



(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 201213309 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099132723

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl.：

C07D213/80 (2006.01)

C07D401/14 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C09B57/10 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路 2 段 101 號

(72)發明人：季昀 CHI, YUN (TW)；周俊誠 CHOU, CHUN CHENG (TW)；吳冠霖 WU, KUAN LIN (TW)

(74)代理人：蔡朝安

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：2 共 30 頁

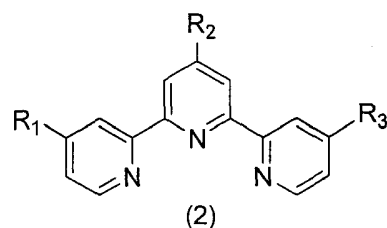
(54)名稱

雜配、雙三芽釐錯合物以及敏化染料太陽能電池製備

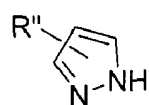
HETEROLEPTIC, BIS-TERDENTATE RU (II) COMPLEXES AS SENSITIZERS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57)摘要

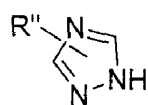
一種雜配、雙三芽釐錯合物，包含以式(1)表示之化學式： $RuL_1L_2.....(1)$ ，Ru 為釐， L_1 及 L_2 為三牙雜環配位基。 L_1 具有下列代表式(2)：



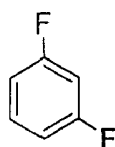
其中 R_1 - R_3 係選自氫、羧酸基、羧酸基鹽類、磺酸基、磺酸基鹽類、磷酸基及磷酸基鹽類所組成的群組。 L_2 具有下列代表式： $G_1G_2G_3.....(3)$ 其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及式(8)所組成的群組：



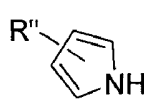
(4)



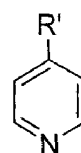
(5)



(6)

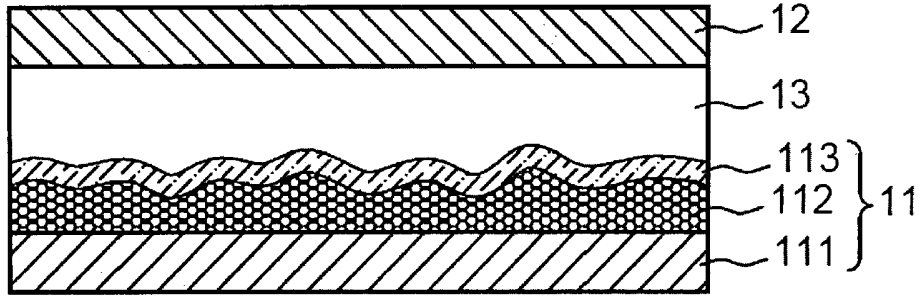


(7)



(8)

其中之取代基 R' 及 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano,CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl,CF₃)、C₂-C₁₀ 氟化烷基、胺基(amino)、C₁-C₁₀ 烷基、C₂-C₁₀ 烯基、C₂-C₁₀ 炔基、C₃-C₂₀ 環烷基、C₃-C₂₀ 環烯基、C₁-C₂₀ 雜環烷基、C₁-C₂₀ 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。上述釐錯合物可作為製備敏化染料太陽能電池用之染料敏化劑。



- 11：第一電極
- 12：第二電極
- 13：電解質
- 111：透明導電基板
- 112：多孔性薄膜
- 113：光敏錯合物

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

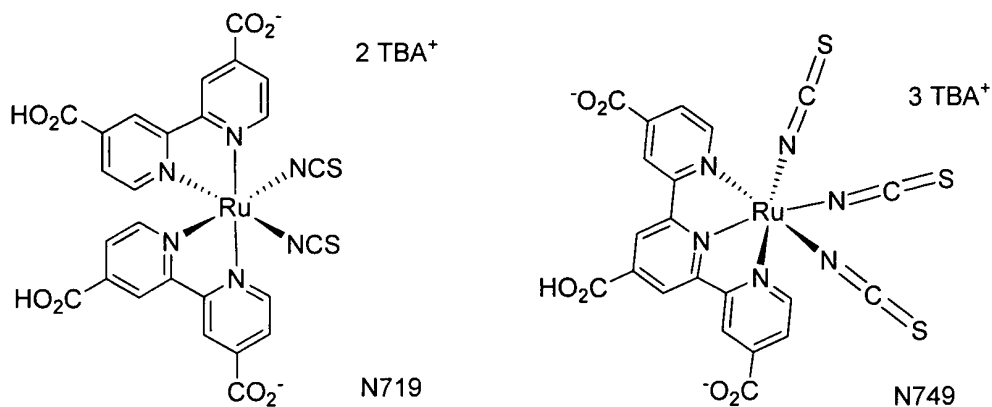
本發明是關於一種雜配、雙三芽光敏錯合物及相關敏化染料太陽能電池設計與製作，特別是一種具備較佳光電轉換效率之雜配、雙三芽鈦錯合物及其敏化染料太陽能電池。

【先前技術】

由於石化燃料為一次性能源，目前面臨資源急速耗竭的困境，且使用石化燃料所排放的廢氣亦造成空氣污染，甚至是造成地球暖化的主因之一。因此，尋求替代能源以降低對石化燃料的依賴是目前刻不容緩的課題。在綠色能源的發展上，太陽能的來源最為乾淨、豐沛，且無需挖採、精製，因此太陽能成為新能源開發利用中最活躍的領域。

敏化染料太陽能電池 (dye-sensitized solar cell, DSSC) 的製程簡單，且製造成本較習知之矽基材料太陽能電池低廉，因此，敏化染料太陽能電池被視為繼矽基材料太陽能電池之後最具潛力的太陽能電池之一。由於光敏染料性質的優劣直接影響敏化染料太陽能電池的光電轉換效率，因此光敏染料即成為敏化染料太陽能電池的研究重點之一。

目前使用較為廣泛的光敏染料為 N719 染料及黑染料(black dye, N749)，其具備下列化學式所示之結構。在習知之 N719 染料及 N749 染料部分，由於硫氰酸根陰離子 (NCS^- , thiocyanate) 配位基之配位鍵強度較弱。因此，若能用其他更有效且穩定的螯合配基或發色團以取代硫氰酸根配位基 (NCS^-)，應可以增加敏化染料太陽能電池之效率及壽命。

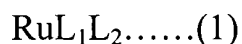


綜上所述，由於光敏染料性質的優劣直接影響敏化染料太陽能電池的光電轉換效率，因此研發具備較佳光電轉換效率之光敏染料仍是目前極需努力的目標。

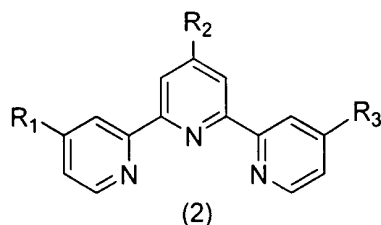
【發明內容】

本發明之目的為提供一種光敏錯合物，其具有雙負電荷、三牙雜環螯合配位基以取代傳統的三個獨立硫氰酸根配位基，增加錯合物穩定性、平衡光敏錯合物電荷為中性、並達到更佳的光電轉換效率。

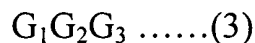
依據本發明之一實施例，一種雜配、雙三牙釘錯合物，包含以式(1)表示之化學式：



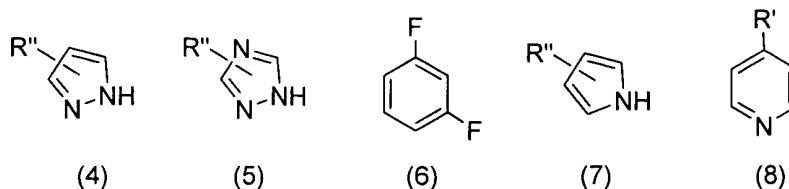
Ru 為鈦，L₁ 及 L₂ 為三牙雜環配位基。L₁ 具有下列代表式(2)：



其中 R₁-R₃ 係選自氫、羧酸基、羧酸基鹽類、磺酸基、磺酸基鹽類、磷酸基及磷酸基鹽類所組成的群組。L₂ 具有下列代表式：



其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及式(8)所組成的群組：



其中 L_2 取代基 R' 及 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

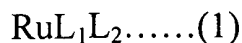
本發明之目的為提供一種敏化染料太陽能電池，其具有更佳的光電轉換效率，並增加太陽能電池的效率及壽命。

依據本發明之另一實施例，提供一種敏化染料太陽能電池包含一第一電極、一第二電極以及一電解質。第一電極包含一透明導電基板以及一多孔性薄膜，其中多孔性薄膜為一半導體材料設置於透明導電基板之一表面，且載有前述釕錯合物。電解質則設置於多孔性薄膜以及第二電極之間。

本發明上述及其他態樣、特性及優勢可由附圖及實施例之說明而可更加了解。

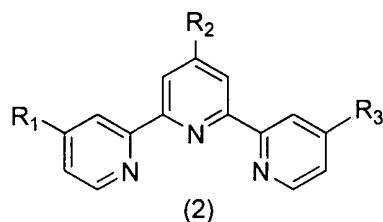
【實施方式】

本發明之一實施例之雜配、雙三芽釕錯合物包含以式(1)表示之化學式：

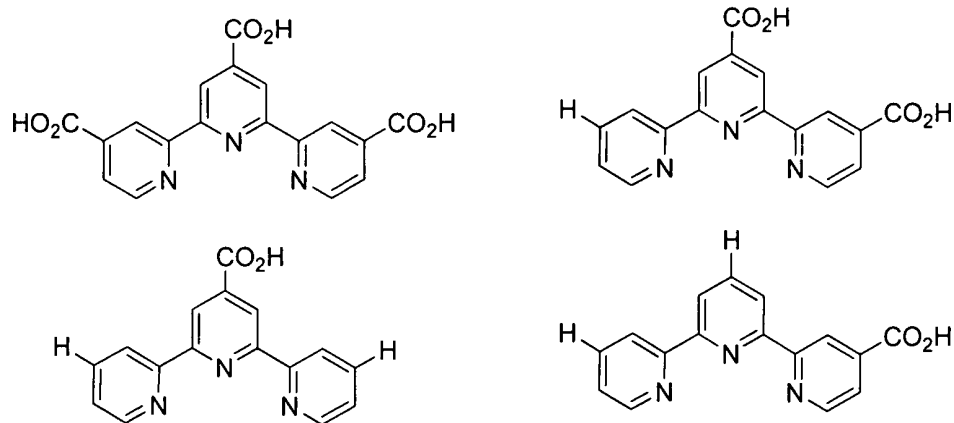


{ 3 }

其中 Ru 為鈦， L_1 及 L_2 均為三牙雜環配位基。 L_1 為 2,2';6',2''-三聯吡啶化合物(2,2';6',2''-terpyridine)，其具有下列代表式(2)：

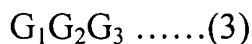


其中 R_1 - R_3 係選自氫、羧酸基、羧酸鹽、磺酸基、磺酸鹽、磷酸基及磷酸鹽所組成的群組。羧酸鹽、磺酸鹽及磷酸鹽所對應的陽離子包括但不限於銨離子、金屬離子(例如鹼金族離子)等等。舉例而言， L_1 具有以下所示之結構：

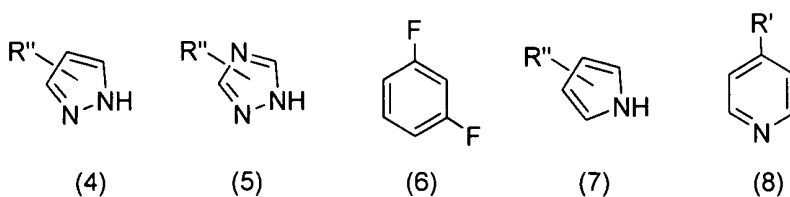


較佳者， L_1 為 4,4',4''-三羧酸-2,2';6',2''-三聯吡啶(4,4',4''-tricarboxy-2,2';6',2''-terpyridine)。

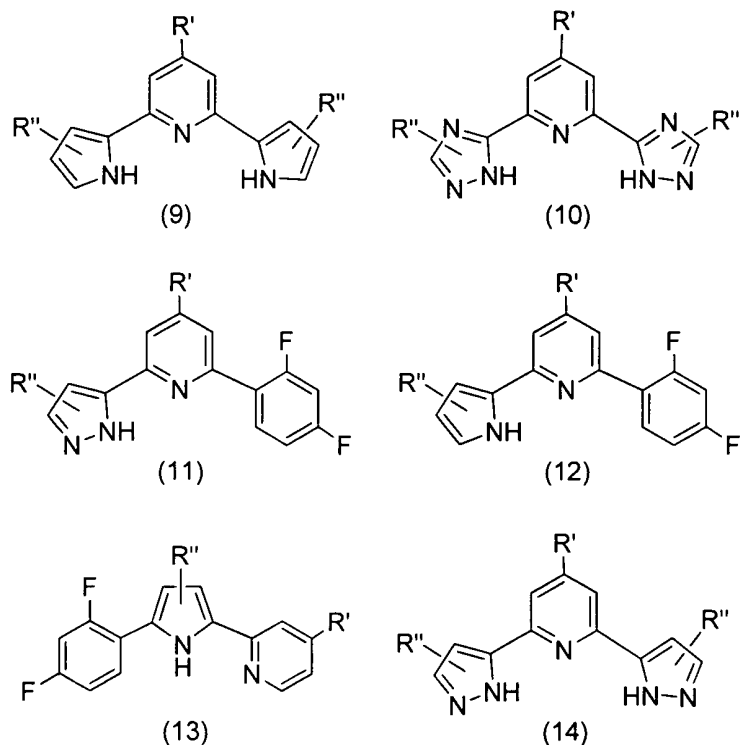
L_2 具有下列代表式：



其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及式(8)所組成的群組：



舉例而言， L_2 包含下列代表式(9)至式(14)。



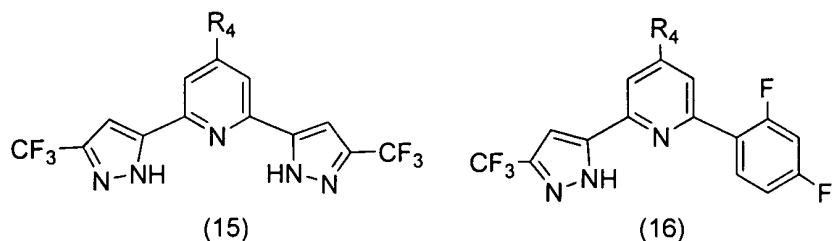
其中 L_2 之取代基 R' 或 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

在此「芳基」指的是具有一或多個芳香環之碳氫基團。芳香環基團範例包括苯基(phenyl, Ph)、亞苯基(phenylene)、萘基(naphthyl)、亞萘基(naphthylene)、芘基(pyrenyl)、蒽基(anthryl)、及菲基(phenanthryl)。「雜芳基」指的是具有一或多個芳香環之碳氫基團，且該芳香環包含至少一雜原子(例如，氮、氧或硫)。雜芳基基團範例可包括呋喃基(furyl)、亞呋喃基(furylene)、芴基(flourenyl)、吡咯基(pyrrolyl)、噻吩基(thienyl)、噁唑基(oxazolyl)、咪唑基(imidazolyl)、噻唑基(thiazolyl)、吡啶基(pyridyl)、嘧啶基(pyrimidinyl)、喹啉基(quinazolinyl)、喹啉基(quinolyl)、異喹啉基(isoquinolyl)及吲哚基(indolyl)。

在此應註明的是烷基、烯基、炔基、環烷基、環烯基、雜環烷基、雜環烯基、芳基以及雜芳基可包括經取代及未經取代之基團。

可能取代於環烷基、環烯基、雜環烷基、雜環烯基、芳基以及雜芳基之取代基包含但不受限於 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、 C_1-C_{10} 烷氧基、芳基、芳氧基、雜芳基、雜芳氧基、胺基、 C_1-C_{10} 烷胺基、 C_1-C_{20} 二烷胺基、芳胺基、二芳胺基、 C_1-C_{10} 烷基磺胺 (C_1-C_{10} alkylsulfonamino)、芳基磺胺 (arylsulfonamino)、 C_1-C_{10} 烷基亞胺 (C_1-C_{10} alkylimino)、芳基亞胺 (arylimino)、 C_1-C_{10} 烷基磺亞胺 (C_1-C_{10} alkylsulfonimino)、芳基磺亞胺 (arylsulfonimino)、氫氧基、鹵素、硫代基(thio)、 C_1-C_{10} 烷硫基、芳硫基、 C_1-C_{10} 烷硫醯基(alkylsulfonyl)、芳磺醯基(arylsulfonyl)、醯基胺(acylamino)、胺基醯(aminoacyl)、胺基硫醯(aminothioacyl)、醯胺基(amido)、脒基(amidino)、脒基(guanidine)、脲基(ureido)、硫脲基(thioureido)、腈基、硝基、亞硝基、疊氮基(azido)、醯基、硫醯基、醯氧基(acyloxy)、羧基、及羧酸酯等。另一方面，可能取代於烷基、烯基、或炔基之取代基包含除 C_1-C_{10} 烷基外之上述所有取代基。環烷基、環烯基、雜環烷基、雜環烯基、芳基及雜芳基亦可互相稠合(fused)。

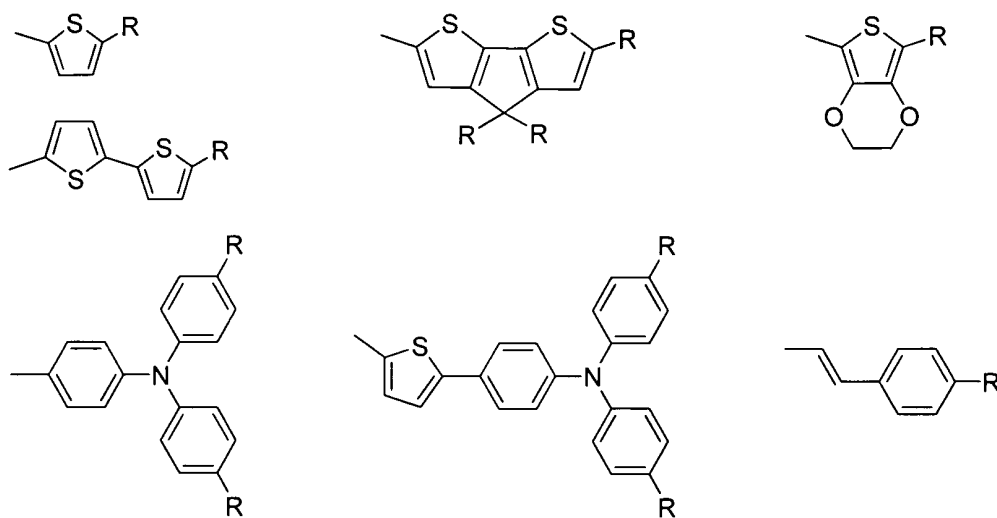
較佳者， L_2 具有下列代表式(15)或式(16)：



其中 R_4 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷

基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

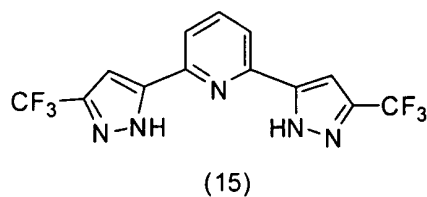
在一較佳實施例中， R_4 包含芳基或雜芳基，其可選自獨立地選自噻吩(thiophene)、5-(噻吩-2-基)噻吩(5-(thiophen-2-yl)thiophene)、具噻吩取代基之 C_1-C_{20} 的烷基、具 5-(噻吩-2-基)噻吩取代基之 C_1-C_{20} 的烷基、1-叔丁基-4-[(1E)-3-異丙烯基-二甲基]苯(1-tert-butyl-4-[(1E)-prop-1-en-1-yl] benzene) 及 N,N-二苯苯胺(N,N-diphenylaniline) 所組成的群組之其中之一。



其中 R 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

化合物實施例

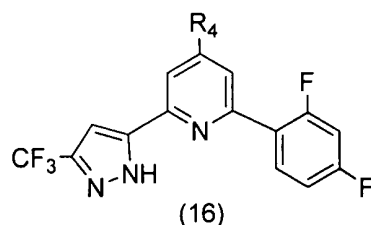
1. 具代表式 (15) 三芽配基 L_2 , $R_4 = H$, 的製備與光譜資料：



取 sodium ethoxide (NaOEt, 1.12 g, 16.5 mmol) 置於 100 mL 雙頸瓶中，加入 40 mL 乾燥過的 THF，在冰浴下加入 1,1'-(pyridine-2,6-diyl)diethanone (1 g, 6.1 mmol)，於室溫下攪拌 30 分鐘。之後再在冰浴下逐滴加入 ethyl trifluoroacetate (1.98 mL, 16.5 mmol)，於室溫下攪拌 30 分鐘，加熱至 80°C 反應約 12 小時。反應完畢後將溶液冷卻至室溫，用旋轉濃縮儀移除 THF，加入去離子水，再以 2N 的 HCl 水溶液調至微酸性 pH = 5~6，再利用抽氣過濾收集固體。用 150 mL 去離子水沖洗固體，利用真空去除溶劑，即可獲得中間產物 β -diketone。將生成的 β -diketone 置於 100 mL 圓底瓶，加入約 125 mL 的 ethanol，再加入過量之 hydrazine monohydrate (約 5 當量)，迴流 16 小時。反應完畢後，移除溶劑，加入大量 CH₂Cl₂，並用 150 mL 去離子水清洗 3 次。有機層以 Na₂SO₄ 除水後，過濾收集濾液，並以旋轉濃縮儀將多餘的溶劑移除。最後以 EA/hexane = 1/3 混合溶劑作為沖提液進行管柱分離，可得到無色固體(860 mg)，產率為 40%。

代表式(15)之光譜資料: MS (EI), m/z 347 (M)⁺. ¹H NMR (400MHz, d-acetone, 298K): δ 13.68 (s, 2H), 8.08 (t, J_{HH} = 8 Hz, 1H), 7.96 (d, J_{HH} = 8 Hz, 2H), 7.40 (s, 2H).

2. 具代表式 (16) 三芽配基 L₂, R₄ = H, 的製備與光譜資料:



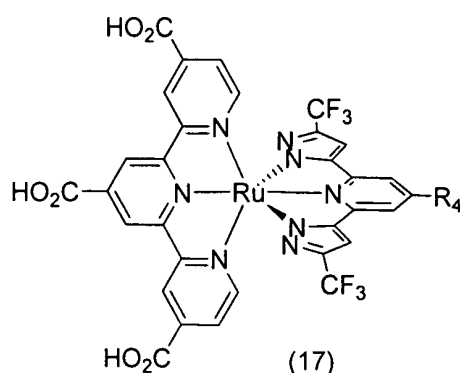
取 sodium ethoxide (NaOEt, 0.77 g, 10.4 mmol) 置於 100 mL 雙頸瓶中，加入 50 mL 乾燥過的 THF，在冰浴下加入 1-(6-(2,4-difluorophenyl)pyridin-2-yl) ethanone (300 mg, 1.3 mmol)，於室溫下攪拌 30 分鐘後，在冰浴下逐滴加入 ethyl trifluoroacetate (0.3

mL, 1.9 mmol), 於室溫下攪拌 30 分鐘後, 加熱至 80°C 反應約 6 小時, 冷卻至室溫, 用旋轉濃縮儀將 THF 移除後, 加入去離子水, 再以 2N 的 HCl 水溶液調至微酸性 pH = 3, 再利用抽氣過濾收集固體, 用 150 mL 去離子水沖洗固體, 利用真空去除溶劑, 即可獲得中間產物 β -diketone。將生成的 β -diketone 置於 100 mL 圓底瓶, 加入約 125 mL 的乙醇, 再加入過量之 hydrazine monohydrate (約 5 當量), 迴流 16 小時, 反應完畢後, 移除溶劑, 加入大量 EA, 用 150 mL 去離子水清洗 3 次, 有機層以 Na₂SO₄ 除水後, 過濾收集濾液並以旋轉濃縮儀將多餘的溶劑移除, 利用 CH₂Cl₂ 再結晶作純化, 可得到淡黃色產物 (300 mg, 1.0 mmol), 產率為 72%。

代表式(16)之光譜資料: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, 298K) δ : 11.40 (s, 1H), 8.00 (q, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.85 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, J_{HH} = 8.4 Hz, 1H), 7.56 (d, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 7.03 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.93 (t, J_{HH} = 8.0 Hz, 1H).

3. 具代表式 (17) 鈦錯合物的製備與光譜資料：

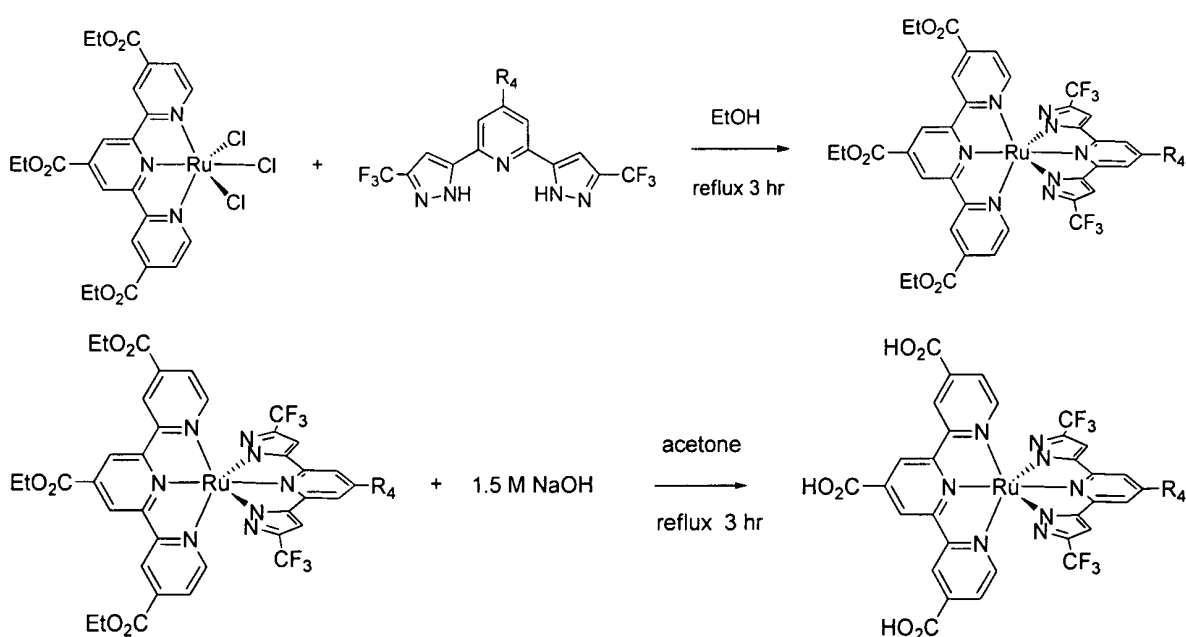
在一較佳實施例之中, 本發明之鈦錯合物具有化學式(17)之結構：



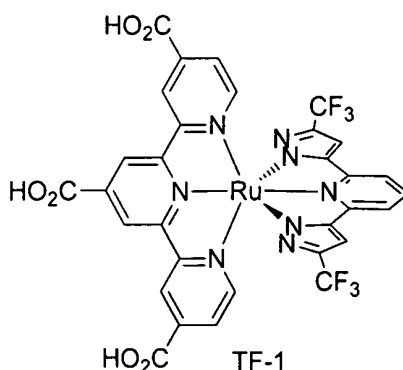
製備方式

將 Ru(triethoxycarbonylterpy)Cl₃ (100 mg, 0.15 mmol) 和 2,6-bis(4-(trifluoromethyl)-1H-pyrrol-2-yl)pyridine (53 mg, 0.15 mmol)

和 4-ethylmorpholine (0.05mL, 0.39 mmol) 置入反應瓶，加入 30mL 乙醇加熱至 80°C 反應 3 小時。之後將溶劑抽乾，並以 EA/hexane = 1/1 的混合溶劑作為沖提液進行管柱分離，可以得到紅黑色的固體產物。接著將得到的產物加入 1.5M NaOH (1.8 mL) 與丙酮 (30 mL) 進行水解，加熱至 60°C 迴流 3 小時，回室溫後加入 2N HCl 致 pH = 3，以產生黑色的沉澱，收集黑色固體並以 CH₂Cl₂、丙酮清洗，可得到化學式(17)之化合物。



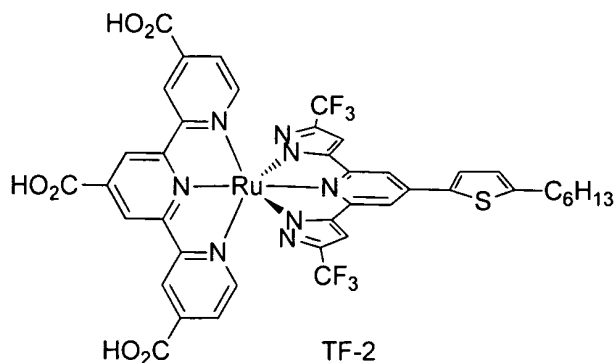
範例 1 TF-1



TF-1 為化學式(17)化合物之一實例，其中 R₄ = H。經由上述製備方法可得到 TF-1 (60 mg, 0.07mmol)，產率為 78 %。

TF-1 之光譜資料為: MS (FAB, ^{102}Ru): m/z 812 ($M+1$)⁺. ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K) δ : 9.37 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.17 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 2H), 7.19 (s, 2H); ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ : -58.44 (s, 3F; CF_3).

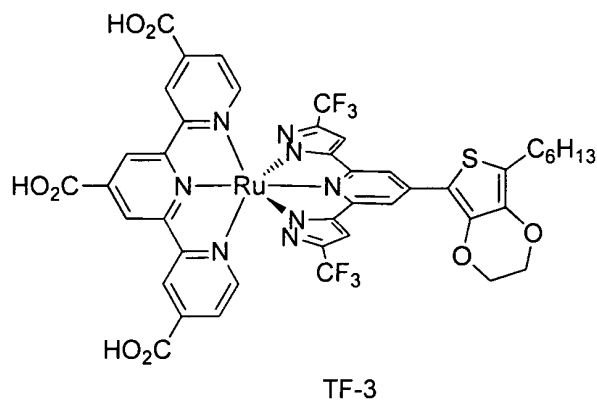
範例 2 TF-2



TF-2 為化學式 (17) 化合物之一實例，其中 $R_4 = 2\text{-hexylthiophene}$ ，經由上述製備方法可得到 TF-2 (264 mg, 0.27 mmol)，產率為 87 %。

TF-2 之光譜資料為: MS (FAB, ^{102}Ru): m/z 978 ($M+1$)⁺. ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K) δ : 9.36 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.34 (s, 2H), 7.96 (d, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.71~7.67 (m, 4H), 7.33 (s, 2H), 7.10 (d, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 2.95 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.74 (quin, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.41 ~ 1.31 (m, 6H), 0.98 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3H). ; ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ : -58.52 (s, 3F; CF_3).

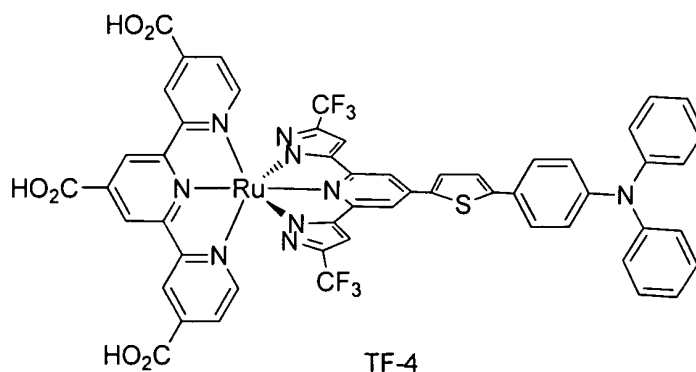
範例 3 TF-3



TF-3 為化學式 (17) 化合物之一實例，其中 $R_4 = 5\text{-hexyl-}2H,3H\text{-thieno}[3,4\text{-}b][1,4]\text{dioxine}$ ，經由上述製備方法可得到 TF-3 (48 mg, 0.05 mmol)，產率為 86 %。

TF-3 之光譜資料為：MS (FAB, ^{102}Ru): m/z 1036 ($M+1$)⁺. ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K) δ : 9.36 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 7.71~7.67 (m, 4H), 7.26 (s, 2H), 4.46 (t, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H), 4.34 (t, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H), 2.76 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.66 (quin, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.40 ~ 1.31 (m, 6H), 0.89 (t, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 3H). ; ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ : -58.41 (s, 3F; CF_3).

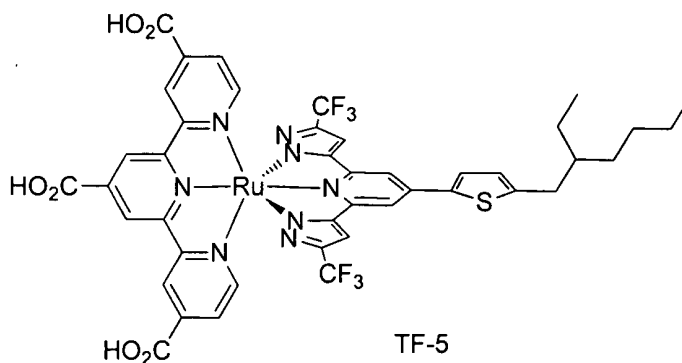
範例 4 TF-4



TF-4 為化學式 (17) 化合物之一實例，其中 $R_4 = N,N\text{-diphenyl-}4\text{-(thiophen-2-yl)aniline}$ ，經由上述製備方法可得到 TF-4 (26 mg, 0.02 mmol)，產率為 51%。

TF-4 之光譜資料為: MS (FAB, ^{102}Ru): m/z 1137 ($M+1$) $^+$. ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K) δ : 9.36 (s, 2H), 9.14 (s, 2H), 8.43 (s, 2H), 8.14 (d, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.73~7.69 (m, 7H), 7.38~7.34 (m, 6H), 7.13~7.05 (m, 8H).; ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ : -58.47 (s, 3F; CF_3).

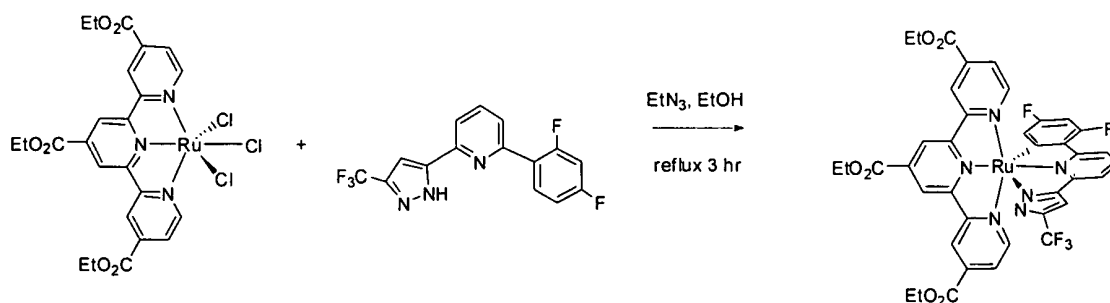
範例 5 TF-5



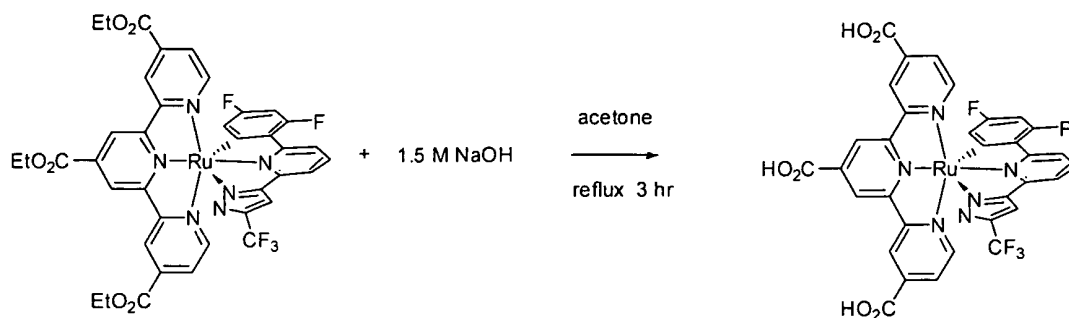
TF-5 為化學式 (17) 化合物之一實例，其中 $R_4 = 2$ -(2-ethylhexyl)thiophene，經由上述製備方法可得到 TF-5 (62 mg, 0.06 mmol)，產率為 75 %。

TF-5 之光譜資料為: MS (FAB, ^{102}Ru): m/z 1006 ($M+1$) $^+$. ^1H NMR (400MHz, d_6 -DMSO, 298K) δ : 9.32 (s, 2H), 9.13 (s, 2H), 8.36 (s, 2H), 7.97 (d, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 7.72~7.69 (m, 4H), 7.35 (s, 2H), 7.09 (d, $J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H), 2.89 (d, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H), 1.67 (s, 1H), 1.41 ~ 1.30 (m, 8H), 0.95~0.88 (m, 6H).; ^{19}F NMR (376 MHz, d_6 -DMSO, 298K): δ : -58.43 (s, 3F; CF_3).

範例 6 TF-6



[8]



2-(2,4-difluorophenyl)-6-(3-(trifluoromethyl)-1H-pyrazol-5-yl)pyridine (21 mg, 0.06 mmol)以及 Ru(triethoxycarbonylterpy)Cl₃ (40 mg, 0.06 mmol) 置於 50 mL 圓底瓶中，抽灌真空氮氣三次，加入約 25 mL 的無水乙醇以及數滴的 triethylamine 在 90°C 下反應三小時。回溫抽乾乙醇，將固體以 CH₂Cl₂ 溶解再用去離子水水洗，取有機層使用旋轉濃縮儀將多餘的溶劑抽掉，以 CH₂Cl₂ / EA = 10 : 1 進行管柱層析分離得到產物，再以 CH₂Cl₂ / hexane 再結晶，可得紫黑色固體。之後再將固體置於 50 mL 圓底瓶，加入約 25 mL 的丙酮，以及 1M NaOH 水溶液 110°C 下反應 5 小時將酯類水解。抽乾溶劑，加去離子水溶解並以 2N HCl 水溶液調至微酸性以沉澱產物，靜置冰箱過夜，離心後，固體以微酸的去離子水清洗數次，真空將水去除，再以 CH₂Cl₂、乙醚沖洗數次，可得黑色固體 (12 mg, 0.014 mmol)，產率約 24 %。

TF-6 之光譜資料為：MS (FAB, Ru¹⁰²): m/z 790 (M⁺). ¹H NMR (d₆-DMSO, 400 MHz, 298K) δ: 9.32 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), 8.10 (s, 3H), 7.68 (d, *J*_{HH} = 5.6 Hz, 2H), 7.62 (d, *J*_{HH} = 5.2 Hz, 2H), 7.21 (s, 1H), 6.40 (t, *J*_{HF} = 10.8 Hz, 1H), 4.65 (d, *J*_{HH} = 7.2 Hz, 1H).

請參照圖 1，其為具有化學式(17)之本發明之鈦錯合物與黑染料(black dye, N749)及 N719 染料之吸收光譜。由圖 1 所示之吸收光譜可知，相較於 N749、N719 染料，本發明之光敏錯合物 TF-2、TF-3、TF-4 及 TF-5 在 350 nm 至 550 nm 波長區段中具有較佳的吸光係數。

請參照圖 2，本發明之一較佳實施例之敏化染料太陽能電池包含一第一電極 11、一第二電極 12 以及一電解質 13。第一電極 11 包含一透明導電基板 111 以及一多孔性薄膜 112。多孔性薄膜 112 設置於透明導電基板 111 之一表面，且載有一光敏錯合物 113。多孔性薄膜 112 為一半導體材料，例如 TiO_2 。於一實施例中，透明導電基板 111 可為一 FTO 玻璃 (F dopes SnO_2 glass)。電解質 13 則設置於多孔性薄膜 112 以及第二電極 12 之間。光敏錯合物 113 之結構如前所述，在此不再贅述。

利用前述之光敏錯合物 TF-1、TF-2、TF-3、TF-4 及、TF-5 製備本發明之敏化染料太陽能電池，其特性如表一所示，其中第一電極 11 包含光敏錯合物、 TiO_2 多孔性薄膜以及 FTO 玻璃；第二電極為 Pt 電極，例如：鍍有 Pt 金屬或其它任何導電材料，例如：碳黑或石墨的一般透光材料；電解質則是由以下成分所組成的混合物：0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide (DMPPI)，0.1M Lithium iodide (LiI)，0.1M I_2 ，0.5 M *tert*-butylpyridine 溶於乙腈(acetonitrile)及戊腈(valeronitrile)的混合溶液之中 (容積比例 85:15)。

表一

光敏錯合物	短路電流 (mAcm^{-2})	開路電壓 (mV)	填充因子	η (%)
TF-1	12.00	659	0.663	5.256
TF-2	20.36	740	0.650	9.805
TF-3	19.07	730	0.646	8.995
TF-4	21.08	750	0.622	9.834
TF-5	18.46	720	0.653	8.675
Black dye	20.00	710	0.630	8.956

依據表一之結果，本發明之敏化染料太陽能電池具備較佳的光電轉換效率 η 。例如，包含本發明光敏錯合物 TF-2、TF-3、TF-4 及 TF-5 之敏化染料太陽能電池，其光電轉換效率 η 分別為 9.805 %、

8.995 %、9.834 % 及 8.675 %；而在相同條件下，Black dye 之光電轉換效率 η 約 8.956 %。

此外，相較於 N749，本發明之光敏錯合物具有較高效率，例如較高的開路電壓、較高的短路電流。換言之，本發明之敏化染料太陽能電池能夠以較薄的多孔性薄膜製作第一電極，如此可避免電極製程中的缺陷增加元件開路電壓，同時減少光敏錯合物的使用量以降低製程成本。

綜合上述，本發明之光敏錯合物具有三牙雜環配位基，其不具硫氰酸根配位基，因此相較於 N749 染料具有較高的光電轉換效率 η ，因此利用本發明之光敏錯合物所製備之敏化染料太陽能電池具備較佳之整體電池元件效能表現。

以上所述之實施例僅是為說明本發明之技術思想及特點，其目的在使熟習此項技藝之人士能夠瞭解本發明之內容並據以實施，當不能以之限定本發明之專利範圍，即大凡依本發明所揭示之精神所作之均等變化或修飾，仍應涵蓋在本發明之專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為一曲線圖，顯示本發明一較佳實施例之光敏錯合物以及習知染料之吸收光譜。

圖 2 為一示意圖，顯示本發明一較佳實施例之敏化染料太陽能電池之結構。

【主要元件符號說明】

11	第一電極
111	透明導電基板
112	多孔性薄膜
113	光敏錯合物
12	第二電極
13	電解質

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99132723 (C11) 21% (2006.01)

※申請日： 99. 9. 28 ※IPC 分類： (C11) 4% (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) (C11F) 15% (2006.01)

雜配、雙三牙釐錯合物以及敏化染料太陽能電池製備 (C11B) 5% (2006.01)

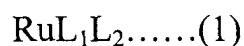
HETEROLEPTIC, BIS-TERDENTATE RU(II) COMPLEXES AS

SENSITIZERS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

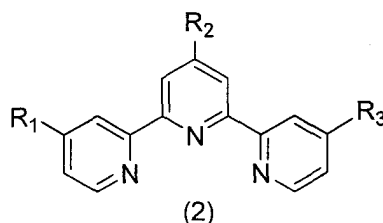
(H01M) 14% (2006.01)

二、中文發明摘要：

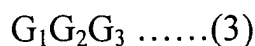
一種雜配、雙三牙釐錯合物，包含以式(1)表示之化學式：



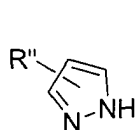
，Ru 為釐， L_1 及 L_2 為三牙雜環配位基。 L_1 具有下列代表式(2)：



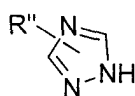
其中 $\text{R}_1\text{-R}_3$ 係選自氫、羧酸基、羧酸基鹽類、磺酸基、磺酸基鹽類、磷酸基及磷酸基鹽類所組成的群組。 L_2 具有下列代表式：



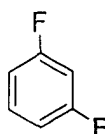
其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及式(8)所組成的群組：



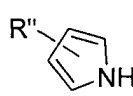
(4)



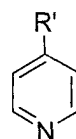
(5)



(6)



(7)

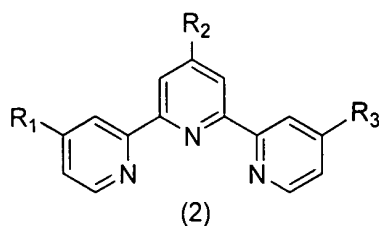


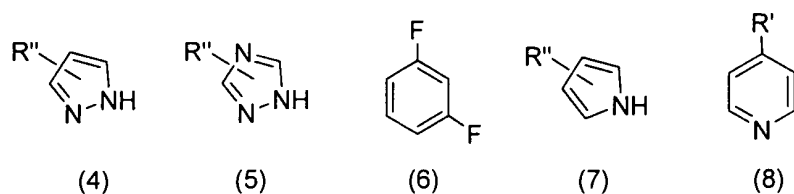
(8)

其中之取代基 R' 及 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲基(trifluoromethyl, CF₃)、C₂—C₁₀ 氟化烷基、胺基(amino)、C₁—C₁₀ 烷基、C₂—C₁₀ 烯基、C₂—C₁₀ 炔基、C₃—C₂₀ 環烷基、C₃—C₂₀ 環烯基、C₁—C₂₀ 雜環烷基、C₁—C₂₀ 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。上述鈦錯合物可作為製備敏化染料太陽能電池用之染料敏化劑。

三、英文發明摘要：

Photosensitizers having a formula of RuL₁L₂ (1) are provided, wherein Ru is ruthenium; L₁ and L₂ are heterocyclic tridentate ligands. L₁ has formula of (2), and L₂ has formula of G₁G₂G₃ (3), wherein G₁ and G₃ are selected from the group consisted of formula (4) to (7), and G₂ is selected from the group consisted of formula (7) and (8). Each of R₁ to R₃ in L₁ is a member independently selected from the group consisted of hydrogen, a carboxyl group, a salt of a carboxyl group, a sulfonic acid group, a salt of a sulfonic acid group, a phosphoric acid group and a salt of a phosphoric acid group. Each of R' and R'' in L₂ is a member independently selected from the group consisted of H, halo, cyano, trifluoromethyl, C₂—C₁₀ fluorinated alkyl group, amino, C₁—C₁₀ alkyl, C₂—C₁₀ alkenyl, C₂—C₁₀ alkynyl, C₃—C₂₀ cycloalkyl, C₃—C₂₀ cycloalkenyl, C₁—C₂₀ heterocycloalkyl, C₁—C₂₀ heterocycloalkenyl, aryl and heteroaryl. The above-mentioned photosensitizers are suitable to use as sensitizers for fabrication of high efficiency dye-sensitized solar cells.





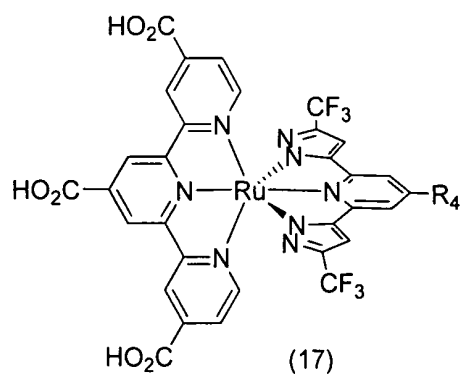
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

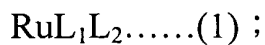
- | | |
|-----|--------|
| 11 | 第一電極 |
| 111 | 透明導電基板 |
| 112 | 多孔性薄膜 |
| 113 | 光敏錯合物 |
| 12 | 第二電極 |
| 13 | 電解質 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



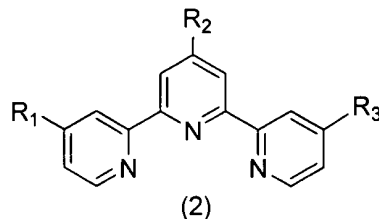
七、申請專利範圍：

1. 一種雜配、雙三芽釐錯合物，包含以式(1)表示之化學式：



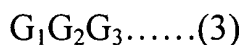
Ru 為釐， L_1 及 L_2 為三牙雜環配位基；

L_1 具有下列代表式(2)：

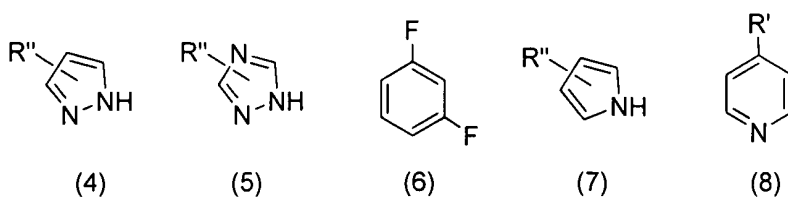


其中 R_1 - R_3 係選自氫、羧酸基、羧酸基鹽類、磺酸基、磺酸基鹽類、
磷酸基及磷酸基鹽類所組成的群組；

L_2 具有下列代表式：



其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及
式(8)所組成的群組：

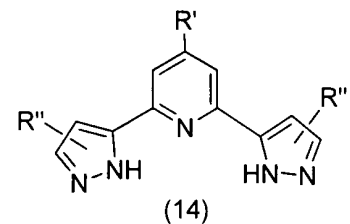
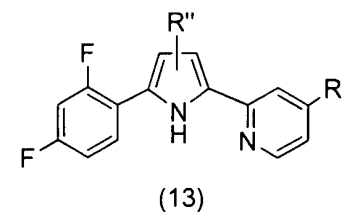
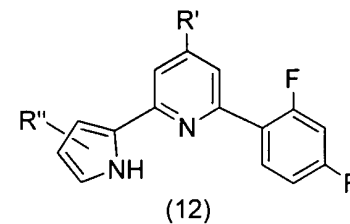
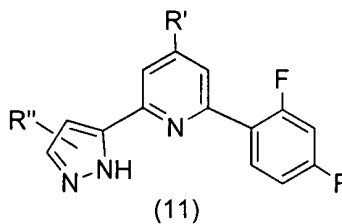
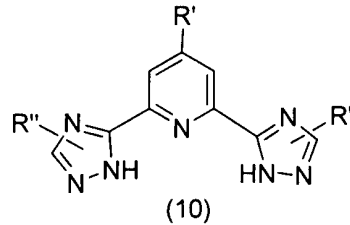
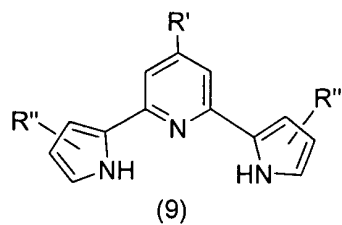


其中 L_2 之取代基 R' 及 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲
烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2 - C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1 - C_{10} 烷
基、 C_2 - C_{10} 烯基、 C_2 - C_{10} 炔基、 C_3 - C_{20} 環烷基、 C_3 - C_{20} 環烯基、 C_1
- C_{20} 雜環烷基、 C_1 - C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

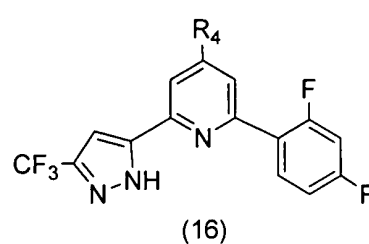
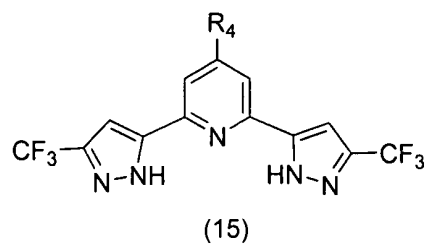
2. 如請求項 1 所述之雜配、雙三芽釐錯合物，其中 L_1 為 4,4',4'-三羧酸 {S}

-2,2';6',2''-三聯吡啶(4,4',4''-tricarboxy-2,2';2'',6-terpyridine)。

3. 如請求項 1 所述之雜配、雙三芽釐錯合物，其中 L_2 包含下列代表式(9)至式(14)。



4. 如請求項 1 所述之雜配、雙三芽釐錯合物，其中 L_2 包含下列代表式(15)或(16)：

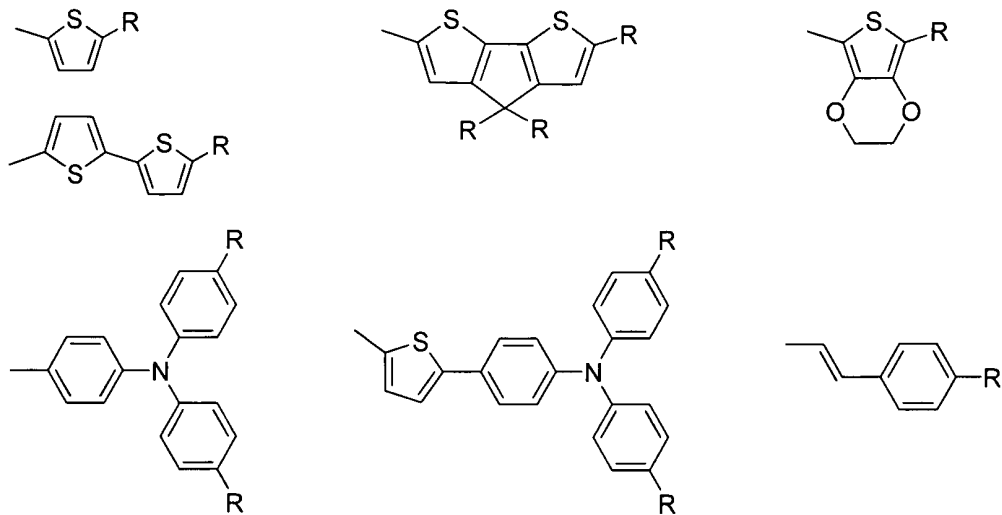


其中 R_4 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、

芳基及雜芳基所組成的群組。

5. 如請求項 4 所述之雜配、雙三芽釐錯合物，其中 R_4 為芳基或雜芳基。

6. 如請求項 5 所述之雜配、雙三芽釐錯合物，其中 R_4 係選自下列化學式：



其中 R 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

7. 一種敏化染料太陽能電池，包含：

一第一電極，其包含：

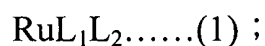
一透明導電基板；以及

一多孔性薄膜，其為一半導體材料，設置於該透明導電基板之一表面，該多孔性薄膜載有一光敏錯合物；

一第二電極；以及

一電解質，其設置於該多孔性薄膜以及該第二電極之間；

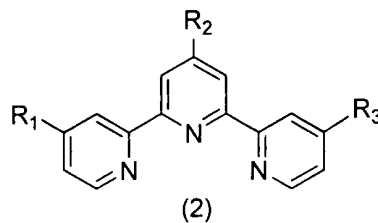
其中，該光敏錯合物包含以式(1)表示之化學式：



Ru 為釐， L_1 及 L_2 為三牙雜環配位基；

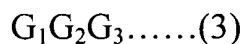
{ S }

L_1 具有下列代表式(2)：

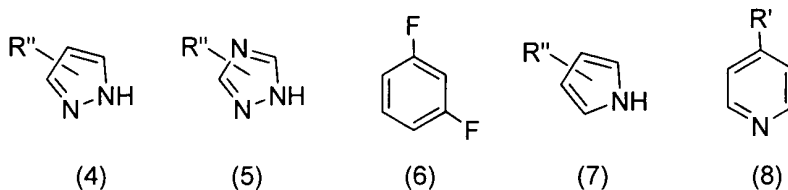


其中 R_1 - R_3 係選自氫、羧酸基、羧酸基鹽類、磺酸基、磺酸基鹽類、
磷酸基及磷酸基鹽類所組成的群組；以及

L_2 具有下列代表式：



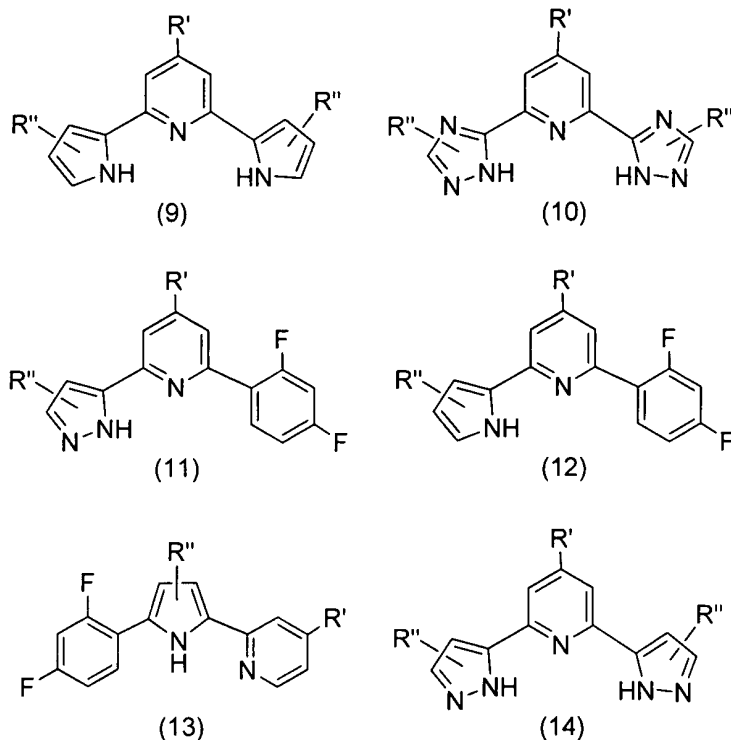
其中 G_1 及 G_3 係選自式(4)至式(7)所組成的群組， G_2 係選自式(7)及
式(8)所組成的群組：



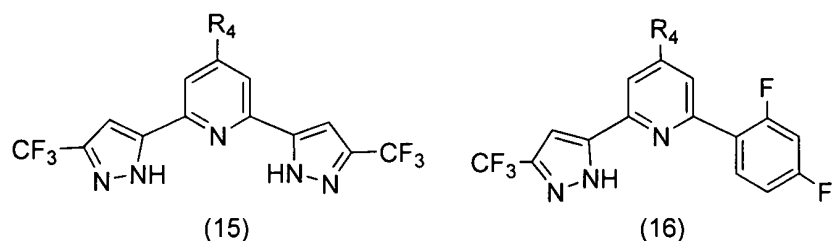
其中 L_2 之取代基 R' 及 R'' 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲
烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷
基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1
- C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

8. 如請求項 7 所述之敏化染料太陽能電池，其中 L_1 為 4,4',4''-三羧酸
-2,2';6',2''-三聯吡(4,4',4''-tricarboxy-2,2';2'',6-terpyridine)。

9. 如請求項 7 所述之敏化染料太陽能電池，其中 L_2 包含下列代表式(9)至式
(14)。



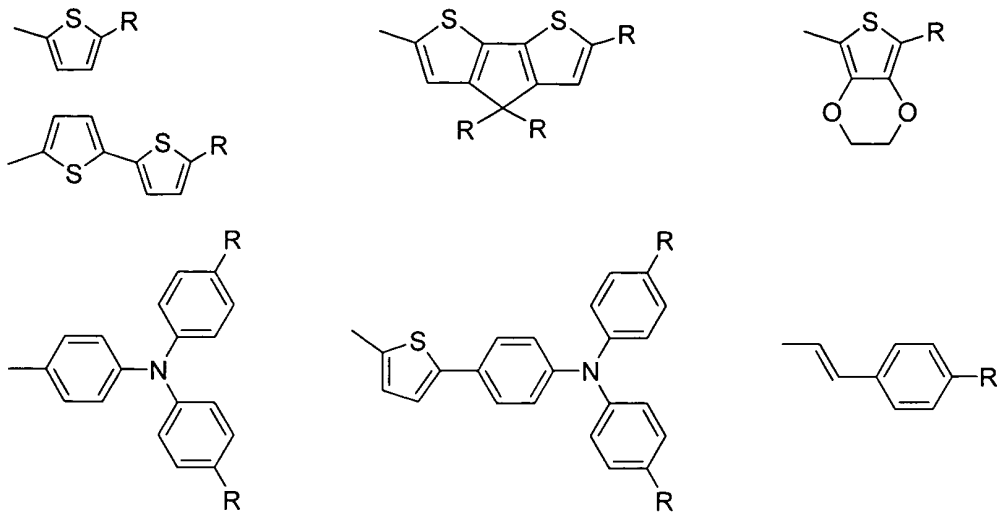
10. 如請求項 7 所述之敏化染料太陽能電池，其中 L_2 包含下列代表式(15)或式(16)：



其中 R_4 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 C_2-C_{10} 氟化烷基、胺基(amino)、 C_1-C_{10} 烷基、 C_2-C_{10} 烯基、 C_2-C_{10} 炔基、 C_3-C_{20} 環烷基、 C_3-C_{20} 環烯基、 C_1-C_{20} 雜環烷基、 C_1-C_{20} 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

11. 如請求項 10 所述之敏化染料太陽能電池，其中 R_4 為芳基或雜芳基。

12. 如請求項 11 所述之敏化染料太陽能電池，其中 R_4 係選自下列化學式：



其中 R 係選自氫、鹵素、氰基(cyano, CN)、氟甲烷基(trifluoromethyl, CF_3)、 $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ 氟化烷基、胺基(amino)、 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 烷基、 $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ 烯基、 $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ 炔基、 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 環烷基、 $\text{C}_3\text{--C}_{20}$ 環烯基、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 雜環烷基、 $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ 雜環烯基、芳基及雜芳基所組成的群組。

13. 如請求項 7 所述之敏化染料太陽能電池，其中該半導體材料包含 TiO_2 。

14. 如請求項 7 所述之敏化染料太陽能電池，其中該透明導電基板包含 FTO 玻璃。

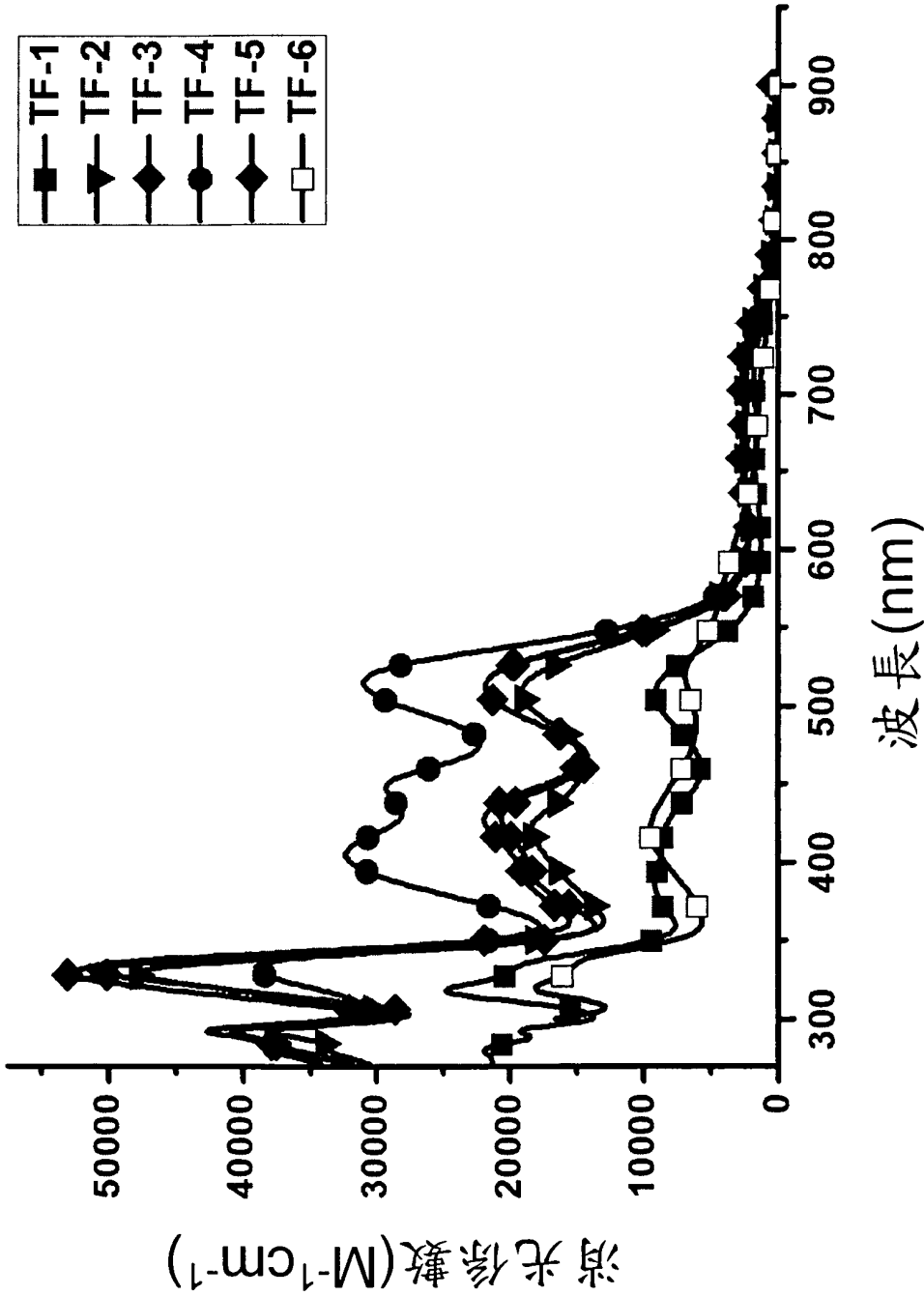


圖1

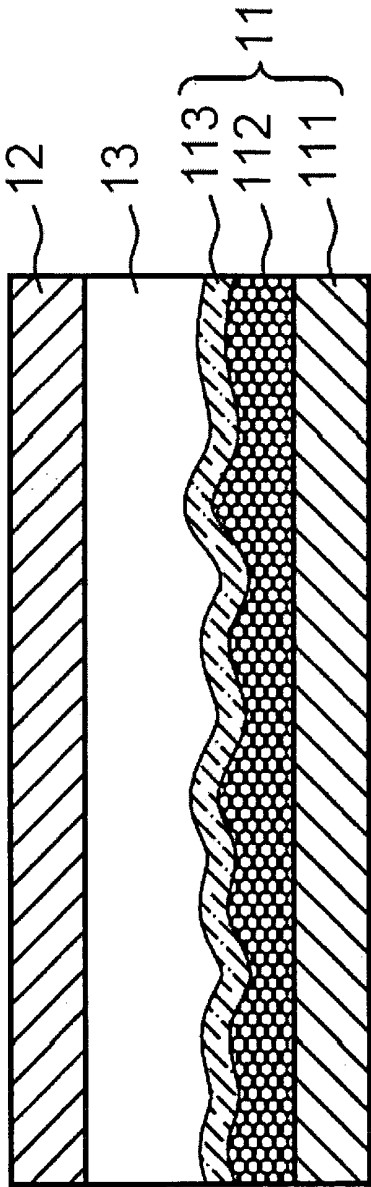
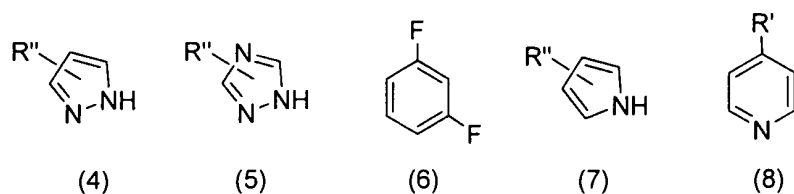


圖2



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 2。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|-----|--------|
| 11 | 第一電極 |
| 111 | 透明導電基板 |
| 112 | 多孔性薄膜 |
| 113 | 光敏錯合物 |
| 12 | 第二電極 |
| 13 | 電解質 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

