



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I511959 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：100145142

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 12 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07D235/04 (2006.01)

H01G9/20 (2006.01)

(30)優先權：2010/12/08

歐洲專利局

10015437.6

(71)申請人：馬克專利公司(德國) MERCK PATENT GMBH (DE)

德國

(72)發明人：吉崎浩樹 YOSHIZAKI, HIROKI (JP)；川田健太郎 KAWATA, KENTARO (JP)；後藤智久 GOTO, TOMOHISA (JP)；篠原浩美 SHINOHARA, HIROMI (JP)；克區皮爾 KIRSCH, PEER (DE)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2006-202646A

高橋史郎. "Benzimidazole N-Oxides. I. The Structure of Benzimidazole N-Oxide and Synthesis of its Derivatives." Chemical & pharmaceutical bulletin 11.11 (1963): 1375-1381.

Katritzky, A. R., Rachwal, B., & Rachwal, S. (1990). "Synthesis and NMR-spectral characterization of N, N-dialkyl-3-nitroanilines, N, N-dialkyl-1, 3-benzenediamines and their acyl derivatives" Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 109(5), 337-345

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 53 頁

(54)名稱

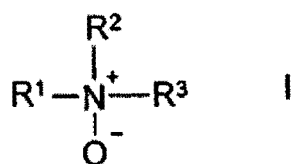
用於染料敏化太陽能電池之添加劑

ADDITIVES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57)摘要

本發明係關於至少一種式 I 之三級胺-N-氧化物作為染料敏化太陽能電池中之添加劑之用途及包含至少一種式 I 化合物之特殊電解質調配物及染料敏化太陽能電池。

The present invention relates to the use of at least one tertiary amine-N-oxide of formula I as additive in dye-sensitized solar cells and to special electrolyte formulations and a dye-sensitized solar cell comprising at least one compound of formula I.



|     |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 106 145 142

C07D235/04 (2006.01)

※ 申請日： 100.12.7

※IPC 分類：H01G 9/20 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用於染料敏化太陽能電池之添加劑

ADDITIVES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於至少一種式I之三級胺-N-氧化物作為染料敏化太陽能電池中之添加劑之用途及包含至少一種式I化合物之特殊電解質調配物及染料敏化太陽能電池。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to the use of at least one tertiary amine-N-oxide of formula I as additive in dye-sensitized solar cells and to special electrolyte formulations and a dye-sensitized solar cell comprising at least one compound of formula I.

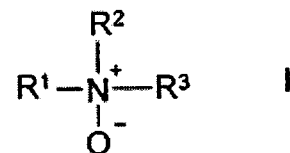
#### 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

100.00  
100.00

#### 五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種至少一式I三級胺-N-氧化物(包括對應該式I之所有互變異構或立體異構形式)作為染料敏化太陽能電池(DSSC)中之添加劑之用途及包含至少一式I化合物之特殊電解質調配物及染料敏化太陽能電池。

### 【先前技術】

採用敏化劑染料之染料敏化太陽能電池吸引了廣泛關注。染料敏化太陽能電池包括(例如)一透明導電膜、其中支撐有敏化染料之一多孔半導體電極、一電洞傳輸層及一相對電極，其等係依此順序形成於一透明基板上。

此等電池之一實例描述於文獻：O'Regan, B.及Grätzel, M. (1991) Nature, 353, 737中。於此情況中，太陽能電池含有一對相反電極(一陽極及一陰極)及位於兩電極之間之電解質。電解質包括具有不同氧化態之碘離子對作為在染料敏化奈米多孔半導體-電解質界面處發生電荷分離時所產生之電洞之介體。陰極係由導電材料製成，而陽極係由諸如玻璃之透明材料板製成，該透明材料板之表面上具有可經另一元素摻雜之光透射二氧化錫( $\text{SnO}_2$ )之透明導電層且在該透明材料板上亦存在一半導體二氧化鈦( $\text{TiO}_2$ )層。 $\text{TiO}_2$ 層係以由奈米晶形顆粒所組成之 $\text{TiO}_2$ 半導體形成，其表面結合有敏化染料。當 $\text{TiO}_2$ 奈米晶形層與染料之間之界面受輻射時，電子被注入 $\text{TiO}_2$ 中。另一方面，介體在電解質內發生氧化；三個碘離子( $\text{I}^-$ )射出兩個電子，形成高度

氧化之三碘離子( $I_3^-$ )。隨後，該等電子經由 $TiO_2$ 奈米晶形層傳輸及由透明導電層收集，同時三碘離子( $I_3^-$ )擴散至陰極，及獲得待還原成碘離子( $I^-$ )之兩個電子。如此，此類濕電池將太陽能轉化為電能。

由於染料敏化太陽能電池製造方法簡單及便利、材料成本因此降低及類似優點，期望將染料敏化太陽能電池用作下一代太陽能電池。

爲了將染料敏化太陽能電池投入實際使用，需進一步提高轉化效率，及為此，需增大待產生之電流(短路電流， $J_{sc}$ )、開路電壓( $V_{oc}$ )及增加安全性及持久性。

現時性能最佳的染料敏化太陽能電池含有至少一種揮發性有機溶劑以降低電解質黏度，藉此增強離子遷移性。此處最大挑戰係藉由以離子性液體代替揮發性溶劑以消除或降低電解質之揮發性，其意在使電解質液體僅由離子組成，正如(例如)Yu Bai等人，「High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts」，Nature Materials 2008, 1中所揭示般。

限制離子性液體基DSSC之能量轉化效率之因素之一可係由於在相關操作條件下氧化還原對之氧化部分(例如， $I_3^-$ )之量大許多而使半導體中之注入電子或導電帶電子(例如 $TiO_2$ )之重組程度大許多。爲了增大開路電壓，需避免此重組，換言之，即抑制半導體電解質接面處之洩漏電流。

洩漏電流會因如下所述三碘離子被導電帶離子( $e^-_{cb}$ )還原而產生：



此反應在以染料單層覆蓋 $TiO_2$ 表面之情況下仍能發生。三碘離子由於其相對小之尺寸，故會穿過染料層或進入染料無法完全覆蓋之奈米級孔(即，裸露及曝露於氧化還原電解質之 $TiO_2$ 表面)中。

一般而言，重組係藉由添加被視為將與 $TiO_2$ 表面上之自由位點配位之化合物來加以抑制，藉此阻斷三碘離子或游離碘進入潛在重組位點。針對此目的之常用化合物之實例係(聚)醚衍生物、醃胺、酯、腈。已利用N-烷基-苯并咪唑(Zhaofu Fei等人，*Inorg. Chem.* 2006, 45, 10407-10409, A Supercooled Imidazolium Iodide Ionic Liquid as a Low-Viscosity Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cells)、4-第三丁基吡啶(TBP, M.K. Nazeeruddin等人，*J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6382-6390)或含氮雜環添加劑，如四唑、吡唑、三唑、吡嗪、嘧啶、三嗪(H. Kusama等人，*J. Photochem. Photobiol., A Chemistry*, 2005, 169-176)，獲得現時最佳結果。描述TBP及含氮雜環添加劑尤其適用於包含至少一揮發性有機溶劑之電解質。

據信至今已知之雜環添加劑中之氮孤對之貢獻性質係負責增強 $V_{oc}$ 。

US 2005/0150544描述一種其中所使用之染料係535-雙TBA鈦染料之染料敏化太陽能電池，其係由Solaronix Col,

Swiss製造，及基於乙腈之電解質溶液含有環中含氧原子之雜環化合物，如四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃、哌喃、四氫哌喃、呋喃、2-甲基-呋喃、1,4-二噁烷、三噁烷、4-甲基-1,3-二氧雜環戊烷、1,3-二氧雜環戊烷、1,3-二噁烷、2H-1,3-間二氧雜環戊烯、3H-1,2-間二氧雜環戊烯、二氧雜環己烯、1,4-戴奧辛(dioxin)、三噁烷，且電解質溶液中之雜環化合物之濃度為5至40體積%。

當使用TBP時，觀察到對相對電極之毒害。此外，TBP呈揮發性，此意味著其會影響裝置之安定性及持久性。

當使用其他雜環添加劑時，觀察到短路電流顯著下降，且實際獲得之開路電壓甚低。

然而，仍不斷需求可藉由使氧化物半導體之導電帶緣沿負方向偏移及/或藉由降低洩漏電流及藉此盡可能增大最大功率操作電壓來提高開路電壓之新穎及/或改良添加劑。開路電壓係在高於室溫至剛低於可發生染料脫附之溫度之廣溫度範圍(即，40°C至120°C之範圍)內獲得提高DSC效率所需調整之一重要參數。

因此，本發明之目的係提供替代及/或改良化合物作為染料敏化太陽能電池之添加劑，其用作重組抑制劑及/或用作誘導多孔半導體之導電帶緣偏移，較佳係誘導TiO<sub>2</sub>導電帶緣偏移之試劑。

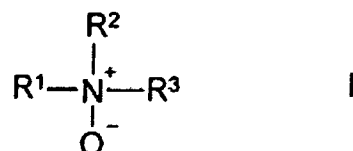
出乎意料地發現，該特殊三級N-氧化物滿足此等需求。

據信，式I三級N-氧化物可用作重組抑制劑及/或誘導多孔半導體之導電帶緣偏移之試劑，進而使開路電壓( $V_{oc}$ )增

大。因此，將式I三級N-氧化物用作可降低洩漏電流及增強導電帶緣進而使 $V_{oc}$ 增大之添加劑。

### 【發明內容】

因此，本發明首先係關於如一種至少一式I化合物之用途，



其中

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 彼此獨立地係

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，其可經至少一R取代

具有6至10個C原子之芳基，其可經至少一R取代，

或 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 稠合形成其中存在1、2或3個N原子或1個N原子及1個S原子或1個O原子之雜芳環結構，其可經至少一R取代，

或 $R^1$ 及 $R^2$ 稠合形成其中存在1、2或3個N原子或1個N原子及1個S原子或1個O原子之雜脂環結構，其可經至少一R取代，及 $R^3$ 係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基或稠合形成三環結構，該三環結構含有至少1個N原子且其中雜脂環結構或三環結構之第二或第三個N原子可經 $-O^-$ 及具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基取代，

及

R獨立地係鹵原子(Hal)、CN、C(O)H，具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有5至6個C原子之環烷



基或具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代，或經具有5或6個C原子之雜芳基取代；具有2至20個C原子之直鏈或支鏈烯基，該烯基可經具有6至10個C原子之芳基取代，其中芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基取代；具有5或6個C原子之環烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈羧烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該烷氧基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷硫基；具有6至10個C原子之芳基，其中芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代，或經具有5或6個C原子之雜芳基取代；具有5至10個C原子之雜芳基，其中雜芳基之N原子可經-O<sup>-</sup>取代；具有6至10個C原子之芳氧基；具有6至10個C原子之芳硫基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷胺基或二烷胺基，

鹵原子係F、Cl、Br或I，

包括其等互變異構或立體異構形式，

其等係用作染料敏化太陽能電池中之添加劑。

JP 2006/202646提及4-苯基-吡啶-N-氧化物作為用於各種裝置(例如，鋰二次電池、電解質電容器、電雙層電容器等)之電解質中之可行添加劑。據稱，含有根據JP 2006/202646之添加劑(偶然包括4-苯基-吡啶-N-氧化物)之電解質在加熱時可展現熱抗性且無顏色變化。並無跡象顯

示式I三級N-氧化物可適宜用於染料敏化太陽能電池中及其等具有增大 $V_{oc}$ 之能力。根據本發明，該至少一式I化合物可用作電解質組分、染料應用期間或其他方法之共吸附劑。較佳，該至少一式I化合物係用作電解質組分或共吸附劑，特佳，用作電解質組分。

如上所述之至少一式I化合物可用作單添加劑或與諸如(聚)醚衍生物、醯胺、酯、腈或如上所述之雜環化合物之其他已知添加劑組合使用。

可用於指定裝置(如染料敏化太陽能電池)中之電解質之類型不受限制。該等電解質可係基於分子溶劑或基於有機鹽(常描述為熔融鹽或離子性液體)。宜將如上所述之式IN-氧化物用於不含高揮發性分子(如低分子量有機溶劑)之電解質中。

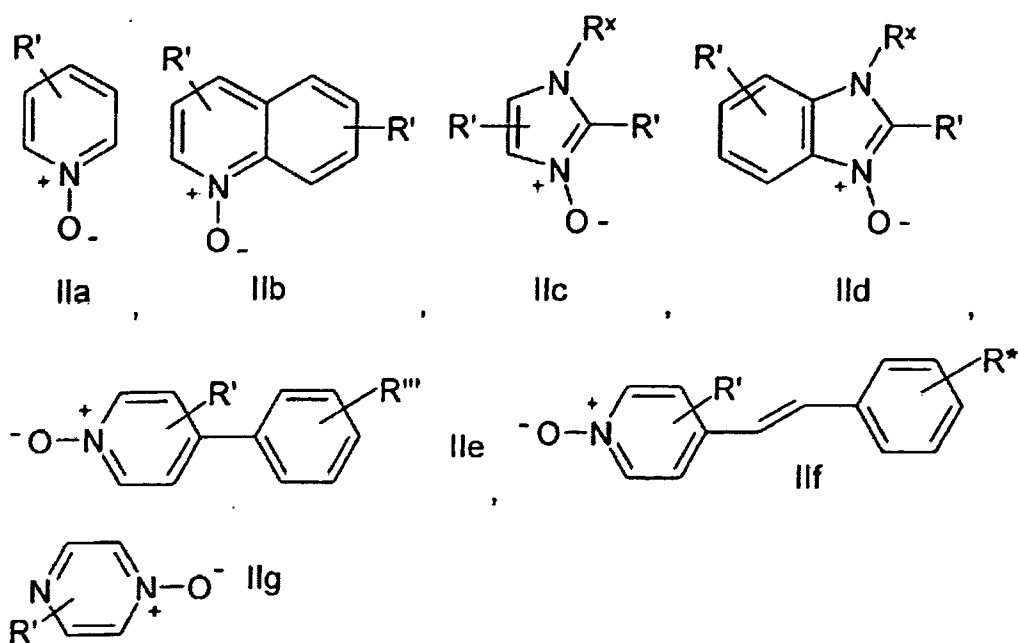
具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基係(例如)甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、1-(2,2-二甲基)-丙基、戊基、己基、庚基、辛基、x-甲基丁基(其中x為1、2或3)、x-甲基戊基(其中x為1、2、3或4)、x-甲基己基(其中x為1、2、3、4或5)、x-乙基戊基(其中x為1、2或3)、x-乙基己基(其中x為1、2、3或4)、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基及正二十烷基，其等可經將在下文定義之至少一R取代。

具有6至10個C原子之芳基係芳族化合物，例如，苯基、

萘基或蒽基，其等可經將在下文定義之至少一R取代。較佳，芳基係可經至少一R取代之苯基。

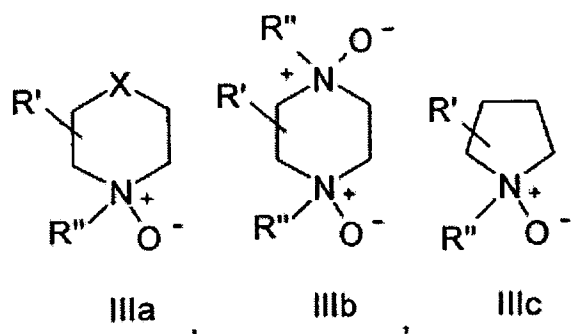
具有5或6個C原子之雜芳基係(例如)2-或3-呋喃基、2-或3-噻吩基、1-、2-或3-吡咯基、1-、2-、4-或5-咪唑基、3-、4-或5-吡唑基、2-、4-或5-噁唑基、3-、4-或5-異噁唑基、2-、4-或5-噻唑基、3-、4-或5-異噻唑基、2-、3-或4-吡啶基、2-、4-、5-或6-嘧啶基、1,2,3-三唑-1-、-4-或5-基、1,2,4-三唑-1-、-4-或5-基、1-或5-四唑基、1,2,3-噁二唑-4-或-5-基、1,2,4-噁二唑-3-或-5-基、1,3,4-噻二唑-2-或-5-基、1,2,4-噻二唑-3-或-5-基、1,2,3-噻二唑-4-或-5-基、2-、3-、4-、5-或6-2H-硫哌喃基、2-、3-或4-4H-硫哌喃基、3-或4-噻嗪基或吡嗪基。較佳，雜芳基係2-、3-或4-吡啶基。

其中存在1、2或3個N原子或存在1個N及1個S或1個O原子之雜芳環結構係(例如)吡咯、咪唑、吡唑、三唑、吡啶、噻嗪、嘧啶、吡嗪、噻唑、噁唑、吡啶、喹啉、喹喔啉或苯并嘧啶，其等可經將在下文定義之至少一R取代。較佳，該雜芳環結構係吡啶、吡嗪、咪唑、苯并咪唑或喹啉，其等可經將在下文定義之至少一R取代。根據本發明可使用之具有雜芳環結構之式I化合物之實例係以式IIa、IIb、IIc、IId、IIe、IIf及IIg化合物表示，



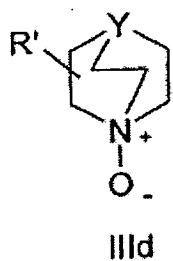
其中  $R'$  獨立地係 H 或 R， $R'''$  獨立地係 H、具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或具有 5 或 6 個 C 原子之雜芳基， $R^*$  獨立地係 H、具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基， $R^x$  獨立地係 H、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，其等可經具有 5 至 6 個 C 原子之環烷基或具有 6 至 10 個 C 原子之芳基取代，其中該芳基可經具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或經具有 5 或 6 個 C 原子之雜芳基取代，且 R 係如下文所定義。

其中存在 1、2 或 3 個 N 原子或 1 個 N 原子及 1 個 S 或 1 個 O 原子之雜脂環結構係(例如)吡咯啉、咪唑啉、哌啉、哌嗪、六氫嘧啉、六氫噻嗪、1,3,5-三嗪、嗎啉、硫嗎啉、噁唑啉、噻唑啉，其等可經將在下文定義之至少一 R 取代。較佳，該雜脂環結構係吡咯啉、哌啉、嗎啉、噁唑啉或六氫噻嗪，其等可經將在下文定義之 R 取代。根據本發明可使用之具有此雜脂環結構之式 I 化合物之實例係以式 IIIa、IIIb 或 IIIc 化合物表示，



其中 X 係  $\text{CH}_2$ 、O 或 NR， $\text{R}''$  係具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基， $\text{R}'$  係 H 或 R，且 R 係如下文所定義。

具有至少一個 N 原子之雜脂族三環結構係 (例如) 1-氮雜-雙環 [3.2.1] 辛烷、1-氮雜-雙環 [2.2.2] 辛烷、1,4-二氮雜-雙環 [2.2.2] 辛烷，其等可經將在下文定義之至少一 R 取代。具有此雜脂族三環結構之式 I 化合物之實例係以式 IIIId 化合物表示，



其中 Y 係  $\text{CH}$ 、N、 $\text{N}^+\text{R}$ 、 $\text{N}^+-\text{O}^-$ ， $\text{R}'$  係 H 或 R，且 R 係如下文所定義。

R 獨立地係鹵原子、CN、 $\text{C}(\text{O})\text{H}$ 、具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，該等烷基可藉由具有 5 至 6 個 C 原子之環烷基或具有 6 至 10 個 C 原子之芳基取代，其中該芳基可經具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或經具有 5 或 6 個 C 原子之雜芳基取代；具有 2 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烯基，該烯基可經具有 6 至 10 個 C 原子之芳基取代，其中該芳基可經具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基取代；具有 5

或6個C原子之環烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈  
 烴烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該等烷  
 氧基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有1至20個C  
 原子之直鏈或支鏈烷基硫；具有6至10個C原子之芳基，其  
 中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧  
 基或經具有5或6個C原子之雜芳基取代；具有5至10個C原  
 子之雜芳基，其中該雜芳基之N原子可經-O<sup>-</sup>取代；具有6  
 至10個C原子之芳氧基；具有6至10個C原子之芳硫基；具  
 有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷胺基或二烷胺基，其中鹵  
 原子係F、Cl、Br或I。

鹵原子較佳係F、Cl或I。

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基係如上作為實例描  
 述，其等可經具有6至10個C原子之芳基(如苯基、萘基或  
 蒽基)取代，如上所述，該等芳基可經具有1至4個C原子之  
 直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代，或可經具有5或6個C原子  
 之雜芳基取代。較佳，經芳基取代之直鏈或支鏈烷基係苄  
 基、1-(4-甲氧基)-苯基、1-(4-甲基)-苯基、2-苯基乙基、  
 3-苯基丙基、1-(2-苯基)丙基、4-苯基丁基或5-苯基戊基，  
 特佳係苄基、1-(4-甲氧基)-苯基、3-苯基丙基或1-(2-苯基)  
 丙基。

較佳，經雜芳基取代之直鏈或支鏈烷基係1-吡啶-4-基-  
 甲基。此外，雜芳基部分之N原子可經-O<sup>-</sup>取代。

較佳，經具有5至6個C原子之環烷基取代之直鏈或支鏈  
 烷基係環戊基-甲基、環戊基-乙基、環己基-甲基或環己

基-乙基。

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基係定義為O-烷基，其中烷基係(例如)甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、x-甲基丁基(其中x為1、2或3)、x-甲基戊基(其中x為1、2、3或4)、x-甲基己基(其中x係1、2、3、4或5)、x-乙基戊基(其中x為1、2或3)、x-乙基己基(其中x為1、2、3或4)、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基及二十烷基，其等可經具有6至10個C原子之芳基(如苯基、萘基或蒽基)取代。較佳，經芳基取代之直鏈或支鏈烷氧基係苯基甲氧基、苯基乙氧基、苯基丙氧基或苯基丁氧基，特佳係苯基甲氧基。

具有5至6個C原子之環烷基係環戊基或環己基，較佳係環己基。

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈羧烷基係其中至少一個H係經羧基取代之具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基。

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷硫基係定義為S-烷基，其中烷基係(例如)甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、x-甲基丁基(其中x為1、2或3)、x-甲基戊基(其中x為1、2、3或4)、x-甲基己基(其中x為1、2、3、4或5)、x-乙基戊基(其中x為1、2或3)、x-乙基己基(其中x為1、2、3或4)、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、

十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基及二十烷基。

具有6至10個C原子之芳氧基係定義為O-芳基，其中芳基具有如上所定義之含義。

具有5至10個C原子之雜芳基係(例如)2-或3-呋喃基、2-或3-噻吩基、1-、2-或3-吡咯基、1-、2-、4-或5-咪唑基、3-、4-或5-吡唑基、2-、4-或5-噁唑基、3-、4-或5-異噁唑基、2-、4-或5-噻唑基、3-、4-或5-異噻唑基、2-、3-或4-吡啶基、2-、4-、5-或6-嘧啶基，更佳係1,2,3-三唑-1-、-4-或-5-基、1,2,4-三唑-1-、-4-或-5-基、1-或5-四唑基、1,2,3-噁二唑-4-或-5-基、1,2,4-噁二唑-3-或-5-基、1,3,4-噻二唑-2-或-5-基、1,2,4-噻二唑-3-或-5-基、1,2,3-噻二唑-4-或-5-基、2-、3-、4-、5-或6-2H-硫哌喃基、2-、3-或4-4H-硫哌喃基、3-或4-噻嗪基、吡嗪基、2-、3-、4-、5-、6-或7-苯并呋喃基、2-、3-、4-、5-、6-或7-苯并噻吩基、1-、2-、3-、4-、5-、6-或7-1H-吡咯基、1-、2-、4-或5-苯并咪唑基、1-、3-、4-、5-、6-或7-苯并吡唑基、2-、4-、5-、6-或7-苯并噁唑基、3-、4-、5-、6-或7-苯并異噁唑基、2-、4-、5-、6-或7-苯并噻唑基、2-、4-、5-、6-或7-苯并異噻唑基、4-、5-、6-或7-苯并-2,1,3-噁二唑基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-或8-喹啉基、1-、3-、4-、5-、6-、7-或8-異喹啉基、1-、2-、3-、4-或9-呋唑基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-或9-吡啶基、3-、4-、5-、6-、7-或8-嘧啶基或2-、4-、5-、6-、7-或8-噻唑啉基。



於本發明之一較佳實施例中，式I化合物應根據本發明使用，其中

$R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 彼此獨立地係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，較佳係具有1至9個C原子之直鏈或支鏈烷基，尤佳係甲基或壬基，或

其中 $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 稠合形成其中存在1、2或3個N原子或1個N及1個S或1個O原子且可經至少一R取代之雜芳環結構，較佳稠合形成其中存在1或2個N原子且可經至少一R取代之雜芳環結構，

或者， $R^1$ 及 $R^2$ 稠合形成其中存在1、2或3個N原子或1個N原子及1個S或1個O原子且可經至少一R取代之雜脂環結構，及 $R^3$ 係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，較佳稠合形成其中存在1或2個N原子或1個N原子及1個O原子且可經至少一R取代之雜脂環結構，及 $R^3$ 係具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基，

及R具有如上所定義之含義或具有如下文所定義之較佳含義。

R較佳獨立地係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該等烷基可經具有5至6個C原子之環烷基或具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或經具有5或6個C原子之雜芳基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烯基，該等烯基可經具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基取代；具有6至10個C原子之芳

基，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代或經具有5或6個C原子之雜芳基取代；或具有1至20個C原子之二烷胺基。

R特佳獨立地係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該等烷基可經具有6至10個C原子之芳基取代；或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈二烷胺基。

具有1至20個C原子之二烷胺基係定義為其中各烷基彼此獨立地係如上所定義具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基之二烷胺基。

在R之定義中，具有1至20個C原子之未經取代之直鏈或支鏈烷基較佳係甲基、正丁基、第三丁基或1-(2,2-二甲基)-丙基。

在R之定義中，二烷胺基較佳具有彼此獨立地係具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基(尤佳係甲基)之烷基。

以其中R'位於吡啶環之4位置之式IIa化合物為較佳。R'較佳係H或R，其中R具有以下含義：C(O)H、具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈羥烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該等烷氧基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有6至10個C原子之芳基或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷胺基或二烷胺基。於式IIa中之R較佳係具有1至9個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經苯基取代；具有1至4個C原子之直

鏈或支鏈羥烷基；具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該烷氧基可經苯基取代；苯基或具有1至4個C原子之直鏈或支鏈二烷胺基。於式IIa中之R尤佳係甲基、第三丁基、二甲基胺基、苯基丙基、苄氧基、苯基或羥甲基。

以如下之式IIb化合物為較佳：其中取代基R'係位於噻啉環之4、5、6或7位置上。R'較佳係H或R，其中R具有以下含義：具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈羥烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該烷氧基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有6至10個C原子之芳基或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷胺基或二烷胺基。於式IIb中，R'較佳係H。

以如下之式IIc化合物為較佳：其中R'係H且R<sup>x</sup>獨立地係H、具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有5至6個C原子之環烷基或具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或經具有5或6個C原子之雜芳基取代。於式IIc化合物中，R<sup>x</sup>較佳係H、具有1至9個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經環己基或苯基取代，其中該苯基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代；R<sup>x</sup>尤佳係H、甲基、第三丁基、正庚基、苯基甲基、甲氧基苯基甲基、2-苯基丙基或環己基甲基。

以如下之式IId化合物為較佳：其中R'較佳係H或R，其

中R具有以下含義：具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈羥烷基；具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷氧基，該烷氧基可經具有6至10個C原子之芳基取代；具有6至10個C原子之芳基；或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷胺基或二烷胺基，及R<sup>x</sup>獨立地係H、具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經具有5至6個C原子之環烷基或具有6至10個C原子之芳基取代，其中該芳基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或經具有5或6個C原子之雜芳基取代。於式II d中，R'較佳係H。於式II d中，R<sup>x</sup>較佳係H、具有1至9個C原子之直鏈或支鏈烷基，該烷基可經環己基或苯基取代，其中該苯基可經具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代；R<sup>x</sup>尤佳係H、甲基、第三丁基、正庚基、苯基甲基、甲氧基苯基甲基、2-苯基丙基或環己基甲基。

以如下之式II e化合物為較佳：其中R'係H及R'''係H、具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基或具有5或6個C原子之雜芳基。於式II e中，R'''較佳係H、甲基、乙基、第三丁基、甲氧基、乙氧基或吡啶基；R'''尤佳係H。

以如下之式II f化合物為較佳：其中R'係H及R\*獨立地係H或具有1至4個C原子之直鏈或支鏈烷基。於式II f中，R\*較佳係H、甲基、乙基或第三丁基；R\*尤佳係H。

以如下之式II g化合物為較佳：其中R'係H或R，其中R具

有以下含義：具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。於 IIg 中，R' 較佳係 H。

以如下之式 IIIa 化合物為較佳：其中 R' 係 H 或 R，其中 R 具有以下含義：具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，X 係 CH<sub>2</sub>、O 或 NR，及 R'' 係具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。於式 IIIa 中，R' 較佳係 H。於式 IIIa 中，X 較佳係 O。於式 IIIa 中，R'' 較佳係甲基、乙基、正丙基或正丁基；R'' 尤佳係甲基。

以如下之式 IIIb 化合物為較佳：其中 R' 係 H 及 R'' 獨立地係具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。於式 IIIb 中，R'' 較佳獨立地係甲基、乙基、正丙基或正丁基；R'' 尤佳係甲基。

以如下之式 IIIc 化合物為較佳：其中 R' 係 H 或 R，其中 R 具有以下含義：具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，及 R'' 係具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基。於式 IIIc 中，R' 較佳係 H。於式 IIIc 中，R'' 較佳係甲基、乙基、正丙基或正丁基；R'' 尤佳係甲基。

以如下之式 IIId 化合物為較佳，其中 R' 係 H 或 R，其中 R 具有以下含義：具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，Y 係 CH、N、N<sup>+</sup>R 或 N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>。於式 IIId 中，R' 較佳係 H。於式 IIId 中，Y 較佳係 CH、N 或 N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup>。

就如上所述之式 I 化合物而言，於作為較佳化合物之式 IIa、IIb、IIc、IId、IIf、IIg、IIIa、IIIb、IIIc 及 IIId 化合物中，以式 IIa、IIc、IId 及 IIIa 化合物為特佳及以式

IIa、IIId及IIIa化合物為極佳。

式I化合物係藉由以下化合物之群表示，如：

吡啶-N-氧化物、4-甲基-吡啶-N-氧化物、4-第三丁基-吡啶-N-氧化物、4-(二甲基胺基)吡啶-N-氧化物、N-甲基-嗎啉-N-氧化物、4-(1-苯基丙基)-吡啶-N-氧化物、4-(苯基甲氧基)吡啶-N-氧化物、吡嗪-N-氧化物、4-(苯基)-吡啶-N-氧化物、4-(羥甲基)-吡啶-N-氧化物、4-(甲醯基)-吡啶-N-氧化物、三甲基胺基-N-氧化物、二甲基-壬基-胺-N-氧化物、N-正丁基-苯并咪唑-3-氧化物、N-苄基-苯并咪唑-3-氧化物、N-[(4-甲氧基苯基)甲基]-苯并咪唑-3-氧化物、N-(2-苯基丙基)-苯并咪唑-3-氧化物、N-[(2',2'-二甲基)丙基]-苯并咪唑-3-氧化物、N-(環己基甲基)-苯并咪唑-3-氧化物或N-正庚基-苯并咪唑-3-氧化物。

本發明進一步係關於一種電解質調配物，其包含至少一種如上所述或較佳與氧化還原活性物質組合描述之式I化合物，該氧化還原活性物質如碘離子/三碘離子或Co(II)/Co(III)錯合對，如Co(II)/Co(III)(dbbip)<sub>2</sub>(其中dbbip意指2,6-雙(1'-丁基苯并咪唑-2'-基)吡啶)、Co(II)/Co(III)(bpy)<sub>3</sub>(其中bpy表示聯吡啶或其烷基化聯吡啶衍生物)，抗衡陰離子係過氯酸根、氟全氟烷基磷酸根，如全氟乙基五氟磷酸根或(氟)氰基硼酸根，尤其係四氰基硼酸根，較佳係碘與至少一碘鹽之氧化還原對。應將此電解質調配物用作染料敏化太陽能電池之電解質。

根據本發明之電解質調配物包含所描述，或較佳如上所

述作為用於染料敏化太陽能電池之電解質調配物領域中之已知電解質調配物的替代或改良之本發明式I添加劑。於使用本發明添加劑時，此電解質調配物展現相當或增大之能量轉化效率，避免目前已知添加劑(例如，第三丁基吡啶)之缺點。所描述或較佳係如上所述之本發明式I添加劑會增大開路電壓( $V_{oc}$ )及藉此增大如本文中所定義之染料敏化太陽能電池之能量轉化效率。

就化學方面而言，電解質係含有令物質導電之自由離子之任何物質。最常見之電解質係離子性溶液，但熔融電解質及固體電解質亦可。

因此，根據本發明之電解質調配物係導電介質，本質上係由於存在以溶解及/或熔融狀態存在之至少一物質，即，經由離子物質移動提供導電性。然而，該導電性與染料敏化太陽能電池之電解質作用並無重大關聯。因此，本發明之範圍不限於高度導電之電解質介質。

針對術語電解質調配物可使用術語電解質且包含針對該電解質調配物而揭示之所有成分。

所描述或較佳如上所述之至少一式I化合物一般係以0.01至30重量%(重量/重量%)之濃度用於電解質調配物中，較佳以0.1至20重量%，更佳1至10重量%之濃度。

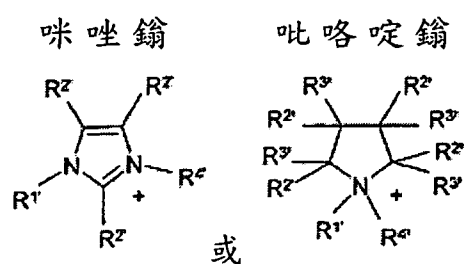
常見莫耳濃度為0.8至10 M，較佳2至5 M。電解質中之此莫耳濃度可利用所描述或較佳如上所述之一或多種式I化合物達成。

就本發明之目的而言，莫耳濃度係指在25°C之濃度。

本發明之電解質調配物包含碘(I<sub>2</sub>)。

較佳，其包含0.01至50重量%，更佳0.1至20重量%及最佳1至10重量%之I<sub>2</sub>。

碘鹽由無機或有機陽離子與作為陰離子之I<sup>-</sup>組成。就陽離子之種類而言不存在限制。然而，為了限制電解質調配物，尤其用於DSC中之電解質調配物中之不同陽離子之量，應使用有機陽離子，如包含四級氮原子之有機化合物，較佳係環狀有機陽離子，如吡啶鎗、咪唑鎗、三唑鎗、吡咯啉鎗或嗎啉鎗。較佳，該電解質調配物包含其中有機陽離子係獨立地選自由以下物質組成之群之至少一碘鹽：



其中取代基

R<sup>2'</sup>及R<sup>3'</sup>各自彼此獨立地表示H或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，

R<sup>1'</sup>及R<sup>4'</sup>各自彼此獨立地表示

具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，其等可視需要經部份氟化或全氟化，

具有2至20個C原子及一或多個雙鍵之直鏈或支鏈烯基，其等可視需要經部份氟化，

具有2至20個C原子及一或多個三鍵之直鏈或支鏈炔基，其



等可視需要經部份氟化。

該至少一碘鹽之特佳實例係碘化1-乙基-3-甲基咪唑鎧(emim I)、碘化1-丙基-3-甲基咪唑鎧(pmim I)、碘化1-丁基-3-甲基-咪唑鎧(bmim I)、碘化1-己基-3-甲基咪唑鎧(hmim I)、碘化1,3-二甲基-咪唑鎧(mmim I)、碘化1-烯丙基-3-甲基咪唑鎧(amim I)、碘化N-丁基-N-甲基-吡咯啉鎧(bmpl I)或碘化N,N-二甲基-吡咯啉鎧(mmpl I)。

電解質調配物中之其他組分係如下文進一步說明之一或數種其他鹽或溶劑或添加劑。

若包含所描述及較佳如上所述之本發明式I添加劑之電解質調配物係二元系統，則其包含兩種鹽 - 另一種鹽及一種如上所述之碘鹽。若該電解質調配物係三元系統，則其包含另兩種鹽及碘鹽，或者另一種鹽及如上所述之兩種碘鹽。二元系統包含90至20重量%，較佳70至25重量%，更佳55至35重量%之另一種鹽及10至80重量%，較佳30至75重量%或更佳45至65重量%之如上所述之碘鹽。於此段落中，百分比係相對存在於本發明電解質調配物中之全部鹽(=100重量%)表示。

如下文說明之其他一般視需要組分(添加劑)，如(例如)具有未共用電子對之含N化合物、溶劑、聚合物及奈米顆粒之量，並不被考慮在其中。三元或四元系統適用相同百分比，此意指所有其他鹽需以指定範圍使用，例如，兩種其他離子性液體係以(例如)90至20重量%之量包含於本發明電解質調配物中。

根據本發明之另一實施例，電解質調配物包含至少一種含有機陽離子之其他鹽，該其他鹽包含四級氮及選自以下各者之陰離子：鹵離子(如  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $I^-$ )、多鹵離子、氟烷烴磺酸根、氟烷烴羧酸根、三(氟烷基磺醯基)甲基、雙(氟烷基磺醯基)醯亞胺、雙(氟磺醯基)醯亞胺、硝酸根、六氟磷酸根、叁-、雙-、及單-(氟烷基)氟磷酸根、四氟硼酸根、二氟醯胺、三氟甲基、四氟硼酸根、硫氰酸根、烷基磺酸根或烷基硫酸根，其中氟烷烴具有1至20個C原子(其較佳經全氟化)，氟烷基具有1至20個C原子及烷基具有1至20個C原子。氟烷烴或氟烷基較佳係經全氟化。

較佳，該等其他鹽係選自包含諸如硫氰酸根或四氟硼酸根之陰離子之鹽，特佳，其他鹽係四氟硼酸鹽。

該至少一其他鹽或較佳其他鹽之陽離子可選自包含四級氮原子之有機化合物，較佳係環狀有機陽離子(如吡啶鎰、咪唑鎰、三唑鎰、吡咯啉鎰或嗎啉鎰)。

於本發明之另一實施例中，可將胍鎰鹽添加至本發明之電解質調配物。

以經常特徵化為離子性液體之碘鹽與其他鹽之以下組合為較佳：

- a) pmim I及emim TCB(碘化1-丙基-3-甲基咪唑鎰及四氟碳酸1-乙基-3-甲基咪唑鎰)
- b) pmim I、硫氰酸胍鎰及emim TCB
- c) mmim I、emim I及emim TCB
- d) mmim I、emim I、硫氰酸胍鎰及emim TCB

e) mmim I、pmim I、硫氰酸胍鎘及emim TCB

f) mmim I、amim I、硫氰酸胍鎘及emim TCB。

除所描述或較佳如上所述之本發明式I化合物或第三丁基吡啶外，本發明之電解質調配物可另外包含含有具有未共用電子對之氮原子之至少一化合物作為額外添加劑。此等化合物之實例可參見EP 0 986 079 A2，自第2頁40至55行，及自第3頁14行開始直至第7頁54行，該等內容係以引用之方式明確併入本文中。具有未共用電子對之化合物之較佳實例包括咪唑及其衍生物，特定言之，苯并咪唑及其衍生物。

本發明之電解質調配物可包含有機溶劑。較佳，本發明電解質調配物包含少於50%之有機溶劑。特佳，該電解質調配物包含少於40%，更佳少於30%，仍更佳少於20%及甚至少於10%之有機溶劑。最佳，該電解質調配物包含少於5%之有機溶劑。例如，實質上不含有機溶劑。百分比係基於重量%描述。

若以如上所述之量存在，則有機溶劑可係選自文獻中所揭示之彼等物。較佳，若存在，則該溶劑具有高於160攝氏度，更佳高於190攝氏度之沸點，如碳酸丙二酯、碳酸乙二酯、碳酸丁二酯、 $\gamma$ -丁內酯、 $\gamma$ -戊內酯、戊二腈、己二腈、N-甲基噁唑烷酮、N-甲基吡咯啉酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮、N,N-二甲基乙醯胺、環脲(較佳，1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或1,3-二甲基-3,4,5,6-四氫-2(1H)-嘧啉酮)、乙二醇二甲醚(較佳四乙二醇二甲醚)、環丁砜、較佳經非對

稱取代之碹(如2-乙磺醯基-丙烷、1-乙磺醯基-2-甲基-丙烷或2-(丙-2-磺醯基)-丁烷)、3-甲基環丁碹、二甲亞碹、三甲基磷酸酯及經甲氧基取代之腈。其他適用溶劑係乙腈、苯甲腈及/或戊腈。

若電解質調配物中存在溶劑，則可另外包含聚合物作為膠凝劑，其中該聚合物係聚偏氟乙烯、聚伸乙烯-六氟丙烯、聚伸乙烯-六氟丙烯-氯三氟乙烯共聚物、全氟磺酸-聚四氟乙烯(nafion)、聚環氧乙烷、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩。將此等聚合物添加至電解質調配物之目的係令液體電解質變為準固體或固體電解質，藉此改良溶劑保持力，尤其在熟化期間之溶劑保持力。

本發明之電解質調配物可另外包含金屬氧化物奈米顆粒，如(例如)， $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 或 $\text{ZnO}$ ，其等亦可增大固性及溶劑保持力。

因此，本發明另外關於如上詳細描述之電解質調配物於染料敏化太陽能電池中之用途。

因此，本發明另外關於一種染料敏化太陽能電池，其包含所描述或較佳本文中所描述之至少一式I化合物。

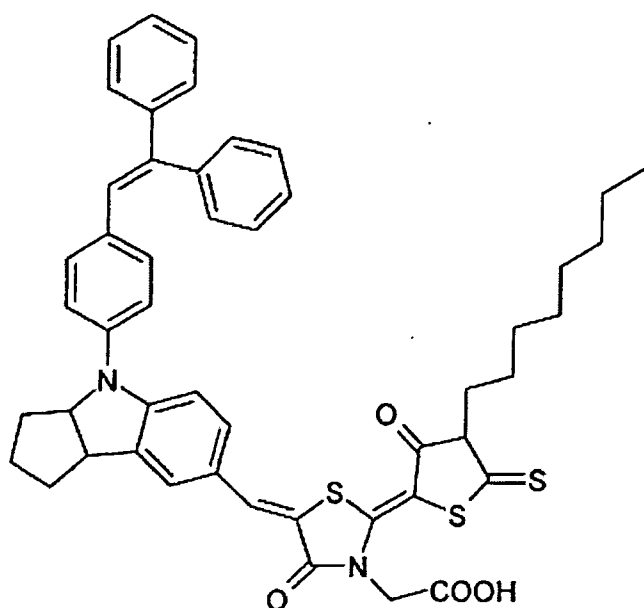
本發明之一較佳實施例係如上所述之染料敏化太陽能電池，其中至少一式I化合物係包含於電解質溶液中，或換言之，其中該至少一式I化合物係該電解質調配物之一部分。

於染料敏化太陽能電池中，使用染料以吸收太陽光以轉化成電能。本身對染料之選擇無限制，條件係LUMO能態最低限度高於待敏化之光電極之導電帶緣。染料之實例揭示於EP 0 986 079 A2、EP 1 180 774 A2或EP 1 507 307 A1中。

較佳染料係有機染料，如MK-1、MK-2或MK-3(其結構係如N. Koumura等人，J.Am.Chem.Soc.第128卷，no.44, 2206, 14256-14257之圖1中所描述)、D102(CAS號652145-28-3)、D-149(CAS號786643-20-7)、D205(CAS號936336-21-9)、YD-2(如T. Bessho等人，Angew. Chem. Int. Ed.第49卷，37, 6646-6649, 2010中所描述)、Y123(CAS號1312465-92-1)、聯吡啶-鈦染料，如N3(CAS號141460-19-7)、N719(CAS號207347-46-4)、Z907(CAS號502693-09-6)、C101(CAS號1048964-93-7)、C106(CAS號1152310-69-4)、K19(CAS號847665-45-6)或三吡啶-鈦染料，如N749(CAS號359415-47-7)。

特佳染料係Z907或Z907Na(其等均係兩親性鈦敏化劑)或D205。染料Z907Na意指NaRu(2,2'-聯吡啶-4-羧酸-4'-羧酸酯)(4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶)(NCS)<sub>2</sub>。

D205之結構係



極佳染料係 Z907 或 Z907Na。

於一較佳實施例中，將染料與膦酸共吸附。膦酸之一較佳實例係如 M. Wang 等人，Dalton Trans., 2009, 10015-10020 中所揭示之雙(3,3-二甲基-丁基)-膦酸(DINHOP)。

例如，染料敏化太陽能電池包含一光電極、一相對電極，及於該光電極與相對電極之間之電解質調配物或電荷傳輸材料，及其中使敏化染料吸附於光電極中面向相對電極之表面上。

根據本發明裝置之一較佳實施例，其包含半導體、如上所述之電解質調配物及一相對電極。

根據本發明之一較佳實施例，該半導體係基於選自由 Si、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CdS、ZnS、PbS、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS<sub>2</sub> 及 / 或 CuInSe<sub>2</sub> 所組成之群之材料。較佳，該半導體包含介孔表面，藉此增大視需要被染料覆蓋及與電解質接觸之表面。較佳，該半導體係存在於一玻璃支撐物或塑料

或金屬箔片上。較佳，該支撐物導電。

本發明裝置較佳包含一相對電極。例如，以Pt、碳(較佳係導電同素異形體碳)、聚苯胺或聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(PEDOT)塗覆之摻氟氧化錫或摻錫氧化銦玻璃(分別為FTO-或ITO-玻璃)。除玻璃外，可將諸如不鏽鋼或鈦板之金屬基板用作基板。

可簡單藉由以本發明之電解質調配物替代電解質，將本發明之裝置製成先前技藝之相應裝置。例如，於染料敏化太陽能電池之情況中，裝置組件係不僅揭示於許多專利文獻中，例如，WO 91/16719(實例34及35)，而亦揭示於科技文獻中，例如，Barbé, C.J.、Arendse, F.、Comte, P.、Jirousek, M.、Lenzmann, F.、Shklover, V.、Grätzel, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157；及Wang. P.、Zakeeruddin, S.M.、Comte, P.、Charvet, R.、Humphry-Baker, R.、Grätzel, M. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336。

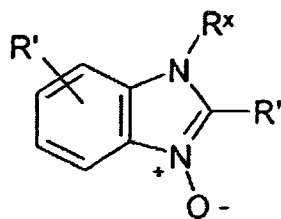
較佳，經敏化半導體材料用作光陽極。較佳，相對電極係陰極。

本發明提供一種製備光電電池之方法，其包含以下步驟：使本發明之電解質調配物與半導體之表面接觸，該表面視需要係以敏化劑塗覆。較佳，該半導體係選自上文所給出之材料，及該敏化劑較佳係選自量子點及/或如上所述之染料，特佳係選自染料。

較佳，可將該電解質調配物簡單地傾倒於該半導體上或可如Wang等人，J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336之參考

文獻中所揭示，經由相對電極中之孔在電池之內腔中形成真空及添加電解質調配物而將該電解質調配物塗覆至包含一相對電極之其他已完成之裝置。

本發明亦係關於一種新穎的式IIId化合物，



IIId

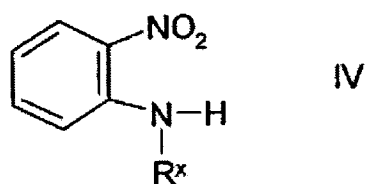
其中 R' 係 H，及

R<sup>x</sup> 獨立地係具有 6 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，或經具有 5 至 6 個 C 原子之環烷基或具有 6 至 10 個 C 原子之芳基或具有 5 或 6 個 C 原子之雜芳基取代之具有 1 至 20 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基，其中該芳基可經具有 1 至 4 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或烷氧基取代，條件係對於 R<sup>x</sup> 而言，不包括苯基甲基。以如下之新穎式 IIId 化合物為較佳：其中 R<sup>x</sup> 較佳係具有 6 至 9 個 C 原子之直鏈或支鏈烷基或甲氧基苯基甲基、2-苯基丙基或環己基甲基。

以如下之新穎式 IIId 化合物為特佳：N-[(4-甲氧基苯基)甲基]-苯并咪唑-3-氧化物、N-(2-苯基丙基)-苯并咪唑-3-氧化物、N-[(2',2'-二甲基)丙基]-苯并咪唑-3-氧化物、N-(環己基甲基)-苯并咪唑-3-氧化物或 N-正庚基-苯并咪唑-3-氧化物。

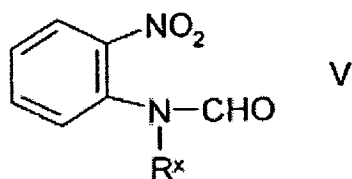
因此，本發明亦係關於一種製備式 IIId 化合物之方法，於該方法中，a) 將 2-硝基苯胺烷基化，形成式 IV 中間物，





其中  $R^x$  係如上所定義，及

b) 使該式 IV 化合物甲醯基化，產生中間物 V，



其中  $R^x$  係如上所定義，接著進行環化反應，形成該式 IIId 化合物。

2-溴硝基苯與  $R^x-NH_2$  之反應(其中  $R^x$  係如上所定義)係指定方法中所描述之步驟 a 之替代步驟。此替代步驟可在有機溶劑中實施，或者，若一起始材料在反應溫度下係液體，則該步驟係於不存在有機溶劑下於  $10^\circ C$  至  $200^\circ C$  之溫度下實施。較佳溶劑係 DMSO。較佳反應溫度係  $80^\circ C$ 。

該方法之步驟 a) 係 2-硝基-苯胺與烷基醛  $R^x-CHO$  於酸、有機溶劑及三乙醯氧基硼氫化鈉存在下之烷基化反應。該反應可在  $10^\circ C$  至  $40^\circ C$  之溫度下，較佳在室溫下實施。較佳，該酸係冰乙酸。較佳，該有機溶劑係二氯甲烷。

所有起始材料，如 2-溴硝基苯、烷胺  $R^x-NH_2$ 、2-硝基-苯胺或烷基醛  $R^x-CHO$ ，均係自市面購置。

步驟 b) 之甲醯基化可藉由式 IV 化合物(其中  $R^x$  係如上所定義)與甲酸於乙酸酐存在下，於  $40$  至  $100^\circ C$ ，較佳  $70^\circ C$  之反應溫度下反應來實施。或者，可使式 IV 化合物與甲酸在

150°C 至 200°C，較佳在 160°C 之溫度下反應。

可藉由將亞硫化銨溶液添加至乙醇及式 V 化合物(其中， $R^x$  係如上所定義)之水溶液，或藉由將硼氫化鈉添加至鈹-炭之水懸浮液及添加如上定義之式 V 化合物來實施環化。

此類反應之反應條件係為相關技藝所熟知。示例性反應條件描述於以下實驗部分中。

甚至在無進一步註釋下，假定熟習本項技術者可於最廣義範圍下利用以上論述。因此，較佳實施例及實例僅視為完全不以任何方式加以限制之描述性內容。

所合成之化合物係藉由 NMR 光譜法或元素分析進行特徵化。NMR 光譜係於  $CDCl_3$  中測量。所使用之頻率： $^1H$ ：399.78 MHz 及  $^{13}C$ ：100.52 MHz，外部參照：針對  $^1H$  及  $^{13}C$  之 TMS。在一 JEOL JNM-LA3000 光譜儀上，記錄  $^1H$  及  $^{13}C$  NMR 光譜。所有光譜均係在室溫下記錄。

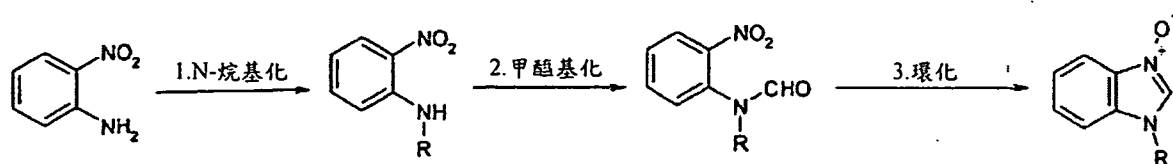
在 METTLER TOLEDO FP90 中央處理器及 FP81HT MBC 元件上實施熔點實驗。

### 【實施方式】

實例 1：

苯并咪唑-N-氧化物之合成

苯并咪唑-N-氧化物係如方案 1 所示之三步式合成法來製備。



對於合成N-正丁基-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係正丁基；

對於合成N-苄基-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係苄基；

對於合成N-[(4-甲氧基苄基)甲基]-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係4-甲氧基苄基甲基；

對於合成N-(2-苄基丙基)苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係2-苄基丙基；

對於合成N-[(2',2'-二甲基)丙基]-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係2',2'-二甲基丙基；

對於合成N-(環己基甲基)-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係環己基甲基；

對於合成N-正庚基-苯并咪唑-3-氧化物而言，此反應方案中之R係正庚基。

此反應方案中之R等同於以下方法論述中之烷基胺或烷基醛中所使用之術語「烷基」。

## 1. 2-硝基苯胺之N-烷基化

方法A：

將2-溴硝基苯(5 g, 24.75 mmol)及烷基胺(91.58 mmol)溶於DMSO(50 mL)中及加熱至80°C及攪拌過夜。隨後令反應溶液冷卻至室溫，然後添加水(100 mL)。隨後以甲苯(3×50 mL)萃取所得之溶液，然後以鹽水(3×20 mL)清洗合併之萃取液及在MgSO<sub>4</sub>上乾燥。過濾及蒸發後獲得硝基苯基胺。

## 方法 B：

將三乙醯氧基硼氫化鈉(17 g、77.83 mmol)添加至2-硝基苯胺(31.13 mmol)、烷基醛(88.64 mmol)、冰乙酸(10 mL)及二氯甲烷(144 mL)之溶液中，及在室溫下攪拌反應混合物(48小時)。再添加三乙醯氧基硼氫化鈉(6.8 g，31.13 mmol)及在室溫下攪拌該溶液(24小時)。以碳酸氫鈉水溶液(120 mL)稀釋該混合物及以AcOEt(4×120 mL)清洗。在MgSO<sub>4</sub>上乾燥合併之有機相，過濾及在減壓下移除溶劑。藉由在26.7 Pa下蒸餾來純化粗產物。

## 2. 2-(N-烷基)硝基苯胺之N-甲醯基化

## 方法 A：

將甲酸(5.2 mL，139.0 mmol)添加至N-取代之2-硝基苯胺(61.78 mmol)及乙酸酐(26 mL，278.0 mmol)之溶液中，及在70℃下將反應混合物攪拌9小時。在減壓下移除乙酸酐及甲酸，及藉由在26.7 Pa下蒸餾來純化粗產物。

## 方法 B：

將2-硝基苯胺(5.59 g，39.66 mmol)及甲酸(21.8 mL，579.8 mmol)置於配備有攪拌棒之100 mL製程小瓶中。在160℃(300 W)下將混合物攪拌15分鐘。將反應混合物倒入水(100 mL)中，放置於冰浴中持續30分鐘，及藉由過濾來單離所得之沉澱物，以水(30 mL)清洗，及在50℃下乾燥過夜。

## 3. 環化

## 方法 A：

將亞硫化銨( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_{(n)}$ )溶液添加至EtOH(100 mL)及N-取代之2'-硝基甲醯苯胺(5 g)水溶液中。在室溫下靜置過夜之後，藉由在70°C加熱下進行氮氣鼓泡，將所得棕色溶液濃縮至約10 mL。濾出沉澱之硫及以EtOH清洗。在將EtOH自合併之濾液與洗液移除後，將乙醚添加至殘餘油中。藉由過濾收集所得之白色晶體及自AcOEt/乙醚再結晶以獲得白色菱形物。自濾液獲得N-取代之苯并咪唑。

#### 方法B：

伴隨攪拌，將硼氫化鈉(5.3 g, 129.6 mmol)於水(4.3 mL)中之溶液緩慢添加至鈀-炭(5%, 2.7 g)於水(36 mL)中之懸浮液。以使溫度維持在35至40°C之速率下，將2-硝基甲醯苯胺(8.97 g, 53.99 mmol)於吡啶(86.4 mL)中之溶液添加至此混合物中。當添加完成(約1小時)時，將該混合物再攪拌15分鐘。濾出觸媒，及在減壓下蒸發濾液。將殘餘物溶於經(濃鹽酸)酸化之水(約70 mL)中，然後濃縮至約一半體積及以氨水中和，然後在減壓下再次蒸發至乾燥。以熱乙醇萃取殘留物；當冷卻時，該萃取液沈積無機物質(將其濾出)，及進一步濃縮及冷卻該濾液以獲得1H-苯并咪唑-3-氧化物。

#### N-正丁基苯并咪唑-3-氧化物4(#128)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 0.92 (t,  $J=7.3$  Hz, 3H), 1.33 (sext.,  $J=7.3$  Hz, 2H), 1.82 (quint.,  $J=7.3$  Hz, 2H), 4.12 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 7.33-7.41 (m, 3H), 7.95 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H), 8.31 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 13.4, 19.7, 31.7, 45.6, 110.5, 114.5, 123.2, 125.9, 129.2, 130.2, 133.0

熔點  $124.5^\circ\text{C}$

產率 60%

N-苄基苯并咪唑-3-氧化物 5(#137)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 5.31 (s, 2H), 7.21-7.24 (m, 2H), 7.36-7.41 (m, 6H), 8.00 (d,  $J=8.2$  Hz, 1H), 8.29 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 49.7, 110.8, 114.6, 123.5, 126.2, 127.4, 127.4, 128.9, 129.3, 129.4, 129.4, 130.4, 133.2, 133.7

熔點  $141.9^\circ\text{C}$

產率 49%

N-(4-甲氧基苯基)甲基苯并咪唑-3-氧化物 6(#141)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 2.37 (s, 2H), 3.80 (s, 3H), 5.24 (s, 2H), 6.89 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 7.18 (d,  $J=8.7$  Hz, 2H), 7.39-7.43 (m, 3H), 7.99 (d,  $J=8.7$  Hz, 1H), 8.24 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 49.3, 55.3, 110.8, 114.5, 114.6, 114.6, 123.5, 125.4, 126.1, 129.0, 129.0, 129.3, 130.4, 133.1, 160.0

熔點  $116.9^\circ\text{C}$

產率 20%

N-(2-苯基丙基)苯并咪唑-3-氧化物 7(#143：立體異構混

合物；多數/少數=2.17:1)

多數：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm)

1.41 (d, *J*=6.9 Hz, 3H), 3.35-3.41 (m, 1H), 4.42 (dd, *J*=8.2, 14.2 Hz, 1H), 4.53 (dd, *J*=8.2, 14.2 Hz, 1H), 7.14-7.7.30 (m, 8H), 7.88 (d, *J*=1.4 Hz, 1H), 9.19 (brs, 1H)

多數：<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 18.5, 40.5, 53.2, 107.8, 111.0, 121.1, 126.0, 127.1, 127.4, 128.5, 128.9, 129.1, 129.1, 131.5, 141.6, 155.3

少數：<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 1.33 (d, *J*=7.3 Hz, 3H), 3.35-3.41 (m, 1H), 3.91 (dd, *J*=6.9, 14.2 Hz, 1H), 4.05 (dd, *J*=6.9, 14.2 Hz, 1H), 7.14-7.7.30 (m, 8H), 7.90 (d, *J*=2.3 Hz, 1H), 9.86 (brs, 1H)

少數：<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 18.6, 38.8, 48.1, 109.3, 113.7, 120.9, 124.2, 126.9, 127.8, 127.4, 126.9, 126.7, 126.7, 133.4, 143.5, 155.3

產率 36%

N-(2',2'-二甲基)丙基苯并咪唑-3-氧化物 8(#147)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 1.05 (s, 9H), 3.94 (s, 2H), 7.26-7.41 (m, 4H), 7.97 (d, *J*=0.91 Hz, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 28.4, 28.4, 28.4, 35.0, 55.7, 111.2, 113.7, 122.9, 124.7, 129.8, 132.2, 140.5

熔點 111.3°C

產率 51%

N-(環己基甲基)苯并咪唑-3-氧化物 9(#150)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 0.95-1.04 (m, 2H), 1.10-1.27 (m, 3H), 1.63-1.76 (m, 5H), 1.82-1.85 (m, 1H), 3.97 (d,  $J=6.9$  Hz, 2H), 7.39-7.43 (m, 3H), 8.00 (dt,  $J=1.4$ , 9.2 Hz, 1H), 8.22 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 25.4, 25.4, 25.9, 30.6, 30.6, 38.5, 52.1, 110.7, 114.5, 123.2, 125.9, 129.6, 130.5, 132.9

熔點  $152.5^\circ\text{C}$

產率 34%

N-正庚基苯并咪唑-3-氧化物 10(#196)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 0.88 (t,  $J=6.9$  Hz, 3H), 1.21-1.35 (m, 10H), 1.85, (t,  $J=7.3$  Hz, 2H), 4.13 (t,  $J=6.9$  Hz, 2H), 7.34-7.47 (m, 3H), 7.99 (dt,  $J=0.9$ , 9.2 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H)

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) 13.9, 22.4, 26.4, 28.5, 29.6, 31.4, 45.9, 110.5, 114.5, 123.2, 125.8, 129.2, 130.3, 132.9

熔點  $70.8^\circ\text{C}$

產率 55%

1H-苯并咪唑-3-氧化物 11(#200)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  (ppm) 7.19 (dt,  $J=1.4$ , 7.3 Hz, 1H), 7.27 (dt,  $J=1.4$ , 7.3 Hz, 1H), 7.48, (dd,  $J=0.9$ , 6.9 Hz, 1H), 7.62 (dd,  $J=0.9$ , 6.9 Hz, 1H), 8.35 (s, 1H), 11.92 (brd.s, 1H)



$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm) 108.8, 119.6, 121.5, 122.6, 131.3, 139.0, 139.6

熔點 217.7°C (分解)(文獻 215°C, 分解)

產率 13%(方法 A), 7%(方法 B)

實例 2: 調配物及裝置

合成以下電解質調配物, 以證明利用式 IIId 苯并咪唑-N-氧化物之電解質調配物之出乎意料的優點。

藉由將 26%(重量/重量)之碘化 1,3-二甲基咪唑鎓(mmimI)、28%(重量/重量)之碘化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓(emimI)、36%(重量/重量)之四氫基硼酸 1-甲基-3-乙基咪唑鎓(emimTCB)、4%(重量/重量)之碘及 6%(重量/重量)之式 IIId 電解質添加劑(如本發明 1H-苯并咪唑-N-氧化物)混合來製備電解質調配物。需施加熱直至達 60°C 以使該電解質調配物均質化。

化合物 mmimI、emimI、 $\text{I}_2$  及 emimTCB 係自市面購置, 或可基於用於利用四氫硼酸根陰離子合成有機鹽之已知文獻(如 Bonhote, P 等人, Inorg. Chem. 1996, 35, 1168-1178 或 WO 2004/072089)合成。

如 US 5,728,487 或 WO 2007/093961 中所揭示般製造染料敏化太陽能電池。

如 Wang P. 等人, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 14336, 特定言之, 第 14337 頁中所揭示般製備一雙層介孔  $\text{TiO}_2$  電極, 以獲得由雙層結構組成之光陽極。爲了製備一透明奈米孔  $\text{TiO}_2$  電極, 藉由使用手動印刷器將含有萘品醇溶劑及

具有20至30 nm直徑之銳鈦礦相奈米顆粒 $\text{TiO}_2$ 之絲網印刷糊膏沈積於透明導電基板上，形成5 mm×5 mm之方形。在120攝氏度下將糊膏乾燥10分鐘。隨後將含有400 nm直徑之 $\text{TiO}_2$ 之另一絲網印刷糊膏沈積於奈米孔層之上部以製備一不透明層。隨後在500攝氏度下將該雙層膜燒結1小時，形成一底部透明層(7微米厚)及一頂部不透明層(4微米厚)。燒結之後，將電極浸沒於70攝氏度下之40 mM  $\text{TiCl}_4$ (Merck)水溶液中維持30分鐘及隨後以充足純水快速漂洗。然後，在500攝氏度下將經 $\text{TiCl}_4$ 處理之電極乾燥30分鐘，然後立即進行染料敏化。將電極蘸入在19攝氏度下之0.3 mM Z907染料之乙腈(Merck HPLC級)與第三丁醇(Merck)(v:v=1:1)溶液中維持60小時。藉由如上參考文獻中所揭示之熱解方法製備相對電極。在一導電基板上以8  $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 澆鑄5 mM鉑酸(Merck)溶液之液滴並乾燥。利用30微米厚Bynel(DuPont, USA)熱熔融膜加熱密封來組裝染料敏化太陽能電池。以如本文中所描述之各電解質調配物來填充內部空間以製造相應裝置。

染料Z907係兩親性鈦敏化劑 $\text{Ru}(2,2'\text{-聯吡啶-4,4'}\text{-二羧酸})$ (4,4'-二壬基-2,2'-聯吡啶)(NCS)<sub>2</sub>或 $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{dcbpy})(\text{dnbpy})(\text{NCS})_2]$ 。

爲了獲得準確的光強度值，依照Seigo Ito等人「Calibration of solar simulator for evaluation of dye-sensitized solar cells」Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 421對Air Mass 1.5 Global(AM1.5G)模擬太陽光進行光譜校正。

在 1 等恆星亮度下對放置於冷凍至 25°C 之一黑色平板上之裝置進行光電流-電壓曲線之測量。將一 4 mm×4 mm 光罩放置於所製得之裝置之頂部以界定光投射區域。

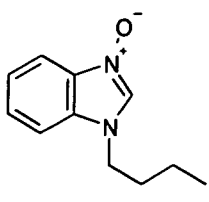
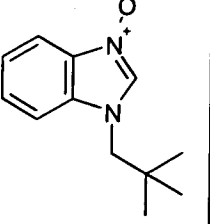
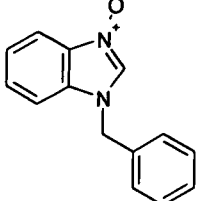
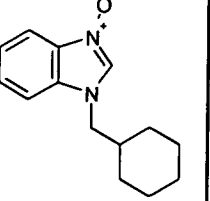
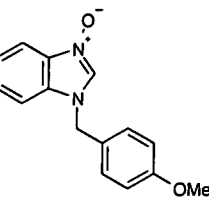
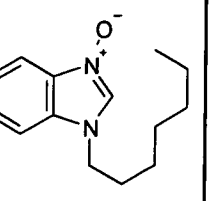
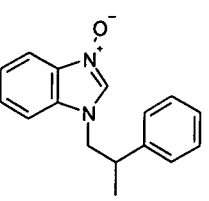
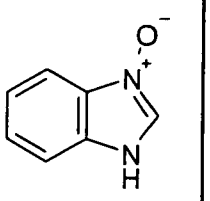
能量轉化效率一般係能量轉化機之有用輸出與光輻射輸入之比，其係利用可調節電阻負載確定以使電功率輸出最優化。

因此獲得之光伏打參數概述於表 1 中。對照意指無添加劑。

| 物質編號                              | 對照   | 1<br>(NBB) | 2<br>(BenzIm) | 3<br>(NMB) |
|-----------------------------------|------|------------|---------------|------------|
| $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 9.35 | 9.48       | 8.91          | 8.44       |
| $V_{oc}$ (V)                      | 0.59 | 0.64       | 0.68          | 0.68       |
| FF                                | 0.67 | 0.75       | 0.73          | 0.76       |
| 效率(%)                             | 3.4  | 4.4        | 4.4           | 4.4        |

| 物質編號                              | 4<br>(#128) | 5<br>(#137) | 6<br>(#141) | 7<br>(#143) | 8<br>(#147) |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 9.91        | 9.88        | 10.55       | 10.35       | 10.93       |
| $V_{oc}$ (V)                      | 0.60        | 0.60        | 0.61        | 0.57        | 0.61        |
| FF                                | 0.73        | 0.62        | 0.63        | 0.73        | 0.64        |
| 效率(%)                             | 4.3         | 3.7         | 4.1         | 4.3         | 4.3         |

| 物質編號                              | 9<br>(#150) | 10<br>(#196) | 11<br>(#200) |
|-----------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| $J_{sc}$<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 9.56        | 9.69         | 10.49        |
| $V_{oc}$ (V)                      | 0.66        | 0.56         | 0.63         |
| FF                                | 0.67        | 0.71         | 0.67         |
| 效率(%)                             | 4.3         | 3.8          | 4.5          |

| 項號# | 結構                                                                                 | 項號# | 結構                                                                                  |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 128 |   | 147 |   |
| 137 |   | 150 |   |
| 141 |   | 196 |   |
| 143 |  | 200 |  |

於此等測量中，1H-苯并咪唑N-氧化物產生較添加劑N-丁基苯并咪唑(NBB)、苯并咪唑(Benzim)及N-甲基苯并咪唑(NMB)更高之效率。

實例 3：

利用含表中之N-氧化物之電解質，依照實例2中之描述製造染料敏化太陽能電池。將乙腈用作溶劑。

表 2

| 電解質            | Ex. 1  | Ex. 2  | Ex. 3  | Ref. 1 | Ref. 2 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Pmim-I         | 0.6 M  | 0.6 M  | 0.6 M  | 0.6 M  | 0.6 M  |
| I <sub>2</sub> | 0.05 M | 0.05 M | 0.05 M | 0.05 M | 0.05 M |
| 4-甲基吡啶 N-氧化物   | 0.2 M  | 0.5 M  | 飽和     | 0 M    | -      |
| NMB            | -      | -      | -      | -      | 0.5 M  |

結果顯示於表 3 中

表 3

|        | 平均值                               |                 |       |      | 偏差                                |                 |       |      |
|--------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|
|        | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    |
| Ex. 1  | 11.0                              | 0.761           | 0.749 | 6.29 | 0.26                              | 0.006           | 0.001 | 0.09 |
| Ex. 2  | 10.3                              | 0.762           | 0.755 | 5.93 | 0.43                              | 0.006           | 0.000 | 0.29 |
| Ex. 3  | 10.2                              | 0.736           | 0.758 | 5.69 | 0.52                              | 0.008           | 0.006 | 0.18 |
| Ref. 1 | 13.4                              | 0.665           | 0.699 | 6.23 | 0.05                              | 0.012           | 0.008 | 0.06 |
| Ref. 2 | 10.5                              | 0.717           | 0.719 | 5.44 | 0.09                              | 0.015           | 0.004 | 0.09 |

此等結果說明，當用於染料敏化太陽能電池之溶劑基電解質中含有 4-甲基吡啶 N-氧化物 (其與 4-甲基-吡啶-N-氧化物同義) 時， $V_{oc}$  及填充因子 (FF) 增大。

實例 4：

利用含有表 4 中之 N-氧化物之電解質，依照實例 2 之描述製造染料敏化太陽能電池。

表 4：電解質調配物之莫耳比

| 電解質          | Ex. 1 | Ex. 2 | Ex. 3 | Ref. 1 | Ref. 2 |
|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| pmim-I       | 72    | 72    | 72    | 72     | 72     |
| $I_2$        | 5     | 5     | 5     | 5      | 5      |
| emim-TCB     | 16    | 16    | 16    | 16     | 16     |
| 4-甲基吡啶-N-氧化物 | 2     | 5     | 10    | 0      | -      |
| NMB          | -     | -     | -     | -      | 10     |

結果顯示於表 5 中。

表 5

|        | 平均值                               |                 |       |      | 偏差                                |                 |       |      |
|--------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|
|        | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    |
| Ex. 1  | 10.71                             | 0.617           | 0.646 | 4.27 | 0.11                              | 0.006           | 0.007 | 0.05 |
| Ex. 2  | 9.82                              | 0.637           | 0.669 | 4.18 | 0.28                              | 0.002           | 0.011 | 0.08 |
| Ex. 3  | 9.21                              | 0.644           | 0.690 | 4.09 | 0.29                              | 0.002           | 0.006 | 0.14 |
| Ref. 1 | 11.47                             | 0.572           | 0.582 | 3.81 | 0.64                              | 0.007           | 0.014 | 0.26 |
| Ref. 2 | 10.98                             | 0.636           | 0.631 | 4.41 | 0.49                              | 0.005           | 0.003 | 0.24 |

此等結果說明，當用於染料敏化太陽能電池之離子性液體基電解質中含有4-甲基吡啶N-氧化物時， $V_{oc}$ 及填充因子增大。

實例 5：

利用含有表 6 中之 N-氧化物之電解質，製造染料敏化太陽能電池。

電解質調配物之莫耳比係

mmim-I-36/emim-I 36/I<sub>2</sub> 5/emim-TCB 48/添加劑 2

表 6：作為具有如上指定之莫耳比之上述調配物中之一部分之所用添加劑之表列

| 編號    | 添加劑名稱             |
|-------|-------------------|
| Ex. 1 | 吡啶N-氧化物           |
| Ex. 2 | 4-甲基吡啶N-氧化物       |
| Ex. 3 | 4-第三丁基吡啶N-氧化物     |
| Ex. 4 | 4-二甲基胺基吡啶N-氧化物    |
| Ex. 5 | 4-甲基嗎啉N-氧化物       |
| Ex. 6 | 4-(3-苯基丙基)吡啶N-氧化物 |
| Ex. 7 | 4-(苄氧基)吡啶N-氧化物    |
| Ex. 8 | 4-吡嗪N-氧化物         |

| 編號     | 添加劑名稱          |
|--------|----------------|
| Ex. 9  | 4-苯基吡啶N-氧化物    |
| Ex. 10 | 4-吡啶基甲醇N-氧化物   |
| Ex. 11 | 4-吡啶甲醛N-氧化物    |
| Ex. 12 | 三甲胺N-氧化物       |
| Ex. 13 | N,N-二甲基壬胺N-氧化物 |
| Ref. 1 | 無添加劑           |
| Ref. 2 | 吡啶             |
| Ref. 3 | 4-甲基吡啶         |
| Ref. 4 | 4-第三丁基吡啶       |
| Ref. 5 | 4-二甲基胺基吡啶      |
| Ref. 6 | N-甲基苯并咪唑       |

此處所用之所有N-氧化物均係自市面購置。

結果顯示於表7中。

表7：

|        | 平均值                               |                 |       |      | 偏差                                |                 |       |      |
|--------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|
|        | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    |
| Ex. 1  | 9.62                              | 0.641           | 0.744 | 4.59 | 0.27                              | 0.014           | 0.004 | 0.20 |
| Ex. 2  | 9.65                              | 0.657           | 0.740 | 4.68 | 0.55                              | 0.014           | 0.009 | 0.18 |
| Ex. 3  | 11.22                             | 0.644           | 0.708 | 5.12 | 0.34                              | 0.001           | 0.003 | 0.14 |
| Ex. 4  | 9.32                              | 0.700           | 0.707 | 4.61 | 0.28                              | 0.014           | 0.010 | 0.09 |
| Ex. 5  | 11.04                             | 0.650           | 0.716 | 5.13 | 0.12                              | 0.006           | 0.004 | 0.07 |
| Ex. 6  | 10.56                             | 0.646           | 0.718 | 4.90 | 0.15                              | 0.008           | 0.007 | 0.16 |
| Ex. 7  | 9.55                              | 0.676           | 0.721 | 4.64 | 0.03                              | 0.004           | 0.001 | 0.03 |
| Ex. 8  | 9.97                              | 0.615           | 0.728 | 4.45 | 0.00                              | 0.004           | 0.001 | 0.02 |
| Ex. 9  | 10.10                             | 0.657           | 0.727 | 4.82 | 0.00                              | 0.003           | 0.000 | 0.03 |
| Ex. 10 | 10.35                             | 0.632           | 0.740 | 4.83 | 0.15                              | 0.010           | 0.004 | 0.11 |
| Ex. 11 | 9.04                              | 0.624           | 0.744 | 4.19 | 0.04                              | 0.001           | 0.003 | 0.03 |
| Ex. 12 | 8.77                              | 0.691           | 0.740 | 4.48 | 0.01                              | 0.005           | 0.002 | 0.02 |
| Ex. 13 | 10.15                             | 0.679           | 0.715 | 4.93 | 0.15                              | 0.001           | 0.013 | 0.04 |
| Ref. 1 | 12.47                             | 0.568           | 0.657 | 4.64 | 0.60                              | 0.014           | 0.027 | 0.11 |

|        | 平均值                               |                 |       |      | 偏差                                |                 |       |      |
|--------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|
|        | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    |
| Ref. 2 | 11.77                             | 0.588           | 0.687 | 4.76 | 0.25                              | 0.001           | 0.001 | 0.10 |
| Ref. 3 | 11.68                             | 0.593           | 0.696 | 4.82 | 0.38                              | 0.006           | 0.022 | 0.07 |
| Ref. 4 | 11.34                             | 0.634           | 0.710 | 5.10 | 0.07                              | 0.009           | 0.023 | 0.17 |
| Ref. 5 | 7.89                              | 0.706           | 0.754 | 4.20 | 0.28                              | 0.012           | 0.005 | 0.11 |
| Ref. 6 | 11.10                             | 0.635           | 0.711 | 5.01 | 0.35                              | 0.006           | 0.012 | 0.12 |

此等結果說明，當用於染料敏化太陽能電池之離子性液體基電解質中之化學結構包括N-氧化物取代基時，則 $V_{oc}$ 及填充因子增大。如Kusama之論文中所述，可影響 $V_{oc}$ 增大的不僅係結合常數，亦包括添加劑之介電常數。

實例 6：

利用含有表 8 中之 N-氧化物之電解質，製造染料敏化太陽能電池。該電解質調配物之莫耳比係

mmim-I 36/emim-I 36/I<sub>2</sub> 5/emim-TCB 48/如表 8 中之添加劑 X。

表 8

| 編號     | 添加劑名稱             | 莫耳比 |
|--------|-------------------|-----|
| Ex. 1  | 4-甲基吡啶N-氧化物       | 2   |
| Ex. 2  | 4-甲基吡啶N-氧化物       | 5   |
| Ex. 3  | 4-甲基吡啶N-氧化物       | 10  |
| Ex. 4  | 4-二甲基胺基吡啶N-氧化物    | 2   |
| Ex. 5  | 4-二甲基胺基吡啶N-氧化物    | 5   |
| Ex. 6  | 4-二甲基胺基吡啶N-氧化物    | 10  |
| Ex. 7  | 4-甲基嗎啉N-氧化物       | 2   |
| Ex. 8  | 4-甲基嗎啉N-氧化物       | 5   |
| Ex. 9  | 4-甲基嗎啉N-氧化物       | 10  |
| Ex. 10 | 4-(3-苯基丙基)吡啶N-氧化物 | 2   |



| 編號     | 添加劑名稱             | 莫耳比 |
|--------|-------------------|-----|
| Ex. 11 | 4-(3-苯基丙基)吡啶N-氧化物 | 5   |
| Ex. 12 | 4-(3-苯基丙基)吡啶N-氧化物 | 10  |
| Ref. 1 | 無添加劑              | 0   |
| Ref. 2 | N-甲基苯并咪唑          | 2   |
| Ref. 3 | N-甲基苯并咪唑          | 5   |
| Ref. 4 | N-甲基苯并咪唑          | 10  |

結果顯示於表 9 中。

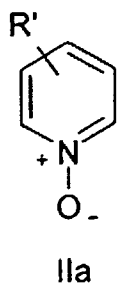
表 9

|        | 平均值                               |                 |       |      | 偏差                                |                 |       |      |
|--------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|-----------------------------------|-----------------|-------|------|
|        | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    | $J_{sc} /$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{oc} /$<br>V | FF    | %    |
| Ex. 1  | 9.65                              | 0.657           | 0.740 | 4.68 | 0.55                              | 0.014           | 0.009 | 0.18 |
| Ex. 2  | 8.10                              | 0.690           | 0.766 | 4.28 | 0.05                              | 0.001           | 0.003 | 0.00 |
| Ex. 3  | 8.24                              | 0.685           | 0.762 | 4.31 | 0.15                              | 0.000           | 0.002 | 0.07 |
| Ex. 4  | 7.89                              | 0.706           | 0.754 | 4.20 | 0.28                              | 0.012           | 0.005 | 0.11 |
| Ex. 5  | 7.20                              | 0.710           | 0.757 | 3.87 | 0.16                              | 0.002           | 0.006 | 0.11 |
| Ex. 6  | 7.02                              | 0.724           | 0.755 | 3.83 | 0.33                              | 0.004           | 0.003 | 0.15 |
| Ex. 7  | 11.04                             | 0.650           | 0.716 | 5.13 | 0.12                              | 0.006           | 0.004 | 0.07 |
| Ex. 8  | 10.07                             | 0.664           | 0.725 | 4.84 | 0.39                              | 0.006           | 0.009 | 0.20 |
| Ex. 9  | 7.42                              | 0.724           | 0.718 | 3.85 | 0.10                              | 0.005           | 0.006 | 0.01 |
| Ex. 10 | 10.56                             | 0.646           | 0.718 | 4.90 | 0.15                              | 0.008           | 0.007 | 0.16 |
| Ex. 11 | 10.25                             | 0.652           | 0.689 | 4.61 | 0.24                              | 0.001           | 0.018 | 0.23 |
| Ex. 12 | 9.30                              | 0.664           | 0.708 | 4.36 | 0.46                              | 0.007           | 0.029 | 0.00 |
| Ref. 1 | 12.47                             | 0.568           | 0.657 | 4.64 | 0.60                              | 0.014           | 0.027 | 0.11 |
| Ref. 2 | 11.10                             | 0.635           | 0.711 | 5.01 | 0.35                              | 0.006           | 0.012 | 0.12 |
| Ref. 3 | 10.74                             | 0.644           | 0.724 | 5.01 | 0.36                              | 0.004           | 0.005 | 0.17 |
| Ref. 4 | 9.96                              | 0.659           | 0.725 | 4.76 | 0.01                              | 0.006           | 0.012 | 0.13 |

此等結果說明，在用於染料敏化太陽能電池之離子性液體基電解質調配物中， $V_{oc}$ 及填充因子隨著如表 8 中所述之示例性 N-氧化物之濃度增大而增大。

## 七、申請專利範圍：

1. 一種至少一式IIa化合物之用途，



其中R'獨立地係H或R，R係具有1至20個C原子之直鏈或支鏈烷基，其可經具有6至10個C原子之芳基取代，或具有1至20個C原子之直鏈或支鏈二烷胺基，

其係用作染料敏化太陽能電池中之添加劑。

2. 一種電解質調配物，其包含如請求項1之至少一式IIa化合物及碘與至少一碘鹽之氧化還原對。
3. 如請求項2之電解質調配物，其包含0.01至30重量%濃度之該至少一式IIa化合物。
4. 一種染料敏化太陽能電池，其包括包含如請求項1之至少一式IIa化合物，其中該至少一式IIa化合物係包含於該電解質溶液中。