



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311709 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101118338

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C07F5/02 (2006.01)

H01G9/035 (2006.01)

H01M10/056 (2010.01)

H01G9/20 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/31

歐洲專利局

11004433.6

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：川田健太郎 KAWATA, KENTARO (JP)；後藤智久 GOTO, TOMOHISA (JP)；依納席維 尼可來 IGNATYEV, NIKOLAI (UA)；舒爾特 麥可 SCHULTE, MICHAEL (DE)；吉崎浩樹 YOSHIKAZAKI, HIROKI (JP)；柏恩哈德 愛德華 BERNHARDT, EDUARD (DE)；柏納特彼奇納 維拉 BERNHARDT-PITCHOUGINA, VERA (RU)；偉納 赫爾吉 WILLNER, HELGE (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 75 頁

(54)名稱

電解質配方

ELECTROLYTE FORMULATIONS

(57)摘要

本發明係關於電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物及彼等在電化學及/或光電子裝置諸如光伏電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器的用途，較佳關於彼等在染料或量子點敏化太陽能電池中的用途。

式 (I)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201311709 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101118338

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 23 日

(51)Int. Cl.：

C07F5/02 (2006.01)

H01G9/035 (2006.01)

H01M10/056 (2010.01)

H01G9/20 (2006.01)

(30)優先權：2011/05/31

歐洲專利局

11004433.6

(71)申請人：麥克專利有限公司 (德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：川田健太郎 KAWATA, KENTARO (JP)；後藤智久 GOTO, TOMOHISA (JP)；依納席維 尼可來 IGNATYEV, NIKOLAI (UA)；舒爾特 麥可 SCHULTE, MICHAEL (DE)；吉崎浩樹 YOSHIKAZAKI, HIROKI (JP)；柏恩哈德 愛德華 BERNHARDT, EDUARD (DE)；柏納特彼奇納 維拉 BERNHARDT-PITCHOUGINA, VERA (RU)；偉納 赫爾吉 WILLNER, HELGE (DE)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 75 頁

(54)名稱

電解質配方

ELECTROLYTE FORMULATIONS

(57)摘要

本發明係關於電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物及彼等在電化學及/或光電子裝置諸如光伏電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器的用途，較佳關於彼等在染料或量子點敏化太陽能電池中的用途。

式 (I)



發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101118338

※申請日：101 年 05 月 23 日

※IPC 分類：

C08F 5/02 (2006.01)

H01G 9/35 (2006.01)

H01M 10/56 (2010.01)

H01G 9/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

電解質配方

Electrolyte formulations

二、中文發明摘要：

本發明係關於電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物及彼等在電化學及/或光電子裝置諸如光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器的用途，較佳關於彼等在染料或量子點敏化太陽能電池中的用途。

三、英文發明摘要：

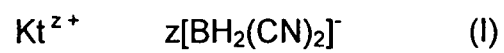
The present invention relates to electrolyte formulations comprising at least one compound comprising a dihydridodicyanoborate anion and their use in an eletrochemical and/or optoelectronic device such as a photovoltaic cell, a light emitting device, an electrochromic or photo-electrochromic device, an electrochemical sensor and/or biosensor, preferably their use in a dye or quantum dot sensitized solar cell.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：式(I)



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物及彼等在電化學及/或光電子裝置諸如光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器的用途，較佳關於彼等在染料或量子點敏化太陽能電池中的用途。

【先前技術】

電解質配方形成電化學及/或光電子裝置的關鍵部分，且裝置之效能主要取決於此等電解質之各種組份的物理及化學性質。術語電解質係以下文定義之電解質配方之含義使用於本文中且將同等地使用於本文內之電解質配方。

仍阻礙許多電化學及/或光電子裝置且特別是染料或量子點敏化太陽能電池的技術應用之因素為，由以有機溶劑為主之電解質的揮發性所引起的可靠度問題。在例如 DSC 面板中維持電解質緊密封極其困難，該面板必須承受每日日夜循環之溫差及相伴的電解質之熱膨脹。縮寫 DSC 表示染料敏化太陽能電池。此問題原則上可藉由使用以離子液體為主之電解質解決。回顧 “Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”，參見：William R Pitner 等人之 “Application of Ionic Liquids in Electrolyte System” Green Chemistry. 第 6 冊，（2010）。離子液體或液體鹽通常為通常具有低於 373 K 的熔點之

由有機陽離子及一般無機陰離子組成的離子物質。近來各種二元離子液體電解質已經應用於染料敏化太陽能電池。WO 2007/093961 及 WO 2009/083901 描述迄今為止用於 DSC 的以離子液體為主之電解質的最佳功率轉換效率，該電解質含有顯著量的具有四氫硼酸根（TCB）陰離子之有機鹽。

然而，仍需要新穎且經改良的以離子液體為主之電解質，其具有提供較佳或相等 DSC 效率之改良性質。

【發明內容】

因此本發明之目標為提供用於電化學及/或光電子裝置（諸如光伏電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器，特別是用於染料或量子點敏化太陽能電池，特佳用於染料敏化太陽能電池）之電解質配方，該裝置在廣泛溫度範圍（介於 -20°C 至 85°C 之間）下具有改良性質諸如示範性功率轉換效率。

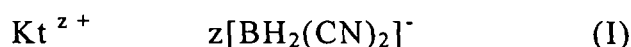
令人驚訝地，發現包含二氫二氫硼酸根陰離子之電解質配方滿足該等需要。

咸信包含二氫二氫硼酸根陰離子之電解質配方降低氧化還原-偶合物質（例如 I^- 和 I_3^- ）之能斯脫擴散阻力（Nernst diffusion resistance）及支持氧化態的染料和還原劑之間的氧化還原反應快速動力。

本發明因此首先係關於一種電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氫硼酸根陰離子之化合物。

有關根據本發明的包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物的陽離子之選擇本身沒有任何限制。因此，陽離子可為無機或有機陽離子。具有鹼金屬陽離子之化合物為用於合成具有有機陽離子或非用於合成之起始材料中的鹼金屬陽離子之金屬陽離子的化合物之較佳起始材料。

本發明此外有關一種電解質配方，其包含至少一種式 (I) 化合物



其中

z 表示 1、2、3 或 4 及

Kt^{z+} 表示選自下列群組之無機陽離子或有機陽離子

式 (1) 之氧鎰陽離子或式 (2) 之鎢陽離子



其中 R^0 彼此獨立地各自表示具有 1-8 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基、非經取代的苯基或經 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、 CN 或鹵素取代的苯基，且在式 (2) 之鎢陽離子的情況下另外各自獨立地表示 $(R''')_2N$ -和 R' 彼此獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基、 R^{1*} 彼此獨立地為非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基和 R''' 彼此獨立地為直鏈或支鏈 C_1 至 C_6 烷基；

符合式 (3) 之鉍陽離子



其中

R 在各情況下彼此獨立地表示

H、OR'、N(R')₂，先決條件為在式 (3) 中最多一個 R 為 OR' 或 N(R')₂，

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，其中一或二個 R 可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及一或多個取代基 R 可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 / 或經 -OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 取代且其中一或兩個不在 α-位置之非相鄰碳原子可經選自下列基團之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-，其中 R' 各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立

地爲鹵素；

符合式（4）之磷陽離子



其中

R^2 在各情況下彼此獨立地表示

H、OR' 或 $N(R')_2$ ，

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，

其中一或二個 R^2 可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及一或多個取代基 R^2 可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 / 或經 -OH、-OR'、-CN、- $N(R')_2$

、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O) $N(R')_2$

、-SO₂ $N(R')_2$ 、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'

、-S(O)R'、-SO₂R' 取代及其中 R^2 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團

置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-

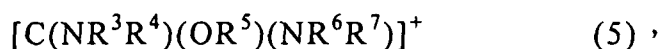
、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-

、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)($N(R')_2$)NR'-

、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-，其中 R' 各自獨立地爲 H、非-氟

化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (5) 之脲鎗陽離子



其中

R^3 至 R^7 彼此獨立地各自表示

H，其中 R^5 不為 H，

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，其中 R^3 至 R^7 中之一或二個取代基可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 R^3 至 R^7 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 / 或經 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代及其中 R^3 至 R^7 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-

、 $-\text{SO}_2\text{NR}'-$ 、 $-\text{OP}(\text{O})\text{R}'\text{O}-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{R}')_2)\text{NR}'-$ 、 $-\text{P}(\text{R}')_2=\text{N}-$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}'-$ ，其中 R' 各自獨立地為 H 、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (6) 之硫脲鎗陽離子



其中

R^3 至 R^7 彼此獨立地各自表示

H ，其中 R^5 不為 H ，

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

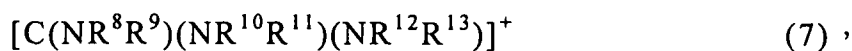
具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，其中 R^3 至 R^7 中之一或二個取代基可完全經鹵素（特別是 $-\text{F}$ 及/或 $-\text{Cl}$ ）取代及 R^3 至 R^7 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 $-\text{F}$ 及/或 $-\text{Cl}$ ）取代，及/或經 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}'$ 、 $-\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 、 $-\text{SR}'$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{NO}_2$ 取代且其中 R^3 至 R^7 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及/或原子基團置換： $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{O}-$

、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{N}^+(\text{R}')_2-$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}'\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NR}'-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'-$ 、 $-\text{OP}(\text{O})\text{R}'\text{O}-$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{N}(\text{R}')_2)\text{NR}'-$ 、 $-\text{P}(\text{R}')_2=\text{N}-$ 或 $-\text{P}(\text{O})\text{R}'-$ ，其中 R' 各自獨立地為 H 、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (7) 之胍鎗陽離子



其中

R^8 至 R^{13} 彼此獨立地各自表示

H 、 $-\text{CN}$ 、 $\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{OR}'$ ，

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，其中 R^8 至 R^{13} 中之一或二個取代基可完全經鹵素（特別是 $-\text{F}$ 及/或 $-\text{Cl}$ ）取代及 R^8 至 R^{13} 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 $-\text{F}$ 及/或 $-\text{Cl}$ ）取代及/或經 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}'$ 、

$-\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}'$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}'$ 、

$-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')_2$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{X}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{X}$ 、

$-\text{SR}'$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}'$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}'$ 、 $-\text{NO}_2$ 取代及其中 R^8 至 R^{13} 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原

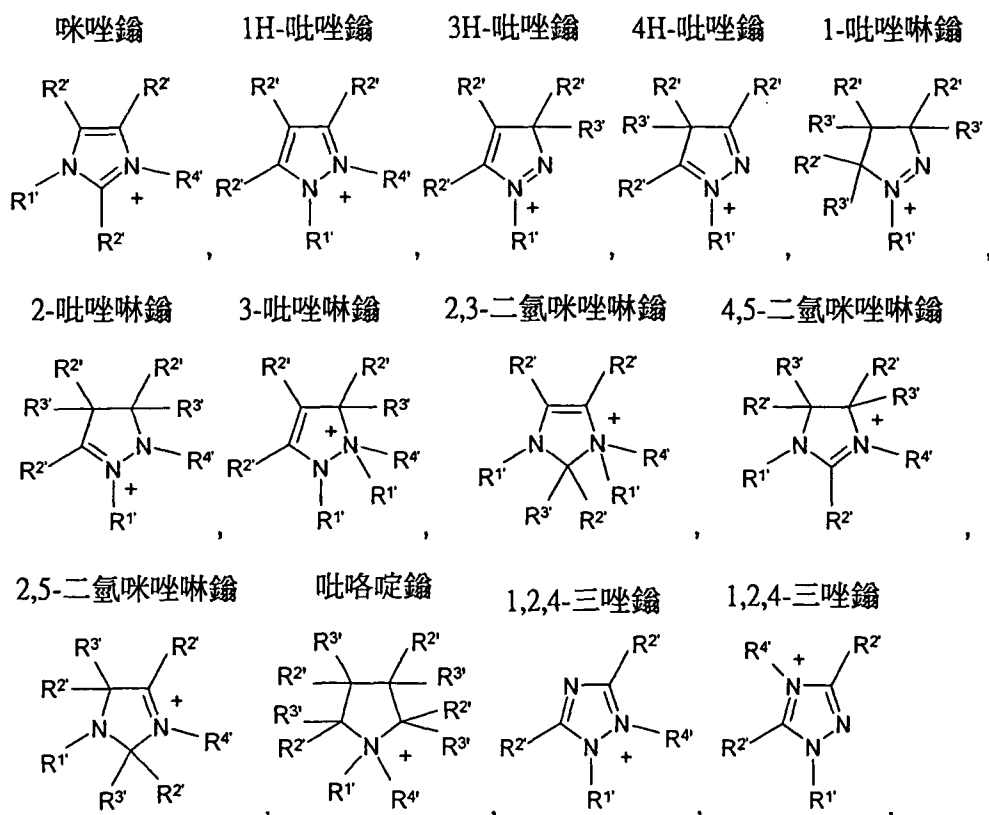
子及/或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、
 -C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、
 -SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R'))₂NR'-、-P(R')₂=N-
 或 -P(O)R'-，其中 R'各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化
 或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷
 基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

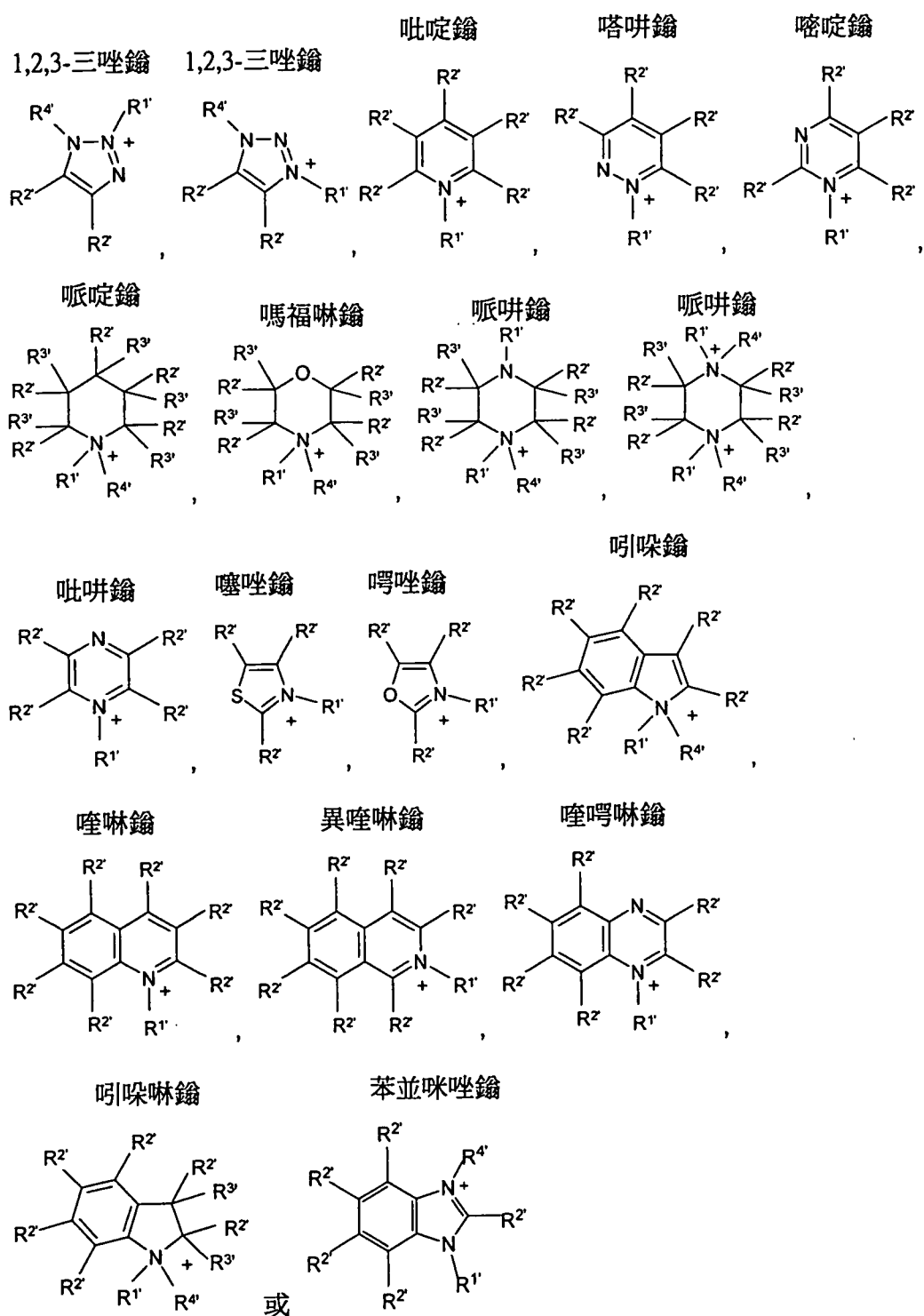
符合式 (8) 之雜環陽離子



其中

HetN^{z+}表示選自下列群組之雜環陽離子





其中取代基

R^1 , 至 R^4 , 彼此獨立地各自表示

H, 先決條件爲 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 一起在一個陽離子中不爲 H,

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯

基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，

飽和、部分或完全不飽和雜芳基，雜芳基 -C₁-C₆-烷基或芳基 -C₁-C₆-烷基及

R^{2'} 另外表示 F、Cl、Br、I、-CN、-OR'、-N(R')₂、-P(O)(R')₂、-P(O)(OR')₂、-P(O)(N(R')₂)₂、-C(O)R'、-C(O)OR'、-C(O)X、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 及 / 或 NO₂，先決條件為 R^{1'}、R^{3'}、R^{4'} 在此情況下彼此獨立地為 H 及 / 或具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基、具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

其中取代基 R^{1'}、R^{2'}、R^{3'} 及 / 或 R^{4'} 也可一起形成環系統，

其中 R^{1'} 至 R^{4'} 中之一至三個取代基可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 R^{1'} 至 R^{4'} 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及 / 或經 -OH、-OR'、N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代，但其中 R^{1'} 和 R^{4'} 不可同時完全經鹵素取代且其中，在取代基 R^{1'} 至 R^{4'} 中，一或二個非鍵結至雜原子之非相鄰碳原子可經選自下列群組

之原子及/或原子基團置換： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、
 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、
 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、
 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R'-$ ，

其中 R' 各自獨立地為 H 、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素

且鹵素為 F 、 Cl 、 Br 或 I 。

有機陽離子的例子也為具有 $z=4$ 之帶電度的聚銨離子或三苯甲基鎢 (tritylium) 陽離子，其中苯基可經具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基、具有 2 至 20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基或具有 2 至 20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基取代。

電解質配方可包括或包含上述和下述必要或任意成分、基本上由上述和下述必要或任意成分組成或由上述和下述必要或任意成分組成。

具有有機陽離子之式 (I) 化合物諸如 N,N -二甲基- N -丁基-胍鎢、 N,N -二甲基- N -烯丙基-胍鎢、3-烯丙基-1-甲基咪唑鎢、正丁基吡啶鎢、 N -烯丙基吡啶鎢、 N -丁基- N -甲基-吡咯鎢、 N -烯丙基- N -甲基吡咯鎢、1-丁基-3-甲基三唑鎢或 1-烯丙基-3-甲基三唑鎢陽離子係從 Zhang Y. 和 Shreeve J.M., *Angew. Chem.* 2011, 第 123 冊, 第 965-967 頁得知。然而，此引文沒有描述包含如上所述之式 (I) 化合物的電解質配方且其沒有揭示該等化合物作為用於

給定的電化學及/或光電裝置（特別是用於 DSC）的電解質配方之組分的特定用途。上述有機鹽類係經由與 $\text{Ag}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ 陰離子交換反應合成。

另外具有有機或無機陽離子之式 (I) 化合物例如從 Spielvogel B.F. 等人之 *Inorg. Chem.* 1984, 23、3262-3265, Das M.K. 等人之 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63、1281-1283、1990 和 B. Györi 等人之 *Journal of Organometallic Chemistry*, 255, 1983, 17-28, 得知。

陽離子 $[\text{Kt}]^{z+}$ 此外也可為無機，特別是金屬陽離子或 NO^+ 。金屬陽離子可包括選自週期表第 1 至 12 族之金屬。較佳金屬陽離子為鹼金屬陽離子，諸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、或 Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{+3} 、 Yb^{+3} 、 La^{+3} 、 Sc^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Nd^{+3} 、 Tb^{+3} 、 Sm^{+3} 或錯合物（含有配位體）金屬陽離子，其包括稀土族、過渡或貴金屬像銻、釕、銩、鈹、鉑、銲、鈷、鎳、鐵、鉻、鉬、鎢、釩、鈦、鋯、鉛、鈦、鈾、金。鹼金屬較佳為鋰、鈉或鉀。

陽離子 $[\text{Kt}]^{z+}$ 較佳為有機陽離子及 z 較佳為 1 或 2，特佳為 1。

$[(\text{R}^0)_3\text{O}]^+$ 陽離子或 $[(\text{R}^0)_3\text{S}]^+$ 陽離子之 R^0 較佳為具有 1-8 個 C 原子之直鏈烷基，較佳具有 1-4 個 C 原子，特別是甲基或乙基，非常特佳為乙基。一特佳鎵陽離子為二乙基-甲基鎵或三乙基鎵。

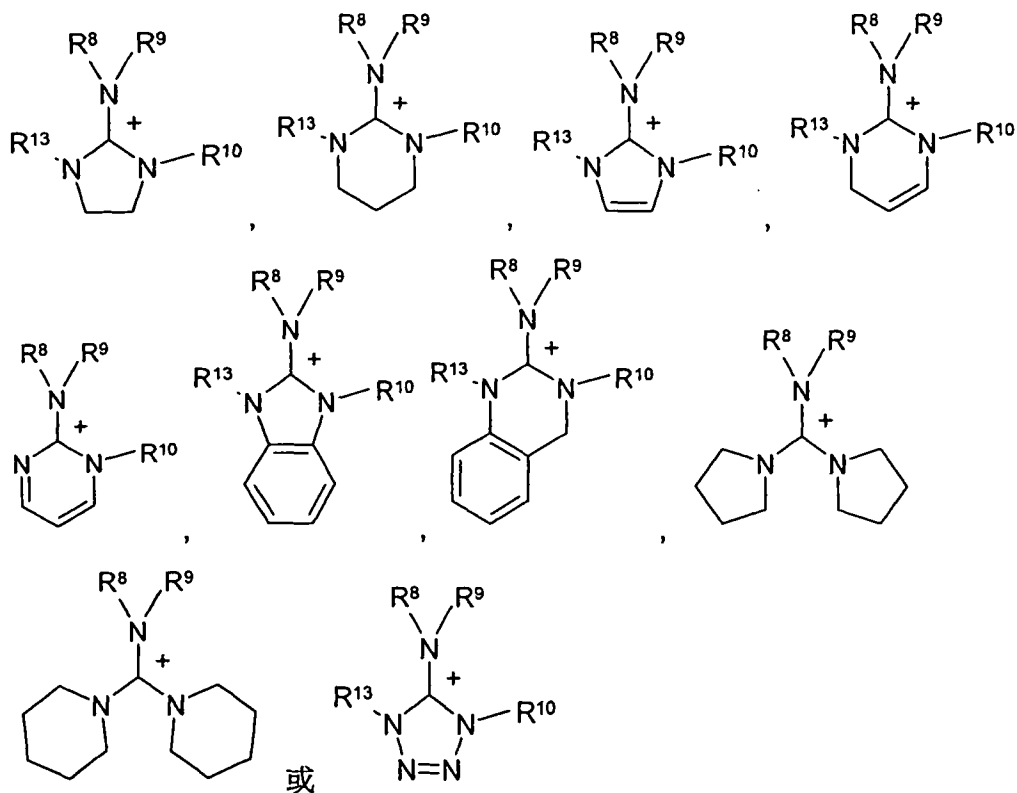
為了本發明目的，完全不飽和環烷基取代基也表示芳族取代基。

根據本發明，式（3）至（7）化合物之適當取代基 R 和 R² 至 R¹³ 較佳為：H、C₁-至 C₂₀-，特別是 C₁-至 C₁₄-烷基，及飽和或不飽和（即亦為芳族）C₃-至 C₇-環烷基，其可經 C₁-至 C₆-烷基取代，特別是苯基，其可經 C₁-至 C₆-烷基取代。

在式 (3) 或 (4) 化合物中之取代基 R 和 R² 可為相同或不同。取代基 R 和 R² 較佳為不同。

取代基 R 和 R² 特佳爲甲基、乙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、戊基、己基、辛基、癸基或十四基。

最多四個胍鎗陽離子 $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ 的取代基亦可以形成單-、二-或多環陽離子之方式成對鍵結。不限制一般性，該等胍鎗陽離子的例子為：

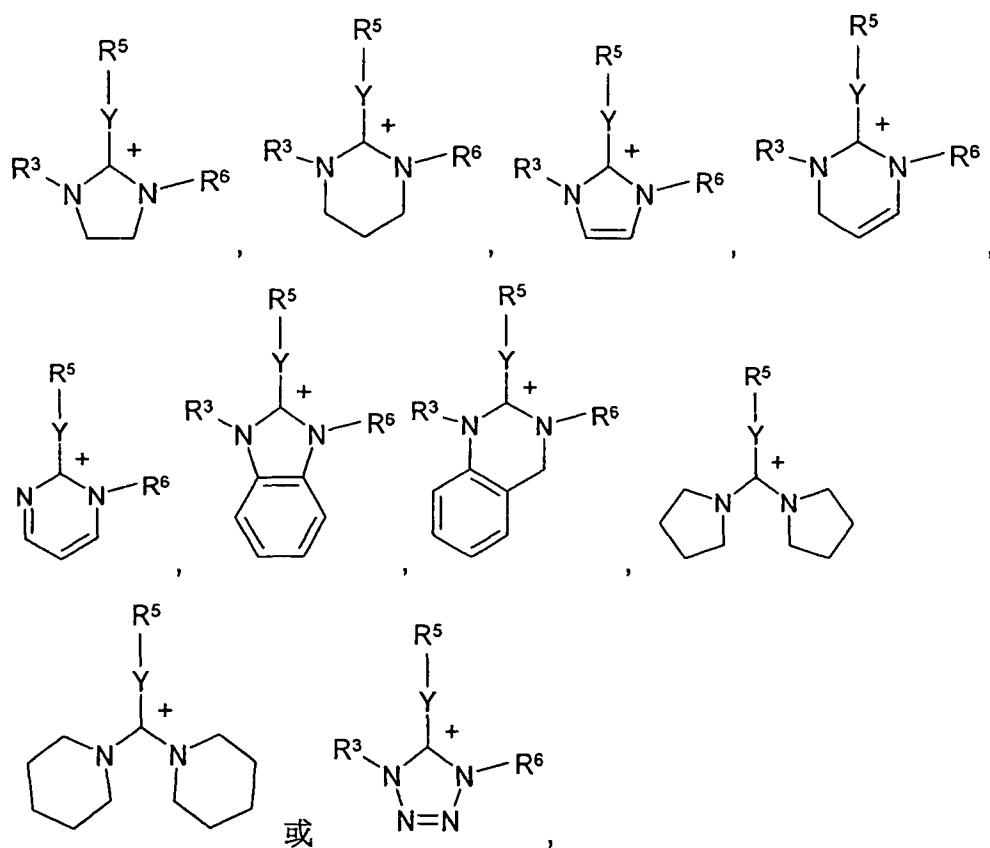


其中取代基 R^8 至 R^{10} 和 R^{13} 可具有如上所示之意義或特佳意義。若需要，如上所示胍鎗陽離子之碳環或雜環亦

可經以下基團取代：直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烷基、直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直鏈或支鏈 C_1 - C_6 -烷氧基、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、經取代或非經取代的苯基或非經取代或經取代的雜環，其中 X 和 R' 具有如上所示之意義。

最多四個脲鎗陽離子 $[C(NR^3R^4)(OR^5)(NR^6R^7)]^+$ 或硫脲鎗陽離子 $[C(NR^3R^4)(SR^5)(NR^6R^7)]^+$ 的取代基亦可以形成單-、二-或多環陽離子之方式成對鍵結。

不限制一般性，該等陽離子的例子係如下所示，其中 $Y=O$ 或 S ：



其中取代基 R^3 、 R^5 和 R^6 可具有如上所示之意義或特

佳意義。若需要，上文所示陽離子之碳環或雜環亦可經以下基團取代：直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烷基、直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直鏈或支鏈 C_1 - C_6 -烷氧基、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、經取代或非經取代的苯基或非取代或未經取代的雜環，其中 X 和 R' 具有如上所示之意義。

取代基 R^3 至 R^{13} 各自彼此獨立地較佳為具有 1 至 16 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。式 (5) 至 (7) 化合物中之取代基 R^3 和 R^4 、 R^6 和 R^7 、 R^8 和 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 及 R^{12} 和 R^{13} 可為相同或不同。 R^3 至 R^{13} 各自彼此獨立地特佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、三級-丁基、二級丁基、苯基、己基或環己基，非常特佳為甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基或正己基。

根據本發明，式 (8) 化合物之適當取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 各自彼此獨立地較佳為

H ；先決條件為在一個陽離子中 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 一起不為 H ，

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基，其任意地可經氟化或全氟化，

具有 2 至 20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或具支鏈烯基，其任意地可經氟化，

具有 2 至 20 個 C 原子及一或多個三鍵之直鏈或具支鏈炔基，其任意地可經氟化或

具有 2 至 8 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷氧基烷基，
且假設 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不會同時全氟化。

取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 各自彼此獨立地特佳為具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，其任意地可經氟化或全氟化或具有 2 至 8 個 C 原子之直鏈或支鏈烷氧基烷基，且假設 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不會同時全氟化。取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 各自彼此獨立地特佳為甲基、乙基、烯丙基、異丙基、丙基、丁基、二級丁基、三級-丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、環己基、甲氧基乙基、甲氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基甲基、苯基或苯甲基。彼等非常特佳為甲基、乙基、正丙基、正丁基或甲氧基乙基。在吡咯啉鎂、哌啶鎂或吡啶鎂化合物中，二個取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 較佳為不同。

根據本發明，式 (8) 化合物之適當取代基 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 特佳為：H、直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{20} -，特別是 C_1 -至 C_{12} -烷基、及飽和或不飽和（即亦為芳族） C_3 -至 C_7 -環烷基，其可經取代直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烷基取代，特別是苯基。

取代基 $R^{2'}$ 或 $R^{3'}$ 在各情況下彼此獨立地為特別是 H、甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基、環己基、苯基或苯甲基。 $R^{2'}$ 特佳為 H、甲基、乙基、異丙基、正丙基、正丁基或二級丁基。 $R^{3'}$ 特佳為 H。 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 非常特佳為 H。

具有 1-20 個 C 原子的直鏈或支鏈烷基表示具有 1 個、2 個、3 個、4 個、5 個、6 個、7 個、8 個、9 個、10 個、11 個、12 個、13 個、14 個、15 個、16 個、17 個、18

個、19 個或 20 個 C 原子的烷基，例如甲基、乙基、異丙基、正丙基、二級丁基、正丁基、三級丁基、正戊基、1-、2-或 3-甲基丁基、1,1-、1,2-或 2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、正庚基、正辛基、乙基己基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基、正十三基、正十四基、正十五基、正十六基、正十七基、正十八基、正十九基或二十基，其可任意經氟化或全氟化。術語“全氟化”表示在給定烷基中所有 H 原子經 F 原子取代。術語“氟化”表示在給定烷基中至少一個 H 原子經 F 原子取代。

具有 2 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烯基，其中也可存在多數個雙鍵，為（例如）烯丙基、2-或 3-丁烯基、異丁烯基、二級-丁烯基，此外 4-戊烯基、異戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、 $-C_9H_{17}$ 、 $-C_{10}H_{19}$ 至 $-C_{20}H_{39}$ ，較佳烯丙基、2-或 3-丁烯基、異丁烯基、二級-丁烯基，此外較佳 4-戊烯基、異戊烯基或己烯基，其可任意經部分氟化。

具有 2 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈炔基，其中也可能存在多數個參鍵，為（例如）乙炔基、1-或 2-丙炔基、2-或 3-丁炔基，此外 4-戊炔基、3-戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17}$ 至 $-C_{20}H_{37}$ ，較佳乙炔基、1-或 2-丙炔基、2-或 3-丁炔基、4-戊炔基、3-戊炔基或己炔基，其可任意經部分氟化。

具有 2 至 12 個 C 原子之直鏈或支鏈烷氧基烷基為（例如）甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基-2-甲基-乙基、2-甲氧基-丙基、2-甲氧基-2-甲基-丙

基、1-甲氧基丁基、1-甲氧基-2,2-二甲基-乙基、1-甲氧基-戊基、1-甲氧基己基、1-甲氧基-庚基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基-2-甲基-乙基、1-乙氧基丁基、1-乙氧基-2,2-二甲基-乙基、1-乙氧基戊基、1-乙氧基己基、1-乙氧基庚基、丙氧基甲基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基-2-甲基-乙基、1-丙氧基丁基、1-丙氧基-2,2-二甲基-乙基、1-丙氧基戊基、丁氧基甲基、1-丁氧基乙基、1-丁氧基丙基或1-丁氧基丁基。特佳爲甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、2-甲氧基-丙基、1-甲氧基丙基、2-甲氧基-2-甲基-丙基或1-甲氧基丁基。

芳基- C_1 - C_6 -烷基表示（例如）苯甲基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基或苯基己基，其中苯基環以及伸烷基鏈皆可部分或完全，如上所述，經鹵素（特別是-F及/或-Cl）取代，或部分經-OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-C(O)OR'、-C(O)R'、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂取代且R'和X具有如上所述之意義。

具有3-7個C原子之非經取代的飽和、部分或完全不飽和環烷基因此爲環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環庚烯基、環戊-1,3-二烯基、環己烯基、環己-1,3-二烯基、環己-1,4-二烯基、苯基、環庚烯基、環庚-1,3-二烯基、環庚-1,4-二烯基或環庚-1,5-二烯基，其各自可經直鏈或支鏈C₁-至C₆-烷基取代，其中該環烷基或經直鏈或支鏈C₁-至C₆-烷基取代之環烷基也可依次經鹵素原子（諸如

F、Cl、Br 或 I，特別是 F 或 Cl)，或經 -OH、-OR'、
 -N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、
 -C(O)X、-C(O)OR'、-C(O)R'、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、
 -S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代且 R' 和 X 具有如上所述之
 意義。

在取代基 R、R² 至 R¹³ 或 R^{1'} 至 R^{4'} 中，非鍵結於雜原子的 α-位置之一或二個非相鄰碳原子也可係經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、
 -SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺R'₂-、-P(O)R'O-、
 -C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(NR'₂)NR'-、
 -PR'₂=N- 或 -P(O)R'-，其中 R' = 非-氟化、部分氟化或全
 氟化 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或
 經取代的苯基。

不限制一般性，以此方式修飾之取代基 R、R² 至 R¹³ 和 R^{1'} 至 R^{4'} 的例子為：

-OCH₃、-OCH(CH₃)₂、-CH₂OCH₃、-CH₂-CH₂-O-CH₃
 、-C₂H₄OCH(CH₃)₂、-C₂H₄SC₂H₅、-C₂H₄SCH(CH₃)₂
 、-S(O)CH₃、-SO₂CH₃、-SO₂C₆H₅、-SO₂C₃H₇
 、-SO₂CH(CH₃)₂、-SO₂CH₂CF₃、-CH₂SO₂CH₃、-O-
 C₄H₈-O-C₄H₉、-CF₃、-C₂F₅、-C₃F₇、-C₄F₉、-C(CF₃)₃
 、-CF₂SO₂CF₃、-C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅、-CHF₂、-CH₂CF₃
 、-C₂F₂H₃、-C₃FH₆、-CH₂C₃F₇、-C(CFH₂)₃、-CH₂C(O)OH
 、-CH₂C₆H₅、-C(O)C₆H₅ 或 P(O)(C₂H₅)₂。

在 R' 中或在 R^{1*} 中，C₃-至 C₇-環烷基為（例如）環丙

基、環丁基、環戊基、環己基或環庚基。

在 R' 中或在 R^{1*} 中，經取代之苯基表示經下列取代之苯基：直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烷基、直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-OH$ 、直鏈或支鏈 $-C_1$ - C_6 -烷氧基、 $N(R'')_2$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-SO_2X'$ 、 $-SR''$ 、 $-S(O)R''$ 、 $-SO_2R''$ 、 $SO_2N(R'')_2$ 或 SO_3H ，其中 X' 表示 F 、 Cl 或 Br 和 R'' 表示如 R' 所定義之非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_6 -烷基或 C_3 -至 C_7 -環烷基，例如鄰-、間-或對-甲基苯基、鄰-、間-或對-乙基苯基、鄰-、間-或對-丙基苯基、鄰-、間-或對-異丙基苯基、鄰-、間-或對-三級-丁基苯基、鄰-、間-或對-硝基苯基、鄰-、間-或對-羥基苯基、鄰-、間-或對-甲氧基苯基、鄰-、間-或對-乙氧基苯基、鄰-、間-或對-(三氟甲基)苯基、鄰-、間-或對-(三氟甲氧基)苯基、鄰-、間-或對-(三氟甲磺基)苯基、鄰-、間-或對-氟苯基、鄰-、間-或對-氯苯基、鄰-、間-或對-溴苯基、鄰-、間-或對-碘苯基，進一步較佳為 2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二羥基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氟苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二氯苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二溴苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-或 3,5-二甲氧基苯基、5-氟-2-甲基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基或 2,4,5-三甲基苯基。

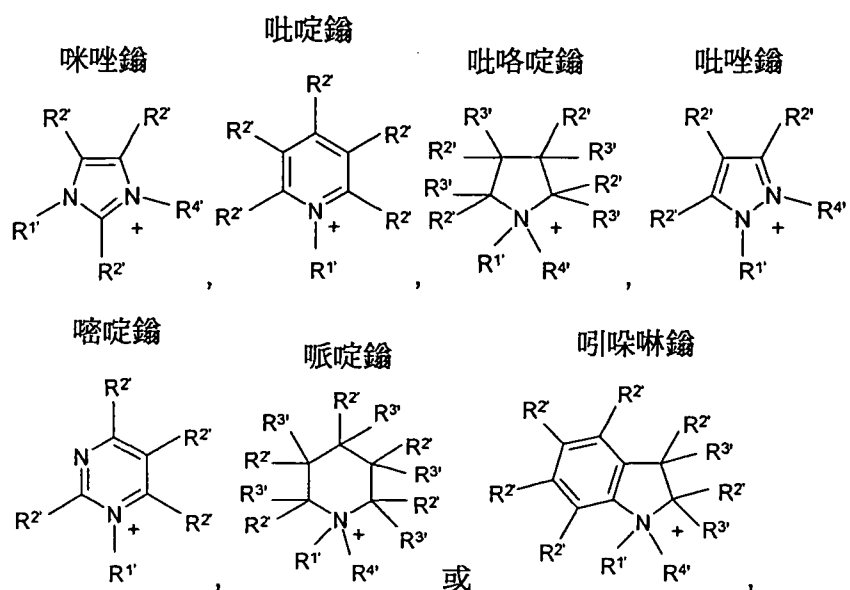
在 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中，雜芳基表示具有 5 至 13 個環員之飽

和或不飽和單-或雙環雜環基團，其中可在存 1、2 或 3 個 N 及/或 1 或 2 個 S 或 O 原子和雜環基團可為經直鏈或支鏈 C₁-至 C₆-烷基、直鏈或支鏈 C₁-至 C₆-烯基、-CN、-NO₂、F、Cl、Br、I、-OH、-N(R'')₂、直鏈或支鏈 C₁-C₆-烷氧基、-COOH、-C(O)OR''、-C(O)R''、-SO₂X'、-SO₂N(R'')₂、-SR''、-S(O)R''、-SO₂R''或 SO₃H 單-或多-取代，其中 X'和 R''具有如上所示之意義。雜環基較佳為經取代或非經取代之 2-或 3-呋喃基、2-或 3-噻吩基、1-、2-或 3-吡咯基、1-、2-、4-或 5-咪唑基、3-、4-或 5-吡唑基、2-、4-或 5-噁唑基、3-、4-或 5-異噁唑基、2-、4-或 5-噻唑基、3-、4-或 5-異噻唑基、2-、3-或 4-吡啶基、2-、4-、5-或 6-嘧啶基，此外更佳為 1,2,3-三唑-1-、-4-或-5-基、1,2,4-三唑-1-、-4-或-5-基、1-或 5-四唑基、1,2,3-噁二唑-4-或-5-基、1,2,4-噁二唑-3-或-5-基、1,3,4-噻二唑-2-或-5-基、1,2,4-噻二唑-3-或-5-基、1,2,3-噻二唑-4-或-5-基、2-、3-、4-、5-或 6-2H-噻喃基、2-、3-或 4-4H-噻喃基、3-或 4-嗒咭基、吡咭基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯並呋喃基、2-、3-、4-、5-、6-或 7-苯並噻吩基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或 7-1H-吲哚基、1-、2-、4-或 5-苯並咪唑基、1-、3-、4-、5-、6-或 7-苯並吡唑基、2-、4-、5-、6-或 7-苯並噁唑基、3-、4-、5-、6-或 7-苯並異噁唑基、2-、4-、5-、6-或 7-苯並噻唑基、2-、4-、5-、6-或 7-苯並異噻唑基、4-、5-、6-或 7-苯並-2,1,3-噁二唑基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-喹啉基、1-、3-、4-、5-、6-、7-或 8-異喹

啉基、1-、2-、3-、4-或 9-呋唑基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或 9-吡啶基、3-、4-、5-、6-、7-或 8-噻啉基、2-、4-、5-、6-、7-或 8-噻唑啉基或 1-、2-或 3-吡咯啉基。

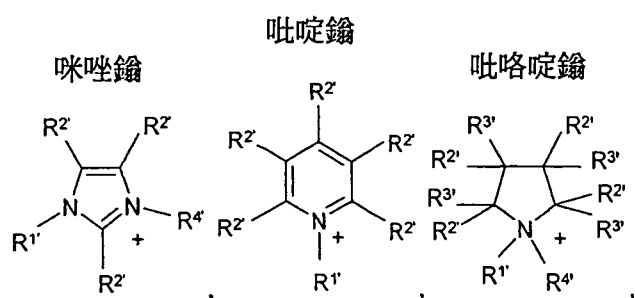
雜芳基-C₁-C₆-烷基類似於芳基-C₁-C₆-烷基表示（例如）吡啶基甲基、吡啶基乙基、吡啶基丙基、吡啶基丁基、吡啶基戊基、吡啶基己基，其中上述雜環此外可以此方式連接到伸烷基鏈。

HetN^{z+}較佳為



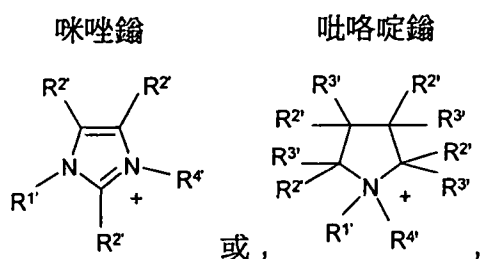
其中取代基 R^{1'}至 R^{4'}各自彼此獨立地具有如上所述之意義。

HetN^{z+}特佳為



其中取代基 R^{1'}至 R^{4'}各自彼此獨立地具有如上所述之意義。

HetN^{z+} 非常特佳為



其中取代基 R^{1'} 至 R^{4'} 各自彼此獨立地具有如上所述之意義。
 咪唑鎧或吡咯啉鎧陽離子內之 R^{1'} 至 R^{4'} 的較佳意義以下
 列術語定義：

較佳的 1,1-二烷基吡咯啉鎧陽離子為（例如）1,1-二
 甲基吡咯啉鎧、1-甲基-1-乙基吡咯啉鎧、1-甲基-1-丙基-
 吡咯啉鎧、1-甲基-1-丁基吡咯啉鎧、1-甲基-1-戊基吡咯
 啉鎧、1-甲基-1-己基吡咯啉鎧、1-甲基-1-庚基吡咯啉鎧
 、1-甲基-1-辛基吡咯啉鎧、1-甲基-1-壬基吡咯啉鎧、1-甲
 基-1-癸基吡咯啉鎧、1,1-二乙基吡咯啉鎧、1-乙基-1-丙
 基吡咯啉鎧、1-乙基-1-丁基吡咯啉鎧、1-乙基-1-戊基吡
 咯啉鎧、1-乙基-1-己基吡咯啉鎧、1-乙基-1-庚基吡咯啉
 鎧、1-乙基-1-辛基吡咯啉鎧、1-乙基-1-壬基吡咯啉鎧、
 1-乙基-1-癸基吡咯啉鎧、1,1-二丙基吡咯啉鎧、1-丙基-1-
 甲基吡咯啉鎧、1-丙基-1-丁基吡咯啉鎧、1-丙基-1-戊基-
 吡咯啉鎧、1-丙基-1-己基吡咯啉鎧、1-丙基-1-庚基吡咯
 啉鎧、1-丙基-1-辛基吡咯啉鎧、1-丙基-1-壬基吡咯啉鎧
 、1-丙基-1-癸基吡咯啉鎧、1,1-二丁基吡咯啉鎧、1-丁基-
 1-甲基吡咯啉鎧、1-丁基-1-戊基吡咯啉鎧、1-丁基-1-己
 基吡咯啉鎧、1-丁基-1-庚基吡咯啉鎧、1-丁基-1-辛基吡
 咯啉鎧、1-丁基-1-壬基吡咯啉鎧、1-丁基-1-癸基吡咯啉

鎗、1,1-二戊基吡咯啉鎗、1-戊基-1-己基吡咯啉鎗、1-戊基-1-庚基吡咯啉鎗、1-戊基-1-辛基吡咯啉鎗、1-戊基-1-壬基吡咯啉鎗、1-戊基-1-癸基吡咯啉鎗、1,1-二己基吡咯啉鎗、1-己基-1-庚基吡咯啉鎗、1-己基-1-辛基吡咯啉鎗、1-己基-1-壬基吡咯啉鎗、1-己基-1-癸基吡咯啉鎗、1,1-二己基吡咯啉鎗、1-己基-1-庚基吡咯啉鎗、1-己基-1-辛基吡咯啉鎗、1-己基-1-壬基吡咯啉鎗、1-己基-1-癸基吡咯啉鎗、1,1-二庚基吡咯啉鎗、1-庚基-1-辛基吡咯啉鎗、1-庚基-1-壬基吡咯啉鎗、1-庚基-1-癸基吡咯啉鎗、1,1-二辛基吡咯啉鎗、1-辛基-1-壬基吡咯啉鎗、1-辛基-1-癸基吡咯啉鎗、1,1-二壬基吡咯啉鎗、1-壬基-1-癸基吡咯啉鎗或1,1-二癸基吡咯啉鎗。非常特佳者為1-丁基-1-甲基吡咯啉鎗或1-丙基-1-甲基吡咯啉鎗。

較佳的1-烷基-1-烷氧基烷基吡咯啉鎗陽離子為（例如）1-甲氧基甲基-1-甲基-吡咯啉鎗、1-甲氧基甲基-1-乙基-吡咯啉鎗、1-（2-甲氧基乙基）-1-甲基吡咯啉鎗、1-（2-甲氧基乙基）-1-乙基吡咯啉鎗、1-（2-甲氧基乙基）-1-丙基吡咯啉鎗、1-（2-甲氧基乙基）-1-丁基吡咯啉鎗、1-（2-乙氧基乙基）-1-甲基吡咯啉鎗、1-乙氧基甲基-1-甲基吡咯啉鎗、1-乙氧基甲基-1-乙基-吡咯啉鎗。非常特佳者為1-（2-甲氧基乙基）-1-甲基吡咯啉鎗。

較佳的1,3-二烷基咪唑鎗陽離子為（例如）1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1-甲基-3-丙基咪唑鎗、1,2,3-三甲基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎗、

1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎧、1-丁基-3-甲基咪唑鎧、1-甲基-3-戊基咪唑鎧、1-乙基-3-丙基咪唑鎧、1-丁基-3-乙基咪唑鎧、1-乙基-3-戊基咪唑鎧、1-丁基-3-丙基咪唑鎧、1,3-二甲基咪唑鎧、1,3-二乙基咪唑鎧、1,3-二丙基咪唑鎧、1,3-二丁基咪唑鎧、1,3-二戊基咪唑鎧、1,3-二己基咪唑鎧、1,3-二庚基咪唑鎧、1,3-二辛基咪唑鎧、1,3-二壬基咪唑鎧、1,3-二癸基咪唑鎧、1-己基-3-甲基咪唑鎧、1-庚基-3-甲基咪唑鎧、1-甲基-3-辛基咪唑鎧、1-甲基-3-壬基咪唑鎧、1-癸基-3-甲基咪唑鎧、1-乙基-3-己基咪唑鎧、1-乙基-3-庚基咪唑鎧、1-乙基-3-辛基咪唑鎧、1-乙基-3-壬基咪唑鎧或1-癸基-3-乙基咪唑鎧。特佳陽離子為1-乙基-3-甲基咪唑鎧、1-丁基-3-甲基咪唑鎧或1-甲基-3-丙基咪唑鎧。

較佳的1-烷氧基烷基-3-烷基咪唑鎧陽離子為（例如）1-甲氧基甲基-3-甲基咪唑鎧、1-甲氧基甲基-3-乙基咪唑鎧、1-甲氧基甲基-3-丁基咪唑鎧、1-（2-甲氧基乙基）-3-甲基咪唑鎧、1-（2-甲氧基乙基）-3-乙基咪唑鎧、1-（2-甲氧基乙基）-3-丙基咪唑鎧、1-（2-甲氧基乙基）-3-丁基咪唑鎧、1-（2-乙氧基乙基）-3-甲基咪唑鎧、1-乙氧基甲基-3-甲基咪唑鎧。

較佳的1-烯基-3-烷基咪唑鎧陽離子為（例如）1-烯丙基-3-甲基咪唑鎧或1-烯丙基-2,3-二甲基咪唑鎧。

根據本發明之式（I）化合物的有機陽離子較佳為式（2）、（3）和（4）之銻、鉍、磷陽離子或式（8）之雜

環陽離子，特佳地如上所述的式（2）之鎰陽離子或式（8）雜環陽離子。

根據本發明之式（I）化合物的有機陽離子非常特佳為式（8）之雜環陽離子，其中 HetN^{2+} 係如上述所定義，其中取代基 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{4'}$ 各自彼此獨立地具有如上所述之意義。式（I）化合物之有機陽離子非常特佳為咪唑鎰，其中取代基 $\text{R}^{1'}$ 至 $\text{R}^{4'}$ 各自彼此獨立地具有如上所述之意義或具有如上所述之 1,3-二烷基咪唑鎰、1-烯基-3-烷基咪唑鎰或 1-烷氧基烷基-3-烷基咪唑鎰的特佳意義之一。

特別適當的式 I 之有機陽離子為 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎰、1-乙基-3-甲基咪唑鎰、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎰、1-(2-甲氧基乙基)-3-甲基咪唑鎰、1-丁基-3-甲基咪唑鎰、三丁基-甲基銨、四-正丁基銨、三丁基-甲基鎂、四苯基鎂、二乙基-甲基鎰、S-乙基-N,N,N',N'-四甲基異硫脲鎰、1-烯丙基-3-甲基咪唑鎰、1-烯丙基-2,3-二甲基咪唑鎰、1-氰甲基-3-甲基咪唑鎰、1-甲基-3-丙炔基咪唑鎰（imidazlium）、1,1-二甲基吡咯啶鎰或三甲基鎰。

對熟習該技藝者不言而喻者為取代基（諸如）例如根據本發明化合物中之 C、H、N、O、Cl、F 可被對應同位素置換。

式（I）化合物可根據或基於如 Zhang Y.和 Shreeve J.M.之 *Angew. Chem.* 2011、123、965-967；Spielvogel B.F.等人之 *Inorg. Chem.* 1984、23、3262-3265；Das M.K.等人之 *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 1281-1283, 1990 和 B.

Györi 等人之 *Journal of Organometallic Chemistry*, 255, 1983, 17-28 中所描述之已經公知的方法合成。

其中 Kt^{2+} 為 Na^+ 之式 (I) 化合物可以非常簡單之方式經由四氫-硼酸鈉與氰三烷基甲矽烷之反應另外製備，其中該烷基獨立地表示具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。

此方式可在空氣中進行，較佳在乾燥氛圍中，例如在乾燥空氣、氮氣或氬氣下且可在有機溶劑中或若一種起始材料在反應溫度下、在介於 10°C 和 200°C 之間的溫度下為液體則在沒有有機溶劑下進行。

可用之有機溶劑為例如乙腈、二甲氧基乙烷、二甘二甲醚、四氫呋喃或甲基-三級-丁基醚。

四氫-硼酸鈉是市售。

氰三烷基甲矽烷（其中烷基獨立地表示具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或具支鏈烷基）在一些情況下是市售或可藉由已知方法合成。例如，可能藉由在鹼金屬碘化物及任意元素碘存在下鹼金屬氰化物與三烷基氯甲矽烷之反應來產生氰三烷基甲矽烷（M.T. Reetz, I. Chatziosifidis, *Synthesis*, 1982, 第 330 頁；J.K. Rasmussen, S. M. Heilmann 及 L.R. Krepski, *The Chemistry of Cyanotrimethylsilane in G.L. Larson* (編輯) „*Advances in Silicon Chemistry*“, 第 1 卷, 第 65-187 頁, JAI Press 公司, 1991; WO 2008/102661 A1)。使用氰化鈉及碘化鈉或氰化鉀或碘化鉀為特佳。較佳地，鹼金屬碘化物相對於 1 mol/l 鹼金屬

氰化物及三烷基氯甲矽烷應使用於 0.1 mol/l。該反應必須在乾燥氛圍中（例如在乾燥空氣、氮或氬中）進行。

氰三烷基甲矽烷之烷基可相同或不同。較佳地，彼等為相同。氰三烷基甲矽烷之例子為（諸如）氰三甲基甲矽烷、氰三乙基甲矽烷、氰二甲基乙基甲矽烷、氰三異丙基甲矽烷、氰三丙基甲矽烷或氰三丁基甲矽烷。特佳為使用氰三甲基甲矽烷。

製備其中陽離子為有機陽離子或非鈉之無機陽離子的式（I）化合物之方法為一種置換反應（metathesis reaction）（鹽-交換反應），其中陽離子將如一般已知和於文獻諸如例如，於 P. Wasserscheid, T. Welton（編輯），Ionic Liquids in Synthesis，二級版，WILEY-VCH，Weinheim，2008 中所述置換。

在化學上，電解質為含有使該物質為導電性的游離離子之任何物質。最典型的電解質是離子性溶液，但也可能為熔融電解質和固體電解質。根據本發明的電解質配方因此為導電性介質，基本上是由於存在至少一種以溶解或以熔融狀態存在且進行解離成離子性成分之物質，即經由離子物質移動來支持導電性。但是，該導電性可能不是染料敏化太陽能電池之電解質的作用之主要相關性。因此，本發明的範圍並不限定於高導電性的電解質介質。

術語電解質可使用於也包含如電解質配方所揭示之所有成分的術語電解質配方。

根據本發明之電解質配方可包括或包含該等必要或任

意成分、基本上由該等必要或任意成分組成或由該等必要或任意成分組成。可使用於該等試劑或組成物中之所有化合物或組分為已知且市售或可由已知方法合成。

二氫二氰硼酸根化合物在電解質配方中之典型莫耳濃度在 0.1 M 至 5.5 M，較佳 0.8 M 至 3.5 M 之範圍內。此在電解質中之莫耳濃度可利用一或多種式 (I) 化合物來達成，其中 Kt^{2+} 具有如上所述或較佳所述之意義。

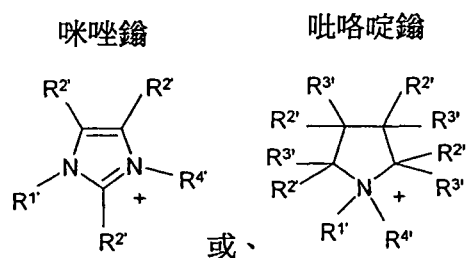
較佳地，莫耳濃度係利用至少一種係如上所述或較佳所述之式 (I) 化合物來達成。為了本發明目的，莫耳濃度係指 25°C 下之濃度。

本發明此外係關於一種電解質配方，其包含至少一種如上所述或較佳所述之式 (I) 化合物與氧化還原活性物質諸如碘化物/三碘化物、二茂鐵衍生物或 $Co(II)/Co(III)$ 錯合物對（諸如 $Co(II)/Co(III)(dbbip)_2$ ，其中 dbbip 表示 2,6-雙（1'-丁基苯並咪唑-2'-基）吡啶、 $Co(II)/Co(III)(bpy)_3$ ，其中 bpy 表示聯吡啶或其烷基化聯吡啶衍生物、 $Co(II)/Co(III)(dmb)_3$ ，其中 dmb 表示 4,4'-二甲基-2,2'-聯吡啶、 $Co(II)/Co(III)(dtb)_3$ ，其中 dtb 表示 4,4'-二-三級-丁基-2,2'-聯吡啶、 $Co(II)/Co(III)(phen)_3$ ，其中 phen 表示 1,10-啡啉，較佳係碘與至少一碘化物鹽之氧化還原對。

本發明電解質配方較佳包含碘 (I_2)。較佳地，其包含 0.0005 至 7 mol/dm³，更佳 0.01 至 5 mol/dm³ 且最佳 0.05 mol/dm³ 至 1 mol/dm³ 之 I_2 。

碘化物鹽由無機或有機陽離子及作為陰離子之 I^- 組成

。對陽離子種類不存在限制。然而，為限制不同陽離子在電解質配方中之量，尤其對於 DSC 而言，應如已針對式 (I) 化合物所闡述來使用有機陽離子。較佳地，電解質配方包含至少一種碘化物鹽，其中有機陽離子獨立地選自以下群組



其中取代基

$R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 彼此獨立地各自表示 H 或具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

$R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 彼此獨立地各自表示

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，其任意地可經部分氟化或全氟化，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，其任意地可經部分氟化，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，其任意地可經部分氟化。

較佳地，該電解質配方包含一種碘化物鹽、二種碘化物鹽或三種碘化物鹽。特佳地，該電解質配方包含一種碘化物鹽。

至少一種碘化物鹽的特佳例子為碘化 1-乙基-3-甲基咪唑鎧 (emim I)、碘化 1-丙基-3-甲基咪唑鎧 (pmim I)、碘化 1-丁基-3-甲基-咪唑鎧 (bmim I)、碘化 1-己基-3-

甲基咪唑鎓 (hmim I)、碘化 1,3-二甲基-咪唑鎓 (mmim I)、碘化 1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓 (amim I)、碘化 N-丁基-N-甲基-吡咯啉鎓 (bmpl I) 或碘化 N,N-二甲基-吡咯啉鎓 (mmpI I)。

電解質配方之其他組份為一或數種其他鹽、溶劑及其他，如下文進一步所示。

若電解質配方為二元系統，則其包含兩種鹽，即一種其他鹽或碘化物鹽及如上所述之式 (I) 化合物。若電解質配方為三元系統，則其包含兩種其他鹽及/或碘化物鹽及如上所述之式 (I) 化合物。二元系統包含 90-10 重量%，較佳 70-30 重量%，更佳 55-40 重量%之其他鹽或碘化物鹽及 10-90 重量%，較佳 30-70 重量%或更佳 45-60 重量%之如上所述之式 (I) 化合物。此段落內之百分比係相對於存在於根據本發明電解質配方中之鹽的總量 (=100 重量%) 來表示。例如，本文不考慮其他下文所示通常任意之組份 (添加劑) (諸如具有未共用電子對之含 N 化合物、碘、溶劑、聚合物及奈米粒子) 之量。相同百分比適用於三元或四元系統，此意味著其他鹽之總量必須使用於給定範圍內，例如兩種其他離子液體以 (例如) 90-10 重量%包含於根據本發明電解質配方中。

根據本發明另一具體實例，電解質配方包含至少一種其他鹽，該鹽具有有機陽離子 (包含四級氮) 及選自以下之陰離子：鹵離子 (諸如 F^- 、 Cl^-)、多鹵離子、氟烷磺酸根、氟烷羧酸根、參 (氟烷基磺醯基) 甲基化物、雙 (

氟烷基磺醯基) 醯亞胺、雙(氟磺醯基) 醯亞胺、硝酸根、六氟磷酸根、參-、雙-及單-(氟烷基) 氟磷酸根、四氟硼酸根、二氟胺、三氟基甲基化物、四氟硼酸根、硫氰酸根、烷基磺酸根或烷基硫酸根，且氟烷鏈具有 1 至 20 個 C 原子，較佳全氟化、氟烷基具有 1 至 20 個 C 原子且烷基具有 1 至 20 個 C 原子。氟烷鏈或氟烷基較佳經全氟化。

較佳地，其他鹽係選自包含陰離子諸如硫氰酸根，四氟基硼酸根及/或雙(氟磺醯基) 醯亞胺之鹽，尤佳其他鹽為四氟基硼酸鹽。

至少一種其他鹽或較佳其他鹽之陽離子可選自如上述對式(I)化合物所定義之有機陽離子之中，亦包括較佳含義。

在本發明另一具體實例中，可將硫氰酸胍鎘添加至根據本發明電解質配方中。

在一較佳具體實例中，本發明電解質配方進一步包含至少一種含有具有非共用電子對之氮原子的化合物。該等化合物的例子係發現於 EP 0 986 079 A2，自第 2 頁第 40-55 行開始及第 3 頁第 14 行至第 7 頁第 54 行，其以引用方式明確併入本文中。具有非共用電子對之化合物的較佳例子包括咪唑及其衍生物，尤其苯並咪唑及其衍生物。

本發明之電解質配方可包含有機溶劑。較佳地，該電解質配方包含範圍介於 5%至 70%之間的包含二氫二氟硼酸根陰離子之化合物和範圍介於 70 %至 0 %之間的有機溶劑，以配方之總重量計。特佳地，該電解質配方包含小於

50%或小於 40%、更佳小於 30%、仍更佳小於 20%和甚至小於 10%之有機溶劑。最佳地，該電解質配方包含小於 5%之有機溶劑。例如，其實質上無有機溶劑。百分比係根據重量%來表示。

有機溶劑，若以該等如上所示之量存在，則可選自彼等於文獻中所揭示者。較佳地，溶劑，若存在，具有高於 160℃，更佳高於 190℃之沸點，諸如碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、 γ -丁內酯、 γ -戊內酯、戊二腈、己二腈、N-甲基嘔唑啉酮、N-甲基咯啉酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環脲（較佳為 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘧啉酮）、乙二醇二甲醚（較佳為四乙醇二甲醚）、環丁砜、較佳經不對稱取代之砜（例如 2-乙烷磺醯基-丙烷、1-乙烷磺醯基-2-甲基-丙烷或 2-(丙烷-2-磺醯基)-丁烷）、3-甲基環丁砜、二甲亞砜、磷酸三甲酯及經甲氧基取代之腈。其他可用溶劑為乙腈、苡腈及或戊腈。較佳有機溶劑為 γ -丁內酯和四乙二醇二甲醚。

若溶劑存在於電解質配方中，則可進一步包含聚合物作為膠凝劑，其中該聚合物係聚偏二氟乙烯、聚亞乙烯-六氟丙烯、聚亞乙烯-六氟丙烯-氯三氟乙烯共聚物、納菲（nafion）、聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙炔基吡咯啉酮、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩。添加該等聚合物至電解質配方中之目的係使液體電解質成為準固體或固體電解

質，因此改良溶劑保留，尤其在老化期間。

本發明電解質配方可進一步包含金屬氧化物奈米粒子，例如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 或 ZnO ，該等粒子亦能夠提高固體性及因此溶劑保留。

本發明電解質配方具有許多應用。例如，其可用於光電子及/或電化學裝置（諸如光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器）中。

本發明因此進一步係關於如上詳述之電解質配方在電化學及/或光電子裝置中之用途，該裝置為光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器。較佳地，電解質配方可用於染料敏化太陽能電池。

本發明因此另外係關於一種電化學及/或光電子裝置，該裝置為光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器，其包含一種包含至少一種包含二氫二氟硼酸根陰離子之化合物的電解質配方。

較佳地，該至少一種包含二氫二氟硼酸根陰離子之化合物為如上所述之式（I）化合物，包括全部較佳意義。

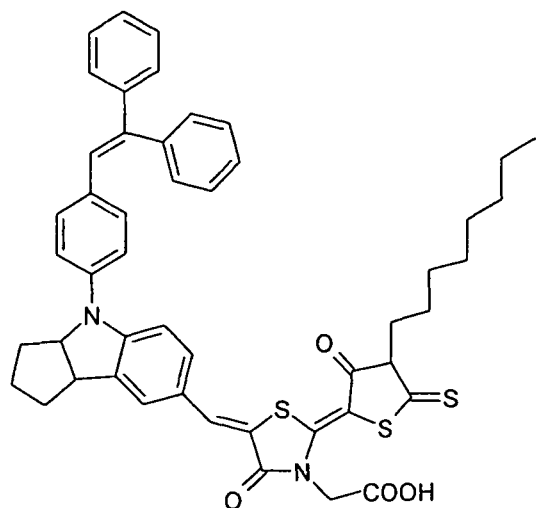
根據較佳具體實例，本發明裝置為染料或量子點敏化太陽能電池，尤佳為染料敏化太陽能電池。

在染料敏化太陽能電池中，使用染料來吸收日光以將其轉化為電能。有關染料的選擇本身沒有任何限制，只要

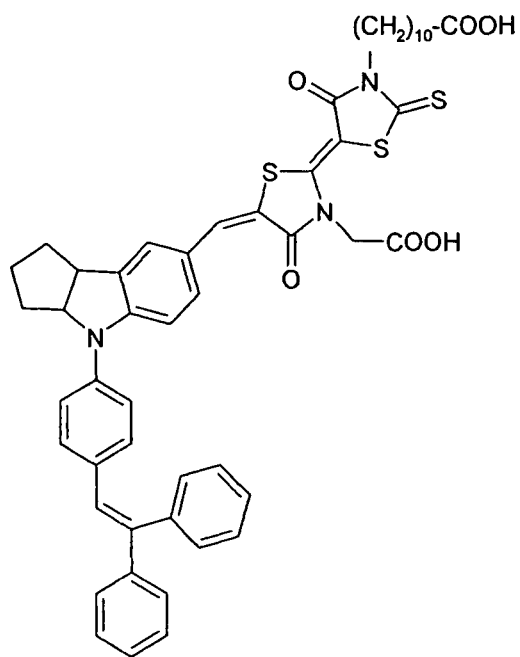
LUMO 能量狀態是略高於是被敏化的光電極之導帶邊緣。
染料的例子揭示於 EP 0 986 079 A2、EP 1 180 774 A2 或
EP 1 507 307 A1 中。

較佳染料為有機染料諸如 MK-1、MK-2 或 MK-3 (其
結構描述於 N. Koumura 等人之 J. Am. Chem. Soc.第 128
卷, 第 44 期, 2006 年, 14256-14257 之圖 1 中)、D102
(CAS 編號 652145-28-3)、D-149 (CAS 編號 786643-20-
7)、D205 (CAS 編號 936336-21-9)、D358 (CAS 編號
1207638-53-6)、YD-2 (如 T. Bessho 等人之 Angew.
Chem. Int. Ed.第 49 卷, 37, 6646-6649, 2010 中所述)
、Y123 (CAS 編號 1312465-92-1)、聯吡啶-釷染料諸如
N3 (CAS 編號 141460-19-7)、N719 (CAS 編號 207347-
46-4)、Z907 (CAS 編號 502693-09-6)、C101 (CAS 編
號 1048964-93-7)、C106 (CAS 編號 1152310-69-4)、
K19 (CAS 編號 847665-45-6)、HRS-1 (CAS 編號
906061-30-1, 如 K.J. Jiang 等之 Chem. Comm. 2460,
2006 中所述) 或三聯吡啶-釷染料諸如 N749 (CAS 編號
359415-47-7))。

D205 的結構為



D358 的結構為



特佳染料為 Z907 或 Z907Na，兩者都是兩親媒性釕敏化劑、C106、D358 或 HRS-1。染料 Z907Na 表示 $NaRu(2,2'-\text{聯吡啶}-4-\text{甲酸}-4'-\text{甲酸鹽}) (4,4'-\text{二壬基}-2,2'-\text{聯吡啶}) (NCS)_2$ 。

非常特佳染料為 Z907 或 Z907Na 及 / 或 D358。非常特佳染料為 Z907 或 Z907Na。

在特定具體實例中，該染料與膦酸 (phosphinic acid

）共吸附。磷酸之較佳例子為雙（3,3-二甲基-丁基）-磷酸（DINHOP），如 M.Wang 等人之 Dalton Trans., 2009, 10015-10020 中所揭示。

例如，染料敏化太陽能電池包含光電極、相對電極及位於光電極與相對電極之間的電解質配方或電荷傳輸材料，且其中敏化染料係吸附在光電極之表面上、在光電極面向相對電極一側之表面上。

根據本發明裝置之較佳具體實例，其包含半導體、如上所述之電解質配方及相對電極。根據本發明之較佳具體實例，該半導體基於選自由下列群組之材料：Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂ 及 / 或 CuInSe₂。較佳地，半導體包含中孔表面，由此增加任意被染料覆蓋且與電解質接觸之表面。較佳地，半導體存在於玻璃載體或塑膠或金屬箔上。較佳地，載體係導電的。

本發明裝置較佳包含相對電極。例如，位於玻璃上之摻雜氟之氧化錫或摻雜錫之氧化銦（分別為 FTO-或 ITO-玻璃），該玻璃經 Pt、碳（較佳為導電同素異型體）、聚苯胺或聚（3,4-伸乙基二氧基噻吩）（PEDOT）塗佈。除玻璃外，金屬基板諸如不銹鋼或鈦片亦為可能的基板。

本發明裝置可如先前技術之對應裝置一樣藉由簡單地用本發明電解質配方替代電解質來製造。例如，在染料敏化太陽能電池之情況下，裝置組合揭示於許多專利文獻（例如 WO 91/16719（實例 34 及 35））以及科學文獻（例

如 Barbé, C.J., Arendse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., Grätzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157; 及 Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., Grätzel, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336) 中。

較佳地，敏化半導體材料用作光電陽極。較佳地，相對電極為陰極。

本發明提供一種製備光電電池之方法，其包含使本發明電解質配方與半導體表面接觸之步驟，該表面任意經敏化劑塗佈。較佳地，半導體選自上文所給出之材料，且敏化劑較佳選自量子點及/或如上文所揭示之染料，尤佳選自染料。

較佳地，電解質配方可簡單地傾倒於半導體上。較佳地，藉由經由相對電極中之孔在電池內部腔中產生真空並添加電解質配方將該電解質配方施加至已包含相對電極的在其他方面都完成之裝置，如 Wang 等人之 J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336 之參考文獻中所揭示。

【實施方式】

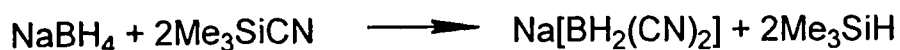
現將藉由以下實例說明本發明而不限其範圍：

實例 1：四氫硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎗 (emim TCB) 和二氫二氫硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎗之合成、示性和黏度/電導率測量

A) 四 氰 硼 酸 1-乙 基 -3-甲 基 咪 唑 鎂 係 根 據 WO 2004/072089, 實 例 9 和 12 及 E. Bernhardt 等 人 之 Z. Anorg. Allg. Chem., 2003, 629, 677-685 合 成。

B) 二 氫 二 氰 硼 酸 1-乙 基 -3-甲 基 咪 唑 鎂 :

步 驟 1 :



將 $\text{Na}[\text{BH}_4]$ (37.83 g, 1 mol) 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ (302 g, 3.04 mol) 在回流下混合且攪拌二天, 且將反應混合物保持在惰性氛圍下 (油 (pil) 浴 150°C) 。經過用冰浴中冷卻截留所得氫三甲基甲矽烷 ($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$, b.p. 6.7°C) 。隨後在真空中完全除去過量三甲矽基腈且在真空中乾燥所得二氫二氰硼酸鈉之鹽。產率 88.95 g (1 mol, 100%) 。以 NMR 和 X-射線分析將產物進行示性 :

x-射線結構 : $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$: $a=7.8136$ (3) , $b=7.8656$ (4) , $c=16.1764$ (7) Å , $\alpha=78.489$ (4) , $\beta=76.882$ (3) , $\gamma=72.197$ (4) ° , $V=912.75$, $Z=8$, $P-1$, $T=150$ K。

$^1\text{H}\{^1\text{B}\}$ -NMR (Lösungsmittel : CD_3CN ; Referenz : TMS) : δ , ppm=0.99 s (2H、 BH_2) 。

^{11}B -NMR (Lösungsmittel : CD_3CN ; Referenz : $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$) : δ , ppm=-42.2 t、 $^1\text{J}_{\text{B,H}}=95$ Hz。

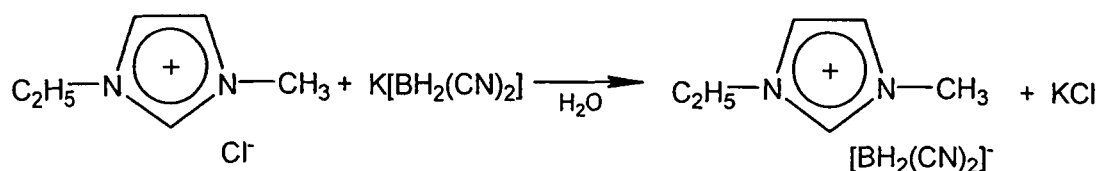
步驟 2：



將 $\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (24.8 g, 0.28 mol) 溶解在去離子水 (20 ml) 中，並添加 K_2CO_3 。將溶液用 260 ml 四氫呋喃稀釋並劇烈攪拌。將有機相分離且使用 K_2CO_3 乾燥。過濾之後使用旋轉蒸發器除去溶劑並在真空中乾燥所得鹽 $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ 。產率 28.1 g (0.27 mol, 96%)。

x-射線結構： $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ ： $a=7.3073$ (3)、 $b=9.5312$ (3)、 $c=7.3659$ (3) Å、 $\alpha=90$ 、 $\beta=109.965$ (5)、 $\gamma=90^\circ$ 、 $V=482.18$ $Z=4$ 、 $P2_1/c$ 、 $T=150$ K。

步驟 3：



將 $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (14.04 g) 溶解在去離子水 (10 ml) 中，且藉由混合添加溶解在去離子水 (10 ml) 中之氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (19.8 g)。用 CH_2Cl_2 (130 ml + 2 × 50 ml) 萃取離子液體。將合併之有機相用去離子水 (4 × 20 ml) 洗滌並使用 Na_2SO_4 乾燥。過濾之後使用旋轉蒸發器除去 CH_2Cl_2 。在真空中於 50°C 下將所得離子液體二氰硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎓乾燥同時攪拌二天。產率 16.3 g (0.093 mol)，69%。水含量 (Karl-Fischer 滴定) 為 44 ppm；氯離子含量為 18 ppm。

黏度 10.2 mPa s (20℃) 。

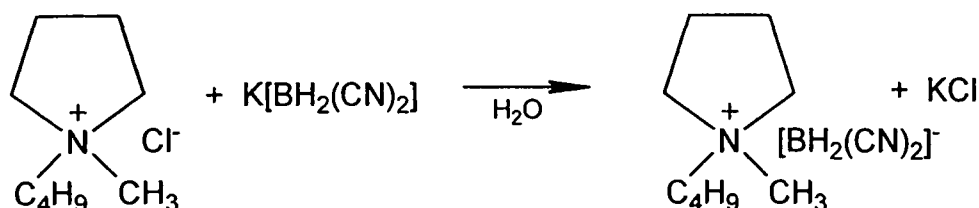
分解溫度 (開始) : 約 290℃ (DSC/TGA) 。

用 NMR-光譜將產物示性 :

^{11}B NMR (溶劑 : CD_3CN ; 參考物質 : $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$) , δ , ppm : -42.0 t , $^1\text{J}_{\text{H},\text{B}}=95$ Hz 。

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (溶劑 : CD_3CN ; 參考物質 : TMS) , δ , ppm : 8.56 br.s (1H 、 CH) ; 7.45 d,d (1H 、 CH) 、 $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}}=1.8$ Hz ; 7.39 d,d (1H 、 CH) 、 $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}}=1.7$ Hz ; 4.21 q (2H 、 CH_2) 、 $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}}=7.3$ Hz ; 3.86 s (3H 、 CH_3) ; 1.48 t (3H 、 CH_3) 、 $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}}=7.3$; 0.93 br. s (2H 、 BH_2) 。

C) 二氫二氰硼酸 N-丁基-N-甲基吡咯啶鎊



將 $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (13.9 g , 27.2 mmol) 溶解在去離子水 (10ml) 中 , 且藉由混合添加溶解在去離子水 (10ml) 中之氯化 1-丁基-1-甲基吡咯啶鎊 $[\text{bmpl}]\text{Cl}$ (23.8g) 。用 CH_2Cl_2 (2×100 ml + 50ml) 萃取離子液體 。將合併之有機相用去離子水 ($4 \times 20\text{ml}$) 洗滌並使用 Na_2SO_4 乾燥 。過濾之後使用旋轉蒸發器除去 CH_2Cl_2 。在真空中於 50℃ 下將所得離子液體二氫二氰硼酸 N-丁基-N-甲基吡咯啶鎊乾燥同時攪拌二天 。產率 23.0 g (0.111 mol) , 83% 。

氯離子含量為 21 ppm 。

黏度為 23.6 mPa s (20℃) 。

分解溫度 (開始) : 237℃ (DSC/TGA) 。

用 NMR-光譜將產物示性：

^{11}B NMR (溶劑 : CD_3CN ; 參考物質 : $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$) , δ
 , ppm : -42.0 t 、 $^1\text{J}_{\text{H},\text{B}}=94$ Hz 。

$^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ NMR (溶劑 : CD_3CN ; 參考物質 : TMS) , δ
 , ppm : 3.45 m (4H 、 2 CH_2 ,) ; 3.27 m (2H 、 CH_2) ;
 2.99 s (3H 、 CH_3) ; 2.19 m (4H 、 2 CH_2) ; 1.75 m (2H
 、 CH_2) ; 1.40 m (2H 、 CH_2) ; 0.98 t (3H 、 CH_3) 、
 $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}}=7.3$ Hz ; 1.01 s (2H 、 BH_2) 。

表1 給予所使用之離子液體的特定參數：

化合物	T [°C]	密度 [g/cm³]	動力黏度 [mPa/s]	傳導係數 [mS/cm]
emim TCB*	20	1.04	22.2	13.0
	40	1.03	11.2	23.2
	60	1.01	6.75	35.9
	80	1.00	4.53	50.5
emim 二氫二氰硼酸根	20	0.98	10.2	31.9
	40	0.97	6.47	50.5
	60	0.96	4.47	69.5
	80	0.95	3.30	
bmpl 二氫二氰硼酸根	20	0.93	23.6	13.3
	40	0.92	13.7	21.8
	60	0.91	8.82	31.8
	80	0.90	6.12	44.7
bmpl TCB*	20	0.98	62.7	4.2

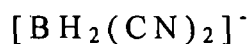
*非根據本發明

實例 2：二氫-二氰-硼酸三乙基-銻， $[(C_2H_5)_3S]^+ [BH_2(CN)_2]^-$ 的製備

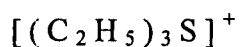


將 36.91 g (217 mmol) $AgNO_3$ 在 100 mL 的水中之溶液用 20 mL 37% HCl 處理。過濾沈澱劑 ($AgCl$) 並用 150 mL 水洗滌 5 次。將以此方式所得之 $AgCl$ 與 13.82 g (56.1 mmol) 的碘化三乙基銻 ($[Et_3S]I$) 在 60 mL 水中劇烈攪拌 24 小時。過濾黃色沈澱劑並使氯化三乙基銻 ($[Et_3S]Cl$) 水溶液與 4.87 g (55.4 mmol) 的二氫-二氰-硼

酸鈉 ($\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$) 反應。用 100+50+50 mL CH_2Cl_2 萃取反應混合物。將有機相用 10+10+10 mL 的水洗滌並用 Na_2SO_4 乾燥。過濾溶液且蒸餾掉溶劑。將殘餘物在真空中於 40°C 下乾燥過夜。獲得 8.06 g (43.8 mmol) 的液體二氫-二氰-硼酸三乙基銻 ($[\text{Et}_3\text{S}][\text{BH}_2(\text{CN})_2]$)。根據所使用之二氫-二氰-硼酸鹽 ($\text{Na}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$) 計算，產率為 79%。以 NMR 光譜將產物進行示性。



^{11}B -NMR (溶劑: CD_3CN) , δ , ppm: -41.9 t, $^1J(^1\text{H}, ^{11}\text{B}) = 94 \text{ Hz}$



^1H -NMR (溶劑: CD_3CN) , δ , ppm: 1.42 t (CH_3) , $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$; 3.23 q (CH_2) , $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ 。

^{13}C -NMR (溶劑: CD_3CN) , δ , ppm: 9.0 q,m (CH_3) , $^1J_{\text{C,H}} = 131 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{C,H}} = 4 \text{ Hz}$; 33.2 t,m (CH_2) , $^1J_{\text{C,H}} = 146 \text{ Hz}$, $^{2,3}J_{\text{C,H}} = 2-4 \text{ Hz}$, $^1J_{\text{C,C}} = 34 \text{ Hz}$ 。

實例 3：配方和裝置

合成以下電解質配方以證明根據本發明之電解質配方相對於含有 emim TCB 之先前技術電解質配方的料想不到之優點。

經由將碘化 1,3-二甲基咪唑鎓 (mmimI)、碘化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 (emimI)、碘、N-丁基苯並咪唑 (NBB) 及硫氰酸胍鎓 (guaSCN) 中之一或多者與如所示之對應

離子液體諸如 emim TCB 或 emim [BH₂(CN)₂] 或 bmp1 [BH₂(CN)₂] (二氫二氰硼酸 N-丁基-N-甲基吡咯啶鎘 = bmp1 DHB) 以如下所列之重量%混合製備電解質配方。

電解質 1	重量 %
-------	------

I ₂	2
mmim I	21
emim I	21
guaSCN	0.7
NBB	5
emim TCB	50.3
總計	100

電解質 2	重量 %
-------	------

I ₂	2
mmim I	21
emim I	21
guaSCN	0.7
NBB	5
bmp1 TCB	50.3
總計	100

電解質 3	重量 %
-------	------

I ₂	2
mmim I	21

emim I	21
guaSCN	0.7
NBB	5
emim BH ₂ (CN) ₂	50.3
總計	100

電解質 4	重量 %
I ₂	2
mmim I	21
emim I	21
guaSCN	0.7
NBB	5
bmpl BH ₂ (CN) ₂	50.3
總計	100

以上所引用的化合物為市售或可根據已知文獻方法合成。

染料敏化太陽能電池係如 US 5,728,487 或 WO 2007/093961 中所揭示來製造：

雙層中孔 TiO₂ 電極係如 Wang P 等人之 J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336, 特別是第 14337 頁中所述製備，以便獲得由雙層結構組成的光電陽極。為了製備透明奈米多孔 TiO₂ 電極，藉由使用手動印表機將含有松香醇溶劑及直徑為 20 nm 的銳鈦礦相之奈米微粒 TiO₂ 的網版印刷糊沈積於透明導電基板上至 5 mm×5 mm 正方形形狀

。印刷糊在攝氏 120 度下乾燥 10 分鐘。接著將含有直徑為 400 nm 之 TiO_2 的另一網版印刷糊沈積於奈米多孔層之頂部以製備不透明層。接著將雙層膜在攝氏 500 度下燒結 1 小時，得到底層透明層（7 微米厚）及頂部不透明層（4 微米厚）。在燒結之後，在攝氏 70 度下將電極浸於 TiCl_4 （Merck）之 40 mM 水溶液中 30 分鐘且隨後以純水充分地沖洗。因此經 TiCl_4 處理之電極在染料敏化前夕在攝氏 500 度下乾燥 30 分鐘。將電極在攝氏 19 度下浸入乙腈（Merck HPLC 等級）與三級丁醇（Merck）（v : v=1 : 1）之 0.3 mM Z907 染料溶液中達 60 小時。相對電極用如上述參考文獻中所揭示之熱裂解方法製備。將一小滴鉑酸（Merck）之 5 mM 溶液以 $8 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 澆鑄於導電基板上並乾燥。染料敏化太陽能電池藉由使用 30 微米厚 Bynel（DuPont, USA）熱熔膜以加熱進行密封來裝配。以如上所述之各電解質配方填充內部間隔來製造對應裝置。

染料 Z907 為兩親媒性釕敏化劑 $\text{Ru}(2,2'\text{-聯吡啶 } 4,4'\text{-二甲酸}) (4,4'\text{-二壬基 } 2,2'\text{-聯吡啶}) (\text{NCS})_2$ 或同義地 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dnbpy})(\text{NCS})_2]$ 。

為了獲得準確的光強度值，根據 Seigo Ito 等人之“Calibration of solar simulator for evaluation of dye-sensitized solar cells”，Solar Energy Materials & Solar Cells 82, 2004, 421 對模擬日光之 Air Mass 1.5 Global（AM1.5G）進行光譜校正。

在模擬日光之 Air Mass 1.5（AM 1.5）與溫度控制下

對如上所述製造之含電解質 1 至 4 的裝置進行光電流 - 電壓曲線之測量，該裝置係放置在於 1 日照下之冷卻至 25℃ 之黑板上。將 4 mm×4 mm 之光罩放置在裝置的頂部上以界定光投射面積。電池間隙為約 20 微米。

能量轉換效率通常為能量轉換機之有效輸出量與光輻射之輸入量之間就能量而言的比率，該比率係藉由使用可調節電阻負載（adjustable resistant load）以最優化電功率輸出量來測定。

表 2 總結上面引用的電解質配方之測量結果：

電解質	J _{sc} [mAcm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF	η [%]
1*	10.52	0.71	0.71	5.34
2*	9.74	0.75	0.60	4.28
3	10.73	0.72	0.71	5.50
4	10.86	0.74	0.62	4.96

* 非根據本發明

J_{sc} = 短路電流

V_{oc} = 開路電壓

FF = 填充因數

η = 功率轉換效率

表 2 證明若使用相同陽離子，則包含二氫二氟硼酸根作為陰離子之電解質的效能好於或等於包含 TCB 作為陰離子之電解質。

實例 4：配方和裝置

合成以下電解質配方以證明根據含有任意有機溶劑之本發明電解質配方相對於含有 emim TCB 和任意有機溶劑之電解質配方的料想不到之優點。

經由將碘化 1,3-二甲基咪唑鎗 (mmimI)、碘化 1-乙基-3-甲基咪唑鎗 (emimI)、碘化 1-丙基-3-甲基咪唑鎗 (pmimI)、碘化 1-烯丙基-3-甲基咪唑鎗 (烯丙基 MIMI)、碘、N-丁基苯並咪唑 (NBB)、硫氰酸胍鎗 (guaSCN)、 γ -丁內酯 (GBL)、四乙二醇二甲基醚 (TG) 中之一或多者與如所示之對應離子液體諸如 emim TCB 或 emim $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (=emim DHB) 以如下所列之重量 % 混合製備電解質配方。

電解質 5	重量 %
-------	------

I ₂	3.5
----------------	-----

pmim I	21
--------	----

mmim I	20
--------	----

guaSCN	0.5
--------	-----

NBB	5
-----	---

emim TCB	25
----------	----

GBL	25
-----	----

總計	100
----	-----

電解質 6	重量 %
-------	------

I ₂	3.5
----------------	-----

pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5
emim DHB	25
GBL	25
總計	100

電解質 7	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5
emim TCB	25
TG	25
總計	100

電解質 8	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5

emim DHB	25
TG	25
總計	100

電解質 9	重量 %
I ₂	4.3
emim I	15
mmim I	14.2
烯丙基 MIMI	15.1
guaSCN	0.8
NBB	5.9
emim TCB	44.7
總計	100

電解質 10	重量 %
I ₂	4.3
emim I	15
mmim I	14.2
烯丙基 MIMI	15.1
guaSCN	0.8
NBB	5.9
emim DHB	44.7
總計	100



以上所引用的化合物爲市售或可根據已知文獻方法或本文中所述合成。

用於下列測量之染料敏化太陽能電池（主板（masterplates））可得自市售 ISE（Institut für solare Energiesysteme, Freiburg），序號 010311，其係根據 US 5,728,487 或 WO 2007/093961 之揭示製造：

所用之二氧化鈦糊可得自市售 Dyesol、Australia，序號 DSL 18 NRT 和 DSL 18NRT AO。

二氧化鈦係網版印刷三次：兩次用二氧化鈦糊 DSL 18 NRT（各層厚 = 2 μm ）和一次用二氧化鈦糊 DSL 18NRT AO（層厚 5 至 6 μm ）。將主板用 30 mg Z907 染料在 62.5 ml 乙醇中的溶液澆灌 4 小時。將如上所述之電解質配方填充製得主板之內部間隔以產生對應裝置。

染料 Z907 爲兩親媒性鈦敏化劑 Ru（2,2'-聯吡啶 4,4'-二甲酸）（4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶）(NCS)₂ 或同義地 [Ru(H2dcbpy)(dnbpy)(NCS)₂]。

在得自 Abet Technologies 的 Solarsimulator Sun 2000（型號 11018，具溫度控制）下對如上所述製造之含電解質 7 至 14 的裝置進行光電流-電壓曲線之測量，該裝置係放置在於 1 日照下之冷卻至 25°C 的黑板上。太陽能電池的測量面積爲 5 mm 至 25 mm。

能量轉換效率通常爲能量轉換機之有效輸出量與光輻射之輸入量之間就能量而言的比率，該比率係藉由使用可調節電阻負載（adjustable resistant load）以最優化電功

率輸出量來測定。

表3總結上面引用的電解質配方呈平均值之測量結果：

電解質	J_{sc} [mAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF [%]	η [%]
5*	9.8	0.63	48.5	3.0
6	10.8	0.61	54.4	3.6
7*	9.2	0.61	59.6	3.4
8	10.5	0.61	44.2	2.8
9*	6.6	0.60	66.9	2.6
10	6.6	0.59	49.0	1.9

* 非根據本發明

J_{sc} = 短路電流

V_{oc} = 開路電壓

FF = 填充因數

η = 功率轉換效率

表 3 證明若使用相同陽離子，則包含二氫二氰硼酸根作為陰離子之電解質的效能好於或媲美包含 TCB 作為陰離子之電解質。

實例 5：配方和裝置

合成以下電解質配方以證明根據本發明電解質配方（emim DHB）相對於對應含有 emim TCB 之電解質配方的料想不到之優點。

經由將碘化 1,3-二甲基咪唑鎗（mmimI）、碘、N-丁基苯並咪唑（NBB）、硫氰酸胍鎗（guaSCN）與如所示之

對應離子液體諸如 emim TCB、emim $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (emim DHB) 或 emim TCB 和 emim DHB 之混合物以如下所列之重量%混合製備電解質配方。

表4：電解質11至15

電解質	11*	12	13	14	15
成分， 重量%					
I ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
mmiml	35,0	35,0	35,0	35,0	35,0
guaSCN	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
emim TCB	60.0	45.0	30.0	15.0	0.0
emim DHB	0.0	15.0	30.0	45.0	60.0
NBB	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

* 非根據本發明

如實例3中所揭示製造和測量染料敏化太陽能電池。

表5總結上面引用的電解質配方之測量結果：

電解質	J _{sc} [mAcm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF	η [%]
11*	10.06	0.69	0.69	4.64
12*	11.17	0.71	0.70	5.56
13	11.27	0.71	0.69	5.50
14	11.06	0.70	0.69	5.16
15	11.84	0.69	0.69	5.66

* 非根據本發明

J_{sc} = 短路電流

V_{oc} = 開路電壓

FF = 填充因數

η = 功率轉換效率

表 5 證明若使用相同陽離子，則包含二氫二氟硼酸根作為陰離子之電解質或包含二氫二氟硼酸根和四氟硼酸根陰離子的混合物之電解質的效能好於包含 TCB 作為陰離子之電解質。

實例 6：配方和裝置

合成以下電解質配方以證明根據本發明電解質配方（emim DHB）與 emim FSI（其中 FSI 表示雙（氟磺醯基）醯亞胺）一起相對於對應含有 emim TCB 和 emim FSI 或 emim TCB 之電解質配方的優點。

根據實例 3 混合電解質。

表6：電解質11至15

電解質	16*	17*	18
成分， 重量%			
I ₂	1.3	1.3	1.3
mmiml	35,0	35,0	35,0
guaSCN	0.7	0.7	0.7
emim TCB	60.0	30.0	0.0
emim DHB	0.0	0.0	30.0
emim FSI	0.0	30.0	30.0
NBB	3.0	3.0	3.0

* 非根據本發明



如實例 3 中所揭示並使用染料 Z907 和 D358 製造和測量染料敏化太陽能電池。

表 7 總結上面引用的電解質配方之測量結果：

電解質	J_{sc} [mAcm^{-2}]	V_{oc} [V]	FF	η [%]
D358				
16*	10.06	0.71	0.70	4.99
17*	11.12	0.67	0.68	5.08
18	11.61	0.67	0.68	5.26
Z907				
17*	11.16	0.72	0.69	5.49
18	12.56	0.69	0.64	5.51

* 非根據本發明

實例 7：配方和裝置

合成以下電解質配方以證明根據本發明電解質配方的料想不到之優點：

經由將碘化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓 (emimI) 或碘化 1,1-二甲基吡咯啶鎓 (mmpI) 、碘、N-丁基苯並咪唑 (NBB) 、硫氰酸胍鎓 (guaSCN) 與如所示之對應離子液體諸如 emim TCB 或 emim $[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ (emim DHB) 和 bmpl TCB 或 bmpl DHB (bmpl=1-丁基-1-甲基吡咯啶鎓) 混合製備電解質配方。

表8：電解質11至15

電解質	19*	20	21*	22
成分， 重量%				
I ₂	1.3	1.3	1.3	1.3
emimI	35.0	35.0	0.0	0.0
mmpII	0.00	0.00	35.00	35.00
guaSCN	0.7	0.7	0.7	0.7
emim TCB	60.0	0.0	0.00	0.0
emim DHB	0.0	60.0	0.0	0.00
bmpl TCB	0.00	0.00	60.0	0.00
bmpl DHB	0.00	0.00	0.00	60.0
NBB	3.0	3.0	3.0	3.0

* 非根據本發明

如實例 3 中所揭示製造和測量染料敏化太陽能電池。

表 9 總結上面引用的電解質配方之測量結果：

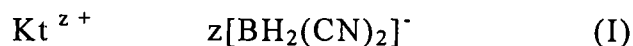
電解質	J _{sc} [mAcm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF	η [%]
19*	9.27	0.72	0.60	4.02
20	11.70	0.71	0.56	4.66
21*	5.42	0.71	0.62	2.38
22	7.65	0.66	0.53	2.67

* 非根據本發明

七、申請專利範圍：

1.一種電解質配方，其包含至少一種包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物。

2.根據申請專利範圍第 1 項之電解質配方，其中該包含二氫二氰硼酸根陰離子之化合物符合式 (I)

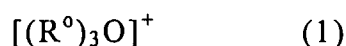


其中

z 表示 1、2、3 或 4 及

Kt^{z+} 表示選自下列群組之無機陽離子或有機陽離子

式 (1) 之氧鎢陽離子或式 (2) 之鎢陽離子



其中 R^0 彼此獨立地各自表示具有 1-8 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基、非經取代的苯基或經 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、CN 或鹵素取代的苯基，且在式 (2) 之鎢陽離子的情況下另外各自獨立地表示 $(R''')_2N$ -和 R' 彼此獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基、 R^{1*} 彼此獨立地為非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C_1 -至 C_{18} -烷基、飽和 C_3 -至 C_7 -環烷基、非經取代或經取代的苯基和 R''' 彼此獨立地為直鏈或支鏈 C_1 至 C_6 烷基；

符合式 (3) 之鉍陽離子



其中

R 在各情況下彼此獨立地表示

H、OR'、N(R')₂, 先決條件為在式(3)中最多一個 R 為 OR' 或 N(R')₂,

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基,

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基, 其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代, 其中一或二個 R 可完全經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代, 及一或多個取代基 R 可部分經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代, 及 / 或經 -OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 取代且其中一或兩個不在 α-位置之非相鄰碳原子可經選自下列基團之原子及 / 或原子基團置換: -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-, 其中 R' 各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素;

符合式 (4) 之磷陽離子



其中

R^2 在各情況下彼此獨立地表示

H、OR' 或 $N(R')_2$ ，

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

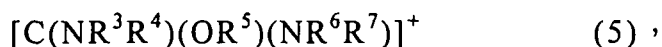
具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，

其中一或二個 R^2 可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及一或多個取代基 R^2 可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 / 或經 -OH、-OR'、-CN、- $N(R')_2$ 、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O) $N(R')_2$ 、-SO₂ $N(R')_2$ 、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 取代及其中 R^2 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)($N(R')_2$)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-，其中 R' 各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (5) 之脲鎗陽離子



其中

R^3 至 R^7 彼此獨立地各自表示

H, 其中 R^5 不為 H,

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基,

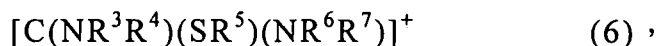
具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基,

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基, 其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代, 其中 R^3 至 R^7 中之一或二個取代基可完全經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代, 及 R^3 至 R^7 中之一或多個取代基可部分經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代, 及 / 或經 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代及其中 R^3 至 R^7 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換: -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-, 其中 R' 各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經

取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (6) 之硫脲鎗陽離子



其中

R^3 至 R^7 彼此獨立地各自表示

H, 其中 R^5 不為 H,

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基,

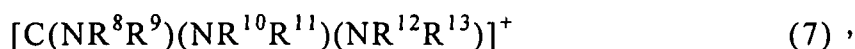
具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基,

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基,

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基, 其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代, 其中 R^3 至 R^7 中之一或二個之取代基可完全經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代及 R^3 至 R^7 中之一或多個取代基可部分經鹵素 (特別是 -F 及 / 或 -Cl) 取代, 及 / 或經 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代且其中 R^3 至 R^7 中一或二個不在 α -位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換: -O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-, 其中 R' 各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化

直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素；

符合式 (7) 之胍鎗陽離子



其中

R⁸ 至 R¹³ 彼此獨立地各自表示

H、-CN、N(R')₂、-OR'，

具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，其中 R⁸ 至 R¹³ 中之一或二個取代基可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及 R⁸ 至 R¹³ 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及 / 或經 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代及其中 R⁸ 至 R¹³ 中一或二個不在 α-位置之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-

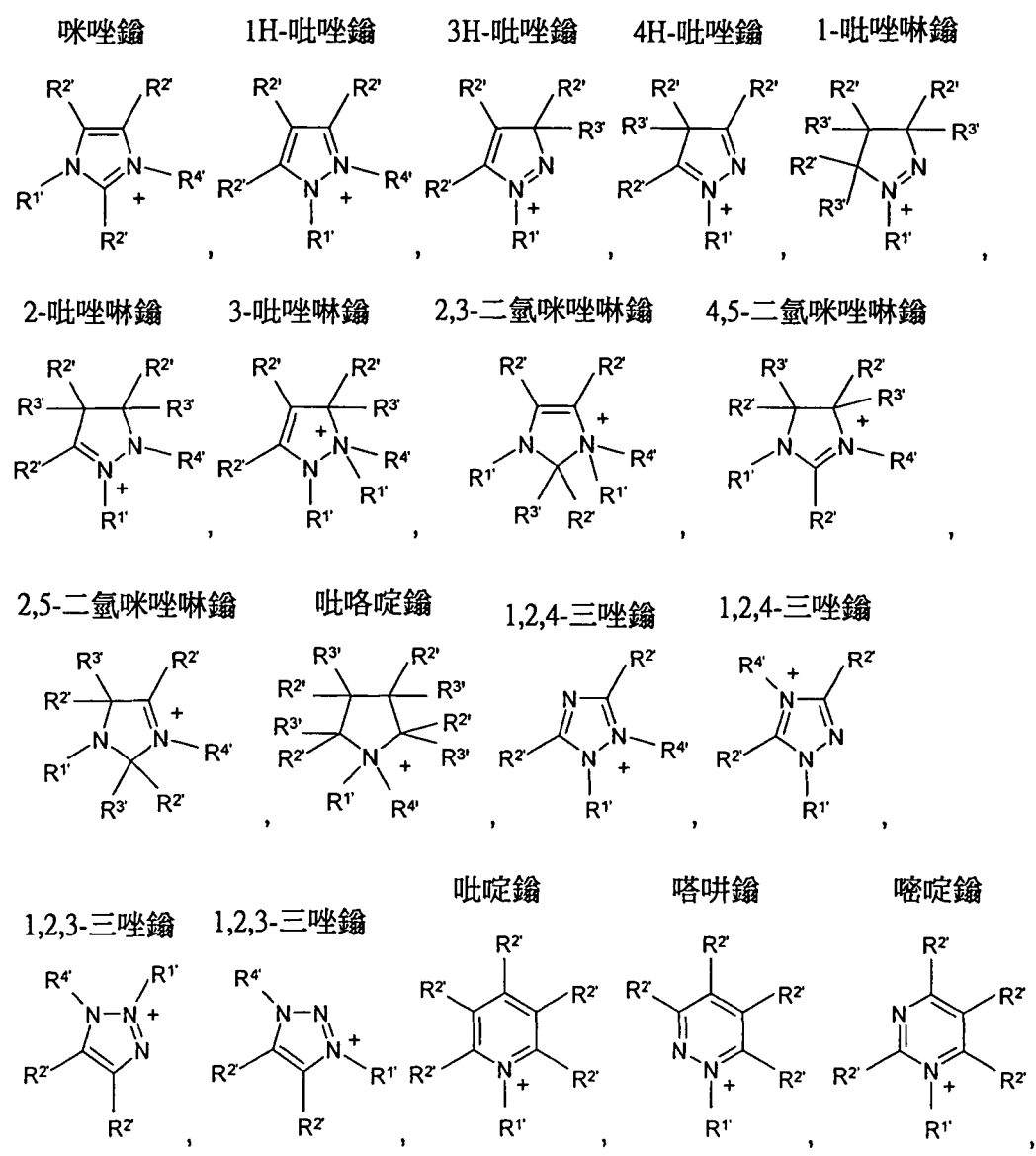
，其中 R'各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X各自獨立地為鹵素；

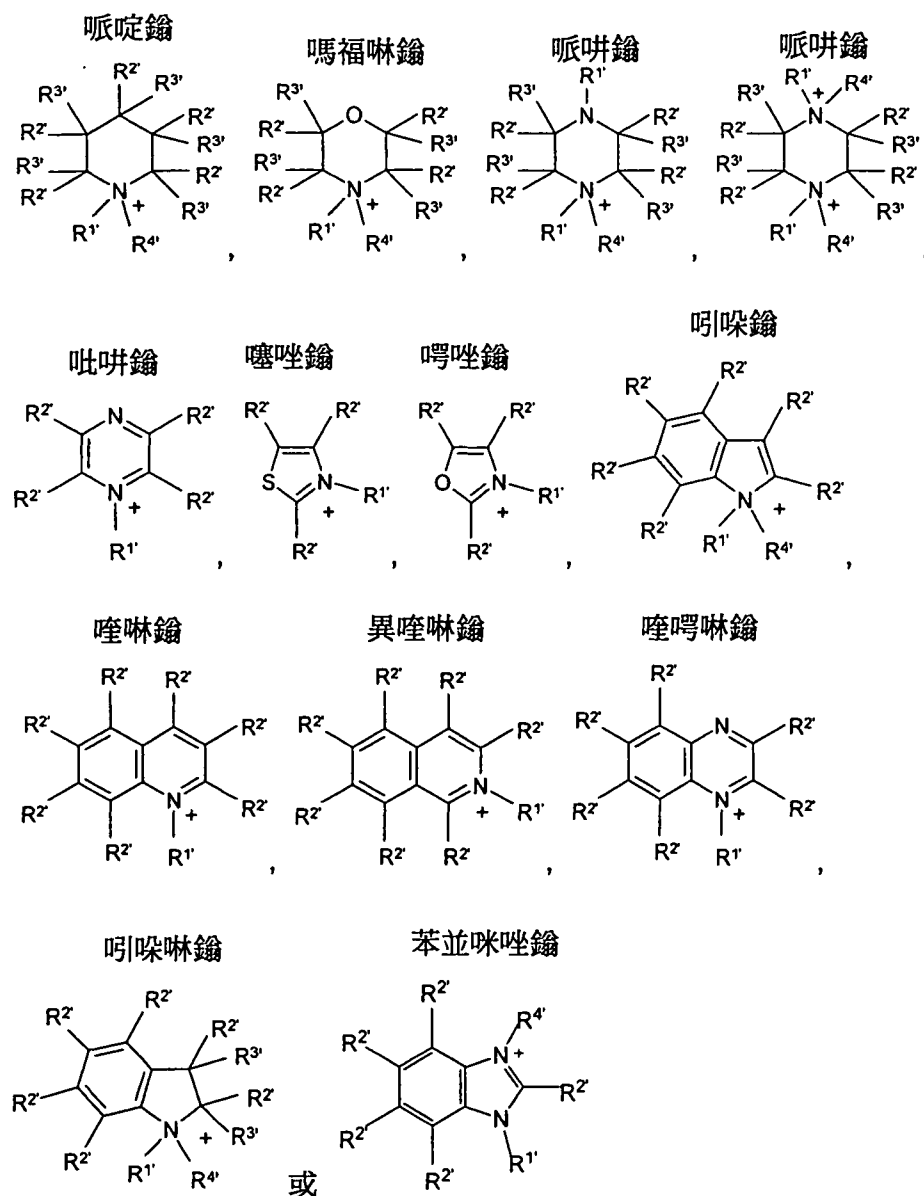
符合式（8）之雜環陽離子



其中

HetN^{z+}表示選自下列群組之雜環陽離子





其中取代基

R^1 ' 至 R^4 ' 彼此獨立地各自表示

H，先決條件為 R^1 ' 和 R^4 ' 一起在一個陽離子中不為 H，

具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

具有 2-20 個 C 原子及一或多個參鍵之直鏈或支鏈炔基，

具有 3-7 個 C 原子之飽和、部分或完全不飽和的環烷

基，其可經具有 1-6 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代，

飽和、部分或完全不飽和雜芳基，雜芳基-C₁-C₆-烷基或芳基-C₁-C₆-烷基及

R^{2'} 另外表示 F、Cl、Br、I、-CN、-OR'、-N(R')₂、-P(O)(R')₂、-P(O)(OR')₂、-P(O)(N(R')₂)₂、-C(O)R'、-C(O)OR'、-C(O)X、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 及 / 或 NO₂，先決條件為 R^{1'}、R^{3'}、R^{4'} 在此情況下彼此獨立地為 H 及 / 或具有 1-20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基、具有 2-20 個 C 原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，

其中取代基 R^{1'}、R^{2'}、R^{3'} 及 / 或 R^{4'} 也可一起形成環系統，

其中 R^{1'} 至 R^{4'} 中之一至三個取代基可完全經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代，及 R^{1'} 至 R^{4'} 中之一或多個取代基可部分經鹵素（特別是 -F 及 / 或 -Cl）取代及 / 或經 -OH、-OR'、N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代，但其中 R^{1'} 和 R^{4'} 不可同時完全經鹵素取代且其中，在取代基 R^{1'} 至 R^{4'} 中，一或二個非鍵結至雜原子之非相鄰碳原子可經選自下列群組之原子及 / 或原子基團置換：-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-，

其中 R'各自獨立地為 H、非-氟化、部分氟化或全氟化直鏈或支鏈 C₁-至 C₁₈-烷基、飽和 C₃-至 C₇-環烷基、非經取代或經取代的苯基及 X 各自獨立地為鹵素

且鹵素為 F、Cl、Br 或 I。

3.根據申請專利範圍第 1 或 2 項之電解質配方，其中該式 (I) 化合物之無機陽離子 Kt^{z+} 表示金屬陽離子或 NO^+ 。

4.根據申請專利範圍第 1 項之電解質配方，其包含莫耳濃度從 0.1 至 5.5M 之二氫二氟硼酸根陰離子。

5.一種包含根據申請專利範圍第 1 至 4 項中一或多項之電解質配方的電化學及/或光電子裝置，其為光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器。

6.根據申請專利範圍第 5 項之裝置，其為染料或量子點敏化太陽能電池。

7.根據申請專利範圍第 5 項之裝置，其為染料敏化太陽能電池。

8.根據申請專利範圍第 7 項之裝置，其包含半導體、根據申請專利範圍第 1 至 4 項中一或多項之電解質配方及相對電極。

9.一種根據申請專利範圍第 1 至 4 項中一或多項之電解質配方在電化學及/或光電子裝置中的用途，該電化學及/或光電子裝置為光伏打電池、發光裝置、電致變色或光電致變色裝置、電化學感測器及/或生物感測器。

10.根據申請專利範圍第 9 項之用途，其中該裝置為染料敏化太陽能電池。