化物的組合、或者二價鈷錯合物與三價鈷錯合物的組合，特佳為碘與碘化物的組合。

【0176】 所述鈷錯合物較佳為日本專利特開 2014-82189 號公報的段落編號 0144~段落編號 0156 中記載的式 (CC) 所表示的錯合物，日本專利特開 2014-82189 號公報的段落編號 0144~段落編號 0156 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0177】 於使用碘與碘化物的組合作為電解質的情況下，較佳為進而併用五員環或者六員環的含氮芳香族陽離子的碘鹽。

【0178】 液體電解質及凝膠電解質中使用的有機溶媒並無特別限定，較佳為非質子性的極性溶媒（例如乙腈、碳酸伸丙酯、碳酸伸乙酯、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基噁唑啉酮等）。

特別是液體電解質中使用的有機溶媒較佳為腈化合物、醚化合物、酯化合物等，更佳為腈化合物，特佳為乙腈、甲氧基丙腈。

【0179】 熔融鹽或凝膠電介質較佳為日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0205 及段落編號 0208～段落編號 0213 中記載者，日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0205 及段落編號 0208～段落編號 0213 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0180】 電解質除了含有 4-第三丁基吡啶等吡啶化合物作為添加物以外，亦可含有：胺基吡啶化合物、苯并咪唑化合物、胺基三唑化合物及胺基噁唑化合物、咪唑化合物、胺基三嗪化合物、脲化合物、醯胺化合物、嘧啶化合物或者不含氮的雜環。

【0181】 另外，為了提高光電轉換效率，亦可採用控制電解液的水分的方法。控制水分的較佳方法可列舉控制濃度的方法或使脫水劑共存的方法。較佳為將電解液的水分含量（含有率）調整為 0 質量%～0.1 質量%。

碘亦可作為碘與環糊精的包藏化合物來使用。另外，亦可使用環狀脘，還可添加抗氧化劑、水解防止劑、分解防止劑、碘化鋅。

【0182】 代替以上的液體電解質及擬固體電解質，可使用 p 型半

導體或者電洞傳輸材料等固體電荷傳輸層，例如可使用 CuI、CuNCS 等。另外，亦可使用「自然 (Nature)」第 486 期第 487 頁 (2012) 等中記載的電解質。亦可使用有機電洞傳輸材料作為固體電荷傳輸層。有機電洞傳輸材料較佳為日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0214 中記載者，日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0214 的記載較佳為直接併入本說明書中。

● 【0183】 氧化還原對由於成為電子的載體，故而較佳為以某程度的濃度來含有。較佳的濃度合計為 0.01mol/L 以上，更佳為 0.1 mol/L 以上，特佳為 0.3 mol/L 以上。該情況的上限並無特別限制，通常為 5mol/L 左右。

● 【0184】 <相對電極>

相對電極 4 及相對電極 48 較佳為作為色素增感太陽電池的正極而發揮作用者。相對電極 4 及相對電極 48 通常亦可設為與所述導電性支持體 1 或導電性支持體 41 相同的構成，但於充分確保強度的構成中，基板 44 並非必需。相對電極 4 及相對電極 48 的結構較佳為集電效果高的結構。為了使光到達感光體層 2 及感光體層 42，所述導電性支持體 1 或導電性支持體 41 與相對電極 4 或相對電極 48 的至少一者必須實質上為透明。本發明的色素增感太陽電池中，較佳為導電性支持體 1 或導電性支持體 41 為透明，且使太陽光自導電性支持體 1 或導電性支持體 41 側射入。該情況下，相對電極 4 及相對電極 48 尤佳為具有使光反射的性質。色素增感

太陽電池的相對電極 4 及相對電極 48 較佳為蒸鍍有金屬或導電性的氧化物的玻璃或者塑膠，特佳為蒸鍍有鉑的玻璃。色素增感太陽電池中，為了防止構成物的蒸散，較佳為利用聚合物或黏接劑等將電池的側面密封。

【0185】 [光電轉換元件及色素增感太陽電池的製造方法]

本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池較佳為使用含有本發明的金屬錯合物色素及溶媒的色素溶液（本發明的色素溶液）來製造。

【0186】 於所述色素溶液中，本發明的金屬錯合物色素溶解於溶媒中而成，亦可視需要而包含所述共吸附劑等其他成分。

【0187】 所使用的溶媒可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報中記載的溶媒，但並不特別限定於此。本發明中較佳為有機溶媒，進而更佳為醇溶媒、醯胺溶媒、腈溶媒、酮溶媒、烴溶媒、及該些溶媒的兩種以上的混合溶媒。混合溶媒較佳為醇溶媒與選自醯胺溶媒、腈溶媒、酮溶媒或烴溶媒中的溶媒的混合溶媒。尤佳為醇溶媒與醯胺溶媒的混合溶媒、醇溶媒與烴溶媒的混合溶媒、醇溶媒與腈溶媒的混合溶媒，特佳為醇溶媒與醯胺溶媒的混合溶媒、醇溶媒與腈溶媒的混合溶媒。具體而言，較佳為：甲醇、乙醇、丙醇及丁醇的至少一種與二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺的至少一種的混合溶媒；甲醇、乙醇、丙醇及第三丁醇的至少一種與乙腈的混合溶媒。

【0188】 色素溶液較佳為含有共吸附劑，共吸附劑較佳為所述的

共吸附劑。

此處，關於本發明的色素溶液，為了於製造光電轉換元件或者色素增感太陽電池時，可直接使用該溶液，較佳為金屬錯合物色素或共吸附劑的濃度得到調整的色素溶液。本發明中，本發明的色素溶液較佳為含有 0.001 質量%~0.1 質量%的本發明的金屬錯合物色素。共吸附劑的使用量如上所述。

【0189】 色素溶液較佳為調整水分含量，本發明中較佳為將水分含量調整為 0 質量%~0.1 質量%。

【0190】 本發明中，較佳為藉由使用所述色素溶液，使半導體微粒子表面擔載式(1)所表示的金屬錯合物色素或者包含該金屬錯合物色素的色素，來製作感光體層。即，感光體層較佳為將所述色素溶液塗佈(包含浸漬法)於設置於導電性支持體上的半導體微粒子上，使其乾燥或者硬化而形成。

藉由在具備以所述方式製作的感光體層的受光電極上，進而設置電荷轉移體層或相對電極等，可獲得本發明的光電轉換元件。

色素增感太陽電池是於以所述方式製作的光電轉換元件的導電性支持體 1 及相對電極 4 上連接外部電路 6 來製造。

[實施例]

【0191】 以下基於實施例，對本發明進一步進行詳細說明，但本發明並不限定於此。

【0192】 以下，對本發明的金屬錯合物色素的合成方法進行詳細說明。

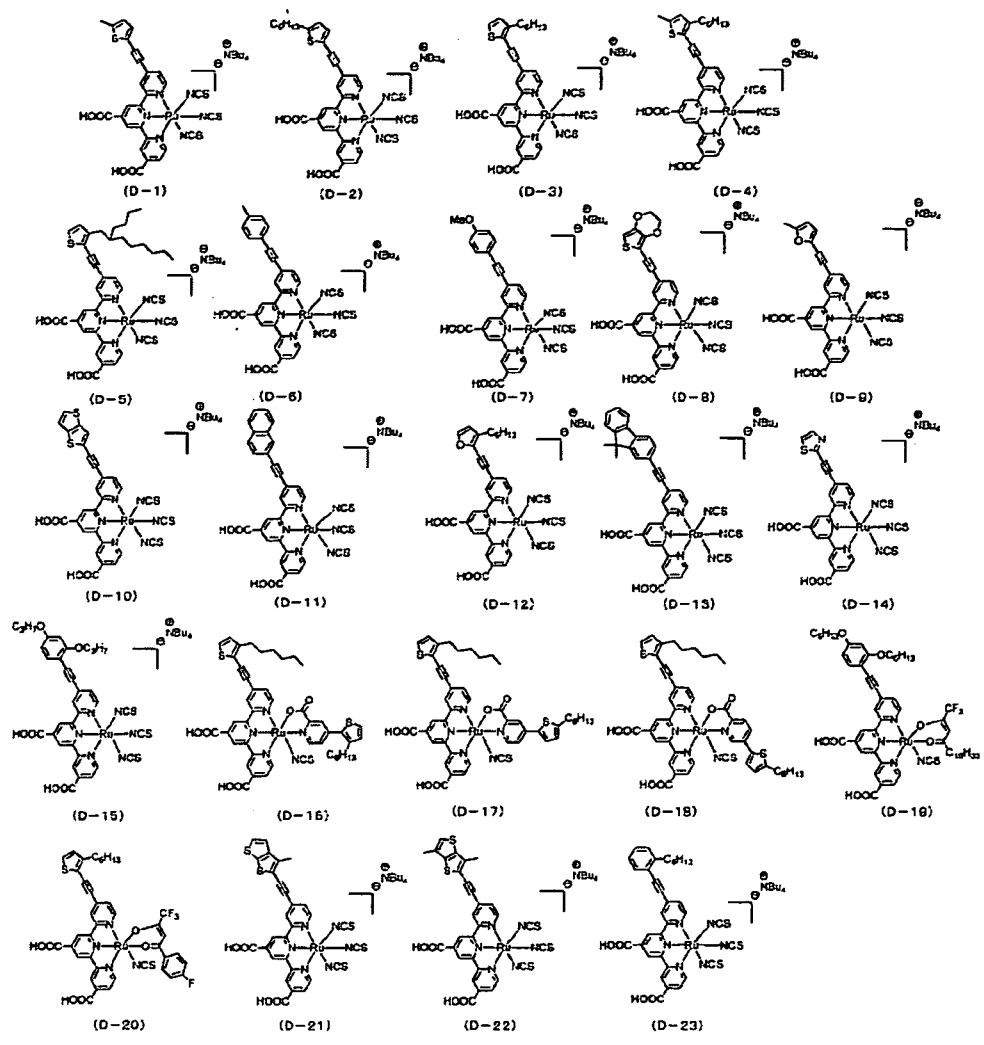
下述合成方法中，所謂室溫是指 25°C。另外，下述流程或者化學式中，Et 表示乙基，Bu 表示丁基，TBA 表示四丁基銨。

藉由質譜 (mass spectrum, MS) 測定、¹H-核磁共振 (¹H-nuclear magnetic resonance, ¹H-NMR) 測定，來鑑定實施例 1 中合成的金屬錯合物色素及合成中間體。

【0193】 實施例 1 (金屬錯合物色素的合成)

以下示出本實施例中合成的金屬錯合物色素 (D-1) ~ 金屬錯合物色素 (D-23)。

【0194】 [化 26]

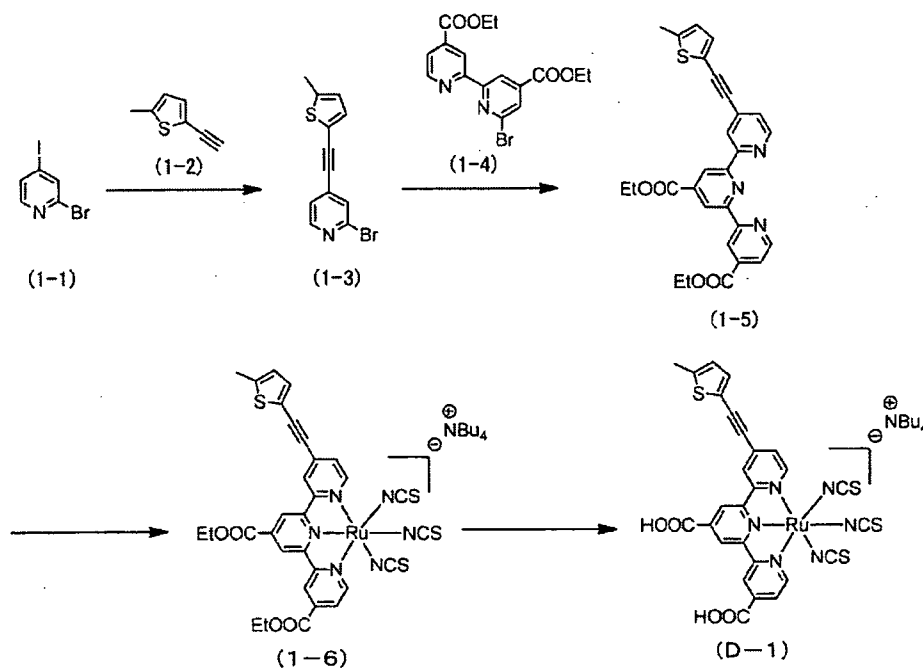


【0195】 以下，對本發明的金屬錯合物色素的合成方法進行詳細說明，但起始物質、色素中間體及合成路徑並不限定於該些說明。

(金屬錯合物色素 (D-1) 的合成)

依據以下流程來合成金屬錯合物色素 (D-1)。

【0196】 [化 27]



【0197】 (i) 化合物 (1-3) 的合成

於 3.67 g (12.9 mmol) 的化合物 (1-1) 與 1.63 g (13.3 mmol) 的化合物 (1-2) 的混合物中添加 52 mL 的二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF), 重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 905 mg (1.29 mmol) 的雙(三苯基膦)二氯鈀 (II)、491 mg (2.58 mmol) 的碘化銅 (I)、及 13 mL 的三乙基胺, 於室溫下進行攪拌 (反應)。反應 2 小時後, 於反應液中添加飽和氯化銨水溶液及乙酸乙酯, 萃取反應產物。將有機相以硫酸鎂加以乾燥, 過濾硫酸鎂, 進行濃縮。利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化。藉由使所得的固體於異丙醇中進行再結晶, 獲得 2.16 g (產率 60%) 的化合物 (1-3)。

化合物 (1-3) 的鑑定

MS (ESI⁺) m/z: 280.1 ([M+H]⁺)

藉由 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶媒: CDCl_3 , 內部基準物質: 四甲基矽烷 (tetramethylsilane, TMS)) 而得的化學位移 σ (ppm): 2.52 (3H, s), 6.71 (1H, d), 7.18 (1H, d), 7.28 (1H, d), 7.55 (1H, s), 8.33 (1H, s)

【0198】 (ii) 化合物 (1-5) 的合成

將 1.41 g (5.06 mmol) 的化合物 (1-3) 溶解於 126 mL 的甲苯中, 對所得的溶液重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 244 mg (0.211 mmol) 的四(三苯基膦)鈀 (0)、1.93 g (5.90 mmol) 的六甲基二錫, 進行加熱回流。反應 4 小時後, 將反應液放置冷卻至室溫, 藉由矽藻土過濾來去除不溶物, 進而濃縮。於濃縮殘渣中添加 126 mL 的甲苯、1.60 g (4.22 mmol) 的化合物 (1-4), 對所得的混合物重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 244 mg (0.211 mmol) 的四(三苯基膦)鈀 (0), 進行加熱回流。反應 3 小時後, 將反應液放置冷卻, 藉由矽藻土過濾來去除不溶物, 進行濃縮而獲得粗體。利用矽膠管柱層析法將所得的粗體純化, 於異丙醇中進行再結晶, 獲得 1.48 g (產率 70%) 的作為三聯吡啶化合物的二乙基酯化物的化合物 (1-5)。

化合物 (1-5) 的鑑定

MS (ESI⁺) m/z: 498.3 ([M+H]⁺)

藉由 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶媒: CDCl_3 , 內部基準物質: 四甲基矽烷 (TMS)) 而得的化學位移 σ (ppm)=1.48 (6H, m), 2.52 (3H,

s), 4.50 (4H, m), 6.72 (1H, d), 7.21 (1H, d), 7.43 (1H, d), 7.94 (1H, d), 8.67 (1H, s), 8.72 (1H, d), 8.90 (1H, d), 9.01 (2H, s), 9.13 (1H, s)

【0199】 (iii) 化合物 (1-6) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 1.0 g 的化合物 (1-5)、0.53 g 的氯化鈦、及 20 mL 的乙醇，於氮氣環境下，加熱回流 3 小時。濾取所析出的沉澱物，以乙醇進行清洗。於所得的沉淀物中添加 20 mL 的 DMF 與 4.53 g 的硫氰酸四丁基銨，於 140°C 下加熱 3 小時。將反應液恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.6 g 的化合物 (1-6)。

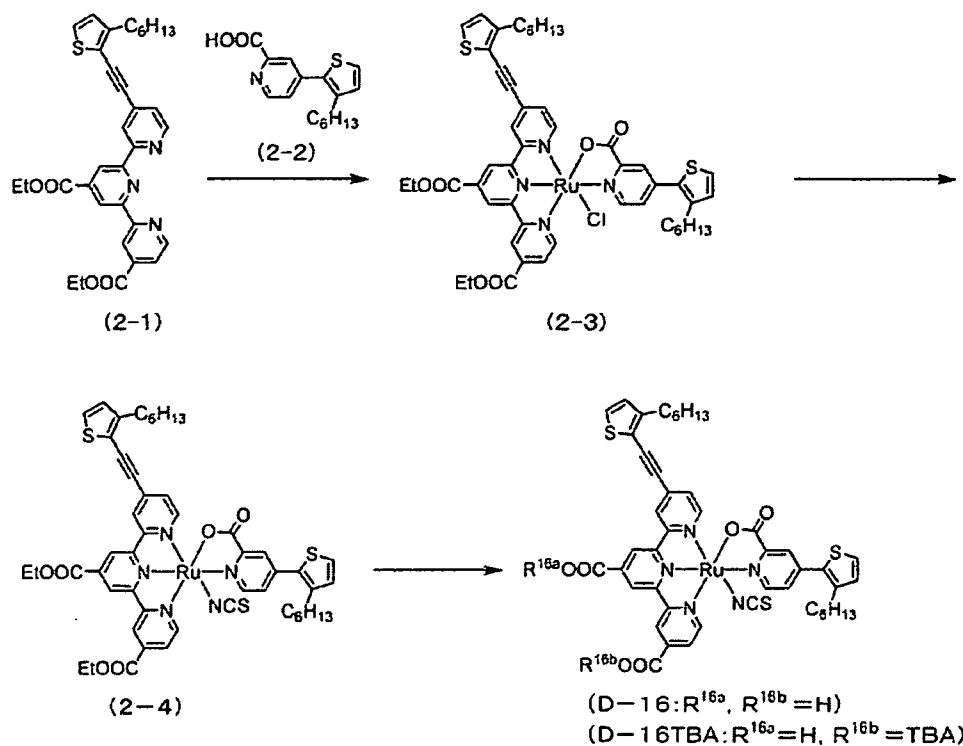
【0200】 (iv) 金屬錯合物色素 (D-1) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 0.3 g 的化合物 (1-6)、10 mL 的丙酮、及 1.45 mL 的 1M 的氫氧化四丁基銨 (TBAOH) 甲醇溶液，於 60°C 下加熱 2 小時。其後進行濃縮，添加 5 mL 的水，利用硝酸 (HNO₃) 將 pH 調整為 3，濾取所析出的結晶，以超純水進行清洗，獲得 0.25 g 的金屬錯合物色素 (D-1)。

【0201】 (金屬錯合物色素 (D-16) 的合成)

依據以下流程來合成金屬錯合物色素 (D-16) 及金屬錯合物色素 (D-16TBA)。

【0202】 [化 28]



【0203】 (i) 化合物 (2-1) 及化合物 (2-2) 的合成

與所述金屬錯合物色素 (D-1) 的合成中的化合物 (1-5) 同樣地進行來合成化合物 (2-1)。

另外，化合物 (2-2) 依據所述「藥物化學雜誌 (Journal of Medicinal Chemistry)」, 2011 年第 54 期第 13 號第 4721 頁至第 4734 頁中記載的化合物 No.45 的合成方法來合成。

(ii) 化合物 (2-3) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 0.5 g 的化合物 (2-1)、0.23 g 的氯化鈦及 10 mL 的乙醇，於氮氣環境下，對混合物進行加熱回流 3 小時。濾取所得的沉淀物，以乙醇進行清洗。於所得的沉淀物中添加 0.25 g 的化合物 (2-2)、10 mL 的 DMF 及 1 mL 的三丙基胺，於氮氣環

境下，將混合物加熱至 140°C。將反應混合物恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.4 g 的化合物 (2-3)。

【0204】 (iii) 化合物 (2-4) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 0.4 g 的化合物 (2-3)、0.3 g 的硫氰酸銨、40 mL 的 DMF 及 4 mL 的 H₂O，將混合物加熱至 100°C。將反應混合物恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.3 g 的化合物 (2-4)。

【0205】 (iv) 金屬錯合物色素 (D-16) 的合成

投入 300 mg 的化合物 (2-4)、50 mL 的 DMF 及 3.1 mL 的 1N 的 NaOH 水溶液，於室溫下使混合物反應。於所得的溶液中添加三氟甲磺酸 (TfOH)，將 pH 值調整為 2.9。濾取所析出的結晶，以超純水進行清洗，獲得 220 mg 的金屬錯合物色素 (D-16)。

【0206】 (V) 金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的合成

於 10 mL 的茄形燒瓶中，投入 100 mg 的金屬錯合物色素 (D-16) 與 0.27 g 的 10%TBAOH 甲醇溶液，於室溫下進行反應。將所得的溶液進行濃縮，獲得 90 mg 的金屬錯合物色素 (D-16TBA)。該金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的兩個羧基中的一個為 TBA 的鹽。所述流程中，方便起見，以 TBA 鹽的形式來表示 R^{16b}，但成為 TBA 鹽的羧基並無特別限定，R^{16a} 及 R^{16b} 的任一者可為 TBA 鹽，亦可為它們的混合物。

【0207】 (金屬錯合物色素 (D-2) ~ 金屬錯合物色素 (D-15))

及金屬錯合物色素 (D-17) ~ 金屬錯合物色素 (D-23) 的合成)

分別與金屬錯合物色素 (D-1) 的合成同樣地進行來合成金屬錯合物色素 (D-2) ~ 金屬錯合物色素 (D-15) 及金屬錯合物色素 (D-21) ~ 金屬錯合物色素 (D-23)。

另外，分別與金屬錯合物色素 (D-16) 及金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的合成同樣地進行來合成金屬錯合物色素 (D-17) ~ 金屬錯合物色素 (D-20) 及金屬錯合物色素 (D-17TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA)。

● **【0208】** 根據下述表 1 的資料來確認所合成的各金屬錯合物色素。關於所合成的金屬錯合物色素 (D-16TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA)，於 MS 測定中，經質子化而分別成為與電性中性的 (酸性基成為羧基的) 金屬錯合物色素 (D-16) ~ 金屬錯合物色素 (D-20) 相同的質量，因此關於它們的 TBA 鹽，省略 MS 測定的結果。

● **【0209】** [表 1]

表 1

金屬錯合物色素	MS (ESI ⁺)
D-1	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 716. 4 ([M] ⁻)
D-2	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 6 ([M] ⁻)
D-3	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 8 ([M] ⁻)
D-4	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 800. 8 ([M] ⁻)
D-5	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 871. 1 ([M] ⁻)
D-6	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 710. 4 ([M] ⁻)
D-7	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 726. 7 ([M] ⁻)
D-8	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 760. 7 ([M] ⁻)
D-9	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 700. 5 ([M] ⁻)
D-10	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 758. 7 ([M] ⁻)
D-11	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 746. 3 ([M] ⁻)
D-12	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 770. 8 ([M] ⁻)
D-13	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 812. 9 ([M] ⁻)
D-14	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 703. 7 ([M] ⁻)
D-15	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 812. 9 ([M] ⁻)
D-16	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 3 ([M+H] ⁺)
D-17	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 5 ([M+H] ⁺)
D-18	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 3 ([M+H] ⁺)
D-19	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1145. 8 ([M+H] ⁺)
D-20	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 904. 9 ([M+H] ⁺)
D-21	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 772. 7 ([M] ⁻)
D-22	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 9 ([M] ⁻)
D-23	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 780. 8 ([M] ⁻)

【0210】 實施例 2 (色素增感太陽電池的製造)

分別使用實施例 1 中所合成的金屬錯合物色素或者下述比較化合物 (C1) ~ 比較化合物 (C3), 依據以下所示的順序來製造圖 2 所示的色素增感太陽電池 20 (5 mm×5 mm 的尺寸), 評價下述性能。將結果示於表 2 中。

【0211】 (受光電極前驅物 A 的製作)

準備於玻璃基板 (基板 44, 厚度為 4 mm) 上形成有摻雜有氟的 SnO₂ 導電膜 (透明導電膜 43, 膜厚為 500 nm) 的導電性支持體 41。接著, 於該 SnO₂ 導電膜上, 網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」(戴索爾 (DyeSol) 公司製造), 於 120°C 下使其乾燥, 繼而, 再

次網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」，於 120°C 下乾燥 1 小時。然後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煨燒，成膜為半導體層 45（膜厚為 10 μm ）。於該半導體層 45 上網版印刷二氧化鈦膏「18NR-AO」（戴索爾（DyeSol）公司製造），於 120°C 下乾燥 1 小時後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煨燒，於半導體層 45 上成膜為光散射層 46（膜厚為 5 μm ）。以所述方式於 SnO_2 導電膜上形成感光體層 42（受光面的面積為 5 mm \times 5 mm，膜厚為 15 μm ，未擔載金屬錯合物色素），製作未擔載金屬錯合物色素的受光電極前驅物 A。

【0212】（受光電極前驅物 B 的製作）

準備於玻璃基板（基板 44，厚度為 4 mm）上形成有摻雜有氟的 SnO_2 導電膜（透明導電膜 43，膜厚為 500 nm）的導電性支持體 41。接著，於該 SnO_2 導電膜上，網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」（戴索爾（DyeSol）公司製造），於 120°C 下使其乾燥。然後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煨燒，成膜為半導體層 45（受光面的面積為 5 mm \times 5 mm，膜厚為 6 μm ，未擔載金屬錯合物色素）。以所述方式於 SnO_2 導電膜上形成感光體層 42（受光面的面積為 5 mm \times 5 mm，膜厚為 6 μm ，未擔載金屬錯合物色素），製作未擔載金屬錯合物色素的受光電極前驅物 B。

【0213】（色素吸附）

繼而，以如下所述方式，於未擔載金屬錯合物色素的感光體層 42 上，擔載實施例 1 中所合成的各金屬錯合物色素（金屬錯合物色素（D-1）～金屬錯合物色素（D-23）及金屬錯合物色素

(D-16TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA))。首先，於第三丁醇與乙腈的 1:1 (體積比) 的混合溶媒中，將所述金屬錯合物色素分別以濃度成為 2×10^{-4} mol/L 的方式進行溶解，進而向其中，相對於所述金屬錯合物色素 1 莫耳而添加 30 莫耳的去氧膽酸作為共吸附劑，製備各色素溶液。繼而，於 25°C 下，將受光電極前驅物 A 於各色素溶液中浸漬 20 小時，於提拉後使其乾燥，藉此分別製作於受光電極前驅物 A 上擔載有各金屬錯合物色素的受光電極 40。

【0214】 對於受光電極前驅物 B，亦以相同的方式擔載各金屬錯合物色素，分別製作於受光電極前驅物 B 上擔載有各金屬錯合物色素的受光電極 40。

【0215】 (色素增感太陽電池的組裝)

製作具有與所述導電性支持體 41 相同的形狀及大小的鉑電極 (Pt 薄膜的厚度為 100 nm) 作為相對電極 48。另外，作為電解液，將 0.1 M (mol/L) 的碘、0.1 M 的碘化鋰、0.5 M 的 4-第三丁基吡啶及 0.6 M 的 1,2-二甲基-3-丙基碘化咪唑鎊溶解於乙腈中，製備液體電解質。進而，準備具有與感光體層 42 的大小相符的形狀的杜邦 (Dupont) 公司製造的間隔件 S (商品名：「沙林 (Surlyn)」)。

經由所述間隔件 S，使以所述方式製作的受光電極 40 分別與相對電極 48 對向而熱壓接後，自電解液注入口向感光體層 42 與相對電極 48 之間填充所述液體電解質而形成電荷轉移體層 47。使

用長瀨化成 (Nagase ChemteX) 製造的樹脂 XNR-5516，對以所述方式製作的電池的外周及電解液注入口進行密封、硬化，來製造各色素增感太陽電池 (試樣編號 1~試樣編號 23)。

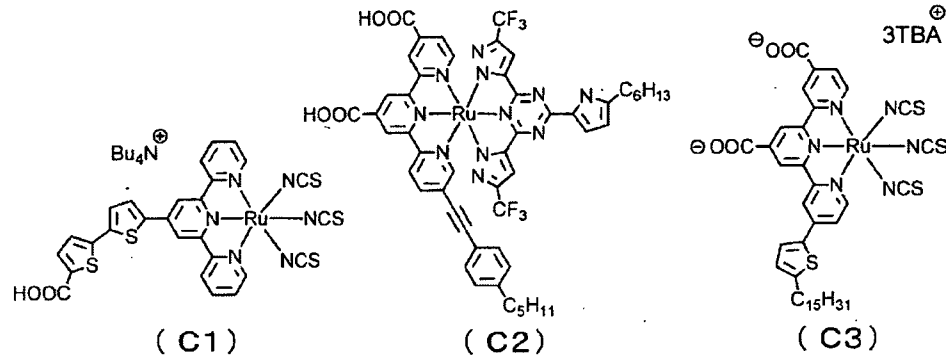
【0216】 以所述方式製造的試樣編號 1~試樣編號 15 及試樣編號 21~試樣編號 23 的色素增感太陽電池分別包含：使用受光電極前驅物 A 來製造的色素增感太陽電池 (有時在試樣編號上標註「A」)、及使用受光電極前驅物 B 來製造的色素增感太陽電池 (有時在試樣編號上標註「B」) 此兩種。

另外，關於試樣編號 16~試樣編號 20 的色素增感太陽電池，進而包含：使用電性中性的金屬錯合物色素 (D-16~D-20) 者、及使用 TBA 鹽的金屬錯合物色素 (D-16TBA~D-20TBA) 者，包含分別使用受光電極前驅物 A 及受光電極前驅物 B 者在內，合計為四種。

【0217】 除了於所述色素增感太陽電池的製造中，代替實施例 1 中所合成的金屬錯合物色素而分別使用用以進行比較的下述金屬錯合物色素 (C1)~金屬錯合物色素 (C3) 以外，以與所述色素增感太陽電池的製造相同的方式來製造用以進行比較的色素增感太陽電池 (試樣編號 c1~試樣編號 c3)。

金屬錯合物色素 (C1) 為專利文獻 1 的實施例中記載的色素 (Compound 1)。金屬錯合物色素 (C2) 依據所述金屬錯合物色素的合成方法來合成。金屬錯合物色素 (C3) 為專利文獻 3 的[0042]中記載的色素。

【0218】 [化 29]



【0219】 < 光電轉換效率的評價 >

分別使用所製造的色素增感太陽電池，進行電池特性試驗。藉由使用太陽模擬器（WXS-85H，和冠（WACOM）公司製造），自通過 AM1.5 濾光器的氙燈來照射 1000 W/m^2 的模擬太陽光，從而進行電池特性試驗。使用 I-V 測試器來測定電流-電壓特性，求出光電轉換效率。

【0220】（轉換效率（A））

對於各試樣編號的色素增感太陽電池中使用受光電極前驅物 A 來製造的色素增感太陽電池（試樣編號 1A～試樣編號 23A 及試樣編號 c1A～試樣編號 c3A），分別相對於用以進行比較的色素增感太陽電池（試樣編號 c1A）的轉換效率（ A_{c1A} ），基於以下的基準來對所求出的光電轉換效率（稱為轉換效率（A））進行評價。

轉換效率（A）的評價中，A 及 B 為本試驗的合格水準，較佳為 A。

相對於轉換效率 (A_{c1A})，轉換效率 (A) 為：

A：大於 1.2 倍者；

B：大於 1.1 倍、且為 1.2 倍以下者；

C：大於 1.0 倍、且為 1.1 倍以下者；

D：1.0 倍以下者。

【0221】 (轉換效率 (B))

對於各試樣編號的色素增感太陽電池中使用受光電極前驅物 B 來製造的色素增感太陽電池 (試樣編號 1B~試樣編號 23B 及試樣編號 c1B~試樣編號 c3B)，亦分別以與所述轉換效率 (A) 相同的方式，來分別求出光電轉換效率 (稱為轉換效率 (B))。

相對於用以進行比較的色素增感太陽電池 (試樣編號 c1A) 的轉換效率 (A_{c1A})，基於以下的基準來對所求出轉換效率 (B) 進行評價。

轉換效率 (B) 的評價中，S、A 及 B 為本試驗的合格水準，較佳為 S 及 A。

相對於轉換效率 (A_{c1A})，轉換效率 (B) 為：

S：大於 1.1 倍者；

A：大於 1.0 倍、且為 1.1 倍以下者；

B：大於 0.9 倍、且為 1.0 倍以下者；

C：0.9 倍以下者。

【0222】 [表 2]

表 2

試樣編號	金屬錯合物 色素	轉換效率(A)	轉換效率(B)	備註
1	D-1	B	A	本發明
2	D-2	B	A	本發明
3	D-3	A	S	本發明
4	D-4	A	S	本發明
5	D-5	A	S	本發明
6	D-6	B	A	本發明
7	D-7	B	A	本發明
8	D-8	B	A	本發明
9	D-9	B	A	本發明
10	D10	B	A	本發明
11	D-11	B	A	本發明
12	D-12	A	S	本發明
13	D-13	B	A	本發明
14	D-14	B	A	本發明
15	D-15	A	S	本發明
16	D-16	A	S	本發明
	D-16TBA	A	S	本發明
17	D-17	A	S	本發明
	D-17TBA	A	S	本發明
18	D-18	A	S	本發明
	D-18TBA	A	S	本發明
19	D-19	A	S	本發明
	D-19TBA	A	S	本發明
20	D-20	A	S	本發明
	D-20TBA	A	S	本發明
21	D-21	B	A	本發明
22	D-22	B	A	本發明
23	D-23	A	S	本發明
c1	c-1	D	C	本發明
c2	c-2	C	C	本發明
c3	c-3	C	C	本發明

【0223】 根據表 2 的結果得知以下情況。

將所述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體 LA 與配位體 Z 組合

使用的所述式(1)所表示的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上的本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池(試樣編號1~試樣編號23)均為轉換效率(A)及轉換效率(B)皆高。因此可知，藉由將配位體 LA 與配位體 Z 併用來作為金屬錯合物色素的配位體，光電轉換元件及色素增感太陽電池的半導體層的膜厚的影響小，例如即便使厚度薄至 6 μm ，亦發揮優異的光電轉換效率。本發明的金屬錯合物色素即便為電性中性，或為 TBA 鹽，均獲得同樣的結果。

另外，若式(AL-1)的 R^{V3} 於和式(AL-1)的伸乙炔基進行鍵結的單環的特定 sp^2 碳原子上具有碳數 3 以上的烷基或烷氧基，則轉換效率(A)及轉換效率(B)的提高效果均變高。

【0224】 另外，具有配位體 LA 與配位體 Z 的本發明的金屬錯合物色素可適合用作本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池的增感色素。進而，含有具有配位體 LA 與配位體 Z 的金屬錯合物色素與溶媒的本發明的色素溶液可適合用於製備擔載有本發明的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

【0225】 與此相對，使未將配位體 LA 與配位體 Z 組合使用的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上的用以進行比較的光電轉換元件及色素增感太陽電池(試樣編號 c1~試樣編號 c3)在轉換效率(A)及轉換效率(B)的方面並不充分。具體而言，即便具有配位體 Z，不具有配位體 LA 的金屬錯合物色素 c1 及金屬錯合物色素 c3 的轉換效率(A)及轉換效率(B)低。另外，同時不具有

配位體 LA 與配位體 Z 的金屬錯合物色素 c2 的轉換效率 (A) 及轉換效率 (B) 亦低。

【0226】 雖已對本發明與其實施態樣一起進行了說明，但只要我們未特別指定，則並不在說明的任一細節部分限定我們的發明，認為可於不違反隨附的申請專利範圍中所示的發明精神及範圍的情況下廣泛地解釋。

【0227】 本申請案主張基於 2015 年 3 月 9 日在日本提出專利申請的日本專利特願 2015-046442 的優先權，參照該些申請案，將其內容作為本說明書的記載的一部分而併入本說明書中。

【符號說明】

【0228】

- 1、41：導電性支持體
- 2、42：感光體層
- 3、47：電荷轉移體層
- 4、48：相對電極
- 5、40：受光電極
- 6：電路
- 10：光電轉換元件
- 20：色素增感太陽電池
- 21：色素
- 22：半導體微粒子
- 43：透明導電膜

44：基板

45：半導體層

46：光散射層

100：將光電轉換元件應用於電池用途的系統

M：運作機構（例如電動馬達）

S：間隔件

【發明申請專利範圍】

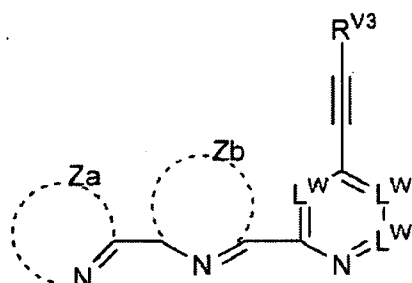
【第 1 項】一種光電轉換元件，其包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、及相對電極，並且所述感光體層具有擔載有下述式 (1) 所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子，



式 (1) 中，

M 表示金屬離子；

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體；



式 (AL-1)

式中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組；其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基；L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基；R^{V3} 表示芳基或雜芳基；

Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯

基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體；nZ 表示 2 或 3；

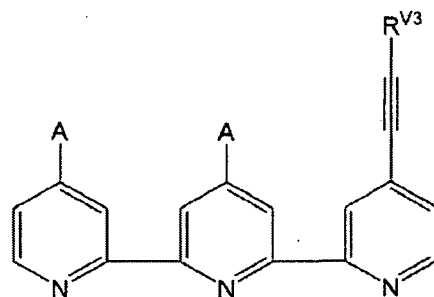
CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子；mY 表示 0~3 的整數。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 Za 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，

所述 Zb 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，並且

包含所述 L^w 的環為選自由吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環及喹啉環所組成的群組中的至少一種。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 LA 為下述式 (AL-2) 所表示的三牙配位體，



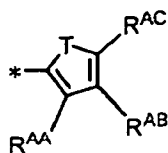
式 (AL-2)

式中，A 表示酸性基； R^{V3} 與所述式 (AL-1) 的所述 R^{V3} 為相同含義。

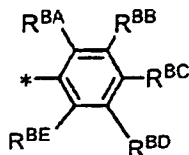
【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述酸性基為羧基或其鹽。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 R^{V3} 的所述芳基或所述雜芳基為與所述式 (AL-1) 中的伸乙炔基進行鍵結的單環或者包含所述單環作為縮合環的多環基團，於所述單環為五員環的情況下，於相對於和所述伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基，於所述單環為六員環的情況下，於相對於和所述伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基。

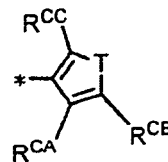
【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項所述的光電轉換元件，其中所述 R^{V3} 的所述芳基或所述雜芳基是下述式 (V-1) ~ 式 (V-3) 中任一式所表示的基團，



式 (V-1)



式 (V-2)



式 (V-3)

式中，T 表示 -O-、-S-、-NR^T-、-C(R^T)₂- 或 -Si(R^T)₂-，R^T 分別表示氫原子或取代基；

R^{AA} 表示取代基，R^{AB} 及 R^{AC} 分別獨立地表示氫原子或取代基；

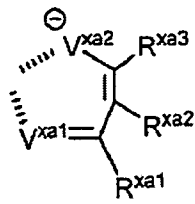
R^{BA} ~ R^{BE} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{BA}、R^{BB}、R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個表示取代基；

R^{CA} ~ R^{CC} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個表示取代基；

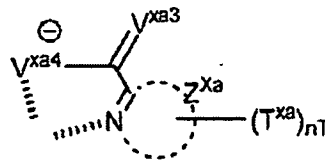
* 表示與所述式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

【第 7 項】如申請專利範圍第 5 項所述的光電轉換元件，其中所述取代基為碳數 3~12 的烷基或烷氧基。

【第 8 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 Z 為選自由硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵素原子、氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、下述式 (XA-1) 所表示的配位體及下述式 (XA-2) 所表示的配位體所組成的群組中的配位體，



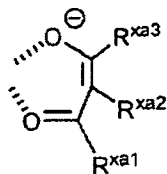
式 (XA-1)



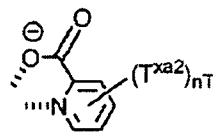
式 (XA-2)

式中， $V^{xa1} \sim V^{xa4}$ 分別獨立地表示硫原子或氧原子； $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基； Z^{xa} 表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組； T^{xa} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數；虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 Z 為異硫氰酸酯基、下述式 (XA-1b) 所表示的配位體、或下述式 (XA-2b) 所表示的配位體，



式 (XA-1b)



式 (XA-2b)

式中， $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基； T^{xa2} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數；虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

【第 10 項】如申請專利範圍第 1 項所述的光電轉換元件，其中所述 M 為 Ru^{2+} 或 Os^{2+} 。

【第 11 項】一種色素增感太陽電池，其包括如申請專利範圍第 1

項至第 10 項中任一項所述的光電轉換元件。

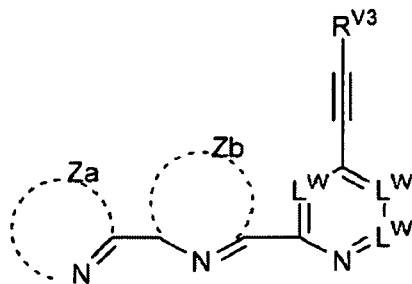
【第 12 項】一種金屬錯合物色素，其是下述式 (1) 所表示，



式 (1) 中，

M 表示金屬離子；

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體；



式 (AL-1)

式中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組；其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基；L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基；R^{V3} 表示芳基或雜芳基；

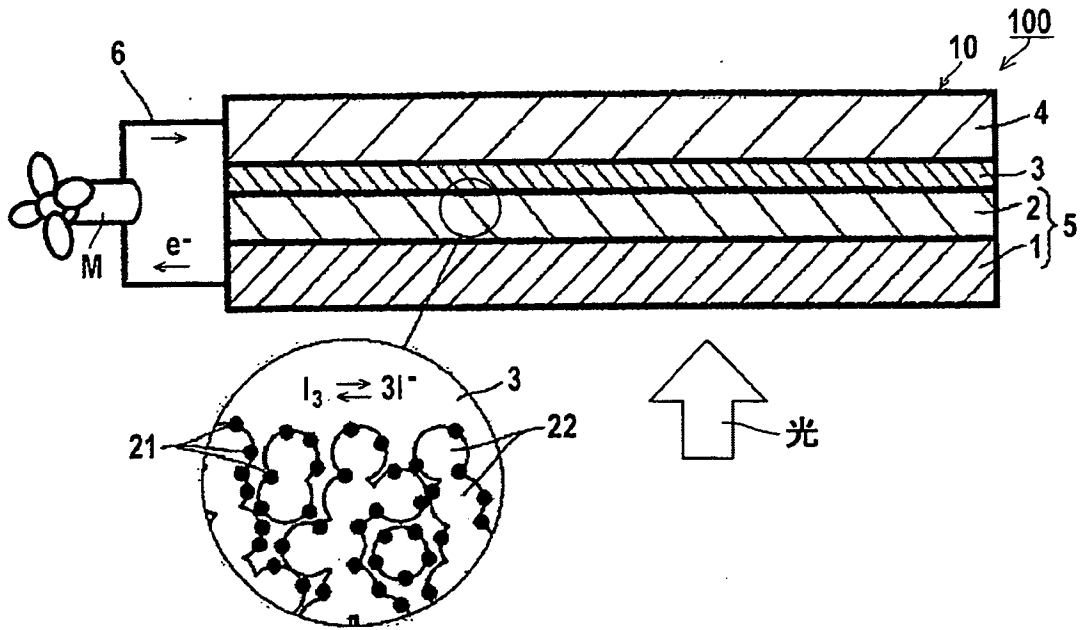
Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯

基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體； nZ 表示 2 或 3；

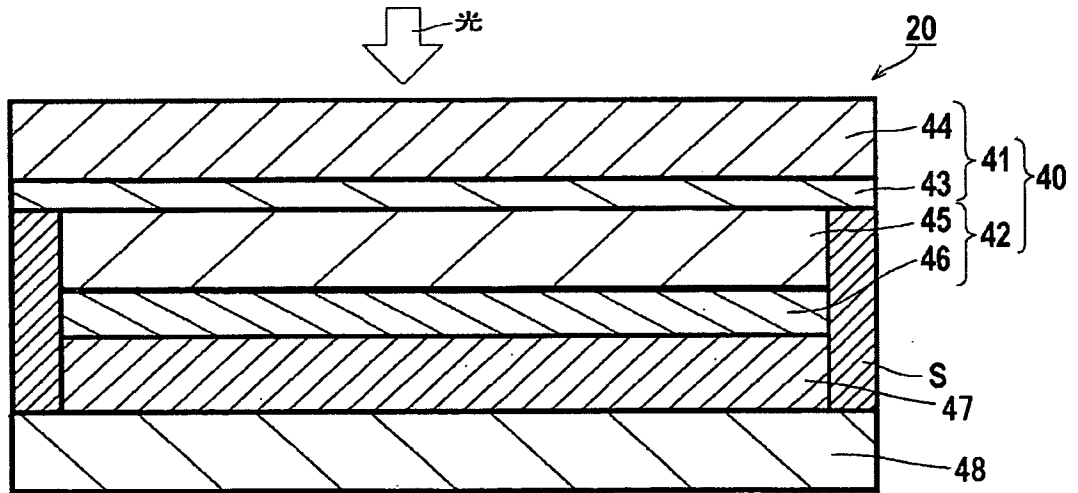
CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子； mY 表示 0~3 的整數。

【第 13 項】一種色素溶液，其含有如申請專利範圍第 12 項所述的金屬錯合物色素及溶媒。

【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】

【發明說明書】

【中文發明名稱】光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種光電轉換元件、色素增感太陽電池、金屬錯合物色素及色素溶液。

【先前技術】

【0002】 光電轉換元件用於各種光感測器、影印機、太陽電池等光電化學電池等。該光電轉換元件中，使用金屬的方式、使用半導體的方式、使用有機顏料或色素的方式、或者將該些加以組合的方式等多種方式得到實用化。特別是利用非枯竭性太陽能的太陽電池不需要燃料，作為利用取之不盡的清潔能源者，其正式的實用化很受期待。其中，以前對矽系太陽電池進行研究開發，亦有各國的政策性照顧，普及推進。但是，矽為無機材料，生產量及成本等的改良自身存在極限。

【0003】 因此，積極地進行使用金屬錯合物色素的光電化學電池（亦稱為色素增感太陽電池）的研究。特別成為其契機的是瑞士洛桑（Swiss Lausanne）工科學的格蘭澤爾（Graetzel）等的研究成果。他們採用於多孔氧化鈦膜的表面固定有包含鈦錯合物的色素的結構，來實現與非晶矽同樣的光電轉換效率。藉此，即便不使用高價的真空裝置亦可製造的色素增感太陽電池一躍受到世

界的研究者的關注。

【0004】 至今，作為色素增感太陽電池中使用的金屬錯合物色素，正在開發通常稱為 N3、N719、N749(亦稱為黑色染料)、Z907、J2 的色素等。

除了該些金屬錯合物色素以外，亦正在研究各種金屬錯合物色素。

例如，於專利文獻 1 中，具體地記載有具有三聯吡啶配位體與三個單牙配位體的色素 (Compound 1)，所述三聯吡啶配位體於中央的吡啶環中具有 5'-羧基-2,2'-聯苯硫基(同一文獻的第 8 頁)。

於專利文獻 2 中，記載有具有至少一個於環狀的基團的特定位置上具有烷基等取代基的特定配位體的色素。另外，於同一文獻中，記載有該色素可採取的作為具有至少一個酸性基的三牙配位體的具有苯基伸乙炔基的三聯吡啶配位體(同一文獻的段落 [0267])。

於專利文獻 3 中，記載有具有三聯吡啶配位體或聯吡啶配位體與單牙配位體或雙牙配位體的金屬錯合物色素，所述三聯吡啶配位體或聯吡啶配位體具有包含伸乙烯基等特定基團 Y^1 的取代基 Q(同一文獻的通式(4))(同一文獻的請求項 1、段落[0042]等)。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0005】 [專利文獻 1]美國專利申請公開第 2009/0107552 號說明書

[專利文獻 2]日本專利特開 2013-229285 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2012-36237 號公報

【發明內容】

【0006】 [發明所欲解決之課題]

但是，對於光電轉換元件及色素增感太陽電池所要求的性能逐年提高，特別期望光電轉換效率的進一步改善、提高。

【0007】 另外，於光電轉換元件及色素增感太陽電池中，由擔載有金屬錯合物色素的半導體微粒子所形成的層（亦稱為半導體層）通常形成於具有十 μm ～數百 μm 厚度的層上。此時，根據半導體層的膜厚，光電轉換效率變動，存在膜厚變得越薄，光電轉換效率越下降的傾向。重新得知：現有的金屬錯合物色素中，於半導體層的膜厚為十 μm ～數百 μm 的情況下，另外，於較此更薄的情況的任一情況下，均未必能夠滿足光電轉換效率。

迄今為止，關於光電轉換元件的提高，一直在積極地研究，但和半導體層的膜厚與光電轉換效率的關係有關的見解基本上沒有，於所述專利文獻中亦未記載。

【0008】 本發明的課題在於提供一種半導體層的膜厚的影響小、特別是即便使膜厚變薄亦發揮優異的光電轉換效率的光電轉換元件及色素增感太陽電池、以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液。

[解決課題之手段]

【0009】 本發明者等人對光電轉換元件以及色素增感太陽電池

中使用的金屬錯合物色素進行了各種研究，其結果為發現：將藉由環構成原子的孤立電子對而配位於金屬錯合物色素的金屬離子上的三牙配位體作為吸附於半導體微粒子上的配位體（亦稱為受體配位體），且將單牙配位體或藉由至少一個陰離子而配位的雙牙配位體作為不吸附於半導體微粒子上的配位體（亦稱為施體配位體）加以組合來使用，進而，於構成受體配位體的特定環上導入鍵結有芳香族環基的伸乙炔基，這對於提高光電轉換效率、進而即便半導體層為薄膜亦實現高的光電轉換效率而言很重要。本發明是基於該些見解而完成。

【0010】 即，本發明的課題是由以下的手段來達成。

<1> 一種光電轉換元件，其包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、以及相對電極，並且感光體層具有擔載有下述式（1）所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

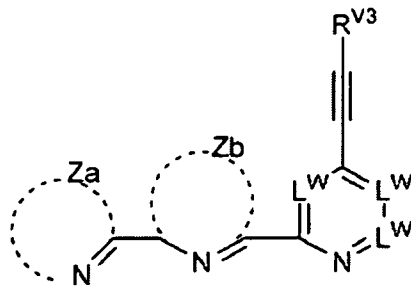
【0011】 式（1） $M(LA)(Z)_{nZ} \cdot Cl_{mY}$

式（1）中，

M 表示金屬離子。

LA 表示下述式（AL-1）所表示的三牙配位體。

【0012】 [化 1]



式 (AL-1)

【0013】 式中， Z_a 及 Z_b 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Z_a 及 Z_b 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。 L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W ， R^W 表示氫原子或取代基。 R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。 nZ 表示 2 或 3。

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。 mY 表示 0~3 的整數。

【0014】 <2> 如 <1> 所述的光電轉換元件，其中

Z_a 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、

105-4-22

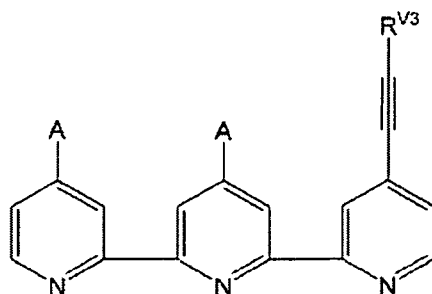
噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，

Zb 形成的環為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種，並且

包含 L^W 的環為選自由吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環及喹啉環所組成的群組中的至少一種。

【0015】 <3> 如<1>或<2>所述的光電轉換元件，其中 LA 為下述式 (AL-2) 所表示的三牙配位體。

【0016】 [化 2]



式 (AL-2)

【0017】 式中，A 表示酸性基。 R^{V3} 與式 (AL-1) 的 R^{V3} 為相同含義。

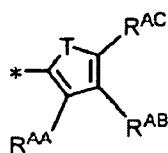
<4> 如<1>至<3>中任一項所述的光電轉換元件，其中酸性基為羧基或其鹽。

105-4-22

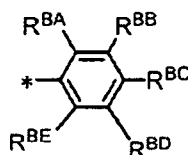
< 5 > 如 < 1 > 至 < 4 > 中任一項所述的光電轉換元件，其中 R^{V3} 的芳基或雜芳基為與式 (AL-1) 中的伸乙炔基進行鍵結的單環或者包含該單環作為縮合環的多環基團，於該單環為五員環的情況下，於相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基，於單環為六員環的情況下，於相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個上具有取代基。

< 6 > 如 < 1 > 至 < 5 > 中任一項所述的光電轉換元件，其中 R^{V3} 的芳基或雜芳基是下述式 (V-1) ~ 式 (V-3) 中任一式所表示的基團。

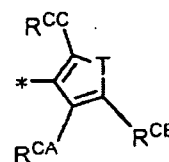
【0018】 [化 3]



式 (V-1)



式 (V-2)



式 (V-3)

【0019】 式中，T 表示 -O-、-S-、-NR^T-、-C(R^T)₂- 或 -Si(R^T)₂-，R^T 分別表示氫原子或取代基。

R^{AA} 表示取代基，R^{AB} 及 R^{AC} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

R^{BA} ~ R^{BE} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{BA}、R^{BB}、R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個表示取代基。

105-4-22

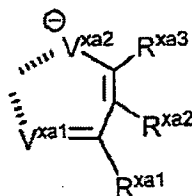
$R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基， R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個表示取代基。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

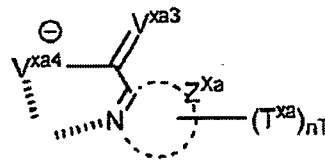
<7> 如 <5> 或 <6> 所述的光電轉換元件，其中取代基為碳數 3~12 的烷基或烷氧基。

<8> 如 <1> 至 <7> 中任一項所述的光電轉換元件，其中 Z 為選自由硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵素原子、氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、下述式 (XA-1) 所表示的配位體及下述式 (XA-2) 所表示的配位體所組成的群組中的配位體。

【0020】 [化 4]



式 (XA-1)



式 (XA-2)

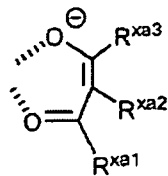
【0021】 式中， $V^{xa1} \sim V^{xa4}$ 分別獨立地表示硫原子或氧原子。 $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 Z^{Xa} 表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。 T^{xa} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數。虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

<9> 如 <1> 至 <8> 中任一項所述的光電轉換元件，其中 Z

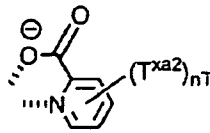
105-4-22

為異硫氰酸酯基、下述式 (XA-1b) 所表示的配位體、或下述式 (XA-2b) 所表示的配位體。

【0022】 [化 5]



式 (XA-1b)



式 (XA-2b)

【0023】 式中， $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 T^{xa2} 表示取代基， nT 表示 0~4 的整數。虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

< 10 > 如 < 1 > 至 < 9 > 中任一項所述的光電轉換元件，其中 M 為 Ru^{2+} 或 Os^{2+} 。

< 11 > 一種色素增感太陽電池，其包括如 < 1 > 至 < 10 > 中任一項所述的光電轉換元件。

< 12 > 一種下述式 (1) 所表示的金屬錯合物色素。



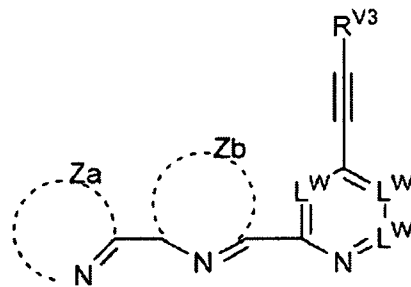
【0024】 式 (1) 中，

M 表示金屬離子。

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體。

第 9 頁，共 89 頁(發明說明書)

【0025】 [化 6]



式 (AL-1)

【0026】 式中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基。R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。nZ 表示 2 或 3。

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。mY 表示 0~3 的整數。

< 13 > 一種色素溶液，其含有如 < 12 > 所述的金屬錯合物色

素及溶媒。

【0027】 本說明書中，只要無特別說明，則關於雙鍵，於分子內存在 E 型及 Z 型的情況下，可為其任一種，另外亦可為該些類型的混合物。

當特定符號所表示的取代基或連結基、配位體等（以下稱為取代基等）存在多個時，或者當同時規定多個取代基等時，只要無特別說明，則各個取代基等可彼此相同，亦可不同。關於所述情況，對取代基等的數量的規定亦相同。另外，當多個取代基等接近時（特別是鄰接時），只要無特別說明，則該些取代基可相互連結而形成環。另外，環，例如脂環、芳香族環、雜環亦可進而縮環而形成縮合環。

【0028】 本說明書中，關於化合物（包含錯合物、色素）的表示，用於除了包含化合物其本身以外，還包含其鹽、其離子的含義。另外，是包含於發揮目標效果的範圍內使結構的一部分發生變化而成者的含義。進而，關於未明確記載經取代或者未經取代的化合物，是可在發揮所需效果的範圍內具有任意取代基的含義。關於所述情況，對取代基、連結基及配位體亦相同。

【0029】 另外，本說明書中使用「～」來表示的數值範圍是指包含「～」前後所記載的數值作為下限值及上限值的範圍。

[發明的效果]

【0030】 本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池藉由具有將式（AL-1）所表示的三牙配位體 LA 與特定配位體 Z 併用而成

105-4-22

的金屬錯合物色素，半導體層的膜厚的影響小而發揮優異的光電轉換效率。因此，藉由本發明，可提供：半導體層的膜厚的影響小、特別是即便使膜厚變薄亦發揮優異的光電轉換效率的光電轉換元件及色素增感太陽電池，以及它們所使用的金屬錯合物色素及色素溶液。

適當參照隨附的圖式，且根據下述記載，本發明的所述及其他特徵以及優點變得更明確。

【圖式簡單說明】

【0031】

圖 1 是於將本發明的第一態樣的光電轉換元件應用於電池用途的系統中，亦包括層中的圓部分的放大圖在內，示意性表示的剖面圖。

圖 2 是示意性表示本發明的第二態樣的包括光電轉換元件的色素增感太陽電池的剖面圖。

【實施方式】

【0032】 [光電轉換元件以及色素增感太陽電池]

本發明的光電轉換元件包括：導電性支持體、包含電解質的感光體層、包含電解質的電荷轉移體層、及相對電極（對向電極）。感光體層、電荷轉移體層及相對電極依次設置於導電性支持體上。

【0033】 本發明的光電轉換元件中，形成其感光體層的半導體微粒子的至少一部分擔載有後述式（1）所表示的金屬錯合物色素作為增感色素。此處，金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子的表面

的態樣包含：吸附於半導體微粒子的表面的態樣、堆積於半導體微粒子的表面的態樣、及該些態樣混合存在的態樣等。吸附包含化學吸附與物理吸附，較佳為化學吸附。

半導體微粒子可一併擔載有後述式(1)的金屬錯合物色素與其他的金屬錯合物色素。

【0034】 另外，感光體層包含電解質。感光體層中所含的電解質可與電荷轉移體層所具有的電解質為同種，亦可為不同種，較佳為同種。

【0035】 本發明的光電轉換元件的由本發明規定的構成以外的構成並無特別限定，可採用與光電轉換元件有關的公知構成。構成本發明的光電轉換元件的所述各層可根據目的來設計，例如可形成於單層上，亦可形成於多層上。另外，亦可視需要而具有所述各層以外的層。

【0036】 本發明的色素增感太陽電池是使用本發明的光電轉換元件而成。

以下，對本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池的較佳實施形態進行說明。

【0037】 圖1所示的系統100將本發明的第一態樣的光電轉換元件10應用於以外部電路6來作用於運作機構M(例如電動馬達)的電池用途。

光電轉換元件10包括：導電性支持體1、藉由擔載有色素(金屬錯合物色素)21而增感的半導體微粒子22、及於半導體微粒子

22 間包含電解質的感光體層 2、作為電洞傳輸層的電荷轉移體層 3、及相對電極 4。

光電轉換元件 10 中，受光電極 5 具有導電性支持體 1 及感光體層 2，作為作用電極而發揮功能。

【0038】 於應用光電轉換元件 10 的系統 100 中，入射至感光體層 2 的光激發金屬錯合物色素 21。經激發的金屬錯合物色素 21 具有能量高的電子，該電子自金屬錯合物色素 21 傳遞至半導體微粒子 22 的傳導帶，進而藉由擴散而到達導電性支持體 1。此時，金屬錯合物色素 21 成為氧化體（陽離子）。到達導電性支持體 1 的電子一邊於外部電路 6 中工作，一邊經由相對電極 4、電荷轉移體層 3 而到達金屬錯合物色素 21 的氧化體，將該氧化體還原，藉此系統 100 作為太陽電池而發揮功能。

【0039】 圖 2 所示的色素增感太陽電池 20 是由本發明的第二態樣的光電轉換元件所構成。

相對於圖 1 所示的光電轉換元件，成為色素增感太陽電池 20 的光電轉換元件於導電性支持體 41 及感光體層 42 的構成、及具有間隔件 S 的方面不同，但除了該些方面以外，以與圖 1 所示的光電轉換元件 10 相同的方式構成。即，導電性支持體 41 具有包括基板 44、及成膜於基板 44 的表面的透明導電膜 43 的二層結構。另外，感光體層 42 具有包括半導體層 45、及與半導體層 45 鄰接而成膜的光散射層 46 的二層結構。於導電性支持體 41 與相對電極 48 之間設置有間隔件 S。於色素增感太陽電池 20 中，40 為受

光電極，47 為電荷轉移體層。

【0040】 色素增感太陽電池 20 以與應用光電轉換元件 10 的系統 100 相同的方式，藉由光入射至感光體層 42 中，作為太陽電池而發揮功能。

【0041】 本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池並不限定於所述的較佳態樣，各態樣的構成等可於不脫離本發明的主旨的範圍內，於各態樣間適當組合。

● 【0042】 本發明中，光電轉換元件或者色素增感太陽電池中使用的材料及各構件可利用常法來製備。例如可參照：美國專利第 4,927,721 號說明書、美國專利第 4,684,537 號說明書、美國專利第 5,084,365 號說明書、美國專利第 5,350,644 號說明書、美國專利第 5,463,057 號說明書、美國專利第 5,525,440 號說明書、日本專利特開平 7-249790 號公報、日本專利特開 2001-185244 號公報、日本專利特開 2001-210390 號公報、日本專利特開 2003-217688 號公報、日本專利特開 2004-220974 號公報、日本專利特開 2008-135197 號公報。

● 【0043】 <式(1)所表示的金屬錯合物色素>

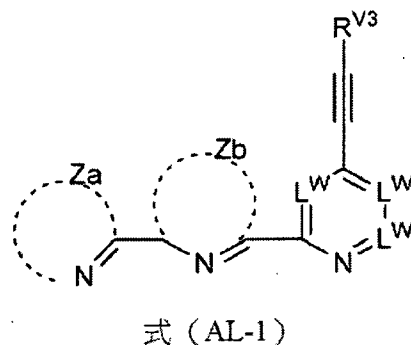
本發明中使用的金屬錯合物色素是由下述式(1)所表示。本發明的金屬錯合物色素藉由同時具有下述配位體 LA 與下述配位體 Z，則不論半導體層的膜厚如何，均可對光電轉換元件及色素增感太陽電池賦予高的光電轉換效率。因此，本發明的金屬錯合物色素較佳為作為增感色素而用於色素增感太陽電池。

【0044】 式 (1) $M(LA)(Z)_{nZ} \cdot Cl_{mY}$

【0045】 式 (1) 中，M 表示金屬離子。

LA 表示下述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體。

【0046】 [化 7]



【0047】 式 (AL-1) 中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。其中，於 Za 及 Zb 分別形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基。L^W 分別獨立地表示氮原子或 CR^W，R^W 表示氫原子或取代基。R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

【0048】 Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。nZ 表示 2 或 3。

105-4-22

【0049】 CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。mY 表示 0~3 的整數，較佳為 0 或 1。

【0050】 -金屬離子 M-

M 為金屬錯合物色素的中心金屬，可列舉長週期表上的第 6 族~第 12 族的各元素的離子。此種金屬離子例如可列舉：Ru、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、Mn 及 Zn 的各離子。金屬離子 M 可為一種離子，亦可為兩種以上的離子。

本發明中，金屬離子 M 較佳為 Os^{2+} 、 Ru^{2+} 或 Fe^{2+} ，更佳為 Os^{2+} 或 Ru^{2+} ，其中特佳為 Ru^{2+} 。

於組入光電轉換元件中的狀態下，M 的價數有時會因與周圍材料的氧化還原反應而變化。

【0051】 -配位體 LA-

配位體 LA 是由所述式 (AL-1) 表示，是藉由所述式 (AL-1) 中的三個氮原子而配位於金屬離子 M 上的三牙配位體或化合物。另外，配位體 LA 於後述 Za 形成的環及 Zb 形成的環的至少一者上具有一個以上的酸性基（亦稱為吸附基）。配位體 LA 是使本發明的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上而成的配位體。

【0052】 式 (AL-1) 中，Za 及 Zb 分別獨立地表示為了形成五員環或六員環而需要的非金屬原子群組。Za 及 Zb 較佳為選自碳原子及所述雜原子中的非金屬原子群組，更佳為選自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子中的非金屬原子群組。

Za 及 Zb 形成的環較佳為五員環的芳香族環及六員環的芳香

族環。五員環的芳香族環較佳為：吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環的至少一種。六員環的芳香族環較佳為：吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環及異喹啉環的至少一種。

Za 及 Zb 形成的環分別較佳為自所述五員環的芳香族環的群組及六員環的芳香族環的群組中選擇對於式 (AL-1) 所表示的各環的結構而言適合的芳香族環。

Za 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。

Zb 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。

其中，Za 及 Zb 形成的環更佳為分別為咪唑環、吡啶環或者喹啉環，特佳為均為吡啶環。

【0053】 Za 及 Zb 形成的環於至少一者上具有一個以上的酸性基，較佳為於各自的環上具有一個以上的酸性基。Za 及 Zb 形成的環分別所具有的酸性基的數量較佳為 1 個~3 個，更佳為 1 個或者 2 個，尤佳為 1 個。該些環分別更佳為具有各一個酸性基。

105-4-22

Za 及 Zb 形成的環分別可具有酸性基以外的取代基，亦可不具有所述取代基，可為單環，亦可為縮環。可具有的取代基例如可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（酸性基除外）。

【0054】 本發明中，所謂酸性基是具有解離性質子的取代基，是 pKa 為 11 以下的取代基。酸性基的 pKa 可依據「物理化學雜誌 A (Journal of Physical Chemistry A, J. Phys. Chem. A)」2011 年第 115 期第 6641 頁至第 6645 頁中記載的「SMD/M05-2X/6-31G*」方法來求出。酸性基例如可列舉：羧基、膦醯基、磷醯基、磺基、硼酸基等顯示出酸性的酸基，或者具有該些酸基的基團。具有酸基的基團可列舉具有酸基及連結基的基團。連結基並無特別限定，可列舉二價基團，較佳為可列舉：伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸芳基、伸雜芳基等。該連結基可具有選自後述取代基群組 T 中的基團作為取代基。具有酸基及連結基的酸性基例如可列舉：羧基甲基、羧基伸乙烯基、二羧基伸乙烯基、氰基羧基伸乙烯基、2-羧基-1-丙烯基、2-羧基-1-丁烯基、羧基苯基等作為較佳者。

酸性基較佳為羧基或者具有羧基的基團，更佳為羧基。

酸性基可成為於組入至式(1)所表示的金屬錯合物色素中時釋放出質子而解離的陰離子，亦可成為鹽。酸性基成為鹽時的抗衡離子並無特別限定，例如可列舉下述抗衡離子 CI 中的正離子的例子。另外，酸性基亦可如後所述般被酯化。

【0055】 Za 及 Zb 形成的環中，酸性基的取代位置並無特別限定。各環中，較佳為距離配位於金屬離子 M 上的氮原子最遠的環

構成原子，於環為六員環的情況下較佳為相對於所述氮原子而為 4 位。

【0056】 式 (AL-1) 中，由氮原子、碳原子及 L^W 形成的環（亦稱為包含 L^W 等的環）具有下述 R^{V3} ，較佳為不具有酸性基。包含 L^W 等的環可為單環，亦可為縮環。 L^W 表示氮原子或 CR^W 。 R^W 表示氫原子或取代基（一價），較佳為氫原子。 R^W 可採取的取代基並無特別限定，可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（較佳為所述酸性基，進而為除下述 R^{V3} 以外的基團）。於包含 L^W 等的環具有多個 R^W 的情況下，多個 R^W 可相同，亦可不同， R^W 彼此亦可鍵結而形成環。

包含 L^W 等的環較佳為自作為 Za 及 Zb 形成的環而說明的六員環的芳香族環中，選擇對於式 (AL-1) 中的所述環結構而言適合的環。更佳為吡啶環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環及喹啉環的至少一種，特佳為吡啶環。

【0057】 若於金屬錯合物色素中，與下述配位體 Z 組合使用的配位體 LA 於包含 L^W 等的環的相對於配位於金屬離子 M 上的環構成氮原子而為 4 位的環構成碳原子上具有基團 $-C \equiv C-R^{V3}$ ，則可有助於提高光電轉換效率。

【0058】 R^{V3} 表示芳基或雜芳基。

芳基可為顯示出芳香族性的單環的烴環基，亦可為兩個以上的環進行縮合而成的包含顯示出芳香族性的烴環的環基（縮合多環芳香族環基）。

單環的烴環基較佳為六員環基，例如可列舉苯環基。

縮合多環芳香族環基較佳為可列舉兩個以上的五員或六員的環縮合而成的烴環基，例如可列舉顯示出芳香族性的單環的烴環（苯環）等縮合多個而成的烴環基等。此種縮合多環芳香族環基可列舉兩個以上的苯環、進而環戊二烯環等進行縮合而成的環基，例如可列舉：萘環、蔥環、菲環、稠四苯環、稠五苯環、稠六苯環、稠七苯環、蒽環、芘環、芘環、芘環、蒽環、蒽環、蒽環、蒽環或者聯伸三苯環等的各基團。此處，縮合的烴環的數量並無特別限定，例如較佳為 2 個～10 個，更佳為 2 個～5 個，進而尤佳為 2 個或 3 個。

芳基較佳為苯環、萘環、蔥環、菲環、聯伸三苯環、芘環或者蒽環的各基團，更佳為苯環、萘環、芘環或者蒽環的各基團，尤佳為苯環、萘環或者蒽環的各基團。

【0059】 雜芳基包含：顯示出芳香族性的單環的雜環基、及包含雜環的多個環基進行縮合而成的縮合多環雜環基。

單環的雜環基較佳為亦包含雜原子作為環構成原子的五員環或者六員環的基團。雜原子並無特別限定，例如可列舉：氮原子、氧原子、硫原子、矽原子、硒原子或者磷原子等。五員環的基團例如可列舉：噻吩環、呋喃環、吡咯環、硒吩環、噻唑環、噁唑環、異噻唑環、異噁唑環、咪唑環、吡唑環、噻二唑環、噁二唑環、矽雜環戊二烯環或者三唑環等的各基團。六員環的基團例如可列舉：吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噁嗪環、三嗪環或者四嗪環

等的各基團。

【0060】 縮合多環雜環基可列舉：單環的雜環縮合多個而成的環基、及單環的雜環與烴環縮合多個而成的環基等。較佳為可列舉：選自由苯環、環戊二烯環、噻吩環、呋喃環、吡咯環、硒吩環、矽雜環戊二烯環、噻唑環、噁唑環、異噻唑環、異噁唑環、咪唑環、吡唑環、噻二唑環、噁二唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環及四嗪環的各環基所組成的群組中的同種或者不同種的多個環進行縮合而成的環基。此處，縮合的環的數量並無特別限定，例如較佳為 2 個～10 個，更佳為 2 個～5 個，尤佳為 2 個或 3 個。

縮合多環雜環基例如可列舉：苯并呋喃環、二苯并呋喃環、異苯并呋喃環、苯并噻吩環、二苯并噻吩環、苯并異噻吩環、苯并咪唑環、二苯并吡咯環、矽雜萸環（二苯并矽雜環戊二烯環）、吡啶環、吡嗪環、異吡嗪環、吡嗪噻吩環、喹啉環、異喹啉環、噻吩并吡啶（thienopyridine）環、環戊二呋喃環、環戊二噻吩環、噻吩并[3,2-b]噻吩環、噻吩并[3,4-b]噻吩環、三噻吩環、苯并二呋喃環、苯并二噻吩環、二噻吩并吡咯環、二噻吩并矽雜環戊二烯環等的各基團。

【0061】 雜芳基更佳為噻吩環基、呋喃環基、吡咯環基、硒吩環基、噻唑環基、苯并噻吩環基、苯并呋喃環基、噻吩并[3,2-b]噻吩環基、噻吩并[3,4-b]噻吩環基，尤佳為噻吩環基、呋喃環基、噻唑環基、噻吩并[3,2-b]噻吩環基、噻吩并[3,4-b]噻吩環基。

【0062】 就光電轉換效率的提高效果高的方面而言， R^{V3} 更佳為供電子性大的環基，尤佳為縮合多環芳香族環基及雜芳基，特佳為雜芳基。

R^{V3} 較佳為選自由苯環、噻吩環、呋喃環、吡咯環、硒吩環、噻啞環的各環基所組成的群組中的一種環基（單環），或者選自所述群組中的同種或不同種的多個環縮環而成的環基，更佳為苯環、噻吩環或呋喃環，特佳為噻吩環。

● 【0063】 R^{V3} 的芳基及雜芳基分別獨立地可具有取代基，該情況下，取代基可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團（酸性基除外）。例如較佳為可列舉後述 R^{AA} 中所說明的取代基。於具有多個該些基團的情況下，鄰接的基團亦可相互連結而形成環。可形成環的基團較佳為兩個烷氧基連結而成的-O- R^{ve} -O-基。此處， R^{ve} 表示伸烷基，例如可列舉伸乙基、伸丙基。具有此種基團者例如可列舉具有-O- R^{ve} -O-基的單環的雜環基，更具體而言，可列舉伸烷基二氧基噻吩等。

● 【0064】 於 R^{V3} 具有取代基的情況下，該取代基所鍵結的原子（取代位置）並無特別限定。例如可為構成 R^{V3} 的芳基或雜芳基的任一個環構成原子，亦可為構成 R^{V3} 所具有的其他取代基的原子。

本發明中，就光電轉換效率的方面而言， R^{V3} 的芳基及雜芳基分別獨立地較佳為構成與式（AL-1）中的伸乙炔基進行鍵結的單環的環構成原子中，特定的 sp^2 碳原子具有取代基。

即， R^{V3} 為與式（AL-1）中的伸乙炔基進行鍵結的單環或者

105-4-22

包含該單環作為縮合環的芳基或雜芳基，於該單環為五員環的情況下，較佳為相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位（鄰接位）的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。於所述單環為六員環的情況下，較佳為相對於和伸乙炔基進行鍵結的環構成原子而為 α 位（鄰接位）及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。

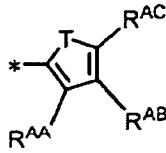
於五員環中的 α 位的環構成原子及六員環中的 α 位及 β 位的環構成原子不為 sp^2 碳原子的情況下，可具有取代基，亦可不具有取代基。

【0065】 特定的 sp^2 碳原子所具有的取代基並無特別限定，可列舉後述 R^{AA} 中所說明的取代基。特定的 sp^2 碳原子所具有的取代基中，至少一個為取代基單獨，或者與鄰接的其他取代基鍵結而不與單環形成縮合環的取代基。其餘的取代基亦可為與單環形成縮合環的取代基。

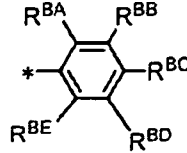
【0066】 具有所述取代基的 R^{V3} 較佳為下述式（V-1）～式（V-3）中任一式所表示的基團，更佳為式（V-1）或式（V-2）所表示的基團，尤佳為式（V-1）所表示的基團。

【0067】 [化 8]

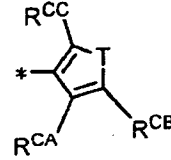
105-4-22



式 (V-1)



式 (V-2)



式 (V-3)

【0068】 式中，T 表示-O-、-S-、-NR^T-、-C(R^T)₂-或-Si(R^T)₂-，R^T 分別表示氫原子或取代基。

R^{AA} 表示取代基，R^{AB} 及 R^{AC} 分別獨立地表示氫原子或取代基。

R^{BA}~R^{BE} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{BA}、R^{BB}、R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個表示取代基。

R^{CA}~R^{CC} 分別獨立地表示氫原子或取代基，R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個表示取代基。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

【0069】 所述中，T 較佳為-O-或-S-，更佳為-S-。

此處，-NR^T-、-C(R^T)₂-及-Si(R^T)₂-的 R^T 分別表示氫原子或取代基，較佳為氫原子。R^{TV} 可採取的取代基可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團。

【0070】 R^{AA} 表示取代基。可作為 R^{AA} 而採取的取代基並無特別限定，可列舉選自後述取代基群組 T 中的基團。較佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、芳基氧基、烷基硫基、環烷基硫基、芳基硫基、胺基、烷基胺基、環烷基胺基、芳基胺基、雜環胺基、矽烷基或者矽烷基氧基。

R^{AA} 更佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烷基硫基、環烷基硫基、胺基、烷基胺基、環烷基胺基或者芳基胺基，尤佳為烷基、環烷基、烷氧基、環烷氧基、烷基胺基、環烷基胺基或者芳基胺基，特佳為烷基、烷氧基或者烷基胺基，最佳為烷基或者烷氧基。

就光電轉換效率的方面而言，所述 R^{AA} 的較佳的取代基均較佳為與噻吩環（T 為-S-的情況）鍵結。

R^{AA} 可採取的所述取代基亦可進而經選自後述取代基群組 T 中的基團所取代。

【0071】 烷基包含直鏈烷基及分支烷基。烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 4~30，尤佳為 5~26，特佳為 6~20。烷基例如可列舉：甲基、乙基、正丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、2-乙基己基、正癸基、3,7-二甲基辛基、異癸基、第二癸基、正十二烷基、2-丁基辛基、正十六烷基、異十六烷基、正二十烷基、正二十六烷基、異二十八烷基、三氟甲基或者五氟乙基。

【0072】 環烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 5~30，尤佳為 6~26，特佳為 6~20。環烷基例如可列舉：環丙基、環戊基、環己基、環庚基或者環辛基。環烷基亦可以脂環、芳香族環、雜環進行縮環。

【0073】 烷氧基包含直鏈烷氧基及分支烷氧基。烷氧基的烷基部分與所述烷基為相同含義，較佳者亦相同。烷氧基例如可列舉：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基、

105-4-22

正戊氧基、正己基氧基、正辛基氧基、2-乙基己基氧基、3,7-二甲基辛基氧基、正癸基氧基、異癸基氧基、第二癸基氧基、2-丁基辛基氧基、正十二烷基氧基、正十六烷基氧基、異十六烷基氧基、正二十烷基氧基、正二十六烷基氧基或者異二十八烷基氧基。

【0074】 環烷氧基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較佳者亦相同。環烷氧基例如可列舉：環丙基氧基、環戊基氧基、環己基氧基、環庚基氧基或者環辛基氧基。

● 【0075】 芳基氧基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基氧基、及其芳基為雜環基的雜芳基氧基。芳基氧基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基氧基例如可列舉：苯氧基、萘氧基、咪唑基氧基、苯并咪唑基氧基、吡啶-4-基氧基、嘧啶基氧基、喹啉基氧基、嘌呤基氧基或者噻吩-3-基氧基等。雜芳基氧基的雜環較佳為噻吩環。

● 【0076】 烷基硫基包含直鏈烷基硫基及分支烷基硫基。烷基硫基的烷基部分與所述烷基為相同含義，較佳者亦相同。烷基硫基例如可列舉：甲基硫基、乙基硫基、正丙基硫基、異丙基硫基、正丁基硫基、第三丁基硫基、正戊基硫基、正己基硫基、正辛基硫基、2-乙基己基硫基、3,7-二甲基辛基硫基、正癸基硫基、異癸基硫基、第二癸基硫基、正十二烷基硫基、2-丁基辛基硫基、正十六烷基硫基、異十六烷基硫基、正二十烷基硫基、正二十六烷基硫基或者異二十八烷基硫基。

【0077】 環烷基硫基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較

佳者亦相同。環烷基硫基例如可列舉：環丙基硫基、環戊基硫基、環己基硫基、環庚基硫基或者環辛基硫基。

【0078】 芳基硫基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基硫基、及其芳基為雜環基的雜芳基硫基。芳基硫基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基硫基例如可列舉：苯基硫基、萘基硫基、咪唑基硫基、苯并咪唑基硫基、吡啶-4-基硫基、嘧啶基硫基、喹啉基硫基、嘌呤基硫基或者噻吩-3-基硫基等。雜芳基硫基的雜環較佳為噻吩環。

【0079】 烷基胺基包含 N-烷基胺基及 N,N-二烷基胺基，烷基的碳數較佳為 1~30，更佳為 2~30。烷基胺基例如可列舉：乙基胺基、二乙基胺基、2-乙基己基胺基、雙(2-乙基己基)胺基或者正十八烷基胺基。

【0080】 環烷基胺基包含 N-環烷基胺基及 N,N-二環烷基胺基。環烷基胺基的環烷基部分與所述環烷基為相同含義，較佳者亦相同。環烷基胺基例如可列舉：環丙基胺基、二環丙基胺基、N-環丙基-N-乙基胺基、環戊基胺基、二環戊基胺基、N-環戊基-N-甲基胺基、環己基胺基、二環己基胺基、環庚基胺基或者環辛基胺基。

【0081】 芳基胺基包含：其芳基為烴環的烴環系芳基胺基、及其芳基為雜環基的雜芳基胺基。另外，烴環系芳基胺基包含：N-芳基胺基、N-烷基-N-芳基胺基及 N,N-二芳基胺基。雜芳基胺基包含：N-雜芳基胺基、N-烷基-N-雜芳基胺基、N-芳基-N-雜芳基胺

基及 N,N-二雜芳基胺基。

芳基胺基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~25，尤佳為 3~20，特佳為 3~16。芳基胺基例如可列舉：苯基胺基、N-苯基-N-乙基胺基、萘基胺基、咪唑基胺基、苯并咪唑基胺基、吡啶-4-基胺基、嘧啶基胺基、喹啉基胺基、嘌呤基胺基或者噻吩-3-基胺基等。

【0082】 雜環胺基為雜芳基胺基以外的雜環胺基（脂肪族雜環胺基）。碳數較佳為 0~30，更佳為 1~25，尤佳為 2~20，特佳為 2~16。另外，作為雜環，環構成雜原子較佳為選自氧原子、硫原子、氮原子中者，較佳為環員數為 5 員~7 員的環，更佳為五員或六員的環。雜環胺基例如可列舉：吡咯啉-3-基胺基、咪唑啉基胺基、苯并咪唑啉基胺基、哌啶-4-基胺基或者四氫噻吩-3-基胺基等。

【0083】 矽烷基包含：烷基矽烷基、環烷基矽烷基、芳基矽烷基、烷基氧基矽烷基、環烷基氧基矽烷基及芳基氧基矽烷基。較佳的矽烷基為烷基矽烷基、環烷基矽烷基或者芳基矽烷基。矽烷基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~24，尤佳為 3~20，特佳為 3~18。矽烷基例如可列舉：三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、環己基二甲基矽烷基、三異丙基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基、甲基二甲氧基矽烷基、苯基二甲氧基矽烷基或者苯氧基二甲基矽烷基。

【0084】 矽烷基氧基包含：烷基矽烷基氧基、環烷基矽烷基氧基及芳基矽烷基氧基。矽烷基氧基的碳數較佳為 3~30，更佳為 3~24，尤佳為 3~20，特佳為 3~18。矽烷基氧基例如可列舉：三甲

基矽烷基氧基、三乙基矽烷基氧基、第三丁基二甲基矽烷基氧基、三異丙基矽烷基氧基、環己基二甲基矽烷基氧基或者第三丁基二苯基矽烷基氧基。

【0085】 R^{AB} 表示氫原子或取代基，較佳為氫原子。

R^{AC} 表示氫原子或取代基。

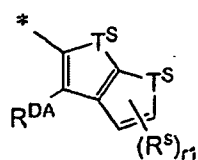
R^{AB} 及 R^{AC} 可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。於 R^{AB} 或 R^{AC} 為取代基的情況下， $R^{AA} \sim R^{AC}$ 的各取代基彼此可相同，亦可不同。

其中，式 (V-1) 所表示的基團中， R^{AA} 為不與單環 (式 (V-1) 中的包含 T 的環) 形成縮合環的取代基， R^{AB} 及 R^{AC} 可為與該單環形成縮合環的取代基。

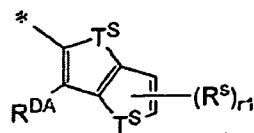
【0086】 於 R^{AB} 及 R^{AC} 與該單環形成縮合環的情況下，所述式 (V-1) 所表示的環基較佳為下述式 (V-1a) ~ 式 (V-1e) 中任一式所表示的環基，更佳為下述式 (V-1a) ~ 式 (V-1c)，尤佳為下述式 (V-1a) 或式 (V-1b)。

【0087】 [化 9]

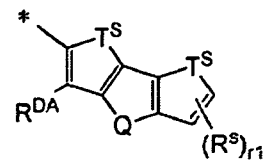
105-4-22



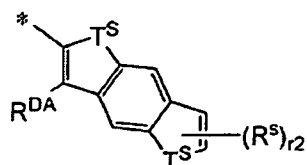
式 (V-1a)



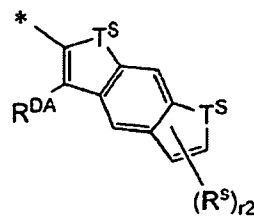
式 (V-1b)



式 (V-1c)



式 (V-1d)



式 (V-1e)

【0088】各式中， T^S 與式 (V-1) 中的 T 為相同含義，較佳者亦相同，各式中的兩個 T^S 彼此可相同，亦可不同。

R^{DA} 表示取代基。 R^{DA} 與式 (V-1) 中的 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。

R^S 表示取代基。 R^S 與式 (V-1) 中的 R^{AB} 及 R^{AC} 可採取的取代基為相同含義，較佳者亦相同。式 (V-1c) 及式 (V-1d) 中， R^S 可與包含 Q 的環或苯環鍵結。 r_1 為 0~2 的整數，更佳為 0 或 1。 r_2 為 0~4 的整數，較佳為 0~2，尤佳為 0 或 1。

Q 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{X2c}-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-(R^{X2c})C=C(R^{X2c})-$ 或 $-Si(R^{X2c})_2-$ 。其中， Q 較佳為 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ ，更佳為 $-C(R^{X2c})_2-$ 。此處， R^{X2c} 表示氫原子或取代基。該取代基與所述 R^T 為相同含義。

*表示與式 (AL-1) 的伸乙炔基的鍵結部。

【0089】式 (V-2) 所表示的基團中， $R^{BA} \sim R^{BE}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 $R^{BA} \sim R^{BE}$ 分別可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相

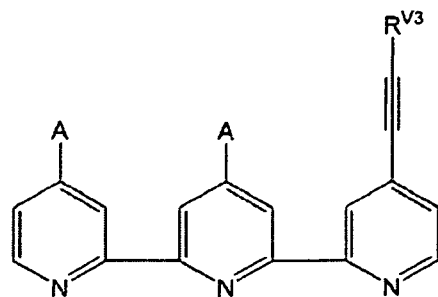
105-4-22

同含義，較佳者亦相同。其中， R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個為取代基。特佳為 R^{BA} 及 R^{BE} 的至少一個或兩個為取代基，且 R^{BB} 、 R^{BC} 及 R^{BD} 均為氫原子，或者 R^{BB} 及 R^{BD} 的至少一個或兩個為取代基，且 R^{BA} 、 R^{BC} 及 R^{BE} 均為氫原子。另外， R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} 及 R^{BE} 的至少一個的取代基為不與單環（式（V-2）中的苯環）形成縮合環的取代基，其他取代基亦可為與該單環形成縮合環的取代基。於 $R^{BA} \sim R^{BE}$ 中的兩個以上為取代基的情況下，兩個以上的取代基彼此可相同，亦可不同。

【0090】 式（V-3）所表示的基團中， $R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。 $R^{CA} \sim R^{CC}$ 分別可採取的取代基與所述 R^{AA} 為相同含義，較佳者亦相同。其中， R^{CA} 及 R^{CC} 的至少一個為取代基。該取代基中的至少一個為不與單環（式（V-3）中的包含 T 的環）形成縮合環的取代基。其他取代基亦可為與該單環形成縮合環的取代基。於 $R^{CA} \sim R^{CC}$ 中的兩個以上為取代基的情況下，兩個以上的取代基彼此可相同，亦可不同。

【0091】 配位體 LA 較佳為下述式（AL-2）所表示的三牙配位體（三聯吡啶化合物）。該三聯吡啶化合物可藉由作為光電轉換元件或者色素增感太陽電池中使用的金屬錯合物色素的配位體，與後述配位體 Z 併用，而對光電轉換元件或者色素增感太陽電池賦予優異的光電轉換效率。因此，該三聯吡啶化合物較佳地用作色素增感太陽電池的配位體。

【0092】 [化 10]



式 (AL-2)

【0093】 式 (AL-2) 中，A 表示酸性基，與所述式 (AL-1) 的所述酸性基為相同含義，較佳者亦相同。

R^{V3} 與所述式 (AL-1) 的所述 R^{V3} 為相同含義，較佳者亦相同。

【0094】 所述三聯吡啶化合物為配位體 LA 其本身，但於本發明中，亦可如後所述，將配位體 LA 用作配位體 LA 的前驅物化合物。因此，本發明中，稱為配位體 LA 時，除了配位體 LA 其本身（所述三聯吡啶化合物）以外，亦包含配位體 LA 的前驅物化合物。較佳的前驅物化合物可列舉所述三聯吡啶化合物的酸性基的至少一個經酯化的酯體（亦稱為三聯吡啶化合物的酯化物）。

該酯化物為所述酸性基被保護的化合物，是可藉由水解等而再生為酸性基的酯，並無特別限定。例如可列舉：所述酸性基的烷基酯化物、芳基酯化物、雜芳基酯化物等。該些化合物中，較佳為烷基酯化物。形成烷基酯化物的烷基並無特別限定，較佳為碳數 1~10 的烷基，更佳為碳數 1~6 的烷基，尤佳為碳數 1~4

105-4-22

的烷基。形成芳基酯化物的芳基及形成雜芳基酯化物的雜芳基分別無特別限定，可列舉後述取代基群組 T 中例示者。該些基團亦可具有選自後述取代基群組 T 中的一種以上的取代基。

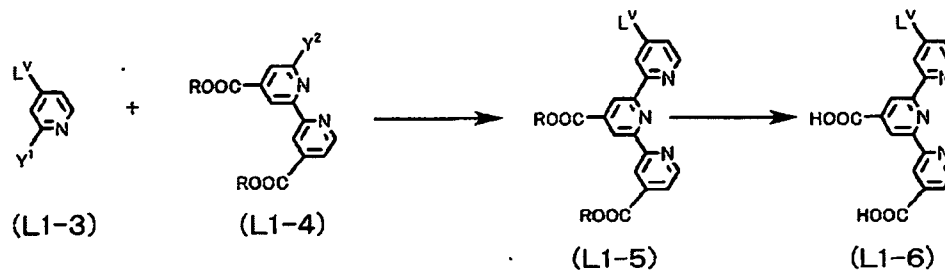
被酯化的酸性基較佳為兩個。該情況下，兩種酯可相同，亦可不同。

【0095】 配位體 LA 可參考各種方法來合成。例如，式 (L1-6) 所表示的配位體 LA 可藉由如下述流程所示般，使式 (L1-3) 所表示的化合物與式 (L1-4) 所表示的化合物進行偶合反應，將式 (L1-5) 所表示的前驅物化合物的酯基進行水解來合成。該合成方法中，示出羧基的酯化物作為前驅物化合物，但本發明中，並不限定於此，只要是將所述酸性基的任一者進行酯化而成的前驅物化合物即可。

此時的偶合反應例如可進行日本化學會編的「實驗化學講座第 5 版」(丸善股份有限公司)第 13 卷第 92 頁至第 117 頁中記載的「鈴木偶合反應」或「施蒂勒 (Stille) 偶合反應」等或者依據該些來進行。另外，水解例如可依據日本化學會編的「實驗化學講座第 5 版」(丸善股份有限公司)第 16 卷第 10 頁至第 15 頁中記載的方法來進行。

本發明中，可使用將前驅物化合物水解而合成的配位體 LA，來合成本發明的金屬錯合物色素。另外，亦可如後述實施例 1 所述般，使用前驅物化合物來進行金屬錯合物色素化後，依據所述方法將酯基水解，來合成本發明的金屬錯合物色素。

【0096】 [化 11]



【0097】 式 (L1-3) 中， L^V 與所述式 (AL-1) 的「 $-C \equiv C-R^{V3}$ 」基為相同含義。 Y^1 表示三烷基錫基、硼酸基、硼酸酯基、鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基。

式 (L1-4) 中，於式 (L1-3) 的 Y^1 為三烷基錫基、硼酸基或者硼酸酯基的情況下， Y^2 表示鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基；於式 (L1-3) 的 Y^1 為鹵素原子或者全氟烷基磺醯基氧基的情況下， Y^2 表示三烷基錫基、硼酸基或者硼酸酯基。

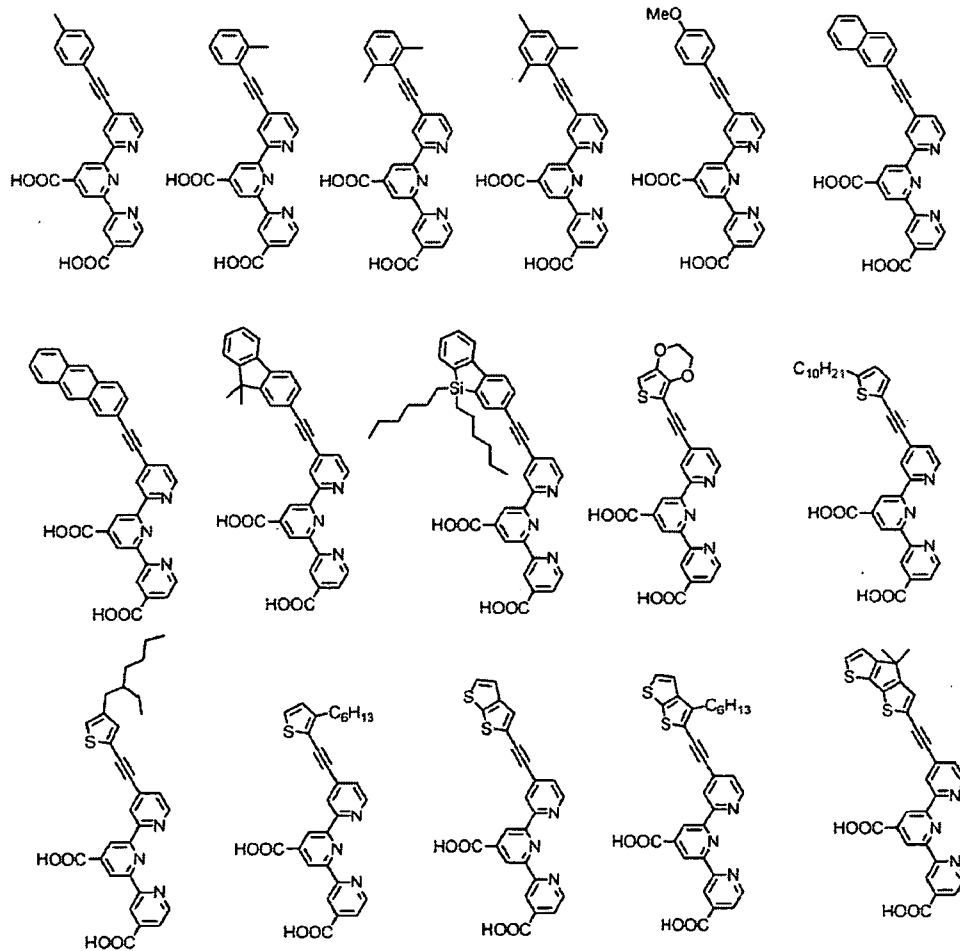
式 (L1-4) 及式 (L1-5) 中，R 表示烷基、芳基、或者雜芳基。

【0098】 以下示出配位體 LA 的具體例。另外，作為配位體 LA，亦可列舉後述金屬錯合物色素中的配位體 LA。亦可列舉對於下述具體例及金屬錯合物色素的具體例的配位體 LA，將-COOH 的至少一個設為羧基的鹽的化合物。該化合物中，形成羧基的鹽的抗衡陽離子可列舉下述 CI 中所說明的正離子。進而，三聯吡啶化合物的酯化物的例子可列舉：對於下述具體例及金屬錯合物色素的

105-4-22

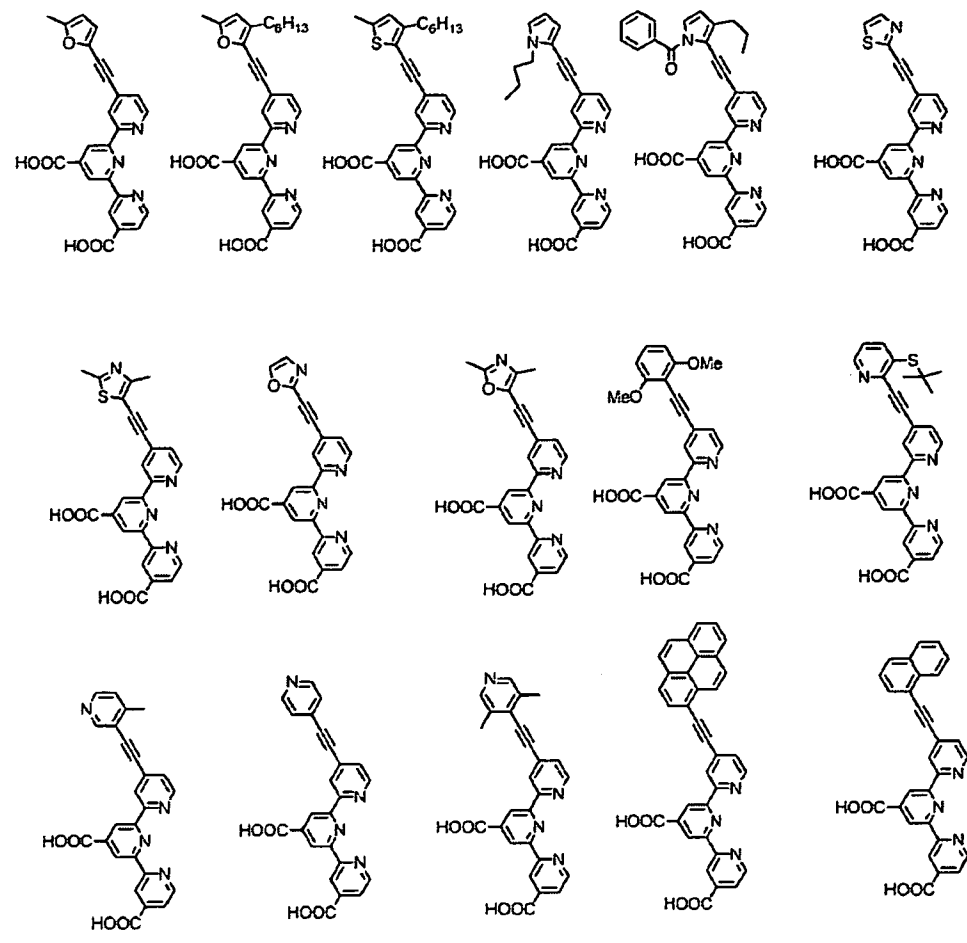
具體例中的配位體 LA，將酸性基的至少一個酯化而成的化合物。
 本發明並不限定於該些配位體 LA、其鹽或者酯化物。具體例中的
 Me 表示甲基。

【0099】 [化 12]



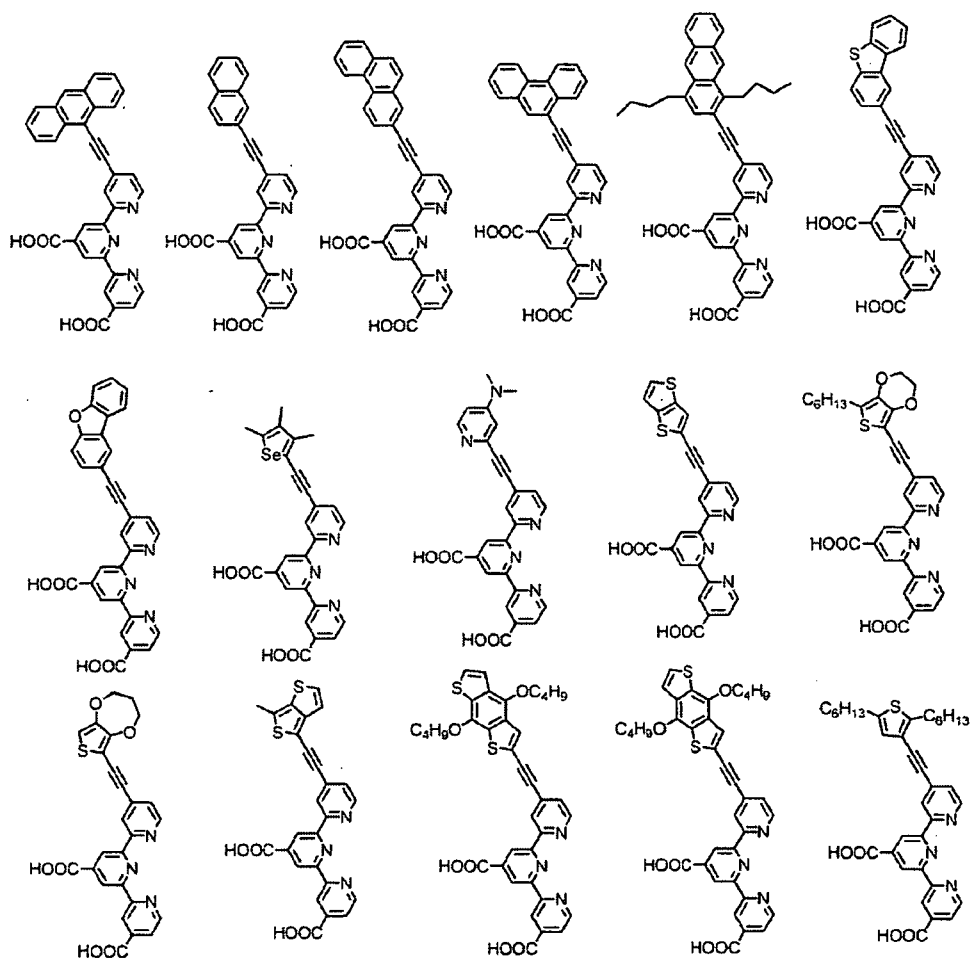
【0100】 [化 13]

105-4-22



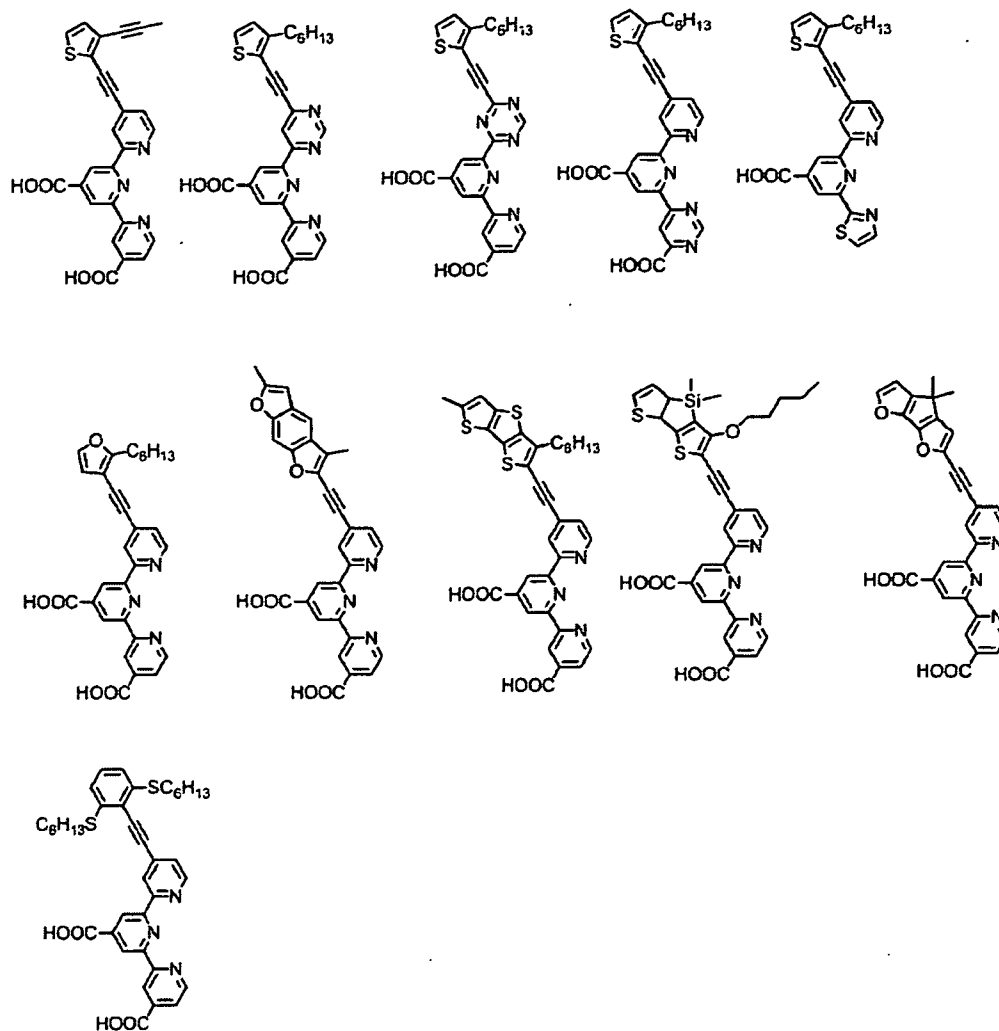
【0101】 [化 14]

105-4-22



【0102】 [化 15]

105-4-22



【0103】 -配位體 Z-

配位體 Z 表示單牙配位體或雙牙配位體。

nZ 表示配位體 Z 的數量，表示 2 或 3。其中，以「 $(Z)_{nZ}$ 」的合計配位數為 3 的方式，並考慮配位體 Z 的配位部位的數量（單牙或雙牙）而適當決定 nZ 。例如，於所有配位體 Z 以單牙進行配位的情況下， nZ 表示 3。於一個配位體進行雙牙配位的情況下， nZ 表示 2（其餘的配位體以單牙進行配位）。本發明中，關於配位體 Z，無需其所有配位部位都配位於金屬離子上，只要藉由至少

一個配位部位而配位於金屬離子上即可。例如，亦可為雙牙配位體，且有時藉由一個配位部位而配位於金屬離子上，而成為單牙配位體。兩個或三個的配位體 Z 彼此可相同，亦可不同。另外，多個配位體 Z 彼此可進行鍵結。

【0104】 配位體 Z 表示選自由醯基氧基、醯基硫基、硫代醯基氧基、硫代醯基硫基、醯基胺基氧基、硫胺甲酸酯基、二硫胺甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、氰酸酯基、異氰酸酯基、硒氰酸酯基、異硒氰酸酯基、氰基、異氰基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、鹵素原子、羰基、二烷基酮、1,3-二酮、碳醯胺基、硫碳醯胺基及硫脲所組成的群組中的配位體。

【0105】 此處，選自所述群組中的配位體包含：所述各基團等單獨（成為陰離子）配位於金屬離子上的單牙配位體的態樣，及所述各基團等中所含的烷基、芳基等亦配位於金屬離子上的雙牙配位體的態樣。所述雙牙配位體例如可列舉作為醯基氧基的一種的吡啶甲酸化合物。吡啶甲酸化合物的 COO 基與吡啶環的環構成氮原子可配位於金屬離子。

【0106】 醯基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：乙醯基氧基、於吡啶基羰基氧基等五員或六員的含氮環上鍵結有醯基氧基的基團、苯甲醯基氧基、水楊酸基、甘氨酸基（glycyloxy group）、N, N- 二甲基甘氨酸基（N,N-dimethylglycyloxy group）、乙二醯氧基（oxalylene group）

105-4-22

(-OC(O)C(O)O-) 等。醯基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：乙醯基硫基、苯甲醯基硫基、於五員或六員的含氮環上鍵結有醯基硫基的基團等。硫代醯基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉硫代乙醯基氧基(CH₃C(S)O-)、於五員或六員的含氮環上鍵結有硫代醯基氧基的基團等。硫代醯基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：硫代乙醯基硫基(CH₃C(S)S-)、硫代苯甲醯基硫基(PhC(S)S-)等、於五員或六員的含氮環上鍵結有硫代醯基硫基的基團等。醯基胺基氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 N-甲基苯甲醯基胺基氧基(PhC(O)N(CH₃)O-)、乙醯基胺基氧基(CH₃C(O)NHO-)等。

【0107】 硫胺甲酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 N,N-二乙基硫胺甲酸酯基等。二硫胺甲酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：N-苄基二硫胺甲酸酯基、N,N-二甲基二硫胺甲酸酯基、N,N-二乙基二硫胺甲酸酯基、N,N-二苄基二硫胺甲酸酯基等。硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基硫碳酸酯基等。二硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基二硫碳酸酯基(C₂H₅OC(S)S-)等。三硫碳酸酯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙基三硫碳酸酯基(C₂H₅SC(S)S-)等。醯基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉乙醯基、苯甲醯基等。

【0108】 烷基硫基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列

105-4-22

舉甲烷硫基、伸乙基二硫基等。芳基硫基並無特別限定，較佳為碳數 6~20，例如可列舉苯基硫基、1,2-伸苯基二硫基等。烷氧基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉甲氧基等。芳基氧基並無特別限定，較佳為碳數 6~20，例如可列舉苯氧基、喹啉-8-羥基等。

【0109】 鹵素原子並無特別限定，較佳為可列舉：氯原子、溴原子、碘原子等。羰基並無特別限定，可列舉...CO 等。二烷基酮並無特別限定，較佳為碳數 3~20，例如可列舉丙酮 ((CH₃)₂CO...) 等。

【0110】 1,3-二酮並無特別限定，較佳為碳數 3~20，例如可列舉：乙醯基丙酮 (CH₃C(O...)CH=C(O-)CH₃)、三氟乙醯基丙酮 (CF₃C(O...)CH=C(O-)CH₃)、二-三甲基乙醯基甲烷 (t-C₄H₉C(O...)CH=C(O-)t-C₄H₉)、二苯甲醯基甲烷 (PhC(O...)CH=C(O-)Ph)、3-氯乙醯基丙酮 (CH₃C(O...)CCl=C(O-)CH₃) 等。本發明中，1,3-二酮亦包含羰基氧的至少一個經硫原子取代者。

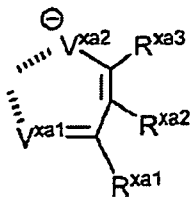
【0111】 碳醯胺基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 CH₃N=C(CH₃)O-、-OC(=NH)-C(=NH)O-等。硫碳醯胺基並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉 CH₃N=C(CH₃)S-等。硫脲並無特別限定，較佳為碳數 1~20，例如可列舉：
 NH(...)=C(S-)NH₂ 、 CH₃N(...)=C(S-)NHCH₃ 、
 (CH₃)₂N-C(S...)N(CH₃)₂ 等。

105-4-22

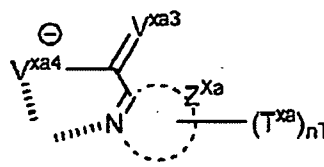
所述各配位體中，「...」表示與金屬離子 M 的配位鍵。

【0112】 所述中，配位體 Z 較佳為選自由硫氰酸酯基、異硫氰酸酯基、鹵素原子、氰基、氰酸酯基、異氰酸酯基、烷基硫基、芳基硫基、烷氧基、芳基氧基、下述式 (XA-1) 所表示的配位體及下述式 (XA-2) 所表示的配位體所組成的群組中的配位體。

【0113】 [化 16]



式 (XA-1)



式 (XA-2)

【0114】 式中，虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。

$V^{xa1} \sim V^{xa4}$ 分別獨立地表示硫原子或氧原子，較佳為氧原子。

$R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別獨立地表示氫原子或取代基。

T^{xa} 表示取代基。 nT 表示 0~4 的整數，較佳為 0 或 1。

$R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 及 T^{xa} 可採取的取代基並無特別限定，可列舉選自取代基群組 T 中的基團。其中， $R^{xa1} \sim R^{xa3}$ 分別較佳為選自由烷基、芳基、雜環基、烯基、炔基、胺基、鹵素原子、鹵素原子（較佳為氟原子）所取代的烷基（鹵化烷基）、鹵素原子（較佳為氟原子）所取代的芳基（鹵化芳基）及鹵化烷基所取代的芳基所組成的群組中的基團，或者選自該群組中的兩種以上（較佳為兩種）的基

團進行鍵結而成的基團。烷基較佳為碳數 1~20。鹵化烷基較佳為烷基部分的碳數為 1~30，更佳為碳數為 1~6，尤佳為碳數為 1，特佳為三氟甲基。鹵化芳基較佳為 1 個~5 個鹵素原子所取代的苯基，更佳為 1 個~4 個鹵素原子所取代的苯基，尤佳為 1 個鹵素原子所取代的苯基。鹵化烷基所取代的芳基較佳為 1 個~5 個鹵化烷基所取代的苯基。

【0115】 Z^{Xa} 表示為了完成五員或六員的環而需要的非金屬原子群組。 Z^{Xa} 較佳為選自碳原子、氮原子、氧原子、硫原子及磷原子中的非金屬原子群組。 Z^{Xa} 形成的環較佳為五員環的芳香族環及六員環的芳香族環。五員環的芳香族環及六員環的芳香族環較佳為所述 Za 形成的環中所列舉的芳香族環。具體而言， Z^{Xa} 形成的環較佳為選自由吡啶環、嘧啶環、吡嗪環、噻嗪環、三嗪環、四嗪環、喹啉環、異喹啉環、吡唑環、咪唑環、三唑環、噻唑環、噁唑環、苯并咪唑環、苯并三唑環、苯并噁唑環及苯并噻唑環所組成的群組中的至少一種。其中， Z^{Xa} 形成的環更佳為吡啶環或嘧啶環，特佳為吡啶環。

【0116】 Z^{Xa} 形成的環中， T^{Xa} 鍵結的位置並無特別限定，可列舉 Z^{Xa} 形成的環內的相對於氮原子的 2 位~4 位，較佳為 3 位或 4 位。

選自取代基群組 T 中的基團中， T^{Xa} 較佳為具有取代基的芳基或雜環基或者胺基，更佳為具有芳香族性的雜環基（雜芳基）。

此處，具有取代基的芳基及雜芳基為與式 (XA-2) 中的 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的單環或者包含該單環作為縮合環的多環基

團，於該單環為五員環的情況下，較佳為相對於和 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的環構成原子而為 α 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。另外，於所述單環為六員環的情況下，較佳為相對於和 Z^{Xa} 形成的環進行鍵結的環構成原子而為 α 位及 β 位的 sp^2 碳原子的至少一個具有取代基的芳基或雜芳基。此種芳基及雜芳基與所述的具有取代基的 R^{V3} 為相同含義，較佳者亦相同。 T^{Xa} 尤佳為 R^{V3} 中的式 (V-1) 所表示的基團。

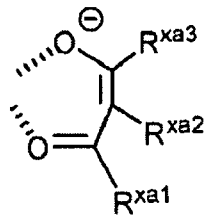
● 胺基可列舉後述取代基群組 T 中所說明的胺基。

【0117】 式 (XA-1) 所表示的配位體，例如包含所述 1,3-二酮的較佳態樣。作為所述式所表示的配位體，除了所述以外，亦包含 1,3-二酮的羰基氧的至少一個經硫原子取代而成者，例如可列舉： V^{xa1} 為氧原子、 V^{xa2} 為硫原子的態樣， V^{xa1} 為硫原子、 V^{xa2} 為氧原子的態樣，或者 V^{xa1} 為硫原子、 V^{xa2} 為硫原子的態樣（硫代醯基硫基）等。

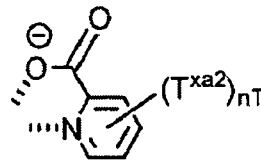
● 式 (XA-2) 所表示的配位體例如包含所述醯基氧基的較佳態樣。作為所述式所表示的配位體，除了所述以外，例如亦可列舉 V^{xa3} 為硫原子、 V^{xa4} 為硫原子的態樣（硫代醯基硫基）等。

【0118】 配位體 Z 尤佳為異硫氰酸酯基、下述式 (XA-1b) 所表示的配位體或者下述式 (XA-2b) 所表示的配位體。

【0119】 [化 17]



式 (XA-1b)

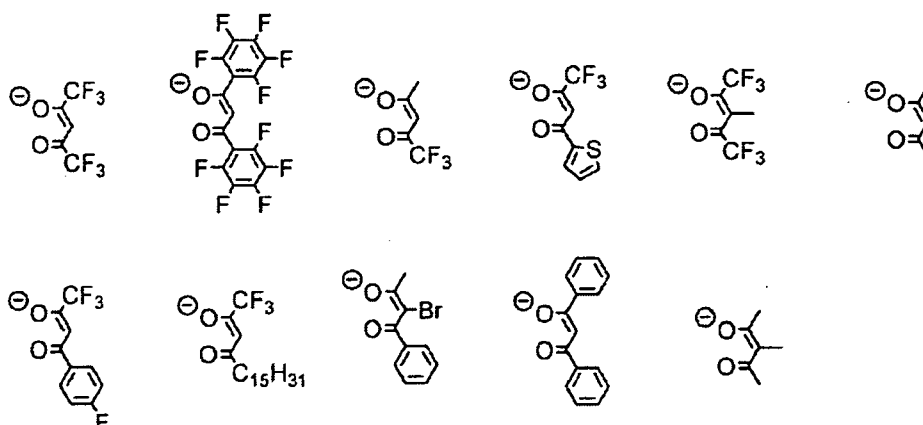


式 (XA-2b)

【0120】 式中，虛線表示與金屬離子 M 的鍵結部。R^{xa1} ~ R^{xa3} 分別獨立地表示氫原子或取代基。T^{xa2} 表示取代基，nT 表示 0~4 的整數。R^{xa1} ~ R^{xa3}、T^{xa2} 及 nT 分別與式 (XA-1) 及式 (XA-2) 的 R^{xa1} ~ R^{xa3}、T^{xa} 及 nT 為相同含義，較佳者亦相同。

【0121】 作為式 (XA-1b) 所表示的配位體，除了所述以外，例如亦可列舉下述所示的配位體、下述金屬錯合物色素的例示及實施例所示的配位體，但本發明並不限定於該些配位體。

【0122】 [化 18]

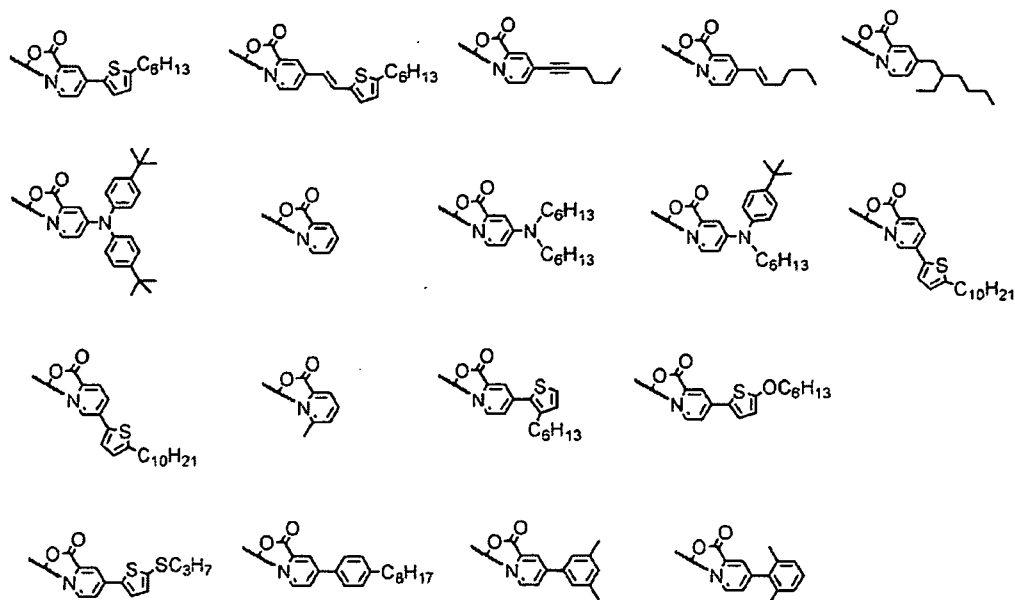


【0123】 關於式 (XA-2b) 所表示的配位體，除了所述以外，例

105-4-22

如亦可列舉下述所示的配位體、下述金屬錯合物色素的例示及實施例所示的配位體，但本發明並不限定於該些配位體。下述所示的各配位體中，波線表示與金屬離子 M 的鍵結部（羧基的氧原子及吡啶環的環構成氮原子）。

【0124】 [化 19]



【0125】 於配位體 Z 為彼此不同的兩種以上的配位體的情況下，其組合並無特別限定。較佳為可列舉後述金屬錯合物色素的具體例或實施例中使用的金屬錯合物色素所具有的配位體的組合。

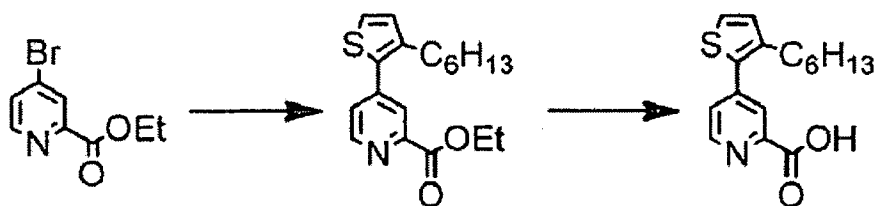
【0126】 於配位體 Z 包含烷基、烯基、炔基、伸烷基等的情況下，它們可為直鏈狀，亦可為分支狀，還可經取代。另外，於包含芳基、雜環基、環烷基等的情況下，它們可經取代，可為單環，亦

可縮環。

【0127】 配位體 Z 可使用市售品，另外，亦可適當合成。

例如，式 (XA-2) 所表示的配位體中的吡啶甲酸衍生物可依據「藥物化學雜誌 (Journal of Medicinal Chemistry)」, 2011 年第 54 期第 13 號第 4721 頁至第 4734 頁中記載的化合物 No.45 的合成方法並藉由例如下述流程來合成。

【0128】 [化 20]

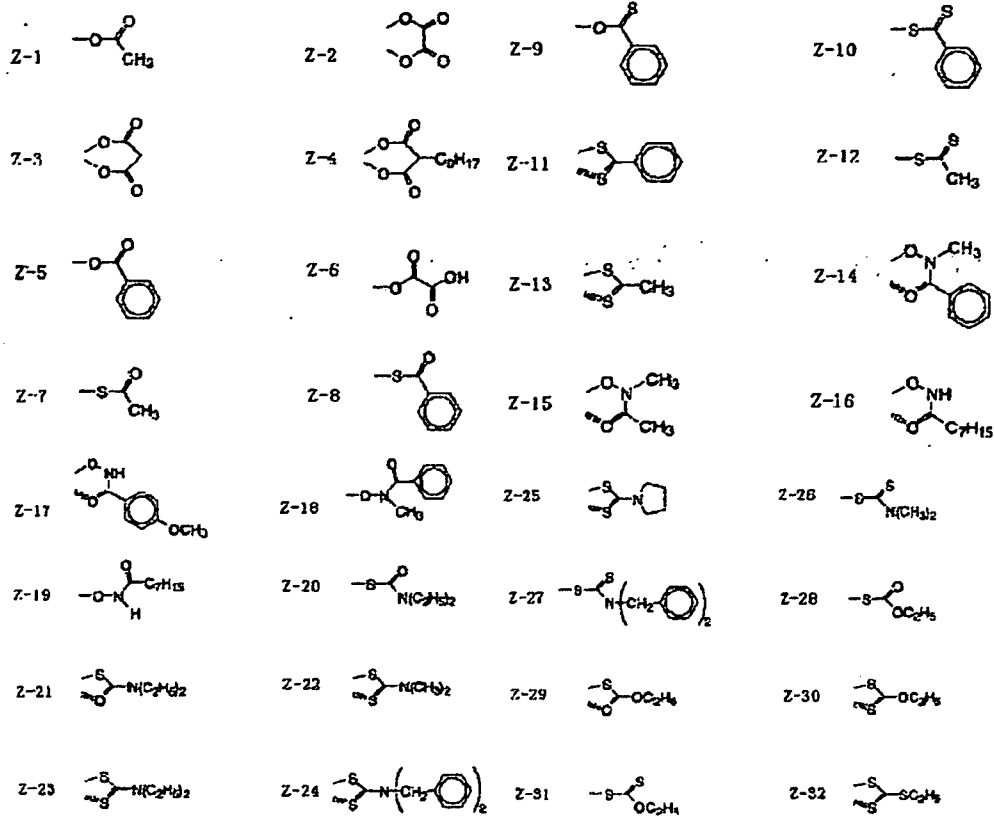


【0129】 除了式 (XA-1b) 或式 (XA-2b) 所表示的所述配位體以外，以下示出配位體 Z 的具體例。另外，作為配位體 Z，亦可列舉後述金屬錯合物色素中的配位體 Z。本發明並不限定於該些配位體 Z。

以下所示的結構式只不過是若干個可採取的共振結構中的一個極限結構，共價鍵（以-表示）與配位鍵（以...表示）的區別亦為形式性，並非表示絕對性區別。

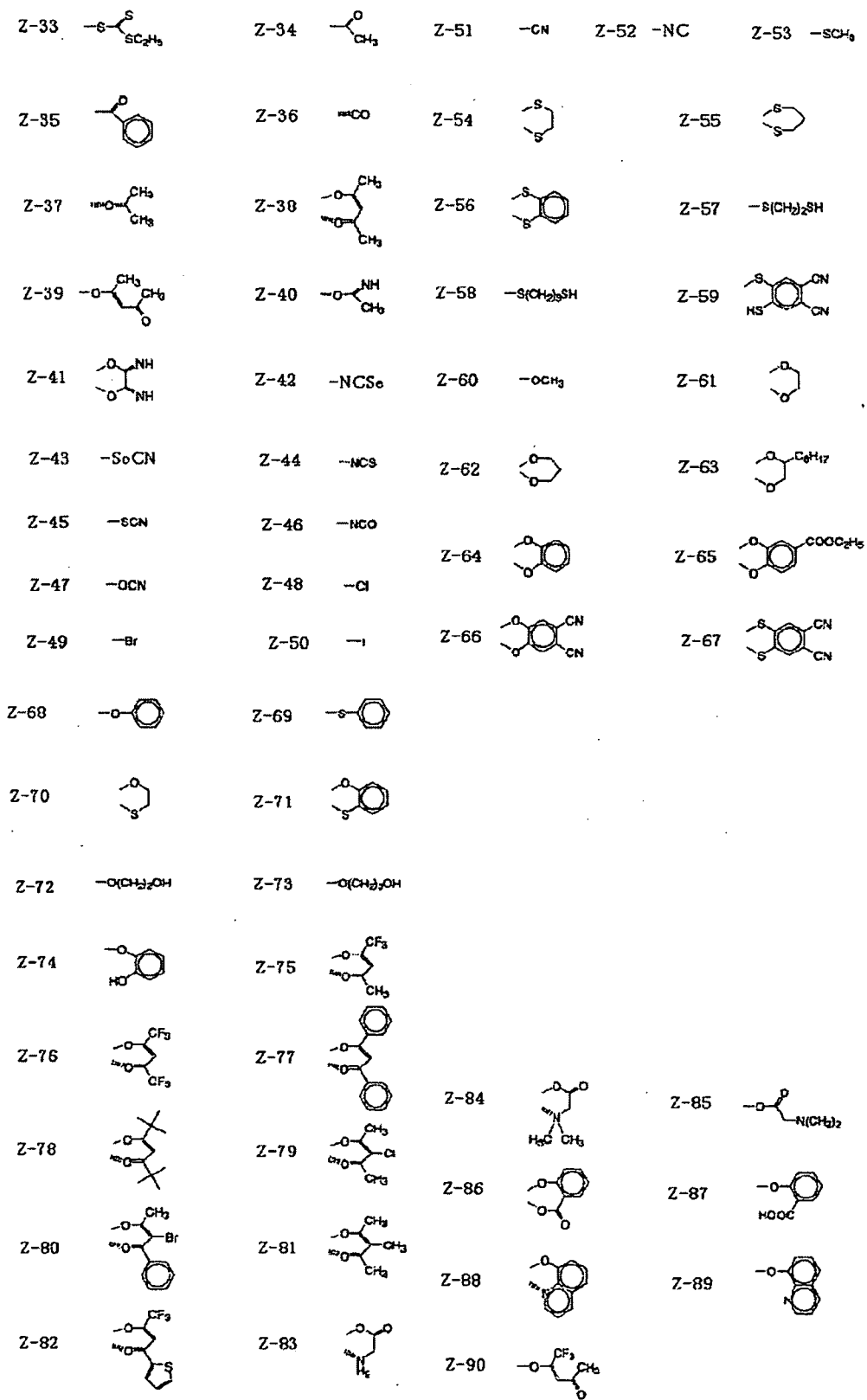
【0130】 [化 21]

105-4-22



【0131】 [化 22]

105-4-22



【0132】 -電荷中和抗衡離子 Cl-

CI 表示為了使電荷中和而需要抗衡離子時的抗衡離子。通常，金屬錯合物色素為陽離子或陰離子，或者是否具有實質的離子電荷，依存於金屬錯合物色素中的金屬、配位體及取代基。

藉由取代基具有解離性基等，金屬錯合物色素亦可解離而具有負電荷。該情況下，金屬錯合物色素整體的電荷藉由 CI 而成為電性中性。

【0133】 於抗衡離子 CI 為正的抗衡離子的情況下，例如，抗衡離子 CI 為：無機或有機的銨離子（例如：四烷基銨離子、吡啶鎘離子等）、磷離子（例如：四烷基磷離子、烷基三苯基磷離子等）、鹼金屬離子（Li 離子、Na 離子、K 離子等）、鹼土金屬離子、金屬錯合物離子或者質子。正的抗衡離子較佳為：無機或有機的銨離子（四乙基銨離子、四丁基銨離子、四己基銨離子、四辛基銨離子、十四烷基銨離子等）、鹼金屬離子、質子。

【0134】 於抗衡離子 CI 為負的抗衡離子的情況下，例如，抗衡離子 CI 可為無機陰離子，亦可為有機陰離子。例如可列舉：氫氧化物離子、鹵素陰離子（例如：氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子（乙酸根離子、三氟乙酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基羧酸根離子（苯甲酸根離子等）、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子（甲磺酸根離子、三氟甲磺酸根離子等）、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子（例如：對甲苯磺酸根離子、對氯苯磺酸根離子等）、芳基二磺酸根離子（例如：1,3-苯二磺酸根離子、1,5-萘二磺酸根離

子、2,6-萘二磺酸根離子等)、烷基硫酸根離子(例如:甲基硫酸根離子等)、硫酸根離子、硫氰酸根離子、過氯酸根離子、四氟硼酸根離子、六氟磷酸根離子、苦味酸根離子。進而,作為電荷均衡抗衡離子,可使用與離子性聚合物或色素具有反電荷的其他色素,亦可使用金屬錯離子(例如雙苯-1,2-二硫醇基鎳(III)等)。負的抗衡離子較佳為:鹵素陰離子、經取代或未經取代的烷基羧酸根離子、經取代或未經取代的烷基磺酸根離子、經取代或未經取代的芳基磺酸根離子、芳基二磺酸根離子、過氯酸根離子、六氟磷酸根離子,更佳為鹵素陰離子、六氟磷酸根離子。

【0135】 -金屬錯合物色素-

本發明的金屬錯合物色素如上所述般由式(1)表示。

本發明的金屬錯合物色素中,配位體 LA 及配位體 Z 如上所述,該些配位體的組合並無特別限定。較佳的配位體的組合為配位體 LA 的較佳者與配位體 Z 的較佳者的組合。

【0136】 該金屬錯合物色素例如可利用以下方法來合成:日本專利特開 2013-084594 號公報中記載的方法、日本專利第 4298799 號公報中記載的方法、美國專利申請公開第 2013/0018189A1、美國專利申請公開第 2012/0073660A1、美國專利申請公開第 2012/0111410A1 及美國專利申請公開第 2010/0258175A1 的各說明書中記載的方法、「應用化學國際英文版(Angewandte Chemie International Edition in English, Angew. Chem. Int. Ed.)」,2011 年第 50 期 2054-2058 中記載的方法、該文獻中列舉的參照文獻中記

載的方法、與太陽電池有關的所述專利文獻、公知方法、或者依據該些專利文獻與方法的方法。

【0137】 式(1)所表示的金屬錯合物色素的於溶液中的最大吸收波長較佳為 300 nm~1000 nm 的範圍，更佳為 350 nm~950 nm 的範圍，特佳為 370 nm~900 nm 的範圍。

【0138】 <取代基群組 T>

本發明中，較佳的取代基可列舉選自下述取代基群組 T 中的基團。

另外，本說明書中，於僅簡單記載為取代基的情況下，為參照該取代基群組 T 者，另外，於僅記載各種基團，例如烷基的情況下，應用該取代基群組 T 的對應基團中的較佳範圍、具體例。

本說明書中，於將烷基與環烷基區別記載的情況下，烷基是以包含直鏈烷基及分支烷基的含義來使用。另一方面，於將烷基不與環烷基區別記載的情況（僅記載為烷基的情況）下、及無特別說明的情況下，烷基是以包含直鏈烷基、分支烷基及環烷基的含義來使用。關於所述情況，對包含可採取環狀結構的基團（烷基、烯基、炔基等）的基團（烷氧基、烷基硫基、烯基氧基等）、包含可採取環狀結構的基團的化合物（所述烷基酯化物等）亦相同。於下述取代基群組 T 的說明中，例如，如烷基及環烷基般，為了使直鏈或分支結構的基團與環狀結構的基團明確，有時亦將該些基團分開記載。

【0139】 取代基群組 T 中所含的基團包含下述基團或者將下述

基團組合多個而成的基團。

可列舉：烷基（較佳為碳數 1~20，更佳為 1~12，例如：甲基、乙基、異丙基、第三丁基、戊基、庚基、1-乙基戊基、苄基、2-乙氧基乙基、1-羧基甲基或者三氟甲基）、烯基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12，例如：乙烯基、烯丙基或者油烯基）、炔基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12，例如：乙炔基、丁炔基或者苯基乙炔基）、環烷基（較佳為碳數 3~20）、環烯基（較佳為碳數 5~20）、芳基（較佳為碳數 6~26，例如：苯基、1-萘基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-甲基苯基、二氟苯基或者四氟苯基）、雜環基（較佳為碳數 2~20，更佳為具有至少一個氧原子、硫原子、氮原子的五員環或者六員環的雜環基；雜環中包含芳香族環及脂肪族環；作為芳香族雜環基（例如雜芳基）可列舉以下基團；例如：2-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-苯并咪唑基、2-噁唑基或者 2-噁唑基）、烷氧基（較佳為碳數 1~20，更佳為 1~12，例如：甲氧基、乙氧基、異丙基氧基或者苄基氧基）、烯基氧基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12）、炔基氧基（較佳為碳數 2~20，更佳為 1~12）、環烷基氧基（較佳為碳數 3~20）、芳基氧基（較佳為碳數 6~26）、雜環氧基（較佳為碳數 2~20）、

【0140】 烷氧基羰基（較佳為碳數 2~20）、環烷氧基羰基（較佳為碳數 4~20）、芳基氧基羰基（較佳為碳數 6~20）、胺基（較佳為碳數 0~20，包含烷基胺基、烯基胺基、炔基胺基、環烷基胺基、環烯基胺基、芳基胺基、雜環胺基，例如：胺基、N,N-二甲基胺

基、N,N-二乙基胺基、N-乙基胺基、N-烯丙基胺基、N-(2-丙炔基)胺基、N-環己基胺基、N-環己烯基胺基、苯胺基、吡啶基胺基、咪唑基胺基、苯并咪唑基胺基、噻唑基胺基、苯并噻唑基胺基或者三嗪基胺基)、胺磺醯基(較佳為碳數 0~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的胺磺醯基)、醯基(較佳為碳數 1~20)、醯基氧基(較佳為碳數 1~20)、胺甲醯基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的胺甲醯基)、

● **【0141】** 醯基胺基(較佳為碳數 1~20)、磺醯胺基(較佳為碳數 0~20, 較佳為烷基、環烷基或芳基的磺醯胺基)、烷基硫基(較佳為碳數 1~20, 更佳為 1~12, 例如: 甲基硫基、乙基硫基、異丙基硫基或者苄基硫基)、環烷基硫基(較佳為碳數 3~20)、芳基硫基(較佳為碳數 6~26)、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或芳基磺醯基(較佳為碳數 1~20)、

● **【0142】** 矽烷基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、芳基、烷氧基及芳基氧基所取代的矽烷基)、矽烷基氧基(較佳為碳數 1~20, 較佳為烷基、芳基、烷氧基及芳基氧基所取代的矽烷基氧基)、羥基、氰基、硝基、鹵素原子(例如: 氟原子、氯原子、溴原子或者碘原子)、羧基、磺基、膦醯基、磷醯基、或者硼酸基。

【0143】 選自取代基群組 T 中的基團更佳為: 烷基、烯基、環烷基、芳基、雜環基、烷氧基、環烷氧基、芳基氧基、烷氧基羰基、環烷氧基羰基、胺基、醯基胺基、氰基或者鹵素原子, 特佳為可列舉: 烷基、烯基、雜環基、烷氧基、烷氧基羰基、胺基、醯基

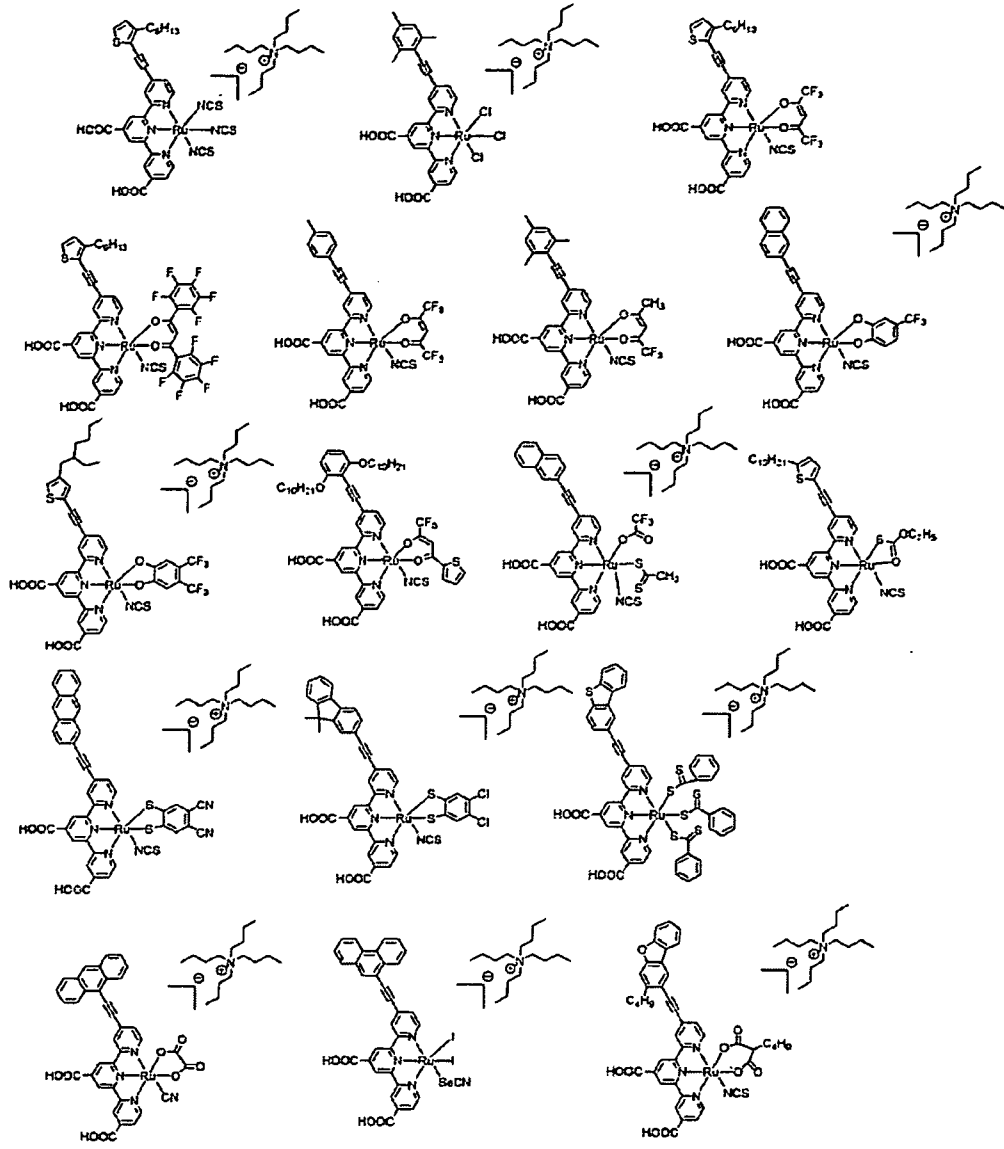
胺基或者氰基。

於化合物或取代基等包含烷基、烯基等時，該些基團可經取代，亦可未經取代。另外，於包含芳基、雜環基等時，該些基團可為單環，亦可為縮環，可經取代，亦可未經取代。

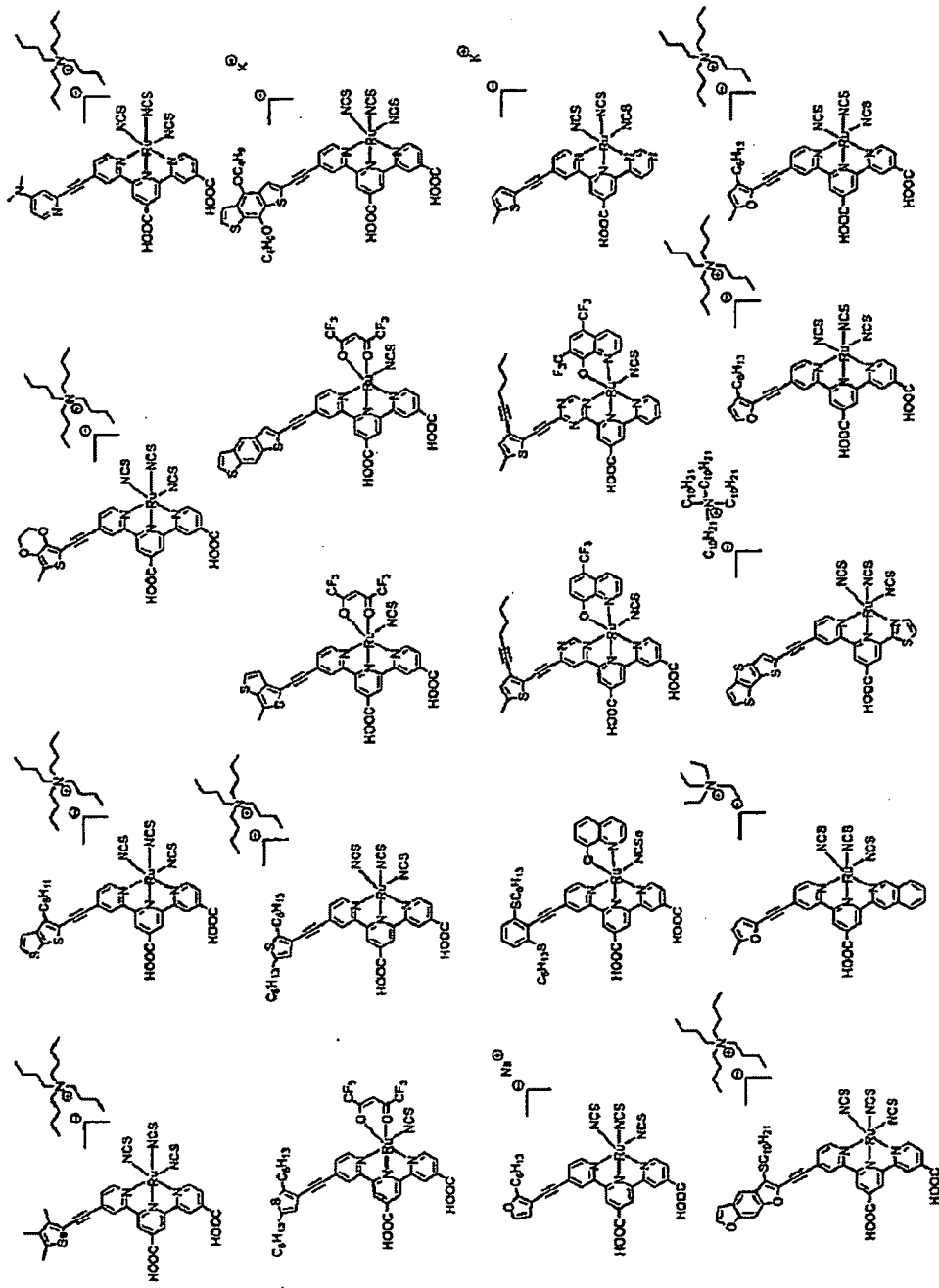
【0144】 以下的記載（包含實施例）中，示出式（1）所表示的金屬錯合物色素的具體例。另外，對於下述具體例及實施例的具體例，亦可列舉將-COOH 的至少一個設為羧基的鹽的金屬錯合物色素。該金屬錯合物色素中，形成羧基的鹽的抗衡陽離子可列舉所述 CI 中所說明的正離子。本發明並不限定於該些金屬錯合物色素。該些金屬錯合物色素於存在光學異構物、幾何異構物的情況下，可為該些異構物的任一種，另外，亦可為該些異構物的混合物。

下述具體例是不論各具體例中的配位體 LA 與配位體 Z 的具體組合如何，均將配位體 LA 及配位體 Z 各自的具體例獨立地表示者。

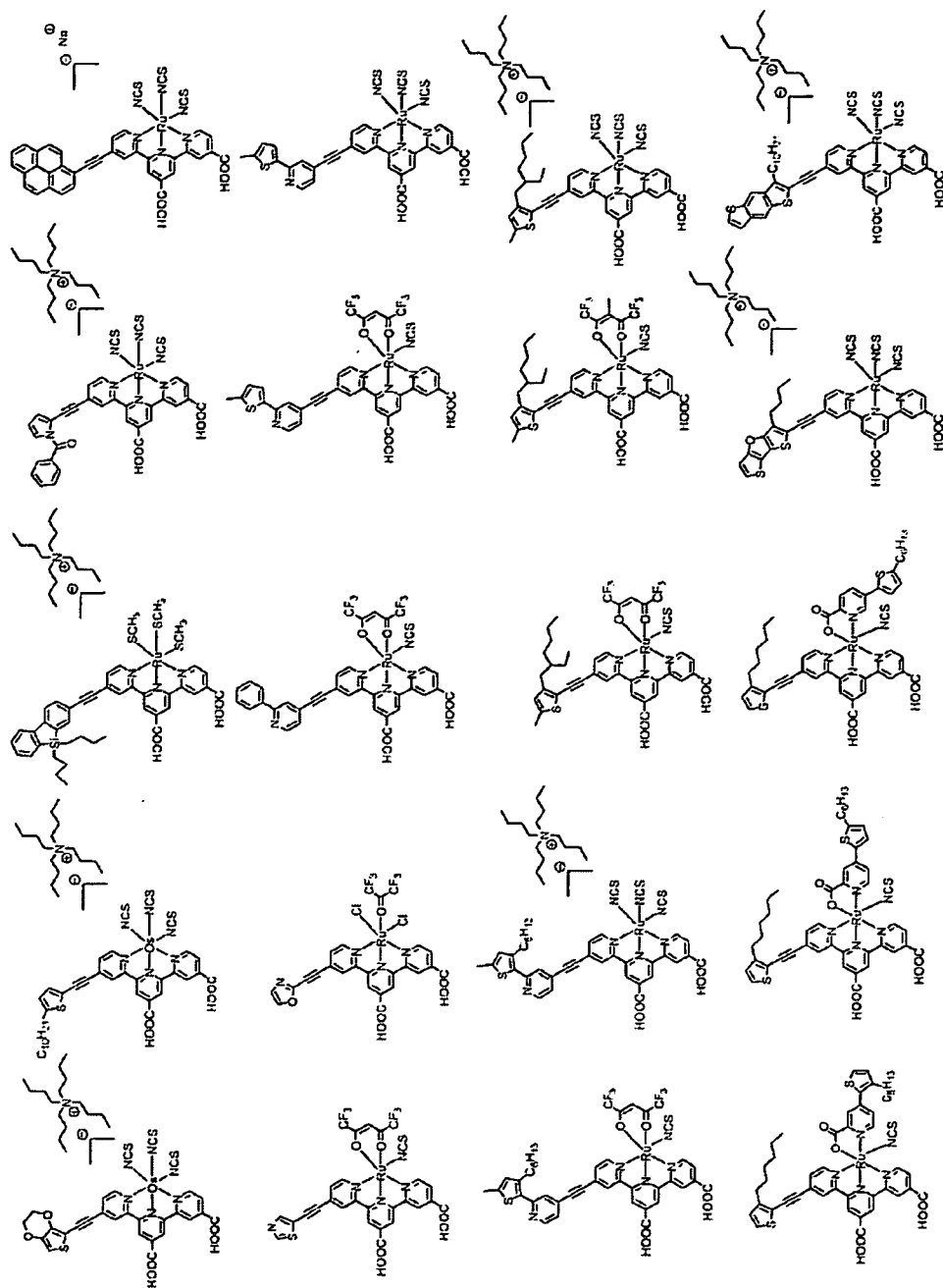
【0145】 [化 23]



【0146】 [化 24]



【0147】 [化 25]



【0148】 繼而，對光電轉換元件及色素增感太陽電池的主要構件的較佳態樣進行說明。

【0149】 < 導電性支持體 >

導電性支持體只要是具有導電性且可支持感光體層 2 等者，則並無特別限定。導電性支持體較佳為：導電性支持體 1，由具有

導電性的材料、例如金屬所形成；或者導電性支持體 41，包括玻璃或塑膠的基板 44 與成膜於該基板 44 的表面的透明導電膜 43。

【0150】 其中，尤佳為於基板 44 的表面具有金屬氧化物的透明導電膜 43 的導電性支持體 41。此種導電性支持體 41 可藉由於基板 44 的表面塗佈導電性的金屬氧化物而成膜有透明導電膜 43 而獲得。由塑膠形成的基板 44 例如可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報的段落編號 0153 中記載的透明聚合物膜。另外，形成基板 44 的材料除了玻璃及塑膠以外，亦可使用陶瓷（日本專利特開 2005-135902 號公報）、導電性樹脂（日本專利特開 2001-160425 號公報）。金屬氧化物較佳為錫氧化物（TO），特佳為銦-錫氧化物（錫摻雜氧化銦；indium tin oxide，ITO）、摻雜有氟的氧化錫（fluorine tin oxide，FTO）等氟摻雜錫氧化物。此時的金屬氧化物的塗佈量較佳為於基板 44 的表面積每 1m^2 上為 $0.1\text{ g}\sim 100\text{ g}$ 。於使用導電性支持體 41 的情況下，光較佳為自基板 44 側射入。

【0151】 導電性支持體 1 及導電性支持體 41 較佳為實質上為透明。所謂「實質上為透明」，是指光（波長 $300\text{ nm}\sim 1200\text{ nm}$ ）的透過率為 10%以上，較佳為 50%以上，特佳為 80%以上。

導電性支持體 1 及導電性支持體 41 的厚度並無特別限定，較佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ mm}$ ，尤佳為 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ mm}$ ，特佳為 $0.3\text{ }\mu\text{m}\sim 4\text{ mm}$ 。

於具有透明導電膜 43 的情況下，透明導電膜 43 的厚度較佳為 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.03\text{ }\mu\text{m}\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ ，特佳為 $0.05\text{ }\mu\text{m}\sim$

【0156】 半導體微粒子 22 的粒徑較佳為以平均粒徑（使用將投影面積換算為圓時的直徑）計，作為一次粒子為 $0.001\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ ，作為分散物的平均粒徑為 $0.01\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。將半導體微粒子 22 塗設於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上的方法可列舉濕式法、乾式法、其他方法。

【0157】 為了可吸附大量的色素 21，半導體微粒子 22 較佳為表面積大者。例如較佳為於將半導體微粒子 22 塗設於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上的狀態下，其表面積相對於投影面積為 10 倍以上，更佳為 100 倍以上。對其上限並無特別限制，通常為 5000 倍左右。通常，半導體微粒子所形成的層（感光體層）的厚度越大，則於每單位面積中可擔載的色素 21 的量增加，因此光的吸收效率提高，但由於所產生的電子的擴散距離增加，故而因電荷再結合所引起的損耗亦變大。

【0158】 如上所述於光電轉換元件及色素增感太陽電池中，激發電子的擴散距離越短，則可期待電子傳輸效率越提高。但是，若使半導體微粒子所形成的層的厚度變薄，則反而存在光電轉換效率下降的情況。本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池具有將配位體 LA 與配位體 Z 併用的本發明的金屬錯合物色素。藉此，於半導體微粒子所形成的層具有所述現有厚度的情況下，另外於較現有厚度更薄的情況下，均發揮優異的光電轉換效率。如上所述，依據本發明，半導體微粒子所形成的層的膜厚的影響小，發揮優異的光電轉換效率。

【0159】 半導體微粒子所形成的層的較佳厚度根據光電轉換元件的用途而不唯一，典型而言為 $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。於用作色素增感太陽電池的情況下，更佳為 $1\ \mu\text{m}\sim 50\ \mu\text{m}$ ，尤佳為 $3\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ 。

本發明中，由於使用所述式(1)所表示的金屬錯合物色素，故而可使半導體微粒子所形成的層的厚度變薄。例如，所述較佳範圍中，可設為 $8\ \mu\text{m}$ 以下，進而設為 $6\ \mu\text{m}$ 以下。

【0160】 半導體微粒子 22 較佳為於塗佈於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 上後，於 $100^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 的溫度下煅燒 10 分鐘 \sim 10 小時，使粒子彼此密合。於使用玻璃作為導電性支持體 1 或者基板 44 的材料的情況下，成膜溫度較佳為 $60^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。

【0161】 半導體微粒子 22 的於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 的表面積每 $1\ \text{m}^2$ 上的塗佈量較佳為 $0.5\ \text{g}\sim 500\ \text{g}$ ，尤佳為 $5\ \text{g}\sim 100\ \text{g}$ 。

【0162】 -光散射層-

本發明中，就具有使人射光散射的功能的方面而言，光散射層與半導體層 45 不同。

色素增感太陽電池 20 中，光散射層 46 較佳為含有棒狀或板狀的金屬氧化物微粒子。光散射層 46 中使用的金屬氧化物例如可列舉作為形成所述半導體微粒子的化合物所說明的所述金屬的硫屬化物(氧化物)。於設置光散射層 46 的情況下，光散射層的厚度較佳為設為感光體層的厚度的 $10\%\sim 50\%$ 。

光散射層 46 較佳為日本專利特開 2002-289274 號公報中所記

105-4-22

載的光散射層，日本專利特開 2002-289274 號公報的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0163】 於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 與感光體層 2 或感光體層 42 之間，為了防止因感光體層 2 或感光體層 42 所包含的電解質與導電性支持體 1 或導電性支持體 41 直接接觸而引起的逆電流，較佳為形成短路防止層。

另外，為了防止受光電極 5 或受光電極 40 與相對電極 4 或相對電極 48 的接觸，較佳為使用間隔件 S（參照圖 2）或分隔件。

【0164】 -色素-

於光電轉換元件 10 及色素增感太陽電池 20 中，使用至少一種所述式（1）所表示的金屬錯合物色素作為增感色素。式（1）所表示的金屬錯合物色素如上所述。

【0165】 本發明中，可與所述式（1）的金屬錯合物色素併用的色素可列舉：Ru 錯合物色素、方酸內鎢鹽花青色素、有機色素、卟啉色素、酞菁色素等。

【0166】 可併用的色素較佳為：Ru 錯合物色素、方酸內鎢鹽花青色素、或者有機色素。

【0167】 整體而言，色素的使用量較佳為於導電性支持體 1 或導電性支持體 41 的表面積每 1 m^2 上為 0.01 毫莫耳～100 毫莫耳，更佳為 0.1 毫莫耳～50 毫莫耳，特佳為 0.1 毫莫耳～10 毫莫耳。另外，相對於 1 g 的半導體微粒子 22，色素 21 對於半導體微粒子 22 的吸附量較佳為 0.001 毫莫耳～1 毫莫耳，更佳為 0.1 毫莫耳～0.5

毫莫耳。藉由設為此種色素量而充分獲得半導體微粒子 22 中的增感效果。

【0168】 於將式 (1) 所表示的金屬錯合物色素與其他色素併用的情況下，式 (1) 所表示的金屬錯合物色素的質量/其他色素的質量的比較佳為 95/5~10/90，更佳為 95/5~50/50，尤佳為 95/5~60/40，特佳為 95/5~65/35，最佳為 95/5~70/30。

【0169】 使色素擔載於半導體微粒子 22 上後，亦可使用胺化合物對半導體微粒子 22 的表面進行處理。較佳的胺化合物可列舉吡啶化合物（例如 4-第三丁基吡啶、聚乙烯基吡啶）等。該些化合物於液體的情況下可直接使用，亦可溶解於有機溶媒中來使用。

【0170】 -共吸附劑-

本發明中，較佳為與式 (1) 所表示的金屬錯合物色素或者視需要而併用的色素一併使用共吸附劑。此種共吸附劑較佳為具有一個以上的酸性基（較佳為羧基或其鹽）的共吸附劑，可列舉脂肪酸或具有類固醇骨架的化合物。

脂肪酸可為飽和脂肪酸，亦可為不飽和脂肪酸，例如可列舉：丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十六烷酸、十二烷酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等。

具有類固醇骨架的化合物可列舉：膽酸 (cholic acid)、甘膽酸 (glycocholic acid)、鵝去氧膽酸 (chenodeoxycholic acid)、豬膽酸 (hyocholic acid)、去氧膽酸 (deoxycholic acid)、石膽酸 (lithocholic acid)、熊去氧膽酸 (ursodeoxycholic acid) 等。較佳

為膽酸、去氧膽酸、鵝去氧膽酸，尤佳為去氧膽酸。

【0171】較佳的共吸附劑可列舉日本專利特開 2014-82187 號公報的段落編號 0125～段落編號 0129 中記載的式 (CA) 所表示的化合物，日本專利特開 2014-82187 號公報的段落編號 0125～段落編號 0129 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0172】所述共吸附劑藉由吸附於半導體微粒子 22 上，而具有抑制金屬錯合物色素的無效率的締合的效果及防止逆電子自半導體微粒子表面向電解質中的氧化還原系統中轉移的效果。共吸附劑的使用量並無特別限定，就有效地表現出所述作用的觀點而言，相對於所述金屬錯合物色素 1 莫耳，所述共吸附劑的使用量較佳為 1 莫耳～200 莫耳，尤佳為 10 莫耳～150 莫耳，特佳為 20 莫耳～50 莫耳。

【0173】 <電荷轉移體層>

本發明的光電轉換元件中使用的電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 是具有對色素 21 的氧化體補充電子的功能的層，且設置於受光電極 5 或受光電極 40 與相對電極 4 或相對電極 48 之間。

電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 包含電解質。此處，所謂「電荷轉移體層包含電解質」，是包括電荷轉移體層僅包含電解質的態樣、及含有電解質及電解質以外的物質的態樣此兩種態樣的含義。

電荷轉移體層 3 及電荷轉移體層 47 可為固體狀、液體狀、凝膠狀或者該些混合狀態的任一種。

【0174】 -電解質-

電解質的例子可列舉：將氧化還原對 (redox couple) 溶解於有機溶媒中而成的液體電解質、含有氧化還原對的熔融鹽及使將氧化還原對溶解於有機溶媒中而成的液體含浸於聚合物基質中而成的所謂凝膠電解質等。其中，就光電轉換效率的方面而言，較佳為液體電解質。

【0175】 氧化還原對 (redox couple) 例如可列舉：碘與碘化物 (較佳為碘化物鹽、碘化離子性液體，且較佳為碘化鋰、碘化四丁基銨、碘化四丙基銨、碘化甲基丙基咪唑鎊) 的組合、烷基紫精 (alkyl viologen) (例如甲基紫精氯化物、己基紫精溴化物、苜基紫精四氟硼酸鹽) 與其還原體的組合、多羥基苯 (例如對苯二酚、萘并對苯二酚 (naphthohydroquinone) 等) 與其氧化體的組合、二價鐵錯合物與三價鐵錯合物的組合 (例如赤血鹽 (red prussiate) 與黃血鹽 (yellow prussiate) 的組合)、二價鈷錯合物與三價鈷錯合物的組合等。該些組合中，較佳為碘與碘化物的組合、或者二價鈷錯合物與三價鈷錯合物的組合，特佳為碘與碘化物的組合。

【0176】 所述鈷錯合物較佳為日本專利特開 2014-82189 號公報的段落編號 0144~段落編號 0156 中記載的式 (CC) 所表示的錯合物，日本專利特開 2014-82189 號公報的段落編號 0144~段落編號 0156 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0177】 於使用碘與碘化物的組合作為電解質的情況下，較佳為進而併用五員環或者六員環的含氮芳香族陽離子的碘鹽。

【0178】 液體電解質及凝膠電解質中使用的有機溶媒並無特別限定，較佳為非質子性的極性溶媒（例如乙腈、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基咪唑啉酮、3-甲基噁唑啉酮等）。

特別是液體電解質中使用的有機溶媒較佳為腈化合物、醚化合物、酯化合物等，更佳為腈化合物，特佳為乙腈、甲氧基丙腈。

【0179】 熔融鹽或凝膠電介質較佳為日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0205 及段落編號 0208～段落編號 0213 中記載者，日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0205 及段落編號 0208～段落編號 0213 的記載較佳為直接併入本說明書中。

【0180】 電解質除了含有 4-第三丁基吡啶等吡啶化合物作為添加物以外，亦可含有：胺基吡啶化合物、苯并咪唑化合物、胺基三唑化合物及胺基噁唑化合物、咪唑化合物、胺基三嗪化合物、脲化合物、醯胺化合物、嘧啶化合物或者不含氮的雜環。

【0181】 另外，為了提高光電轉換效率，亦可採用控制電解液的水分的方法。控制水分的較佳方法可列舉控制濃度的方法或使脫水劑共存的方法。較佳為將電解液的水分含量（含有率）調整為 0 質量%～0.1 質量%。

碘亦可作為碘與環糊精的包藏化合物來使用。另外，亦可使用環狀脘，還可添加抗氧化劑、水解防止劑、分解防止劑、碘化鋅。

【0182】 代替以上的液體電解質及擬固體電解質，可使用 p 型半

105-4-22

導體或者電洞傳輸材料等固體電荷傳輸層，例如可使用 CuI、CuNCS 等。另外，亦可使用「自然 (Nature)」第 486 期第 487 頁 (2012) 等中記載的電解質。亦可使用有機電洞傳輸材料作為固體電荷傳輸層。有機電洞傳輸材料較佳為日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0214 中記載者，日本專利特開 2014-139931 號公報的段落編號 0214 的記載較佳為直接併入本說明書中。

● **【0183】** 氧化還原對由於成為電子的載體，故而較佳為以某程度的濃度來含有。較佳的濃度合計為 0.01mol/L 以上，更佳為 0.1 mol/L 以上，特佳為 0.3 mol/L 以上。該情況的上限並無特別限制，通常為 5mol/L 左右。

【0184】 <相對電極>

● 相對電極 4 及相對電極 48 較佳為作為色素增感太陽電池的正極而發揮作用者。相對電極 4 及相對電極 48 通常亦可設為與所述導電性支持體 1 或導電性支持體 41 相同的構成，但於充分確保強度的構成中，基板 44 並非必需。相對電極 4 及相對電極 48 的結構較佳為集電效果高的結構。為了使光到達感光體層 2 及感光體層 42，所述導電性支持體 1 或導電性支持體 41 與相對電極 4 或相對電極 48 的至少一者必須實質上為透明。本發明的色素增感太陽電池中，較佳為導電性支持體 1 或導電性支持體 41 為透明，且使太陽光自導電性支持體 1 或導電性支持體 41 側射入。該情況下，相對電極 4 及相對電極 48 尤佳為具有使光反射的性質。色素增感

太陽電池的相對電極 4 及相對電極 48 較佳為蒸鍍有金屬或導電性的氧化物的玻璃或者塑膠，特佳為蒸鍍有鉑的玻璃。色素增感太陽電池中，為了防止構成物的蒸散，較佳為利用聚合物或黏接劑等將電池的側面密封。

【0185】 [光電轉換元件及色素增感太陽電池的製造方法]

本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池較佳為使用含有本發明的金屬錯合物色素及溶媒的色素溶液（本發明的色素溶液）來製造。

【0186】 於所述色素溶液中，本發明的金屬錯合物色素溶解於溶媒中而成，亦可視需要而包含所述共吸附劑等其他成分。

【0187】 所使用的溶媒可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報中記載的溶媒，但並不特別限定於此。本發明中較佳為有機溶媒，進而更佳為醇溶媒、醯胺溶媒、腈溶媒、酮溶媒、烴溶媒、及該些溶媒的兩種以上的混合溶媒。混合溶媒較佳為醇溶媒與選自醯胺溶媒、腈溶媒、酮溶媒或烴溶媒中的溶媒的混合溶媒。尤佳為醇溶媒與醯胺溶媒的混合溶媒、醇溶媒與烴溶媒的混合溶媒、醇溶媒與腈溶媒的混合溶媒，特佳為醇溶媒與醯胺溶媒的混合溶媒、醇溶媒與腈溶媒的混合溶媒。具體而言，較佳為：甲醇、乙醇、丙醇及丁醇的至少一種與二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺的至少一種的混合溶媒；甲醇、乙醇、丙醇及第三丁醇的至少一種與乙腈的混合溶媒。

【0188】 色素溶液較佳為含有共吸附劑，共吸附劑較佳為所述的

共吸附劑。

此處，關於本發明的色素溶液，為了於製造光電轉換元件或者色素增感太陽電池時，可直接使用該溶液，較佳為金屬錯合物色素或共吸附劑的濃度得到調整的色素溶液。本發明中，本發明的色素溶液較佳為含有 0.001 質量%~0.1 質量%的本發明的金屬錯合物色素。共吸附劑的使用量如上所述。

【0189】 色素溶液較佳為調整水分含量，本發明中較佳為將水分含量調整為 0 質量%~0.1 質量%。

【0190】 本發明中，較佳為藉由使用所述色素溶液，使半導體微粒子表面擔載式(1)所表示的金屬錯合物色素或者包含該金屬錯合物色素的色素，來製作感光體層。即，感光體層較佳為將所述色素溶液塗佈(包含浸漬法)於設置於導電性支持體上的半導體微粒子上，使其乾燥或者硬化而形成。

藉由在具備以所述方式製作的感光體層的受光電極上，進而設置電荷轉移體層或相對電極等，可獲得本發明的光電轉換元件。

色素增感太陽電池是於以所述方式製作的光電轉換元件的導電性支持體 1 及相對電極 4 上連接外部電路 6 來製造。

[實施例]

【0191】 以下基於實施例，對本發明進一步進行詳細說明，但本發明並不限定於此。

【0192】 以下，對本發明的金屬錯合物色素的合成方法進行詳細說明。

105-4-22

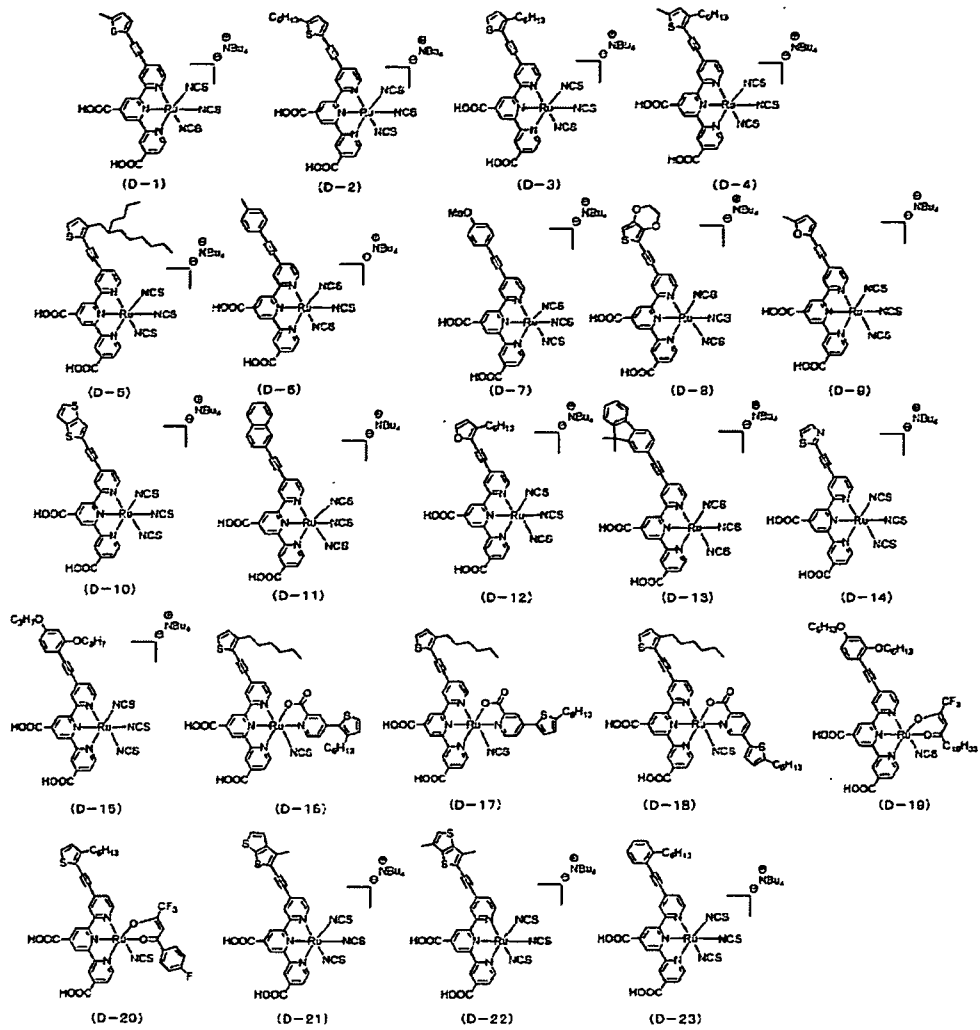
下述合成方法中，所謂室溫是指 25°C。另外，下述流程或者化學式中，Et 表示乙基，Bu 表示丁基，TBA 表示四丁基銨。

藉由質譜(mass spectrum, MS)測定、¹H-核磁共振(¹H-nuclear magnetic resonance, ¹H-NMR)測定，來鑑定實施例 1 中合成的金屬錯合物色素及合成中間體。

【0193】 實施例 1 (金屬錯合物色素的合成)

以下示出本實施例中合成的金屬錯合物色素(D-1)~金屬錯合物色素(D-23)。

【0194】 [化 26]



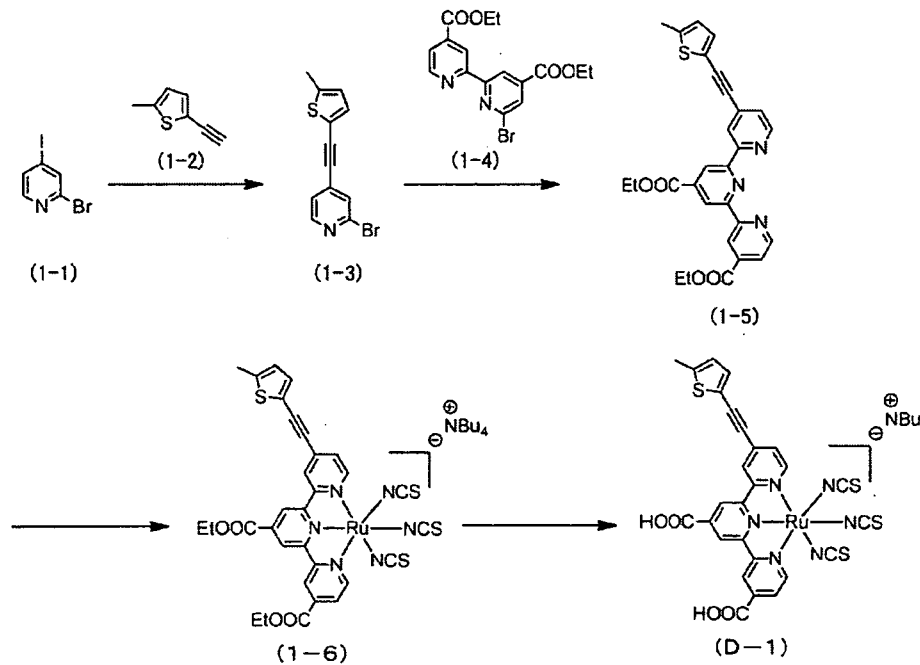
【0195】 以下，對本發明的金屬錯合物色素的合成方法進行詳細說明，但起始物質、色素中間體及合成路徑並不限定於該些說明。

(金屬錯合物色素(D-1)的合成)

依據以下流程來合成金屬錯合物色素(D-1)。

【0196】 [化 27]

105-4-22



【0197】 (i) 化合物 (1-3) 的合成

於 3.67 g (12.9 mmol) 的化合物 (1-1) 與 1.63 g (13.3 mmol) 的化合物 (1-2) 的混合物中添加 52 mL 的二甲基甲醯胺 (dimethylformamide, DMF), 重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 905 mg (1.29 mmol) 的雙(三苯基膦)二氯鈣 (II)、491 mg (2.58 mmol) 的碘化銅 (I)、及 13 mL 的三乙基胺, 於室溫下進行攪拌 (反應)。反應 2 小時後, 於反應液中添加飽和氯化銨水溶液及乙酸乙酯, 萃取反應產物。將有機相以硫酸鎂加以乾燥, 過濾硫酸鎂, 進行濃縮。利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化。藉由使所得的固體於異丙醇中進行再結晶, 獲得 2.16 g (產率 60%) 的化合物 (1-3)。

化合物 (1-3) 的鑑定

MS (ESI⁺) m/z: 280.1 ([M+H]⁺)

105-4-22

藉由 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶媒: CDCl_3 , 內部基準物質: 四甲基矽烷 (tetramethylsilane, TMS)) 而得的化學位移 σ (ppm): 2.52 (3H, s), 6.71 (1H, d), 7.18 (1H, d), 7.28 (1H, d), 7.55 (1H, s), 8.33 (1H, s)

【0198】 (ii) 化合物 (1-5) 的合成

將 1.41 g (5.06 mmol) 的化合物 (1-3) 溶解於 126 mL 的甲苯中, 對所得的溶液重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 244 mg (0.211 mmol) 的四(三苯基膦)鈀 (0)、1.93 g (5.90 mmol) 的六甲基二錫, 進行加熱回流。反應 4 小時後, 將反應液放置冷卻至室溫, 藉由矽藻土過濾來去除不溶物, 進而濃縮。於濃縮殘渣中添加 126 mL 的甲苯、1.60 g (4.22 mmol) 的化合物 (1-4), 對所得的混合物重覆進行三次的減壓及氮氣置換, 進行除氣。向其中添加 244 mg (0.211 mmol) 的四(三苯基膦)鈀 (0), 進行加熱回流。反應 3 小時後, 將反應液放置冷卻, 藉由矽藻土過濾來去除不溶物, 進行濃縮而獲得粗體。利用矽膠管柱層析法將所得的粗體純化, 於異丙醇中進行再結晶, 獲得 1.48 g (產率 70%) 的作為三聯吡啶化合物的二乙基酯化物的化合物 (1-5)。

化合物 (1-5) 的鑑定

MS (ESI⁺) m/z: 498.3 ([M+H]⁺)

藉由 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 溶媒: CDCl_3 , 內部基準物質: 四甲基矽烷(TMS))而得的化學位移 σ (ppm)=1.48 (6H, m), 2.52 (3H,

s), 4.50 (4H, m), 6.72 (1H, d), 7.21 (1H, d), 7.43 (1H, d), 7.94 (1H, d), 8.67 (1H, s), 8.72 (1H, d), 8.90 (1H, d), 9.01 (2H, s), 9.13 (1H, s)

【0199】 (iii) 化合物 (1-6) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 1.0 g 的化合物 (1-5)、0.53 g 的氯化鈦、及 20 mL 的乙醇，於氮氣環境下，加熱回流 3 小時。濾取所析出的沉澱物，以乙醇進行清洗。於所得的沉淀物中添加 20 mL 的 DMF 與 4.53 g 的硫氰酸四丁基銨，於 140°C 下加熱 3 小時。將反應液恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.6 g 的化合物 (1-6)。

【0200】 (iv) 金屬錯合物色素 (D-1) 的合成

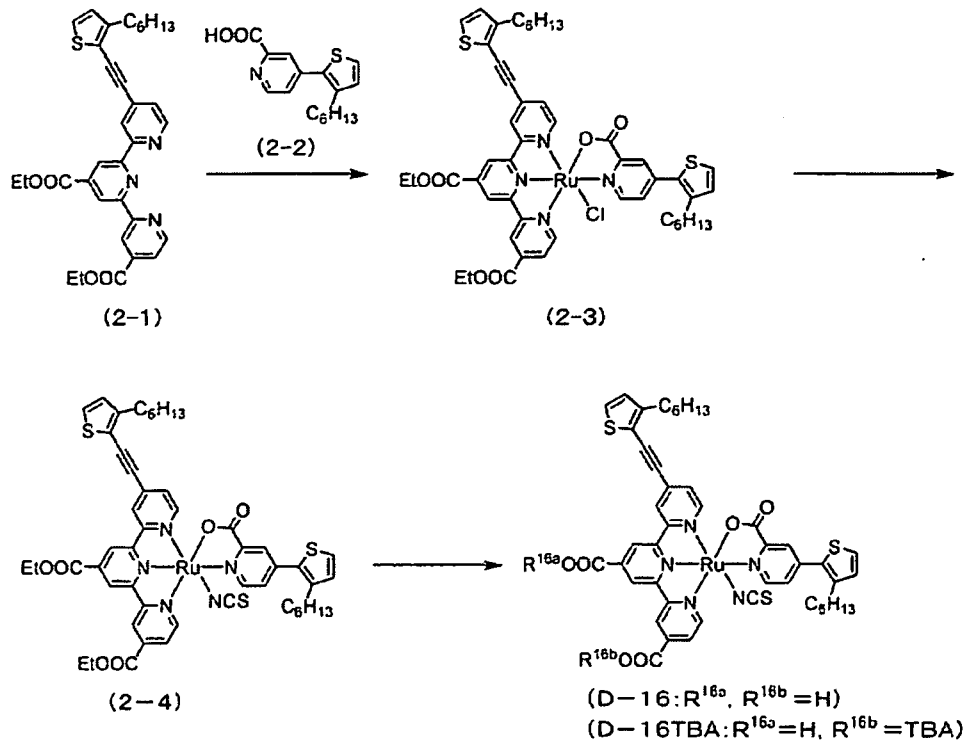
於茄形燒瓶中，投入 0.3 g 的化合物 (1-6)、10 mL 的丙酮、及 1.45 mL 的 1M 的氫氧化四丁基銨 (TBAOH) 甲醇溶液，於 60°C 下加熱 2 小時。其後進行濃縮，添加 5 mL 的水，利用硝酸 (HNO₃) 將 pH 調整為 3，濾取所析出的結晶，以超純水進行清洗，獲得 0.25 g 的金屬錯合物色素 (D-1)。

【0201】 (金屬錯合物色素 (D-16) 的合成)

依據以下流程來合成金屬錯合物色素 (D-16) 及金屬錯合物色素 (D-16TBA)。

【0202】 [化 28]

105-4-22



【0203】 (i) 化合物 (2-1) 及化合物 (2-2) 的合成

與所述金屬錯合物色素 (D-1) 的合成中的化合物 (1-5) 同樣地進行來合成化合物 (2-1)。

另外，化合物 (2-2) 依據所述「藥物化學雜誌 (Journal of Medicinal Chemistry)」, 2011 年第 54 期第 13 號第 4721 頁至第 4734 頁中記載的化合物 No.45 的合成方法來合成。

(ii) 化合物 (2-3) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 0.5 g 的化合物 (2-1)、0.23 g 的氯化鈦及 10 mL 的乙醇，於氬氣環境下，對混合物進行加熱回流 3 小時。濾取所得的沉淀物，以乙醇進行清洗。於所得的沉淀物中添加 0.25 g 的化合物 (2-2)、10 mL 的 DMF 及 1 mL 的三丙基胺，於氬氣環

境下，將混合物加熱至 140°C。將反應混合物恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.4 g 的化合物 (2-3)。

【0204】 (iii) 化合物 (2-4) 的合成

於茄形燒瓶中，投入 0.4 g 的化合物 (2-3)、0.3 g 的硫氰酸銨、40 mL 的 DMF 及 4 mL 的 H₂O，將混合物加熱至 100°C。將反應混合物恢復至室溫後，進行濃縮，利用矽膠管柱層析法將濃縮殘渣純化，獲得 0.3 g 的化合物 (2-4)。

【0205】 (iv) 金屬錯合物色素 (D-16) 的合成

投入 300 mg 的化合物 (2-4)、50 mL 的 DMF 及 3.1 mL 的 1N 的 NaOH 水溶液，於室溫下使混合物反應。於所得的溶液中添加三氟甲磺酸 (TfOH)，將 pH 值調整為 2.9。濾取所析出的結晶，以超純水進行清洗，獲得 220 mg 的金屬錯合物色素 (D-16)。

【0206】 (V) 金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的合成

於 10 mL 的茄形燒瓶中，投入 100 mg 的金屬錯合物色素 (D-16) 與 0.27 g 的 10%TBAOH 甲醇溶液，於室溫下進行反應。將所得的溶液進行濃縮，獲得 90 mg 的金屬錯合物色素 (D-16TBA)。該金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的兩個羧基中的一個為 TBA 的鹽。所述流程中，方便起見，以 TBA 鹽的形式來表示 R^{16b}，但成為 TBA 鹽的羧基並無特別限定，R^{16a} 及 R^{16b} 的任一者可為 TBA 鹽，亦可為它們的混合物。

【0207】 (金屬錯合物色素 (D-2) ~ 金屬錯合物色素 (D-15))

105-4-22

及金屬錯合物色素 (D-17) ~ 金屬錯合物色素 (D-23) 的合成)

分別與金屬錯合物色素 (D-1) 的合成同樣地進行來合成金屬錯合物色素 (D-2) ~ 金屬錯合物色素 (D-15) 及金屬錯合物色素 (D-21) ~ 金屬錯合物色素 (D-23)。

另外，分別與金屬錯合物色素 (D-16) 及金屬錯合物色素 (D-16TBA) 的合成同樣地進行來合成金屬錯合物色素 (D-17) ~ 金屬錯合物色素 (D-20) 及金屬錯合物色素 (D-17TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA)。

【0208】 根據下述表 1 的資料來確認所合成的各金屬錯合物色素。關於所合成的金屬錯合物色素 (D-16TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA)，於 MS 測定中，經質子化而分別成為與電性中性的 (酸性基成為羧基的) 金屬錯合物色素 (D-16) ~ 金屬錯合物色素 (D-20) 相同的質量，因此關於它們的 TBA 鹽，省略 MS 測定的結果。

【0209】 [表 1]

表 1

金屬錯合物色素	MS (ESI ⁺)
D-1	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 716. 4([M] ⁻)
D-2	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 6([M] ⁻)
D-3	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 8([M] ⁻)
D-4	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 800. 8([M] ⁻)
D-5	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 871. 1([M] ⁻)
D-6	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 710. 4([M] ⁻)
D-7	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 726. 7([M] ⁻)
D-8	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 760. 7([M] ⁻)
D-9	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 700. 5([M] ⁻)
D-10	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 758. 7([M] ⁻)
D-11	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 746. 3([M] ⁻)
D-12	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 770. 8([M] ⁻)
D-13	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 812. 9([M] ⁻)
D-14	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 703. 7([M] ⁻)
D-15	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 812. 9([M] ⁻)
D-16	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 3([M+H] ⁺)
D-17	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 5([M+H] ⁺)
D-18	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 960. 3([M+H] ⁺)
D-19	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1145. 8([M+H] ⁺)
D-20	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 904. 9([M+H] ⁺)
D-21	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 772. 7([M] ⁻)
D-22	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 786. 9([M] ⁻)
D-23	MS(ESI ⁻) _{m/z} : 780. 8([M] ⁻)

【0210】 實施例 2 (色素增感太陽電池的製造)

分別使用實施例 1 中所合成的金屬錯合物色素或者下述比較化合物 (C1) ~ 比較化合物 (C3), 依據以下所示的順序來製造圖 2 所示的色素增感太陽電池 20 (5 mm×5 mm 的尺寸), 評價下述性能。將結果示於表 2 中。

【0211】 (受光電極前驅物 A 的製作)

準備於玻璃基板 (基板 44, 厚度為 4 mm) 上形成有摻雜有氟的 SnO₂ 導電膜 (透明導電膜 43, 膜厚為 500 nm) 的導電性支持體 41。接著, 於該 SnO₂ 導電膜上, 網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」(戴索爾 (DyeSol) 公司製造), 於 120°C 下使其乾燥, 繼而, 再

105-4-22

次網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」，於 120°C 下乾燥 1 小時。然後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煅燒，成膜為半導體層 45（膜厚為 10 μm）。於該半導體層 45 上網版印刷二氧化鈦膏「18NR-AO」（戴索爾（DyeSol）公司製造），於 120°C 下乾燥 1 小時後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煅燒，於半導體層 45 上成膜為光散射層 46（膜厚為 5 μm）。以所述方式於 SnO₂ 導電膜上形成感光體層 42（受光面的面積為 5 mm×5 mm，膜厚為 15 μm，未擔載金屬錯合物色素），製作未擔載金屬錯合物色素的受光電極前驅物 A。

【0212】（受光電極前驅物 B 的製作）

準備於玻璃基板（基板 44，厚度為 4 mm）上形成有摻雜有氟的 SnO₂ 導電膜（透明導電膜 43，膜厚為 500 nm）的導電性支持體 41。接著，於該 SnO₂ 導電膜上，網版印刷二氧化鈦膏「18NR-T」（戴索爾（DyeSol）公司製造），於 120°C 下使其乾燥。然後，將乾燥的二氧化鈦膏於 500°C 下進行煅燒，成膜為半導體層 45（受光面的面積為 5 mm×5 mm，膜厚為 6 μm，未擔載金屬錯合物色素）。以所述方式於 SnO₂ 導電膜上形成感光體層 42（受光面的面積為 5 mm×5 mm，膜厚為 6 μm，未擔載金屬錯合物色素），製作未擔載金屬錯合物色素的受光電極前驅物 B。

【0213】（色素吸附）

繼而，以如下所述方式，於未擔載金屬錯合物色素的感光體層 42 上，擔載實施例 1 中所合成的各金屬錯合物色素（金屬錯合物色素（D-1）～金屬錯合物色素（D-23）及金屬錯合物色素

(D-16TBA) ~ 金屬錯合物色素 (D-20TBA))。首先，於第三丁醇與乙腈的 1:1 (體積比) 的混合溶媒中，將所述金屬錯合物色素分別以濃度成為 2×10^{-4} mol/L 的方式進行溶解，進而向其中，相對於所述金屬錯合物色素 1 莫耳而添加 30 莫耳的去氧膽酸作為共吸附劑，製備各色素溶液。繼而，於 25°C 下，將受光電極前驅物 A 於各色素溶液中浸漬 20 小時，於提拉後使其乾燥，藉此分別製作於受光電極前驅物 A 上擔載有各金屬錯合物色素的受光電極 40。

【0214】 對於受光電極前驅物 B，亦以相同的方式擔載各金屬錯合物色素，分別製作於受光電極前驅物 B 上擔載有各金屬錯合物色素的受光電極 40。

【0215】 (色素增感太陽電池的組裝)

製作具有與所述導電性支持體 41 相同的形狀及大小的鉑電極 (Pt 薄膜的厚度為 100 nm) 作為相對電極 48。另外，作為電解液，將 0.1 M (mol/L) 的碘、0.1 M 的碘化鋰、0.5 M 的 4-第三丁基吡啶及 0.6 M 的 1,2-二甲基-3-丙基碘化咪唑鎊溶解於乙腈中，製備液體電解質。進而，準備具有與感光體層 42 的大小相符的形狀的杜邦 (Dupont) 公司製造的間隔件 S (商品名:「沙林 (Surlyn)」)。

經由所述間隔件 S，使以所述方式製作的受光電極 40 分別與相對電極 48 對向而熱壓接後，自電解液注入口向感光體層 42 與相對電極 48 之間填充所述液體電解質而形成電荷轉移體層 47。使

105-4-22

用長瀨化成 (Nagase ChemteX) 製造的樹脂 XNR-5516，對以所述方式製作的電池的外周及電解液注入口進行密封、硬化，來製造各色素增感太陽電池 (試樣編號 1~試樣編號 23)。

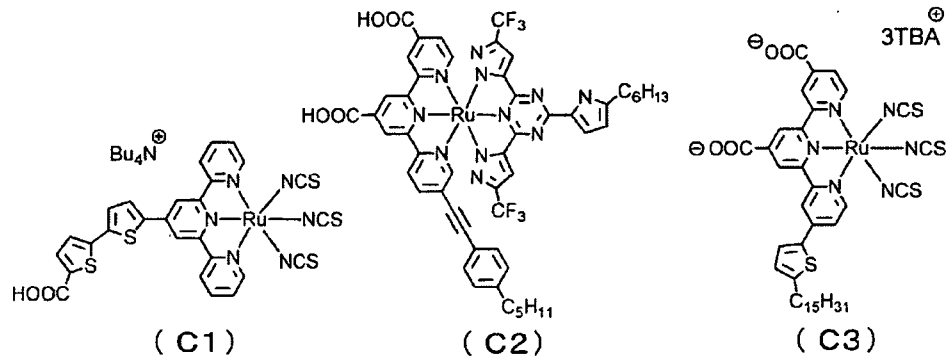
【0216】 以所述方式製造的試樣編號 1~試樣編號 15 及試樣編號 21~試樣編號 23 的色素增感太陽電池分別包含：使用受光電極前驅物 A 來製造的色素增感太陽電池 (有時在試樣編號上標註「A」)、及使用受光電極前驅物 B 來製造的色素增感太陽電池 (有時在試樣編號上標註「B」) 此兩種。

另外，關於試樣編號 16~試樣編號 20 的色素增感太陽電池，進而包含：使用電性中性的金屬錯合物色素 (D-16~D-20) 者、及使用 TBA 鹽的金屬錯合物色素 (D-16TBA~D-20TBA) 者，包含分別使用受光電極前驅物 A 及受光電極前驅物 B 者在內，合計為四種。

【0217】 除了於所述色素增感太陽電池的製造中，代替實施例 1 中所合成的金屬錯合物色素而分別使用用以進行比較的下述金屬錯合物色素 (C1)~金屬錯合物色素 (C3) 以外，以與所述色素增感太陽電池的製造相同的方式來製造用以進行比較的色彩增感太陽電池 (試樣編號 c1~試樣編號 c3)。

金屬錯合物色素 (C1) 為專利文獻 1 的實施例中記載的色素 (Compound 1)。金屬錯合物色素 (C2) 依據所述金屬錯合物色素的合成方法來合成。金屬錯合物色素 (C3) 為專利文獻 3 的[0042]中記載的色素。

【0218】 [化 29]



【0219】 <光電轉換效率的評價>

分別使用所製造的色素增感太陽電池，進行電池特性試驗。藉由使用太陽模擬器（WXS-85H，和冠（WACOM）公司製造），自通過 AM1.5 濾光器的氙燈來照射 1000 W/m^2 的模擬太陽光，從而進行電池特性試驗。使用 I-V 測試器來測定電流-電壓特性，求出光電轉換效率。

【0220】（轉換效率（A））

對於各試樣編號的色素增感太陽電池中使用受光電極前驅物 A 來製造的色素增感太陽電池（試樣編號 1A～試樣編號 23A 及試樣編號 c1A～試樣編號 c3A），分別相對於用以進行比較的色素增感太陽電池（試樣編號 c1A）的轉換效率（ A_{c1A} ），基於以下的基準來對所求出的光電轉換效率（稱為轉換效率（A））進行評價。

轉換效率（A）的評價中，A 及 B 為本試驗的合格水準，較佳為 A。

相對於轉換效率 (A_{c1A})，轉換效率 (A) 為：

A：大於 1.2 倍者；

B：大於 1.1 倍、且為 1.2 倍以下者；

C：大於 1.0 倍、且為 1.1 倍以下者；

D：1.0 倍以下者。

【0221】 (轉換效率 (B))

對於各試樣編號的色素增感太陽電池中使用受光電極前驅物 B 來製造的色素增感太陽電池 (試樣編號 1B~試樣編號 23B 及試樣編號 c1B~試樣編號 c3B)，亦分別以與所述轉換效率 (A) 相同的方式，來分別求出光電轉換效率 (稱為轉換效率 (B))。

相對於用以進行比較的色素增感太陽電池 (試樣編號 c1A) 的轉換效率 (A_{c1A})，基於以下的基準來對所求出轉換效率 (B) 進行評價。

轉換效率 (B) 的評價中，S、A 及 B 為本試驗的合格水準，較佳為 S 及 A。

相對於轉換效率 (A_{c1A})，轉換效率 (B) 為：

S：大於 1.1 倍者；

A：大於 1.0 倍、且為 1.1 倍以下者；

B：大於 0.9 倍、且為 1.0 倍以下者；

C：0.9 倍以下者。

【0222】 [表 2]

表 2

試樣編號	金屬錯合物 色素	轉換效率(A)	轉換效率(B)	備註
1	D-1	B	A	本發明
2	D-2	B	A	本發明
3	D-3	A	S	本發明
4	D-4	A	S	本發明
5	D-5	A	S	本發明
6	D-6	B	A	本發明
7	D-7	B	A	本發明
8	D-8	B	A	本發明
9	D-9	B	A	本發明
10	D10	B	A	本發明
11	D-11	B	A	本發明
12	D-12	A	S	本發明
13	D-13	B	A	本發明
14	D-14	B	A	本發明
15	D-15	A	S	本發明
16	D-16	A	S	本發明
	D-16TBA	A	S	本發明
17	D-17	A	S	本發明
	D-17TBA	A	S	本發明
18	D-18	A	S	本發明
	D-18TBA	A	S	本發明
19	D-19	A	S	本發明
	D-19TBA	A	S	本發明
20	D-20	A	S	本發明
	D-20TBA	A	S	本發明
21	D-21	B	A	本發明
22	D-22	B	A	本發明
23	D-23	A	S	本發明
c1	c-1	D	C	本發明
c2	c-2	C	C	本發明
c3	c-3	C	C	本發明

【0223】 根據表 2 的結果得知以下情況。

將所述式 (AL-1) 所表示的三牙配位體 LA 與配位體 Z 組合

使用的所述式(1)所表示的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上的本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池(試樣編號1~試樣編號23)均為轉換效率(A)及轉換效率(B)皆高。因此可知，藉由將配位體 LA 與配位體 Z 併用來作為金屬錯合物色素的配位體，光電轉換元件及色素增感太陽電池的半導體層的膜厚的影響小，例如即便使厚度薄至 6 μm ，亦發揮優異的光電轉換效率。本發明的金屬錯合物色素即便為電性中性，或為 TBA 鹽，均獲得同樣的結果。

另外，若式(AL-1)的 $\text{R}^{\text{V}3}$ 於和式(AL-1)的伸乙炔基進行鍵結的單環的特定 sp^2 碳原子上具有碳數 3 以上的烷基或烷氧基，則轉換效率(A)及轉換效率(B)的提高效果均變高。

【0224】 另外，具有配位體 LA 與配位體 Z 的本發明的金屬錯合物色素可適合用作本發明的光電轉換元件及色素增感太陽電池的增感色素。進而，含有具有配位體 LA 與配位體 Z 的金屬錯合物色素與溶媒的本發明的色素溶液可適合用於製備擔載有本發明的金屬錯合物色素的半導體微粒子。

【0225】 與此相對，使未將配位體 LA 與配位體 Z 組合使用的金屬錯合物色素擔載於半導體微粒子上的用以進行比較的光電轉換元件及色素增感太陽電池(試樣編號 c1~試樣編號 c3)在轉換效率(A)及轉換效率(B)的方面並不充分。具體而言，即便具有配位體 Z，不具有配位體 LA 的金屬錯合物色素 c1 及金屬錯合物色素 c3 的轉換效率(A)及轉換效率(B)低。另外，同時不具有

配位體 LA 與配位體 Z 的金屬錯合物色素 c2 的轉換效率 (A) 及轉換效率 (B) 亦低。

【0226】 雖已對本發明與其實施態樣一起進行了說明，但只要我們未特別指定，則並不在說明的任一細節部分限定我們的發明，認為可於不違反隨附的申請專利範圍中所示的發明精神及範圍的情況下廣泛地解釋。

【0227】 本申請案主張基於 2015 年 3 月 9 日在日本提出專利申請的日本專利特願 2015-046442 的優先權，參照該些申請案，將其內容作為本說明書的記載的一部分而併入本說明書中。

【符號說明】

【0228】

- 1、41：導電性支持體
- 2、42：感光體層
- 3、47：電荷轉移體層
- 4、48：相對電極
- 5、40：受光電極
- 6：電路
- 10：光電轉換元件
- 20：色素增感太陽電池
- 21：色素
- 22：半導體微粒子
- 43：透明導電膜

44：基板

45：半導體層

46：光散射層

100：將光電轉換元件應用於電池用途的系統

M：運作機構（例如電動馬達）

S：間隔件