



(21) 申請案號：102134900 (22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日  
 (51) Int. Cl. : *H01M14/00 (2006.01)* *H01L31/042 (2014.01)*  
 (30) 優先權：2012/09/28 日本 2012-218755  
 2013/07/29 日本 2013-156801  
 (71) 申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)  
 日本  
 (72) 發明人：小林克 KOBAYASHI, KATSUMI (JP)；野村公篤 NOMURA, KIMIATSU (JP)  
 (74) 代理人：詹銘文；葉璟宗  
 (56) 參考文獻：  
 JP 2006-298882A JP 2010-13500A  
 JP 2013-178968A US 2005/0081911A1  
 審查人員：張嘉德  
 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：2 共 112 頁

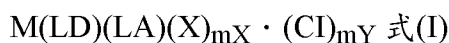
## (54) 名稱

金屬錯合物色素、光電轉換元件、色素增感太陽電池、色素溶液及色素吸附電極

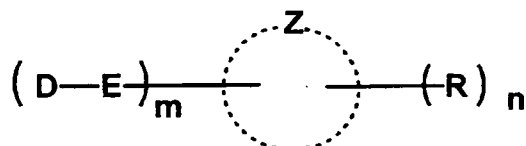
METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, DYE SOLUTION AND DYE ADSORPTION ELECTRODE

## (57) 摘要

一種光電轉換元件、金屬錯合物色素、色素吸附電極與用以製造該色素吸附電極的色素溶液、及色素增感太陽電池，上述光電轉換元件包含導電性支撐體、含電解質的感光體層、含電解質的電荷移動體層及相對電極，該感光體層包含承載有下述式(I)所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。



式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ 。LD 表示下述式(DL)所表示的配位體。LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體。X 表示單牙或 2 牙的配位體，CI 表示中和電荷的抗衡離子。mX 表示 0~3 的整數，mY 表示 0~2 的整數。



式 (DL)

A photoelectric conversion element, a metal complex dye, a dye adsorption electrode and a dye solution for producing the dye adsorption electrode and a dye-sensitized solar cell are provided. The photoelectric conversion element includes a conductive support body, an electrolyte-containing photoreceptor layer, an electrolyte-containing electric charge mobile body layer and a counter electrode. The photoreceptor layer includes semiconductor fine particles carrying the metal complex dye represented by Formula (I) below.



## 發明摘要

※ 申請案號: 102134900

H01M 14/00 (2006.01)

※ 申請日: 102.9.27

※ IPC 分類: H01L 31/042 (2014.01)

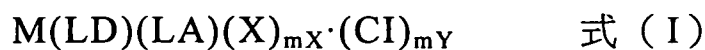
## 【發明名稱】

金屬錯合物色素、光電轉換元件、色素增感太陽電池、色素溶液及色素吸附電極

METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, DYE SOLUTION AND DYE ADSORPTION ELECTRODE

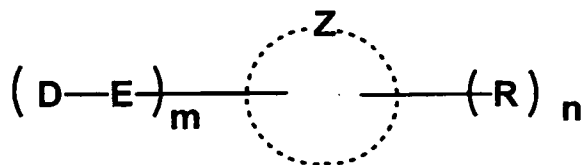
## 【中文】

一種光電轉換元件、金屬錯合物色素、色素吸附電極與用以製造該色素吸附電極的色素溶液、及色素增感太陽電池，上述光電轉換元件包含導電性支撐體、含電解質的感光體層、含電解質的電荷移動體層及相對電極，該感光體層包含承載有下述式 (I) 所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子。



式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ 。LD 表示下述式 (DL) 所表示的配位體。LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體。X 表示單牙或 2 牙的配位體，CI 表示中和電荷的抗衡離子。mX 表示 0~3 的整數，mY 表示 0~2 的

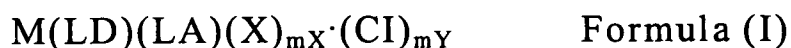
整數。



式 (DL)

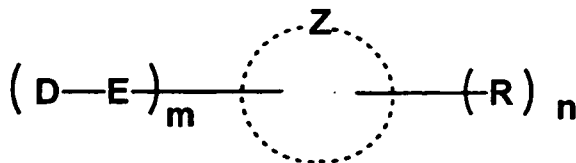
### 【英文】

A photoelectric conversion element, a metal complex dye, a dye adsorption electrode and a dye solution for producing the dye adsorption electrode and a dye-sensitized solar cell are provided. The photoelectric conversion element includes a conductive support body, an electrolyte-containing photoreceptor layer, an electrolyte-containing electric charge mobile body layer and a counter electrode. The photoreceptor layer includes semiconductor fine particles carrying the metal complex dye represented by Formula (I) below.



In Formula (I), M represents  $Fe^{2+}$ ,  $Ru^{2+}$  or  $Os^{2+}$ . LD represents a ligand represented by Formula (DL) below. LA represents a bidentate or a tridentate ligand having a nitrogen-containing aromatic heterocycle skeleton and at least one acidic group. X

represents a monodentate or a bidentate ligand, CI represents a counter ion for neutralizing an electric charge.  $mX$  represents an integer ranging from 0 to 3,  $mY$  represents an integer ranging from 0 to 2.



Formula (DL)

### 【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：導電性支撐體

2：感光體層

3：電荷移動體層

4：相對電極

5：受光電極

6：電路

10：光電轉換元件

21：色素

22：半導體微粒子

100：利用色素增感太陽電池的系統

M：電動馬達（電風扇）

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

$M(LD)(LA)(X)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$

式 (I)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

金屬錯合物色素、光電轉換元件、色素增感太陽電池、色素溶液及色素吸附電極

METAL COMPLEX DYE, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, DYE SOLUTION AND DYE ADSORPTION ELECTRODE

## 【技術領域】

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

## 【先前技術】

【0002】 光電轉換元件用於各種光感測器、影印機、太陽電池等中。該光電轉換元件實用化了使用金屬的光電轉換元件、使用半導體的光電轉換元件、使用有機顏料或色素的光電轉換元件、或者將該些組合而成的光電轉換元件等各種方式。特別是利用非枯竭性太陽能的太陽電池無需燃料，利用無窮盡的清潔能源，較大幅度地期待其正式的實用化。其中，矽系太陽電池自很早之前便進行研究開發，各國亦有政策性的考慮而推薦其普及。但矽是無機材料，在產量 (throughput) 及成本 (cost) 等的改良方面自然存在侷限。

【0003】 因此，正儘力地進行色素增感太陽電池的研究。特別是瑞士 EPFL 大學的 Graetzel 等人的研究成果成爲其契機。他們採用

在多孔氧化鈦薄膜的表面固定包含鈮錯合物之色素的結構，實現與非晶矽同程度之轉換效率。因此，可並不應用昂貴的真空裝置而製造的色素增感太陽電池一舉得到世界研究者的關注。

**【0004】** 到現在為止，作為光電轉換元件中所使用的金屬錯合物色素，開發有一般被稱為 N3、N719、Z907、J2 的色素等。然而，現有的色素增感太陽電池的實用化所必需的製造穩定性並不充分。

至於金屬錯合物色素，配位體一般是以如聯吡啶或三聯吡啶等這樣的吡啶環的氮原子為配位原子的配位體，最近亦進行了代替該些的配位體的研究（例如參照專利文獻 1～專利文獻 3）。然而，未必可令人滿意，且太陽電池作為代替原子能發電的能源而其關注與期待變高，作為太陽電池而言要求早期實用化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】** [專利文獻 1]美國專利申請公開第 2005/0081911A1 號說明書

[專利文獻 2]日本專利特開 2010-13500 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-195745 號公報

### **【發明內容】**

**【0006】** 關於作為為了實用化所必需的製造穩定性而成為問題的電極不均、加熱劣化、高速特性及初始特性，在現有的色素中並不充分，要求進一步的改良。

因此，本發明的課題在於提供改善該些性能，同時使製造穩定性提高的光電轉換元件。亦即，其課題在於提供光電轉換效率與耐久性進一步提高、性能的穩定的再現性與品質的不均一少、具有高速製造適合性（高速適合性）、加熱劣化少的光電轉換元件，用以獲得該光電轉換元件的金屬錯合物色素，色素吸附電極與用以製造該色素吸附電極的色素溶液，及色素增感太陽電池。

【0007】 本發明者等人爲了使光電轉換效率（ $\eta$ ）提高，必須使短路電流密度（ $J_{sc}$ ）與開路電壓（ $V_{oc}$ ）提高，調查了金屬錯合物色素在氧化鈦等半導體微粒子表面上的包覆、吸附力，金屬錯合物色素的作爲錯合物的穩定性，抑制注入至氧化鈦的電子向電解質（例如  $I_3^-$  等）反向電子轉移，金屬錯合物色素相對於半導體微粒子表面的吸附或解吸，該些的速度，金屬錯合物色素的 2 分子或多分子締合等預想的因素，進行金屬錯合物色素的研究。

其結果發現對於提高對中心金屬的配位力、金屬錯合物色素在半導體微粒子表面上的包覆、色素締合性、金屬錯合物色素自身的穩定性而言，藉由配位原子、對色素骨架進行取代的取代基的種類可使該些性能有較大變化，從而完成本發明。

亦即，本發明的課題可藉由以下手段而達成。

【0008】 （1） 一種光電轉換元件，其是包含導電性支撐體、含電解質的感光體層、含電解質的電荷移動體層及相對電極的光電轉換元件，該感光體層包含承載有下述式（I）所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子：

【0009】  $M(LD)(LA)(X)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$  式 (I)

【0010】 [式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ ；

LD 表示下述式 (DL) 所表示的配位體；

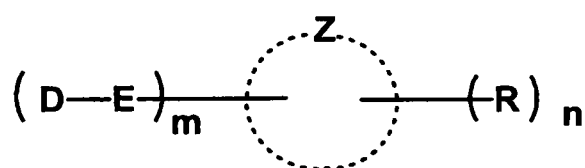
LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體；

X 表示單牙或 2 牙的配位體；mX 表示 0~3 的整數；

CI 表示必須中和電荷的情況下的抗衡離子；

mY 表示 0~2 的整數]

【0011】 [化 1]



式 (DL)

【0012】 [式中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組，配位於上述 M 上的配位原子亦包含於環構成原子中；D 表示配位於上述 M 上的選自氧原子及氮原子的配位原子；E 表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷

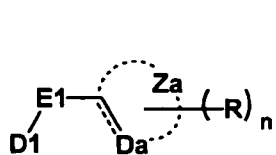
氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同； $R$  表示取代基； $m$  及  $n$  各自獨立地表示 1 以上的整數；

其中，至少 1 個配位原子是配位原子  $A$ ，且  $n$  個  $R$  中的至少 1 個是取代基  $W$ ， $D$  並不與  $E$  或  $Z$  形成環；

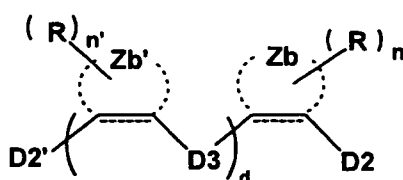
此處，配位原子  $A$  是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子，取代基  $W$  是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基]。

(2) 如 (1) 所述之光電轉換元件，其中，式 (DL) 以下述式 (DL-1) ~ 式 (DL-3) 的任意式而表示：

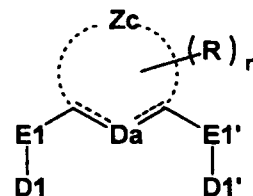
【0013】 [化 2]



式 (DL-1)



式 (DL-2)



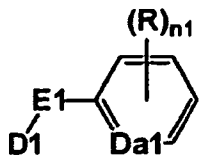
式 (DL-3)

【0014】 [式中， $R$  及  $n$  與上述式 (DL) 中的  $R$  及  $n$  同義； $n'$  表示 0 以上的整數； $Za$ 、 $Zb$ 、 $Zb'$  及  $Zc$  表示形成環所必須的非金屬原子群組；其中，連結  $-E1-D1$  所鍵結的碳原子與  $Da$  的鍵、連結  $D2$  或  $D2'$  所鍵結的碳原子與  $D3$  所鍵結的碳原子的鍵、及連結  $-E1-D1$  或  $-E1'-D1'$  所鍵結的碳原子與  $Da$  的鍵可為單鍵亦可為雙

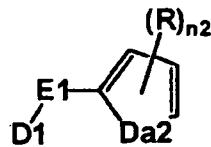
鍵；D1~D3、D1'、D2'及 Da 各自獨立地表示配位於 M 上的配位原子，D1~D3、D1'及 D2'是選自氧原子及氮原子的原子，Da 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1'各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或 -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；d 表示 0 或 1；在 d 為 1 時，Zb 與 Zb'亦可相互鍵結而形成環；n 及 n'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

(3) 如(1)或(2)所述之光電轉換元件，其中，式(DL)以下述式(DL-1a)、式(DL-1b)、式(DL-2a)、式(DL-2b)、式(DL-3a)或式(DL-3b)的任意式而表示：

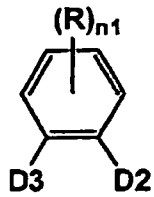
**【0015】** [化 3]



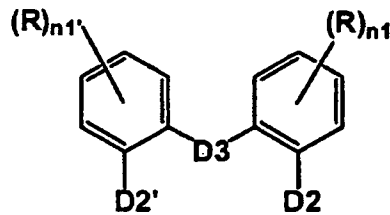
式 (DL-1a)



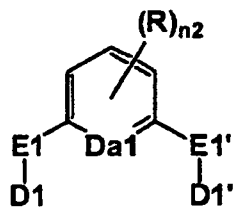
式 (DL-1b)



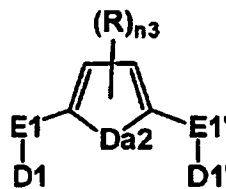
式 (DL-2a)



式 (DL-2b)



式 (DL-3a)



式 (DL-3b)

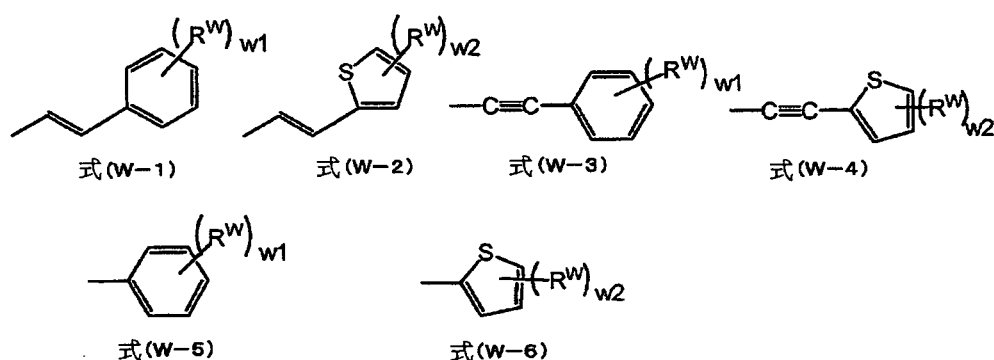
【0016】 [式中，R 與式 (DL) 中的 R 同義；n1 表示 1~4 的整數，n2 表示 1~3 的整數，n3 表示 1 或 2；n1' 表示 0~4 的整數；D1~D3、D1'、D2'、Da1 及 Da2 各自獨立地表示配位於 M 上的配位原子，D1~D3、D1' 及 D2' 是選自氧原子及氮原子的原子，Da1 及 Da2 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1' 各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)- 或 -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；n1~n3 及 n1' 在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

(4) 如 (1) ~ (3) 中任一項所述之光電轉換元件，其中，

取代基 W 是：1) 在 2 位具有被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基的乙烯基或乙炔基，或者 2) 被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基。

(5) 如(1)~(4)中任一項所述之光電轉換元件，其中，取代基 W 以下述式(W-1)~式(W-6)的任意式而表示：

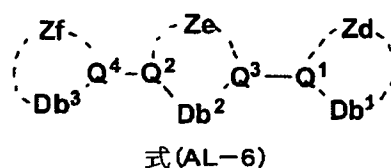
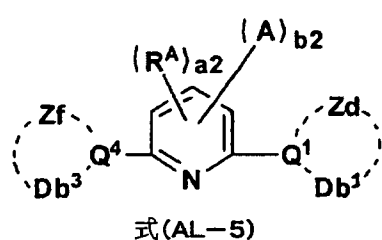
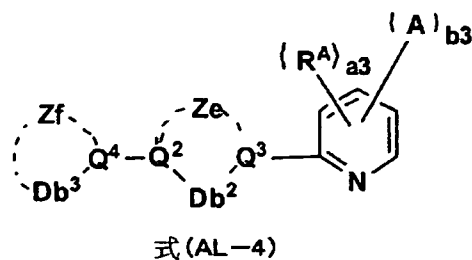
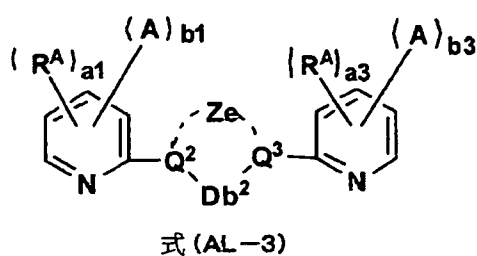
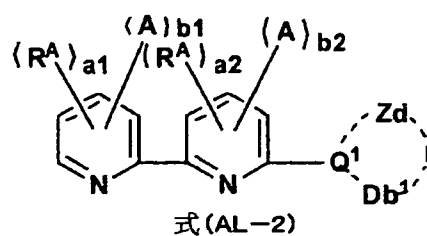
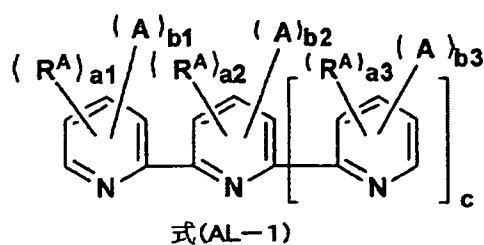
【0017】 [化 4]



【0018】 [式中， $R^W$  表示碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基， $w_1$  表示 1~5 的整數， $w_2$  表示 1~3 的整數]。

(6) 如(1)~(5)中任一項所述之光電轉換元件，其中，LA 以下述式(AL-1)~式(AL-6)的任意式而表示：

【0019】 [化 5]



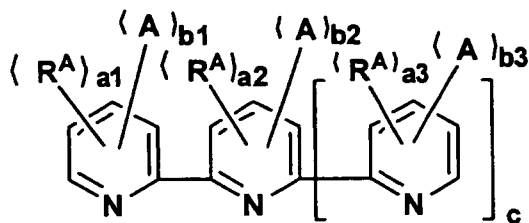
【0020】 [式中，Zd、Ze 及 Zf 各自獨立地表示苯環、吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三唑環、噁唑環、三嗪環、噻唑環、異噻唑環、異噁唑環、呋喃環、噻吩環、吡咯啶環、哌啶環、嗎啉環、哌嗪環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、4H-吡喃環、1,4-二氫吡啶環、四脫氫嗎啉環或該些環的苯縮環；A 表示酸性基； $Q^1 \sim Q^4$  各自獨立地表示碳原子或氮原子， $Db^1 \sim Db^3$  各自獨立地表示具有孤電子對的氮原子、陰離子性的氮原子或陰離子性的碳原子； $R^A$  表示取代基；a1、a3、b1 及 b3 各自獨立地表示 0~4 的整數，a2 及 b2 各自獨立地表示 0~3 的整數，c 表示 0 或 1；

其中，式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 所表示的配位體具有至少 1 個酸性基]。

(7) 如(1)~(6)中任一項所述之光電轉換元件，其中，

LA 是下述式 (AL-1)：

【0021】 [化 6]



式 (AL-1)

【0022】 [式中，A 表示酸性基；R<sup>A</sup> 表示取代基；a1、a3、b1 及 b3 各自獨立地表示 0~4 的整數，a2 及 b2 各自獨立地表示 0~3 的整數，c 表示 0 或 1；

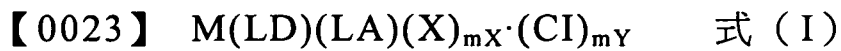
其中，式 (AL-1) 所表示的化合物具有至少 1 個酸性基]。

(8) 如(1)~(7)中任一項所述之光電轉換元件，其中，式 (I) 中的 X 是 NCS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NCO<sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>O。

(9) 如(1)~(8)中任一項所述之光電轉換元件，其中，式 (I) 中的 CI 是鹵離子、芳基磺酸離子、芳基二磺酸離子、烷基硫酸離子、硫酸離子、硫氰酸離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、乙酸離子、三氟甲磺酸離子、銨離子、鹼金屬離子或氫離子。

(10) 一種色素增感太陽電池，其包含如上述(1)~(9)中任一項所述之光電轉換元件。

(11) 一種金屬錯合物色素，其以下述式 (I) 而表示：



【0024】 [式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ ；

LD 表示下述式 (DL) 所表示的配位體；

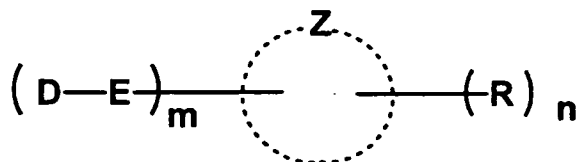
LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體；

X 表示單牙或 2 牙的配位體； $mX$  表示 0~3 的整數；

CI 表示必須中和電荷的情況下的抗衡離子；

$mY$  表示 0~2 的整數]

【0025】 [化 7]



式 (DL)

【0026】 [式中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組，配位於上述 M 上的配位原子亦包含於環構成原子中；D 表示配位於上述 M 上的選自氧原子及氮原子的配位原子；E 表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷

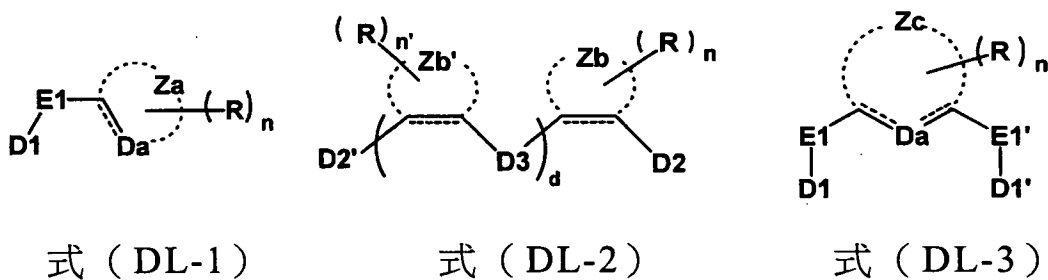
氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同； $R$  表示取代基； $m$  及  $n$  各自獨立地表示 1 以上的整數；

其中，至少 1 個配位原子是配位原子 A，且  $n$  個  $R$  中的至少 1 個是取代基 W，D 並不與 E 或 Z 形成環；

此處，配位原子 A 是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子，取代基 W 是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基]。

(12) 如(11)所述之金屬錯合物色素，其中，式(DL)以下述式(DL-1)~式(DL-3)的任意式而表示：

【0027】 [化 8]

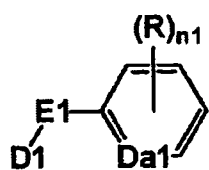


【0028】 [式中， $R$  及  $n$  與上述式(DL)中的  $R$  及  $n$  同義； $n'$  表示 0 以上的整數； $Za$ 、 $Zb$ 、 $Zb'$  及  $Zc$  表示形成環所必須的非金屬原子群組；其中，連結-E1-D1 所鍵結的碳原子與  $Da$  的鍵、連結  $D2$  或  $D2'$  所鍵結的碳原子與  $D3$  所鍵結的碳原子的鍵、及連結 -E1-D1 或 -E1'-D1' 所鍵結的碳原子與  $Da$  的鍵可為單鍵亦可為雙

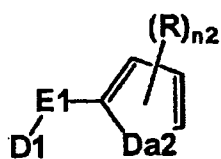
鍵；D1~D3、D1'、D2'及 Da 各自獨立地表示配位於 M 上的配位原子，D1~D3、D1'及 D2'是選自氧原子及氮原子的原子，Da 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1'各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或 -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；d 表示 0 或 1；在 d 為 1 時，Zb 與 Zb'亦可相互鍵結而形成環；n 及 n'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

(13) 如 (11) 或 (12) 所述之金屬錯合物色素，其中，式 (DL) 以下述式 (DL-1a)、式 (DL-1b)、式 (DL-2a)、式 (DL-2b)、式 (DL-3a) 或式 (DL-3b) 的任意式而表示：

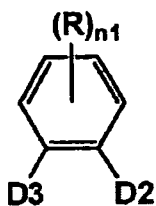
【0029】 [化 9]



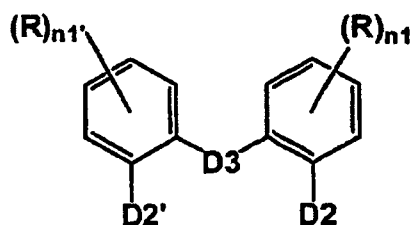
式 (DL-1a)



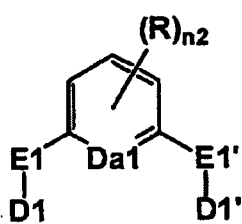
式 (DL-1b)



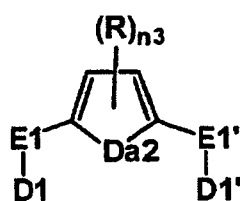
式 (DL-2a)



式 (DL-2b)



式 (DL-3a)



式 (DL-3b)

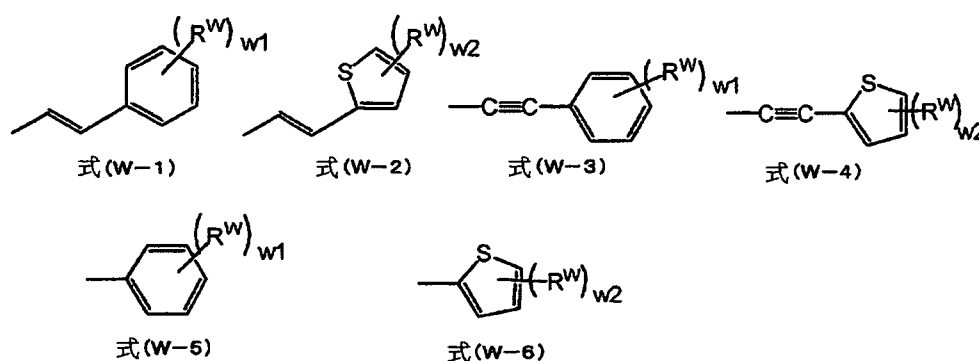
【0030】 [式中，R 與式 (DL) 中的 R 同義； $n_1$  表示 1~4 的整數， $n_2$  表示 1~3 的整數， $n_3$  表示 1 或 2； $n_1'$  表示 0~4 的整數； $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$ 、 $D_2'$ 、 $Da_1$  及  $Da_2$  各自獨立地表示配位於 M 上的配位原子， $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$  及  $D_2'$  是選自氧原子及氮原子的原子， $Da_1$  及  $Da_2$  是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1' 各自獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  或  $-C(R^2)_2-C(=O)-$ ；此處， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同； $n_1 \sim n_3$  及  $n_1'$  在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

(14) 如 (11) ~ (13) 中任一項所述之金屬錯合物色素，

其中，取代基 W 是：1) 在 2 位具有被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基的乙烯基或乙炔基，或者 2) 被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基。

(15) 如 (11) ~ (14) 中任一項所述之金屬錯合物色素，其中，取代基 W 以下述式 (W-1) ~ 式 (W-6) 的任意式而表示：

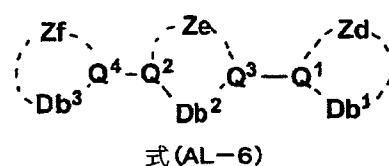
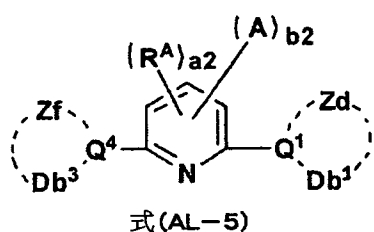
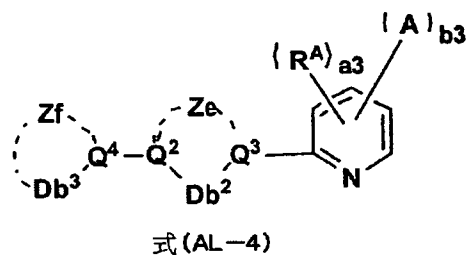
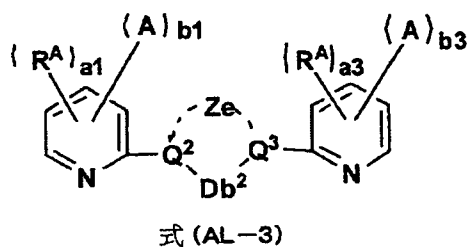
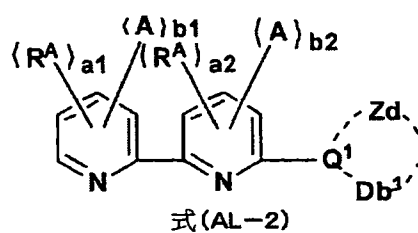
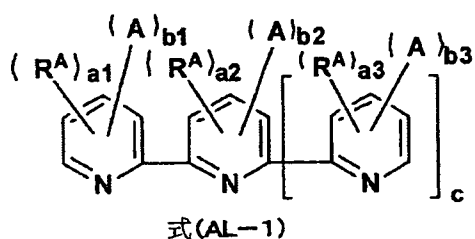
【0031】 [化 10]



【0032】 [式中， $R^W$  表示碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基， $w_1$  表示 1~5 的整數， $w_2$  表示 1~3 的整數]。

(16) 如 (11) ~ (15) 中任一項所述之金屬錯合物色素，其中，LA 以下述式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 的任意式而表示：

【0033】 [化 11]

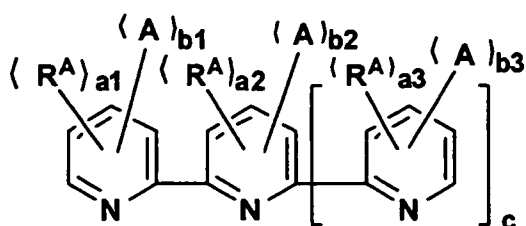


【0034】 [式中，Zd、Ze及Zf各自獨立地表示苯環、吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三唑環、噁唑環、三嗪環、噻唑環、異噻唑環、異噁唑環、呋喃環、噻吩環、吡咯啉環、哌啶環、嗎啉環、哌嗪環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、4H-吡喃環、1,4-二氫吡啶環、四脫氫嗎啉環或該些環的苯縮環；A表示酸性基； $Q^1 \sim Q^4$ 各自獨立地表示碳原子或氮原子， $Db^1 \sim Db^3$ 各自獨立地表示具有孤電子對的氮原子、陰離子性的氮原子或陰離子性的碳原子； $R^A$ 表示取代基；a1、a3、b1及b3各自獨立地表示0~4的整數，a2及b2各自獨立地表示0~3的整數，c表示0或1；

其中，式(AL-1)~式(AL-6)所表示的配位體具有至少1個酸性基]。

(17) 如(11)～(16)中任一項所述之金屬錯合物色素，其中，LA是下述式(AL-1)：

【0035】 [化 12]



式 (AL-1)

【0036】 [式中，A表示酸性基；R<sup>A</sup>表示取代基；a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub>及b<sub>3</sub>各自獨立地表示0～4的整數，a<sub>2</sub>及b<sub>2</sub>各自獨立地表示0～3的整數，c表示0或1；

其中，式(AL-1)所表示的化合物具有至少1個酸性基]。

(18) 一種色素溶液，其是將如上述(11)～(17)中任一項所述之金屬錯合物色素溶解於有機溶劑中而成。

(19) 如(18)所述之色素溶液，其中，在有機溶劑中含有0.001質量%～0.1質量%的金屬錯合物色素，且將水抑制為0.1質量%以下。

(20) 一種色素增感太陽電池用色素吸附電極，其在賦予了半導體微粒子的導電性支撐體上塗佈如(18)或(19)所述之色素溶液，使其反應硬化而製成感光體層。

【0037】 在本說明書中，若無特別的說明，則關於碳-碳雙鍵，

在分子內存在 E 型及 Z 型的情況下，可為其任意者，且亦可為該些的混合物。在存在多個以特定符號所表示的取代基或連結基、配位體等（以下稱為取代基等）時，或者同時或選取其一地規定多個取代基等時，若無特別的說明，則各個取代基等可相互相同亦可不同。關於取代基等的個數的規定亦與此相同。而且，在多個取代基等近接時（特別是鄰接時），若無特別的說明，則該些取代基亦可相互鍵結而形成環。而且，環（例如脂環、芳香環、雜環）亦可進一步縮環而形成縮合環。

在本發明中，各取代基若無特別說明，則亦可進一步被取代基所取代。

#### [發明的效果]

**【0038】** 藉由本發明可提供光電轉換效率進一步提高與耐久性提高、性能的穩定的再現性與品質的不均一少的光電轉換元件、用以獲得該光電轉換元件的金屬錯合物色素、色素吸附電極與用以製造該色素吸附電極的色素溶液、及色素增感太陽電池。

本發明的上述及其他特徵及優點可由下述的記載及附隨的圖式而變明確。

#### **【圖式簡單說明】**

##### **【0039】**

圖 1 是關於本發明的光電轉換元件的一實施方式，包括層中的圓部分的放大圖在內而示意性地進行表示的剖面圖。

圖 2 是示意性地表示本發明的光電轉換元件的第 2 形態的色

素增感太陽電池的剖面圖。

### 【實施方式】

#### 【0040】 <<光電轉換元件及色素增感太陽電池>>

作為本發明的光電轉換元件，例如如圖 1 所示，光電轉換元件 10 包含：導電性支撐體 1、藉由色素（金屬錯合物色素）21 而增感的包含半導體微粒子的感光體層 2、作為電洞傳輸層的電荷移動體層 3 及相對電極 4。

此處，在本發明中，較佳的是在半導體微粒子 22 上吸附有色素（金屬錯合物色素）21 以及共吸附劑。設置有感光體層 2 的導電性支撐體 1 在光電轉換元件 10 中作為作用電極而發揮功能。在本實施方式中，將該光電轉換元件 10 表示為利用色素增感太陽電池的系統 100，上述色素增感太陽電池可在藉由外部電路 6 使電動馬達（電風扇）M 工作的電池用途中使用。

【0041】 在本實施方式中，受光電極 5 包含：導電性支撐體 1、及包含吸附有色素（金屬錯合物色素）21 的半導體微粒子的感光體層 2。感光體層 2 是視需要而設計的，可為單層構成亦可為多層構成。一層感光體層中的色素（金屬錯合物色素）21 可為一種亦可為多種的混合，但其中的至少 1 種使用上述本發明的金屬錯合物色素。入射至感光體層 2 的光對色素（金屬錯合物色素）21 進行激發。所激發的色素具有能量高的電子，該電子自色素（金屬錯合物色素）21 轉移至半導體微粒子 22 的傳導帶（conduction band），進一步藉由擴散而到達導電性支撐體 1。此時，色素（金

106-01-16

屬錯合物色素) 21 成為氧化體，電極上的電子一面藉由外部電路 6 工作，一面經由相對電極 4 返回至存在有色素(金屬錯合物色素) 21 的氧化體及電解質的感光體層 2，由此作為太陽電池而發揮作用。

【0042】 關於在本發明中光電轉換元件或色素增感太陽電池中所使用的材料及各構件的製成方法，採用此種材料及製成方法中的通常的材料及製成方法即可，例如可參照美國專利第 4,927,721 號說明書、美國專利第 4,684,537 號說明書、美國專利第 5,0843,65 號說明書、美國專利第 5,350,644 號說明書、美國專利第 5,463,057 號說明書、美國專利第 5,525,440 號說明書、日本專利特開平 7-249790 號公報、日本專利特開 2004-220974 號公報、日本專利特開 2008-135197 號公報。以下，對主要的構件加以概略說明。

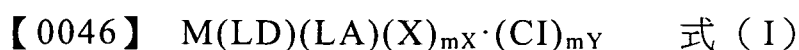
【0043】 < 感光體層 >

感光體層是包含後述的電解質、且包含承載有增感色素(上述增感色素包含下述本發明的金屬錯合物色素)的半導體微粒子的層。

【0044】 首先，對本發明中所使用的金屬錯合物色素加以詳細說明。

【0045】 << 金屬錯合物色素 >>

本發明的金屬錯合物色素以下述式 (I) 而表示。



【0047】 M 表示  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$  或  $\text{Os}^{2+}$ 。

LD 表示後述的式 (DL) 所表示的配位體。

LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體。

X 表示單牙或 2 牙的配位體。mX 表示 0~3 的整數。

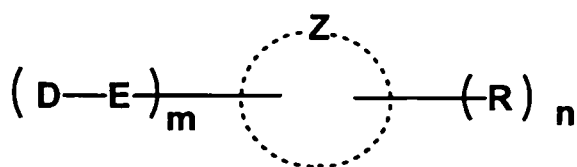
CI 表示必須中和電荷的情況下的抗衡離子。

mY 表示 0~2 的整數。

【0048】 - 配位體 LD -

在本發明中，配位體 LD 被分類施體配位體，以下述式 (DL) 而表示。

【0049】 [化 13]



式 (DL)

式中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組，配位於上述 M 上的配位原子亦包含於環構成原子中。D 表示配位於上述 M 上的選自氧原子及氮原子的配位原子。E 表示單鍵、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 、 $-\text{C}(\text{R}^2)_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{R}^3)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{NR}^1)-$  或  $-\text{C}(\text{R}^2)_2-\text{C}(=\text{O})-$ 。此處， $\text{R}^1$  及  $\text{R}^2$  各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或

芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基。而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同。 $R$  表示取代基。 $m$  及  $n$  各自獨立地表示 1 以上的整數。

其中，至少 1 個配位原子是配位原子  $A$ ，且  $n$  個  $R$  中的至少 1 個是取代基  $W$ ， $D$  並不與  $E$  或  $Z$  形成環。

此處，配位原子  $A$  是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子，取代基  $W$  是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的取代基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基。

【0050】  $m$  較佳的是 1~3 的整數，更佳的是 1 或 2。

$n$  較佳的是 1~3 的整數，更佳的是 1 或 2，進一步更佳的是 1。

【0051】 (配位原子  $A$ )

本發明的配位體  $LD$  具有至少 1 個配位原子  $A$ 。

配位原子  $A$  是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子。所謂不具有不飽和結合鍵，例如若為氧原子則並不像羰基 ( $>C=O$ ) 那樣在與鄰接的原子的鍵結中藉由不飽和鍵進行鍵結，若為氮原子則並不像吡啶環中的氮原子 ( $=N-$ ) 那樣在與鄰接的原子的鍵結中藉由不飽和鍵進行鍵結。例如，若為氧原子則可列舉  $-OH$ 、 $-O^-$  的氧原子、 $-C(=O)-O^-$  的  $-O^-$ ，若為氮原子則可列舉  $-NH_2$ 、 $-NH^-$ 、 $-C(=O)N^-C(=O)-$ 、 $-C(=O)N^-SO_2-$ 、 $-N^-SO_2-$  的各氮原子等。此處，右側的結合鍵 ( $-$ ) 被氫原子或取代基取代。

【0052】 配位體  $LD$  是 2 牙或 3 牙的配位體，因此可作為 1 個~3 個配位原子  $A$ ，為了增強與金屬  $M$  的配位力，較佳的是將 1 個或

2 個配位原子作為配位原子 A。

【0053】 配位原子 D 經由環 Z 與 E 而進行鍵結 (-E-D)。

E 表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-。此處，R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup>各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup>表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基。而且，2 個 R<sup>2</sup>可相互相同亦可不同。R 表示取代基。

【0054】 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中的烷基的碳數較佳的是 1~6，更佳的是 1~4，進一步更佳的是 1 或 2，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正己基。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中的芳基的碳數較佳的是 6~12，更佳的是 6 或 7，進一步更佳的是 6，例如可列舉苯基、甲苯基、萘基。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中的雜芳基的碳數較佳的是 0~12，更佳的是 0~6，進一步更佳的是 1~5。雜芳基的環構成雜原子較佳的是氧原子、氮原子、硫原子，較佳的是 5 員環或 6 員環。雜芳基的雜芳環 (heteroaromatic ring) 例如可列舉噻吩環、呋喃環、吡咯環、吡啶環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環。

【0055】 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中的烷氧基的碳數較佳的是 1~6，更佳的是 1~4，進一步更佳的是 1 或 2，例如可列舉甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正己氧基。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>中的芳氧基的碳數較佳的是 6~12，進一步更佳的是 6~8，例如可列舉苯氧基、甲苯氧基、萘氧基甲

氧基。

【0056】  $R^1$ 、 $R^2$  較佳的是氫原子或烷基，更佳的是氫原子。

【0057】  $R^3$  中的亞烷基的碳數較佳的是 1~6，更佳的是 1~4，例如可列舉次甲基 (methylidene)、亞乙基、正亞丙基、異亞丙基、正亞己基。

$R^3$  中的亞烯基的碳數較佳的是 2~6，更佳的是 2~4，例如可列舉亞乙烯基、亞烯丙基。

$R^3$  中的亞環烷基的碳數較佳的是 3~8，更佳的是 3~6，進一步更佳的是 5 或 6，例如可列舉亞環丙基、亞環戊基、亞環己基。

【0058】 E 較佳的是單鍵、-O-、-N( $R^1$ )-、-C( $R^2$ )<sub>2</sub>- 或 -C( $R^2$ )<sub>2</sub>-C(=O)-，更佳的是單鍵、-O-、-C( $R^2$ )<sub>2</sub>-或 -C( $R^2$ )<sub>2</sub>-C(=O)-。

【0059】 (取代基 W)

配位體 LD 具有取代基 W。

取代基 W 是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基。

【0060】 此處，所謂「具有該烷基的基」是在任意部分包含碳數為 2 以上的 1 價烷基的基，例如可列舉 2-(碳數為 2 以上的 1 價烷基)乙烯基、2-(碳數為 2 以上的 1 價烷基)乙炔基、被碳數為 2 以上的 1 價烷基取代的芳基、被碳數為 2 以上的 1 價烷基取代的雜芳基、具有碳數為 2 以上的烷基的烷氧基、具有碳數為 2 以上的烷基的烷硫基、具有碳數為 2 以上的烷基的烷基胺基、或被該些基取代的芳基或雜芳基。

此處，具有碳數為 2 以上的烷基的烷基胺基較佳的是二烷基胺基。

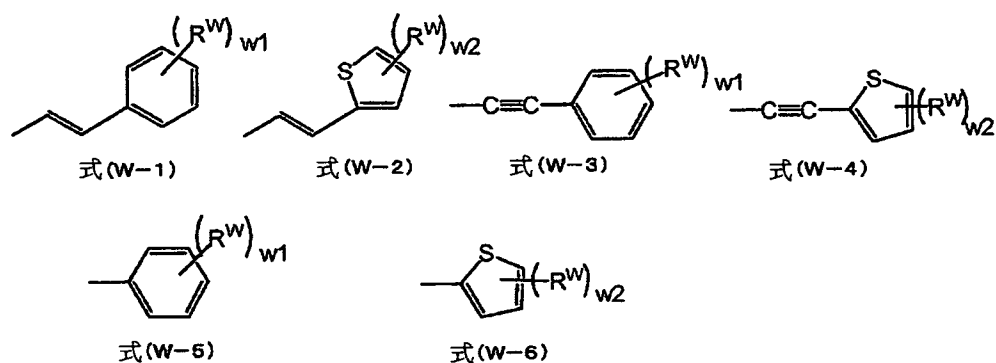
【0061】 若藉由例如被「具有該烷基的基」取代的乙烯基例示被「具有該烷基的基」取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基，則在「具有該烷基的基」為上述最初的例子的「2-(碳數為 2 以上的 1 價烷基)乙烯基」的情況下，成為 2-[2-(碳數為 2 以上的 1 價烷基)乙烯基]乙烯基、亦即碳數為 2 以上的烷基-CH=CH-CH=CH-。

● 【0062】 碳數為 2 以上的 1 價烷基為直鏈或分支的烷基，碳數較佳的是 2~18，更佳的是 4~18，進一步更佳的是 6~18，特佳的是 8~18。

● 【0063】 亦即，較佳的是取代基 W 為：1) 在 2 位具有「被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基」的乙烯基或乙炔基，或者 2)「被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代」的芳基或雜芳基。

● 【0064】 取代基 W 較佳的是以下述式 (W-1) ~ 式 (W-6) 而表示。

● 【0065】 [化 14]



【0066】 式中， $R^W$  表示碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有該烷基的基， $w_1$  表示 1~5 的整數， $w_2$  表示 1~3 的整數。

【0067】 此處，「具有該烷基的取代基」是上述基，較佳的範圍亦相同。

【0068】  $R^W$  較佳的是碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷氧基、碳數為 2 以上的烷硫基或碳數為 2 以上的烷基胺基。

此處， $R^W$  較佳的是對存在結合鍵、乙炔基、乙烯基的位置所鄰接的位置 ( $\alpha$  位) 或其鄰位 ( $\beta$  位) 進行取代。

【0069】 另外，作為取代基 W，上述式 (DL) 中的 R 具有至少 1 個取代基 W，R 亦表示除此以外的取代基。R 中的取代基可列舉後述的取代基 T。

其中，取代基 T 中較佳的是後述的酸性基以外的取代基。

【0070】 在式 (DL) 中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組。

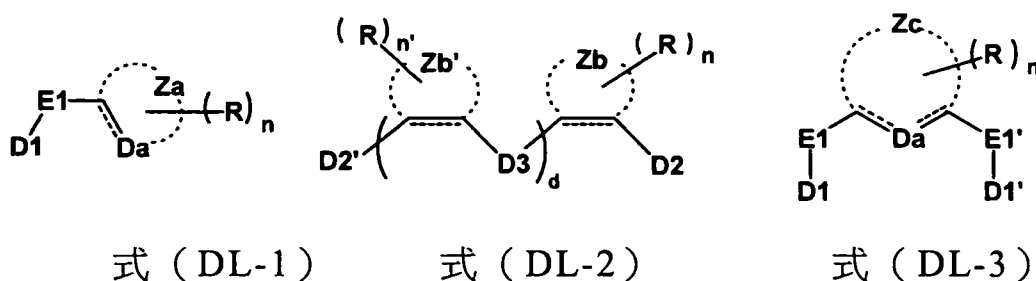
由 Z 所形成的環可為任意環。例如可列舉脂環、芳香環、非芳香族雜環、雜芳環、在該些環上縮環有其他環或相同的環而成的環。由 Z 所形成的環較佳的是芳香環或者雜芳環或者在該些環

上縮環有芳香環或雜芳環而成的環，較佳的是 5 員環或 6 員環的芳香環或雜芳環。芳香環較佳的是苯環，雜芳環較佳的是含氮雜芳環，例如可列舉吡咯環、吡啶環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、吡啶環、呋喃環，較佳的是吡咯環、吡啶環。

【0071】 另外，在配位體 LD 為 3 牙配位體的情況下，較佳的是藉由使 3 個均為配位原子 A，並非正中間的而是兩側的配位原子為配位原子 A。

【0072】 上述式(DL)所表示的配位體中更佳的是下述式(DL-1)~式(DL-3)的任意式所表示的配位體，進一步更佳的是下述式(DL-1a)、式(DL-1b)、式(DL-2a)、式(DL-2b)、式(DL-3a)或式(DL-3b)的任意式所表示的配位體。

【0073】 [化 15]



【0074】 式中，R 及 n 與上述式(DL)中的 R 及 n 同義。n'表示 0 以上的整數。Za、Zb、Zb'及 Zc 表示形成環所必須的非金屬原子群組。其中，連結-E1-D1 所鍵結的碳原子與 Da 的鍵、連結 D2 或

D2'所鍵結的碳原子與 D3 所鍵結的碳原子的鍵、及連結-E1-D1 或 -E1'-D1'所鍵結的碳原子與 Da 的鍵可為單鍵亦可為雙鍵。D1~D3、D1'、D2'及 Da 各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子，D1~D3、D1'及 D2'是選自氧原子及氮原子的原子，Da 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子。E1 及 E1'各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)- 或 -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-。此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基。而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同。d 表示 0 或 1。在 d 為 1 時，Zb 與 Zb'亦可相互鍵結而形成環。n 及 n'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環。

**【0075】** 由 Za 及 Zc 所形成的環較佳的是具有氧原子或氮原子的雜芳環，較佳的是 5 員環或 6 員環。此種環可列舉吡咯環、呋喃環、吡啶環、吡啞環、咪啞環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三嗪環、吲哚環，較佳的是吡咯環、吡啶環。

由 Zb 及 Zb'所形成的環可相同亦可不同，較佳的是苯環或在苯環上縮環有雜環或芳香環而成的環，更佳的是苯環。

**【0076】** E1 及 E1'中的-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-與式 (DL) 中的 E 的-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-同義，較佳的範圍亦相同。

**【0077】** D1 及 D1'、D2 及 D2'在各個中可相互相同亦可不同。

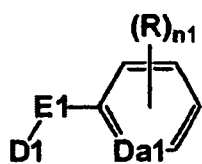
D1、D1'、D2 及 D2'較佳的是  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{NH}^-$ 、 $-\text{N}^-\text{SO}_2\text{R}^a$ 、 $-\text{N}^-(\text{C}=\text{O})\text{OR}^a$ 、 $-\text{N}^-(\text{C}=\text{O})\text{R}^a$ 。此處， $\text{R}^a$  表示取代基，該取代基可列舉後述的取代基 T，較佳的是烷基。

D3 較佳的是  $-\text{O}-$  或  $-\text{N}(\text{R}^1)-$ ，更佳的是  $-\text{N}(\text{R}^1)-$ 。  $\text{R}^1$  與上述 E 中的  $-\text{N}(\text{R}^1)-$  的  $\text{R}^1$  同義，較佳的範圍亦相同。

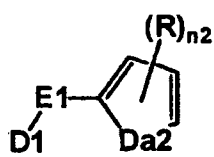
$-\text{E}-\text{D1}$  及  $-\text{E}'-\text{D1}'$  特佳的是  $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ 。

$n'$  較佳的是 0~2 的整數，更佳的是 0 或 1。

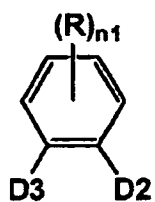
【0078】 [化 16]



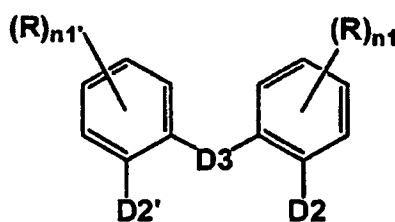
式 (DL-1a)



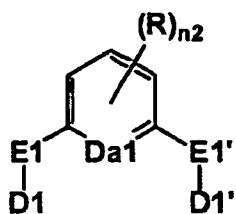
式 (DL-1b)



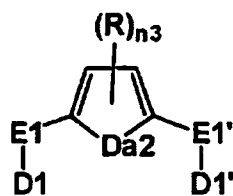
式 (DL-2a)



式 (DL-2b)



式 (DL-3a)



式 (DL-3b)

【0079】 式中，R 與上述式 (DL) 中的 R 同義。  $n_1$  表示 1~4 的

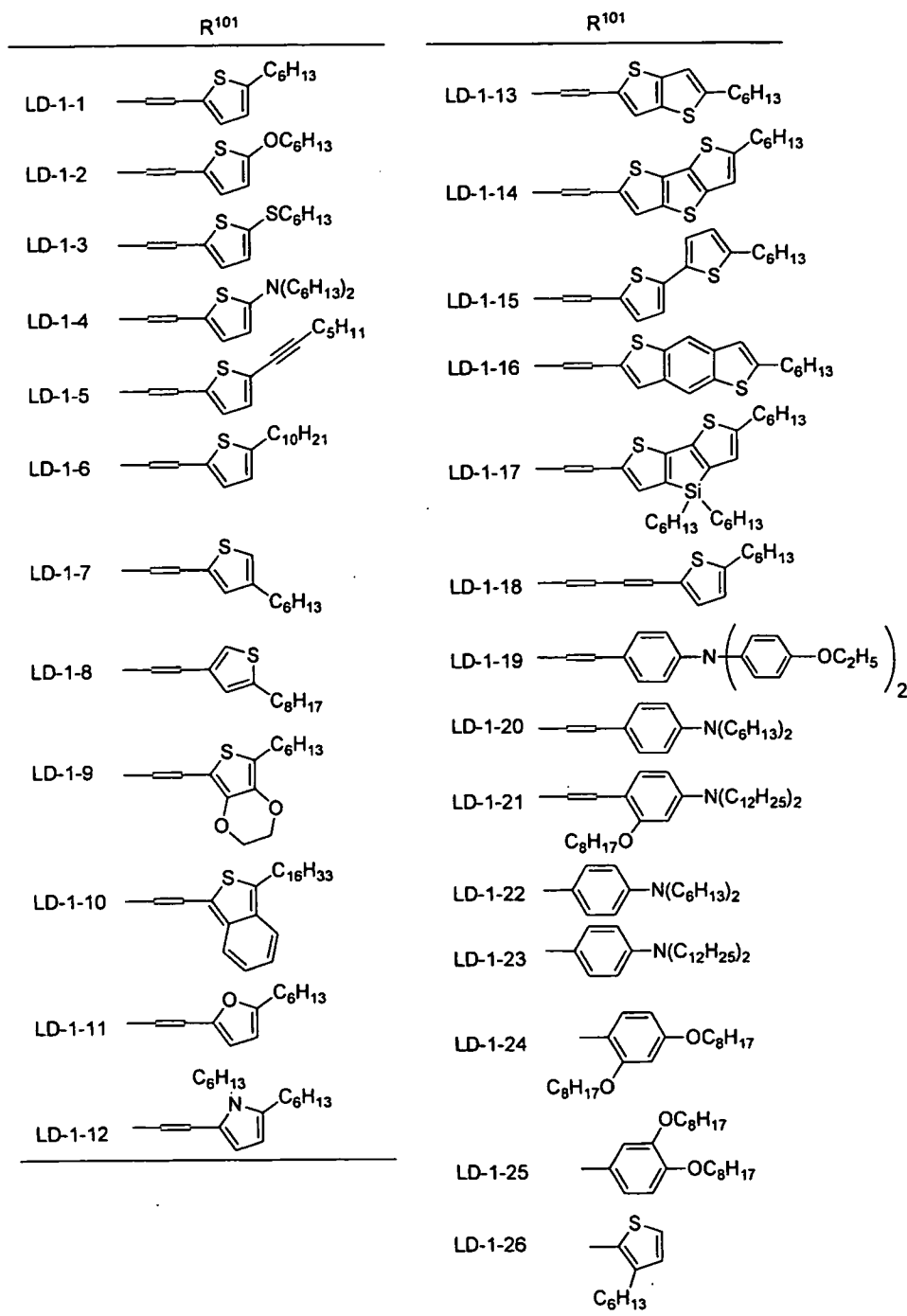
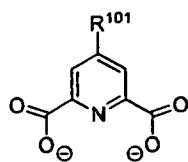
整數， $n_2$  表示 1~3 的整數， $n_3$  表示 1 或 2。 $n_1'$  表示 0~4 的整數。  
 $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$ 、 $D_2'$ 、 $Da_1$  及  $Da_2$  各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子， $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$  及  $D_2'$  是選自氧原子及氮原子的原子， $Da_1$  及  $Da_2$  是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子。 $E_1$  及  $E_1'$  各自獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  或  $-C(R^2)_2-C(=O)-$ 。此處， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基。而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同。在  $n_1 \sim n_3$  及  $n_1'$  於各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環。

**【0080】** 上述式 (DL-1) ~ 式 (DL-3) 所表示的配位體中較佳的是上述式 (DL-1)、式 (DL-3) 所表示的配位體，更佳的是式 (DL-3) 所表示的配位體。

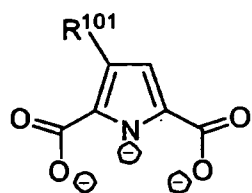
而且，式 (DL-1) 所表示的配位體較佳的是式 (DL-1a) 所表示的配位體，式 (DL-3) 所表示的配位體較佳的是式 (DL-3a) 所表示的配位體。

**【0081】** 以下例示配位體 LD 的具體例，但本發明並不限定於這些具體例。

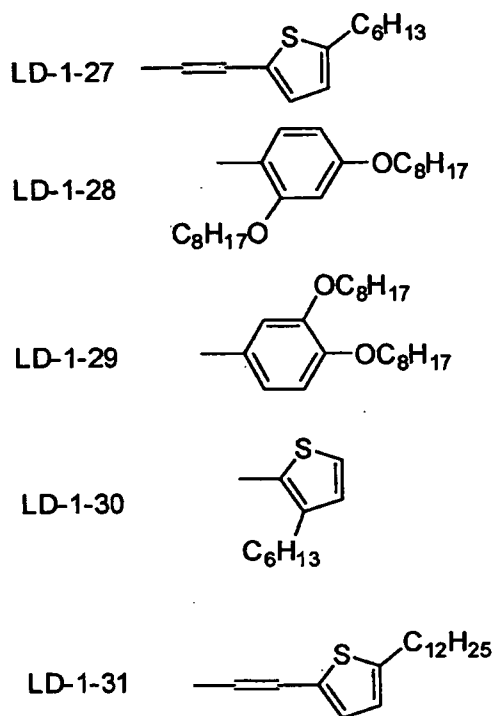
**【0082】** [化 17]



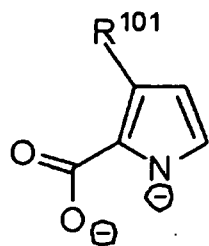
【0083】 [化 18]



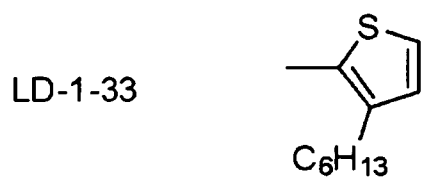
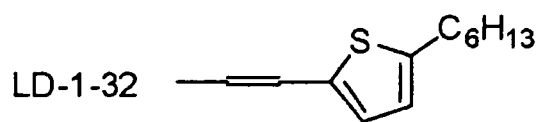
$R^{101}$



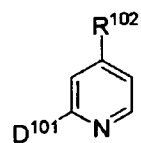
【0084】 [化 19]



R<sup>101</sup>

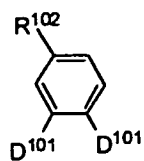


【0085】 [化 20]



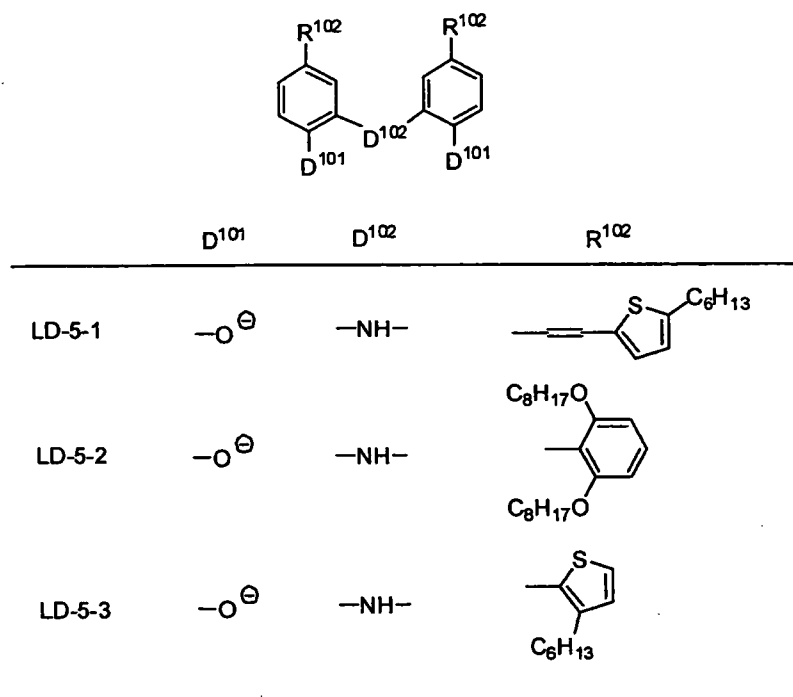
	$D^{101}$	$R^{102}$
LD-3-1	$-\text{COO}^{\ominus}$	
LD-3-2	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-3	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-4	$-\text{CH}_2-\text{O}^{\ominus}$	
LD-3-5	$-\text{COO}^{\ominus}$	
LD-3-6	$-\text{CH}_2\text{COOH}^{\ominus}$	
LD-3-7	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
LD-3-8	$-\text{CH}_2-\text{NH}_2$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

## 【0086】 [化 21]



	$D^{101}$	$R^{102}$
LD-4-1	$-O^{\ominus}$	
LD-4-2	$-O^{\ominus}$	
LD-4-3	$-O^{\ominus}$	
LD-4-4	$-O^{\ominus}$	
LD-4-5	$-O^{\ominus}$	
LD-4-6	$-O^{\ominus}$	
LD-4-7	$-NH_2$	
LD-4-8	$-NH_2$	
LD-4-9	$-NH_2$	
LD-4-10	$-NH_2$	
LD-4-11	$-NH_2$	
LD-4-12	$-NCOCH_3$ $\ominus$	
LD-4-13	$-NSO_2CH_3$ $\ominus$	

## 【0087】 [化 22]



【0088】 該些配位體 LD 可藉由美國專利申請公開第 2005/0081911A1 號說明書、日本專利特開 2010-13500 號公報、日本專利特開 2011-195745 號公報、美國專利申請公開第 2010/0258175A1 號說明書、日本專利第 4298799 號公報、「應用化學國際版 (Angew.Chem.Int.Ed.)」, 2011, 50, 2054~2058 中所記載的方法或該些中所記載的文獻或參照文獻中所記載的方法、或基於該些方法的方法而容易地合成。

## 【0089】 - 配位體 LA -

配位體 LA 表示具有含氮雜芳環骨架、且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體。

較佳的是具有至少 2 個酸性基。

**【0090】**（酸性基）

此處，所謂酸性基是具有解離性質子的取代基， $pK_a$  為 11 以下。例如可列舉羧基、膦醯基、磷酸基（phosphoryl）、磺基、硼酸基等作為顯示酸性的基的酸基、或者具有該些酸基的任意者的基，自電子注入的觀點考慮較佳的是羧基或具有羧基的基。而且，酸性基可採用放出質子而解離的形態，亦可為鹽。

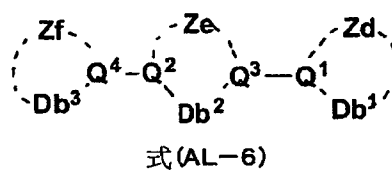
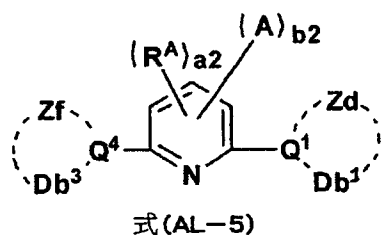
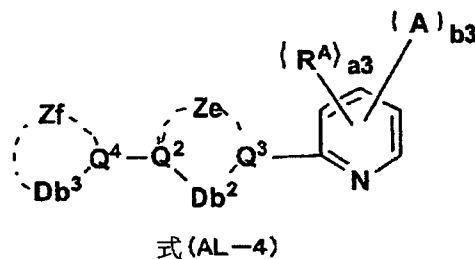
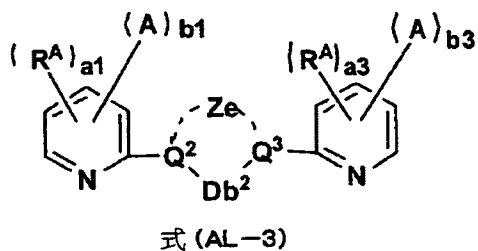
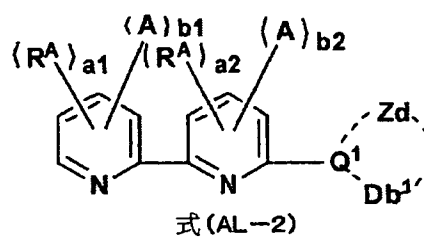
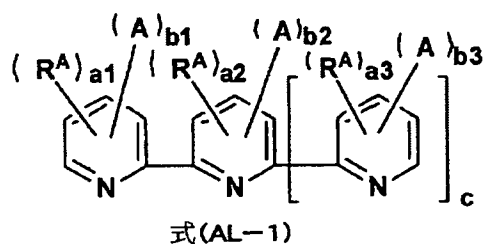
● 酸性基可為酸基經由連結基鍵結而成的基，該連結基可列舉伸烷基。此處，伸烷基分別較佳的是碳數為 1~4。

而且，在酸性基為鹽的情況下，成為其鹽時的抗衡離子並無特別限定，例如可列舉以前述式（I）中的抗衡離子  $Cl^-$  而表示的正離子的例子。

在本發明中，自電子移動的觀點考慮，較佳的是並不經由連結基的酸性基，特佳的是羧基或其鹽。

● **【0091】** 配位體 LA 較佳的是下述式（AL-1）~式（AL-6）的任意式所表示的配位體。

**【0092】** [化 23]



【0093】 式中，Zd、Ze及Zf各自獨立地表示苯環、吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三唑環、噁唑環、三嗪環、噻唑環、異噻唑環、異噁唑環、呋喃環、噻吩環、吡咯啶環、哌啶環、嗎啉環、哌嗪環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、4H-吡喃環、1,4-二氫吡啶環、四脫氫嗎啉環或該些環的苯縮環。A表示酸性基。Q<sup>1</sup>~Q<sup>4</sup>各自獨立地表示碳原子或氮原子，Db<sup>1</sup>~Db<sup>3</sup>各自獨立地表示具有孤電子對的氮原子、陰離子性的氮原子或陰離子性的碳原子。R<sup>A</sup>表示取代基。a1、a3、b1及b3各自獨立地表示0~4的整數，a2及b2各自獨立地表示0~3的整數，c表示0或1。

其中，式(AL-1)~式(AL-6)所表示的配位體具有至少1個酸性基。

【0094】  $R^A$  中的取代基可列舉後述的取代基 T。

該些取代基中較佳的是拉電子性基。另外，拉電子性基較佳的是哈米特 (Hammett) 的  $\sigma_p$  值為 0 以上的基。

$R^A$  較佳的是芳基、雜芳基，芳基較佳的是亦可具有取代基的苯基，作為雜芳基，雜芳基的雜環為 5 員環或 6 員環，環構成雜原子較佳的是氮原子或硫原子。該雜環亦可藉由芳香環或雜環而進行縮環。

$R^A$  中的芳基、雜芳基亦可具有取代基，此種取代基可列舉後述的取代基 T。

$R^A$  更佳的是亦可具有取代基的苯基、噻吩基、嘧啶基、苯并噻唑基。

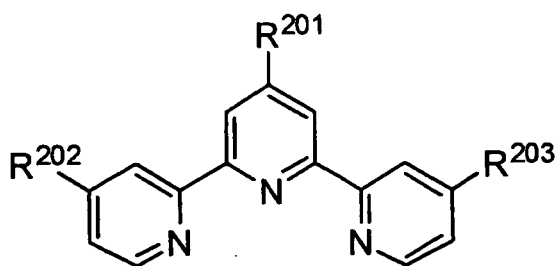
【0095】 c 較佳的是 1。

【0096】 上述式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 所表示的配位體中特佳的是式 (AL-1) 所表示的配位體。

【0097】 以下表示配位體 LA 的具體例，但並不由此而限定本發明。

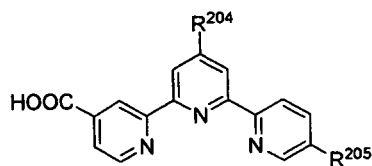
此處，Ph 表示苯基。

【0098】 [化 24]



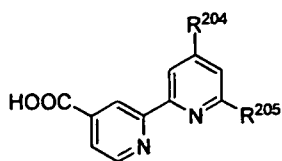
	R <sup>201</sup>	R <sup>202</sup>	R <sup>203</sup>
LA-1-1	-COOH	-COOH	-COOH
LA-1-2	-COOH	-COOH	-H
LA-1-3	-H	-COOH	-H
LA-1-4	-H	-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	-H
LA-1-5	-H	-SO <sub>3</sub> H	-H

## 【0099】 [化 25]



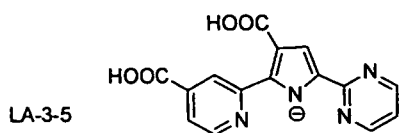
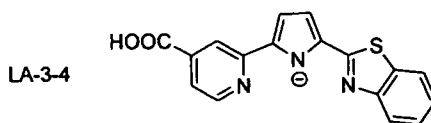
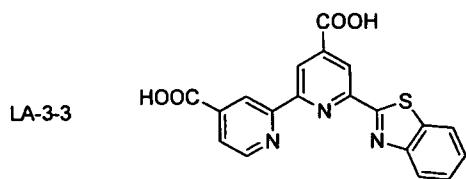
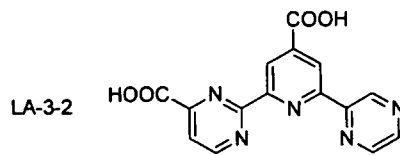
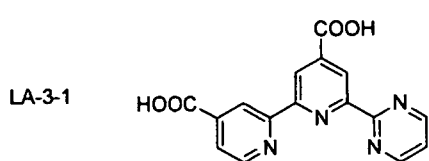
	R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>		R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>
LA-2-1	-COOH		LA-2-5	-COOH	-CN
LA-2-2	-COOH		LA-2-6	-COOH	-CF <sub>3</sub>
LA-2-3	-COOH		LA-2-7	-COOH	-F
LA-2-4	-COOH		LA-2-8	-COOH	

## 【0100】 [化 26]

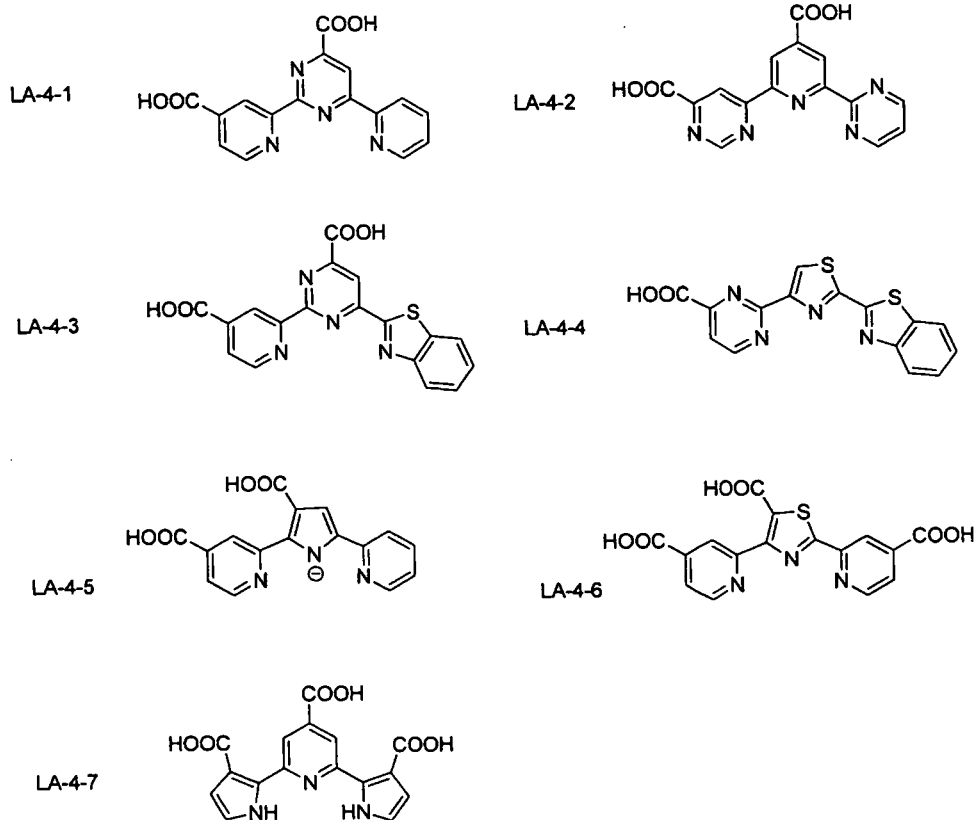


R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>	R <sup>204</sup>	R <sup>205</sup>
LA-2-13 -COOH		LA-2-16 -COOH	
LA-2-14 -COOH		LA-2-17 -COOH	
LA-2-15 -COOH		LA-2-18 -COOH	

【0101】 [化 27]



【0102】 [化 28]



【0103】 上述配位體 LA 可藉由與配位體 LD 同樣的方法而容易地合成。

【0104】 - 配位體 X -

配位體 X 表示單牙或 2 牙的配位體。

表示以選自由醯氧基（較佳的是碳數為 1~20 的醯氧基，例如乙醯氧基、苯甲醯氧基、水楊酸、甘胺醯氧基、N,N-二甲基甘胺醯氧基、乙二醯氧基（ $-\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}-$ ）等）、醯硫基（較佳的是碳數為 1~20 的醯硫基，例如乙醯基硫基、苯甲醯基硫基等）、硫醯氧基（較佳的是碳數為 1~20 的硫醯氧基，例如硫乙醯氧基（ $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{O}-$ ）等）、硫醯硫基（較佳的是碳數為 1~20 的硫醯硫基，例如硫乙醯硫基（ $\text{CH}_3\text{C}(\text{S})\text{S}-$ ）、硫苯甲醯硫基（ $\text{PhC}(\text{S})\text{S}-$ ）

等))、醯基胺基氧基(較佳的是碳數為 1~20 的醯基胺基氧基, 例如 N-甲基苯甲醯基胺基氧基 ( $\text{PhC(O)N(CH}_3\text{)O-}$ )、乙醯基胺基氧基 ( $\text{CH}_3\text{C(O)NHO-}$ ) 等))、硫胺基甲酸酯基(thiocarbamato)(較佳的是碳數為 1~20 的硫胺基甲酸酯基, 例如 N,N-二乙基硫胺基甲酸酯等)、二硫胺基甲酸酯基(較佳的是碳數為 1~20 的二硫胺基甲酸酯基, 例如 N-苯基二硫胺基甲酸酯、N,N-二甲基二硫胺基甲酸酯、N,N-二乙基二硫胺基甲酸酯、N,N-二苄基二硫胺基甲酸酯等)、硫碳酸酯基(thiocarbonato)(較佳的是碳數為 1~20 的硫碳酸酯基, 例如乙基硫碳酸酯等)、二硫碳酸酯基(較佳的是碳數為 1~20 的二硫碳酸酯基, 例如乙基二硫碳酸酯基( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC(S)S-}$ ) 等)、三硫碳酸酯基(較佳的是碳數為 1~20 的三硫碳酸酯基, 例如乙基三硫碳酸酯( $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC(S)S-}$ ) 等)、醯基(較佳的是碳數為 1~20 的醯基、例如乙醯基、苯甲醯基等)、硫氰氧基(thiocyanato)、異硫氰氧基、氰氧基、異氰酸基(isocyanato)、氰基、烷硫基(較佳的是碳數為 1~20 的烷硫基, 例如甲硫基、伸乙基二硫基等)、芳硫基(較佳的是碳數為 6~20 的芳硫基, 例如苯硫基、1,2-伸苯基二硫基等)、烷氧基(較佳的是碳數為 1~20 的烷氧基, 例如甲氧基等)及芳氧基(較佳的是碳數為 6~20 的芳氧基, 例如苯氧基、喹啉-8-羥基等)所構成的群組的基進行配位的 1 牙或 2 牙的配位體, 或者由鹵素原子(較佳的是氯原子、溴原子、碘原子等)、羰基(...CO)、二烷基酮(較佳的是碳數為 3~20 的二烷基酮, 例如丙酮( $(\text{CH}_3)_2\text{CO...}$ ) 等)、1,3-二酮(較佳的是碳數為 3~20 的

1,3-二酮，例如乙醯丙酮 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ )、三氟乙醯丙酮 ( $\text{CF}_3\text{C}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ )、二特戊醯甲烷 (dipivaloyl methane) ( $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{C}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{t-C}_4\text{H}_9$ )、二苯甲醯基甲烷 ( $\text{PhC}(\text{O}\dots)\text{CH}=\text{C}(\text{O}-)\text{Ph}$ )、3-氯乙醯丙酮 ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O}\dots)\text{CCl}=\text{C}(\text{O}-)\text{CH}_3$ ) 等)、羧醯胺基 (較佳的是碳數為 1~20 的羧醯胺基，例如  $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{NH})-\text{C}(=\text{NH})\text{O}-$  等)、硫羧醯胺基 (較佳的是碳數為 1~20 的硫羧醯胺基，例如  $\text{CH}_3\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{S}-$  等)、或硫脲 (較佳的是碳數為 1~20 的硫脲，例如  $\text{NH}(\dots)=\text{C}(\text{S}-)\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{N}(\dots)=\text{C}(\text{S}-)\text{NHCH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{S}\dots)\text{N}(\text{CH}_3)_2$  等) 所構成的配位體。另外，「...」表示配位鍵。

**【0105】** 配位體 X 較佳的是以選自由醯氧基、硫醯硫基、醯基胺基氧基、二硫胺基甲酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、硫氰氧基、異硫氰氧基、氰氧基、異氰酸基、氰基、烷硫基、芳硫基、烷氧基及芳氧基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由鹵素原子、羰基、1,3-二酮或硫脲所構成的配位體，更佳的是以選自由醯氧基、醯基胺基氧基、二硫胺基甲酸酯基、硫氰氧基、異硫氰氧基、氰氧基、異氰酸基、氰基或芳硫基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由鹵素原子、1,3-二酮或硫脲所構成的配位體，特佳的是以選自由二硫胺基甲酸酯基、硫氰氧基、異硫氰氧基、氰氧基及異氰酸基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由鹵素原子或 1,3-二酮所構成的配位體，最佳的是以選

自由二硫胺基甲酸酯基、硫氰氧基及異硫氰氧基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由 1,3-二酮所構成的配位體。另外，在配位體 X 包含烷基、烯基、炔基、伸烷基等的情況下，該些基可為直鏈狀亦可為分支狀，可被取代亦可未被取代。而且，在包含芳基、雜環基、環烷基等的情況下，該些基可被取代亦可未被取代，可為單環亦可縮環。

【0106】 在 X 為 2 牙的配位體時，X 較佳的是以選自由醯氧基、醯硫基、硫醯氧基、硫醯硫基、醯基胺基氧基、硫胺基甲酸酯基、二硫胺基甲酸酯基、硫碳酸酯基、二硫碳酸酯基、三硫碳酸酯基、醯基、烷硫基、芳硫基、烷氧基及芳氧基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由 1,3-二酮、羧醯胺基、硫羧醯胺基、或硫脲所構成的配位體。在 X 為 1 牙配位體時，X 較佳的是以選自由硫氰氧基、異硫氰氧基、氰氧基、異氰酸基、氰基、烷硫基、芳硫基所構成的群組的基進行配位的配位體，或者由鹵素原子、羰基、二烷基酮、硫脲所構成的配位體。

【0107】 在本發明中，X 較佳的是  $\text{NCS}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{NCO}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$

【0108】 - 金屬原子 M -

M 是金屬錯合物色素的中心金屬，表示  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ru}^{2+}$  或  $\text{Os}^{2+}$ ，在本發明中較佳的是  $\text{Ru}^{2+}$ 。另外，在組入至光電轉換元件中的狀態下，上述 M 的價數會由於與周圍材料的氧化還原反應而變化。

【0109】 - 電荷中和抗衡離子  $\text{Cl}^-$  -

CI 表示爲了中和電荷而必需抗衡離子的情況下的抗衡離子。一般情況下，色素爲陽離子或陰離子或者是否具有純淨的離子電荷，依存於金屬錯合物色素中的金屬、配位體及取代基。

藉由使取代基具有解離性基等，式 (I) 所表示的金屬錯合物色素亦可解離而具有負電荷。在這種情況下，式 (I) 所表示的金屬錯合物色素整體的電荷由於 CI 而成爲電中性。

**【0110】** 在抗衡離子 CI 爲正的抗衡離子的情況下，例如抗衡離子 CI 爲無機或有機的銨離子（例如四烷基銨離子、吡啶鎰離子等）、鎘離子（例如四烷基鎘離子、烷基三苯基鎘離子等）、鹼金屬離子或質子。

**【0111】** 在抗衡離子 CI 爲負的抗衡離子的情況下，例如抗衡離子 CI 可爲無機陰離子亦可爲有機陰離子。例如可列舉鹵素陰離子（例如氟化物離子、氯化物離子、溴化物離子、碘化物離子等）、經取代的芳基磺酸離子（例如對甲苯磺酸離子、對氯苯磺酸離子等）、芳基二磺酸離子（例如 1,3-苯二磺酸離子、1,5-萘二磺酸離子、2,6-萘二磺酸離子等）、烷基硫酸離子（例如甲基硫酸離子等）、硫酸離子、硫氰酸離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸鹽離子、苦味酸離子、乙酸離子、三氟甲磺酸離子等。另外，作爲電荷均衡抗衡離子，可使用離子性聚合物或者具有與色素相反電荷的其他色素，亦可使用金屬錯離子（例如雙苯-1,2-二硫醇鎳 (III) 等）。

**【0112】** 在本發明中，CI 較佳的是鹵離子、芳基磺酸離子、芳基

二磺酸離子、烷基硫酸離子、硫酸離子、硫氰酸離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、乙酸離子、三氟甲磺酸離子、銨離子、鹼金屬離子或氫離子的無機或有機的銨離子，特佳的是四丁基銨離子、鈉離子、質子。

【0113】 - mX、mY -

式 (I) 中的 mX 表示 0~3，較佳的是 0 或 1。

式 (I) 中的 mY 表示 0~2，較佳的是 0。

● 【0114】 將本發明的金屬錯合物色素的具體例表示如下，但本發明並不限定於該些具體例。

另外，在下述所例示的結構中，配位體的  $-\text{CO}_2\text{H}$ 、銨基為非解離，或者省略抗衡離子 (counter-ion) 而進行表示，但抗衡離子 (上述式 (I) 中的 CI) 亦可為四丁基銨離子 ( $^+\text{NBu}_4$ )、鈉離子、 $\text{PF}_6^-$  或  $\text{Cl}^-$  等鹵離子，代表地進行表示。

【0115】 金屬錯合物色素的具體例的標記方法

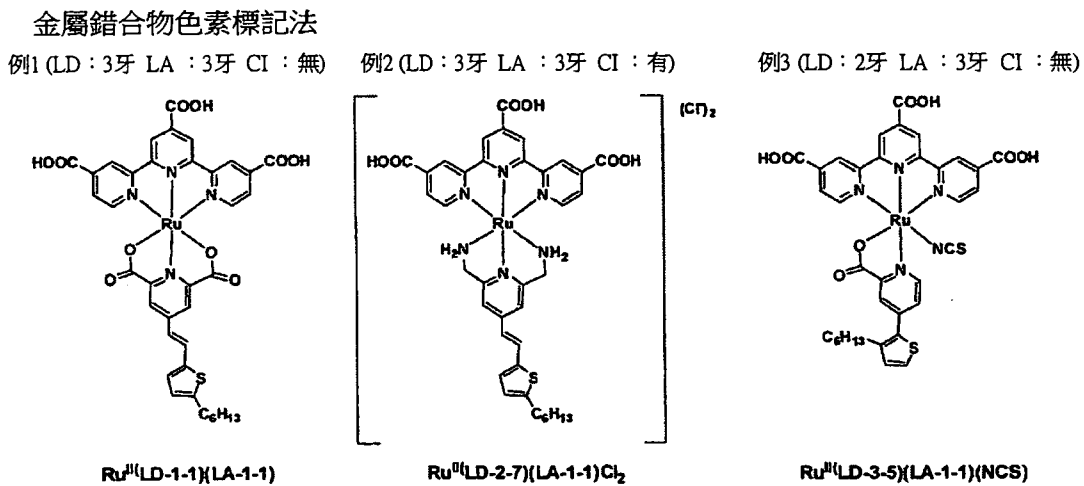
● 本發明的式 (I) 所表示的化合物是  $\text{M}(\text{LD})(\text{LA})(\text{X})_m\text{X} \cdot (\text{CI})_m\text{Y}$ ，M 將  $\text{Ru}^{2+}$  標記為  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ，在配位體 LD 為上述例示的 3 牙配位體 LD-1-1、配位體 LA 為上述例示的 3 牙配位體 LA-1-1、mX 與 mY 均為 0 的情況下，標記為  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$ 。其是下述例 1 的金屬錯合物色素。

而且，在配位體 LD 為上述例示的 3 牙配位體 LD-2-7、配位體 LA 為上述例示的 3 牙配位體 LA-1-1、mX 為 0、mY 為 2、X 為  $\text{Cl}^-$  的情況下，標記為  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-7})(\text{LA-1-1})\text{Cl}_2$ 。其是下述例 2

的金屬錯合物色素。

另外，在配位體 LD 為上述例示的 2 牙配位體 LD-3-5、配位體 LA 為上述例示的 3 牙配位體 LA-1-1、X 為 NCS 且 mX 為 1、mY 為 0 的情況下，標記為  $Ru^{II}(LD-3-5)(LA-1-1)(NCS)$ 。其是下述例 3 的金屬錯合物色素。

【0116】 [化 29]



【0117】 以下，藉由上述表記法表示本發明的金屬錯合物色素的具體例。

- |                  |                           |
|------------------|---------------------------|
| 【0118】 金屬錯合物色素 1 | $Ru^{II}(LD-1-1)(LA-1-1)$ |
| 金屬錯合物色素 2        | $Ru^{II}(LD-1-1)(LA-1-3)$ |
| 金屬錯合物色素 3        | $Ru^{II}(LD-1-2)(LA-1-1)$ |
| 金屬錯合物色素 4        | $Ru^{II}(LD-1-3)(LA-1-1)$ |
| 金屬錯合物色素 5        | $Ru^{II}(LD-1-4)(LA-1-1)$ |
| 金屬錯合物色素 6        | $Ru^{II}(LD-1-6)(LA-1-1)$ |

金屬錯合物色素 7	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-9})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 8	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-12})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 9	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-13})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 10	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-15})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 11	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-16})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 12	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-17})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 13	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-21})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 14	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 15	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$
金屬錯合物色素 16	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-30})(\text{LA-1-1})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
<b>【0119】</b> 金屬錯合物色素 17	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-1})$
金屬錯合物色素 18	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-2})$
金屬錯合物色素 19	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-3})$
金屬錯合物色素 20	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-9})$
金屬錯合物色素 21	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-12})$
金屬錯合物色素 22	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-6})(\text{LA-2-4})$
金屬錯合物色素 23	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-15})(\text{LA-2-3})$
金屬錯合物色素 24	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-17})(\text{LA-2-4})$
金屬錯合物色素 25	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-21})(\text{LA-2-4})$
金屬錯合物色素 26	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-2-3})$
金屬錯合物色素 27	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-2-3})$
金屬錯合物色素 28	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-2-4})$

【0120】	金屬錯合物色素 29	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-3-1})$
	金屬錯合物色素 30	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-15})(\text{LA-3-2})$
	金屬錯合物色素 31	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-3-4})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
	金屬錯合物色素 32	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-4})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
【0121】	金屬錯合物色素 33	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-1})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 34	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-1})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 35	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-2})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 36	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-2})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 37	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-3})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 38	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-3})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 39	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-4})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 40	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-6})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 41	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-6})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 42	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-7})(\text{LA-1-1})\text{Cl}_2$
	金屬錯合物色素 43	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-7})(\text{LA-1-2})\text{Cl}_2$
	金屬錯合物色素 44	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-9})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})_2$
	金屬錯合物色素 45	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 46	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 47	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 48	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-13})(\text{LA-1-1})$
	金屬錯合物色素 49	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-13})(\text{LA-1-2})$
	金屬錯合物色素 50	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-13})(\text{LA-1-3})$

- 【0122】 金屬錯合物色素 51  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-1})(\text{LA-2-4})$
- 金屬錯合物色素 52  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-2})(\text{LA-2-1})$
- 金屬錯合物色素 53  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-3})(\text{LA-2-3})$
- 金屬錯合物色素 54  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-6})(\text{LA-2-4})$
- 【0123】 金屬錯合物色素 55  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 56  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-2})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 57  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-2})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 58  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-2})(\text{LA-1-3})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 59  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-3})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 60  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-5})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 61  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-6})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 62  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-7})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})_2$
- 金屬錯合物色素 63  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-12})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 64  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-13})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$
- 【0124】 金屬錯合物色素 65  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-3})(\text{LA-2-1})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 66  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-5})(\text{LA-2-2})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 67  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-6})(\text{LA-2-2})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 68  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-7})(\text{LA-2-3})(\text{NCS})_2$
- 金屬錯合物色素 69  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-12})(\text{LA-2-4})\text{NCS}$
- 金屬錯合物色素 70  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-13})(\text{LA-2-4})\text{NCS}$
- 【0125】 金屬錯合物色素 71
- $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-1})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

金屬錯合物色素 72	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-1})(\text{LA-1-2})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 73	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-2})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 74	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-2})(\text{LA-1-3})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 75	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-3})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 76	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-3})(\text{LA-1-5})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 77	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-4})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 78	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-4})(\text{LA-1-2})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 79	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-6})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 80	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-7})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})_2$
金屬錯合物色素 81	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-12})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 82	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-13})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

**【0126】 金屬錯合物色素 83**

	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-6})(\text{LA-2-3})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 84	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-7})(\text{LA-2-1})(\text{NCS})_2$
金屬錯合物色素 85	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-12})(\text{LA-2-3})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$
金屬錯合物色素 86	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-13})(\text{LA-2-3})(\text{NCS})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

**【0127】 金屬錯合物色素 87**  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-5-1})(\text{LA-3-1})$

金屬錯合物色素 88	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-5-3})(\text{LA-3-4})$
金屬錯合物色素 89	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-3-1})$
金屬錯合物色素 90	$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-3})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$

**【0128】** 本發明的金屬錯合物色素可藉由美國專利申請公開第 2005/0081911A1 號說明書、日本專利特開 2010-13500 號公報、日

106-01-16

本專利特開 2011-195745 號公報、日本專利特開 2001-291534 號公報、「化學通訊 (Chem. Commun.)」, 2009, 第 5844-5846 頁中所記載的方法及該些中所記載的文獻或參照文獻中所記載的方法、或基於該些方法的方法而容易地合成。

【0129】 本發明的金屬錯合物色素在溶液中的極大吸收波長較佳的是 300 nm~1000 nm 的範圍, 更佳的是 350 nm~950 nm 的範圍, 特佳的是 370 nm~900 nm 的範圍。

【0130】 - 導電性支撐體 -

導電性支撐體較佳的是如金屬這樣支撐體自身具有導電性的支撐體、或者於表面具有導電膜層的玻璃或塑膠的支撐體。塑膠的支撐體例如可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報的段落編號 0153 中所記載的透明聚合物膜。支撐體除了玻璃及塑膠以外, 亦可使用陶瓷 (日本專利特開 2005-135902 號公報)、導電性樹脂 (日本專利特開 2001-160425 號公報)。在導電性支撐體上, 亦可對表面實施光管理功能, 例如可列舉日本專利特開 2003-123859 號公報中所記載的交互積層有高折射率膜及低折射率的氧化物膜的抗反射膜、日本專利特開 2002-260746 號公報中所記載的光導功能。

【0131】 導電膜層的厚度較佳的是 0.01  $\mu\text{m}$ ~30  $\mu\text{m}$ , 更佳的是 0.03  $\mu\text{m}$ ~25  $\mu\text{m}$ , 特佳的是 0.05  $\mu\text{m}$ ~20  $\mu\text{m}$ 。

【0132】 較佳的是導電性支撐體實質上透明。所謂實質上透明是表示光的穿透率為 10%以上, 較佳的是 50%以上, 特佳的是 80%



止層。爲了防止光電極與相對電極的接觸，較佳的是使用間隔件（spacer）或分隔件（separator）。半導體微粒子較佳的是表面積大，以可吸附多的色素。例如在將半導體微粒子塗設於支撐體上的狀態下，其表面積相對於投影面積而言較佳的是 10 倍以上，更佳的是 100 倍以上。其上限並無特別限制，通常爲 5000 倍左右。一般情況下，包含半導體微粒子的層的厚度越大則每單位面積所可承載的色素的量越增加，因此光的吸收效率變高，但由於所產生的電子的擴散距離增加，因此由於電荷再結合所產生的損耗亦變大。作爲半導體層的感光體層的較佳厚度因元件的用途而異，典型的是  $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。在用作色素增感太陽電池的情況下，較佳的是  $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ ，更佳的是  $3\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ 。爲了將半導體微粒子塗佈在支撐體上之後使粒子彼此之間密接，亦可在  $100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  的溫度下進行 10 分鐘～10 小時的煨燒。在使用玻璃作爲支撐體的情況下，製膜溫度較佳的是  $60^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。

● **【0137】** 另外，半導體微粒子在每  $1\ \text{m}^2$  支撐體上的塗佈量較佳的是  $0.5\ \text{g} \sim 500\ \text{g}$ ，更佳的是  $5\ \text{g} \sim 100\ \text{g}$ 。色素的使用量以全體計而言，較佳的是每  $1\ \text{m}^2$  支撐體上爲 0.01 毫莫耳～100 毫莫耳，更佳的是 0.1 毫莫耳～50 毫莫耳，特佳的是 0.1 毫莫耳～10 毫莫耳。在這種情況下，本發明的金屬錯合物色素的使用量較佳的是 5 毫莫耳%以上。而且，色素相對於半導體微粒子的吸附量較佳的是相對於半導體微粒子 1 g 而言爲 0.001 毫莫耳～1 毫莫耳，更佳的是 0.1 毫莫耳～0.5 毫莫耳。藉由設爲此種色素量，可充分地獲得半導體

微粒子的增感效果。

在上述色素為鹽的情況下，上述特定金屬錯合物色素的抗衡離子並無特別限定，例如可列舉鹼金屬離子或四級銨離子等。

**【0138】** 在吸附色素後，亦可使用胺類對半導體微粒子的表面進行處理。較佳的胺類可列舉吡啶類（例如 4-第三丁基吡啶、聚乙烯吡啶）等。該些胺類在液體的情況下可直接使用亦可溶解於有機溶劑中而使用。

**【0139】** 在本發明的光電轉換元件（例如光電轉換元件 10）及色素增感太陽電池（例如色素增感太陽電池 20）中至少使用上述本發明的金屬錯合物色素。

**【0140】** 在本發明中，亦可將本發明的金屬錯合物色素與其他色素併用。

所併用的色素可列舉日本專利特表平 7-500630 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素（特別是第 5 頁左下欄第 5 行～第 7 頁右上欄第 7 行中例 1～例 19 中所合成的色素）、日本專利特表 2002-512729 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素（特別是自第 20 頁倒數第 3 行～第 29 頁第 23 行中例 1～例 16 中所合成的色素）、日本專利特開 2001-59062 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素（特別是段落編號 0087～段落編號 0104 中所記載的色素）、日本專利特開 2001-6760 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素（特別是段落編號 0093～段落編號 0102 中所記載的色素）、日本專利特開 2001-253894 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素（特別是段落編號 0009～段落編號 0010

中所記載的色素)、日本專利特開 2003-212851 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素(特別是段落編號 0005 中所記載的色素)、國際公開第 2007/091525 號說明書中所記載的 Ru 錯合物色素(特別是 [0067]中所記載的色素)、日本專利特開 2001-291534 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素(特別是段落編號 0120~段落編號 0144 中所記載的色素)、日本專利特開 2012-012570 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素(特別是段落編號 0095~段落編號 0103 中所記載的色素)、日本專利特開 2013-084594 號公報中所記載的 Ru 錯合物色素(特別是段落編號 0072~段落編號 0081 等中所記載的色素)、日本專利特開平 11-214730 號公報中所記載的方酸菁(squarylium cyanine)色素(特別是段落編號 0036~段落編號 0047 中所記載的色素)、日本專利特開 2012-144688 號公報中所記載的方酸菁色素(特別是段落編號 0039~段落編號 0046 及段落編號 0054~段落編號 0060 中所記載的色素)、日本專利特開 2012-84503 號公報中所記載的方酸菁色素(特別是段落編號 0066~段落編號 0076 等中所記載的色素)、日本專利特開 2004-063274 號公報中所記載的有機色素(特別是段落編號 0017~段落編號 0021 中所記載的色素)、日本專利特開 2005-123033 號公報中所記載的有機色素(特別是段落編號 0021~段落編號 0028 中所記載的色素)、日本專利特開 2007-287694 號公報中所記載的有機色素(特別是段落編號 0091~段落編號 0096 中所記載的色素)、日本專利特開 2008-71648 號公報中所記載的有機色素(特別是段落編號 0030~段落編號

106-01-16

0034 中所記載的色素)、國際公開第 2007/119525 號說明書中所記載的有機色素(特別是[0024]中所記載的色素)、「應用化學國際版 (Angew.Chem.Int.Ed.)」, 49, 1~5 (2010) 等中所記載的卟啉色素、「應用化學國際版 (Angew.Chem.Int.Ed.)」, 46, 8358 (2007) 等中所記載的酞菁色素。

作為所併用的色素,較佳的是列舉 Ru 錯合物色素、方酸菁色素、或有機色素。

【0141】 在將本發明的金屬錯合物色素與其他色素併用的情況下,本發明的金屬錯合物色素的質量/其他色素的質量的比較佳的是 95/5~10/90,更佳的是 95/5~50/50,進一步更佳的是 95/5~60/40,特佳的是 95/5~65/35,最佳的是 95/5~70/30。

【0142】 - 電荷移動體層 -

本發明的光電轉換元件中所使用的電荷移動體層是具有對色素的氧化體補充電子的功能的層,設在受光電極與相對電極(對向電極)之間。電荷移動體層包含電解質。電解質的例子可列舉:將氧化還原對溶解於有機溶劑中而成的液體電解質、將氧化還原對溶解於有機溶劑中而成的液體含浸於聚合物基質中的所謂的凝膠電解質、含有氧化還原對的熔鹽等。為了提高光電轉換效率,較佳的是液體電解質。液體電解質的有機溶劑可使用腈化合物、醚化合物、酯化合物等,較佳的是腈化合物,特佳的是乙腈、甲氧基丙腈。

【0143】 氧化還原對例如可列舉碘與碘化物(較佳的是碘化物

鹽、碘化離子性液體，較佳的是碘化鋰、四丁基碘化銨、四丙基碘化銨、碘甲基丙基咪唑鎗)的組合、烷基紫精(例如甲基紫精氯化物、己基紫精溴化物、苜基紫精四氟硼酸鹽)與其還原體的組合、多羥基苯類(例如對苯二酚、萘二酚等)與其氧化體的組合、2價與3價的鐵錯合物的組合(例如赤血鹽與黃血鹽的組合)、2價與3價的鈷錯合物的組合等。該些中較佳的是碘與碘化物的組合、2價與3價的鈷錯合物的組合。

● 【0144】 上述鈷錯合物，其中較佳的是下述式(CC)所表示的錯合物。

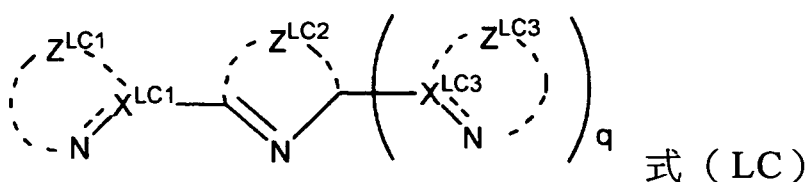
【0145】  $\text{Co}(\text{LL})_m\text{a}(\text{X})_m\text{b}\cdot\text{CI}$  式(CC)

● 【0146】 在式(CC)中，LL表示2牙或3牙的配位體。X表示單牙的配位體。ma表示0~3的整數。mb表示0~6的整數。CI表示爲了中和電荷而必需抗衡離子的情況下的抗衡離子。

【0147】 CI可列舉上述式(I)中的CI。

LL較佳的是下述式(LC)所表示的配位體。

【0148】 [化30]



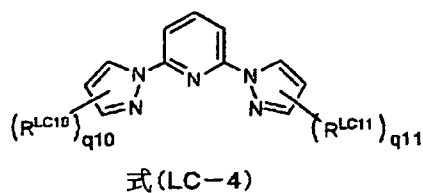
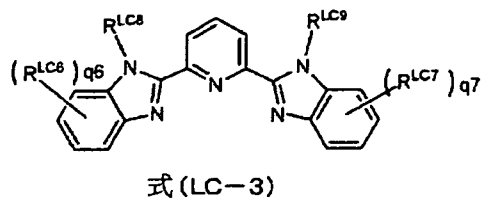
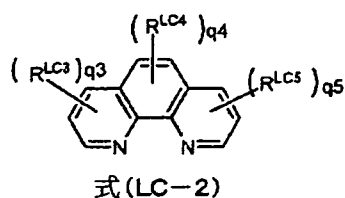
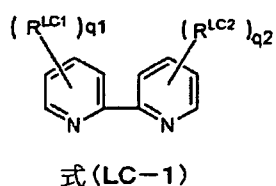
【0149】 在式 (LC) 中， $X^{LC1}$  及  $X^{LC3}$  各自獨立地表示碳原子或氮原子。此處，在  $X^{LC1}$  為碳原子的情況下， $X^{LC1}$  與 N 原子的鍵結表示雙鍵 ( $X^{LC1}=N$ )；在  $X^{LC3}$  為碳原子的情況下， $X^{LC3}$  與 N 原子的鍵結表示雙鍵 ( $X^{LC3}=N$ )；在  $X^{LC1}$  為氮原子的情況下， $X^{LC1}$  與 N 原子的鍵結表示單鍵 ( $X^{LC1}-N$ )；在  $X^{LC3}$  為氮原子的情況下， $X^{LC3}$  與 N 原子的鍵結表示單鍵 ( $X^{LC3}-N$ )。

$Z^{LC1}$ 、 $Z^{LC2}$  及  $Z^{LC3}$  各自獨立地表示形成 5 員環或 6 員環所必須的非金屬原子群組。 $Z^{LC1}$ 、 $Z^{LC2}$  及  $Z^{LC3}$  亦可具有取代基，亦可經由取代基而與所鄰接的環閉環。 $q$  表示 0 或 1。該取代基可列舉後述的取代基 T。另外，在  $q$  為 0 的情況下， $X^{LC3}$  鍵結於由  $Z^{LC2}$  所形成的 5 員環或 6 員環上的位置的碳原子鍵結氫原子、或由  $Z^{LC3}$  所形成的雜環基以外的取代基。

【0150】 X 較佳的是鹵離子。

【0151】 上述式 (LC) 所表示的配位體更佳的是下述式 (LC-1) ~ 式 (LC-4) 所表示的配位體。

【0152】 [化 31]

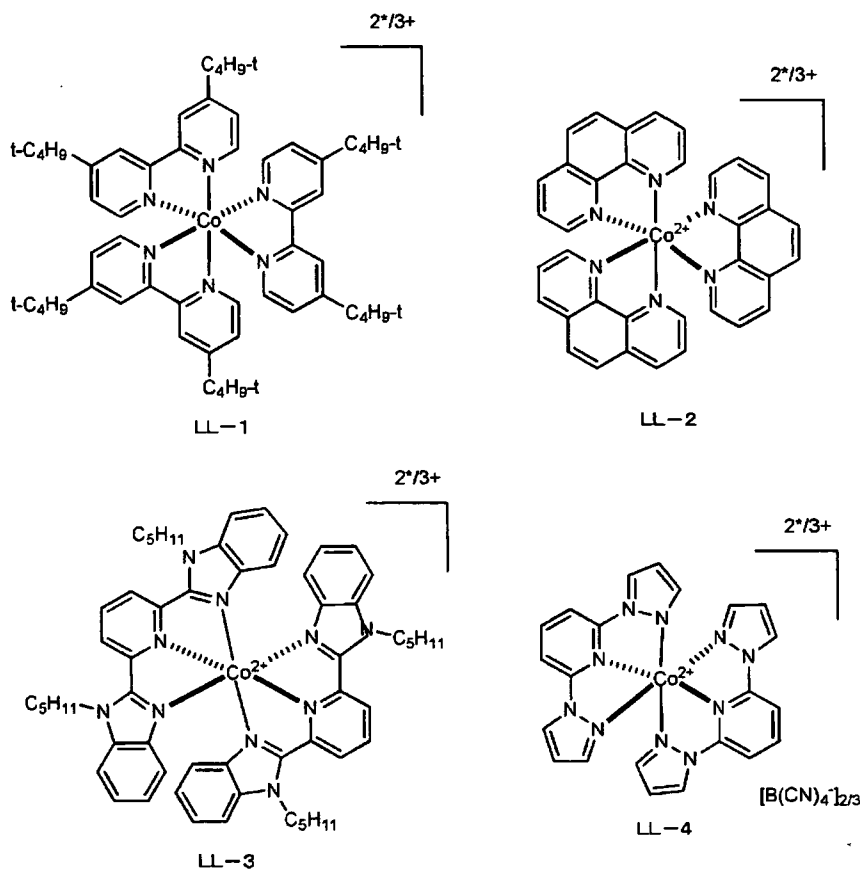


【0153】  $R^{LC1} \sim R^{LC11}$  各自獨立地表示取代基。 $q_1$ 、 $q_2$ 、 $q_6$  及  $q_7$  各自獨立地表示 0~4 的整數。 $q_3$ 、 $q_5$ 、 $q_{10}$  及  $q_{11}$  各自獨立地表示 0~3 的整數。 $q_4$  表示 0~2 的整數。

【0154】 在式 (LC-1) ~ 式 (LC-4) 中， $R^{LC1} \sim R^{LC11}$  的取代基例如可列舉脂肪族基、芳香族基、雜環基等。取代基的具體例可列舉烷基、烷氧基、烷硫基、芳基、芳氧基、芳硫基、雜環等。較佳例可列舉烷基（例如甲基、乙基、正丁基、正己基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正十二烷基、環己基、苄基等）、芳基（例如苯基、甲苯基、萘基等）、烷氧基（例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、丁氧基等）、烷硫基（例如甲硫基、正丁硫基、正己硫基、2-乙基己硫基等）、芳氧基（例如苯氧基、萘氧基等）、芳硫基（例如、苯硫基、萘硫基等）、雜環基（例如、2-噁吩基、2-呋喃基等）。

【0155】 作為式 (LC) 所表示的鈷錯合物的具體例，例如可列舉以下的錯合物。

【0156】 [化 32]



【0157】 在使用碘與碘化物的組合作為電解質的情況下，較佳的是進一步併用 5 員環或 6 員環的含氮芳香族陽離子的碘鹽。

【0158】 將氧化還原對溶解的有機溶劑較佳的是非質子性的極性溶劑（例如乙腈、碳酸仲丙酯、碳酸仲乙酯、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、環丁砷、1,3-二甲基咪唑啉酮（1,3-dimethylimidazolinone）、3-甲基噁唑烷酮（3-methyloxazolidinone）等）。凝膠電解質的基質中所使用的聚合物例如可列舉聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯等。熔鹽例如可列舉藉由在碘化鋰與其他至少 1 種鋰鹽（例如乙酸鋰、過氯酸鋰等）中混合聚環氧乙烷而賦予在室溫下的流動性者等。此種情況下的聚合物的添加量為 1 質量%~50 質

量%。而且，亦可在電解液中包含  $\gamma$ -丁內酯，藉此使碘化物離子的擴散效率變高而使轉換效率提高。

【0159】 作為在電解質中的添加物，除了前述的 4-第三-丁基吡啶以外，亦可加入胺基吡啶系化合物、苯并咪唑系化合物、胺基三唑系化合物及胺基噻唑系化合物、咪唑系化合物、胺基三嗪系化合物、脲衍生物、醯胺化合物、嘧啶系化合物及不含氮的雜環。

【0160】 而且，為了使光電轉換效率提高，亦可採用控制電解液的水分的方法。作為控制水分的較佳的方法，可列舉控制濃度的方法或使脫水劑共存的方法。為了減輕碘的毒性，亦可使用碘與環糊精的包合化合物，相反亦可使用即時補充水分的方法。而且，亦可使用環狀脘，亦可加入抗氧化劑、水解抑制劑、分解抑制劑、碘化鋅。

【0161】 電解質亦可使用熔鹽，較佳的熔鹽可列舉包含咪唑鎊或三唑鎊型陽離子的離子性液體、噁唑鎊系、吡啶鎊系、胍鹽（guanidinium）系及該些的組合。對於該些陽離子系，亦可與特定的陰離子組合。亦可對於該些熔鹽而加入添加物。亦可具有液晶性的取代基。而且，亦可使用四級銨鹽系的熔鹽。

【0162】 該些以外的熔鹽例如可列舉藉由在碘化鋰與其他至少 1 種鋰鹽（例如乙酸鋰、過氯酸鋰等）中混合聚環氧乙烷而賦予在室溫下的流動性者等。

【0163】 亦可藉由在包含電解質與溶劑的電解液中添加膠化劑而使其凝膠化，藉此使電解質凝固體化。膠化劑可列舉分子量為

1000 以下的有機化合物、分子量為 500~5000 的範圍的含 Si 化合物、由特定的酸化合物與鹼性化合物而成的有機鹽、山梨糖醇衍生物、聚乙烯吡啶。

**【0164】** 而且，亦可使用將基質高分子、交聯型高分子化合物或單體、交聯劑、電解質及溶劑閉合於高分子中的方法。

基質高分子可較佳地列舉：在主鏈或側鏈的重複單元中具有含氮雜環的高分子及使該些與親電子性化合物反應的交聯體、具有三嗪結構的高分子、具有脲基結構的高分子、包含液晶性化合物的基質高分子、具有醚鍵的高分子、聚偏二氟乙烯系、甲基丙烯酸酯/丙烯酸酯系、熱硬化性樹脂、交聯聚矽氧烷、聚乙烯醇 (PVA)、聚烷二醇與糊精等的包含化合物、添加有含氧或含硫高分子的系統、天然高分子等。在該些中亦可添加鹼膨潤型高分子、在一個高分子內具有可形成陽離子部位與碘的電荷移動錯合物的化合物的高分子等。

**【0165】** 基質聚合物亦可使用：將 2 官能以上的異氰酸酯作為其中一方的成分，包含與羥基、胺基、羧基等官能基反應的交聯聚合物的系統。而且，亦可使用使氫矽烷基與雙鍵性化合物的交聯高分子、多磺酸或多羧酸等與 2 價以上金屬離子化合物反應的交聯方法等。

**【0166】** 可在與上述凝固體化固體電解質的組合中較佳地使用的溶劑可列舉包含特定的磷酸酯、碳酸仲乙酯的混合溶劑、具有特定的相對介電常數的溶劑等。亦可於固體電解質膜或微孔中保

持液體電解質溶液，其方法可較佳地列舉導電性高分子膜、纖維狀固體、濾紙 (filter) 等布狀固體。

【0167】 可使用 p 型半導體或電洞傳輸材料等的固體電荷傳輸層 (例如 CuI、CuNCS 等) 代替以上的液體電解質及凝固體電解質。而且，亦可使用「自然 (Nature)」，第 486 卷，第 487 頁 (2012) 等中所記載的電解質。固體電荷傳輸層亦可使用有機電洞傳輸材料。電洞傳輸層可較佳地列舉聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯及聚矽烷等導電性高分子，及 2 個環共有 C、Si 等採用四面體結構的中心元素的螺環化合物，三芳基胺等芳香族胺衍生物，聯伸三苯衍生物，含氮雜環衍生物，液晶性氰基衍生物。

【0168】 氧化還原對成爲電子的載體，因此合計濃度較佳的是 0.01 mol/L 以上，更佳的是 0.1 mol/L 以上，特佳的是 0.3 mol/L 以上。氧化還原對的合計濃度的上限並無特別限制，通常爲 5 mol/L 左右。

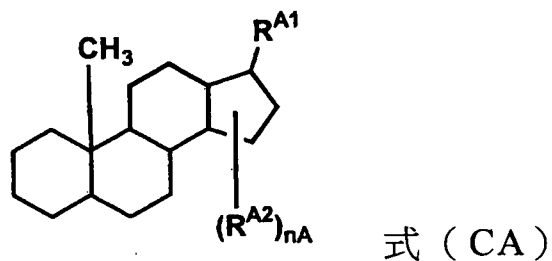
【0169】 - 共吸附劑 -

在本發明的光電轉換元件中，較佳的是與本發明的金屬錯合物色素或視需要併用的色素一同使用共吸附劑。此種共吸附劑較佳的是具有 1 個以上酸性基 (較佳的是羧基或其鹽的基) 的共吸附劑，可列舉脂肪酸或具有類固醇骨架的化合物。脂肪酸可爲飽和脂肪酸亦可爲不飽和脂肪酸，例如可列舉丁酸、己酸、辛酸、癸酸、十六酸、十二酸、棕櫚酸、硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸等。

具有類固醇骨架的化合物可列舉膽酸、甘膽酸、鵝去氧膽酸、豬膽酸、去氧膽酸、石膽酸、熊去氧膽酸 (ursodeoxycholic acid) 等。較佳的是膽酸、去氧膽酸、鵝去氧膽酸，更佳的是鵝去氧膽酸。

【0170】 較佳的是共吸附劑是下述式 (CA) 所表示的化合物。

【0171】 [化 33]



【0172】 式中， $R^{A1}$  表示具有酸性基的取代基。 $R^{A2}$  表示取代基。  
 $nA$  表示 0 以上的整數。

【0173】 酸性基與前文所示的酸性基同義，較佳的範圍亦相同。

作為  $R^{A1}$ ，該些中較佳的是被羧基或磺基或該些鹽取代的烷基，更佳的是  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 。

【0174】  $R^{A2}$  可列舉後述的取代基 T，其中較佳的是烷基、羥基、醯氧基、烷基胺基羧基、芳基胺基羧基，更佳的是烷基、羥基、醯氧基。

$nA$  較佳的是 2~4。

【0175】 該些具體的化合物可列舉上述的作為具有類固醇骨架的化合物而例示的化合物。

【0176】 本發明的共吸附劑藉由吸附於半導體微粒子上而具有抑制色素的無效締合的效果及防止自半導體微粒子表面向電解質中的氧化還原系之反向電子轉移的效果。共吸附劑的使用量並無特別限定，自有效地表現上述作用的觀點考慮，較佳的是相對上述色素 1 莫耳而言較佳的是 1 莫耳～200 莫耳、更佳的是 10 莫耳～150 莫耳、特佳的是 20 莫耳～50 莫耳。

【0177】 <取代基 T>

在本說明書中，關於化合物（包含錯合物、色素）的表示，以如下的含義而使用：除了該化合物自身以外，還包括其鹽、錯合物、其離子。而且，還是如下的含義：包含在起到所期望的效果的範圍，使規定的一部分變化而成的衍生物。而且，在本說明書中，關於未標明經取代、未經取代的取代基（關於連結基及配位體亦相同），是該基亦可具有任意取代基的含義。關於未標明經取代、未經取代的化合物亦與此同義。較佳的取代基可列舉下述取代基 T。

而且，在本說明書中，單單記載為取代基的情況可參照該取代基 T，而且作為各個基，例如在僅僅記載烷基時，應用該取代基 T 的對應之基中的較佳的範圍、具體例。

【0178】 取代基 T 可列舉下述取代基。

烷基（較佳的是碳數為 1～20，例如甲基、乙基、異丙基、第

三丁基、戊基、庚基、1-乙基戊基、苜基、2-乙氧基乙基、1-羧基甲基、三氟甲基等)、烯基(較佳的是碳數為 2~20, 例如乙烯基、烯丙基、油烯基等)、炔基(較佳的是碳數為 2~20, 例如乙炔基、丁二炔基、苯基乙炔基等)、環烷基(較佳的是碳數為 3~20, 例如環丙基、環戊基、環己基、4-甲基環己基等)、環烯基(較佳的是碳數為 5~20, 例如環戊烯基、環己烯基等)、芳基(較佳的是碳數為 6~26, 例如苯基、1-萘基、4-甲氧基苯基、2-氯苯基、3-甲基苯基等)、雜環基(較佳的是碳數為 2~20, 更佳的是在環構成原子中具有至少 1 個氧原子、硫原子、氮原子的 5 員環或 6 員環的雜環基, 例如 2-吡啶基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-苯并咪唑基、2-噻唑基、2-噁唑基等)、烷氧基(較佳的是碳數為 1~20, 例如甲氧基、乙氧基、異丙氧基、苜氧基等)、烯氧基(較佳的是碳數為 2~20, 例如乙烯氧基、烯丙氧基等)、炔氧基(較佳的是碳數為 2~20, 例如 2-丙炔基氧基、4-丁炔基氧基等)、環烷氧基(較佳的是碳數為 3~20, 例如環丙基氧基、環戊基氧基、環己基氧基、4-甲基環己基氧基等)、芳氧基(較佳的是碳數為 6~26, 例如苯氧基、1-萘氧基、3-甲基苯氧基、4-甲氧基苯氧基等)、雜環氧基(例如咪唑基氧基、苯并咪唑基氧基、噻唑基氧基、苯并噻唑基氧基、三嗪基氧基、嘌呤基氧基)、

**【0179】** 烷氧基羰基(較佳的是碳數為 2~20, 例如乙氧基羰基、2-乙基己氧基羰基等)、環烷氧基羰基(較佳的是碳數為 4~20, 例如環丙基氧基羰基、環戊基氧基羰基、環己基氧基羰基等)、芳

氧基羰基（較佳的是碳數為 6~20，例如苯氧基羰基、萘氧基羰基等）、胺基（較佳的是碳數為 0~20，包含烷基胺基、烯基胺基、炔基胺基、環烷基胺基、環烯基胺基、芳基胺基、雜環胺基，例如胺基、N,N-二甲基胺基、N,N-二乙基胺基、N-乙基胺基、N-烯丙基胺基、N-（2-丙炔基）胺基、N-環己基胺基、N-環己烯基胺基、苯胺基、吡啶基胺基、咪唑基胺基、苯并咪唑基胺基、噻唑基胺基、苯并噻唑基胺基、三嗪基胺基等）、胺磺醯基（較佳的是碳數為 0~20，較佳的是烷基、環烷基或芳基的胺磺醯基，例如 N,N-二甲基胺磺醯基、N-環己基胺磺醯基、N-苯基胺磺醯基等）、醯基（較佳的是碳數為 1~20，例如乙醯基、環己基羰基、苯甲醯基等）、醯氧基（較佳的是碳數為 1~20，例如乙醯氧基、環己基羰氧基、苯甲醯氧基等）、胺甲醯基（較佳的是碳數為 1~20，較佳的是烷基、環烷基或芳基的胺甲醯基，例如 N,N-二甲基胺甲醯基、N-環己基胺甲醯基、N-苯基胺甲醯基等）、

● **【0180】** 醯基胺基（較佳的是碳數為 1~20 的醯基胺基，例如乙醯基胺基、環己基羰基胺基、苯甲醯基胺基等）、磺醯胺基（較佳的是碳數為 0~20，較佳的是烷基、環烷基或芳基的磺醯胺基，例如甲磺醯胺基、苯磺醯胺基、N-甲基甲磺醯胺基、N-環己基磺醯胺基、N-乙基苯磺醯胺基等）、烷硫基（較佳的是碳數為 1~20，例如甲硫基、乙硫基、異丙硫基、苄硫基等）、環烷硫基（較佳的是碳數為 3~20，例如環丙基硫基、環戊基硫基、環己基硫基、4-甲基環己基硫基等）、芳硫基（較佳的是碳數為 6~26，例如苯硫

基、1-萘硫基、3-甲基苯硫基、4-甲氧基苯硫基等)、烷基磺醯基、環烷基磺醯基或芳基磺醯基(較佳的是碳數為1~20,例如甲基磺醯基、乙基磺醯基、環己基磺醯基、苯磺醯基等)、

【0181】 矽烷基(較佳的是碳數為1~20,較佳的是經烷基、芳基、烷氧基及芳氧基取代的矽烷基,例如三乙基矽烷基、三苯基矽烷基、二乙基苄基矽烷基、二甲基苯基矽烷基等)、矽烷氧基(較佳的是碳數為1~20,較佳的是經烷基、芳基、烷氧基及芳氧基取代的矽烷氧基,例如三乙基矽烷氧基、三苯基矽烷氧基、二乙基苄基矽烷氧基、二甲基苯基矽烷氧基等)、羥基、氰基、硝基、鹵素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、羧基、磺基、膦醯基、磷酸基、硼酸基。

【0182】 在化合物或取代基等包含烷基、烯基等時,該些基可為直鏈狀亦可為分支狀,可經取代亦可未經取代。而且在包含芳基、雜環基等時,該些基可謂單環亦可為縮環,可經取代亦可未經取代。

【0183】 <相對電極(對向電極)>

相對電極較佳是作為色素增感太陽電池(光電化學電池)的正極而工作的電極。相對電極通常與前述的導電性支撐體同義,但在充分保持強度的構成中未必需要支撐體。相對電極的結構較佳的是集電效果高的結構。為了使光到達感光體層,前述導電性支撐體與相對電極的至少一方必須實質上透明。在本發明的色素增感太陽電池中,較佳的是導電性支撐體透明且使太陽光自支撐

體側入射。在這種情況下，更佳的是相對電極具有使光反射的性質。色素增感太陽電池的相對電極較佳的是蒸鍍有金屬或導電性氧化物的玻璃或塑膠，特佳的是蒸鍍有鉑的玻璃。在色素增感太陽電池中，爲了防止構成物的蒸發，較佳的是藉由聚合物或接著劑等對電池的側面進行密封。

【0184】 本發明可應用於日本專利第 4260494 號公報、日本專利特開 2004-146425 號公報、日本專利特開 2000-340269 號公報、日本專利特開 2002-289274 號公報、日本專利特開 2004-152613 號公報、日本專利特開平 9-27352 號公報中所記載的光電轉換元件、色素增感太陽電池中。而且，可應用於日本專利特開 2004-152613 號公報、日本專利特開 2000-90989 號公報、日本專利特開 2003-217688 號公報、日本專利特開 2002-367686 號公報、日本專利特開 2003-323818 號公報、日本專利特開 2001-43907 號公報、日本專利特開 2000-340269 號公報、日本專利特開 2005-85500 號公報、日本專利特開 2004-273272 號公報、日本專利特開 2000-323190 號公報、日本專利特開 2000-228234 號公報、日本專利特開 2001-266963 號公報、日本專利特開 2001-185244 號公報、日本專利特表 2001-525108 號公報、日本專利特開 2001-203377 號公報、日本專利特開 2000-100483 號公報、日本專利特開 2001-210390 號公報、日本專利特開 2002-280587 號公報、日本專利特開 2001-273937 號公報、日本專利特開 2000-285977 號公報、日本專利特開 2001-320068 號公報等中所記載的光電轉換元件、

色素增感太陽電池中。

**【0185】** <<色素溶液、使用其的色素吸附電極及色素增感太陽電池的製造方法>>

在本發明中，較佳的是使用含有本發明的金屬錯合物色素的色素溶液而製造色素吸附電極。

此種色素溶液是本發明的金屬錯合物色素溶解於有機溶劑中而成，亦可視需要而包含共吸附劑或其他成分。

所使用的溶劑可列舉日本專利特開 2001-291534 號公報中所記載的溶劑，但並無特別限定。在本發明中，較佳的是有機溶劑，進一步較佳的是醇類、醯胺類、腈類、烴類、及該些的 2 種以上的混合溶劑。混合溶劑較佳的是醇類與選自醯胺類、腈類或烴類的溶劑的混合溶劑。更佳的是醇類與醯胺類、醇類與烴類的混合溶劑，特佳的是醇類與醯胺類的混合溶劑。具體而言較佳的是甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺。

**【0186】** 色素溶液較佳的是含有共吸附劑，共吸附劑較佳的是前述的共吸附劑，其中較佳的是上述式 (CA) 所表示的化合物。

此處，本發明的色素溶液較佳的是在製造光電轉換元件或色素增感太陽電池時，以可直接使用該溶液的方式對金屬錯合物色素或共吸附劑進行濃度調整。在本發明中，較佳的是含有 0.001 質量%~0.1 質量%的本發明的金屬錯合物色素。

**【0187】** 色素溶液特佳的是調整水分含量，因此，在本發明中較佳的是將水的含量 (含有率) 調整為 0 質量%~0.1 質量%。

同樣地光電轉換元件或色素增感太陽電池中的電解質的水分含量的調整亦有效地起到本發明的效果而較佳，因此較佳的是將該電解液的水分含量（含有率）調整為 0 質量%~0.1 質量%。該電解質的調整特佳的是藉由色素溶液而進行。

【0188】 在本發明中，較佳的是色素吸附電極，亦即使用上述色素溶液，使半導體電極所包含的半導體微粒子表面承載金屬錯合物色素而成的色素增感太陽電池用半導體電極。

亦即，色素增感太陽電池用色素吸附電極較佳的是將由上述色素溶液而所得的組成物塗佈在賦予有半導體微粒子的導電性支撐體上，使塗佈後的該組成物硬化而製成感光體層。

在本發明中，較佳的是使用該色素增感太陽電池用色素吸附電極，準備電解質及相對電極，使用該些而進行組裝，藉此而製造色素增感太陽電池。

#### [實施例]

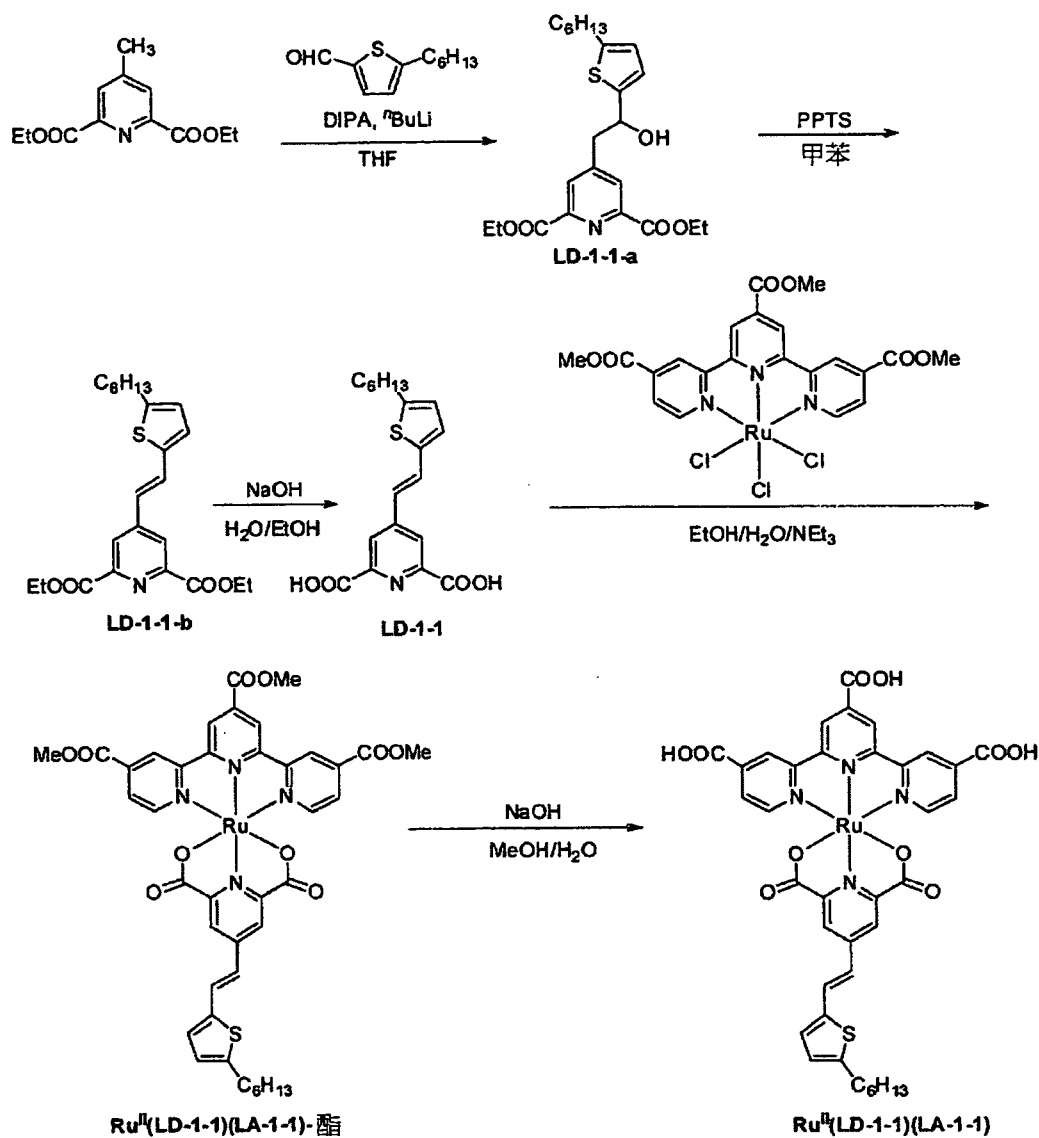
【0189】 以下，基於實施例對本發明加以更詳細的說明，但本發明並不限定於此而進行解釋。

#### 【0190】 [金屬錯合物色素的合成]

實施例 1[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$ 的合成]

藉由下述反應流程而合成配位體 LD-1-1，合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$ 。

#### 【0191】 [化 34]



### 【0192】 (1) 化合物 LD-1-1-a 的合成

在氮氣環境下，在四氫呋喃（THF）25 mL 中溶解二異丙基胺（DIPA）5.4 g，將其冷卻至-20℃。於其中滴加正丁基鋰（1.6 mol/L 己烷溶液）35 mL，在-20℃下進行 30 分鐘的攪拌，然後滴加 2,6-二乙基羧基-4-甲基吡啶 6.4 g 的四氫呋喃溶液 50 mL，在 0℃下進行 75 分鐘的攪拌。在該懸浮液中滴加 5-己基噻吩-2-甲醛 3.5 g 的四氫呋喃溶液 10 mL，在室溫下進行 90 分鐘的攪拌。其後，添加

飽和氯化銨水溶液 100 ml 後進行分液，在減壓下濃縮有機層。藉由矽膠管柱層析法對所得的粗產物進行純化而獲得目標物 5.2 g。

**【0193】** (2) 化合物 LD-1-1-b 的合成

在氮氣環境下，在甲苯 50 mL 中加入化合物 LD-1-1-a 4.9 g 與 PPTS (對甲苯磺酸吡啶鎨) 3.7 g，進行 4 小時的加熱回流。藉由飽和碳酸氫鈉溶液 50 mL 及乙酸乙酯 100 mL 進行分液，對有機層進行濃縮。藉由甲醇對所得的粗產物進行再結晶而獲得目標物 4.5 g。

**【0194】** (3) 配位體 LD-1-1 的合成

在乙醇 50 mL 中，在 50°C 下溶解化合物 LD-1-1-b 4.2 g，加入使氫氧化鈉 1.0 g 溶解於乙醇 50 ml 與水 5 ml 的混合液中而成的溶液，在室溫下進行 2 小時的攪拌。一面對反應液進行冰冷，一面緩緩添加 0.2 M 鹽酸水溶液，加至 pH 成爲 2。對所析出的結晶進行過濾而藉由甲醇對所得的粗產物進行再結晶，藉此獲得目標物 3.8 g。

**【0195】** (4) Ru<sup>II</sup>(LD-1-1)(LA-1-1)-酯的合成

在氮氣環境下，在乙醇 500 mL 與水 100 mL 的混合溶液中加入 (Me<sub>3</sub>-tctpy)RuCl<sub>3</sub> 305 mg [Me<sub>3</sub>-tctpy 是 4,4',4''-三(甲氧基羰基)-2,2':6',2''-三聯吡啶]、化合物 LD-1-1 260 mg、三乙胺 1.5 mL 而進行 3 小時的加熱回流。對反應溶液進行減壓濃縮，加入乙酸乙酯 20 mL 與水 200 mL 進行分液，在減壓下對有機層進行濃縮。藉由矽膠管柱層析法對所得的粗產物進行純化而獲得目標物 294

mg。

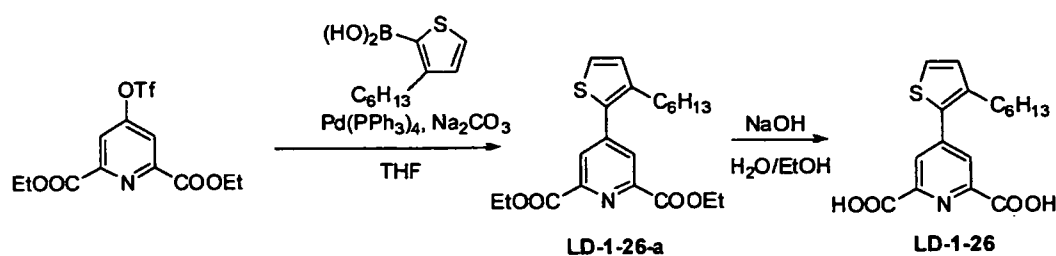
【0196】 (5) 金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$  的合成

在氮氣環境下，在甲醇 30 mL 中加入  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$ -  
酯 100 mg 而使其完全溶解。於其中加入 1 當量的氫氧化鈉水溶液  
10 mL 而在室溫下進行 12 小時的攪拌。對反應液進行減壓濃縮，  
使所得的固體溶解於水 30 mL 中，在該溶液中加入 1 當量的三氟  
甲磺酸水溶液 10 mL。藉由過濾回收所析出的固體，藉由水 10 mL  
進行清洗，繼而藉由二乙醚 10 mL 進行清洗，藉此獲得目標物 82  
mg。

【0197】 實施例 2[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$  的合  
成]

藉由下述反應流程而合成配位體 LD-1-26，藉由與上述金屬錯  
合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  
 $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$ 。

【0198】 [化 35]

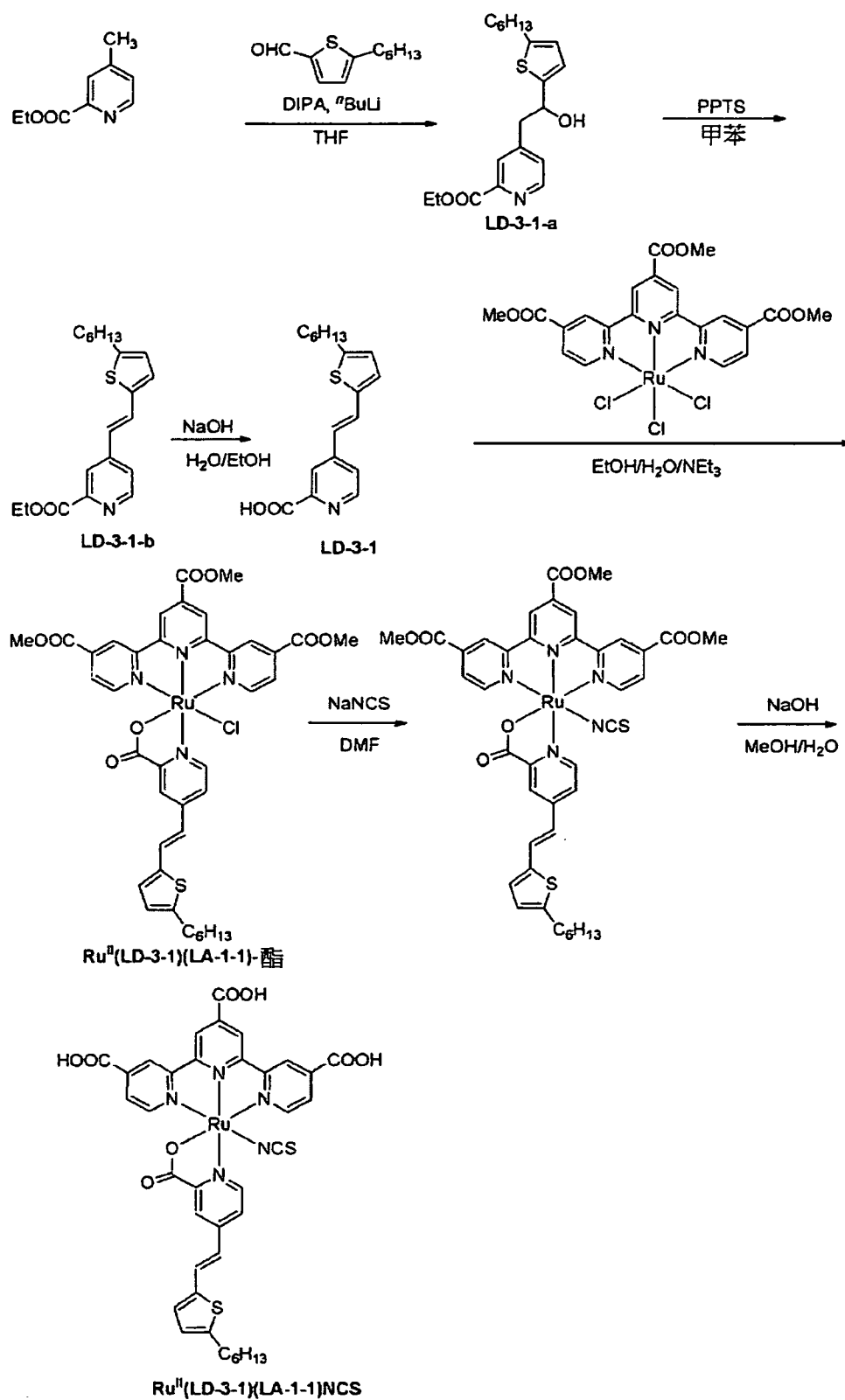


【0199】 實施例 3[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$  的  
合成]

藉由下述反應流程合成配位體 LD-3-1，合成金屬錯合物色素

$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$ 。

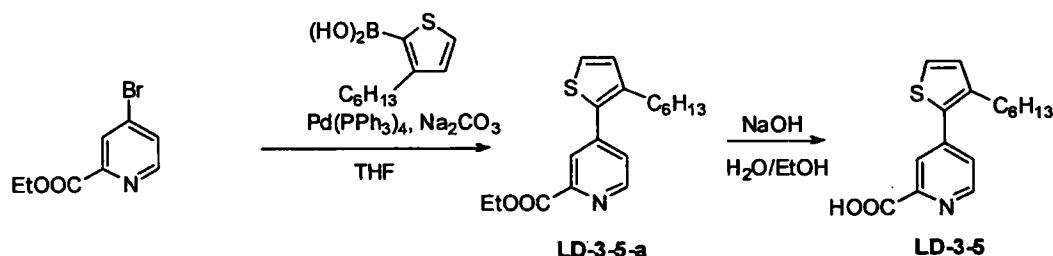
【0200】 [化 36]



【0201】 實施例 4[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-5})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$  的合成]

藉由下述反應流程合成配位體 LD-3-5，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-5})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$ 。

【0202】 [化 37]



【0203】 實施例 5[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-6})(\text{LA-1-1})$ 的合成]

與配位體 LD-1-1 同樣地進行而合成配位體 LD-1-6，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-6})(\text{LA-1-1})$ 。

【0204】 實施例 6[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-9})(\text{LA-1-1})$ 的合成]

與配位體 LD-1-1 同樣地進行而合成配位體 LD-1-9，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-9})(\text{LA-1-1})$ 。

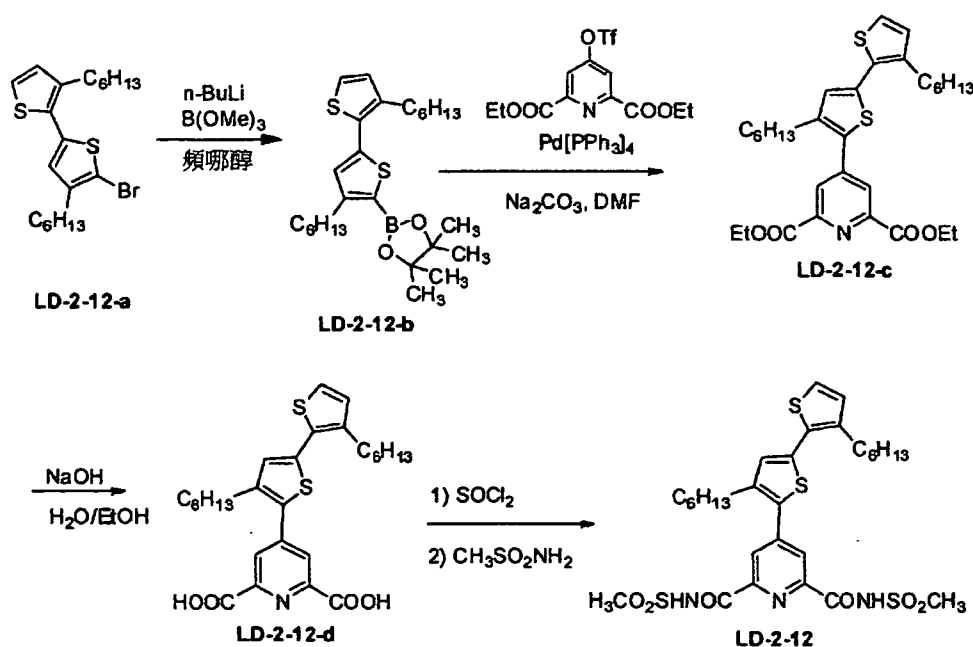
【0205】 實施例 7[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-1-1})$ 的合成]

與配位體 LD-1-26 同樣地進行而合成配位體 LD-1-24，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-1-1})$ 。

【0206】 實施例 7[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-1})$  的合成]

藉由下述反應流程合成配位體 LD-2-12，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-1})$ 。

【0207】 [化 38]



【0208】 實施例 8[金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-3-1})$  的合成]

依照下述方法而合成配位體 LA-3-1Me，藉由與上述金屬錯合

物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-3-1})$ 。

**【0209】** （配位體 LA-3-1Me 的合成）

對 2-溴嘧啶 5 g 應用下述錫化反應，獲得錫化體 LA-3-1A。使用 6-溴-2,2'-聯吡啶-4,4'-二甲酸二甲酯 2 g 與上述錫化體 LA-3-1A 而應用施蒂勒偶合（Stille coupling），獲得作為配位體 LA-3-1 的二甲酯體的配位體 LA-3-1Me。

**【0210】** （錫化反應）

使相對於經鹵素取代的基質約 5 g 而言為 1.2 倍莫耳的雙（三丁基）錫、0.05 倍莫耳的四（三苯基膦）鈀在甲苯 100 ml 中、氮氣環境下進行回流。藉由薄層層析法確認反應結束，室溫冷卻後對反應液進行過濾、濃縮，使用分取管柱層析裝置[山善股份有限公司製造的 AI-580]及作為溶離液的正己烷、乙酸乙酯、甲醇的混合溶劑，一面控制濃度梯度一面流入而進行分離純化。藉由對目標餾份進行濃縮而獲得錫化體。

**【0211】** 實 施 例 9[ 金 屬 錯 合 物 色 素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-3})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$  的合成]

依照下述方法而合成配位體 LA-3-3Me，藉由與上述金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$  同樣的方法而合成金屬錯合物色素  $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-3})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ 。

**【0212】** （配位體 LA-3-3Me 的合成）

在上述配位體 LA-3-1Me 的合成中，將 2-溴嘧啶 5 g 置換為等

莫耳的 2-溴苯并噻唑，其他同樣地進行而獲得作為配位體 LA-3-3 的二甲酯體的配位體 LA-3-3Me。

【0213】 實施例 10 中使用的其餘的金屬錯合物色素亦藉由與上述實施例 1~實施例 9 同樣的方法而合成。

【0214】 各金屬錯合物色素的結構藉由 MS (質譜) 測定而確認。將各金屬錯合物色素的 MS 測定結果匯總表示於下述表 1 中。

【0215】 [表 1]

金屬錯合物色素	MS
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-1-1})$	824.07
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-2})(\text{LA-1-1})$	840.07
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-3})(\text{LA-1-1})$	856.04
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-6})(\text{LA-1-1})$	880.14
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-9})(\text{LA-1-1})$	882.08
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-1-1})$	964.25
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-1-1})$	798.06
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-15})(\text{LA-2-3})$	1002.14
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-30})(\text{LA-1-1})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1026.33
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-7})(\text{LA-1-1})\text{Cl}_2$	866.10
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-7})(\text{LA-1-2})\text{Cl}_2$	882.10
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-9})(\text{LA-1-1})(\text{NCS})_2$	979.25
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-2-12})(\text{LA-1-1})$	1046.19
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-1})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$	839.07
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-5})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$	799.07
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-3-6})(\text{LA-1-1})\text{NCS}$	979.13
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-1})(\text{LA-1-1})\text{NCSN}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1067.35
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-13})(\text{LA-1-1})\text{NCSN}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1221.33
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-6})(\text{LA-2-3})\text{NCSN}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1405.54
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-4-7})(\text{LA-2-1})(\text{NCS})_2$	999.22
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-5-1})(\text{LA-3-1})$	992.22
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-5-3})(\text{LA-3-4})$	938.17
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-24})(\text{LA-3-1})$	921.25
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-3})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	1039.32
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-26})(\text{LA-3-4})\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_4$	982.32
$\text{Ru}^{\text{II}}(\text{LD-1-1})(\text{LA-2-12})$	880.11

**【0216】 實施例 10[色素增感太陽電池的製作]**

藉由以下所示的順序製作具有與日本專利特開 2002-289274 號公報中所記載的圖 5 中所示的光電極 12 同樣構成的光電極，進一步使用光電極而製作除了日本專利特開 2002-289274 號公報的圖 3 中所示的光電極以外，具有與色素增感型太陽電池 20 同樣的構成的 10 mm×10 mm 的標度的色素增感太陽電池 1。具體的構成如本申請案的圖式中所附隨的圖 2 所示。在本申請案的圖 2 中，41 為透明電極、42 為半導體電極、43 為透明導電膜、44 為基板、45 為半導體層、46 為光散射層、40 為光電極、20 為色素增感太陽電池、CE 為相對電極、E 為電解質、S 為間隔件。

**【0217】 (糊劑的製備)**

(糊劑 A) 藉由將球形的  $\text{TiO}_2$  粒子 (銳鈦礦、平均粒徑：25 nm、以下稱為球形  $\text{TiO}_2$  粒子 A) 放入至硝酸溶液中進行攪拌而製備二氧化鈦漿料。其次，在二氧化鈦漿料中加入作為增稠劑的纖維素系黏合劑，進行混練而製備糊劑。

(糊劑 1) 藉由將球形  $\text{TiO}_2$  粒子 A 與球形  $\text{TiO}_2$  粒子 (銳鈦礦、平均粒徑：200 nm、以下稱為球形  $\text{TiO}_2$  粒子 B) 放入至硝酸溶液中進行攪拌而製備二氧化鈦漿料。其次，在二氧化鈦漿料中加入作為增稠劑的纖維素系黏合劑，進行混練而製備糊劑 ( $\text{TiO}_2$  粒子 A 的質量： $\text{TiO}_2$  粒子 B 的質量=30：70)。

(糊劑 2) 在糊劑 A 中混合棒狀  $\text{TiO}_2$  粒子 (銳鈦礦、直徑：100 nm、縱橫比：5、以下稱為棒狀  $\text{TiO}_2$  粒子 C)，製備棒狀  $\text{TiO}_2$

粒子 C 的質量：糊劑 A 的質量=30：70 的糊劑。

**【0218】** （半導體電極的製成）

準備在玻璃基板上形成有摻氟的  $\text{SnO}_2$  導電膜（膜厚：500 nm）的透明電極。其次，在該  $\text{SnO}_2$  導電膜上絲網印刷上述糊劑 1，其次使其乾燥。其後，在空氣中，450°C 的條件下進行煨燒。進而使用糊劑 2 重複該絲網印刷與煨燒，藉此在  $\text{SnO}_2$  導電膜上形成與圖 2 中所示的半導體電極 42 同樣構成的半導體電極（受光面的面積：10 mm×10 mm、層厚：10  $\mu\text{m}$ 、半導體層的層厚：6  $\mu\text{m}$ 、光散射層的層厚：4  $\mu\text{m}$ 、光散射層中所含有的棒狀  $\text{TiO}_2$  粒子 C 的含有率：30 質量%），製作不含色素的光電極。

**【0219】** （色素吸附）

其次，使色素以如下所述的方式吸附於半導體電極（色素吸附電極的前驅物）上。首先，將藉由乙醇鎂進行了脫水的無水第三丁醇與二甲基甲醯胺的 1：1（體積比）的混合物作為溶劑，以成為  $3 \times 10^{-4}$  mol/L 的方式溶解下述表 2 中所記載的金屬錯合物色素，進一步加入相對於金屬錯合物色素 1 莫耳而言為 20 莫耳的作為共吸附劑的鵝去氧膽酸與膽酸的等莫耳混合物，製備各色素溶液。藉由卡爾-費歇爾（Karl Fischer）滴定而測定該色素溶液的水分量，結果是水不足 0.01 質量%。其次，在 40°C 下將半導體電極浸漬在該溶液中 10 小時，拉上來後在 50°C 下使其乾燥，藉此分別完成在半導體電極上吸附有約  $2 \times 10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> 色素的光電極 40。

**【0220】** （色素增感太陽電池的組裝）

其次，製備具有與上述光電極同樣形狀與大小的鉑電極（Pt 薄膜的厚度：100 nm）作為相對電極，製備包含碘 0.1 M、碘化鋰 0.05 M、4-第三丁基吡啶 0.25 M 的碘系氧化還原丙腈溶液作為電解質。進一步準備具有與半導體電極的大小吻合的形狀的杜邦公司製造的間隔件 S（商品名：「Surlyn」），介隔間隔件 S 而使光電極 40 與相對電極 CE 對向，進行熱壓接，在內部填充上述電解質而分別完成各色素增感太陽電池（試樣編號 101～試樣編號 126、試樣編號 c11～試樣編號 c17）。如下所述地評價該些色素增感太陽電池的性能。

#### 【0221】（評價實驗 1）

進行電池特性試驗，求出上述色素增感太陽電池的短路電流密度（ $J_{sc}$ 、單位為  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）、開路電壓（ $V_{oc}$ 、單位為  $v$ ）、填充因數（FF），藉由電池輸出除以入射能量而測定光電轉換效率 $[\eta$ （%）]。電池特性試驗使用太陽光模擬器（Peccell 科技股份有限公司製造的 PEC-L12）。特性評價使用 Peccell 科技股份有限公司製造的 I-V 特性測量裝置（PECK2400-N）。藉由下述評價基準評價所得的結果。

#### 【0222】 評價基準

A：光電轉換效率相對於比較化合物（1）而言為 1.3 倍以上者

B：1.1 倍以上且不足 1.3 倍者

C：不足 1.1 倍者

【0223】 另外，在下述表 2 中表示為初始特性 1。

【0224】 （評價實驗 2）

作為金屬錯合物色素在氧化鈦表面的吸附力的評價，將金屬錯合物色素自氧化鈦表面的解吸速度作為指標。

金屬錯合物色素的解吸速度可藉由耗散監測石英晶體微天平（Quartz Crystal microbalance with Dissipation monitoring，QCM-D）分子間相互作用測定裝置 E1（Meiwafosis 股份有限公司製造）而算出。

藉由絲網印刷在 QCM-D 中所使用的金感測器（Meiwafosis 股份有限公司製造）上印刷糊劑 A（銳鈦礦、平均粒徑：25 nm）（膜厚：20 μm）。將所印刷的金感測器在空氣中、450°C 下進行 1 小時的煨燒，製作吸附有半導體層（感光體層）的金感測器。

將所製作的感測器安放在 QCM-D 分子間相互作用測定裝置上，藉由流入 0.2 mM 的色素溶液（DMF/t-BuOH=1/1）而使色素以成為規定值（200 μg/cm<sup>2</sup>）的方式吸附於半導體層（感光體層）上。色素吸附量可根據石英諧振器的共振頻率偏移（ΔF），藉由下述的紹爾布賴（Sauerbrey）式而算出。

$$\text{【0225】 } \Delta F = -2 \times F_0^2 \times \Delta m / A (\mu \times P)^{1/2}$$

【0226】 此處，F<sub>0</sub> 表示石英諧振器的單獨的頻率，Δm 表示質量變化，A 表示 Au 電極的壓電活性面積，μ 與 P 分別表示石英的密

度與剛性率。

【0227】 其後，在上述電解質 E 中，在 80°C 下流動 4 小時，藉此測定色素的解吸量。解吸色素量亦藉由紹爾布賴式而算出。根據所得的解吸色素量算出解吸速度。藉由下述基準評價所得的速度。

【0228】 評價基準

A : 0.0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$  以上且不足 2.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$

B : 2.5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$  以上且不足 10.0  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hr}$

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

【0229】 另外，在下述表 2 中表示為解吸速度。

【0230】 (評價實驗 3)

自透明電極的相反側藉由目視以下述基準評價如上所述地進行了色素吸附的各半導體電極，藉由目視以下述基準評價色素的染色的均一程度。

【0231】 評價基準

A : 未發現色素的吸附不均。

B : 發現若干色素的吸附不均。

C : 色素的吸附不均較多。

【0232】 另外，在下述表 2 中表示為電極不均。

【0233】 (評價實驗 4)

使用長瀨化成公司製造的樹脂 XNR-5516 而將所製作的電池的外周及電解質（電解液）注入口密封並進行硬化。測定將該電

池在 50°C 的環境下放置 200 小時前後的光電轉換效率，將其比作為劣化率。

**【0234】 評價基準**

AA：劣化率為負數者（良化者）

A：100%~90%者

C：不足 90%者

**【0235】** 另外，在表 2 中表示為加熱劣化。

**【0236】** （評價實驗 5）

與上述同樣地製作電池，但將電解質變更為 0.2 M 的三(聯吡啶)鈷雙(六氟磷酸鹽)、0.02 M 的三(聯吡啶)鈷三(六氟磷酸鹽)、0.1 M 的過氯酸鋰、0.5 M 的 4-第三丁基吡啶、丙腈溶液。評價光電轉換效率，與評價實驗 1 的情況加以比較，藉由以下的評價基準進行評價。

**【0237】 評價基準**

A：相對值為 1.3 倍以上者

B：1.1 倍以上且不足 1.3 倍者

C：不足 1.1 倍者

**【0238】** 另外，在下述表 2 中表示為初始特性 2。

**【0239】** （評價實驗 6）

為了模擬電池的高速製造，將評價實驗 1 中的在色素溶液中的浸漬時間縮短為 1/10 而製作電池。評價各自的光電轉換效率，與評價實驗 1 的情況加以比較，藉由以下的評價基準進行評價。

**【0240】 評價基準**

A：相對值為 0.9 倍以上者

B：0.7 倍以上且不足 0.9 倍者

C：不足 0.7 倍者

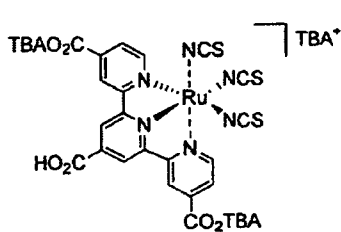
**【0241】** 另外，在下述表 2 中表示為高速適合性。

**【0242】** 將該些各評價結果匯總表示於下述表 2 中。

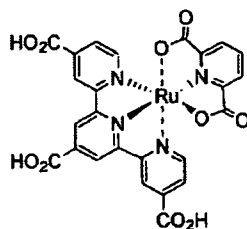
【0243】 [表 2]

試樣 No.	金屬錯合物色素	初始特性 1	解吸速度	電極不均	加熱劣化	初始特性 2	高速適合性	備註
101	Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
102	Ru <sup>II</sup> (LD-1-2)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
103	Ru <sup>II</sup> (LD-1-3)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
104	Ru <sup>II</sup> (LD-1-6)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
105	Ru <sup>II</sup> (LD-1-9)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
106	Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
107	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-1-1)	B	A	A	A	B	B	本發明
108	Ru <sup>II</sup> (LD-1-15)(LA-2-3)	B	A	A	A	B	B	本發明
109	Ru <sup>II</sup> (LD-1-30)(LA-1-1)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	B	A	A	A	B	B	本發明
110	Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-1)Cl <sub>2</sub>	B	A	A	B	A	B	本發明
111	Ru <sup>II</sup> (LD-2-7)(LA-1-2)Cl <sub>2</sub>	B	A	A	B	A	B	本發明
112	Ru <sup>II</sup> (LD-2-9)(LA-1-1)(NCS) <sub>2</sub>	B	A	A	B	A	B	本發明
113	Ru <sup>II</sup> (LD-2-12)(LA-1-1)	B	A	A	B	A	B	本發明
114	Ru <sup>II</sup> (LD-3-1)(LA-1-1)NCS	B	A	A	B	B	A	本發明
115	Ru <sup>II</sup> (LD-3-5)(LA-1-1)NCS	B	A	A	B	B	A	本發明
116	Ru <sup>II</sup> (LD-3-6)(LA-1-1)NCS	B	A	A	B	B	A	本發明
117	Ru <sup>II</sup> (LD-4-1)(LA-1-1)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	B	B	B	本發明
118	Ru <sup>II</sup> (LD-4-13)(LA-1-1)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	B	B	B	本發明
119	Ru <sup>II</sup> (LD-4-6)(LA-2-3)NCS N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	A	A	B	B	B	本發明
120	Ru <sup>II</sup> (LD-4-7)(LA-2-1)(NCS) <sub>2</sub>	A	A	A	B	B	B	本發明
121	Ru <sup>II</sup> (LD-5-1)(LA-3-1)	A	A	A	B	B	B	本發明
122	Ru <sup>II</sup> (LD-5-3)(LA-3-4)	A	A	A	B	B	B	本發明
123	Ru <sup>II</sup> (LD-1-24)(LA-3-1)	A	B	A	B	B	B	本發明
124	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-3)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	B	A	B	B	B	本發明
125	Ru <sup>II</sup> (LD-1-26)(LA-3-4)N <sup>+</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	A	B	A	B	B	B	本發明
126	Ru <sup>II</sup> (LD-1-1)(LA-2-12)	A	B	A	B	B	B	本發明
c11	比較化合物 (1)	C	C	C	C	C	C	比較例
c12	比較化合物 (2)	C	C	C	C	C	C	比較例
c13	比較化合物 (3)	C	C	C	C	C	C	比較例
c14	比較化合物 (4)	C	C	C	C	C	C	比較例
c15	比較化合物 (5)	C	C	C	C	C	C	比較例
c16	比較化合物 (6)	C	C	C	C	C	C	比較例
c17	比較化合物 (7)	C	C	C	C	C	C	比較例

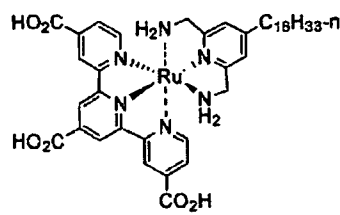
【0244】 [化 39]



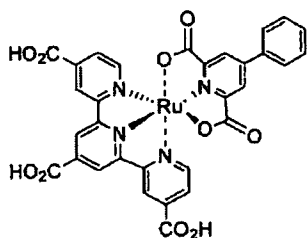
黑色素  
比較化合物(1)



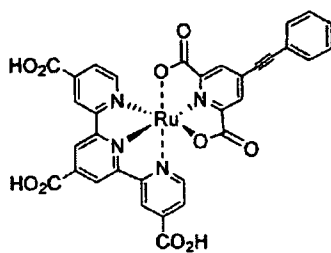
比較化合物(2)



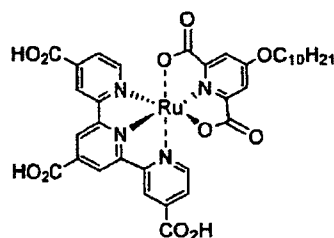
比較化合物(3)



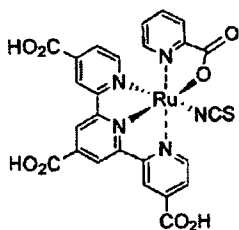
比較化合物(4)



比較化合物(5)



比較化合物(6)



比較化合物(7)

【0245】 根據上述表 2 可知：使用本發明的金屬錯合物色素的色素增感太陽電池均是光電轉換效率及耐久性優異，即使在連續生產中亦可不產生電極不均地發揮穩定的性能，非常優異。

【0246】 基於該實施方式對本發明加以說明，但我們認為只要沒有特別指定，則在說明的任何細節部分中都不對我們的發明作出限定，應並不違背附隨之申請專利範圍中所示之發明之精神與範圍地廣泛地進行解釋。

本申請案主張基於 2012 年 9 月 28 號於日本提出專利申請的

日本專利特願 2012-218755 及 2013 年 7 月 29 號於日本提出專利申請的日本專利特願 2013-156801 的優先權，該些內容於此進行參照而將其內容作為本說明書的記載的一部分而結合於本說明書。

## 【符號說明】

### 【0247】

- 1：導電性支撐體
- 2：感光體層
- 3：電荷移動體層
- 4：相對電極
- 5：受光電極
- 6：電路
- 10：光電轉換元件
- 20：色素增感太陽電池
- 21：色素
- 22：半導體微粒子
- 40：光電極
- 41：透明電極
- 42：半導體電極
- 43：透明導電膜
- 44：基板
- 45：半導體層

46：光散射層

100：利用色素增感太陽電池的系統

CE：相對電極

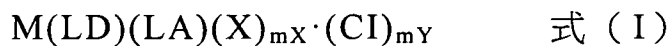
E：電解質

M：電動馬達（電風扇）

S：間隔件

## 申請專利範圍

1. 一種光電轉換元件，其是包含導電性支撐體、含電解質的感光體層、含電解質的電荷移動體層及相對電極的光電轉換元件，上述感光體層包含承載有下述式 (I) 所表示的金屬錯合物色素的半導體微粒子：



[式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ ；

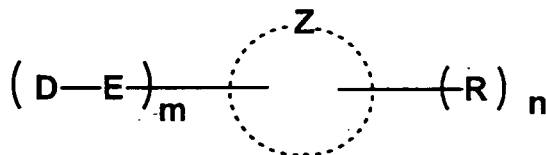
LD 表示下述式 (DL) 所表示的配位體；

LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體；

X 表示單牙或 2 牙的配位體；mX 表示 0~3 的整數；

CI 表示必須中和電荷的情況下的抗衡離子；

mY 表示 0~2 的整數]



式 (DL)

[式中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組，配位於上述 M 上的配位原子亦包含於環構成原子中；D 表示配位於上述 M 上

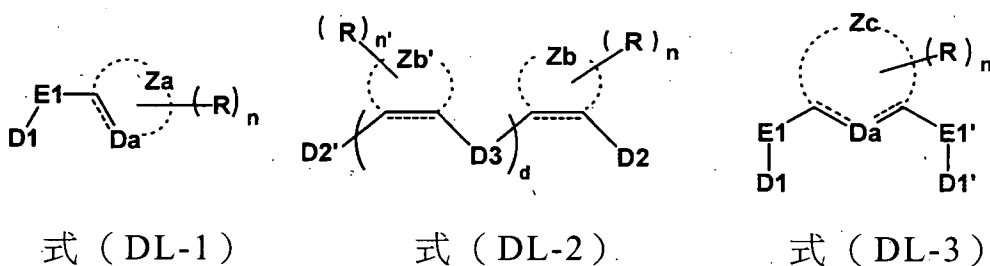
106-01-16

的選自氧原子及氮原子的配位原子；E 表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可互相同亦可不同；R 表示取代基；m 及 n 各自獨立地表示 1 以上的整數；

其中，至少 1 個配位原子是配位原子 A，且 n 個 R 中的至少 1 個是取代基 W，D 並不與 E 或 Z 形成環；

此處，配位原子 A 是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子，取代基 W 是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有上述烷基的基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基]。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光電轉換元件，其中，上述式 (DL) 以下述式 (DL-1) ~ 式 (DL-3) 的任意式而表示：

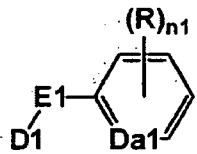


[式中，R 及 n 與上述式 (DL) 中的 R 及 n 同義；n' 表示 0 以上的整數；Z<sub>a</sub>、Z<sub>b</sub>、Z<sub>b'</sub> 及 Z<sub>c</sub> 表示形成環所必須的非金屬原子群組；其中，連結 -E1-D1 所鍵結的碳原子與 Da 的鍵、連結 D2 或

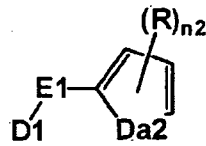
106-01-16

D2'所鍵結的碳原子與 D3 所鍵結的碳原子的鍵、及連結-E1-D1 或 -E1'-D1'所鍵結的碳原子與 Da 的鍵可為單鍵亦可為雙鍵；D1~D3、D1'、D2'及 Da 各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子，D1~D3、D1'及 D2'是選自氧原子及氮原子的原子，Da 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1'各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)- 或 -C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；d 表示 0 或 1；在 d 為 1 時，Zb 與 Zb'亦可相互鍵結而形成環；n 及 n'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

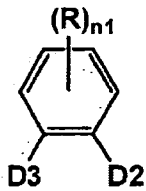
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其中，上述式 (DL) 以下述式 (DL-1a)、式 (DL-1b)、式 (DL-2a)、式 (DL-2b)、式 (DL-3a) 或式 (DL-3b) 的任意式而表示：



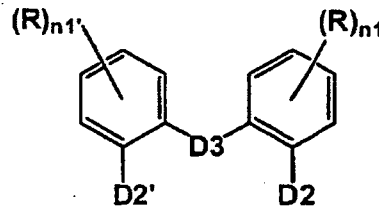
式 (DL-1a)



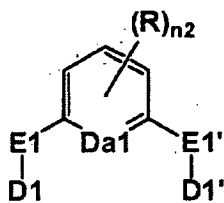
式 (DL-1b)



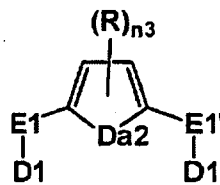
式 (DL-2a)



式 (DL-2b)



式 (DL-3a)



式 (DL-3b)

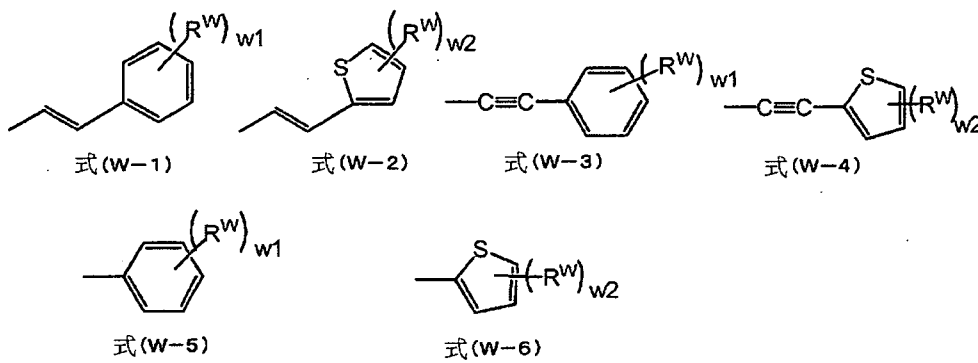
[式中，R 與上述式 (DL) 中的 R 同義； $n_1$  表示 1~4 的整數， $n_2$  表示 1~3 的整數， $n_3$  表示 1 或 2； $n_1'$  表示 0~4 的整數； $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$ 、 $D_2'$ 、 $Da_1$  及  $Da_2$  各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子， $D_1 \sim D_3$ 、 $D_1'$  及  $D_2'$  是選自氧原子及氮原子的原子， $Da_1$  及  $Da_2$  是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1' 各自獨立地表示單鍵、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  或  $-C(R^2)_2-C(=O)-$ ；此處， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個  $R^2$  可相互相同亦可不同； $n_1 \sim n_3$  及  $n_1'$  在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其

106-01-16

中，上述取代基 W 是：1) 在 2 位具有被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基的乙烯基或乙炔基，或者 2) 被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基。

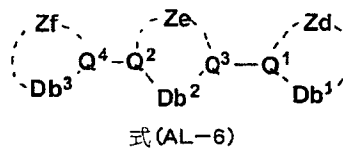
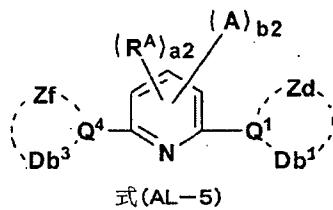
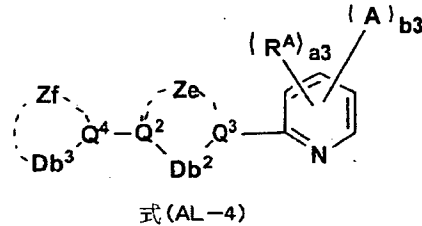
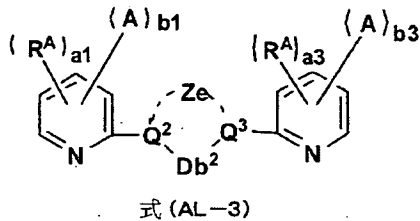
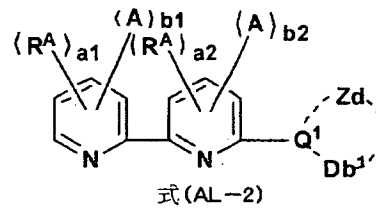
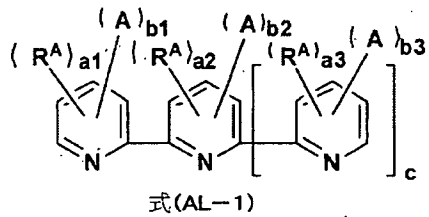
5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其中，上述取代基 W 以下述式 (W-1) ~ 式 (W-6) 的任意式而表示：



[式中， $R^W$  表示碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有上述烷基的基， $w_1$  表示 1~5 的整數， $w_2$  表示 1~3 的整數]。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其中，上述 LA 以下述式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 的任意式而表示：

106-01-16

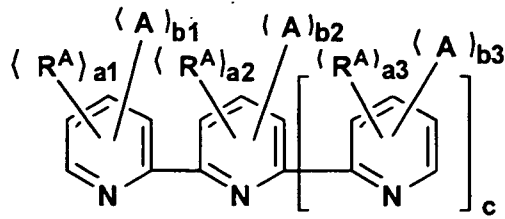


[式中，Zd、Ze 及 Zf 各自獨立地表示苯環、吡咯環、咪唑環、吡啶環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三唑環、噁唑環、三嗪環、噻唑環、異噻唑環、異噁唑環、呋喃環、噻吩環、吡咯啶環、哌啶環、嗎啉環、哌嗪環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、4H-吡喃環、1,4-二氫吡啶環、四脫氫嗎啉環或該些環的苯縮環；A 表示酸性基； $Q^1 \sim Q^4$  各自獨立地表示碳原子或氮原子， $Db^1 \sim Db^3$  各自獨立地表示具有孤電子對的氮原子、陰離子性的氮原子或陰離子性的碳原子； $R^A$  表示取代基； $a_1$ 、 $a_3$ 、 $b_1$  及  $b_3$  各自獨立地表示 0~4 的整數， $a_2$  及  $b_2$  各自獨立地表示 0~3 的整數， $c$  表示 0 或 1；

其中，式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 所表示的配位體具有至少 1 個酸性基]。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其

中，上述 LA 是下述式 (AL-1)：



式 (AL-1)

[式中，A 表示酸性基；R<sup>A</sup> 表示取代基；a<sub>1</sub>、a<sub>3</sub>、b<sub>1</sub> 及 b<sub>3</sub> 各自獨立地表示 0~4 的整數，a<sub>2</sub> 及 b<sub>2</sub> 各自獨立地表示 0~3 的整數，c 表示 0 或 1；

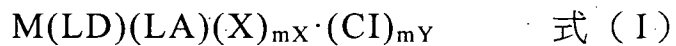
其中，式 (AL-1) 所表示的化合物具有至少 1 個酸性基]。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其中，上述式 (I) 中的 X 是 NCS<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>、NCO<sup>-</sup> 或 H<sub>2</sub>O。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之光電轉換元件，其中，上述式 (I) 中的 Cl 是鹵離子、芳基磺酸離子、芳基二磺酸離子、烷基硫酸離子、硫酸離子、硫氰酸離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟磷酸離子、乙酸離子、三氟甲磺酸離子、銨離子、鹼金屬離子或氫離子。

10. 一種色素增感太陽電池，其包含如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述之光電轉換元件。

11. 一種金屬錯合物色素，其以下述式 (I) 而表示：



[式中，M 表示  $Fe^{2+}$ 、 $Ru^{2+}$  或  $Os^{2+}$ ；

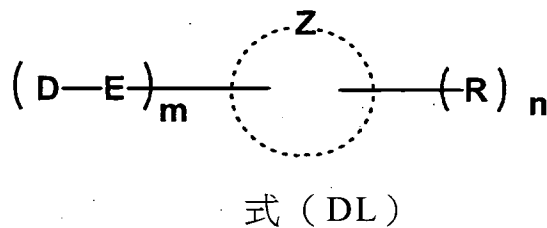
LD 表示下述式 (DL) 所表示的配位體；

LA 表示具有含氮芳香族雜環骨架且具有至少 1 個酸性基的 2 牙或 3 牙的配位體；

X 表示單牙或 2 牙的配位體； $mX$  表示 0~3 的整數；

CI 表示必須中和電荷的情況下的抗衡離子；

$mY$  表示 0~2 的整數]



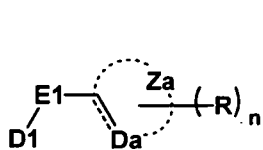
[式中，Z 表示形成環所必須的非金屬原子群組，配位於上述 M 上的配位原子亦包含於環構成原子中；D 表示配位於上述 M 上的選自氧原子及氮原子的配位原子；E 表示單鍵、 $-O-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-C(R^2)_2-$ 、 $-C(=R^3)-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=NR^1)-$  或  $-C(R^2)_2-C(=O)-$ ；此處， $R^1$  及  $R^2$  各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基， $R^3$  表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個  $R^2$  可互相同亦可不同；R 表示取代基；m 及 n 各自獨立地表示 1 以上的整數；

106-01-16

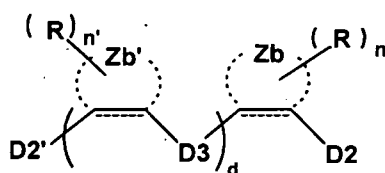
其中，至少 1 個配位原子是配位原子 A，且 n 個 R 中的至少 1 個是取代基 W，D 並不與 E 或 Z 形成環；

此處，配位原子 A 是不具有不飽和結合鍵的氧原子或氮原子，取代基 W 是被碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有上述烷基的基取代的乙烯基、乙炔基、芳基或雜芳基]。

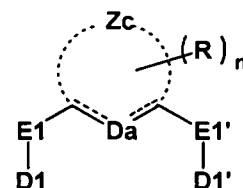
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述式 (DL) 以下述式 (DL-1) ~ 式 (DL-3) 的任意式而表示：



式 (DL-1)



式 (DL-2)

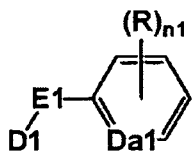


式 (DL-3)

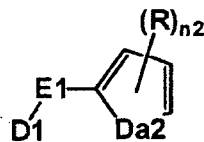
[式中，R 及 n 與上述式 (DL) 中的 R 及 n 同義；n' 表示 0 以上的整數；Za、Zb、Zb' 及 Zc 表示形成環所必須的非金屬原子群組；其中，連結-E1-D1 所鍵結的碳原子與 Da 的鍵、連結 D2 或 D2' 所鍵結的碳原子與 D3 所鍵結的碳原子的鍵、及連結-E1-D1 或 -E1'-D1' 所鍵結的碳原子與 Da 的鍵可為單鍵亦可為雙鍵；D1 ~ D3、D1'、D2' 及 Da 各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子，D1 ~ D3、D1' 及 D2' 是選自氧原子及氮原子的原子，Da 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1' 各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)- 或

-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；d 表示 0 或 1；在 d 為 1 時，Zb 與 Zb'亦可相互鍵結而形成環；n 及 n'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

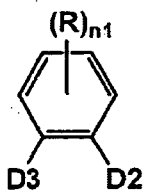
13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述式(DL)以下述式(DL-1a)、式(DL-1b)、式(DL-2a)、式(DL-2b)、式(DL-3a)或式(DL-3b)的任意式而表示：



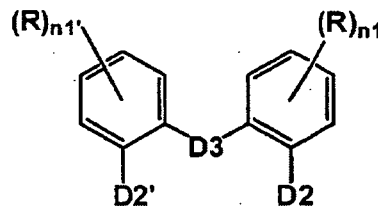
式(DL-1a)



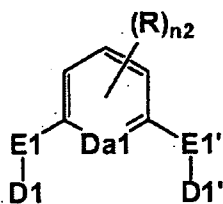
式(DL-1b)



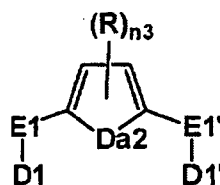
式(DL-2a)



式(DL-2b)



式(DL-3a)



式(DL-3b)

[式中，R 與上述式(DL)中的 R 同義；n1 表示 1~4 的整數，n2 表示 1~3 的整數，n3 表示 1 或 2；n1'表示 0~4 的整數；D1

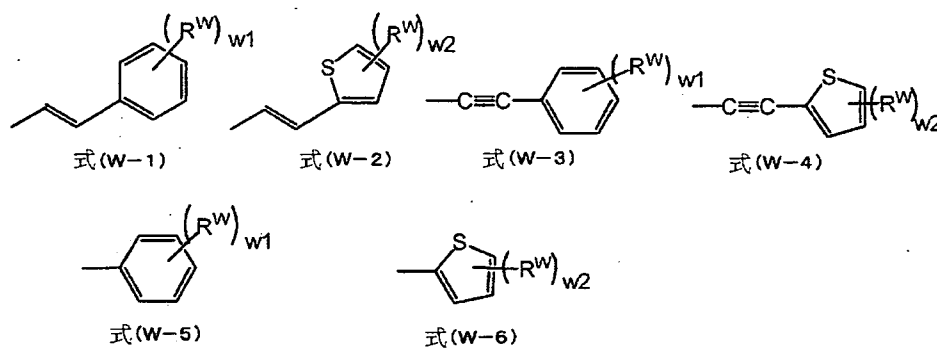
106-01-16

~D3、D1'、D2'、Da1 及 Da2 各自獨立地表示配位於上述 M 上的配位原子，D1~D3、D1'及 D2'是選自氧原子及氮原子的原子，Da1 及 Da2 是選自氧原子、氮原子及碳原子的原子；E1 及 E1'各自獨立地表示單鍵、-O-、-N(R<sup>1</sup>)-、-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-、-C(=R<sup>3</sup>)-、-C(=O)-、-C(=NR<sup>1</sup>)-或-C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>-C(=O)-；此處，R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基或芳氧基，R<sup>3</sup> 表示亞烷基、亞烯基或亞環烷基；而且，2 個 R<sup>2</sup> 可相互相同亦可不同；n1~n3 及 n1'在各個中為 2 以上的整數時，多個 R 亦可相互鍵結而形成環]。

14. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述取代基 W 是：1) 在 2 位具有被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基的乙烯基或乙炔基，或者 2) 被碳數為 2 以上的烷基、碳數為 2 以上的烷基胺基、碳數為 2 以上的烷氧基或碳數為 2 以上的烷硫基取代的芳基或雜芳基。

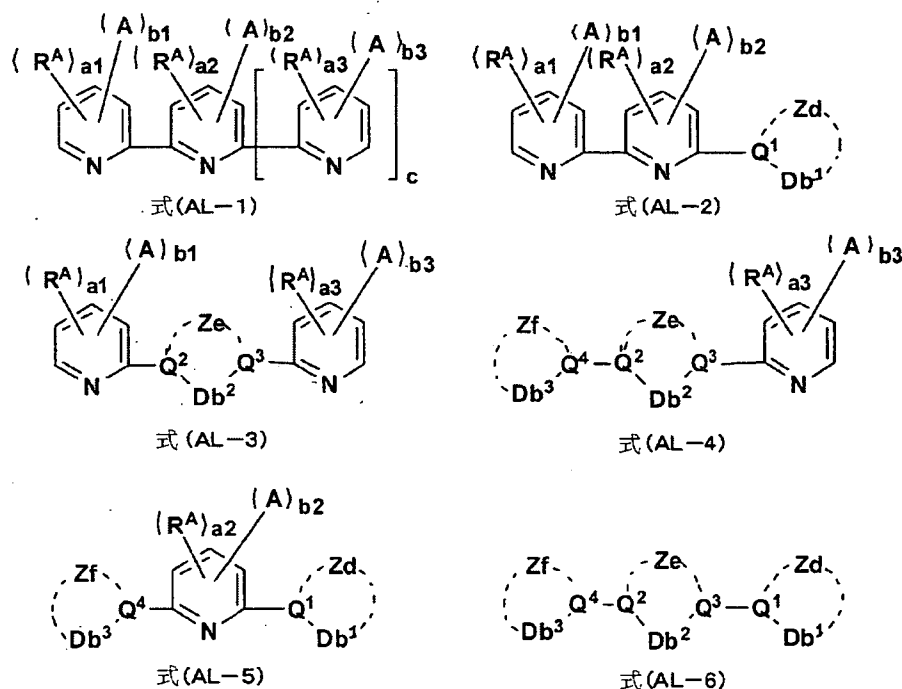
15. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述取代基 W 以下述式 (W-1) ~ 式 (W-6) 的任意式而表示：

106-01-16



[式中， $R^W$  表示碳數為 2 以上的 1 價烷基或具有上述烷基的基， $w_1$  表示 1~5 的整數， $w_2$  表示 1~3 的整數]。

16. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述 LA 以下述式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 的任意式而表示：



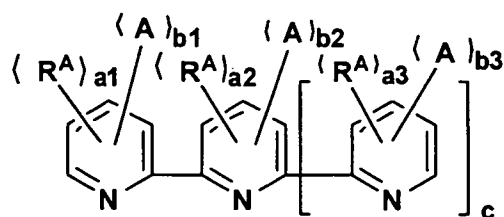
[式中，Zd、Ze 及 Zf 各自獨立地表示苯環、吡咯環、咪唑環、

106-01-16

吡唑環、吡嗪環、嘧啶環、噻嗪環、三唑環、噁唑環、三嗪環、噻唑環、異噻唑環、異噁唑環、呋喃環、噻吩環、吡咯啉環、哌啶環、嗎啉環、哌嗪環、四氫呋喃環、四氫吡喃環、4H-吡喃環、1,4-二氫吡啶環、四脫氫嗎啉環或該些環的苯縮環；A 表示酸性基； $Q^1 \sim Q^4$  各自獨立地表示碳原子或氮原子， $Db^1 \sim Db^3$  各自獨立地表示具有孤電子對的氮原子、陰離子性的氮原子或陰離子性的碳原子； $R^A$  表示取代基； $a_1$ 、 $a_3$ 、 $b_1$  及  $b_3$  各自獨立地表示 0~4 的整數， $a_2$  及  $b_2$  各自獨立地表示 0~3 的整數， $c$  表示 0 或 1；

其中，式 (AL-1) ~ 式 (AL-6) 所表示的配位體具有至少 1 個酸性基]。

17. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之金屬錯合物色素，其中，上述 LA 是下述式 (AL-1)：



式 (AL-1)

[式中，A 表示酸性基； $R^A$  表示取代基； $a_1$ 、 $a_3$ 、 $b_1$  及  $b_3$  各自獨立地表示 0~4 的整數， $a_2$  及  $b_2$  各自獨立地表示 0~3 的整數， $c$  表示 0 或 1；

其中，式 (AL-1) 所表示的化合物具有至少 1 個酸性基]。

106-01-16

18. 一種色素溶液，其是將如申請專利範圍第 11 項至第 17 項中任一項所述之金屬錯合物色素溶解於有機溶劑中而成。

19. 如申請專利範圍第 18 項所述之色素溶液，其中，在上述有機溶劑中含有 0.001 質量%~0.1 質量%的上述金屬錯合物色素，且將水抑制為 0.1 質量%以下。

20. 一種色素增感太陽電池用色素吸附電極，其在賦予了半導體微粒子的導電性支撐體上塗佈如申請專利範圍第 18 項或第 19 項所述之色素溶液，使其反應硬化而製成感光體層。

圖式

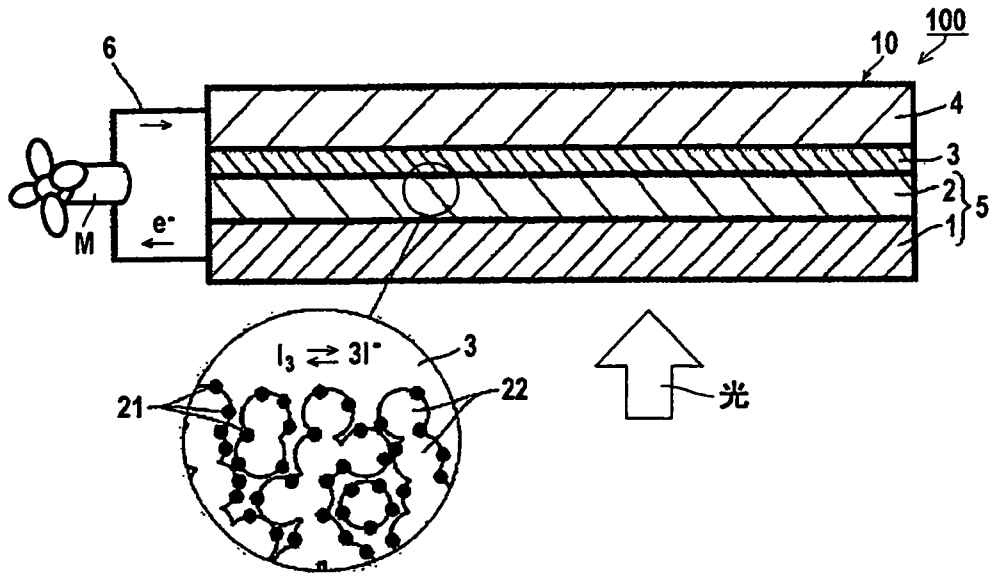


圖 1

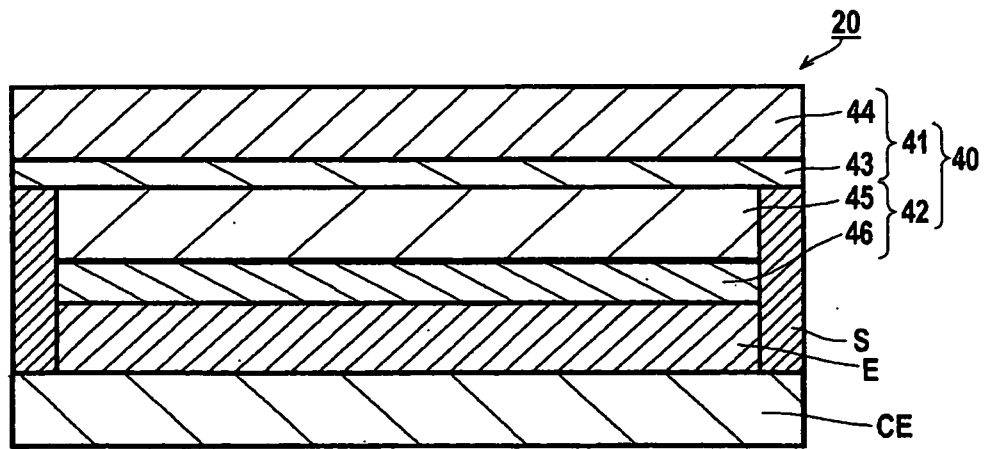


圖 2