

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5722792号  
(P5722792)

(45) 発行日 平成27年5月27日(2015.5.27)

(24) 登録日 平成27年4月3日(2015.4.3)

(51) Int.Cl.	F 1
H01M 14/00 (2006.01)	H01M 14/00
C09B 57/10 (2006.01)	C09B 57/10
H01L 51/46 (2006.01)	H01L 31/04
	154C

請求項の数 13 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2011-543872 (P2011-543872)  
 (86) (22) 出願日 平成21年11月11日 (2009.11.11)  
 (65) 公表番号 特表2012-508450 (P2012-508450A)  
 (43) 公表日 平成24年4月5日 (2012.4.5)  
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2009/055007  
 (87) 國際公開番号 WO2010/055470  
 (87) 國際公開日 平成22年5月20日 (2010.5.20)  
 審査請求日 平成24年10月24日 (2012.10.24)  
 (31) 優先権主張番号 08105761.4  
 (32) 優先日 平成20年11月11日 (2008.11.11)  
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(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, セッシュュ-1015 ローザ  
 ンヌ, カルティエ ドゥ リノバティオン  
 ージ, ウペエフエル-テテオ  
 (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

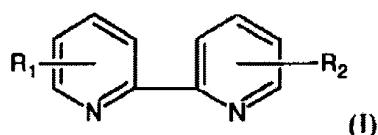
(54) 【発明の名称】新規な配位子および増感剤を含む光電変換機器

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ヘテロレブティック染料であり、そして金属原子、該金属原子への配位子として式(I)の化合物を含み：

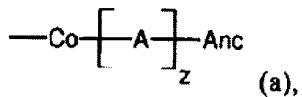
## 【化 1】



10

式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、式(a)の置換基から相互に独立して選択され、

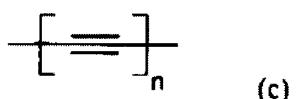
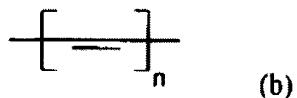
【化2】



式中、Coは、(b)または(c)から独立して選択され：

【化3】

10



20

式中、nは、独立して、1~4の整数であり；

zは1~3から選択された整数であり；

Aは、芳香族部分であり、該芳香族部分は、C4~C18の芳香族環または芳香族環系から選択され、該芳香族部分は、S、OおよびNから独立して選択された0, 1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、O、P、N、Sおよびハロゲンから独立して選択された1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができる1~10の炭素の炭化水素から独立して選択された置換基により-Ancに加えてさらに置換されていることができるが、ただし、AがC4の芳香族部分の場合、該芳香族部分は、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み；

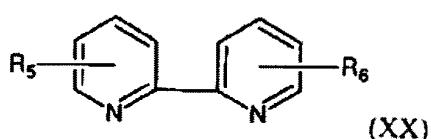
30

Ancは、固着基であり、該固着基は、Aに単一の共有結合によって結合しており、ここで、該固着基は、無機表面および/または半導体表面に、式(I)の該配位子を接続するのに好適であり、該式(I)の化合物の固着基Ancが、-COOH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CONHOH<sup>-</sup>、アセチルアセトネート、これらの脱プロトン化された形態、および該脱プロトン化された形態の塩から選択され、

そして該金属原子への少なくとも1種のさらなる配位子を含み、該さらなる配位子は、式(XX)

【化4】

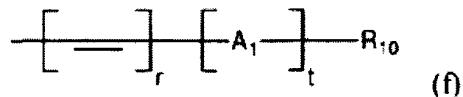
40



の配位子から選択され、

式中、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、もう一方から独立して、下記の式(f)：

## 【化5】



の置換基から選択され、

式中、 $r$  は、0、1 または 2 であり； $t$  は、0 または 1 ~ 3 の整数であり；  
 $A_1$  は、C 4 ~ C 18 の芳香族部分であり、該芳香族部分は、S、O および N から選択された 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができ、ただし、 $A_1$  が C 4 の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、  
 10

そして  $R_{10}$  は、H または C 1 ~ C 18 の炭化水素であり、

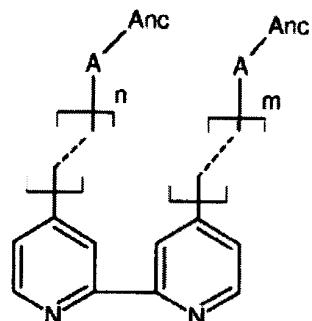
ただし、式 (I) および式 (XX) の配位子のピリジン環の C 4 のみが置換されている  
 、増感染料。

## 【請求項 2】

式 (I) の該化合物が、式 (II)

## 【化6】

20



(II)

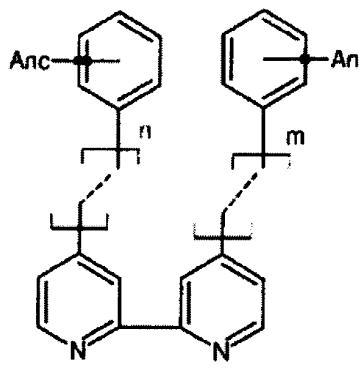
30

(式中、点線は、炭素 - 炭素二重結合または三重結合を表し、 $n$  および  $m$  は、相互に独立して、1、2、3 または 4 から選択された整数であり、そして式 (II) 中の  $A$  は、請求項 1 中で規定されたような必須的芳香族部分であり、そして  $Anc$  は請求項 1 中で規定されたようである。) の化合物の中から選択される、請求項 1 に記載の増感染料。

## 【請求項 3】

式 (I) または (II) の化合物が、下記の式 (IV)

【化7】



10

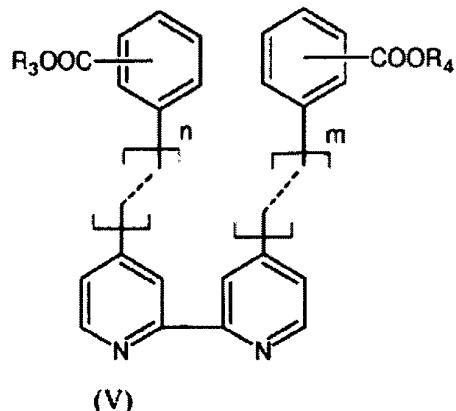
(式中、Ancは、請求項1中で規定されたようであり、そしてn、mおよび点線は、請求項2中で規定されたようである。)の化合物である、請求項1～2のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項4】

式(I)の化合物が、下記の式(V)

【化8】

20



30

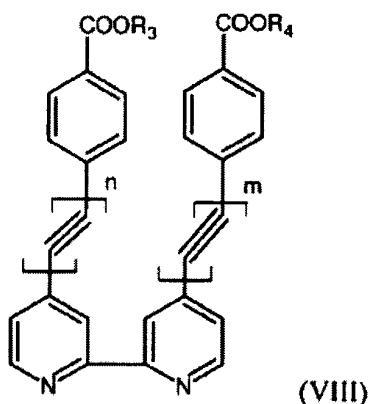
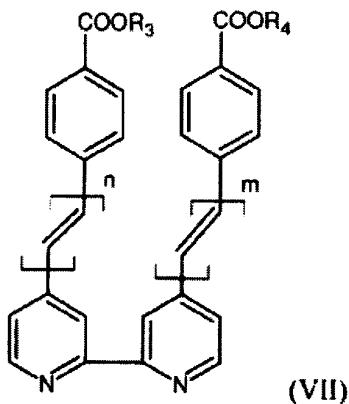
(式中、R3およびR4は、相互に独立して、H+、無機カチオン、および有機カチオンから選択され、そしてnおよびmは、請求項2中で規定されたようである。)の化合物から選択される、請求項1～3のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項5】

式(I)の化合物が、下記の式(VII)および(VIII)

40

【化9】



10

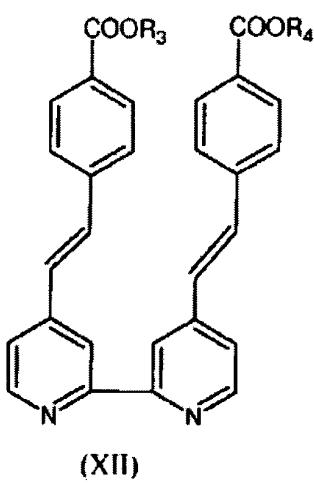
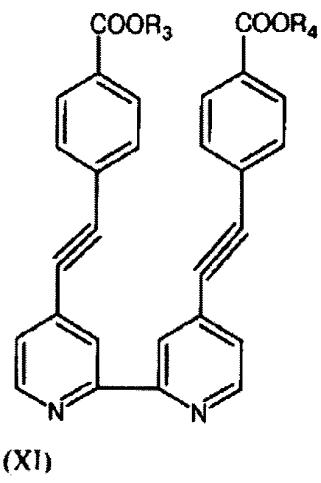
(式中、n、m、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、請求項2または4中で規定されたようである。)の化合物のいずれか1種から選択される、請求項1～4のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項6】

式(I)の化合物が、下記の式(XI)～(XII)

20

【化10】



30

(式中、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、請求項4中で規定されたようである。)の化合物のいずれか1種から選択される、請求項1～5のいずれか一項に記載の増感染料。

【請求項7】

40

nが1であり、そして適用できる場合、mが1である、請求項2～5のいずれか一項に記載の増感染料。

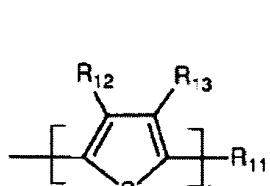
【請求項8】

A<sub>1</sub>が、電子対供与基を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の増感染料。

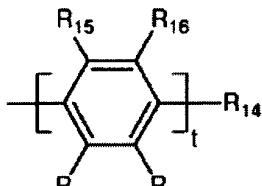
【請求項9】

置換基-[A<sub>1</sub>]<sub>t</sub>-R<sub>10</sub>が、下記の式(g)および(h)

## 【化11】



(g)



(h)

10

(式中、: t は、請求項 1 中で規定されたようであり；

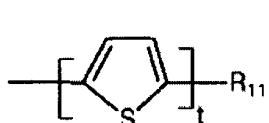
R<sub>12</sub> ~ R<sub>13</sub> および R<sub>15</sub> ~ R<sub>18</sub> は、他のものから独立して H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の炭化水素から選択される 1 つであり、該炭化水素は、直鎖、分枝鎖または環状であり、そして O、P、N、S から選択された 0、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含み、ここで、R<sub>12</sub> および R<sub>13</sub> は、チオフェン環に縮合環を形成するように接続されていることができ、そして、

R<sub>11</sub> および R<sub>14</sub> は、相互に独立して、H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の炭化水素から選択され、該炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状であり、そして 0 のヘテロ原子を含む。) の置換基から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の増感染料。 20

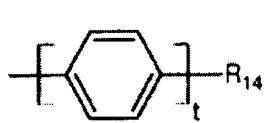
## 【請求項 10】

R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> が、もう一方から独立して、式 (i)、(j)、および (k)

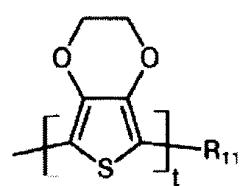
## 【化12】



(i)



(j)



(k),

30

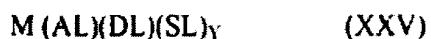
(式中、R<sub>11</sub> および R<sub>14</sub> は、相互に独立して、H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> の炭化水素から選択され、該炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状であり、そして 0 のヘテロ原子を含む。) の置換基から選択される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の増感染料。

## 【請求項 11】

式 (XXV)

## 【化13】

40



(式中、

M は、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅から選択される金属であり；

A L は、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項中で規定された式 (I)、(II)、(IV)、

50

(V)、(VII)、(VIII)、(XI)および(XII)のいずれか1種による化合物から選択された固着配位子であり；

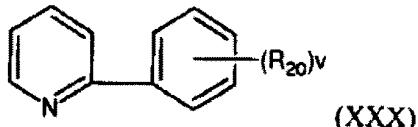
DLは、請求項1中で規定された式(XX)のいずれか1種による化合物から選択された供与体配位子であり；

Yは1または2であり、

SLはスペクテーター配位子であり、そしてYが1である場合、SLは、ジチオカルバメート、アセチルアセトンまたは下記の式(XXX)

【化14】

10



(式中、 $R_{20}$ は、ハロゲン原子を表わし、そしてvは0または1～3の整数である。)のフェニルピリジンから選択された二座のモノアニオン性配位子であり、または、

Yが2である場合、SLは、C1-、CNS-およびCN-から独立して選択された2種の単座のアニオン性配位子を表す。)を有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の増感染料。

20

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に規定された増感染料を含む金属錯体を含む光電変換機器。

【請求項13】

光電極、対電極および、該光電極と該対電極との間に、電解質または電荷輸送材料を含み、そして請求項1～11のいずれか一項に記載の染料が、該光電極の表面上であって対電極に面する側上に吸収される、請求項12に記載の光電変換機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、光電変換機器、特に太陽電池の分野に関する。さらに特に、本発明は、増感化合物、特に増感染料を含む変換機器に関する。本発明は、こうした変換機器のための新規な増感染料、こうした機器における新規な配位子、および半導体の表面および/または光電極の表面上に増感染料を固着させるのに有用な増感染料の固着配位子に関する。

【背景技術】

【0002】

40

染料で増感された光電変換機器中における染料の機能は、こうした染料がない場合より、さらなる光を吸収すること、および電荷分離のために吸収された光を使用することである。吸収された光のスペクトルに影響するだけでなく、モル吸光係数にまた影響するので、染料はこうした機器内で重要な役割を持つ。また機器の長期安定性および全体的な変換効率に影響する。したがって、新規な染料を開発することおよびそれによって全体的な変換機器の特性を改善する努力は、ナノ結晶TiO<sub>2</sub>、多孔質光電極表面および増感染料として機能するルテニウムポリピリジル錯体を提供することによって、染料で増感された太陽電池の変換効率を大幅に改善した、B. O'Regan and M. Gratzel, Nature 1991, 353, 737-740 (EP 0333641 B1)以来スローダウンしていない。

それ以来、染料開発の焦点は、可能な限り多くの太陽光スペクトルを吸収する化合物および染料と半導体との間の接続に置かれてきた。欧州特許第0525070号明細書および欧州特許第0758337号明細書中に開示されたように、最適なシステムを見いだすために、付着させる官能性の範囲がスクリーニングされてきた。相当な努力にもかかわらず

50

ず、当初の付着配位子、4、4'-ジカルボキシ-2、2'-ビピリジンは依然最新である。

【0003】

こうした機器の長期安定性、例えば、機器中に微量に含まれる水に対する、より良好な耐性およびヨウ化物/ヨウ化物対(国際公開第2006/010290 A1号パンフレット)等の電解質中に存在する成分を通した腐食に対するTi電極のより良好な遮蔽に貢献する増感染料に、後に焦点が向けられた。

【0004】

C. Klein et al., Inorganic Chemistry, Vol. 44, No. 2, 2005は、可視スペクトルの赤色領域において高められた吸収をもたらす、染料で増感された太陽電池のためのホモレプティック染料における配位子を報告する。まだ良好な赤色応答および増感剤と半導体(通常TiO<sub>2</sub>)電極表面との間の電子輸送の伝達を有する染料を提供することが目的である。

【0005】

上記に鑑みると、より大きな範囲の太陽光を吸収でき、そして高いモル吸光係数を示す、染料で増感された光電変換機器のための染料が目的である。増感剤から半導体電極に輸送される場合に、電子の改善された伝達および方向性を先の染料は通常有するので、こうした染料は、好ましくは導体の中への非常に高いまたはさらにより高い電子入射速度を示す。

【0006】

さらに具体的に言うと、本発明の目的は、従来技術の染料と比較した場合に高められた赤色応答を示す染料を提供することである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、半導体表面および/または光電極の表面に、固着および/または持続的に付着できる染料を提供することである。この付着は、数ヶ月および好ましくは数年の長い期間にわたって染料が、付着されたままであるようであることが好ましい。

本発明は、上記に規定された目的を解決する。

【課題を解決するための手段】

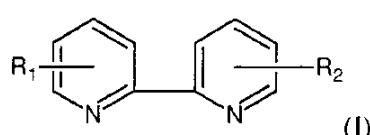
【0008】

本発明者らは、染料で増感された光電変換機器のための染料の一部である配位子の、新規な固着を提供する。さらに具体的に言うと、本発明者らは、こうした染料の固着基と金属発色中心との間の-共役ブリッジが延長される場合、従来技術の染料と比較して、この増感剤は、高められた赤色応答およびより高いモル吸光係数を示すことを見いだした。特に、1つ、2つまたは3つ以上の共役二重結合が、ビピリジン構造への共役関係中に提供される場合、ビリジン構造は金属中心への配位子を形成するが、こうした化合物は、報告された特性を示す。こうした染料の使用は、高められた赤色応答およびより高いモル吸光係数によって説明されるより高い短絡した光電流密度(Jsc)を有する電池となる。

【0009】

第1の形態において、本発明は、式(I)の化合物に関し、

【化1】



式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、相互に独立して、式(a)の置換基から選択され、

10

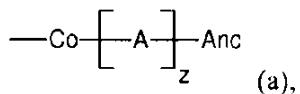
20

30

40

50

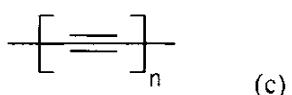
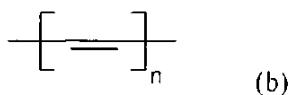
## 【化2】



式中、Coは、(b)または(c)から選択され、

## 【化3】

10



式中、nは、1~4の整数であり、

Aは、任意選択的芳香族部分であって、存在する場合、C<sub>4</sub>~C<sub>18</sub>の芳香族環または芳香族環系から選択され、該芳香族部分は、任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、-Ancに加えて、さらに置換されていることができるが、ただし、AがC<sub>4</sub>の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み；

zは、0または1~3から選択された整数であり；

Ancは、固着基(anchor ing group)であって、z=0の場合、单一の共有結合によってCoに結合しており、そして、zが1以上の場合、单一の共有結合によってAに結合している。

30

## 【0010】

固着基は、好ましくは、さらに下記に記載される電極等の、無機表面および/または半導体表面、特に、染料で増感された太陽電池中で通常使用される半導体表面に、式(I)の配位子を接続するのに好適である。態様によれば、固着基は、-COOH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CONHOH<sup>-</sup>、アセチルアセトナート、それらの脱プロトン化された形態、これらの脱プロトン化された形態の塩、および導電特性conducting character)を有するキレート基から選択される。

## 【0011】

第2の形態において、本発明は、有機金属化合物の配位子としての式(I)の1種または2種以上の化合物の使用に関する。該有機金属化合物は、好ましくは、染料、および特に増感染料であり、さらに特に染料で増感された光電変換機器の増感染料である。

40

## 【0012】

第2の形態において、本発明は、金属原子および、該金属原子への配位子として、本明細書中に開示された式(I)~(XVI)の任意の1種の化合物を含む有機金属化合物を提供する。

## 【0013】

第3の形態において、本発明は、本発明による増感染料を含む光電変換機器を提供する。

## 【0014】

50

好ましい態様によれば、本発明は、染料で増感された太陽電池のための染料に関し、ここでこの染料は、上記式(Ⅰ)(式中、 $z = 0$ の場合、Coは(c)であり、そして $z = 1$ または1より大きい場合、(b)または(c)から独立して選択される。)の配位子を含む。こうした配位子を用いると、より高い効率を有する電池が得られ、これは、理論によって拘束されることなく、増感剤と光電極との間の伝達が改善されることが説明される。実験が示すように、金属から光電極表面への輸送を橋渡しする固着配位子中の三重結合は特に好都合である。

## 【0015】

好ましい態様によれば、この染料は、固着配位子および供与体配位子を含み、供与体配位子が固着配位子と異なるヘテロレプティック(heteroleptic)染料である。こうした染料において、さらに好都合な官能性、特に疎水性を導入できる。さらに、電子流の方向性は、制御することができ、そして高められたモル吸光が観察される。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0016】

【図1】図1は、本発明による新規な配位子の合成を具体的に示す。

【図2】図2は、例中に詳細を示すように、従来技術の染料Z907より性能が優れる本発明K9およびK23による染料の化学構造を示す。

【図3】図3は、EtOH中における $1 \times 10^{-5}$ Mの、Z907、K9およびK23増感剤のそれぞれのUV可視スペクトルを示す。K9およびK23は、本発明による染料である; Z907は、比較できる最新の染料である。本発明の染料は、固着基を有する配位子の点のみにおいて最新の染料と異なる。

20

## 【発明を実施するための形態】

## 【0017】

本発明は、光電変換機器に関する。光電変換機器は、電磁気照射、特に可視、赤外および/またはUV光、好ましくは太陽光を電流に変換できる、好ましくは太陽電池および/または光起電性電池である。

## 【0018】

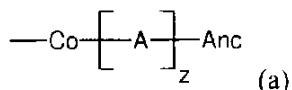
態様によれば、芳香族部分Aは、C5~C18の芳香族環または芳香族環系であり、該芳香族部分は、任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、-Ancに加えてさらに置換ができる。

30

## 【0019】

本発明の式(Ⅰ)の化合物において、ビピリジン構造は、式(a)

## 【化4】

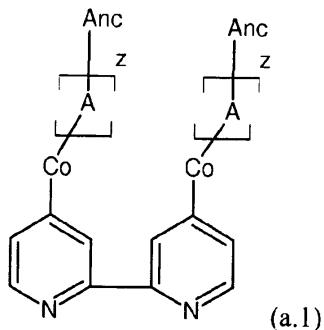


40

の置換基から選択される2つの置換基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>を有し、

式中、左側の結合は、ビピリジン構造への炭素-炭素一重結合による接続を表わし、そして右側の結合は、例えば、下記式(a.1)によって具体的に説明されるような芳香族部分Aへの、またはAがない場合、固着基Ancへの共有一重結合による接続を表わす。

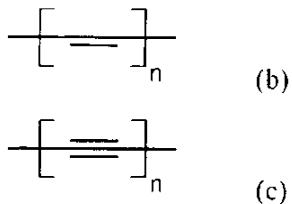
## 【化5】



## 【0020】

C<sub>o</sub>は、下記部分（b）または（c）から選択される共役系を表し、

## 【化6】



式中、（b）および（c）のそれぞれの左側の結合は、ビピリジン構造への一重結合を表し、そして右側の結合は式（a）および／または（a.1）の化合物の、芳香族構造Aへの、また、Aがない場合（z = 0）、固着基A<sub>n</sub>cへの結合を表わす。言い換えれば、部分（b）および（c）は、二価の部分であって、結合の左側終点および右側終点は、ビピリジンおよび芳香族部分（または、z = 0の場合、固着基の炭素）、それぞれの炭素原子として解釈でき、またはビピリジンまたは芳香族部分の炭素原子上に存在する基（または、z = 0の場合、固着基上に存在する基）、それぞれを用いた接続による一重結合を形成する基（-ジイル）として理解できる。生じる化合物の構造は、部分（b）および（c）の両方の解釈で、同一である。基の解釈によると、nは1であり、部分（b）は、ビニレン（エテンジイル）であり、n = 2の場合（b）ビビニレンなどである。さらに具体的な説明では、n = 1では、部分（c）はエチエンジイルである。この説明は、部分が別個の共有単結合により2つの位置で別の部分に接続されている、本明細書中の式に適用される。

## 【0021】

小さいnは、1～4、好ましくは1～3、さらに好ましくは、1または2から選択された、そして最も好ましくは、1の整数である。

## 【0022】

Aは、置換基（b）および（c）の1つに、共役の様式でその炭素の1つを用いて、そして固着基A<sub>n</sub>cに別の炭素を用いて、共有結合で結合された芳香族部分である。

## 【0023】

「芳香族部分」は、本明細書の目的のために、例えば、芳香族部分AまたはA<sub>1</sub>は、置換されていることができ、そして1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができる。芳香族部分は、互いに縮合していることができる、1つまたは2つ以上の環、例えば、1つの、2つの、3つのまたは4つの環を含むことができる。芳香族部分は、好ましくは、

10

20

30

40

50

4 ~ 22 の炭素を含み、ただし、芳香族部分が 4 炭素のみを含む芳香族環である場合（例えば、A がチオフェン、フラン、またはピロールの場合）、少なくとも 1 つの（しかし、おそらく 2 またはさらに多くさえもの）ヘテロ原子が存在することが好ましい。A が 5 炭素の場合、1 つ（以上）のヘテロ原子）がまたあることができ、または A（または A<sub>1</sub>）は、シクロペンタジエニルである。チオフェンは、例えば、5 員環の 1 つの原子が硫黄のヘテロ原子である C<sub>4</sub>-アリールと考えられる。

## 【0024】

A または A<sub>1</sub> 中のヘテロ原子は、好ましくは S、O、および N から選択される 1 種または 2 種以上から選択される。

## 【0025】

好ましくは、芳香族部分は、C<sub>5</sub> ~ C<sub>18</sub>、さらに好ましくは、C<sub>6</sub> ~ C<sub>12</sub>、そして最も好ましくは、C<sub>6</sub> ~ C<sub>10</sub> の化合物である。芳香族部分は、例えばベンゼン、ペンタレン、インデン、ナフタリン、アズレン、アントラセン、フェナントレン、フルオリン、ビフェニレンの群から選択された芳香族化合物から誘導することができる。ヘテロ原子を有する芳香族の例は、チオフェン、フラン、ピリジン、プリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジンを含む。例えば、芳香族部分（例えば、A または A<sub>1</sub>）がベンゼンである場合、式 (a) または (a.1) 中、および下記の式中の A、または下記にさらに記載された A<sub>1</sub> は、フェニレンである。A または A<sub>1</sub> が、フェニレンである場合、これはオルト、メタまたはパラフェニレンであることができる。好ましくは、A は、パラフェニレンである。

## 【0026】

芳香族部分 A の置換基は、1 ~ 10 の炭素の炭化水素ができることができ、そしてその炭化水素は、1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むことができ、好ましくは他の O、P、N、S、およびハロゲンからの 1 種から独立して選択することができる。例えば、置換基は、1 つまたは 2 つ以上の酸素および/または硫黄原子、または両方によって中断され、それによって、例えば、エーテル、ポリエーテル、チオエーテル、ポリチオエーテルを形成する直鎖の炭化水素を含むことができる。この置換基は、官能基、例えばアミノ、ヒドロキシ、ケト、カルボキシ基によって置換されていることができる。これらは、1 つまたは 2 つ以上の二重または三重結合を含むことができる。好ましい置換基は、ハロゲン、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルキル、C<sub>1</sub> ~ C<sub>10</sub> のアルコキシである。

## 【0027】

本発明の目的のために、「アルキル」は、直鎖、分枝鎖および/または環状である。好ましくは、本明細書によるアルキルは、1 ~ 20、さらに好ましくは 1 ~ 10、またさらに好ましくは 1 ~ 6、そして最も好ましくは 1 ~ 4 の炭素、例えば 1、2、3 または 4 の炭素を含む。

## 【0028】

本明細書中の式において、Z は提供されている芳香族部分の数を表わす。芳香族部分は、任意選択的なだけであるため、Z は 0 であることができ、または 1 ~ 3 の整数から選択されていることができる。好ましくは、Z は、1 である。

## 【0029】

A<sub>n</sub>c は、芳香族部分 A に単一の共有結合によって接続された、または Z = 0 の場合、(b) および (c) から選択される部分の 1 つの直接、単一の共有結合によって接続された、固着基である。固着基は、したがって既に文献中に報告されている。それらは、-COOH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CONHOH、アセチルアセトネート、これらの脱プロトン化された形態、これらの脱プロトン化された形態の塩、および、例えば、導電特性を有するキレート基であることができる。

## 【0030】

固着基は、本発明の化合物に結合させる目的を有し、そして固着基により、配位子として、この化合物を含む有機金属錯体を所望の構造、通常本発明の機器の表面に付着させる。このように、この化合物および固着基を用いて、有機金属錯体は、指定された表面構造

10

20

30

40

50

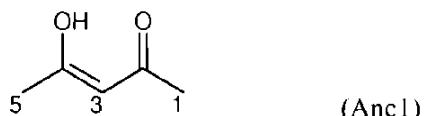
に恒久的に接続される。好ましくは、指定された表面構造は、半導体表面である。好ましくは、指定された表面構造は、電極、さらに好ましくは、光電極および／またはフォトアノードである。好ましい態様によれば、本発明の化合物が結合する指定された表面は、ナノ結晶、多孔質半導体表面、例えば  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{Os}$  および  $\text{TiO}_2$  表面である。

〔 0 0 3 1 〕

固着基の例は、下記の式 (A n c 1) のアセチルアセトネートであり、式中、A n c 1 は、式 (A n c 1) の化合物中で強調されている炭素 1、3 または 5、好ましくは炭素 3 から選択された 1 つへの共有結合によって、芳香族部分または上記に記載したような部分 (b) および (c) に、接続されている：

10

【化 7】



当業者が認識するように、固着基 Ancl のケトおよびエノール互変異性型は、溶液中に共存し、従ってこれらは両方とも本発明によって包含される。

20

[ 0 0 3 2 ]

上記固着基の脱プロトン化された形態の塩は、有機カチオンまたは有機カチオンの塩から選択することができる。好ましくは、塩は上記化合物の  $H^+$ 、 $Na^+$ 、 $Li^+$  またはアンモニウム塩から選択される。

[ 0 0 3 3 ]

アセチルアセトネットに加えて -導電特性を有するキレート基を含む固着基Anc、は、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートまたは(アセチルアセトネットのような) -ケトエノラート基を通常含む。

[ 0 0 3 4 ]

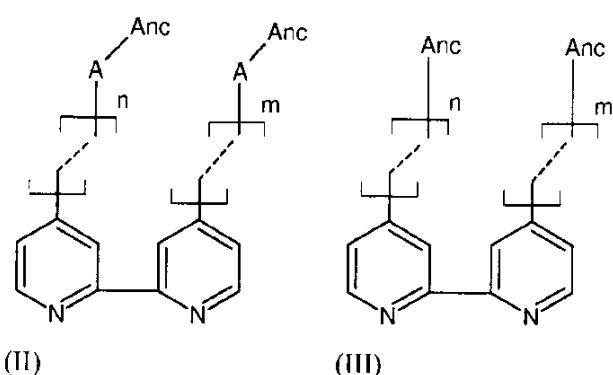
好ましい固着基は、-COOH、アセチルアセトネット、それらの脱プロトン化された形態、および脱プロトン化された形態の上記に規定されたような塩から選択される。

30

[ 0 0 3 5 ]

好ましい態様によれば、森義明の化合物は、下記の式 (I-I) および (II-II)

### 【化 8】



の化合物から選択され、

式中、点線は、炭素 - 炭素二重または三重結合を表し、n および m は、相互に独立して 1、2、3 または 4 から選択された整数であり、そして式 (II) 中の A は、必須的 (

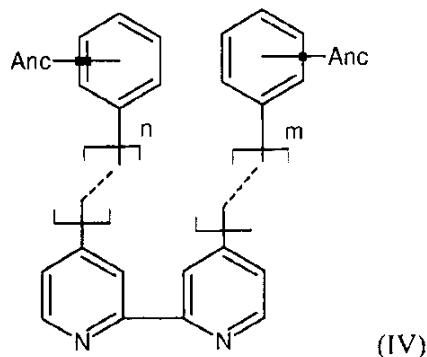
50

mandatory) 芳香族部分であり、この芳香族部分は、上記のように規定され、そして  $Anc$  は上記のように規定されている。好ましくは、 $n$  は、1 または 2 である。(II)において、 $n$  および  $m$  が 1 である点線は、好ましくは三重結合である。

〔 0 0 3 6 〕

さらなる態様によれば、式(II)の化合物は、下記の式(IV)

【化 9】



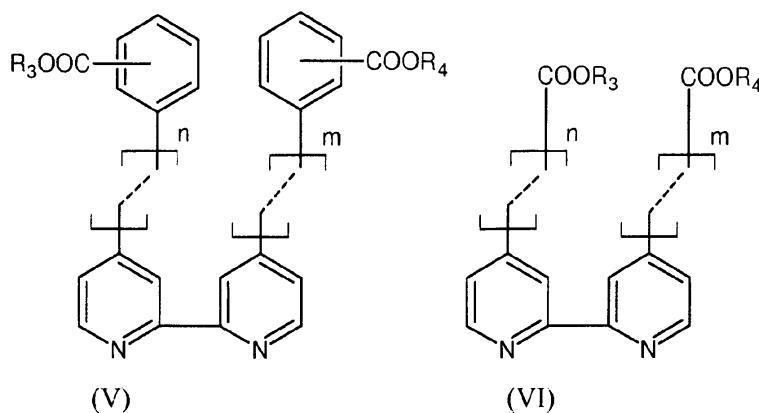
10

(式中、 $A$   $n$   $c$ 、 $n$ 、および $m$ および点線は、上記に規定されたようである。)の化合物である。

〔 0 0 3 7 〕

好ましい態様により、式(I)の化合物は、下記の式(V)および(VI)

【化 1 0 】



30

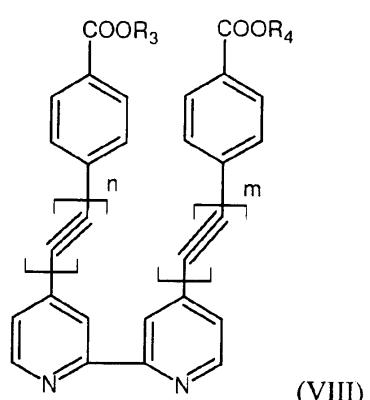
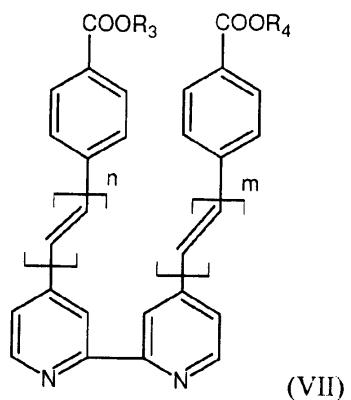
(式中、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は、相互に独立して、H<sup>+</sup>、無機力チオン、および有機力チオンから選択され。このカチオンは、好ましくはH<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>またはLi<sup>+</sup>等の一価のカチオンである。)の化合物の任意の1種から選択される。

[ 0 0 3 8 ]

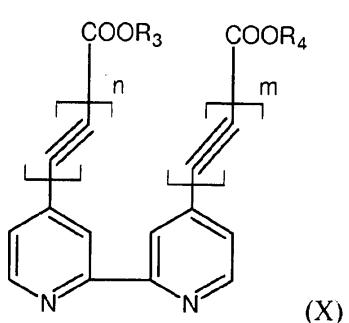
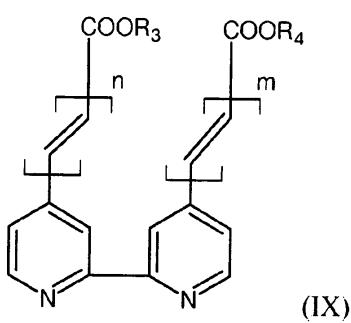
好ましい態様によれば、式(I)の化合物は、下記の式(VII)、(VIII)、(IX)および(X)

40

## 【化11】



10



20

(式中、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、nおよびmは、上記で規定されたようである。)の化合物の任意の1種から選択される。

## 【0039】

上記の式(I)～(X)の化合物において、nおよびmは、1～3、さらに好ましくは、1または2であり、そして最も好ましくは1の整数であり、好ましくは、nおよびmは同一である。

30

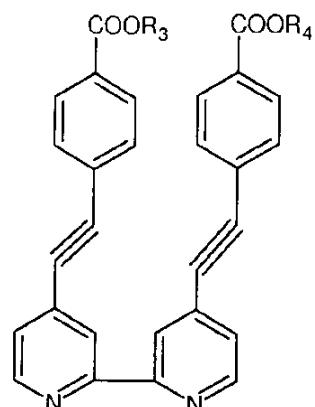
## 【0040】

態様によれば、式(V)～(XIV)の化合物において(下記を参照のこと)、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、好ましくは同一である。好ましくは、これらは、H<sup>+</sup>であるか、またはこれらの化合物の脱プロトン化された形態の場合には、なく、この場合、負に帯電している。

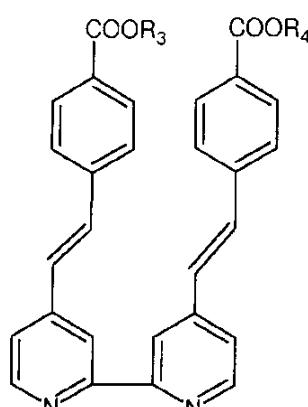
## 【0041】

好ましい態様によれば、式(I)の化合物は、下記の式(XI)～(XIV)

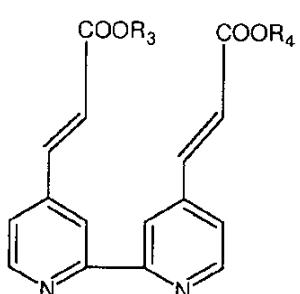
## 【化12】



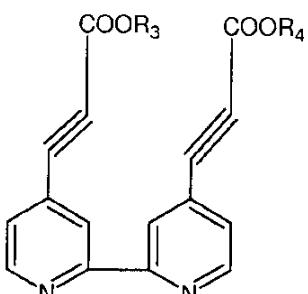
(XI)



(XII)



(XIII)



(XIV)

(式中、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は上記に規定されたようである。) の化合物の任意の 1 種から選択される。

## 【0042】

本発明は、好ましくは、少なくとも 1 つの金属原子および、該金属原子への配位子として、上記の式 (I) ~ (XIV) の任意の 1 種の少なくとも 1 つの化合物を含む染料に関する。好ましくは、本発明の染料は、上記の式 (I) ~ (XIV) の 1 種のみの固着配位子を含む。

## 【0043】

好ましい態様によれば、本発明の染料は、ヘテロレプティックであり、すなわち、これらは、1 つの固着配位子および 1 つの異なる配位子を有し、通常配位子を与える。

## 【0044】

従って、本発明の染料において、AL および DL は、好ましくは相互に異なる。染料がヘテロレプティックである場合、これらはほとんど全ての場合において固着配位子と異なるので、スペクテーター (spectator) 配位子は、決定のために考慮されない。

## 【0045】

従って、上記の式 (I) ~ (XIV) の任意の 1 種の化合物は、有機金属錯体中で配位子として使用される。この有機金属錯体は、好ましくは染料、さらに好ましくは、増感染料である。この染料は、好ましくは増感染料である。

## 【0046】

該染料の少なくとも 1 つの金属原子は、例えば、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅の 1 種または 2 種以上から選択できる。好ましくは、染料は、1 つの金属原子を有する。好ましくは、該金属原子は、ルテニウムである。

## 【0047】

10

20

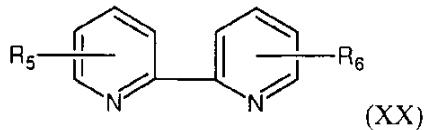
30

40

50

別の態様によれば、本発明の有機金属錯体は、該金属原子への少なくとも1種のさらなる配位子を含む、該さらなる配位子は、式(XX)

【化13】

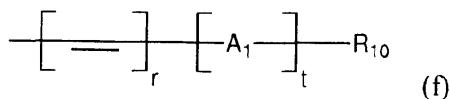


10

の配位子から選択され、

式中、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、もう一方から独立して、下記の式(f)：

【化14】



の置換基から選択され、

20

式中、rは、0、1または2であり；tは、0または1～3の整数であり；

A<sub>1</sub>は、C<sub>4</sub>～C<sub>18</sub>の芳香族部分であり、該芳香族部分は、R<sub>10</sub>に加えて、さらに置換されていることができ、そして1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができ、ただし、A<sub>1</sub>がC<sub>4</sub>の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含む；そしてR<sub>10</sub>は、Hまたは1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができるC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の炭化水素である。

【0048】

態様によれば、A<sub>1</sub>およびR<sub>10</sub>の少なくとも1つは、少なくとも1つの電子対供与基を含む。

【0049】

30

電子対供与基は、自由電子対を含む部分または基である。電子対供与基は、O、S、およびNから選択された1種または2種以上のヘテロ原子を含む。

【0050】

アミン、ヒドロキシ基、チオール基、エーテルおよびチオエーテル官能性は、電子対供与基を含む基の例である。

【0051】

態様によれば、A<sub>1</sub>は、上記に記載したAと同じ規定を有し、そしてAのためになされた同じ指定がまたA<sub>1</sub>に当てはまり、そして逆もそうである。

【0052】

態様によれば、A<sub>1</sub>は、R<sub>10</sub>に加えてさらに置換されていることができ、そして1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができる、C<sub>5</sub>～C<sub>18</sub>の芳香族部分である。

40

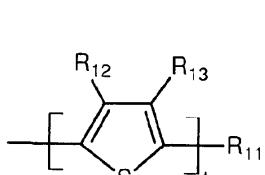
【0053】

態様によれば、該電子対供与基は、エーテル(-O-)およびチオエーテル(-S-)官能性、または両者から選択される。

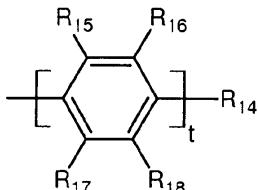
【0054】

好みしい態様によれば、式(XX)の配位子の置換基-[A<sub>1</sub>]-R<sub>10</sub>は、下記の式(g)および(h)

## 【化15】



(g)



(h)

10

の置換基から選択され、

式中、tは上記で規定されたようであり；

R<sub>11</sub> ~ R<sub>13</sub>は、Hおよび任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むC1 ~ C10の炭化水素から選択された他方のものから独立した1種であり、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、チオフェン環に縮合環を形成するように接続されることができる。

R<sub>14</sub> ~ R<sub>18</sub>は、Hおよび任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むC1 ~ C10の炭化水素から相互に独立して選択される。好ましくは、少なくともR<sub>14</sub> ~ R<sub>18</sub>から選択される1つは、少なくとも1つのヘテロ原子を含む電子対供与基を含む。

20

## 【0055】

好ましくは、置換基R<sub>11</sub> ~ R<sub>18</sub>は、好ましくは、Hおよび上記に規定したアルキル、さらに好ましくは、他のものから独立してC1 ~ C5のアルキルから選択される1種であり、ただし、R<sub>14</sub> ~ R<sub>18</sub>の少なくとも1つは、少なくとも1つのヘテロ原子を含む電子対供与基を含む。

## 【0056】

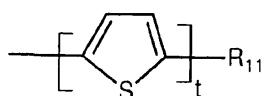
好ましくは、R<sub>14</sub> ~ R<sub>18</sub>の1つ、好ましくは、R<sub>14</sub>は、アルコキシであり、そして/または直鎖の炭化水素内のエーテルまたはチオエーテル官能を含む。

## 【0057】

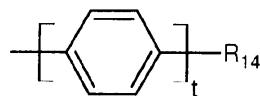
式(XX)の配位子の態様によれば、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、式(i)、(j)、および(k)

30

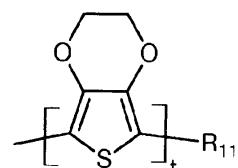
## 【化16】



(i)



(j)



(k),

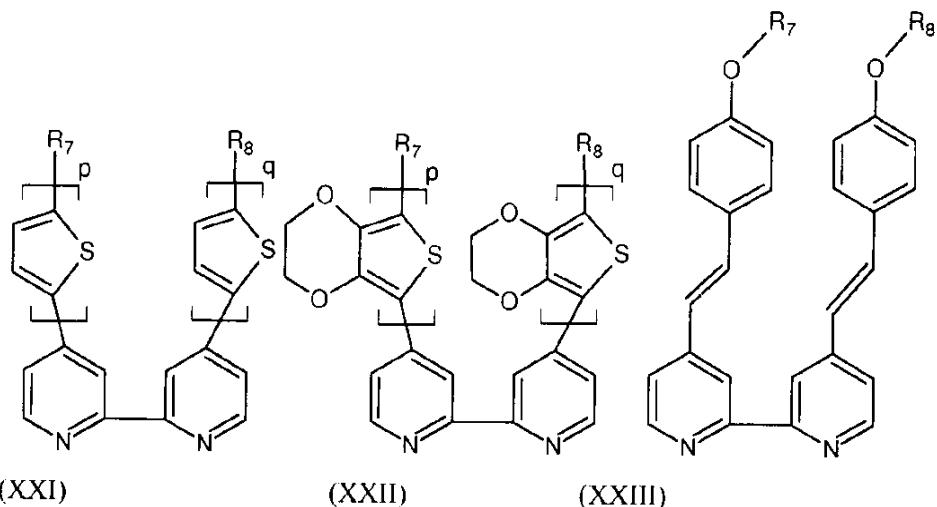
40

(式中、R<sub>11</sub>およびR<sub>14</sub>は上記で規定されたようである。好ましくは、R<sub>14</sub>は、もう一方から独立して少なくとも1つの電子対供与基を含む。)の置換基から選択された1種である。

## 【0058】

態様によれば、式(XX)の配位子は、下記の式(XXI)、(XXII)および(XIII)

【化 1 7 】



10

(式中、 $R_7$  および  $R_8$  は、もう一方から独立して、H および C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub> 炭化水素、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> の炭化水素から選択された 1 種であり。 $R_7$  および  $R_8$  は、上記に規定したような 1 つまたは 2 つ以上のヘテロ原子を含むが、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>5</sub>、さらに好ましくは、C<sub>1</sub> ~ C<sub>3</sub> のアルキルである。好ましくは、 $R_7$  および  $R_8$  は、同一である。) のいずれか 1 つから選択される。

20

〔 0 0 5 9 〕

好ましい態様によれば、本発明の増感染料は、式(XXV)：

【化 1】

$$M(AL)(DL)(SL)_Y \quad (XXV)$$

30

を有し、

式中、

Mは、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅から選択された金属、そして好みはルテニウムおよびオスミウムから選択された金属であり：

A L は、上記で規定した式 ( I ) ~ ( X I V ) のいずれか 1 種による化合物から選択された固着配位子であり：

D L は、上記で規定した式 (XX) ~ (XXXIII) のいずれか 1 種による化合物から選択された供与体配位子であり：

40

$y$  は 1 または 2 であり、そして  $S_L$  はスペクテーター配位子であり、 $y$  が 2 である場合、2 種の単座のアニオン性配位子から独立して選択され、そして、 $y$  が 1 である場合、二座のモノアニオン性配位子である。

( 0 0 6 0 )

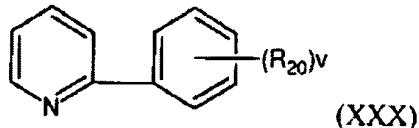
単座のアニオン性配位子の例は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CNS}^-$  および  $\text{CN}^-$  等のハロゲンアニオンである。図 2 に示された増感染料において、 $\text{CNS}^-$  は、スペクテーター配位子  $\text{SL}$  として使用される。

〔 0 0 6 1 〕

二座のモノアニオン性配位子の例は、ジチオカルバメート、アセチルアセトン、下記の式 (XXX) のフェニルピリジンであり：

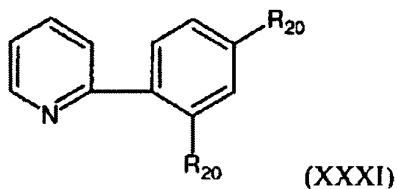
50

## 【化2】



式中、 $R_{20}$  は、ハロゲン原子を表わし、そして  $v$  は、0 または 1 ~ 3 の整数である。  
 10  
 $v = 0$  の場合、式 (XXX) の化合物は、2 - フェニルピリジンである。2 つのハロゲンで置換されたフェニル置換基を有する例は、2 - (2、4 - ジフルオロフェニル) ピリジン、2 - (2、4 - ジクロロフェニル) ピリジン、および 2 - (2、4 - ジブロモフェニル) ピリジンを含む。これらの化合物は、下記の式 (XXXI)

## 【化3】



によって表わされる。

## 【0062】

本明細書中に開示された有機金属化合物は、DSSC (染料で増感された太陽電池) の増感染料として有用である。

## 【0063】

本発明はさらに、式 (I) の配位子および / または上記のこの配位子の態様を含む金属錯体を含む光電変換機器に関する。好ましくは、光電変換機器は、本明細書中に上記に記載された増感染料を含む。

## 【0064】

好ましい態様によれば、本発明の光電変換機器は、染料で増感された光起電性電池または太陽電池 (DSSC) である。

## 【0065】

好ましくは、DSSC の増感染料は、本明細書中に規定したような式 (I) および / または式 (II) ~ (XIV) の態様の 1 つの配位子を含む。

## 【0066】

好ましくは、光電変換機器は、再生された電池、好ましくは再生された DSSC である。  
 40

。

## 【0067】

態様によれば、光電変換機器は、光電極、対電極および、光電極と対電極との間の、電解質または電荷輸送材料を含み、そしてここで本発明による染料は、光電極の表面上であつて対電極に面する側上に吸収される。光電極は、好ましくは半導体材料のナノ結晶の、多孔質層を含み、該多孔質層は、20 より大きく、好ましくは 200 より大きく、そして 1000 より大きいまでの粗さ因子によって特徴付けられる。好ましくは、光電極は、フォトアノードである。光電極および対電極は、好ましくはそれらの少なくとも 1 つが透明である透明ガラスまたはプラスチック等の支持基材上に提供される。

## 【0068】

10

20

30

40

50

本発明に好適な電極（光電極および対電極）材料、および電解質は、欧州特許第1507307号明細書、国際公開第2006/010290号パンフレット、国際公開第2007/093961号パンフレット、およびその他多くのものの中に開示されている。導電性電荷輸送材料を含む機器は、国際公開第2007/107961号明細書中に開示されている。上記参照中において、そうした機器の製造がまた開示されている。欧州特許第1507307号明細書の図1中に、本発明の機器の可能な構造の態様が開示されている。8頁、10行～9頁、51行に、本発明によって包含される機器の調製の一般的な情報および好適な材料が開示されている。もちろん、本発明は、これらの参考文献中に開示されたような機器に限定されない。

## 【0069】

10

本発明は、本発明の範囲を制限することを目的としない以下の例によって具体的に説明される。

## 【実施例】

## 【0070】

## 方法論

分析測定 : Carry 5 分光光度計および Spe x Fluorolog 112 Spectrofluorimeter のそれぞれにおいて、経路長 1 cm の石英セル中で UV 可視および蛍光スペクトルを測定した。電気化学的データを、PAR ポテンショスタットを用いて従来の 3 電極電池中で環状ボルタンメトリーによって得た。ガラス質の炭素または金の作用電極、白金ワイヤー補助電極および飽和の塩化銀電極を、単一の区画の電池構成中において使用した。<sup>1</sup>H および <sup>13</sup>C NMR スペクトルを Bruker 200 MHz 分光計で測定した。報告された化学シフトは、TMS に対する ppm であった。全てのサンプルで ATR - FTIR スペクトルを、Digilab 7000 FTIR 分光計を使用して測定した。本明細書中で報告された ATR データは、典型的には 2 cm<sup>-1</sup> の分解能で 64 スキャンを使用して 'Golden Gate' ダイヤモンド anvil ATR アクセサリー (Graseby - Specac) を用いて得た。IR 光学ベンチには乾燥空気を流していた。

20

## 【0071】

材料 : 溶媒および試薬純粋グレードの品質のものを Fluka から購入した。4、4' -ジノニル -2、2' -ビピリジン (dnbpy) 、ジクロロ (p - シメン) ルテニウム (II) ダイマーおよびカリウム / アンモニウムチオシアネートを (Aldrich から) 得て、そしてそのまま使用した。LH - 20 Sephadex ゲルを Pharmacia から得た。中間製品 4、4' -ジホルミル -2、2' -ビピリジン、4、4' -ビス (カルボキシビニル) -2、2' -ビピリジン配位子およびそのヘテロレブティックルテニウム錯体 (K9) を、文献の手順 (Nazeeeruddin MK, Klein C, Liska P, et al., Synthesis of novel ruthenium sensitizers and their application in dye - sensitized solar cells, Conference Information: 15th International Symposium on Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, JUL 04 - 09, 2004 Hong Kong, PEOPLES R CHINA; COORDINATION CHEMISTRY REVIEWS, Volume 249, Issue 13 - 14, pages 1460 - 1467, published in July 2005) により合成した。

30

## 【0072】

例 1 : 4、4' -ジ (カルボキシビニル) -2、2' -ビピリジンまたは4、4' -ジカルボキシ (フェニルエテニル) -2、2' -ビピリジンの合成  
 4、4' -ジメチル -2、2' -ビピリジンおよびメチル 4 - ホルミルベンゾエートを、Aldrich および Fluka からそれぞれ購入した。4、4' -ジ (フェニルエテ

40

50

ニル) - 2、2' - ビピリジン 3 を、以下のような予め記載された手順(下記の Kleinら、2005 を参照のこと)の変更バージョンによって 4、4' - ジメチル - 2、2' - ビピリジン 1 から合成したスチリルエステル 2 の加水分解によって調製した: 4、4' - ジメチル - 2、2' - ビピリジン(11.054 g, 0.06 mol) およびメチル 4 - ホルミルベンゾエート(29.549 g, 0.18 mol) を、無水酢酸(16 mL) 中に分散させ、次に、乾燥酢酸カリウム(5.889, 0.06 mol) およびヨード(50 mg, 2 × 10<sup>-4</sup> mol) を加えた。生じた混合物を 48 時間乾留下で加熱した。冷却後、メタノール(200 mL) を加え、そして生じた微細なオフホワイトの結晶をろ過した。この固体を沸騰メトキシエタノール(400 mL) を用いて 5 分間攪拌し、混合物を全て室温まで放冷させ、そして結晶生成物をろ過し、そして乾燥させて、純粋なスチリルエステル(19.449 g, 72%)を得た。この化合物は、あらかじめ報告されていたのと同一の分光データを与えた。4、4' - ジカルボキシ(フェニルエテニル) - 2、2' - ビピリジン 3 を次に文献の手順(Engineering of a Novel Ruthenium Sensitizer and its Application in Dye-Sensitized Solar Cells for Conversion of Sunlight into Electricity, C. Klein, Md. K. Nazeeruddin P. Liska, Davide Di Censo, N. Hirata, E. Palomares, J. R. Durrant and M. Gratzel, Inorg. Chem. 44, 178 - 180, 2005) により、スチリルエステルから定量的収率で得た。  
10

#### 【0073】

##### 例 2 : ルテニウム錯体 K 2 3 の合成

錯体 K 2 3 を、アルゴンで脱気した無水エタノール(40 mL) 中で 4 時間 4、4' - ジノニル - 2、2' - ビピリジン(150 mg, 0.37 mmol) とジクロロ(p - シメン)ルテニウム(II)ダイマー(113 mg, 0.18 mmol) との混合物を還流させることによって合成した。溶媒を蒸発させると定量的な収率でブロー(brow)黄色の油としてジクロロ(p - シメン) - 4、4' - ジノニル - 2、2' - ビピリジンルテニウム(II)錯体となった。この中間錯体を、乾燥しかつアルゴンで脱気した DMF(30 mL) 中で、4、4' - ジカルボキシ(フェニルエテニル) - 2、2' - ビピリジン(0.36 mmol) とさらに反応させるために、さらに精製することなく使用した。この混合物を 150 °C で 4 時間加熱し、そして生じた暗紫色溶液に NH<sub>4</sub> NCS(408 mg, 5.4 mmol) を加え、そしてこの混合物を 150 °C で 4 時間さらに加熱した。DMF を蒸発させると、生じた紫色残留物を水(200 mL) 中に懸濁させ、そして 5 分間超音波分解した。pH を HNO<sub>3</sub>(0.02 M) を用いて 3 に調整し、そしてこの混合物を冷蔵庫中に一晩放置した。粗錯体を 2 当量のテトラブチル水酸化アンモニウムを含むメタノール中に溶解した。濃縮された溶液を焼結したガラスるつぼを通してろ過し、そしてメタノール中で調製した LH - 20 Sephadex カラムに充填した。この吸着錯体を溶離液としてメタノールを使用して溶離させた。主要なバンドを収集し、そしてこの溶液 pH を 0.02 M の HNO<sub>3</sub> 酸を使用して 3 に下げた。  
20

#### 【0074】

沈殿した錯体をガラスフリット上で集め、そして空気乾燥した。収率は、60 mg, 32%。分析および分光データは、図 2 中に示された構造と一致する。

#### 【0075】

##### 例 3 : Mesoscopic TiO<sub>2</sub> フィルムの調製

フッ素ドープされた SnO<sub>2</sub> 導電性(FTO)ガラス板(日本板硝子(株)、4 mm 厚、8 / )を、洗剤溶液を用いてクリーニングし、水およびエタノールを用いてすすぎ、そして次に有機物または汚染物を除去するために、20 分間 UV O<sub>3</sub> システム中で処理した。クリーニングした板を、40 mM の TiCl<sub>4</sub> 水溶液を用いて 70 °C で 30 分間処理して、以下の印刷される TiO<sub>2</sub> 層と導電性ガラスマトリックスとの間の良好な機械的  
30

接触を促進させた。次にNaz e e r u d d i n et al.、2001、and Wang et al.、2003の出版物に開示されたように20nmサイズのTiO<sub>2</sub>粒子の透明膜を処理した導電性ガラス上にスクリーン印刷した。より厚い透明なTiO<sub>2</sub>層を、スクリーン印刷作業を繰り返すことによって得ることができた。この研究において、透明なフィルムとして2.6および4.4μm厚のフィルムおよび二重層のフィルムとして1.8、2.5、5.5、7.0および10μm厚さフィルムを使用した。400nmアナターゼ粒子の5μmの光散乱層(CCIC, HPW-400)をまた透明なフィルム上に被覆した。TiO<sub>2</sub>ペーストを用いて被覆された電極を325で5分間、375で5分間、450で15分間および500で15分間、空気流下で徐々に加熱した。これらの電極を、TiCl<sub>4</sub>を用いて再び処理し、そして70に30分間加熱した。10

#### 【0076】

##### 例4：染料増感太陽電池の製造

例3中で調製された焼結したTiO<sub>2</sub>電極を500に30分間加熱し、そして約80に冷却した。次に、これらを染料溶液に、室温で17時間浸けた。増感染料溶液は、アセトニトリルおよびtert-ブチルアルコール(体積比=1:1)中に0.3mMのK9またはK23を含んでいた。対電極をFTO板(TEC15、2.2mm厚、Libbey-Owens-Ford Industries)をH<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>溶液(1mlエタノール中で2mg Pt)の液滴で被覆し、そしてそれを430で15分間加熱することによって調製した。この染料被覆されたTiO<sub>2</sub>電極およびPt対電極を、電極間のスペーサーとしてホットメルトイオノマーフィルム(Surlyn1702、25μm厚さ、DuPont)を用いて加熱することによって、密閉されたサンドイッチタイプの電池に組み立てた。A7117とラベルしたアセトニトリル/バレロニトリル(85:15、v/v)の混合物中の、0.6Mの1-ブチル-3-メチルヨウ化イミジアゾリウム(BMII)、0.05Mのヨード(I<sub>2</sub>)、0.1MのLiIおよび0.5Mのtert-ブチルピリジン(TBP)からなる電解質溶液の液滴を、あらかじめ記載された方法(Naz e e r u d d i n、Md. K.、Pechy、P.、Renouard、T.、Zakeeruddin、S. M.、Humphry-Baker、R.、Comte、P.、Liska、P.、Cevey、L.、Costa、E.、Shklover、V.、Spiccia、L.、Deacon、G. B.、Bignozzi、C. A.、Gratzel、M. J. Am. Chem. Soc. 2001、123、1613；Wang、P.、Zakeeruddin、S. M.、Comte、P.；Charvet、R.、Humphry-Baker、R.、Gratzel、M. J. Phys. Chem. 5 2003、707、14336)のように取り込んだ。20

#### 【0077】

##### 測定

DSSCの光電流電圧測定のための照射源は、出力がAM1.5ソーラーシミュレーターに等しく、そしてTempax113ソーラーフィルター(Schott)を使用して較正された450Wキセノン光源(Osram XBO450、USA)であった。AM1.5ソーラーシミュレーターのこの出力を、シミュレーションされた光とAM1.5との間の350~750nmの領域における不一致を2%未満に低下させるために、カラーマッチしたIR-カットオフフィルター(KG-3、Schott)を備えた参照Si光ダイオードを使用して較正した。DSCの光I-V特徴の測定遅延時間を40msに固定した。入射格子から電流への(incident photon-to-current)変換効率(IPCE)の測定を、Gemini-180 double monochromator(Jobin Yvon Ltd.)を通して焦点を合せた300Wキセノンランプ(ILC Technology、USA)からの入射光を使用して励起波長の関数としてプロットした。304050

## 【0078】

光で生成されたトランジェント (Photo-generated transient) が、白色光バイアスを用いて赤色発光ダイオードによって生成された励起パルスを使用することによって、観察された。光起電性トランジェントは、速い固体状態のスイッチによって制御された4赤色発光ダイオードによって生成されたポンプパルスを使用することによって観察された。  $a < 2 \mu s$  の立ち上がり時間および立ち下がり時間有する  $50 \mu s$  のパルス幅を使用した。赤色光のパルスが電池のフォトアノード側上に入射し、そして  $10 \text{ mV}$  より下の電圧の調節を保つように強度を調整した。5つの  $10 \text{ W}$  「Solairc」ランプ (Welch Allyn) からなるバイアス光は、同じ側上に入射し、そして減光フィルターによって必要とされる場合、減衰させられた。電流減衰から、電池中で光生成された電荷が測定された。対応する電圧減衰は、電子寿命を与えた。染料の脱着が  $0.27 \text{ cm}^2$  の  $\text{TiO}_2$  フィルム ( $2.5 + 5.5 \mu \text{m}$ ) から  $3 \text{ mL}$  のエタノール中  $10 \text{ mM}$  のテトラブチル水酸化アンモニウム (TBAOH) へ行われた。

## 【0079】

結果および検討

図3は、エタノール中でZ907増感剤と比較した、 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$  のK9およびK23増感剤のそれぞれのUV-可視(紫外可視)吸収スペクトルを示す。K9およびK23増感剤の吸収スペクトルは、462および529nm、および446および534nm、のそれぞれに位置する金属-配位子電荷移動遷移 (MLCT) によって支配されている(表1)。

## 【0080】

K9およびK23増感剤の最も低いエネルギーMLCTバンドのピーク位置は、Z907増感剤と比較した場合、それぞれ13nmおよび18nm、赤色シフトしている、そして新規な増感剤のピーク波長でのモル吸光係数は、それぞれ15%および38%だけより高い。理論によって拘束されることなく、K9中の4、4'-ビス(カルボキシビニル)-2、2'-ビピリジンおよびK23中の4、4'-ビス(カルボキシフェニル)エテニル)-2、2'-ビピリジン増加した-共役長は、Z907増感剤比較すると可視領域中で増加したモル吸光係数の原因となっていると考えられている。350nmより下の高エネルギーバンドは、配位子- $\pi^*$ 遷移による。

## 【0081】

表1：合成された増感剤K9およびK23の吸収ピークおよびモル吸光係数とZ907との比較

## 【表1】

増感剤 <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ (nm), [ $\varepsilon_{\text{max}}$ ( $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ]
Z907	375 (1.24), 515 (1.26)
K9	413 (1.35), 530 (1.38)
K23	433 (1.75), 533 (1.74)

エタノール中で測定された

(態様1)

式(I)の少なくとも1種の化合物の染料で増感された光電子変換機器の増感染料中ににおける配位子としての使用であって：

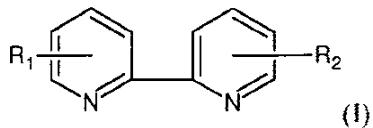
10

20

30

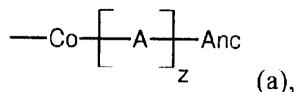
40

【化15】



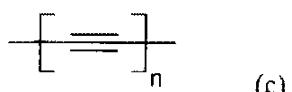
式中、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、式(a)の置換基から相互に独立して選択され、  
【化16】

10



式中、Coは、(b)または(c)から独立して選択され：  
【化17】

20



式中、nは、独立して、1～4の整数であり；

30

Aは、任意選択的芳香族部分であり、該芳香族部分は、存在する場合、C4～C18の芳香族環または芳香族環系から選択され、該芳香族部分は、任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み、そして該芳香族部分は、-Ancに加えてさらに置換することができるが、ただし、AがC4の芳香族部分の場合、該芳香族部分は、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み；

zは0または1～3から選択された整数であり；

Ancは、固着基であり、該固着基は、z=0の場合、Coに单一の共有結合によって結合しており、そして、zが1以上の場合、Aに单一の共有結合によって結合しており、ここで、該固着基は、無機表面および/または半導体表面に、式(I)の該配位子を接続するのに好適である、使用。

40

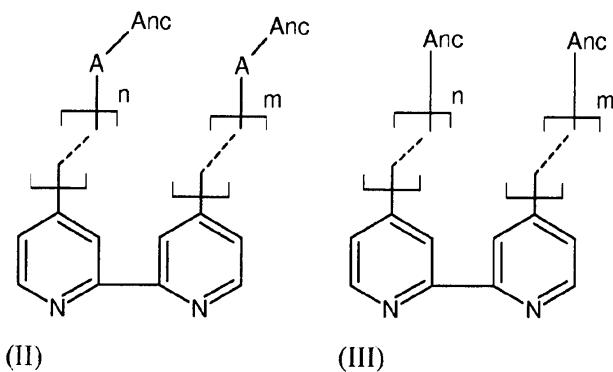
(態様2)

該固着基Ancが、-COOH、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>、CONH<sub>2</sub>、アセチルアセトネート、前記の脱プロトン化された形態、これらの脱プロトン化された形態の塩、および導電特性を有するキレート基から選択される、態様1に記載の使用。

(態様3)

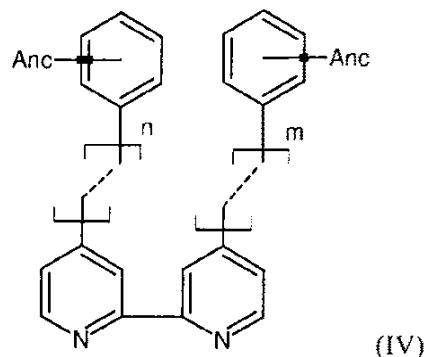
式(I)の該化合物が、式(II)および(III)

## 【化18】



(式中、点線は、炭素 - 炭素二重結合または三重結合を表し、n および m は、相互に独立して、1、2、3 または 4 から選択された整数であり、そして式 (II) 中の A は、態様 1 中で規定されたような必須的芳香族部分であり、そして Anc は態様 1 または 2 中で規定されたようである。) の化合物の中から選択される、態様 1 または 2 に記載の使用。  
(態様 4)

式 (I) または (II) の化合物が、下記の式 (IV)  
【化19】



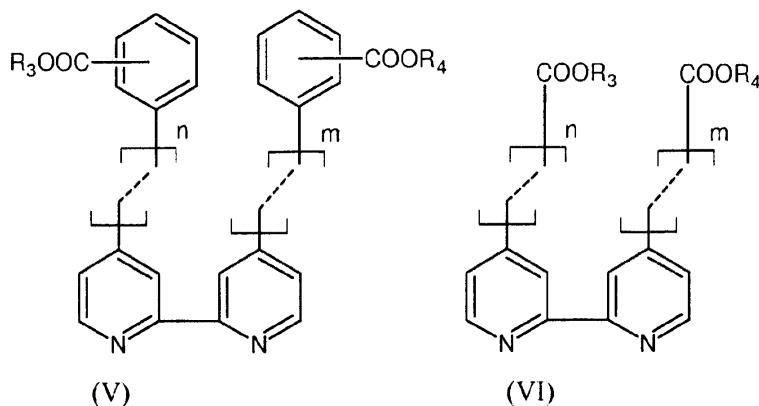
(式中、Anc は、態様 1 中で規定されたようであり、そして n、m および点線は、態様 3 中で規定されたようである。) の化合物である、態様 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 5)

式 (I) の化合物が、下記の式 (V) および (VI)

30

【化20】



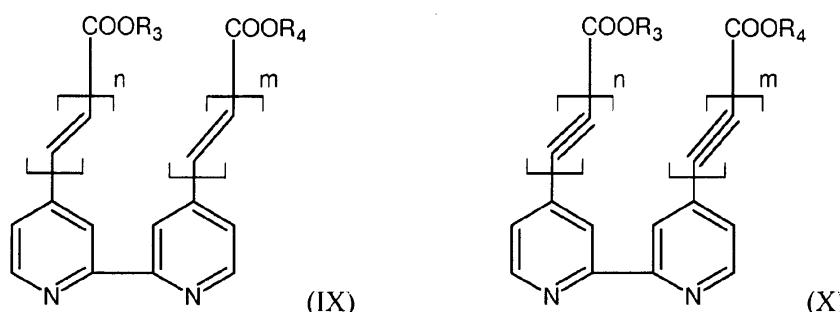
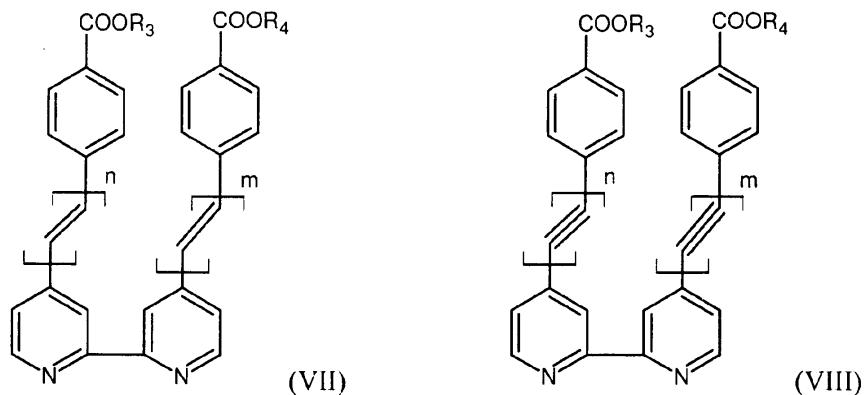
(式中、 $R_3$  および  $R_4$  は、相互に独立して、 $H^+$ 、無機カチオン、および有機カチオンから選択され、そして  $n$  および  $m$  は、態様 3 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、態様 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 6 )

式 (I) の化合物が、下記の式 (VII)、(VIII)、(IX) および (X)

【化21】

20

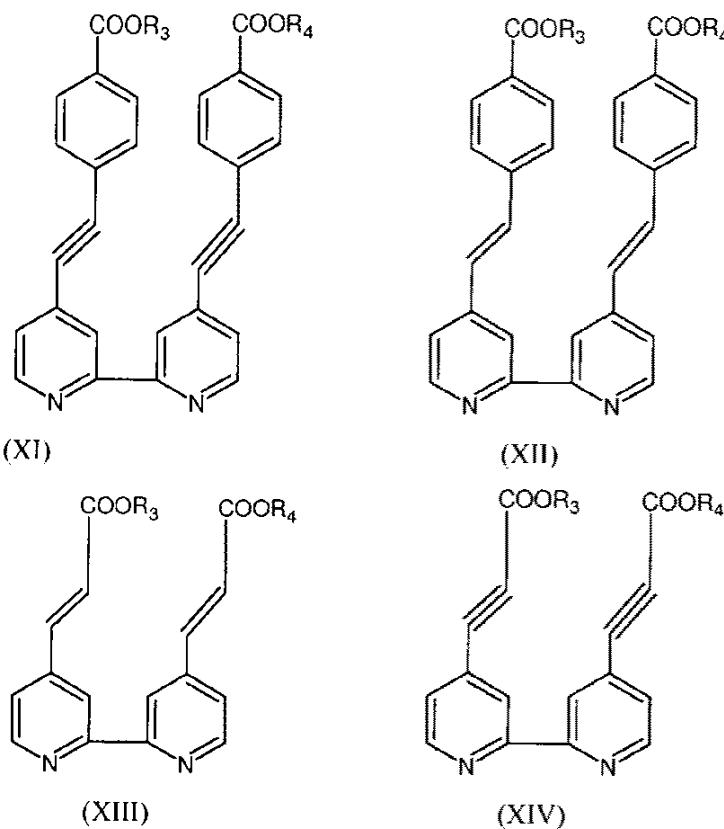


(式中、 $n$ 、 $m$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  は、態様 3 または 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 つから選択される、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 7 )

式 (I) の化合物が、下記の式 (XI) ~ (XIV)

## 【化22】



(式中、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> は、態様 5 中で規定されたようである。) の化合物のいずれか 1 種から選択される、態様 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

(態様 8 )

n が 1 であり、そして適用できる場合、m が 1 である、態様 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の使用。

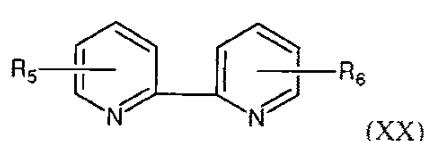
(態様 9 )

増感染料であって、該染料が、金属原子、および該金属原子への配位子として、式 (I) ~ (XIV) のいずれか 1 種の化合物および / または態様 1 ~ 8 のいずれか一項中で規定された化合物を含む、増感染料。

(態様 10 )

該金属原子への少なくとも 1 つの配位子をさらに含む、態様 8 に記載の増感染料であって、該さらなる配位子が式 (XX)。

## 【化23】



[式中、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> は、下記の式 (f) ]

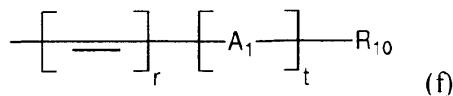
10

20

30

40

## 【化24】



(f)

(式中、rは0、1または2であり；tは0または1～3の整数であり；  
A<sub>1</sub>は、C<sub>4</sub>～C<sub>18</sub>の芳香族部分であり、該芳香族部分は、R<sub>10</sub>に加えて、さらに置換されていることができ、そして1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができるが、ただし、A<sub>1</sub>がC<sub>4</sub>の芳香族部分である場合、該芳香族部分は、1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み；そして、

R<sub>10</sub>は、もう一方から独立して、Hまたは1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含むことができるC<sub>1</sub>～C<sub>18</sub>の炭化水素である。)

の置換基から選択される。]の配位子から選択される、態様8に記載の増感染料。

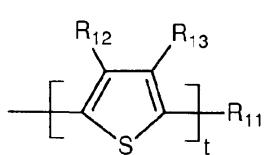
(態様11)

A<sub>1</sub>およびR<sub>10</sub>の少なくとも1つは、電子対供与基を含む、態様10に記載の増感染料。

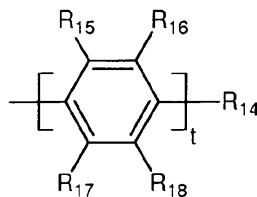
(態様12)

置換基-[A<sub>1</sub>]<sub>t</sub>-R<sub>10</sub>が、下記の式(g)および(h)

## 【化25】



(g)



(h)

10

20

30

(式中、: tは、態様10中で規定されたようであり；

R<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>は、他のものから独立してHおよびC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の炭化水素から選択される1つであり、該アルキルは、直鎖、分枝鎖または環状であり、そして任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含み、ここで、R<sub>12</sub>およびR<sub>13</sub>は、チオフェン環に縮合環を形成するように接続されていることができ、

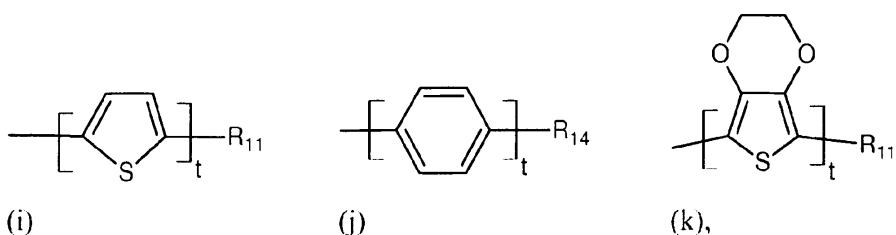
R<sub>14</sub>～R<sub>18</sub>は、相互に独立して、HおよびC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>の炭化水素から選択され、該炭化水素は直鎖、分枝鎖または環状でありおよび任意選択的に1つまたは2つ以上のヘテロ原子を含む。)の置換基から選択される、態様10に記載の増感染料。

(態様13)

R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>が、もう一方から独立して、式(i)、(j)、および(k)

40

【化 2 6】

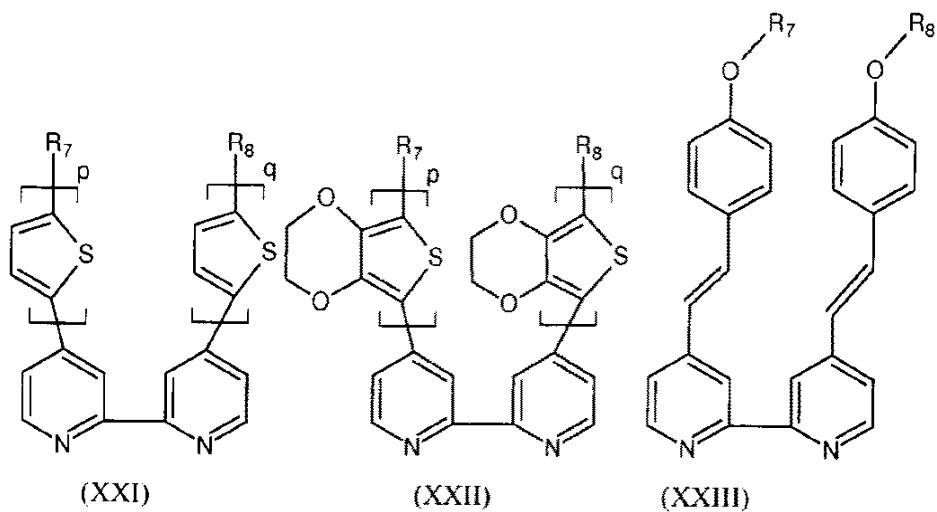


(式中、R<sub>1,1</sub>およびR<sub>1,4</sub>は、態様12中で規定されたようである。)の置換基から選択される、態様10~12のいずれか一項に記載の増感染料。

( 態 樣 1 4 )

式 (××) の配位子が、下記の式 (××I) 、(××II) および (××III) 。

【化 2 7】

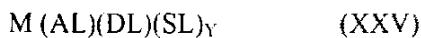


のいずれか 1 つから選択される、態様 10 ~ 13 のいずれか一項に記載の増感染料。

( 態 樣 1 5 )

式 ( X X V )

【化 2 8】



(式中、

Mは、ルテニウム、オスミウム、白金、鉄および銅から選択される金属であり、

A L は、 態様 1 ~ 7 のいずれか一項中で規定された式 ( I ) ~ ( XIV ) のいずれか 1 つによる化合物から選択された固着配位子であり：

D L は、態様 10 ~ 14 のいずれか一項中で規定されたような式 ( X X ) ~ ( X X I I I ) のいずれか 1 つによる化合物から選択された供与体配位子であり：

$y$  は、1 または 2 であり、そして  $SL$  は、スペクテーター配位子であり、該  $SL$  は、 $y$  が 2 である場合、2 種の単座のアニオン性配位子から独立して選択され、そして  $z$  が 1 である場合、二座のモノアニオン性配位子である。) を有する、熊様 9 ~ 14 のいずれか一

項に記載の増感染料。

( 態 様 1 6 )

ヘテロレブティック染料である、態様 9 ~ 15 のいずれか一項に記載の染料。

( 態 様 1 7 )

態様 9 ~ 16 のいずれか一項に規定された増感染料を含む金属錯体を含む光電変換機器

。

( 態 様 1 8 )

光電極、対電極および、該光電極と該対電極との間に、電解質または電荷輸送材料を含み、そして態様 8 ~ 13 のいずれか一項に記載の染料が、該光電極の表面上であって対電極に面する側上に吸収される、態様 17 に記載の光電変換機器。

10

【図 1】

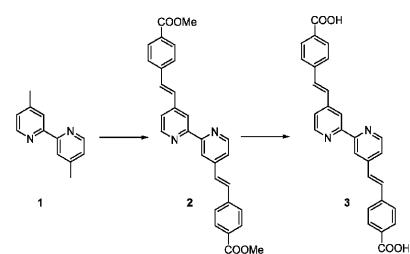


Figure 1

【図 2】

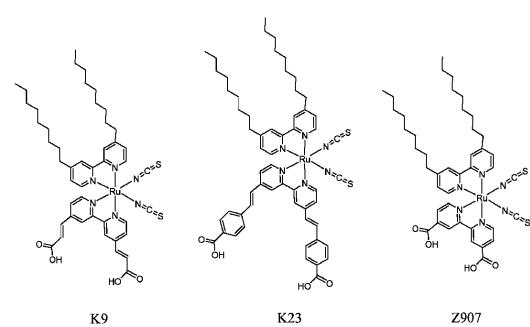


Figure 2

【図 3】

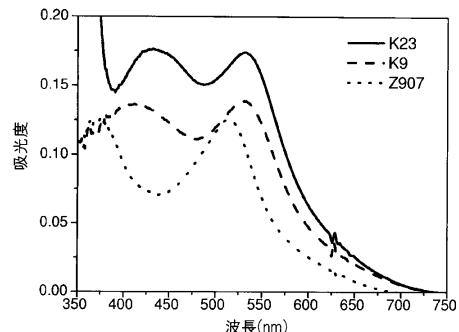


Figure 3

---

フロントページの続き

(74)代理人 100128495

弁理士 出野 知

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 ナゼルディン, モハンマド カーヤ

スイス国, セアッシュ - 1024 エキュプラン, シュマン ドゥ モニタネ 10

(72)発明者 グレツエル, ミヒヤエル

スイス国, セアッシュ - 1025 サン - スルピス, シュマン ドゥ マルキサ 7ア-

審査官 太田 千香子

(56)参考文献 特開2004-296170 (JP, A)

Journal of Physical Chemistry C, 2009年, Vol.113, No.5, p.1998-2003

Coordination Chemistry Reviews, 2005年, Vol.249, No.13-14, p.1460-7

Inorganic Chemistry, 2005年, Vol.44, No.2, p.178-180

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 57/10

H01L 31/04

H01M 14/00

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)