

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880008929.1

[51] Int. Cl.

C07D 213/79 (2006.01)

C07D 215/50 (2006.01)

C07D 233/54 (2006.01)

C07D 235/04 (2006.01)

C09B 57/10 (2006.01)

H01L 51/42 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 3 日

[11] 公开号 CN 101663277A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 14/00 (2006.01)

C07F 15/00 (2006.01)

[22] 申请日 2008.1.30

[21] 申请号 200880008929.1

[30] 优先权

[32] 2007.1.31 [33] JP [31] 022098/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/051434 2008.1.30

[87] 国际公布 WO2008/093742 日 2008.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.18

[71] 申请人 宇部兴产株式会社

地址 日本山口县

[72] 发明人 岩佐贵文 角田刚久

[74] 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司

代理人 臧建明

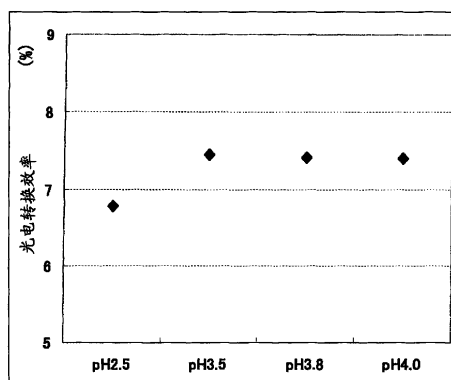
权利要求书 2 页 说明书 33 页 附图 2 页

[54] 发明名称

双核金属络合物的生产方法

[57] 摘要

公开了一种由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物。其中， M^1 和 M^2 分别代表过渡金属，且可以彼此相同或不同； L^1 和 L^2 分别代表能够多齿配位的彼此不同的螯合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，其中，对应于 M^1 和 M^2 的对应原子为包含在所述环状结构中的杂原子；X 代表一反荷离子；以及 n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量。双核金属络合物可以通过将溶液的 pH 值调节到高于 2.5 的值而被离析。双核金属络合物可以用于作为染料，且能够提供具有高光点转换效率和耐用性的光电转换元件或光化学电池。



1、一种不对称双核金属络合物的生产方法，包括步骤：

通过将包含所述双核金属络合物的溶液的 pH 值调整为高于 2.5 的值，来离析所述双核金属络合物；其中，

所述双核金属络合物为由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的一种络合物，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一螯合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；

X 代表一反荷离子；以及

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量。

2、根据权利要求 1 所述的生产方法，其中由所述公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的所述双核金属络合物通过将所述溶液的 pH 值调整为 2.7-5 而被离析。

3、根据权利要求 2 所述的生产方法，其中由所述公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的所述双核金属络合物通过将所述溶液的 pH 值调整为 3.3-5 而被离析。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的生产方法，其中所述溶液为通过由公式 $(L^1)_2M^1Cl_2$ (其中 M^1 和 L^1 具有上述指示的含义)表示的一单核金属络合物与由公式 $(BL)M^2(L^2)_2$ (其中 M^2 、 L^2 和 BL 具有上述指示的含义)表示的一单核金属络合物在溶剂中在碱的存在下进行反应而得到的一反应溶液，或者为通过在水中溶解由公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物而得到的一溶液。

5、一种由权利要求 1-4 中任一项所述的方法生产的，由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一螯合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；

X 代表一反荷离子；以及

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量。

6、一种金属络合染料，包括由权利要求 1-4 中任一项所述的方法生产的，且由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一螯合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

X 代表一反荷离子；

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；

以及

L^1 包含能够连接到半导体颗粒上的取代基；以及

LUMO 占有地分布在 $(L^1)_2M^1$ 中。

7、一种光电转换元件，包括被权利要求 6 所述的金属络合染料敏化的半导体颗粒。

8、根据权利要求 7 所述的光电转换元件，其中所述半导体颗粒从由氧化钛、氧化锌和氧化锡组成的组中选取。

9、一种光化学电池，包括权利要求 7-8 中任一项所述的光电转换元件。

双核金属络合物的生产方法

技术领域

本发明涉及一种双核金属络合物的新型生产方法。

本发明还涉及一种采用该方法生产的金属络合染料，一种包括被该金属络合染料敏化的氧化物半导体的光电转换元件，及其光化学电池。

背景技术

太阳能电池非常有望成为一种清洁可再生能源，并且关于单晶硅、多晶硅或非晶硅太阳能电池以及包含诸如碲化镉和铜-铜硒化物的太阳能电池的实际应用，已有研究。然而，若要将其作为家用电源而普及，所有这些电池都面临许多要克服的问题，包括较高生产成本、难于确保原料的准备、难于回收以及难于实现较大面积。因此，使用有机材料太阳能电池被提出，以实现较大面积和较低成本。然而，这些太阳能电池具有大约 1% 的转换效率，远远不能实际应用。

基于这种情况，在 1991 年，Graetzel 等人在 Nature（例如 Nature, Vol. 353, p. 737, 1991（非专利文件 1）以及 JP-A-1989-220380（专利文件 1））中公开了一种包括被染料敏化的半导体颗粒的光电转换元件，一种太阳能电池，以及用于生产这种太阳能电池的材料和技术。该电池为具有作为工作电极的钌染料敏化的多孔二氧化钛膜的一种湿型太阳能电池。该太阳能电池具有以下优点：由于可以使用未经高度纯化便宜材料，因而可提供便宜的光电转换元件；以及由于使用了具有宽吸收谱的染料被，太阳光可以在宽的可见光波长范围被转换为电。然而，转换效率在实际使用时必须进一步提高，因此，需要开发一种具有较高吸收指数，且吸收较高波长光的染料。

本申请人提出的 JP-A-2003-261536 (专利文件 2) 公开了一种包含联吡啶配合物的单核金属络合物, 该金属络合物为一种可用于光电转换元件的金属络合染料。

“染料感化太阳能电池的当前技术”(CMC 有限公司, 出版于 2001 年 5 月 25 日, 第 117 页)(非专利文件 2)公开了一种多核 β -二酮络合染料。

JP-A-2004-359677 (专利文件 3)公开了一种包含多种金属和多种配体的多核络合物, 其中, 与多种金属配位的桥连配体(Bridging Ligand; 以下简称: BL)具有一包含共轭杂环的配位结构和一不包含共轭杂环的配位结构。当从诸如光的活性射线接收能量时, 其作为一种新型的多核络合物, 提高了发射电极的光电转换功能。

另外, WO 2006/038587 A1 (专利文件 4)公开了一种具有一包含共轭杂环的配位结构的双核金属络合物, 其作为一种金属络合染料使得光电转换元件的光电转换效率较高。在专利文件 4 的例子中, 该双核金属络合物是在合成反应完成之后, 通过在反应溶液中添加一种酸将溶液的 pH 值调整为 2.5, 而被离析的。

作为一种用于光电转换元件的染料, 需要一种用于生产具有较高光电转换效率和较强耐用性的光电转换元件的金属络合染料。

参考文献列表

专利文件 1: JP-A-1989-220380;

专利文件 2: JP-A-2003-261536;

专利文件 3: JP-A-2004-359677;

专利文件 4: WO 2006/038587 A1;

非专利文件 1: Nature, Vol. 353, p. 737, 1991;

非专利文件 2: “染料感化太阳能电池的当前技术”(CMC 有限公司, 出版于 2001 年 5 月 25 日, 第 117 页)

发明内容

本发明的一个目的为提供一种生产双核金属络合物的方法，该双核金属络合物可用作金属络合染料，且可以得到具有较高的光电转换效率和较高耐用性的光电转换元件以及光化学电池。

本发明涉及以下内容：

[1] 一种不对称双核金属络合物的生产方法，包括步骤：

通过将包含所述双核金属络合物的溶液的 pH 值调整为高于 2.5 的值，来离析所述双核金属络合物；其中，

所述双核金属络合物为由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的一种络合物，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一整合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；

X 代表一反荷离子；以及

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量。

[2] 如[1]中所述的生产方法，其中由所述公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的所述双核金属络合物通过将所述溶液的 pH 值调整为 2.7-5 而被离析。

[3] 如[2]中所述的生产方法，其中由所述公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的所述双核金属络合物通过将所述溶液的 pH 值调整为 3.3-5 而被离析。

[4] 如[1]-[3]中任一所述的生产方法，其中所述溶液为通过由公式 $(L^1)_2M^1Cl_2$ (其中 M^1 和 L^1 具有上述指示的含义)表示的一单核金属络合物与由公式 $(BL)M^2(L^2)_2$ (其中 M^2 、 L^2 和 BL 具有上述指示的含义)表示的一单核金属络合物在溶剂中在碱的存在下进行反应而得到的一反应溶液，或者为通过在

水中溶解由公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物而得到的一溶液。

[5] 一种如 [1]-[4] 中任一所述的方法生产的，由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一整合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；

X 代表一反荷离子；以及

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量。

[6] 一种金属络合染料，包括如 [1]-[4] 中任一所述的方法生产的不对称双核金属络合物，所述不对称双核金属络合物由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示，其中，

M^1 和 M^2 可以彼此相同或不同，代表一过渡金属；

L^1 和 L^2 彼此不同，代表能够多齿配位的一整合配体，且两个 L^1 可以彼此不同，两个 L^2 可以彼此不同；

X 代表一反荷离子；

n 为中和所述络合物的电荷所需的反荷离子的数量；

BL 代表一具有至少两个环状结构的桥连配体，每个所述环状结构包含杂原子，包含在所述环状结构中的所述杂原子为与 M^1 和 M^2 配位的配体原子；以及

L^1 包含能够连接到半导体颗粒上的取代基；以及

LUMO 主要分布在 $(L^1)_2M^1$ 中。

[7] 一种光电转换元件，包括被 [6] 所述的金属络合染料敏化的半导体颗粒。

[8] 如[7]所述的光电转换元件,其中所述半导体颗粒从由氧化钛、氧化锌和氧化锡组成的组中选取。

[9] 一种光化学电池,包括如[7]-[8]中任一所述的光电转换元件。

根据本发明,公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物通过将包含该双核金属络合物的溶液的 pH 值调整为高于 2.5 的值,优选地为 2.7-5,而被离析。当使用通过本发明获得的双核金属络合染料时,与在 pH 值为 2.5 时被离析的传统的双核金属络合染料相比,获得的光化学电池可以具有更高的初始光电转换效率。进一步地,与使用在较低 pH 值时被离析的双核金属络合物相比,当使用在 pH 值为 3.3-5 时被离析的双核金属络合物时,获得的光化学电池的耐用性可以被提高。

附图说明

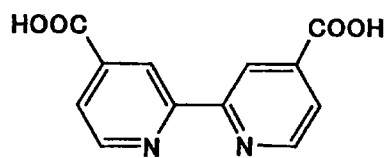
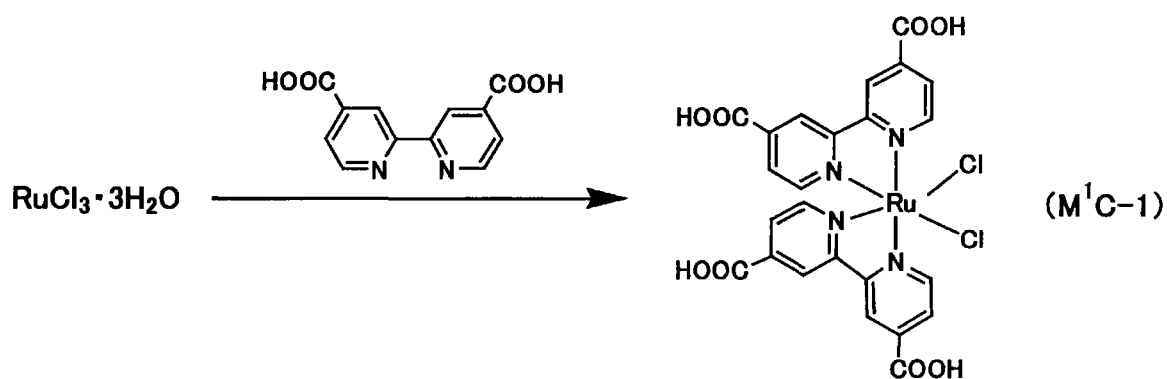
图 1 为一曲线图,示出分别包括由示例 2-4 和对比示例 1 所制备的双核金属络合染料的光化学电池的光电转换效率;

图 2 为一曲线图,示出在 85°C 于暗处被放置预设时间之后,分别包括由示例 1 和 3 所制备的双核金属络合染料的光化学电池的光电转换效率。

具体实施方式

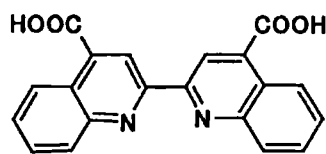
根据本发明,通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物可以通过两个单核金属络合物 $(L^1)_2M^1Cl_2$ 和 $(BL)M^2(L^2)_2$ 进行反应来制备。例如,所述两个单核金属络合物可有以下方法合成。

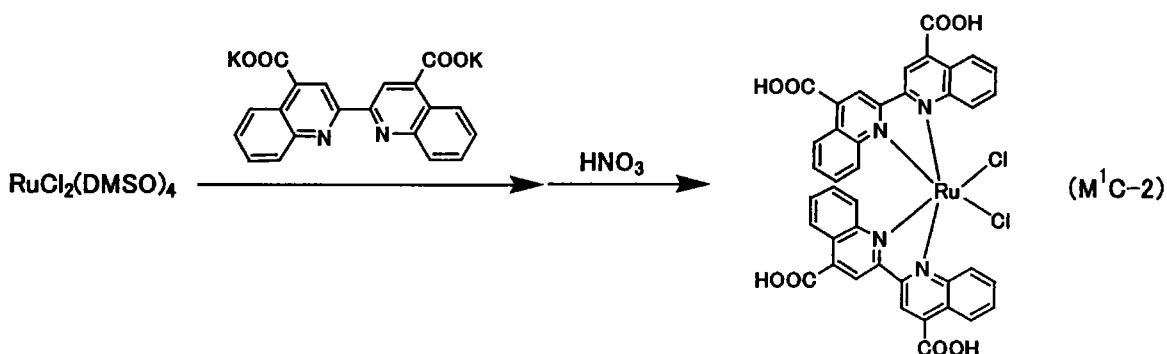
单核金属络合物 $(L^1)_2M^1Cl_2$ (M¹C-1)可以由以下合成路径所示来制备,其中 L^1 为公式 (L^1-1) 表示的配体,且 M^1 为钕。

(L¹ - 1)(M¹C-1)

在上述合成路径中, 其中 L¹ 具有不是羧基的取代基的络合物, 以及 M¹ 为一不是钌的过渡金属的络合物, 可以以相似的方式被合成。

单核金属络合物(L¹)₂M¹Cl₂(M¹C-2)可以由以下合成路径所示来制备, 其中 L¹ 为公式(L¹-4)表示的配体, 且 M¹ 为钌。

(L¹ - 4)



在上述合成路径中，络合物可以以相似的方式被合成，其中 L^1 具有不是羧基的取代基的络合物，以及 M^1 为一过渡金属而不是钌的络合物，可以以相似的方式被合成。

另一方面，单核金属络合物 $(\text{BL})\text{M}^2(\text{L}^2)_2$ 可以由以下合成路径所示来制备。

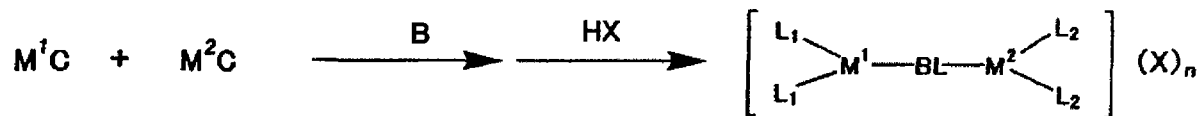


在上述合成路径中， H_2BL 代表一化合物，其中，BL 中的两个杂原子（氮等）被质子化。

任一络合物，其中 BL 为下述公式(BL-1)到(BL-4)（包括具有取代基的那些）中任一个表示的配体，以及任一络合物，其中 L^2 为下述公式(L^2 -1)到(L^2 -4)（包括具有取代基的那些）中任一个表示的配体，均可以由该合成路径合成。对于一个络合物，其中 BL 为公式(BL-1)（包括具有取代基的那些）表示的配体，使用碱的后一反应步骤可以被省略，且可将 $\text{M}^2(\text{L}^2)_2\text{Cl}_2$ 与 BL 反应生成 $(\text{BL})\text{M}^2(\text{L}^2)_2$ 。

用在反应中的碱可以优选地为不包含钠的碱，如包含钾、镁、钙或铁的碱以及有机碱，更优选地为包含锂的碱。在它们中，特别优选的碱可以为醇锂，更优选地为甲醇锂、乙醇锂或者叔丁醇锂，特别优选地为甲醇锂。所使用的该碱的量可以适当地被确定。

如此合成的 $(L^1)_2M^1Cl_2(M^1C)$ 和 $(BL)M^2(L^2)_2(M^2C)$ 可以如下面合成路径所示进行反应，生成 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 。



用在此反应中的碱可以优选地为不包含钠的碱，如包含钾、镁、钙或铁的碱以及有机碱，更优选地为包含锂的碱。在它们中，特别优选的碱可以为氢氧化锂或者醇锂，更优选地为氢氧化锂、甲醇锂、乙醇锂或者叔丁醇锂，特别优选地为氢氧化锂。使用的碱的量可以适当地被确定。

在碱存在下 $(L^1)_2M^1Cl_2(M^1C)$ 与 $(BL)M^2(L^2)_2(M^2C)$ 反应之后，一酸（HX）可以被添加到反应溶液中，以离析由公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物。在添加酸时，如果需要，反应溶液可以被冷却。一锂盐（LiX）诸如硝酸锂可以在添加酸之前或同时被添加到反应溶液中。

根据本发明，反应溶液的pH值被调整为高于2.5的值，优选地为2.7或更高，以离析双核金属络合物。双核金属络合物可以优选地在pH值为2.8或更高时被离析。基于所获得的光化学电池的耐用性的考虑，双核金属络合物可以优选地在pH值为3.3或更高时被离析，更优选地为3.5或更高，特别优选地为3.7或更高，进一步优选地为3.8或更高。另一方面，双核金属络合物可以优选地在pH值为5或更低时被离析，更优选地为4.5或更低，特别优选地为4.2或更低，以便能够充分地将本发明的双核金属络合染料沉淀在半导体颗粒上。

可选地，将已在合适的pH值下离析出的公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物悬浮于水中；向该悬浮液中添加碱，直到pH值大约变为10，以将该双核金属络合物重新溶解在水中；然后在该溶液中添加酸，以将pH值调整在上述范围之内，从而离析出公式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的双核金属络合物。

本发明的金属络合物可以参考现有的方法制备，例如，文献 WO 2006/038587，无机化学(Inorganic Chemistry)，Vol.17 (9), pp.2660-2666, 1978，以及美国化学会志 (Journal of the American Chemical Society)，Vol.115, pp.6382-6390, 1993，除了 pH 值被调整在上述范围内，以离析双核金属络合物。

本发明生产的双核金属络合物现在将被描述。

在本发明的由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物中， M^1 和 M^2 代表过渡金属，优选地为第 VIII 到 XI 组中的过渡金属。具体地，钌(Ru)、锇(Os)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)或铁(Fe)为优选的。在它们中，钌(Ru)和锇(Os)为更优选的，且钌(Ru)为特别优选的。

M^1 和 M^2 彼此可以相同或不同。

L^1 和 L^2 代表能够多齿配位的螯合配体，优选地为能够二齿、三齿或四齿配位的螯合配体，更优选地为能够二齿配位的螯合配体。具体的例子包括 2,2'-联吡啶，1,10-邻菲咯啉，2-(2-吡啶基) 喹啉，2,2'-联喹啉及其类似物的衍生物。 L^1 和 L^2 彼此不相同。两个 L^1 可以彼此不相同，且两个 L^2 也可以彼此不相同。

当本发明的双核金属络合物为用于光电转换元件的金属络合染料时， L^1 包含至少一个能够连接半导体颗粒的取代基。

L^1 中能够连接半导体颗粒的取代基的例子包括羧基(-COOH)、氨基(-NH₂)、羟基(-OH)、硫酸盐(-SO₃H)、磷酸盐(-PO₃H₂)和硝基(-NO₂)。在它们中，羧基(-COOH)为优选的。羧基中的氢可以被包含季铵的阳离子所置换，如四丁铵，以及碱金属离子所置换，如钠离子。可选地，氢可以从该络合物中释放出来。当本发明的双核金属络合物在较高 pH 值时被离析时，羧基中的氢有被释放的倾向。在双核金属络合物包含两个 L^1 ，每个 L^1 具有两个羧基，因此一共具有四个羧基的情况下，包含羧基中的一个氢被释放的双核金属络合物的分离物，可以在 pH 值为 2.7-3.0 时通过离析获得，而包含羧基中的两个氢被释放的双核金属络合物的分离物，可以在 pH 值为 3.5-4.0 时通

过离析获得。

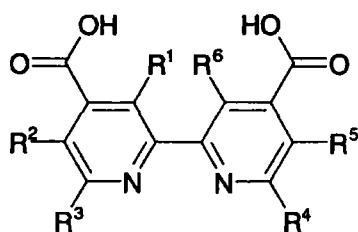
另外，除能够连接半导体颗粒的取代基外， L^1 可以包含或者不包含其它取代基。这种取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

当本发明的双核金属络合物为用于光电转换元件的金属络合染料时， L^1 优选地为一配体，其中，LUMO 占优地分布在 $(L^1)_2M^1$ 部分中。在本文中，语句“LUMO 占优地分布在 $(L^1)_2M^1$ 部分中”意味着 $(L^1)_2M^1$ 部分中的 LUMO 多于 $(L^2)_2M^2$ 部分中的 LUMO。当使用包含被双核金属络合物敏化的半导体颗粒的光电转换元件生产光化学电池时，这种双核金属络合物的结构使得电子平滑地从电解质中迁移到光电转换元件（正极）中；其中， $(L^1)_2M^1$ 占优地具有 LUMO，通过诸如太阳光的光的照射，电子被激发到 LUMO。因此，可以获得高效光化学电池。

使用软件 Cerius² 或者 Material Studio 来计算 LUMO。用于金属络合结构的计算方法通过使用 DMol³ 模型的密度泛函理论（density functional theory；以下简称：DFT）来优化。因此，合适的交换相关函数包括但不限于 VWN 和 BLYP 方法。合适的基函数包括但不限于 DNP。

能量状态使用获得的结构来计算，其交换相关函数包括但不限于 BLYP 和 PBE，且合适的基函数包括但不限于 DNP。

L^1 可以为下述公式 (L^1-A) 表示的配体。



$(L^1 - A)$

在上述公式中，-COOH 中的 H 可以被释放。 R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 和 R^6 独立地代表氢、烷氧基、或者取代的或非取代的烃，或者可选地，它们中的两

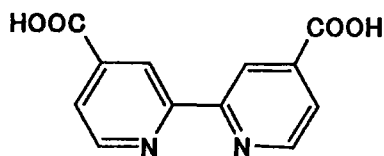
个或多个与碳原子结合在一起，可以形成取代的或非取代的芳烃环，或者取代的或非取代的脂族烃环。

R^1 到 R^6 优选地为氢、烷基或烷氧基，更优选地为氢或烷基。烷基优选地为包含六个或以下碳原子的烷基，更优选地为甲基或乙基。烷氧基优选地为包含六个或以下碳原子的烷氧基，更优选地为甲氧基或乙氧基。

优选地， R^2 和 R^3 ， R^4 和 R^5 ，或者 R^1 和 R^6 与碳原子结合在一起，形成可以被一取代基取代的六元芳烃环。芳烃环中取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

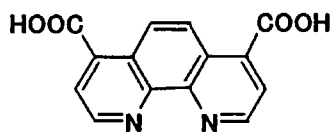
R^1 到 R^6 特别优选地为氢。

L^1 的具体例子包括但不限于由下述公式(L^1 -1)到(L^1 -4)表示的配体。



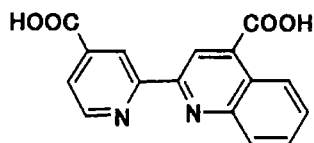
($L^1 - 1$)

2,2'-联吡啶-4,4'-二羧酸 (H_2dcbpy)



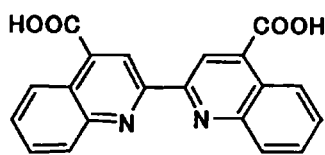
($L^1 - 2$)

1,10-邻菲咯啉-4,7-二羧酸 ($H_2dcphen$)



($L^1 - 3$)

2-(2-(4-羧基吡啶))-4-羧基喹啉 (H_2dcpq)



(L¹ - 4)

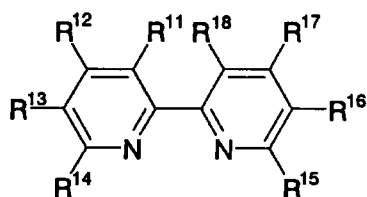
2,2'- 双喹啉-4,4'-二羧酸 (H₂dcbiq)

在这些公式(L¹-1)到(L¹-4)中, 杂环和苯环可以被取代基取代, -COOH 中的 H 可以被释放。取代基的例子包括包含六个或以下碳原子的烷基, 如甲基和乙基, 以及包括包含六个或以下碳原子的烷氧基, 如甲氧基和乙氧基。

如上所述, L² 为能够多齿配位的螯合配体, 优选地为能够二齿、三齿或四齿配位的螯合配体, 更优选地为能够二齿配位的螯合配体。具体的例子包括 2,2'-联吡啶, 1,10-邻菲咯啉, 2-(2-吡啶基)喹啉, 2,2'-双喹啉及其类似物的衍生物。

L² 可以包含或不包含取代基。L² 中的取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基, 诸如苯基和甲苯基的芳香基, 诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基, 以及羟基(-OH)。给电子功能团为特别优选的。

L² 可以为由下述公式(L²-A)表示的配体。



(L² - A)

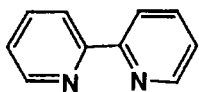
在上述公式中, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ 和 R¹⁸ 独立地代表氢、烷氧基、羟基, 或者取代或非取代烃, 或者可选地, 它们中的两个或多个与碳原子合成在一起, 形成取代的或非取代的芳烃环, 或者取代或非取代的脂肪族烃环。

R^{11} 到 R^{18} 优选地为氢、烷基或烷氧基，更优选地为氢或烷基。烷基优选地为包含六个或以下碳原子的烷基，更优选地为甲基或乙基。烷氧基优选地为包含六个或以下碳原子的烷氧基，更优选地为甲氧基或乙氧基。

优选地， R^{11} 和 R^{18} ，或者 R^{11} 到 R^{18} 中的相邻两个与碳原子结合在一起，形成可以被取代基取代的六元芳烃环。芳烃环中取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

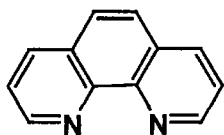
R^{11} 到 R^{18} 特别优选地为氢或甲基。可选地，特别优选地， R^{11} 和 R^{18} 与碳原子结合在一起，形成可以被诸如甲基的取代基取代的六元芳烃环，以及 R^{12} 到 R^{17} 为氢或甲基，更优选地为氢。

L^2 的具体例子包括但不限于由下述公式(L^2 -1)到(L^2 -4)表示的配体。



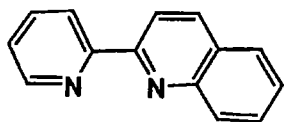
($L^2 - 1$)

2,2'-联吡啶 (bpy)



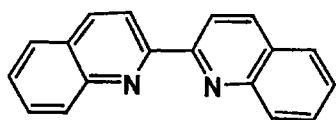
($L^2 - 2$)

1,10-邻菲咯啉 (phen)



($L^2 - 3$)

2-(2-吡啶基)喹啉 (pq)



(L² - 4)

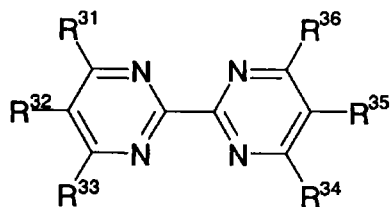
2,2'-双喹啉 (biq)

在这些公式(L²-1)到(L²-4)中, 杂环和苯环可以被取代基取代。取代基的例子包括包含六个或以下碳原子的烷基、包含六个或以下碳原子的烷氧基、未取代地或被诸如甲基的取代基取代的苯基、以及羟基。

BL 为桥连配体, 且具有包含杂原子的环状结构。包含在环状结构(共轭杂环)中的杂原子为与 M¹ 和 M² 配位的配体原子。杂原子例如可以为氮、氧、硫或磷。

BL 优选地为四配位基配体。且更优选地它可以为阴离子。BL 可以具有或不具有在环状结构(共轭杂环)上的取代基。

BL 可以为下述公式(BL-A)表示的配体。



(BL - A)

在上述公式中, R³¹, R³² 和 R³³ 独立地代表氢、或取代或非取代烃, 或者可选地, 它们中的两个或更多与碳原子结合在一起, 可以形成取代或非取代芳烃环, 或取代或非取代脂肪族环。R³⁴, R³⁵ 和 R³⁶ 独立地代表氢、或取代或非取代烃, 或者可选地, 它们中的两个或更多与碳原子结合在一起, 可以形成取代或非取代芳烃环, 或取代或非取代脂肪族环。

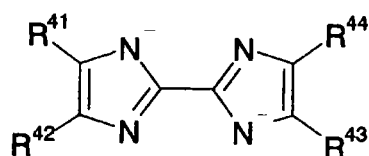
R³¹ 到 R³⁶ 优选地为氢、烷基或烷氧基, 更优选地为氢或烷基。烷基优选地为包含六个或以下碳原子的烷基, 更优选地为甲基或乙基。烷氧基优选地

为包含六个或以下碳原子的烷氧基，更优选地为甲氧基或乙氧基。

优选地， R^{31} 到 R^{36} 中的相邻两个与碳原子结合在一起，形成可以被取代基取代的六元芳烃环。芳烃环中的取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

R^{31} 到 R^{36} 特别优选地为氢或甲基，且 R^{31} 到 R^{36} 进一步优选地为氢。

BL 可以为下述公式(BL-B)表示的配体。



(BL-B)

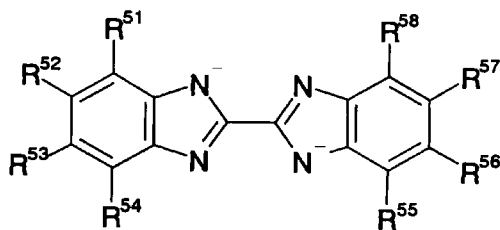
在上述公式中， R^{41} 和 R^{42} 独立地代表氢，或取代或非取代烃，或者可选地，它们与碳原子结合在一起，形成取代或非取代芳烃环，或者取代或非取代脂肪族环。 R^{43} 和 R^{44} 独立地代表氢，或取代或非取代烃，或可选地，它们与碳原子结合在一起，形成取代或非取代芳烃环，或取代或非取代脂肪族环。

R^{41} 到 R^{44} 优选地为氢、烷基或烷氧基，更优选地为氢或烷基。烷基优选地为包含六个或以下碳原子的烷基，更优选地为甲基或乙基。烷氧基优选地为包含六个或以下碳原子的烷氧基，更优选地为甲氧基或乙氧基。

优选地， R^{41} 和 R^{42} ，以及 R^{43} 和 R^{44} 与碳原子结合在一起，形成可以被取代基取代的六元芳烃环。芳烃环中取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

R^{41} 到 R^{44} 特别优选地为氢或甲基，且 R^{41} 到 R^{44} 进一步优选地为氢。特别优选地， R^{41} 和 R^{42} ，或者 R^{43} 和 R^{44} 与碳原子结合在一起，形成可以被诸如甲基的取代基取代的六元芳烃环。

在上述公式(BL-B)表示的配体中，下述公式(BL-C)表示的配体为优选的。



(BL-C)

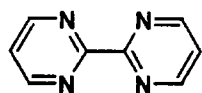
在上述公式中， R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 和 R^{54} 独立地代表氢，或者取代或非取代烃，或者可选地，它们中两个或多个与碳原子结合在一起，形成取代或非取代芳烃环，或取代或非取代脂肪族环。 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 和 R^{58} 独立地代表氢，或者取代或非取代烃，或者可选地，它们中两个或多个与碳原子结合在一起，形成取代或非取代芳烃环，或取代或非取代脂肪族环。

R^{51} 到 R^{58} 优选地为氢、烷基或烷氧基，更优选地为氢或烷基。烷基可选地为包含六个或以下碳原子的烷基，更优选地为甲基或乙基。烷氧基可选地为包含六个或以下碳原子的烷氧基，更优选地为甲氧基或乙氧基。

优选地， R^{51} 到 R^{58} 中的相邻两个与碳原子结合在一起，形成可以被取代基取代的六元芳烃环。芳烃环中取代基的例子包括诸如甲基和乙基的烷基，以及诸如甲氧基和乙氧基的烷氧基。

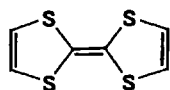
R^{51} 到 R^{58} 特别优选地为氢或甲基。且 R^{51} 到 R^{58} 进一步优选地为氢。

BL 的具体例子包括但不限于由下述公式(BL-1)到(BL-4)表示的配体。



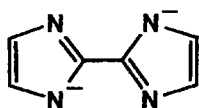
(BL-1)

2,2'-联嘧啶(bpm)



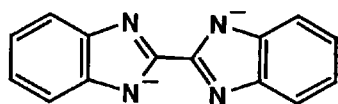
(BL-2)

四硫富瓦烯(TTF)



(BL-3)

2,2'-联咪唑负离子 (Biimidazolato) (BiIm)



(BL-4)

2,2'-联苯咪唑负离子 (Bibenzimidazolato) (BiBzIm)

在这些公式(BL-1)到(BL-4)中, 杂环和苯环可以被取代基取代。取代基的例子包括包含六个或以下碳原子的烷基, 以及包含六个或以下碳原子的烷氧基。可选地, 公式(BL-4)中的苯环上的相邻两个碳原子可以形成可以被取代基取代的新的苯环。

在用于光电转换元件的金属络合染料的情况下, BL 优选地为由上述公式(BL-3)或(BL-4)表示的配体。

$(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 可以包含作为晶体溶剂的水或有机溶剂。有机溶剂的例子包括 DMSO、乙腈、DMF、DMAC 和甲醇。对于不同晶体溶剂的数目没有特别的规定。

X 为一反荷离子, 当络合物 $[(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2]$ 为阳离子时, X 为阴离子, 而当络合物 $[(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2]$ 为阴离子时, X 为阳离子。N 为中和络

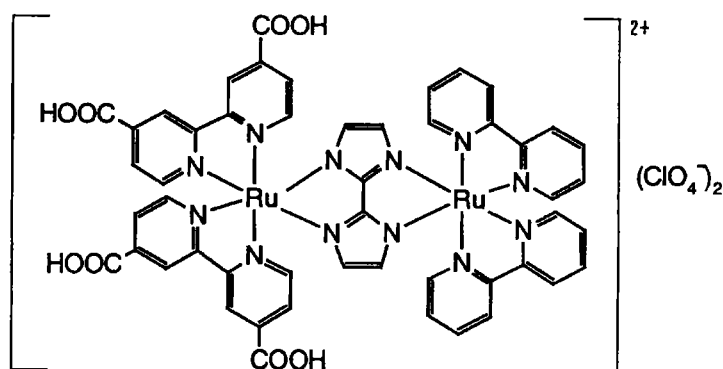
合物的电荷所需的反荷离子的数量。

当反荷离子为阴离子时，X 的具体例子包括六氟磷酸根、高氯酸根、四苯硼根、四氟硼酸根、三氟甲基硫酸根、硫氰酸根、硫酸根和硝酸根离子，还有诸如氯离子和碘离子的卤离子。

当反荷离子为阳离子时，X 的具体例子包括铵离子、四丁基铵离子、诸如钠离子的碱金属离子以及质子。

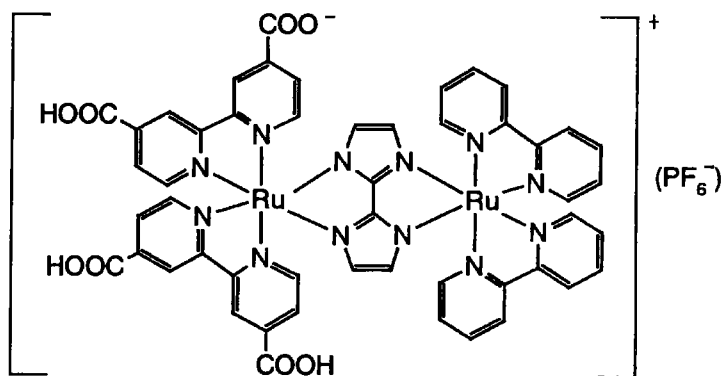
特别优选的金属络合染料为这样的金属络合物，其中 L^1 为由上述公式 (L^1 -1) 表示的配体（包括其中 -COOH 中的 H 被释放，且杂环和苯环还具有取代基）； L^2 为由上述公式 (L^2 -1) 或 (L^2 -2) 表示的配体（包括其中杂环和苯环具有取代基）；BL 为由上述公式 (BL-3) 或 (BL-4) 表示的配体（包括其中杂环和苯环具有取代基）；且 M^1 和 M^2 独立地从由钌(Ru)、锇(Os)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)和铁(Fe)组成的组中选出。

在本发明中，由通式 $(L^1)_2M^1(BL)M^2(L^2)_2(X)_n$ 表示的不对称双核金属络合物的具体例子包括但不限于，由以下公式(D-1)到(D-16)表示的那些。在这些公式(D-1)到(D-16)中，-COOH 中的 H 可以被释放。

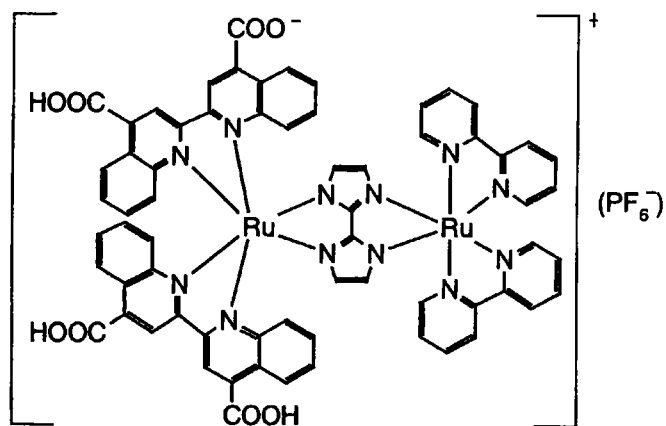
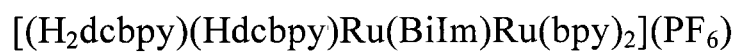


(D-1)

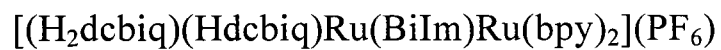


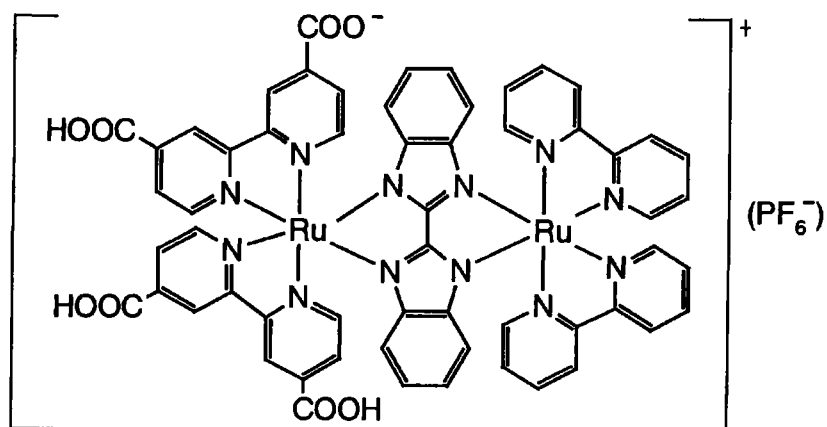


(D-2)

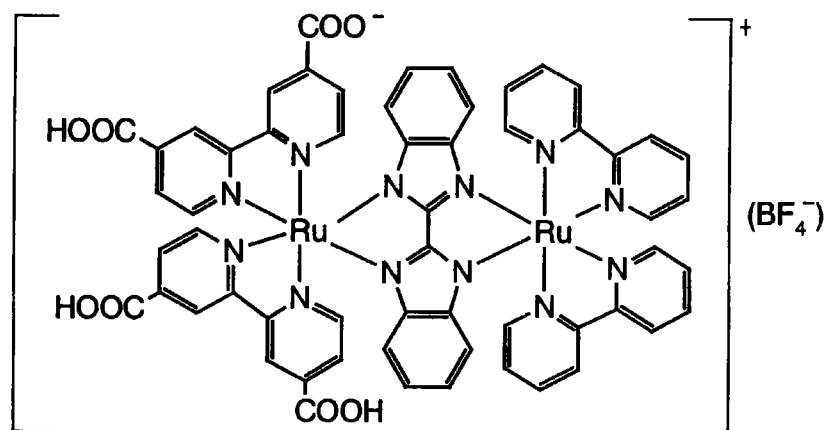
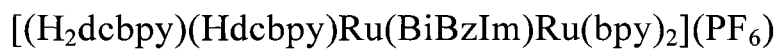


(D-3)

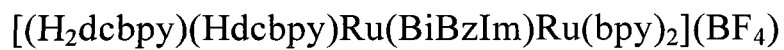


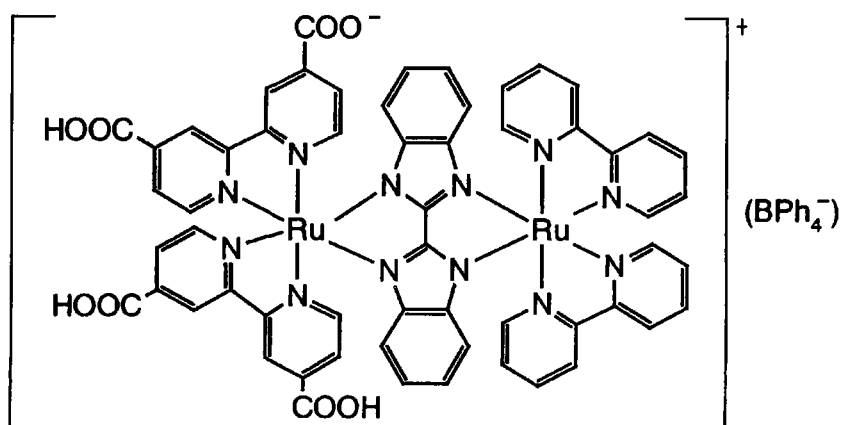


(D-4)

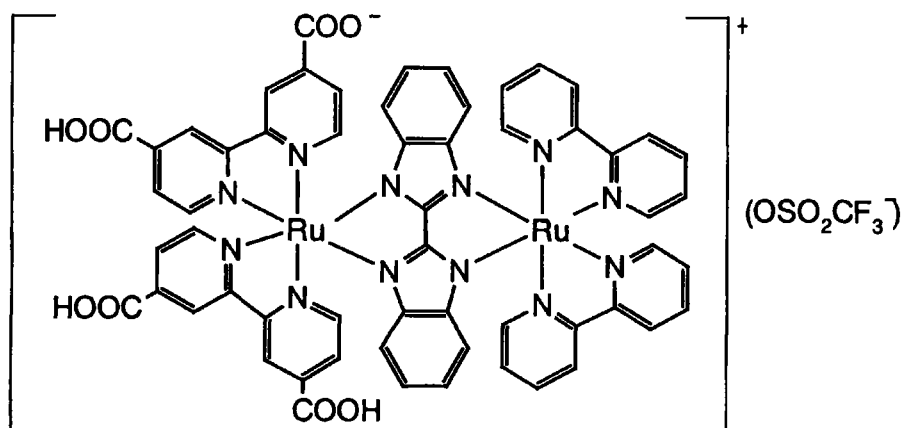
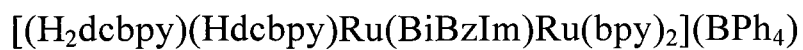


(D-5)



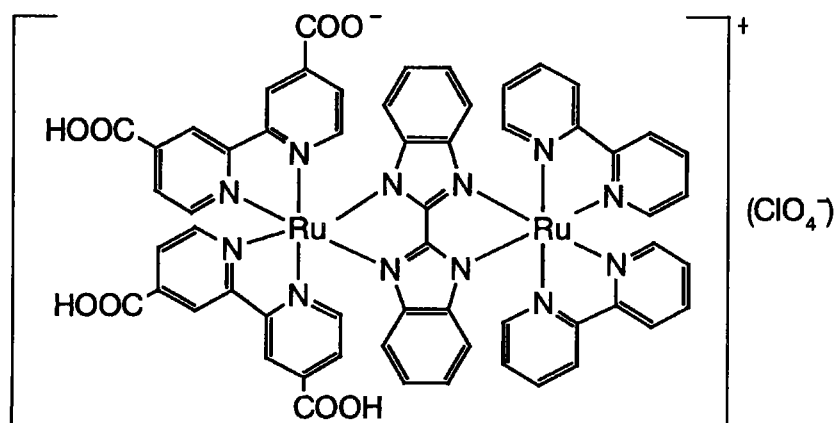


(D-6)

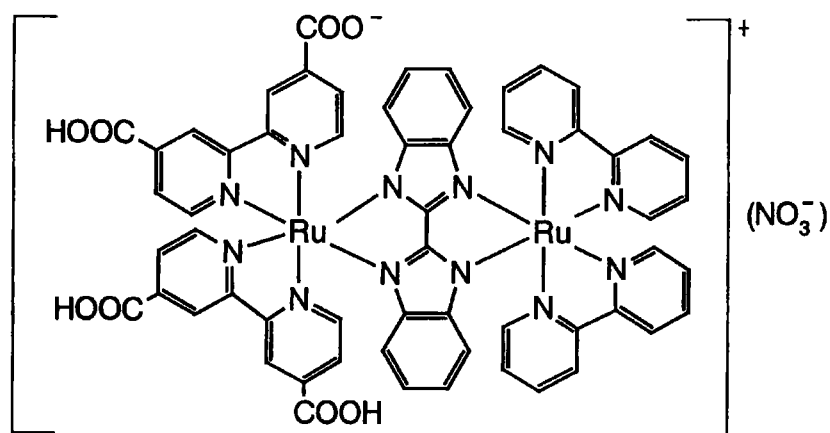
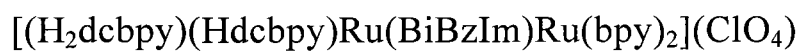


(D-7)

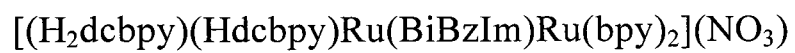


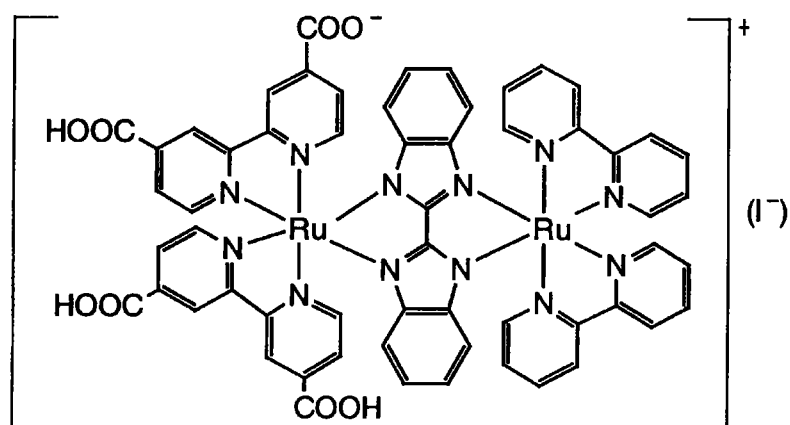


(D-8)

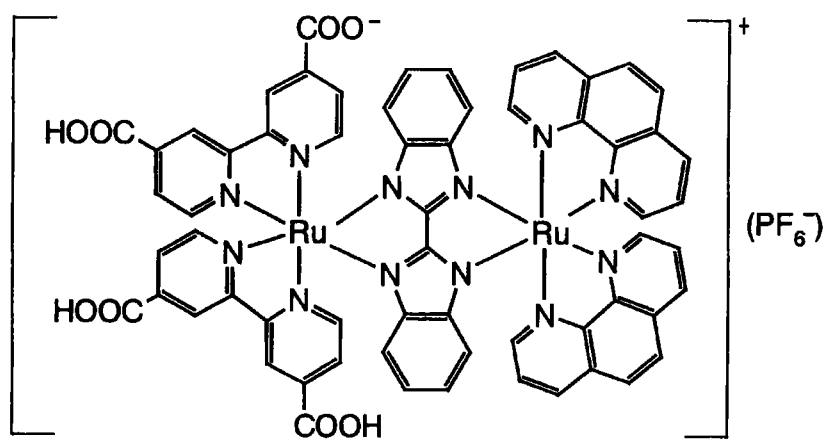
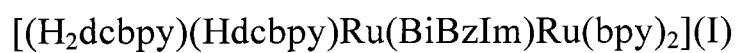


(D-9)

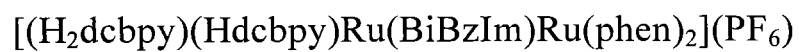


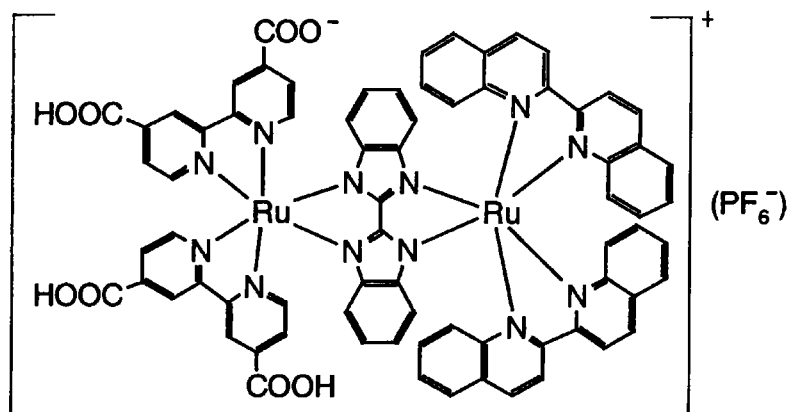


(D-10)

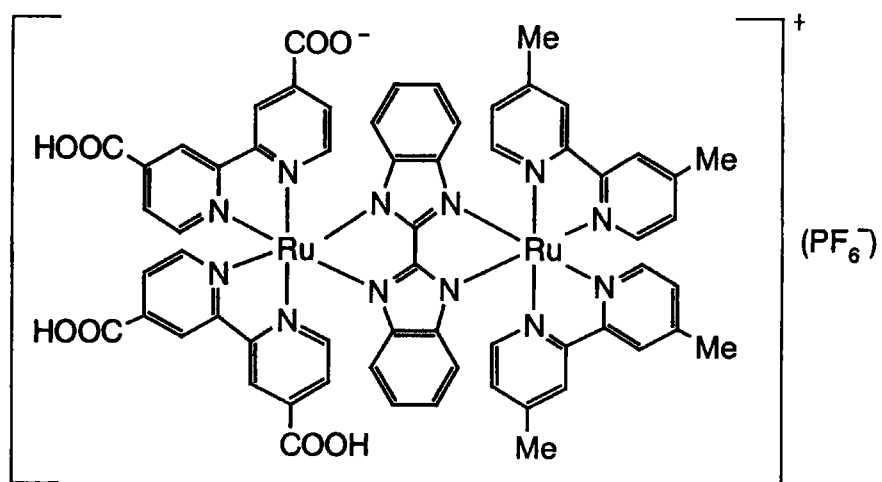
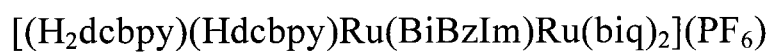


(D-11)



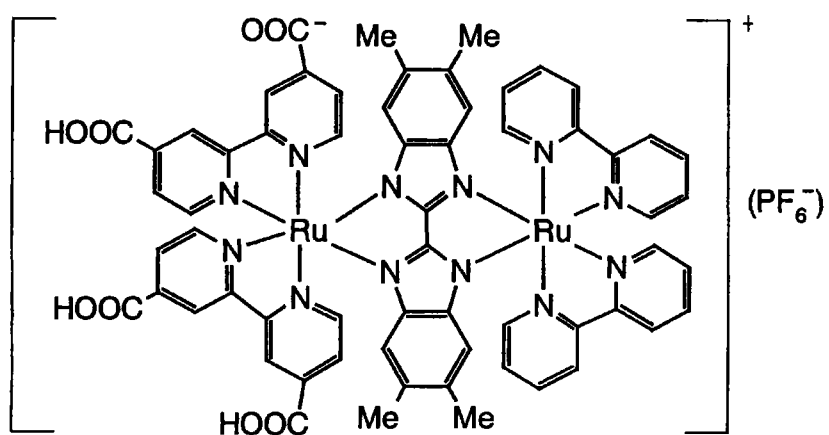


(D-12)

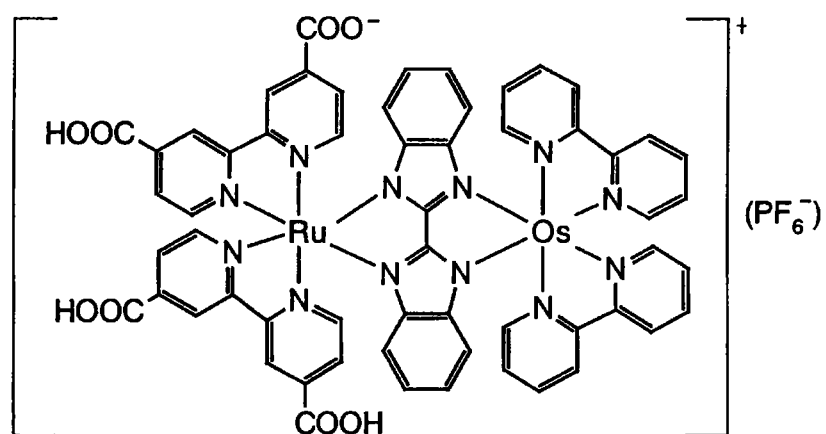


(D-13)

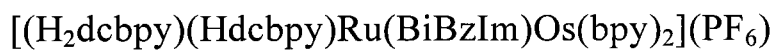


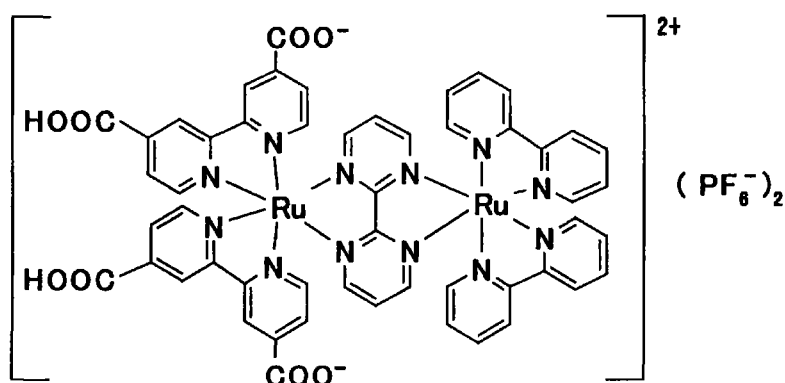


(D-14)

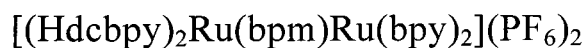


(D-15)





(D-16)



如上所述的金属络合物可以被用作金属络合染料,且被该金属络合染料敏化的半导体颗粒可以被用来生产光化学电池。

本发明中的光电转换元件包括被上述金属络合染料敏化的半导体颗粒。更具体地,被上述金属络合染料敏化的半导体颗粒被固定在电极上。

导电电极优选地为形成在透明基底上的透明电极。导电剂的例子包括诸如金、银、铜、铂和钯的金属;由掺杂有锡的氧化铟(ITO)所代表的氧化铟基化合物;由掺杂有氟的氧化铟(FTO)所代表的氧化锡基化合物;以及氧化锌基化合物。

半导体颗粒的例子包括氧化钛、氧化锌、氧化锡及其类似物。其它的例子可以包括氧化铟,氧化铌,氧化钨,氧化钒,诸如钛酸锶、钛酸钙、钛酸钡和铌酸钾的复合氧化物半导体,碲或硫化铋,硒化碲或碲化物,以及磷化镓或砷化物。半导体颗粒可以优选地为氧化物,特别优选地为氧化钛、氧化锌或者氧化锡,或者包括它们中至少一个的混合物。

半导体颗粒的主要颗粒尺寸没有限制,但通常为 1-5,000nm,优选地为 2-500 nm,特别优选地为 5-300 nm。

本发明的光化学电池具有如上所述的光电转换元件。更具体地,光化学电池具有作为电极的如上所述的本发明的光电转换元件,以及作为电极的反

电极，以及它们之间的电解层。两电极中，既用在本发明光电转换元件中的电极以及反电极，至少一个电极为透明电极。

当反电极与光电转换元件结合在一起形成光化学电池时，反电极充当阴极。尽管具有导电层的基板可以用作反电极，像如上所述的导电电极一样，但基板对于反电极来说不是必需的。金属板本身可以用作反电极。用在反电极中的导电剂的例子包括诸如铂的金属、碳以及诸如掺杂有氟的氧化铟的导电金属氧化物。

电解质（氧化还原电对）可以无限制地从任意已知材料中选取。所使用的电解质的例子包括碘和碘化物的组合物（例如，诸如碘化锂和碘化钾的金属碘化物，或诸如碘化四丁铵、碘化四丙基铵、碘化吡啶和碘化咪唑的季铵化化合物的碘化物）；溴和溴化物的组合物；氯和氯化物的组合物；烷基紫精及其还原剂的组合物；醌/对苯二酚；诸如铁(II)/铁(III)离子，铜(I)/铜(II)离子，锰(II)/锰(III)离子，以及钴(II)/钴(III)离子的过渡金属离子对；诸如氰亚铁酸盐/氰铁酸盐的络离子的组合物，四氯化钴(II)/四氯化钴(III)，四溴化钴(II)/四溴化钴(III)，六氯化铈(II)/六氯化铈(III)，六氰化钨(II)/六氰化钨(III)，六氯化铈(II)/六氯化铈(III)，六氯化铈(III)/六氯化铈(IV)，六氯化铈(IV)/六氯化铈(V)，六氯化铈(III)/六氯化铈(IV)，以及六氯化铈(IV)/六氯化铈(V)；诸如钴、铁、钨、锰、镍和铈的过渡金属，和共轭杂环及其衍生物所形成的化合物，诸如联吡啶及其衍生物、四吡啶及其衍生物，以及邻菲咯啉及其衍生物；环戊二烯及其衍生物，和金属的混合物，该金属诸如二茂铁/二茂铁离子，二茂钴/二茂钴离子，以及二茂钨/二茂钨离子；以及卟啉化合物。较优的电解质为碘和碘化锂的组合物，或者季铵化合物的碘化物。电解质可以为有机溶剂中的溶液，熔盐，电解质注入到聚合物中的所谓的胶体电解质，或者固体电解质。

本发明的光化学电池可以通过任意传统方法来生产。

例如，在透明电极上涂上含半导体颗粒（如氧化物）的膏状物，然后将其煅烧形成半导体颗粒的薄膜。当半导体颗粒薄膜为二氧化钛时，在温度为 450

℃下进行煅烧，且反应时间为 30 分钟。具有该薄膜的透明电极被浸入染料溶液中，用于支撑半导体颗粒上的染料，以生产光电转换元件。然后，光电转换元件与作为反电极的一透明电极相结合，在该透明电极上蒸发沉积有铂或碳，且电解溶液被渗透到它们之间的空隙中，以生产本发明的光化学电池。

示例

本发明将结合以下示例进行更具体的描述。然而，本发明并不限于这些示例。

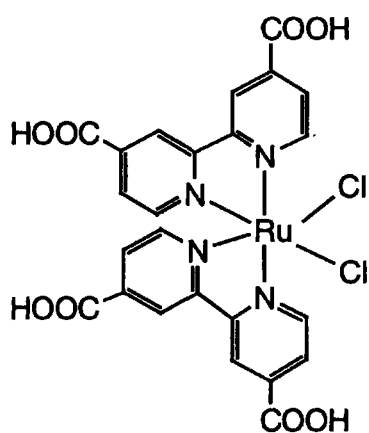
(对比示例 1)

双核金属络合染料(D-4) $[(H_2dcbpy)(Hdcbpy)Ru(BiBzIm)Ru(bpy)_2](PF_6)$ 的合成

(在 pH 为 2.5 时离析的 D-4 的合成)

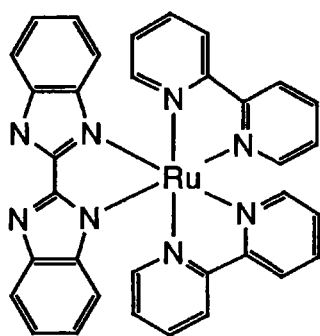
1、单核金属络合物 $(H_2dcbpy)_2RuCl_2$ (M¹C-1)的合成

在氮保护气氛下，在 500mL 三颈烧瓶中放置有商业上可获得的 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (2.53 g, 9.68 mmol)、 H_2dcbpy (4.50 g, 18.4 mmol) 以及 300 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺，且该混合物在 2.45 GHz 微波照射下被回流 45 分钟。在冷却之后，该混合物被过滤，得到的滤液在真空中被蒸发到干燥。得到的残余物用丙酮/二乙醚(1:4)进行洗涤，300 mL 的 2 mol/L 盐酸被加入到其中，且该混合物通过超声波来搅拌 20 分钟，然后不用超声波搅拌 2 小时。在搅拌之后，不溶物质通过过滤被收集，且通过 2 mol/L 盐酸、丙酮/二乙醚(1:4)，以及二乙醚来进行洗涤。在真空下干燥之后，得到 5.75 g 的 M¹C-1。

(M¹C-1)

2、单核金属络合物(BiBzIm)Ru(bpy)₂ (M²C-2)的合成

在氮保护气氛下，在 300 mL 三颈烧瓶中放置有 Ru(bpy)₂Cl₂ (4.02 g, 7.7 mmol)、如 Inorg. Chem.,34, 5979(1995)中所描述的 2,2'-双苯并咪唑基 (BiBzImH₂) (2.18 g, 9.3 mmol)，以及 100 mL 乙二醇，且该混合物在 2.45 GHz 微波照射下被回流 5 分钟。在冷却之后，35 mL 的 10 % 甲醇锂在甲醇中的溶液被添加到混合物中，然后使用 2.45 GHz 微波在 60 °C 下照射混合物 10 分钟。在冷却之后，将 200 mL 水添加到混合物中。搅拌得到的混合物，然后通过过滤来收集沉淀。使用水、冷却的甲醇和二乙醚来洗涤沉淀物。在真空中干燥之后，得到 5.7708 g 的 M²C-2。随后，在氮保护气氛下，所得到的 5.77 g 沉淀物被添加到 200 mL 甲醇中，然后将 10 mL 的 10 % 甲醇锂在甲醇中的溶液添加到其中。悬浮液被回流 1 小时。在冷却之后，通过过滤来收集沉淀物，且用冷甲醇、水和二乙醚来洗涤沉淀物。在真空中干燥之后，得到 5.02 g 的 M²C-2。

(M²C-2)

3、D-4 的合成

在氮保护气氛下，在 300 mL 三颈烧瓶中放置 M¹C-1 (0.601 g, 0.86 mmol) 和 100 mL 乙醇/水(1:1)，然后将 3.7 mL 的 1 mol/L 氢氧化钠水溶液滴加到其中，得到一溶液。在溶液中添加 M²C-2 (0.621 g, 0.91 mmol)，且该混合物在 2.45 GHz 微波照射下被回流 30 分钟。在混合物被冷却之后，少量的不溶物通过过滤被移除，滤液中的乙醇在真空下被蒸发。得到的悬浮物被过滤，并将 0.5 mol/L 六氟磷酸水溶液滴加到滤液中，直到 pH 值变为 2.5。得到的混合物在 4 °C 下冷却过夜。然后，沉淀的络合物通过过滤来收集，并用 pH 值为 2.5 的六氟磷酸水溶液、丙酮/二乙醚(4:1)以及二乙醚进行洗涤。在真空下干燥之后，得到 1.11 g 的 D-4。

(示例 1)

(在 pH 为 2.8 时离析的 D-4 的合成)

在氮保护气氛下，在 500 mL 三颈烧瓶中放置有 M¹C-1 (1.50 g, 2.16 mmol) 和 300 mL 乙醇/水(1:1)，然后将 8.7 mL 的 1 mol/L 氢氧化钠水溶液滴加到其中，得到一溶液。在溶液中添加 M²C-2 (1.55 g, 2.27 mmol)，且该混合物在 2.45 GHz 微波照射下被回流 30 分钟。在混合物被冷却之后，少量的不溶物通过过滤被移除，滤液中的乙醇在真空下被蒸发。得到的悬浮物被过滤，并将 0.5 mol/L 六氟磷酸水溶液滴加到滤液中，直到 pH 值变为 2.8。所得到的混合物在 4 °C 下冷却过夜。然后，沉淀的络合物通过过滤来收集，并用 pH 值为

2.8 的六氟磷酸水溶液、丙酮/二乙醚(4:1)以及二乙醚进行洗涤。在真空下干燥之后,得到在 pH 值为 2.8 时离析的 2.61 g 的 D-4。

(示例 2)

(在 pH 为 3.5 时离析的 D-4 的合成)

如“D-4 的合成”中所描述的得到 1.46 g 的 D-4。如此得到的 D-4 (1.13 g) 被悬浮在水中,然后将氢氧化钠水溶液滴加到悬浮液中,直到 pH 值变为 10,以将 D-4 再溶解在水中。随后,0.5 mol/L 六氟磷酸水溶液滴加到得到的溶液中,直到 pH 值变为 3.5。得到的混合物在 4 °C 下冷却过夜。然后,沉淀的络合物通过过滤来收集,并用 pH 值为 3.5 的六氟磷酸水溶液、丙酮/二乙醚(4:1)以及二乙醚进行洗涤。在真空下干燥之后,得到在 pH 值为 3.5 时离析的 0.866 g 的 D-4。

(示例 3)

(在 pH 为 3.8 时离析的 D-4 的合成)

如“D-4 的合成”中所描述的得到 1.21g 的 D-4。如此得到的 D-4 (1.02 g) 被悬浮在水中,然后将氢氧化钠水溶液滴加到悬浮液中,直到 pH 值变为 10,以将 D-4 再溶解在水中。随后,0.5 mol/L 六氟磷酸水溶液滴加到得到的溶液中,直到 pH 值变为 3.8。得到的混合物在 4 °C 下冷却过夜。然后,沉淀的络合物通过过滤来收集,并用丙酮/二乙醚(4:1)以及二乙醚进行洗涤。在真空下干燥之后,得到在 pH 值为 3.8 时离析的 0.681g 的 D-4。

(示例 4)

(在 pH 为 4.0 时离析的 D-4 的合成)

如“D-4 的合成”中所描述的得到 1.15g 的 D-4。如此得到的 D-4 (1.12 g) 被悬浮在水中,然后将氢氧化钠水溶液滴加到悬浮液中,直到 pH 值变为 10,以将 D-4 再溶解在水中。随后,0.02 mol/L 六氟磷酸水溶液滴加到得到的溶液中,直到 pH 值变为 4.0。得到的混合物在 -20 °C 下冷却过夜。然后,沉淀的络合物通过过滤来收集,并用丙酮/二乙醚(4:1)以及二乙醚进行洗涤。在真空

下干燥之后,得到在 pH 值为 4.0 时离析的 0.353g 的 D-4。

(示例 5)

1、多孔二氧化钛电极的制备

(多孔二氧化钛电极的制备)

用于透明层的二氧化钛膏状物 PST-18NR 和用于扩散层的二氧化钛膏状物 PST-400C (由 Catalysts & Chemicals Industries 有限公司制造),被用丝网漏印机(screen printer)涂施在透明导电玻璃电极(由 Asahi Glass 有限公司制造)上。因此得到的薄膜在 25 °C 的大气中 5 分钟 60%被老化,然后老化的薄膜在 450°C 被煅烧 30 分钟。在冷却之后,薄膜再次经受同样的处理,以实现预设的厚度,从而制备 16 mm² 多孔二氧化钛电极。

2、吸附染料的多孔二氧化钛电极的制备

多孔二氧化钛电极被浸入 30°C 下的 IPA 中的 D-4 的饱和染料溶液中 20 小时,然后其被干燥,以制备吸附染料的多孔二氧化钛电极,用于确定普通的光电转换效率。另一多孔二氧化钛电极被浸入 30°C 下的叔丁醇/乙腈(1:1)中的 D-4 的饱和染料溶液中 40 小时,然后其被干燥,以制备吸附染料的多孔二氧化钛电极,用于确定耐用性。

3、光化学电池的制备

如此得到的吸附有染料的多孔二氧化钛电极与铂板(反电极)结合在一起。然后,电解溶液通过毛细管作用被渗透到这些电极之间的空隙中,以制备光化学电池。在用来确定普通的光电转换效率的光化学电池中使用的电解溶液,为在 3-甲氧基丙氰中分别溶解 0.1 mol/L 碘化锂、0.05 mol/L 碘、0.5 mol/L 4-叔丁基吡啶以及 0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-碘化丙基咪唑而得到的溶液。在用来确定耐用性的光化学电池中所用的电解溶液,为在 γ -丁内脂中分别溶解 0.1 mol/L 碘、0.5 mol/L 甲基苯并咪唑和 0.6 mol/L 1,2-二甲基-3-碘化丙基咪唑而得到的溶液。

4、光电转换效率的确定

在使用太阳模拟器(由 EKO Instruments 有限公司制造)生成的 100 mW/cm^2 的人工太阳光的照射下,来确定上述制备的光化学电池的光电转换效率。光电转换效率的测量结果如图 1 所示。

如图 1 所示,包括本发明的在 pH 值为 3.5 或更高时离析的双核金属络合染料的光化学电池,与包括在 pH 值为 2.5 时离析的双核金属络合染料的光化学电池相比,具有较高的光电转换效率。

5、耐用性的确定

上述制备的光化学电池在预设时间内被置于 85°C 的暗处。在光化学电池被返回到室温下后,在使用太阳模拟器(由 EKO Instruments 有限公司制造)生成的 100 mW/cm^2 的人工太阳光的照射下,光电转换效率(η) 被确定。光电转换效率的变化与光化学电池被置于 85°C 下的暗处的时间周期的关系如图 2 所示。

如图 2 所示,包括在 pH 值为 3.8 时离析的双核金属络合染料的光化学电池,与包括 pH 值为 2.8 时离析的双核金属络合染料的光化学电池相比,具有较高的耐用性。

工业应用

如上所述,在本发明中,可以提供一种金属络合染料,以生产具有较高光电转换效率和较高耐用性的光化学电池。

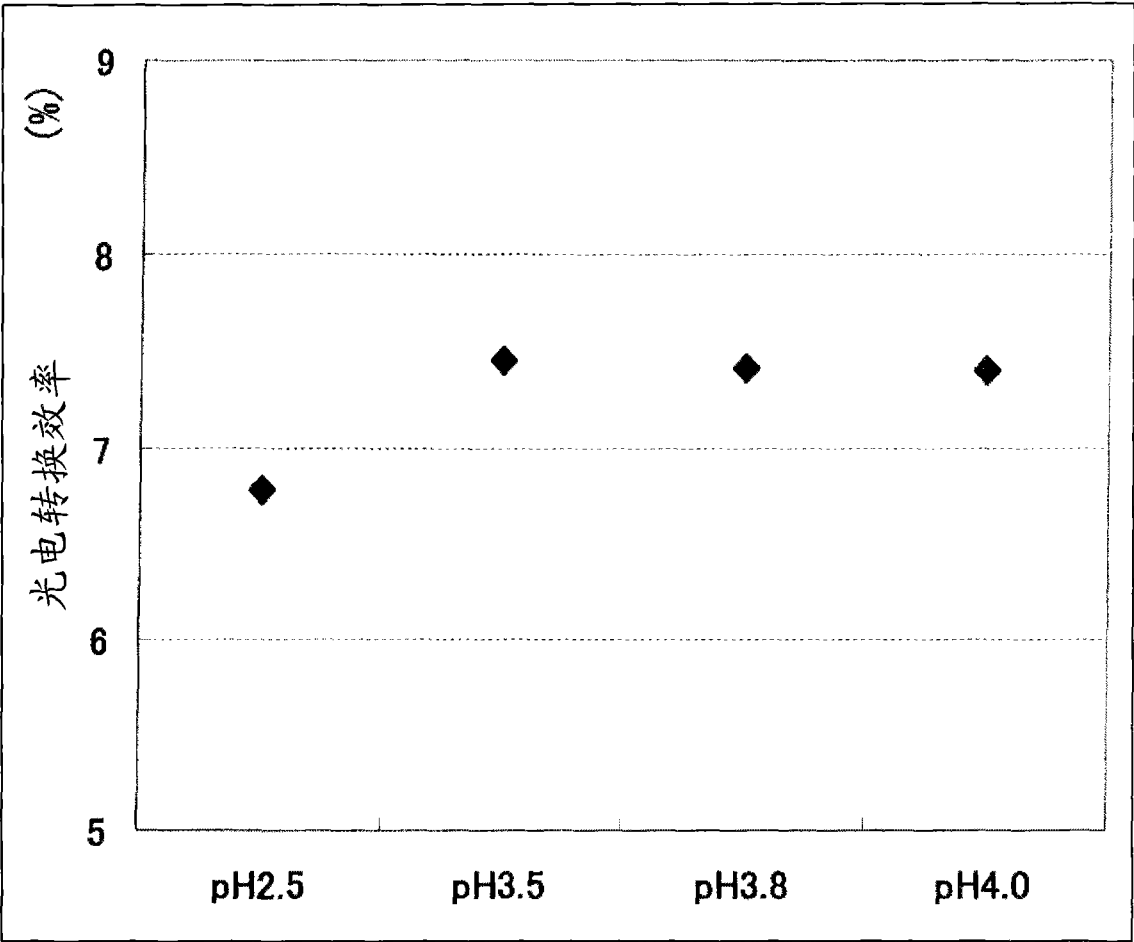


图 1

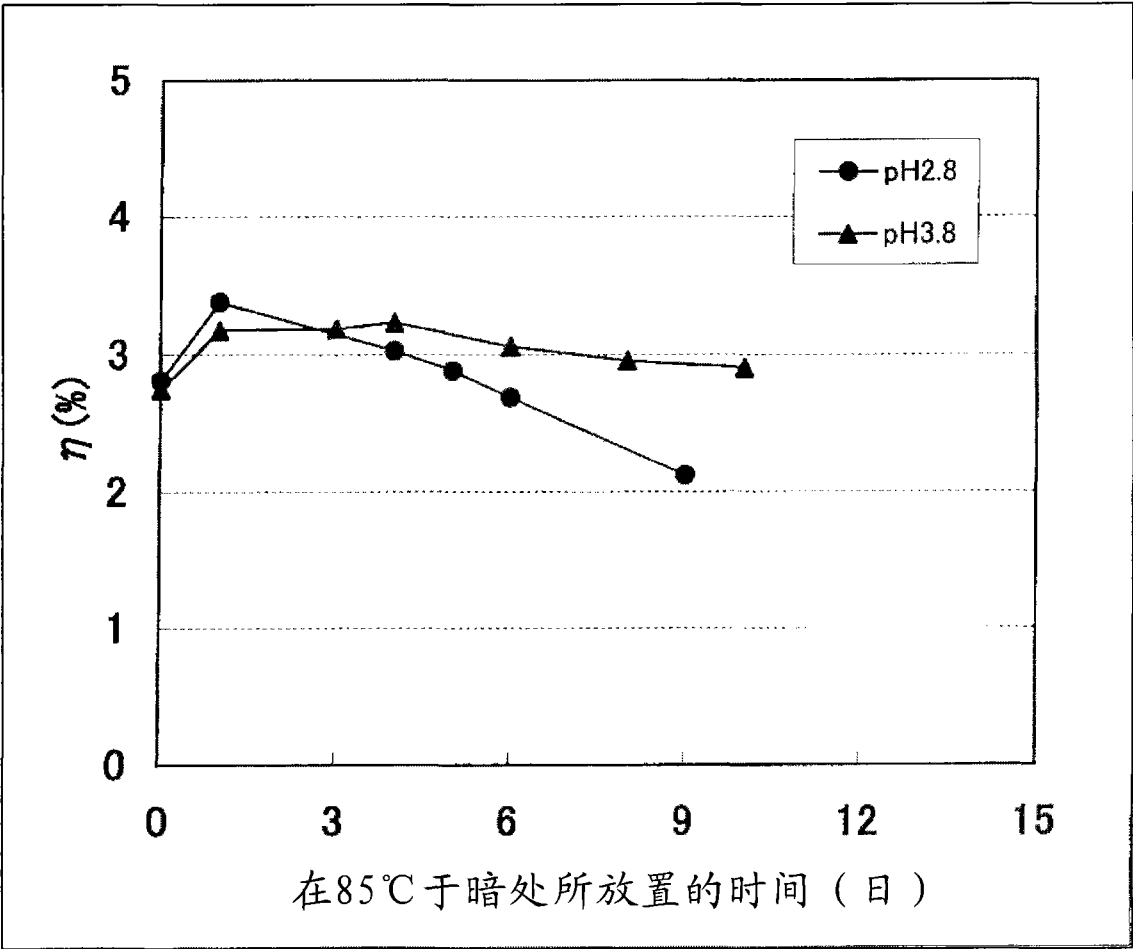


图 2