

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 12 月 11 日(11.12.2014)



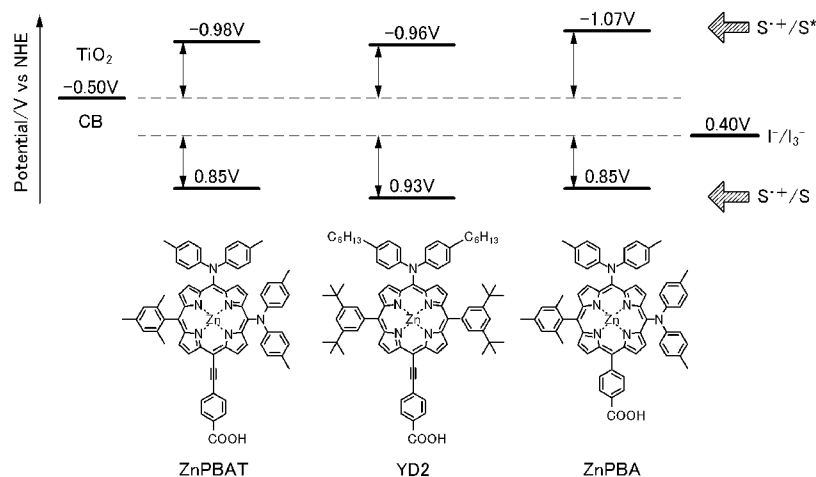
(10) 国際公開番号
WO 2014/196325 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 47/00 (2006.01) *H01G 9/20* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062804
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 14 日(14.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-120079 2013 年 6 月 6 日(06.06.2013) JP
- (71) 出願人: 日本写真印刷株式会社(NISSHA PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6048551 京都府京都市中京区壬生花井町 3 番地 Kyoto (JP). 国立大学法人京都大学(KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 今堀 博(IMAHORI, Hiroshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 黒飛 敬(KUROTOBI, Kei); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: PORPHYRIN COMPLEX AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: ポルフィリン錯体及び色素増感太陽電池



(57) Abstract: [Problem] To provide a porphyrin complex that has exceptional light collection characteristics, and that when employed as a sensitizing dye in a dye-sensitized solar cell, is able to improve the cell characteristics. [Solution] The present invention relates to a porphyrin complex comprising metal atoms and a porphyrin derivative. The porphyrin derivative has one attracting group and at least two electron-donating groups, which are bonded to the porphyrin ring. The attracting group is an aryethynyl group substituted with a functional group having attraction and electron-withdrawing properties (the aryl ring may have additional substituent groups). The at least two electron-donating groups are bonded to the porphyrin ring, in an asymmetric positional relationship with respect to the aryethynyl group.

(57) 要約: 【課題】集光特性に優れ、さらに色素増感太陽電池における増感色素として用いられる場合に電池特性を向上させ得るポルフィリン錯体を実現する。【解決手段】本発明は、金属原子とポルフィリン誘導体とからなるポルフィリン錯体に関する。ポルフィリン誘導体は、ポルフィリン環に結合された1つの吸着基と少なくとも2つの電子供与性基とを有する。吸着基は、吸着性かつ電子吸引性の官能基で置換されたアリールエチニル基(アリール環はさらに置換基を有していても良い)であり、少なくとも2つの電子供与性基が、アリールエチニル基に対して非対称な位置関係でポルフィリン環に結合している。

WO 2014/196325 A1

WO 2014/196325 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： ポルフィリン錯体及び色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、金属原子とポルフィリン誘導体とからなるポルフィリン錯体、及びこれを用いた色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 光エネルギーを直接的に電力に変換することができる太陽電池は、再生可能かつクリーンなエネルギー源として注目されている。現在普及している太陽電池は、シリコン太陽電池が主流であるが、増感色素を用いる色素増感太陽電池は、シリコン太陽電池と比較してコスト、製造性、意匠性等に優れている。このため、この色素増感太陽電池に関する研究開発が精力的に行われている。色素増感太陽電池の中では、ルテニウム錯体からなる増感色素を含むものを用いることで、10%を超えるエネルギー変換効率を達成し得ることが知られている。しかし、ルテニウムは高価かつ希少な金属であるため、製造コストが比較的高くなりがちであり、また、資源的な制約も受ける。このため、より安価で資源的な制約の少ない増感色素の開発が望まれている。

[0003] ポルフィリンは、分子設計の容易性や吸光係数の大きさ、安価な合成可能性等の点において、増感色素としての有用性を備えた化合物である。そこで、ポルフィリン誘導体を含むポルフィリン錯体を増感色素として用いる色素増感太陽電池において、集光特性の向上を狙って、ポルフィリン誘導体の分子構造を最適化するための研究が進められている。例えば米国特許出願公開第2013/0042916号明細書（特許文献1）では、4箇所のメソ位の少なくとも1箇所をカルボキシアリアル基で置換したポルフィリン環の他のメソ位にジアリアルアミノ基を導入した場合の、置換基数及び置換位置が電池特性に与える影響について検討されている。

[0004] 特許文献1のFig.1, Fig.2等には、メソ位に導入するジアリアルアミノ基の個数を増やすことにより、集光特性を向上させ得ることが示されている。

また、メソ位に2つのジアリールアミノ基を導入する場合において、*t r a n s*型とすることにより、*c i s*型や*b i s*型に比べて集光特性を向上させ得ることが示されている。その一方で、エネルギー変換効率や短絡電流密度、開放電圧等に基づく総合的な電池特性に注目した場合には、メソ位に導入するジアリールアミノ基を1つだけとする場合の方が、優れた特性を有することが示されている（Fig.5～Fig.10, TABLE 1等）。このように、特許文献1の検討を参照すれば、集光特性の向上要因である置換基数の増大が、必ずしも電池特性の向上のために有効には働いていなかったことが分かる。このため、電池特性をさらに向上させ得る余地が残っていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許出願公開第2013／0042916号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そこで、集光特性に優れ、さらに色素増感太陽電池における増感色素として用いられる場合に電池特性をも向上させ得る新規なポルフィリン錯体の実現が望まれる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らの検討によれば、電極材料に対する吸着基として電子吸引性の高い置換基をポルフィリン環に導入するとともに複数の電子供与性基をポルフィリン環に導入して、プッシュ・プル型の分子構造とすることで、分子の電荷移動性が高まることが分かった。また、例えば2つの電子供与性基を*t r a n s*型となるように導入する場合等のようにポルフィリン錯体の分子構造が対称的である場合には、電子吸引性の吸着基を含む分子軸における電子密度が極めて低くなることを見出した。これらの新規な知見に基づき、ポルフィリン錯体の分子構造をプッシュ・プル型としつつ吸着基を含む分子軸における電子密度を高めることができれば、電池特性を大きく向上させ得ると

の予測の下、鋭意研究の結果、本発明が完成された。

[0008] 本発明に係る、金属原子と、この金属原子に配位したポルフィリン誘導体と、からなるポルフィリン錯体の特徴構成は、

前記ポルフィリン誘導体は、ポルフィリン環に結合された1つの吸着基と、前記ポルフィリン環と共に π 共役系を形成する状態で当該ポルフィリン環に結合された少なくとも2つの電子供与性基と、を有し、

前記吸着基は、吸着性かつ電子吸引性の官能基で置換されたアリールエチニル基（アリール環はさらに置換基を有していても良い）であり、

少なくとも2つの前記電子供与性基が、前記アリールエチニル基に対して非対称な位置関係で前記ポルフィリン環に結合している点にある。

[0009] この特徴構成によれば、色素増感太陽電池の電極材料に対する吸着基として吸着性かつ電子吸引性の官能基で置換されたアリールエチニル基を採用することで、これと電子供与性基とによりプッシュ・プル型の分子構造が実現される。よって、分子の電荷移動性を高めることができる。また、電子供与性基の個数を複数とすることで、集光特性を有効に向上させることができる。

[0010] このとき、複数の電子供与性基をアリールエチニル基に対して非対称な位置関係でポルフィリン環に結合させることで、ポルフィリンを主体とする π 共役系を非対称的に拡張することができる。よって、アリールエチニル基を含む分子軸における電子密度を高めることができる。また、アリールエチニル基は、それ自体、三重結合を有しており、この三重結合はポルフィリン環の π 電子と共役して π 共役系がさらに拡張されるため、集光特性をさらに向上させることができる。また、アリールエチニル基の三重結合部位における電子密度が高まるため、電極材料に対する吸着性及び電子注入効率を有効に向上させることができる。従って、このポルフィリン錯体を色素増感太陽電池における増感色素として用いることで、エネルギー変換効率や耐久性能等の電池特性を有効に向上させることができる。

[0011] 以下、本発明の好適な態様について説明する。

[0012] 1つの態様として、前記アリールエチニル基が、前記ポルフィリン環の4箇所のメソ位の1つに結合しており、2つの前記電子供与性基が、前記アリールエチニル基が結合したメソ位に対して、隣接するメソ位及び対向するメソ位にそれぞれ結合していると好適である。

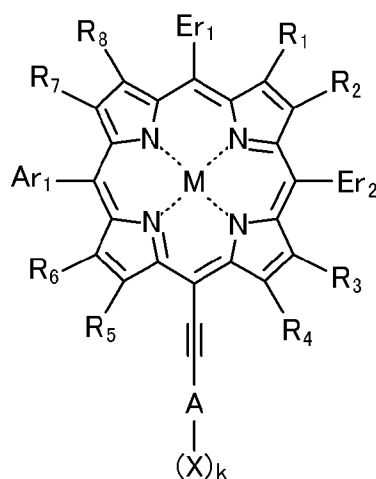
[0013] この構成によれば、電池特性を有効に向上させ得るポルフィリン錯体を、比較的簡単な合成ルートで合成可能とすることができる。

[0014] 1つの態様として、前記電子供与性基は、ジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していても良い）であると好適である。

[0015] この構成によれば、安定かつ電子供与性の高いジアリールアミノ基を用いることで、分子の電荷移動性を有効に高めることができる。よって、電極材料に対する電子注入効率を有効に向上させることができ、電池特性を有効に向上させることができる。

[0016] 本発明のポルフィリン錯体は、その好適な一態様として、具体的には、下記の一般式で表される。

[化1]



[式中、Aは、置換基を有していても良いアリーレン基を表し、Xは、カルボキシル基、水酸基、スルホン基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、kは、5以下の整数を表し、Er1、Er2は、同一又は相異なり、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成可能な電子供与性基を表し、Ar1は、置換基を有していても良いアリール基を表し、R1～R8は、同一又は相異なり、

水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、又はハロゲン原子を表し、 $A r 1$ と $R 6$ 及び $R 7$ の少なくとも一方とは、それらの間で縮合環を形成していても良く、 M は、金属原子を表す。]

[0017] 本発明に係る色素増感太陽電池の特徴構成は、上述したポルフィリン錯体を増感色素として金属酸化物の粒子に吸着させてなる多孔質層を有する第一電極と、前記多孔質層を挟んで前記第一電極に対向して配置される第二電極と、前記第一電極と前記第二電極との間に封入される電解液と、を備える点にある。

[0018] この特徴構成によれば、エネルギー変換効率や短絡電流密度、開放電圧等の特性に優れた色素増感太陽電池を実現することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]色素増感太陽電池の概略構成を示す概念図

[図2]実施例1のポルフィリン錯体（ $Z n P B A T$ ）の合成手順を示す図

[図3]各ポルフィリン錯体の光吸収スペクトル

[図4]各ポルフィリン錯体のエネルギーダイアグラム

[図5]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池の初期エネルギー変換効率を示すグラフ

[図6]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池における $C D C A$ 添加による効果を示すグラフ

[図7]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池におけるエージング効果を示すグラフ

[図8]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池の電流－電圧曲線

[図9]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池の電池性能の評価結果を示す表

[図10]各ポルフィリン錯体を含む色素増感太陽電池の作用スペクトル

[図11]実施例2のポルフィリン錯体（ $Z n P B A T - o - C 8$ ）の合成手順を示す図

[図12]実施例3のポルフィリン錯体（ZnPBAT-used）の合成手順を示す図

発明を実施するための形態

[0020] 本発明に係る色素増感太陽電池及びそれに用いられるポルフィリン錯体の実施形態について、図面を参照して説明する。まず、本実施形態に係る色素増感太陽電池1の全体構成について説明する。図1に示すように、色素増感太陽電池1は、第一電極としての光電極10と、この光電極10に対向して配置される第二電極としての対極20と、光電極10と対極20との間に封入される電解液30とを備えている。

[0021] 光電極10は、導電性基板12と、この導電性基板12の表面に形成された多孔質層14とを有する。導電性基板12は、透明基板上に透明な導電層が形成されたものである。光電極10用の透明基板としては、例えば、石英基板等のガラス基板、及びポリエチレンテレフタレート基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板等を用いることができる。導電層は、酸化スズ（SnO₂）やフッ素ドープ酸化スズ（FTO）、酸化インジウムスズ（ITO）等の透明性導電膜により構成することができる。

[0022] 導電性基板12の導電層上には、多孔質層14が積層されている。多孔質層14は、ポーラス状に集積された金属酸化物粒子15と、金属酸化物粒子15の表面に吸着した増感色素16とを有する。金属酸化物粒子15を構成する金属酸化物としては、例えばTi、Sn、Zn、Fe、W、Zr、Hf、Sr、In、Ce、Y、La、V、Nb、又はTaの酸化物が例示される。これらの中では、TiO₂、SnO₂、ZnO、ZrO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅が好ましく、TiO₂を特に好適に用いることができる。金属酸化物粒子15は、ナノサイズ～サブミクロンサイズの粒子とすることができる。増感色素16は、光エネルギーを吸収して励起し、金属酸化物粒子15に電子を注入する機能を有する。本発明に係る色素増感太陽電池は、このような増感色素16として、特定の分子構造を有するポルフィリン錯体を用いる点に特徴を有する。ポルフィリン錯体の詳細については、後述する。

- [0023] 対極 20 は、基板上に導電層が形成された導電性基板 22 を有する。導電性基板 22 は、基板上に導電層が形成されたものである。対極 20 用の基板としては、例えば、石英基板等のガラス基板、ポリエチレンテレフタレート基板やポリカーボネート基板等のプラスチック基板、及びアルミニウム基板やステンレス基板等の金属基板等を用いることができる。導電層は、光電極 10 と同様に、酸化スズ (SnO_2) やフッ素ドープ酸化スズ (FTO)、酸化インジウムスズ (ITO) 等の透明性導電膜により構成することができる。対極 20 は、例えば白金や炭素等からなる触媒層を有していても良い。
- [0024] 光電極 10 と対極 20 とは、多孔質層 14 を挟んで対向して配置されている。また、これらは、光電極 10 の表面の導電層に積層された多孔質層 14 と対極 20 の表面の導電層とが隙間を隔てて対向するように配置されている。このため、光電極 10 と対極 20 との間には、スペーサ (図示せず) が設けられている。スペーサは、例えばポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂等のプラスチック製材料を用いて構成することができる。スペーサは、例えば矩形枠状に形成されて光電極 10 及び対極 20 の周縁部に設けられ、両極間の間隔を規定するとともに密閉された閉空間を両極間に形成している。
- [0025] 光電極 10 と対極 20 とスペーサとの間の閉空間には、電解液 30 が封入されている。電解液 30 は、対極 20 から光電極 10 へと電子を輸送する機能を有する。電解液 30 は、多孔質層 14 において金属酸化物粒子 15 に電子注入を果たした増感色素 16 に電子を供与することができるイオンが含まれているものであれば特に限定されない。電解液 30 としては、レドックス対を形成する例えば I^-/I_3^- を含むヨウ素系の電解液、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ を含む臭素系の電解液、 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ を含むコバルト系の電解液、キノン/ハイドロキノンを含むキノン系の電解液等を用いることができる。これらは、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等の非水溶媒 (単独でも良いし、混合溶媒であっても良い) に電解質を溶解させた状態で使用することができる。

[0026] 光電極 10 に太陽光や室内光等の光が入射すると、この入射光はほとんど吸収されることなく導電性基板 12 を透過して、大部分が多孔質層 14 に到達する。そして、多孔質層 14 に到達した入射光が増感色素 16 に照射されると、この増感色素 16 は光エネルギーを吸収して励起する。この励起により、増感色素 16 のエネルギー準位が金属酸化物粒子 15 を構成する金属酸化物の伝導帯よりも所定レベル以上高くなると、増感色素 16 から金属酸化物粒子 15 へと電子が注入される。注入された電子は、光電極 10 で集電される。

[0027] 一方、金属酸化物粒子 15 への電子注入を果たした増感色素 16 には、その周囲を取り囲んでいる電解液 30 中のイオンが電子を供与する。その際に酸化されたイオンは、対極 20 から電子を受け取ることによって還元される。このように、電解液 30 中のイオンが増感色素 16 と対極 20 との間で酸化還元反応を繰り返すことで光電極 10 と対極 20 との間に電位勾配が生じるので、両極間に外部負荷 40 を接続することにより、その外部負荷 40 に電力を供給することができる。

[0028] 次に、本発明において増感色素 16 として用いられる、特定の分子構造を有するポルフィリン錯体（以下、「本ポルフィリン錯体」と称する）について説明する。本ポルフィリン錯体は、金属原子と、この金属原子に配位した特定の分子構造を有するポルフィリン誘導体とからなる錯体である。なお、ポルフィリンは、4つのピロール環と4つのメチン基とが交互に結合（各ピロール環は α 位で結合）した大環状化合物である。ポルフィリン誘導体とは、このポルフィリンの誘導体を表す。

[0029] 本ポルフィリン錯体を構成する金属原子（中心金属原子）としては、ポルフィリン環に配位することができるものであれば特に限定されない。但し、色素増感太陽電池 1 の耐久性能に与える影響を考慮すれば、ポルフィリン環に配位した際の安定性に優れる金属を用いることが好ましい。また、持続可能性やコストの点を考慮すれば、資源的な制約が少なく安価な金属を用いることが好ましい。これらの要求を満足する金属原子としては、例えば Zn、

Cu、Ti、Ni、Fe、Mgが挙げられる。中でも、Zn、Cu、Fe、Mgが好ましく、Znが特に好ましい。

[0030] 本ポルフィリン錯体を構成するポルフィリン誘導体は、ポルフィリン環に結合された1つの吸着基と、ポルフィリン環に結合された少なくとも2つの電子供与性基とを有する。吸着基は、金属酸化物粒子15の表面に吸着（化学吸着）するための吸着性官能基を有する。また、吸着基は、全体として電子吸引力性を有するように設計される。このような吸着基として、本発明では、少なくとも1つの吸着性かつ電子吸引力性の官能基で置換された、アリールエチニル基（以下、「吸着性アリールエチニル基」と称する）を用いる。なお、アリール環はさらに置換基を有していても良い。

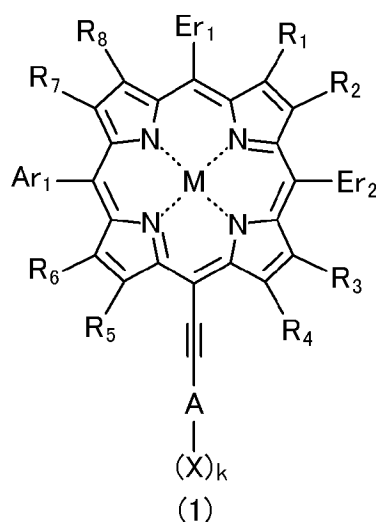
[0031] 吸着性かつ電子吸引力性の官能基としては、例えばカルボキシル基、水酸基、スルホン基、リン酸基、ホスホン酸基等が例示される。ホスホン酸基を用いる場合には、1つの水酸基がアルキル基又はアリール基（アリール環は置換基を有していても良い）で置換されていても良い。本明細書において、「ホスホン酸基」とは、そのようなアルキル基置換又はアリール基置換のホスホン酸基を含む概念とする。上述した中では、カルボキシル基が好ましい。また、吸着性かつ電子吸引力性の官能基の個数は、1つ又は2つが好ましい。すなわち、モノカルボキシアリールエチニル基又はジカルボキシアリールエチニル基が吸着基として最も好ましい。吸着基としての吸着性アリールエチニル基は、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成する状態で、ポルフィリン環のメソ位又は β 位に結合している。なお、 π 共役系とは、複数の炭素原子が単結合と多重結合とを交互に繰り返して結合された状態で、 π 電子（p軌道上の電子）が互いに共役して分子全体に非局在化している系を表す。

[0032] 複数の電子供与性基も、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成する状態で、ポルフィリン環のメソ位又は β 位に結合している。本発明では、複数の電子供与性基は、吸着性アリールエチニル基に対して非対称な位置関係でポルフィリン環に結合している。言い換えれば、複数の電子供与性基は、ポルフィリン錯体の分子構造が非対称的となるようにポルフィリン環に結合してい

る。すなわち、複数の電子供与性基は、ポルフィリン錯体における吸着性アリールエチニル基を含む分子軸に対して互いに非対称となるポルフィリン環の位置に、それぞれ結合している。

[0033] 本ポルフィリン錯体は、1つの態様として、1つの吸着性アリールエチニル基及び2つの電子供与性基が、非対称的に、ポルフィリン環の4箇所のメソ位のうちのいずれか3箇所に結合した構造を有する。すなわち、吸着性アリールエチニル基がポルフィリン環の4箇所のメソ位の1つに結合するとともに、2つの電子供与性基が、吸着性アリールエチニル基が結合したメソ位に対して隣接する一方のメソ位及び対向するメソ位にそれぞれ結合した構造を有する。本ポルフィリン錯体は、下記の式(1)で表すことができる。

[0034] [化2]



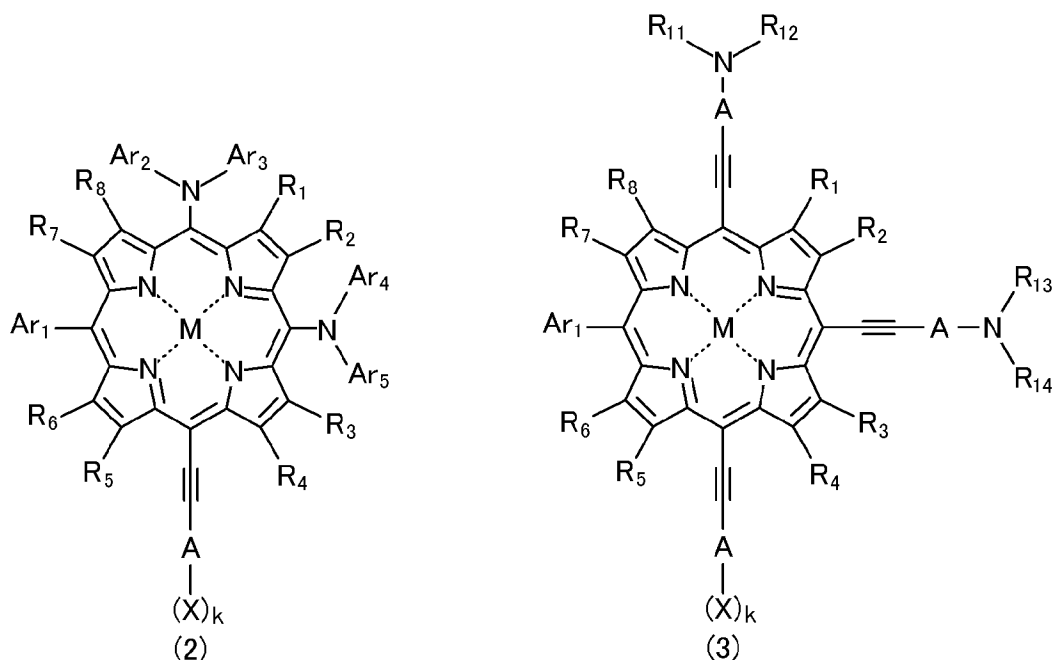
[0035] 式(1)において、Aは、置換基を有していても良いアリーレン基を表す。Xは、吸着性官能基を表し、具体的にはカルボキシル基、水酸基、スルホン基、リン酸基、又はホスホン酸基を表す。kは、5以下の整数を表す。Er1, Er2は、同一又は相異なり、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成可能な電子供与性基を表す。Ar1は、置換基を有していても良いアリーレン基を表す。R1~R8は、同一又は相異なり、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリーレン基、又はハロゲン原子を表す。なお、Ar1とR6及びR7の少なくとも一方とは、それらの

間で縮合環を形成していても良い。Mは、金属原子を表す。

[0036] E r 1, E r 2としては、例えばジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していても良い）やジアルキルアミノアリールエチニル基（アリール環はさらに置換基を有していても良い）等が挙げられる。E r 1, E r 2がジアリールアミノ基である場合には、2つのアリール基がそれらの間で縮合環を形成していても良い。E r 1とE r 2とは互いに同一であっても良いし相異なっても良いが、好ましくは、E r 1, E r 2はいずれもジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していても良い）である。

[0037] 本ポルフィリン錯体は、1つの態様として、具体的には下記の式（2）又は式（3）で表すことができる。

[0038] [化3]



[0039] 式（2），（3）において、A, X, k, A r 1, R 1～R 8, Mは、それぞれ式（1）における定義と同義である。A r 2～A r 5は、同一又は相異なり、置換基を有していても良いアリール基を表す。R 1 1～R 1 4は、同一又は相異なり、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、又は置換基を有していても良いアリール基を表す。

[0040] 式（1）～（3）において、Aで表されるアリーレン基としては、例えば

フェニレン基やナフチレン基等が挙げられる。A r 1 ~ A r 5 で表されるアリール基やR 1 ~ R 8, R 1 1 ~ R 1 4 で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。R 1 ~ R 8, R 1 1 ~ R 1 4 で表されるアルキル基としては、例えば炭素数が1 ~ 20の、直鎖状アルキル基、分枝鎖状アルキル基、又は環状アルキル基等が挙げられる。具体的には、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられる。R 1 ~ R 8, R 1 1 ~ R 1 4 で表されるハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0041] 式(1) ~ (3)において、Aで表されるアリーレン基が有していても良い置換基、A r 1 ~ A r 5 で表されるアリール基が有していても良い置換基、R 1 ~ R 8, R 1 1 ~ R 1 4 で表されるアルキル基又はアリール基が有していても良い置換基としては、例えば低級アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基、モノ低級アルキルアミノ基、ジ低級アルキルアミノ基、低級アルキルカルボニル基、低級アルコキシカルボニル基、アルコキシ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、カルボニル基、カルバモイル基、低級アルキルカルバモイル基、低級アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、低級アルコキシスルホニル基、スルファモイル基、低級アルキルスルファモイル基、スルファニル基、スルフィノ基、スルホ基、ジ低級アルキルホスホリル基、ジアリールホスホリル基、ジ低級アルコキシホスホリル基、ジアミノホスホリル基等が挙げられる。なお、低級とは炭素数が1 ~ 6であることを表す。置換基の数は通常1 ~ 3であり、2以上の場合には、2以上の置換基は同じであっても良いし異なっても良い。

[0042] Aで表されるアリーレン基の好ましい例としては、フェニレン基が挙げられる。Xで表される吸着性官能基の好ましい例としては、カルボキシル基が挙げられる。A r 1 で表されるアリール基の好ましい例としては、フェニル基、ナフチル基、又はアントリル基が挙げられる。A r 2 ~ A r 5 で表され

るアリール基の好ましい例としては、フェニル基が挙げられる。R 1 ~ R 8 の好ましい例としては、水素原子又はハロゲン原子が挙げられる。R 1 1 ~ R 1 4 の好ましい例としては、メチル基やエチル基等のアルキル基、又はアルコキシ基が挙げられる。

[0043] Aの代表例としてのフェニレン基の好ましい例としては、エチニル基及びカルボキシル基以外には非置換のフェニレン基が挙げられる。A r 1の代表例としてのフェニル基、ナフチル基、又はアントリル基が有していても良い置換基の好ましい例としては、メチル基や t -ブチル基等のアルキル基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。A r 2 ~ A r 5の代表例としてのフェニル基が有していても良い置換基の好ましい例としては、メチル基やヘキシル基等のアルキル基が挙げられる。

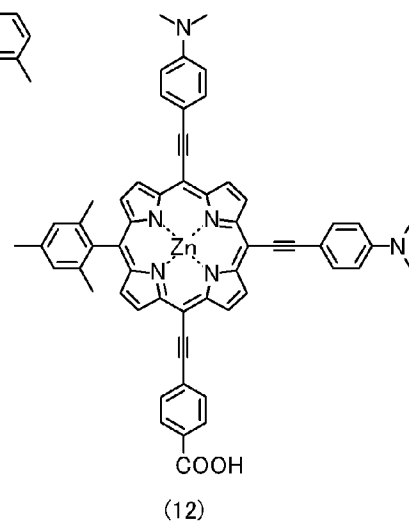
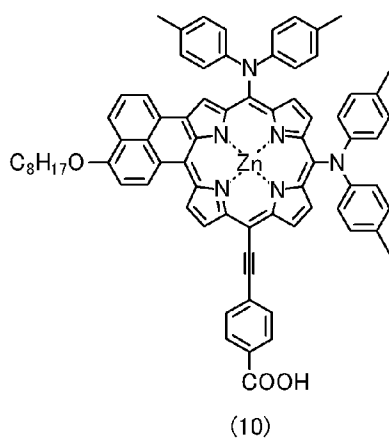
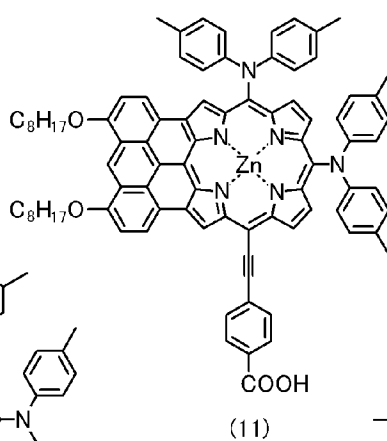
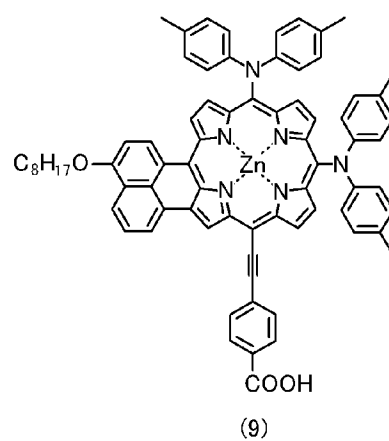
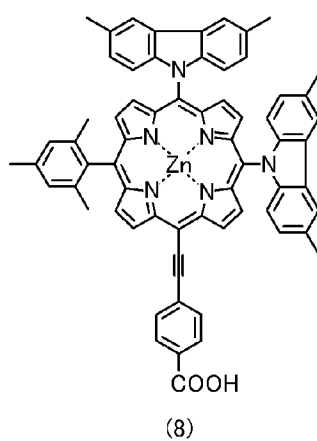
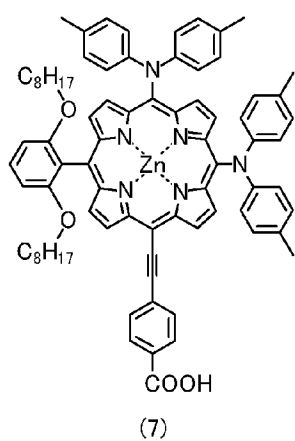
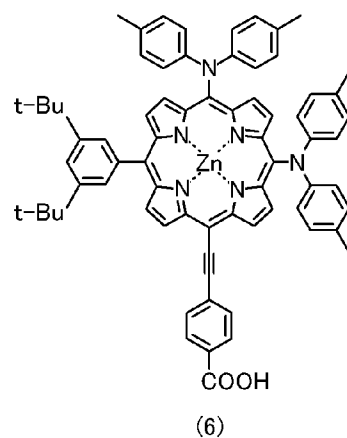
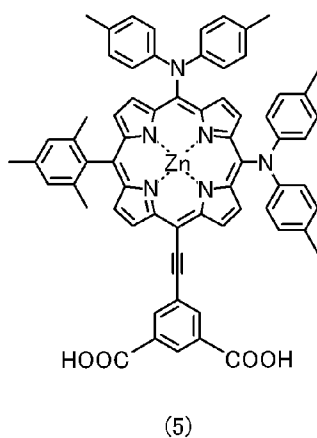
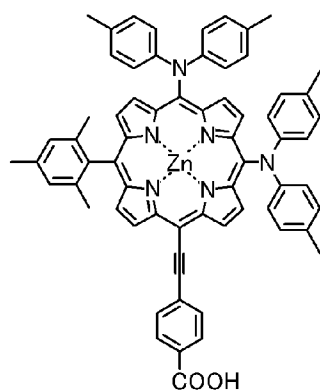
[0044] 式(1) ~ (3)において、A r 1とR 6とが、互いに協働してそれらの間で縮合環を形成していても良い。また、A r 1とR 7とが、互いに協働してそれらの間で縮合環を形成していても良い。また、A r 1とR 6及びR 7の両方とが、互いに協働してそれらの間で縮合環を形成していても良い。また、E r 1, E r 2がジアリールアミノ基である場合には、式(2)において、A r 2とA r 3、及び／又はA r 4とA r 5とが、互いに協働してそれらの間で縮合環を形成していても良い。

[0045] 式(1) ~ (3)において、吸着性官能基の個数を表す「k」の好ましい例としては、1又は2が挙げられる。1つ(k = 1)の場合には、当該1つの吸着性官能基は、アリール環における、エチニル基との結合位置に対してp位又はm位に結合していることが好ましく、p位が最も好ましい。2つ(k = 2)の場合には、当該2つの吸着性官能基は、アリール環における、エチニル基との結合位置に対して、2つのm位、又はp位とm位にそれぞれ結合していることが好ましい。2つの吸着性官能基を有する場合には、吸着性官能基が1つだけの場合と比較して吸着力を増大させることができ、色素増感太陽電池の耐久性を向上させることができる。

[0046] 本ポルフィリン錯体は、好ましい態様として、より具体的には下記の式(

4) ~ (12) のいずれかで表すことができる。

[0047] [化4]

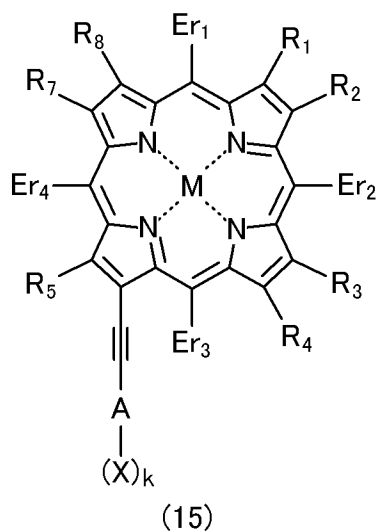
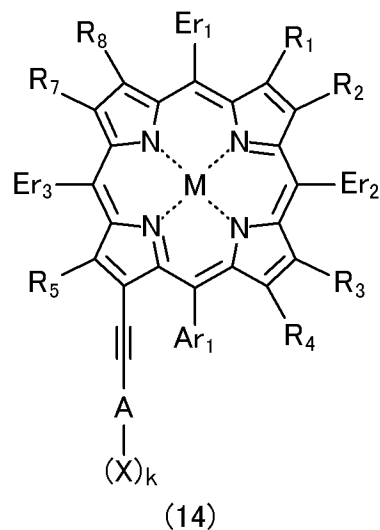
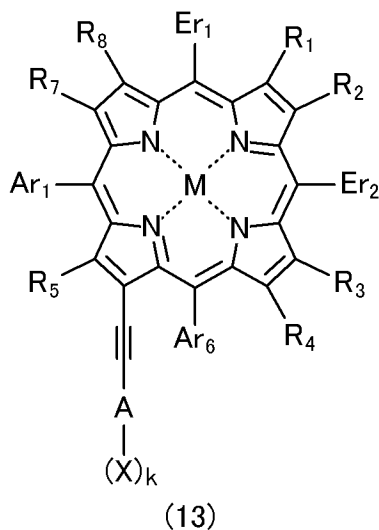


[0048] 本ポルフィリン錯体は、別の1つの態様として、1つの吸着性アリールエチニル基及び少なくとも2つの電子供与性基が、ポルフィリン環の4箇所のメソ位に限定されることなく、非対称的に、複数のメソ位及び β 位のうちのいずれか3箇所以上に結合した構造を有する。例えば、1つの吸着性アリールエチニル基がポルフィリン環の β 位に結合するとともに、2つ～4つの電子供与性基が、ポルフィリン環の4箇所のメソ位のうちのいずれかに結合した構造を有する。2つ又は3つの電子供与性基は、4箇所のメソ位に対して任意の組み合わせで結合していても良いが、分子構造の安定性の観点からは立体障害がより小さくなるように結合していることが好ましい。

[0049] 本ポルフィリン錯体は、好適な例として、吸着性アリールエチニル基がポルフィリン環の β 位のうちの1箇所に結合するとともに、2つの電子供与性基が、吸着性アリールエチニル基が結合したピロール環に対向するピロール環の両側に隣接する2箇所のメソ位にそれぞれ結合した構造を有する。或いは、吸着性アリールエチニル基がポルフィリン環の β 位のうちの1箇所に結合するとともに、3つの電子供与性基が、吸着性アリールエチニル基が結合したピロール環に対向するピロール環の両側に隣接する2箇所のメソ位と、残りの2箇所のメソ位のうち吸着性アリールエチニル基からより離れて位置する方のメソ位とにそれぞれ結合した構造を有する。或いは、吸着性アリールエチニル基がポルフィリン環の β 位のうちの1箇所に結合するとともに、4つの電子供与性基が、4箇所のメソ位にそれぞれ結合した構造を有する。本ポルフィリン錯体は、1つの態様として、下記の式(13)～(15)で表すことができる。

[0050]

[化5]



[0051] 式(13)～(15)において、A、X、k、Er1、Er2、Ar1、R1～R5、R7、R8、Mは、それぞれ式(1)における定義と同義である。Ar6は、置換基を有していても良いアリール基を表す。Er3、Er4は、同一又は相異なり、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成可能な電子供与性基を表す。なお、式(13)において、Ar1とR7とは、それらの間で縮合環を形成していても良い。

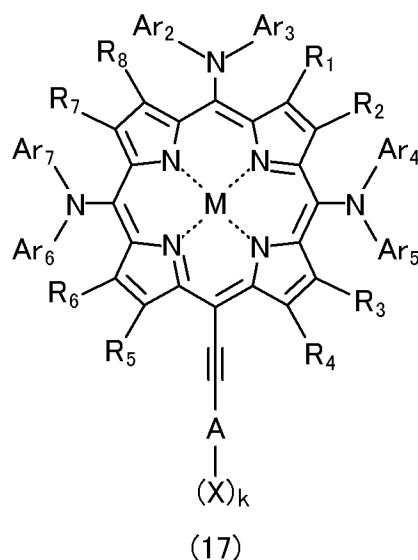
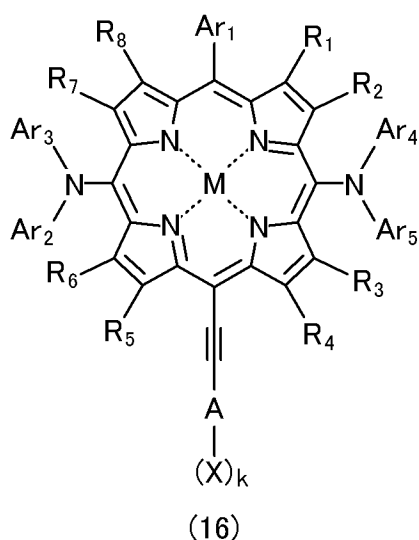
[0052] 本ポルフィリン錯体は、別の1つの態様として、1つの吸着性アリールエチニル基及び少なくとも2つのジアリールアミノ基が、非対称構造に限定さ

れることなく、ポルフィリン環に結合した構造を有する。例えば、ポルフィリン錯体を構成するポルフィリン誘導体は、ポルフィリン環に結合された1つの吸着性アリールエチニル基（アリール環はさらに置換基を有していても良い）と、ポルフィリン環に結合された少なくとも2つのジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していても良い）と、を有していても良い。

[0053] この場合において、1つの態様として、吸着性アリールエチニル基が、ポルフィリン環の4箇所のメソ位の1つに結合しており、少なくとも2つのジアリールアミノ基が、吸着性アリールエチニル基が結合したメソ位に対して、その両側に隣接するメソ位にそれぞれ結合していると好適である。

[0054] より具体的な1つの態様として、2つのジアリールアミノ基が、吸着性アリールエチニル基が結合したメソ位に対して、その両側に隣接するメソ位の上にそれぞれ結合していると好適である。或いは、3つのジアリールアミノ基が、吸着性アリールエチニル基が結合したメソ位に対して、その両側に隣接するメソ位と対向するメソ位とにそれぞれ結合していると好適である。言い換えれば、3つのジアリールアミノ基が、残りの3箇所のメソ位にそれぞれ結合していると好適である。本ポルフィリン錯体は、下記の式（16）又は式（17）で表すことができる。

[0055] [化6]



[0056] 式(16), (17)において、A, X, k, Ar1~Ar5, R1~R8, Mは、それぞれ式(2)における定義と同義である。Ar6, Ar7は、同一又は相異なり、置換基を有していても良いアリール基を表す。

[0057] 本ポルフィリン錯体は、以下の手順に従って合成することができる。すなわち、本ポルフィリン錯体の製造方法は、以下の各段階を含む。なお、本製造方法の説明において、“ポルフィリン誘導体”は、各段階の状況に応じて、当該ポルフィリン誘導体が金属原子と錯体を形成している状態と、錯体を形成していないフリーの状態との両方を含む概念とする。

[0058] 第1の段階；4箇所のメソ位のうちの1つが、置換基を有していても良いアリール基で置換されたポルフィリン誘導体を準備する。

第2の段階；第1の段階で得られたポルフィリン誘導体の他のメソ位の1つをハロゲン化し、置換基を有していても良いアリール基とハロゲン原子とで置換されたポルフィリン誘導体のシス体とトランス体との混合物を得る。

第3の段階；第2の段階で得られたシス体とトランス体との混合物から、シス体を分離する。

第4の段階；第3の段階で得られたシス体におけるハロゲン原子を、末端側が保護基で保護されたエチニル基で置換する。

第5の段階；第4の段階で得られたポルフィリン誘導体の残りの2箇所のメソ位をハロゲン化する。

第6の段階；第5の段階で得られたポルフィリン誘導体における2つのハロゲン原子を、それぞれ、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成可能な電子供与性基で置換する。

第7の段階；第6の段階で得られたポルフィリン誘導体におけるエチニル基を脱保護した後、エチニル基の末端側に、吸着性かつ電子吸引性の官能基で置換されたアリール基（アリール環はさらに置換基を有していても良い）を結合させる。

[0059] 以下、実施例及び比較例を示して、本ポルフィリン錯体及びそれを用いた色素増感太陽電池について、より詳細に説明する。但し、本発明はこれらの

実施例に限定されるわけではない。また、以下の説明における考察は一部推定を含んでおり、その正否によって本発明の範囲が限定されることはないものとする。

[0060] [実施例 1]

5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-10,15-ビス(4-メチルフェニル)アミノ-20-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II)(ZnPBAT)を、図2に示す手順に従って合成した。

[0061] 5-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛(II) 21 (199 mg, 0.405 mmol) をジクロロメタン (100 mL) に溶解させ、この溶液を室温にて攪拌しながら、トリフルオロ酢酸 (TFA) (1.0 mL) を添加した。12時間の攪拌後、炭酸水素ナトリウムの飽和水溶液 (100 mL) で反応混合物を中和し、その後、ジクロロメタンで抽出した。得られた抽出物を、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を除去し、赤紫色の固体の5-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリン22を得た。収率は96%であった。なお、ポルフィリン誘導体22の生成は、核磁気共鳴分光法及び高分解能質量分析法により確認した。

[0062] 5-(2,4,6-トリメチルフェニル)ポルフィリン22 (232 mg, 0.541 mmol) 及びピリジン (2 mL) をクロロホルム (120 mL) に溶解させ、この溶液を0℃にて攪拌しながら、N-ブロモスクシンイミド (NBS) (91.5 mg, 0.514 mmol) を添加した。30分間の攪拌後、アセトン (5 mL) を添加して反応を終了させ、減圧下で溶媒を除去した。シリカゲルカラム (溶離液; ジクロロメタン/ヘキサン=1/2) で残渣を精製し、粗製の間mediate (シス型中間体とトランス型中間体との混合物) を得た。得られた混合物を、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィー (溶離液; ジクロロメタン/ヘキサン=1/2) に供して、混合物からシス型中間体を分離した。このシス型中間体をジクロロメタン (50 mL) に溶解させ、この溶液に酢酸亜鉛の飽和メタノール溶液 (5 mL) を添加して、3時間攪拌した。炭酸水素ナトリウム

の飽和水溶液 (30 mL) を添加して反応を終了させ、その後、混合物をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出物を、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を除去し、赤紫色の固体の 5-ブromo-10-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛 (11) 23 を得た。収率は 27% であった。なお、ポルフィリン錯体 23 の生成は、核磁気共鳴分光法、高分解能質量分析法、及びフーリエ変換赤外分光法により確認した。

[0063] 5-ブromo-10-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛 (11) 23 (78.5 mg, 0.138 mmol)、トリイソプロピルシリルアセチレン (0.070 mL, 0.30 mmol)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム (20.1 mg, 0.0286 mmol)、ヨウ化銅 (8.5 mg, 0.045 mmol)、テトラヒドロフラン (THF) (6 mL)、及びトリエチルアミン (1 mL) を、アルゴン下で 4 時間かけて穏やかに還流した。減圧下で溶媒を除去した後、シリカゲルカラム (溶離液; ジクロロメタン/ヘキサン = 1/4) で残渣を精製した。これにより、赤紫色の固体の 5-トリイソプロピルシリルエチニル-10-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛 (11) 24 を得た。収率は 87% であった。なお、ポルフィリン錯体 24 の生成は、核磁気共鳴分光法、飛行時間型質量分析法、及びフーリエ変換赤外分光法により確認した。

[0064] 5-トリイソプロピルシリルエチニル-10-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛 (11) 24 (80.9 mg, 0.120 mmol) をジクロロメタン (45 mL) とピリジン (1.8 mL) との混合溶媒に溶解させ、この溶液に N-ブromosuccinimide (47.1 mg, 0.265 mmol) を添加した。30 分間の攪拌後、アセトン (4.5 mL) を添加して反応を終了させ、減圧下で溶媒を除去した。シリカゲルカラム (溶離液; ジクロロメタン/ヘキサン = 1/4) で残渣を精製し、赤紫色の固体の 5, 10-ジブromo-15-トリイソプロピルシリルエチニル-20-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ポルフィリナト亜鉛 (11) 25 を得た。収率は 50% であった。なお、ポルフィリン錯体 25 の生成は、飛行時間型質量分析法により確認した。

[0065] ビス（４－メチルフェニル）アミン（95.2 mg, 0.483 mmol）をトルエン（5 mL）に溶解させ、 -78°C のアルゴン下で、この溶液に1.6 Mのn-ブチルリチウムのヘキサン溶液（0.29 mL, 0.47 mmol）を添加した。1時間の攪拌後、反応温度を室温まで上昇させた。この反応溶液に、5, 10-ジブromo-15-トリイソプロピルシリルエチニル-20-（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ポルフィリナト亜鉛（II）25（49.6 mg, 0.0598 mmol）、トルエン（10 mL）、ビス（ジフェニルホスフィノ）ジフェニルエーテル（DPEphos）（24.1 mg, 0.0447 mmol）、及び酢酸パラジウム（6.7 mg, 0.030 mmol）の混合溶液を添加した。得られた混合溶液を、アルゴン下で4時間かけて穏やかに還流した。減圧下で溶媒を除去した後、シリカゲルカラム（溶離液；ジクロロメタン／ヘキサン＝1／4）で残渣を精製した。これにより、緑色の固体の5, 10-ビス（ビス（４－メチルフェニル）アミノ）-15-トリイソプロピルシリルエチニル-20-（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ポルフィリナト亜鉛（II）26を得た。収率は61%であった。なお、ポルフィリン錯体26の生成は、飛行時間型質量分析法により確認した。

[0066] 5, 10-ビス（ビス（４－メチルフェニル）アミノ）-15-トリイソプロピルシリルエチニル-20-（2, 4, 6-トリメチルフェニル）ポルフィリナト亜鉛（II）26をテトラヒドロフラン（5 mL）に溶解させ、この溶液に1.0 Mのフッ化テトラ-n-ブチルアンモニウム（TBAF）のテトラヒドロフラン溶液（0.19 mL）を添加した。得られた混合溶液を、アルゴン下室温にて30分間攪拌した。その後、水を添加して反応を終了させ、得られた混合溶液をジクロロメタンで抽出した。得られた抽出物（有機相）を無水硫酸ナトリウムで乾燥させ、減圧下で溶媒を除去した。残渣を4-ヨード安息香酸（44.0 mg, 0.177 mmol）と共にテトラヒドロフラン（10 mL）とトリエチルアミン（1.7 mL）との混合溶媒に溶解させた。10分間の脱気後、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（Pd2(dba)3）（10.0 mg, 0.0109 mmol）とトリフェニルアルシン（22.0 mg, 0.0718 mmol）

）とをさらに添加した。得られた混合溶液を、アルゴン下で4時間還流した。減圧下で溶媒を除去した後、シリカゲルカラム（溶離液；ジクロロメタン／メタノール＝20／1）で残渣を精製した。再結晶法による精製をさらに経て、緑色の固体の5－（カルボキシフェニルエチニル）－10，15－ビス（ビス（4－メチルフェニル）アミノ）－20－（2，4，6－トリメチルフェニル）ポルフィリナト亜鉛（II）（ZnPBA T）を得た。収率は79％であった。なお、ZnPBA Tの生成は、核磁気共鳴分光法、高分解能質量分析法、及びフーリエ変換赤外分光法により確認した。

[0067] [比較例]

Hsieh, C.-P. et al. J. Mater. Chem. 20, 1127-1134 (2010) に記載された方法に従い、5－（カルボキシフェニルエチニル）－10，20－ビス（3，5－ジ（t－ブチル）フェニル）－15－ビス（4－ヘキシルフェニル）アミノポルフィリナト亜鉛（II）（YD2；図4を参照）を得た。また、米国特許出願公開第2013／0042916号明細書に記載された方法に従い、5－（カルボキシフェニル）－10，15－ビス（ビス（4－メチルフェニル）アミノ）－20－（2，4，6－トリメチルフェニル）ポルフィリナト亜鉛（II）（ZnPBA；図4を参照）を得た。

[0068] [評価試験]

本ポルフィリン錯体（ZnPBA T）及び比較例のポルフィリン錯体（YD2，ZnPBA）について、増感色素としての特能の評価を行った。また、これらを増感色素として用いた色素増感太陽電池を作製し、電池特性の評価を行った。

[0069] <光吸収特性>

ZnPBA T，YD2，ZnPBAのそれぞれについて、エタノール溶液における光吸収特性の評価を行った。図3は、各ポルフィリン錯体の紫外可視近赤外領域における光吸収スペクトルを示している。図3において、縦軸はモル吸光係数であり、横軸は波長である。この図から、2つのジアリールアミノ基を有するZnPBA Tの光吸収スペクトルは、1つのジアリールア

ミノ基だけを有するY D 2の光吸収スペクトルに比べてブロード化していることが理解できる。また、Z n P B A Tの光吸収スペクトルは、Y D 2及びZ n P B Aの光吸収スペクトルに比べて長波長化していることが理解できる。特に、ポルフィリンのQ帯に対応する長波長側の吸収帯におけるピーク波長どうしを比較すると、Z n P B A Tのピーク波長は、Y D 2のピーク波長に比べて15 nm以上長く、Z n P B Aのピーク波長に比べると30 nm以上も長くなっていた。さらに、長波長側の吸収帯における積分値どうしを比較すると、ポルフィリン環に結合したエチニル基（三重結合）を有するZ n P B A Tは、そのような官能基を有していないZ n P B Aに比べて当該吸収帯が大きく増強されていることが理解できる。これらの結果は、Z n P B A Tが、Y D 2及びZ n P B Aに比べて、可視領域及び近赤外領域における集光特性をさらに向上させたことを示している。

[0070] <エネルギーダイアグラム>

Z n P B A T, Y D 2, Z n P B Aのそれぞれの分子軌道のエネルギー準位を算出した。図4は、各ポルフィリン錯体のエネルギーダイアグラムを示している。図4において、縦軸は標準水素電極を比較電極とした酸化還元電位であり、各ポルフィリン錯体における上側の直線がLUMOを表し、下側の直線がHOMOを表す。この図から、Z n P B A Tは、同程度のLUMOレベルを有するY D 2に比べてHOMOレベルが上昇していることが理解できる。また、Z n P B A Tは、同程度のHOMOレベルを有するZ n P B Aに比べてLUMOレベルが低下していることが理解できる。これにより、Z n P B A Tは、Y D 2及びZ n P B Aに比べてHOMO-LUMOギャップが減少していることが理解できる。これらの結果は、Z n P B A Tが、Y D 2及びZ n P B Aに比べて、金属酸化物粒子や電解質中のイオンとの間での効率的な電荷移動を可能とすることを示唆している。

[0071] <色素増感太陽電池の作製>

F T Oガラスの表面にT i O₂粒子からなる多孔質層を積層し、酸化チタン電極を作製した。多孔質層は、平均粒径20 nmのT i O₂粒子から構成され

る約 $8\ \mu\text{m}$ の層、平均粒径 $30\ \text{nm}$ の TiO_2 粒子から構成される約 $4\ \mu\text{m}$ の層、及び平均粒径 $400\ \text{nm}$ の TiO_2 粒子から構成される約 $4\ \mu\text{m}$ の層からなる3層構造とした。作製した酸化チタン電極を、各ポルフィリン錯体 (ZnPBAT , YD2 , ZnPBA) の $0.2\ \text{mM}$ エタノール溶液に浸漬し、 TiO_2 粒子の表面に各ポルフィリン錯体が吸着した色素修飾酸化チタン電極 (光電極) を得た。また、FTOガラスの表面に白金の薄膜を形成して、対極を作製した。これらの色素修飾酸化チタン電極と対極とをスペーサを介して対向させ、電解液を封入して色素増感太陽電池を作製した。電解液としては、 $1.0\ \text{M}$ の $1,3$ -ジメチルイミダゾリウムイオダイド、 $0.03\ \text{M}$ のヨウ素、 $0.05\ \text{M}$ のヨウ化リチウム、 $0.1\ \text{M}$ のグアニジンチオシアナート、及び $0.5\ \text{M}$ の4-tert-ブチルピリジンからなる電解質を、アセトニトリルとバレロニトリルとの混合溶媒 (体積比で $85:15$) に溶解させたものを用いた。

[0072] <電池特性>

ZnPBAT , YD2 , ZnPBA のいずれかを増感色素として含む色素増感太陽電池 (以下、それぞれ「 ZnPBAT 電池」, 「 YD2 電池」, 「 ZnPBA 電池」と称する) のそれぞれについて、電池特性の評価を行った。電池特性は、主にエネルギー変換効率 (η)、短絡電流密度、開放電圧、及び曲線因子に基づいて評価した。

[0073] まず、各電池の初期のエネルギー変換効率の変化を検証した。図5は、その結果を示している。図5において、縦軸はエネルギー変換効率であり、横軸は浸漬時間である。この図から、 YD2 電池や ZnPBA 電池では、浸漬時間に対するエネルギー変換効率は、 TiO_2 粒子表面への増感色素の吸着挙動に適合するように変化し、約3時間で最大値に達することが理解できる。一方、 ZnPBAT 電池では、エネルギー変換効率は、約1時間の浸漬時間のうちに急速に上昇して最大値を示し、その後若干低下して所定値に収束することが理解できる。このように、 ZnPBAT 電池は、 YD2 電池や ZnPBA 電池と比べて、初期におけるエネルギー変換効率の変化態様が全く異

なることが分かった。これは、詳細は明らかではないが、TiO₂粒子上でのポルフィリン錯体の会合状態の差異に基づく現象であると予測される。

[0074] TiO₂粒子上におけるポルフィリン錯体の凝集を抑制するため、各ポルフィリン錯体のエタノール溶液中に、共吸着剤としてケノデオキシコール酸（CDCA）を添加した。図6は、ケノデオキシコール酸の添加量とエネルギー変換効率との関係を示すグラフである。縦軸はエネルギー変換効率であり、横軸は添加量である。この図から、各ポルフィリン錯体に対するケノデオキシコール酸の添加量を、ZnPBATでは約10等量、YD2では約2等量、ZnPBでは約5等量とすることが最適であることが分かった。これらの結果は、TiO₂粒子上でのポルフィリン錯体の会合状態の差異を反映していると考えられる。

[0075] 各ポルフィリン錯体に応じた最適量のケノデオキシコール酸をそれぞれ添加した色素増感太陽電池を暗所に放置して、エージングによる効果を検証した。図7は、その結果を示している。図7において、縦軸はエネルギー変換効率であり、横軸はエージング時間である。この図に示されているように、ZnPBAT電池のエネルギー変換効率は、約36時間のエージングにより最高値10.1%に達した。これは、ZnPB電池における最高値8.3%を大幅に上回る値であり（およそ2割増し）、YD2電池における最高値9.1%をも有意に上回る値である（およそ1割増し）。なお、YD2電池に関しては、Bessho, T. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 49, 6646-6649 (2010)において11%のエネルギー変換効率が報告されているが、本発明者らによる追試験ではそれを確認することはできなかった。これは、必ずしも最適化が十分ではなかったためであると考えられる。この点を考慮すると、今後の研究によって色素増感太陽電池の仕様がさらに最適化されれば、ZnPBAT電池で、11%をさらに上回るエネルギー変換効率が達成されると期待される。

[0076] 本評価試験における最適化条件の下、各電池の電流－電圧特性を検証した。図8は、その結果を示している。図8において、縦軸は電流であり、横軸

は電圧である。この図から、各電池の短絡電流密度 (J_{SC})、開放電圧 (V_{OC})、及び曲線因子 (FF) をそれぞれ算出した。その結果を、エネルギー変換効率の最高値と合わせて図9にまとめた。曲線因子は、各電池においてほぼ同一であった。開放電圧は、YD2電池で若干大きかったが、有意と言えるほどではなかった。短絡電流密度は、YD2電池やZnPBA電池に比べて、ZnPBAT電池が優れていた。ZnPBAT電池の短絡電流密度は、ZnPBA電池における値を大幅に上回っており（およそ2割増し）、YD2電池における値を有意に上回っていた（およそ1割増し）。これらの結果から、総合的な電池特性に注目した場合に、ZnPBAT電池が非常に優れていることが確認された。

[0077] 各電池について、分光感度特性の評価を行った。図10は、各電池の作用スペクトルを示している。図10において、縦軸は外部量子効率 ($IPCE$) であり、横軸は波長である。この図から、650～800nmの波長領域において、ZnPBAT電池の外部量子効率が、YD2電池やZnPBA電池に比べて向上していることが理解できる。また、図10と図3とを合わせて考慮すると、650～800nmの波長領域における外部量子効率の向上は、増感色素であるZnPBAT自体の集光特性の向上と正の相関を有していることが理解できる。すなわち、ZnPBAT電池においては、集光特性の向上が電池特性の向上のために有効に働いていることが理解できる。

[0078] このように、本ポルフィリン錯体は、増強されたプッシュ・プル型の分子構造を有すること、三重結合を有するアリールエチニル基を含む吸着基を用いること、複数の電子供与性基を吸着基に対してより対称性が低くなるように導入していること、を組み合わせる点に特徴を有する。これにより、可視領域及び近赤外領域における集光特性を向上させることができるとともに、それを色素増感太陽電池における増感色素として用いた場合に、電池特性をも有効に向上させることができる。

[0079] [実施例2]

5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-10,15-ビス(ビス(4

ーメチルフェニル) アミノ) - 20 - (2, 6-ビス(オクチルオキシ) フェニル) ポルフィリナト亜鉛 (I I) (ZnPBA T-o-C8) を合成した。ZnPBA T-o-C8の合成に際しては、図11に示す手順に従って、4箇所のメソ位のうちの1つが2, 6-ジオクチルオキシフェニル基で置換されたポルフィリン誘導体を準備した。このポルフィリン誘導体を用いて、それ以降は実施例1に類似する手順に従って、ZnPBA T-o-C8を合成した。ZnPBA T-o-C8も、ZnPBA Tと同様の集電特性を有するとともに、ZnPBA Tと同様に電池特性を向上させ得ることが確認された。また、ZnPBA T-o-C8は、ZnPBA Tと比較して、電解液との界面におけるイオンへの電子の逆移動や、ポルフィリン錯体どうしの会合を抑制し得ることを示唆する結果が得られた。

[0080] [実施例3]

5-(4-カルボキシフェニルエチニル)-10, 15-ビス(ビス(4-メチルフェニル) アミノ)-2, 20-(4, 5-(1-オクチルオキシナフタレン)) ポルフィリナト亜鉛 (I I) (ZnPBA T-fused) を合成した。ZnPBA T-fusedの合成に際しては、図12に示す手順に従って、4箇所のメソ位のうちの1つが4-オクチルオキシナフチル基で置換されたポルフィリン誘導体を準備した。このポルフィリン誘導体を用いて、それ以降は実施例1に類似する手順に従って、ZnPBA T-fusedを合成した。なお、ポルフィリン環に2つの電子供与性基を導入した後のポルフィリン誘導体のジクロロエタン溶液に塩化鉄及びニトロメタンを添加して、4-オクチルオキシナフチル基とポルフィリン環とを縮環させた。その後、エチニル基の末端にカルボキシフェニル基を導入してZnPBA T-fusedを得た。ZnPBA T-fusedも、ZnPBA Tと同様の集電特性を有するとともに、ZnPBA Tと同様に電池特性を向上させ得ることが確認された。

[0081] 本明細書において開示された実施形態及びそれを具体化した実施例は全ての点で例示であって、本発明の範囲はそれらによって限定されることはない

と理解されるべきである。当業者であれば、上述した実施形態及び実施例に基づき、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、適宜改変が可能であることを容易に理解できるであろう。従って、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で改変された別の実施形態も、当然、本発明の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0082] 本発明は、色素増感太陽電池用の増感色素として有効に利用することができる。

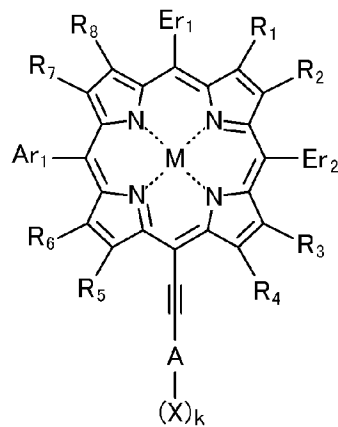
符号の説明

- [0083] 1 色素増感太陽電池
- 1 0 光電極（第一電極）
- 1 4 多孔質層
- 1 5 金属酸化物粒子
- 1 6 増感色素（ポルフィリン錯体）
- 2 0 対極（第二電極）
- 3 0 電解液

請求の範囲

- [請求項1] 金属原子と、この金属原子に配位したポルフィリン誘導体と、からなるポルフィリン錯体であって、
- 前記ポルフィリン誘導体は、ポルフィリン環に結合された1つの吸着基と、前記ポルフィリン環と共に π 共役系を形成する状態で当該ポルフィリン環に結合された少なくとも2つの電子供与性基と、を有し、
- 前記吸着基は、吸着性かつ電子吸引性の官能基で置換されたアリールエチニル基（アリール環はさらに置換基を有していても良い）であり、
- 少なくとも2つの前記電子供与性基が、前記アリールエチニル基に対して非対称な位置関係で前記ポルフィリン環に結合しているポルフィリン錯体。
- [請求項2] 前記アリールエチニル基が、前記ポルフィリン環の4箇所のメソ位の1つに結合しており、
- 2つの前記電子供与性基が、前記アリールエチニル基が結合したメソ位に対して、隣接するメソ位及び対向するメソ位にそれぞれ結合している請求項1に記載のポルフィリン錯体。
- [請求項3] 前記電子供与性基は、ジアリールアミノ基（アリール環は置換基を有していても良い）である請求項1又は2に記載のポルフィリン錯体。
- [請求項4] 下記の一般式で表される請求項1から3のいずれか一項に記載のポルフィリン錯体。

[化1]



[式中、

Aは、置換基を有していても良いアリーレン基を表し、

Xは、カルボキシル基、水酸基、スルホン基、リン酸基、又はホスホン酸基を表し、

kは、5以下の整数を表し、

Er1, Er2は、同一又は相異なり、ポルフィリン環と共に π 共役系を形成可能な電子供与性基を表し、

Ar1は、置換基を有していても良いアリール基を表し、

R1～R8は、同一又は相異なり、水素原子、置換基を有していても良いアルキル基、置換基を有していても良いアリール基、又はハロゲン原子を表し、

Ar1とR6及びR7の少なくとも一方とは、それらの間で縮合環を形成していても良く、

Mは、金属原子を表す。]

[請求項5]

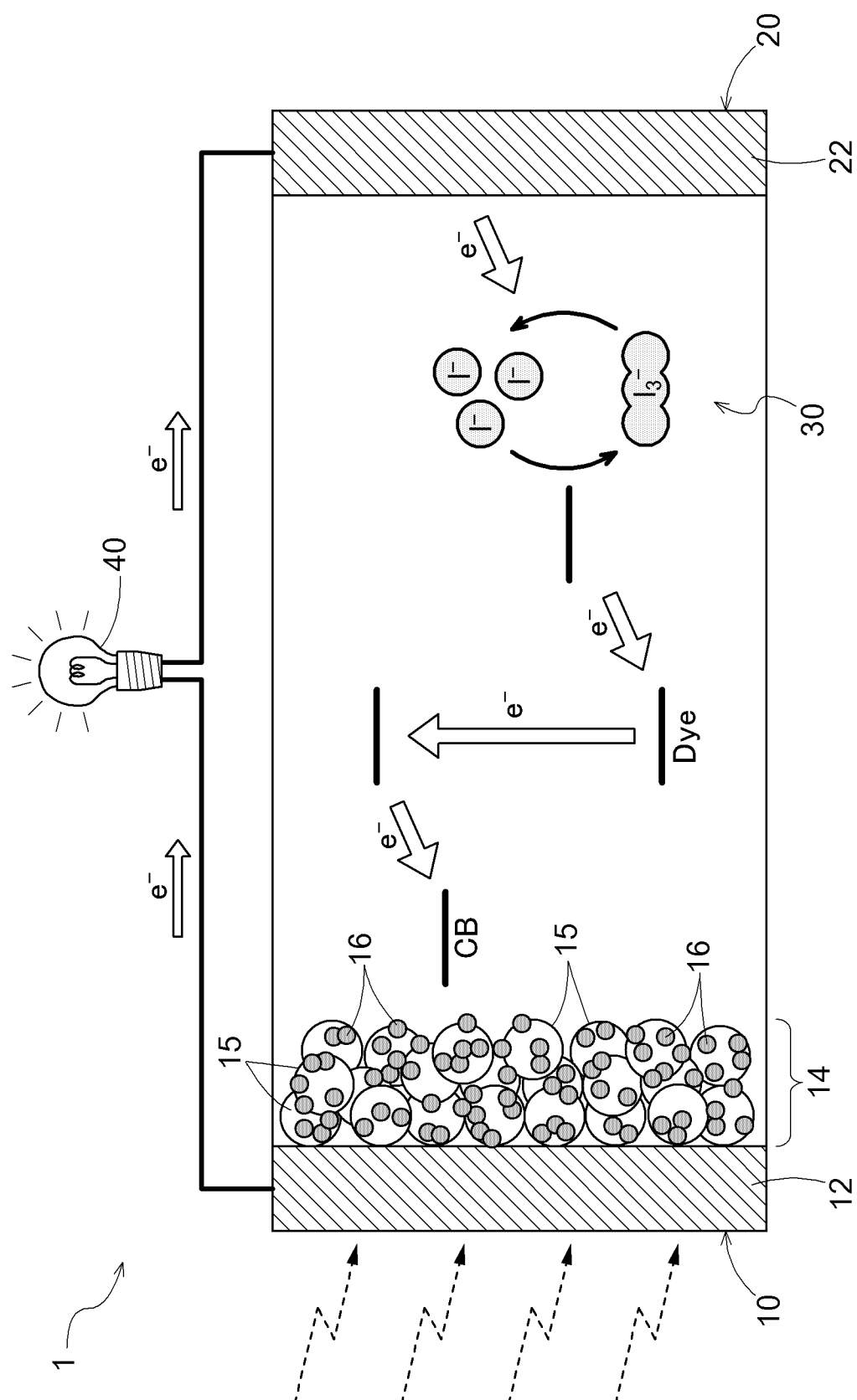
請求項1から4のいずれか一項に記載のポルフィリン錯体を増感色素として金属酸化物の粒子に吸着させてなる多孔質層を有する第一電極と、

前記多孔質層を挟んで前記第一電極に対向して配置される第二電極と、

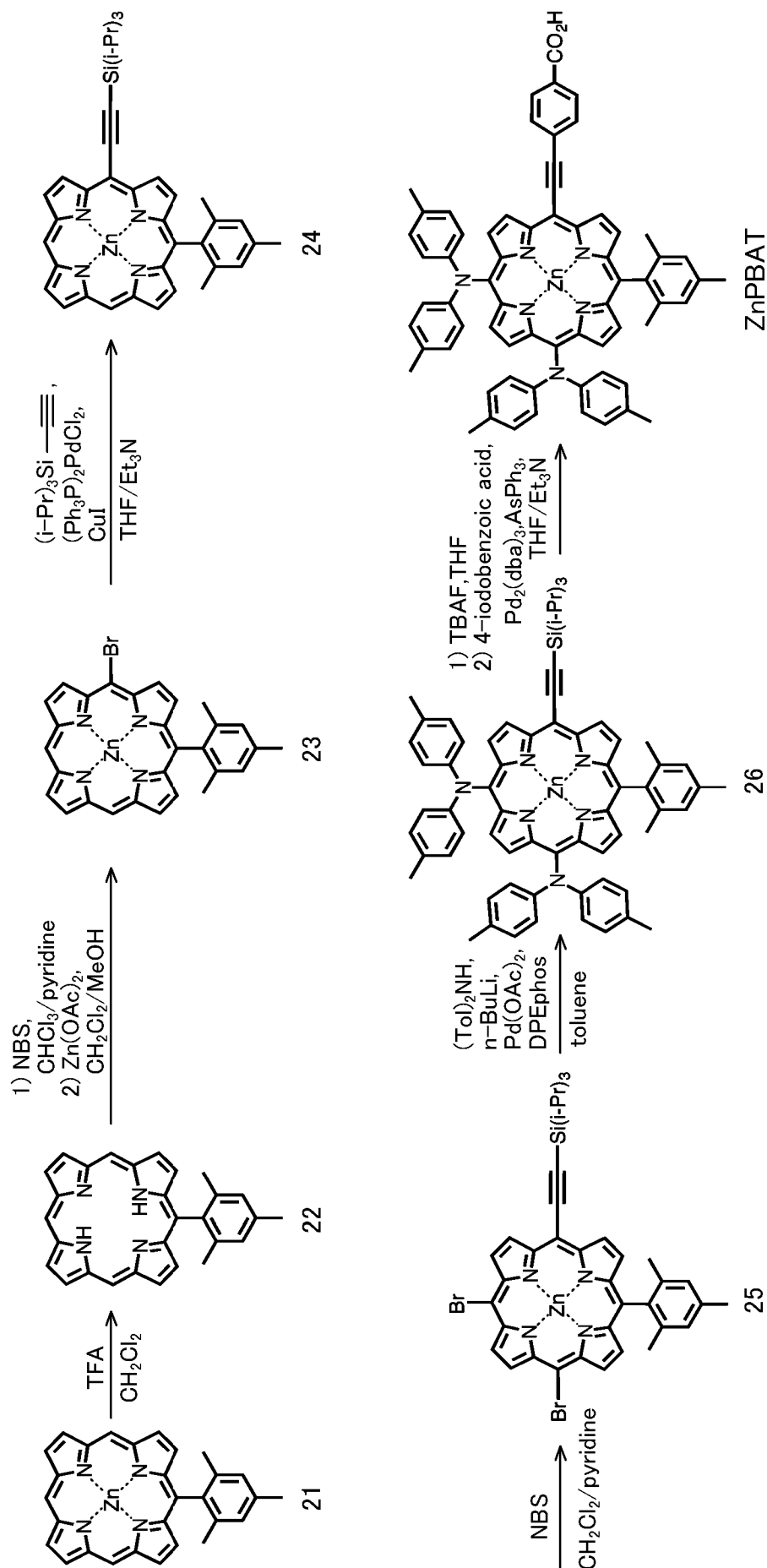
前記第一電極と前記第二電極との間に封入される電解液と、

を備える色素増感太陽電池。

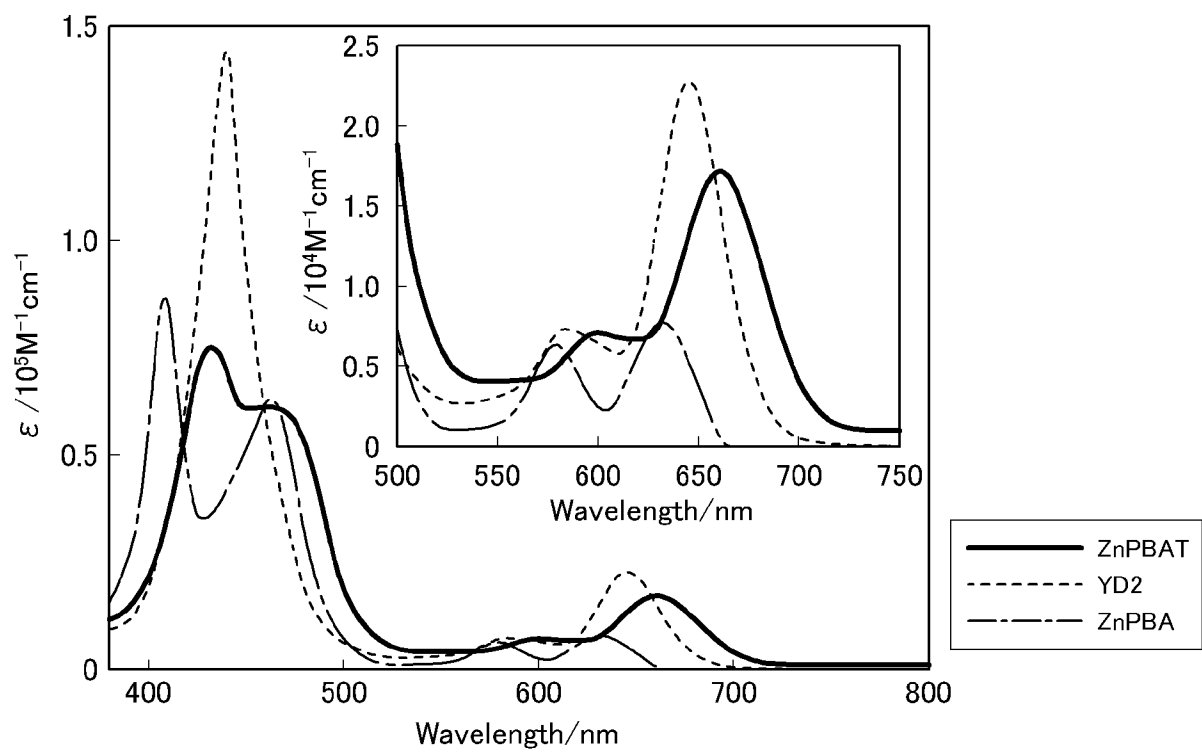
[図1]



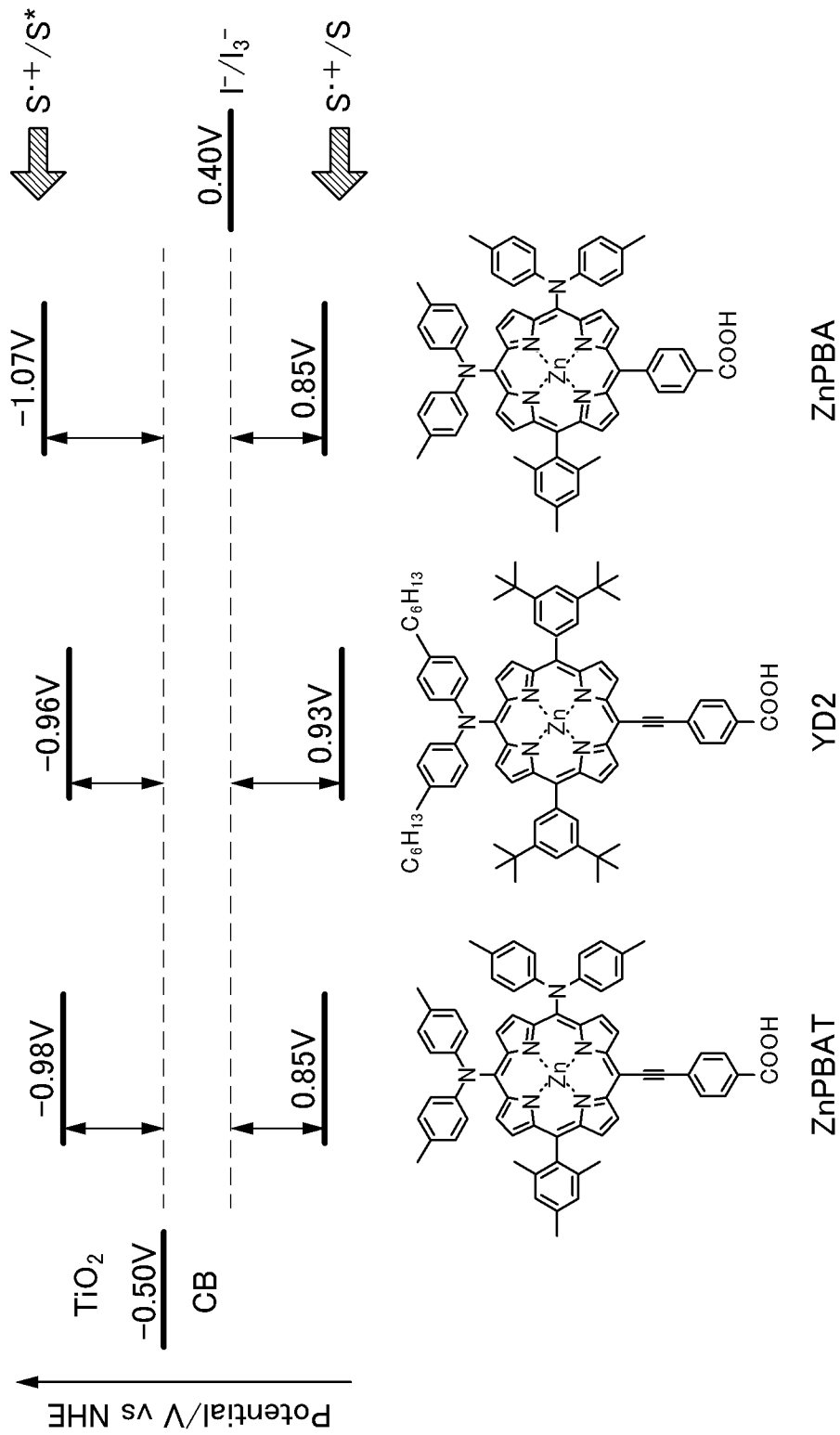
[図2]



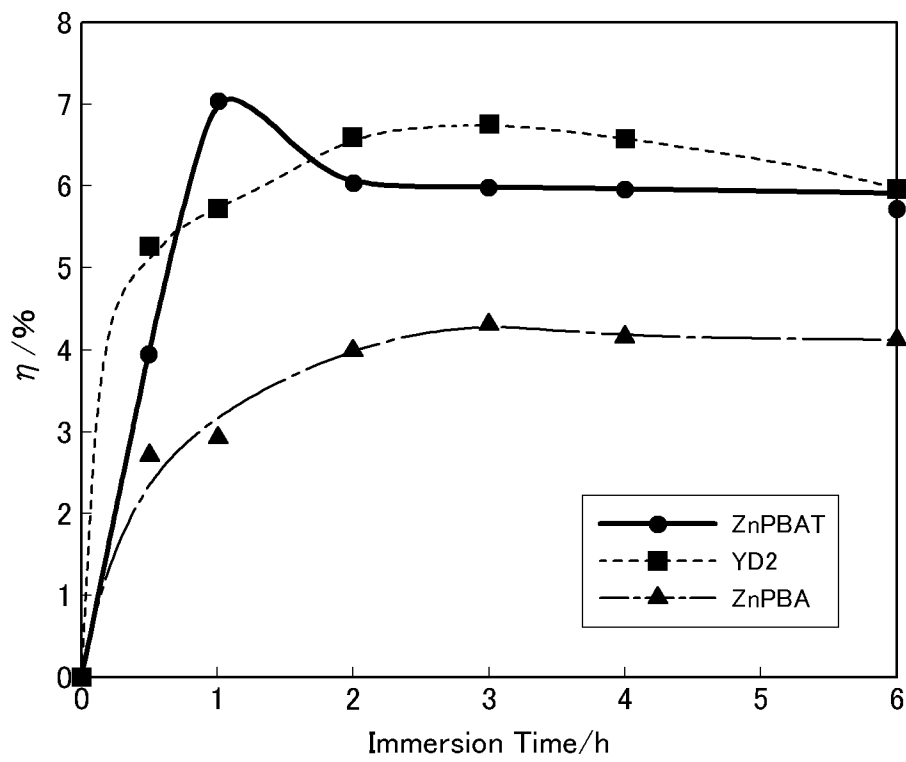
[図3]



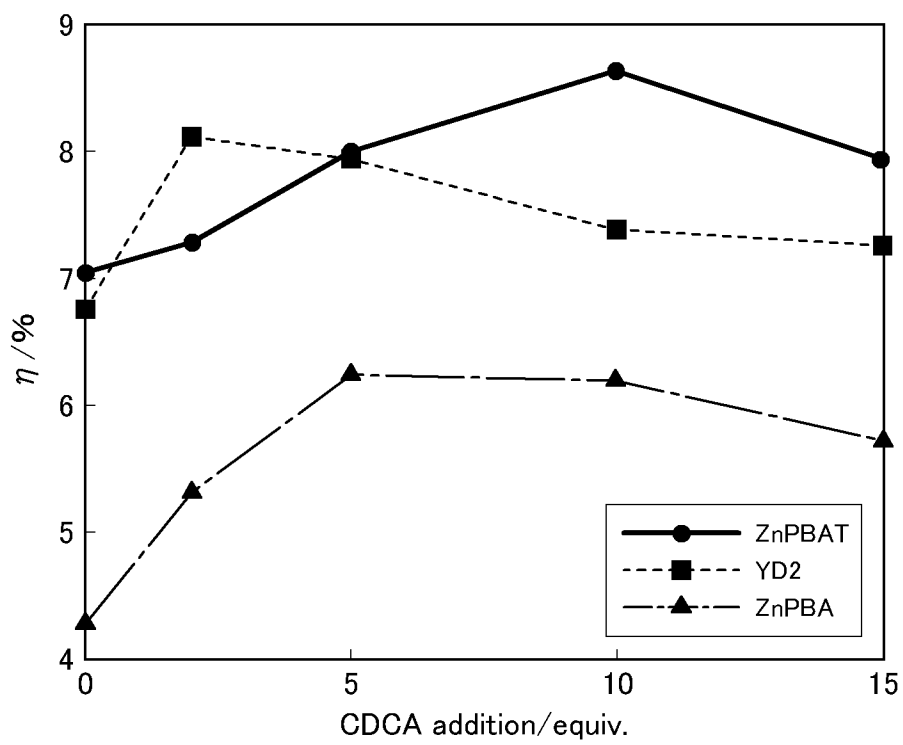
[図4]



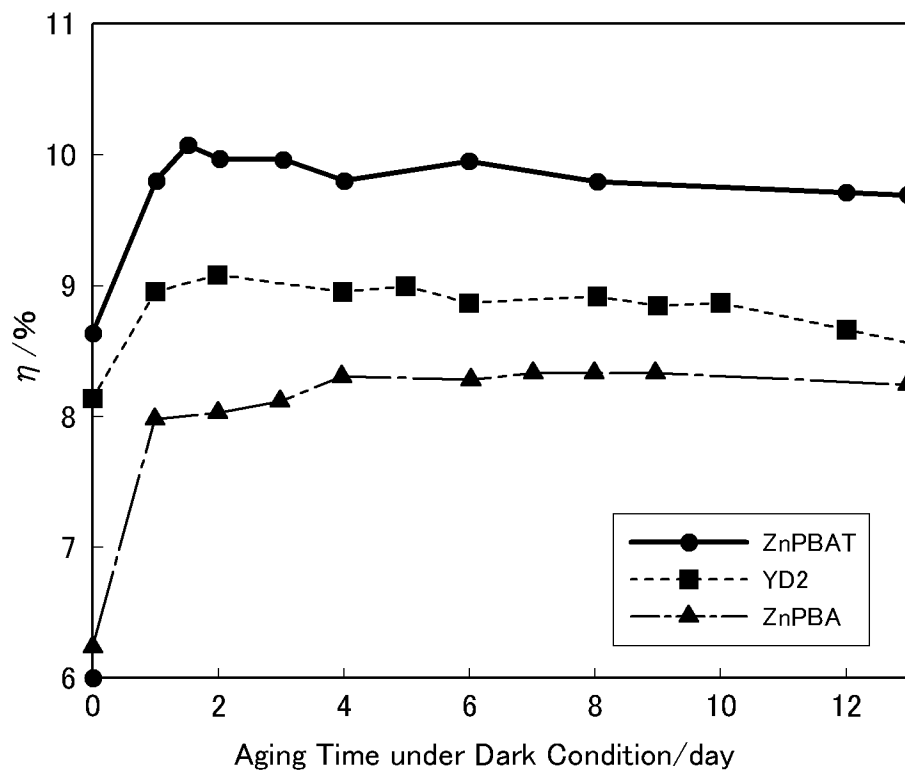
[図5]



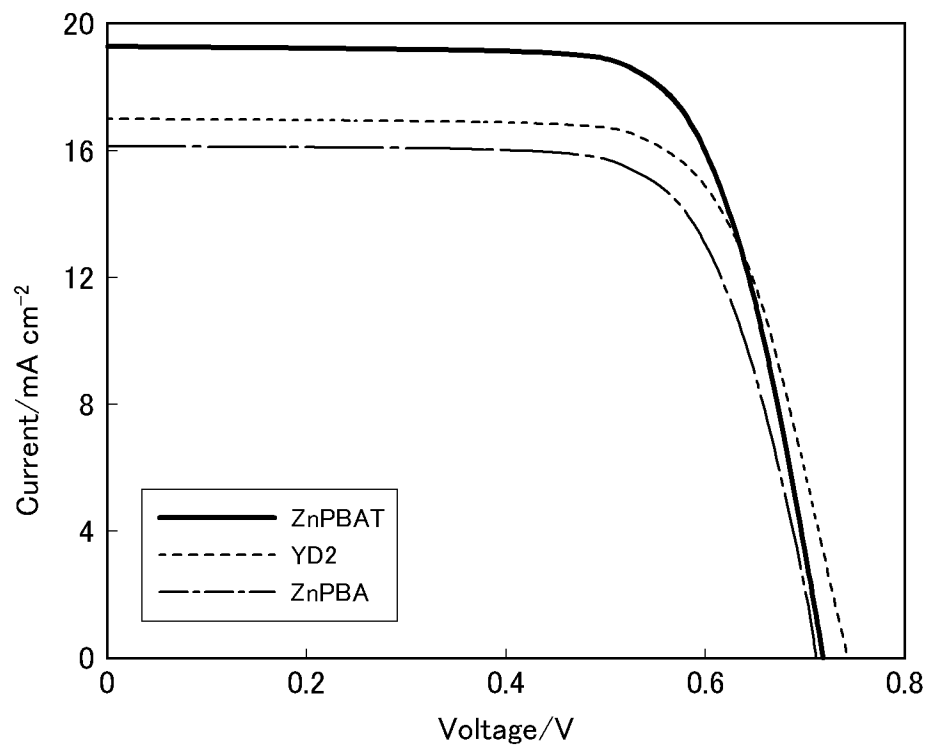
[図6]



[図7]



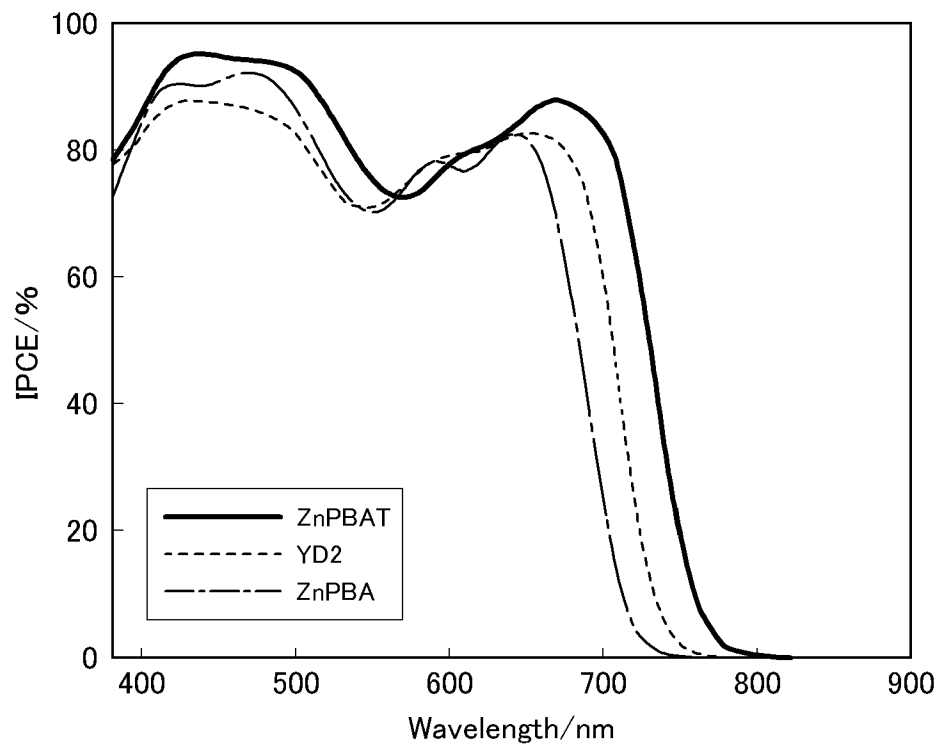
[図8]



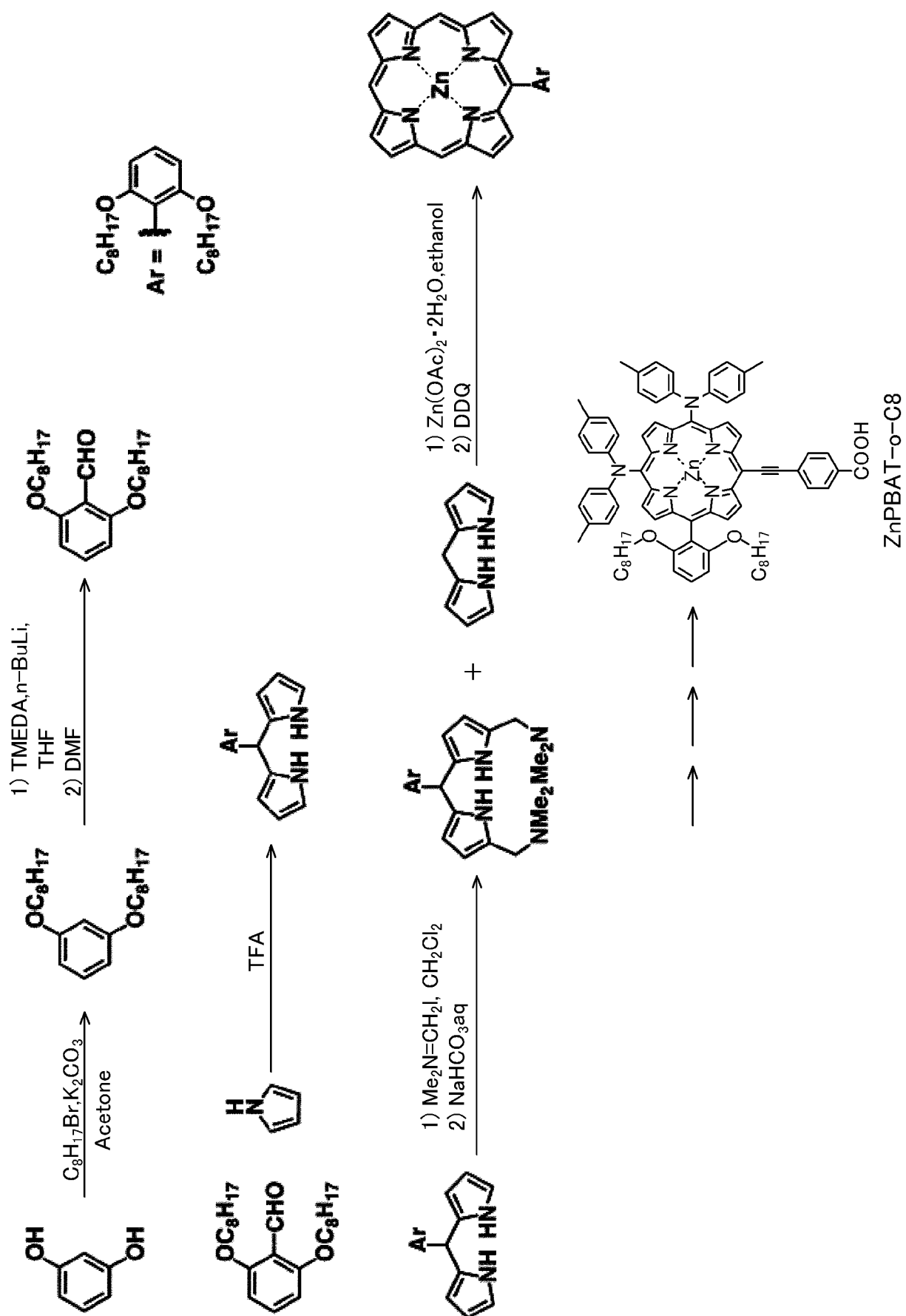
[図9]

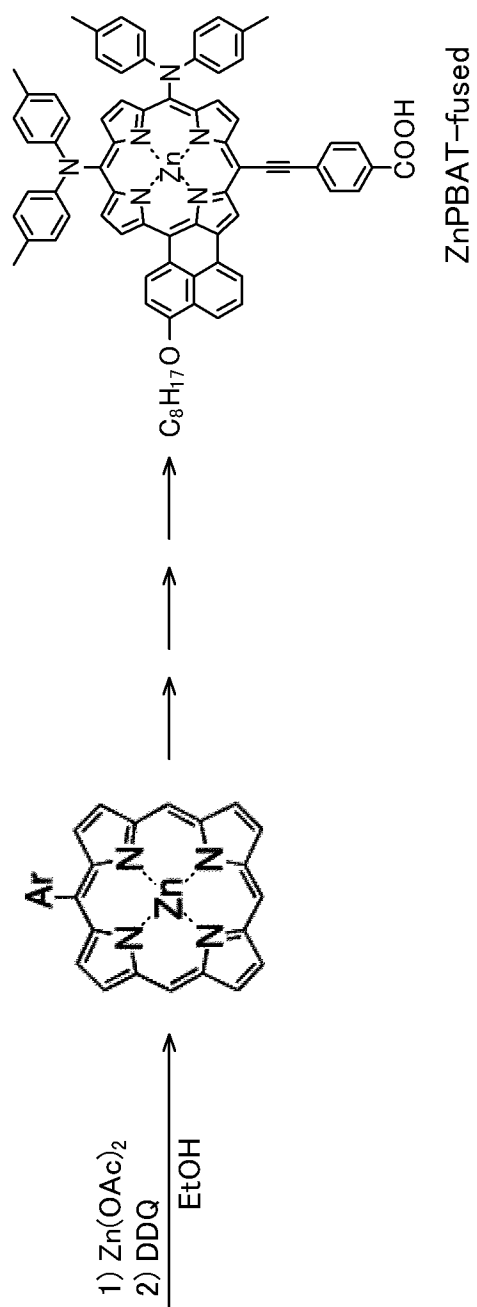
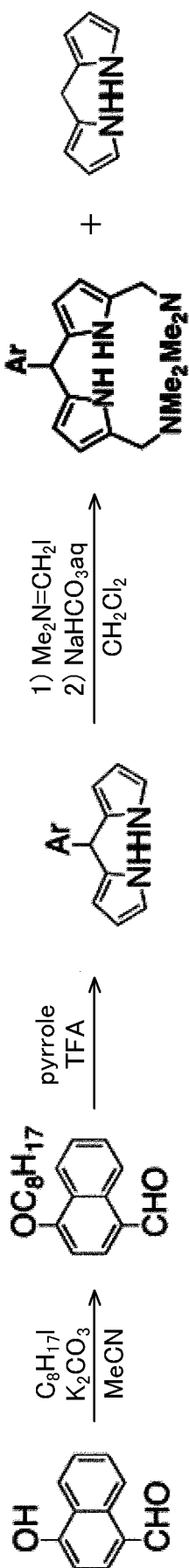
	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	$\eta / \%$
ZnPBAT	19.33	0.719	0.724	10.1
YD2	17.05	0.742	0.718	9.1
ZnPBA	16.26	0.713	0.719	8.3

[図10]



[Fig. 11]



$$\text{pyrrole} \xrightarrow[\text{InCl}_3]{(\text{CH}_2\text{O})_n}$$


INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09B47/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09B47/00, C09K3/00, H01G9/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WU, Sung-Lin et al., Design and characterization of porphyrin sensitizers with a push-pull framework for highly efficient dye-sensitized solar cells, Energy & Environmental Science, 2010, 3(7), 949-955 (particularly, Chart 1, Introduction)	1-3, 5 1-5
Y	IMAHORI, Hiroshi et al., Effects of meso-diarylamino group of porphyrins as sensitizers in dye-sensitized solar cells on optical, electrochemical, and photovoltaic properties, Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(23), 10656-10665 (particularly, Figure 1, Introduction, page 10660, right column, line 1 to page 10661, left column, line 10, Conclusions)	1-5
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 August, 2014 (07.08.14)		Date of mailing of the international search report 19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/062804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	KUROTOBI, Kei et al., Highly asymmetrical porphyrins with enhanced push-pull character for dye-sensitized solar cells, Chemistry - A European Journal, 2013.11.13, 19(50), 17075-17081 (Figure 2, ZnPBAT)	1-5
P,X P,A	ORNSO, Kristian B. et al., Computational screening of functionalized zinc porphyrins for dye sensitized solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.11.28, 15(44), 19478-19486 (table 2, 6th compound from the top)	1-3,5 4
P,X P,A	KARTHIKEYAN, S. et al., Zinc-porphyrin based dyes for dye-sensitized solar cells, Journal of Physical Chemistry A, 2013.10.03, 117(42), 10973-10979 (Figure 1, PorCND1A1)	1-3,5 4
P,A	MASI Reddy, Nagannagari et al., Porphyrin sensitizers with π -extended pull units for dye-sensitized solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.06.07, 15(21), 8409-8415 (Fig. 1)	1-5
A	US 2010/0125136 A1 (DC Solar Corp.a Taiwan Corp.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims; examples & TW 201020254 A	1-5
A	CN 103044952 A (University of Science and Technology Beijing), 17 April 2013 (17.04.2013), claims; examples (Family: none)	1-5
A	RIPOLLES-SANCHIS, Teresa et al., Design and characterization of alkoxy-wrapped push-pull porphyrins for dye-sensitized solar cells, Chemical Communications, 2012, 48(36), 4368-4370 (Chart 1)	1-5

Claim 1 is an invention relating to a porphyrin complex which comprises a metal atom and a porphyrin derivative coordinated to the metal atom.

First, it is considered that a person skilled in the art could not clearly grasp what specific chemical structures are possessed or not by the "electron-donating groups" of the porphyrin derivative which have combined with the porphyrin ring while forming a π -conjugated system together with the porphyrin, even when taking account of technical knowledge that was common at the time of the filing of this application. Consequently, claim 1 does not comply with the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

Furthermore, with respect to the arylethynyl group substituted by an "adsorbable and electron-attracting functional group", which is described as an adsorbable group that combines with the porphyrin ring, a person skilled in the art could not clearly grasp what specific chemical structures are possessed or not by the "adsorbable and electron-attracting functional group", even when taking account of technical knowledge that was common at the time of the filing of this application. Consequently, claim 1 does not comply with the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

Also claims 2-5 referring to claim 1 lacks clearness under PCT Article 6 similarly to the above.

Moreover, even on the assumption that the invention in claims 1-5 can be clearly grasped, the porphyrin complex described in claims 1-5 involves an extremely large number of various porphyrin complexes. However, the modes disclosed in the meaning of PCT Article 5 are limited to an extremely small part of the porphyrin complexes claimed. Claims 1-5 are hence not sufficiently supported in the meaning of PCT Article 6.

Therefore, a search was made for the part which is disclosed in and supported by the description and which is construed as rendering a meaningful search possible. Namely, a complete search was made for the porphyrin complex in which the "electron-donating groups" are within the range described in [0036] of the description (diaryl amino group, dialkyl amino arylethynyl group) and the "adsorbable and electron-attracting functional group" is any of the groups shown as X in claim 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09B47/00(2006.01)i, C09K3/00(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09B47/00, C09K3/00, H01G9/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 1 9 9 4 - 2 0 1 4 年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN)、JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WU, Sung-Lin et al., Design and characterization of porphyrin sensitizers with a push-pull framework for highly efficient dye-sensitized solar cells, Energy & Environmental Science, 2010, 3(7), 949-955 (特に Chart 1, Introduction)	1-3, 5 1-5
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 0 7 . 0 8 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 1 9 . 0 8 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 高橋 直子 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 4 5 0 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	IMAHORI, Hiroshi et al., Effects of meso-diarylamino group of porphyrins as sensitizers in dye-sensitized solar cells on optical, electrochemical, and photovoltaic properties, Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(23), 10656-10665 (特に、Figure 1, Introduction, p.10660 右欄第 1 行目～p.10661 左欄第 10 行目, Conclusions 等)	1-5
P, X	KUROTOBI, Kei et al., Highly asymmetrical porphyrins with enhanced push-pull character for dye-sensitized solar cells, Chemistry - A European Journal, 2013.11.13, 19(50), 17075-17081 (Figure 2 の ZnPBAT 等)	1-5
P, X P, A	ORNSO, Kristian B. et al., Computational screening of functionalized zinc porphyrins for dye sensitized solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.11.28, 15(44), 19478-19486 (Table 2 の上から 6 番目に記載の化合物等)	1-3, 5 4
P, X P, A	KARTHIKEYAN, S. et al., Zinc-porphyrin based dyes for dye-sensitized solar cells, Journal of Physical Chemistry A, 2013.10.03, 117(42), 10973-10979 (Figure 1 の PorCND1A1 等)	1-3, 5 4
P, A	MASI Reddy, Nagannagari et al., Porphyrin sensitizers with π -extended pull units for dye-sensitized solar cells, Physical Chemistry Chemical Physics, 2013.06.07, 15(21), 8409-8415 (Fig. 1 等)	1-5
A	US 2010/0125136 A1 (DC Solar Corp. a Taiwan Corporation) 2010.05.20, Claims, Examples & TW 201020254 A	1-5
A	CN 103044952 A (University of Science and Technology Beijing) 2013.04.17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	RIPOLLES-SANCHIS, Teresa et al., Design and characterization of alkoxy-wrapped push-pull porphyrins for dye-sensitized solar cells, Chemical Communications, 2012, 48(36), 4368-4370 (Chart 1 等)	1-5

請求項1は、金属原子と、当該金属原子に配位したポルフィリン誘導体とからなるポルフィリン錯体に係る発明である。

まず、当該ポルフィリン誘導体における、ポルフィリンと共に π 共役系を形成する状態でポルフィリン環に結合する「電子供与性基」が、具体的に如何なる化学構造を有するものを含み、また、含まないのか、出願時の技術常識を勘案しても当業者が明確に把握できるものとはいえないことから、PCT第6条における明確性の要件を欠くものである。

また、ポルフィリン環に結合する吸着基として記載される、「吸着性かつ電子吸引性の官能基」により置換されたアリールエチニル基においても、「吸着性かつ電子吸引性の官能基」には、具体的に如何なる化学構造を有するものが含まれ、また、含まれないのか、出願時の技術常識を勘案しても当業者が明確に把握できるものとはいえないことから、PCT第6条における明確性の要件を欠くものである。そして、請求項1を引用する請求項2-5についても、同様にして、PCT第6条における明確性の要件を欠くものである。

さらに、請求項1-5に係る発明を明確に把握できるものとしても、当該請求項1-5記載のポルフィリン錯体には、非常に多数の多様なポルフィリン錯体が含まれ、PCT第5条の意味において開示されているのは、クレームされたポルフィリン錯体のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられていない。

よって、調査は、明細書に開示され、裏付けられており、また、有意義な調査をすることができる部分、つまり、ポルフィリン錯体における「電子供与性基」については、明細書[0036]に記載の範囲（ジアリールアミノ基、ジアルキルアミノアリールエチニル基）、「吸着性かつ電子吸引性の官能基」については、請求項2にXとして記載されるものについて、完全な調査を行った。