

【請求項 2】

式(1)における X_1 が硫黄原子である請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

式(1)における n_1 が1である請求項2に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

式(1)における Y_1 及び Y_2 がいずれもイソチオシアネート基(-NCS)である請求項3に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

式(1)における R_3 及び R_4 が、それぞれ独立に、炭素数3~5の直鎖アルキル基である請求項4に記載の光電変換素子。

10

【請求項 6】

式(1)における R_3 及び R_4 がいずれもn-ブチル基である請求項5に記載の光電変換素子。

【請求項 7】

式(1)における m_1 が2である請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

式(1)における m_1 が1である請求項6に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、請求項1に記載の式(1)で表される金属錯体色素又はその塩の一種以上と、メチン系色素及び/又は前記式(1)以外の構造を有する金属錯体色素とを担持させた光電変換素子。

20

【請求項 10】

前記薄膜が二酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化スズを含有する請求項1乃至9のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 11】

包摂化合物の存在下で金属錯体色素又はその塩を担持させてなる請求項1乃至10のいずれか一項に記載の光電変換素子。

【請求項 12】

請求項1乃至11のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いてなる太陽電池。

【請求項 13】

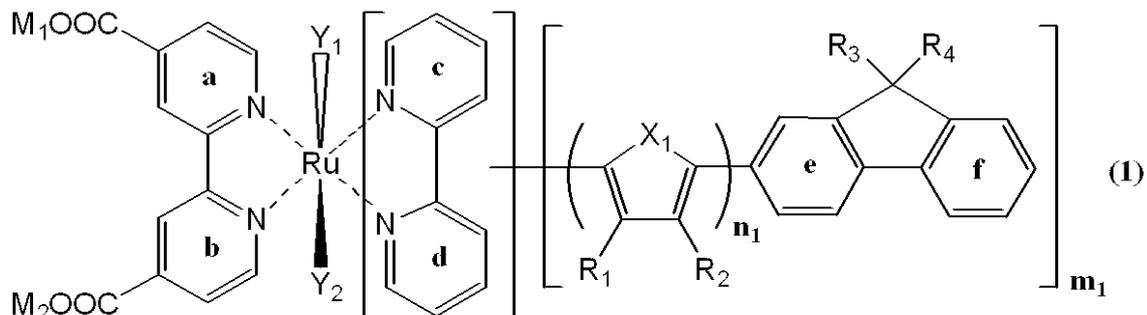
請求項1に記載の式(1)で表される金属錯体色素又はその塩。

30

【請求項 14】

基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に、下記式(1)で表される金属錯体色素又はその塩を担持させてなる光電変換素子。

【化 2】



40

(式(1)中、 m_1 は1~2の整数を、 n_1 は1~3の整数をそれぞれ表す。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は $=NR_5$ を表す。ここで、 R_5 は水素原子又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素原子を表す。 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立にチオシアネート基(-SCN)、ハロゲン原子又はイソチオシアネート基(-NCS)を表す。また、 Y_1 と Y_2 は結合して一つの配位子を形成してもよい。 M_1 及び M_2 は、それぞれ独

50

立に、水素原子又はアンモニウムイオンを表す。R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよいアルコキシル基を表す。また、n₁が2以上であるか、又は、m₁が2で、R₁及びR₂がそれぞれ複数存在する場合、それぞれのR₁及びR₂は互いに同一でも異なってもよい。また、R₁及び/又はR₂の複数個で環を形成してもよく、さらにこの環上に置換基を有してもよい。R₃及びR₄は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素残基を表す。m₁が2でR₃及びR₄がそれぞれ複数存在する場合、それぞれのR₃及びR₄は互いに同一でも異なってもよい。また、R₃及びR₄は互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよい。芳香環a、芳香環b、芳香環c、芳香環d及び芳香環eはそれぞれ1個～3個の置換基を有していてもよい。芳香環fは1個～4個の置換基を有していてもよい。) 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は金属錯体色素又はその塩で増感された半導体微粒子の薄膜を有する光電変換素子及びそれを用いた太陽電池に関し、詳しくは酸化物半導体微粒子の薄膜に特定の構造を有する金属錯体化合物(金属錯体色素)を担持させた光電変換素子及びそれを利用した太陽電池に関する。

【背景技術】 20

【0002】

石油、石炭等の化石燃料に代わるエネルギー資源として太陽光を利用する太陽電池が注目されている。現在、結晶又はアモルファスのシリコンを用いたシリコン太陽電池、あるいはガリウム、ヒ素等を用いた化合物半導体太陽電池等について、盛んに開発検討がなされている。しかしそれらは製造に要するエネルギー及びコストが高いため、汎用的に使用するのが困難であるという問題点がある。また色素で増感した半導体微粒子を用いた光電変換素子、あるいはこれを用いた太陽電池も知られ、これを作成する材料、製造技術が開示されている。(特許文献1、非特許文献1、非特許文献2を参照)この光電変換素子は酸化チタン等の比較的安価な酸化物半導体を用いて製造され、従来のシリコン等を用いた太陽電池に比べコストの安い光電変換素子が得られる可能性があり、またカラフルな太陽電池が得られることなどより注目を集めている。しかしシリコン太陽電池と比較し、変換効率が低いという問題が残っており、更なる変換効率の向上が望まれている。(特許文献1を参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】日本特許第2664194号公報

【特許文献2】WO2002/011213号公報

【非特許文献】

【0004】 40

【非特許文献1】B. O' Reganら、Nature、第353巻、737頁(1991年)

【非特許文献2】M. K. Nazeeruddinら、J. Am. Chem. Soc., 第115巻、6382頁(1993年)

【非特許文献3】W. Kuboら、Chem. Lett., 1241頁(1998年)

【非特許文献4】Marko Hapkeら、Synthesis No. 17, p2711-2719(2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】 50

金属錯体色素で増感された酸化半導体微粒子を用いた光電変換素子において、安定かつ変換効率が高く実用性の高い光電変換素子の開発が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

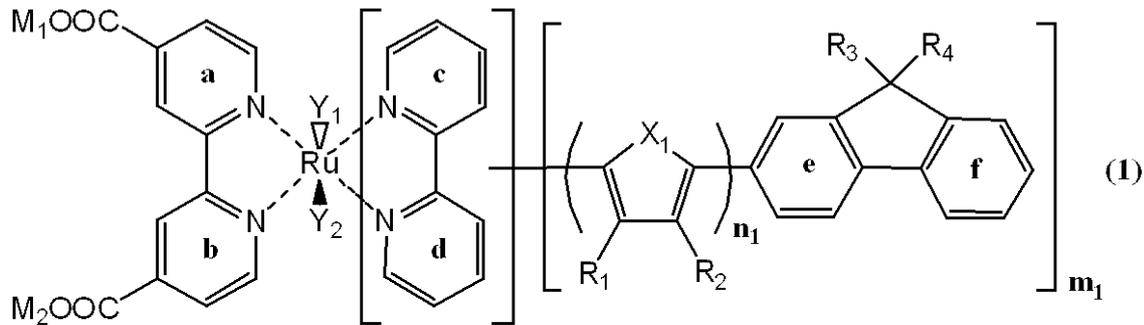
本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、特定の構造を有するメチン系色素を用いて半導体微粒子の薄膜を増感し、光電変換素子を作成する事により前記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち本発明は、

(1) 基板上に設けられた酸化半導体微粒子の薄膜に、下記式(1)で表される金属錯体色素又はその塩を担持させてなる光電変換素子。

【化1】



(式(1)中、 m_1 は1~2の整数を、 n_1 は1~3の整数をそれぞれ表す。 X_1 は酸素原子又は硫黄原子を表す。 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立にチオシアネート基(-SCN)又はイソチオシアネート基(-NCS)を表す。 M_1 及び M_2 は水素原子を表す。 R_1 及び R_2 は水素原子を表す。 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数1~6の直鎖アルキル基を表す。尚、 m_1 が2で R_3 及び R_4 がそれぞれ複数存在する場合、それぞれの R_3 及び R_4 は互いに同一でも異なってもよい。)

(2) 式(1)における X_1 が硫黄原子である(1)に記載の光電変換素子。

(3) 式(1)における n_1 が1である(2)に記載の光電変換素子。

(4) 式(1)における Y_1 及び Y_2 がいずれもイソチオシアネート基(-NCS)である(3)に記載の光電変換素子。

(5) 式(1)における R_3 及び R_4 が、それぞれ独立に、炭素数3~5の直鎖アルキル基である(4)に記載の光電変換素子。

(6) 式(1)における R_3 及び R_4 がいずれもn-ブチル基である(5)に記載の光電変換素子。

(7) 式(1)における m_1 が2である(6)に記載の光電変換素子。

(8) 式(1)における m_1 が1である(6)に記載の光電変換素子。

(9) 基板上に設けられた酸化半導体微粒子の薄膜に、(1)に記載の式(1)で表される金属錯体色素又はその塩の一種以上と、メチン系色素及び/又は前記式(1)以外の構造を有する金属錯体色素とを担持させた光電変換素子。

(10) 前記薄膜が二酸化チタン、酸化亜鉛又は酸化スズを含有する(1)乃至(9)のいずれか一項に記載の光電変換素子。

(11) 包摂化合物の存在下で金属錯体色素又はその塩を担持させてなる(1)乃至(10)のいずれか一項に記載の光電変換素子。

(12) (1)乃至(11)のいずれか一項に記載の光電変換素子を用いてなる太陽電池。

(13) (1)に記載の式(1)で表される金属錯体色素又はその塩。

(14) 基板上に設けられた酸化半導体微粒子の薄膜に、下記式(1)で表される金属錯体色素又はその塩を担持させてなる光電変換素子。

10

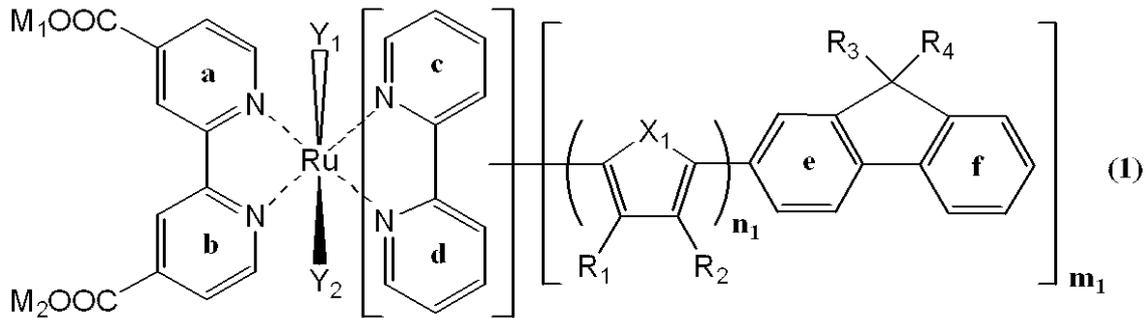
20

30

40

50

【化2】



10

(式(1)中、 m_1 は1~2の整数を、 n_1 は1~3の整数をそれぞれ表す。 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は $=NR_5$ を表す。ここで、 R_5 は水素原子又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素原子を表す。 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立にチオシアネート基(-SCN)、ハロゲン原子又はイソチオシアネート基(-NCS)を表す。また、 Y_1 と Y_2 は結合して一つの配位子を形成してもよい。 M_1 及び M_2 は、それぞれ独立に、水素原子又はアンモニウムイオンを表す。 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよいアルコキシル基を表す。また、 n_1 が2以上であるか、又は、 m_1 が2で、 R_1 及び R_2 がそれぞれ複数存在する場合、それぞれの R_1 及び R_2 は互いに同一でも異なってもよい。また、 R_1 及び/又は R_2 の複数個で環を形成してもよく、さらにこの環上に置換基を有してもよい。 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素残基を表す。 m_1 が2で R_3 及び R_4 がそれぞれ複数存在する場合、それぞれの R_3 及び R_4 は互いに同一でも異なってもよい。また、 R_3 及び R_4 は互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよい。芳香環a、芳香環b、芳香環c、芳香環d及び芳香環eはそれぞれ1個~3個の置換基を有していてもよい。芳香環fは1個~4個の置換基を有していてもよい。)

20

【発明の効果】

【0008】

特定の構造を有する本発明の金属錯体色素又はその塩を用いることにより、変換効率が高く安定性の高い光電変換素子及び太陽電池を提供する事が出来る。本発明の金属錯体色素又はその塩は担持させるべき酸化物半導体微粒子の膜が薄くても十分な変換効率を得られるという特徴がある。

30

【発明を実施するための形態】

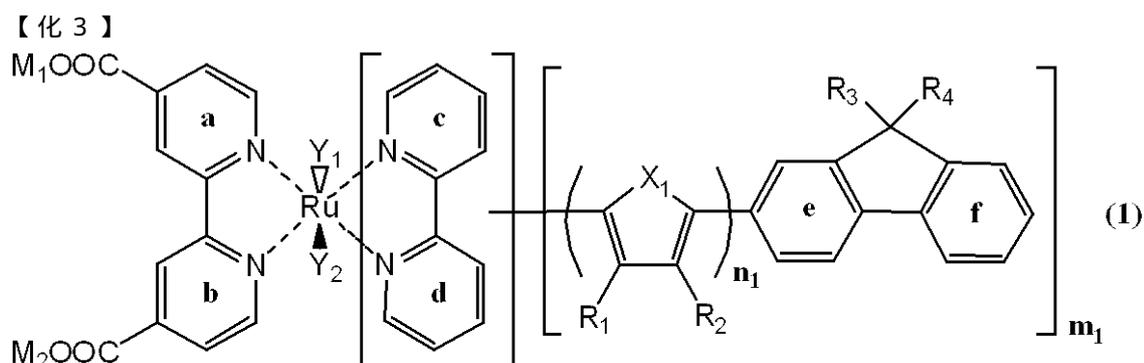
【0009】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の光電変換素子は、基板上に設けられた酸化物半導体微粒子の薄膜に下記式(1)で表される金属錯体色素(その塩を含む。以下同様)を担持させたものである。なお本明細書において、「化合物」とは、特に断りの無い場合には化合物又はその塩を表すものとする。

40

【0010】



10

【0011】

式(1)中、 m_1 は1~2の整数を表す。 n_1 は1~3の整数を表し、1であることが好ましい。

【0012】

式(1)中、 X_1 は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は $=NR_5$ を表し、酸素原子、硫黄原子又はセレン原子であることが好ましく、酸素原子又は硫黄原子であることがより好ましく、硫黄原子であることが特に好ましい。ここで、 R_5 は水素原子又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基を表す。

【0013】

上記における、「脂肪族炭化水素残基」としては、置換基を有していてもよい飽和又は不飽和の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキル基が挙げられ、好ましいものとして置換基を有していてもよい炭素数1~36の飽和又は不飽和の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基が、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素数が1~18の飽和又は不飽和の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基が挙げられる。また、置換基を有していてもよい環状のアルキル基としては、例えば炭素数3~8のシクロアルキル等が挙げられる。それらの具体的な例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、オクタデシル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、ビニル基、プロペニル基、ペンチニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、ヘキサジエニル基、イソプロペニル基、イソヘキセニル基、シクロヘキセニル基、シクロペンタジエニル基、エチニル基、プロピニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、イソヘキシニル基、シクロヘキシニル基等がそれぞれ挙げられる。これらは前記のように置換基を有していてもよい。

20

置換基としては、例えば、置換基を有していてもよい芳香族残基、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基、ヒドロキシル基、リン酸基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、カルボンアミド基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシル基、アリールオキシ基、置換アミド基、アシル基及び置換もしくは非置換アミノ基等が挙げられる。

30

【0014】

上記における、「芳香族残基」とは、芳香環から水素原子1個を除いた基を意味し、芳香環の具体例としては、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナンスレン、ピレン、ペリレン、テリレン等の芳香族炭化水素環、インデン、アズレン、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピラゾール、ピラゾリジン、チアゾリジン、オキサゾリジン、ピラン、クロメン、ピロール、ピロリジン、ベンゾイミダゾール、イミダゾリン、イミダゾリジン、イミダゾール、ピラゾール、トリアゾール、トリアジン、ジアゾール、インドリン、チオフェン、チエノチオフェン、フラン、オキサゾール、オキサジアゾール、チアジン、チアゾール、インドール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアジアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフトオキサゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、ピラジン、キノリン、キナゾリン等の複素芳香環、フルオレン、カルバゾール等の縮合型芳香環等が挙げられ、炭素数5~16の芳香環(芳香環及び芳香環を含む縮合環)を有する芳香族残基であることが好ましい。

40

50

【 0 0 1 5 】

上記における、「脂肪族炭化水素残基」としては、 X_1 の項で述べたものと同様でよい。

上記における「ハロゲン原子」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素、ヨウ素原子等が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子であることが好ましく、塩素原子であることが更に好ましい。

上記における、「アルコキシカルボニル基」とは、例えば炭素数1～10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、*n*-デシルオキシカルボニル基等が挙げられる。

10

【 0 0 1 6 】

上記における、「アリアルカルボニル基」としては、例えば、ベンゾフェノン、ナフトフェノン等のアリアル基とカルボニルが連結した基が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

上記における、「アルコキシル基」としては、前述の X_1 の項で述べた「置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基」から水素原子を除き、酸素原子とエーテル結合させた基を表し、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が挙げられ、これらは更に置換基を有していてもよい。

20

【 0 0 1 8 】

上記における、「アリアルオキシ基」としては、フェノキシ基、ナフトキシ基等が好ましく挙げられ、これらはフェニル基、メチル基を置換基として有していてもよい。

【 0 0 1 9 】

上記における、「置換アミド基」の具体例としては、アミド基、アセトアミド基、*N*-メチルアミド基、*N*-エチルアミド基、*N*-(*n*-プロピル)アミド基、*N*-(*n*-ブチル)アミド基、*N*-イソブチルアミド基、*N*-(*sec*-ブチルアミド)基、*N*-(*t*-ブチル)アミド基、*N,N*-ジメチルアミド基、*N,N*-ジエチルアミド基、*N,N*-ジ(*n*-プロピル)アミド基、*N,N*-ジ(*n*-ブチル)アミド基、*N,N*-ジイソブチルアミド基、*N*-メチルアセトアミド基、*N*-エチルアセトアミド基、*N*-(*n*-プロピル)アセトアミド基、*N*-(*n*-ブチル)アセトアミド基、*N*-イソブチルアセトアミド基、*N*-(*sec*-ブチル)アセトアミド基、*N*-(*t*-ブチル)アセトアミド基、*N,N*-ジメチルアセトアミド基、*N,N*-ジエチルアセトアミド基、*N,N*-ジ(*n*-プロピル)アセトアミド基、*N,N*-ジ(*n*-ブチル)アセトアミド基、*N,N*-ジイソブチルアセトアミド基等のアミド基、アセトアミド基及びアルキルアミド基、又はフェニルアミド基、ナフチルアミド基、フェニルアセトアミド基、ナフチルアセトアミド基等のアリアルアミド基等が挙げられる。

30

【 0 0 2 0 】

上記における、「アシル基」としては、例えば、炭素数1～10のアルキルカルボニル基、アリアルカルボニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数1～4のアルキルカルボニル基であり、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタフルオロエチルカルボニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

40

【 0 0 2 1 】

上記における、「置換もしくは非置換アミノ基」としては、アミノ基、モノ又はジメチルアミノ基、モノ又はジエチルアミノ基、モノ又はジ(*n*-プロピル)アミノ基、モノ又はジ(*n*-ブチル)アミノ基、モノ又はジ(*n*-ヘキシル)アミノ基等のアルキル置換アミノ基、モノ又はジフェニルアミノ基、モノ又はジナフチルアミノ基等の芳香族置換アミノ基、モノアルキルモノフェニルアミノ基等のアルキル基と芳香族炭化水素残基が一つず

50

つ置換したアミノ基又はベンジルアミノ基、またアセチルアミノ基、フェニルアセチルアミノ基等が挙げられる。

【0022】

式(1)中、 Y_1 及び Y_2 はそれぞれ独立にチオシアネート基(-SCN)、ハロゲン原子又はイソチオシアネート基(-NCS)を表し、チオシアネート基(-SCN)又はイソチオシアネート基(-NCS)であることが好ましく、イソチオシアネート基(-NCS)であることがより好ましい。また、 Y_1 と Y_2 は結合して一つの配位子を形成してもよい。「ハロゲン原子」としては、 X_1 の項で述べたものと同様でよい。

【0023】

式(1)中、 M_1 及び M_2 は、それぞれ独立に、水素原子又はアンモニウムイオンを表し、水素原子であることが好ましい。アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン等のアルキルアンモニウムイオン、1,3-ジメチルイミダゾリウムイオン、1,1-ジ-n-ブチルピロリジウムイオン、ピペリジニウムイオン、ピペラジウムイオン等の環状アンモニウムイオン等が挙げられる。

10

【0024】

式(1)中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよいアルコキシル基を表す。また、 n_1 が2以上で、又は、 m_1 が2で、 R_1 及び R_2 がそれぞれ複数存在する場合、それぞれの R_1 及び R_2 は互いに同一でも異なってもよい。また、 R_1 及び/又は R_2 の複数個で環を形成してもよく、さらにこの環上に置換基を有していてもよい。 R_1 及び R_2 の好ましいものとしては、水素原子又は置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基が挙げられ、より好ましくは水素原子である。「置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基」及び「アルコキシル基」としては、前記の X_1 の項で述べたものと同様でよい。

20

【0025】

式(1)中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素残基を表し、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基であることが好ましく、置換基を有していてもよい飽和のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1~6の直鎖アルキル基であることが更に好ましく、炭素数3~5の直鎖アルキル基であることが特に好ましく、n-ブチル基であることが最も好ましい。 m_1 が2で、 R_3 及び R_4 がそれぞれ複数存在する場合、それぞれ R_3 及び R_4 は互いに同一でも異なってもよい。また、 R_3 及び R_4 は、互いに結合して置換基を有していてもよい環を形成してもよい。 R_3 と R_4 が結合して形成する環としては、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素環、置換基を有していてもよい複素環が挙げられる。「置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素残基」、「置換基を有していてもよい芳香族炭化水素残基」としては、 X_1 の項で述べたものと同様でよい。

30

尚、式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、酸化物半導体微粒子に色素を担持する際に用いる溶媒に対する溶解度や、分子間での凝集に対する抑制効果等を考慮して、適宜選択される。

【0026】

上記の「脂肪族炭化水素環」としては、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環等の飽和炭化水素環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環等の不飽和炭化水素環等が挙げられ、これらは更に置換基を有していてもよい。

40

【0027】

上記の「複素環」としては、1,3-ジオキサン環、1,3-ジチアン環、1,3-ジオキサラン環、2,3,4,5-テトラヒドロピリジン環、3,4,5,6-テトラヒドロピリダジン環、5,5-ジメチル-1,3-ジオキサン環等が挙げられる。

【0028】

式(1)中、芳香環a、芳香環b及び芳香環eは1~3個の、芳香環fは1~4個の、

50

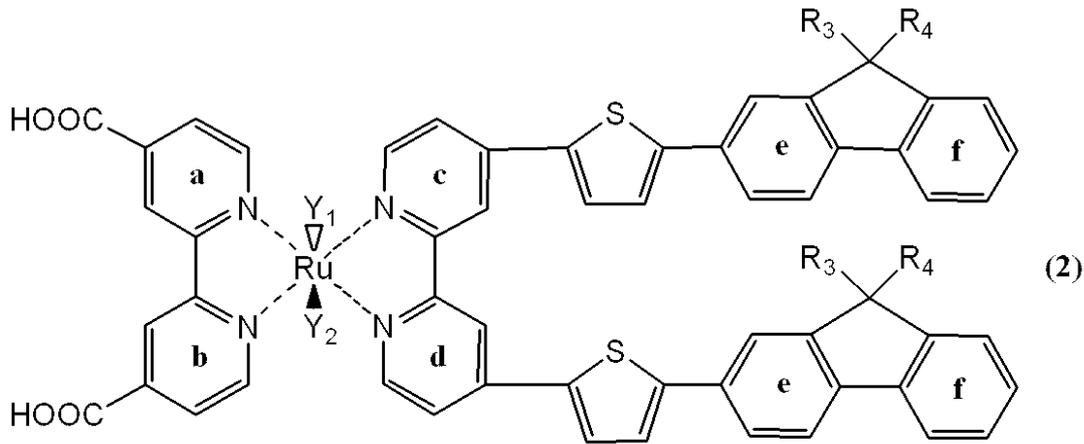
式(1)中に明記された以外の置換基をそれぞれ更に有していてもよい。式(1)の m_1 が1の場合、芳香環c又は芳香環dのいずれかは1~3個の、また他方は1~4個の、式(1)中に明記された以外の置換基をそれぞれ更に有していてもよく、 m_1 が2の場合、芳香環c及び芳香環dは1~3個の、式(1)中に明記された以外の置換基をそれぞれ更に有していてもよい。芳香環a、b、c、d、e及び芳香環fが更に有していてもよい置換基としては、 X_1 の項で述べたものと同様でよい。

【0029】

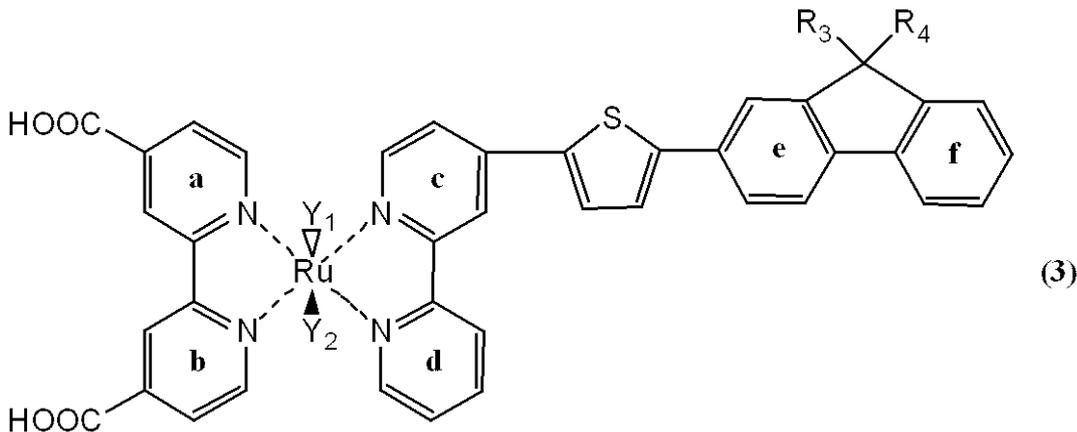
式(1)で示される金属錯体色素のうち好ましいものは次の式(2)又は式(3)で示される金属錯体色素である。

【0030】

【化4】



【化5】



【0031】

式(2)及び式(3)における Y_1 、 Y_2 、 R_3 及び R_4 はそれぞれ式(1)における Y_1 、 Y_2 、 R_3 及び R_4 と同様である。また、芳香環a乃至芳香環fは式(1)の説明において記載される置換基を有していてもよい。

【0032】

前記式(1)で表される金属錯体色素がカルボキシル基、リン酸基、ヒドロキシル基、スルホン酸基等の酸性基を置換基として有する場合は、それぞれ塩を形成していてもよく、塩の例としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属等との塩、又は有機塩基、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム、ピペラジニウム、ピペリジニウムなどの4級アンモニウム等との塩を挙げることができる。好ましいものはテトラブチルアンモニウム塩及びピペリジニウム塩である。

【0033】

10

20

30

40

50

前記式(1)で表される金属錯体色素はシス体、トランス体及びその混合物、光学活性体、ラセミ体等の構造異性体を取り得るが、いずれの異性体も特に限定されず本発明における光増感用色素として良好に使用しうるものである。

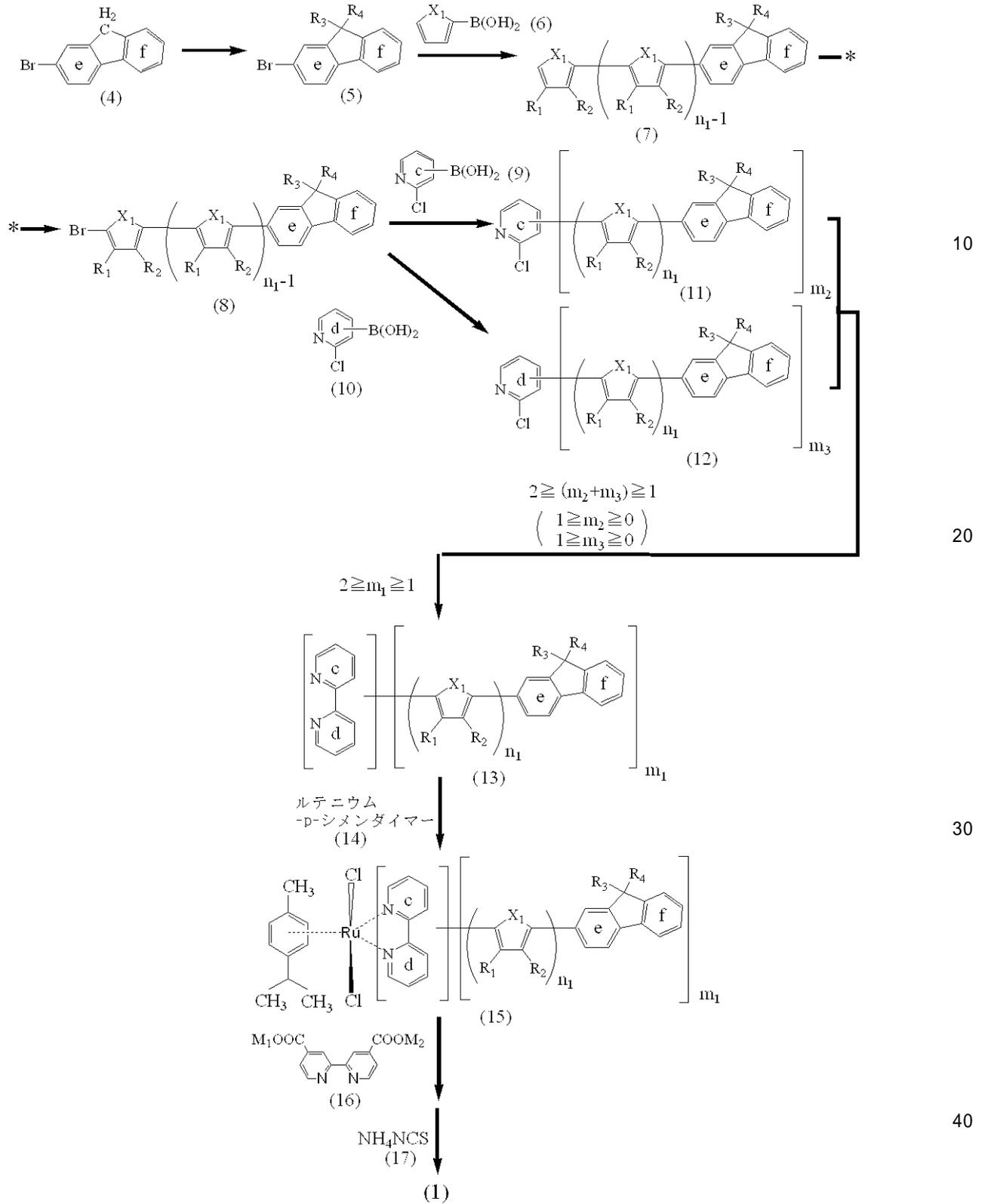
【0034】

前記式(1)で表される金属錯体色素は、例えば、以下に示す反応式によって製造することができる。すなわち、下記式(4)で表されるプロモフルオレン体をアルキル化剤等により置換体式(5)とし、更にボロン酸体(6)とのカップリング反応により式(7)の化合物を得ることができる。式(7)の化合物をNBS(N-ブロモスクシンイミド)で臭素化して式(8)の化合物とする。この式(8)の化合物をピリジン誘導体(9)及び(10)と反応させることにより、式(11)及び(12)で示される化合物に誘導することができる。式(11)の化合物と式(12)の化合物を非特許文献4に記載されている方法により縮合させ、式(13)の化合物を得ることができる。式(13)の化合物とルテニウム-p-シメンダイマー(14)とを反応させて式(15)の化合物へと誘導し、さらに、式(16)で表されるピピリジン体及び式(17)のチオシアン酸アンモニウムと反応させることにより前記式(1)で表される金属錯体色素が得られる。

10

【0035】

【化6】

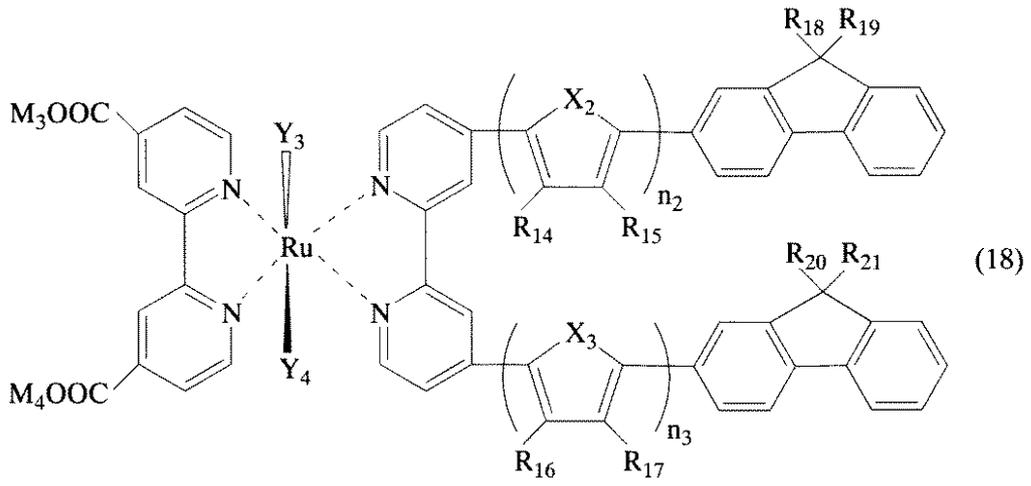


【0036】

以下に式(1)で表される金属錯体色素の好ましい具体例を、下記式(18)により例示する。尚、式(18)における置換基等の好ましい組み合わせを表1~2に示す。

【0037】

【化7】



10

【0038】

【表1】

化合物	M ₃	n ₂	Y ₃	X ₂	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
	M ₄	n ₃	Y ₄	X ₃	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁
1	H	1	Cl	O	H	H	H	H
	H	1	Cl	O	H	H	H	H
2	H	1	Cl	S	H	H	H	H
	H	1	Cl	S	H	H	H	H
3	H	1	Cl	S	H	H	H	H
	H	1	Cl	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
4	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
5	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	C ₂ H ₅			
6	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
7	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	Sec-C ₄ H ₉			
8	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	Tert-C ₄ H ₉			
9	Li	1	NCS	S	H	H	H	H
	Li	1	NCS	S	n-C ₅ H ₁₁			
10	K	1	NCS	S	H	H	H	H
	K	1	NCS	S	n-C ₆ H ₁₃			
11	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	n-C ₈ H ₁₇			
12	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	n-C ₁₈ H ₃₇			
13	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉	CH ₃	n-C ₄ H ₉	CH ₃
14	H	1	NCS	Se	H	H	H	H
	H	1	NCS	Se	n-C ₄ H ₉			
15	H	1	NCS	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			

10

20

30

40

【0039】

【表 2】

化合物	M ₃	n ₂	Y ₃	X ₂	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇
	M ₄	n ₃	Y ₄	X ₃	R ₁₈	R ₁₉	R ₂₀	R ₂₁
16	H	1	NCS	S	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₆ H ₁₃	H
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
17	H	1	NCS	S	H	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₆ H ₁₃
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
18	H	1	NCS	S	n-C ₆ H ₁₃			
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
19	Na	1	NCS	S	H	H	H	H
	Na	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
20	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	2	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
21	H	2	NCS	S	H	H	H	H
	H	2	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
22	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	C ₂ H ₄ Cl			
23	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃
24	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	n-C ₄ F ₉			
25	H	1	NCS	S	H	H	H	H
	H	1	NCS	S	C ₂ H ₄ OCH ₃			
26	H	1	NCS	S	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl	CH ₂ Cl
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
27	H	1	NCS	S	CF ₃	CF ₃	CF ₃	CF ₃
	H	1	NCS	S	n-C ₄ F ₉			
28	H	2	NCS	S	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃
	H	2	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
29	H	3	NCS	S	H	H	H	H
	H	3	NCS	S	n-C ₄ H ₉			
30	H	1	NCS	S	OCH ₃	H	OCH ₃	H
	H	1	NCS	S	n-C ₄ H ₉			

10

20

30

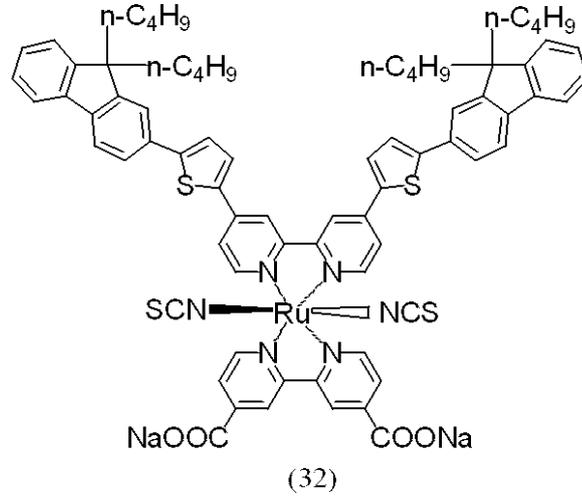
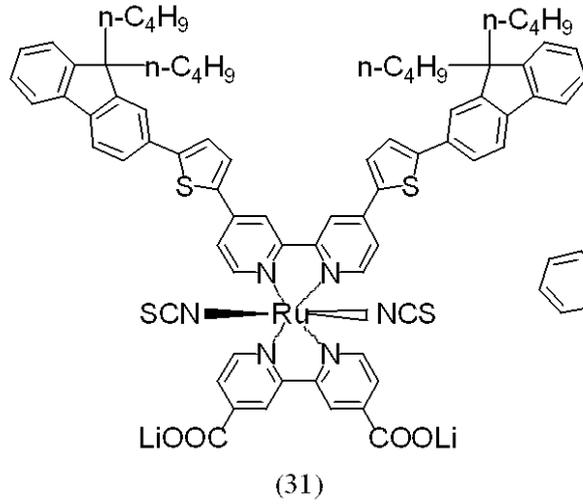
40

【 0 0 4 0 】

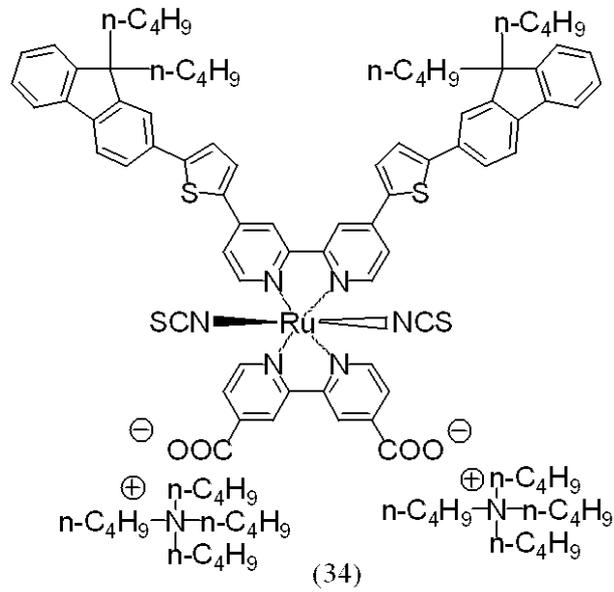
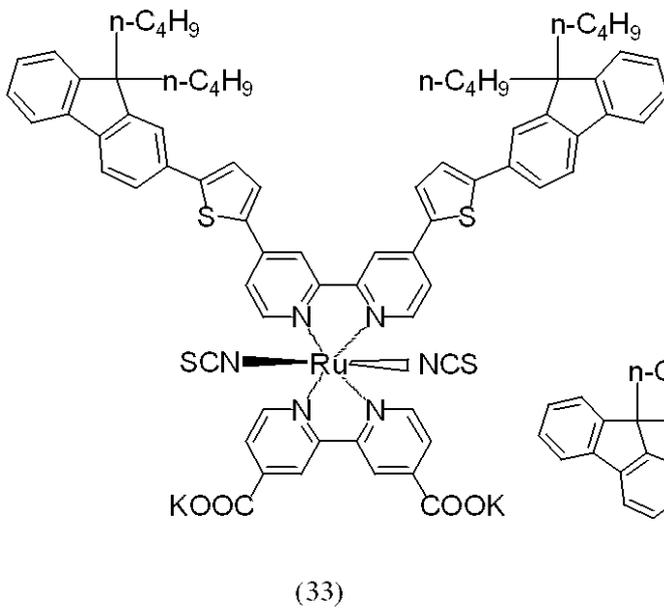
その他の具体例を以下に示す。

【 0 0 4 1 】

【化 8】



10



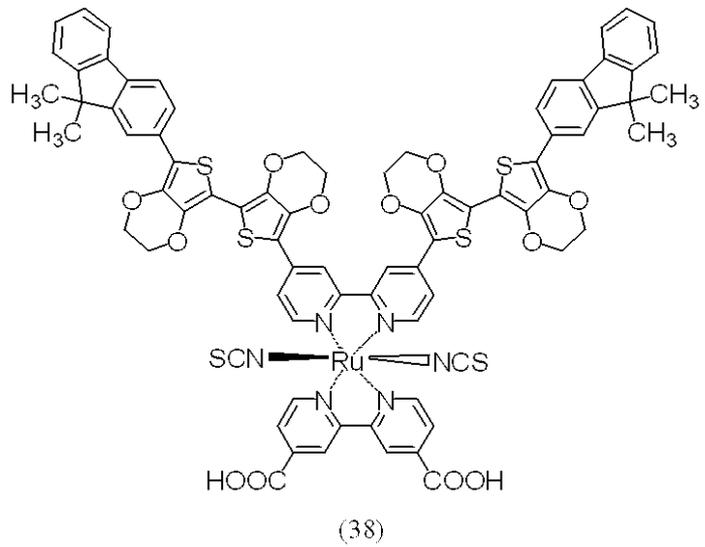
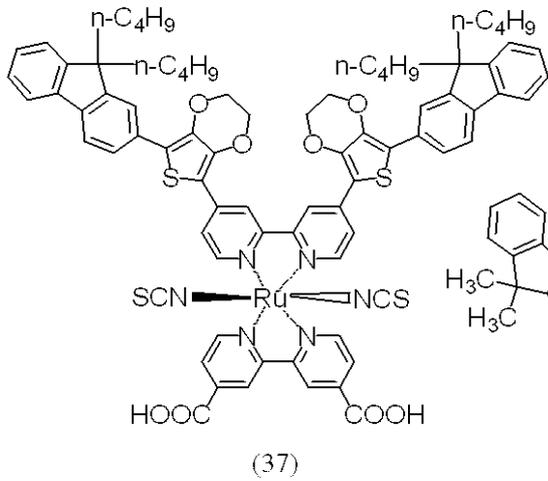
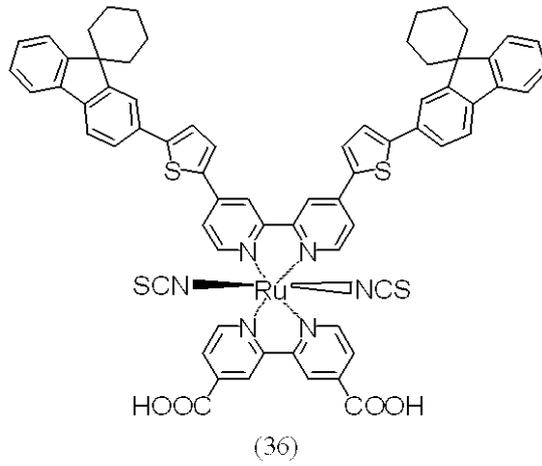
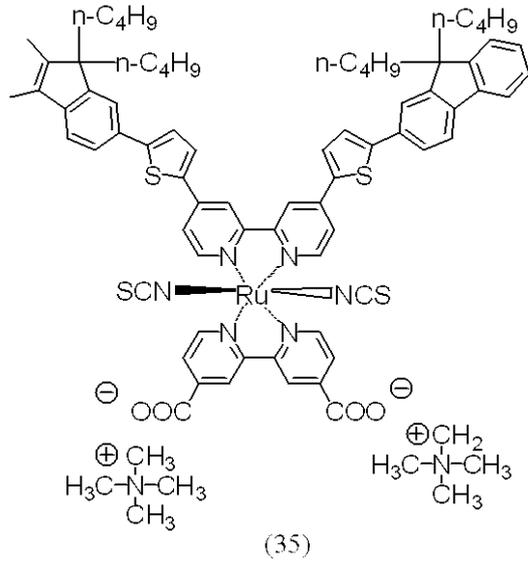
20

30

40

【 0 0 4 2 】

【化9】



【 0 0 4 3 】

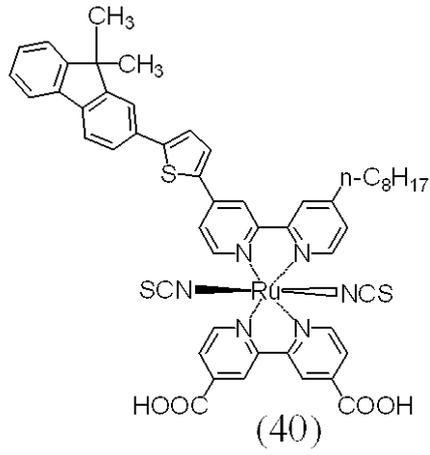
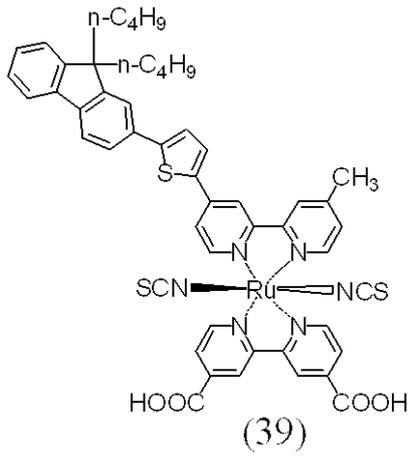
10

20

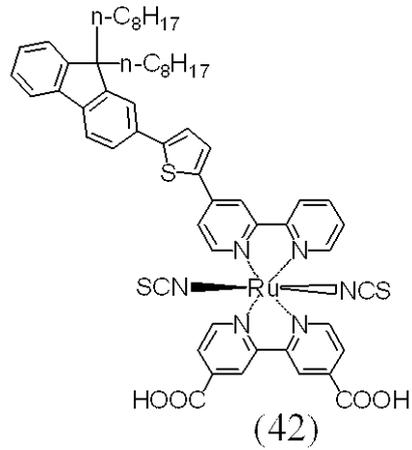
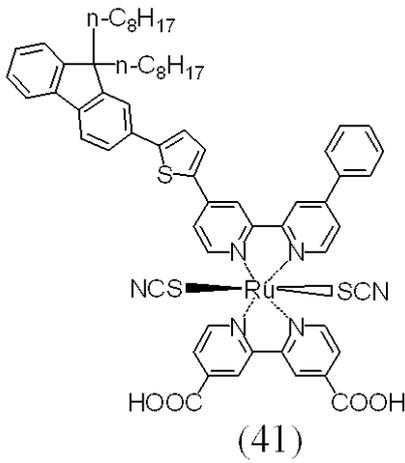
30

40

【化 1 0】



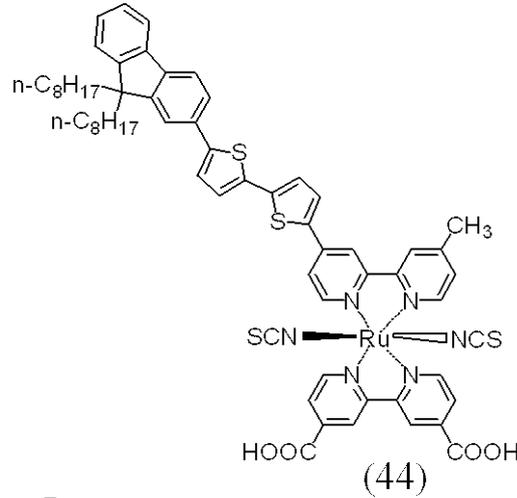
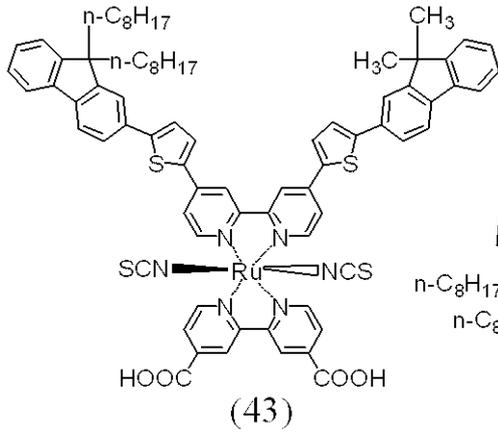
10



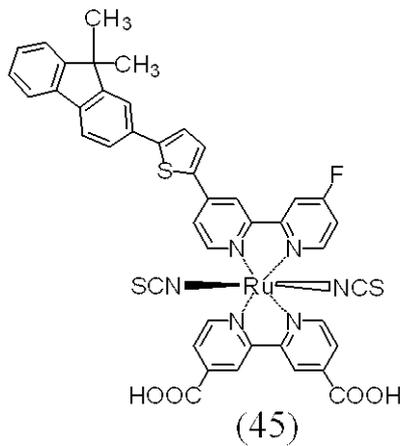
20

【 0 0 4 4 】

【化 1 1】



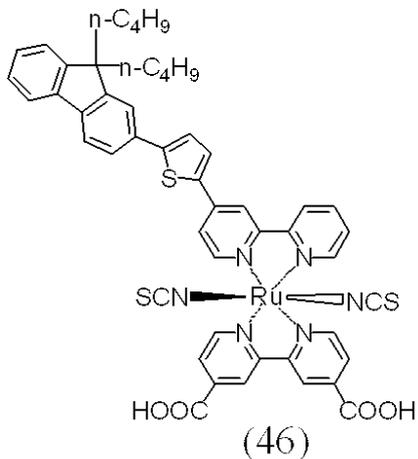
10



20

【 0 0 4 5】

【化 1 2】



30

40

【 0 0 4 6】

本発明の色素増感光電変換素子は、例えば、酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体微粒子の薄膜を設け、次いでこの薄膜に前記式(1)の金属錯体色素を担持させたものである。

【 0 0 4 7】

本発明で酸化物半導体微粒子の薄膜を設ける基板としてはその表面が導電性であるものが好ましいが、そのような基板は市場にて容易に入手可能である。具体的には、例えば、ガラスの表面若しくはポリエチレンテレフタレート又はポリエーテルスルホン等の透明

50

性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーブした酸化スズなどの導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属の薄膜を設けたものを用いることができる。その導電性としては通常1000以下であればよく、特に100以下のものが好ましい。また、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましく、その具体例としてはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル及びバナジウムなどの酸化物が挙げられる。これらのうちチタン、スズ、亜鉛、ニオブ及びインジウム等の酸化物が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化スズがより好ましい。これらの酸化物半導体は単一で使用することも出来るが、混合したり、半導体の表面にコーティングして使用することも出来る。酸化物半導体微粒子の粒径は、平均粒径として通常1~500nmであり、好ましくは1~100nmである。またこの酸化物半導体微粒子は、大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合したり、多層にして用いることも出来る。

10

【0048】

酸化物半導体微粒子の薄膜は、酸化物半導体微粒子をスプレー噴霧などで直接基板上に塗布する方法、基板を電極として電氣的に半導体微粒子を薄膜状に析出させる方法、半導体微粒子のスラリー又は半導体アルコキサイド等の半導体微粒子の前駆体を加水分解することにより得られた微粒子を含有するペーストを基板上に塗布した後、乾燥、硬化もしくは焼成する方法等によって基板上に形成することが出来る。酸化物半導体を用いる電極の性能上、スラリーを用いる方法が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を常法により分散媒中に平均1次粒子径が1~200nmになるように分散させることにより得られる。

20

【0049】

スラリーを分散させる分散媒としては半導体微粒子を分散させ得るものであれば特に限定されず、水、エタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン等の炭化水素等が用いられ、これらは混合して用いてもよく、また水を用いることはスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。また酸化物半導体微粒子の分散状態を安定化させる目的で分散安定剤を用いることが出来る。用いる分散安定剤としては、例えば酢酸、塩酸、硝酸等の酸、又はアセチルアセトン、アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の有機溶媒等が挙げられる。

30

【0050】

スラリーを塗布した基板は焼成してもよく、その焼成温度は通常100以上、好ましくは200以上で、かつ上限はおおむね基板の融点(軟化点)以下であり、通常上限は900であり、好ましくは600以下である。また焼成時間には特に限定はないが、おおむね4時間以内が好ましい。基板上的酸化物半導体微粒子の薄膜の厚さは通常1~200 μ m、好ましくは1~50 μ mである。

【0051】

酸化物半導体微粒子の薄膜に2次処理を施してもよい。例えば半導体と同一の金属のアルコキサイド、金属アシロキシド、塩化物、硝化物、硫化物等の溶液に直接、酸化物半導体微粒子の薄膜の設けられた基板ごと浸漬させて、乾燥もしくは再焼成することにより半導体微粒子の薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキサイドとしてはチタンエトキサイド、チタンイソプロポキサイド、チタンt-ブトキサイドなど、また金属アシロキシドとしてはn-ジブチル-ジアセチルスズ等が挙げられ、これらを使用する場合は、通常、アルコール溶液が用いられる。また、塩化物としては例えば四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、これらを使用する場合は、通常、その水溶液が用いられる。

40

このようにして得られた酸化物半導体薄膜は酸化物半導体の微粒子から成っている。

【0052】

次に酸化物半導体微粒子の薄膜に本発明の前記式(1)で表される金属錯体色素を担持させる方法について説明する。

前記式(1)の金属錯体色素を担持させる方法としては、該金属錯体色素を溶解しうる

50

溶媒に金属錯体色素を溶解して得た溶液、又は溶解性の低い金属錯体色素にあつては金属錯体色素を分散せしめて得た分散液に上記酸化物半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸漬する方法が挙げられる。浸漬温度はおおむね常温から溶媒の沸点迄であり、また浸漬時間は1分から48時間程度である。金属錯体色素を溶解させるのに使用しうる溶媒の具体例として、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、*t*-ブタノール等が挙げられる。これらの溶媒は2種以上を任意の割合で混合して用いてもよい。また、前記式(1)の金属錯体色素がこれらの溶媒に対して十分な溶解度を示さない場合は、テトラブチルアンモニウムヨウダイド等のアンモニウム塩を添加し、色素の溶解を促進させることもできる。溶液又は分散液中の金属錯体色素濃度は、金属錯体色素に応じて適宜決めればよいが、通常 $1 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 1 \text{ M}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ M}$ である。このようにして、式(1)の金属錯体色素で増感された酸化物半導体微粒子の薄膜を有する本発明の光電変換素子が得られる。

10

【0053】

担持する前記式(1)の金属錯体色素は1種類でもよいし、数種類混合してもよい。又、混合する場合は本発明の式(1)の金属錯体色素同士でもよいし、他の金属錯体色素や有機色素を混合してもよい。特に吸収波長の異なる金属錯体色素同士を混合することにより、幅広い吸収波長を利用することが出来るため変換効率の高い太陽電池が得られる。本発明の式(1)で表わされる金属錯体色素と混合しうる金属錯体色素の例としては、特に制限は無いが、非特許文献2に示されているルテニウム錯体やその4級塩、フタロシアニン、ポルフィリンなどが好ましく、混合利用する有機色素としては無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系、特許文献2に示されるアクリル酸系色素などのメチン系色素や、キサンテン系、アゾ系、アンスラキノ系、ペリレン系等の色素が挙げられる。好ましくはルテニウム錯体やメロシアニン、アクリル酸系等のメチン系色素が挙げられる。色素を2種以上用いる場合は色素を半導体微粒子の薄膜に順次吸着させても、混合溶解して吸着させてもよい。

20

【0054】

混合する色素の比率に特に限定は無く、それぞれの色素に応じて最適化条件が適宜選択されるが、一般的に等モルずつの混合から、1つの色素につき少なくとも10%モル程度以上使用するのが好ましい。2種以上の色素を溶解又は分散した溶液を用いて、酸化物半導体微粒子の薄膜に色素を吸着する場合、溶液中の色素合計の濃度は1種類のみ担持する場合と同様でよい。色素を混合して使用する場合の溶媒としては前記したような溶媒が使用可能であり、使用する各色素用の溶媒は同一でも異なってもよい。

30

【0055】

酸化物半導体微粒子の薄膜に金属錯体色素を担持する際、金属錯体色素同士の会合を防ぐために、包摂化合物の共存下で金属錯体色素を担持することが効果的である。ここで包摂化合物としてはコール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレン、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられるが、好ましいものとしてはデオキシコール酸、デヒドロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸メチルエステル、コール酸ナトリウム等のコール酸類、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。また、金属錯体色素を担持させた後、4-*t*-ブチルピリジン(TBP)等のアミン化合物で半導体微粒子の薄膜を処理してもよい。処理の方法は例えばアミンのエタノール溶液に金属錯体色素を担持した半導体微粒子の薄膜の設けられた基板を浸す方法等が採られる。

40

【0056】

本発明の太陽電池は、上記酸化物半導体微粒子の薄膜に金属錯体色素を担持させた光電変換素子電極、対極、レドックス電解質又は正孔輸送材料又はp型半導体等から構成される。レドックス電解質、正孔輸送材料、p型半導体等の形態としては、液体、凝固体(ゲル及びゲル状)、固体などが挙げられる。液状のものとしてはレドックス電解質、溶融塩、正孔輸送材料、p型半導体等をそれぞれ溶媒に溶解させたものや常温溶融塩などが、凝

50

固体（ゲル及びゲル状）の場合は、これらをポリマーマトリックスや低分子ゲル化剤等に含ませたもの等がそれぞれ挙げられる。固体のものとしてはレドックス電解質、溶融塩、正孔輸送材料、p型半導体等を用いることができる。正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフエンなどの導電性高分子、トリフェニレン系化合物などのディスコティック液晶相に用いる物などが挙げられる。また、p型半導体としてはCuI、CuSCN等が挙げられる。

【0057】

対極としては導電性を有しており、レドックス電解質の還元反応に触媒的に作用するものが好ましい。例えばガラス又は高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したもののや、導電性微粒子を塗り付けたものが使用できる。

10

【0058】

本発明の太陽電池に用いるレドックス電解質としては、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩 - フェリシアン酸塩やフェロセン - フェリシニウムイオン、コバルト錯体などの金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール - アルキルジスルフィド、ピオロゲン色素、ヒドロキノン - キノン等の有機酸化還元系電解質等を挙げることができるが、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物 - ハロゲン分子からなるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としては、例えばヨウ素分子や臭素分子等が挙げられ、ヨウ素分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としては、例えばLiBr、NaBr、KBr、LiI、NaI、KI、CsI、CaI₂、MgI₂、CuI等のハロゲン化金属塩あるいはテトラアルキルアンモニウムヨーダイド、イミダゾリウムヨーダイド、ピリジニウムヨーダイドなどのハロゲンの有機4級アンモニウム塩等が挙げられるが、ヨウ素イオンを対イオンとする塩類が好ましい。また、上記ヨウ素イオンの他にビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン、ジシアノイミドイオン等のイミドイオンを対イオンとする電解質を用いることも好ましい。

20

【0059】

また、レドックス電解質はそれを含む溶液の形で構成されている場合、その溶媒には電気化学的に不活性なものが用いられる。例えばアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、 γ -ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジエチルエーテル、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、メチルフォルメート、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-オキサゾリジン-2-オン、スルホラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、これらの中でも、特に、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3-メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、3-メチル-オキサゾリジン-2-オン、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。これらは単独もしくは2種以上組み合わせて用いてもよい。ゲル状電解質の場合は、オリゴマー及びポリマー等のマトリックスに電解質あるいは電解質溶液を含有させたものや、非特許文献3に記載の低分子ゲル化剤等に同じく電解質あるいは電解質溶液を含有させたもの等が挙げられる。レドックス電解質の濃度は通常0.01~99質量%で、好ましくは0.1~90質量%程度である。

30

40

【0060】

本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体微粒子の薄膜に本発明の式(1)の金属錯体色素を担持した光電変換素子の電極に、該薄膜を挟むように対極を配置し、その間にレドックス電解質等を含んだ溶液を充填することにより得られる。

【実施例】

【0061】

以下に、実施例に基づき本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中、部は特に指定しない限り質量部を表す。

50

吸光度は分光光度計UV-3150（島津製作所製）により、核磁気共鳴分析はジェミニ300（パリアン社製）により、質量分析は高速液体クロマトグラフ質量分析計LCMS-2010EV（島津製作所製）によりそれぞれ測定した。

【0062】

合成例1

窒素雰囲気下、カリウム-tert-ブトキシド20.8部をジメチルスルホキシド（DMSO）102部に溶解させた溶液に、2-ブロモフルオレン15.4部をジメチルスルホキシド（DMSO）153部に溶解させた溶液を滴下した。30分間攪拌後、反応液温度を40～45℃に保ちながらヨウ化ブチル27.8部を滴下した。40℃で40分間攪拌後、反応液を氷水に加えた。反応混合物をクロロホルム-水で抽出し、クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去して褐色タール状固体を得た。この褐色タール状固体を少量のクロロホルムに溶解し、カラムクロマト（ヘキサン）で分離、精製し、2-ブロモ-9,9-ジブチルフルオレン12.6部を無色の結晶として得た。

10

【0063】

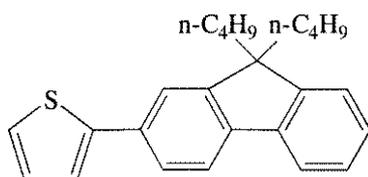
合成例2

2-チオフェンボロン酸2.7部と2-ブロモ-9,9-ジブチルフルオレン6部を1,2-ジメトキシエタン78部に溶解した後、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム(0)を0.59部と20%炭酸ナトリウム水溶液を47部加え、還流下5時間反応させた。反応混合物をトルエンで抽出し、トルエン相を硫酸マグネシウムで乾燥後、トルエンを留去して褐色タール状混合物を得た。得られた褐色タール状混合物をカラムクロマト（ヘキサン-酢酸エチル）で分離、精製し、下記化合物(1001)5.9部を無色結晶として得た。

20

【0064】

【化13】



(1001)

30

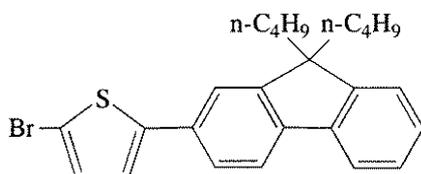
【0065】

合成例3

上記化合物(1001)5.9部をクロロホルムと酢酸の1:1混合液635部に溶解した後、N-ブロモスクシンイミドを1.9部加え、還流下1時間反応させた。さらにN-ブロモスクシンイミド0.94部を追加した後、還流下1時間反応させた。反応混合物を5%炭酸水素ナトリウム水溶液-クロロホルムで抽出し、クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去した。得られた混合物をカラムクロマト（ヘキサン-酢酸エチル）で分離、精製し、下記化合物(1002)6.8部を無色結晶として得た。

【0066】

【化14】



(1002)

40

【0067】

合成例4

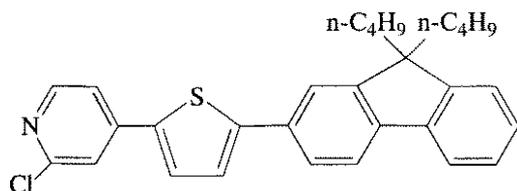
上記化合物(1002)5.0部と2-クロロ-4-ピリジンボロン酸2.2部を1,

50

2 - ジメトキシエタン 40 部に溶解した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)を 0.38 部と 20% 炭酸ナトリウム水溶液を 25 部加え、還流下 5 時間反応させた。反応混合物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去した。得られた混合物をカラムクロマト(クロロホルム)で分離、精製し、下記化合物(1003) 5.0 部を淡黄色固体として得た。

【0068】

【化15】



(1003)

10

【0069】

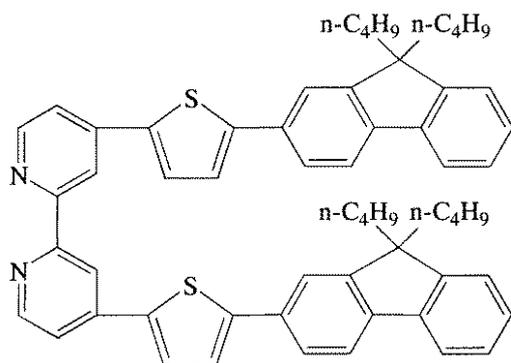
合成例 5

窒素雰囲気下、ジプロモビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(II) 1.6 部、亜鉛粉末 1.2 部、塩化リチウム 0.78 部、テトラエチルアンモニウムヨード 2.7 部をテトラヒドロフラン 39 部に加え攪拌した。上記化合物(1003) 5.0 部をテトラヒドロフラン 20 部に溶解させた溶液を滴下し、還流下 20 時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後、30% アンモニア水 44 部、水 32 部、ジクロロメタン 178 部を加え、15 分攪拌した。反応混合物をジクロロメタンで抽出し、ジクロロメタン相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ジクロロメタンを留去した。得られた混合物をカラムクロマト(クロロホルム)で分離、精製し、下記化合物(1004) 3.3 部を淡黄色固体として得た。

20

【0070】

【化16】



(1004)

30

【0071】

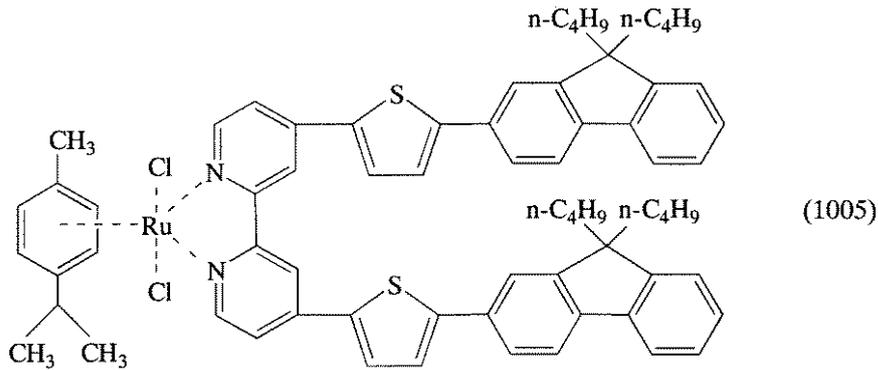
合成例 6

窒素雰囲気下、上記化合物(1004) 1 部とルテニウム - p - シメンダイマー 0.35 部をクロロホルム 75 部中、4 時間加熱還流した。反応終了後、クロロホルムを留去し、60 で 14 時間乾燥し、下記化合物(1005) 1.35 部を褐色結晶として得た。

40

【0072】

【化 17】



10

【0073】

この化合物(1005)の核磁気共鳴分析の測定値は次のとおりであった。

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d6-DMSO) : 0.515 - 0.562 (m, 6H), 0.614 - 0.663 (t, 12H), 1.012 - 1.098 (m, 16H), 2.086 (m, 8H), 2.233 (s, 3H), 2.634 - 2.728 (m, 1H), 6.020 - 6.040 (d, 2H), 6.259 - 6.279 (d, 2H), 7.364 - 7.392 (m, 4H), 7.479 - 7.508 (m, 2H), 7.821 - 7.953 (m, 10H), 7.988 - 8.008 (d, 2H), 8.371 - 8.384 (d, 2H), 9.045 (s, 2H), 9.454 - 9.475 (d, 2H)

20

【0074】

実施例 1

遮光及び窒素雰囲気下、上記化合物(1005) 0.521部と2,2'-ピピリジン-4,4'-ジカルボン酸 0.099部を脱水ジメチルホルムアミド(DMF) 20部中、140 で4時間攪拌した。チオシアン酸アンモニウム 0.65部を添加し、更に4時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷、36時間放置した。その後、反応液をろ過し、ろ液を水100部に注加し、析出した結晶をろ取した。得られた結晶を水2部で2回洗浄後、70 で14時間乾燥し、前記表1の化合物番号(6)の化合物(金属錯体色素) 0.522部を黒褐色結晶として得た。

30

【0075】

この化合物番号(6)の吸光度、核磁気共鳴分析及び質量分析の測定値は次のとおりであった。

吸光度の測定

最大吸収波長(max) = 388 nm、分子吸光係数() = 56625 (溶媒: N, N-ジメチルホルムアミド)

40

尚、この化合物は、553 nmに極大吸収波長を有した。

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d6-DMSO) : 0.534 - 0.670 (m, 16H), 0.989 - 1.083 (m, 12H), 2.081 (m, 8H), 7.089 - 7.102 (d, 2H), 7.361 - 7.461 (m, 8H), 7.656 - 7.744 (dd, 2H), 7.843 - 7.950 (m, 8H), 8.155 - 8.384 (m, 4H), 8.967 - 9.018 (d, 2H), 9.123 - 9.171 (d, 2H), 9.216 - 9.235 (d, 1H), 9.459 - 9.478 (d, 1H)

50

質量分析測定値；

Mass (M - 1) = 1334

【0076】

実施例2及び比較例1

酸化チタン分散液PASOL HPW-18NR（触媒化成工業株式会社製）をペースト化し、透明導電性ガラス電極上に塗布して酸化チタン膜を形成した。該酸化チタン膜を450℃で30分間焼結して得られた半導体の薄膜に、0.04M四塩化チタン水溶液を約1cc滴下して60℃で30分間静置し、水洗を施した後に再度450℃で30分間焼成することにより、四塩化チタン処理半導体薄膜（膜厚7μm、表面粗さ形状測定機サーフコム570A 東京精密社製で測定）を有する多孔質基板を得た。

10

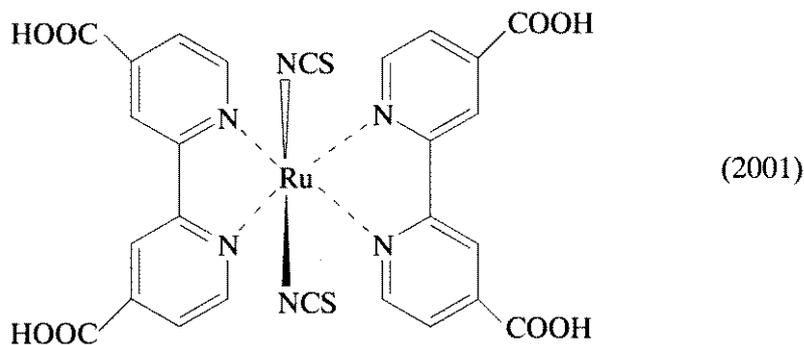
実施例1で得られた化合物番号(6)の金属錯体色素を 3.0×10^{-4} Mになるようにtert-ブタノール：アセトニトリル(1：1)の混合溶媒に溶解し、更にケノデオキシコール酸を40mMになるように添加した。この溶液に、前述の方法で得られた多孔質基板を室温(20℃)で12時間浸漬して色素を担持させ、前記混合溶媒で洗浄した後に乾燥させることで、色素増感された半導体微粒子の薄膜からなる本発明の光電変換素子を得た。同様に、下記式(2001)で表される化合物(特許第3731752号の例2に記載)を用いて比較用の光電変換素子を得た。

このようにして得られた本発明及び比較用の光電変換素子の半導体微粒子の薄膜と、白金でスパッタされた導電性ガラスのスパッタ面とを対峙させて20マイクロメートルの空隙を設けて固定し、その空隙に電解質を含む溶液(電解液)を注入して空隙を満たすことにより、本発明及び比較用の太陽電池をそれぞれ得た。電解液としては、(1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウダイド 0.6M) + (LiI 0.1M) + (I₂ 0.1M) + (tert-ブチルピリジン 0.5M)の3-メトキシプロピオニトリル溶液を使用した。

20

【0077】

【化18】



30

【0078】

測定する電池の大きさは実効部分を 0.25 cm^2 とした。光源はAM(大気圏通過空気量)1.5フィルターを通して 100 mW/cm^2 とした。短絡電流、解放電圧、変換効率をソーラシミュレータYSS-50A(山下電装社製)を用いて測定した。

40

【0079】

【表 3】

第2表 評価結果

	化合物番号	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
実施例 2	(6)	0.73	11.0	5.1
比較例 1	(2001)	0.69	2.6	1.3

10

【0080】

表2の結果より、化合物番号(6)の化合物において、公知の色素(2001)より優れた光電変換効率が得られた。特に、化合物番号(6)の化合物については、二酸化チタンの膜厚が薄い場合にも十分高い変換効率を得られることが確認された。

また、本発明の金属錯体色素は精製過程や二酸化チタン電極上に吸着させる際の有機溶媒への溶解性も高いことから、これら作業性に優れた性質も備えている。

【0081】

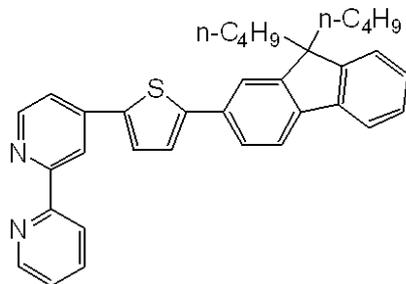
合成例 7

窒素雰囲気下、上記化合物(1003)4.7部とビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)0.1部をテトラヒドロフラン27部に加えて攪拌した。2-ピリジルジシロキプロミドのテトラヒドロフラン溶液(0.5mol/L)30部を滴下し、還流下1時間反応させた。さらに、ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム(0)0.1部を加えて2時間還流させることを2回繰り返した。反応液を室温まで冷却した後、反応混合物をクロロホルムで抽出し、クロロホルム相を硫酸マグネシウムで乾燥後、クロロホルムを留去した。得られた混合物をクロロホルム/ヘキサン混合液で再結晶させ、下記化合物(1006)4.5部を淡黄色固体として得た。

20

【0082】

【化19】



(1006)

30

【0083】

この化合物(1006)の核磁気共鳴分析の測定値は次のとおりであった。

核磁気共鳴の測定値；

¹H-NMR (PPM: CD₂Cl₂): 0.65 (m, 10H), 1.15 (m, 4H), 2.10 (t, 4H), 7.41 (m, 4H), 7.53 (d, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.78 (m, 5H), 7.91 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.71 (d, 1H), 8.76 (m, 2H)

40

【0084】

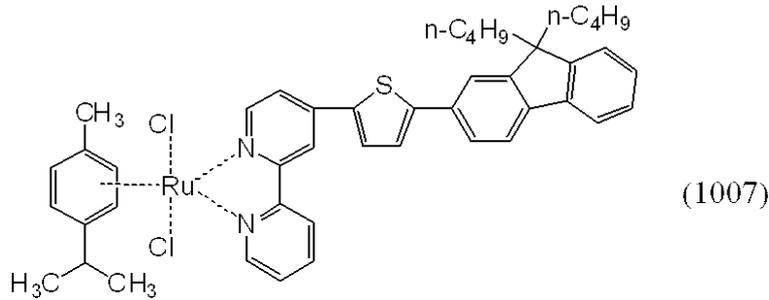
合成例 8

窒素雰囲気下、上記化合物(1006)2.00部とルテニウム-p-シメンダイマー1.19部をクロロホルム200ml中、4時間加熱還流した。反応終了後、クロロホルムを留去し、60℃で14時間乾燥し、下記化合物(1007)3.18部を褐色結晶として得た。

【0085】

50

【化20】



【0086】

この化合物(1007)の核磁気共鳴分析の測定値は次のとおりであった。

核磁気共鳴の測定値；

$^1\text{H-NMR}$ (PPM: d - DMSO) : 0.58 (m, 10H), 1.03 (m, 10H), 2.06 (m, 4H), 2.21 (s, 3H), 2.61 (m, 1H), 6.01 (d, 2H), 6.26 (t, 2H), 7.37 (m, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.88 (m, 7H), 8.35 (m, 2H), 8.93 (m, 2H), 9.51 (dd, 2H)

【0087】

実施例3

遮光及び窒素雰囲気下、上記化合物(1007)3.00部と2,2'-ビピリジン-4,4'-ジカルボン酸0.82部を脱水ジメチルホルムアミド(DMF)166ml中、140で4時間攪拌した。チオシアン酸アンモニウム5.38部を添加し、更に4時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷、36時間放置した。その後、反応液をろ過し、ろ液を水830部に注加し、析出した結晶をろ取した。得られた結晶を水2部で2回洗浄後、70で14時間乾燥し、化合物番号(46)の化合物(金属錯体色素)2.78部を黒褐色結晶として得た。

【0088】

この化合物番号(46)の吸光度分析の測定値は次のとおりであった。

吸光度の測定

最大吸収波長(max) = 387 nm、分子吸光係数() = 40563 (溶媒: ジメチルスルホキシド: エタノール = 1:9 混合溶液)

尚、この化合物は530 nmにも極大吸収波長を有し、530 nmにおける分子吸光係数()は17750であった。

【0089】

実施例4及び実施例5

酸化チタン分散液PASOL HPW-18NR(触媒化成工業株式会社製)をペースト化し、透明導電性ガラス電極上に塗布して酸化チタン膜を形成した。該酸化チタン膜を450で30分間焼結して得られた半導体の薄膜に、0.04M四塩化チタン水溶液を約1cc滴下して60で30分間静置し、水洗を施した後に再度450で30分間焼成することにより、四塩化チタン処理半導体薄膜(膜厚7μm、表面粗さ形状測定機サーフコム570A 東京精密社製で測定)を有する多孔質基板を得た。

実施例1で得られた化合物番号(6)及び実施例3で得られた化合物番号(46)の金属錯体色素を 3.0×10^{-4} Mになるようにtert-ブタノール:アセトニトリル(1:1)の混合溶媒に溶解し、化合物番号(6)に対してケノデオキシコール酸を10mMになるように、また化合物番号(46)に対しては、ウルソデオキシコール酸を10mMになるようにそれぞれ添加した。この溶液に、前述の方法で得られた多孔質基板を室温(20)で12時間浸漬して各色素をそれぞれ担持させ、前記混合溶媒で洗浄した後に乾燥させることで、色素増感された半導体微粒子の薄膜からなる本発明の光電変換素子を得た。

このようにして得られた本発明の光電変換素子の半導体微粒子の薄膜と、白金でスパッ

10

20

30

40

50

タされた導電性ガラスのスパッタ面とを対峙させて20マイクロメートルの空隙を設けて固定し、その空隙に電解質を含む溶液（電解液）を注入して空隙を満たすことにより、本発明の太陽電池をそれぞれ得た。電解液としては、（1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨウダイド 0.6M）+（LiI 0.1M）+（I₂ 0.1M）+（tert-ブチルピリジン 0.5M）の3-メトキシプロピオニトリル溶液を使用した。

【0090】

測定する電池の大きさは実効部分を0.25cm²とした。光源はAM（大気圏通過空気量）1.5フィルターを通して100mW/cm²とした。短絡電流、解放電圧、変換効率はソーラシミュレータWXS-155S-10 AM1.5G（ワコム電装社製）を用いて測定した。

10

【0091】

【表4】

	化合物番号	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	変換効率 (%)
実施例 4	(6)	0.71	13.63	6.17
実施例 5	(46)	0.68	14.90	6.14

【0092】

表4の結果より、化合物番号(6)及び(46)の化合物において優れた光電変換効率が得られ、二酸化チタンの膜厚が薄い場合にも十分高い変換効率が得られることが確認された。

20

また、本発明の金属錯体色素は精製過程や二酸化チタン電極上に吸着させる際の有機溶媒への溶解性も高いことから、これら作業性に優れた性質も備えている。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の特定構造の金属錯体色素又はその塩を色素増感光電変換素子の増感色素として用いることにより、色素を担持させる酸化物半導体微粒子の膜が薄い場合においても、変換効率が高く安定性の高い光電変換素子及び太陽電池が得られる。

30

フロントページの続き

(74)代理人 100122655

弁理士 浅野 裕一郎

(74)代理人 100166109

弁理士 田続 誠

(72)発明者 紫垣 晃一郎

東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

(72)発明者 金子 昌巖

東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

(72)発明者 井上 照久

東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

審査官 原 和秀

(56)参考文献 特開2007-302879(JP,A)

特開2008-021496(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

C07D 213/79

C07D 409/14

C09B 57/10

H01L 31/04

CAplus/REGISTRY(STN)