



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030102 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098141875

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C09B57/00 (2006.01)

C07F7/18 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/09

南韓

10-2008-0124833

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

高麗大學校產學協力團 (南韓) KOREA UNIVERSITY INDUSTRIAL & ACADEMIC
COLLABORATION FOUNDATION (KR)

南韓

(72)發明人：李鍾燦 LEE, CHONG CHAN (KR)；高在中 KO, JAE-JUNG (KR)；金点鍾 KIM,
JEUM-JONG (KR)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 35 頁

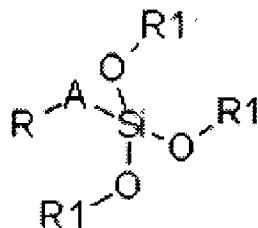
(54)名稱

併有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法

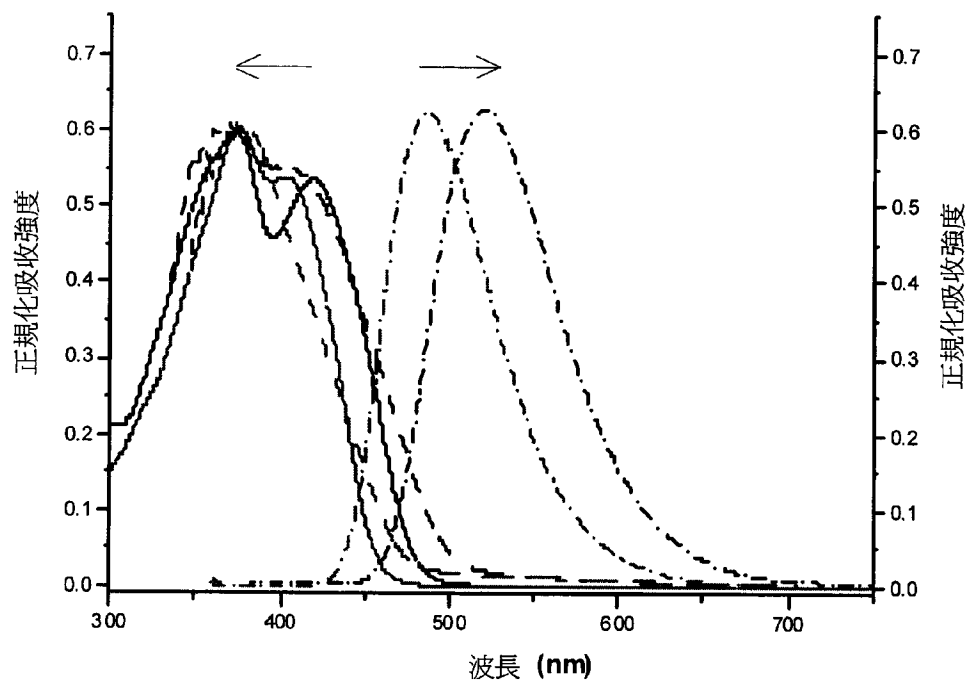
NOVEL ORGANIC DYE INCORPORATING A TRIALKOXY-SILYL AND PREPARATION METHOD
THEREOF

(57)摘要

本發明之目的係提供一種具有高光電池性能及優異安定性，用於染料敏化太陽電池(DSSC)，且於錨接部份含有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法。本發明之含有三烷氧矽基之染料係以下述化學式 1 表示：[化學式 1]



在上述式中，R 係經 C₁₋₅₀ 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基；A 係 2 價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、C₁₋₃₀ 烷基、C₁₋₃₀ 烷氧基、C₁₋₃₀ 烷羰基或 C₆₋₂₀ 芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之芳基或雜芳基；R₁ 分別獨立為經 C₁₋₃₀ 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之烷基。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201030102 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：098141875

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 08 日

(51)Int. Cl.：

C09B57/00 (2006.01)

C07F7/18 (2006.01)

H01M14/00 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/09

南韓

10-2008-0124833

(71)申請人：東進世美肯有限公司 (南韓) DONGJIN SEMICHEM CO., LTD. (KR)

南韓

高麗大學校產學協力團 (南韓) KOREA UNIVERSITY INDUSTRIAL & ACADEMIC
COLLABORATION FOUNDATION (KR)

南韓

(72)發明人：李鍾燦 LEE, CHONG CHAN (KR)；高在中 KO, JAE-JUNG (KR)；金点鍾 KIM,
JEUM-JONG (KR)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 35 頁

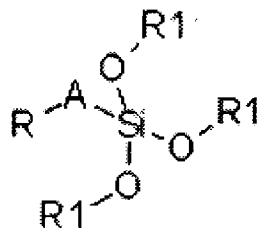
(54)名稱

併有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法

NOVEL ORGANIC DYE INCORPORATING A TRIALKOXY-SILYL AND PREPARATION METHOD
THEREOF

(57)摘要

本發明之目的係提供一種具有高光電池性能及優異安定性，用於染料敏化太陽電池(DSSC)，且於錨接部份含有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法。本發明之含有三烷氧矽基之染料係以下述化學式 1 表示：[化學式 1]



在上述式中，R 係經 C₁₋₅₀ 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基；A 係 2 價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、C₁₋₃₀ 烷基、C₁₋₃₀ 烷氧基、C₁₋₃₀ 烷羰基或 C₆₋₂₀ 芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之芳基或雜芳基；R₁ 分別獨立為經 C₁₋₃₀ 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C₁₋₅₀ 之烷基。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於一種具有高光電性能及優異安定性，用於染料敏化太陽電池，於錨接部份含有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製造方法。

【先前技術】

背景技術

1991年由瑞士國立洛桑學院(EPFL)之Michael Gratzel研究團隊開發出染料敏化奈米粒子氧化鈦太陽電池後，已進行了有關此領域之許多研究。與現有之矽系太陽電池相較，染料敏化太陽電池效率高、製造單價顯著降低，因此具有可取代現有非晶質矽太陽電池之可能性。與矽太陽電池不同，染料敏化太陽電池係以可吸收可見光產生電子-電洞對之染料分子、及轉移所產生之電子之過渡金屬氧化物為主要構成材料之光電化學性太陽電池。

用於染料敏化太陽電池之染料廣泛地使用顯示(具有?)10%以上之高光電轉換效率之鈦金屬錯合物，但該鈦金屬錯合物有價格非常高，不易精製之缺點。

最近發現，可使用在吸光效率、氧化還元反應安定性、及分子內電荷轉移系吸收方面顯示優異物性之不含金屬的有機染料作為可代替高價鈦金屬錯合物之太陽電池用染料，且已在重點性地進行有關缺少金屬之有機染料的研究。

有機染料一般具有藉 π -鍵單元連結之電子予體-電子受

體殘基的構造，在大部份的有機染料中，胺衍生物扮演電子予體之角色，2-氰基丙烯酸或玫瑰寧殘基扮演電子受體之角色，而這兩部位係藉金屬單元或如噻吩鏈等 π -鍵系統連結。

一般而言，電子予體之胺單元之構造變化具有電子特性變化，例如於藍色側位移之吸收光譜，使 π -鍵長度變化，可調節吸收光譜及氧化還原電位。

但是，迄今已知之大部份有機染料在可見光藍色區域具有急劇且狹小之吸光帶，使光能捕獲能力減少，具有熱安定性及光安定性低之缺點，因此事實上正持續努力以開發光電轉換效率與長時間安定性優異之有機染料。

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

因此，本發明之目的在於提供取代扮演習知電子受體之角色之2-氰基丙烯酸或玫瑰寧殘基，具有高光電池性能及優異安定性，可大幅提高太陽電池之效率的有機染料，及其製造方法。

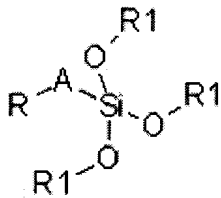
此外，本發明之目的在於提供含有前述染料，顯示顯著向上之光電轉換效率， J_{sc} (短路電路光電流密度)與莫耳吸收係數優異之染料增減光電轉換元件，及效率顯著提高之太陽電池。

用以解決課題之手段

為達成上述目的，本發明提供一種以下述化學式1表示

之含有三烷氧矽基之染料。

[化學式1]



在上述式中，

R係經C₁₋₅₀之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醢基、芳基或雜芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基，

A係2價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醢基、C₁₋₃₀烷基、C₁₋₃₀烷氧基、C₁₋₃₀烷羰基或C₆₋₂₀芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之芳基或雜芳基的，

R₁分別獨立為經C₁₋₃₀之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醢基、芳基或雜芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之烷基。

又，本發明提供一種以化學式1表示之含有三烷氧矽基之有機染料之製造方法，其包含：(1)使下述化學式2之化合物在有機溶劑中與I₂反應，製造化學式3之化合物；及(2)使化學式3之化合物與以下述化學式4表示之化合物反應。

[化學式2]

R—A

[化學式3]

R—A—I

[化學式4]



前述化學式2至4中，R、A、R₁係如在化學式1中定義者。

又，本發明提供一種染料增減光電轉換元件，其特徵在於：包含已載持有前述化學式1所示之化合物的氧化物半導體微粒子。

此外，本發明提供一種染料敏化太陽電池，其特徵在於：包含前述染料增減光電轉換元件。

發明效果

本發明之含有三烷氧矽基之新穎有機染料可取代扮演習知電子受體之角色之2-氰基丙烯酸或玫瑰寧殘基，顯示提高之光電池性能，即，高莫耳吸收係數、J_{sc}(短路電路光電流密度)及光電轉換效率且具有優異安定性，可大幅提高太陽電池之效率。

圖式之簡單說明

第1圖是相對以實施例1及實施例2製成之化學式1-1及化學式1-2之染料，在各個四氫呋喃(THF)中測定之吸收及發射光譜。

第2圖是使用化學式1-1及化學式1-2之染料製成之DSSC之光電池性能(入射單色光對電流轉換效率(IPCE)之光譜)及光電流密度-電壓(J-V)曲線(虛線：化學式1-1、實線：化學式1-2)。

第3圖是使用化學式1-1及化學式1-2之染料(為了比

較，亦製造含有習知染料N719之染料敏化太陽電池並予以比較)DSSC之電子發射係數(a)及壽命(b)的測定結果。

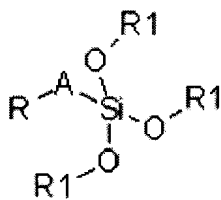
【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明人確認使於錨接部份含有三烷氧矽基之新穎有機染料支持於氧化物半導體微粒子，製造染料敏化太陽電池時，光電轉換效率、 J_{sc} (短路電路光電流密度)及莫耳吸收係數高，安定性優異，顯示高染料敏化太陽電池效率，且完成本發明。

本發明之有機染料的特徵係以下述化學式1表示。

[化學式1]



在上述式中，

R係經 C_{1-50} 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C_{1-50} 之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基，

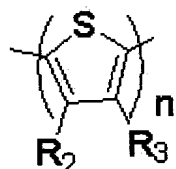
A係2價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{1-30} 烷羰基或 C_{6-20} 芳基取代或未取代之 C_{1-50} 之芳基或雜芳基，

R_1 係分別獨立為經 C_{1-30} 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取

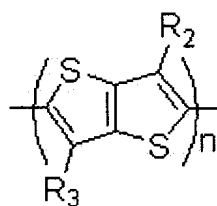
代之 C_{1-50} 之烷基。

較佳地，A宜選自於由下述A-1至A-4構成之群。

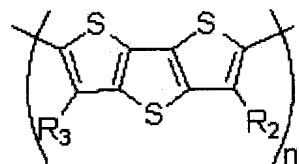
[A-1]



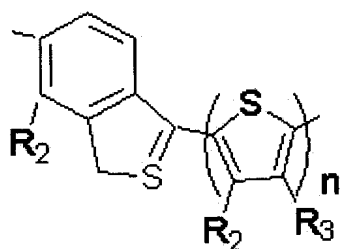
[A-2]



[A-3]



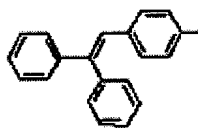
[A-4]



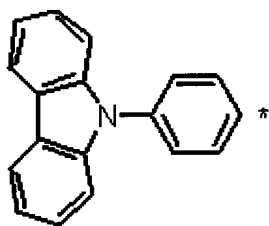
在前述A-1至A-4中，R₂及R₃分別獨立地係氫、鹵素、
 醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷氧
 基、或 C_{1-30} 烷羰基，n係1至5之整數。

又，較佳地，R宜選自於由下述R-1至R-9構成之群。

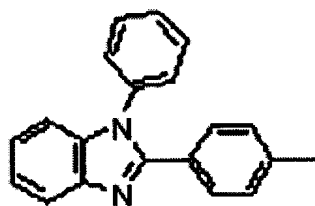
[R-7]



[R-8]



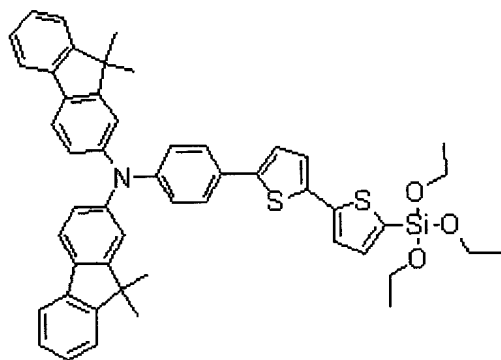
[R-9]



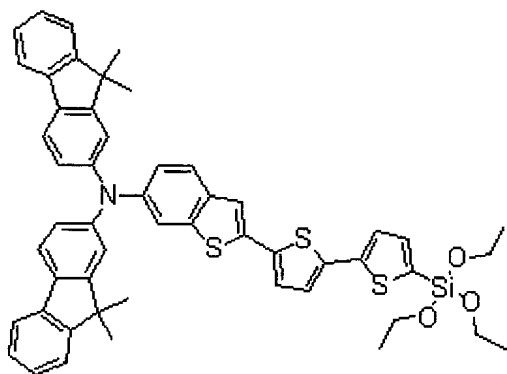
(*或—為結合部份)。

更佳地，本發明之以化學式1表示之化合物宜為以下述化學式1-1或化學式1-2表示之化合物。

[化學式1-1]

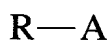


[化學式1-2]



又，本發明提供一種以前述化學式1表示之染料之製造方法，(1)使下述化學式2之化合物在有機溶劑中與 I_2 反應，製造化學式3之化合物，(2)使化學式3之化合物與以下述化學式4表示之化合物反應，可製造以化學式1表示之染料。

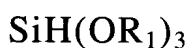
[化學式2]



[化學式3]



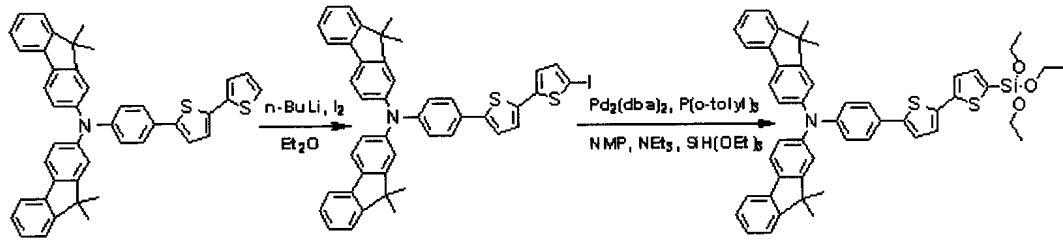
[化學式4]



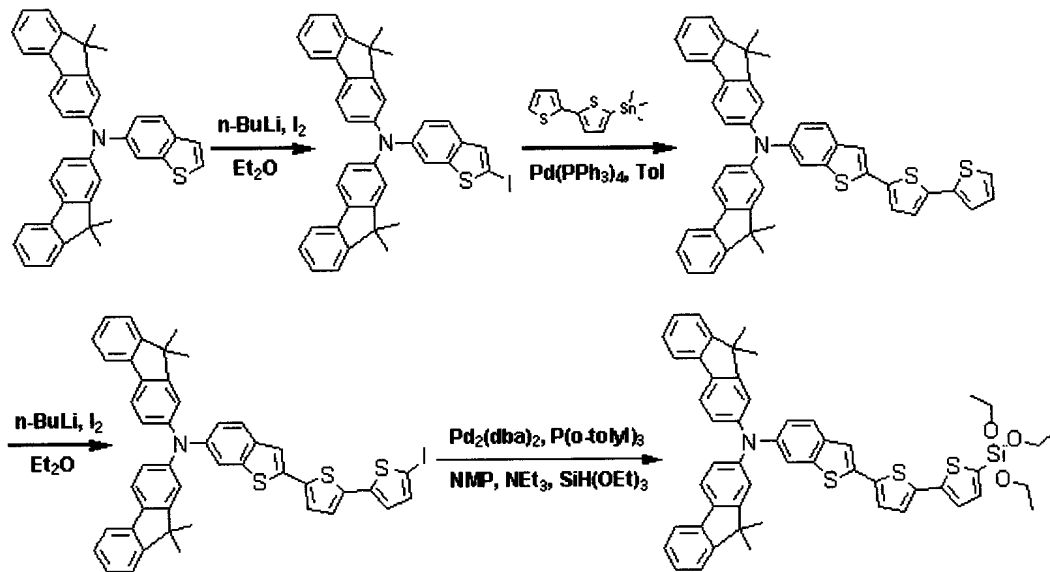
前述化學式2至4中，R、A、 R_1 係如在化學式1中定義者。

具體之一例係前述化學式1-1及1-2之染料可藉如下之反應式製造。

[反應式1-1]



[反應式1-2]



前述反應式1-1及1-2中，可以一般之方法製造作為起始原料使用之化合物。

又，本發明提供一種染料增減光電轉換元件，前述染料增減光電轉換元件之特徵係於氧化物半導體微粒子支持以前述化學式1表示之染料。本發明之染料增減光電轉換元件除了使用以前述化學式1表示之染料以外，當然亦可適用利用習知染料製造太陽電池用染料增減光電轉換元件之方法，較佳地，本發明之染料增減光電轉換元件宜利用氧化物半導體微粒子於基板上製造氧化物半導體之薄膜，接著將本發明之染料支持於前述薄膜上。

在本發明中，設置氧化物半導體之薄膜的基板以其表

面具有導電性者為佳，亦可使用市面上販售者。具體之一例係可利用於玻璃表面或聚對苯二甲酸乙二酯或聚醚砜等透明性之高分子材料表面，形成塗布有銦、氟、銻等之氧化錫等導電性金屬氧化物或銅、銀、金等金屬薄膜者。此時，導電性一般以在 1000Ω 以上為佳，在 100Ω 以下特佳。

又，氧化物半導體之微粒子宜為金屬氧化物，具體例係可使用鈦、錫、鋅、鎢、鎳、銦、釷、鈮、鉭、鈹等之氧化物。其中以鈦、錫、鋅、鈮、銦等之氧化物為佳，其中以氧化鈦、氧化鋅、氧化錫更佳，且以氧化鈦最佳。前述氧化物半導體可單獨使用，亦可混合且塗覆於半導體之表面來使用。

此外，前述氧化物半導體之微粒子的平均粒徑以1-500nm為佳，且以1-100nm更佳。又，該氧化物半導體之微粒子亦可混合大粒徑者與小粒徑者，呈多層地利用。

前述氧化物半導體薄膜可藉以噴灑噴霧等將氧化物半導體微粒子直接形成於基板上之方法；使基板成為電極而使半導體微粒子薄膜電氣地析出之方法；在含有藉將半導體微粒子之漿液或半導體烷氧化物等半導體微粒子之前驅物加水分解所得到之微粒子塗布在基板上後，乾燥、硬化或燒成之方法等製造，且以將糊塗布於基板上之方法為佳。若為該方法，則可藉利用一般方法使2次凝集之氧化物半導體微粒子於分散媒中分散成平均1次粒徑為1~200nm而得到漿液。

使漿液分散之分散媒只要可使半導體微粒子分散即

可，沒有使用上之特別限制，可利用水；乙醇等醇類；丙酮、乙醯丙酮等酮類；或己烷等碳氫化合物，可混合其等使用，且由減少漿液之黏度變化方面來說，其中以利用水為佳。又，為了使氧化物半導體微粒子之分散狀態安定，可使用安定分散劑。可使用之安定分散劑之具體例可舉例如：醋酸、鹽酸、硝酸等酸，或乙醯丙酮，丙烯酸，聚乙二醇，聚乙烯醇等。

塗布漿液之基板可燒成，且其燒成溫度為 100°C 以上，且以 200°C 以上為佳，並且上限為大約基材之熔點(軟化點)，通常上限為 900°C ，且以 600°C 以下為佳。在本發明中，燒成時間沒有特別限制，以大約4小時以內為佳。

在本發明中，基板上之薄膜厚度宜為 $1\sim 200\mu\text{m}$ ，且以 $1\sim 50\mu\text{m}$ 為佳。實施燒成時，氧化物半導體微粒子之薄層一部份熔接，但此種熔接對達成本發明沒有特別地造成問題。

又，可對前述氧化物半導體薄膜實施2次處理，舉例來說，可以藉將薄膜直接、與基板分開地浸漬於與半導體相同之金屬之烷氧化物、氯化物、氮化物、硫化物等的溶液後乾燥或再燒成，使半導體薄膜之性能提高。金屬烷氧化物可舉例如：乙氧化鈦、異丙氧化鈦、特丁氧化鈦、n-二丁基-二乙醯錫等，且可利用其等之醇溶液。氯化物可舉例如：四氯化鈦、四氯化錫、氯化鋅等，且可利用其水溶液。如此所得之氧化物半導體薄膜成為氧化物半導體之微粒子。

此外，在本發明中，將染料支持於形成薄膜狀之氧化

物半導體微粒子的方法沒有特別限制，具體之例可舉例如使設置有前述氧化物半導體薄膜之基板浸漬於在可溶解以前述化學式1表示之染料之溶劑中溶解得到之溶液，或使染料分散所得到之分散液中的方法。溶液或分散液中之濃度可依染料而適當地決定，浸漬溫度是大約由常溫至溶劑之沸點，且浸漬時間是由1分鐘至48小時左右。可用於溶解染料之溶劑的具體例可舉例如：甲醇、乙醇、乙腈、二甲亞砷、二甲基甲醯胺、丙酮、特丁醇等。溶液之染料濃度一般宜為 $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ ，且以 $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 為佳。如此，可得到具有藉染料增減之薄膜狀氧化物半導體微粒子之本發明光電轉換元件。

在本發明中，支持之以前述化學式表示之染料可為1種，亦可數種混合。又，在混合時，可混合本發明之染料與其他之染料或金屬錯合物染料。可混合之金屬錯合物染料之例沒有特別之限制，但以鈦錯合物或其4級鹽、酞花青、卟啉等為佳。混合使用之有機染料可舉例如：無金屬之酞花青、卟啉及花青素、部花青素、oxonol、三苯甲烷系、揭示於WO2002/011213號之丙烯酸系染料等之次甲基系染料、吡啶系、偶氮系、蒽醌系、及芘系等染料(請參照文獻 [M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, J. Am. Chem. Soc., 第115冊, 6382頁(1993年)])。利用2種以上之染料時，可依序將染料吸附於半導體薄膜，亦可混合溶解後再吸附。

此外，在本發明中，將染料支持於氧化物半導體微粒子之薄膜時，為防止染料間之互相結合，最好在包接化合物存在下支持染料。前述包接化合物可使用去氧膽酸、脫氫去氧膽酸、鵝去氧膽酸(chenodeoxycholic acid)、膽酸乙酯、膽酸鈉等膽酸類，聚氧化乙烯、膽酸等之類固醇系化合物，冠醚，環糊精，杯芳烴，聚氧化乙烯等。

又，在支持染料後，可藉4-t-丁基吡啶等之胺化合物或具有醋酸、丙酸等之酸性基之化合物，處理半導體電極表面。處理方法可使用，例如，將設有支持染料之半導體微粒子薄膜的基板浸漬於胺之乙醇溶液中之方法等。

此外，本發明提供特徵在於包含前述染料增減光電轉換元件之染料敏化太陽電池，除了使用利用支持以前述化學式1表示之染料之氧化物半導體微粒子的染料增減光電轉換元件以外，當然可適用利用習知電轉換元件製造太陽電池之一般方法，具體之例係由支持以化學式1表示之染料於氧化物半導體微粒子上之光電轉換元件電極(陰極)、相對電極(陽極)、氧化還原電解質、電洞輸送材料或p型半導體等構成。

較佳地，本發明之染料敏化太陽電池之具體製造方法的一例係可藉以下步驟製造：於傳導性透明基板上塗覆氧化鈦糊；將塗覆有糊之基板燒成，形成氧化鈦薄膜；將形成有氧化鈦薄膜浸漬於溶解有以前述化學式1表示之染料之混合溶液，形成吸附有染料之氧化鈦薄膜電極；提供於其上部形成有相對電極之第2玻璃基板；形成貫穿第2玻璃

基板及相對電極之孔；使熱可塑性高分子薄膜位於前述相對電極及吸附有前述染料之氧化鈦薄膜電極之間，實施熱壓製程，接合前述相對電極及氧化鈦薄膜電極；透過前述孔將電解質注入相對電極與氧化鈦薄膜電極間之熱可塑性高分子薄膜；及密封前述熱可塑性高分子。

氧化還原電解質、電洞輸送材料、p型半導體等形態可為液體、凝固體(凝膠及凝膠相)、固體等。液狀者可舉例如使氧化還原電解質、溶解鹽、電洞輸送材料、p型半導體等分別溶解於溶劑者，或常溫溶解鹽等，若為凝固體(凝膠及凝膠相)則可舉例如使聚合物基質或低分子凝膠化劑等中含有該等者。固體者可使用氧化還原電解質、溶解鹽、電洞輸送材料、p型半導體等。

電洞輸送材料可使用胺衍生物、聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等之導電性高分子，利用三苯系化合物等圓盤狀液晶相之物等。又，p型半導體可使用CuI、CuSCN等。相對電極具有導電性，且以對氧化還原電解質之還原反應具觸媒性作用者為佳。例如，可使用於玻璃或高分子薄膜上蒸鍍有碳、銻、鈦等，或塗布有導電性微粒子者。

使用於本發明之太陽電池的氧化還原電解質可使用以鹵素離子為相對離子之鹵素化合物及鹵素分子構成的鹵素氧化還原電解質；氘亞鐵酸鹽-氘亞鐵酸鹽或二茂鐵-二茂鐵離子、鈷錯合物等金屬錯合物之金屬氧化還原電解質；烷硫基-二硫化烷；紫原染料；羥醌-醌等有機氧化還原電解質等，且由鹵素化合物-鹵素分子構成之鹵素氧化還原電解質

中之鹵素分子係以碘分子為佳。又，以鹵素離子作為相對離子之鹵素化合物可使用LiI、NaI、KI、CaI₂、MgI₂、CuI等之鹵化金屬鹽，或碘化四烷基銨、碘化咪唑、碘化吡啶等之鹵素的有機銨鹽，或I₂。

此外，氧化還原電解質構成為包含其之溶液時，其溶劑可使用在電化學性上不具活性者。具體之例可舉例如：乙腈、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁內酯、二甲氧乙烷、二甲基碳酸酯、1,3-二氧戊環(dioxolane)、甲酸甲酯(蟻酸甲酯)、2-甲基四氫呋喃、3-甲氧基-噁唑啉-2-酮、環丁砜、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、四氫呋喃、水等，特別是以乙腈、丙烯碳酸酯、乙烯碳酸酯、3-甲氧基丙腈、乙二醇、3-甲氧基-噁唑啉-2-酮、丁內酯等為佳。前述溶劑可使用一種或混合使用。當為凝膠相陽電解質時，可使用於寡聚物及聚合物等基質含有電解質或電解質或電解質溶液者，或者於低分子凝膠化劑等同樣地含有電解質或電解質或電解質溶液者。氧化還原電解質之濃度宜為0.01~99重量%，且以1~30重量%更佳。

本發明之太陽電池係藉配置相對電極(陽極)，使其與於基板上之氧化物半導體微粒子支持有染料之光電轉換元件(陰極)相對設置，且於其間充填含有氧化還原電解質之溶液而得到。

以下，為了解本發明，故揭露較佳實施例，但下述實施例只不過是舉例說明本發明，本發明之範圍不受限於下

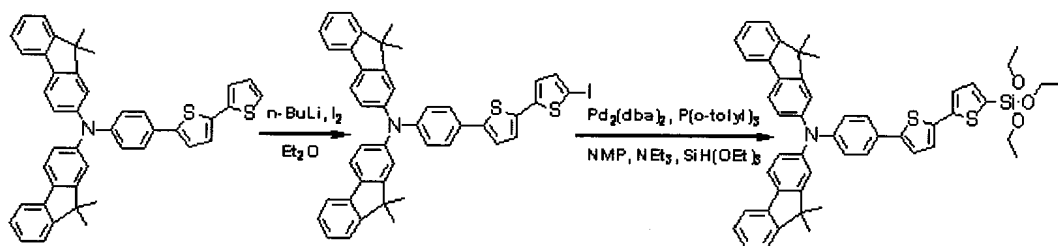
述實施例。

[實施例]

[實施例1]化合物1-1之合成

藉記載於反應式1-1製造化合物1-1。

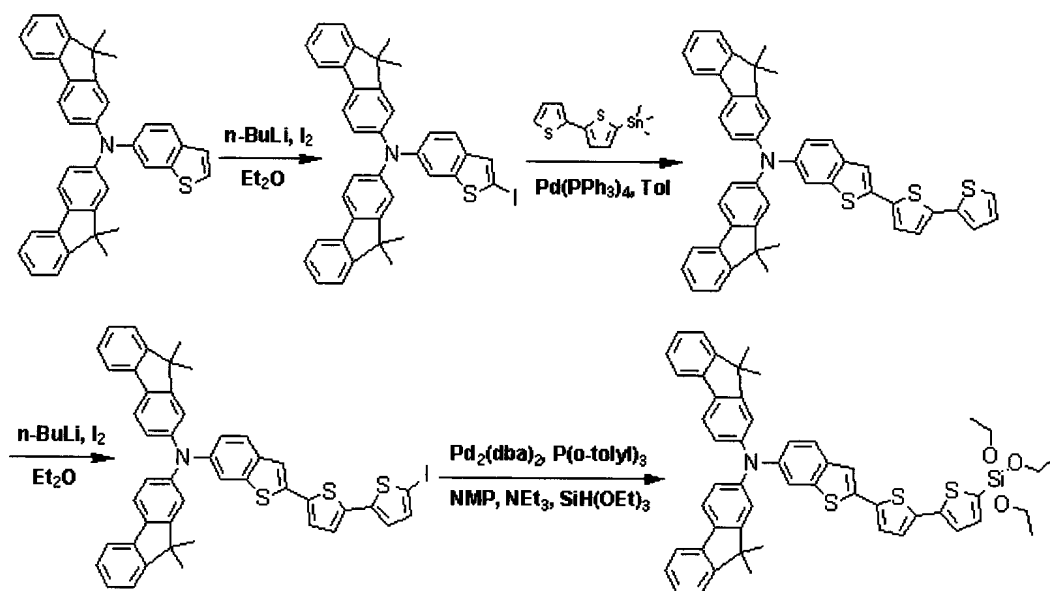
[反應式1-1]



[實施例1]化合物1-2之合成

藉記載於反應式1-2製造化合物1-1。

[反應式1-2]



[實施例3]染料敏化太陽電池之製造

為了評價本發明之染料化合物之電流-電壓特性，利用10+4 μ mTiO₂雙層來製造太陽電池。將TiO₂糊(Solaronix，Ti-Nanoxide T/SP)網版印刷至摻雜有氟之錫氧化物(FTO)

玻璃基板上，製造10 μm 厚度之第1TiO₂透明層，為了使光散射，以其他糊(CCIC，PST-400C)製造4 μm 厚度之第2TiO₂散射層。以40mMTiCl₄溶液在70°C處理該TiO₂電極30分鐘，且在500°C燒結30分鐘。接著，將該TiO₂電極分別含浸於實施例1及實施例2中製造之本發明染料化合物1-1溶液及化合物1-2溶液(於四氫呋喃中0.3mM染料)後，在常溫下放置24小時。於吸附染料之TiO₂電極與白金相對電極之間，放置高溫熔融薄膜(Surlyn)作為分隔件，在80°C下組合加熱密封之夾層型電池。電解質溶液係使用於3-甲氧基丙腈(MPN)中，溶解1,2-二甲基-n-丙基咪唑碘(DMPII)(0.6M)、I₂、(0.1M)、NMBI(0.5M)及聚(偏二氟乙烯-六氟)丙烯(PVDF-HFP)(5重量%)者。

[試驗例]以實施例製造之染料及含有該染料之染料敏化太陽電池的物性測定

測定以前述實施例1及2製造之有機染料的物性，顯示於第1圖中，測定含有前述有機染料之染料敏化太陽電池的物性，顯示於第2至第3圖中，其結果整理顯示於下述表1中。

[表1]

染料	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$E_{\text{ox}}^{\text{b}}(\Delta E_{\text{p}})$ / V vs NHE	E_{0-0}^{c} / V vs NHE	$E_{\text{LUMO}}^{\text{d}}$ / V vs NHE	J_{sc} (mAcm^{-2})	V_{oc} (V)	FF	η (%)
化學式 1-1	374(60 000); 402(53 600)	1.59(0.17)	2.77	-1.18	6.18	0.73	0.75	3.42
化學式 1-2	373(62 800); 419(56 300)	1.54(0.27)	2.63	-1.09	7.52	0.71	0.75	4.01
-a：在 THF 溶液中測定之吸收光譜								
-b：在 0.1M(n-C ₄ H ₉) ₄ NPF ₆ 與 CH ₃ CN 中測定之(50mVs ⁻¹ 之掃描速度)被支持於 TiO ₂ 上之染料之 NHE(一般氫電極)對比氧化電位								

-c：在 THF 中之吸收光譜與發射光譜之交叉點

-d：由 $E_{ox}-E_{0.0}$ 算出之值。對 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 作業面積測定之 DSSC 的性能

以實施例1及2製造之化學式1-1及1-2之染料的四氫呋喃(THF)中測定之吸收光譜與發射光譜顯示於第1圖(灰色：化學式1-1，黑色：化學式1-2)。化學式1-1之吸收光譜在374nm及402nm顯示2個最大吸收峰，化學式1-2則在373nm及419nm顯示最大吸收峰。如此，化學式1-2之染料與化學式1-1之染料比較時，可使光之吸收帶移動至較長之波長。

又，相對於前述化學式1-1及1-2之染料，光電池性能(入射單色光對電流轉換效率(IPCE)之光譜)及光電流密度-電壓(J-V)曲線顯示於第2圖(虛線：化學式1-1、實線：化學式1-2)。

此外，支持化學式1-1及1-2所製造之DSSC(為了比較，亦製造含有習知染料N719之染料敏化太陽電池並予以比較)DSSC之電子發射係數(a)及壽命(b)的測定結果顯示於第3圖(白點：化學式1-1、黑點：化學式1-2)。

由前述第1至3圖及表1所記載之多樣結果可了解，本發明之新穎染料顯示優異之莫耳吸收係數、 J_{sc} (短路電路光電流密度)、光電轉換效率及安定性，因此可有用地作為染料敏化太陽電池之染料使用。

【圖式簡單說明】

第1圖是相對以實施例1及實施例2製成之化學式1-1及化學式1-2之染料，在各個四氫呋喃(THF)中測定之吸收及

發射光譜。

第2圖是使用化學式1-1及化學式1-2之染料製成之DSSC之光電池性能(入射單色光對電流轉換效率(IPCE)之光譜)及光電流密度-電壓(J-V)曲線(虛線：化學式1-1、實線：化學式1-2)。

第3圖是使用化學式1-1及化學式1-2之染料(為了比較，亦製造含有習知染料N719之染料敏化太陽電池並予以比較)DSSC之電子發射係數(a)及壽命(b)的測定結果。

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98141875

(2006.01)

※申請日：98.12.8

※IPC 分類：G07F 7/08

(2006.01)

H01M 1/00

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

併有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法

H01L 3/04

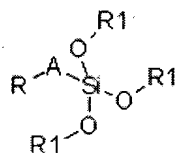
(2006.01)

NOVEL ORGANIC DYE INCORPORATING A TRIALKOXYSILYL AND PREPARATION THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明之目的係提供一種具有高光電池性能及優異安定性，用於染料敏化太陽電池(DSSC)，且於錨接部份含有三烷氧矽基之新穎有機染料及其製備方法。本發明之含有三烷氧矽基之染料係以下述化學式1表示：

[化學式1]



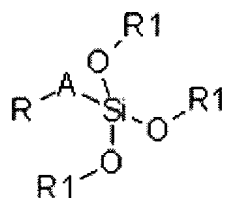
在上述式中，R係經 C_{1-50} 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C_{1-50} 之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基；A係2價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷氧基、 C_{1-30} 烷羰基或 C_{6-20} 芳基取代或未取代之 C_{1-50} 之芳基或雜芳基； R_1 分別獨立為經 C_{1-30} 之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之 C_{1-50} 之烷基。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種以下述化學式1表示之含有三烷氧矽基之染料：

[化學式1]



在上述式中，

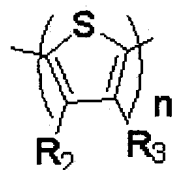
R係經C₁₋₅₀之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之烷基、芳基、烷氧基或雜芳基，

A係2價有機基，含有經鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、C₁₋₃₀烷基、C₁₋₃₀烷氧基、C₁₋₃₀烷羰基或C₆₋₂₀芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之芳基或雜芳基，

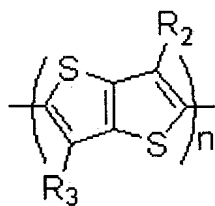
R₁分別獨立為經C₁₋₃₀之烷基、烷氧基、鹵素、醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、芳基或雜芳基取代或未取代之C₁₋₅₀之烷基。

2. 如申請專利範圍第1項之含有三烷氧矽基之染料，其中前述A選自於由下述A-1至A-4構成之群：

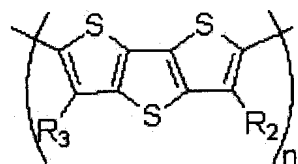
[A-1]



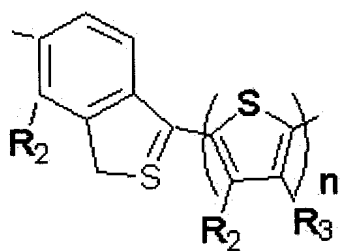
[A-2]



[A-3]



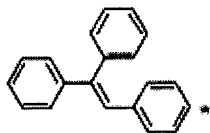
[A-4]



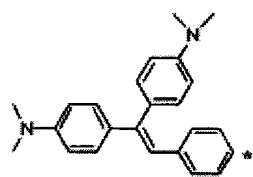
在前述A-1至A-4中， R_2 及 R_3 分別獨立為氫、鹵素、
 醯胺基、氰基、羥基、硝基、醯基、 C_{1-30} 烷基、 C_{1-30} 烷
 氧基或 C_{1-30} 烷羰基， n 係1至5之整數。

3. 如申請專利範圍第1項之含有三烷氧矽基之染料，其中
 前述R選自於由下述R-1至R-9構成之群：

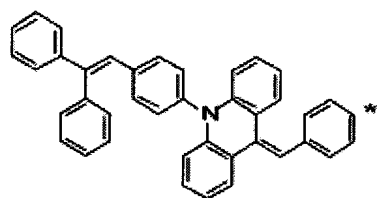
[R-1]



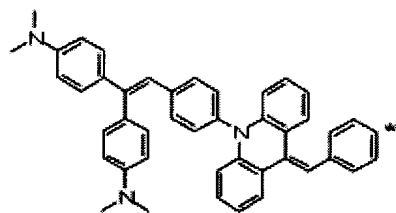
[R-2]



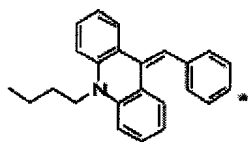
[R-3]



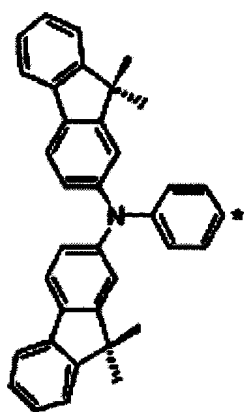
[R-4]



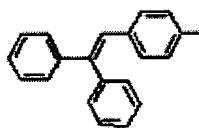
[R-5]



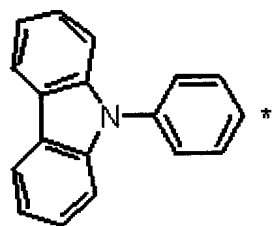
[R-6]



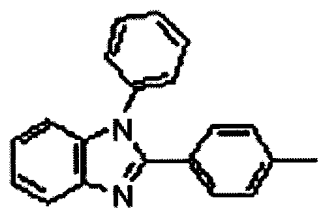
[R-7]



[R-8]



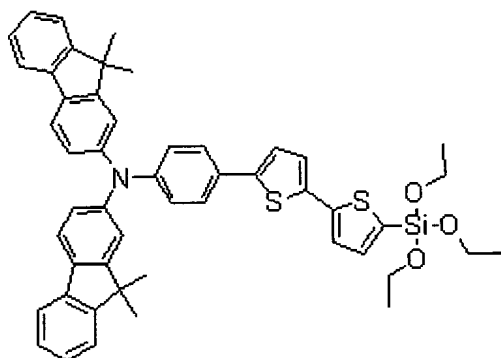
[R-9]



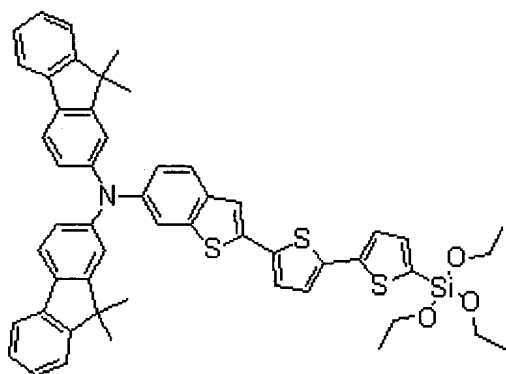
(*或—為結合部份)。

4. 如申請專利範圍第1項之含有三烷氧矽基之染料，其中前述染料係以下述化學式1-1或化學式1-2表示之化合物：

[化學式1-1]



[化學式1-2]



5. 一種以化學式1表示之含有三烷氧矽基之染料之製造方法，包含：(1)使下述化學式2之化合物在有機溶劑中與 I_2 反應，製造化學式3之化合物；及(2)使化學式3之化合物與以下述化學式4表示之化合物反應；

[化學式2]

R—A

[化學式3]

R—A—I

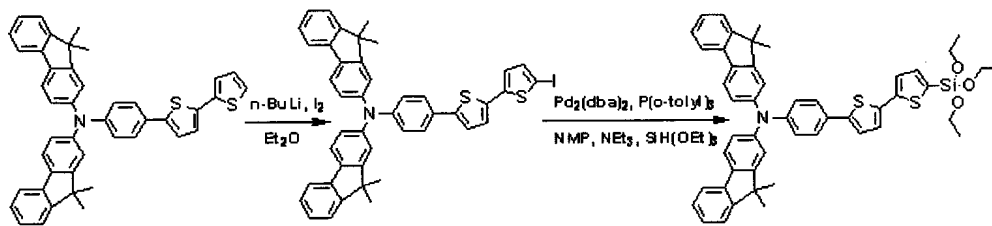
[化學式4]

 $SiH(OR_1)_3$

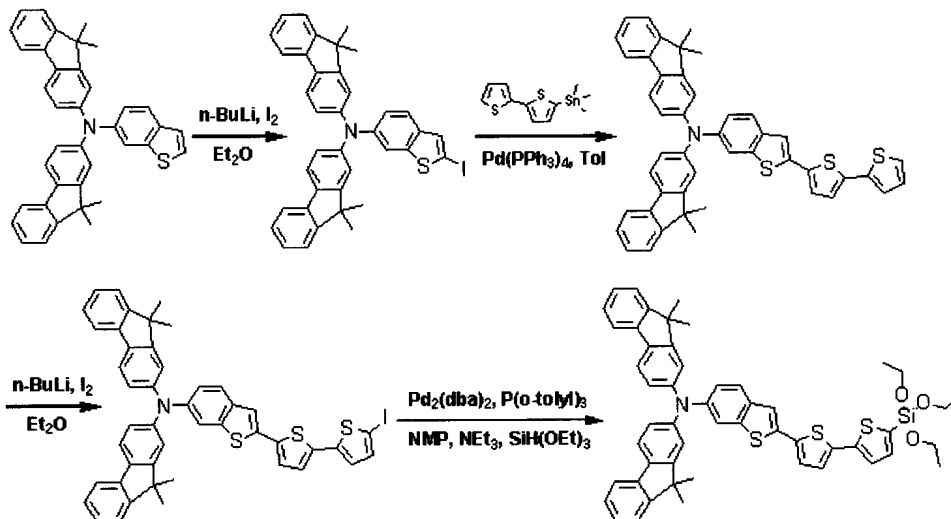
前述化學式2至4中，R、A、 R_1 係如在化學式1中定義者。

6. 如申請專利範圍第5項之以化學式1表示之含有三烷氧矽基之染料之製造方法，其中該前述染料之製造方法藉如下之反應式1-1或1-2來進行：

[反應式1-1]



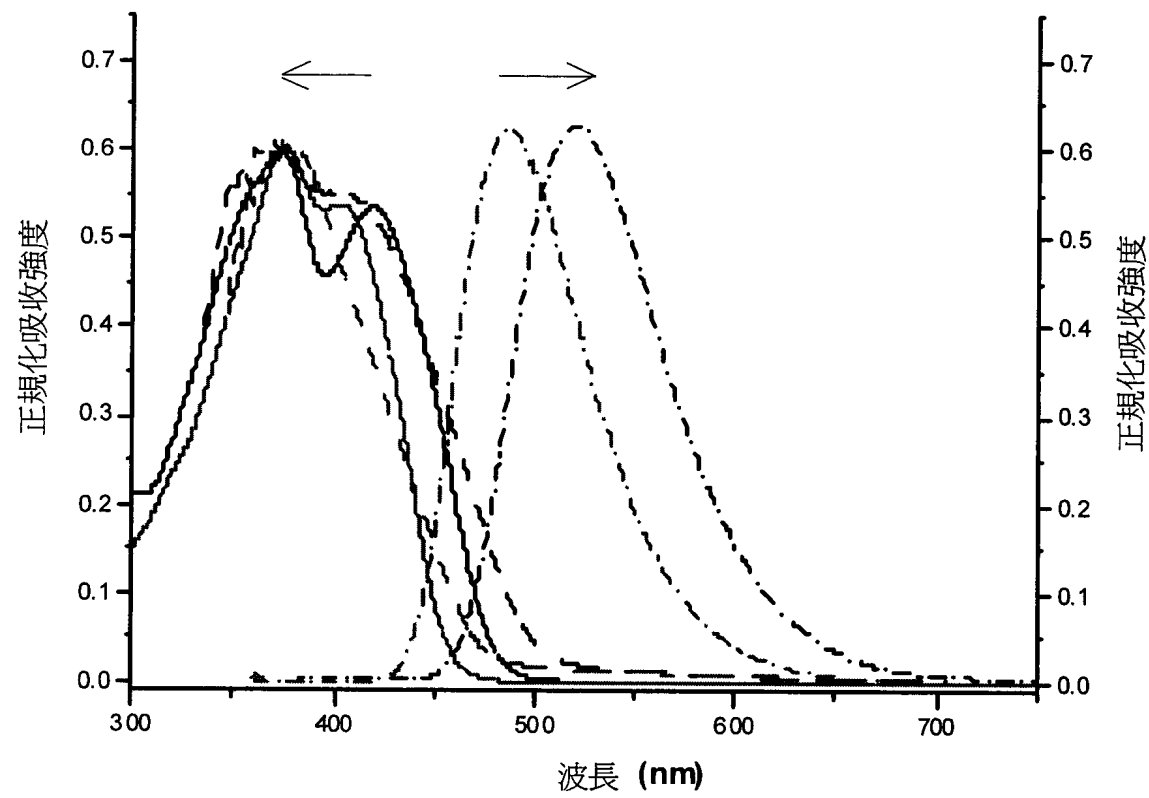
[反應式1-2]



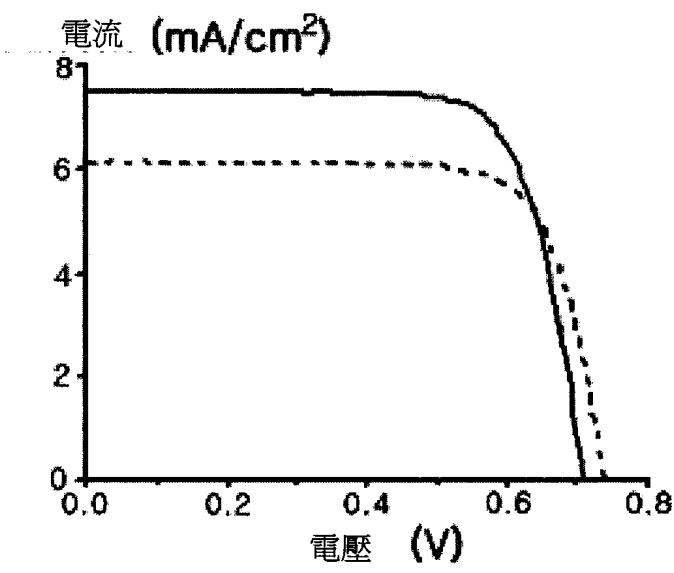
7. 一種染料增減光電轉換元件，其特徵在於：包含已載持有如申請專利範圍第1項之含有三烷氧矽基之染料的氧化物半導體微粒子。
8. 一種染料敏化太陽電池，其特徵在於：包含如申請專利範圍第7項之染料增減光電轉換元件作為電極。
9. 如申請專利範圍第8項之染料敏化太陽電池，其中前述染料敏化太陽電池係經以下各階段而製造者，即：於導性透明基板上塗覆氧化鈦糊；將塗覆有糊之基板燒成，形成氧化鈦薄膜；將形成有氧化鈦薄膜之基板浸漬於溶解有前述化學式1表所示染料之混合溶液，而形成吸附有染料之氧化鈦薄膜電極；準備上部形成有相對電極之第2玻璃基板；形成貫穿第2玻璃基板及相對電極之孔；將熱可塑性高分子薄膜置於前述相對電極及吸附有

前述染料之氧化鈦薄膜電極之間，實施熱壓製程，接合前述相對電極及氧化鈦薄膜電極；透過前述孔將電解質注入相對電極及氧化鈦薄膜電極間之熱可塑性高分子薄膜；及，密封前述熱可塑性高分子。

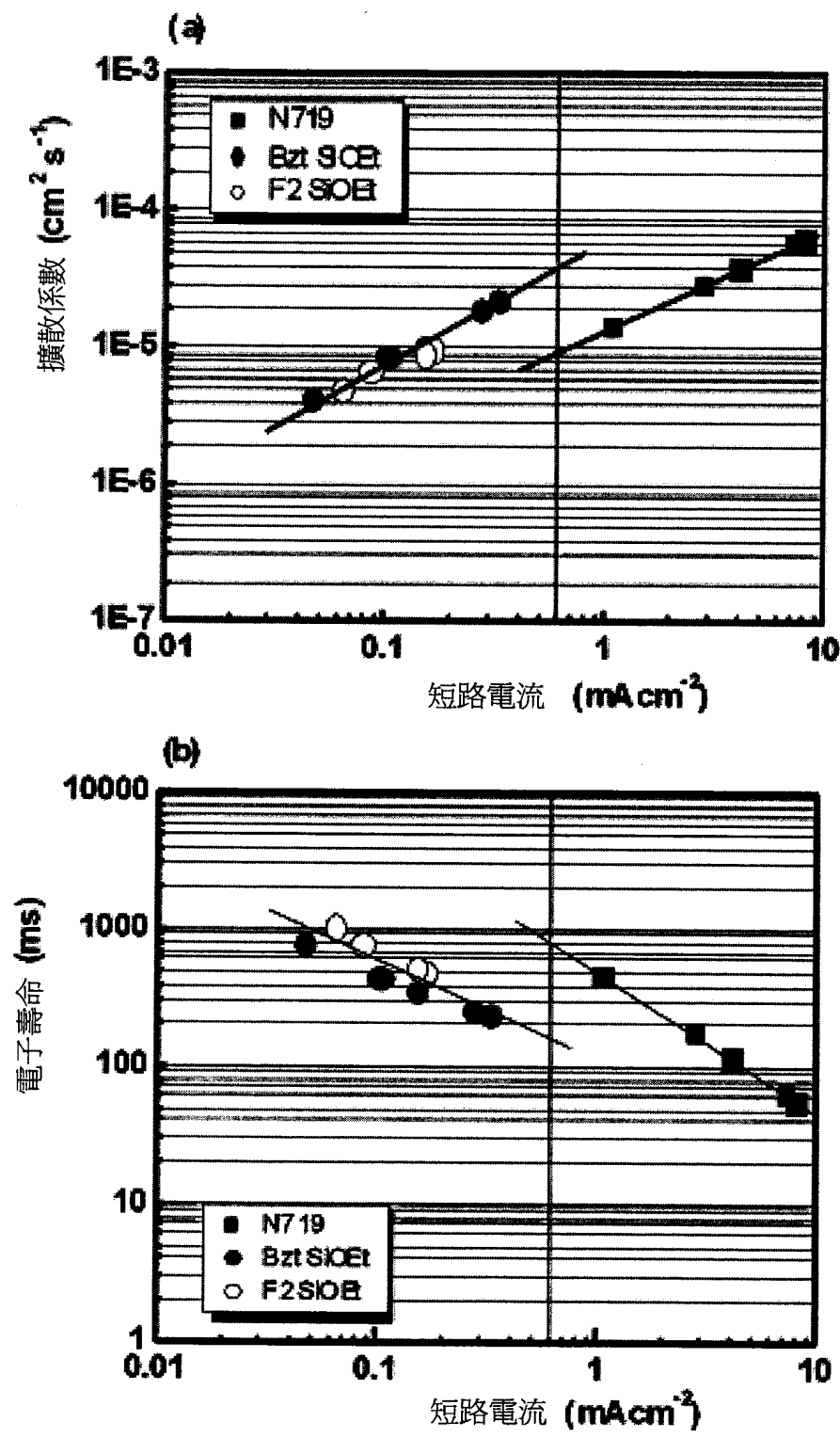
第1圖



第2圖



第3圖



四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：