

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年2月28日(28.02.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/027838 A1

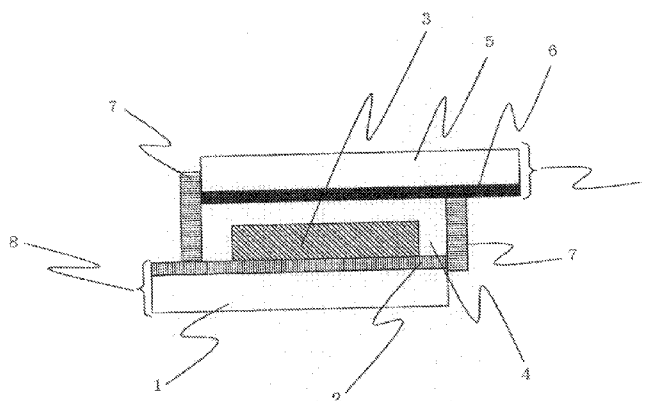
- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071505
- (22) 国際出願日: 2012年8月24日(24.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-183404 2011年8月25日(25.08.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 韓 礼元 (Han Liyuan) [CN/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). イスラム アシュラフル (Islam Ashraful) [BD/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA Toshio); 〒1020073 東京都千代田区九段北4丁目3番14号 九段堀江ビル6F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND SENSITIZING DYE

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池及び増感色素

[図1]



(57) Abstract: Provided is a dye-sensitized solar cell wherein the surface of titanium oxide, which constitutes a semiconductor electrode, is made to adsorb two different kinds of dye so as to improve the photoelectric conversion efficiency. A dye-sensitized solar cell which comprises a conductive supporting body, a porous semiconductor layer that is on the conductive supporting body and has a sensitizing dye adsorbed thereon, a carrier transport layer and a counter electrode. The photoelectric conversion efficiency of this dye-sensitized solar cell is improved by having the porous semiconductor layer adsorb a ruthenium complex and an organic dye in a mixed state, said organic dye having a different molecular size and a high open circuit voltage as a photoelectric conversion characteristic of the organic dye alone.

(57) 要約: 半導体電極を構成する酸化チタン表面に異なる二種類の色素を吸着させ、光電変換効率を向上させた色素増感太陽電池を提供する。導電性支持体、この導電性支持体上に増感色素を吸着した多孔性半導体層、キャリア輸送層および対極を有する色素増感太陽電池において、前記多孔性半導体層にルテニウム錯体と、分子サイズが異なりかつ単独での光電変換特性で高い開放電圧を示す有機色素とを混合吸着させることにより、光電変換効率を向上させる。

WO 2013/027838 A1



(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：色素増感太陽電池及び増感色素

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池に関するものであり、更に詳しくは、高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池及び増感色素に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化などの地球環境問題の観点から化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として、太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できる太陽電池が注目されている。

[0003] 太陽光を効率よく電気に変換できる太陽電池で、現在実用化されているものとしては、住宅用の単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びテルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の無機系太陽電池が挙げられる。これらの無機系太陽電池の欠点としては、例えば、シリコン系では非常に純度の高いものが要求され、精製の工程は複雑でプロセス数が多く、製造コストが高いことが挙げられる。

[0004] これに対して、新しいタイプの太陽電池として、1991年にグレッツェルらのグループにより、色素増感太陽電池が公開され、安価で高効率な太陽電池として期待されている（非特許文献1）。グレッツェルセルは、2枚のガラス等の光透過性基板上にそれぞれ形成された透明電極と対極との間に、増感色素を吸着した酸化チタンなどの多孔性半導体層とキャリア輸送層が積層されている。太陽光は光透過性基板から入射し、透明電極を通過して半導体層に達し、増感色素を励起する。発生した励起電子は半導体層を経由して透明電極に移動し、さらに、外部電気回路を経由して対極に戻り、電池内のキャリア輸送層中のイオンにより運ばれて、酸化状態にある色素に戻る。このような太陽光による色素の励起電子の発生に始まる電子移動が繰り返されることにより、太陽光エネルギーが電気エネルギーに変換される。増感色素としては、ルテニウムピリジン錯体が用いられ、ビピリジン錯体のN719

、N3、ターピリジン錯体のブラックダイ等がある。N719は波長300～730nm、ブラックダイで300～860nmの広範囲の吸収波長領域を有するが、全般にモル吸光係数は低く、光電変換効率も9%程度にとどまっている。

[0005] 一般に色素増感太陽電池の光電変換効率を高めるためには、紫外光から赤外光までの広範囲な波長の太陽光を利用できるように増感色素が吸収する光の波長帯を広げたり、あるいは半導体表面への増感色素の吸着量を増やしてより多くの光を吸収する、等の方策を採用することがある。前者の方策の例としては、吸収ピーク波長の異なる二種類以上の増感色素、あるいは、異なる吸収波長領域で最大の対入射光量子収率を示す二種類以上の増感色素を選択し、それらを混合して半導体表面に吸着させるか、異なる色素を層状に積層させて吸着させることにより、増感色素の吸収波長帯を広げる技術が公開されている（特許文献1～4）。後者の例としては、同系の有機色素で類似構造を有するが分子サイズが異なる二種類の色素を混合して半導体表面に吸着させるものが提案されている。このようにすると、サイズの大きい色素が吸着した隙間を埋めるように、サイズの小さい色素が吸着される。類似構造のため分子間で特異な凝集構造が形成され、半導体表面に色素が密に吸着される。別の例として、吸収ピーク波長と分子量の異なる二種類の色素を混合して半導体に吸着させると、同様に分子量の大きい色素が吸着した隙間に分子量の小さい色素が吸着される。このように色素の吸着量を増加させると、半導体表面の色素で覆われていない部分が減少し、増感色素から半導体に注入された電子が半導体表面に接触しているキャリア輸送層に流れる逆電流を低減できる効果も期待できるとされている（特許文献4、5）。しかし、上述の方策を採用した従来の色素増感太陽電池の光電変換効率は7～9%程度であり、増感色素としてルテニウムピリジン錯体を単独で使った場合の効率とあまり変わりがなく、混合吸着する二種類の色素のそれぞれの特性の相加効果、あるいは、相乗効果が得られていない。最近、ルテニウムピリジン錯体のブラックダイと有機色素D-131を混合吸着させた色素増感太陽電

池で、優れた光電変換効率（11.0%）を示すことが報告された（非特許文献2）。しかし、ブラックダイを単独で用いた色素増感太陽電池の公認光電変換効率（11.1%）を超えることはできなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-268892号公報

特許文献2：特開2003-249279号公報

特許文献3：特開2006-107885号公報

特許文献4：特開2006-278112号公報

特許文献5：特開2009-212035号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：B. O' Regan, M. Graetzel, *Nature*, 353, pp. 737-740 (1991).

非特許文献2：R. Y. Ogura, et al., *Appl. Phys. Lett.* 94, 073308 (2009).

非特許文献3：C. Kim, et al., *J. Org. Chem.* 73, pp. 7072-7079 (2008).

非特許文献4：C. Li, et al., *ChemSusChem* 1, pp. 615-618 (2008).

非特許文献5：K. R. Justin Thomas, et al., *Chem. Mater.* 20, pp. 1830-1840 (2008).

非特許文献6：D. P. Hagberg, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130, pp. 6259-6266 (2008).

非特許文献7：S. Ito, et al., *Adv. Mater.* 18, pp. 1202-1205 (2006); T. Horiuchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 126, pp. 12218-12219 (2004).

非特許文献8：W. H. Liu, et al., *Chem. Commun.* pp. 5152-5154 (2008).

非特許文献9：S. Kim, et al., *Tetrahedron* 63, pp. 11436-11443 (2007).

非特許文献10：M. Gratzel, et al., *Chem. Eur. J.* 16, pp. 1193-1201 (2010).

非特許文献11：Z-S. Wang, et al., *Chem. Mater.* 20, pp. 3993-4003 (2008)

).

非特許文献12 : Nam-Gyu Park, et al., Synthetic Metals. 159, pp 2571-77 (2009).

非特許文献13 : T.Dentani, et.al., New J. Chem., 33, pp. 93-101 (2009)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 一般に、二種類の色素を半導体に混合吸着させると、色素分子間で相互作用が働き、色素分子が会合して、太陽光で励起された電子が半導体の伝導帯に届く前に、別の色素に流れて、正孔と再結合したりして、励起電子が半導体に移動する経路が乱され、かえって変換効率が低下する例が多い。本発明の目的は、二種類の色素を半導体に混合吸着させた場合、それぞれの特性が活かせるような色素の組合せを選択し、光電変換効率が優れた色素増感太陽電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一側面によれば、以下の (a) ~ (e) を設けた、色素増感太陽電池が与えられる。

(a) 導電性支持体。

(b) 多孔性半導体層。

(c) 前記多孔性半導体層に吸着され、分子サイズが異なるとともに、少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有する二種類の増感色素。

(d) キャリア輸送層。

(e) 対極。

[0010] また、前記二種類の増感色素のうちの少なくとも一方は単独で示す光電変換特性開放電圧が0.65V以上であってよい。

[0011] 本発明の更に他の側面によれば、以下の (a) ~ (e) を設けた、色素増感太陽電池が与えられる。

(a) 導電性支持体。

(b) 多孔性半導体層。

(c) 前記多孔性半導体層に吸着され、分子サイズが異なるとともに、少なくとも一方は単独で示す光電変換特性開放電圧が0.65V以上である二種類の増感色素。

(d) キャリア輸送層。

(e) 対極。

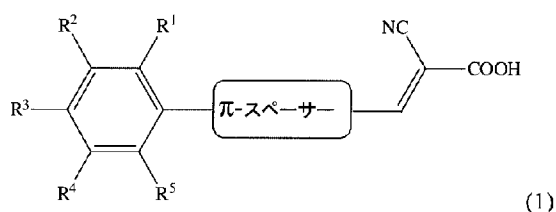
[0012] ここで、前記二種類の増感色素の少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアシル側鎖を有してよい。

[0013] また、前記二種類の増感色素のうちの分子サイズの小さい方の分子量は400以下であってよい。

[0014] ここで、上述の全ての側面において、前記二種類の増感色素の少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアシル側鎖を有してよい。

[0015] また、前記二種類の増感色素の分子サイズの小さい方の増感色素は以下の式によって表わされる有機色素であってよい。

[0016] [化1]



(式中R¹～R⁵は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～18個のアシル基、アシル基、ジアシルアミノ基、または脂環式アミノ基で、 π -spacerは置換されていても良い2価のフェニレン基、チオフェン、チアゾール等の芳香族複素環基を表す。)

また、R¹～R⁵の少なくとも一つが、炭素数が3～16個であるアシル側鎖部分を有するアシル基、ジアシルアミノ基、または脂環式アミノ基であってよい。

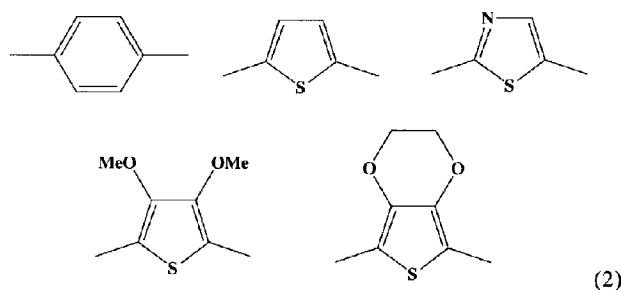
[0017] また、前記アシル側鎖部分はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、

イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキシル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*sec*-ヘキシル基、*sec*-ヘプチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-ヘプチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、および1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基からなる群から選択されてよい。

[0018] また、前記脂環式アミノ基はピロリジンまたはピペリジンであってよい。

[0019] また、前記芳香族複素環基は下式中の何れかの構造を有してよい。

[0020] [化2]



また、前記二種類の増感色素のうちの一方はルテニウムピリジン錯体であってよい。

[0021] また、前記二種類の増感色素のうちの一方はターピリジン系ルテニウム錯体であってよい。

[0022] 本発明の更に他の側面によれば、上述の式(1)によって表わされる増感色素が与えられる。

[0023] ここで、 $R^1 \sim R^5$ の少なくとも一つが、炭素数が3～16個であるアルキル側鎖部分を有するアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、または脂環式アミノ基であってよい。

[0024] また、前記アルキル側鎖部分はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘ

ブチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキシル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*sec*-ヘキシル基、*sec*-ヘプチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-ヘプチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、および1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基からなる群から選択されてよい。

[0025] また、前記脂環式アミノ基はピロリジンまたはピペリジンであってよい。

[0026] また、前記芳香族複素環基は上述の式(2)中の何れかの構造を有してよい。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、二種類の特性が異なる色素を半導体に混合吸着させることにより、広範囲の波長の太陽光を吸収できて、色素分子間の相互作用を抑制し、半導体表面に吸着する色素の密度を大きくし、更に、色素のLUMO、HOMO準位と半導体の伝導帯とのエネルギーギャップを大きくすることにより、励起電子を半導体の伝導帯に効率よく移動させ、また、伝導帯からキャリア輸送層や色素のLUMO、HOMOへ流れる逆電流が抑制される。その結果、多孔性半導体層に二種類の色素を混合吸着させた色素増感太陽電池の光電変換効率を向上できる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の色素増感太陽電池の構造を例示する模式図である。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明者らは、色素増感太陽電池において、多孔性半導体表面に分子サイズの異なる二種類の色素を混合吸着させた場合、それぞれの特性が活かされる色素の組合せを求めて鋭意研究を行った結果、ルテニウムピリジン錯体と一定の条件を満たす有機色素の組合せが、色素増感太陽電池の優れた光電変換効率をもたらすことを見出した。

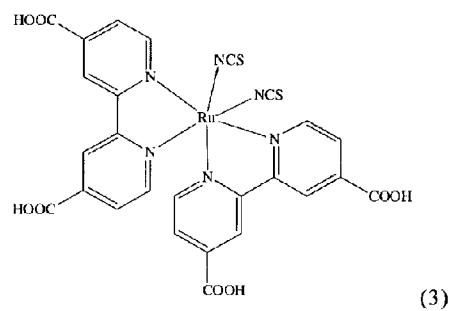
[0030] 日本板硝子社製の SnO_2 膜付きガラスの透明導電側に、市販の酸化チタンペースト（Solaronix社製、Ti nanoxide T/SP）をスクリーン印刷により、20 μm 程度の膜厚、5 mm×5 mm程度の面積で、透明導電膜の上に塗布して

、 100°C で30分間予備乾燥した後、大気雰囲気中で 500°C で2時間焼成することで、多孔性半導体層として膜厚 $20\mu\text{m}$ の酸化チタン膜を作製した。スクリーニングする色素を濃度 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ とデオキシコール酸を濃度 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ となるようにエタノールに溶解して、吸着用溶液を調製した。この溶液に上記ガラス板を24時間浸漬させることにより、多孔性半導体層に色素を吸着させた。上記、ガラス基板に白金膜を $1\mu\text{m}$ 蒸着することにより対極を作製し、色素を吸着させた多孔性半導体層とを向かい合わせ、間に短絡防止のための熱圧縮フィルムスペーサーを挟んで密着封装した。その後、両極の隙間に電解液であるヨウ化1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム (0.6M)、ヨウ化リチウム (0.1M)、ヨウ素 (0.05M)、及び4-tert-ブチルピリジン (0.5M) のアセトニトリル溶液を注入してキャリア輸送層を形成することで、太陽電池を作製した。得られた太陽電池に、 100mWcm^{-2} の強度の光 (AM1.5, ソーラーシミュレーター) を照射して、電流-電圧特性を測定した。この色素増感太陽電池で開放電圧が高い色素 (例えば 0.65V 以上) を使用すると、半導体の伝導帯と色素のLUMO準位とHOMO準位のエネルギーギャップが大きくなるため、色素から半導体に注入された電子が色素に戻る逆電流を抑制することができる。また、分子サイズの異なる色素と混合して吸着させた色素増感太陽電池においても、同様の効果で開放電圧が増加し、光電変換効率も向上することが期待される。選ばれた色素と分子サイズの異なる色素とを多孔性半導体に混合吸着させ、光電変換特性を測定し、それぞれの色素の特性が活かされる組合せを探索した。その結果、二種類の分子サイズの異なる色素を混合吸着させた色素増感太陽電池で、光電変換特性の開放電圧に混合吸着させる色素の相加効果が表れるようにするためには、少なくとも一方の色素は分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有するようにすればよいことを見出した。あるいは、分子サイズの小さい方の色素の分子量が400以下であるようにしてもよいことを見出した。更に、それぞれの色素が単独で示す開放電圧が 0.6V 以上であるようにしてもよく、特に 0.65V 以上が好ましいこ

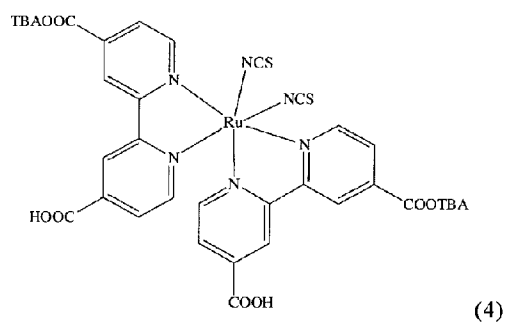
とも見出した。

[0031] 分子サイズの異なる二種類の増感色素の内の一方の色素（以下、増感色素Ⅰと称する）はルテニウムピリジン錯体が好ましく、ビピリジン錯体のN3（式(3)）、N719（式(4)）及びターピリジン錯体のブラックダイ（式(5)）がより好ましい。

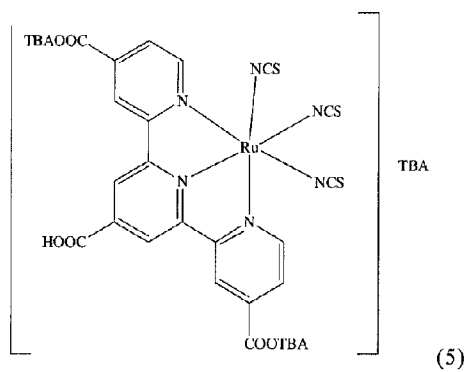
[0032] [化3]



[0033] [化4]



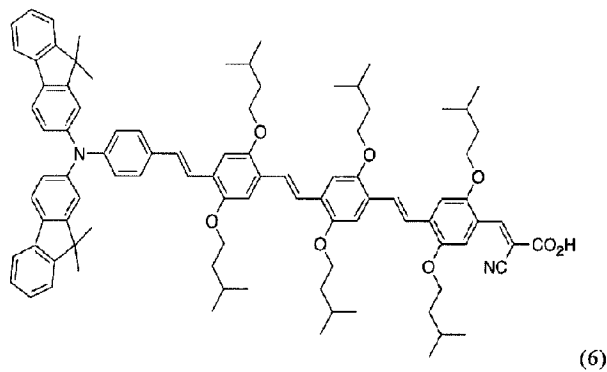
[0034] [化5]



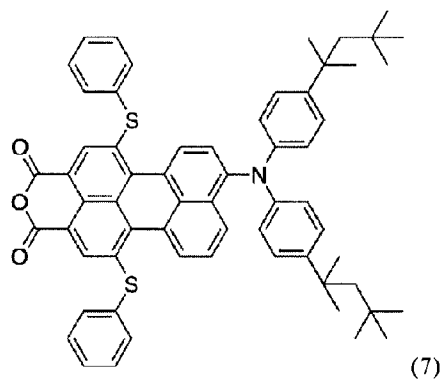
また、分子サイズが異なる二種類の色素の内の、開放電圧0.65V以上

を示す、ルテニウム錯体ではない有機色素（以下、増感色素ⅠⅠと称する）として、例えば、以下に示す（式(6)）の化合物（非特許文献3）、（式(7)）の化合物（非特許文献4）、（式(8)）の化合物（非特許文献5）、（式(9)）の化合物（非特許文献6）、（式(10)）の化合物（非特許文献7）、（式(11)）の化合物（非特許文献8）、（式(12)）の化合物（非特許文献9）、（式(13)）の化合物（非特許文献10）、（式(14)）の化合物（非特許文献11）、式(15)の化合物（非特許文献13）等が挙げられる。

[0035] [化6]

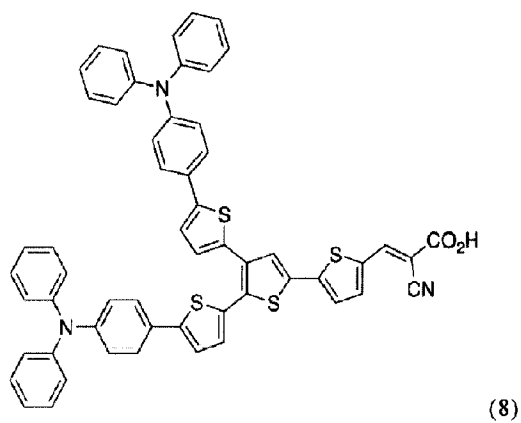


[0036] [化7]



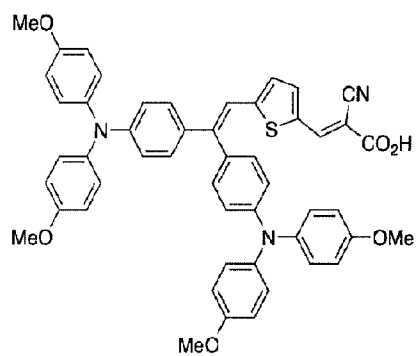
[0037]

[化8]



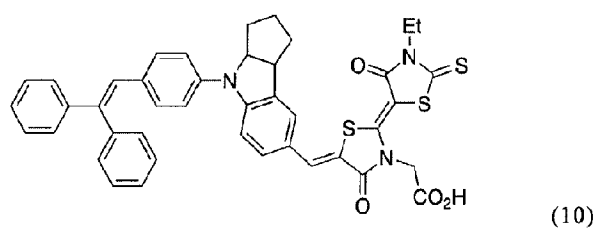
(8)

[0038] [化9]



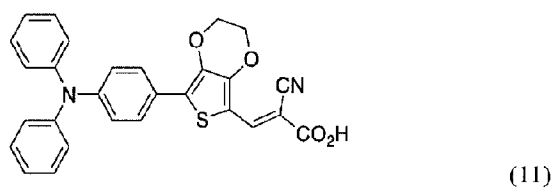
(9)

[0039] [化10]



(10)

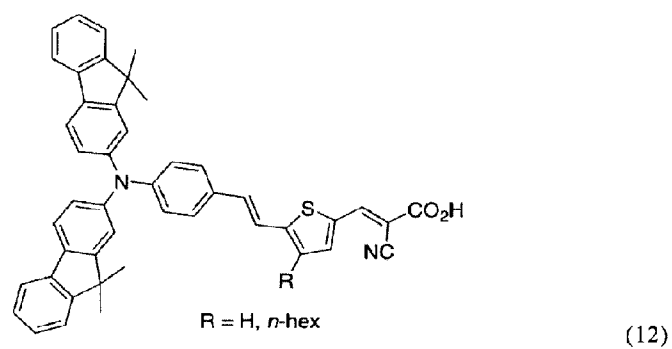
[0040] [化11]



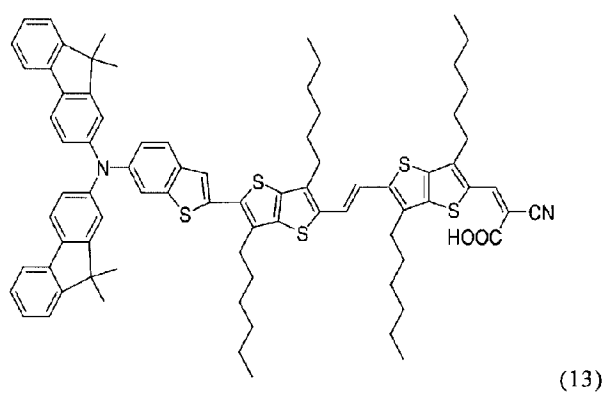
(11)

[0041]

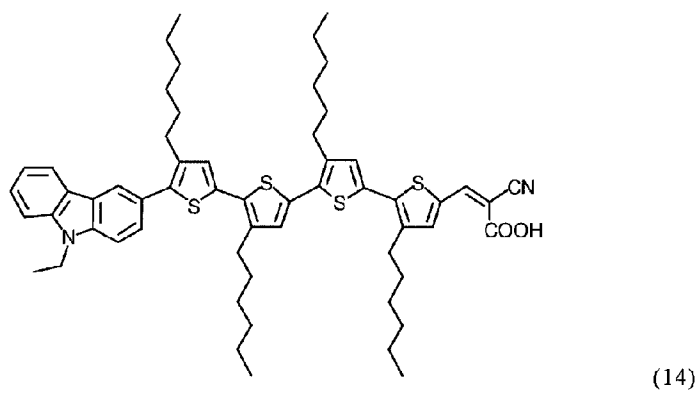
[化12]



[0042] [化13]

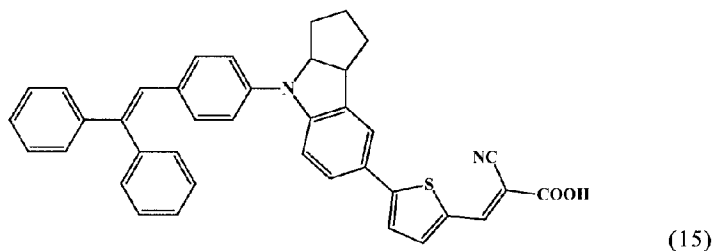


[0043] [化14]



[0044]

[化15]

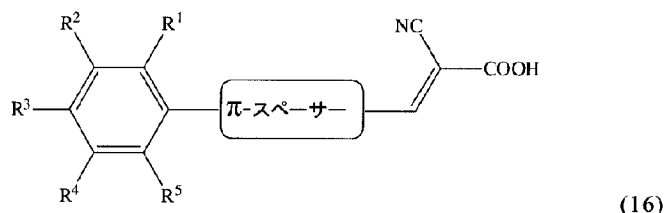


前記有機色素（増感色素Ⅰ）で、分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有している色素については、そのアルキル側鎖は直鎖あるいは分枝したアルキル基（例えば、上記（式(7)）、（式(12)）及び（式(13)）の化合物）、アルコキシ基（例えば、上記（式(6)）及び（式(9)）の化合物）、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基として色素の母核に結合していて、また、アルキル鎖の中にエーテル結合、チオエーテル結合、アミノ結合があっても良い。炭素数は1～18個で、3～16個が好ましく、4～8個が特に好ましい。アルキル側鎖の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキシル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、sec-ブチル基、sec-ペンチル基、sec-ヘキシル基、sec-ヘプチル基、sec-オクチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基、tert-ヘプチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基等のアルキル基、また、前記アルキル基を有するアルコキシ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。

[0045] このようなアルキル側鎖は色素間の会合を防ぎ、また、半導体表面とキャリア輸送層の間に疎水性の層が形成され、キャリア輸送層中の電解質が侵潤しにくくなることで、半導体とキャリア輸送層の間に流れる逆電流を抑制することができる。

[0046] また、分子サイズの小さい方の色素として、開放電圧 0.65 V 以上であり、分子内にアルキル側鎖を有し、かつ分子量が 400 以下であってよい有機色素が挙げられるが、その例として、一般式（式(16)）で表される有機色素がある。

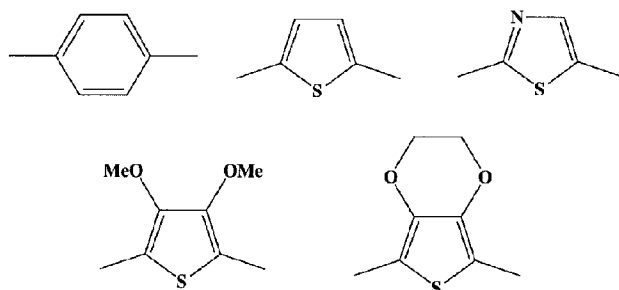
[0047] [化16]



この増感色素 I は、半導体表面に強固に吸着させるために、分子内にアンカー基としてカルボキシル基、補助基としてニトリル基を有する 2-シアノアクリル酸をアクセプター部位とする、一般式（式(16)）で表わされる「ドナー部位－（ π -スペーサー）－アクセプター部位」型の有機色素で、式中 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～18 個のアルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、脂環式アミノ基で、それぞれの官能基のアルキル側鎖部分の炭素数は 4～16 個が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキシル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、sec-ブチル基、sec-ペンチル基、sec-ヘキシル基、sec-ヘプチル基、sec-オクチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基、tert-ヘキシル基、tert-ヘプチル基、tert-オクチル基、2-エチルヘキシル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基等のアルキル基が挙げられる。また、脂環式アミノ基の例としては、ピロリジン、ピペリジン等が挙げられる。また、官能基としては、アルコキシ基やジアルキルアミノ基が好ましい。

[0048] π -spacer部分は置換されていても良い2価のフェニレン基、チオフェン、チアゾール等の芳香族複素環基を表す。その具体例を以下に示す。

[0049] [化17]



上記、一般式（式(16)）で表わされる増感色素ⅠⅠは、分子量は400以下であってよく、分子サイズの大きい色素（つまり増感色素Ⅰ）が半導体表面に吸着してできる隙間を埋めて吸着できるほどに分子サイズを小さくすることができる。また、色素のLUMOがカルボキシル基の近位、アクリル酸部分にあり、HOMOは末端のフェニル基部分にある。従って、励起状態での電子分布は、カルボキシル基の近位で電子密度が最高になり、励起電子が半導体に効率的に注入される。また、開放電圧が高い色素では、LUMO準位、HOMO準位と半導体の伝導帯準位とのエネルギーギャップが大きくなり、色素から半導体に注入された励起電子が色素のLUMOやHOMOに戻る逆電流を防止できる。また、分子サイズの異なる二種類の色素を半導体に吸着すると、サイズの大きい色素が吸着した隙間に小さい色素がはまり込む形で吸着されるために、半導体表面の色素で被膜されていない部分が減少し、色素から注入された励起電子が半導体表面からキャリア輸送層に流れる逆電流が抑制される。更に、分子内のカルボキシル基から離れた末端のフェニル基上に疎水性のアルキル側鎖を結合すると、半導体表面とキャリア輸送層との間にアルキル側鎖による疎水性の層が形成され、水溶性の電解質は半導体表面に侵潤しづらくなり、逆電流が抑制される。この選択した二種類の色素間で相互作用のないことが、二種類の色素を混合吸着させた半導体のUV-VISスペクトルで、それぞれ単独で吸着させた色素の吸収ピークが観

測されることから確認された。その結果、選択された二種類の色素を混合吸着した半導体電極を有する色素増感太陽電池は、それぞれの色素の相乗効果で、優れた光電変換効率を示すことができた。

[0050] 本発明の一般式（式(16)）で表わされる色素の合成方法に特に制限はないが、例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基で置換されたベンゼンのボロン酸と5-ブロモチオフェン-2-カルボアルデヒドとを、鈴木反応によりクロスカップリングさせ、次に、Knoevenagel反応でアルデヒドとシアノ酢酸を縮合させることにより合成できる。または、前記の置換ベンゼンのブロム化体と2-チオフェンボロン酸とを、鈴木反応によりクロスカップリングさせ、次に、Vilsmeier反応でホルミル基を導入し、最後に、Knoevenagel反応でアルデヒドとシアノ酢酸を縮合させても合成できる。

[0051] 以下に、本発明の色素増感太陽電池の各構成要素について説明する。

[0052] 本発明の色素増感太陽電池は、導電性支持体上に、増感色素を吸着した多孔性半導体層、キャリア輸送層、対極が順次積層されて構成され、前記増感色素は異なる二種類の色素からなり、多孔性半導体は酸化チタンからなることを特徴とする。

[0053] （導電性支持体について）

本発明で用いられる導電性支持体としては、金属のように支持体自体が導電性を有するものでよい。あるいは、表面に導電層を有するガラス、プラスチック等の支持体を利用することもできる。後者の場合、導電層の好ましい導電材料としては、金、白金、銀、銅、アルミニウム、インジウム等の金属、導電性カーボン、またはインジウムスズ酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等があり、これらの導電材料を用いて導電層を支持体上に通常の方法で形成することができる。これらの導電層の膜厚は0.02～5 μm程度が好ましい。導電性支持体としては表面抵抗が低い程良く、表面抵抗は40 Ω/□以下であることが好ましい。導電性支持体を受光面とする場合、透明であることが好ましい。また、導電性支持体の膜厚は、光電変換層に適当な強度を付与することができるものであれば特に限定されない。これら

の点および機械的な強度を考慮すると、酸化スズにフッ素をドーブしたものからなる導電層をソーダ石灰フロートガラスからなる透明性基板上に積層したものを代表的な支持体として使用できる。

[0054] また、コストや柔軟性等を考慮する場合には、透明ポリマーシート上に上記導電層を設けたものを用いても良い。透明ポリマーシートとしては、テトラアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルファイド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、フェノキシ樹脂等がある。また、透明性基板の抵抗を下げるために金属リード線を加えても良い。金属リード線の材質としては、白金、銅、アルミニウム、インジウム、ニッケル等が好ましい。金属リード線は透明基板にスパッタ、蒸着等で設置し、その上に酸化スズ、ITO等の透明導電膜を設けても良い。

[0055] (半導体層)

多孔性半導体層は半導体微粒子の集合体からなり、半導体微粒子としては、一般に光電変換材料に使用されるものであればどのようなものでも使用できる。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ニッケル、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、リン化インジウム、銅-インジウム硫化物等の単独又は組み合わせが挙げられる。その中でも、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブが好ましく、安定性及び安全性の点から、酸化チタンが特に好ましい。

[0056] 後述する本発明の実施例では、半導体微粒子の材料として、酸化チタンを使用した。結晶酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型の二種類の結晶形があり、その製法や熱履歴により何れの形も取り得るが、これらの混合体が一般的である。半導体微粒子の材料としては、光触媒活性の点からアナターゼ型の方が好ましく、混合体でもアナターゼ型の含有率が90%以上のものが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでもよ

いし、あるいは、各種文献に記載されている公知の方法によって所定の粒径のものを作製しても良い。半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、微粉末（平均粒径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ ）が好ましい。また、二種類以上の粒径の異なる粒子を混合して用いても良い。この場合、平均粒径の比率は10倍以上の差がある方が良い。粒径の大きい粒子（好ましくは $100 \sim 500\text{ nm}$ ）は、入射光を散乱させ、量子収率を上げる効果がある。また、粒径の小さい粒子（好ましくは $5 \sim 50\text{ nm}$ ）は、吸着点をより多くし色素吸着を良くする効果がある。

[0057] 多孔性半導体層の形成方法としては、特に限定されず、公知の方法を利用して良い。例えば、透明導電膜上に半導体微粒子を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および焼成する方法が挙げられる。半導体微粒子を懸濁する溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、イソプロピルアルコール、イソプロピルアルコールトルエン混合溶媒、水等が挙げられる。また、懸濁液の代わりに、市販の酸化チタンペーストを用いても良い。基板への塗布は、公知のディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピンコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷など様々な方法により行うことができる。乾燥および焼成の温度、時間、雰囲気等は、基板と半導体微粒子の種類に応じて、それぞれ調整できる。通常は、大気圧下、 $40 \sim 700^\circ\text{C}$ で、10分～10時間程度で行われる。また、塗布、乾燥、焼成の工程を2回以上繰り返しても良い。

[0058] 多孔性半導体層は多くの色素を吸着できるように、表面積が大きく、半導体層の厚みも大きい方が、担持色素量が増えて好ましい。しかしこの表面積が大きくなると、注入した電子の拡散距離が増すため、電荷再結合によるロスも大きくなる。従って、表面積は、 $10 \sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ 程度で、厚さは $0.1 \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ 程度が好ましい。

[0059] （増感色素の吸着法）

増感色素を多孔性半導体に吸着させる方法としては、増感色素を溶解した溶液中に半導体電極を浸漬させる方法が一般的である。色素溶液の溶媒とし

ては、アルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤が挙げられ、溶解性を上げるために、二種類以上の溶剤を混合しても良い。溶媒中の色素濃度は、増感色素や溶媒の種類に応じて適宜調整するが、0.01～10 mM程度が好ましい。また、必要に応じて、色素分子の会合を低減するためにデオキシコール酸などを添加しても良い。浸漬時間は使用する増感色素、溶媒の種類、溶液の濃度等に応じて適宜調整するが、2～50時間が好ましく、浸漬の際の温度としては10～50℃が好ましい。浸漬は、一回でも良いし、複数回行っても良い。また、色素の吸着量が多い場合、半導体に直接結合していない色素は太陽電池のキャリア輸送層に遊離してきて光電変換効率の低下の原因になるので、色素溶液に浸漬した後、有機溶剤で洗浄して、未吸着の色素を除去するのが好ましい。洗浄剤としては、比較的揮発性の高いメタノール、エタノール、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。また、洗浄により余分な色素を除去した後、色素の吸着状態をより安定にするために半導体の表面を有機塩基性化合物で処理して、未吸着色素の除去を促進しても良い。有機塩基性化合物としては、ピリジン、キノリンなどの誘導体が挙げられる。これらの化合物が液体の場合にはそのまま用いても良いが、固体の場合には色素溶液と同じ溶剤に溶解して用いても良い。

[0060] 本発明においては、多孔性半導体に二種類の色素を混合吸着させるが、吸着方法としては、二種類の色素を同一の溶媒に溶解させた色素溶液を調製し、半導体電極を浸漬させる方法、一種類の色素を溶解した色素溶液に半導体電極を浸漬させた後に、もう一つの色素を溶解した色素溶液に浸漬する方法等がある。後者の別々に色素を吸着させる方法では、最初に分子サイズの大きい色素を吸着させて、その後、分子サイズの小さい色素を吸着させるのが好ましい。

[0061] (キャリア輸送層)

キャリア輸送層は、電子、正孔、イオンを輸送できる導電性材料を含有する。このような導電性材料としては、例えば、ポリビニルカルバゾール、ト

リフェニルアミン等の正孔輸送材料；テトラニトロフロレノン等の電子輸送材料；ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマー、液体電解質、高分子電解質等のイオン導電体；ヨウ化銅、チオシアン酸銅などの無機P型半導体が挙げられる。

[0062] 上記の導電性材料の中でも、イオンを輸送できるイオン導電体が好ましく、更には酸化還元性電解質を含む液体電解質が特に好ましい。このような酸化還元性電解質としては、一般に、電池や太陽電池等において使用することができるものであれば特に限定されない。具体的には、 I^-/I_3^- 系、 Br_2/Br_3^- 系、 Fe_2^+/Fe_3^+ 系、キノン／ハイドロキノン系等の酸化還元種を含有させたものなどがある。例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウムなどの金属ヨウ化物とヨウ素との組合せ、テトラエチルアンモニウムヨージド、テトラプロピルアンモニウムヨージド、テトラブチルアンモニウムヨージド、テトラヘキシルアンモニウムヨージドなどのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素との組合せ、並びに臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化カルシウムなどの金属臭化物と臭素との組合せが好ましく、これらの中でもヨウ化リチウムとヨウ素との組合せが特に好ましい。

[0063] キャリア輸送層に液体電解質を使用する場合、その溶剤としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水や非プロトン極性物質などを使用することができるが、これらのなかでも、カーボネート化合物やニトリル化合物が特に好ましい。また、これらの溶剤は二種類以上混合して用いることもできる。また、液体電解質中の電解質濃度は0.1～1.5 Mが好ましく、特に0.1～0.7 Mが好ましい。

[0064] また、液体電解質には、種々の添加剤が含まれていても良い。添加剤としては、従来から用いられている4-tert-ブチルピリジン等の含窒素芳香族化合物、あるいはジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド等のイミダゾリウム塩が挙げられ、これらの添加剤を0.1～1.5 M程度の濃度で液

体電解質に添加しても良い。

[0065] (対極)

対極は色素増感半導体電極とともに一对の電極を構成し得るものであり、通常、支持基板上に導電層、触媒層が半導体電極側に向かって積層されて形成される。支持基板としては、太陽電池の基盤として使用できる透明または不透明の基盤が挙げられる。導電層の材料としては、N型またはP型の元素半導体（例えば、シリコン、ゲルマニウム等）、化合物半導体（例えば、GaAs、InP、ZnSe、CsS等）、金、白金、銀、銅、アルミニウム等の金属、チタン、タンタル、タングステン等の高融点金属、ITO、SnO₂、CuI、ZnO等の透明導電材料が挙げられる。これらの導電層は常法により支持基板上に形成でき、膜厚は0.1～1.0 μm程度が適当である。触媒層の材料としては、白金、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン等が挙げられる。白金の場合、スパッタ、塩化白金酸の熱分解、電着等の方法により、導電層の上に形成できる。また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で、半導体電極に面している側は微細構造で表面積が増大していることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒状態に、カーボンであれば多孔質状態になっていることが好ましい。

[0066] (スペーサー)

対極と多孔性半導体層との接触を防止するために、その間にスペーサーを挿入しても良い。スペーサーとしては、ポリエチレン等の高分子フィルムが用いられる。このフィルムの膜厚は10～50 μm程度が適当である。

[0067] 本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例

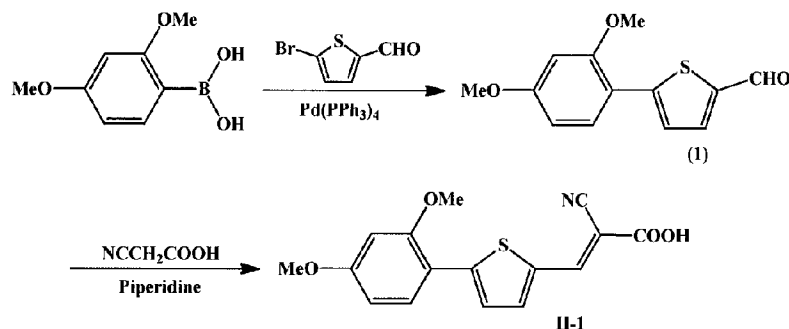
[0068] 本発明を以下の実施例により具体的に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0069] [合成例1] 増感色素II-1、II-2、II-3、II-4の合成

(1) II-1 [2-シアノ-3-(5-(2,4-ジメトキシフェニル)チオフェン-2-イル)ア

クリル酸]の合成

[0070] [化18]



5-(2,4-ジメトキシフェニル)チオフェン-2-カルバルデヒド (1)

2,4-ジメトキシフェニルボロン酸 (972 mg, 5.34 mmol)、5-ブロモチオフェン-2-カルボキサルデヒド (874 mg, 4.57 mmol) と $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (135 mg) をトルエンとエタノールの混合溶媒 (80 ml / 40 ml) に溶解する。そこに、炭酸カリウム (2 g) の水溶液 (15 ml) を加え、反応混液をアルゴン雰囲気下24時間加熱還流する。水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン = 2/1) で精製し、アルデヒド (1) を得た。 (1090 mg, 96%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 9.88 (s, 1H), 7.70 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.58 (dd, J = 8.4 and 2.4 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.86 (s, 3H).

[0071] 2-シアノ-3-(5-(2,4-ジメトキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸(II-1)

アルデヒド (1) (1085 mg, 4.37 mmol) とシアノ酢酸 (372 mg, 4.37 mmol) をアセトニトリル (50 ml) に溶解し、ピペリジン (0.35 ml) を加え、アルゴン雰囲気下24時間加熱還流する。反応混液を2N HClで酸性にし、水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン→メタノール) で精製し、II-1を赤色固体で得た。 (161 mg, 11%)

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.44 (s, 1H), 7.96 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.86 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.70 (dd, J = 8.4 and 2.4 Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.86 (s, 3H).

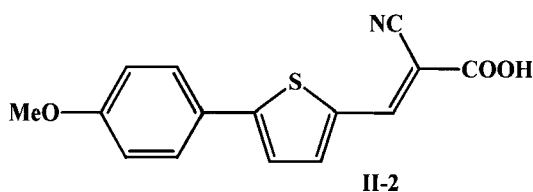
Exact mass calculated for $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S}$ [M-1]-314.0493, observed 314.0498.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 393 nm (ϵ 28,400)

[0072] (2) II-2 [2-シアノ-3-(5-(4-メトキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

合成例1 (1) 増感色素II-1の合成例の、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸の代わりに4-メトキシフェニルボロン酸を用いて、同様の合成法により、増感色素II-2を合成した。

[0073] [化19]



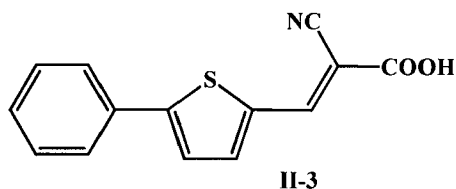
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.47 (s, 1H), 7.99 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.75 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H).

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 382 nm (ϵ 32,700)

[0074] (3) II-3 [2-シアノ-3-(5-フェニルチオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

合成例1 (1) 増感色素II-1の合成例の、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸の代わりにフェニルボロン酸を用いて、同様の合成法により、増感色素II-3を合成した。

[0075] [化20]



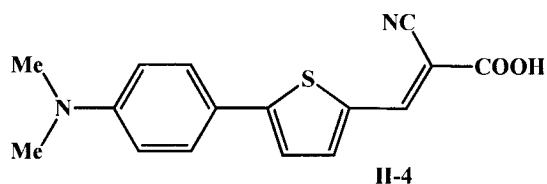
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.51 (s, 1H), 8.03 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.78 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.52 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 7.46 (t, J = 7.2 Hz, 1H).

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 365 nm (ϵ 31,500)

[0076] (4) II-4 [2-シアノ-3-(5-(4-ジメチルアミノフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

合成例1 (1) 増感色素II-1の合成例の、2,4-ジメトキシフェニルボロン酸の代わりに4-ジメチルアミノフェニルボロン酸を用いて、同様の合成法により、増感色素II-4を合成した。

[0077] [化21]



^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.41 (s, 1H), 7.94 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.56 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 2.99 (s, 6H)

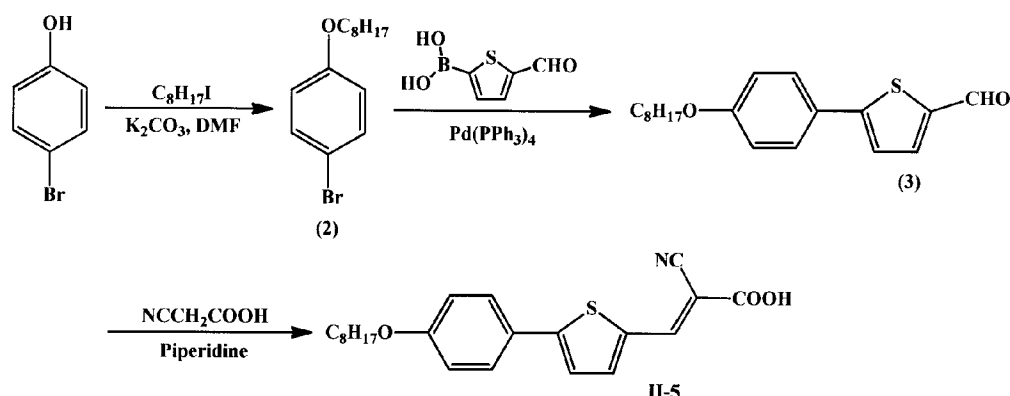
UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 424 nm (ϵ 27,600)

[0078] [合成例2] 増感色素II-5、II-6、II-7、II-8、II-9の合成

(1) II-5 [2-シアノ-3-(5-(4-オクチルオキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

[0079]

[化22]



5-(4-オクチルオキシフェニル)チオフエン-2-カルバルデヒド (3)

4-ブロモフェノール (1.0 g, 5.78 mmol)、1-ヨードオクタン (1.67 g, 6.94 mmol) と炭酸カリウム (4.0 g, 29 mmol) をDMF (40 ml) に溶解し、24時間加熱還流する。反応混液に水を加えて、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン=1/1) で精製し、ブロミド (2) (1.48 g) を得た。

[0080] ブロミド (2) (500 mg, 1.75 mmol)、5-ホルミル-2-チオフエンボロン酸 (230 mg, 1.47 mmol) とPdCl₂(dppf) (53 mg) をトルエンとメタノールの混合溶媒 (40 ml / 20 ml) に溶解し、炭酸カリウム (1.5 g) の水溶液 (10 ml) を加えて、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン=1/1) で精製し、アルデヒド (3) を得た。 (140 mg, 23%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 9.86 (s, 1H), 7.71 (d, J= 3.6 Hz, 1H), 7.60 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 7.29 (d, J= 3.6 Hz, 1H), 6.94 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 4.00 (t, J= 6.6 Hz, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.38-1.25 (m, 8 H), 0.89 (t, J= 6.6 Hz, 3H).

[0081] 2-シアノ-3-(5-(4-オクチルオキシフェニル)チオフエン-2-イル)アクリル酸 (II-5)

アルデヒド (3) (140 mg, 0.44 mmol) とシアノ酢酸 (40 mg, 0.47 mmol) をアセトニトリル (30 ml) に溶解し、ピペリジン (0.1 ml) を加え、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液を2N HClで酸性化し、水を加えて、ジクロロメタンで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン→メタノール) で精製し、II-5を橙色固体として得た。(115 mg, 68%)

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.47 (s, 1H), 7.99 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.66 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.42 (m, 2H), 1.35–1.29 (m, 8H), 0.86 (t, J = 6.6 Hz, 3H).

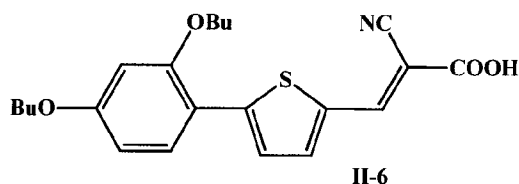
Exact mass calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{S}$ [M-1]-382.1482, observed 382.1488.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 384 nm (ϵ 30,100)

[0082] (2) II-6 [2-シアノ-3-(5-(2,4-ジブトキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

4-ブモレソルシノールと1-ヨードブタンから、1-ブモ-2,4-ジブトキシベンゼンを調製し、合成例2 (1) 増感色素II-5の合成例と同様の合成法により増感色素II-6を合成した。

[0083] [化23]



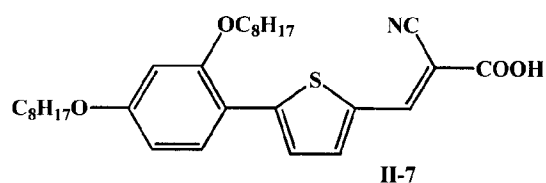
^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.16 (s, 1H), 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.72 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.70 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.64 (dd, J = 8.4 and 1.8 Hz, 1H), 4.14 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 0.96 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\max} = 396 \text{ nm}$ (ϵ 30,200)

[0084] (3) II-7 [2-シアノ-3-(5-(2,4-ジオクチルオキシフェニル)チオフェン-2-イル) アクリル酸]の合成

4-ブロモレソルシノールと1-ヨードオクタンから、1-ブロモ-2,4-ジオクチルオキシベンゼンを調製し、合成例2 (1) 増感色素II-5の合成例と同様の合成法により増感色素II-7を合成した。

[0085] [化24]



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8.32 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.69 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H), 7.56 (d, $J = 3.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.56 (d, $J = 9.0 \text{ Hz}$, 1H), 6.54 (s, 1H), 4.11 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 4.00 (t, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.81 (m, 2H), 1.53 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.43–1.23 (m, 16H), 0.88 (m, 6H).

Exact mass calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{NO}_4\text{S}$ $[\text{M}-1]^-$ 510.2684, observed 510.2690.

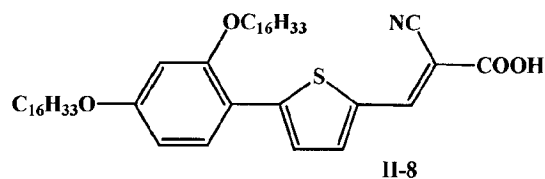
UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$ (ϵ 26,100)

[0086] (4) II-8 [3-(5-(2,4-ビス(ヘキサデシルオキシ)フェニル)チオフェン-2-イル)-2-シアノアクリル酸]の合成

4-ブロモレソルシノールと1-ヨードヘキサデカンから、1-ブロモ-2,4-ビス(ヘキサデシルオキシ)ベンゼンを調製し、合成例2 (1) 増感色素II-5の合成例と同様の合成法により増感色素II-8を合成した。

[0087]

[化25]



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8.26 (s, 1H), 7.77 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.66 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 6.54 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 6.52 (s, 1H), 4.09 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.99 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.96 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 1.40–1.20 (m, 48H), 0.88 (m, 6H).

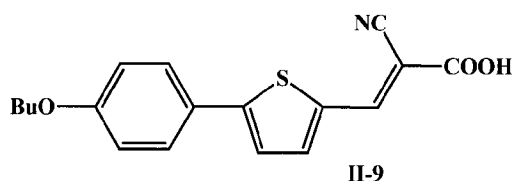
Exact mass calculated for $\text{C}_{46}\text{H}_{72}\text{NO}_4\text{S}$ [M-1]-734.5188, observed 734.5198.

UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 392$ nm (ϵ 26,900)

[0088] (5) II-9 [3-(5-(4-ブトキシフェニル)チオフェン-2-イル)-2-シアノアクリル酸]の合成

1-ブロモ-4-ブトキシベンゼンから、合成例2 (1) 増感色素II-5の合成例と同様の合成法により増感色素II-9を合成した。

[0089] [化26]



^1H NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 8.23 (s, 1H), 7.80 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.68 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.57 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H), 7.03 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 4.02 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.71 (qui, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.45 (sex, $J = 7.2$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

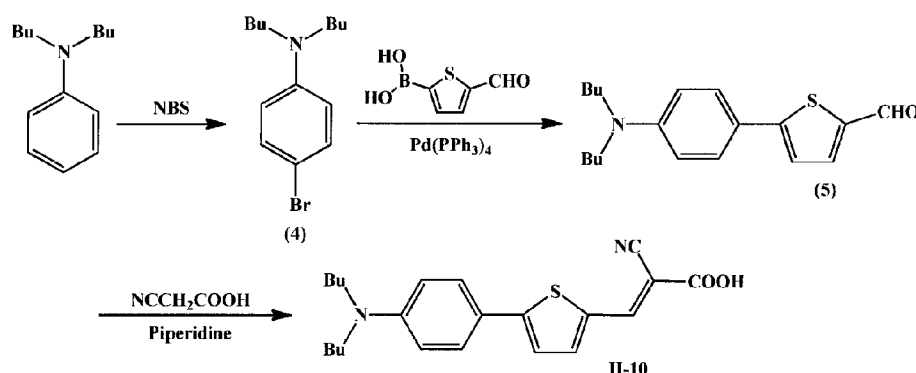
Exact mass calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{S}$ [M-1]- 326.0856, observed 326.0859.

UV/VIS (DMSO): $\lambda_{\text{max}} = 377$ nm (ϵ 25,600)

[0090] [合成例3] 増感色素II-10、II-11の合成

(1) II-10 [2-シアノ-3-(5-(4-ジブチルアミノフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

[0091] [化27]



5-(4-ジブチルアミノフェニル)チオフェン-2-カルバルデヒド (5)

N,N-ジブチルアニリン (5.0 g, 24.3 mmol) のDMF (50 ml) 溶液にNBS (4.3 g, 24.3 mmol) を加え、室温で1.5時間攪拌する。反応溶液に水を加え、反応生成物をジクロロメタンで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ヘキサン）で精製し、油状物質のプロミド (4) (6.17 g) を得た。

[0092] プロミド (4) (1.5 g, 5.28 mmol)、5-ホルミル-2-チオフェンボロン酸 (0.69 g, 4.4 mmol) とPd(PPh₃)₄ (150 mg) をトルエンとエタノールの混合溶媒 (80 ml / 40 ml) に溶解し、炭酸カリウム (2 g) の水溶液 (15 ml) を加え、アルゴン雰囲気下で24時間加熱還流する。反応混液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン/ヘキサン = 1 / 1）で精製し、アルデヒド (5) を得た。 (424 mg, 28%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 9.81 (s, 1H), 7.77 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.21 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.64 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 3.31 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 1.57 (m, 4H), 1.38 (m, 4H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 6H).

[0093] 2-シアノ-3-(5-(4-ジブチルアミノフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸
(II-10)

アルデヒド (5) (424 mg, 1.34 mmol) とシアノ酢酸 (114 mg, 1.34 mmol) をアセトニトリル (30 ml) に溶解し、ピペリジン (0.1 ml) を加えて、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液を2N HClで酸性化し、水を加えて、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン→メタノール) で精製し、II-10を暗赤色固体で得た。(148 mg, 29%)
¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆): δ 8.39 (s, 1H), 7.92 (d, J= 4.2 Hz, 1H), 7.58 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 7.51 (d, J= 4.2 Hz, 1H), 6.71 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 3.34 (t, J= 7.2 Hz, 4H), 1.52 (m, 4H), 1.33 (m, 4H), 0.92 (t, J= 7.2 Hz, 6H).

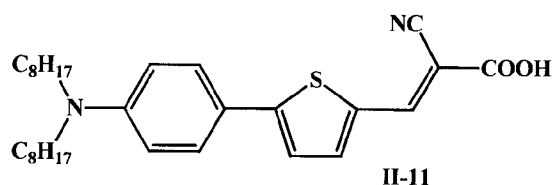
Exact mass calculated for C₂₂H₂₅N₂O₂S [M-1]⁻ 381.1642, observed 381.1649

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 438 nm (ε 20,500)

[0094] (2) II-11 [2-シアノ-3-(5-(4-ジオクチルアミノフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

アニリンと1-ヨードオクタンから、N,N-ジオクチルアニリンを調製し、合成例3 (1) 増感色素II-10の合成例と同様の合成法により増感色素II-11を合成した。

[0095] [化28]



¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 8.28 (s, 1H), 7.72 (d, J= 4.2 Hz, 1H), 7.58 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 7.27 (d, J= 4.2 Hz, 1H), 6.63 (d, J= 9.0 Hz, 2H), 3.32 (t, J= 7.2 Hz, 4H), 1.61 (m, 4H), 1.42-1.22 (m, 20H), 0.89 (t,

$J = 7.2 \text{ Hz}$, 6H).

Exact mass calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M}-1]^-$ 493.2894, observed 493.2901

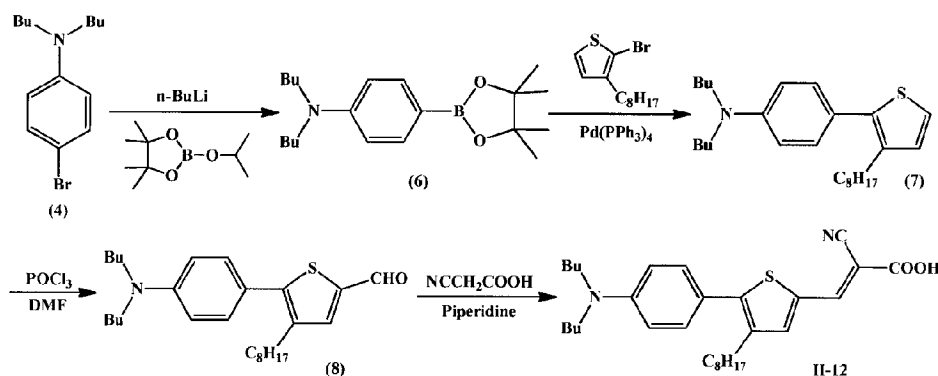
.

UV/VIS (EtOH): $\lambda_{\text{max}} = 438 \text{ nm}$ (ϵ 31,600)

[0096] [合成例4] 増感色素II-12、II-13、II-14の合成

(1) II-12 [2-シアノ-3-(5-(4-ジブチルアミノフェニル)-4-オクチルチオフエン-2-イル)アクリル酸]の合成

[0097] [化29]



5-(4-ジブチルアミノフェニル)-4-オクチルチオフエン-2-カルバルデヒド (8)

ブロミド (4) (1000 mg, 3.52 mmol) をアルゴン雰囲気下、無水THF (100 ml) に溶解し、 -78°C に冷却してから、 n -ブチルリチウムの15% ヘキサン溶液 (2.6 ml, 4.22 mmol) を滴下し、滴下終了後、 -78°C で更に2時間攪拌する。2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン (851 mg, 4.58 mmol) を滴下し、24時間攪拌を続けながら反応温度を室温に戻す。反応混液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮し、ボロン酸 (6) (1095 mg, 3.3 mmol) を得た。このボロン酸 (6)、2-ブromo-3-オクチルチオフエン (1092 mg, 3.97 mmol)、及び $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (114 mg) をトルエン (100 ml) に溶解し、炭酸カリウム (5 g) の水溶液 (20 ml) を加え、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾

燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン/ヘキサン=1/2）で精製し、チオフェン（7）（900mg, 2.25 mmol）を得た。このチオフェン（7）をDMFに溶解させ、0℃に冷却し、オキシ塩化リン（863 mg, 5.63 mmol）を滴下し、アルゴン雰囲気下、70℃で4時間攪拌する。反応混液を2N NaOHで中和し、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン/ヘキサン=1/1）で精製し、アルデヒド（8）を得た。（720 mg, 43%）

^1H NMR (600 MHz, An-d_6): δ 9.85 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.40 (t, J = 7.8 Hz, 4H), 2.74 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.67 (m, 2H), 1.62 (m, 4H), 1.44~1.22 (m, 14H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

[0098] 2-シアノ-3-(5-(4-ジブチルアミノフェニル)-4-オクチルチオフェン-2-イル)アクリル酸 (II-12)

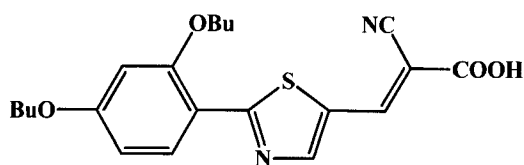
アルデヒド（8）（720 mg, 1.68 mmol）とシアノ酢酸（143 mg, 1.68 mmol）をアセトニトリル（30 ml）に溶解し、ピペリジン（0.1 ml）を加え、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応溶液に2N HClを加えてから、水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー（ジクロロメタン→メタノール）で精製し、赤褐色固体のII-12を得た。（580 mg, 70%）

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 8.24 (s, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 3.31 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 2.69 (m, 2H), 1.60 (m, 6H), 1.38 (m, 4H), 1.26 (m, 10H), 0.98 (t, J = 7.2 Hz, 6H), 0.87 (t, J = 7.2 Hz, 3H). Exact mass calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ [M-1] -493.2894, observed 493.2904. UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 280, 412 nm (ϵ 16,000, 18,500)

[0099] (2) II-13 [2-シアノ-3-(2-(2,4-ジブトキシフェニル)チアゾール-5-イル)アクリル酸]の合成

1-ブromo-2,4-ジブトキシベンゼンと2-ブromoチアゾールから、合成例4 (1) 増感色素II-12の合成例と同様の合成法により、増感色素II-13を合成した。

[0100] [化30]



II-13

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.33 (s, 1H), 8.25 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.20 (s, 1H), 6.76 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.71 (dd, J = 9.0 and 1.8 Hz, 1H), 4.24 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.08 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.91 (m, 2H), 1.73 (m, 2H), 1.58 (m, 2H), 1.46 (m, 2H), 0.97 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

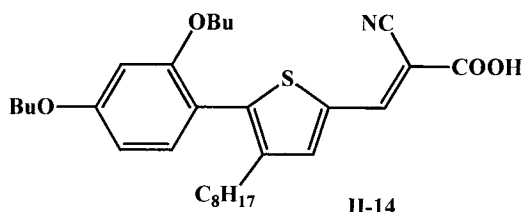
Exact mass calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ [M-1] $^-$ 399.1384, observed 399.1389.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 386 nm (ϵ 18,200)

[0101] (3) II-14 [2-シアノ-3-(5-(2,4-ジブトキシフェニル)-4-オクチルチオフェン-2-イル) アクリル酸]の合成

1-ブromo-2,4-ジブトキシベンゼンから、合成例4 (1) 増感色素II-12の合成例と同様の合成法により、増感色素II-14を合成した。

[0102] [化31]



II-14

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.31 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.67 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 6.60 (dd, J = 8.4 and 1.8 Hz, 1H),

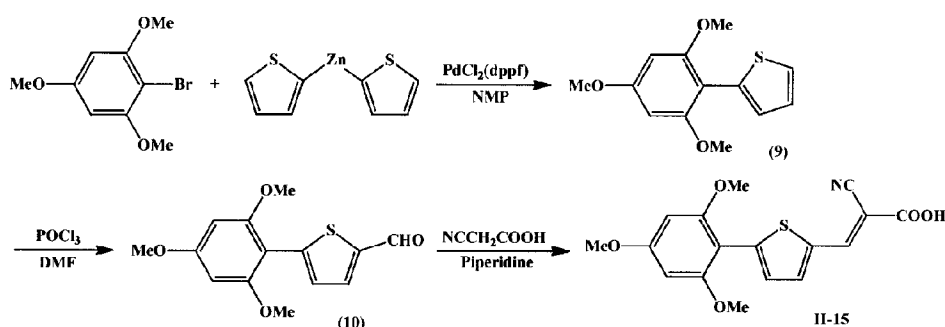
4.02 (t, J= 6.6 Hz, 2H), 3.99 (t, J= 6.6 Hz, 2H), 2.44 (t, J=7.8 Hz, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.61 (m, 2H), 1.46 (m, 4H), 1.35 (m, 2H), 1.21 (m, 2H), 1.15 (m, 8H), 0.95 (t, J= 7.2 Hz, 3H), 0.85 (t, J= 7.2 Hz, 3H), 0.83 (t, J= 7.2 Hz, 3H).

Exact mass calculated for $C_{30}H_{40}NO_4S$ [M-1]⁻ 510.2684, observed 510.2687.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 360 nm (ϵ 23,200)

[0103] [合成例5] 増感色素II-15 [2-シアノ-3-(5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸]の合成

[0104] [化32]



5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チオフェン(9)

塩化亜鉛 (136 mg, 1.12 mmol) を無水THF (20 ml) に溶解した溶液をアルゴン雰囲気下、室温で攪拌し、その溶液中に2-チエニルマグネシウムブロミドの1.0M THF溶液 (419 mg, 2.24 mmol) を滴下する。滴下終了後、室温で更に30分間攪拌してジチオフェン-2-イル亜鉛溶液を調製する。その溶液中に、2-ブロモ-1,3,5-トリメトキシベンゼン (394 mg, 1.59 mmol)、1-メチル-2-ピロリドン (3 ml) とPdCl₂(dppf) (39 mg) を無水ジオキサン (20 ml) に溶解した溶液を滴下する。反応混液をアルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液に1N HClを加えてから、水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン= 1/1) で精製し、カップリング生成物 (9) を得た。(132 mg, 47%)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ 7.33 (dd, J = 5.4 and 1.2 Hz, 1H), 7.30 (dd, J = 3.6 and 1.2 Hz, 1H), 7.07 (dd, J = 5.4 Hz, 3.6 Hz, 1H), 6.22 (s, 2H), 3.85 (s, 3H), 3.81 (s, 6H).

[0105] 2-シアノ-3-(5-(2,4,6-トリメトキシフェニル)チオフェン-2-イル)アクリル酸(II-15)

カップリング生成物 (9) (132 mg, 0.53 mmol) のDMF (10 ml) 溶液を0℃に冷却し、オキシ塩化リン (201 mg, 1.31 mmol) をゆっくりと加える。反応混液をアルゴン雰囲気下、70℃に2時間加熱する。反応混液を1N NaOHで中和し、水を加えて、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮して、アルデヒド (10) (140 mg) を得た。このアルデヒドとシアノ酢酸 (42 mg, 0.50 mmol) をアセトニトリル (30 ml) に溶解し、ピペリジン (0.1 ml) を加え、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液を2N HCl で酸性化してから、水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン→メタノール) で精製し、I-15を赤色固体として得た。(123 mg, 67%)

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 8.40 (s, 1H), 7.91 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.65 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.40 (s, 2H), 3.86 (s, 9H).

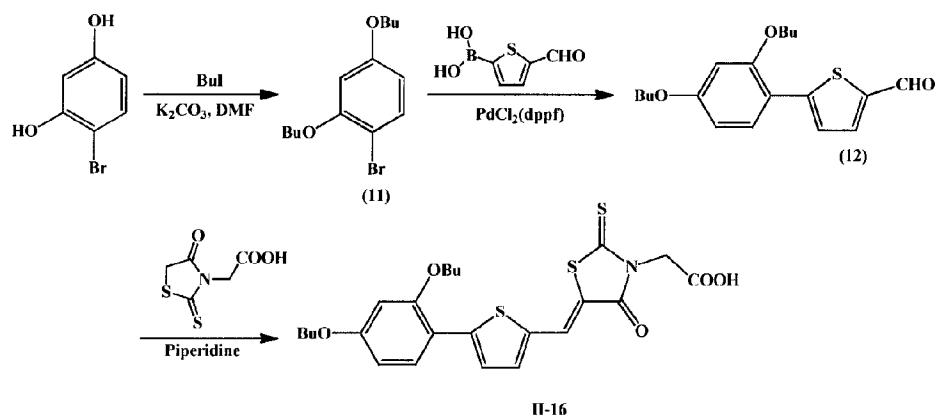
Exact mass calculated for $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}_5\text{SNa}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 368.0569, observed 368.0559.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 389 nm (ϵ 18,700)

[0106] [合成例6] 増感色素II-16 [2-(5-((5-(2,4-ジブトキシフェニル)チオフェン-2-イル)メチレン)-4-オキソ-2-チオキソチアゾリジン-3-イル)酢酸]の合成

[0107]

[化33]



5-(2,4-ジブトキシフェニル)チオフエン-2-カルバルデヒド (12)

4-ブロモレソルシノール (2.0 g, 10.6 mmol)、1-ヨードブタン (5.1 g, 27.5 mmol)、炭酸カリウム (16 g, 58 mmol) をDMF (80 ml) に溶解し、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応混液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/ジクロロメタン = 2 / 1) で精製し、油状物質のブロミド (11) (3.0 g) を得た。

[0108] ブロミド (11) (694 mg, 2.31 mmol)、5-ホルミル-2-チオフエンボロン酸 (300 mg, 1.92 mmol)、及びPdCl₂(dppf) (70 mg) をトルエンとメタノールの混合溶媒 (40 ml/20 ml) に溶解し、炭酸カリウム (2 g) の水溶液 (10 ml) を加え、アルゴン雰囲気下、24時間加熱還流する。反応溶液に水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン/ヘキサン=1/1) で精製し、アルデヒド (12) を得た。 (370 mg, 58%)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃): δ 9.88 (s, 1H), 7.70 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.63 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.49 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.55 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6.55 (s, 1H), 4.11 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 4.01 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.92 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.56 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 1.00 (t, J = 7.8 Hz, 3H), 0.99 (t, J = 7.8 Hz, 3H).

[0109] 2-(5-((5-(2,4-ジブトキシフェニル)チオフェン-2-イル)メチレン)-4-オキソ-2-チオキソチアゾリジン-3-イル)酢酸 (II-16)

アルデヒド (12) (310 mg, 0.93 mmol) とロダニン-3-酢酸 (178 mg, 0.93 mmol) をアセトニトリル (30 ml) に溶解し、ピペリジン (0.1 ml) を加え、アルゴン雰囲気下で24時間加熱還流する。反応混液を2N HClで酸性化してから、水を加え、ジクロロメタンで抽出し、抽出液を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧下濃縮する。残渣をシリカゲルのカラムクロマトグラフィー (ジクロロメタン→メタノール) で精製し、赤色固体のII-16を得た。(370 mg, 78 %)

^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): δ 8.14 (s, 1H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 6.65 (dd, J = 9.0 and 2.4 Hz, 1H), 4.69 (s, 1H), 4.21 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.95 (m, 2H), 1.73-1.68 (m, 4H), 1.45 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 1.07 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 0.95 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

Exact mass calculated for $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_5\text{S}_3[\text{M}-1]^-$ 504.0979, observed 504.0985.

UV/VIS (EtOH): λ_{max} = 467 nm (ϵ 41,200)

なお、一般式(1)ではアクセプター部位をシアノアクリル酸に固定しているが、色素II-16では、上掲の化学構造式からわかるように、アクセプター部位がロダニン-酢酸である。このように、一般式(1)のシアノアクリル酸をロダニン-酢酸で置き換えても、後述する表1に示すように他の色素との組み合わせにより高い変換効率を発揮する。

[0110] [実施例1]

・多孔性半導体層の作製

日本板硝子社製の SnO_2 膜付きガラスの透明導電側に、市販の酸化チタンペースト (Solaronix社製、Ti nanoxide T/SP) をスクリーン印刷により、20 μm 程度の膜厚、5 mm $\times$ 5 mm程度の面積で、透明導電膜の上に塗布し

た。更に、CCIC社製PST 400をその上に塗布する（ $5\ \mu\text{m}$ ）。得られた塗膜を、 100°C で30分間予備乾燥した後、大気雰囲気中で 500°C で2時間焼成することで、多孔性半導体層として膜厚 $25\ \mu\text{m}$ の酸化チタン膜を得た。

[0111] ・増感色素の吸着

増感色素Ⅰとして、精製したブラックダイ（BD）（純度99%）を濃度 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ 、また、増感色素ⅠⅠとして、増感色素ⅠⅠ-1を濃度 $2 \times 10^{-4}\text{M}$ となるようにエタノールに溶解した。この溶液に、デオキシコール酸を濃度 $2 \times 10^{-2}\text{M}$ となるように加えて溶解させ、増感色素ⅠとⅠⅠの混合吸着用溶液を調製した。この溶液に上記ガラス板を24時間浸漬させることにより、多孔性半導体層に色素を吸着させた。

[0112] ・太陽電池作製

図1にその構造を模式的に示す太陽電池を作成した。具体的には、先ず透明導電膜を備えたガラス基板である支持基板5上に対極導電層6として、白金膜を $1\ \mu\text{m}$ 蒸着することにより、支持基板5及び対極導電層6から構成される対極9を形成した。この対極9と上記の色素を吸着させた多孔性半導体層3、透明導電成膜2及び支持基板1からなる半導体電極とを向かい合わせ、間に短絡防止のための熱圧縮フィルムスペーサーを挟んで重ね合わせて密着封装して、図中の漏洩防止剤7で表される部材を形成する。その後、両極の隙間に電解液であるヨウ化1，2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウム（ 0.6M ）、ヨウ化リチウム（ 0.1M ）、ヨウ素（ 0.05M ）、及び4-tert-ブチルピリジン（ 0.5M ）のアセトニトリル溶液を注入してキャリア輸送層4を形成することで、太陽電池を作製した。

[0113] 得られた太陽電池に、 100mWcm^{-2} の強度の光（AM1.5，ソーラーシミュレーター）を照射して、電流-電圧特性を測定した。

[0114] 得られた光電変換特性（短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、形状因子（FF）、光電変換効率）の結果を表1Aに示す。

[0115] [実施例2]

増感色素ⅠⅠに増感色素ⅠⅠ-2～16、式(6)、式(7)、式(8)、式(10)、

式(12)、式(14)、式(15)の化合物を用いて、実施例1と同様にして、太陽電池を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1Aに示す。

[0116] [比較例1]

増感色素として、精製したブラックダイ (BD) (純度99%)を濃度 2×10^{-4} M、また、デオキシコール酸を濃度 2×10^{-2} Mとなるようにエタノールに溶解して、吸着用溶液を調製した。実施例1と同様にして作製した多孔性半導体層のガラス板を、上記の吸着溶液に浸漬して、色素を吸着させ、実施例1と同様にして、太陽電池を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1Bに示す。

[0117] [比較例2]

増感色素として増感色素II-1~16、式(6)、式(7)、式(8)、式(10)、式(12)、式(14)、式(15)の化合物を用いて、比較例1と同様にして、太陽電池を作製し、光電変換特性を測定した。結果を表1Bに示す。

[0118] [表1A]

色 素	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	光電変換効率(%)
BD + II-1	21.15	0.745	0.744	11.72
BD + II-2	21.01	0.751	0.745	11.75
BD + II-3	20.95	0.750	0.742	11.66
BD + II-4	21.30	0.750	0.742	11.85
BD + II-5	20.70	0.749	0.734	11.38
BD + II-6	21.25	0.754	0.743	11.90
BD + II-7	21.26	0.759	0.746	12.04
BD + II-8	21.25	0.760	0.744	12.02
BD + II-9	21.36	0.754	0.744	11.98
BD + II-10	21.34	0.748	0.735	11.73
BD + II-11	21.72	0.753	0.743	12.15
BD + II-12	21.82	0.752	0.742	12.18
BD + II-13	21.24	0.758	0.744	11.98
BD + II-14	21.22	0.748	0.743	11.79
BD + II-15	21.70	0.755	0.744	12.19
BD + II-16	21.73	0.745	0.742	12.01
BD + 式(6)	22.30	0.732	0.733	11.97
BD + 式(7)	21.82	0.728	0.735	11.68
BD + 式(8)	21.85	0.727	0.732	11.63
BD + 式(10)	23.10	0.734	0.732	12.41
BD + 式(12)	21.85	0.735	0.740	11.88
BD + 式(14)	22.45	0.738	0.732	12.13
BD + 式(15)	22.67	0.745	0.737	12.45

[0119] [表1B]

色 素	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF (%)	光電変換効率(%)
BD	20.50	0.720	0.720	10.63
II- 1	5.83	0.728	0.743	3.16
II- 2	3.95	0.721	0.731	2.08
II- 3	1.69	0.730	0.740	0.92
II- 4	8.21	0.724	0.721	4.29
II- 5	3.73	0.712	0.742	1.97
II- 6	6.23	0.720	0.733	3.29
II- 7	5.24	0.713	0.740	2.77
II- 8	5.79	0.718	0.736	3.06
II- 9	4.65	0.732	0.744	2.54
II-10	9.72	0.727	0.725	5.12
II-11	11.37	0.733	0.754	6.29
II-12	11.05	0.729	0.761	6.13
II-13	5.16	0.734	0.745	2.82
II-14	3.26	0.717	0.730	1.71
II-15	6.10	0.719	0.750	3.29
II-16	7.91	0.723	0.753	4.31
式(6)	10.33	0.690	0.700	4.99
式(7)	8.54	0.700	0.710	4.24
式(8)	11.32	0.660	0.640	4.78
式(10)	11.52	0.733	0.743	6.28
式(12)	11.43	0.660	0.700	5.28
式(14)	8.45	0.690	0.702	4.09
式(15)	8.85	0.725	0.745	4.78

表 1 A, Bの結果から、ブラックダイと特定の条件を満たす有機色素として選ばれた色素を混合して吸着させた色素増感太陽電池では、ブラックダイを単独で吸着させたものに比較して、光電変換効率が飛躍的に向上している。この主因は、電流密度のみならず、開放電圧の増大が寄与している。また、一般式である式(1)で示される有機色素では、より高い開放電圧を示している、ドナー部位のベンゼン環に長鎖のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基を結合させたものが、高い開放電圧そして優れた変換効率を示している。これは分子サイズの大きいブラックダイが半導体表面に吸着してできる色素間の隙間を埋めるように、分子サイズの小さい有機色素が吸着して、半導体表面の色素で被膜されていない部分を減少させることにより、色素から半導体に注入された励起電子が、半導体表面に接しているキャリア輸送層に流れる逆

電流を抑制すると同時に、疎水性のアルキル基で形成される半導体表面とキャリア輸送層との間のバリアーで電解質が半導体表面に接近できなくなつて、更に逆電流が抑制される効果が、開放電圧を上げ、光電変換効率を飛躍的に向上させたと考えられる。また、分子量が大きく分子内にアルキル側鎖を有する有機色素では、高い開放電圧を示している。これは、アルキル側鎖が色素分子間の会合を抑制すると同時に、上述のようにアルキル基で形成される疎水性の層で電解質が半導体表面へ侵潤するのを抑制する効果が働いていると考えられる。

産業上の利用可能性

[0120] 以上詳細に説明したように、本発明によればこれまでにない高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を得ることができるので、本発明は産業上多大な貢献をなし得るものである。

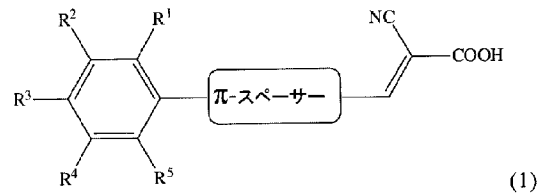
符号の説明

- [0121] 1 支持基板
2 透明導電性膜
3 多孔性半導体層
4 キャリア輸送層
5 支持基板
6 対極導電層
7 漏洩防止剤
8 透明導電性支持体
9 対極

請求の範囲

- [請求項1] 以下の（a）～（e）を設けた、色素増感太陽電池。
- （a）導電性支持体。
 - （b）多孔性半導体層。
 - （c）前記多孔性半導体層に吸着され、分子サイズが異なるとともに、少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有する二種類の増感色素。
 - （d）キャリア輸送層。
 - （e）対極。
- [請求項2] 前記二種類の増感色素のうちの少なくとも一方は単独で示す光電変換特性開放電圧が0.65V以上である、請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項3] 以下の（a）～（e）を設けた、色素増感太陽電池。
- （a）導電性支持体。
 - （b）多孔性半導体層。
 - （c）前記多孔性半導体層に吸着され、分子サイズが異なるとともに、少なくとも一方は単独で示す光電変換特性開放電圧が0.65V以上である二種類の増感色素。
 - （d）キャリア輸送層。
 - （e）対極。
- [請求項4] 前記二種類の増感色素の少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有する、請求項3に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項5] 前記二種類の増感色素の分子サイズの小さい方の増感色素は以下の式(1)によって表わされる有機色素である、請求項1から4の何れかに記載の色素増感型太陽電池。

[化1]



(式中 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～18個のアルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、または脂環式アミノ基で、 π -スペーサーは置換されていても良い2価の芳香族複素環基を表す。)

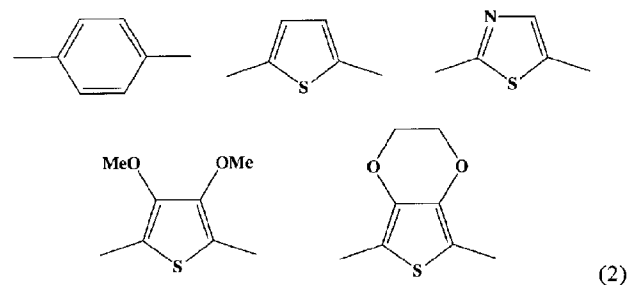
[請求項6] $R^1 \sim R^5$ の少なくとも一つが、炭素数が3～16個であるアルキル側鎖部分を有するアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、または脂環式アミノ基である、請求項5に記載の色素増感型太陽電池。

[請求項7] 前記アルキル側鎖部分はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキシル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*sec*-ヘキシル基、*sec*-ヘプチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-ヘプチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、および1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基からなる群から選択される、請求項6に記載の色素増感型太陽電池。

[請求項8] 前記脂環式アミノ基はピロリジンまたはピペリジンである、請求項6または7に記載の色素増感型太陽電池。

[請求項9] 前記芳香族複素環基は下式(2)中の何れかの構造を有する、請求項5から8の何れかに記載の色素増感型太陽電池。

[化2]

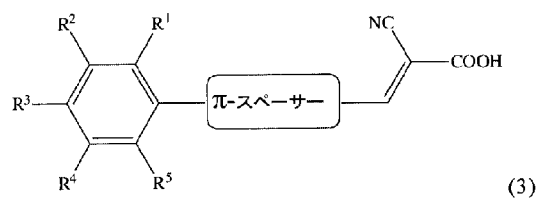


[請求項10] 前記二種類の増感色素のうち的一方はルテニウムピリジン錯体である、請求項 1 から 9 の何れかに記載の色素増感太陽電池。

[請求項11] 前記二種類の増感色素のうち的一方はターピリジン系ルテニウム錯体である、請求項 1 から 9 の何れかに記載の色素増感太陽電池。

[請求項12] 以下の式によって表わされる増感色素。

[化3]



(式中 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ～ 18 個のアルキル基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、または脂環式アミノ基で、 π -スパーサーは置換されていても良い 2 価の芳香族複素環基を表す。)

[請求項13] $R^1 \sim R^5$ の少なくとも一つが、炭素数が 3 ～ 16 個であるアルキル側鎖部分を有するアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、または脂環式アミノ基である、請求項 1 2 に記載の増感色素。

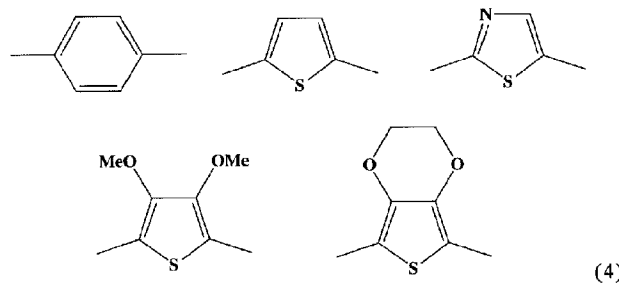
[請求項14] 前記アルキル側鎖部分はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ヘキサデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、ネオペンチル基、ネオヘキ

シル基、ネオヘプチル基、ネオオクチル基、*sec*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*sec*-ヘキシル基、*sec*-ヘプチル基、*sec*-オクチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-ヘキシル基、*tert*-ヘプチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、および1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基からなる群から選択される、請求項13に記載の増感色素。

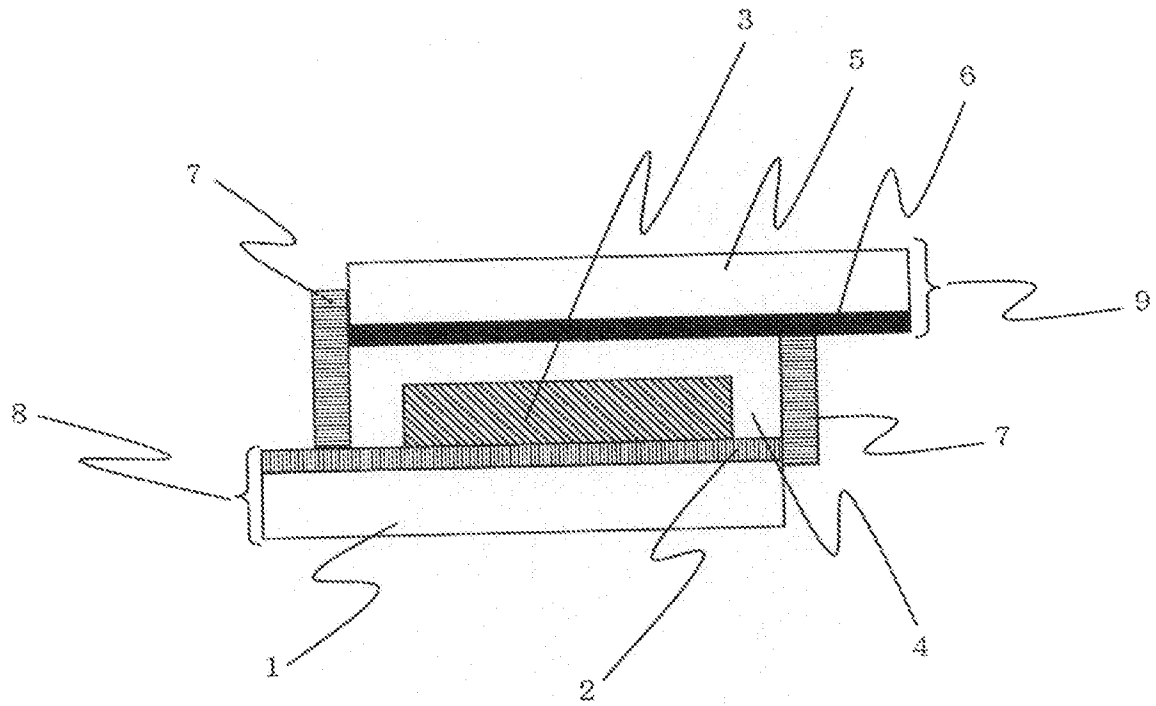
[請求項15] 前記脂環式アミノ基はピロリジンまたはピペリジンである、請求項13または14に記載の増感色素。

[請求項16] 前記芳香族複素環基は下式(4)中の何れかの構造を有する、請求項12から15の何れかに記載の増感色素。

[化4]



[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071505

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, C09B23/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-278112 A (Sharp Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-4, 10-11 5-9
X Y	WO 2004/082061 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 23 September 2004 (23.09.2004), entire text; all drawings & JP 4841248 B & US 2006/0130249 A1 & EP 1628356 A1 & CA 2518925 A & KR 10-2005-0116146 A & CN 1762068 A & KR 10-1043264 B	12-16 5-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 September, 2012 (12.09.12)Date of mailing of the international search report
25 September, 2012 (25.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071505

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Huajie Chen, Hui Huang, Xianwei Huang, John N. Clifford, Amparo Forneli, Emilio Palomares, Xiaoyan Zheng, Liping Zheng, Xianyou Wang, Ping Shen, Bin Zhao and Songting Tan, High Molar Extinction Coefficient Branchlike Organic Dyes Containing Di(p-tolyl)phenylamine Donor for Dye-Sensitized Solar Cells Applications, J. Phys. Chem. C, 2010, Vol.114, No.7, pp.3280-3286	12-16 5-9
X Y	Se Woong Park, Kyung-In Son, Min Jae Ko, Kyungkun Kim, Nam-Gyu Park, Effect of donor moiety in organic sensitizer on spectral response, electrochemical and photovoltaic properties, Synthetic Metals, 2009, Vol.159, No.23-24, pp.2571-2577	12-16 5-9
A	JP 2009-032547 A (Sony Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claim 1; fig. 4 & US 2010/0116340 A1 & EP 2175516 A1 & WO 2009/016869 A1 & CN 101595594 A & KR 10-2010-0038077 A	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071505

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071505

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention of claim 1 relates to a dye-sensitized solar cell wherein two kinds of sensitizing dyes having different molecular sizes, at least one of said sensitizing dyes having at least one alkyl side chain in each molecule, are adsorbed on a porous semiconductor layer; while the invention of claims 12-16 relates to a sensitizing dye having a specific structure.

It is not considered that there is a same or corresponding special technical feature between both the inventions.

Further, the invention of claim 1 cannot be considered to be novel in the light of the following document 1, and the inventions of claims 12-16 cannot be considered to be novel in the light of the following documents 2-4.

Consequently, it is not considered that there is a same or corresponding special technical feature between the inventions of claims 1 and the inventions of claims 12-16, in view of the above-said point.

Accordingly, it is considered that the two or more inventions are set forth in the present international application.

Document 1: JP 2006-278112 A (Sharp Corp.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text, all drawings (Family: none)

Document 2: WO 2004/082061 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 23 September 2004 (23.09.2004), entire text, all drawings & JP 4841248 B & US 2006/0130249 A1 & EP 1628356 A1 & CA 2518925 A & KR 10-2005-0116146 A & CN 1762068 A & KR 10-1043264 B

Document 3: Huajie Chen, Hui Huang, Xianwei Huang, John N. Clifford, Amparo Forneli, Emilio Palomares, Xiaoyan Zheng, Liping Zheng, Xianyou Wang, Ping Shen, Bin Zhao and Songting Tan, High Molar Extinction Coefficient Branchlike Organic Dyes Containing Di(p-tolyl)phenylamine Donor for Dye-Sensitized Solar Cells Applications, J. Phys. Chem. C, 2010, Vol.114, No.7, pp.3280-3286

Document 4: Se Woong Park, Kyung-In Son, Min Jae Ko, Kyungkun Kim, Nam-Gyu Park, Effect of donor moiety in organic sensitizer on spectral response, electrochemical and photovoltaic properties, Synthetic Metals, 2009, Vol.159, No.23-24, pp.2571-2577

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-278112 A（シャープ株式会社）2006.10.12, 全文、全図（ファミリーなし）	1-4, 10-11 5-9
X Y	WO 2004/082061 A1（日本化薬株式会社）2004.09.23, 全文、全図 & JP 4841248 B & US 2006/0130249 A1 & EP 1628356 A1 & CA 2518925 A & KR 10-2005-0116146 A & CN 1762068 A & KR 10-1043264 B	12-16 5-9

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4 X

3 2 3 9

▲辻▼ 弘輔

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	Huajie Chen, Hui Huang, Xianwei Huang, John N. Clifford, Amparo Forneli, Emilio Palomares, Xiaoyan Zheng, Liping Zheng, Xianyou Wang, Ping Shen, Bin Zhao and Songting Tan, High Molar Extinction Coefficient Branchlike Organic Dyes Containing Di(p-tolyl)phenylamine Donor for Dye-Sensitized Solar Cells Applications, J. Phys. Chem. C, 2010, Vol.114, No.7, pp. 3280-3286	12-16 5-9
X Y	Se Woong Park, Kyung-In Son, Min Jae Ko, Kyungkun Kim, Nam-Gyu Park, Effect of donor moiety in organic sensitizer on spectral response, electrochemical and photovoltaic properties, Synthetic Metals, 2009, Vol.159, No.23-24, pp.2571-2577	12-16 5-9
A	JP 2009-032547 A (ソニー株式会社) 2009.02.12, 請求項1、図4 & US 2010/0116340 A1 & EP 2175516 A1 & WO 2009/016869 A1 & CN 101595594 A & KR 10-2010-0038077 A	1-11

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項 1 に係る発明は、分子サイズが異なるとともに少なくとも一方は分子内に少なくとも一つのアルキル側鎖を有する二種類の増感色素を、多孔性半導体層に吸着させた、色素増感太陽電池の発明であるのに対し、請求項 1 2 ～ 1 6 に係る発明は特定の構造を有する増感色素の発明である。両発明の間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴が存在するとは認められない。

また、請求項 1 に係る発明は下記文献 1 により新規性が認められず、請求項 1 2 ～ 1 6 に係る発明は下記文献 2 ～ 4 により新規性が認められない。よって、この点からみても、請求項 1 に係る発明と、請求項 1 2 ～ 1 6 に係る発明との間に、同一の又は対応する特別な技術的特徴が存在するとは認められない。

したがって、この国際出願には、二以上の発明が記載されていると認められる。

文献 1 : JP 2006-278112 A (シャープ株式会社) 2006. 10. 12, 全文、全図 (ファミリーなし)

文献 2 : WO 2004/082061 A1 (日本化薬株式会社) 2004. 09. 23, 全文、全図 & JP 4841248 B & US 2006/0130249 A1 & EP 1628356 A1 & CA 2518925 A & KR 10-2005-0116146 A & CN 1762068 A & KR 10-1043264 B

文献 3 : Huajie Chen, Hui Huang, Xianwei Huang, John N. Clifford, Amparo Forneli, Emilio Palomares, Xiaoyan Zheng, Liping Zheng, Xianyou Wang, Ping Shen, Bin Zhao and Songting Tan, High Molar Extinction Coefficient Branchlike Organic Dyes Containing Di(p-tolyl)phenylamine Donor for Dye-Sensitized Solar Cells Applications, J. Phys. Chem. C, 2010, Vol.114, No.7, pp.3280-3286

文献 4 : Se Woong Park, Kyung-In Son, Min Jae Ko, Kyungkun Kim, Nam-Gyu Park, Effect of donor moiety in organic sensitizer on spectral response, electrochemical and photovoltaic properties, Synthetic Metals, 2009, Vol.159, No.23-24, pp.2571-2577