

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065021号
(P5065021)

(45) 発行日 平成24年10月31日(2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.

F 1

C07D 213/30	(2006.01)	C07D 213/30	C S P
C09K 3/00	(2006.01)	C09K 3/00	T
H01L 31/04	(2006.01)	H01L 31/04	Z
C07D 213/79	(2006.01)	C07D 213/79	
C07D 405/06	(2006.01)	C07D 405/06	

請求項の数 16 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-522897 (P2007-522897)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月29日 (2005.7.29)
 (65) 公表番号 特表2008-507570 (P2008-507570A)
 (43) 公表日 平成20年3月13日 (2008.3.13)
 (86) 國際出願番号 PCT/CH2005/000452
 (87) 國際公開番号 WO2006/010290
 (87) 國際公開日 平成18年2月2日 (2006.2.2)
 審査請求日 平成20年6月11日 (2008.6.11)
 (31) 優先権主張番号 04405484.9
 (32) 優先日 平成16年7月29日 (2004.7.29)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 509109615
 エコール ポリテクニク フェデラル
 ドゥ ローザンヌ (エーペーエフエル)
 スイス国, セッシュ-1015 ロザ
 ンヌ, スタスイヨン 10, エーペーエフ
 エル-エスエールイ
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2, 2-ビピリジン配位子、増感色素及び色素増感太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

配位子として化合物 L 1 を含み、Ru、Os 及びFe から成る群から選択される金属M
 e の有機金属錯体であって、

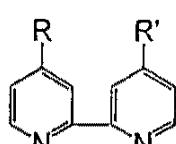
前記有機金属錯体が、次の式：

M e L 1 L (Z) 2 (I)

を有し、

式中、L 1 が、次の式 (a')：

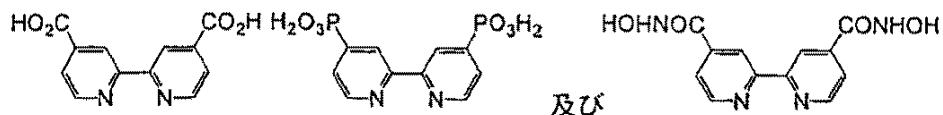
【化 1】



(a')

の化合物であり、
 L が、次の式：

【化2】

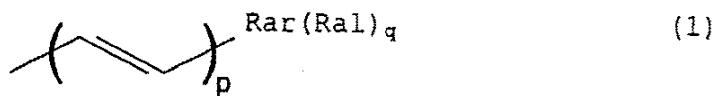


及び

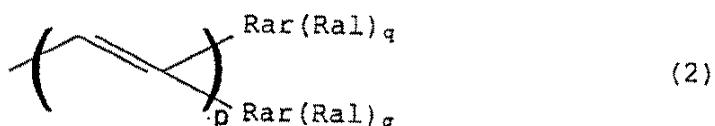
の配位子群から選択される配位子であり、
Zが、H₂O、Cl、Br、CN、NCO、NCS及びNCS_eから成る群から選択され、そして

-R及び-R'が、次の置換基(1)、(2)及び(3)：

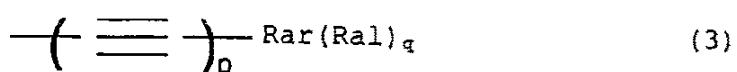
【化3】



(1)



(2)



(3)

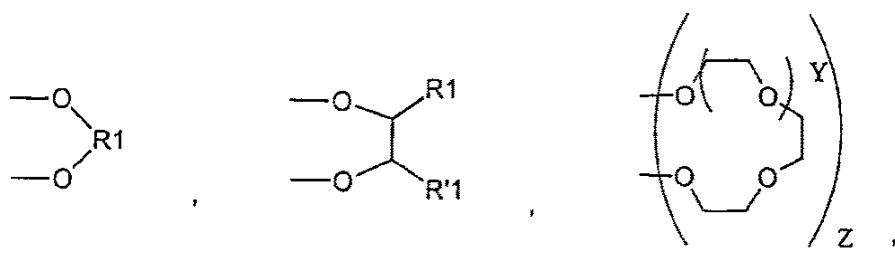
{式中、pは1~4の整数であり、qは1~4の整数であり、RarはC6~C22の
单環又は多環アリールであり、各-Ralは、それぞれが他から独立して、-H、-R1
、-(O-R1)_n、

10

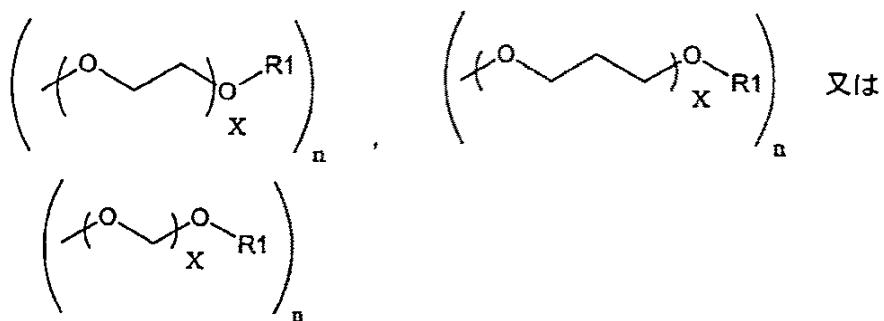
20

30

【化4】



10



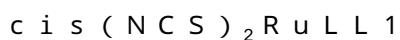
20

(式中、R₁及びR'₁は、1～10の炭素原子数のアルキルであり、20X0、及び5n1、8Y1、Z=1又は2である。)である。}の群から選択される置換基である。

前記有機金属錯体。

【請求項2】

次の式：



(式中、

L1は式(a')であり、

Rは式(1)、(2)又は(3)であり、

p=1であり、

Rarはベンゼン及びナフタレンから成る群から選択され、

q=1～4であり、

RalはOR1であり、そして

R1は1～10の炭素原子数のアルキル又は線状のRの環状ポリエーテルである。)

の、請求項1に記載の有機金属錯体。

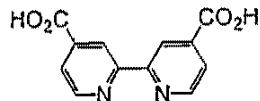
【請求項3】

次の式：



(式中、Lは、次の式：

【化5】



を有し、

50

L 1 は式 (a') であり、
 R は式 (1)、式 (2) 又は式 (3) であり、
 p = 1 であり、
 R a r はベンゼン及びナフタレンから成る群から選択され、
 q = 1 ~ 4 であり、
 R a 1 は O R 1 であり、そして
 R 1 は 1 ~ 10 の炭素原子数のアルキル又は線状の R の環状ポリエーテルである) 、
 の、請求項 2 に記載の有機金属錯体。

【請求項 4】

C i s - ジチオシアナト - (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート) 10
 - [4 , 4 ' - ビス (4 - ヘキシルオキシスチリル) - 2 , 2 ' - ビピリジル] - R u (I I) 。

【請求項 5】

C i s - ジチオシアナト - (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート)
 - [4 , 4 ' - ビス (4 - ヘキシルオキシナフタレン - 1 - ビニル) - 2 , 2 ' - ビピリジル] - R u (I I) 。

【請求項 6】

C i s - ジチオシアナト - (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート)
 - [4 , 4 ' - ビス (3 - メトキシスチリル) - 2 , 2 ' ビピリジル] - R u (I I) 。

【請求項 7】

C i s - ジチオシアナト - (2 , 2 ' - ビピリジル - 4 , 4 ' - ジカルボキシレート)
 - [4 , 4 ' - ビス [4 - (1 , 4 , 7 , 10 - テトラオキシウンデシル) スチリル] - 2 , 2 ' - ビピリジン] - R u (I I) 。

【請求項 8】

光陽極を含む再生式の光電気化学電池であって、
 前記光陽極は、光増感色素によって増感させた導電性基板上の少なくとも一つの半導体金属酸化物層、対極、及び前記半導体金属酸化物層と前記対極との間に配置させた電解質を含み、

前記光増感色素が、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の有機金属錯体であることを特徴とする、

前記光電気化学電池。

【請求項 9】

分子構造に少なくとも一つのアンカー基、疎水性部分、及び末端基が含まれる両親媒性の緻密化化合物が、前記半導体金属酸化物層上で、混合された単層内に前記光増感色素と共に吸着されていることを特徴とする、請求項 8 に記載の電池。

【請求項 10】

前記緻密化化合物が、アルキルカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルカルボキシレート、アルキルホスホン酸、アルキルホスホネート、アルキルジホスホン酸、アルキルジホスホネート、アルキルスルホン酸、アルキルスルホネート、アルキルヒドロキサム酸及びアルキルヒドロキサメートからなる群から選択され、ここで、前記アルキルは、C 1 ~ C 20 の線状又は分岐状であることを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

【請求項 11】

前記光増感色素の、前記共吸着させた緻密化化合物に対するモル比が 10 ~ 1 / 2 であること、そして

自己組織化単層が、80 超の秩序 - 無秩序遷移温度を有する高密度に詰まった単層であること

を特徴とする、請求項 9 又は 10 に記載の電池。

【請求項 12】

前記電解質がレドックス系を含むこと、そして

前記レドックス系が、電気化学的に活性な塩及び前記電気化学的に活性な塩のアニオン

10

20

30

40

50

又はカチオンのどちらかとレドックス対を形成する第一の化合物を含むこと、
を特徴とし、

ここで前記塩は室温溶融塩であり、前記溶融塩が、少なくとも一般的な室温から、前記室温を超える、80で液状である。

請求項8～11のいずれか一項に記載の電池。

【請求項13】

前記電解質が、標準大気圧において、100以上の沸点を有する極性有機溶媒をさらに含むことを特徴とする、請求項8～12のいずれか一項に記載の電池。

【請求項14】

前記溶媒が、3-メトキシプロピオニトリル、3-エトキシプロピオニトリル、3-ブトキシプロピオニトリル、及びブチロニトリルから選択されるニトリルであることを特徴とする、請求項13に記載の電池。 10

【請求項15】

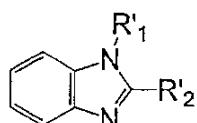
前記電解質が、添加剤として、孤立電子対を有する1つ又は2つ以上の窒素原子を含む中性分子により形成される化合物をさらに含むことを特徴とする、請求項8～14のいずれか一項に記載の電池。

【請求項16】

前記中性分子が、次の式：

【化6】

20



(式中、R¹及びR²は、H、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシリル、ポリエーテル、及び/又はフェニルであることができ、それぞれ他と独立して、各置換基の炭素原子数は1～20の範囲にわたり、前記置換基は線状又は分岐状である。) 30

ことを特徴とする、請求項15に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機化合物に関する。本発明は、さらに上記有機化合物に導入された増感色素に関する。さらに、本発明は、色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池又はDSSCは、光陽極を含む再生型の光電気化学電池であり、上記光陽極は、導電性基板上に少なくとも1つの半導体金属酸化物層を含み、少なくとも1つの発色物質(chromophoric substance)、対極、及びこれらの電極間に位置する電解質によって増感されている。 40

【0003】

この種の電池では、これら電極の少なくとも1つは、光を入力させるために、十分に透明又は半透明である。前述の半導体金属酸化物層は、遷移金属、又は元素周期表の第3族の主族若しくは第4族、第5族及び第6族の亜族の元素から作られることが都合よく、上記電解質と接触する光陽極の表面は、好ましくは少なくとも20の多孔性係数を有し、多孔質である。上記「多孔性係数」は、半導体金属酸化物の一又は複数の層により被覆された基板の表面積に対する、上記光陽極の光電気化学的に活性な表面の比として規定される。ナノ結晶二酸化チタンを用いることが特に有利であることが示されている。用語「ナノ

50

結晶の」は、半導体金属酸化物（特に、 TiO_2 ）が、様々なナノメートル程度の粒度分布（例えば、10～50ナノメートル）を有する多結晶の状態であることを意味している。

【0004】

この種の電池では、光増感剤又は光増感色素と呼ばれることが多い発色物質が、半導体金属酸化物層（特に、ナノ結晶の TiO_2 層）に付着する実質的な単分子層を形成する。上記発色物質を、アンカー基（anchoring group）、例えば、カルボキシレート若しくはホスホネート又はシアノ基、あるいは、導電特性を有するキレート基、例えば、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート及び-ケトーエノレートを用いて、上記金属酸化物層に付着させることができる。複素環式の配位子（例えば、二座、三座、又は多座のポリピリジル（poly-pyridil）化合物）との遷移金属錯体（特に、ルテニウム錯体であるが、オスミウム又は鉄錯体も含む）のいくつかは、効果的な光増感色素であることが示されている。この種の増感色素及び電池が、特に、¹⁰ 欧州特許第0333641号明細書、同0525070号明細書、同0613466号明細書及び同0758337号明細書に記載されている。

【0005】

これらの電池内の TiO_2 フィルムのメソ多孔質組織が、表面を固定化した電荷移動増感剤による集光性断面を大幅に増やす一方で、良好に電解質との接触を保つ。これらの光起電性素子において、光励起色素の酸化物半導体内への超高速電子注入、続いて、色素の再生及び対極へのホール輸送が、電気の発生に有効に関与する。²⁰

【0006】

好適な電解質には、少なくとも1種の電気化学的に活性な塩と、上記塩のアニオン又はカチオンのどちらかと酸化-還元システムを形成するように設計された少なくとも一種の分子との混合物からなるレドックス系が含まれる。上記電気化学的に活性な塩が室温より低い融点を有するか又は室温より低い融点を有する相を、前述の分子と形成する電解質が、³⁰ 欧州特許第0737358号明細書に記載されている。さらに、レドックス対としてトリヨージド/ヨージドを組込むgelfied材料が導入され、液状電解質を準固体状材料により置換している（欧州特許第1087412号明細書）。

【0007】

AM1.5の日射強度における10.4%の相当な光-電気転換効率が、パンクロマチック色素と、トリヨージド/ヨージド対を含む液状電解質とを有する光起電素子に関して得られている（J. Am. Chem. Soc. 123, 1613-1624 (2001)に報告される）。

【0008】

しかし、上記DSSCのアウトドア用途において重要な要件である、80～85の温度における長期間の安定性を達成することが、まだ主要な課題のまま残っている。

【0009】

上記DSSCモジュールからの液状電解質の漏れ、ゆるく付着した色素の脱離の可能性、及び脱着した状態における光崩壊、並びに上記トリヨージド/ヨージド対による光電極及び/又は対極の腐食が、特に高温におけるDSSCの長期性能を制限する重要な要素の一部として考えられうる。エージングの際、ヨージド/トリヨージドレドックス対を含むDSSCにおける80の安定性に関する特定の課題は、安定性の乏しさに起因する開路電位（ V_{OC} ）の落ち込みである。色素分子で完全に覆われていない、 TiO_2 電極の露出領域のトリヨージドとの相互作用のため、DSSCの暗電流が増加し、そして V_{OC} が減少することが考えられる。⁴⁰

【0010】

Gratzel及び協働者（Langmuir (2002) 18, 952）は、式： RuL' (NCS)₂（式中、Lはアンカー配位子4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジンであり、そしてL'は1つ又は2つのアルキル長鎖によって置換された2,2'-ビピリジンであ

る。)

のヘテロレブテック両親媒性錯体が、DSSC向けの増感色素の興味深い種類であることを実証した。上記アルキル長鎖が、全体で側方向に反応して、脂肪族網目を形成する可能性があり、それによりトリヨージドがTiO₂表面に到達することを妨げ、電池の開路電位を増し、そして安定性対時間を強化する。彼ら(Nature materials (2003) 2, 402)は、準固体状のポリマーゲル電解質と合わせて、増感剤cis-(NCS)₂RuLL' (式中、L' = 4,4'-ジノニル-2,2'-ビピリジン(4,4'-dynonyl-2,2'-bipyridine) (以下、「Z907」と称する。))を用いた電池が、熱応力及び光ソーキングの両方下、先例のない安定な性能を有し、十分な太陽光(エアーマス1.5、100mW·cm⁻²)において、6%超の効率に達することを見出した。

【0011】

ナノ結晶TiO₂フィルム上で、Z907増感色素とヘキサデシルマロン酸(HDMA)を共グラフト化することにより、さらに注目に値する光起電性能の高上を達成した(J. Phys. Chem. B (2003) 107, 14336)。Z907のように、HDMaは2つのカルボキシレート基を含み、それがTiO₂表面に固定される。2つの両親媒性物質を共グラフト化することにより、増感色素が単独で吸着された場合よりもきつく詰めた混合された単層の構造体を生じ、TiO₂導電帯から電極のトリヨージドへの逆電子移動に対する有効な絶縁隔壁を付与する。疎水性スペーサーによるこの予期しないレドックス過程を妨げることによって、太陽電池の暗電流が減り、そして開回路電圧が高くなる。上記太陽電池はまた、シミュレートされた太陽光内で、55において、光ソーキングの下の安定性が良好である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、公知の両親媒性ポリピリジルルテニウム増感剤は、色素増感太陽電池向けの最も効率的な増感剤であるN-719よりもモル減衰係数が低い。さらに、スペクトルの応答が、この最も効率的な光増感色素と比較して、ブルーシフトする。従って、本発明の目的は、LUMOエネルギーを減少させることなく、分子の合理的な設計により両親媒性増感色素の集光容量を改良すること、メソ多孔質半導体の導電帯を下げることなく、ひいては、素子の光電圧を損失することなく、高量子効率の電子注入を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

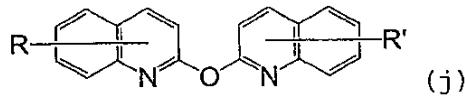
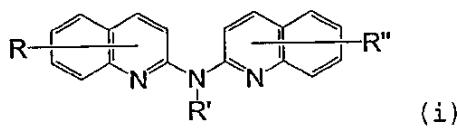
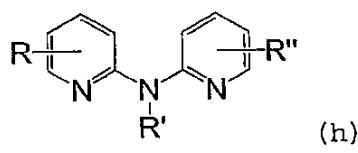
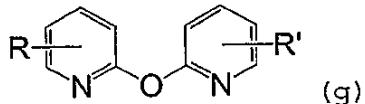
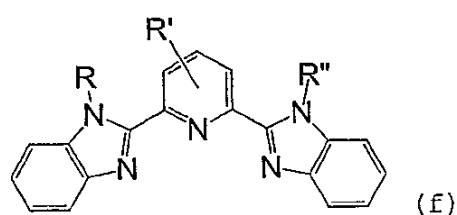
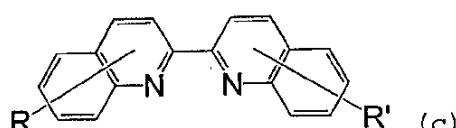
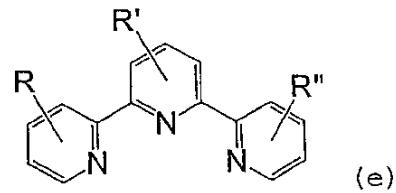
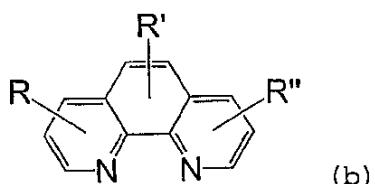
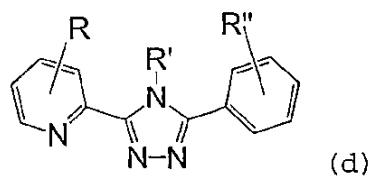
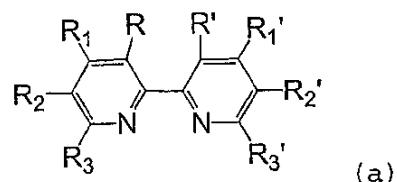
これらの目的は、配位子として、下記の式(a)～式(j)：

10

20

30

【化1】



(式中、置換基 - R、- R₁、- R₂、- R₃、- R'、- R₁'、- R₂'、- R₃'、- R''の少なくとも一つは、式 (a) ~ 式 (j) の二座又は三座のそれぞれの主要な系と共役関係で位置する追加の系を含む。)

の群から選択される式を有する有機化合物 L 1 を用いることにより達成される。

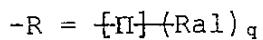
【0014】

端的には、化合物 L 1 を使用することにより、供与性配位子の共役系が拡張し、吸光度が増し、そして LUMO エネルギー準位をアンカー配位子の LUMO エネルギー準位よりも高く保つ。

【0015】

好みしい化合物 L 1 では、上記置換基は、次のタイプ：

【化2】



(式中、

10

20

30

40

【化3】

[II]

は、上記置換基の 系を図解的に表すものであり、R_{a1}は上記 系に部分的に結合した飽和分子鎖を有する脂肪族置換基を表し、そしてqは、

【化4】

10

[II]

が置換基R_{a1}を一つより多く含有することができることを示す整数を表す。) に属する。

【0016】

上記 系：

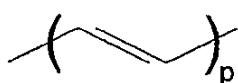
【化5】

20

[II]

は、次のタイプ：

【化6】



又は



30

(式中、pは1~8の整数である。)

の共役二重結合又は三重結合の不飽和分子鎖であるか、又は6~22の炭素原子芳香族基：R_{a2}、あるいはそれらの組み合わせであることができる。

【0017】

芳香族基の存在が好ましい。というのは、芳香族基、共役二重結合又は三重結合の長分子鎖よりも酸化に対する感度が低いからである。

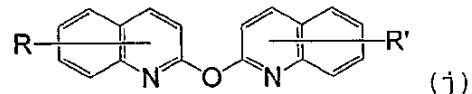
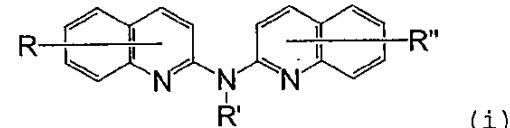
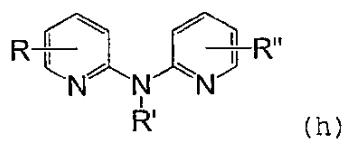
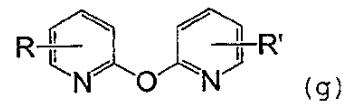
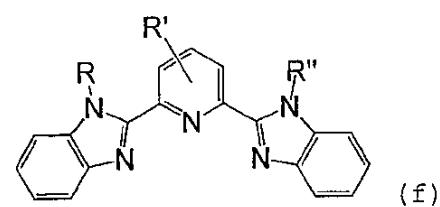
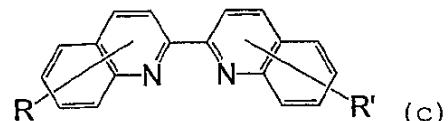
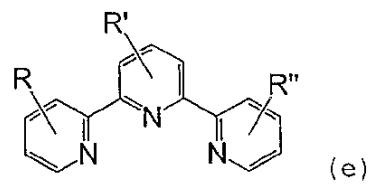
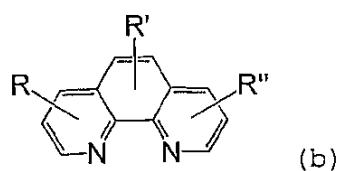
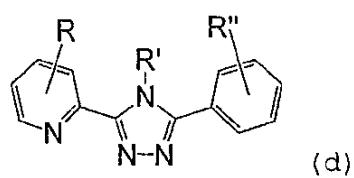
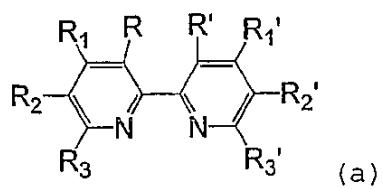
40

好適な芳香族基には、単環式アリール、例えば、ベンゼン及びアンヌレン、オリゴ環状アリール、例えば、ビフェニル、ナフタレン、ビフェニレン、アズレン、フェナントレン、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、又はペリレンが挙げられる。上記R_{a2}の環状構造体には、ヘテロ原子を導入することができる。

【0018】

本発明に従う好ましい配位子は、下記の式(a)~式(j)の群から選択される式を有する有機化合物L₁である；

【化7】



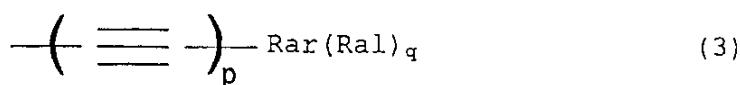
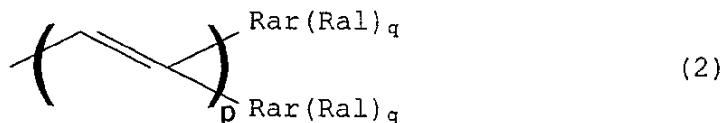
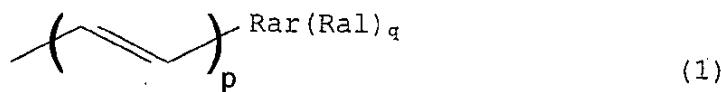
10

20

30

[式中、置換基 - R、- R₁、- R₂、- R₃、- R'、- R₁'、- R₂'、- R₃'、- R''の少なくとも一つは、次の式(1)、(2)又は(3)である；

【化8】

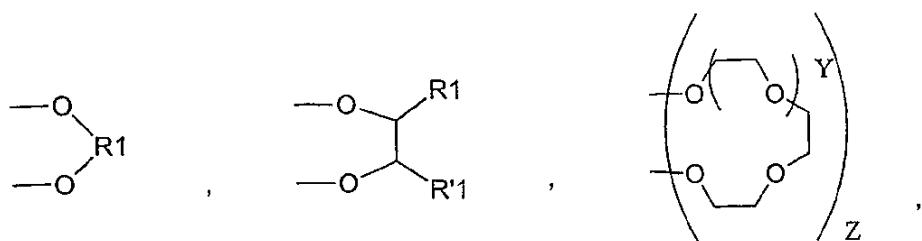


10

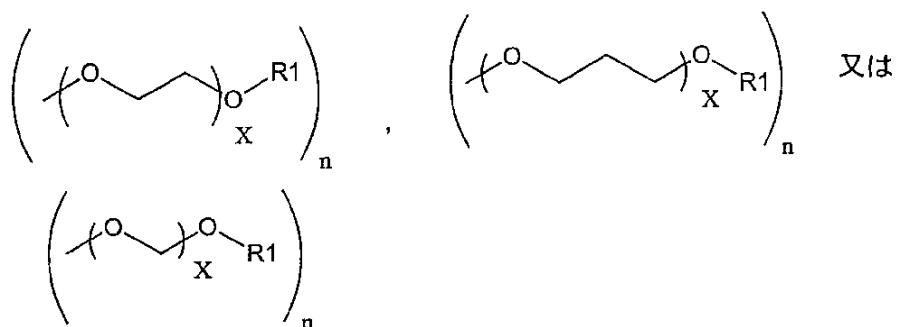
{式中、pは1~4の整数であり、qは1~4の整数であり、RarはC6~C22の单環又はオリゴ環アリールであり、-Ralは、H、-R1、(-O-R1)n、-N(R1)2、-NHR1、

20

【化9】



30



40

{式中、R1、R'1は、1~10の炭素原子数のアルキルであり、20>X>0、及び5<n<0、8>Y>1、Z=1又は2。)である}、そして

置換基-R、-R1、-R2、-R3、-R'、-R1'、-R2'、-R3'、-R''の他のものは、式(1)、(2)又は(3)と同一又は異なる置換基であるか、あるいは、-H、-OH、-R2、-OR2又は-N(R2)2(式中、R2は1~20の炭素原子数のアルキルである。)から選択される]。

【0019】

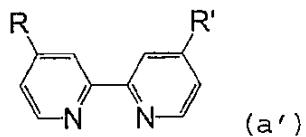
p=1である化合物L1が好ましい。というのは、当該分子構造が、さらに剛直であり、酸化に対する感度が低いからである。しかし、まだ電子供与体である。

50

【0020】

本発明は、詳細には、上記化合物が、次の式：

【化10】



10

(式中、pは1である。)

の4,4'-二置換化ビピリジンである化合物L1の方を向き、

詳細には、R=R'、p=1、そしてRarがベンゼン、ナフタレン及びアントラセンから成る群から選択される化合物L1の方を向いている。

【0021】

特に好ましい化合物L1は、下記：

4,4'-ビス(4-ヘキシリオキシスチリル)-2,2'-ビピリジン；

4,4'-ビス(4-ヘキシリオキシナフタレン-1-ビニル)-2,2'-ビピリジン；及び

4,4'-ビス[4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)スチリル]-2,2'-ビピリジン]である。

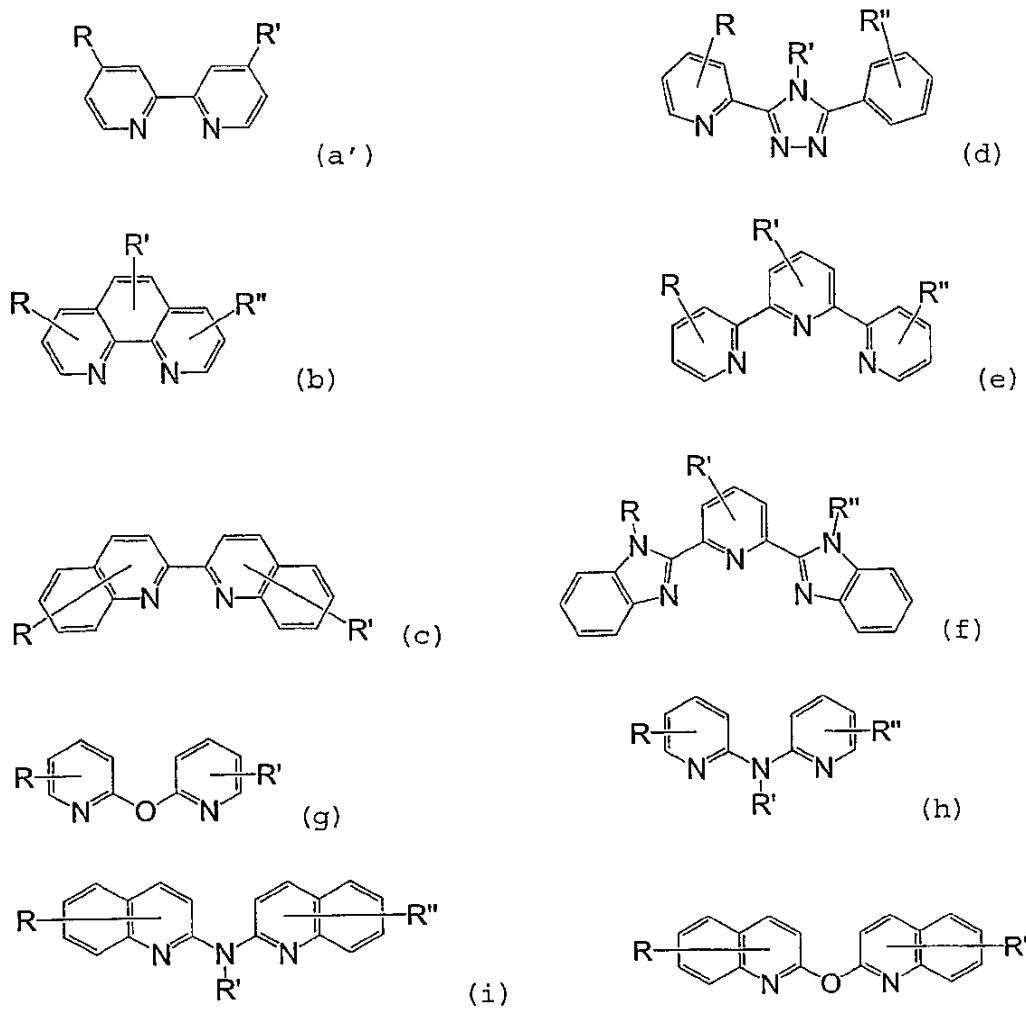
図11及び図12は、化合物L1の、さらなる例1～例10を示す。

【0022】

得られる増感色素は、Ru、Os及びFeから成る群から選択される金属Meの有機金属錯体であり、配位子として、本明細書の先に記載されるような化合物L1を含む。

上記錯体は、L1が次の式(a')、(b)、(c)、(d)、(g)、(h)、(i)又は(j)の化合物：

【化11】



10

20

30

である場合には、

式 : $M \cdot L_1 \cdot L_2 \cdot (Z)_2$ (I)

であり、

そして L_1 が式 (e) 又は (f) の化合物 :

【化12】



40

である場合には、

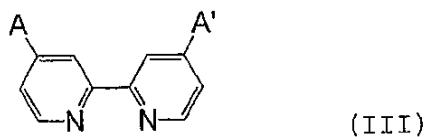
式 : $M \cdot L_1 \cdot L_2 \cdot (Z)_2$ (II)

50

であり、

L は、次の式の配位子群から選択される配位子であり、：

【化 1 3】



(III)

10

(式中、A及びA'は、COOH、PO₃H₂、PO₄H₂、SO₃H₂、SO₄H₂、CONHOH、それらの脱プロトン化形態及び導電特性を有するキレート基から選択されるアンカーベースである。)

Zは、H₂O、Cl、Br、CN、NCO、NCS及びNCS_eから成る群から選択され、そして

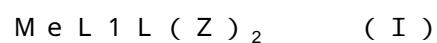
置換基R、R'、R''の少なくとも一つは、式(a')～式(j)の二座、三座、それぞれの系と共に役関係にある系を含み、そして

置換基R、R'、R''の他のものは、系を含む同一又は異なる置換基であるか、あるいは、H、OH、R₂、(OR₂)_n、N(R₂)₂から選択され、式中、R₂は1～20の炭素原子数のアルキルであり、そして0 < n < 5である。

20

【0023】

詳細には、本発明に従う増感色素は、次の式：



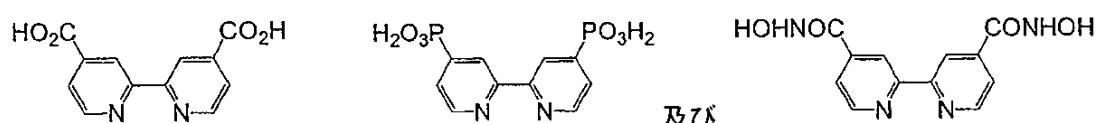
の錯体であり、

Meは、Ru、Os又はFeを表し、

Lは次の配位子：

【化 1 4】

30



及び

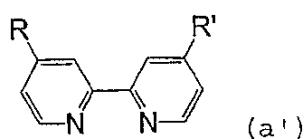
から選択され、

Zは、H₂O、-Cl、-Br、-I、-CN、-NCO、-NCS及び-NCS_eから選択され、

40

L₁は、次の式の4,4'二置換化ビピリジンであり：

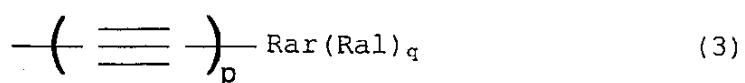
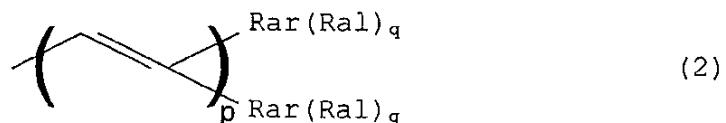
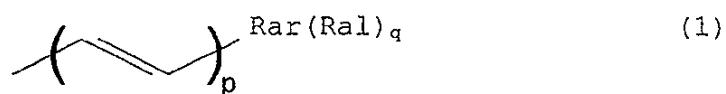
【化15】



10

[式中、Rは次の置換基(1)、(2)及び(3)の群から選択される置換基であり、そしてR'は上記と同じ意味を有する：

【化16】

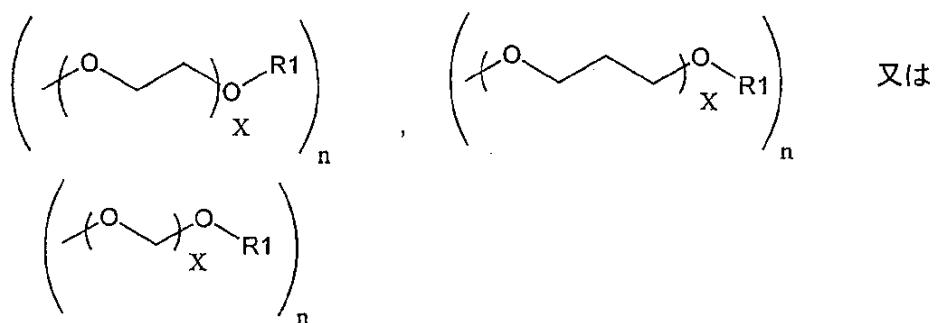
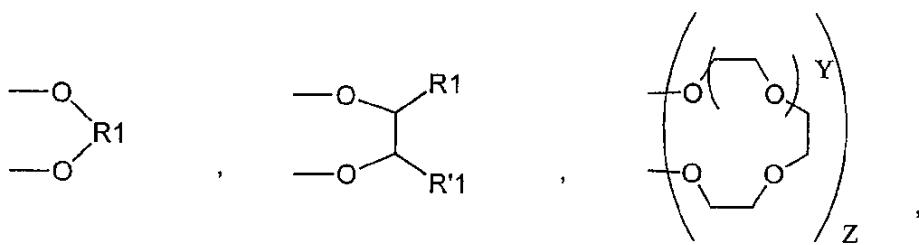


20

{式中、pは1～4の整数であるか又は0であり、qは1～4の整数であり、RarはC6～C22の単環又は多環アリールであり、各-Ralは、それぞれが他から独立して、-H、-R1、-(O-R1)n、-NHR1、N(R1)2、

30

【化17】



10

20

(式中、R1、R'1は、1~10の炭素原子数のアルキルであり、20×0、及び5n0、8Y1、Z=1又は2。)である。}]。

【0024】

対称の増感色素よりも、ヘテロレプテックルテニウム(II)増感色素を使用することが好ましい場合がある。ヘテロレプテック増感色素は、光起電性能を強化するための、好適な配位子を選択することによって、1分子中に要求特性を導入することができる。

【0025】

好ましい増感剤の群は、次の式のRu錯体である：

30

cis-(NCS)₂RuLL1,

(式中、L1は式(a')であり、Rは式(1)、式(2)又は式(3)であり、p=1であり、Rarはベンゼン、ナフタレンから成る群から選択され、q=1~4、RalはOR1であり、そしてR1は1~10の炭素原子数のアルキルである。)

【0026】

特に好ましい増感剤は：

cis-ジチオシアナト-(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)-[4,4'-ビス(4-ヘキシルオキシスチリル)-2,2'-ビピリジル]-Ru(II) (以下、「K19」と称する。)、

cis-ジチオシアナト-(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)-[4,4'-ビス(4-ヘキシルオキシナフタレン-1-ビニル)-2,2'-ビピリジル]-Ru(II) (以下、「K24」と称する。)、

cis-ジチオシアナト-(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)-[4,4'-ビス[4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)スチリル]-2,2'-ビピリジン]-Ru(II) (以下、「K60」と称する。)、及び

cis-ジチオシアナト-(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)-[4,4'-ビス(3-メトキシスチリル)-2,2'-ビピリジル]-Ru(II) (以下、「Z910」と称する。)。

40

【0027】

これらの新規な増感色素は、UV光子に対する集光容量が非常に高い。UV光子は、大

50

きなバンドギャップの金属酸化物半導体を励起し、化学的に活性なホールを生成させ、ひいては増感色素及び有機電解質成分又はホール輸送材料を分解してしまう。これらの新規な増感剤にUV光子を吸収させた後、励起子が、供与性配位子から金属中心に迅速に移動し、そこにホールを残し、そして電子をアンカー配位子に与え、そして当該電子を、半導体フィルムに注入し、界面電荷分離を実施する。当該強力なUV光子吸収能力は、この種の増感剤を「UVフィルター」の様にさせる一方、色素増感太陽電池にとって通常は望ましくないUV光子を、有用な電子に転換させる優位性を有する。

【0028】

強化された集光容量を有するこれらの新規な増感色素は、透明なメソ多孔質フィルム(散乱層なし)、及び/又はシンナーメソ多孔質のフィルムが物質移動上の課題を減らすために必要である高い粘性のイオン液体電解質と組み合わせて用いる場合に特に有利であり、上記シンナーフィルムは、より少ない逆電子移動を招く相対的に小さい表面積(大きな金属酸化物半導体粒子)を有する。さらに、これらの増感色素のこの優れた集光特性と共に、少ない量の物質が高効率の素子に要求される。

【0029】

本発明に従うDSSCのさらなる態様によると、両親媒性の緻密化化合物(*compacting compound*)が、半導体金属酸化物層の表面に、色素と共に吸着され、混合された単層を形成する。上記緻密化化合物の分子構造には、少なくとも1つのアンカー基、疎水性部分及び末端基が含まれる。

半導体金属酸化物層の表面に結合した緻密化化合物のアンカー基は、上記増感色素の上記アンカー基と同じか、又は異なるものであってもよい。上記アンカー基を、COOH、PO₃H₂、PO₄H₂、SO₃H₂、SO₄H₂、CONHOH又はそれらの脱プロトン化形態から成る群から選択することができる。上記緻密化化合物のアンカー基はまた、導電特性、特に、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレート又は-ケト-エノレート基を有するキレート基であることができる。

【0030】

上記共吸着された緻密化化合物に対する上記増感色素のモル比は、10~1/2であり、そして好ましくは、5~1であることができる。色素及び共吸着剤の選択、すなわち、TiO₂層に関するそれらの相対親和性定数によっては、それらが同時に吸着される場合、すなわち、同一の準備段階において、色素及び共吸着剤の比率を、1:10~10:1に変化させることができる。あるいは、上記緻密化化合物を、前処理としての色素の吸着の前、あるいは後処理の分離吸着段階としての色素の吸着の後、予備的な吸着段階で吸着させることができる。

【0031】

純粋な色素から作られた吸着化単層の光学密度と比較して、混合された単層の光学密度の測定により、光学密度が減少していることが示されるので、緻密化剤が、色素分子と共に表面上に進み、上記単層を緻密化することは明らかである。従って、上記増感色素及び上記緻密化化合物が、上記半導体金属酸化物層上に、自己組織化緻密化混合化単層を形成すると考えられる。

【0032】

理論と結び付けられないが、上述の割合における共吸着された上記両親媒性増感色素分子の疎水性部分及び上記緻密化化合物分子の疎水性部分が、上記半導体金属酸化物層の表面を保護するバリア(特に、トリヨージドに対するバリア)を形成するぎっしり詰まった疎水性の単層を構成すると考えられる。トリヨージドが、もはやTiO₂表面に到達することができない。従って、TiO₂の光注入電子からトリヨージドへの逆電子移動が減少し、暗電流が減少すると考えられる。また、上記混合された単層の疎水性部分が、H₂Oに対するバリアを構成し、残差の水が光陽極の表面に到達することを妨げると考えられる。さらに、共吸着する緻密化化合物の存在が、吸着された色素分子の配列を構築することに寄与していると考えられる。

【0033】

10

20

30

40

50

上記緻密化化合物の末端基は、非荷電基であることができる。上記末端基は、アルキル、アルケニル、アルキニル、アルコキシリ又はポリエーテル鎖の自由端から成ることができる。上記末端基は、さらに空間を占める中性基、例えば、分岐状アルキル、又はいくつかのシクロアルキル又はフェニル基により置換された炭素原子から成ることができる。

【0034】

理論と結び付けられないが、上記増感色素と共に吸着させる緻密化分子が十分な鎖長を有し、そしてこれらの分子鎖の末端が、かさ高な中性の疎水性基、例えば、分岐状アルキルにより構成される末端基(Y)を有する場合は、これらの末端基は、上記色素層及び上記陽極表面を電解質成分(トリヨージド及び水)から保護するキャップ機能を有し、DSSCにおける微量の水の存在をなんとか避けることができると考えられる。

10

【0035】

上記緻密化化合物の末端基は、アニオン性基であることができる。上記末端基を、上記アンカー基と同一の基、すなわち、 SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 、 CONHO^- から選択することができる。上記緻密化化合物の末端基は、カチオン性基であることができる。上記末端基を、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、イミダゾリウム、ピロリドニウム及びピリジニウム基の間から選択することができる。

同様に、上記増感色素と共に吸着させた分子が十分な鎖長を有し、そしてこれら分子鎖の末端が、荷電基(Y)を含有する場合には、これらの基は、上記単層の疎水性濃度を克服し、そして上記電解質中に存在する種をはじき、それにより上記電解質種と、半導体金属酸化物表面それ自体の部分との再度の直接相互作用を防ぐことができる。

20

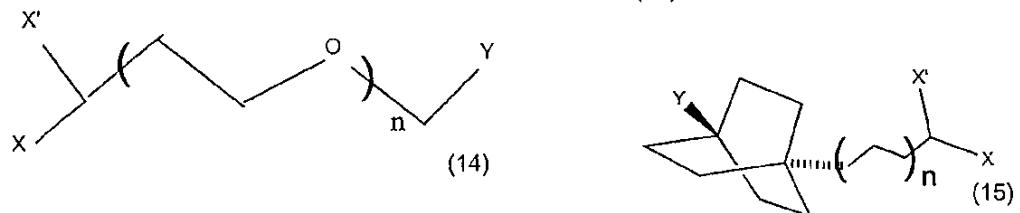
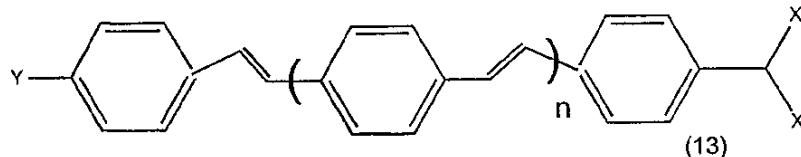
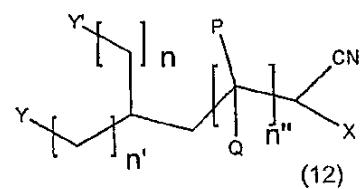
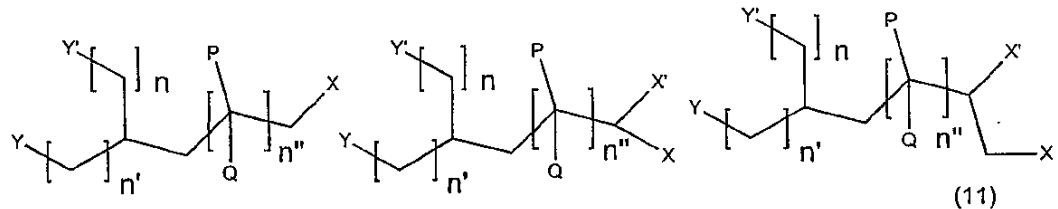
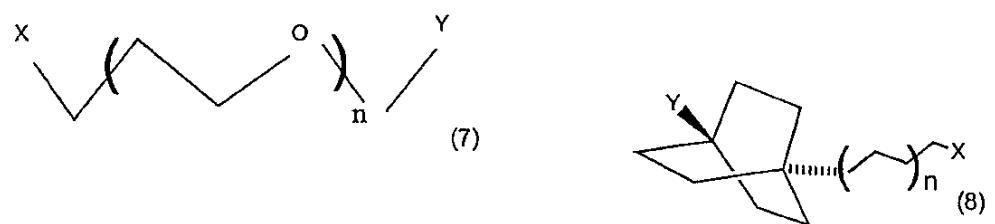
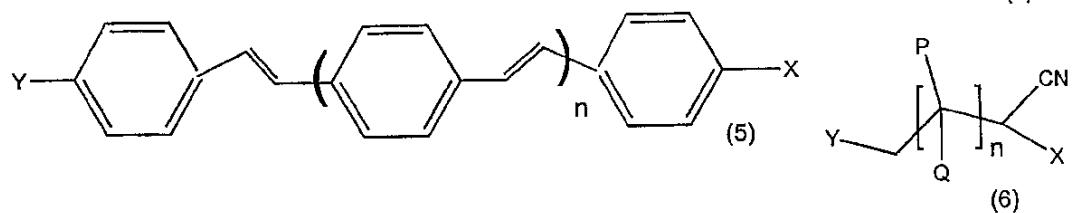
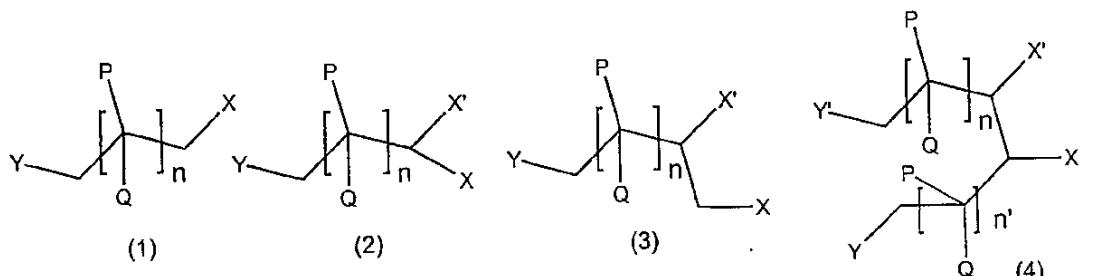
【0036】

高温で太陽に曝露されるアウトドア用途の観点から、上記緻密化化合物を、上記自己組織化単層が、80超の秩序-無秩序転移温度を有する、高密度に詰まった単層となるように選択することが好ましい。

【0037】

好ましい緻密化化合物は、次の式(1)～式(27)の化合物から選択される：

【化 18】



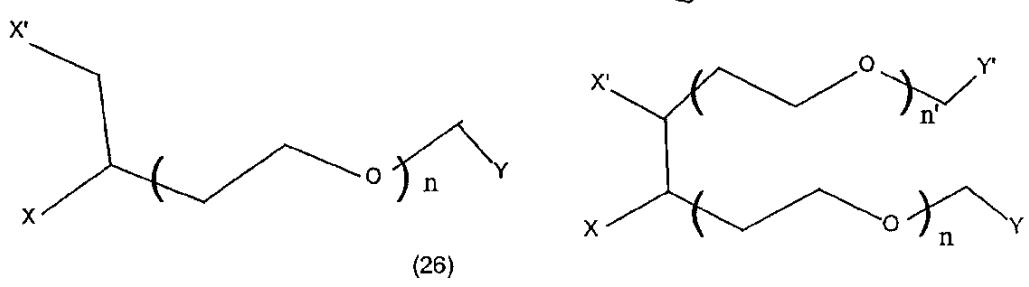
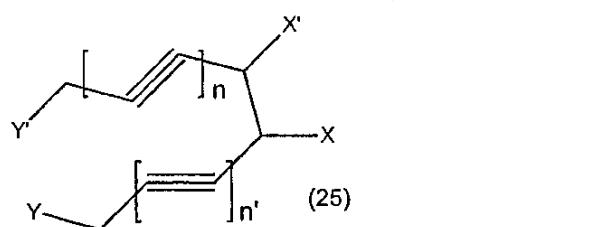
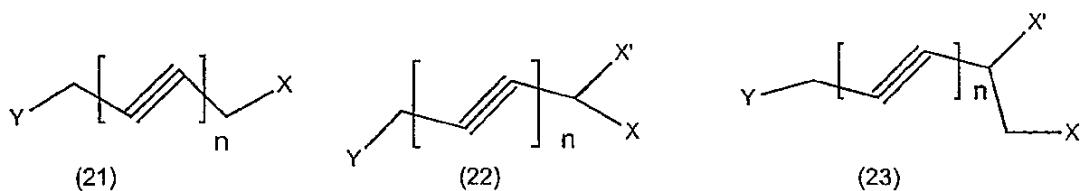
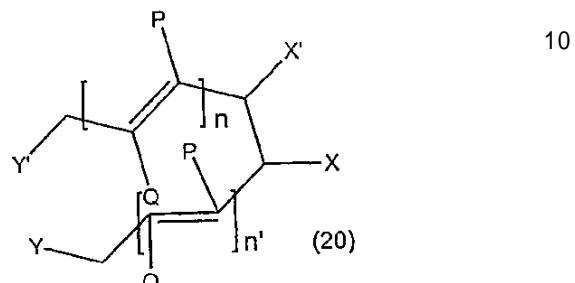
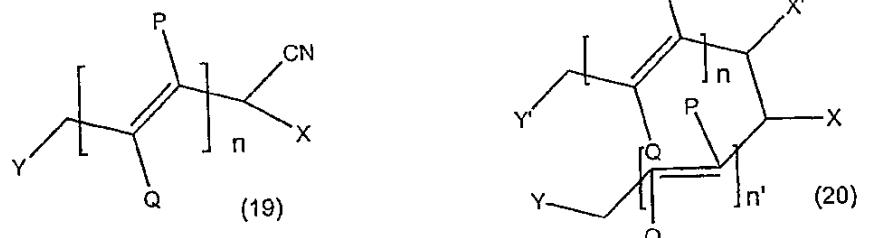
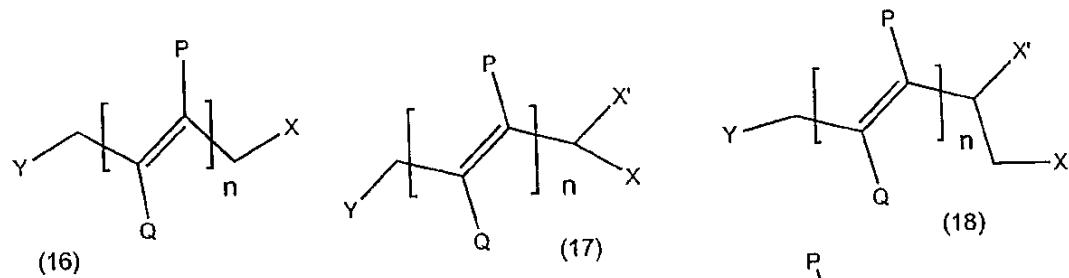
10

20

30

40

【化19】



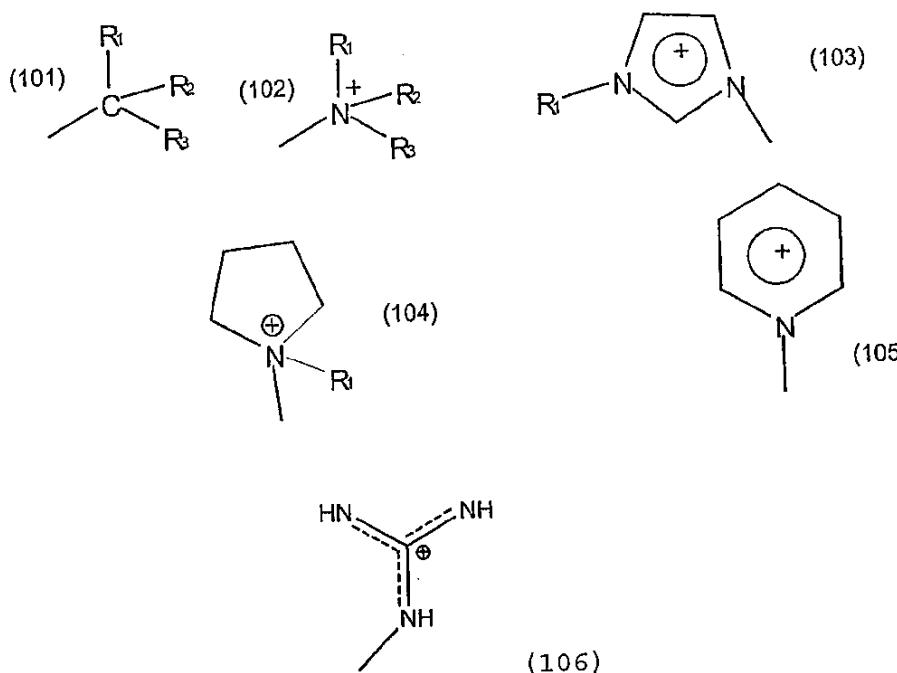
30

40

{ 式中、 $P = Q = H$ (水素)、
 又は $P = H$ 及び $Q = F$ (フッ化物)
 又は $P = Q = F$ という条件であり、そして
 X 及び X' は、それぞれ他と独立して、基 SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 及び C
 $ONHO^-$ のひとつであるとの条件であり、そして
 n 、 n' 及び n'' は、同一又は異なって、1~20の整数であるとの条件であり、
 Y 及び Y' は、それぞれ他と独立して、基 SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 及び C
 $ONHO^-$ の一つ、又は次の式(101)~(106)の一つを有する基であるとの条件
 である：

50

【化 2 0】



10

20

(式中、R₁、R₂、R₃は、それぞれ他と独立して、H 1 ~ 2 0 の炭素原子数の、アルキル基又はフェニル基を表す。) }。

【0038】

特に、上記緻密化化合物を、アルキルカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルカルボキシート、アルキルホスホン酸、アルキルホスホネート、アルキルジホスホン酸、アルキルジホスホネート、アルキルスルホン酸、アルキルスルホネート、アルキルヒドロキサム酸、アルキルヒドロキサメート(ここで、アルキルは、C₁ ~ C₂₀の線状又は分岐状である。)、上記のようなアニオン性末端基又は式(101) ~ (106)のひとつの末端基を含有する上記アルキルヒドロキサム酸の誘導体、シクロヘキサンカルボン酸、アダメンタン(adamentane)酢酸、アダメンタンプロピオン酸及び4-ペンチルビシクロ(2,2,2)-オクタン-1-カルボン酸から成る群から選択することができる。

30

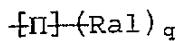
【0039】

上記緻密化化合物は、電子供与性種ではない。

上記緻密化化合物の鎖長、すなわち疎水性部分の長さを、上記色素部分の寸法、特に置換基R、すなわち

40

【化 2 1】



の寸法に適合させる。

【0040】

本発明の目的であるDSSCの別の態様によると、DSSCの電解質は、高沸点を有す

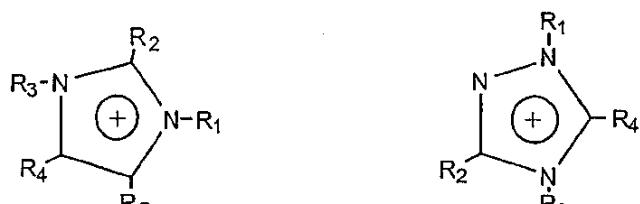
50

る極性有機溶媒を含むことができる。標準大気圧において、100超の沸点が好ましい。本発明の構成における有機溶媒として用いられるべき好適な化合物は、ニトリル類の中に見出される。好ましいニトリルは、3-メトキシプロピオニトリル(MPN)である。一方、上記溶媒は、電解質中に存在する電気化学的に活性な塩、及び/又は上記塩のイオンとレドックス対を形成するための化合物を可溶化させるために有用であることができる。

【0041】

本発明に従うDSSCのさらに別の態様では、室温において固体でありかつ溶媒中に溶解する電気化学的に活性な塩の代わりに、電解質が、室温より低い融点を有する電気化学的に活性な塩(いわゆる「室温溶融塩」)、又はこれらの塩及びレドックスシステムの別の種によって形成される混合物が室温より低い融点を有するように選択された塩を含むことができる。次いで、溶媒の存在を避けることができる。電気化学的に活性な塩のカチオンには、第4級窒素を少なくとも1つ含むことができる。上記第4級窒素は、次の一般式(a)又は(b)に対応するイミダゾリウム及びトリアゾリウム型の基から選択される基に含まれうる:

【化22】



(a)

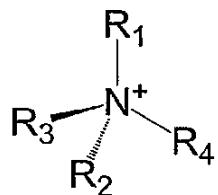
(b)

(式中、基R₁、R₂、R₃、R₄及びR₅は、同一又は異なり、そして水素及び1~20の炭素数の線状又は分岐状アルキル基、1~20の炭素数の線状又は分岐状アルコキシ基、アルキル基、アルケニル基及びこれらの基の組み合わせのフッ化物の置換誘導体、並びに対応するハロゲン化物、あるいはアルコキシアルキル及びポリエーテル基から選択される。)。

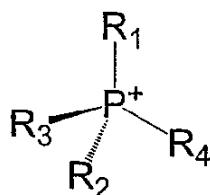
【0042】

上記電気化学的に活性な塩のカチオンはまた、次の一般式(c)、(d)又は(e)に対応するアンモニウム、ホスホニウム又はスルホニウム基であることができる:

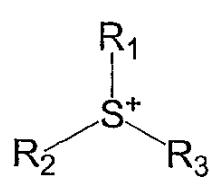
【化23】



(c)



(d)



(e)

10

(式中、基R₁、R₂、R₃、R₄は、上記と同一の意味を有する。)。

【0043】

上記イオン液体塩のアニオンは、ハライドイオン又はポリハライドイオン、又は少なくとも1種のハライドイオン、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、NO³⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、N(CN)₂⁻、NCS⁻、SeCN⁻、ClO₄⁻、C(CN)₃⁻、R₆SO₃⁻又はR₆SO₄⁻(R₆は、水素及び1~20の炭素原子数を有する線状若しくは分岐状のアルキル基、又は1~20の炭素数を有する線状若しくは分岐状のアルコキシ基から選択される。)を含む錯体アニオンから選択することができる。

20

【0044】

上記電解質のレドックスシステムは、2種又は3種以上の塩を含むことができ、それらが、室温より低い融点を有し、上記アニオンは、2つの異なる電解質の対、例えば、ヨージド/プロミド対を形成する。

【0045】

本発明の目的であるDSSCのさらなる態様では、上記電解質が、電気化学的に活性な塩のアニオン又はカチオンのどちらかと連携する(すなわち、上記イオンとレドックス対を形成する)第一の化合物を導入する。上記対の周知例として、電気化学的な塩のアニオンがI⁻の場合、中性原子、元素は、それぞれ、ヨウ素である。

30

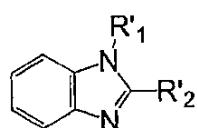
【0046】

本発明の目的であるDSSCのさらなる態様では、孤立電子対を有する1つ又は2つ以上の窒素原子を含む中性原子の状態の安定化添加剤を導入することができる。

【0047】

上記中性分子を、次の式を有する分子から選択することができる:

【化24】



40

(式中、R'₁及びR'₂は、それぞれ他と独立して、H、アルキル、アルコキシル、アルケニル、アルキニル、アルコキシ-アルキル、ポリエーテル、及び/又はフェニルであることができ、各置換基の炭素原子数は、1~20の範囲にわたり、当該置換基は、直鎖又は分岐状である。)。

50

【0048】

好ましい化合物は、ベンズイミダゾール、1-メチルベンズイミダゾール、1-メチル-2-フェニルベンズイミダゾール及び1,2-ジメチルベンズイミダゾールである。

上記電解質中に上記中性の添加剤化合物が存在することにより、DSSCの安定性が増す。

【実施例】

【0049】

例1；配位子L1の合成

合成の各段階を、図1に示す。

1) 4-ヘキシリオキシベンズアルデヒド(中間体化合物1)

10

アセトニトリル(150mL)中で、4-ホルミル-フェノール(5g、41ミリモル)、ヨードヘキサン(10.5g、49ミリモル)及びK₂CO₃(8.5g、61ミリモル)を、N₂の下、一晩中還流させた。室温まで冷却させた後、水(10mL)を添加し、そしてアセトニトリルを蒸発させた。次いで、水(150mL)及びEt₂O(150mL)を添加した。エーテル層を抽出し、そして水(2×100mL)、塩性溶液(100mL)を用いて洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、ろ過し、そして減圧下で80において乾燥させて、若干イエローのオイルとして8.3g(98%)の化合物1を与える乾燥状態まで蒸発させた。

【0050】

¹H-NMR(CDCl₃, 298K, 200MHz, ppm) 0.94(t, J = 6.5Hz, 3H), 1.3-1.6(m, 6H), 1.80(m, 2H), 4.05(t, J = 6.5Hz, 2H), 7.00(d, J = 8.7Hz, 2H), 7.83(d, J = 8.7Hz, 2H), 9.89(s, 1H). ¹³C-NMR(CDCl₃, 298K, 50MHz, ppm) 14.0, 22.5, 25.6, 29.0, 31.5, 68.4, 114.7, 129.7, 131.9, 164.2, 190.7.

20

【0051】

2) 1-ヘキシリオキシナフタレン(中間体化合物2)

アセトニトリル(150mL)中で、1-ナフトール(5g、34.7ミリモル)、ヨードヘキサン(8.82g、41.6ミリモル)及びK₂CO₃(7.2g、50ミリモル)を、N₂の下、一晩中還流させた。室温まで冷却させた後、水(10mL)を添加し、そしてアセトニトリルを蒸発させた。水(150mL)及びEt₂O(150mL)を添加した。エーテル層を抽出し、そして水(2×100mL)、塩性溶液(100mL)を用いて洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、ろ過し、そして減圧下で80において乾燥させた後、オレンジのオイルとして7.8g(98%)の化合物2を与える乾燥状態まで蒸発させた。

30

【0052】

¹H-NMR(CDCl₃, 298K, 200MHz, ppm) 0.99(t, J = 6.5Hz, 3H), 1.3-1.7(m, 6H), 1.96(m, 2H), 4.18(t, J = 6.5Hz, 2H), 6.84(dd, J = 1.7及び6.8Hz, 1H), 7.4-7.6(m, 4H), 7.84(m, 1H), 8.35(m, 1H). ¹³C-NMR(CDCl₃, 298K, 50MHz, ppm) 14.1, 22.7, 26.0, 29.3, 31.7, 68.1, 104.5, 119.9, 122.1, 125.0, 125.8, 125.9, 126.3, 127.4, 134.5, 154.9.

40

【0053】

3) 1-ヘキシリオキシ-4-ホルミルナフタレン(中間体化合物3)

室温において、そしてN₂下で、無水DMF(5mL)中で、POCl₃(3.22g、21ミリモル)を、化合物2(4g、17.5ミリモル)の溶液に、液滴として添加した。得られたダークレッドの溶液を、100まで3時間加熱した。次いで、濃縮AcONa溶液(5mL)を添加して、そして2時間以上加熱を続けた。室温まで冷却させて、水(100mL)を添加した。当該混合物をEt₂O(2×150mL)を用いて抽出して

50

、エーテルの混合分画を10%のHCl溶液(100mL)、水(100mL)で洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、ろ過し、そして乾燥状態まで蒸発させた。EtOHからブラウンの固体を再結晶化させ、茶色がかった結晶として、2.1g(47%)の結晶3を得た。

【0054】

¹H-NMR(CDCl₃, 298K, 200MHz, ppm) 0.95(t, J = 7 Hz, 3H), 1.3-1.7(m, 6H), 1.98(m, 2H), 4.24(t, J = 6.4Hz, 2H), 6.90(d, J = 8Hz, 1H), 7.58(t, J = 8Hz, 1H), 7.71(t, J = 8Hz, 1H), 7.90(d, J = 8Hz, 1H), 8.37(d, J = 8Hz, 1H), 9.32(d, J = 8Hz, 1H), 9.89(s, 1H). ¹³C-NMR(CDCl₃, 298K, 50MHz, ppm) 14.0, 22.6, 25.8, 29.0, 31.5, 68.8, 103.5, 122.4, 124.7, 124.8, 125.6, 126.3, 129.4, 131.9, 139.8, 160.4, 192.2.

【0055】

4) 4,4'-ビス[(トリメチルシリル)メチル]-2,2'-ビピリジン(中間体化合物4)

上記化合物を、A.P.Smith, J.J.S.Lambda, 及びC.L.Fraser(Organic Synthesis, 78, pp. 82-90)により出版された手順に従って合成した。

20

【0056】

5) 4,4'-ビス(クロロメチル)-2,2'-ビピリジン(中間体化合物5)

化合物4(2g、6.1ミリモル)、ヘキサクロロエタン(5.8g、24.3ミリモル)及びKF(1.42g、24.3ミリモル)から構成される溶液を、無水DMF(30mL)中で、N₂の下、室温で一晩中攪拌した。EtOAc(150mL)を添加した。有機層を、水(5×100mL)を用いて洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、そして乾燥状態まで蒸発させた。得られた固体を、最小体積のヘキサン中に溶解させ、そして数時間ほど冷凍庫に置いた。得られたホワイトの結晶性固体をろ過して、ごく一部の冷却ヘキサンで洗浄し、ホワイトの結晶性固体として1.4g(91%)の化合物5を得た。

¹H-NMR(CDCl₃, 298K, 200MHz, ppm) 4.65(s, 4H), 7.40(d, J = 5Hz, 2H), 8.45(s, 2H), 8.70(d, J = 5Hz, 2H).

30

【0057】

6) 4,4'-ビス(ジエチルメチルホスホネート)-2,2'-ビピリジン(中間体化合物6)

化合物5(2.6g、10.3ミリモル)を、トリエチルfosファイト(50mL)中で、N₂の下、一晩中還流させた。過剰のP(OEt)₃を蒸発させ、そして得られたブラウンのオイルをカラムクロマトグラフにかけた(A₁₂O₃、CH₂Cl₂/MeOH:98/2)。そのようにして得られたイエローのオイルをCH₂Cl₂/ヘキサン(1/50mL)の混合物中に溶解させ、そして冷凍庫内に置き、ろ過後、若干イエローの結晶性固体として、4g(85%)の化合物6を得た。

40

【0058】

¹H-NMR(CDCl₃, 298K, 200MHz, ppm) 1.27(t, J = 7Hz, 12H), 3.18(s, 2H), 3.29(s, 2H), 4.08(m, 8H), 7.33(d, J = 5Hz, 2H), 8.34(s, 2H), 8.60(d, J = 5Hz, 2H).

【0059】

7) 4,4'-ビス(4-ヘキシリオキシスチリル)-2,2'-ビピリジン(化合物7)、及び4,4'-ビス(4-ヘキシリオキシナフタレン-1-ビニル)-2,2'-ビピリジン(化合物8)の合成手順

50

【0060】

固体の^tBuOK (740 mg、6.6ミリモル)を、化合物6 (1 g、2.2ミリモル)及び化合物1又は化合物3 (2.52 g、5.5ミリモル)の無水DMF (50 mL)溶液に添加し、そして得られた混合物を、N₂の下、一晩中攪拌させた。数分後、大量の沈殿物が現れた。DMFを蒸発させ、そして得られたスラリーを、MeOH (100 mL)中で30分攪拌させた。当該ホワイトの沈殿をろ過し、ごく一部のMeOHで洗浄し、そして乾燥し、若干ピンクの固体として化合物7 (85%)を、又はホワイトの固体として化合物8 (78%)を得た。

【0061】

7 : ¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 200 MHz, ppm) 0.93 (t, J = 6.3 Hz, 6 H), 1.2-1.5 (m, 12 H), 1.85 (m, 4 H), 4.00 (t, J = 6.4 Hz, 4 H), 6.93 (d, J = 8.7 Hz, 4 H), 7.00 (d, J = 17 Hz, 2 H), 7.38 (d, J = 5 Hz, 2 H), 7.43 (d, J = 17 Hz, 2 H), 7.51 (d, J = 8.7 Hz, 4 H), 8.53 (s, 2 H), 8.66 (d, J = 5 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 50 MHz, ppm) 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6, 68.1, 114.8, 118.0, 120.8, 123.8, 128.4, 128.8, 133.0, 146.1, 149.4, 156.5, 159.7.

【0062】

8 : ¹H-NMR (CDCl₃, 298 K, 200 MHz, ppm) 0.96 (t, J = 7 Hz, 6 H), 1.3-1.7 (m, 12 H), 1.98 (m, 4 H), 4.21 (t, J = 6.4 Hz, 4 H), 6.88 (d, J = 8 Hz, 2 H), 7.13 (d, J = 16 Hz, 2 H), 7.50-7.67 (m, 6 H), 7.75 (d, J = 8 Hz, 2 H), 8.20 (d, J = 16 Hz, 2 H), 8.22-8.27 (m, 2 H), 8.36-8.41 (m, 2 H), 8.64 (s, 2 H), 8.73 (d, J = 5 Hz, 2 H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 298 K, 50 MHz, ppm) 14.4, 22.6, 25.9, 29.2, 31.6, 68.3, 104.6, 118.4, 120.9, 122.7, 123.3, 124.8, 125.2, 125.7, 126.1, 126.9, 127.0, 130.4, 132.3, 146.3, 149.5, 155.7, 156.6.

【0063】

10) 4,4'-ビス[4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)スチリル]-2,2'-ビピリジン

3,6,9-トリオキシデシル-4-トルエンスルホネート及び4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)ベンズアルデヒドを、参考文献：C. Lottner, K. -C. Bart, G. Bernhardt, H. Brunner J. Med. Chem. 2002, 45, 2079-2089に従って合成した。固体の^tBuOK (1.5 g、13.4ミリモル)を、無水DMF (80 mL)中の、4,4'-ビス(ジエチルメチルホスホネート)-2,2'-ビピリジン (1.5 g、3.3ミリモル)及び4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)ベンズアルデヒド (2.1 g、7.8ミリモル)の溶液に添加した。得られた混合物を、窒素下で、室温において、一晩中攪拌した。DMFのエバボレーションの後、水 (100 mL)を添加し、そしてCH₂Cl₂ (3 × 150 mL)を用いて抽出した。

【0064】

混合した誘起分画を水 (100 mL)、塩性溶液 (100 mL)を用いて洗浄し、MgSO₄上で乾燥させ、ろ過し、そして乾燥状態まで蒸発させた。次いで、得られた残差を最小体積のCH₂Cl₂に溶解させ、そして迅速に攪拌しながらEt₂Oを添加して沈殿させた。当該固体をろ過し、Et₂Oを用いて洗浄し、そして乾燥させ、若干ベージュの固体として1.5 g (66%)の標記化合物を得た。

【0065】

10

20

30

40

50

50

¹H - NMR (2 0 0 M H z , 2 5 , C D C l₃) 3 . 3 9 (s , 6 H) , 3 . 5 - 3 . 7 (m , 1 6 H) , 3 . 8 8 (t , J = 4 . 5 H z , 4 H) , 4 . 1 8 (t , J = 4 . 5 H z , 4 H) , 6 . 9 4 (d , J = 8 H z , 4 H) , 7 . 0 0 (d , J = 1 6 H z , 2 H) , 7 . 4 - 7 . 5 (m , 8 H) , 8 . 5 2 (s , 2 H) , 8 . 6 5 (d , J = 5 H z , 2 H) . ¹³C - NMR (5 0 M H z , 2 5 , C D C l₃) 5 9 . 0 , 6 7 . 5 , 6 9 . 7 , 7 0 . 6 , 7 0 . 7 , 7 0 . 8 , 7 1 . 9 , 1 1 4 . 9 , 1 1 8 . 0 , 1 2 0 . 8 , 1 2 4 . 0 , 1 2 8 . 4 , 1 2 9 . 2 , 1 3 2 . 8 , 1 4 6 . 1 , 1 4 9 . 4 , 1 5 6 . 5 , 1 5 9 . 3 .

【 0 0 6 6 】

当業者は、段階 4 の対称の初期化合物、例えば、4 , 4 ' - ビス(メチル) - 2 , 2 ' - ビピリジンを、非対称の初期化合物、例えば4 - メチル - 2 , 2 ' - ビピリジンに置換すると、非対称の化合物 L 1 、例えば、4 - (4 - ヘキシリオキシスチリル) - 2 , 2 ' - ビピリジンが合成されることを観察することを観察するであろう。

【 0 0 6 7 】

例 2 ; Z 9 1 0 の合成

Z 9 1 0 の合成を、N a t . M a t e r (2 0 0 3) 2 , 4 0 2 に報告される 1 ポット合成法に従って実施した。[R u C l₂ (p - シメン)]₂ (0 . 1 5 g 、 0 . 2 4 5 ミリモル) を、D M F (5 0 m L) に溶解させ、そしてこの溶液に d m s b p y (0 . 2 0 6 g 、 0 . 4 9 ミリモル) を添加した。当該反応混合物を、一定攪拌の下、4 時間、窒素下で、6 0 まで加熱した。この反応フラスコに、H₂d c b p y (0 . 1 2 g 、 0 . 4 9 ミリモル) を添加し、そして 4 時間還流させた。最後に、過剰の N H₄N C S (1 3 ミリモル) を、上記反応混合物に添加し、そしてさらに 4 時間還流を続けた。上記反応混合物を室温まで冷却し、そして減圧下でロータリーエバボレータを用いて溶媒を除去した。上記フラスコに水を添加し、そして吸引ろ過により焼結ガラスるつぼ上に、不溶性固体を集めた。

【 0 0 6 8 】

当該未精製物を、塩基性のメタノール溶液中に溶解させ、そして溶離剤としてメタノールを用いた S e p h a d e x L H - 2 0 カラムを通過させて精製した。主要なバンドを収集し、そして溶媒を蒸発させ、得られた固体を水に再溶解させた。希釈硝酸を用いた滴定により、p H を 3 . 1 まで下げ、析出物として Z 9 1 0 を生成させた。最終生成物を、水を用いて完全に洗浄し、そして減圧下で乾燥させた。

【 0 0 6 9 】

¹H - NMR (C D₃ O D + N a O D 中の H / p p m) 9 . 4 (d , 1 H) , 9 . 2 (d , 1 H) , 8 . 9 (s , 1 H) , 8 . 8 (s , 1 H) , 8 . 3 (s , 1 H) , 8 . 1 5 (s , 1 H) , 7 . 9 (d , 1 H) , 7 . 8 0 (d , 1 H) , 7 . 7 - 6 . 9 (m , 1 6 H) , 4 . 1 (s , 3 H) , 4 . 0 (s , 3 H) . A n a l . C a l c . f o r R u C₄₂H₃₄N₆O₇S₂ : C , 5 6 . 0 ; H , 3 . 7 8 ; N , 9 . 3 4 % . F o u n d : C , 5 5 . 2 2 ; H , 3 . 9 7 ; N , 9 . 3 9 % .

【 0 0 7 0 】

Z 9 1 0 の分子構造が、図 1 3 に記載されている。

図 3 は、それぞれ、Z 9 0 7 、 N 7 1 9 及び Z 9 1 0 色素を用いてグラフトさせた 8 μ m のメソ多孔質の T i O₂ フィルムの電子吸収スペクトルを比較するものである。

【 0 0 7 1 】

上記配位子の 共役系を拡張することによって、金属 - 配位子間電荷移動 (m e t a l - t o - l e g a n d c h a r g e t r a n s f e r , M L C T) 遷移は、より高いモル減衰係数ではレッドシフトする。

M L C T 遷移の光学濃度の増加に加えて、U V 領域における配位子間電荷遷移の光学密度が大きく増加する。これらのU V 遷移は、D S S C 中で、U V フィルターとしてはたらくことができる。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

30

40

50

例 3

K 19 又は K 24 又は K 60 の合成段階が、図 2 に示されている。

色素 K 19 Ru (LL1) (NCS)2 の合成

化合物 7 (200 mg、0.36ミリモル) 及びジクロロ (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー (109 mg、0.18ミリモル) を、アルゴンの下、4時間、アルゴン脱ガス化 EtOH (50 mL) 中で還流させた。オレンジ-ブラウンの溶液を、乾燥状態まで蒸発させ、ブラウンの固体として、中間体錯体 RuL (p-シメン) Cl2 を定量的に得た。この錯体及び 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン (88 mg、0.36ミリモル) を、暗闇の中で、アルゴン下、4時間、脱気した無水の DMF 中で、140 まで加熱した。得られたダークグリーンの溶液に、固体の NH4NCS (411 mg、5.4ミリモル) を添加し、そして当該混合物をアルゴンの下、そして暗闇の中で、140 において4時間以上加熱した。DMF を蒸発させ、そして水 (200 mL) を添加した。生成させたパープルの固体をろ過し、水、Et2O を用いて洗浄し、そして LH-20 sephadex 上で精製し、錯体 K 19 を得た。

【0073】

¹H-NMR (H / ppm, CD₃OD + NaOD 中) 9.4 (d, 1H), 9.2 (d, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.8 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7-6.9 (m, 16H), 4.1 (s, 3H), 1.8 (t, 2H), 1.6-1.4 (m, 8H), 1.0 (t, 3H).

K 19 に参照される Ru (dcbpy) (dmsbpy) (NCS)₂ (式中、dcbpy は、4,4'-ジカルボン酸-2,2'-ビピリジンである。) の分子構造が、図 2 に示されている。

【0074】

例 4色素 K 24 Ru (LL1) (NCS)2 の合成

化合物 8 (300 mg、0.45ミリモル) 及びジクロロ (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー (139 mg、0.227ミリモル) を、アルゴンの下、4時間、アルゴン脱ガス化 EtOH (50 mL) 中で還流させた。オレンジ-ブラウンの溶液を、乾燥状態まで蒸発させ、ブラウンの固体として、中間体錯体 RuL (p-シメン) Cl2 を定量的に得た。この錯体及び 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン (111 mg、0.45ミリモル) を、暗闇の中で、そしてアルゴン下、4時間、脱気した無水 DMF 中で、140 まで加熱した。

【0075】

得られたダークグリーンの溶液に、固体の NH₄NCS (520 mg、6.8ミリモル) を添加し、そして当該混合物を、アルゴンの下、そして暗闇の中で、140 において4時間以上加熱させた。DMF を蒸発させ、そして水 (200 mL) を添加した。生成させたパープルの固体をろ過し、水、Et₂O を用いて洗浄し、そして LH-20 sephadex 上で精製し、錯体 K 24 を得た。

【0076】

例 5色素 K 60 : Ru (LL') (NCS)2 の合成

化合物 10 (850 mg、1.24ミリモル) 及びジクロロ (p-シメン) ルテニウム (II) ダイマー (380 mg、6.2ミリモル) を、アルゴンの下、4時間、アルゴン脱ガス化 EtOH (50 mL) 中で還流させた。オレンジ-ブラウンの溶液を、乾燥状態まで蒸発させ、ブラウンの固体として、中間体錯体 RuL (p-シメン) Cl2 を定量的に得た。この錯体及び 4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジン (303 mg、1.24ミリモル) を、暗闇の中で、アルゴン下、4時間、脱気した無水 DMF 中で、140 まで加熱した。

【0077】

10

20

30

40

50

得られたダークグリーンの溶液に、過剰の固体の NH_4NCS (1.5 g) を添加し、そして当該混合物を、アルゴンの下、そして暗闇の中で、140 °Cにおいて4時間以上加熱させた。DMFを蒸発させ、そして水(200 mL)を添加した。生成させたパープルの固体をろ過し、水、Et₂Oを用いて洗浄し、そして LHM-20 sephadex 上で精製し、パープルの固体として、錯体 K60を得た。K60に参照された Ru(dcbpy)(4,4'-ビス[4-(1,4,7,10-テトラオキシウンデシル)スチリル]-2,2'-ビピリジン)(NCS)₂(式中、dcbpyは、4,4'-ジカルボン酸-2,2'-ビピリジンである。)の分子構造を、図13に示す。

【0078】

例6: Z910増感型太陽電池の作製及び光起電性能

10

TiO₂粒子のスクリーン印刷された二重層を光陽極として用いた。20 nmのサイズのTiO₂粒子の10 μm厚のフィルムを、フッ素ドープ化SnO₂導電性ガラス電極上に最初に印刷し、さらに400 nmのサイズの光散乱アナターゼ粒子の4 μm厚の第二の層によりコーティングした。上記ナノ結晶のTiO₂光陽極及びアセンブリ、並びに完成品の光電気化学系特性化、ホットメルトシール化電池の作製手順は、P. Wangら (J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 14336-14341) により記載されている。

【0079】

素子Aに関して用いられた電解質には、アセトニトリル及びバレロニトリルの1:1混合物中の0.6 Mの1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(PMI I)、30 mM MのI₂、0.13 Mのグアニジニウムチオシアネート、及び0.5 Mの4-tert-ブチルピリジンが含まれていた。上記TiO₂電極を、室温で12時間、アセトニトリル及びtert-ブタノール(体積比:1:1)中の300 μMのZ910及び300 μMのケノデオキシコール酸を含む溶液に浸漬させた。安定性試験において、上記電解質を、3-メトキシプロピオニトリル中で、0.6 MのPMI I、0.1 MのI₂、及び0.5 MのN-メチルベンズイミダゾールから構成し、そしてZ910色素単独を有する対応素子を、素子Bとして表す。

20

【0080】

増感剤としてZ910を有する素子Aの光電流作用スペクトルを図4に示す。光電変換効率(incident photon to current conversion efficiency, IPCE)は、470~620 nmの範囲のスペクトルにおいて80%を上回り、520 nmにおいて最大の87%に達する。上記導電性ガラスによる光吸収及び散乱損失を考慮に入れると、吸収された光電変換効率の最大効率は、実際には、このスペクトル範囲を超えた単位となる。国際基準のAM1.5太陽放射スペクトルを有するこのカーブの重なり積分から、17.2 mA·cm⁻²の電流密度(Jsc)が計算され、これは、測定された光電流とよく一致する。

30

【0081】

図5に示すように、AM1.5の十分な太陽光の下、Z910色素を有する素子Aの短絡電流密度(Jsc)、開回路光電圧(V_{oc})、及びフィルファクタ(f_f)は、それぞれ、17.2 mA·cm⁻²、777 mV、及び0.764であり、10.2%の総合的な転換効率(η)を生じる。様々に低い入射光強度では、総合的な電力変換効率はまた、10.2%超である。二重層フィルム(14 μmの総フィルム厚)及び本明細書で用いられる電解質と共に、N-719色素及びZ-907色素の電力変換効率はZ910よりも7%効率が悪い。

40

【0082】

上述の3-メトキシプロピオニトリル系電解質を、穏やかな熱応力及び可視光ソーキングの下、増感剤Z910の安定性試験向けに用いた。3-メトキシプロピオニトリルを用いることの優位性は、その沸点の高さ、揮発性の低さ、毒性の無さ、及び光化学安定性の良好さ、実用化できることにある。素子Bの光起電性パラメータ(Jsc、V_{oc}、f_f、及びη)は、それぞれ、14.8 mA·cm⁻²、696 mV、0.695、及び7.2%

50

である。

【0083】

UVカットオフフィルター(最大400nm)として、50μm厚のポリエスチルフィルム(Preservation Equipment Ltd, UK)で被覆した電池を、Suntest CPS plus lamp(ATLAS GmbH, 100mW・cm⁻²、55°)の下、開回路において照射した。図6に示すように、上記素子の全てのパラメータは、1000時間の促進試験の際に、予想以上に安定である。この試験条件の下、上記増感剤は、Z907色素と比較して同様の安定性を示すが、より高い効率を示すことに留意すべきである。

【0084】

例7；有機溶媒系電解質を有するK19増感型太陽電池の作製及び光起電性能

TiO₂粒子のスクリーン印刷された二重層を光陽極として用いた。20nmのサイズのTiO₂粒子の10μm厚のフィルムを、フッ素ドープ化SnO₂導電性ガラス電極上に最初に印刷し、さらに400nmのサイズの光散乱アナターゼ粒子の4μm厚の第二の層によりコーティングした。上記ナノ結晶のTiO₂光陽極及びアセンブリ、並びに完成品の光電気化学系特性化、ホットメルトシール化電池Cの作製手順は、以上に記載されている。素子Cに関して用いられた電解質には、3-メトキシプロピオニトリル中の0.6Mの1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド(DMPII)、0.1mM MのI₂、及び0.5MのN-メチルベンズイミダゾールが含まれていた。上記TiO₂電極を、室温で12時間、アセトニトリル及びtert-ブタノール(体積比：1：1)中の300μMのK19を含む溶液に浸漬させた。

【0085】

図7は、暗闇の中で、80°における、素子Cの光起電パラメータの変化を示すものである。図8は、AM1.5の太陽光(100mW/cm²)の下、55~60°における、UVフィルターで被覆された素子Cの光起電パラメータの変化を示している。

【0086】

例8；有機溶媒系電解質を有するK19増感型太陽電池の作製及び光起電性能

TiO₂粒子のスクリーン印刷された二重層を光陽極として用いた。20nmのサイズのTiO₂粒子の10μm厚のフィルムを、フッ素ドープ化SnO₂導電性ガラス電極上に最初に印刷し、さらに400nmのサイズの光散乱アナターゼ粒子の4μm厚の第二の層によりコーティングした。上記ナノ結晶のTiO₂光陽極及びアセンブリ、並びに完成品の光電気化学系特性化、ホットメルトシール化電池の作製手順は、以上に記載されている。

【0087】

素子Dに関して用いられた電解質には、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(PMII)及び1-エチル-2-メチルイミダゾリウムトリシアノメチデ(tri-cyanomethide)[EMIC(CN)₃]の65/35体積混合物中の0.2MのI₂、及び0.5MのN-メチルベンズイミダゾールが含まれていた。上記TiO₂電極を、室温で12時間、アセトニトリル及びtert-ブタノールの混合物(体積比：1：1)中の300μMのK19を含む溶液に浸漬させた。表1は、異なる光強度の照明の下、素子Dの詳細なパラメータを与える。

【0088】

10

20

30

40

【表1】

表1. 素子Dの詳細な光起電パラメータ

$P_{in}/\text{mW cm}^{-2}$	$J_{sc}/\text{mA cm}^{-2}$	V_{oc}/mV	$P_{max}/\text{mW cm}^{-2}$	ff	$\eta/\%$
9.45	1.42	634	0.7	0.78	7.4
51.7	7.31	682	3.75	0.77	7.2
99.9	13.0	700	6.7	0.74	6.7

10

【0089】

上記ランプのスペクトル分布は、エアーマス1.5の太陽光をシミュレートする。放射電力強度： P_{in} ；短絡光電流密度： J_{sc} ；開回路の光電圧： V_{oc} ；最大電気出力の出力密度： P_{max} ；フィルファクタ：ff = P_{max} / P_{in} ；総電力変換効率：；電池活性面積：0.158 cm²。

【0090】

例9；K19色素及び1-デシルホスホン酸共吸着剤を用いて共グラフトさせたTiO₂フィルムを有する電池の作製及び光起電性能

TiO₂粒子のスクリーン印刷された二重層を光陽極として用いた。20 nmのサイズのTiO₂粒子の10 μm厚のフィルムを、フッ素ドープ化SnO₂導電性ガラス電極上に最初に印刷し、さらに400 nmのサイズの光散乱アナターゼ粒子の4 μm厚の第二の層によりコーティングした。上記ナノ結晶のTiO₂光陽極及びアセンブリ、並びに完成品の光電気化学系特性化、ホットメルトシール化電池の作製手順は、以上に記載されている。

20

【0091】

素子Eに関して用いられた電解質には、3-メトキシプロピオニトリル中の0.6 Mの1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド(DMPII)、0.1 mM MのI₂、及び0.5 MのN-メチルベンズイミダゾールが含まれていた。上記TiO₂電極を、室温で12時間、アセトニトリル及びtert-ブタノール(体積比：1:1)中の300 μMのK19色素及び75 μMの1-デシルホスホン酸共吸着剤を含む溶液に浸漬させた。

30

【0092】

図9は、暗闇の中で、80における、素子Eの光起電パラメータの変化を示している。1-デシルホスホニクス(decylphosphonic acid)の存在により、80の熱応力下における、光電圧の安定性が強化されたことは明らかである。図10は、AM 1.5の太陽光(100 mW/cm²)の下、55~60における、UVフィルターで被覆された素子Eの光起電パラメータの変化を示している。

30

【0093】

結論として、高いモル減衰係数を有する新規なヘテロレプテックポリピリジルルテニウム錯体を合成し、そしてナノ結晶太陽電池向けに非常に有効であり、安定な増感剤として実証した。増感剤のモル減衰係数を大きくすることが、色素増感太陽電池の光起電性能を改良するための的確な戦略であることが実証された。

40

【図面の簡単な説明】

【0094】

本発明に従うDSSCの他の明細及び優位性、特に、高温における改良された性能及び安定性は、図面に関連して、実施例の記載から当業者に明らかであろう。

【図1】供与性配位子L1の合成ルート。

【図2】RuLL1(NCS)₂の合成ルート。

【図3】8 μm厚の透明なナノ結晶TiO₂フィルムに固定されたZ910、N-719、及びZ-907の吸収スペクトル。

50

【0095】

【図4】Z910色素を用いて増感した素子Aの光電流作用スペクトル。

【図5】AM1.5太陽光($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$)照明の下及び暗闇の中で、Z910色素を用いた素子Aの電流密度-電圧特性。電池活性面積： 0.158cm^2 。上記活性面積の外側を、ブラックのプラスチックで完全にマスクし、拡散光線を避けた。

【0096】

【図6】55における、一連の1つの太陽可視光ソーキングの際の、Z910色素を用いた素子Bの詳細な光起電パラメータ。

【図7】80におけるK19色素を有する素子Cの詳細な光起電パラメータ。

【0097】

【図8】55における、一連の1つの太陽可視光ソーキングの際の、K19色素を用いた素子Cの詳細な光起電パラメータ。

【図9】80における、共吸着剤として1-デシルホスホン酸及びK19色素を用いた素子Eの詳細な光起電パラメータ。

【0098】

【図10】55における、一連の1つの太陽可視光ソーキングの際の、共吸着剤としての1-デシルホスホン酸及びK19色素を用いた素子Eの詳細な光起電パラメータ。

【図11】配位子L1の例の分子構造。

【図12】配位子L1の例の分子構造。

【図13】K60及びZ910の分子構造。

10

20

【図1】

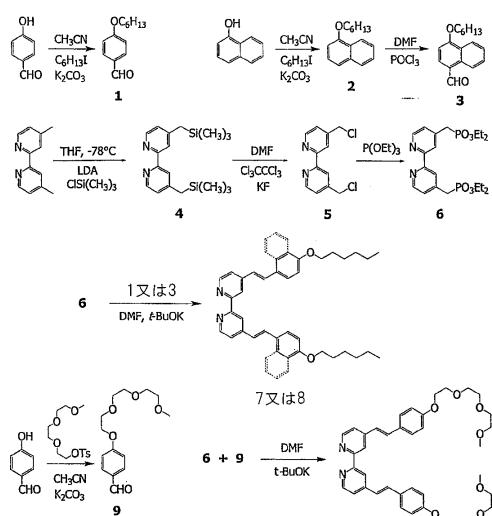


FIG.1

【図2】

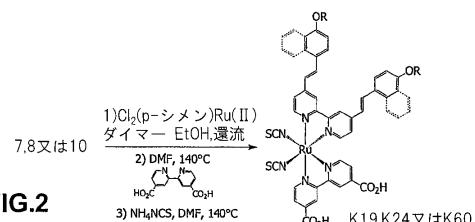


FIG.2

【図3】

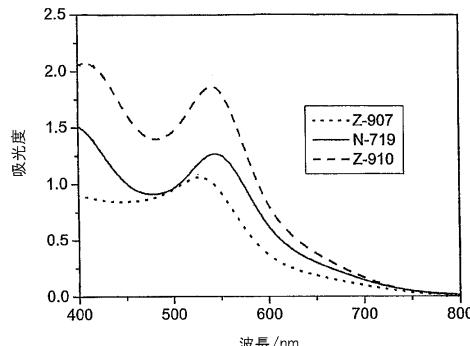


FIG.3

【図4】

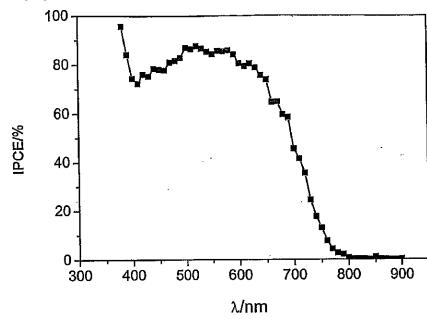


FIG.4

【図5】

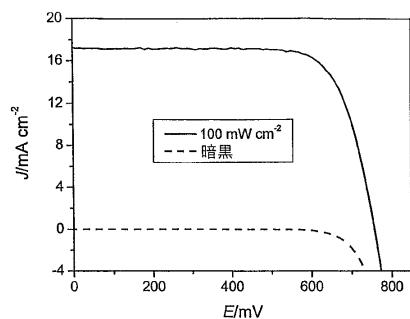


FIG.5

【図6】

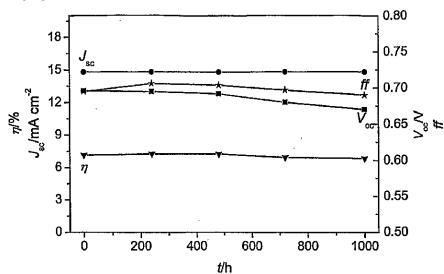


FIG.6

【図7】

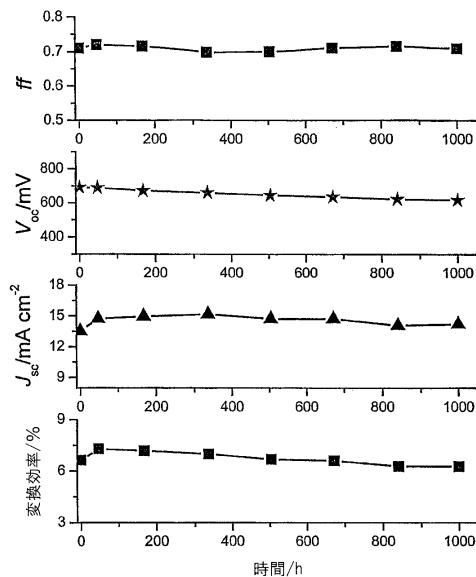


FIG.7

【図8】

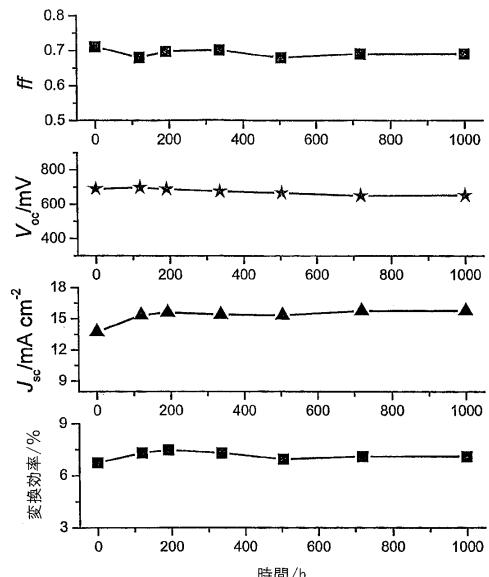


FIG.8

【図9】

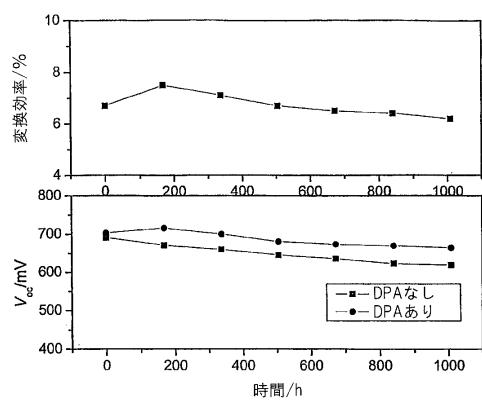


FIG.9

【図10】

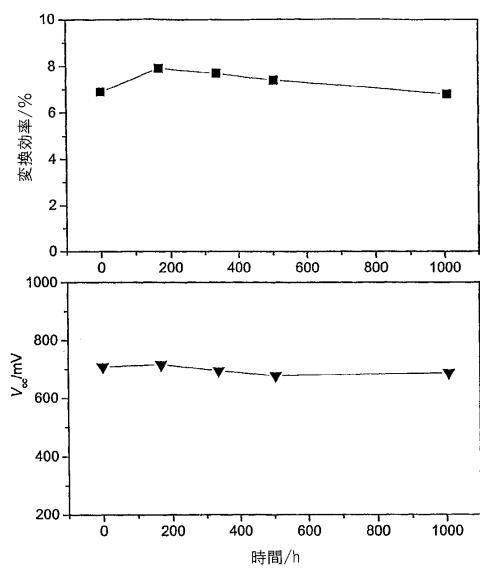


FIG.10

【図11】

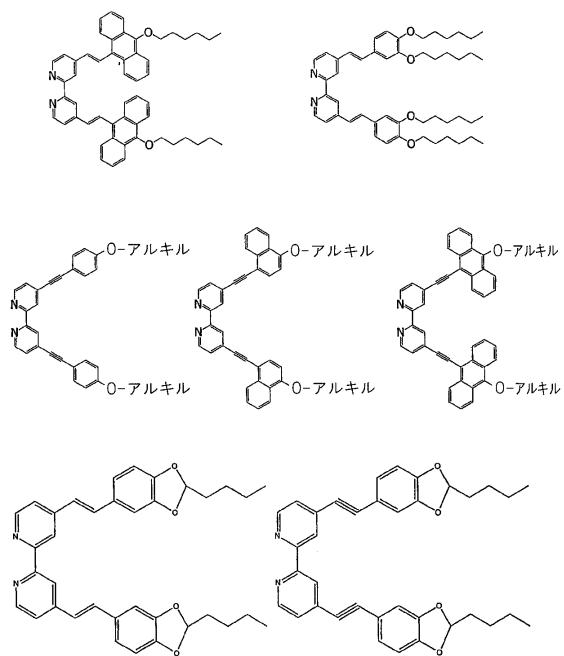


FIG.11

【図12】

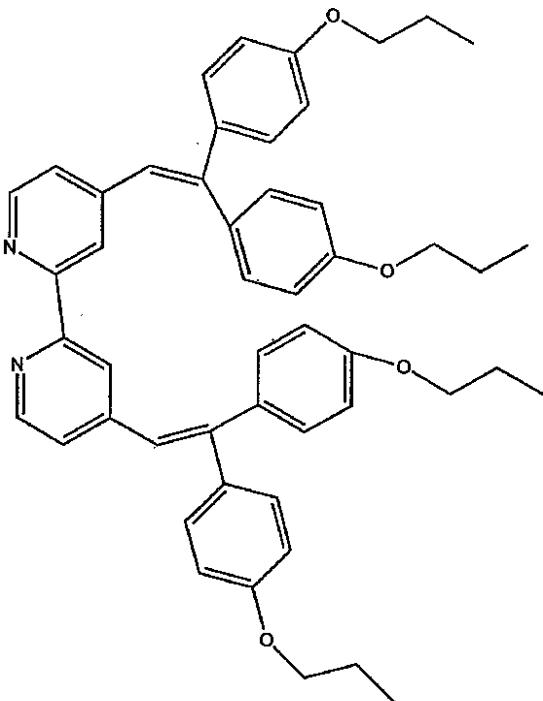
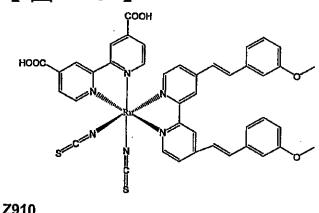
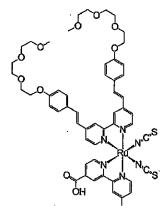


FIG.12

【図13】



Z910



K60

FIG.13

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
H 01M 14/00 (2006.01)	H 01M 14/00 P
C 07F 15/00 (2006.01)	C 07F 15/00 A

(74)代理人 100093665
弁理士 蛭谷 厚志
(74)代理人 100139022
弁理士 小野田 浩之
(72)発明者 ザケールディン, シャイク モハンマド
スイス国, セアッシュ - 1020 レーネン, アブニユ ロンジェマル 12
(72)発明者 クラン, セドリック
スイス国, セアッシュ - 1018 ローザンヌ, アブニユ デュ グレイ 45
(72)発明者 ワン, ペン
スイス国, セアッシュ - 1007 ローザンヌ, シュマン ドゥ モンテリー 70
(72)発明者 グレーツエル, ミハエル
スイス国, セアッシュ - 1025 サン - シュルピス, シュマン ドゥ マルキザ 7ア

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開2001-291534 (JP, A)
国際公開第2004/022714 (WO, A1)
国際公開第2003/092043 (WO, A1)
国際公開第2003/085066 (WO, A1)
特開平05-504023 (JP, A)
特開2005-154606 (JP, A)
特開2004-296170 (JP, A)
Inorganic Chemistry, 1996年, 35, 4779-4787
Dalton Transaction, 2003年, 7, 1280-1283

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 213/00-213/90
CA/REGISTRY(STN)
WPI