

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/098045 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 14/00 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)
C07D 213/55 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
C07D 213/79 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01)
C07D 231/38 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)
C07D 401/04 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
C07D 401/14 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083660

(22) 国際出願日: 2013年12月16日(16.12.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2012-275139 2012年12月17日(17.12.2012) JP
特願 2013-258323 2013年12月13日(13.12.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 渡辺 康介(WATANABE, Kousuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 晃逸(SASAKI, Kouitsu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株

式会社内 Kanagawa (JP). 小林 克(KOBAYASHI, Katsumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3階 Tokyo (JP).

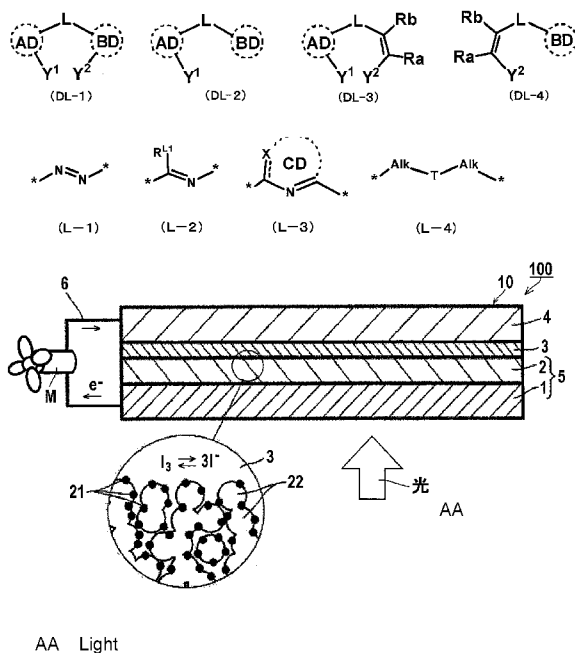
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METAL COMPLEX DYE, DYE SOLUTION, DYE-ABSORBED ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法



(57) Abstract: A photoelectric conversion element which comprises a conductive supporting body, a photosensitive layer containing an electrolyte, a charge transfer layer containing an electrolyte and a counter electrode, and wherein the photosensitive layer comprises fine semiconductor particles that are loaded with a metal complex dye represented by formula (I); a metal complex dye; a dye solution; a dye-adsorbed electrode; a dye-sensitized solar cell; and a method for manufacturing a dye-sensitized solar cell. M(LD)(LA):(CI) formula (I) In formula (I), M represents a metal ion; LD represents a tridentate ligand represented by one of formulae (DL-1)-(DL-4); LA represents a specific tridentate ligand; and CI represents a counter ion for neutralizing the electrical charge. In formulae (DL-1)-(DL-4), each of Y¹ and Y² represents an oxygen atom, a sulfur atom, a substituted or unsubstituted nitrogen atom, or a substituted or unsubstituted phosphorus atom; each of ring AD and ring BD represents a hydrocarbon ring or a hetero ring; L represents a linking group represented by one of formulae (L-1)-(L-4); and each of Ra and Rb represents a substituent. In formulae (L-1)-(L-4), X represents a nitrogen atom or a carbon atom; ring CD represents a nitrogen-containing hetero ring; T represents -O-, -S-, -NR¹²- or -PR¹³-; each of R¹¹-R¹³ represents a hydrogen atom or a substituent; and Alk represents an alkylene group.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/098045 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層及び対極を有し、感光体層が、下記式 (I) で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極、色素増感太陽電池及びその製造方法。式 (I) 式中、M は金属イオン、LD は式 (DL-1) ~ (DL-4) で表される 3 座配位子、LA は特定の 3 座配位子、CI は電荷を中和の対イオンを表す。Y¹ 及び Y² は酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の磷原子、環 AD 及び BD は炭化水素環又はヘテロ環、L は下記 (L-1) ~ (L-4) で表される連結基、Ra 及び Rb は置換基を表す。X は窒素原子又は炭素原子、環 CD は含窒ヘテロ環、T は -O-、-S-、-NR^{L2}- 又は -PR^{L3}- を表し、R^{L1} ~ R^{L3} は水素原子又は置換基、Alk はアルキレン基を表す。

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。とくに、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められ、各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループットおよびコスト等の改良には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感太陽電池の研究が精力的に行われている。特にその契機となったのは、スイス ローザンヌ工科大学の G r a e t z e l 等の研究成果（特許文献 1 参照）である。彼らは、ポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した構造を採用し、アモルファスシリコン並の変換効率を実現した。これにより、高価な真空装置を使用しなくても製造できる色素増感太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 現在までに、光電変換素子に使用される金属錯体色素として一般的に N 3、N 7 1 9、Z 9 0 7、J 2 と呼ばれる色素等が開発されている。

一方、最近になって、配位子の配位原子に特定の芳香環アニオンを有する

2座または3座の配位子を有するルテニウム金属錯体色素が提案されている（特許文献2または3参照）。また、（ピリジルアゾ）レゾルシノール等を2座の配位子として使用した特定の配位子の組合せのルテニウム金属錯体色素も知られている（特許文献1参照）。しかし、900nm以上の長波長領域での光電変換効率および耐久性の向上に対しては、必ずしも満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第91／16719号パンフレット

特許文献2：米国特許出願公開第2012／0073660号明細書

特許文献3：特開2009－67976号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記状況を鑑み、金属錯体色素の吸収特性において、長波長領域の光吸収を増大させるとともに、この長波長領域での分光感度特性を向上させ、光電変換効率および耐久性に優れた光電変換素子、色素増感太陽電池、これに使用する金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、従来の金属錯体色素が、必ずしも長波長領域での分光感度特性に十分でないことから、長波長領域での分光感度特性、特に900～1000nmでの感度特性、すなわち量子収率（IPCE）の向上を種々検討した。

この結果、本発明者らは半導体微粒子表面に吸着する機能を有する配位子とともに使用する配位子において、配位原子に非共有電子対を有する3座配位子が長波長領域の分光感度特性および耐久性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0009] (1) 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式(1)で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[0010] $M(LD)(LA) \cdot (CI)$ 式(1)

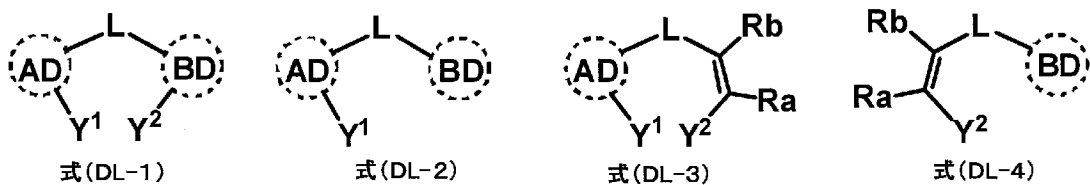
[0011] 式中、Mは金属イオンを表す。

LDは下記式(DL-1)～(DL-4)のいずれかで表される3座配位子を表す。

LAは下記式(AL)で表される3座配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

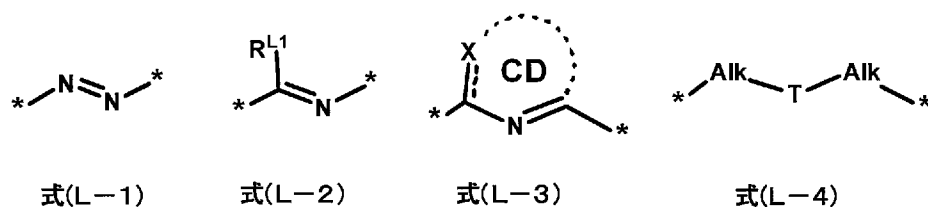
[0012] [化1]



[0013] 式中、Y¹およびY²は各々独立に、金属イオンMに配位する、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の磷原子を表す。環ADおよび環BDは各々独立に、炭化水素環またはヘテロ環を表す。Lは下記式(L-1)～(L-4)のいずれかで表される連結基を表す。

RaおよびRbは各々独立に、置換基を表す。

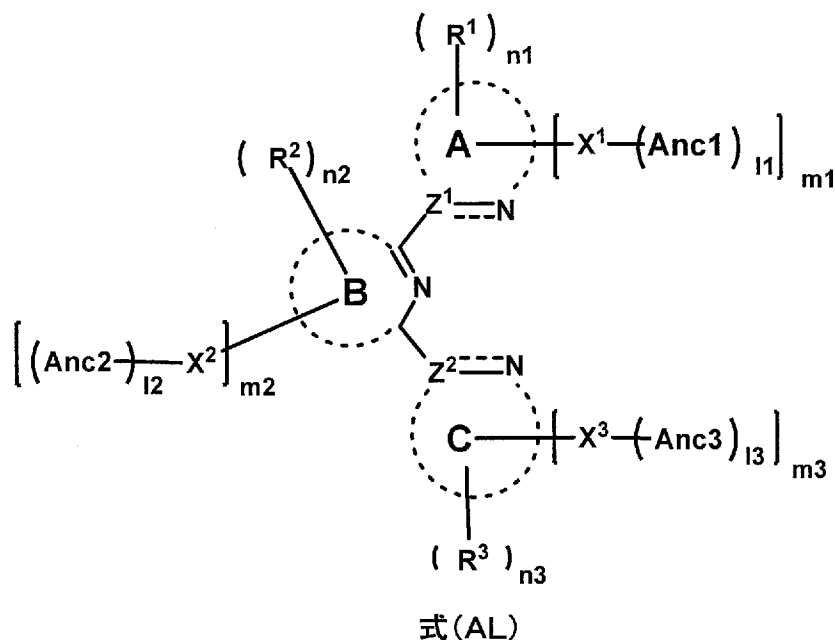
[0014] [化2]



[0015] 式中、R^{L1}は水素原子または置換基を表す。Xは窒素原子または炭素原子を表し、環CDはXを含む含窒素ヘテロ環を表す。XとNが結合した炭素原子とXとの間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。環CDは置換基を有

していてもよい。Tは $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{L2}-$ または $-PR^{L3}-$ を表す。 R^{L2} および R^{L3} は各々独立に、水素原子または置換基を表す。 A はアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。

[0016] [化3]



[0017] 式中、環A、環Bおよび環Cは各々独立に含窒素芳香族ヘテロ環を表す。ここで、 Z^1 とN原子の間の結合、 Z^2 とN原子の間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。 Z^1 および Z^2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。

$Anc1 \sim Anc3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ もしくはこれらの塩を表す。 X^1 、 X^2 および X^3 は各々独立に単結合または連結基を表す。 $l1 \sim l3$ は各々独立に1～5の整数を表す。 $m1$ および $m3$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $m2$ は0～3の整数を表す。ただし、 $m1 \sim m3$ の総和は1以上である。

$R^1 \sim R^3$ は各々独立に $Anc1 \sim Anc3$ 以外の置換基を表す。 $n1$ および $n3$ は各々独立に0～2の整数を表す。 $n2$ は0または1を表す。

(2) Mが、 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} または Os^{2+} である(1)に記載の光電変換素子。

(3) LDが、式(DL-1)または式(DL-2)で表される3座配位子であり、式(DL-1)または式(DL-2)におけるLが、式(L-1)または式(L-3)で表される連結基である(1)または(2)に記載の光電変換素子。

(4) 式(L-3)の環CDが、ピリジン環、ピリミジン環またはトリアジン環のいずれかである(1)~(3)のいずれかに記載の光電変換素子。

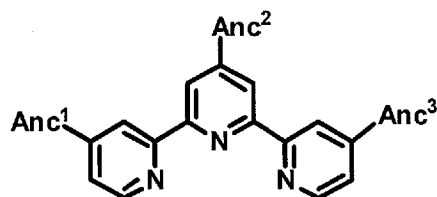
(5) 式(DL-1)~(DL-4)の環ADおよび環BDが、ベンゼン環、ピラゾール環またはトリアゾール環である(1)~(4)のいずれかに記載の光電変換素子。

(6) Lが式(L-1)で表される連結基または式(L-3)で表される連結基であり、Lが式(L-1)である場合、式(DL-1)において、環ADおよび環BDが各々独立に、ベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-2)において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-3)において、環ADがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)であり、Lが式(L-3)である場合、式(DL-1)において、環ADおよび環BDがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-2)において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)である(1)または(2)に記載の光電変換素子。

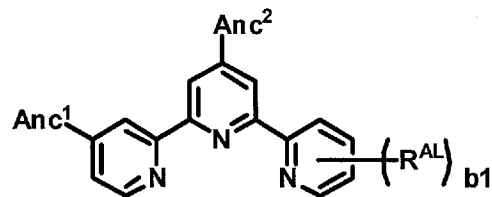
(7) 式(AL)の環A、環Bおよび環Cが、ピリジン環、ピリミジン環またはチアゾール環のいずれかである(1)~(6)のいずれかに記載の光電変換素子。

(8) 式 (AL) が、下記式 (AL-1) または式 (AL-2) のいずれかである (1) ~ (7) のいずれかに記載の光電変換素子。

[0018] [化4]



式 (AL-1)



式 (AL-2)

[0019] 式中、Anc¹ ~ Anc³ は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂ もしくはこれらの塩を表す。R^{AL} は Anc¹ ~ Anc³ 以外の置換基を表し、b₁ は 0 ~ 4 の整数を表す。

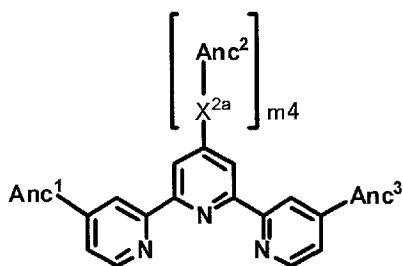
(9) 式 (AL) が、式 (AL-1) である (8) に記載の光電変換素子。

(10) 式 (AL) が、式 (AL-2) である (8) に記載の光電変換素子。

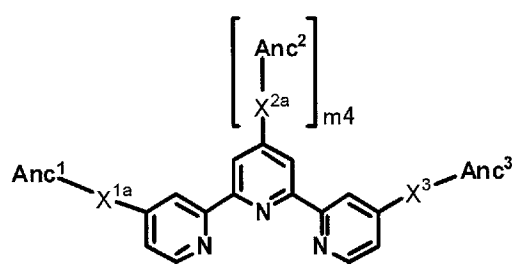
。

(11) 式 (AL) が、下記式 (AL-3) または (AL-4) のいずれかである (1) ~ (7) のいずれかに記載の光電変換素子。

[0020] [化5]



式 (AL-3)



式 (AL-4)

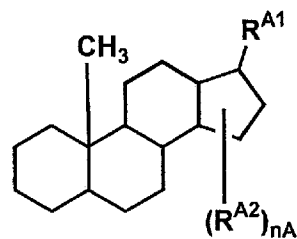
[0021] 式中、Anc¹ ~ Anc³ は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂ もしくはこれらの塩を表す。X^{2a} は、-O-、-S-、-NR' -、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基またはこれらの組み合わせにより形成される連結基を表す。ここで、R' は水素原子または置換基

を表す。 X^{1a} は連結基を表し、 X^3 は単結合または連結基を表す。 m_4 は0または1を表す。

(12) 半導体微粒子に、さらに酸性基を1つ以上有する共吸着剤が担持されている(1)～(11)のいずれか1項に記載の光電変換素子。

(13) 共吸着剤が下記式(CA)で表される(12)に記載の光電変換素子。

[0022] [化6]

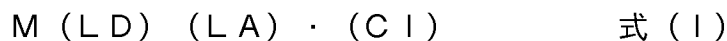


式(CA)

[0023] 式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 n_A は0以上の整数を表す。

(14) 前記(1)～(13)のいずれかに記載の光電変換素子を含む色素増感太陽電池。

(15) 下記一般式(I)で表される金属錯体色素。



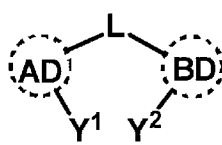
式中、Mは金属イオンを表す。

LDは下記式(DL-1)～(DL-4)のいずれかで表される3座配位子を表す。

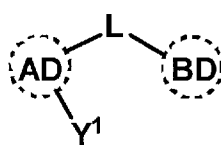
LAは下記式(AL)で表される3座配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

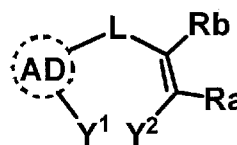
[0024] [化7]



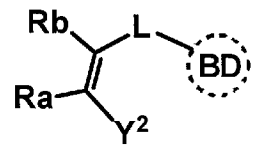
式(DL-1)



式(DL-2)



式(DL-3)



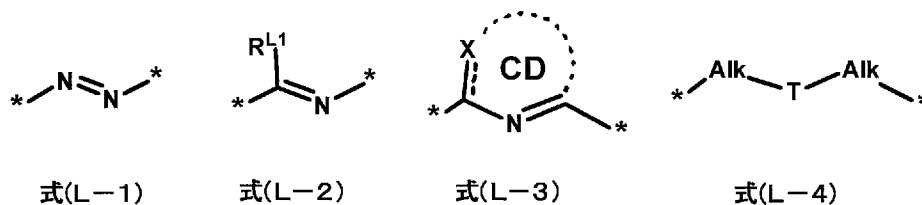
式(DL-4)

[0025] 式中、 Y^1 および Y^2 は各々独立に、金属イオンMに配位する、酸素原子、

硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の燐原子を表す。環A Dおよび環B Dは各々独立に、炭化水素環またはヘテロ環を表す。Lは下記式(L-1)～(L-4)のいずれかで表される連結基を表す。

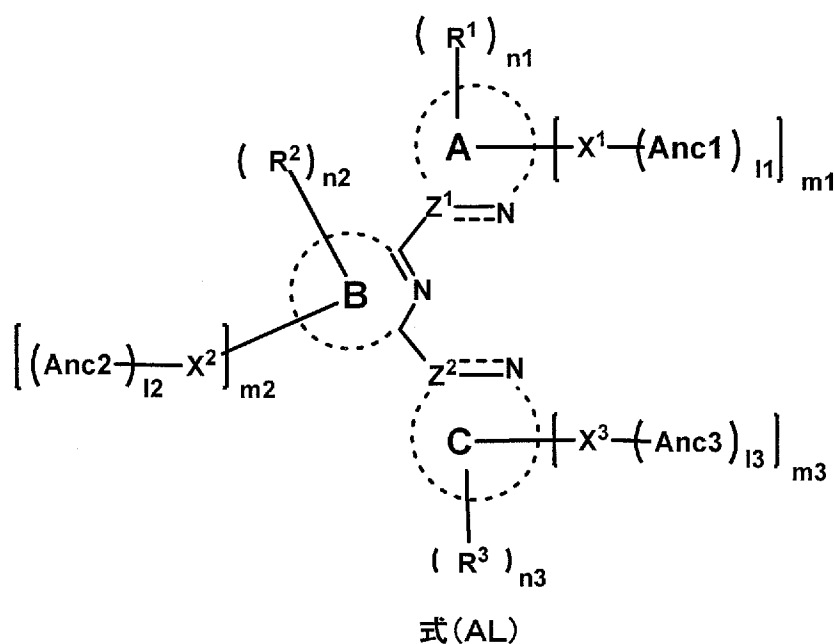
R a および R b は各々独立に、置換基を表す。

[0026] [化8]



[0027] 式中、 R^{L1} は水素原子または置換基を表す。Xは窒素原子または炭素原子を表し、環CDはXを含む含窒素ヘテロ環を表す。XとNが結合した炭素原子とXとの間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。環CDは置換基を有していてもよい。Tは $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{L2}}-$ または $-\text{PR}^{\text{L3}}-$ を表す。 R^{L2} および R^{L3} は各々独立に、水素原子または置換基を表す。Alkはアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。

[0028] [化9]



[0029] 式中、環A、環Bおよび環Cは各々独立に含窒素芳香族ヘテロ環を表す。

ここで、 Z^1 とN原子の間の結合、 Z^2 とN原子の間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。 Z^1 および Z^2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。

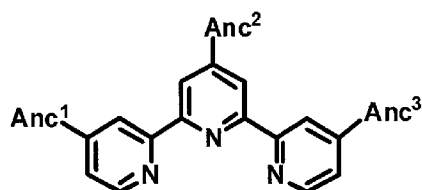
$Anc1 \sim Anc3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OH$ 、 $-SH$ もしくはこれらの塩を表す。 X^1 、 X^2 および X^3 は各々独立に単結合または連結基を表す。 $l1 \sim l3$ は各々独立に1～5の整数を表す。 $m1$ および $m3$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $m2$ は0～3の整数を表す。ただし、 $m1 \sim m3$ の総和は1以上である。

$R^1 \sim R^3$ は各々独立に $Anc1 \sim Anc3$ 以外の置換基を表す。 $n1$ および $n3$ は各々独立に0～2の整数を表す。 $n2$ は0または1を表す。

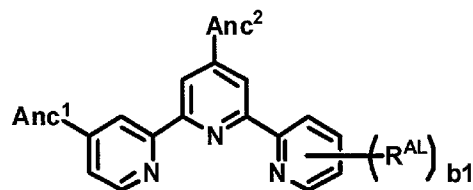
(16) L が式(L-1)で表される連結基または式(L-3)で表される連結基であり、前記 L が式(L-1)である場合、式(DL-1)において、環ADおよび環BDが各々独立に、ベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ (R は水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-2)において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、 Y^1 が、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ (R は水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-3)において、環ADがベンゼン環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ (R は水素原子または置換基を表す)であり、 L が式(L-3)である場合、式(DL-1)において、環ADおよび環BDがベンゼン環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ (R は水素原子または置換基を表す)であり、式(DL-2)において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、 Y^1 が、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ (R は水素原子または置換基を表す)である(15)に記載の金属錯体色素。

(17) 式(AL)が、下記式(AL-1)～(AL-4)のいずれかである(15)または(16)に記載の金属錯体色素。

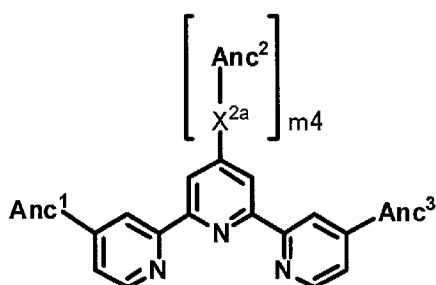
[0030] [化10]



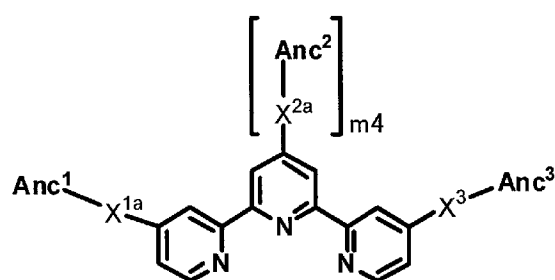
式(AL-1)



式(AL-2)



式(AL-3)



式(AL-4)

[0031] 式中、Anc¹～Anc³は各々独立に、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ もしくはこれらの塩を表す。R^{AL}はAnc¹～Anc³以外の置換基を表し、b₁は0～4の整数を表す。X^{2a}は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基またはこれらの組み合わせにより形成される連結基を表す。ここで、R'は水素原子または置換基を表す。X^{1a}は連結基を表し、X³は単結合または連結基を表す。m₄は0または1を表す。

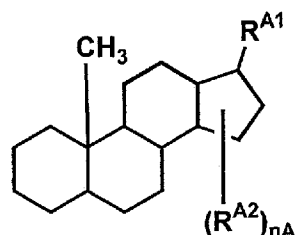
(18) 前記(15)～(17)のいずれかに記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。

(19) 有機溶媒中に、金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有させ、水を0.1質量%以下に抑えてなる(18)に記載の色素溶液。

(20) 色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する(18)または(19)に記載の色素溶液。

(21) 共吸着剤が、下記式(CA)で表される(20)に記載の色素溶液。

[0032] [化11]



式 (CA)

[0033] 式中、R^{A1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{A2}は置換基を表す。n Aは0以上の整数を表す。

(22) 半導体を付与した導電性支持体に、(18)～(21)のいずれかに記載の色素溶液から得られてなる組成物を塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としてなる色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

(23) 前記(22)に記載の色素吸着電極、電解質および対極となる各材料を用いて組み立てる色素増感太陽電池の製造方法。

[0034] 本明細書において、特に断りがない限り、炭素－炭素二重結合については、分子内にE型およびZ型が存在する場合、そのいずれであっても、またこれらの混合物であってもよい。特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香族環、ヘテロ環、はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本発明においては、各置換基は、特に断らない限り、さらに置換基で置換されていてもよい。

発明の効果

[0035] 本発明により、金属錯体色素の吸収特性において、長波長領域の光吸収を増大させるとともに、この長波長領域での分光感度特性を向上させ、光電変

換効率および耐久性に優れた光電変換素子、色素増感太陽電池、これに使用する金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法を提供することができる。

[0036] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]図1は、本発明の光電変換素子の一実施態様について、層中の円部分の拡大図も含めて模式的に示した断面図である。

[図2]図2は、本発明の光電変換素子の第2の態様の色素増感太陽電池を模式的に示す断面図である。

[図3]図3は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-1のDMF中での可視吸収スペクトル図である。

[図4]図4は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-1のTBAOH/メタノール溶媒中での可視吸収スペクトル図である。

[図5]図5は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-1を酸化チタンに吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル図である。

[図6]図6は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-5のTBAOH/メタノール溶媒中での可視吸収スペクトル図である。

[図7]図7は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-5を酸化チタンに吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル図である。

[図8]図8は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-6を酸化チタンに吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル図である。

[図9]図9は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-11のTBAOH/メタノール溶媒中での可視吸収スペクトル図である。

[図10]図10は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-11を酸化チタンに吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル図である。

[図11]図11は、実施例で合成した金属錯体色素Dye-12を酸化チタンに吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0038] <<光電変換素子および色素増感太陽電池>>

本発明の光電変換素子は、例えば、図1に示すように、光電変換素子10は、導電性支持体1、色素（金属錯体色素）21により増感された半導体微粒子を含む感光体層2、正孔輸送層である電荷移動体層3および対極4からなる。ここで本発明においては、半導体微粒子22に、色素（金属錯体色素）21とともに、共吸着剤が吸着されていることが好ましい。感光体層2を設置した導電性支持体1は光電変換素子10において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子10を外部回路6で動作手段Mに仕事をさせる電池用途に使用できるようにした色素増感太陽電池を利用したシステム100として示している。

[0039] 本実施形態において受光電極5は、導電性支持体1、および色素（金属錯体色素）21の吸着した半導体微粒子を含む感光体層2よりなる。感光体層2は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光体層中の色素（金属錯体色素）21は一種類でも多種の混合でもよいが、そのうちの少なくとも1種は、上述した本発明の金属錯体色素を用いる。感光体層2に入射した光は色素（金属錯体色素）21を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素（金属錯体色素）21から半導体微粒子22の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体1に到達する。このとき色素（金属錯体色素）21は酸化体となっているが、電極上の電子が外部回路6で仕事をしながら、対極4を経由して、色素（金属錯体色素）21の酸化体および電解質が存在する感光体層2に戻ることとで太陽電池として働く。

[0040] 本発明において光電変換素子もしくは色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材の作成方法については、特に断らない限り、この種のものにおける通常のもので採用すればよく、例えば米国特許第4,927,721号明細書、米国特許第4,684,537号明細書、米国特許第5,084,365号明細書、米国特許第5,350,644号明細書、米国特許第5,

4 6 3, 0 5 7 号明細書、米国特許第 5, 5 2 5, 4 4 0 号明細書、特開平 7-2 4 9 7 9 0 号公報、特開 2 0 0 4-2 2 0 9 7 4 号公報、特開 2 0 0 8-1 3 5 1 9 7 号公報を参照することができる。

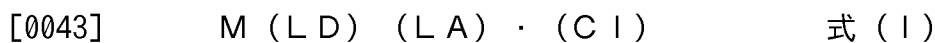
以下、本発明について主たる部材について概略を説明する。

[0041] <感光体層>

感光体層は後述する電解質を含み、下記本発明の金属錯体色素を含む増感色素が担持された半導体微粒子を含む層である。

[0042] <<金属錯体色素>>

本発明の金属錯体色素は、下記一般式 (I) で表される。



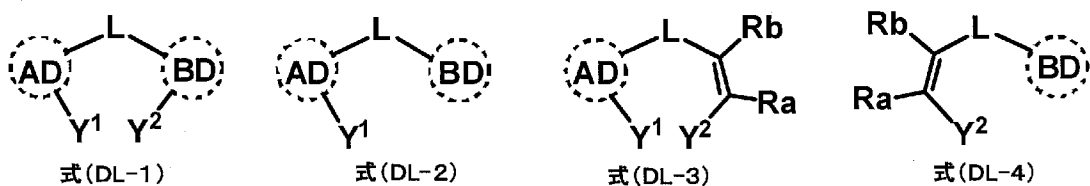
[0044] 式中、Mは金属イオンを表す。

LDは下記式 (DL-1) ~ (DL-4) のいずれかで表される 3 座配位子を表す。

LAは下記式 (AL) で表される 3 座配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

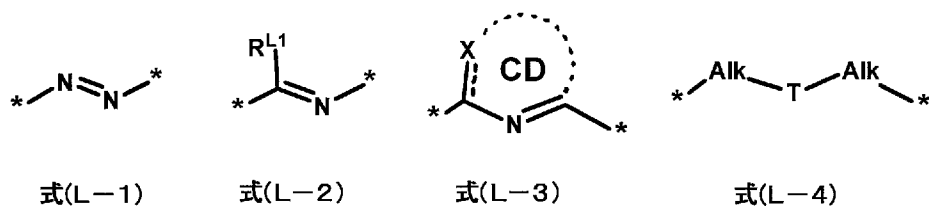
[0045] [化12]



[0046] 式中、Y¹およびY²は各々独立に、金属イオンMに配位する、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の磷原子を表す。環ADおよび環BDは各々独立に、炭化水素環またはヘテロ環を表す。Lは下記 (L-1) ~ (L-4) のいずれかで表される連結基を表す。RaおよびRbは各々独立に、置換基を表す。

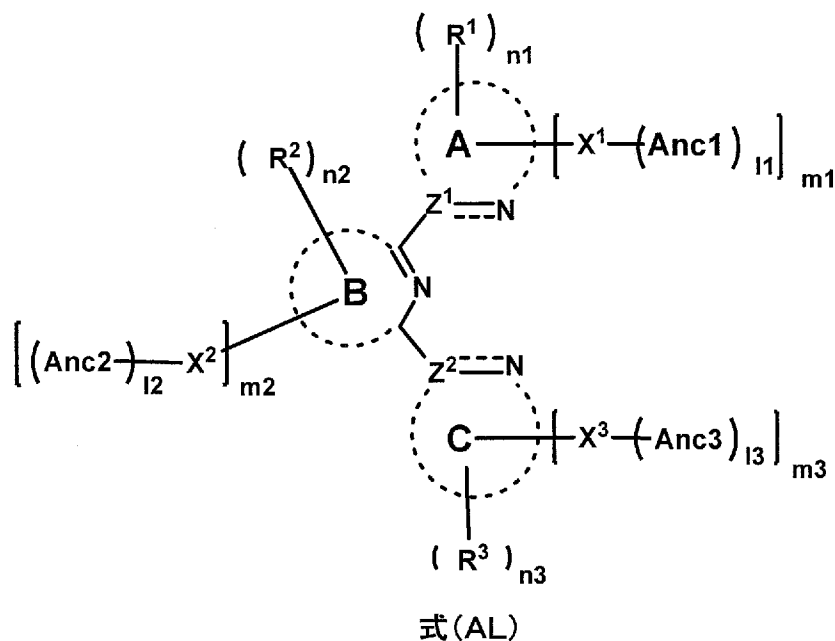
[0047]

[化13]



[0048] 式中、 R^{L1} は水素原子または置換基を表す。 X は窒素原子または炭素原子を表し、環 CD は X を含む含窒素ヘテロ環を表す。 X と N が結合した炭素原子と X との間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。環 CD は置換基を有していてもよい。 T は $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{L2}}-$ または $-\text{PR}^{\text{L3}}-$ を表す。 R^{L2} および R^{L3} は各々独立に、水素原子または置換基を表す。 Alk はアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。

[0049] [化14]



[0050] 式中、環 A 、環 B および環 C は各々独立に含窒素芳香族ヘテロ環を表す。ここで、 Z^1 と N 原子の間の結合、 Z^2 と N 原子の間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。 Z^1 および Z^2 は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。

$\text{Anc1} \sim \text{Anc3}$ は各々独立に、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、

—OH、—SHもしくはこれらの塩を表す。 X^1 、 X^2 および X^3 は各々独立に単結合または連結基を表す。 $l_1 \sim l_3$ は各々独立に1～5の整数を表す。 m_1 および m_3 は各々独立に0～4の整数を表し、 m_2 は0～3の整数を表す。ただし、 $m_1 \sim m_3$ の総和は1以上である。

$R^1 \sim R^3$ は各々独立に $Anc_1 \sim Anc_3$ 以外の置換基を表す。 n_1 および n_3 は各々独立に0～2の整数を表す。 n_2 は0または1を表す。

[0051] — 金属イオンM —

Mは金属錯体色素の中心金属イオンであり、これらの金属としては、長周期型周期律表の6～12族の元素が挙げられる。

このような元素としては、Ru、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、MnおよびZnが挙げられる。

本発明においては、Mは Os^{2+} 、 Ru^{2+} または Fe^{2+} が好ましく、なかでも Ru^{2+} が好ましい。

なお、光電変換素子中に組み込まれた状態においては、前記Mの価数は、周囲の材料との酸化還元反応により変化することがある。

[0052] — 配位子LD —

本発明において、配位子LDは、ドナー配位子に分類されるものであり、半導体微粒子表面に吸着する吸着基を有さない配位子が好ましい。

なお、配位子中に、吸着基に相当する基を含んだとしても、金属イオンに結合する基として含むものであり、半導体微粒子表面に吸着するものではない。

なお、半導体微粒子表面に吸着する吸着基は、後述の配位子LAにおける $Anc_1 \sim Anc_3$ で表される基またはこれらの基を含む基である。

[0053] 本発明において、配位子LDは、前記式(DL-1)～(DL-4)のいずれかで表される3座の配位子である。

Y^1 および Y^2 は金属イオンMに配位する、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の燐原子を表すが、このうち、窒素原子は窒素原子上に水素原子または1つの置換基を有してもよく、燐原

子も水素原子または置換基を有してもよい。

[0054] ここで、窒素原子や燐原子が有してもよい置換基としては、後述の置換基 T が挙げられる。窒素原子においては、電子吸引性の置換基が好ましく、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基等が挙げられ、なかでもアルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、アルキルスルホニル基がさらに好ましい。なお、置換基の炭素数は 1 ～ 10 が好ましく、1 ～ 4 がより好ましく、1 または 2 が特に好ましい。

[0055] 一方、燐原子の場合、3 価の燐原子では、置換基は 1 つ、5 価の燐原子では、オキシ基 (=O) と少なくとも 1 個の置換基を有するか、オキシ基を含まない場合、3 個までの置換基で置換された燐原子であり、燐原子が有してもよい置換基としては、後述の置換基 T が挙げられる。燐原子の好ましい置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基が挙げられる。なお、燐原子の場合、3 価の燐原子が好ましい。

[0056] 環 A D に結合する Y¹、環 B D に結合する Y² は、いずれも L がこれらの環に結合する位置 (原子) の隣接原子 (オルト位) に有するのが好ましい。

Y¹ および Y² は、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子が好ましく、酸素原子が特に好ましい。

[0057] 環 A D および環 B D における炭化水素環は、芳香環でも非芳香族の不飽和環でも不飽和結合を環構造に含まない脂環であっても構わない。炭化水素環は 5 員環または 6 員環が好ましく、芳香環が好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。なお、非芳香族の不飽和環の場合、環に二重結合とオキシ基 (=O) を有するものが好ましく、例えば、シクロペンタジエノン環が挙げられる。また、該炭化水素環は、炭化水素環やヘテロ環縮環していてもよく、置換基を有してもよい。該置換基としては後述の置換基 T が挙げられる。

[0058] 環 A D および環 B D におけるヘテロ環は、環構成原子に少なくとも 1 つの窒素原子、酸素、硫黄原子を含むものが好ましく、5 員環または 6 員環が好ましい。該ヘテロ環は芳香環であっても非芳香環であっても構わないが、芳

香環、または不飽和環で環構成部分構造に $>C(=O)$ 、 $>S(=O)$ 、 $>SO_2$ を有するものが好ましく、ヘテロ芳香環がなかでも好ましく、特に含窒素ヘテロ芳香環が好ましい。該ヘテロ環は、炭化水素環やヘテロ環で縮環していてもよい。また、置換基を有してもよく、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0059] ヘテロ環としては、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、インドール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンズチアゾール環、ピラズロン環、2-ピリドン環、ウラシル環、チオフェン-1, 1-ジオキサイド環が挙げられる。

これらのヘテロ環のなかでも、ピラゾール環、ピラズロン環、2-ピリドン環、ウラシル環、トリアゾール環、ピロール環、インドール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、チオフェン-1, 1-ジオキサイド環が好ましく、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環が好ましい。

[0060] 環ADおよび環BDは、ベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環が好ましく、ベンゼン環、ピラゾール環、トリアゾール環がより好ましく、ベンゼン環、ピラゾール環がさらに好ましい。

[0061] 式(DL-3)および式(DL-4)において、RaおよびRbは置換基を表し、このような置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。

Raは、アルキル基、アリール基が好ましい。

Rbは、電子吸引性基が好ましく、例えば、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基が挙げられる。

RaとRbが互いに結合して、環を形成してもよく、この場合も、Rbに基づく環の部分構造において、二重結合に隣接する環構成基が $*-C(=O$

)ーを含むことが好ましい。なお、*は二重結合に結合する部分である。また、形成される環は6員環が好ましい。

[0062] Lは、前記式(L-1)～(L-4)のいずれかの連結基を表す。

R^{L1}は水素原子または置換基を表し、該置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。R^{L1}は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましく、水素原子、アルキル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0063] Xは窒素原子または炭素原子を表し、環CDはXを含む含窒素ヘテロ環を表す。

含窒素ヘテロ環は、環構成原子に少なくとも1つの窒素原子を含み、これとともに他のヘテロ原子として酸素、硫黄原子を含むものが好ましく、5員環または6員環が好ましい。該ヘテロ環は芳香環であっても非芳香環であっても構わないが、芳香環が好ましい。

含窒素ヘテロ環は置換基を有してもよく、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0064] 環CDの含窒素ヘテロ環としては、環AD、環BDで挙げたうち、環構成原子に窒素原子を含む例が挙げられる。

環CDは、ピリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環（例えば、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環）、オキサジアゾール環（例えば、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環）、トリアジン環（例えば、1, 3, 5-トリアジン環、1, 2, 4-トリアジン環）、ピリミジン環またはピラジン環が好ましく、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環またはトリアジン環がより好ましく、ピリジン環、ピリミジン環またはトリアジン環がさらに好ましく、ピリジン環またはトリアジン環が特に好ましく、トリアジン環が最も好ましい。環CDは、置換基を有してもよく、環CDの置換基としては、後述の置換基Tが挙げられ、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アミノ基が好ましく、チオフェン環基、ジアリール

アミノ基がより好ましい。これらの置換基はさらに置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が挙げられる。

[0065] T は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{L2}-$ または $-PR^{L3}-$ を表し、 R^{L2} および R^{L3} は水素原子または置換基を表すが、該置換基としては後述の置換基 T が挙げられる。

R^{L2} は、水素原子、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基またはアリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

R^{L3} は、オキシ基 ($=O$)、アルキル基、アリール基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が好ましく、アルキル基、アリール基がより好ましく、アリール基がさらに好ましい。

T は $-NR^{L2}-$ 、 $-PR^{L3}-$ が好ましい。

[0066] Alk は、アルキレン基を表し、該アルキレン基は置換基を有していてもよい。このような置換基としては後述の置換基 T が挙げられ、なかでもアルキル基が好ましい。

アルキレン基の炭素数は 1 ~ 10 が好ましく、1 ~ 4 がより好ましく、メチレン、エチレン、プロピレンがさらに好ましく、メチレン、エチレンがなかでも好ましく、メチレンが特に好ましい。

[0067] L は、前記式 (L-1) ~ (L-4) のうち、式 (L-1) ~ (L-3) が好ましく、式 (L-1)、(L-3) がさらに好ましい。

[0068] 本発明において、配位子 LD を表す式 (DL-1) ~ (DL-4) における L が、式 (L-1) である場合、以下の配位子が配位子 LD として好ましい。

(1) 式 (DL-1) であって、環 AD および環 BD の両方がベンゼン環であり、両方のベンゼン環に Y^1 、 Y^2 以外の置換基を有する配位子

特に、炭素原子を一つ以上含む置換基であることが好ましい。その中でも、環 AD および環 BD の一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環 AD および環 BD の他方が無置換である場合、環 AD および環 BD の一方が電子供与性の置換基を有し、環 AD および環 BD の他方が電子

吸引性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子供与性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子吸引性の置換基を有する場合等が挙げられ、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの一方が電子供与性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が電子吸引性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子供与性の置換基を有する場合が好ましく、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子供与性の置換基を有する場合がより好ましい。電子供与性の置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基が更に好ましい。置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0069] (2) 式(D L-1)で表される配位子であって、環A Dおよび環B Dの少なくとも一方がベンゼン環でなく、該ベンゼン環でない環が解離可能な水素原子を有し、該水素原子が解離してMに配位する配位子

(3) 式(D L-2)で表される配位子であって、環A Dが、Y¹以外に分子量20以上の置換基を有するベンゼン環であり、環B Dが含窒素ヘテロ芳香環である配位子

(4) 式(D L-2)で表される配位子であって、環B Dが、炭化水素環またはヘテロ環の環構成原子のアニオンで金属イオンMに配位する配位子

(5) 式(D L-2)で表される配位子であって、環A Dがヘテロ環である配位子

(6) 式(D L-3)で表される配位子

(7) 式(D L-4)で表される配位子

[0070] また、配位子LDを表す式(D L-1)～(D L-4)におけるLが、式(L-3)である場合、以下の配位子が好ましい。

(1) 式(D L-1)で表される配位子であって、環A Dおよび環B Dの両

方がベンゼン環であり、両方のベンゼン環)に Y^1 、 Y^2 以外の置換基を有する配位子

特に、炭素原子を一つ以上含む置換基であることが好ましい。その中でも、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの一方が電子供与性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が電子吸引性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子供与性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子吸引性の置換基を有する場合等が挙げられ、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの一方が電子供与性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が電子吸引性の置換基を有する場合、両方に電子供与性の置換基を有する場合が好ましく、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、両方に電子供与性の置換基を有する場合がより好ましい。電子供与性の置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基が更に好ましい。置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0071] (2) 式(D L-2)で表される配位子であって、環A Dおよび環B Dがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環のいずれかであり、環B Dは解離可能な水素原子を有し、該水素原子が解離してMに結合し、環A Dおよび環B Dの少なくとも一方に Y^1 、 Y^2 以外の置換基を有する配位子

特に、炭素原子を一つ以上含む置換基であることが好ましい。その中でも、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの一方が電子供与性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が電子吸引性の置換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子供与性の置

換基を有する場合、環A Dおよび環B Dの両方に電子吸引性の置換基を有する場合等が挙げられ、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、環A Dおよび環B Dの一方が電子供与性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が電子吸引性の置換基を有する場合、両方に電子供与性の置換基を有する場合が好ましく、環A Dおよび環B Dの一方に電子供与性の置換基または電子吸引性の置換基を有し、環A Dおよび環B Dの他方が無置換である場合、両方に電子供与性の置換基を有する場合がより好ましい。電子供与性の置換基としては、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロアリール基が更に好ましい。置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

(3) 式(D L-3)で表される配位子

(4) 式(D L-4)で表される配位子

[0072] 本発明において、配位子L Dは、Lが前記式(L-1)または前記式(L-3)のいずれかであり、該式(L-1)である場合、前記式(D L-1)において、前記環A Dおよび前記環B Dが各々独立に、ベンゼン環、ピラゾール環またはイミダゾール環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O-、-S-または-NR- (Rは水素原子または置換基を表す)であり、前記式(D L-2)において、前記環A Dが、ベンゼン環であり、前記環B Dがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が各々独立に、-O-、-S-または-NR- (Rは水素原子または置換基を表す)であり、前記式(D L-3)において、前記環A Dがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O-、-S-または-NR- (Rは水素原子または置換基を表す)であり、該式(L-3)である場合、前記式(D L-1)において、前記環A Dおよび前記環B Dがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O-、-S-または-NR- (Rは水素原子または置換基を表す)であり、式(D L-2)において、環A Dが、ベンゼン環であり、環B Dがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール

環であって、 Y^1 が、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ （ R は水素原子または置換基を表す）である配位子が好ましい。配位子 LD は、 L が前記式（ $L-3$ ）であり、前記式（ $DL-1$ ）において、前記環 AD および前記環 BD がベンゼン環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ （ R は水素原子または置換基を表す）であり、式（ $DL-2$ ）において、環 AD が、ベンゼン環であり、環 BD がベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、 Y^1 が、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ （ R は水素原子または置換基を表す）である配位子がより好ましい。配位子 LD は、 L が前記式（ $L-3$ ）であり、式（ $DL-2$ ）において、環 AD が、ベンゼン環であり、環 BD がベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、 Y^1 が、 $-O^-$ 、 $-S^-$ または $-NR^-$ （ R は水素原子または置換基を表す）である配位子がさらに好ましい。

[0073] 以下に、配位子 LD の具体例を示すが、これによって、本発明が、これらに限定されるものではない。

なお、下記に示す化学構造中の「*」は、 L と結合する位置を示し、 L で示す化学構造中の「-」は、単結合を示すものである。

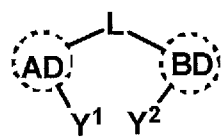
ここで、環 AD における Y^1 、環 BD における Y^2 は「 $-O$ 」、「 $-S$ 」、「 $-N-SO_2CH_3$ 」として示され、金属イオン M に配位するが、配位子そのものとしては、「 $-O^-$ 」、「 $-S^-$ 」、「 $-N^--SO_2CH_3$ 」である。

[0074] 式（ $DL-1$ ）で表される配位子

[0075]

[化15]

式(DL-1)



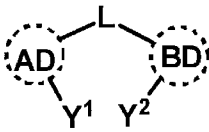
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-1		-N=N-	
DL-1-2		-N=N-	
DL-1-3		-N=N-	
DL-1-4		-N=N-	
DL-1-5		-N=N-	
DL-1-6		-N=N-	
DL-1-7		-N=N-	
DL-1-8		-N=N-	
DL-1-9		-N=N-	

[0076]

[化16]

式(DL-1)



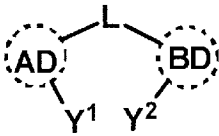
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-10		-N=N-	
DL-1-11		-N=N-	
DL-1-12		-N=N-	
DL-1-13		-N=N-	
DL-1-14		-N=N-	
DL-1-15		-N=N-	
DL-1-16		-N=N-	
DL-1-17		-N=N-	
DL-1-18		-N=N-	

[0077]

[化17]

式(DL-1)



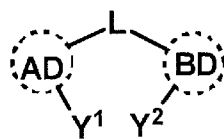
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-19		-N=N-	
DL-1-20		-N=N-	
DL-1-21		-N=CH-	
DL-1-22		-N=CH-	
DL-1-23		-N=CH-	
DL-1-24		-N=CH-	
DL-1-25		-N=CH-	
DL-1-26		-N=CH-	
DL-1-27		-N=CH-	

[0078]

[化18]

式(DL-1)



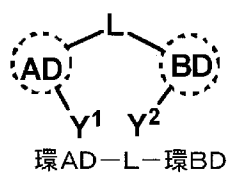
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-28		-N=CH-	
DL-1-29		-N=CH-	
DL-1-30		-N=CH-	
DL-1-31			
DL-1-32			
DL-1-33			
DL-1-34			

[0079]

[化19]

式(DL-1)

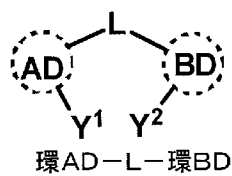


LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-35			
DL-1-36			
DL-1-37			
DL-1-38			
DL-1-39			
DL-1-40			
DL-1-41			

[0080]

[化20]

式(DL-1)

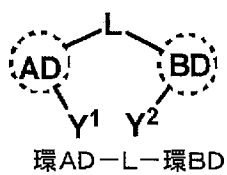


LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-42			
DL-1-43			
DL-1-44			
DL-1-45			
DL-1-46			
DL-1-47			
DL-1-48			

[0081]

[化21]

式(DL-1)

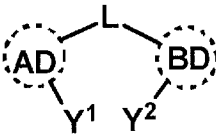


LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-49			
DL-1-50			
DL-1-51			
DL-1-52			
DL-1-53			
DL-1-54			
DL-1-55			
DL-1-56			

[0082]

[化22]

式(DL-1)



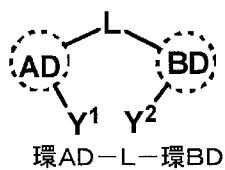
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-57		-N=N-	
DL-1-58		-N=CH-	
DL-1-59			
DL-1-60			

[0083]

[化23]

式(DL-1)

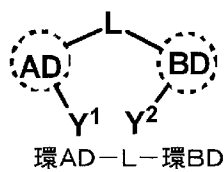


LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-61			
DL-1-62			
DL-1-63			
DL-1-64			
DL-1-65			
DL-1-66			

[0084]

[化24]

式(DL-1)

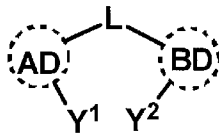


LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-67			
DL-1-68			
DL-1-69			
DL-1-70			

[0085]

[化25]

式(DL-1)



環AD-L-環BD

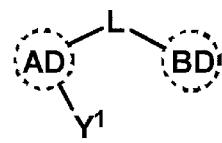
LD No.	環AD	L	環BD
DL-1-71			
DL-1-72			
DL-1-73			
DL-1-74			
DL-1-75			

[0086] 式(DL-2)で表される配位子

[0087]

[化26]

式(DL-2)



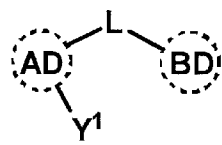
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-1		-N=N-	
DL-2-2		-N=N-	
DL-2-3		-N=N-	
DL-2-4		-N=N-	
DL-2-5		-N=N-	
DL-2-6		-N=N-	
DL-2-7		-N=N-	
DL-2-8		-N=N-	

[0088]

[化27]

式(DL-2)



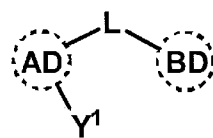
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-9		-N=N-	
DL-2-10		-N=N-	
DL-2-11		-N=N-	
DL-2-12		-N=N-	
DL-2-13		-N=N-	
DL-2-14		-N=N-	
DL-2-15		-N=N-	
DL-2-16		-N=N-	

[0089]

[化28]

式(DL-2)



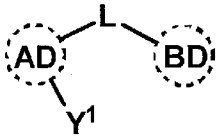
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-17		-N=N-	
DL-2-18		-N=N-	
DL-2-19		-N=N-	
DL-2-20		-N=N-	
DL-2-21		-N=N-	
DL-2-22		-N=N-	
DL-2-23		-N=N-	
DL-2-24		-N=N-	

[0090]

[化29]

式(DL-2)



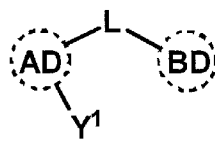
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-25		-N=N-	
DL-2-26		-N=N-	
DL-2-27		-N=N-	
DL-2-28		-N=N-	
DL-2-29		-N=N-	
DL-2-30		-N=N-	
DL-2-31		-N=N-	
DL-2-32		-N=N-	

[0091]

[化30]

式(DL-2)



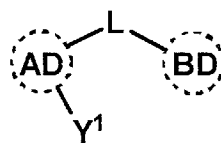
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-33			
DL-2-34			
DL-2-35			
DL-2-36			
DL-2-37			
DL-2-38			

[0092]

[化31]

式(DL-2)



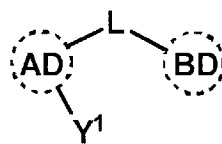
環AD—L—環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-39			
DL-2-40			
DL-2-41			
DL-2-42			
DL-2-43			
DL-2-44			
DL-2-45		-N=CH-	
DL-2-46		-CH=N-	

[0093]

[化32]

式(DL-2)



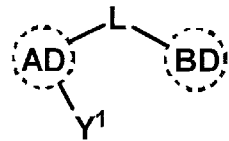
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-47		-CH=N-	
DL-2-48			
DL-2-49			
DL-2-50			
DL-2-51			
DL-2-52			

[0094]

[化33]

式(DL-2)



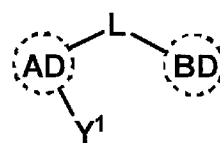
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-53			
DL-2-54			
DL-2-55			
DL-2-56			
DL-2-57			
DL-2-58			
DL-2-59			
DL-2-60			
DL-2-61			

[0095]

[化34]

式(DL-2)



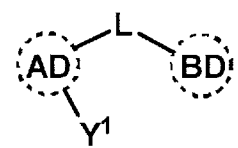
環AD-L-環BD

LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-62			
DL-2-63			
DL-2-64			
DL-2-65			
DL-2-66			
DL-2-67			
DL-2-68			
DL-2-69			
DL-2-70			

[0096]

[化35]

式(DL-2)



環AD-L-環BD

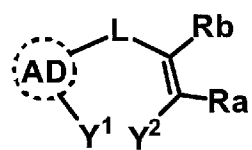
LD No.	環AD	L	環BD
DL-2-71			
DL-2-72			
DL-2-73			
DL-2-74			
DL-2-75			
DL-2-76			
DL-2-77			
DL-2-78			
DL-2-79			
DL-2-80			

[0097] 式(DL-3)で表される配位子

[0098]

[化36]

式(DL-3)

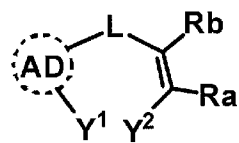
環AD-L-(C=C-Y²)

LD No.	環AD	L	C=C-Y ²
DL-3-1		-N=N-	
DL-3-2		-N=N-	
DL-3-3		-N=N-	
DL-3-4		-N=N-	
DL-3-5		-N=N-	
DL-3-6		-N=N-	
DL-3-7		-N=N-	
DL-3-8		-N=CH-	
DL-3-9		-CH=N-	

[0099]

[化37]

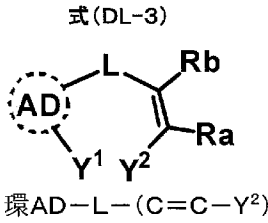
式(DL-3)

環AD-L-(C=C-Y²)

LD No.	環AD	L	C=C-Y ²
DL-3-10			
DL-3-11			
DL-3-12			
DL-3-13			
DL-3-14			

[0100]

[化38]



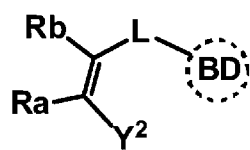
LD No.	環AD	L	C=C-Y ²
DL-3-15			

[0101] 式（DL-4）で表される配位子

[0102]

[化39]

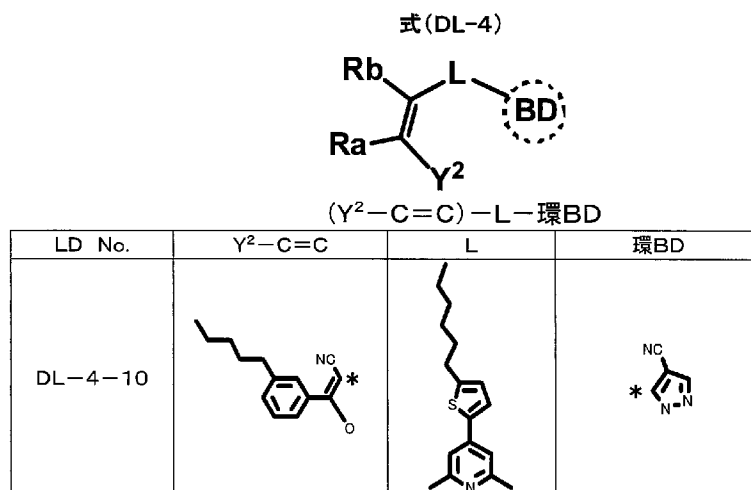
式(DL-4)

(Y²-C=C)-L-環BD

LD No.	Y ² -C=C	L	環BD
DL-4-1		-N=N-	
DL-4-2		-N=N-	
DL-4-3		-N=N-	
DL-4-4		-N=N-	
DL-4-5		-N=N-	
DL-4-6		-N=N-	
DL-4-7		-N=CH-	
DL-4-8		-CH=N-	
DL-4-9			

[0103]

[化40]



[0104] 配位子LDは、一般的なジアゾ化－カップリング反応、一般的なイミン合成反応、一般的なクロスカップリング反応などにより合成することができる。

[0105] — 配位子LA —

配位子LAは、本発明では、前記式(AL)で表される3座の配位子である。

配位子LAは半導体微粒子表面に吸着する吸着基を有する配位子である。

[0106] 式(AL)において、環A～環Cにおける芳香族ヘテロ環は、環構成のヘテロ原子に窒素原子を有し、かつ芳香族環であればどのような環でも構わない。

環A～環Cにおける芳香族ヘテロ環は、5員環または6員環が好ましく、これらの芳香族ヘテロ環は、芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環、芳香族でないヘテロ環、脂環が縮環しても構わない。また、芳香族ヘテロ環の環構成ヘテロ原子は、2～4個の窒素原子であっても、窒素原子に加えて、他のヘテロ原子、例えば、酸素原子、硫黄原子を含んでもよい。

本発明においては、芳香族ヘテロ環は非縮環の6員環またはベンゼン環が縮環した5員環が好ましい。

[0107] 芳香族ヘテロ環としては、例えば、6員環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キナゾリン環が挙げられ

、5員環としては、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、インドリン環、インダゾール環、ベンゾチアゾール環が挙げられる。

環Aおよび環Bは、非縮合の5員環または6員環、縮環（好ましくはベンゾ縮環）した5員環が好ましく、上記の芳香族ヘテロ環で例示した環が好ましい。

環Bは、非縮合の6員環が好ましく、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアゾール環がより好ましく、ピリジン環がなかでも好ましい。

[0108] これらの環A～環Cの組合せにおいて、本発明では、環A、環Bおよび環Cが、ピリジン環、ピリミジン環またはチアゾール環のいずれかであることが好ましく、環Bがピリジン環であり、環Aおよび環Cがピリジン環、キノリン環またはピリミジン環であることがより好ましく、環A～環Cのいずれもがピリジン環であることが特に好ましい。

[0109] Z^1 および Z^2 は、少なくとも一方は炭素原子であることが好ましく、両方が炭素原子の場合がより好ましい。

[0110] $Anc1 \sim Anc3$ は半導体微粒子表面に吸着する吸着基であり、該半導体微粒子表面に少なくともこれらの1つの吸着基で吸着される。

$Anc1 \sim Anc3$ は、これらのうち、 $-CO_2H$ 、 $-OH$ が好ましい。

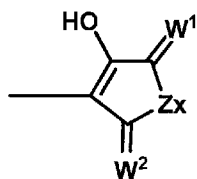
[0111] X^1 、 X^2 および X^3 は各々独立に単結合または連結基を表す。

連結基としては、結合する含窒素芳香ヘテロ環と π 共役して連結する連結基が好ましい。このような連結基としては、後述の置換基Tを2価にした基が挙げられる。

例えば、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロ芳香環基およびこれらを組み合わせた基が好ましい。これらの基は置換基を有してもよく、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

ここで、 $Anc1 \sim Anc3$ が $-OH$ の場合、 $Anc1-X^1-$ 、 $Anc2-X^2-$ 、 $Anc3-X^3-$ または、これらの連結基 $X^1 \sim X^3$ の一部を含んだ部分構造が下記式（ $AncX$ ）であるものが好ましい。

[0112] [化41]



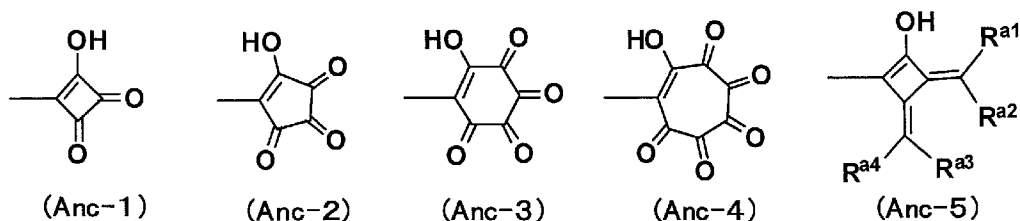
式(AncX)

[0113] 式中、 Z_x は単結合または $-[C(=W^3)]_{n_x}-$ を表す。ここで n_x は1～3の整数を表す。 $=W^1$ 、 $=W^2$ および $=W^3$ は各々独立に $=O$ または $=C(R^{a1})(R^{a2})$ を表す。 R^{a1} および R^{a2} は各々独立に置換基を表す。なお、上記式中の $-OH$ は塩を形成していてもよい。

[0114] 式(AncX)において、 $W^1 \sim W^3$ における $=C(R^{a1})(R^{a2})$ 中の R^{a1} および R^{a2} の置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。 R^{a1} および R^{a2} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基がより好ましく、アルキル基、アリール基、シアノ基がさらに好ましい。

[0115] 式(AncX)で表される基もしくは部分構造は、下記式(Anc-1)～(Anc-5)のいずれかで表される基もしくは部分構造が好ましい。

[0116] [化42]



[0117] 式中、 $R^{a1} \sim R^{a4}$ は各々独立に置換基を表す。上記式中の $-OH$ は塩を形成していてもよい。

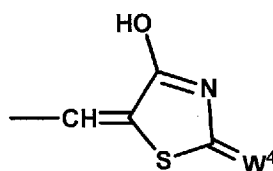
$R^{a1} \sim R^{a4}$ における置換基は、前述の R^{a1} および R^{a2} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

式(Anc-1)～(Anc-5)で表される基のうち、式(Anc-1)

) または (Anc-5) で表される基が好ましく、式 (Anc-1) で表される基が特に好ましい。

[0118] また、Anc1～Anc3が-OHである場合、Anc1-X¹-, Anc2-X²-, Anc3-X³-または、これらの連結基X¹～X³の一部を含んだ部分構造が下記式 (AncY) であるものが好ましい。

[0119] [化43]

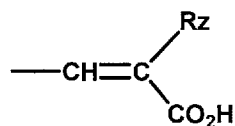


式 (AncY)

[0120] 式中、W⁴は、前記式 (AncX) におけるW¹～W³と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0121] Anc1～Anc3が-CO₂Hである場合、Anc1-X¹-, Anc2-X²-, Anc3-X³-または、これらの連結基X¹～X³の一部を含んだ部分構造が下記式 (AncZ) であるものも好ましい。

[0122] [化44]



式 (AncZ)

[0123] 式中、Rzはハメット則におけるσ_p値が0.30以上の置換基を表す。

このような基としては、例えば、シアノ基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、パーフルオロアルキル基、ニトロ基が挙げられる。

Rzは、シアノ基、アシル基（好ましくはアセチル基）、パーフルオロアルキル基（好ましくはトリフルオロメチル基）が好ましく、シアノ基が特に好ましい。

[0124] 前記式 (AL) において、 $l_1 \sim l_3$ は 1～5 の整数を表すが、1 または 2 が好ましく、1 がより好ましい。

m_1 および m_3 は、0～4 の整数を表し、 m_2 は 0～3 の整数を表し、 $m_1 \sim m_3$ の総和は 1 以上である。 $m_1 \sim m_3$ の総和は 1～3 が好ましく、2 または 3 がより好ましく、3 が特に好ましい。なかでも、 $m_1 \sim m_3$ のいずれか 2 つまたは 3 つが 1 である場合が好ましく、 $m_1 \sim m_3$ のいずれもが 1 である場合が特に好ましい。

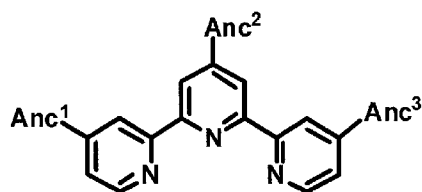
[0125] $R^1 \sim R^3$ は、置換基を表すが、該置換基としては後述の置換基 T が挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、およびハロゲン原子、シアノ基、スルホニル基等のハメットの σ_p 値が正の電子吸引性基が好ましく、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基がより好ましい。

n_1 および n_3 は各々独立に 0～2 の整数を表す。 n_2 は 0 または 1 を表す。 n_1 および n_3 は 0 または 1 が好ましく、 n_2 は 0 が好ましい。さらに好ましくは $n_1 \sim n_3$ がいずれも 0 である。

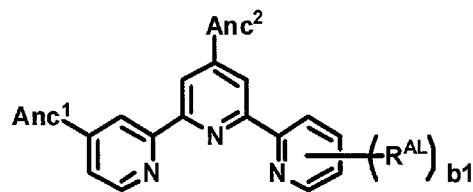
[0126] 前記式 (AL) で表される配位子は、下記式 (AL-1)～(AL-4) で表される配位子が好ましい。

[0127]

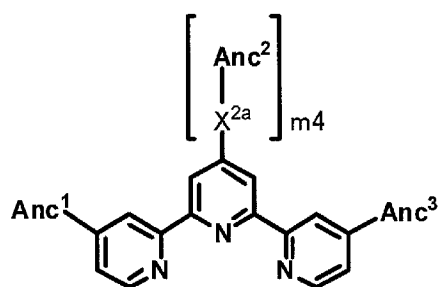
[化45]



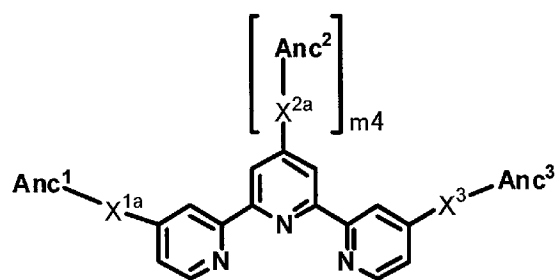
式(AL-1)



式(AL-2)



式(AL-3)



式(AL-4)

[0128] 式中、Anc¹～Anc³は各々独立に、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ もしくはこれらの塩を表す。R^{AL}はAnc¹～Anc³以外の置換基を表し、b₁は0～4の整数を表す。

X^{2a}は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}'-$ 、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基またはこれらの組み合わせにより形成される連結基を表す。ここで、R'は水素原子または置換基を表す。X^{1a}は連結基を表し、X³は単結合または連結基を表す。m₄は0または1を表す。

[0129] Anc¹～Anc³は $-\text{CO}_2\text{H}$ もしくはその塩が好ましい。

R^{AL}における置換基は、後述の置換基Tが挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基（好ましくはヘテロ芳香環基で、チオフェン環、フラン環基が好ましい）である。

b₁は0～3の整数が好ましく、0～2の整数がより好ましく、0または1がより好ましい。

[0130] X^{2a}において、R'の置換基は後述の置換基Tが挙げられる。R'は、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましい。

また、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基は置換基を有してもよく、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。

[0131] X^{2a} における、2価の飽和脂肪族基は、直鎖または分岐鎖のいずれでもよい。特に好適な2価の飽和脂肪族基はアルキレン基であり、具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン等の炭素数1～6のアルキレン基が挙げられる。

2価の芳香族炭化水素環基は、例えば、後述の置換基Tのアリール基に対応する基等が挙げられ、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。

[0132] 2価の非芳香族炭化水素環基としては、2価の飽和炭化水素環基（シクロアルキレン基）、2価の不飽和炭化水素環基で、例えば、ヒュッケル則を満たさないように炭素－炭素二重結合または炭素－炭素三重結合を1つもしくは2つ以上有する2価の炭化水素環基が挙げられる。なお、環構成原子がオキソ基（ $>C=O$ ）を含む場合、互変異性体としてエノール構造を取り得り、形式上、例えば6 π 共役となるが、これらは2価の非芳香族炭化水素環基に分類する。

[0133] 2価の芳香族ヘテロ環基としては、環A～環Cの含窒素芳香族ヘテロ環で挙げた環の2価の基が挙げられる。2価の芳香族ヘテロ環基における芳香族ヘテロ環としては、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、トリアゾール環、ピラゾール環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、フラン環が挙げられる。

[0134] 2価の非芳香族ヘテロ環基のヘテロ環基としては、飽和の2価のヘテロ環基（例えば、該環としては、ピロリジン環、モルホリン環、ピペリジン環）、不飽和でヒュッケル則を満たさない炭素－炭素二重結合および／または炭素－ヘテロ二重結合を含む2価のヘテロ環基（例えば、該環としては、2H－ピロール環、ピロリン環、イミダゾリジン環、ピラゾリジン環）、環構成原子に－S O－、－S O₂－、－C（=O）－を含むヘテロ環基（例えば、該

環としては、チオフェン-1-オキシド環、チオフェン-1, 1-ジオキシド環、ピロリドン環）が挙げられる。

[0135] エテニレン基又はエチニレン基で置換されたベンゼン環基又はチオフェン環構造を有する基、2以上のチオフェン環構造を有する基を組み合わせた基等が挙げられる。

X^{2a} は、金属錯体色素がより一層高い光電変換効率(η)を発揮する点で、直鎖または分岐鎖の2価の脂肪族炭化水素基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基であるのが好ましく、2価の芳香族炭化水素環基がより好ましく、該環としては、特にベンゼン環が好ましい。

[0136] X^{1a} は連結基を表す。ここで、連結基は単結合を含まない。

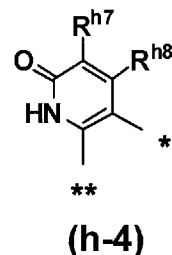
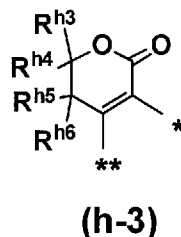
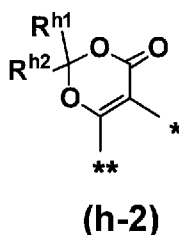
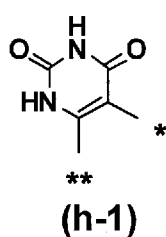
X^{1a} 、 X^3 における連結基は、 X^{2a} における連結基や、エテニレン基、エチニレン基等の2価の不飽和炭化水素基を好ましく含む。

[0137] X^{1a} 、 X^3 における連結基は、 Anc^1 または Anc^3 が結合する原子とピリジン環とが π 共役で連結する連結基が好ましい。これにより、 π 共役系の延長による吸収特性の改善効果が期待できる。このような連結基としては、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、2価の芳香族ヘテロ環基、またこれらの基が組み合わされた連結基が挙げられる。

[0138] なお、2価の非芳香族炭化水素環や2価の非芳香族ヘテロ環基でも、 π 共役系の延長できるものは好ましく、例えば2価の非芳香族ヘテロ環基では下記式(h-1)~(h-4)のような2価の不飽和ヘテロ環基〔環構成原子がオキソ基($>C=O$)と炭素-炭素二重結合を有する環の基〕が好ましい。ここで、 π 共役に係る環中の炭素-炭素二重結合は、炭素-ヘテロ原子二重結合(例えば、 $C=N$)であってもヘテロ原子-ヘテロ原子二重結合(例えば、 $N=N$)であっても構わない。

[0139]

[化46]



[0140] 式中、*および**はピリジン環、またはA n c¹もしくはA n c³との結合位置を表し、R^{h1}～R^{h8}は各々独立に水素原子または置換基を示す。R^{h1}～R^{h8}の置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。このうち、R^{h7}の置換基としては後述の置換基Tのうち電子吸引性基が挙げられ、例えばシアノ基等が好ましい。

[0141] X^{1a}、X³は、X^{2a}における連結基を含み、上記のように、 π 共役する基が好ましいが、このような基としてより好ましくは、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基（好ましくはフェニレン基）、2価のチオフェン環およびこれらの基の組合せであり、例えば、－エテニレン－フェニレン－、－エチニレン－フェニレン－、－エテニレン－2価のチオフェン環－、－エチニレン－2価のチオフェン環－、－2価のチオフェン環－2価のチオフェン環－を挙げることができる。

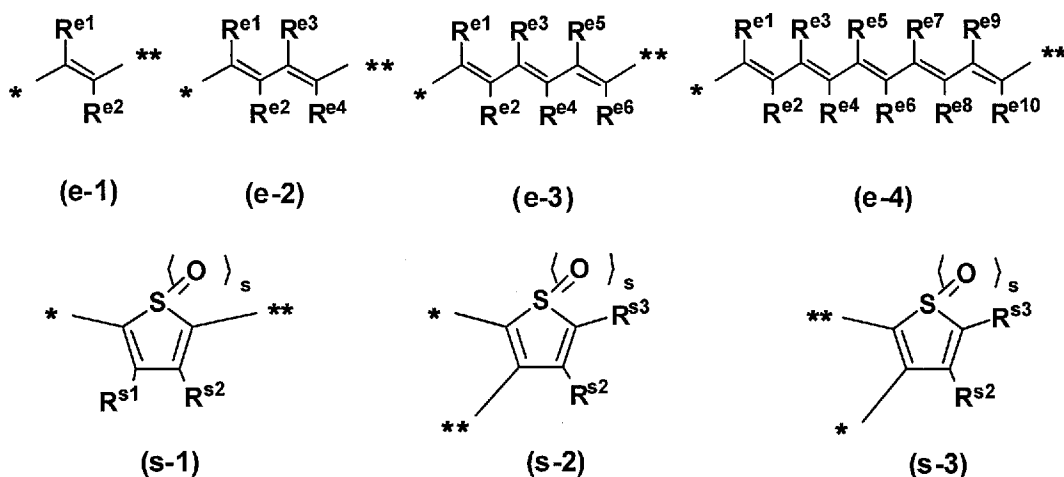
[0142] なお、連結基は後述の置換基Tで置換されていてもよく、なかでも電子吸引性の置換基で置換されていることが好ましい。電子吸引性の置換基で置換されることによって、金属錯体色素のモル吸光係数が増大し、光電変換効率が改善され、さらには性能のばらつきが低減される。このような電子吸引性基としては、例えば、フルオロアルキル基、ハロゲン原子、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換もしくは無置換のアミノスルホニル基、ニトロ基、置換もしくは無置換アミド基およびシアノ基が好適である。

[0143] X^{1a}およびX³は、金属錯体色素がより一層高い光電変換効率（ η ）を発揮する点で、置換基を有してもよいエチニレン基、2価のチオフェン環基、チ

オフェン骨格を有する不飽和ヘテロ環基またはこれらが組み合わされた連結基であることが好ましい。

置換基を有してもよいエチニレン基もしくは2～5個連結した共役基、特に下記式(e-1)～(e-4)で表される基、または、2価のチオフェン環基もしくは2価のチオフェン環骨格の不飽和ヘテロ環基、特に下記式(s-1)～(s-3)で表される基が好ましい。

[0144] [化47]



[0145] 式中、*はピリジン環との結合位置を表し、**はAnc¹またはAnc³との結合位置を表す。sは0～2の整数を表す。R^{e1}～R^{e10}、R^{s1}～R^{s3}は各々独立に水素原子または置換基を表し、複数の置換基は直接もしくは連結基を介して結合し環を形成してもよい。ここで、R^{e1}～R^{e10}、R^{s1}～R^{s3}の置換基は後述の置換基Tが挙げられ、なかでも電子吸引性基が好ましい。

[0146] 前記式(AL-3)および式(AL-4)において、m4は0または1を表すが、耐久性の観点から、1が好ましい。

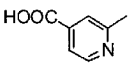
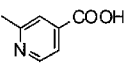
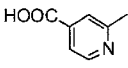
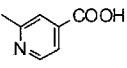
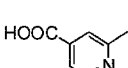
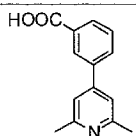
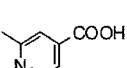
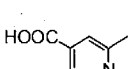
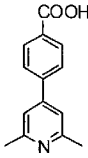
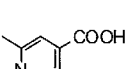
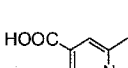
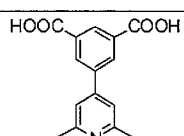
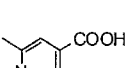
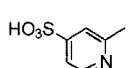
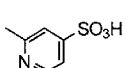
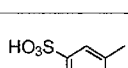
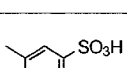
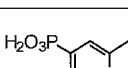
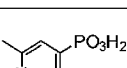
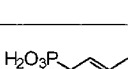
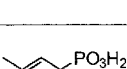
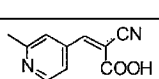
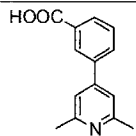
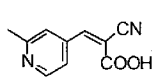
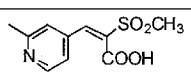
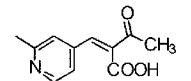
[0147] 以下に、配位子LAの具体例を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0148] 配位子LAのシリーズ1

[0149]

[化48]

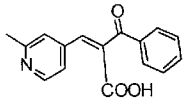
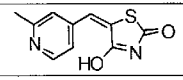
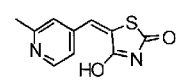
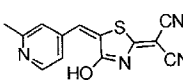
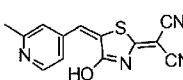
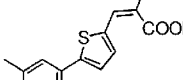
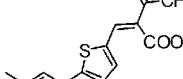
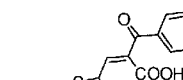
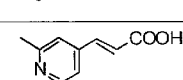
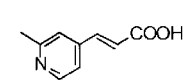
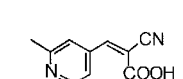
Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-1-1			
LA-1-2			
LA-1-3			
LA-1-4			
LA-1-5			
LA-1-6			
LA-1-7			
LA-1-8			
LA-1-9			
LA-1-10			
LA-1-11			
LA-1-12			
LA-1-13			

[0150]

[化49]

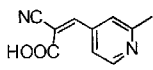
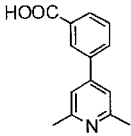
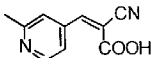
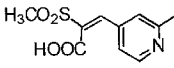
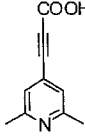
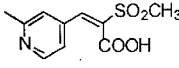
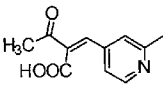
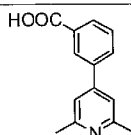
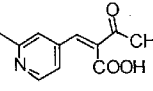
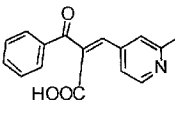
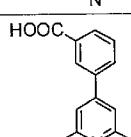
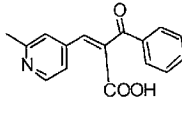
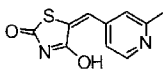
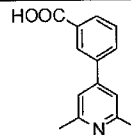
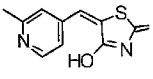
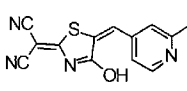
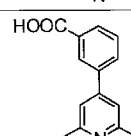
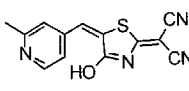
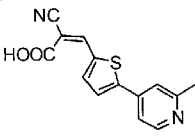
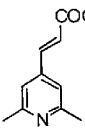
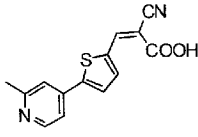
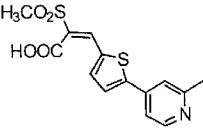
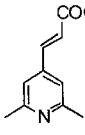
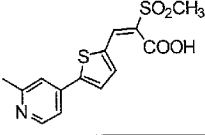
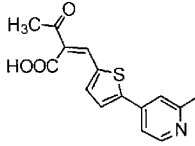
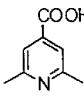
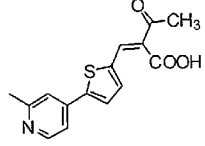
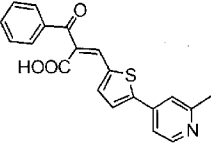
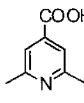
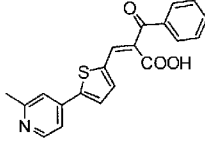
Cy101-Cy102-Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-1-14			
LA-1-15			
LA-1-16			
LA-1-17			
LA-1-18			
LA-1-19			
LA-1-20			
LA-1-21			
LA-1-22			
LA-1-23			
LA-1-24			

[0151]

[化50]

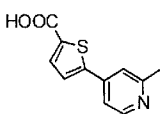
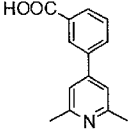
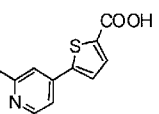
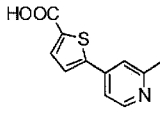
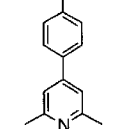
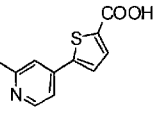
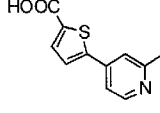
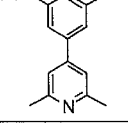
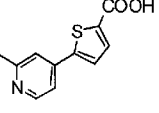
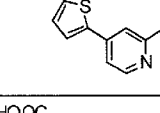
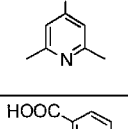
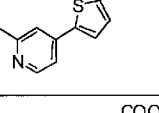
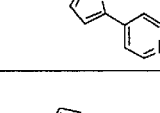
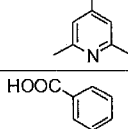
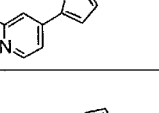
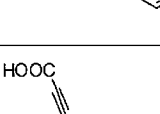
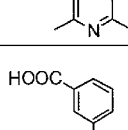
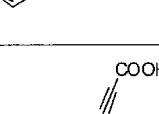
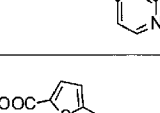
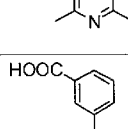
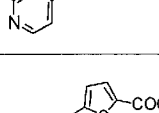
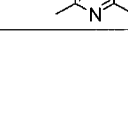
Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-1-25			
LA-1-26			
LA-1-27			
LA-1-28			
LA-1-29			
LA-1-30			
LA-1-31			
LA-1-32			
LA-1-33			
LA-1-34			

[0152]

[化51]

Cy101—Cy102—Cy103

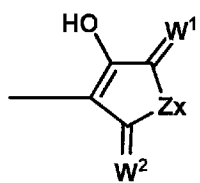
LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-1-35			
LA-1-36			
LA-1-37			
LA-1-38			
LA-1-39			
LA-1-40			
LA-1-41			
LA-1-42			

[0153] 配位子L Aのシリーズ2

3つの環のいずれかが、Anc¹~Anc³が-OHであり、かつ該-OH
 が下記式（AncX）に連結した-OHである配位子

[0154]

[化52]



式(AncX)

[0155] [化53]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-1			
LA-2-2			
LA-2-3			
LA-2-4			
LA-2-5			
LA-2-6			
LA-2-7			
LA-2-8			
LA-2-9			
LA-2-10			

[0156] [化54]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-11			
LA-2-12			
LA-2-13			
LA-2-14			
LA-2-15			
LA-2-16			
LA-2-17			
LA-2-18			
LA-2-19			
LA-2-20			
LA-2-21			

[0157]

[化55]

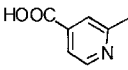
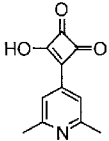
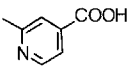
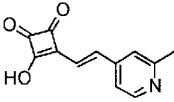
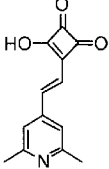
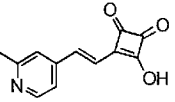
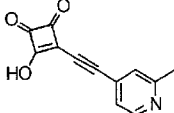
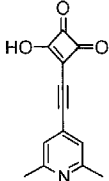
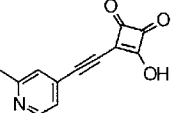
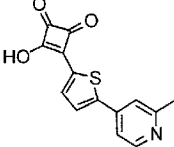
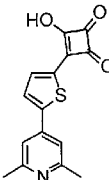
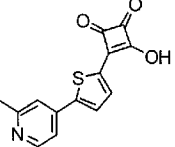
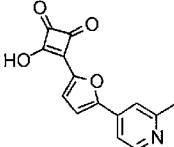
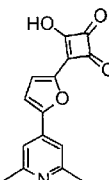
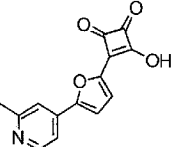
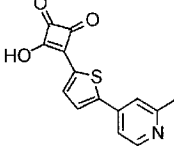
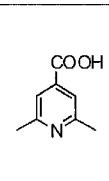
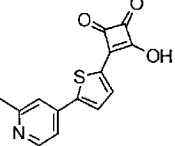
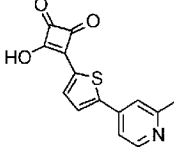
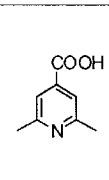
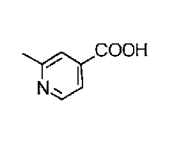
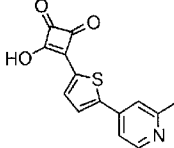
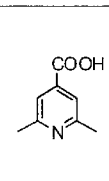
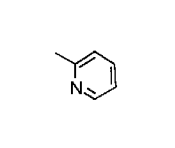
Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-22			
LA-2-23			
LA-2-24			
LA-2-25			
LA-2-26			
LA-2-27			
LA-2-28			
LA-2-29			
LA-2-30			
LA-2-31			

[0158]

[化56]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-32			
LA-2-33			
LA-2-34			
LA-2-35			
LA-2-36			
LA-2-37			
LA-2-38			
LA-2-39			

[0159]

[化57]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-40			
LA-2-41			
LA-2-42			
LA-2-43			
LA-2-44			
LA-2-45			
LA-2-46			
LA-2-47			

[0160]

[化58]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-48			
LA-2-49			
LA-2-50			
LA-2-51			
LA-2-52			
LA-2-53			
LA-2-54			
LA-2-55			
LA-2-56			

[0161]

[化59]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-57			
LA-2-58			
LA-2-59			
LA-2-60			
LA-2-61			
LA-2-62			
LA-2-63			
LA-2-64			

[0162]

[化60]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-2-65			
LA-2-66			
LA-2-67			
LA-2-68			
LA-2-69			
LA-2-70			
LA-2-71			

[0163]

[化61]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-3-1			
LA-3-2			
LA-3-3			

[0164] [化62]

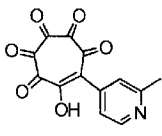
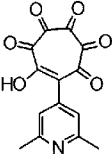
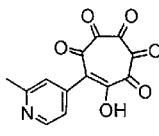
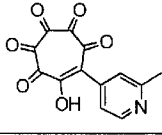
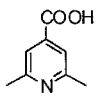
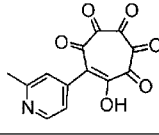
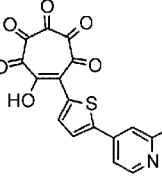
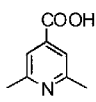
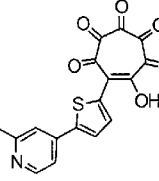
Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-4-1			
LA-4-2			
LA-4-3			

[0165]

[化63]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-5-1			
LA-5-2			
LA-5-3			

[0166]

[化64]

Cy101—Cy102—Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-6-1			
LA-6-2			
LA-6-3			
LA-6-4			
LA-6-5			
LA-6-6			
LA-6-7			
LA-6-8			
LA-6-9			
LA-6-10			

[0167]

[化65]

Cy101-Cy102-Cy103

LA No.	Cy101	Cy102	Cy103
LA-7-1			
LA-7-2			
LA-7-3			
LA-7-4			
LA-7-5			
LA-7-6			
LA-7-7			
LA-7-8			
LA-7-9			
LA-7-10			

[0168] 配位子L Aは、金属-ハロゲン交換反応、クロスカップリング反応、クネーフェナーゲル縮合反応などにより合成することができる。

[0169] — 電荷中和対イオンC I —

C Iは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。 —

般に、色素が陽イオンまたは陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するかどうかは、金属錯体色素中の金属、配位子および置換基に依存する。

置換基が解離性基を有することなどにより、金属錯体色素は解離して負電荷を持ってもよい。この場合、金属錯体色素全体の電荷はC Iにより電氣的に中性とされる。

[0170] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（例えば、テトラブチルアンモニウムイオンなどのテトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えば、テトラブチルホスホニウムイオンなどのテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン、トリエチルフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオン、金属錯体イオンまたはプロトンである。正の対イオンとしては、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（トリエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等）、プロトンが好ましい。

[0171] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えばテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン等）、アルカリ金属イオン、金属錯体イオンまたはプロトンである。正の対イオンとしては、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（トリエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等）、プロトンが好ましい。

[0172] 対イオンC Iが負の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、水酸化物イオン、ハロゲン陰イオン（例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等）、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン（酢酸イオン、トリフルオロ酢酸等）、置換もしくは無置換のアリールカルボン酸イオン（安

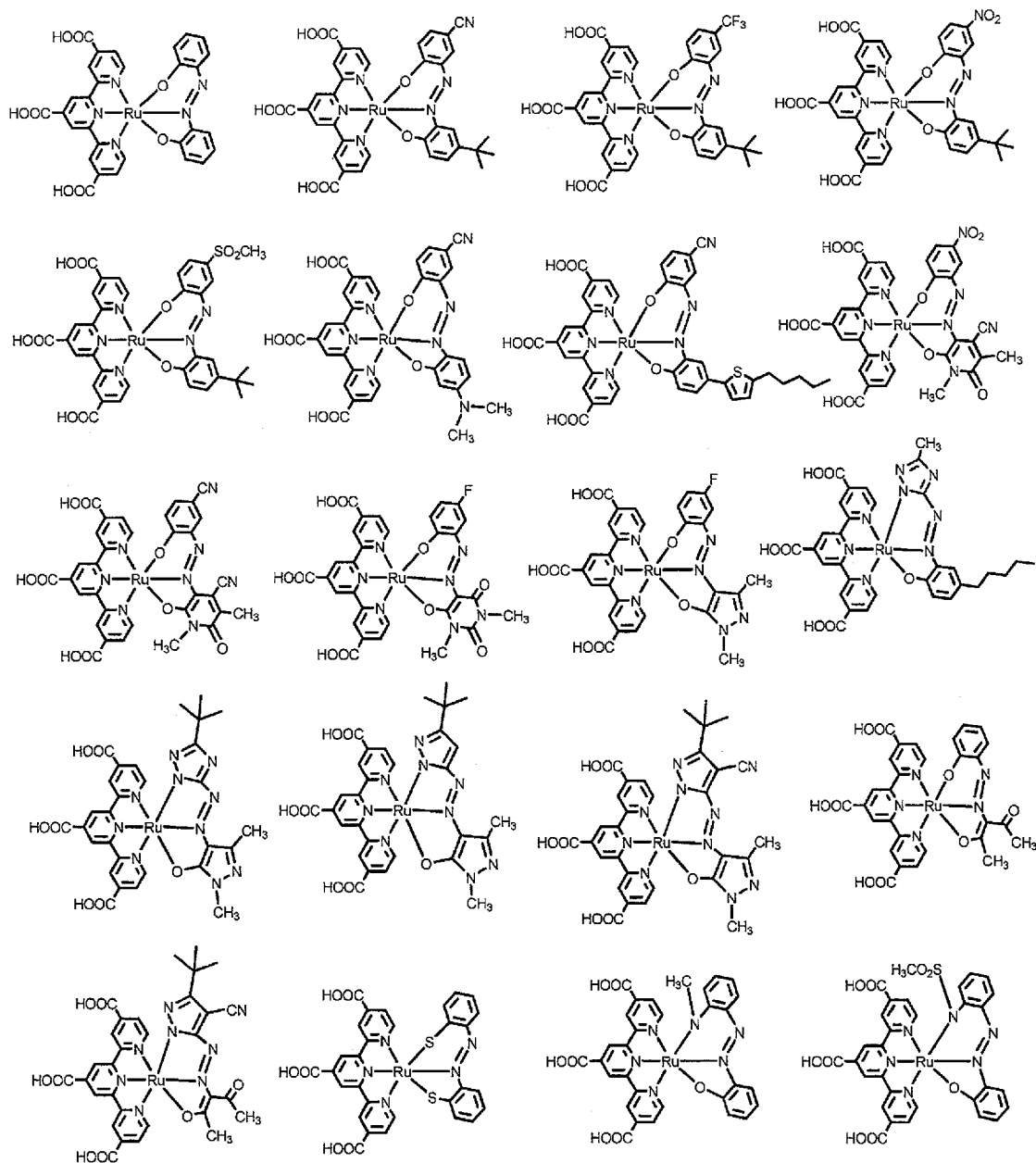
息香酸イオン等)、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン(メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等)、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン等)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、ピクリン酸イオン、が挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよく、金属錯イオン〔例えばビス(ベンゼン-1,2-ジチオラト)ニッケル(ⅠⅠⅠ)等〕も使用可能である。負の対イオンとしては、ハロゲン陰イオン、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン、アリールジスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましく、ハロゲン陰イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンがより好ましい。

[0173] — 本発明の金属錯体色素 —

以下に、本発明の式(Ⅰ)で表される金属錯体色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

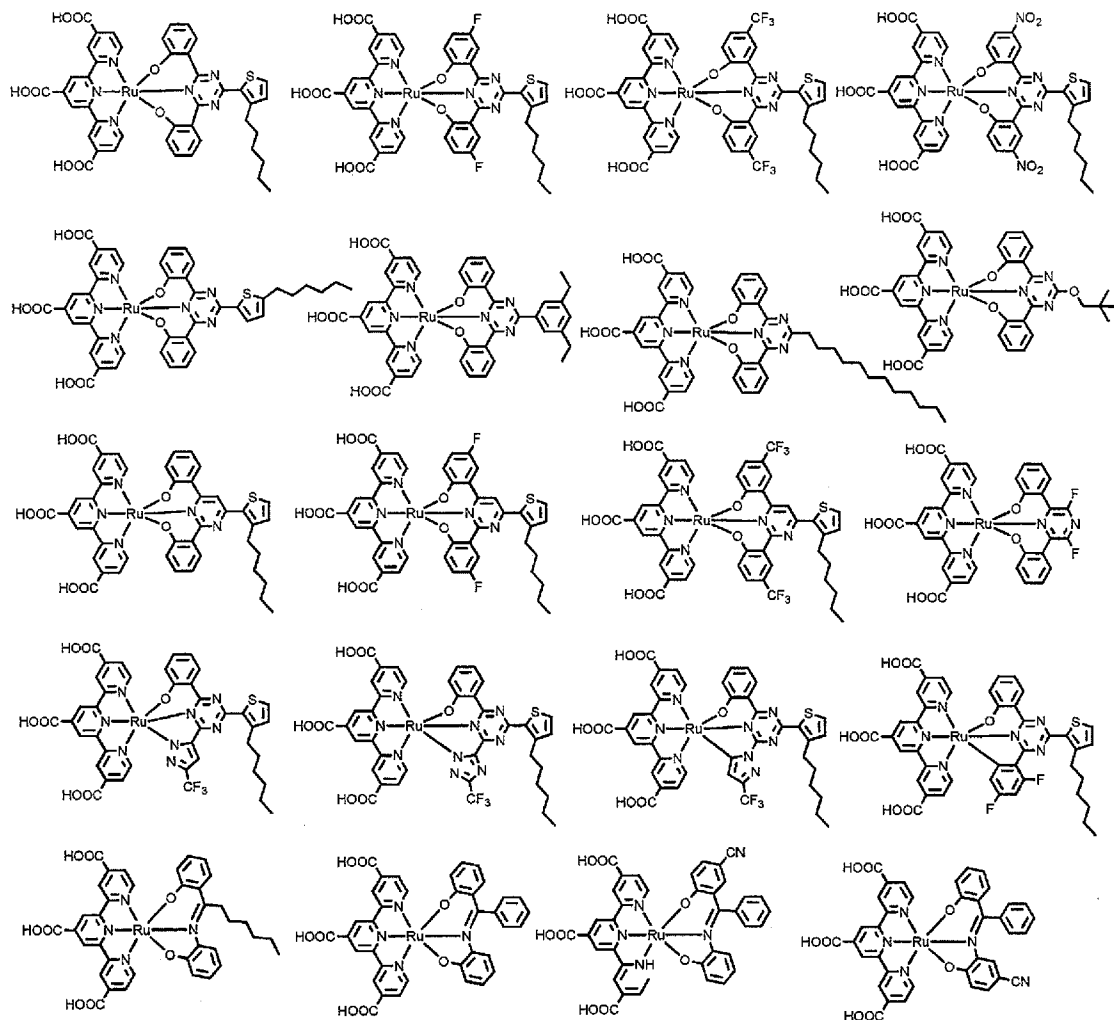
[0174]

[化66]



[0175]

[化67]



[0176] 本発明の式(1)で表される金属錯体色素は、Chemistry – A European Journal, 17 (39), 10871~10878 (2011)、Angewandte Chemie, 84, 824~826 (1972)、Dalton Transactions, 5, 770~772 (2009)、特開2001-291534号公報や当該公報に引用された方法に準じた方法、Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2054~2058 (2011)に準じた方法で合成することができる。

[0177] 本発明の金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは300~1000nmの範囲であり、より好ましくは350~950nmの範囲

であり、特に好ましくは370～900nmの範囲である。

なお、本発明の金属錯体色素は、900～1000nmにも吸収領域が存在する。

[0178] 本発明においては、本発明の金属錯体色素と他の色素を併用してもよい。

併用する色素としては、特表平7-500630号公報に記載のRu錯体色素（特に第5頁左下欄5行目～第7頁右上欄7行目に例1～例19で合成された色素）、特表2002-512729号公報に記載のRu錯体色素（特に第20頁の下から3行目～第29頁23行目に例1～例16で合成された色素）、特開2001-59062号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0087～0104に記載の色素）、特開2001-6760号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0093～0102に記載の色素）、特開2001-253894号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0009～0010に記載の色素）、特開2003-212851号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0005に記載の色素）、国際公開第2007/91525号パンフレットに記載のRu錯体色素（特に、[0067]に記載の色素）、特開2001-291534号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0120～0144に記載の色素）、特開2012-012570号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0095～0103に記載の色素）、特開平11-214730号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号0036～0047に記載の色素）、特開2012-144688号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号0039～0046および段落番号0054～0060に記載の色素）、特開2012-84503号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号0066～0076などに記載の色素）、特開2004-063274号公報に記載の有機色素（特に、段落番号0017～0021に記載の色素）、特開2005-123033号公報に記載の有機色素（特に、段落番号0021～0028に記載の色素）、特開2007-287694号公報に記載の有機色素（特に、段落番号0091～0096

に記載の色素)、特開2008-71648号公報に記載の有機色素(特に、段落番号0030~0034に記載の色素)、国際公開第2007/119525号パンフレットに記載の有機色素(特に、[0024]に記載の色素)、Angew. Chem. Int. Ed., 49, 1~5(2010)等に記載のポルフィリン色素、Angew. Chem. Int. Ed., 46, 8358(2007)等に記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

併用する色素として好ましくは、Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。

[0179] 本発明の金属錯体色素と他の色素を併用する場合、本発明の金属錯体色素の質量/他の色素の質量の比は、95/5~10/90が好ましく、95/5~50/50がより好ましく、95/5~60/40がさらに好ましく、95/5~65/35が特に好ましく、95/5~70/30が最も好ましい。

[0180] — 導電性支持体 —

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。プラスチックの支持体としては、例えば、特開2001-291534号公報の段落番号0153に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック(特開2005-135902号公報)、導電性樹脂(特開2001-160425号公報)を用いてもよい。導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開2003-123859号公報に記載の高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜を有してもよく、特開2002-260746号公報に記載のライトガイド機能を有してもよい。

[0181] 導電膜層の厚さは0.01~30 μ mであることが好ましく、0.03~25 μ mであることが更に好ましく、特に好ましくは0.05~20 μ mである。

[0182] 導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、80%以上が特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。金属酸化物としてはスズ酸化物が好ましく、インジウムスズ酸化物、フッ素ドープド酸化物が特に好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体1m²当たり0.1~100gが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

[0183] — 半導体微粒子 —

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン（チタニア）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0184] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、またはルチル型が挙げられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。チタニアナノチューブ・ナノワイヤー・ナノロッドをチタニア微粒子に混合するか、または半導体電極として用いてもよい。

[0185] 半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として0.001~1μm、分散物の平均粒径として0.01~100μmであることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、湿式法、乾式法、その他の方法が挙げられる。

[0186] 透明導電膜と半導体層（感光体層）の間には、電解質と電極が直接接触す

ることによる逆電流を防止するため、短絡防止層を形成することが好ましい。光電極と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常5000倍程度である。一般に、半導体微粒子を含む層の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が上がるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体層である感光体層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1~100 μm である。色素増感太陽電池として用いる場合は、1~50 μm が好ましく、3~30 μm がより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、100~800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で10分~10時間焼成してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は60~400 $^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

[0187] なお、半導体微粒子の支持体1 m^2 当たりの塗布量は0.5~500g、さらには5~100gが好ましい。色素の使用量は、全体で、支持体1 m^2 当たり0.01~100ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1~50ミリモル、特に好ましくは0.1~10ミリモルである。この場合、本発明の金属錯体色素の使用量は5モル%以上とすることが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.001~1ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1~0.5ミリモルである。このような色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

前記色素が塩である場合、前記特定の金属錯体色素の対イオンは特に限定されず、例えばアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン等が挙げられる。

[0188] 色素を吸着させた後に、アミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理して

もよい。好ましいアミン類としてピリジン類（例えば4-*tert*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン）等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0189] 本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子10）および色素増感太陽電池（例えば色素増感太陽電池20）においては、少なくとも上記の本発明の金属錯体色素を使用する。

[0190] — 電荷移動体層 —

本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層であり、受光電極と対極（対向電極）との間に設けられる。電荷移動体層は電解質を含む。電解質の例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩などが挙げられる。光電変換効率を高めるためには液体電解質が好ましい。液体電解質の溶媒はニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が用いられるが、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0191] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体）が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類（例えばヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、2価と3価の鉄錯体の組み合わせ（例えば赤血塩と黄血塩の組み合わせ）、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせ、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせが好ましい。

[0192] 前記コバルト錯体は、なかでも下記式（CC）で表される錯体が好ましい

。

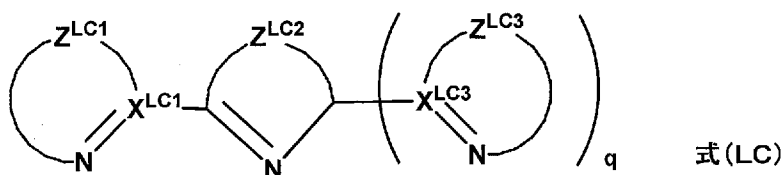
[0193] $C_o(LL)ma(X)mb \cdot Cl$ 式(CC)

[0194] 式(CC)において、LLは2座または3座の配位子を表す。Xは単座の配位子を表す。maは0～3の整数を表す。mbは0～6の整数を表す。Clは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

[0195] Clは前記式(1)におけるClが挙げられる。

LLは下記式(LC)で表される配位子が好ましい。

[0196] [化68]

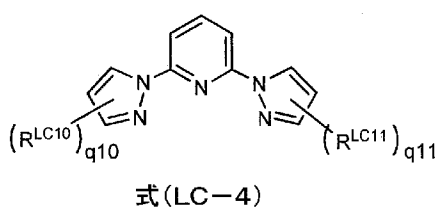
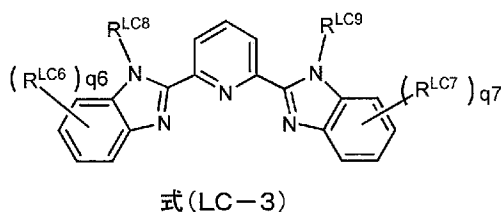
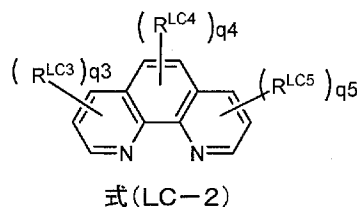
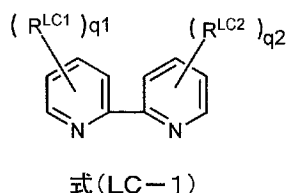


[0197] 式(LC)において、 Z^{LC1} 、 Z^{LC2} および Z^{LC3} は各々独立に、5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 Z^{LC1} 、 Z^{LC2} および Z^{LC3} は置換基を有していてもよく、置換基を介して隣接する環と閉環していてもよい。 X^{LC1} および X^{LC3} は炭素原子または窒素原子を表す。qは0または1を表す。該置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。

[0198] Xはハロゲンイオンであることが好ましい。

[0199] 上記式(LC)で表される配位子は、下記式(LC-1)～(LC-4)で表される配位子がより好ましい。

[0200] [化69]



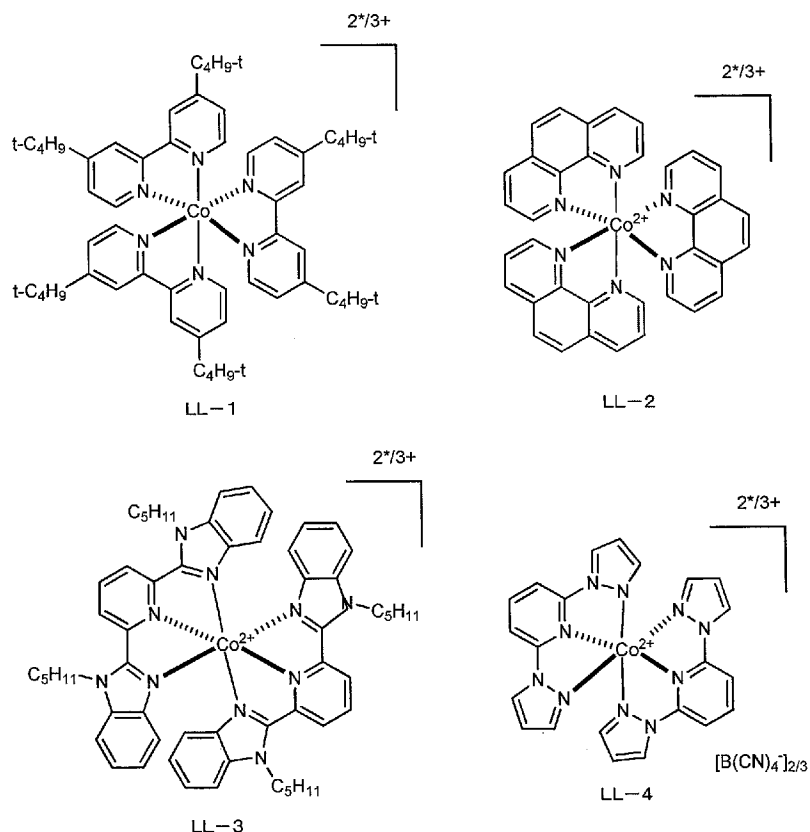
[0201] $R^{LC1} \sim R^{LC11}$ は各々独立に置換基を表す。q 1、q 2、q 6 および q 7 は各々独立に、0～4 の整数を表す。q 3、q 5、q 10 および q 11 は各々独立に、0～3 の整数を表す。q 4 は 0～2 の整数を表す。

[0202] 式 (LC-1) ～ (LC-4) において、 $R^{LC1} \sim R^{LC11}$ の置換基としては例えば、脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。置換基の具体的な例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環等を挙げることができる。好ましい例としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、n-ブチル、n-ヘキシル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-ドデシル、シクロヘキシル、ベンジル等）、アリール基（例えばフェニル、トリル、ナフチル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、n-ブチルチオ、n-ヘキシルチオ、2-エチルヘキシルチオ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフトキシ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、ヘテロ環基（例えば、2-チエニル、2-フリル等）を挙げることができる。

[0203] 式 (LC) で表されるコバルト錯体の具体例としては、例えば以下の錯体が挙げられる。

[0204]

[化70]



[0205] 電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせを用いる場合、5員環または6員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。

[0206] 酸化還元対を、これらを溶かす有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチルイミダゾリノン、3-メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマーとしては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。この場合のポリマーの添加量は1～50質量%である。また、 γ -ブチロラクトンを電解液に含んでいてもよく、これ

によりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり変換効率が向上する。

- [0207] 電解質への添加物として、前述の4-tert-ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物およびアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物および窒素を含まない複素環を加えることができる。
- [0208] また、光電変換効率を向上するために、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。
- [0209] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウムまたはトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持っていてもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。
- [0210] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。
- [0211] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい。ゲル化剤としては、分子量1000以下の有機化合物、分子量500～5000の範囲のSi含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物からできる有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。
- [0212] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物またはモノマー、架橋剤

、電解質および溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いてもよい。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖の繰り返し単位中に持つ高分子およびこれらを求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メタクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアルキレングリコールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加してもよい。

[0213] マトリックスポリマーとして2官能以上のイソシアネートを一方の成分として、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基などの官能基と反応させた架橋ポリマーを含む系を用いても良い。また、ヒドロシル基と二重結合性化合物による架橋高分子、ポリスルホン酸またはポリカルボン酸などを2価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いてもよい。

[0214] 上記擬固体の電解質との組み合わせで好ましく用いることができる溶媒としては、特定のリン酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定の比誘電率を持つ溶媒などが挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させてもよく、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0215] 以上の液体電解質および擬固体電解質の代わりにp型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層、例えば、CuI、CuNCsなどを用いることができる。また、Nature, vol. 486, p. 487 (2012) 等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いても良い。ホール輸送層として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリシランなどの導電性高分子および2個の環がC、Siなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物

、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0216] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度が必要である。好ましい濃度としては合計で0.01モル/L以上であり、より好ましくは0.1モル/L以上であり、特に好ましくは0.3モル/L以上である。この場合の上限は特に制限はないが、通常5モル/L程度である。

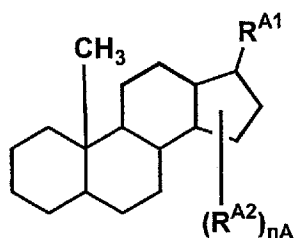
[0217] — 共吸着剤 —

本発明の光電変換素子においては、本発明の金属錯体色素または必要により併用する色素とともに共吸着剤を使用することが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基もしくはその塩の基）を1つ以上有する共吸着剤が好ましく、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、例えばブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノデオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

[0218] 好ましい共吸着剤は、下記式（CA）で表される化合物である。

[0219] [化71]



式（CA）

[0220] 式中、R^{A1}は酸性基を有する置換基を表す。R^{A2}は置換基を表す。n_Aは0以上の整数を表す。

酸性基は、先に示したものと同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{A1} は、これらの中でも、カルボキシ基またはスルホ基もしくはそれらの塩が置換したアルキル基が好ましく、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2H$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CONHCH_2CH_2SO_3H$ がさらに好ましい。

R^{A2} としては、後述の置換基Tが挙げられるが、中でもアルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アリールアミノカルボニルオキシ基が好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基がより好ましい。

n_A は2～4であることが好ましい。

[0221] これらの具体的化合物は、上述のステロイド骨格を有する化合物として例示した化合物が挙げられる。

[0222] 本発明の共吸着剤は、半導体微粒子に吸着させることにより、色素の非効率な会合を抑制する効果および半導体微粒子表面から電解質中のレドックス系への逆電子移動を防止する効果がある。共吸着剤の使用量は特に限定されないが、上記色素1モルに対して、好ましくは1～200モル、さらに好ましくは10～150モル、特に好ましくは20～50モルであることが上記の作用を効果的に発現させられ、好ましい。

[0223] <置換基T>

本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基および配位子についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Tが挙げられる。

また、本明細書において、単に置換基としてしか記載されていない場合は、この置換基Tを参照するものであり、また、各々の基、例えば、アルキル基、が記載されているのみの時は、この置換基Tの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0224] 置換基Tとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、エチニル、ブタジニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数5～20で、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20で、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する5員環または6員環のヘテロ環基がより好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アルケニルオキシ基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等）、アルキニルオキシ基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、2-プロピニルオキシ、4-ブチニルオキシ等）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ）、

[0225] アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20で、例えば、エトキシ

カルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、シクロアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数4~20で、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~20で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、N-アリルアミノ、N-(2-プロピニル)アミノ、N-シクロヘキシルアミノ、N-シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルファモイル基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのカルバモイル基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、

[0226] アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N

ーシクロヘキシルスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数3~20で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、4-メチルシクロヘキシルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26で、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~20で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、

[0227] シリル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシル基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、上記アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはシアノ基が挙げられる。

[0228] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリ

ール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0229] <対極（対向電極）>

対極は、色素増感太陽電池（光電気化学電池）の正極として働くものであることが好ましい。対極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0230] 本発明は、特許第4260494号公報、特開2004-146425号公報、特開2000-340269号公報、特開2002-289274号公報、特開2004-152613号公報、特開平9-27352号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開2004-152613号公報、特開2000-90989号公報、特開2003-217688号公報、特開2002-367686号公報、特開2003-323818号公報、特開2001-43907号公報、特開2000-340269号公報、特開2005-85500号公報、特開2004-273272号公報、特開2000-323190号公報、特開2000-228234号公報、特開2001-266963号公報、特開2001-185244号公報、特表2001-525108号公報、特開2001-203377号公報、特開2000-100483号公報、特開2001-210390号公報、特開2002-280587号公報、特開200

1-273937号公報、特開2000-285977号公報、特開2001-320068号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

[0231] <<色素溶液、それを用いた色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法>>

本発明においては、本発明の金属錯体色素を含有する色素溶液を使用して色素吸着電極を製造することが好ましい。

このような色素溶液には、本発明の金属錯体色素が溶媒に溶解されてなり、必要により共吸着剤や他の成分を含んでもよい。

使用する溶媒としては、特開2001-291534号公報に記載の溶媒が挙げられるが特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、炭化水素類、および、これらの2種以上の混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0232] 色素溶液は共吸着剤を含有することが好ましく、共吸着剤としては、前述の共吸着剤が好ましく、なかでも前記式(CA)で表される化合物が好ましい。

ここで、本発明の色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を製造する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素や共吸着剤が濃度調整されているものが好ましい。本発明においては、本発明の金属錯体色素を0.001~0.1質量%含有することが好ましい。

[0233] 色素溶液は、水分含有量を調整することが特に好ましく、従って、本発明では水の含有量(含有率)を0~0.1質量%に調整することが好ましい。

同様に、光電変換素子や色素増感太陽電池における電解質の水分含有量の

調整も、本発明の効果を効果的に奏するために好ましく、このため、この電解液の水分含有量（含有率）を 0～0.1 質量％に調整することが好ましい。この電解質の調整は、色素溶液で行なうのが特に好ましい。

[0234] 本発明では、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に金属錯体色素を担持させてなる色素増感太陽電池用の半導体電極である色素吸着電極が好ましい。

すなわち、色素増感太陽電池用の色素吸着電極は、上記色素溶液から得られてなる組成物を、半導体微粒子を付与した導電性支持体上に塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としたものが好ましい。

本発明では、この色素増感太陽電池用の色素吸着電極を使用し、電解質、および対極を準備し、これらを用いて組み立てることで、色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

实施例

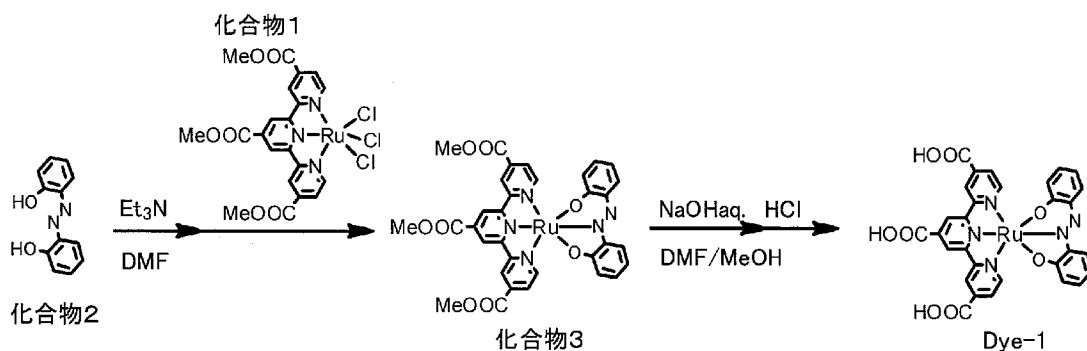
[0235] 以下に実施例に基づき、本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0236] 実施例 1 [金属錯体色素の合成]

・ 金属錯体色素 Dye-1 の合成

下記反応スキームに従い、金属錯体色素Dye-1を合成した。

[0237] [1772]



[0238] (i) 化合物 3 の合成

化合物2を80mgと、N，N-ジメチルホルムアミド2mlを10ml
のナスフラスコに入れ、攪拌した。そこへ、トリエチルアミン0.11ml

を加えた後、化合物 1 を 200 mg 加え、120℃で6時間加熱撹拌した。室温に戻し、メタノール 10 ml を加えて沈殿物を吸引ろ過し、メタノール洗浄を施し、化合物 3 を 110 mg 得た。

[0239] (i i) 金属錯体色素 Dye-1 の合成

化合物 3 を 350 mg と、N, N-ジメチルホルムアミド 1 ml を 10 ml のナスフラスコに入れ、撹拌した。そこへ、水酸化ナトリウム 14 mg を蒸留水 0.3 ml に溶かした溶液を滴下し、35~45℃で30分撹拌した。メタノールを加え、更に 1.5 時間撹拌し、次いで塩酸を pH 2 になるまで加えた。生成した沈殿物をろ過、水洗し、乾燥を施すことで金属錯体色素 Dye-1 を 32 mg 得た。得られた化合物は ESI-MS により同定した。

ESI-MS : $[M-H]^+ = 680.0$

[0240] 可視吸収スペクトルを図 3 および 4 に示す。

金属錯体色素 Dye-1 を 17 μ mol/L の濃度にして、島津製作所社製の UV-3600 で測定した。

図 3 は測定溶媒が N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、図 4 は 340 mmol/L テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド (TBAOH) のメタノール溶液でのスペクトル図である。

また、後述の実施例 2 における試料番号 101 に準じてモデル的な半導体膜 (金属錯体色素 Dye-1 を吸着させた酸化チタン膜) での可視吸収スペクトルを図 5 に示す。

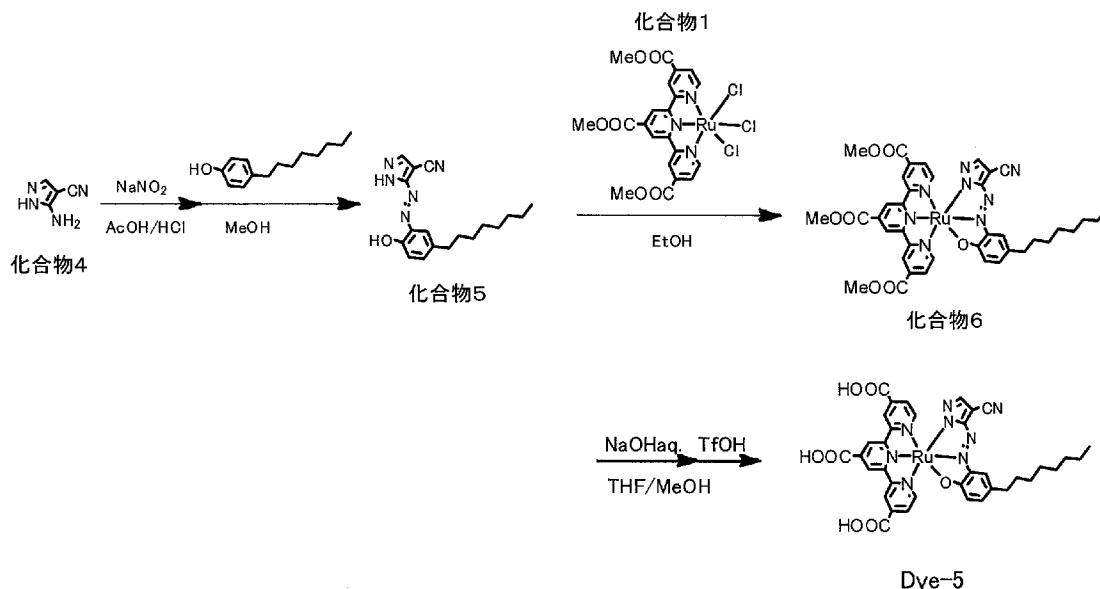
340 mmol/L テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド (TBAOH) 含有メタノール溶液の可視吸収スペクトル (図 4) は、金属錯体色素 Dye-1 を吸着させた酸化チタン膜での可視吸収スペクトル (図 5) と類似していることがわかる。

[0241] ・金属錯体色素 Dye-5 の合成

下記反応スキームに従い、金属錯体色素 Dye-5 を合成した。

[0242]

[化73]



[0243] (i) 化合物5の合成

化合物4を0.5gと、酢酸3ml、塩酸1.63mlを100mlの3つ口フラスコに入れ、撹拌した。氷浴で5℃以下にし、そこへ亜硝酸ナトリウム0.408gを蒸留水1mlに溶解させた溶液をゆっくり滴下し、30分撹拌した。別途、4-オクチルフェノール1.11g、メタノール10mlを100mlの3つ口フラスコに入れ、氷浴で10℃以下に保ちながら撹拌しているところに、上記のジアゾニウム塩を含んだ反応液をゆっくり滴下し、1時間反応させた。室温に戻し、沈殿物をろ過し、水洗、イソプロピルアルコール／ヘキサン混合液での洗浄を施し、化合物5を520mg得た。

[0244] (ii) 化合物6の合成

化合物5を100mgと、エタノール3mlを10mlのナスフラスコに入れ、撹拌した。そこへ、トリエチルアミン0.16mlを加えた後、化合物1を172mg加え、6時間加熱還流させた。室温に戻し、エタノール10mlを加えて沈殿物を吸引ろ過し、エタノール洗浄を施した。塩化メチレン／メタノールを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、化合物6を164mg得た。

[0245] (iii) 金属錯体色素Dye-5の合成

化合物6を160mgと、テトラヒドロフラン1ml、メタノール1mlを10mlのナスフラスコに入れ、攪拌した。そこへ、水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、室温で1時間攪拌した。次いで1Nのトリフルオロ酢酸水溶液をpH2になるまで加えた。生成した沈殿物をろ過、水洗し、乾燥を施すことで金属錯体色素Dye-5を58mg得た。得られた化合物はESI-MSにより同定した。

ESI-MS: $[M-H]^+ = 791$

[0246] 可視吸収スペクトルを図6に示す。

金属錯体色素Dye-1と同様にして測定した。測定溶媒は340mmol/Lテトラブチルアンモニウムヒドロキサイド(TBAOH)メタノール溶液である。

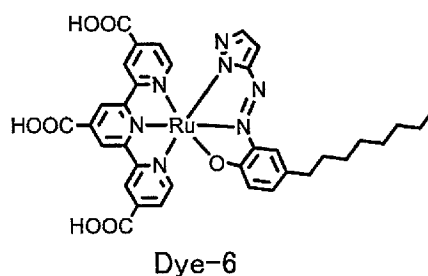
また、金属錯体色素Dye-1と同様にして、モデル的な半導体膜(金属錯体色素Dye-5を吸着させた酸化チタン膜)での可視吸収スペクトルを図7に示す。

[0247] ・金属錯体色素Dye-6の合成

金属錯体色素Dye-1およびDye-5と同様にして、下記金属錯体色素Dye-6を合成した。

得られた金属錯体色素Dye-6の同定は、ESI-MSにより行った。

[0248] [化74]

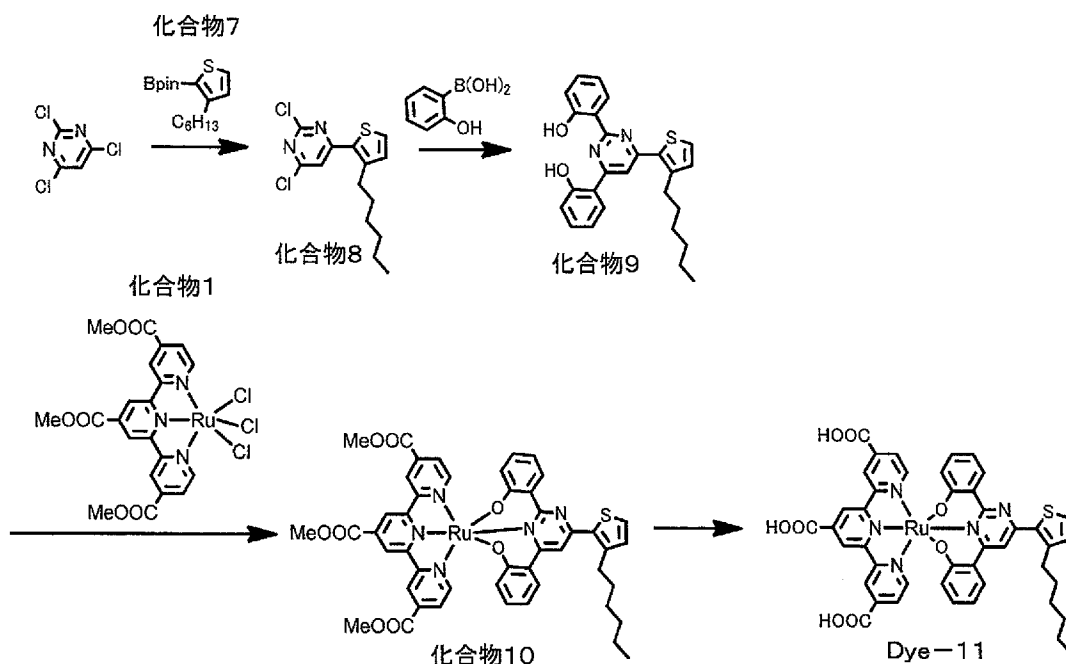


[0249] 金属錯体色素Dye-1と同様にして、モデル的な半導体膜(金属錯体色素Dye-6を吸着させた酸化チタン膜)での可視吸収スペクトルを図8に示す。

[0250] ・金属錯体色素Dye-11の合成

下記反応スキームに従い、金属錯体色素Dye-11を合成した。

[0251] [化75]



[0252] (i) 化合物8の合成

100 ml の三つ口フラスコに炭酸カリウム 9.04 g、蒸留水 30 ml、トルエン 30 ml を入れ、脱気および窒素置換を施した。次いで、2,4,6-トリクロロピリミジン 9 g、化合物 7 を 4.81 g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.945 g を加え、120℃で9時間加熱攪拌した。室温に戻し、水層を除去しヘキサン／酢酸エチルを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を施すことで、化合物 8 を 83.4 g 得た。

[0253] (ii) 化合物9の合成

100 ml の三つ口フラスコに化合物 8 を 1.5 g、三リン酸カリウム 4.04 g、蒸留水 15 ml、テトラヒドロフラン 15 ml を入れ、脱気および窒素置換を施した。SPHOS 0.469 g、2-ヒドロキシフェニルボロン酸 2.3 g、酢酸パラジウム 0.107 g を加え、80℃で3.5時間加熱攪拌した。塩酸で酸性にし、水層除去、減圧濃縮を施した後、ヘキサン／酢酸エチルを溶離液としたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精

製を施すことで、化合物 9 を 1.07 g 得た。得られた化合物の同定は¹H-NMR により行った。

[0254] (iii) 化合物 10 の合成

化合物 1 を 71.4 mg、化合物 9 を 50 mg、メタノール 1 ml を 50 ml のナスフラスコに入れ、攪拌しながらトリエチルアミン 0.065 ml を加え、80℃にて3時間過熱攪拌した。室温に戻し、沈殿物をろ過、メタノール洗浄することで、化合物 10 を 92 mg 得た。得られた化合物の同定は¹H-NMR により行った。

[0255] (iv) 金属錯体色素 Dye-11

100 ml の三つ口フラスコに化合物 10 を 90 mg、テトラヒドロフラン 5 ml、メタノール 5 ml を入れ、攪拌しながら 3 N 水酸化ナトリウム水溶液 1.2 ml を滴下した。室温で 3 時間攪拌した後、1 N トリフルオロメタンスルホン酸/メタノール溶液を用いて酸性にした。沈殿物をろ過、メタノール洗浄することで金属錯体色素 Dye-11 を 80 mg 得た。得られた化合物の同定は、ESI-MS により行った。

$$[M-H]^+ = 896.1$$

[0256] 金属錯体色素 Dye-1 と同様にして、340 mmol/L テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド (TBAOH) のメタノール溶液での可視吸収スペクトルを図 9 に示す。

また、金属錯体色素 Dye-1 と同様にして、モデル的な半導体膜（金属錯体色素 Dye-11 を吸着させた酸化チタン膜）での可視吸収スペクトルを図 10 に示す。

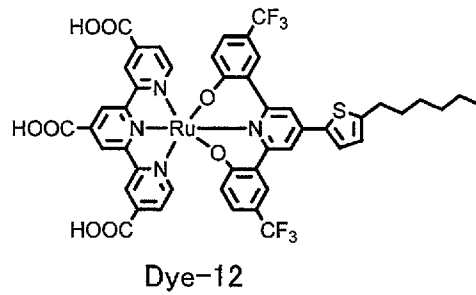
[0257] ・金属錯体色素 Dye-12 の合成

金属錯体色素 Dye-1 および Dye-5 と同様にして、下記金属錯体色素 Dye-12 を合成した。

得られた金属錯体色素 Dye-12 の同定は、ESI-MS により行った。

[0258]

[化76]



[0259] 金属錯体色素Dye-1と同様にして、モデル的な半導体膜（金属錯体色素Dye-12を吸着させた酸化チタン膜）での可視吸収スペクトルを図1に示す。

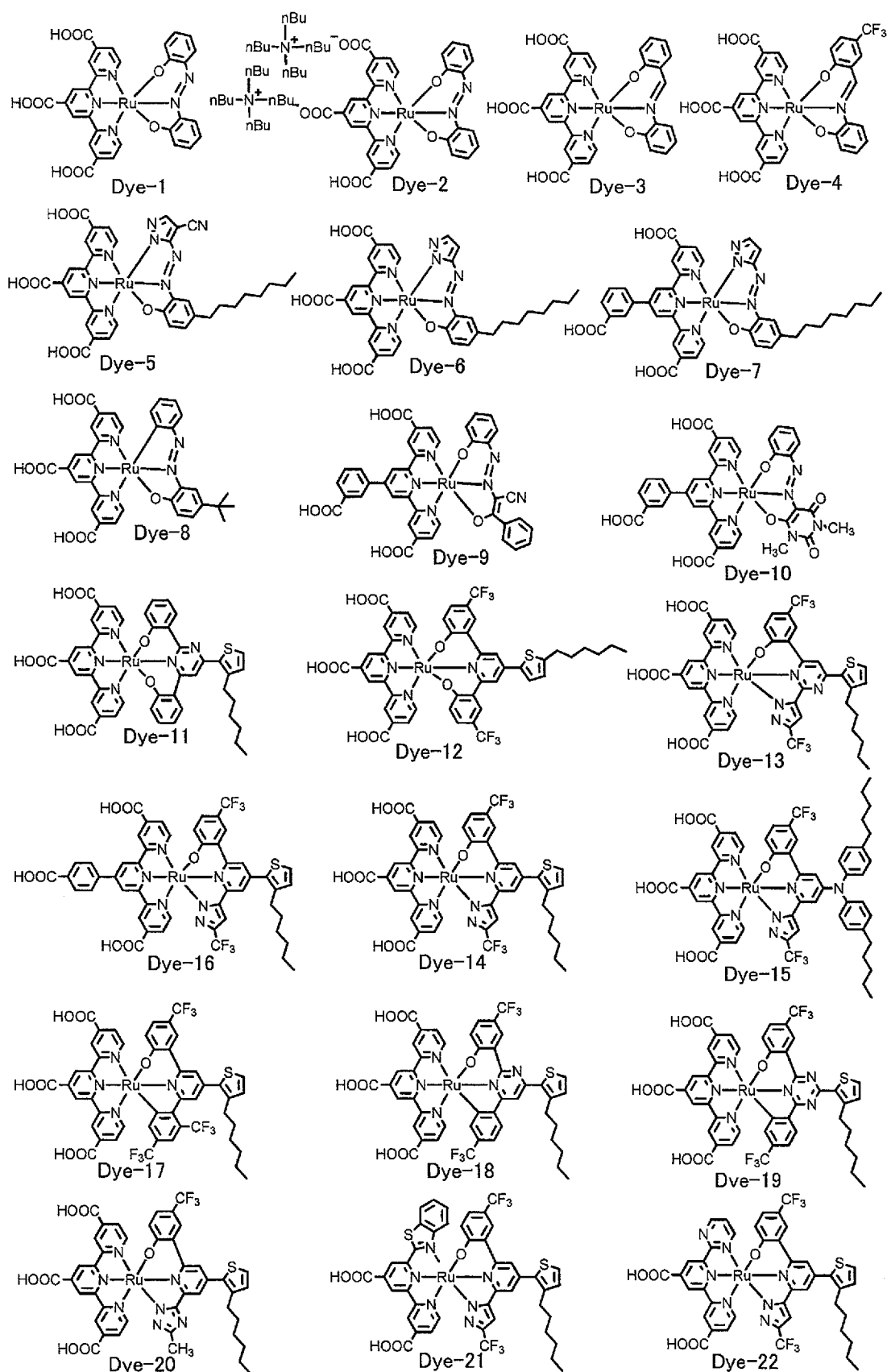
[0260] ・金属錯体色素Dye-2～Dye-4、Dye-7～Dye-10およびDye-13～Dye-24の合成

金属錯体色素Dye-1、Dye-5およびDye-11と同様にして、下記の金属錯体色素Dye-2～Dye-4、Dye-7～Dye-10およびDye-13～Dye-24を合成した。

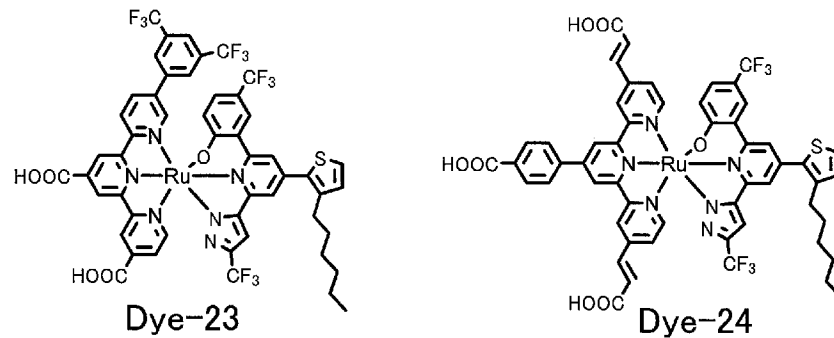
得られた金属錯体色素Dye-2～Dye-4、Dye-7～Dye-10およびDye-13～Dye-24の同定は、ESI-MSにより行った。

[0261]

[化77]



[0262] [化78]



[0263] 下記表 1 に、これらの金属錯体色素のESI-MSの結果を示す。

[0264] [表1]

金属錯体色素	ESI-MS $[M-H]^+$
Dye-2	680. 0、242. 3
Dye-3	679. 0
Dye-4	747. 0
Dye-6	766. 2
Dye-7	842. 2
Dye-8	720. 1
Dye-9	807. 1
Dye-10	818. 1
Dye-12	1031. 1
Dye-13	1006. 1
Dye-14	1005. 1
Dye-15	1146. 3
Dye-16	1081. 1
Dye-17	1083. 1
Dye-18	1016. 1
Dye-19	1017. 1
Dye-20	952. 1
Dye-21	1032. 1
Dye-22	962. 1
Dye-23	1172. 1
Dye-24	1132. 2

[0265] 実施例 2 [色素増感太陽電池]

以下の手順により、色素増感太陽電池を作製した。

特開 2002-289274 号公報に記載の図 5 に示されている光電極 12 と同様の構成を有する光電極を作製し、さらに、光電極を用いて、同公報の図 3 に示されている光電極以外は色素増感型太陽電池 20 と同様の構成を

有する $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のスケールの色素増感型太陽電池を作製した。具体的な構成は本願の図面に添付の図 2 に示した。本願の図 2 において、41 が透明電極、42 が半導体電極、43 が透明導電膜、44 が基板、45 が半導体層、46 が光散乱層、40 が光電極、20 が色素増感太陽電池、CE が対極、E が電解質、S がスペーサーである。

[0266] (ペーストの調製)

(ペースト A) 球形の TiO_2 粒子 (アナターゼ、平均粒径 ; 25 nm 、以下、球形 TiO_2 粒子 A という) を硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。

(ペースト 1) 球形 TiO_2 粒子 A と、球形の TiO_2 粒子 (アナターゼ、平均粒径 ; 200 nm 、以下、球形 TiO_2 粒子 B という) とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト (TiO_2 粒子 A の質量 : TiO_2 粒子 B の質量 = $30 : 70$) を調製した。

(ペースト 2) ペースト A に、棒状 TiO_2 粒子 (アナターゼ、直径 ; 100 nm 、アスペクト比 ; 5、以下、棒状 TiO_2 粒子 C という) を混合し、棒状 TiO_2 粒子 C の質量 : ペースト A の質量 = $30 : 70$ のペーストを調製した。

[0267] (光電極の作製)

ガラス基板上にフッ素ドーパされた SnO_2 導電膜 (膜厚 ; 500 nm) を形成した透明電極を準備した。そして、この SnO_2 導電膜上に、上記ペースト 1 をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、 450°C の条件のもとで焼成した。更に、ペースト 2 を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 SnO_2 導電膜上に本願図面の図 2 に示す半導体電極 42 と同様の構成の半導体電極 (受光面の面積 ; $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 、層厚 ; $16\text{ }\mu\text{m}$ 、色素吸着層の層厚 ; $12\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層の層厚 ; $4\text{ }\mu\text{m}$ 、光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 C の含有率 ; 30 質量%) を形成し、

色素を含有していない光電極を作製した。

[0268] (色素吸着)

次に、色素を含有していない半導体電極に色素を以下のようにして吸着させた。まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒として、これに下記表2に記載の金属錯体色素を、その濃度が $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ となるように溶解し、さらに共吸着剤として、ケノデオキシコール酸とコール酸の等モル混合物を金属錯体色素1モルに対して20モル加え、各色素溶液を調製した。この色素溶液をカール・フィッシャー滴定により水分量を測定したところ、水は0.01質量%未満であった。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、これにより、半導体電極に色素が約 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 吸着し、光電極10を完成させた。

[0269] (太陽電池の組み立て)

次に、対極CEとして上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極(Pt薄膜の厚さ; 100nm)、電解質Eとして、ヨウ素、ヨウ化リチウムおよび4-tert-ブチルピリジンを含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスパーサーS(商品名:「サーリン」)を準備し、特開2002-289274号公報に記載の図3に示されているように、光電極40と対極CEとスパーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して光電極を使用した色素増感太陽電池(試料番号101~118およびc01~c03)を完成させた。

このようにして作製した各色素増感太陽電池の性能を評価した。

[0270] <波長900nmおよび950nmでの分光感度特性>

波長300~1000nmにおけるIPCE(量子収率)をペクセル社製のIPCE測定装置にて測定した。このうち、900nmと950nmにおけるIPCEを下記基準で評価した。

[0271] 評価基準

A: 比較化合物(2)に対して1.10倍以上

B : 比較化合物 (2) に対して 1.01 倍以上 1.10 倍未満

C : 比較化合物 (2) に対して 1.01 倍未満

[0272] <熱劣化の評価>

各色素増感太陽電池を 40℃ の恒温槽に入れて耐熱試験を行った。耐熱試験前の色素増感太陽電池および耐熱試験 12 時間後の色素増感太陽電池について電流を評価した。耐熱試験後の電流値の減少分を耐熱試験前の電流値で割った値を熱劣化率として、求められた熱劣化率を、下記の比較化合物 (1) に対し、以下の基準で評価した。

[0273] 評価基準

A : 0.9 倍未満のもの

B : 0.9 倍以上 1 倍未満のもの

C : 1 倍以上のもの

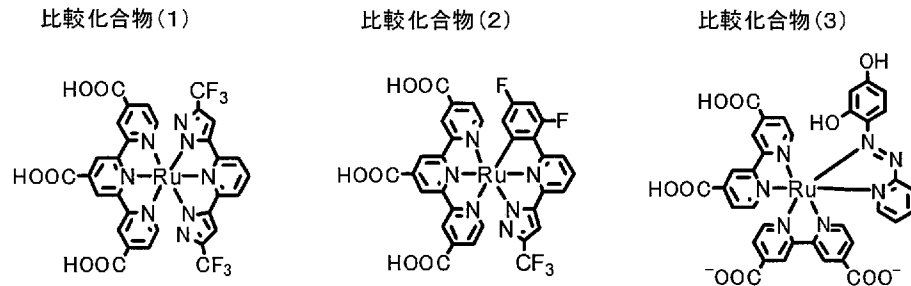
なお、表 2 には熱劣化として示す。

[0274] [表2]

試料 No.	金属錯体色素	AL	LD	L	IPCE at 900nm	IPCE at 950nm	熱劣化	備考
101	Dye-1	式(AL-1)	式(DL-1)	式(L-1)	A	A	B	本発明
102	Dye-2	式(AL-1)	式(DL-1)	式(L-1)	A	A	B	本発明
103	Dye-3	式(AL-1)	式(DL-1)	式(L-2)	A	A	B	本発明
104	Dye-4	式(AL-1)	式(DL-1)	式(L-2)	A	A	A	本発明
105	Dye-8	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-1)	A	A	A	本発明
106	Dye-9	式(AL-3)	式(DL-3)	式(L-1)	A	A	A	本発明
107	Dye-10	式(AL-3)	式(DL-1)	式(L-1)	A	A	A	本発明
108	Dye-13	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
109	Dye-14	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
110	Dye-15	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
111	Dye-16	式(AL-3)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
112	Dye-17	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
113	Dye-18	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
114	Dye-19	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
115	Dye-20	式(AL-1)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
116	Dye-21	式(AL)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
117	Dye-22	式(AL)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
118	Dye-23	式(AL-2)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
119	Dye-24	式(AL-4)	式(DL-2)	式(L-3)	A	A	A	本発明
c01	比較化合物(1)	式(AL-1)	—	式(L-3)	C	C	C(基準)	比較例
c02	比較化合物(2)	式(AL-1)	—	式(L-3)	C(基準)	C(基準)	C	比較例
c03	比較化合物(3)	—	—	式(L-1)	C	C	C	比較例

[0275]

[化79]



[0276] 上記比較化合物(1)～(3)は、以下に記載の金属錯体色素である。

比較化合物(1)：米国特許出願公開第2012/0073660号明細書に記載の化合物TF-1

比較化合物(2)：上記明細書に記載の化合物TF-6

比較化合物(3)：国際公開第91/16719号パンフレットに記載の化合物31

[0277] 上記表2から明らかなように、比較化合物に対し、900nm、さらには950nmの長波長領域での感度特性および耐久性に優れることがわかる。

[0278] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0279] 本願は、2012年12月17日に日本国で特許出願された特願2012-275139及び2013年12月13日に日本国で特許出願された特願2013-258323に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0280] 1 導電性支持体
 2 感光体層
 21 色素
 22 半導体微粒子
 3 電荷移動体層

4 対極

5 受光電極

6 回路

1 0 光電変換素子

1 0 0 色素増感太陽電池を利用したシステム

M 電動モーター（扇風機）

[0281] 2 0 色素増感太陽電池

4 0 光電極

4 1 透明電極

4 2 半導体電極

4 3 透明導電膜

4 4 基板

4 5 半導体層

4 6 光散乱層

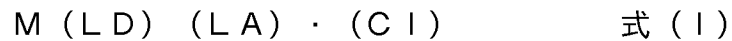
C E 対極

E 電解質

S スペースー

請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式（1）で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。



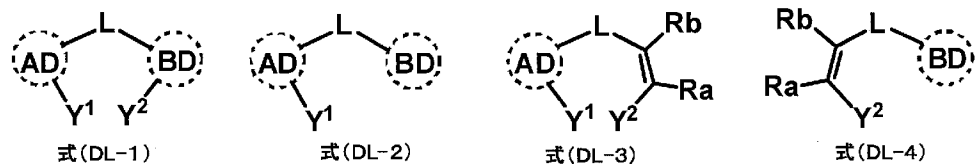
式中、Mは金属イオンを表す。

LDは下記式（DL-1）～（DL-4）のいずれかで表される3座配位子を表す。

LAは下記式（AL）で表される3座配位子を表す。

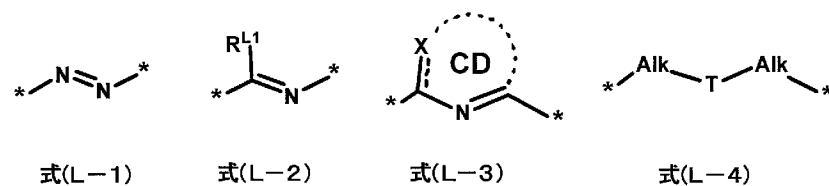
CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

[化1]



式中、Y¹およびY²は各々独立に、金属イオンMに配位する、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換の磷原子を表す。環ADおよび環BDは各々独立に、炭化水素環またはヘテロ環を表す。Lは下記式（L-1）～（L-4）のいずれかで表される連結基を表す。RaおよびRbは各々独立に、置換基を表す。

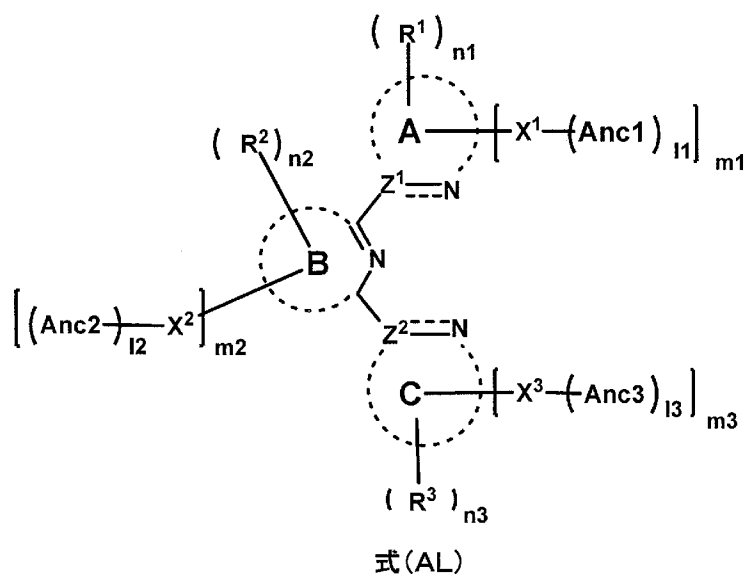
[化2]



式中、R^{L1}は水素原子または置換基を表す。Xは窒素原子または炭素原子を表し、環CDはXを含む含窒素ヘテロ環を表す。XとNが

結合した炭素原子とXとの間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。環CDは置換基を有していてもよい。Tは—O—、—S—、—NR^{L2}—または—PR^{L3}—を表す。R^{L2}およびR^{L3}は各々独立に、水素原子または置換基を表す。Alkはアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。

[化3]



式中、環A、環Bおよび環Cは各々独立に含窒素芳香族ヘテロ環を表す。ここで、Z¹とN原子の間の結合、Z²とN原子の間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。Z¹およびZ²は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。

Anc1～Anc3は各々独立に、—CO₂H、—SO₃H、—PO₃H₂、—OH、—SHもしくはこれらの塩を表す。X¹、X²およびX³は各々独立に単結合または連結基を表す。l1～l3は各々独立に1～5の整数を表す。m1およびm3は各々独立に0～4の整数を表し、m2は0～3の整数を表す。ただし、m1～m3の総和は1以上である。

R¹～R³は各々独立にAnc1～Anc3以外の置換基を表す。n1およびn3は各々独立に0～2の整数を表す。n2は0または1

を表す。

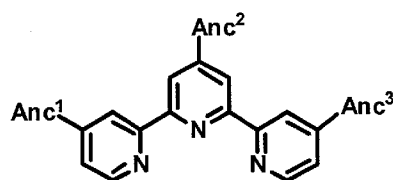
- [請求項2] 前記Mが、 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} または Os^{2+} である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記LDが前記式(DL-1)または前記式(DL-2)で表される3座配位子であり、式(DL-1)または式(DL-2)におけるLが、前記式(L-1)または前記式(L-3)で表される連結基である請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記式(L-3)の環CDが、ピリジン環、ピリミジン環またはトリアジン環のいずれかである請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記式(DL-1)～(DL-4)の環ADおよび環BDが、ベンゼン環、ピラゾール環またはトリアゾール環である請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記Lが前記式(L-1)で表される連結基または前記式(L-3)で表される連結基であり、前記Lが該式(L-1)で表される連結基である場合、前記式(DL-1)において、前記環ADおよび前記環BDが各々独立に、ベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{NR}-$ (Rは水素原子または置換基を表す)であり、前記式(DL-2)において、前記環ADがベンゼン環であり、前記環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、 Y^1 が各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{NR}-$ (Rは水素原子または置換基を表す)であり、前記式(DL-3)において、前記環ADがベンゼン環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{NR}-$ (Rは水素原子または置換基を表す)であり、前記Lが該式(L-3)で表される連結基である場合、前記式(DL-1)において、前記環ADおよび前記環BDがベンゼン環であって、 Y^1 および Y^2 が各々独立に、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{NR}-$ (Rは水素原子また

は置換基を表す)であり、式(DL-2)において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が、-O⁻、-S⁻または-NR⁻(Rは水素原子または置換基を表す)である請求項1または2に記載の光電変換素子。

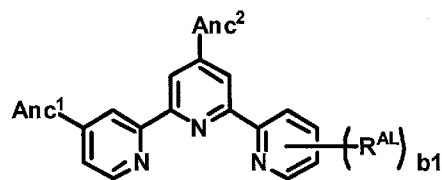
[請求項7] 前記式(AL)の環A、環Bおよび環Cが、ピリジン環、ピリミジン環またはチアゾール環のいずれかである請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記式(AL)が、下記式(AL-1)または式(AL-2)のいずれかである請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化4]



式(AL-1)



式(AL-2)

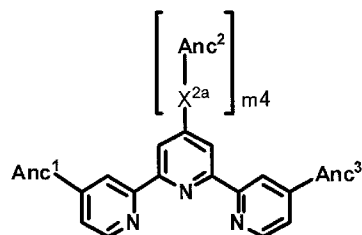
式中、Anc¹～Anc³は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂もしくはこれらの塩を表す。R^{AL}はAnc¹～Anc³以外の置換基を表し、b₁は0～4の整数を表す。

[請求項9] 前記式(AL)が、前記式(AL-1)である請求項8に記載の光電変換素子。

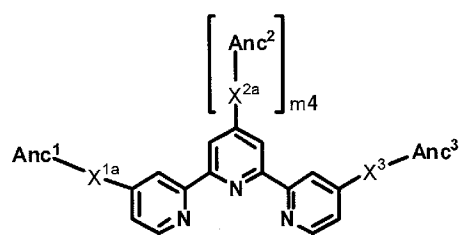
[請求項10] 前記式(AL)が、前記式(AL-2)である請求項8に記載の光電変換素子。

[請求項11] 前記式(AL)が、下記式(AL-3)または(AL-4)のいずれかである請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化5]



式(AL-3)



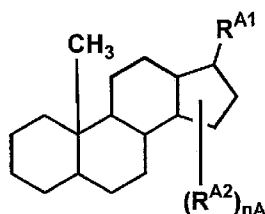
式(AL-4)

式中、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ もしくはこれらの塩を表す。 X^{2a} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR'-$ 、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基またはこれらの組み合わせにより形成される連結基を表す。ここで、 R' は水素原子または置換基を表す。 X^{1a} は連結基を表し、 X^3 は単結合または連結基を表す。 $m4$ は0または1を表す。

[請求項12] 前記半導体微粒子に、さらに酸性基を1つ以上有する共吸着剤が担持されている請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項13] 前記共吸着剤が下記式(CA)で表される請求項12に記載の光電変換素子。

[化6]

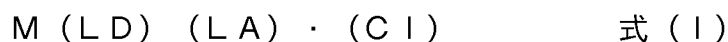


式(CA)

式中、 RA^1 は酸性基を有する置換基を表す。 RA^2 は置換基を表す。 nA は0以上の整数を表す。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の光電変換素子を含む色素増感太陽電池。

[請求項15] 下記一般式(I)で表される金属錯体色素。



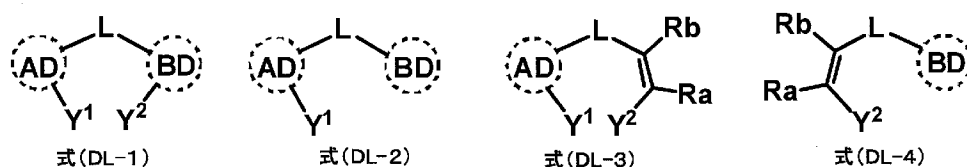
式中、Mは金属イオンを表す。

LDは下記式(DL-1)～(DL-4)のいずれかで表される3座配位子を表す。

LAは下記式(AL)で表される3座配位子を表す。

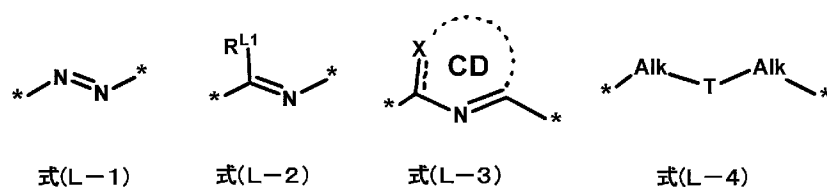
CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

[化7]



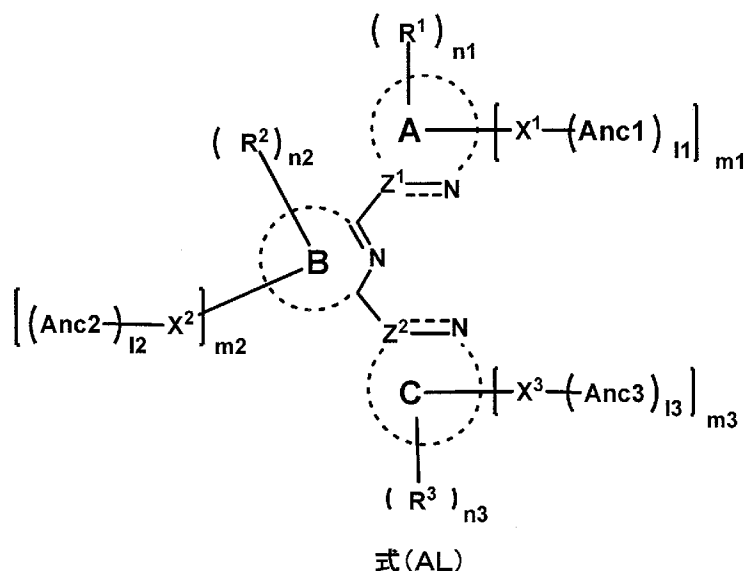
式中、Y¹およびY²は各々独立に、金属イオンMに配位する、酸素原子、硫黄原子、置換もしくは無置換の窒素原子、置換もしくは無置換のリン原子を表す。環ADおよび環BDは各々独立に、炭化水素環またはヘテロ環を表す。Lは下記式(L-1)～(L-4)のいずれかで表される連結基を表す。RaおよびRbは各々独立に、置換基を表す。

[化8]



式中、R^{L1}は水素原子または置換基を表す。Xは窒素原子または炭素原子を表し、環CDはXを含む含窒素ヘテロ環を表す。XとNが結合した炭素原子とXとの間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。環CDは置換基を有していてもよい。Tは-O-、-S-、-NR^{L2}-または-PR^{L3}-を表す。R^{L2}およびR^{L3}は各々独立に、水素原子または置換基を表す。Alkはアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。

[化9]



式中、環A、環Bおよび環Cは各々独立に含窒素芳香族ヘテロ環を表す。ここで、Z¹とN原子の間の結合、Z²とN原子の間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。Z¹およびZ²は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。

Anc1～Anc3は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂、-OH、-SHもしくはこれらの塩を表す。X¹、X²およびX³は各々独立に単結合または連結基を表す。l₁～l₃は各々独立に1～5の整数を表す。m₁およびm₃は各々独立に0～4の整数を表し、m₂は0～3の整数を表す。ただし、m₁～m₃の総和は1以上である。

R¹～R³は各々独立にAnc1～Anc3以外の置換基を表す。n₁およびn₃は各々独立に0～2の整数を表す。n₂は0または1を表す。

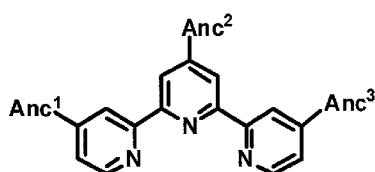
[請求項16]

前記Lが式(L-1)で表される連結基または式(L-3)で表される連結基であり、前記Lが式(L-1)である場合、式(DL-1)において、環ADおよび環BDが各々独立に、ベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-

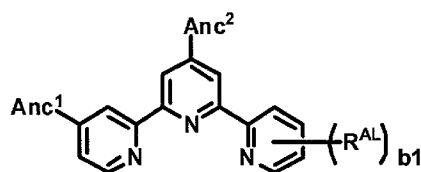
O⁻、-S-または-NR-（Rは水素原子または置換基を表す）であり、式（DL-2）において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が、-O⁻、-S-または-NR-（Rは水素原子または置換基を表す）であり、式（DL-3）において、環ADがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O⁻、-S-または-NR-（Rは水素原子または置換基を表す）であり、Lが式（L-3）である場合、式（DL-1）において、環ADおよび環BDがベンゼン環であって、Y¹およびY²が各々独立に、-O⁻、-S-または-NR-（Rは水素原子または置換基を表す）であり、式（DL-2）において、環ADがベンゼン環であり、環BDがベンゼン環、ピラゾール環、イミダゾール環またはトリアゾール環であって、Y¹が、-O⁻、-S-または-NR-（Rは水素原子または置換基を表す）である請求項15に記載の金属錯体色素。

[請求項17] 前記式（AL）が、下記式（AL-1）～（AL-4）のいずれかである請求項15または16に記載の金属錯体色素。

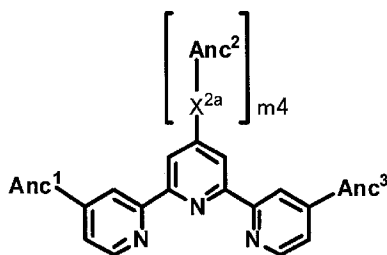
[化10]



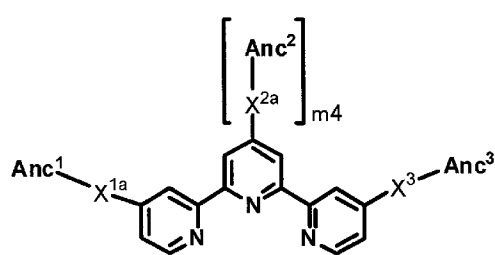
式（AL-1）



式（AL-2）



式（AL-3）



式（AL-4）

式中、Anc¹～Anc³は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、

— PO_3H_2 もしくはこれらの塩を表す。 R^{AL} は $\text{Anc}^1 \sim \text{Anc}^3$ 以外の置換基を表し、 b_1 は0～4の整数を表す。 X^{2a} は、—O—、—S—、— NR' —、2価の飽和脂肪族基、2価の芳香族炭化水素環基、2価の非芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、2価の非芳香族ヘテロ環基またはこれらの組み合わせにより形成される連結基を表す。ここで、 R' は水素原子または置換基を表す。 X^{1a} は連結基を表し、 X^3 は単結合または連結基を表す。 m_4 は0または1を表す。

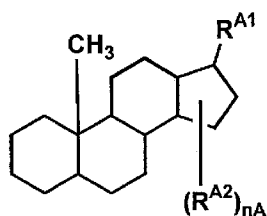
[請求項18] 請求項15～17のいずれか1項に記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。

[請求項19] 有機溶媒中に、前記金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有させ、水を0.1質量%以下に抑えてなる請求項18に記載の色素溶液。

[請求項20] 前記色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する請求項18または19に記載の色素溶液。

[請求項21] 前記共吸着剤が、下記式(CA)で表される請求項20に記載の色素溶液。

[化11]



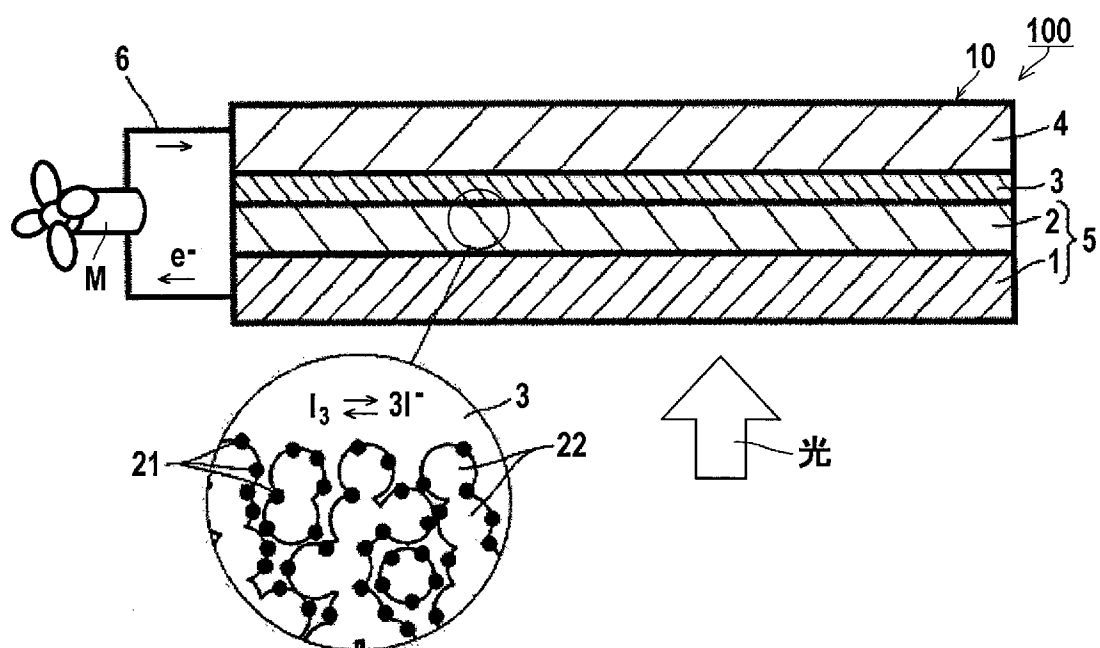
式(CA)

式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 n_A は0以上の整数を表す。

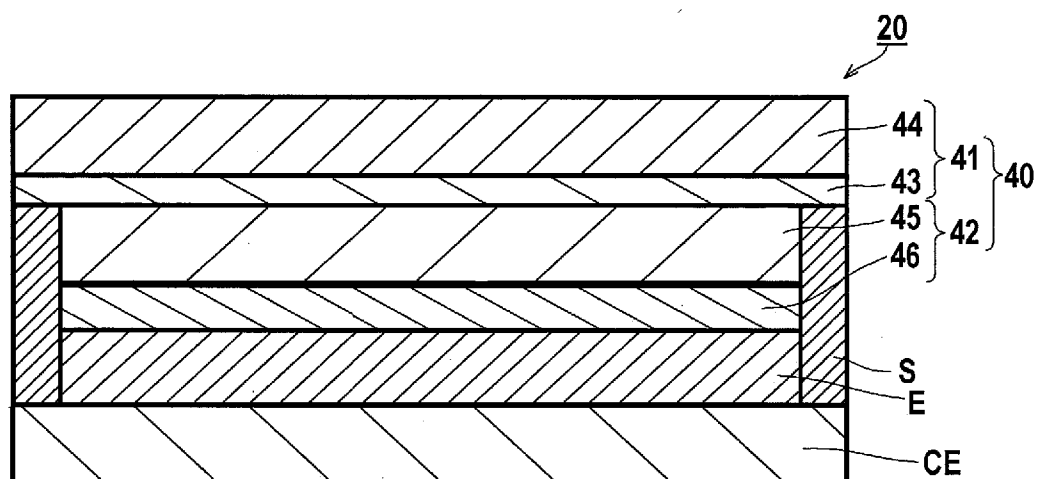
[請求項22] 半導体微粒子を付与した導電性支持体に、請求項18～21のいずれか1項に記載の色素溶液から得られてなる組成物を塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としてなる色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

[請求項23] 請求項 2 2 に記載の色素吸着電極、電解質および対極となる各材料を用いて組み立てる色素増感太陽電池の製造方法。

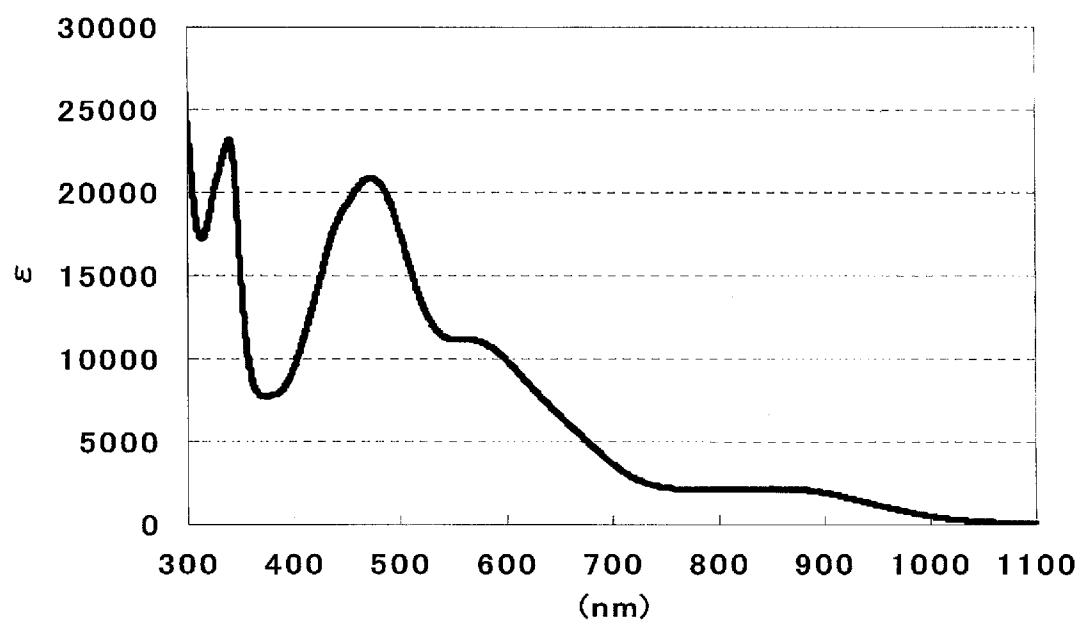
[図1]



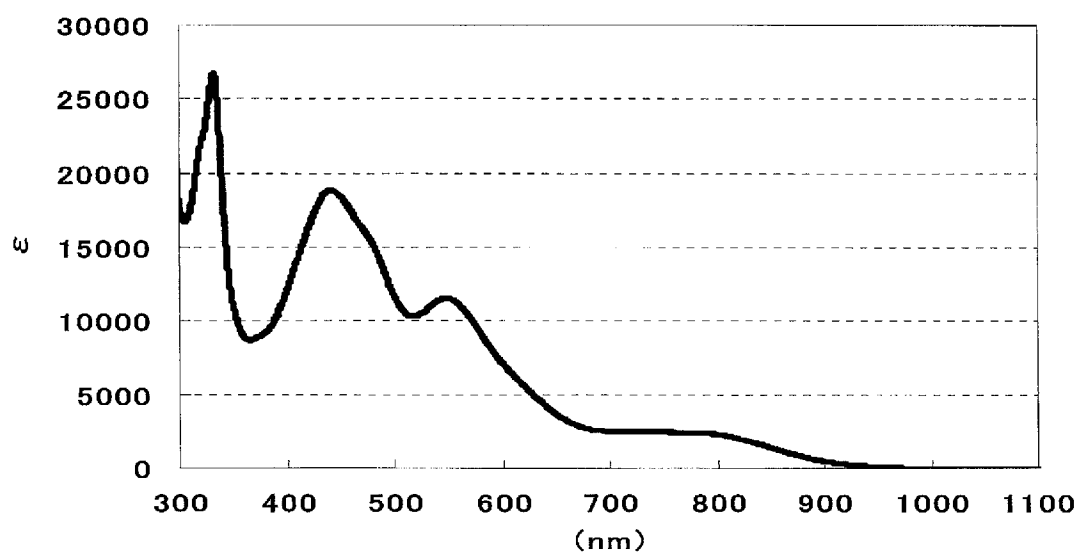
[図2]



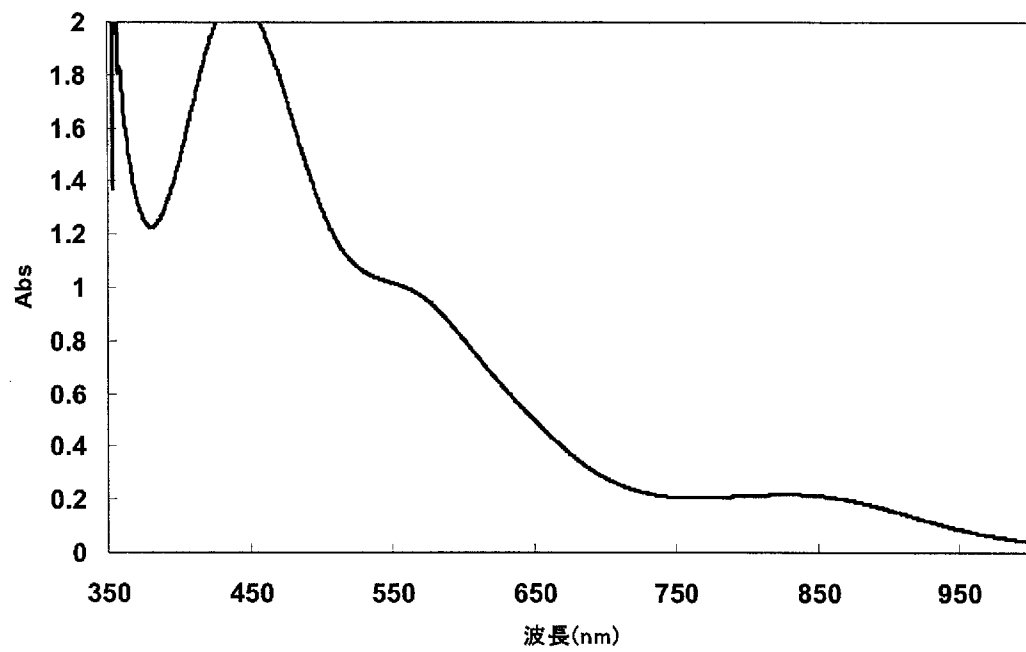
[図3]



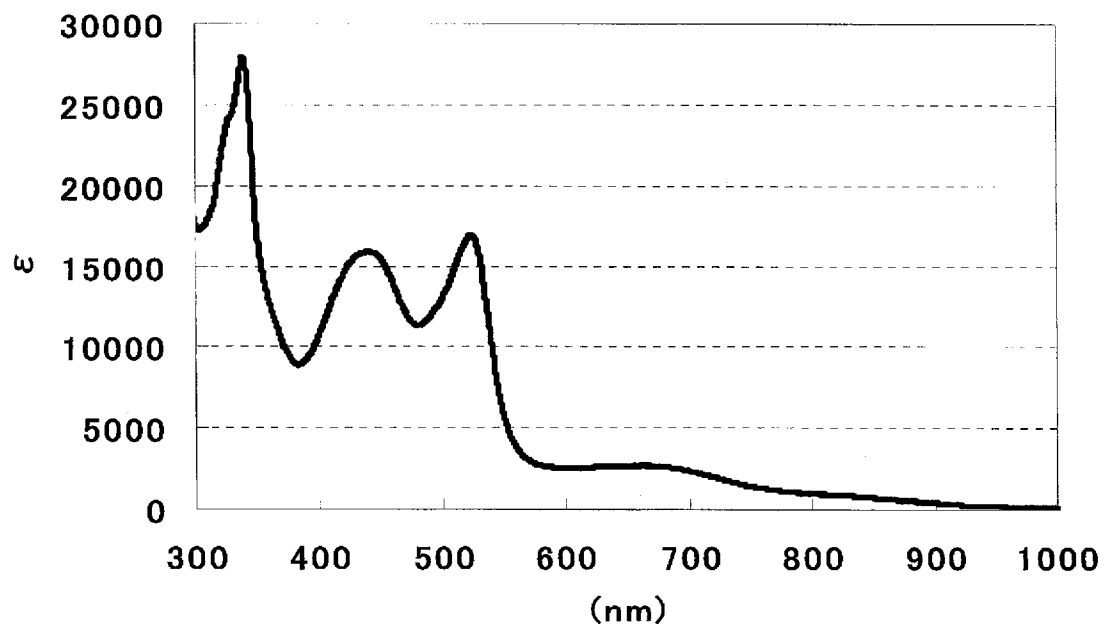
[図4]



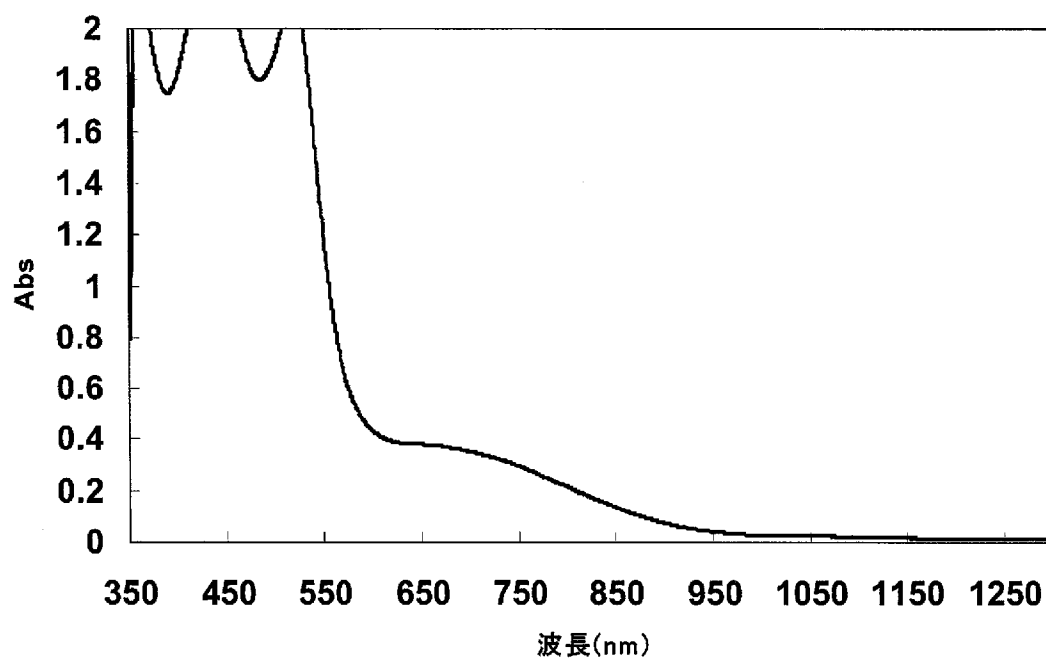
[図5]



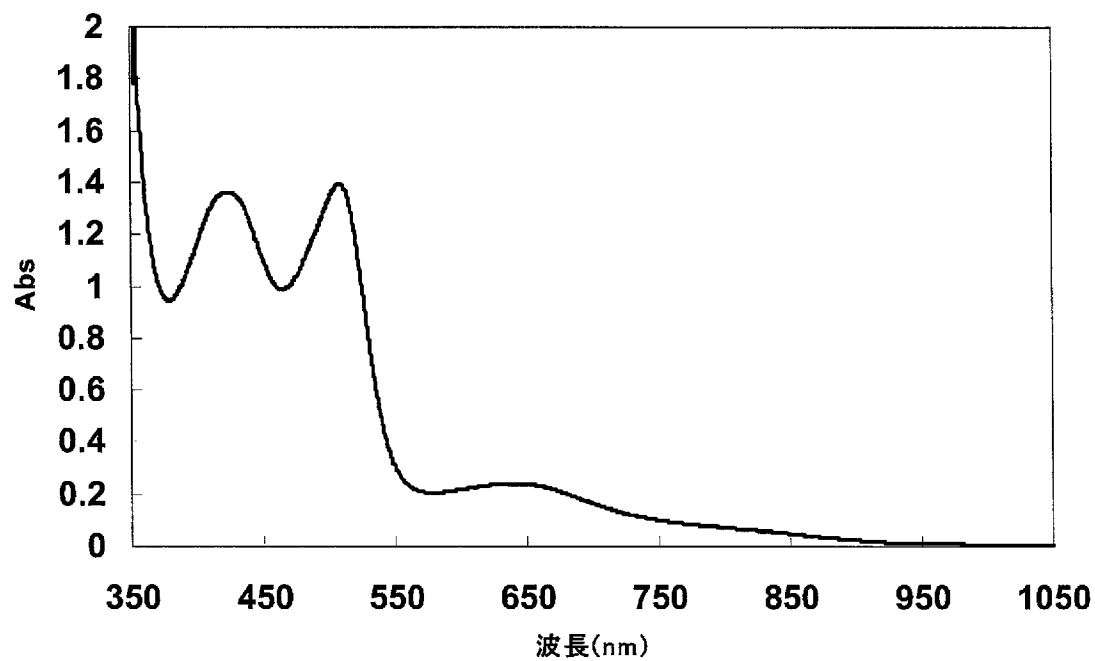
[図6]



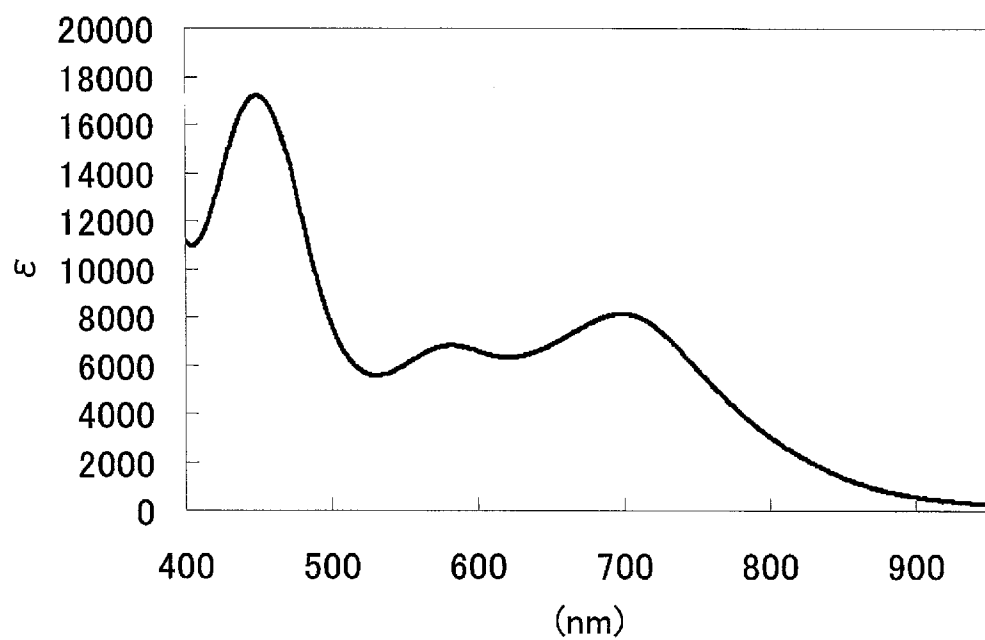
[図7]



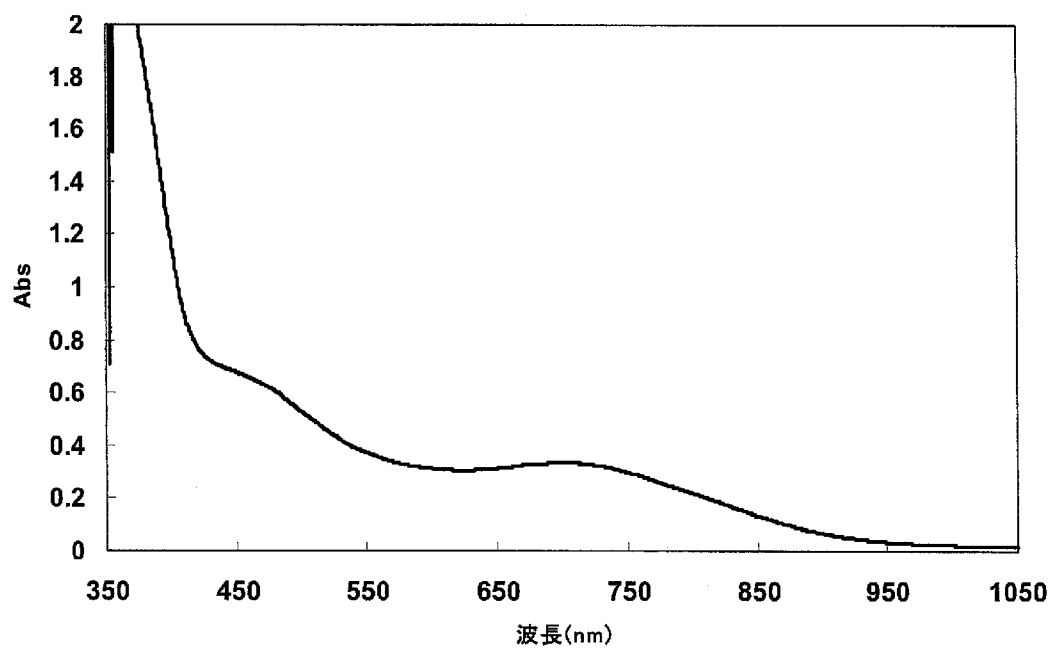
[図8]



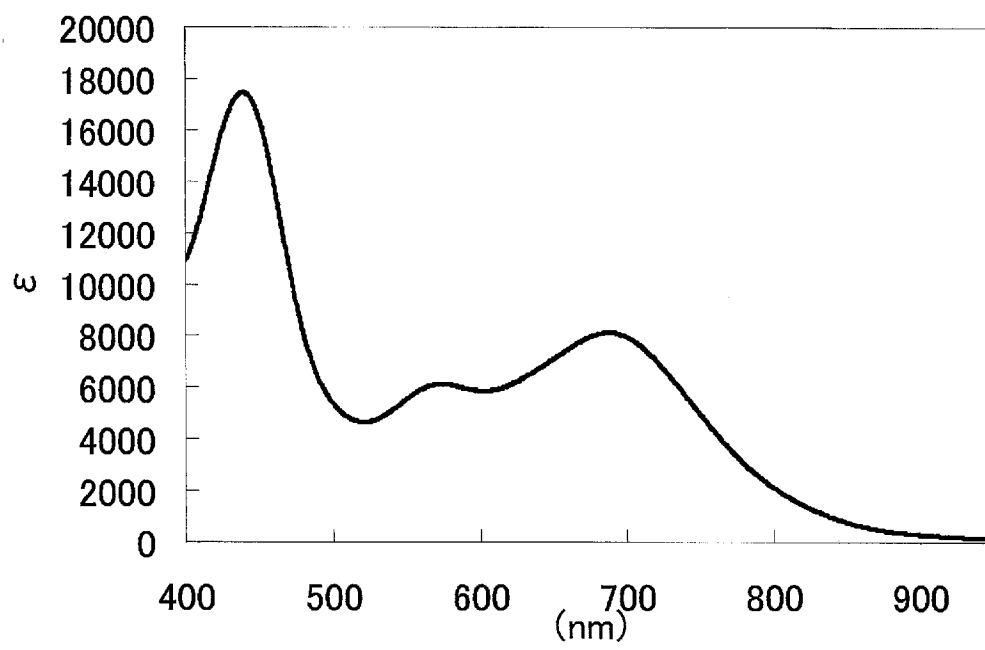
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, C07D213/55(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i,
C07D231/38(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i,
C07D409/04(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, C07D213/55, C07D213/79, C07D231/38, C07D401/04, C07D401/14,
C07D409/04, C07D409/14, C07D417/14, C07F15/00, H01L31/04, C09B57/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-36237 A (Fujifilm Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims (Family: none)	1-23
A	JP 2006-306070 A (Mitsubishi Kagaku Media Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), claims & US 2009/0053455 A1 & EP 1864822 A1 & WO 2006/104196 A1	1-23
A	JP 2000-190641 A (TDK Corp.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims (Family: none)	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 February, 2014 (12.02.14)

Date of mailing of the international search report
25 February, 2014 (25.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083660

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-106859 A (Hodogaya Chemical Co., Ltd.), 12 June 1985 (12.06.1985), claims (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083660

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

C07F15/00(2006.01)i, *H01L31/04*(2014.01)i, *C09B57/10*(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, C07D213/55(2006.01)i, C07D213/79(2006.01)i, C07D231/38(2006.01)i, C07D401/04(2006.01)i, C07D401/14(2006.01)i, C07D409/04(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D417/14(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, H01L31/04(2014.01)i, C09B57/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00, C07D213/55, C07D213/79, C07D231/38, C07D401/04, C07D401/14, C07D409/04, C07D409/14, C07D417/14, C07F15/00, H01L31/04, C09B57/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CAplus/REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-36237 A(富士フイルム株式会社) 2012. 02. 23, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2006-306070 A(三菱化学メディア株式会社) 2006. 11. 09, 特許請求の範囲&US 2009/0053455 A1&EP 1864822 A1&WO 2006/104196 A1	1-23
A	JP 2000-190641 A(ティーディーケー株式会社) 2000. 07. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 政克

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

4 X

9 7 3 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 60-106859 A(保土谷化学工業株式会社) 1985. 06. 12, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-23