



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101023502 B

(45) 授权公告日 2010.07.28

(21) 申请号 200580031472.2

(22) 申请日 2005.07.29

(30) 优先权数据

04405484.9 2004.07.29 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.03.19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CH2005/000452 2005.07.29

(87) PCT申请的公布数据

W02006/010290 EN 2006.02.02

(73) 专利权人 洛桑聚合联合学院

地址 瑞士洛桑

(72) 发明人 S·M·扎克尔乌登 C·克莱因

王鹏 M·格雷特泽尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(51) Int. Cl.

H01G 9/20 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 1091373 A1, 2001.04.11, 全文.

CN 86108826 A, 1987.11.25, 全文.

Thmos Le Boudier 等. Hydroxy-

Functionalized Bipyridine

and Tris(bipyridine)

metalChromophores: Synthesis and Optical
Properties. Eur. J. Org. Chem. 2002, 3024-3033.

PENG WANG 等. A stable quasi-solid-
state dye-sensitized solar cell with
anamphiphilic ruthenium sensitizer
and polymer gel electrolyte. nature
materials2. 2003, 2402-408.

C. R. Leidner 等. Synthesis
and Electropolymerization
of Distyrylbipyridine
and Methylstyrylbipyridine Complexes of
Iron, Ruthenium, Osmium, Rhenium, and Cobalt.
American Chemical Society. 1987, 882-891.

审查员 张岩

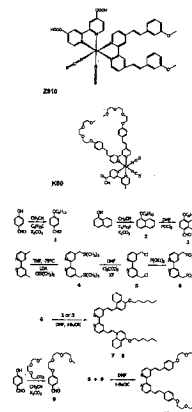
权利要求书 7 页 说明书 21 页 附图 11 页

(54) 发明名称

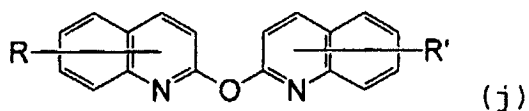
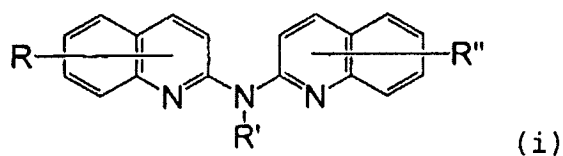
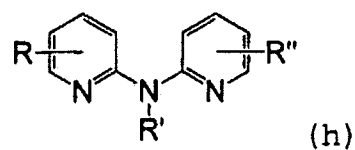
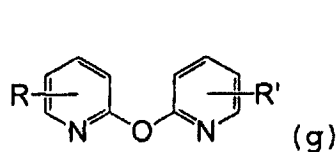
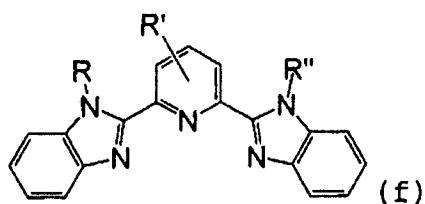
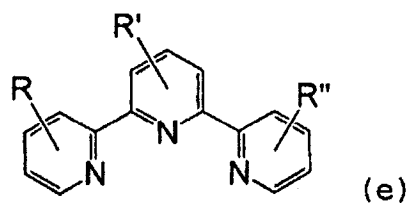
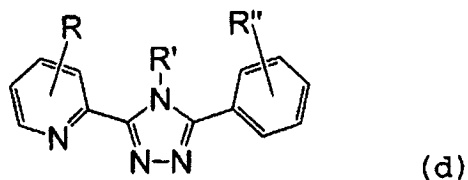
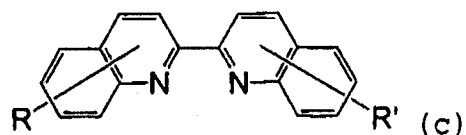
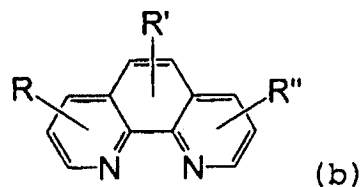
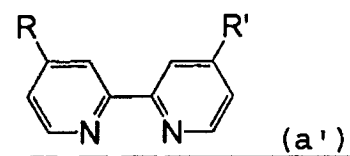
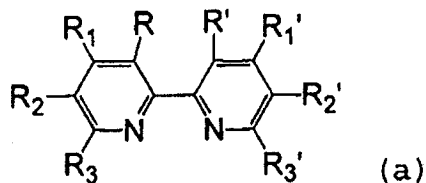
2,2'-联吡啶配体、敏化染料和染料敏化的太
阳能电池

(57) 摘要

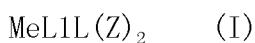
染料敏化的太阳能电池,其包括 Ru、Os 或 Fe
的 α -杂配体多吡啶基络合物。给予配体具有增
加吸光度并保持 LUMO 能级高于锚定配体的扩大的
共轭 π -体系。其分子结构包括端基、疏水部分
和锚定基团的紧密化合物可与染料一起共吸收到
光阳极的半导体金属氧化物层上,从而形成致密
的混合自组装的单层。



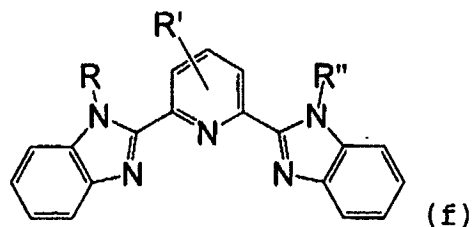
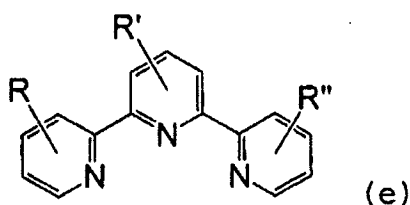
1. 选自 Ru、Os 和 Fe 中的金属 Me 的有机基金属络合物,其包括化合物 L1 作为配体,若 L1 是化学式 (a)、(a')、(b)、(c)、(d)、(g)、(h)、(i) 或 (j) 的化合物,



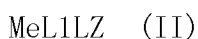
则所述络合物的化学式为:



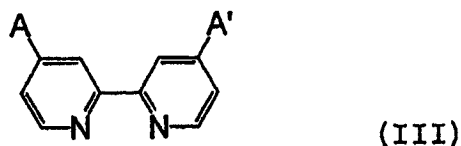
和若 L1 是化学式 (e) 或 (f) 的化合物,



则所述络合物具有下述化学式:



其中 L 是选自下述化学式的配体中的配体:



其中 A 和 A' 是选自 COOH 、 PO_3H_2 、 PO_4H_2 、 SO_3H_2 、 SO_4H_2 、 CONHOH 中的锚定基,其去质子形式,和具有 π 导电特征的螯合基团,

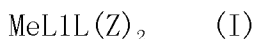
其中 Z 选自 H_2O 、 Cl 、 Br 、 CN 、 NCO 、 NCS 和 NCSe , 以及

其中至少一个取代基 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 、 $-\text{R}''$ 包括与化学式 (a)-(j) 中双齿、各三齿结构中的 π 体系处于共轭关系的 π 体系,

和其中其它一个或多个取代基 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 、 $-\text{R}''$ 是相同或不同的取代基,其包括 π 体系,或者选自 H 、 OH 、 R_2 、 $(\text{OR}_2)_n$ 、 $\text{N}(\text{R}_2)_2$, 其中 R_2 是 1-20 个碳原子的烷基,或直链 R 环状聚醚,和 $0 < n < 5$ 。

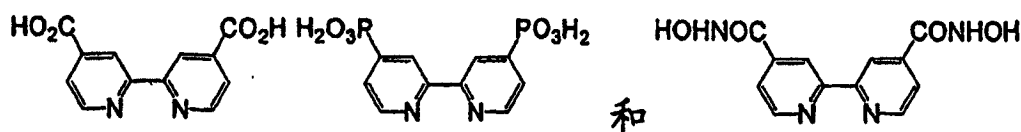
2. 权利要求 1 的有机基金属络合物,其中 L1 是式 (a) 的化合物,式中选自 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 和选自 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 之一的一个取代基包括与式 (a) 的二齿结构的 π 体系处于共轭关系的 π 体系。

3. 权利要求 1 的有机基金属络合物,所述络合物具有下述化学式:



其中 Me 表示 Ru、Os 或 Fe,

其中 L 选自下述配体:

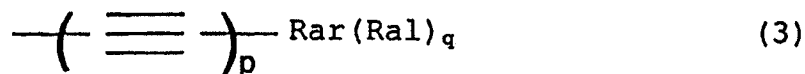
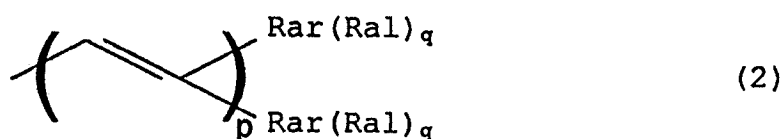
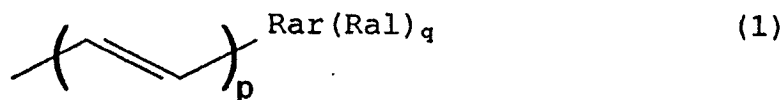


其中 Z 选自 H_2O 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 和 $-\text{NCSe}$,

其中 L1 是下式 (a) 的取代联吡啶或式 (a') 的 4,4' - 二取代联吡啶:



其中 $-\text{R}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-\text{R}_2$ 、 $-\text{R}_3$ 、 $-\text{R}'$ 、 $-\text{R}_1'$ 、 $-\text{R}_2'$ 、 $-\text{R}_3'$ 至少之一是选自取代基 (1)、(2) 和 (3) 中的取代基:

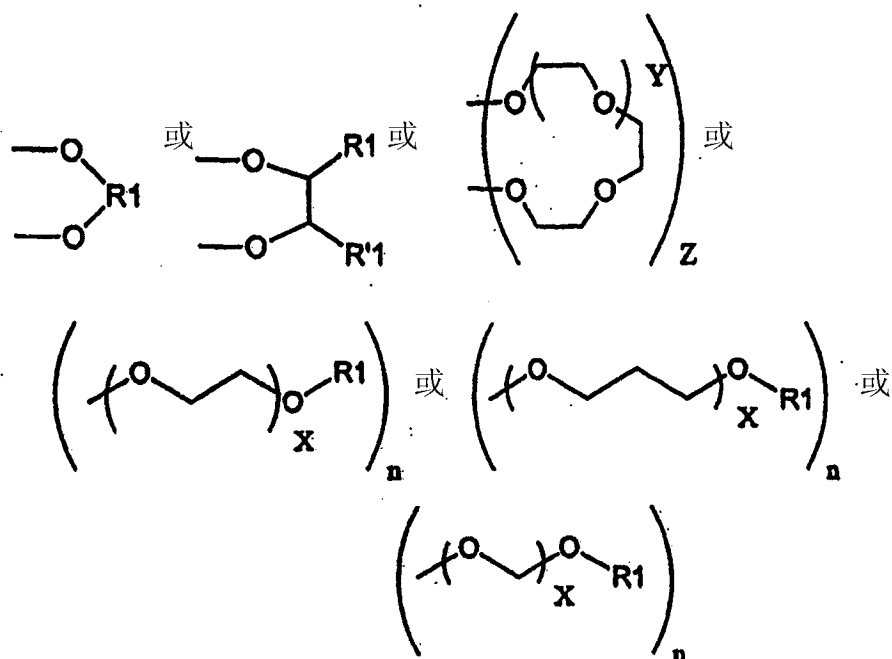


其中 p 是整数 1-4 或为 0,

其中 q 为整数 1-4

其中 Rar 是 C6-C22 的单环或多环芳基,

其中每一 -Ral 彼此独立地为 -H、-R1、-(O-R1)_n、-NHR1 或 N(R1)₂,



其中 R1、R' 1 是 1-10 个碳原子的烷基, $20 \geq X \geq 0$, 和 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 或 2。

4. 权利要求 3 的有机基金属络合物, 其化学式为顺式 $(\text{NCS})_2\text{RuLL1}$, 其中 L1 具有化学式为 (a'), 其中 R 具有化学式 (1)、(2) 或 (3), 其中 $p = 1$, 其中 Rar 选自苯和萘, 其中 $q = 1-4$, 其中 Ral 是 OR1 和其中 R1 是 1-10 个碳原子的烷基或者直链 R 环状聚醚。

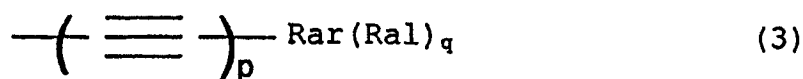
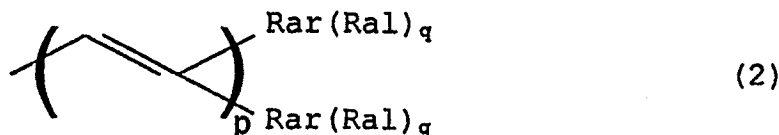
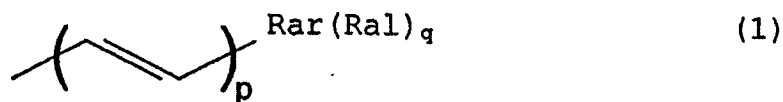
5. 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(4-己氧基苯乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)。

6. 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(4-己氧基萘-1-乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)。

7. 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(3-甲氧基苯乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)。

8. 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双[4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯乙烯基]-2,2'-联吡啶]-Ru(II)。

9. L1 化合物,如权利要求 1 所定义,具有选自式 (a)、(a')、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)、(j) 的结构式,式中 $-R$ 、 $-R_1$ 、 $-R_2$ 、 $-R_3$ 、 $-R'$ 、 $-R_1'$ 、 $-R_2'$ 、 $-R_3'$ 、 $-R''$ 至少之一是选自取代基 (1)、(2) 和 (3) 中的取代基:

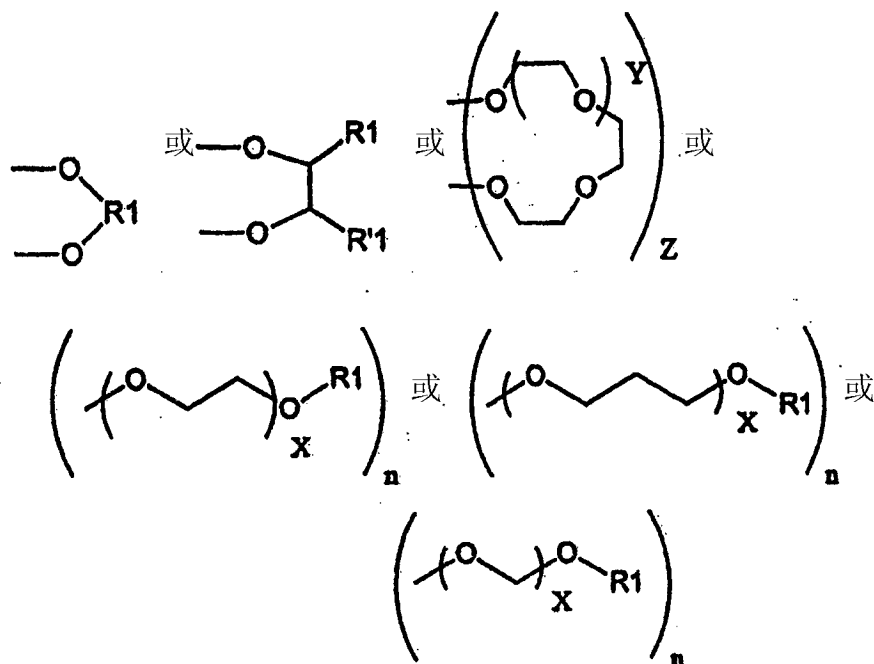


其中 p 是整数 1-4,

其中 q 为整数 1-4

其中 Rar 是 C_6 - C_{22} 的单环或多环芳基,

其中每一 $-\text{Ral}$ 彼此独立地为 $-\text{H}$ 、 $-\text{R}_1$ 、 $-(\text{O}-\text{R}_1)_n$ 、 $-\text{NHR}_1$ 或 $\text{N}(\text{R}_1)_2$,



其中 R_1 、 R'_1 是 1-10 个碳原子的烷基, $20 \geq X \geq 0$, 和 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 或 2。

条件是其中不包括化合物 (i)-(xiii):

i. 4,4'-双[(二乙基氨基)苯乙烯基]-2,2'-联吡啶;

ii. 4,4'-双[(二丁基氨基)苯乙烯基]-2,2'-联吡啶;

iii. 4,4'-二苯乙烯基-2,2'-联吡啶;

- iv. 4,4' - 双 (对甲基苯乙烯基)-2,2' - 联吡啶 ;
- v. 4,4' - 双 [对 (辛氧基) 苯乙烯基]-2,2' - 联吡啶 ;
- vi. (S)-(+)-4,4' - 双 [对 [(2- 甲基) 丁氧基] 苯乙烯基]-2,2' - 联吡啶 ;
- vii. [4- 甲基-4' -[2-(2,3,5,6,8,9,11,12- 八氢 -1,4,7,10,13- 苯并五氧杂环十五炔-15 基) 乙炔基]-2,2' - 联吡啶] ;
- viii. 4,4' - 双 [2-(3,4- 二甲氧基苯基) 乙炔基]-2,2' - 联吡啶 ;
- ix. [4,4' - 双 [2,3,5,6,8,9,11,12- 八氢 -1,4,7,10,13- 苯并五氧杂环十五炔-15- 基] 乙炔基]-2,2' - 联吡啶 ;
- x. [13-[4-[2-(4' - 甲基 [2,2' - 联吡啶]-4- 基) 乙炔基] 苯基]-1,4,7,10- 四氧杂-13- 氮杂环十五烷] ;
- xi. [4-[2-(3,4- 二甲氧基苯基) 乙炔基]-4' - 甲基-2,2' - 联吡啶] ;
- xii. [4,4' - 双 [2-(2,3,5,6,8,8,11,12- 八氢 -1,4,7,10,13- 苯并五氧杂环十五炔-15- 基) 乙炔基]-2,2' - 联吡啶] ;
- xiii. [13,13' -[[2,2' - 联吡啶]-4,4' - 二基双 (2,1- 乙烯二基-4,1- 亚苯基)] 双 [1,4,7,10- 四氧杂-13- 氮杂环十五烷]]。

10. 权利要求 9 的化合物 (a') , 其中 $R = R'$, $p = 1$ 和 Rar 选自苯、萘和蒽。

11. 4' - 双 (4- 己氧基苯乙烯基)-2,2' - 联吡啶。

12. 4' - 双 (4- 己氧基亚萘基-1- 乙炔基)-2,2' - 联吡啶。

13. 再生性光电化学电池, 其包括光阳极, 所述光阳极包括通过光敏染料敏化的、在导电基底上的至少一种半导体金属氧化物层, 对电极以及置于所述半导体金属氧化物层和所述对电极之间的电解质, 其特征在于所述光敏染料是权利要求 1-8 任何一项的有机基金属络合物。

14. 权利要求 13 的电池, 其特征在于两亲紧密化合物, 与所述光敏染料一起以混合单层共吸附在所述半导体金属氧化物层上, 其中所述两亲紧密化合物的分子结构包括至少一个锚定基团, 疏水部分和端基。

15. 权利要求 14 的电池, 其特征在于所述紧密化合物选自烷基羧酸、烷基二羧酸、烷基羧酸酯、烷基膦酸、烷基膦酸酯、烷基二膦酸、烷基二膦酸酯、烷基磺酸、烷基磺酸酯、烷基异羟肟酸和烷基异羟肟酸酯, 其中烷基是 C_1-C_{20} 的直链或支链烷基。

16. 权利要求 14 或 15 的电池, 其特征在于所述光敏染料与所述共吸附的紧密化合物的摩尔比为 10 至 1/2, 和所述混合单层是有序 - 无序转变温度高于 80°C 的致密的堆积单层。

17. 权利要求 14 的电池, 其特征在于紧密化合物中的所述疏水部分的长度允许所述端基在所述单层内的敏化染料上突出。

18. 权利要求 13 的电池, 其特征在于所述电解质包括氧化还原体系, 所述氧化还原体系包括电化学活性盐和与所述电化学活性盐中的阴离子或者阳离子一起形成氧化还原对的第一化合物, 其中所述盐为室温熔融盐, 所述熔融盐至少在标准室温和比所述室温高 80°C 之间为液体。

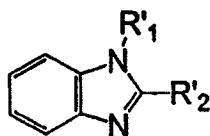
19. 权利要求 13 的电池, 其特征在于, 所述电解质进一步包括在正常大气压下沸点为 100°C 或者大于 100°C 的极性有机溶剂。

20. 权利要求 18 的电池, 其特征在于所述溶剂是选自 3- 甲氧基丙腈、3- 乙氧基丙腈、

3-丁氧基丙腈和丁腈中的腈类。

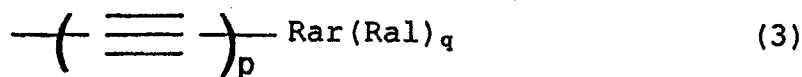
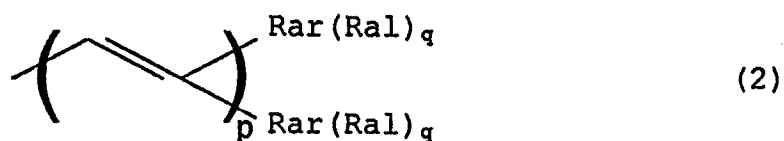
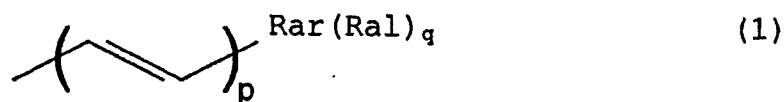
21. 权利要求 13 的电池,其特征在于所述电解质进一步包括通过含具有孤电子对的一个或更多个氮原子的中性分子形成的化合物作为添加剂。

22. 权利要求 21 的电池,其特征在于所述中性分子具有下述化学式:



其中 R'_1 和 R'_2 可以彼此独立地为 H、烷基、链烯基、炔基、烷氧基、聚醚和 / 或苯基,每一取代基中的碳原子数范围为 1-20,该取代基为直链或支链取代基。

23. L1 化合物在敏化染料中作为配体的用途,如权利要求 1 所定义,其中所述 L1 化合物具有选自式 (a)、(a')、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)、(j) 的结构式,式中 -R、-R₁、-R₂、-R₃、-R'、-R'₁、-R'₂、-R'₃、-R'' 至少之一是选自取代基 (1)、(2) 和 (3) 中的取代基:

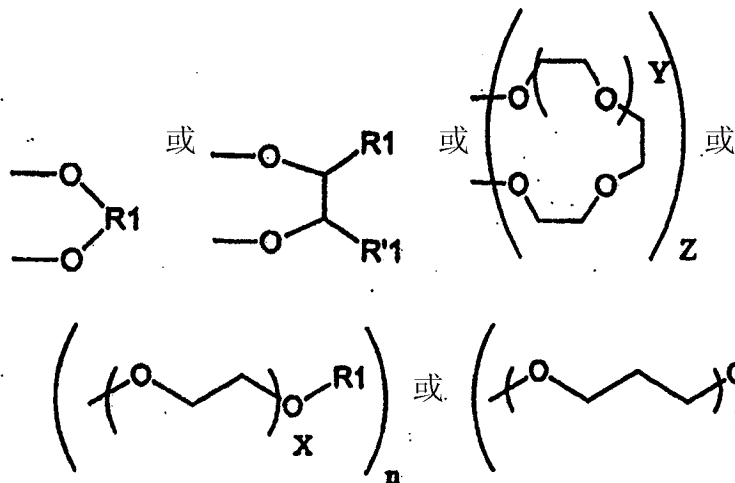


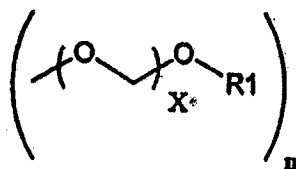
其中 p 是整数 1-4 或为 0,

其中 q 为整数 1-4

其中 Rar 是 C₆-C₂₂ 的单环或多环芳基,

其中每一 -Ral 彼此独立地为 -H、-R₁、-(O-R₁)_n、-NHR₁ 或 N(R₁)₂,





其中 R₁、R'₁ 是 1-10 个碳原子的烷基, $20 \geq X \geq 0$, 和 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 或 2。

24. 权利要求 23 的用途, 其中所述敏化染料是太阳能电池的敏化染料。

2,2- 联吡啶配体、敏化染料和染料敏化的太阳能电池

[0001] 本发明涉及有机化合物,本发明进一步涉及掺入所述有机化合物的敏化染料。本发明仍进一步涉及染料敏化的太阳能电池。

[0002] 染料敏化的太阳能电池,或者 DSSC 是再生性光电化学电池,其包括光阳极,所述光阳极包括通过至少一种发色物质敏化、在导电基底上的至少一种半导体金属氧化物层,对电极和置于这些电极之间的电解质。

[0003] 在这类电池中,这些电极中的至少一种足够透明或者半透明以允许光输入。前述半导体金属氧化物层方便地由元素周期表中的过渡金属或者第三主族或者第四、第五和第六副族中的元素的氧化物制成,与电解质接触的光阳极的表面是多孔的,其孔隙度因子优选至少 20。“孔隙度因子”定义为光阳极中光电化学活性表面与通过半导体金属氧化物层覆盖的基底的表面积之比。表明使用纳米晶体二氧化钛是尤其有利的。术语“纳米晶体”是指半导体金属氧化物,尤其二氧化钛,是通过粒度分析为几纳米数量级,例如 10-50 纳米的多晶形式。

[0004] 在这类电池中,常常被称为光敏剂或光敏染料的发色物质,形成与半导体金属氧化物层相连的基本上单分子层,尤其纳米晶体二氧化钛层。发色物质可借助锚定(anchoring)基团,例如羧酸基或膦酸基或氰基或具有 π -传导特征的螯合基团,例如 oxyme、dioxyme、羟基喹啉、水杨酸基和 <- 酮-烯醇酸基 > 键合到金属氧化物层上。现已表明具有杂环配体,例如双齿、三齿或多齿的多吡啶基(polypyridil)化合物的数种过渡金属络合物,尤其钌的络合物,以及钨或铁的络合物是有效的光敏染料。敏化染料和这类电池尤其公开于 EP0333641、EP0525070、EP0613466 和 EP0758337 中。

[0005] 在这些电池中,通过表面锚定的电荷转移敏化剂,二氧化钛膜的中孔结构显著增加所得光的截面,同时维持与电解质良好的接触。在这些光电器件中,电子超快地从光激活的染料注入到氧化物半导体的导电带内,随后再生染料并且空穴迁移到对电极上,这是造成电有效产生的原因。

[0006] 合适的电解质是其中包括氧化还原体系的那些,所述氧化还原体系由至少一种电化学活性盐和为形成具有所述盐的阴离子或者阳离子的氧化还原体系而设计的至少一种分子的混合物组成。在 EP0737358 中公开了电解质,其中所述电化学活性盐的熔点低于环境温度,或者与前述分子形成熔点低于环境温度的相。另外,引入 EP1087412 所公开的掺入三碘化物/碘化物作为氧化还原对的胶凝化的材料,以用准固态材料替代液体电解质。

[0007] 对于具有全色染料和含三碘化物/碘化物对的液体电解质的光电器件来说,获得了在 AM1.5 太阳辐照下相当大的 10.4% 的光-电转化效率,正如 J. Am. Chem. Soc., 123, 1613-1624 (2001) 中所报道的。

[0008] 然而,在 80-85°C 的温度下实现长期稳定性(这是 DSSC 的户外应用的重要要求)仍是主要的挑战。

[0009] 液体电解质从这种 DSSC 组件中泄漏,松散连接的染料可能的解吸和在解吸状态下的光降解,以及三碘化物/碘化物对腐蚀光电极和/或对电极的腐蚀可被视为限制 DSSC 长期性能的一些关键因素,特别是在升高的温度下。当老化时,在含有碘化物/三碘化物氧

化还原对的DSSC内在80℃下特别的稳定性问题是开路电势(V_{oc})下降,从而引起差的稳定性。认为因三碘化物与没有完全被染料分子覆盖的 TiO_2 电极的裸区相互作用导致DSSC暗电流增加和 V_{oc} 下降。

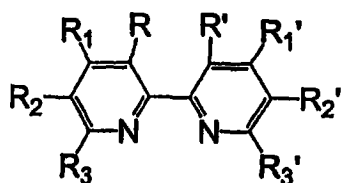
[0010] Gr Ö tzel和合作者证明(Langmuir, (2002), 18, 952) 化学式为 $RuLL'(NCS)_2$ 的杂配体两亲络合物(其中L是锚定配体4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶和L'是被一个或2个长烷基链取代的2,2'-联吡啶)是令人感兴趣的用于DSSC的一类敏化染料。在所有可能的情况下,长烷基链侧面相互作用,形成脂族网络,于是阻碍三碘化物到达 TiO_2 表面,从而导致电池增加的开路电势和对于时间来说提高的稳定性。他们进一步发现(Nature Materials(2003) 2, 402),使用敏化剂顺式- $(NCS)_2RuLL'$ (其中 $L' = 4,4$ -dynonyl-2,2'-联吡啶,下文称为Z907)结合准固态聚合物凝胶电解质的电池在充分的太阳光(空气质量1.5, 100mW. cm^{-2})下达到>6%的效率并且具有在热应力与光包围二者条件下从未有过的稳定性能。

[0011] 通过在纳米晶体 TiO_2 膜上共接枝十六烷基丙二酸(HDMA)与Z907敏化染料,实现光电性能进一步明显的增加(J. Phys. Chem. B(2003), 107, 14336)。与Z907一样,HDMA含有两个羧酸基,以便将其锚定在 TiO_2 表面上。共接枝两种两亲物导致形成混合单层,与当敏化染料单独吸收时相比,所述混合单层应当更紧密地堆积,从而在电极内提供从 TiO_2 导带反电子转移到三碘化物的更加有效的绝缘阻挡。关于这一点,因疏水间隔剂导致的不想要的氧化还原过程会降低暗电流并增加太阳能电池的开路电势。该电池在模拟太阳光中,在55℃的光包围下还显示出良好的稳定性。

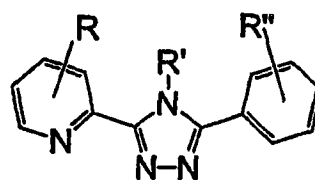
[0012] 然而,已知两亲多吡啶基钌敏化剂的摩尔消光系数低于N-719,一种用于染料敏化太阳能电池的最有效的敏化剂。另外,与这种最有效的敏化染料相比,光谱响应蓝移。因此,本发明的目的是通过合理设计分子,改进两亲敏化染料的光获得效率,同时没有降低其LUMO能量,从而提供电子注入的高量子效率,且没有降低中孔半导体的导带和因而没有产生器件光电压损失。

[0013] 通过使用选自化学式(a)-(j)中的化学式的有机化合物L1作为配体,从而实现这些目的。

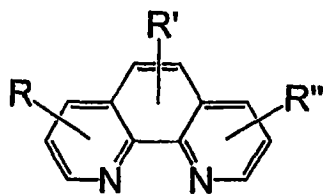
[0014]



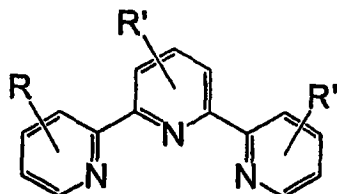
(a)



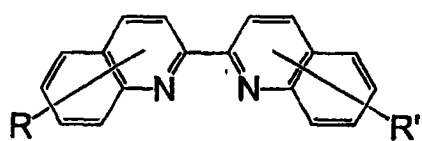
(d)



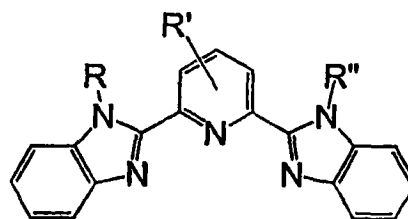
(b)



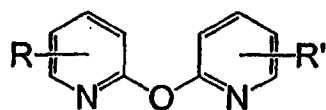
(e)



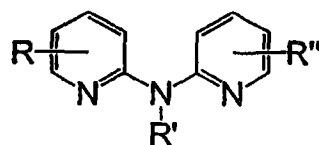
(c)



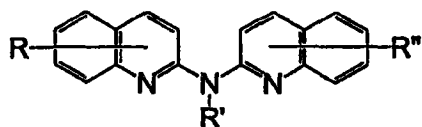
(f)



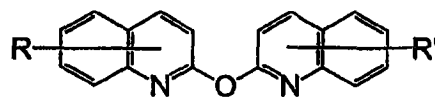
(g)



(h)



(i)



(j)

[0015] 其中 $-R$ 、 $-R_1$ 、 $-R_2$ 、 $-R_3$ 、 $-R'$ 、 $-R_1'$ 、 $-R_2'$ 、 $-R_3'$ 、 $-R''$ 中的至少一个取代基包括与化学式 (a)-(j) 中双齿或者各三齿结构中的主要 π 体系处于共轭关系的额外的 π 体系。

[0016] 简而言之,使用化合物 L1 允许扩大给予配体的共轭 π 体系,从而增加吸光率并保持 LUMO 能级高于锚定配体。

[0017] 在优选的化合物 L1 中,所述取代基具有下述类型:

[0018] $-R = [\Pi]-(Ra1)_q$

[0019] 其中 $[\Pi]$ 示意性代表前述取代基的 π 体系, $Ra1$ 代表饱和链部分键合到 π 体系上的脂族取代基,和其中 q 代表整数,表明 $[\Pi]$ 可带有大于一个取代基 $Ra1$ 。

[0020] π 体系 Π 可以是下述类型的共轭双键或者三键的不饱和链

[0021]



[0022] 其中 p 是整数 1-8。

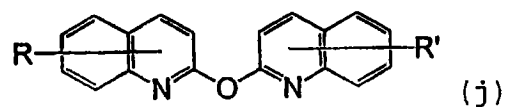
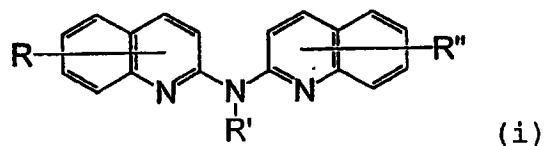
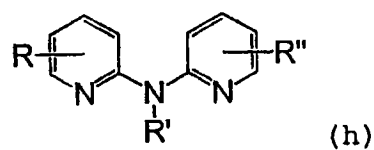
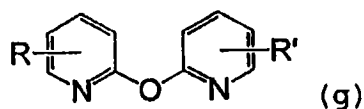
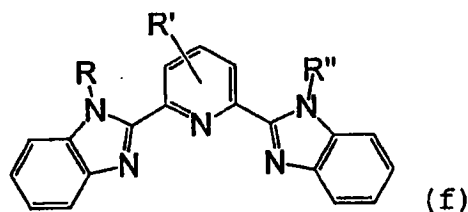
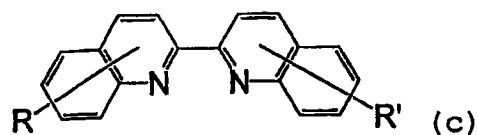
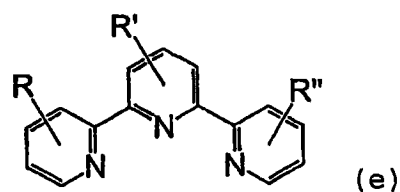
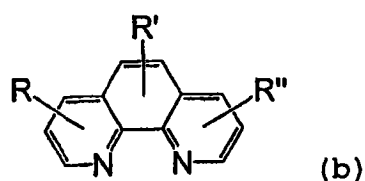
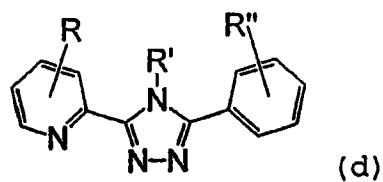
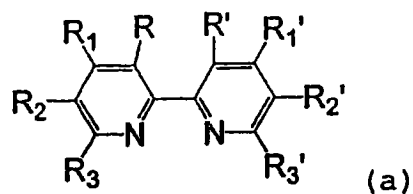
[0023] 或者 6-22 个碳原子的芳族基团 Rar , 或者其结合。

[0024] 优选存在芳族基团,这是因为与共轭双键或三键的长链相比,它对氧化不那么敏感。

[0025] 在合适的芳族基团当中,存在单环芳基,例如苯和轮烯、低聚环状芳基,例如联苯基 (biphenyle)、萘、亚联苯基、萸 (azulene)、菲、蒽、并四苯、并五苯或花。Rar 的环状结构可掺入杂原子。

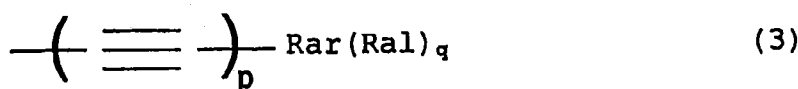
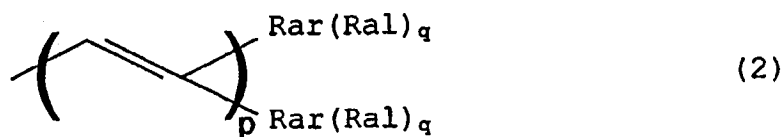
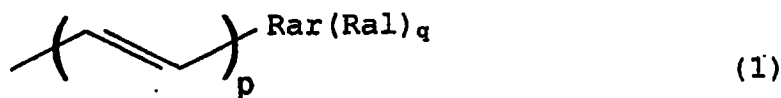
[0026] 根据本发明的优选配体是化学式选自化学式 (a)-(j) 中的有机化合物 L1。

[0027]



[0028] 其中至少一个取代基 -R、-R₁、-R₂、-R₃、-R'、-R'₁、-R'₂、-R'₃、-R'' 具有化学式 (1)、(2) 或 (3)

[0029]



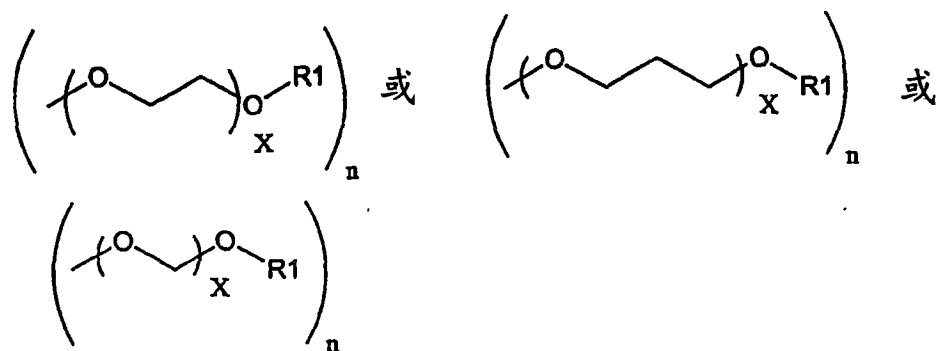
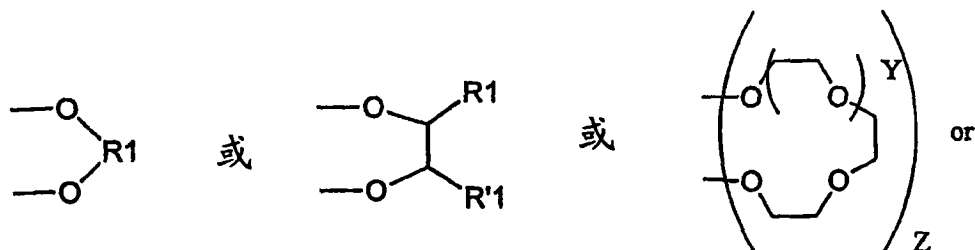
[0030] 其中 p 为整数 1-4,

[0031] 其中 q 为整数 1-4,

[0032] 其中 Rar 是 C₆-C₂₂ 的单环或低聚环状芳基,

[0033] 其中 Ral 是 H、-R₁、(-O-R₁)_n、-N(R₁)₂、-NHR₁,

[0034]



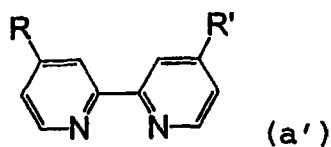
[0035] 其中 R₁、R' 1 是 1-10 个碳原子的烷基, $20 \geq X \geq 0$, 和 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 或 2, 和

[0036] 其中其它一个或多个取代基 -R、-R₁、-R₂、-R₃、-R'、-R'₁、-R'₂、-R'₃、-R'' 是与化学式 (1)、(2) 或 (3) 相同或不同的取代基, 或者选自 -H、-OH、-R₂、-OR₂ 或 -N(R₂)₂, 其中 R₂ 是 1-20 个碳原子的烷基。

[0037] 优选其中 p = 1 的化合物 L1, 这是因为该分子结构更加刚性, 对氧化不那么敏感, 但仍然是供电子体。

[0038] 本发明更特别地面对化合物 L1, 其中所述化合物是下述化学式的 4,4' - 二取代的联吡啶:

[0039]



[0040] 其中 $p = 1$;

[0041] 更特别地, 化合物 L1, 其中 $R = R'$, $p = 1$, 和其中 Rar 选自苯、萘和蒽。

[0042] 尤其优选的化合物 L1 是:

[0043] 4,4' - 双 (4- 己氧基苯乙烯基)-2,2' - 联吡啶,

[0044] 4,4' - 双 (4- 己氧基萘 -1- 乙烯基)-2,2' - 联吡啶, 和

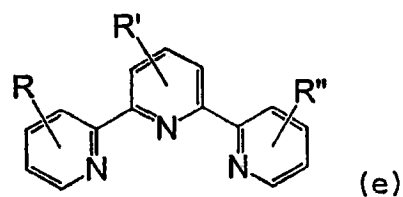
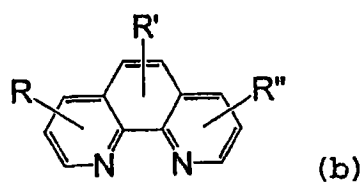
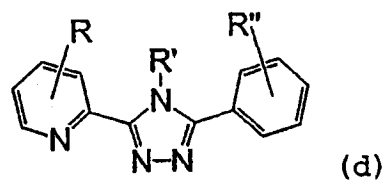
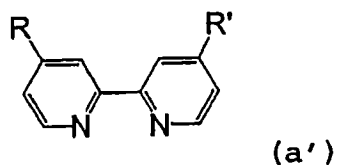
[0045] 4,4' - 双 [4-(1,4,7,10- 四氧基十一烷基) 苯乙烯基]-2,2' - 联吡啶。

[0046] 图 11 和 12 进一步示出了化合物 L1 的实施例 1-10。

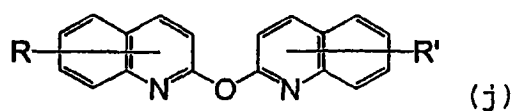
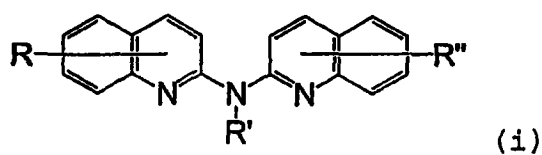
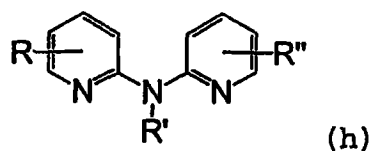
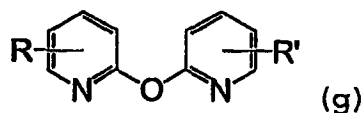
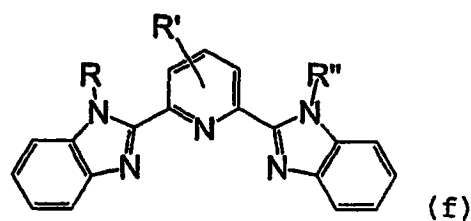
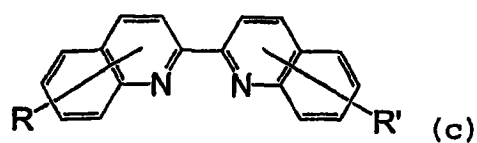
[0047] 所得敏化染料是选自 Ru、Os 和 Fe 中的金属 Me 的有机基金属络合物, 其包括前面所述的化合物 L1 作为配体。

[0048] 若 L1 是化学式 (a')、(b)、(c)、(d)、(g)、(h)、(i) 或 (j) 的化合物,

[0049]



[0050]

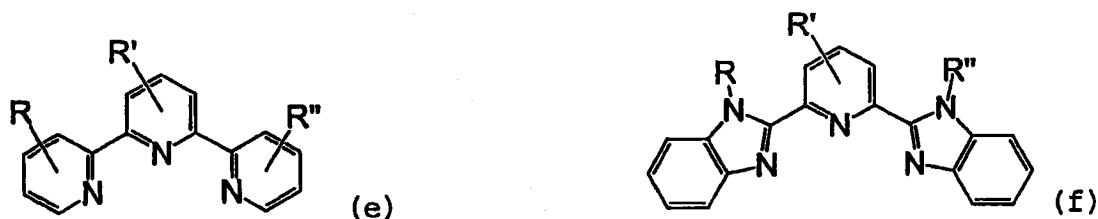


[0051] 则所述络合物具有下述化学式：

[0052] Me L1 L(Z)_2 (I)

[0053] 和若 L1 是化学式 (e) 或 (f) 的化合物，

[0054]

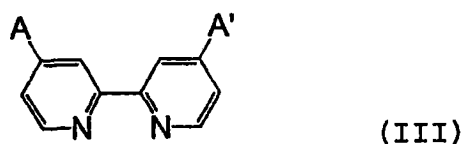


[0055] 则所述络合物具有下述化学式：

[0056] Me L1 L Z (II)

[0057] 其中 L 是选自下面化学式的配体中的配体：

[0058]



[0059] 其中 A 和 A' 是选自 COOH 、 PO_3H_2 、 PO_4H_2 、 SO_3H_2 、 SO_4H_2 、 CONHOH 中的锚定基，其去质子形式，和具有 Π 导电特征的螯合基团，

[0060] 其中 Z 选自 H_2O 、 Cl 、 Br 、 CN 、 NCO 、 NCS 和 NCSe ，以及

[0061] 其中取代基 R、R'、R'' 中的至少一个包括与化学式 (a')-(j) 中双齿、各三齿结构中的 π 体系处于共轭关系的 π 体系，

[0062] 和其中其它一个或多个取代基 R、R'、R'' 是相同或不同的取代基，其包括 π 体系，或者选自 H 、 OH 、 R_2 、 $(\text{OR}_2)_n$ 、 $\text{N}(\text{R}_2)_2$ ，其中 R_2 是 1-20 个碳原子的烷基，和 $0 < n < 5$ 。

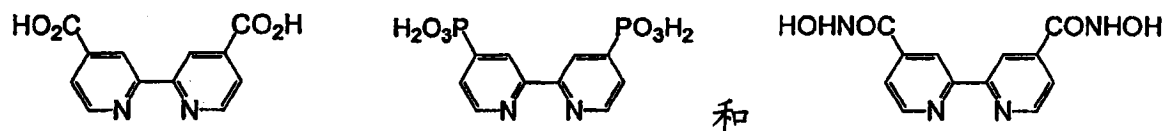
[0063] 更特别地，根据本发明的敏化染料是下式的络合物：

[0064] Me L1 L(Z)_2 (I)

[0065] 其中 Me 表示 Ru、Os 或 Fe，

[0066] 其中 L 选自下述配体：

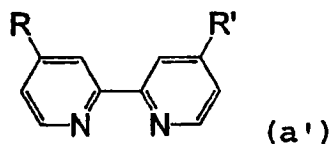
[0067]



[0068] 其中 Z 选自 H_2O 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NCO}$ 、 $-\text{NCS}$ 和 $-\text{NCSe}$ 。

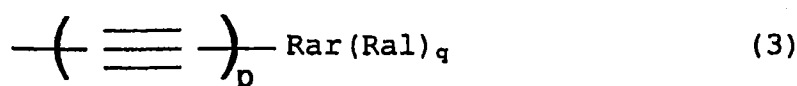
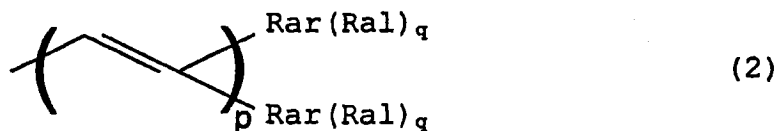
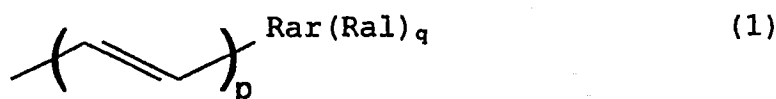
[0069] 其中 L1 是下式的 4,4'-二取代的联吡啶：

[0070]



[0071] 其中 R 是选自取代基 (1)、(2) 和 (3) 中的取代基, 和 R' 具有与以上相同的含义。

[0072]



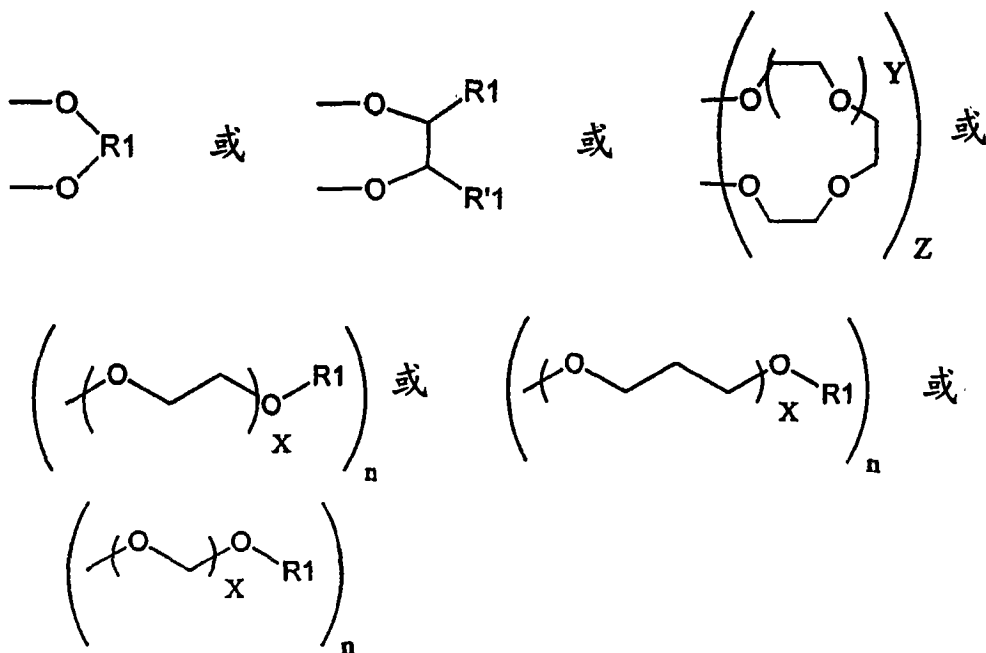
[0073] 其中 p 是整数 1-4 或为 0,

[0074] 其中 q 为整数 1-4

[0075] 其中 Rar 是 C6-C22 的单环或多环芳基

[0076] 其中每一 -Ral 彼此独立地为 -H、-R1、-(O-R1)_n、-NHR1、N(R1)₂,

[0077]



[0078] 其中 R1、R' 1 是 1-10 个碳原子的烷基, $20 \geq X \geq 0$, 和 $5 \geq n \geq 0$, $8 \geq Y \geq 1$, $Z = 1$ 或 2。

[0079] 与对称的敏化染料相比, 可优选使用杂配体钌 (II) 敏化染料。通过选择合适的配体, 杂配体敏化染料可在一个分子内掺入所要求的性能, 以提高光电性能。

[0080] 优选的一组敏化剂是下式的 Ru 络合物:

[0081] 顺式 (NCS)₂RuLL1,

[0082] 其中 L1 具有化学式 (a') , 其中 R 具有化学式 (1)、(2) 或 (3), 其中 p = 1, 其中 Rar 选自苯、萘, 其中 q = 1-4, 其中 Ral 是 OR1 和其中 R1 是 1-10 个碳原子的烷基。

[0083] 尤其优选的敏化剂是：

[0084] 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(4-己氧基苯乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)，下文称为 K19，

[0085] 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(4-己氧基萘-1-乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)，下文称为 K24，

[0086] 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双[4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯乙烯基]-2,2'-联吡啶]-Ru(II)，下文称为 K60，和

[0087] 顺式二硫代氰酸根合-(2,2'-联吡啶基-4,4'-二羧酸基)-[4,4'-双(3-甲氧基苯乙烯基)-2,2'-联吡啶基]-Ru(II)，下文称为 Z910。

[0088] 这些新的敏化染料对 UV 光子具有非常高的光获得能力。UV 光子可直接激发宽带隙的金属氧化物半导体，以产生化学活性的空穴，于是分解敏化染料和有机电解质组分或者空穴传输材料。在通过这些新敏化剂吸收 UV 光子之后，激子可快速地从给予配体移动到金属中心，从而在那儿留下空穴并给予锚定配体电子，和将电子注入到半导体膜中以及实现界面电荷分离。强的 UV 光子吸收能力使得这类敏化剂象“UV 过滤器”一样，同时优点是将通常用于染料敏化的太阳能电池的不想要的 UV 光子转化成有用的电子。

[0089] 具有提高的光获得能力的这些新的敏化染料，当与透明的中孔膜（没有散射层），和 / 或高粘度的离子液体电解质结合使用时，是尤其有利的，采用所述高粘度的离子液体电解质需要较薄的中孔膜以降低传质问题，所述较薄的膜具有相对低的表面积（较大的金属氧化物半导体颗粒）以诱导较少的反电子传输。另外，在这些敏化染料具有这一优良的光获得性能的情况下，对于有效的器件来说，要求较少用量的材料。

[0090] 根据本发明的 DSSC 的进一步的方面，两亲紧密化合物与染料一起共吸附在半导体金属氧化物层的表面上，从而形成混合单层。所述紧密化合物的分子结构包括至少一个锚定基团、疏水部分和端基。

[0091] 键合到半导体金属氧化物层的表面上的紧密化合物中的锚定基团可以与敏化染料中的锚定基团相同或者是不同的锚定基团。它可选自 COOH、PO₃H₂、PO₄H₂、SO₃H₂、SO₄H₂、CONHOH 或其去质子形式。紧密化合物中的锚定基团也可以是具有 π -传导特征的螯合基团，尤其 oxyme、dioxyme、羟基喹啉、水杨酸基或 α -酮-烯醇酸基。

[0092] 所述敏化染料与所述共吸附的紧密化合物的摩尔比可以是 10 至 1/2，优选 5 至 1。取决于染料和共吸附剂的选择，即它们对 TiO₂ 层的相对亲合常数，若它们被同时吸附，即在相同的制备步骤内吸附，则在它们共同的溶剂内，染料和共吸收剂之比可在 1 : 10 到 10 : 1 间变化。或者，可在初步的吸附步骤中，作为预处理在吸附染料之前吸附紧密化合物，或者作为单独的后处理吸附步骤在吸附染料之后吸附紧密化合物。

[0093] 由于混合单层的光密度测量显示出光密度的下降，因此若与纯染料制成的吸收单层的光密度相比，看起来紧密剂确实与染料分子一起到达表面上，从而使得这一单层紧密。于是认为所述敏化染料和所述紧密化合物在所述半导体金属氧化物层上形成自组装的紧密混合单层。

[0094] 在没有束缚于理论的情况下，认为两亲敏化染料分子的疏水部分和紧密化合物分子的疏水部分以前述比例共吸附构成了紧密堆积的疏水单层，从而形成屏蔽半导体金属氧化物层表面以特别是抵御三碘化物的阻挡层。认为三碘化物可能不再到达 TiO₂ 表面，因此

通过降低从 TiO_2 的光注入的电子反电子传输到三碘化物上,从而降低暗电流。还认为混合单层的疏水部分构成对 H_2O 的阻挡,从而阻碍水残余物到达光阳极的表面。进一步认为存在共吸附的紧密化合物有助于所吸附的染料分子排列的结构化。

[0095] 紧密化合物中的端基可以是未荷电的基团。端基可以由烷基、链烯基、炔基、烷氧基或聚醚链的自由端基组成。端基可由占据较大空间的中性基团,例如支化烷基,或者被数个环烷基或苯基取代的碳原子组成。

[0096] 在没有束缚于理论的情况下,认为当与敏化染料一起共吸附的紧密分子具有足够的链长,和若这些链的端基具有由大的中性疏水基团,例如支化烷基构成的端基 (Y),则这些端基具有保护染料层和阳极表面避免电解质组分,尤其三碘化物,以及水的封闭功能,其中在 DSSC 内痕量水的存在是几乎不可避免的。

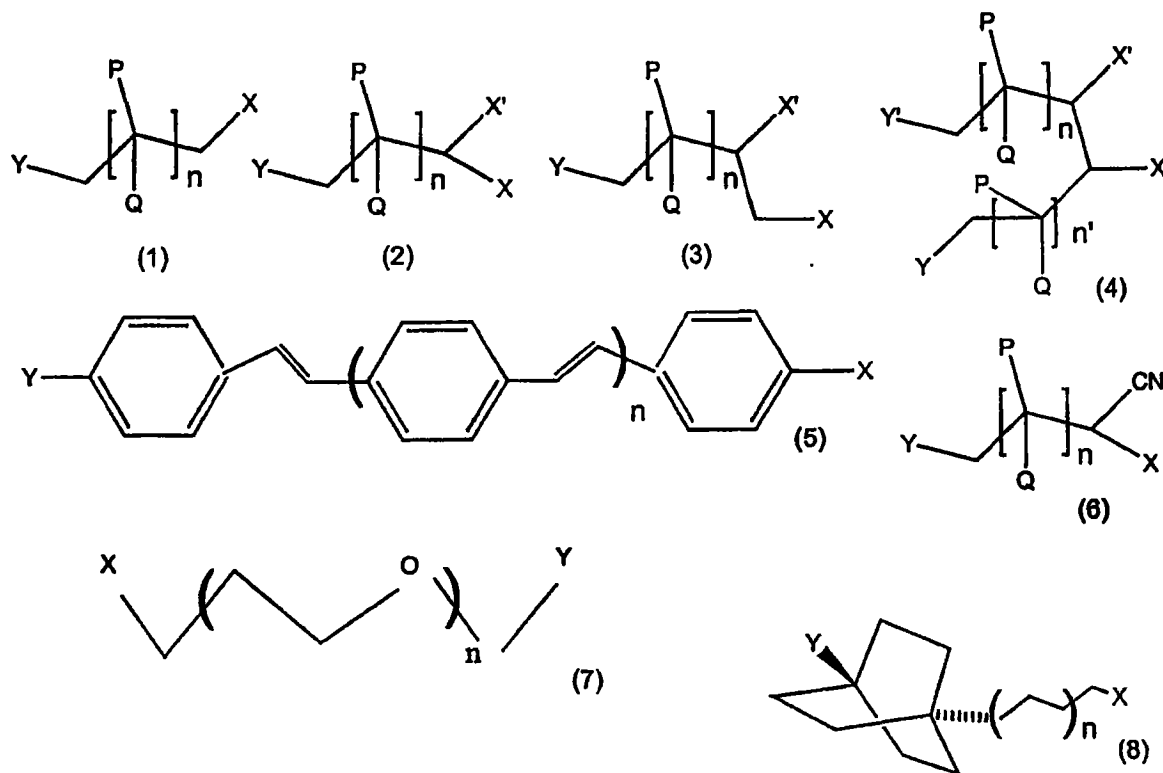
[0097] 紧密化合物中的端基可以是阴离子基团。这种端基可以选自与锚定基团相同的基团,也就是说,选自 SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 、 CONHO^- 。紧密化合物中的端基可以是阳离子基团。这种端基可以选自铵、磷、铈、咪唑鎓、吡咯烷鎓和吡啶鎓基。

[0098] 反过来,当与敏化染料一起共吸附的分子具有充足的链长和若这些链的端基带有荷电基团 (Y) 时,则这些基团将克服单层的疏水程度并能排斥存在于电解质内的物种,于是再次防止电解质中的物种与半导体金属氧化物表面本身的一部分直接相互作用。

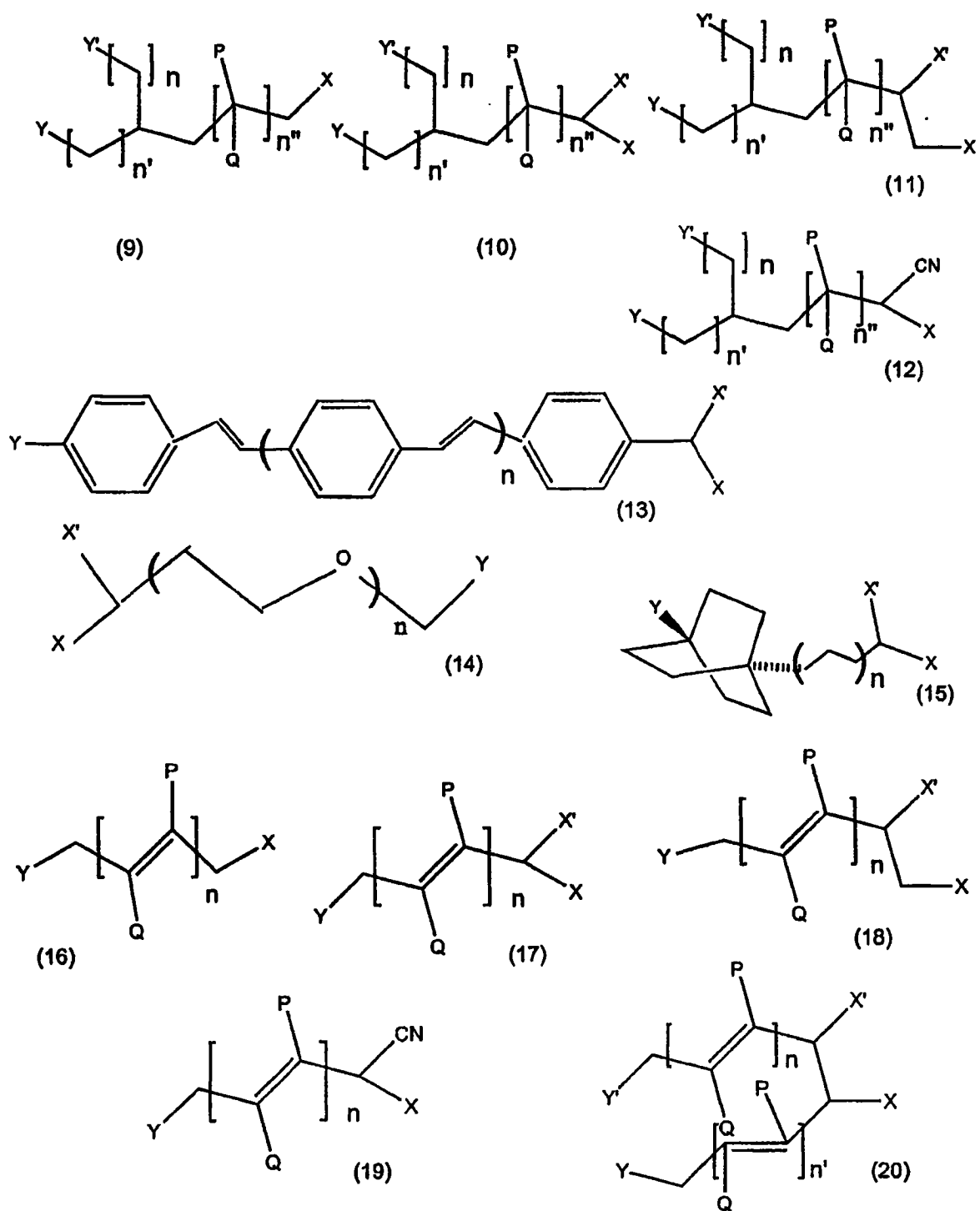
[0099] 鉴于户外使用,在升高的温度下曝光于太阳下,因此优选选择紧密化合物,以便所述自组装的单层是有序-无序转变温度高于 80°C 的致密堆积的单层。

[0100] 优选的紧密化合物选自下式 (1)-(27) 中的化合物:

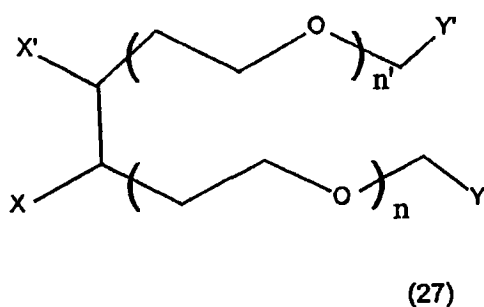
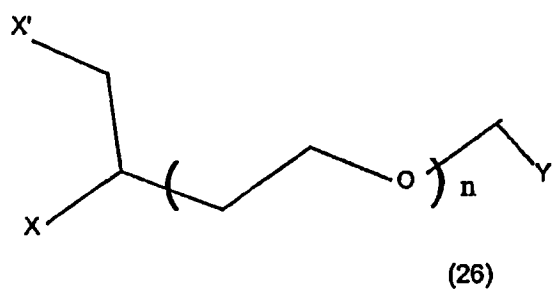
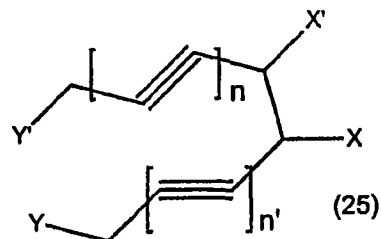
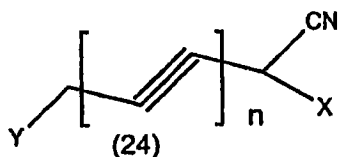
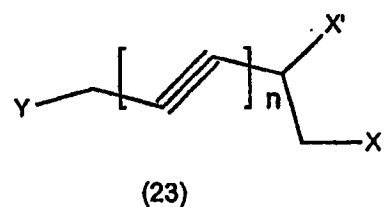
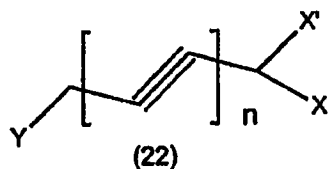
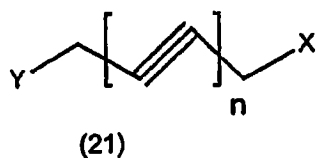
[0101]



[0102]



[0103]



[0104] 条件是, $P = Q = H$ (氢)

[0105] 或者 $P = H$ 和 $Q = F$ (氟化物))

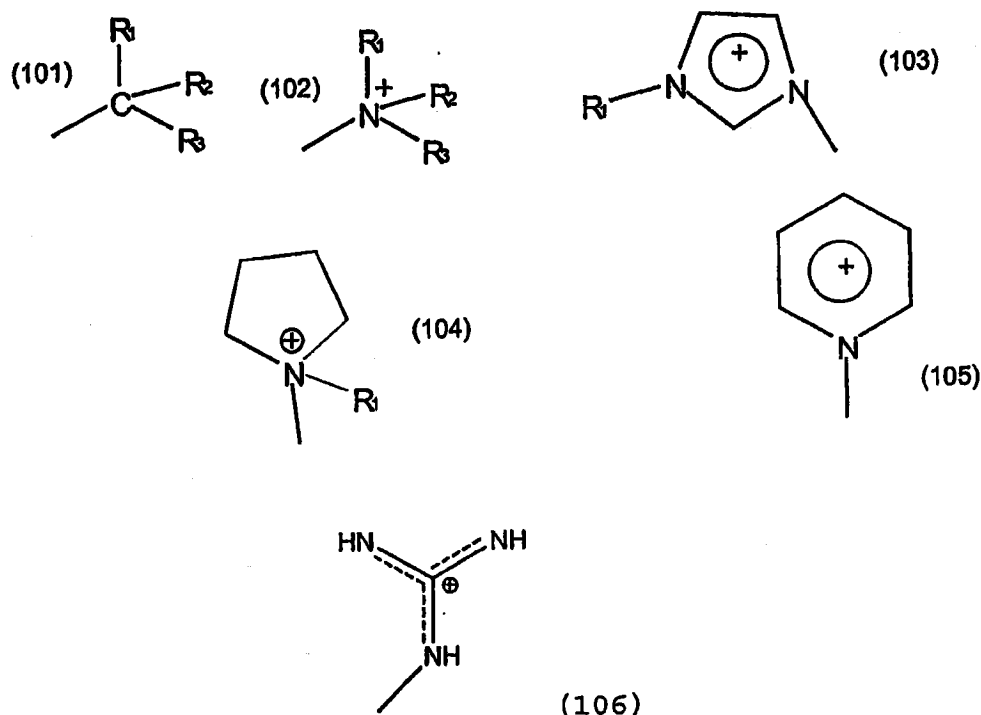
[0106] 或者 $P = Q = F$

[0107] 条件是, X 和 X' 彼此独立地为下述基团之一: SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 和 $CONHO^-$,

[0108] 条件是 n 、 n' 和 n'' 表示 1-20 的相同或不同的整数,

[0109] 条件是 Y 和 Y' 彼此独立地为下述基团之一: SO_3^- 、 CO_2^- 、 PO_3^{2-} 、 PO_3H^- 和 $CONHO^-$, 或者具有化学式 (101)-(106) 之一的基团:

[0110]



[0111] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 彼此独立地表示 H、苯基或 1-20 个碳原子的烷基。

[0112] 特别地, 紧密化合物可选自烷基羧酸、烷基二羧酸、烷基羧酸酯、烷基膦酸、烷基膦酸酯、烷基二膦酸、烷基二膦酸酯、烷基磺酸、烷基磺酸酯、烷基异羟肟酸、烷基异羟肟酸酯, 其中烷基是 C_1 - C_{20} 的直链或支链烷基, 所述烷基异羟肟酸的衍生物带有化学式 (101)-(106) 之一的端基 Y 或者前述阴离子端基、环己羧酸、金刚烷乙酸、金刚烷丙酸和 4-戊基双环 (2,2,2)-辛-1-羧酸。

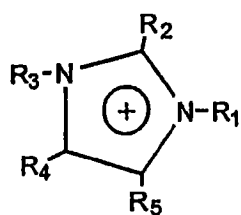
[0113] 以上提及的紧密化合物无一不是供电子物种。

[0114] 改变紧密化合物的链长, 即疏水部分的长度以适合染料分子的尺寸, 尤其是取代基 R, 即 $\Pi(Ra1)_q$ 的长度。

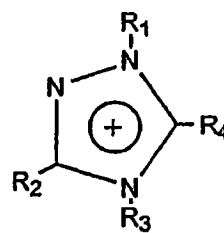
[0115] 根据 DSSC, 本发明的目的的另一方面, DSSC 中的电解质可包括沸点高的极性有机溶剂。优选在标准大气压下超过 100°C 的沸点。可发现腈类是在本发明的框架内用作有机溶剂的合适化合物。优选的腈是 3-甲氧基丙腈 (MPN)。一方面该溶剂可用于增溶存在于电解质内的电化学活性盐, 和 / 或与所述盐的离子形成氧化还原对的化合物。

[0116] 在根据本发明的 DSSC 的另一方面中, 电解质可包括所谓的“室温熔融盐”, 一种熔点低于环境温度的电化学活性盐, 或者使得由这种盐和氧化还原体系中的另一物种所形成的混合物的熔点低于环境温度而选择的盐, 而不是在环境温度下为固体且将溶解在溶剂内的电化学活性盐。因此, 可避免存在溶剂。电化学活性盐中的阳离子可包括至少一个季氮。季氮可包括在选自对应于下述通式 (a) 或 (b) 的咪唑鎓和三唑鎓类型基团的基团内。

[0117]



(a)

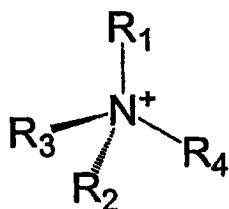


(b)

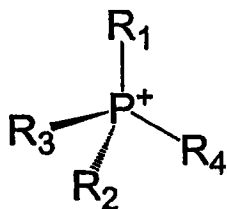
[0118] 其中基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 相同或不同且选自氢和具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基,具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷氧基,烷基、链烯基的氟取代衍生物,和这些基团的结合,以及相应的卤化物,或者选自烷氧基烷基和聚醚基团。

[0119] 电化学活性盐中的阳离子也可以是对应于以下通式 (c)、(d) 或 (e) 中的铵、磷或镆基:

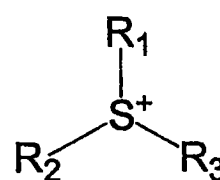
[0120]



(c)



(d)



(e)

[0121] 其中基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 具有与以上相同的含义。

[0122] 所述离子液体盐中的阴离子可选自卤素离子、或多卤素离子,或者含有至少一个卤化物离子的络合物阴离子、 CF_3SO_3^- 或 CF_3COO^- 或 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 或 NO_3^- 或 PF_6^- 或 BF_4^- 或 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 或 NCS^- 、 SeCN^- 或 ClO_4^- 或 $\text{C}(\text{CN})_3^-$ 或 R_6SO_3^- 或 R_6SO_4^- , 其中 R_6 选自氢和具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基,具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷氧基。

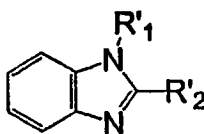
[0123] 电解质中的氧化还原体系可包括两种或更多种盐,其中各自的熔点低于环境温度,阴离子形成两种不同电解质对,例如碘化物 / 溴化物对。

[0124] 在 DSSC,即本发明的目的的再进一步的方面中,电解质掺入与电化学活性盐中的阴离子或阳离子共作用,也就是说与所述离子形成氧化还原对的第一化合物。作为这种对的已知的实例,若电化学盐中的阴离子是 I^- ,则中性分子(相应的元素)是碘。

[0125] 在 DSSC,即本发明的目的的再进一步的方面中,电解质可掺入中性分子形式的稳定添加剂,其包括具有孤电子对的一个或更多个氮原子。

[0126] 所述中性分子可选自具有下式的分子:

[0127]



[0128] 其中 R'_1 和 R'_2 彼此独立地可以是 H、烷基、烷氧基、链烯基、炔基、烷氧基烷基、聚醚和 / 或苯基,每一取代基中的碳原子数范围为 1-20,该取代基为直链或支链取代基。

[0129] 优选的化合物是苯并咪唑、1-甲基苯并咪唑、1-甲基-2-苯基苯并咪唑和 1,2-二

甲基苯并咪唑。

[0130] 在电解质中存在前述中性添加剂化合物增加 DSSC 的稳定性。

[0131] 根据下述实施例的说明结合附图,本发明的 DSSC 的其它特殊之处和优点,尤其是改进的性能和在高温下的稳定性将呈现给本领域的技术人员,其中:

[0132] - 图 1 示出了给予配体 L1 的合成路线;

[0133] - 图 2 示出了 $\text{RuLL1}(\text{NCS})_2$ 的合成路线;

[0134] - 图 3 示出了在 8 微米厚的透明纳米晶体 TiO_2 膜上锚定的 Z910、N-719 和 Z-907 的吸收光谱;

[0135] - 图 4 示出了用 Z910 染料敏化的器件 A 的光电流作用光谱;

[0136] - 图 5 示出了在 AM1.5 太阳光 ($100\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) 照明和在暗处,具有 Z910 染料的器件 A 的电流密度-电压特征;电池的活性面积为 0.158cm^2 。在活性面积以外完全用黑色塑料遮盖,以避免扩散光;

[0137] - 图 6 示出了在 55°C 下,在连续一种太阳可见光包围的过程中,具有 Z910 染料的器件 B 的光电参数细节;

[0138] - 图 7 示出了在 80°C 下,具有 K19 染料的器件 C 的光电参数细节;

[0139] - 图 8 示出了在 55°C 下,在连续一种太阳可见光包围的过程中,具有 K19 染料的器件 C 的光电参数细节;

[0140] - 图 9 示出了在 80°C 下,具有 K19 染料和 1-癸基膦酸作为共吸附剂的器件 E 的光电参数细节;

[0141] - 图 10 示出了在 55°C 下,在连续一种太阳可见光包围的过程中,具有 K19 染料和 1-癸基膦酸作为共吸附剂的器件 E 的光电参数细节;

[0142] - 图和 12 示出了配体 L1 的实例的分子结构;

[0143] - 图 13 示出了 K60 和 Z910 的分子结构。

[0144] 实施例 I:合成配体 L1

[0145] 图 1 示出了合成步骤。

[0146] 1) 4-己氧基苯甲醛,中间体化合物 1

[0147] 在乙腈 (150ml) 内,在氮气下,回流 4-甲酰基苯酚 (5g, 41mmol)、碘代己烷 (10.5g, 49mmol) 和 K_2CO_3 (8.5g, 61mmol) 过夜。在冷却到室温之后,添加水 (10ml) 并蒸发乙腈。然后添加水 (150ml) 和 Et_2O (150ml)。萃取醚层并用水 ($2\times 100\text{ml}$)、盐水 (100ml) 洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤并蒸发至干,在 80°C 下真空干燥之后,以微黄色油形式得到 8.3g (98%) 化合物 1。

[0148] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 0.94 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 3H), 1.3-1.6 (m, 6H), 1.80 (m, 2H), 4.05 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 2H), 7.00 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 2H), 7.83 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 2H), 9.89 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 50MHz, δ ppm) 14.0, 22.5, 25.6, 29.0, 31.5, 68.4, 114.7, 129.7, 131.9, 164.2, 190.7.

[0149] 2) 1-己氧基萘,中间体化合物 2

[0150] 在乙腈 (150ml) 内,在氮气下回流 1-萘酚 (5g, 34.7mmol)、碘代己烷 (8.82g, 41.6mmol) 和 K_2CO_3 (7.2g, 50mmol) 过夜。在冷却到室温之后,添加水 (10ml) 并蒸发乙腈。然后添加水 (150ml) 和 Et_2O (150ml)。萃取醚层并用水 ($2\times 100\text{ml}$)、盐水 (100ml) 洗涤,在

硫酸镁上干燥,过滤并蒸发至干,在 80℃下真空干燥之后,以橙色油形式得到 7.8g(98%) 化合物 2。

[0151] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 0.99 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 3H), 1.3–1.7 (m, 6H), 1.96 (m, 2H), 4.18 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 2H), 6.84 (dd, $J = 1.7$ and 6.8Hz , 1H), 7.4–7.6 (m, 4H), 7.84 (m, 1H), 8.35 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 50MHz, δ ppm) 14.1, 22.7, 26.0, 29.3, 31.7, 68.1, 104.5, 119.9, 122.1, 125.0, 125.8, 125.9, 126.3, 127.4, 134.5, 154.9.

[0152] 3) 1-己氧基-4-甲酰基萘, 中间体化合物 3

[0153] 在室温和氮气下,将 POCl_3 (3.22g, 21mmol) 滴加到化合物 2 (4g, 17.5mmol) 在无水 DMF (5ml) 内的溶液中。加热所得暗红色溶液到 100℃保持 3 小时。然后添加浓 AcONa 溶液 (5ml), 并继续再加热 2 小时。在冷却到室温下之后,添加水 (100ml)。用 Et_2O (2×150ml) 萃取混合物,用 10% HCl 溶液 (100ml)、水 (100ml) 洗涤合并的醚部分,在硫酸镁上干燥,过滤并蒸发至干。从 EtOH 中重结晶该褐色固体得到 2.1g(47%) 褐色晶体形式的化合物 3。

[0154] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 0.95 (t, $J = 7\text{Hz}$, 3H), 1.3–1.7 (m, 6H), 1.98 (m, 2H), 4.24 (t, $J = 6.4\text{Hz}$, 2H), 6.90 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.58 (t, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.71 (t, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 7.90 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 8.37 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 9.32 (d, $J = 8\text{Hz}$, 1H), 9.89 (s, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 50MHz, δ ppm) 14.0, 22.6, 25.8, 29.0, 31.5, 68.8, 103.5, 122.4, 124.7, 124.8, 125.6, 126.3, 129.4, 131.9, 139.8, 160.4, 192.2.

[0155] 4) 根据 A. P. Smith, J. J. S. Lamba 和 C. L. Fraser 公布的工序 (Organic Synthesis, 78, pp. 82–90) 合成 4,4' - 双 [(三甲基甲硅烷基) 甲基] -2,2' - 联吡啶, 中间体化合物 4。

[0156] 5) 4,4' - 双 (氯代甲基) -2,2' - 联吡啶, 中间体化合物 5

[0157] 在室温下,在氮气下搅拌化合物 4 (2g, 6.1mmol)、六氯乙烷 (5.8g, 24.3mmol) 和 KF (1.42g, 24.3mmol) 在无水 DMF (30ml) 内组成的溶液过夜。添加 EtOAc (150ml)。用水 (5×100ml) 洗涤有机层,在硫酸镁上干燥,并蒸发至干。将所得固体溶解在最小体积的己烷内,并在冷冻器内静置数小时。过滤所得白色晶体固体并用小部分冷的己烷洗涤,得到 1.4g(91%) 白色晶体固体形式的化合物 5。

[0158] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 4.65 (s, 4H), 7.40 (d, $J = 5\text{Hz}$, 2H), 8.45 (s, 2H), 8.70 (d, $J = 5\text{Hz}$, 2H).

[0159] 6) 4,4' - 双 (二乙基甲基膦酸基) -2,2' - 联吡啶, 中间体化合物 6

[0160] 在氮气下,在亚磷酸三乙酯内回流化合物 5 (2.6g, 10.3mmol) 过夜。蒸发过量的 $\text{P}(\text{OEt})_3$, 柱色谱分离所得褐色油 (Al_2O_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$: 98/2)。将如此获得的黄色油溶解在 CH_2Cl_2 /己烷 (1/50ml) 的混合物内,并在冷冻器内静置,在过滤之后,得到 4g(85%) 微黄色晶体固体形式的化合物 6。

[0161] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 1.27 (t, $J = 7\text{Hz}$, 12H), 3.18 (s, 2H), 3.29 (s, 2H), 4.08 (m, 8H), 7.33 (d, $J = 5\text{Hz}$, 2H), 8.34 (s, 2H), 8.60 (d, $J = 5\text{Hz}$, 2H).

[0162] 7) 合成 4,4' - 双 (4-己氧基苯乙烯基) -2,2' - 联吡啶, 化合物 7, 和 4,4' - 双 (4-己氧基萘-1-乙烯基) -2,2' - 联吡啶, 化合物 8 的工序

[0163] 将固体叔丁醇钾 (740mg, 6.6mmol) 加入到化合物 6 (1g, 2.2mmol) 和化合物 1 或 3 (2.52g, 5.5mmol) 的无水 DMF (50ml) 溶液内,并在室温下,在氮气下搅拌所得混合物过夜。

在数分钟之后出现大量沉淀。蒸发 DMF 并在 MeOH(100ml) 内搅拌所得淤浆 30 分钟。过滤白色沉淀,用小部分的 MeOH 洗涤并干燥,得到微粉红色固体形式的化合物 7(85%) 或白色固体形式的化合物 8(78%)。

[0164] 7: ^1H -NMR(CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 0.93(t, $J = 6.3\text{Hz}$, 6H), 1.2-1.5(m, 12H), 1.85(m, 4H), 4.00(t, $J = 6.4\text{Hz}$, 4H), 6.93(d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H), 7.00(d, $J = 17\text{Hz}$, 2H), 7.38(d, $J = 5\text{Hz}$, 2H), 7.43(d, $J = 17\text{Hz}$, 2H), 7.51(d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H), 8.53(s, 2H), 8.66(d, $J = 5\text{Hz}$, 2H). ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 298K, 50MHz, δ ppm) 14.0, 22.6, 25.7, 29.2, 31.6, 68.1, 114.8, 118.0, 120.8, 123.8, 128.4, 128.8, 133.0, 146.1, 149.4, 156.5, 159.7.

[0165] 8: ^1H -NMR(CDCl_3 , 298K, 200MHz, δ ppm) 0.96(t, $J = 7\text{Hz}$, 6H), 1.3-1.7(m, 12H), 1.98(m, 4H), 4.21(t, $J = 6.4\text{Hz}$, 4H), 6.88(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 7.13(d, $J = 16\text{Hz}$, 2H), 7.50-7.67(m, 6H), 7.75(d, $J = 8\text{Hz}$, 2H), 8.20(d, $J = 16\text{Hz}$, 2H), 8.22-8.27(m, 2H), 8.36-8.41(m, 2H), 8.64(s, 2H), 8.73(d, $J = 5\text{Hz}$, 2H). ^{13}C -NMR(CDCl_3 , 298K, 50MHz, δ ppm) 14.4, 22.6, 25.9, 29.2, 31.6, 68.3, 104.6, 118.4, 120.9, 122.7, 123.3, 124.8, 125.2, 125.7, 126.1, 126.9, 127.0, 130.4, 132.3, 146.3, 149.5, 155.7, 156.6.

[0166] 10) 4,4'-双[4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯乙烯基]-2,2'-联吡啶

[0167] 根据参考文献 C. Lottner, K. -C. Bart, G. Bernhardt, H. Brunner J. Med. Chem. 2002, 45, 2079-2089, 合成 4-甲苯磺酸 3,6,9-三氧基癸酯和 4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯甲醛。

[0168] 将固体叔丁醇钾 (1.5g, 13.4mmol) 加入到 4,4'-双(二乙基甲基膦酸基)-2,2'-联吡啶 (1.5g, 3.3mmol) 和 4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯甲醛 (2.1g, 7.8mmol) 在无水 DMF (80ml) 内的溶液中。在室温下,在氮气下搅拌所得混合物过夜。在蒸发 DMF 之后,添加水 (100ml) 并用 CH_2Cl_2 萃取 ($3 \times 150\text{ml}$)。用水 (100ml)、盐水 (100ml) 洗涤合并的有机部分,在硫酸镁上干燥,过滤并蒸发至干。然后将所得残渣溶解在最小体积的 CH_2Cl_2 内,并在快速搅拌下,通过添加 Et_2O 而沉淀。过滤该固体,用 Et_2O 洗涤并干燥,得到 1.5g (66%) 微米黄色固体形式的标题化合物。

[0169] ^1H NMR (200MHz, 25°C , CDCl_3) δ 3.39(s, 6H), 3.5-3.7(m, 16H), 3.88(t, $J = 4.5\text{Hz}$, 4H), 4.18(t, $J = 4.5\text{Hz}$, 4H), 6.94(d, $J = 8\text{Hz}$, 4H), 7.00(d, $J = 16\text{Hz}$, 2H), 7.4-7.5(m, 8H), 8.52(s, 2H), 8.65(d, $J = 5\text{Hz}$, 2H). ^{13}C NMR (50MHz, 25°C , CDCl_3) δ 59.0, 67.5, 69.7, 70.6, 70.7, 70.8, 71.9, 114.9, 118.0, 120.8, 124.0, 128.4, 129.2, 132.8, 146.1, 149.4, 156.5, 159.3.

[0170] 本领域的技术人员将观察到若用不对称的起始化合物,例如 4-甲基-2,2'-联吡啶替代第 4 步的对称的起始化合物,例如 4,4'-双(甲基)-2,2'-联吡啶的话,则将合成不对称的化合物 L1,例如 4-(4-己氧基苯乙烯基)-2,2'-联吡啶。

[0171] 实施例 II :合成 Z910

[0172] 根据在 Nat. Mater. (2003) 2, 402 中报道的一釜式 (one pot) 合成方法进行 Z910 的合成。将 $[\text{RuCl}_2(\text{对甲基异丙基苯})]_2$ (0.15g, 0.245mmol) 溶解在 DMF (50ml) 中,并向这一溶液中添加 dmsbpy (0.206g, 0.49mmol)。在恒定的搅拌下,在氮气下,加热反应混合物到 60°C 保持 4 小时。向这一反应烧瓶中添加 H_2dcbpy (0.12g, 0.49mmol) 并回流 4 小时。最后,将过量 NH_4NCS (13mmol) 加入到反应混合物中,并继续回流另外 4 小时。冷却反应混合物

到室温,并在真空下,通过使用旋转蒸发仪除去溶剂。将水加入到烧瓶中,并在烧结的玻璃坩埚上通过抽滤收集不溶的固体。将粗产品溶解在碱性甲醇溶液中,并通过流经 Sephadex LH-20 柱,用甲醇作为洗脱剂而纯化。在收集主带并蒸发溶剂之后,所得固体再溶解在水中,通过用稀硝酸滴定降低 pH 到 3.1,产生沉淀形式的 Z910。彻底用水洗涤最终的产品,并真空干燥。

[0173] ^1H NMR (δ H/ppm in $\text{CD}_3\text{OD}+\text{NaOD}$) 9.4 (d, 1H), 9.2 (d, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.8 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.9 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7 to 6.9 (m, 16H), 4.1 (s, 3H), 4.0 (s, 3H). Anal. Calc. for $\text{RuC}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_7\text{S}_2$: C, 56.0%; H, 3.78%; N, 9.34%. Found: C, 55.22%; H, 3.97%; N, 9.39%.

[0174] 图 13 中给出了 Z910 的分子结构。

[0175] 图 3 比较分别用 Z907、N719 和 Z910 染料接枝的 8 μm 中孔 TiO_2 膜的电子吸收光谱。

[0176] 通过扩大配体的 π -共轭体系,从金属到配体的电荷迁移 (MLCT) 跃迁发生红移且具有较高的摩尔消光系数。除了 MLCT 跃迁的光密度增加以外,在 UV 区域内,从配体到配体的电荷跃迁的光密度具有大的增加。这些 UV 跃迁可在 DSSC 内起到 UV 过滤器的作用。

[0177] 实施例 III:

[0178] 图 2 示出了 K19 或 K24 或 K60 的合成步骤。

[0179] 染料 K19 $\text{Ru}(\text{LL1})(\text{NCS})_2$ 的合成

[0180] 在氩气下,在氩气脱气的 EtOH (50ml) 内回流化合物 7 (200mg, 0.36mmol) 和二氯 (对甲基异丙基苯) 钌 (II) 二聚体 (109mg, 0.18mmol) 4 小时。蒸发橙褐色的溶液至干,以褐色固体形式定量得到中间体络合物 $\text{RuL}(\text{对甲基异丙基苯})\text{Cl}_2$ 。在氩气下和在暗处,在脱气的无水 DMF 内加热这一络合物和 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶 (88mg, 0.36mmol) 到 140°C 保持 4 小时。向所得暗绿色溶液中添加固体 NH_4NCS (411mg, 5.4mmol), 并允许在氩气下和在暗处,在 140°C 下加热该混合物另外 4 小时。蒸发 DMF 并添加水 (200ml)。过滤所形成的紫红色固体,用水、 Et_2O 洗涤,并在 LH-20 交联葡聚糖 (sephadex) 上纯化,得到络合物 K19。

[0181] ^1H NMR (δ H/ppm in $\text{CD}_3\text{OD}+\text{NaOD}$) 9.4 (d, 1H), 9.2 (d, 1H), 8.9 (s, 1H), 8.8 (s, 1H), 8.3 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.0 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.7 to 6.9 (m, 16H), 4.1 (s, 3H), 1.8 (t, 2H), 1.6 to 1.4 (m, 8H), 1.0 (t, 3H).

[0182] 图 2 中示出了称为 K19 的 $\text{Ru}(\text{dcbpy})(\text{dmsbpy})(\text{NCS})_2$ 的分子结构 (其中的 dcbpy 是 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶)。

[0183] 实施例 IV:

[0184] 染料 K24 $\text{Ru}(\text{LL1})(\text{NCS})_2$ 的合成

[0185] 在氩气下,在氩气脱气的 EtOH (50ml) 内回流化合物 8 (300mg, 0.45mmol) 和二氯 (对甲基异丙基苯) 钌 (II) 二聚体 (139mg, 0.227mmol) 4 小时。蒸发橙褐色的溶液至干,以褐色固体形式定量得到中间体络合物 $\text{RuL}(\text{对甲基异丙基苯})\text{Cl}_2$ 。在氩气下和在暗处,在脱气的无水 DMF 内加热这一络合物和 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶 (111mg, 0.45mmol) 到 140°C 保持 4 小时。向所得暗绿色溶液中添加固体 NH_4NCS (520mg, 6.8mmol), 并允许在氩气下和在暗处,在 140°C 下加热混合物另外 4 小时。蒸发 DMF 并添加水 (200ml)。过滤所形成的紫红色固体,用水、 Et_2O 洗涤,并在 LH-20 交联葡聚糖上纯化,得到络合物 K24。

[0186] 实施例 V :

[0187] 染料 K60 :Ru(LL')₂(NCS)₂ 的合成

[0188] 在氩气下,在氩气脱气的 EtOH(50ml) 内回流化合物 10(850mg, 1.24mmol) 和二氯(对甲基异丙基苯)钌(II)二聚体(380mg, 6.2mmol) 4 小时。蒸发橙褐色的溶液至干,以褐色固体形式定量得到中间体络合物 RuL(对甲基异丙基苯)Cl₂。在氩气下和在暗处,在脱气的无水 DMF 内加热这一络合物和 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶(303mg, 1.24mmol) 到 140℃ 保持 4 小时。向所得暗绿色溶液中添加过量固体 NH₄NCS(1.5g),并允许在氩气下和在暗处,在 140℃ 下加热混合物另外 4 小时。蒸发 DMF 并添加水(200ml)。过滤所形成的紫红色固体,用水、Et₂O 洗涤,并在 LH-20 交联葡聚糖上纯化,得到络合物 K60 紫红色固体。图 13 中示出了称为 K60 的 Ru(dcbpy)(4,4'-双[4-(1,4,7,10-四氧基十一烷基)苯乙炔基]-2,2'-联吡啶)(NCS)₂ 的分子结构(其中 dcbpy 是 4,4'-二羧基-2,2'-联吡啶)。

[0189] 实施例 VI :Z910 敏化的太阳能电池的制造和光电性能

[0190] TiO₂ 颗粒的筛网印刷的双层用作光阳极。尺寸为 20nm 的 TiO₂ 颗粒的 10 微米厚的膜首先印刷在氟掺杂的 SnO₂ 导电玻璃电极上,并进一步涂布尺寸为 400nm 的光散射锐钛矿颗粒的 4 微米厚的第二层。P. Wang 等人公开了纳米晶体 TiO₂ 光阳极和组件的制造工序,以及完全热熔密封的电池的光电化学特征(J. Phys. Chem. B, 2003, 107, 14336-14341)。器件 A 所使用的电解质含有在 1 : 1 体积的乙腈和戊腈混合物内的 0.6M 1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(PMII)、30mM I₂、0.13M 胍基硫代氰酸盐,和 0.5M 4-叔丁基吡啶。在室温下将 TiO₂ 电极浸渍在含有 300 μM Z910 和 300 μM 鹅脱氧胆酸在乙腈和叔丁醇(体积比 1 : 1)的溶液内 12 小时。关于稳定性试验,电解质由在 3-甲氧基丙腈内 0.6M PMII、0.1M I₂ 和 0.5M N-甲基苯并咪唑组成,且单独具有 Z910 染料的相应器件表示为器件 B。

[0191] 图 4 示出了用 Z910 作为敏化剂的器件 A 的光电流作用光谱。在 470-620nm 的光谱范围内,入射光子转化成电流的转化效率(IPCE)超过 80%,在 520nm 处达到其最大值 87%。考虑到因导电玻璃损失的光吸收和散射,所吸收的光子转化成电流的转化效率的最大值实际上在这一光谱范围内是单一的。根据这一曲线与标准地球 AM1.5 太阳发射光谱的重叠积分(overlap integral),计算出短路光电流密度(J_{sc})为 17.2mAcm⁻²,这与所测量的光电流一致性很好。如图 5 所示,在 AM1.5 充分的太阳光下,具有 Z910 染料的器件 A 的短路光电流密度(J_{sc})、开路光电压(V_{oc})和占空因数(ff)分别为 17.2mAcm⁻²、777mV 和 0.764,从而得到 10.2%总的转化效率(η)。在各种较低的入射光强度下,总的功率转化效率也超过 10.2%。采用此处所使用的双层膜(总厚度为 14 微米)和电解质的情况下,N-719 和 Z-907 染料的功率转化效率比 Z910 的效率低 7%。

[0192] 以上提及的 3-甲氧基丙腈基电解质用于在适中的热应力和可见光包围下,敏化剂 Z910 的稳定性试验。使用 3-甲氧基丙腈的优点是其高沸点、低挥发性、无毒性和良好的光化学稳定性,从而使得对于实际的应用来说是可行的。器件 B 的光电参数(J_{sc}、V_{oc}、ff 和 η)分别为 14.8mAcm⁻²、696mV、0.695 和 7.2%。在开路下,在 Suntest CPS Plus 灯(ATLAS GmbH, 100mWcm⁻², 55℃)下辐照用 50 微米厚的聚酯膜(Preservation Equipment Ltd., UK)作为 UV 截止滤波器(一直到 400nm)覆盖的电池。如图 6 所示,器件的所有参数在 1000 小时的加速试验过程中相当稳定。应当注意,与 Z-907 染料相比,在这一条件下,敏化剂显示

出类似的稳定性,但效率更高。

[0193] 实施例 VII :具有有机溶剂基电解质的 K19 敏化太阳能电池的制造与光电性能

[0194] 筛网印刷的双层 TiO_2 颗粒用作光阳极。尺寸为 20nm 的 TiO_2 颗粒的 10 微米厚的膜首先印刷在氟掺杂的 SnO_2 导电玻璃电极上,并通过尺寸为 400nm 的光散射锐钛矿颗粒的 4 微米厚的第二层进一步涂布。以上公开了纳米晶体 TiO_2 光阳极和组件的制造工序,以及完全热熔密封的电池 C 的光电化学特征。用于器件 C 的电解质含有在 3- 甲氧基丙腈内的 0.6M 1,2- 二甲基 -3- 丙基咪唑鎓碘化物 (DMPII)、0.1mM I_2 和 0.5M N- 甲基苯并咪唑。在室温下将 TiO_2 电极浸渍在含有 300 μM K19 在乙腈和叔丁醇混合物 (体积比 1 : 1) 中的溶液内 12 小时。

[0195] 图 7 示出了在暗处,在 80℃ 下器件 C 的光电参数的演变。图 8 示出了在 55-60℃ 下,在 AM1.5 太阳光 (100mW/cm²) 下用 UV 滤波器覆盖的器件 C 的光电参数的演变。

[0196] 实施例 VIII :具有有机溶剂基电解质的 K19 敏化太阳能电池的制造和光电性能

[0197] 的筛网印刷的双层 TiO_2 颗粒用作光阳极。尺寸为 20nm 的 TiO_2 颗粒的 10 微米厚的膜首先印刷在氟掺杂的 SnO_2 导电玻璃电极上,并进一步涂布尺寸为 400nm 的光散射锐钛矿颗粒的 4 微米厚的第二层。以上公开了纳米晶体 TiO_2 光阳极和组件的制造工序,以及完全热熔密封的电池的光电化学特征。用于器件 D 的电解质含有在 65/35 体积 1- 丙基 -3- 甲基咪唑鎓碘化物 (PMII) 和 1- 乙基 -2- 甲基咪唑鎓三氰基甲基化物 [EMIC(CN)₃] 的混合物内的 0.2M I_2 和 0.5M N- 甲基苯并咪唑。在室温下将 TiO_2 电极浸渍在含有 300 μM K19 在乙腈和叔丁醇混合物 (体积比 1 : 1) 中的溶液内 12 小时。表 1 得到在不同光强度照明下,器件 D 的光电参数的细节。

[0198] 表 1 器件 D 的光电参数的细节

[0199]

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

[0200] 灯的光谱分布模拟空气质量 1.5 太阳光。入射功率强度 : P_{in} ;短路光电流密度 : J_{sc} ;开路光电压 : V_{oc} ;最大的电输出功率强度 : P_{max} ;占空因数 : $ff = P_{max}/P_{in}$;总的功率转化效率 : η 。电池活性面积 :0.158cm²。

[0201] 实施例 IX :具有用 K19 染料和 1- 癸基膦酸共吸附剂共接枝的 TiO_2 膜的电池的制造和光电性能

[0202] 筛网印刷的双层 TiO_2 颗粒用作光阳极。尺寸为 20nm 的 TiO_2 颗粒的 10 微米厚的膜首先印刷在氟掺杂的 SnO_2 导电玻璃电极上,并通过尺寸为 400nm 的光散射锐钛矿颗粒的 4 微米厚的第二层进一步涂布。以上公开了纳米晶体 TiO_2 光阳极和组件的制造工序,以及完全热熔密封的电池的光电化学特征。用于器件 E 的电解质含有在 3- 甲氧基丙腈内的 0.6M 1,2- 二甲基 -3- 丙基咪唑鎓碘化物 (DMPII)、0.1mM I_2 和 0.5M N- 甲基苯并咪唑。在室温下将 TiO_2 电极浸渍在含有 300 μM K19 染料和 75 μM 1- 癸基膦酸共吸附剂在乙腈和叔

丁醇混合物（体积比 1 : 1）中的溶液内 12 小时。

[0203] 图 9 示出了在暗处,在 80℃下器件 E 的光电参数的演变。显然,存在 1-癸基膦酸提高了在 80℃的热应力下光电压的稳定性。图 10 示出了在 55-60℃下,在 AM1.5 太阳光 (100mW/cm²) 下用 UV 滤波器覆盖的器件 E 的光电参数的演变。

[0204] 总之,合成了具有高的摩尔消光系数的新型杂配体多吡啶基钌络合物并证明为用于纳米晶体太阳能电池的高度有效、稳定的敏化剂。提高敏化剂的摩尔消光系数证明是改进染料敏化的太阳能电池的光电性能的巧妙的策略。

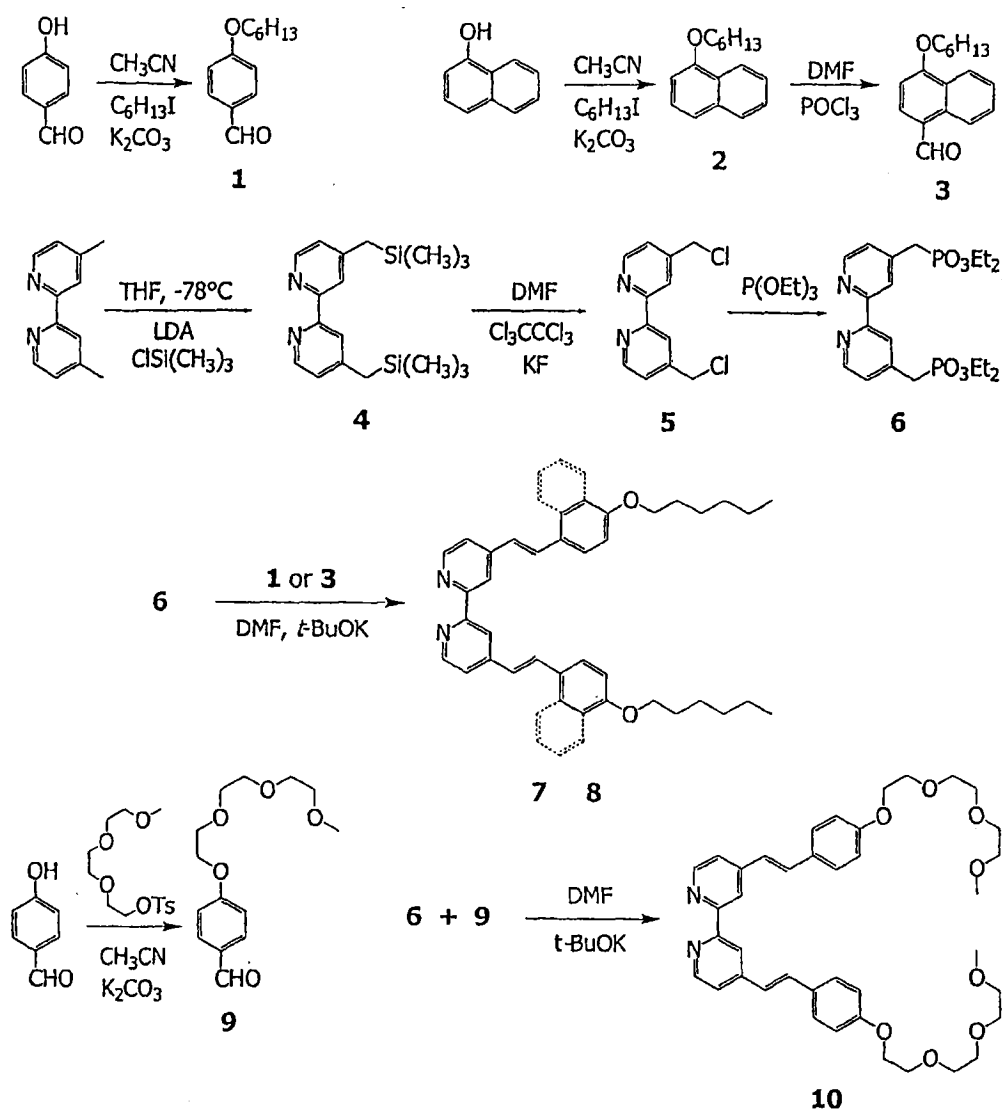
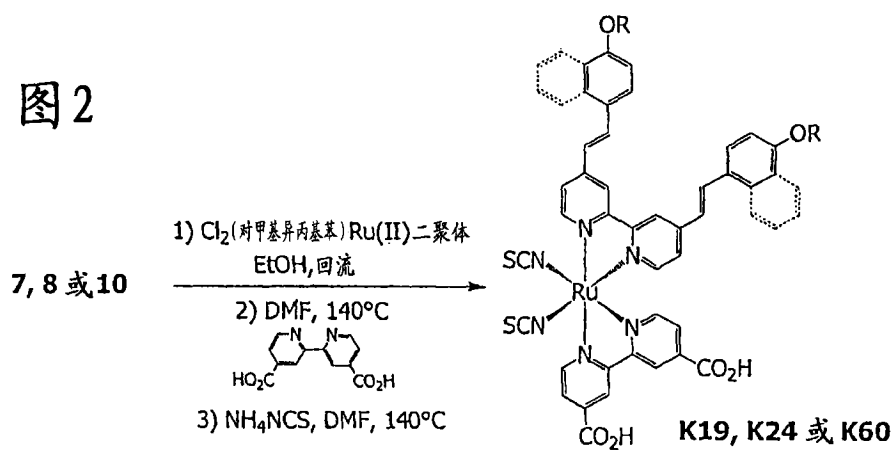


图 1

图 2



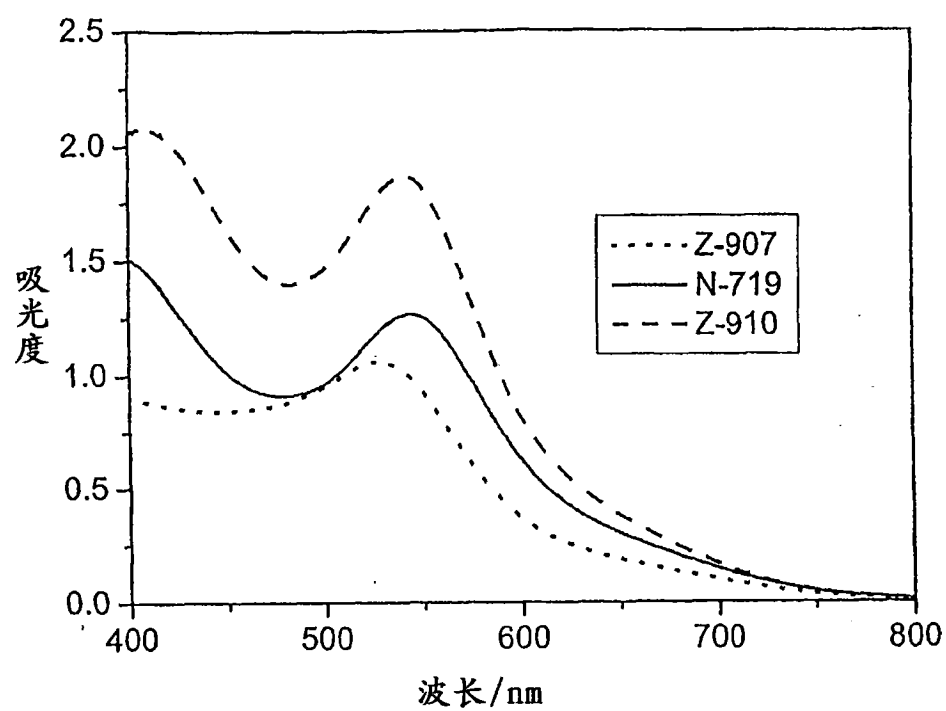


图 3

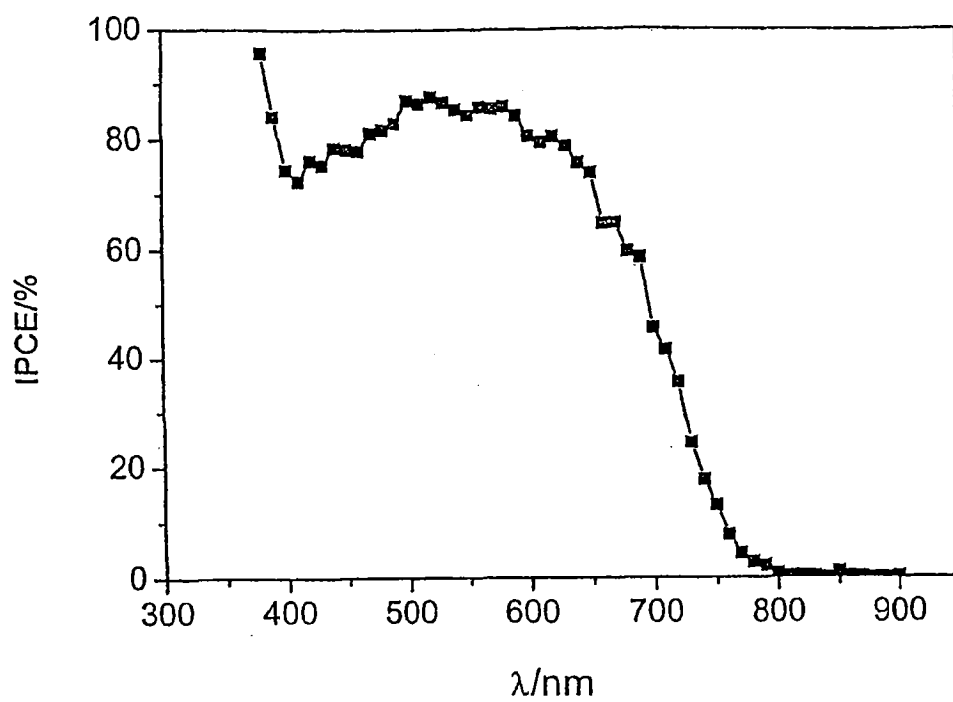


图 4

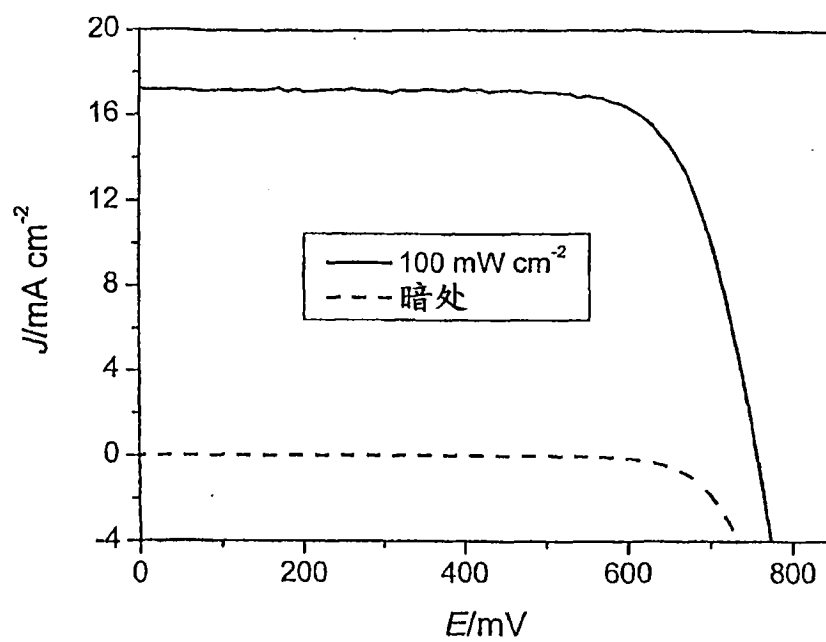


图 5

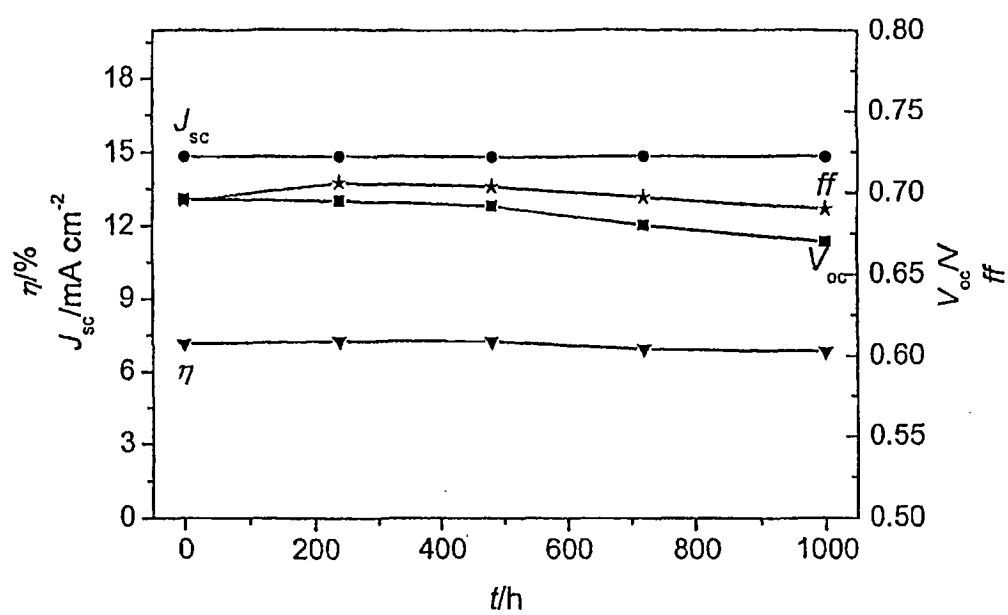


图 6

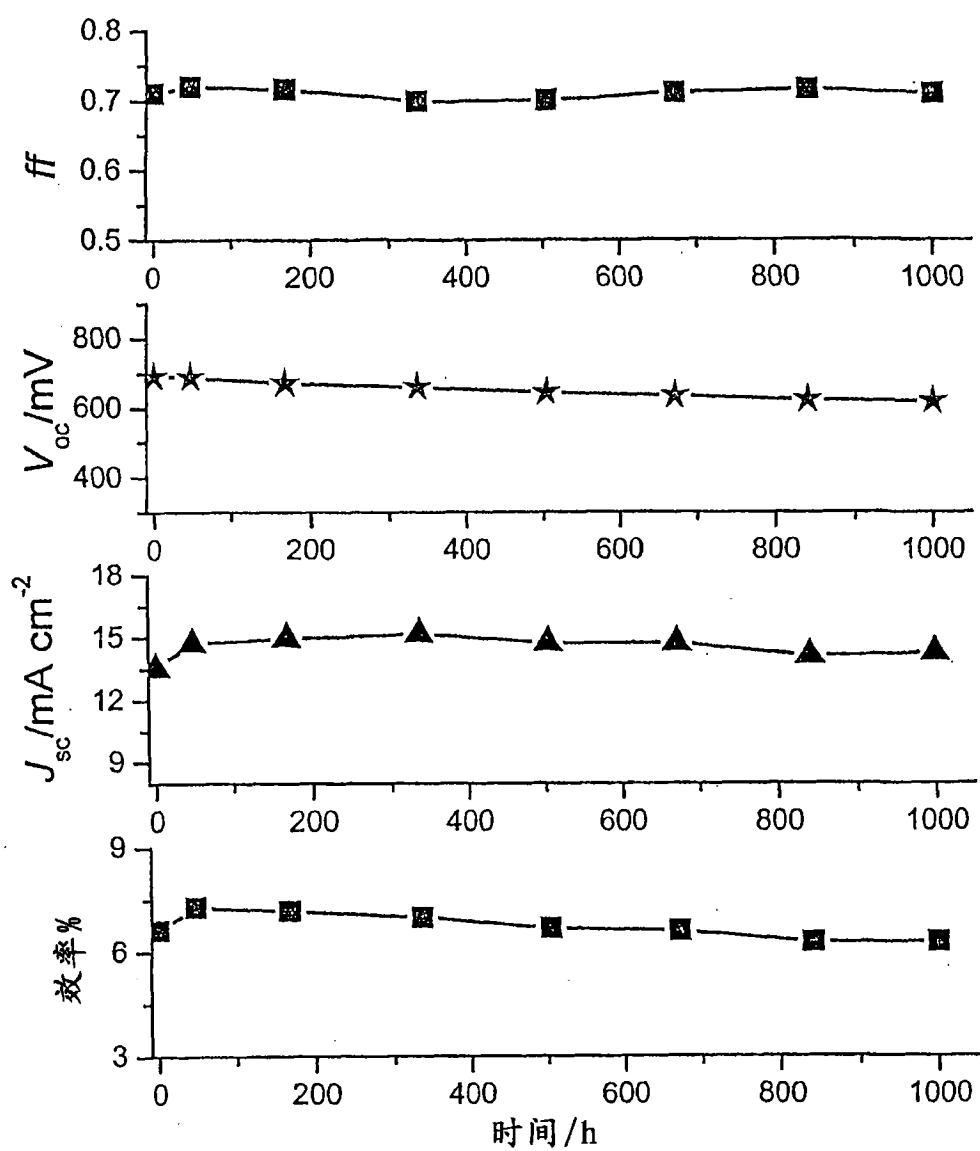


图 7

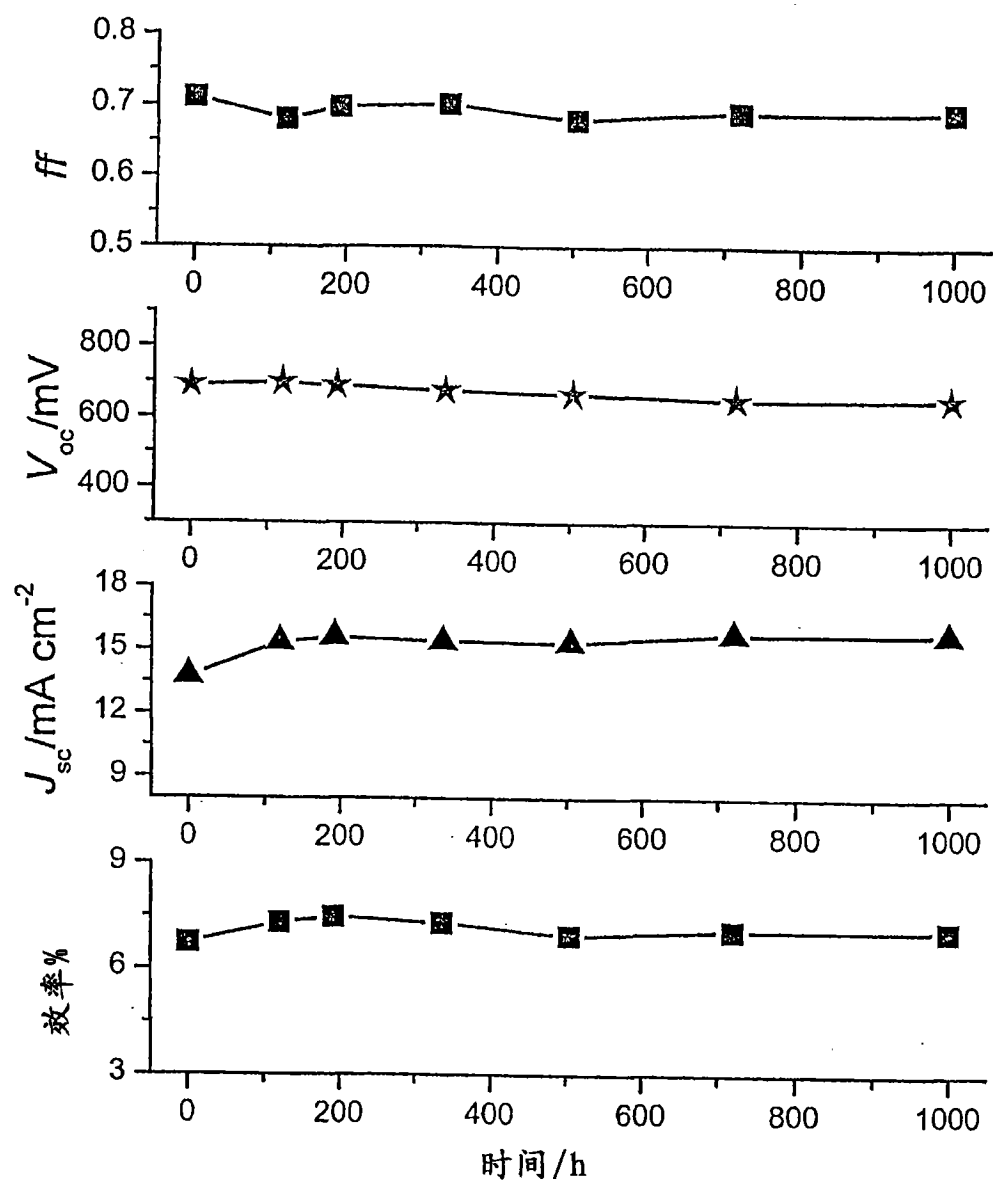


图 8

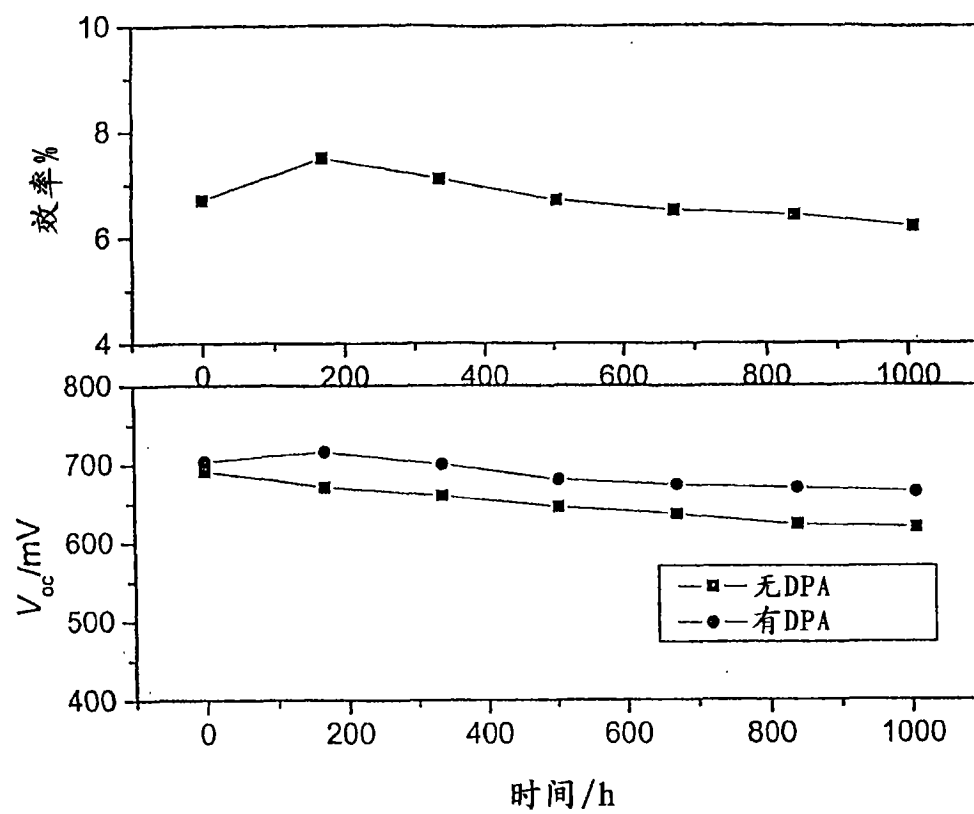


图 9

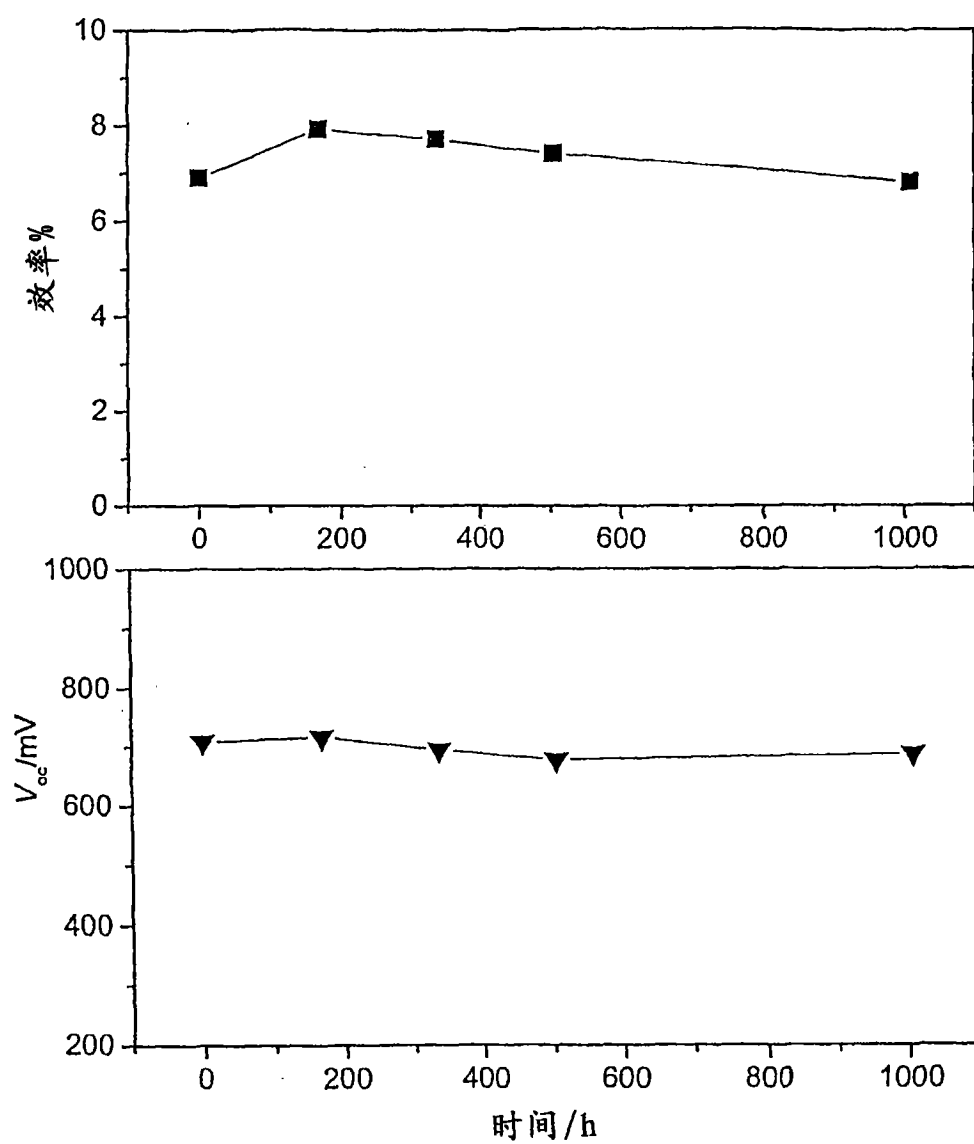


图 10

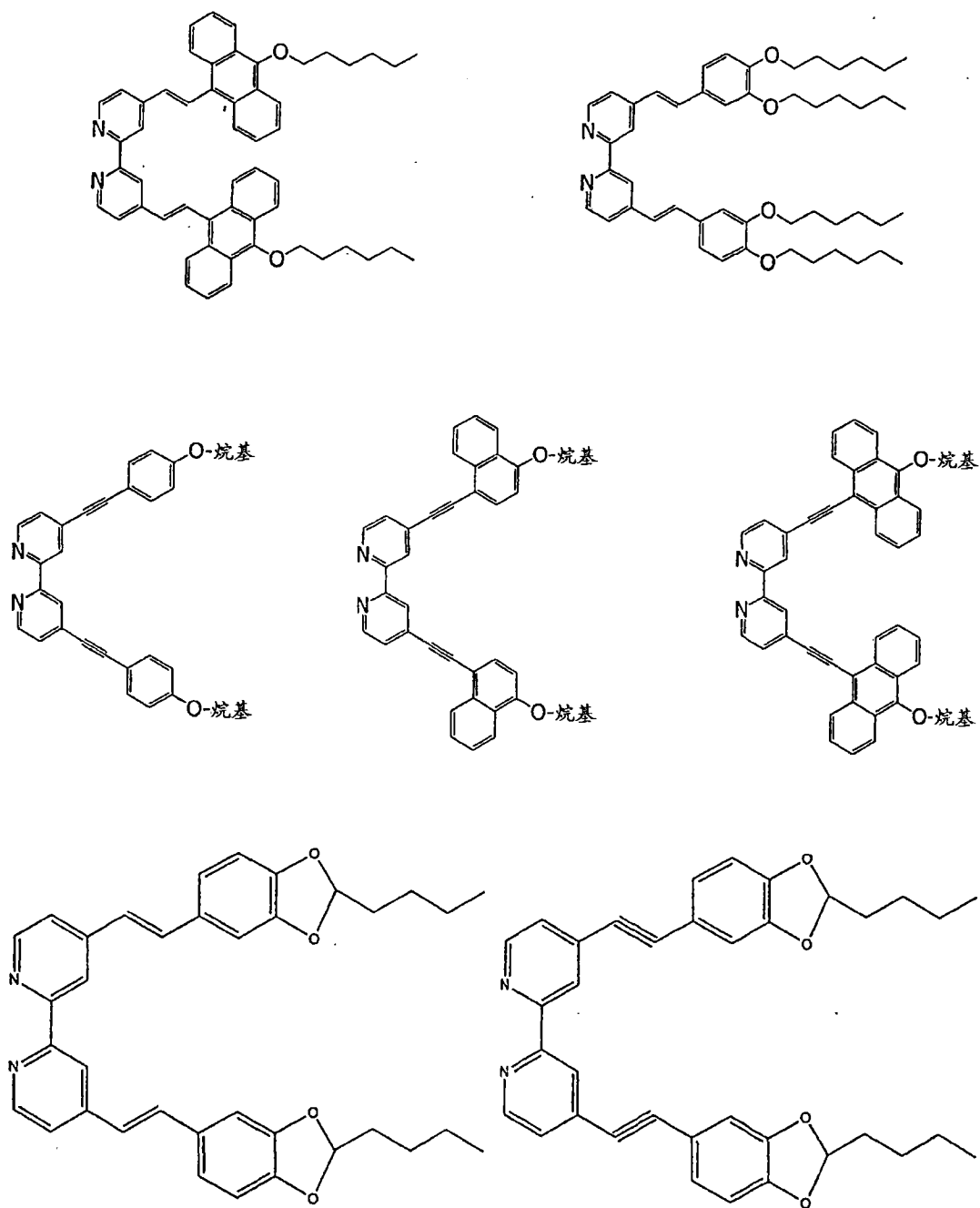


图 11

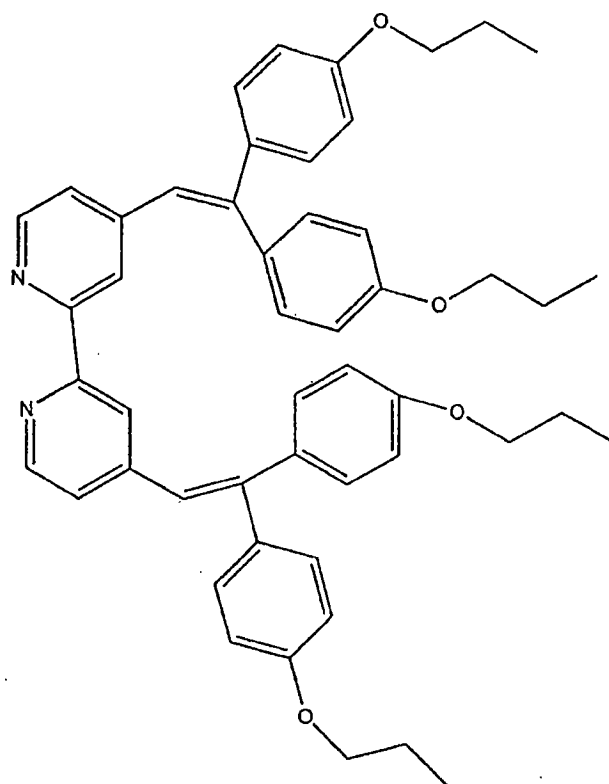
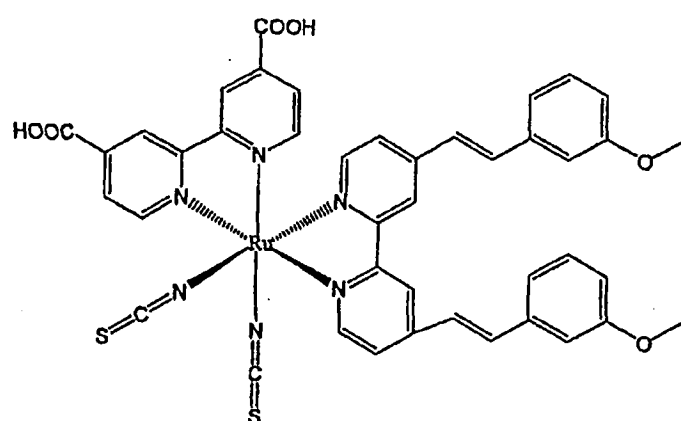
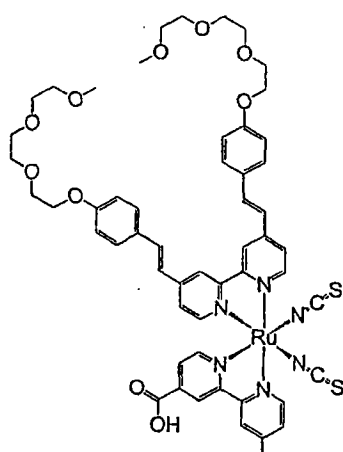


图 12



Z910



K60

图 13