



(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 201247644 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：100121207

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 17 日

(51) Int. Cl.：

C07D401/14 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

C07D495/22 (2006.01)

H01L31/14 (2006.01)

(30) 優先權：2011/05/16

中華民國

100117109

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：刁維光 DIAU, WEI GUANG (TW)；黃威凱 HUANG, WEI KAI (TW)

(74) 代理人：林火泉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 39 頁

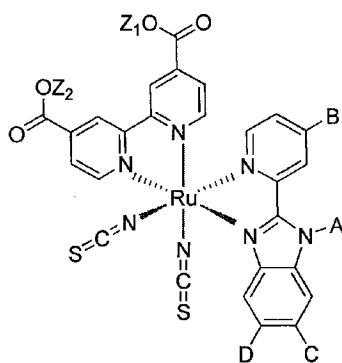
(54) 名稱

用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料

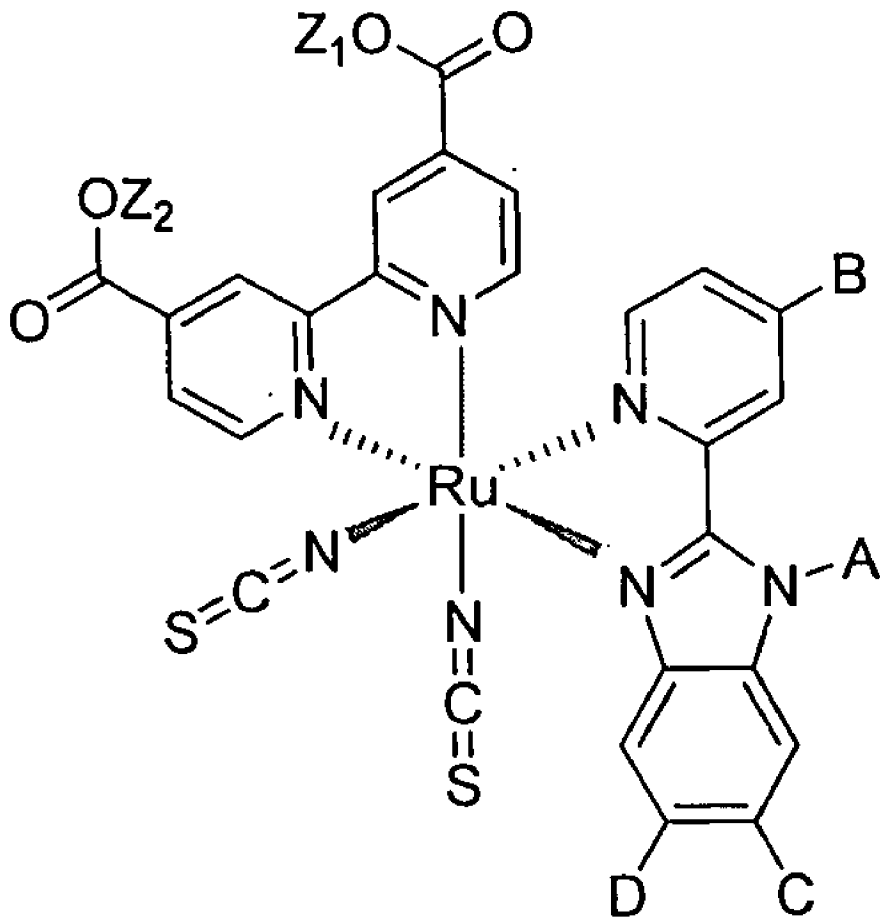
RUTHENIUM COMPLEX-BASED PHOTSENSITIZER DYES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57) 摘要

本發明是關於一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，具有以式(I)所表示的一結構通式。



式(I)



式(I)



(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 201247644 A1

(43) 公開日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：100121207

(22) 申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 17 日

(51) Int. Cl. :

C07D401/14 (2006.01)

C07F15/00 (2006.01)

C07D495/04 (2006.01)

C07D495/22 (2006.01)

H01L31/14 (2006.01)

(30) 優先權：2011/05/16

中華民國

100117109

(71) 申請人：國立交通大學 (中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)

新竹市大學路 1001 號

(72) 發明人：刁維光 DIAU, WEI GUANG (TW)；黃威凱 HUANG, WEI KAI (TW)

(74) 代理人：林火泉

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 39 頁

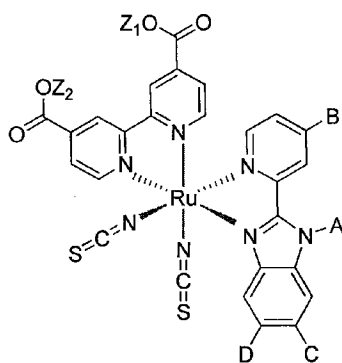
(54) 名稱

用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料

RUTHENIUM COMPLEX-BASED PHOTSENSITIZER DYES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57) 摘要

本發明是關於一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，具有以式(I)所表示的一結構通式。



式(I)

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：100121207

C07D401/14 (2006.01)

※申請日：100.6.17

C07F15/00 (2006.01)

※IPC 分類：

C07D495/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

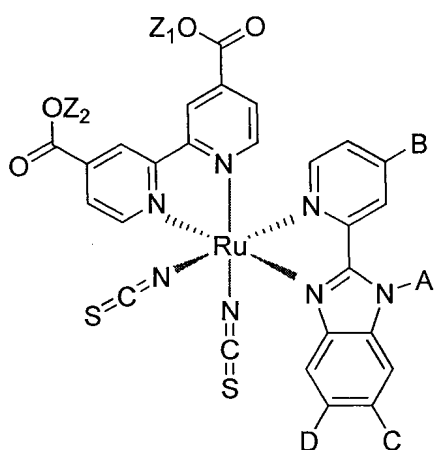
C07D495/22 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料/RUTHENIUM
COMPLEX-BASED PHOTSENSITIZER DYES FOR
DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

本發明是關於一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，具有以式(I)所表示的一結構通式。

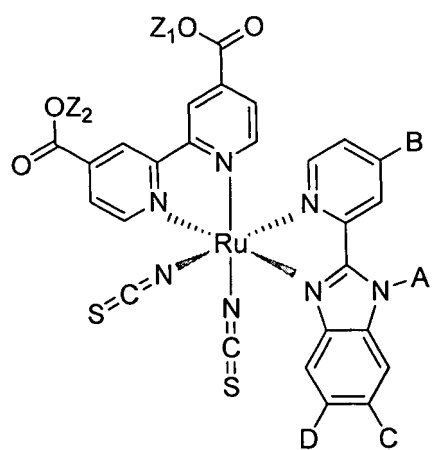


式(I)

三、英文發明摘要：

This invention relates to ruthenium complex-based photosensitizer dyes for dye-sensitized solar cells, which have a general structural formula represented by formula (I).

201247644



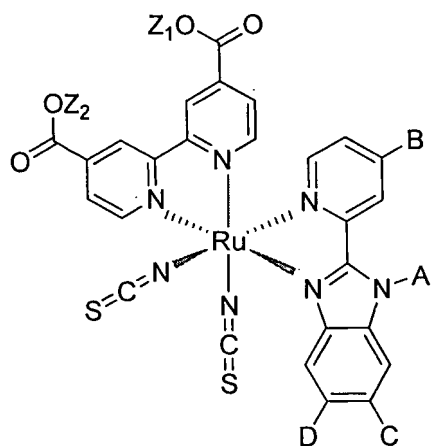
Formula (I)

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(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：



式(I)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

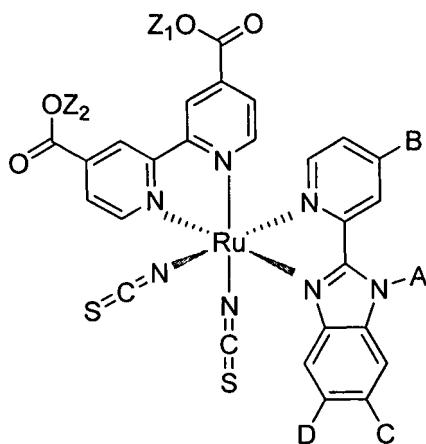
本發明是關於一種鈦錯合物光敏染料，尤其是關於一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料。

【先前技術】

在習知染料敏化太陽能電池中，通常是使用 N719 光敏染料。然而，由於此種 N719 光敏染料具有較大的分子結構，所以其在太陽能電池之薄二氧化鈦光陽極上的吸附數量會較少，因而無法產生高光電流。因此，習知使用 N719 光敏染料之染料敏化太陽能電池的電流密度較低，故整體太陽能元件效率亦較低。再者，於此種情況下，若為了提升光電流，將勢必增加二氧化鈦光陽極元件的層數，因此將增加元件製作的程序與成本。

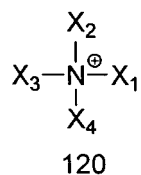
【發明內容】

一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，具有以式(I)所表示的一結構通式，



式(I)

其中 Z₁~Z₂ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或式(a)所示之四烷基銨基，

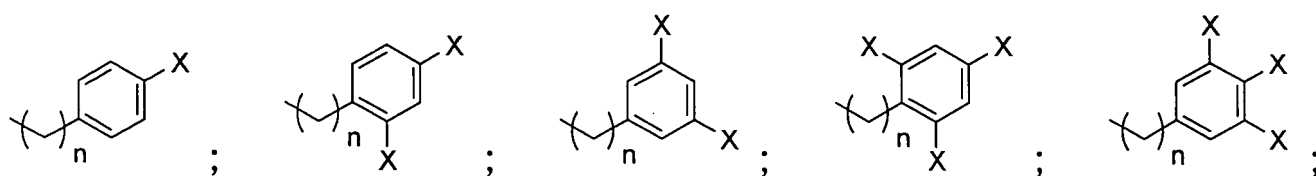


(a)

在式(a)中， $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 6$ ；

在式(I)中，A 是選自於下列其中一者：

H； C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ ； $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；



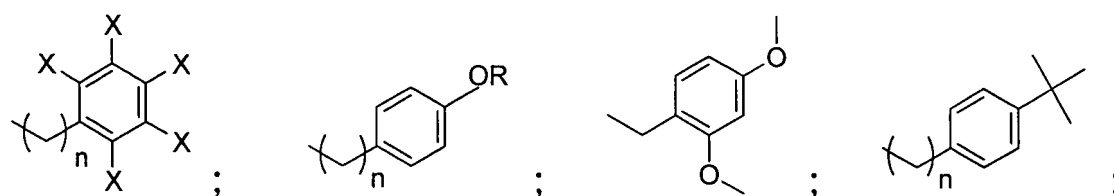
110

111

112

113

114

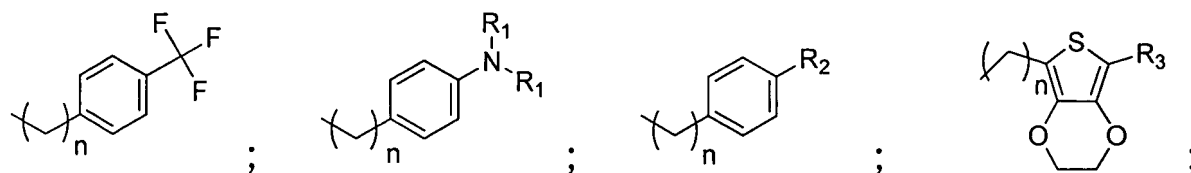


115

116

117

118

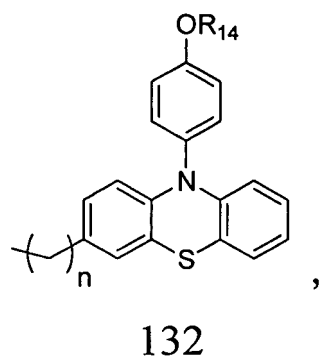
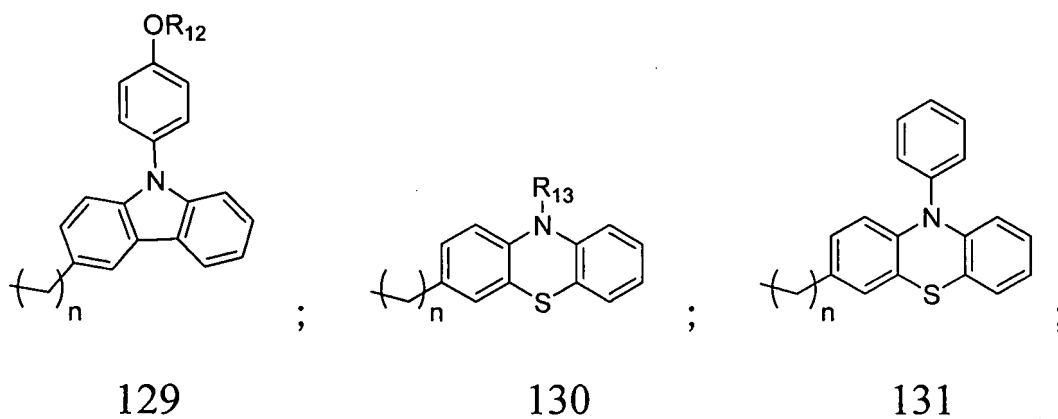
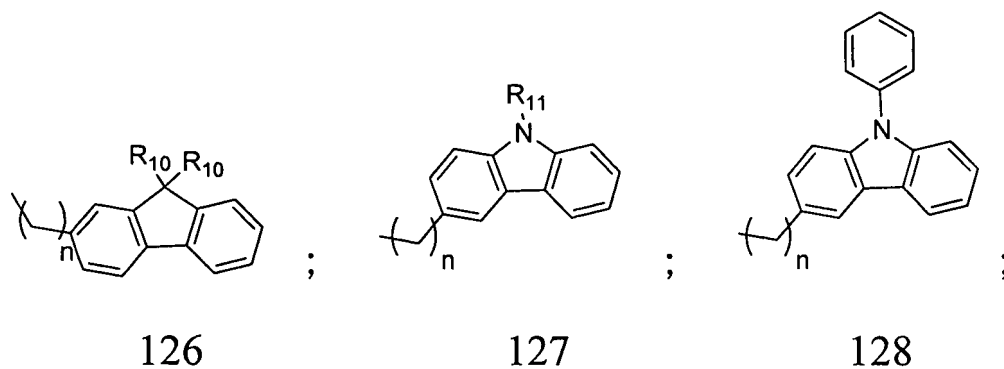
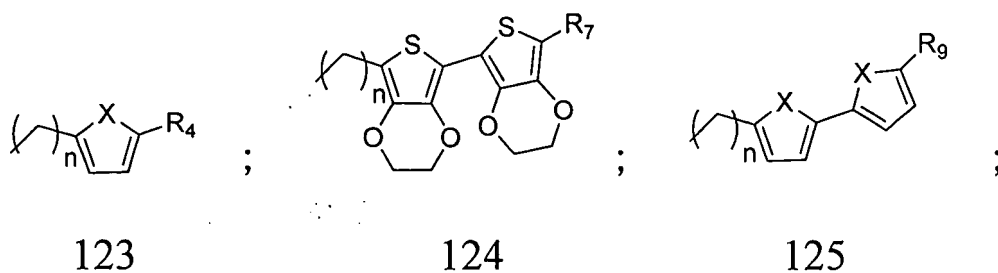


119

120

121

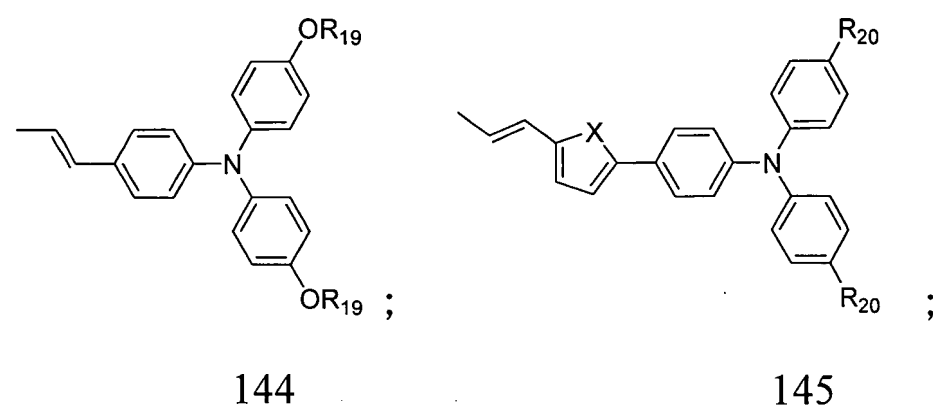
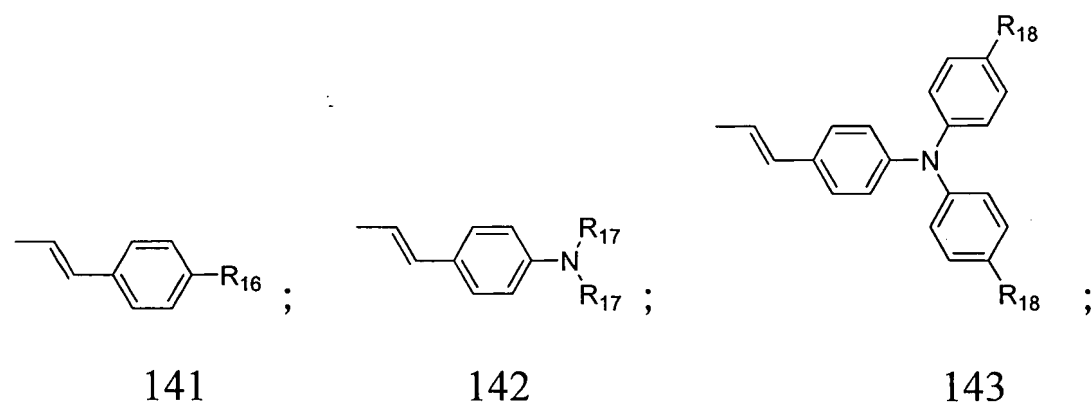
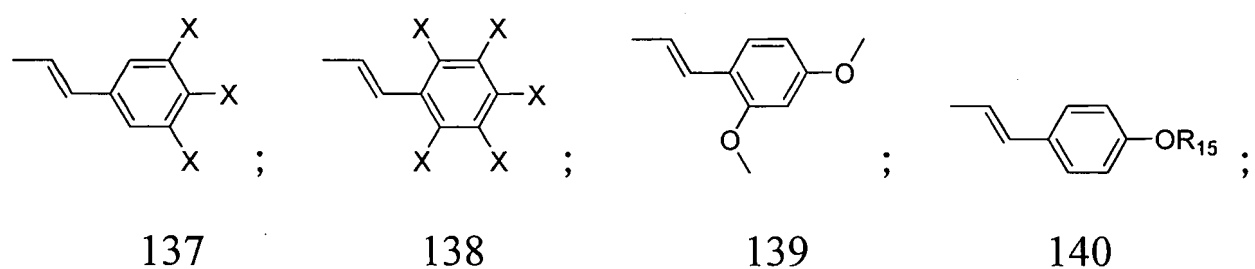
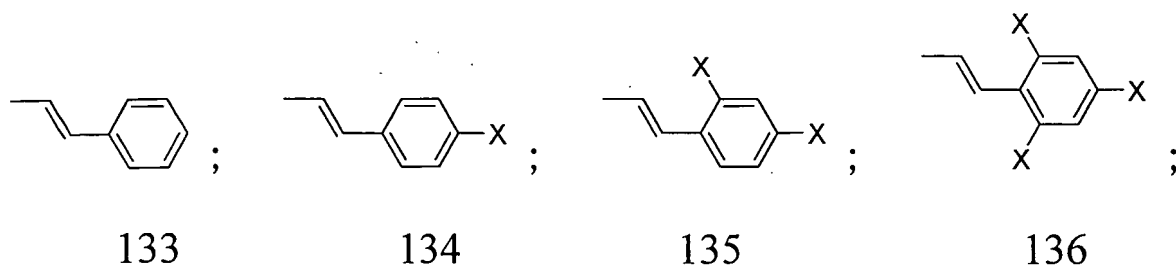
122

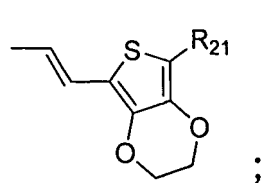


在式 110~132 中， $n = 0 \sim 15$ ；以及

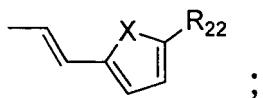
B、C、以及 D 是分別選自於下列其中一者： H ； C_mH_{2m+1} ，其中 $m =$

1~15 ; $\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_4]_p\text{OC}_m\text{H}_{2m+1}$, 其中 $p = 1\sim 30$, $m = 1\sim 15$;

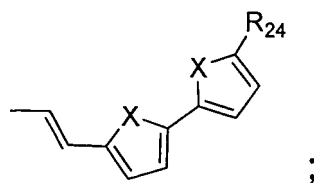




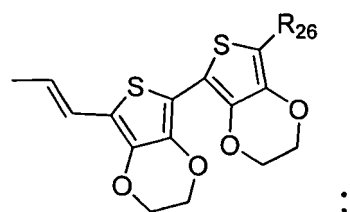
146



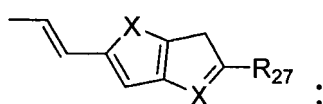
147



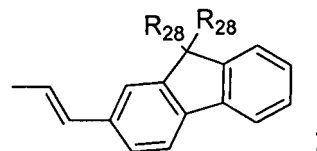
148



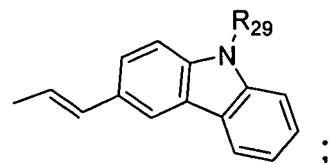
149



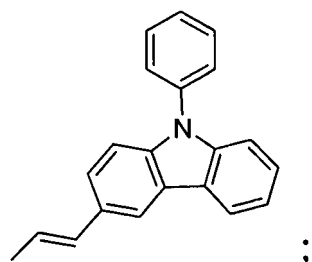
150



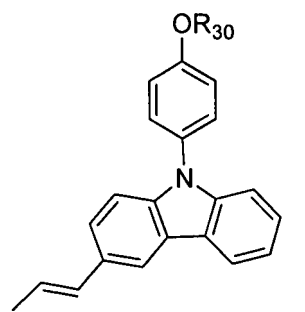
151



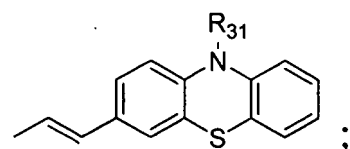
152



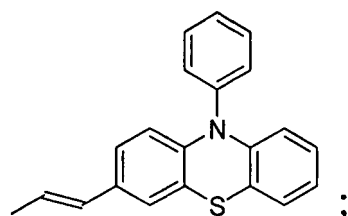
153



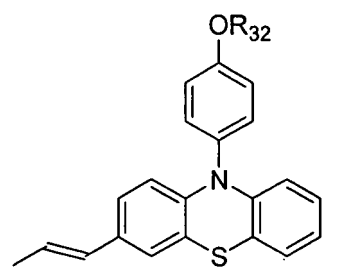
154



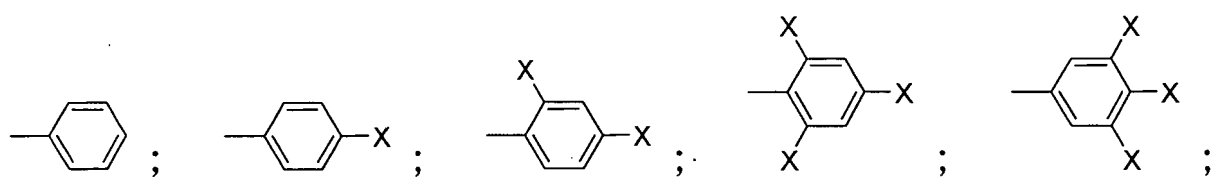
155



156



157



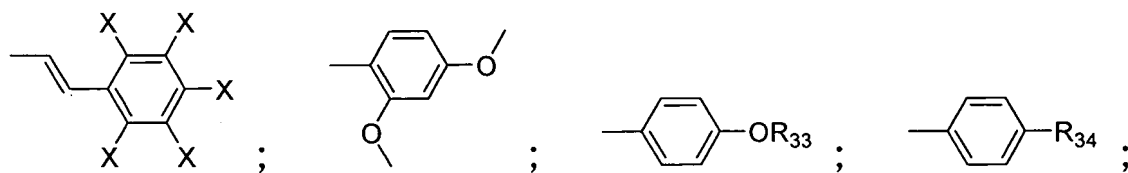
158

159

160

161

162

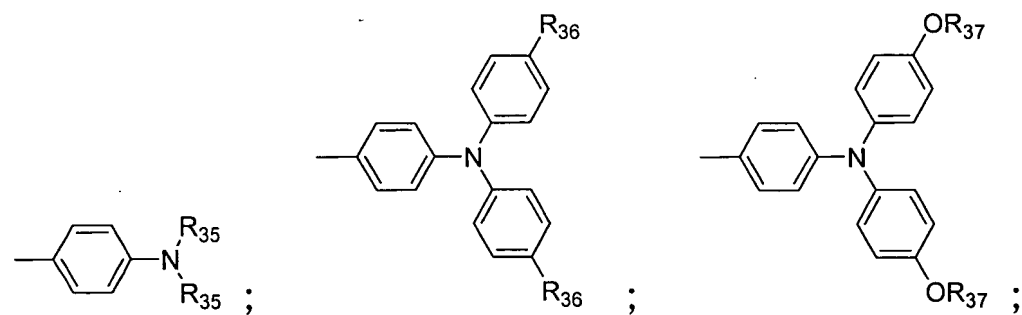


163

164

165

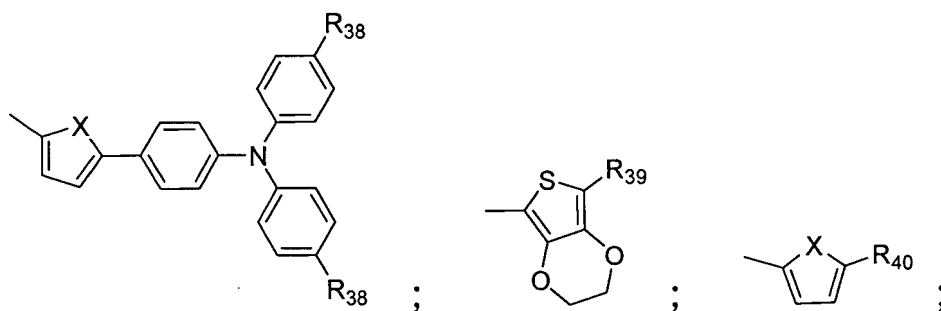
166



167

168

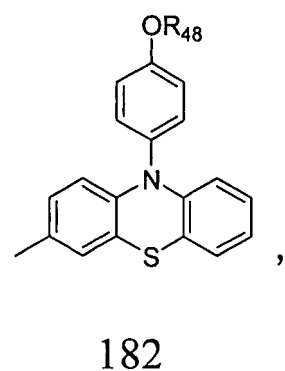
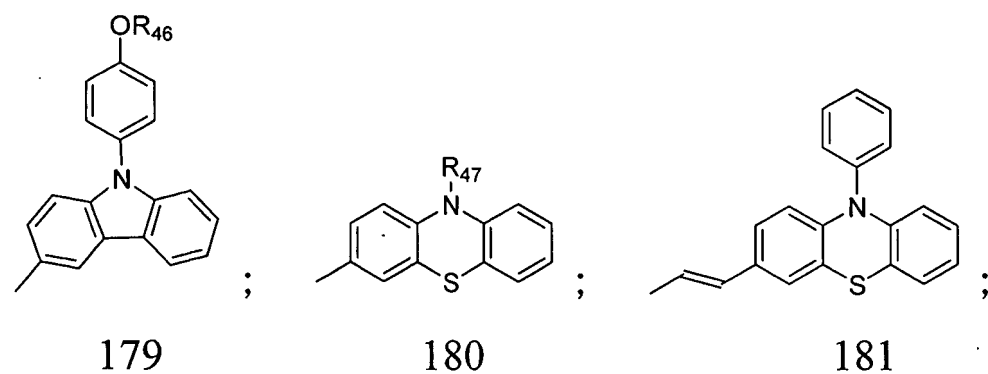
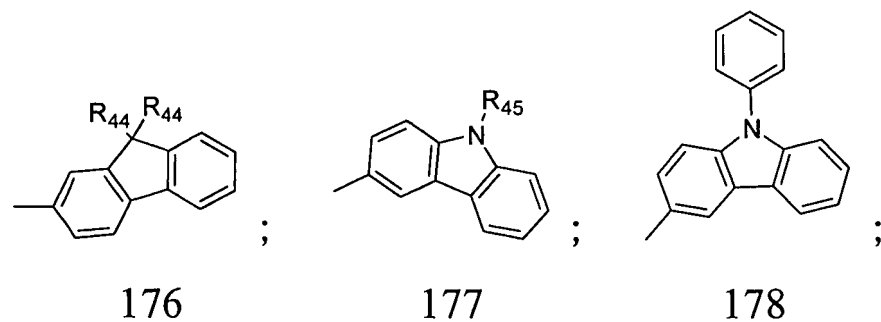
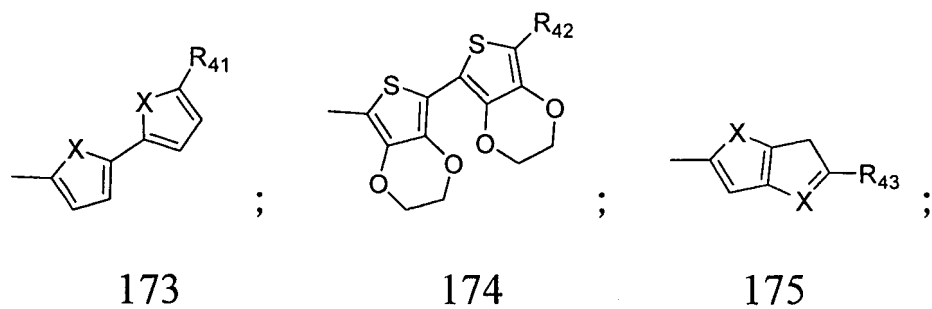
169



170

171

172



其中 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} 、以及 $R_{39} \sim R_{43}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 0 \sim 15$ ；

R 、 $R_{12} \sim R_{15}$ 、 R_{19} 、 $R_{28} \sim R_{33}$ 、 R_{37} 、以及 $R_{44} \sim R_{48}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ ；

R_1 、 R_{11} 、 R_{17} 、以及 R_{35} 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 或表示為苯基；

R_2 、 R_{16} 、以及 R_{34} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

R_{18} 、 R_{20} 、 R_{36} 、以及 R_{38} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ 或 C_mH_{2m+1} ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

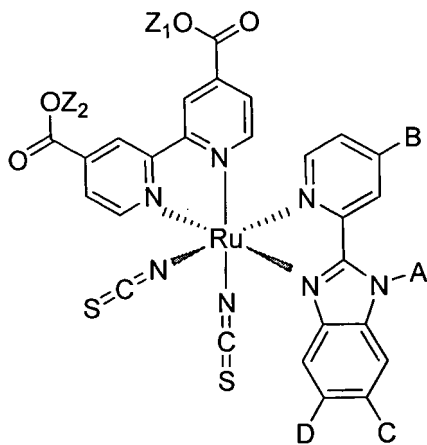
在式 123、125、147、148、150、170、172、173、以及 175 中，X 表示為 Se、S、或 O；以及

在式 110~115、以及 134~138 中，X 表示為 F、Cl、Br、I、或 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 。

本發明之其他實施樣態以及優點可從以下詳細說明而更顯明白。

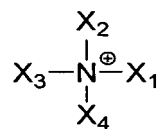
【實施方式】

依照本發明之一實施例之鈦錯合物光敏染料的結構通式如下列式(I)所示。



式(I)

其中 $Z_1 \sim Z_2$ 分別獨立地表示為氫(H)、鋰(Li)、鈉(Na)、或四烷基銨基(其結構如下列的式(a)所示)，



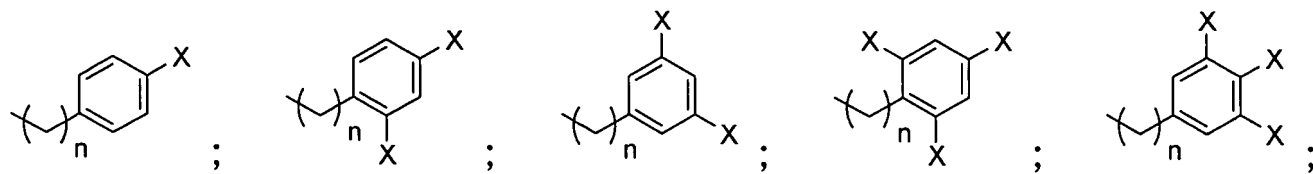
120

(a)

在式(a)中， $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示為 C_mH_{2m+1} ($m = 1 \sim 6$)，

在式(I)中，A 是選自於下列其中一者：

H； C_mH_{2m+1} ($m = 1 \sim 15$)； $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ($p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$)；



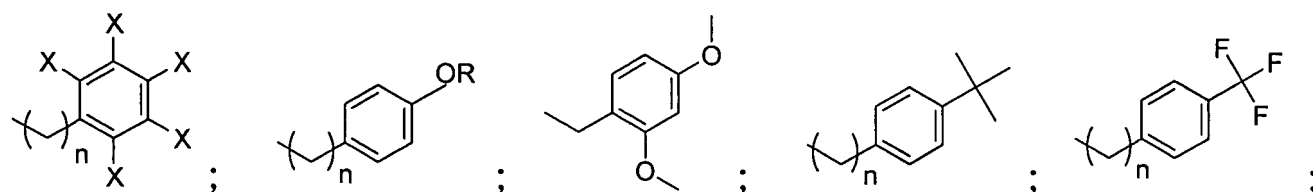
110

111

112

113

114



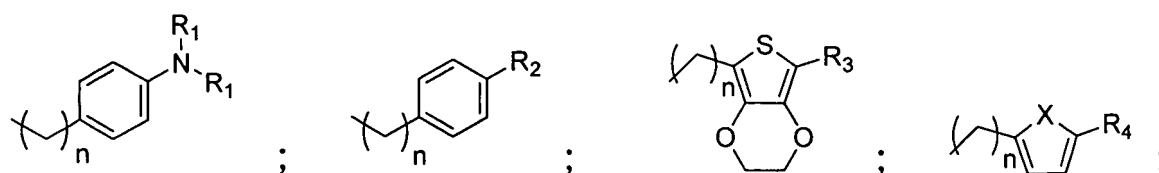
115

116

117

118

119

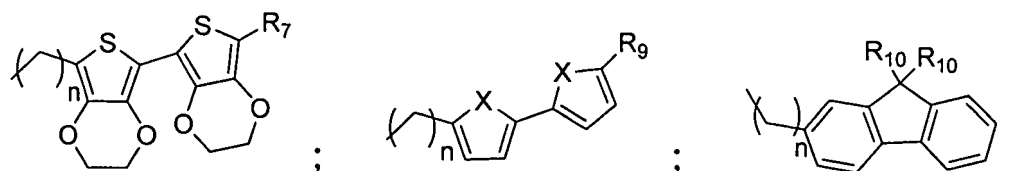


120

121

122

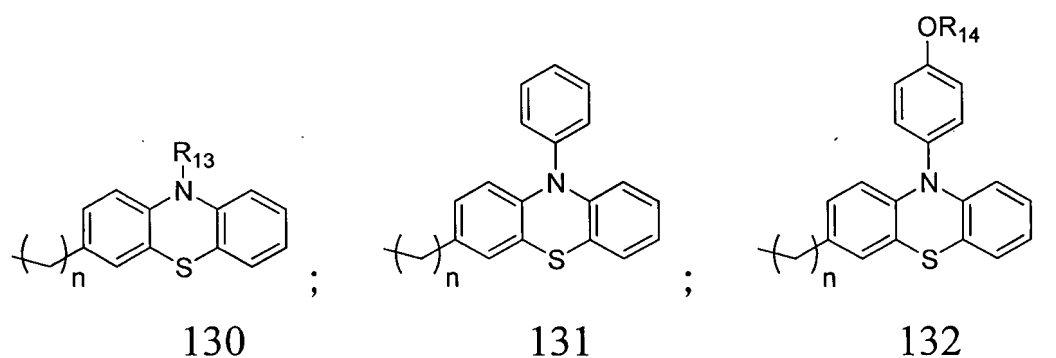
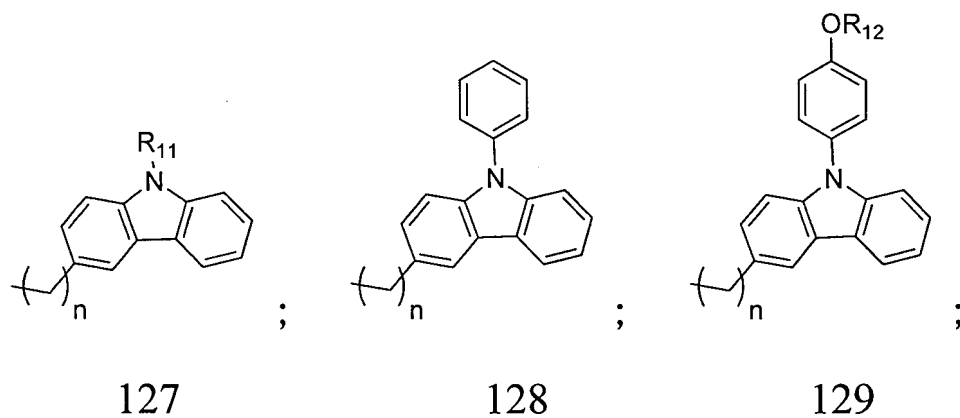
123



124

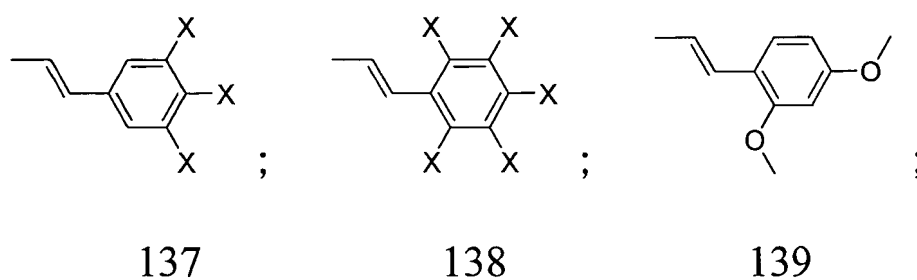
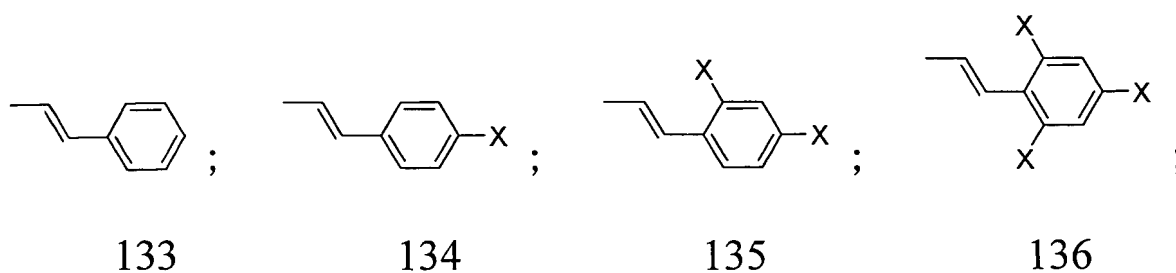
125

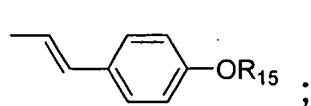
126



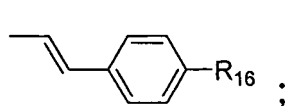
在式 110~132 中， $n=0\sim 15$ ；以及

B、C、以及 D 是分別選自於下列其中一者： H ； C_mH_{2m+1} ，其中 $m=1\sim 15$ ； $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p=1\sim 30$ ， $m=1\sim 15$ ；

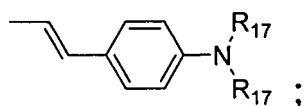




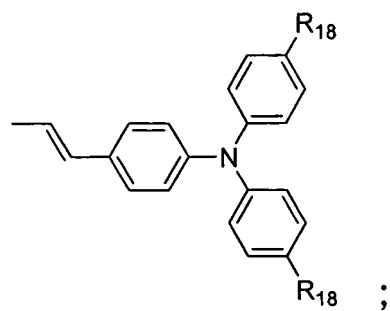
140



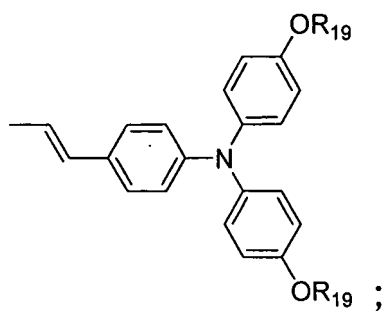
141



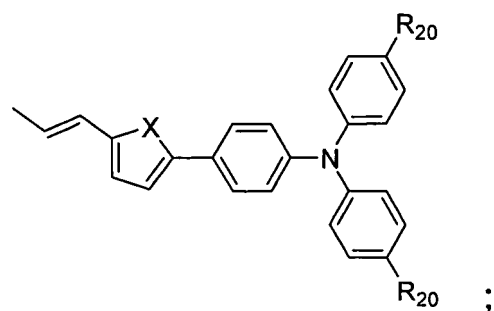
142



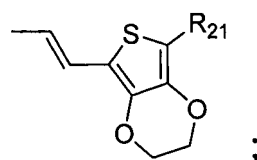
143



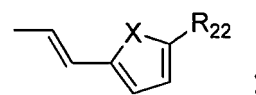
144



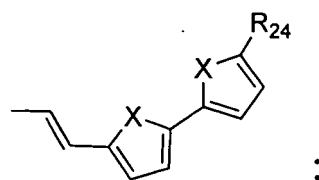
145



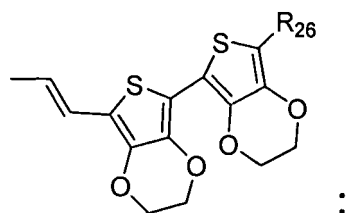
146



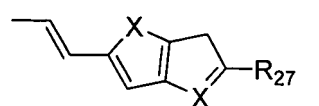
147



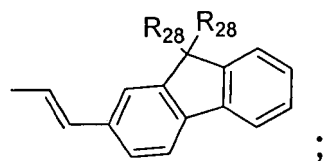
148



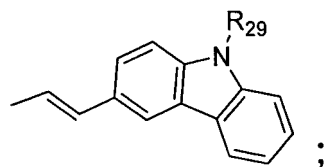
149



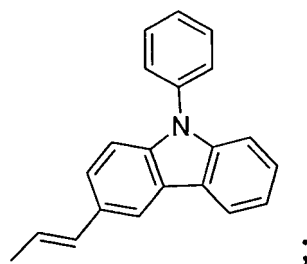
150



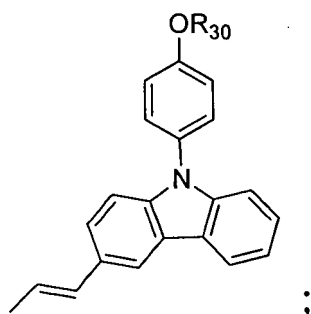
151



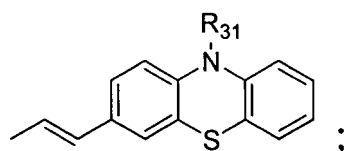
152



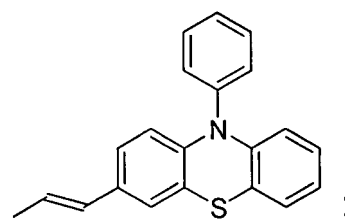
153



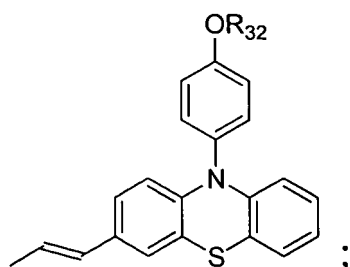
154



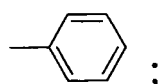
155



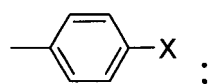
156



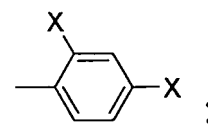
157



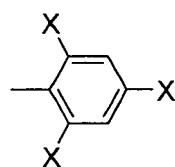
158



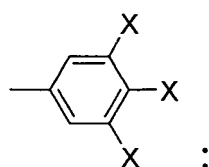
159



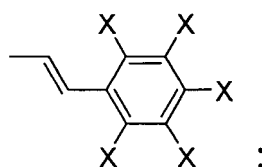
160



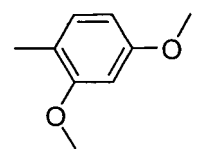
161



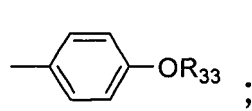
162



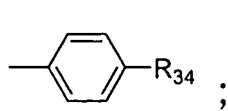
163



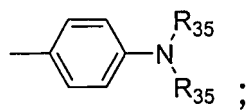
164



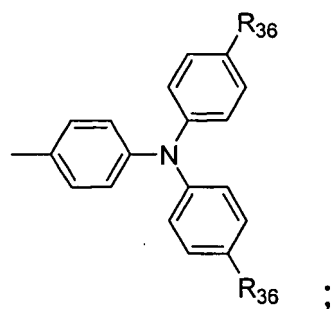
165



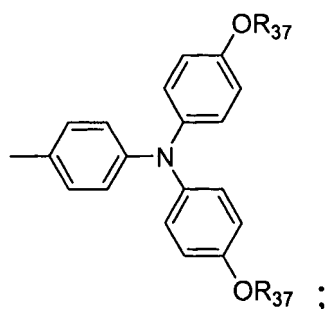
166



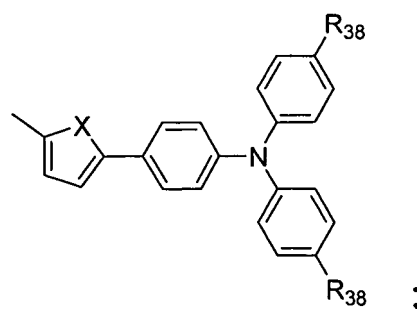
167



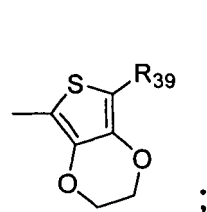
168



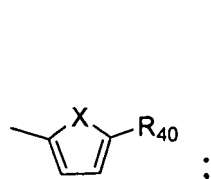
169



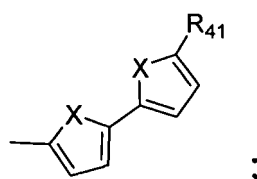
170



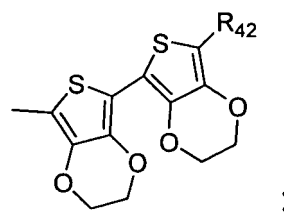
171



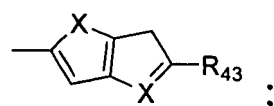
172



173



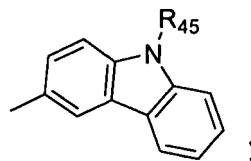
174



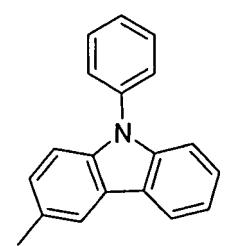
175



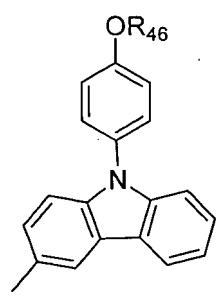
176



177



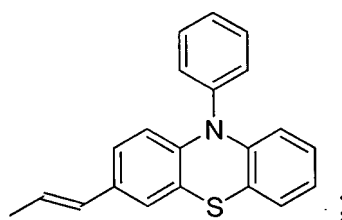
178



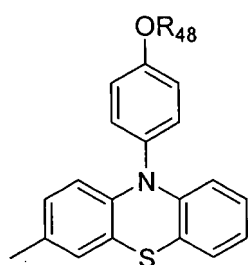
179



180



181



182

其中 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} 、以及 $R_{39} \sim R_{43}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 0 \sim 15$ ；

R 、 $R_{12} \sim R_{15}$ 、 R_{19} 、 $R_{28} \sim R_{33}$ 、 R_{37} 、以及 $R_{44} \sim R_{48}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ ；

R_1 、 R_{11} 、 R_{17} 、以及 R_{35} 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 或表示為苯基(phenyl)；

R_2 、 R_{16} 、以及 R_{34} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

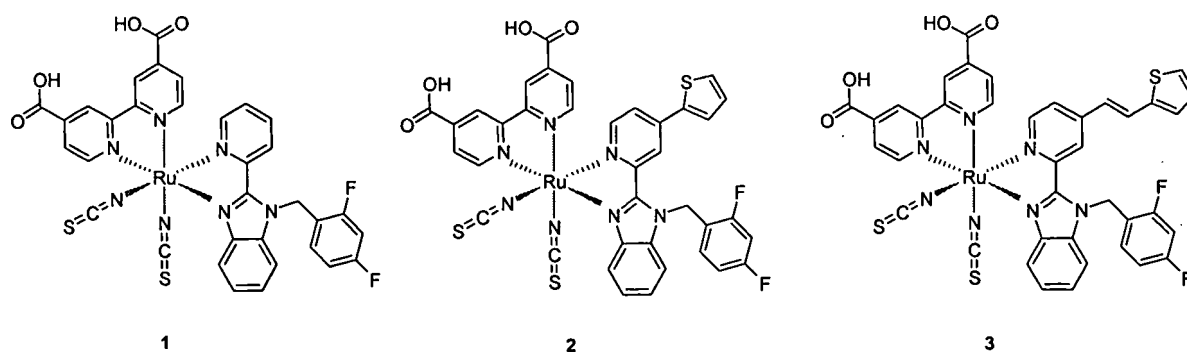
R_{18} 、 R_{20} 、 R_{36} 、以及 R_{38} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ 或 C_mH_{2m+1} ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

在式 123、125、147、148、150、170、172、173、以及 175 中，X 表示為 Se、S、或 O；以及

在式 110~115、以及 134~138 中，X 表示為 F、Cl、Br、I、或 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 。

以下將列舉出數個示範實施例，以說明本發明之示範釘錯合

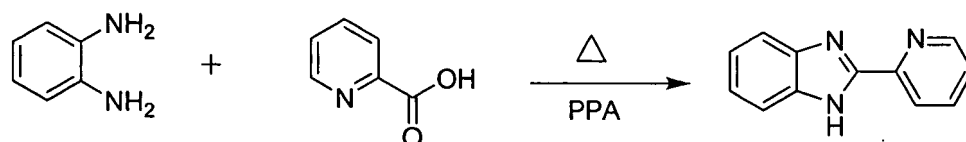
物光敏染料 1~3(其結構如下)的合成方式。吾人應瞭解這些示範實施例僅用於說明之目的，而非用來限制本發明的範圍。



實施例一

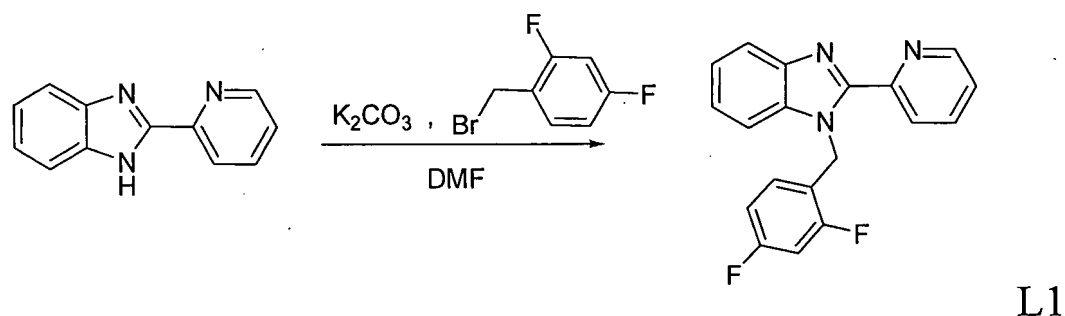
1. 鈦錯合物光敏染料 1 之配位基的合成

步驟一



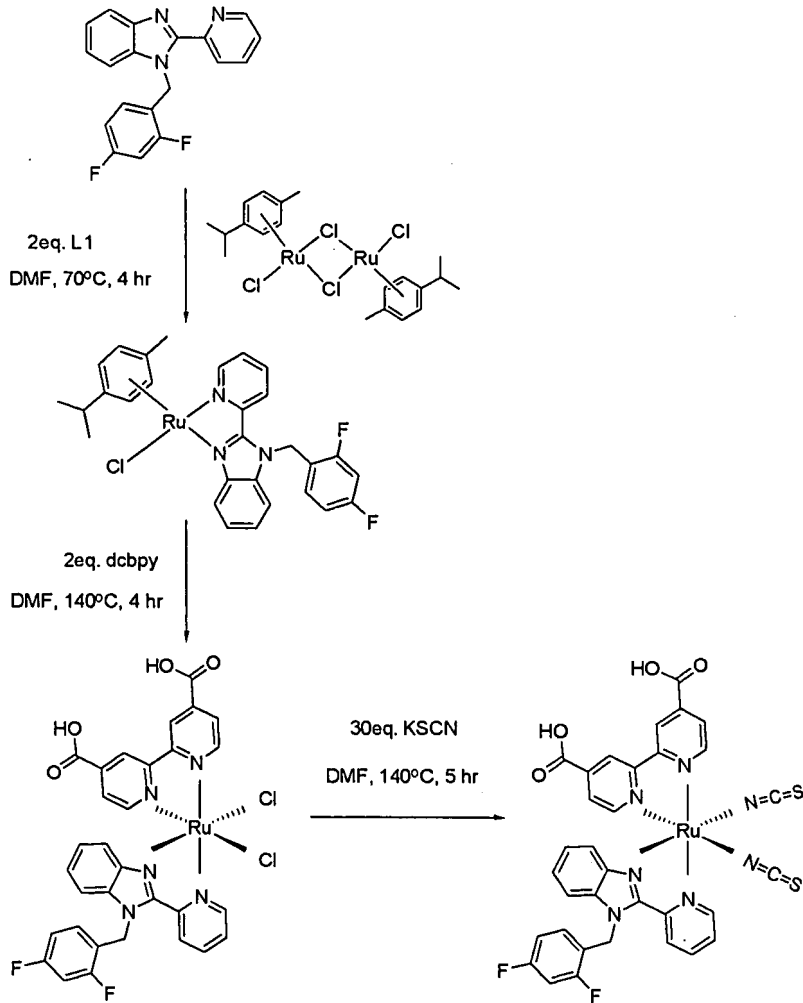
先將約 20ml 的聚磷酸(PPA, polyphosphoric acid)加入到雙頸瓶中並對其進行攪拌且預熱至約 90°C。然後，緩慢地將約 2.46g(約 0.02mol)的二-吡啶甲酸(picolinic acid)加入到雙頸瓶中並均勻攪拌約 30 分鐘。接著，加入約 2.16g(約 0.02mol)的鄰苯二胺(o-phenylenediamine)，然後將反應溫度升至約 150°C 並均勻攪拌約 4 小時。在反應結束後，將溫度降至約 100°C，然後將反應物小心且迅速地倒入冰水中，並且以 1M 的氫氧化鈉(NaOH)溶液中中和至弱鹼性(pH 約為 9)，即可觀察到粉紫色的固體產物析出。接著，將此固體產物進行抽氣過濾並且烘乾，然後再以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷：乙酸乙酯(EA) = 1 : 2)，即可獲得約 2.21g 的白色固體(其產率約為 56.7%)，此白色固體產物即為 2-(吡啶-2-基)-1H-苯並咪唑(2-(pyridin-2-yl)-1H-benzimidazole)。

步驟二



將在步驟一所獲得之約 0.195g(約 1mmol)的白色固體產物、約 0.276g(約 2mmol)的 K_2CO_3 、以及約 15ml 的 N,N' -二甲基甲醯胺 (DMF, N,N' -dimethylformamide) 置入反應瓶中並攪拌約 10 分鐘，然後再以針筒小心注入約 0.385ml(約 3mmol)的 2,4-二氟苄溴 (2,4-difluorobenzyl bromide)，於室溫下反應約 3 小時。在反應結束後，將反應物倒入冰水中並以 EA 進行萃取，然後收集有機層，再以無水硫酸鈉除水，之後進行過濾、濃縮，即可獲得黃色黏稠液體。接著，以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷:EA = 3:1)，然後進行真空抽乾，即可獲得約 0.242g 的米白色固體(即為配位基 L1)，其產率約為 75.3%。

2. 鈦錯合物光敏染料 1 之合成



鈦錯合物光敏染料 1 之合成步驟：

(1)於存在有 DMF 以及氬氣(Ar)的環境下，以約 70°C 的反應溫度，先將兩倍當量的上述配位基 L1(約 0.257g，約 0.8 mmol)與一倍當量的 $[\text{RuCl}_2(\text{對-異丙基甲苯})]_2$ ($[\text{RuCl}_2(\text{p-cymene})]_2$)(約 0.244g，約 0.4 mmol)進行反應約 4 小時，即可在伴隨二氯架橋結構分裂的情況下形成 $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{對-異丙基甲苯})]\text{Cl}$ 配位；

(2)接著，加入兩倍當量的 4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶(dcbpy，4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine)(約 0.195g，約 0.8 mmol)(L)，然後將溫度升至約 140°C 並進行反應約 4 小時，即可獲得 $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L1})(\text{Cl})_2]$ ；以及

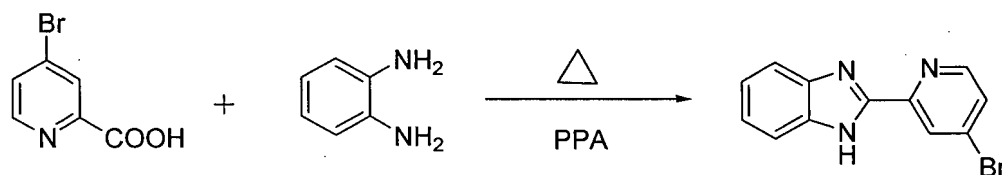
(3)最後，加入過量的硫氰酸鉀(KSCN)，並在約 140°C 下進行反應約 5 小時，之後，使用蒸餾裝置將反應瓶內的 DMF 抽除，接著加

入水(H₂O)以除去多餘的 KSCN，然後再進行抽氣過濾，即可獲得約 0.563g 的鈎錯合物光敏染料 1，其產率約為 90%。

實施例二

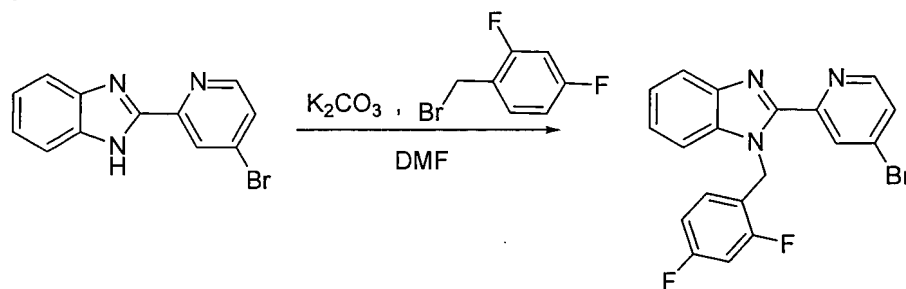
1.鈎錯合物光敏染料 2 之配位基的合成

步驟一



先將約 20ml 的聚磷酸(PPA)加入到雙頸瓶中並對其進行攪拌且預熱至約 90°C。然後，緩慢地將約 2.00g(約 0.02mol)的 4-溴吡啶-2-羧酸(4-bromopyridine-2-carboxylic acid)加入到雙頸瓶中並均勻攪拌約 30 分鐘。接著，加入約 1.08g(約 0.01mol)的鄰苯二胺，然後將反應溫度升至約 150°C 並均勻攪拌約 4 小時。在反應結束後，將溫度降至約 100°C，然後將反應物小心且迅速地倒入冰水中，並且以 1M 的氫氧化鈉溶液中中和至弱鹼性(pH 約為 9)，即可觀察到粉紫色的固體產物析出。接著，將此固體產物進行抽氣過濾並且烘乾，然後再以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷:EA=1:3)，即可獲得約 1.47g 的白色固體(其產率約為 53.8%)，此白色固體產物即為 2-(4-溴吡啶-2-基)-1H-苯並咪唑(2-(4-bromopyridine-2-yl)-1H-benzimidazole)。

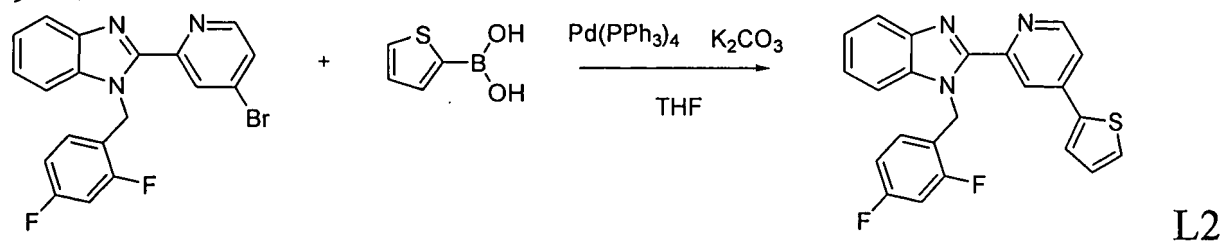
步驟二



將在步驟一所獲得之約 0.273g(約 1mmol)的白色固體產物、約

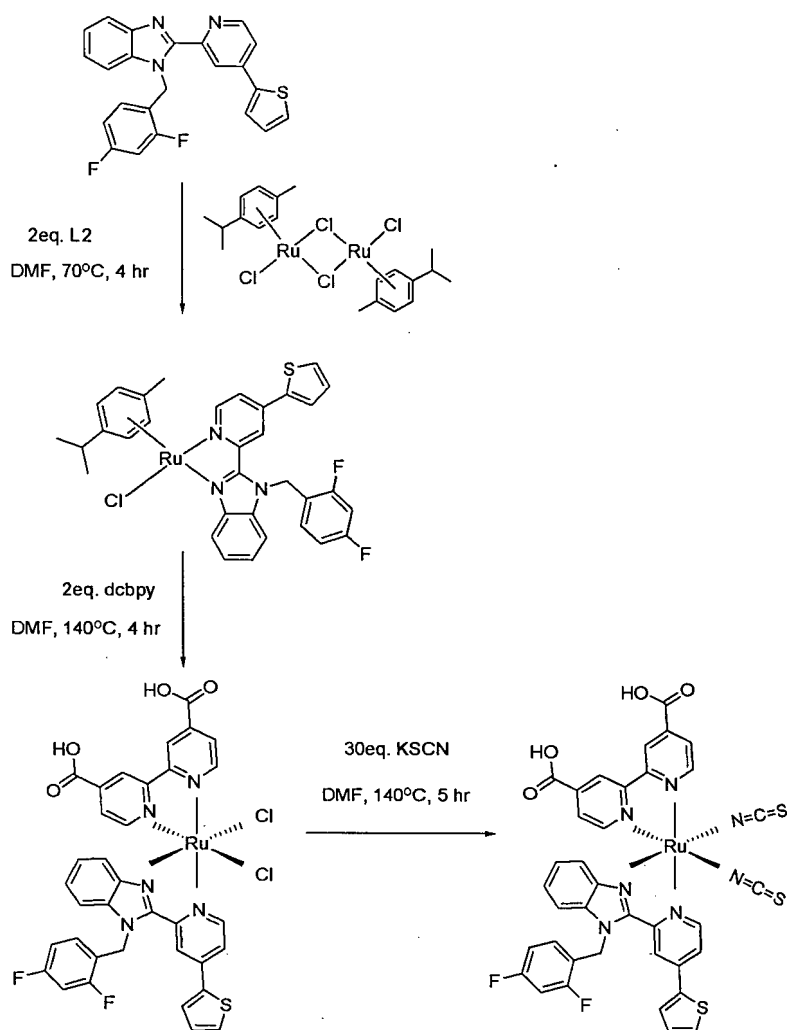
0.276g(約 2mmol)的 K_2CO_3 、以及約 15ml 的 DMF 置入反應瓶中並攪拌約 10 分鐘，然後再以針筒小心注入約 0.385ml(約 3mmol)的 2,4-二氟苄溴，於室溫下反應約 3 小時。在反應結束後，將反應物倒入冰水中並以 EA 進行萃取，然後收集有機層，再以無水硫酸鈉除水，之後進行過濾、濃縮，即可獲得黃色黏稠液體。接著，以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷：EA = 2：1)，然後進行真空抽乾，即可獲得約 0.273g 的米白色固體(其產率約為 68.3%)，此米白色固體產物即為 1-(2,4-二氟苄基)-2-(4-溴吡啶-2-基)-苯並咪唑 (1-(2,4-difluorobenzyl)-2-(4-bromopyridin-2-yl)-benzimidazole)。

步驟三



將在步驟二所獲得之約 0.24g(約 0.6mmol)的米白色固體產物、約 0.092g(約 0.72mmol)的噻吩-2-基-2-硼酸(thiophen-2-yl-2-boronic acid)、約 0.0462g(約 0.04mmol)的四(三苯膦)化鈹($Pd(PPh_3)_4$)、以及約 20ml 的四氫呋喃(THF, tetrahydrofuran)置入反應瓶中，並在氮氣環境下加入約 2ml 之 2M 的 K_2CO_3 ，然後進行加熱迴流反應約 8 小時。在反應結束後，將反應物倒入冰水中並以 CH_2Cl_2 進行萃取，然後收集有機層，再以無水硫酸鎂除水，之後進行過濾、濃縮，即可獲得淡黃色稠狀液體。接著，以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷：EA = 10：1)，即可獲得約 0.22g 的米白色固體(即為配位基 L2)，其產率約為 91%。

2. 鈦錯合物光敏染料 2 之合成



鈦錯合物光敏染料 2 之合成步驟：

(1)於存在有 DMF 以及氫氣的環境下，以約 70°C 的反應溫度，先將兩倍當量的上述配位基 L2(約 0.322g，約 0.8 mmol)與一倍當量的 $[\text{RuCl}_2(\text{對-異丙基甲苯})]_2$ (約 0.244g，約 0.4 mmol)進行反應約 4 小時，即可在伴隨二氯架橋結構分裂的情況下形成 $[\text{Ru}(\text{L}2)(\text{對-異丙基甲苯})]\text{Cl}$ 配位；

(2)接著，加入兩倍當量的 4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶(dcbpy)(約 0.195g，約 0.8mmol)(L)，然後將溫度升至約 140°C 並進行反應約 4 小時，即可獲得 $[\text{Ru}(\text{L})(\text{L}2)(\text{Cl})_2]$ ；以及

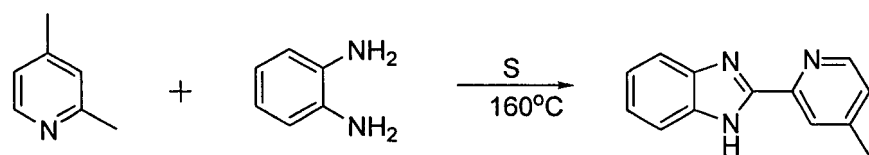
(3)最後，加入過量的硫氰酸鉀(KSCN)，並在約 140°C 下進行反應約 5 小時，之後，使用蒸餾裝置將反應瓶內的 DMF 抽除，接著加入水以除去多餘的 KSCN，然後進行抽氣過濾，即可獲得約 0.612g

的鈣錯合物光敏染料 2，其產率約為 88.5%。

實施例三

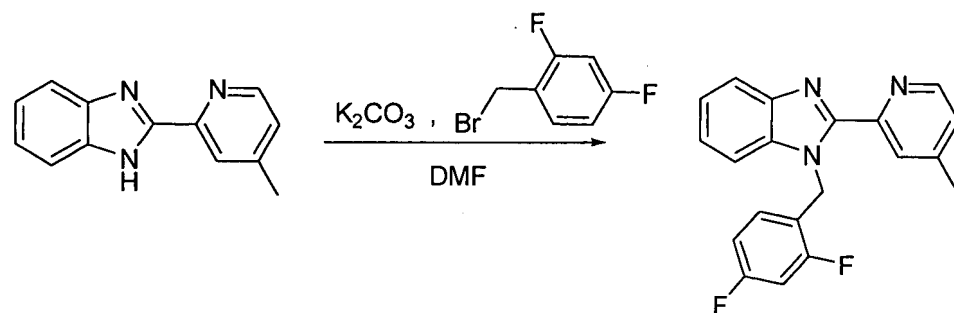
1. 鈣錯合物光敏染料 3 之配位基的合成

步驟一



先將約 0.96g(約 0.03mol)的硫(S)粉、約 1.07g(約 0.01mol)的 2,4-二甲吡啶(2,4-lutidine)、以及約 1.08g(約 0.01mol)的鄰苯二胺加入到單頸瓶中，然後將反應溫度升至約 160°C 並均勻攪拌約 6 小時，反應產物會由原先的黃褐色液體變成黃色固體。最後，加入甲醇以終止反應，然後將硫粉加以濾除，之後收集濾液並利用旋轉濃縮機進行抽乾，即可獲得約 1.3g 的淡黃色固體(其產率約為 62.2%)，此淡黃色固體即為 2-(4-甲基吡啶-2-基)苯並咪唑(2-(4-methylpyridin-2-yl)benzimidazole)。

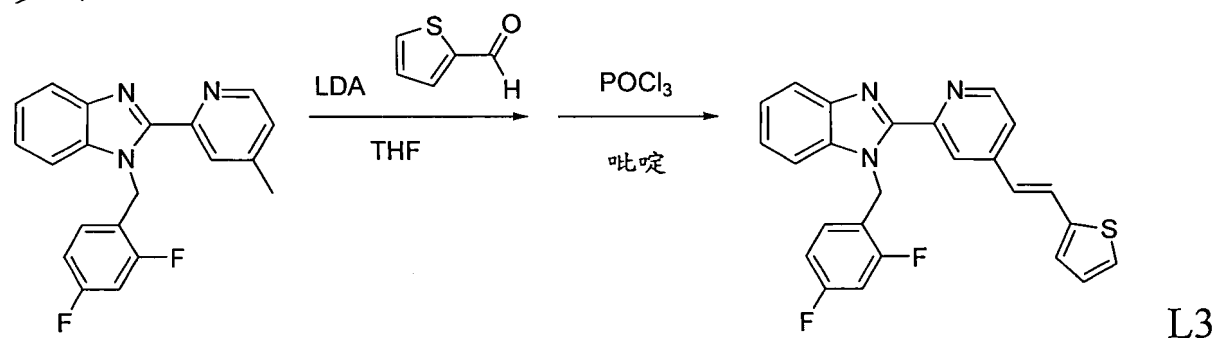
步驟二



將在步驟一所獲得之約 0.209g(約 1mmol)的淡黃色固體產物、約 0.276g(約 2mmol)的 K_2CO_3 、以及約 15ml 的 DMF 置入反應瓶中並攪拌約 10 分鐘，然後再以針筒小心注入約 0.385ml(約 3mmol)的 2,4-二氟苄溴，於室溫下反應約 3 小時。在反應結束後，將反應物倒入冰水中並以 EA 進行萃取，然後收集有機層，再以無

水硫酸鈉除水，之後進行過濾、濃縮，即可獲得黃色黏稠液體。接著，以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷：EA = 4：1)，然後進行真空抽乾，即可獲得約 0.23g 的米白色固體(其產率約為 68.7%)，此米白色固體產物即為 1-(2,4-二氟苄基)-2-(4-甲基吡啶-2-基)咪唑 (1-(2,4-difluorobenzyl)-2-(4-methylpyridin-2-yl)benzimidazole)。

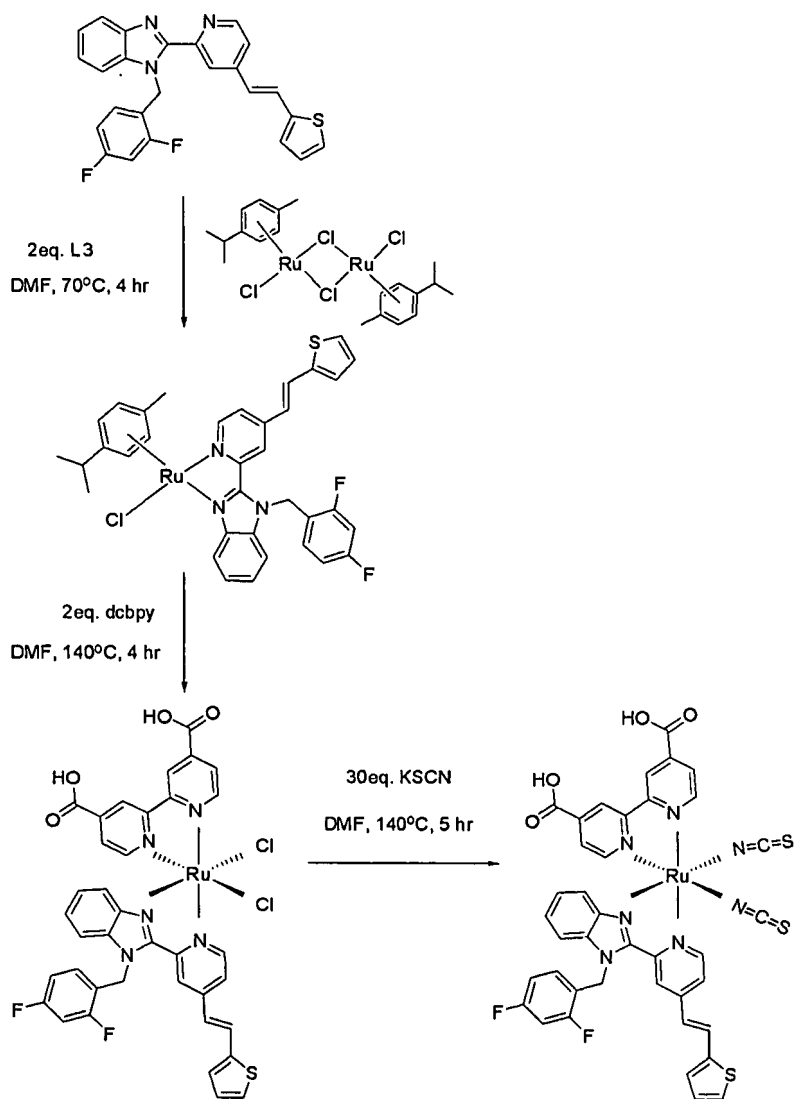
步驟三



將在步驟二所獲得之約 0.335g(約 0.001mol)的米白色固體產物置入 100ml 的雙頸瓶中，然後重複抽真空與充填氮氣步驟三次，之後加入 10ml 的無水 THF，並於 -20°C 下慢慢加入 2M 的二異丙胺鋰(LDA, lithium diisopropylamide)(約 0.0012mol/約 0.6ml)，且維持在 -20°C 下攪拌約 30 分鐘。之後，將約 0.17g(約 0.0015mol)的 2-噻吩甲醛(thiophene-2-carbaldehyde)事先以無水 THF 溶解並加入此雙頸瓶中進行攪拌約 10 分鐘，然後移至室溫下進行反應約 2 小時。最後加入甲醇(MeOH)以終止反應。然後抽乾 THF 並以 CH_2Cl_2 萃取三次，在收集有機層之後再以無水硫酸鎂除水，之後進行過濾、濃縮，即可獲得約 0.172g 的淡黃色黏稠液體。將此淡黃色黏稠液體置入 100ml 的單頸瓶中，並加入約 10ml 的吡啶(pyridine)，然後在冰浴下加入 POCl_3 (約 0.0012mol/0.11ml)，之後移至室溫下進行反應約 10 分鐘，最後加入 MeOH 以終止反應。之後將吡啶抽除，再以 CH_2Cl_2 (約 10ml \times 3 次)及鹽水進行萃取並收集有機層。接著，再以無水硫酸鎂除水並進行真空抽乾，即可獲得黃色液體。接著，以管柱層析法進行純化(沖提液為己烷：EA =

2:1), 即可獲得約 0.17g 的米白色固體(即為配位基 L3), 其產率約為 39.6%。

2. 鈦錯合物光敏染料 3 之合成



鈦錯合物光敏染料 3 之合成步驟：

- (1) 於存在有 DMF 以及氫氣的環境下，以約 70°C 的反應溫度，先將兩倍當量的上述配位基 L3(約 0.343g, 約 0.8 mmol)與一倍當量的 $[\text{RuCl}_2(\text{對-異丙基甲苯})]_2$ (約 0.244g, 約 0.4 mmol)進行反應約 4 小時，即可在伴隨二氯架橋結構分裂的情況下形成 $[\text{Ru}(\text{L3})(\text{對-異丙基甲苯})]\text{Cl}$ 配位；
- (2) 接著，加入兩倍當量的 4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶(dcbpy)(約

0.195g, 約 0.8mmol)(L), 然後將溫度升至 140°C 並進行反應約 4 小時, 即可獲得[Ru(L)(L3)(Cl)₂]; 以及

(3)最後, 加入過量的 KSCN, 並在約 140°C 下進行反應約 5 小時, 之後, 使用蒸餾裝置將反應瓶內的 DMF 抽除, 接著加入水以除去多餘的 KSCN, 然後進行抽氣過濾, 即可獲得約 0.586g 的鈦錯合物光敏染料 3, 其產率約為 82.3%。

圖 1 為上述本發明之實施例之鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 與習知 N719 染料的 UV-vis 光譜比較。

圖 2 為上述本發明之實施例之鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 與習知 N719 染料的 I-V 效率量測圖。

表 1 為在相同元件條件下將上述鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 與習知 N719 染料用於太陽能電池元件的光電轉換效率比較表, 其中鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 的效率皆優於習知染料 N719。光電轉換效率(η)的計算方式如下式所示:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{mp} * V_{mp}}{P_{in}} = \frac{J_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}}$$

其中 P_{in} 為輸入輻射功率, P_{mp} 為最大輸出功率(= $J_{mp} * V_{mp}$), 而 FF 為填充因子(fill factor), 其定義為:

$$FF = \frac{J_{mp} * V_{mp}}{J_{sc} * V_{oc}}$$

其中 J_{sc} 為短路電流, V_{oc} 為開路電壓。

染料編號	開路電壓 (Voc) (V)	短路電流 (Jsc) (mA · cm ⁻²)	填充因子 (FF)	光電轉換效率 (%)
1	0.760	15.490	71.84	8.46
2	0.762	15.774	74.37	8.94
3	0.730	16.116	74.31	8.73

N719	0.842	13.193	74.64	8.29
------	-------	--------	-------	------

表 1

由於本發明之鈦錯合物光敏染料的分子結構是比習知 N719 光敏染料要相對小很多，所以能夠吸附在太陽能電池之薄二氧化鈦光陽極上的染料數量會較多，因此可產生較大的光電流，進而減少二氧化鈦光陽極元件的層數，因此可減少元件製作的程序與成本。使用本發明之鈦錯合物光敏染料之染料敏化太陽能電池的光電流密度可高於使用習知 N719 光敏染料者，故其整體太陽能元件效率亦會比使用習知 N719 光敏染料者要來得優異許多。

雖然本發明已參考較佳實施例詳加說明，但熟習本項技藝者可瞭解在不離開本發明之精神與範疇的情況下，可進行各種修改、變化以及等效替代，然而這些修改、變化以及等效替代仍落入本發明所附的申請專利範圍內。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明之實施例之鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 與習知 N719 染料的 UV-vis 光譜比較。

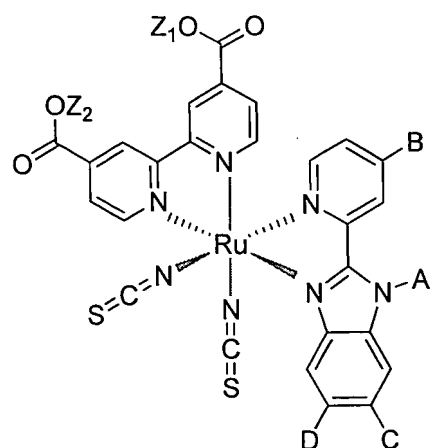
圖 2 為本發明之實施例之鈦錯合物光敏染料 1、2 以及 3 與習知 N719 染料的 I-V 效率量測圖。

【主要元件符號說明】

無。

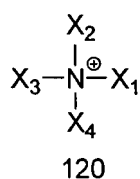
七、申請專利範圍：

1. 一種用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，具有以式(I)所表示的一結構通式，



式(I)

其中 $Z_1 \sim Z_2$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或式(a)所示之四烷基銨基，

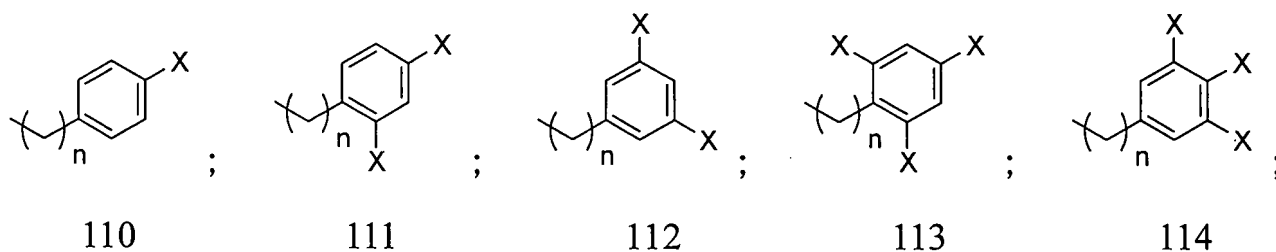


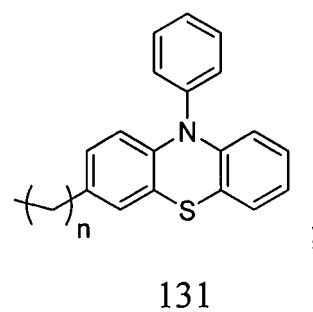
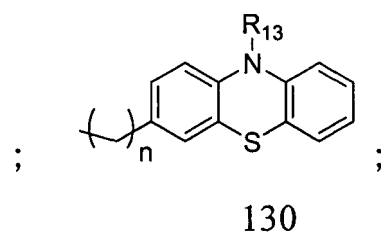
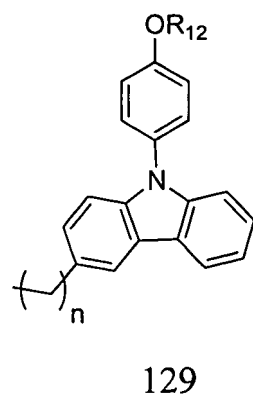
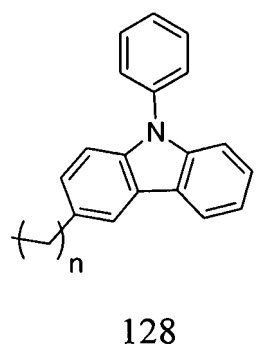
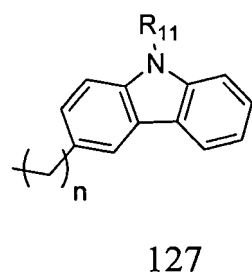
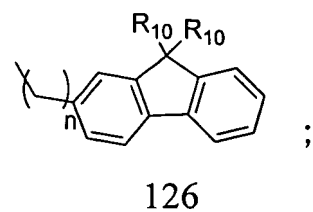
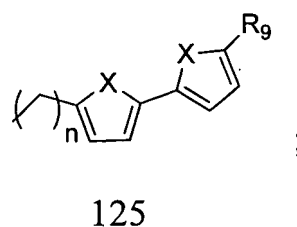
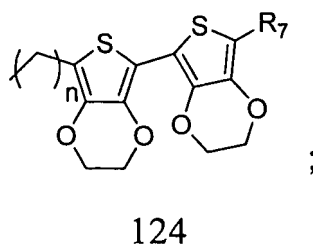
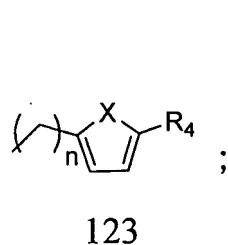
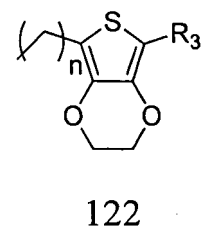
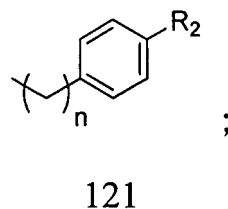
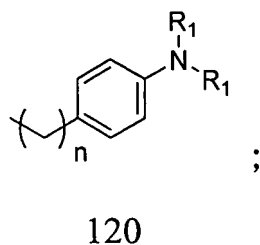
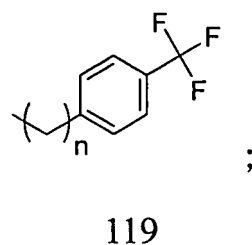
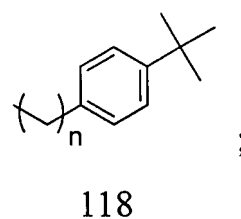
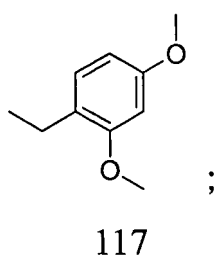
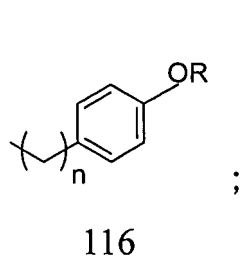
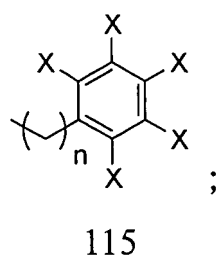
(a)

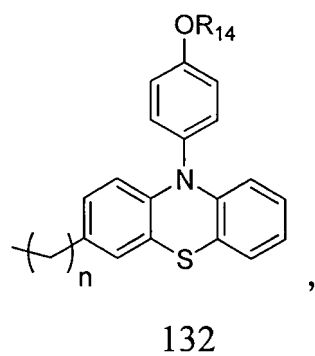
在式(a)中， $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 6$ ；

在式(I)中，A 是選自於下列其中一者：

H； C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ ； $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

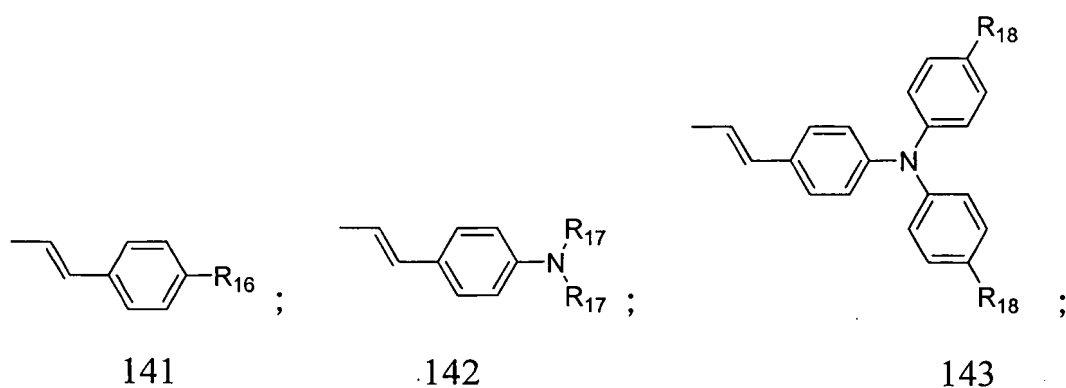
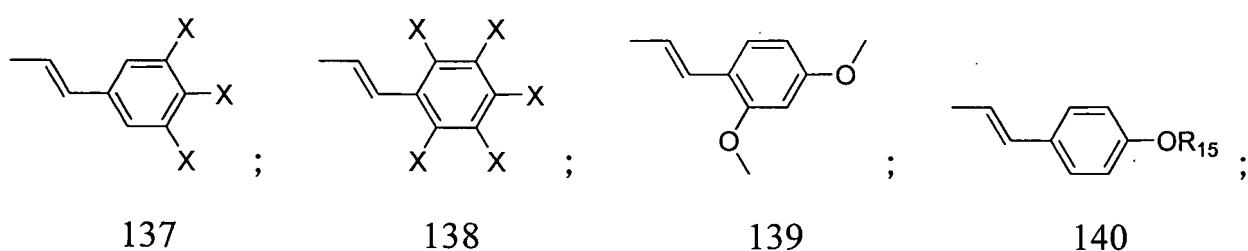
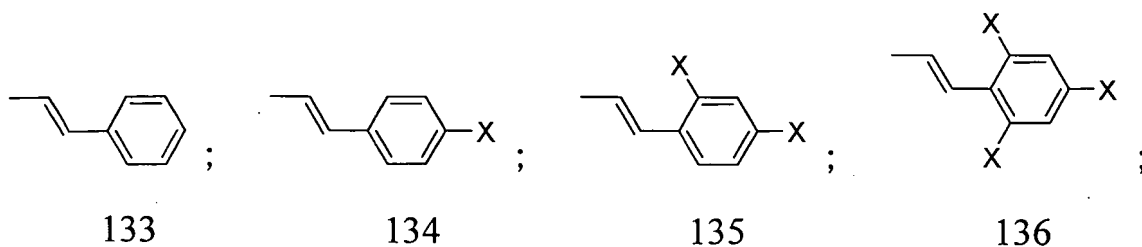


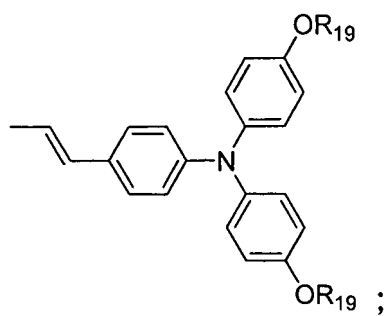




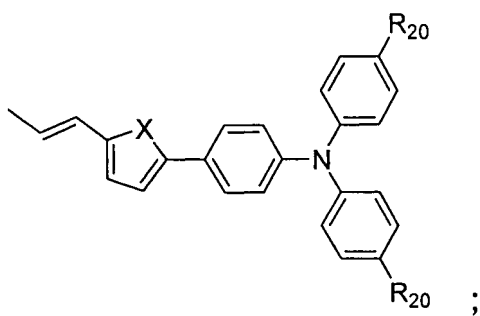
在式 110~132 中， $n=0\sim 15$ ；以及

B、C、以及 D 是分別選自於下列其中一者： H ； C_mH_{2m+1} ，其中 $m=1\sim 15$ ； $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p=1\sim 30$ ， $m=1\sim 15$ ；

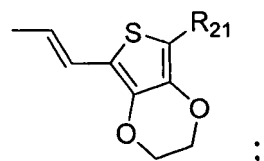




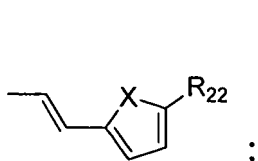
144



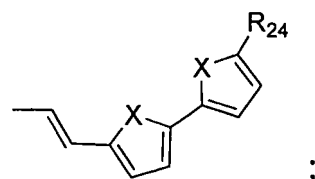
145



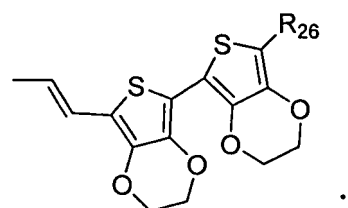
146



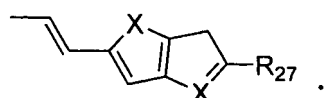
147



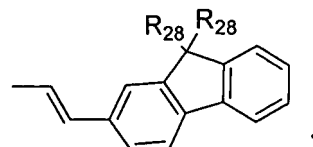
148



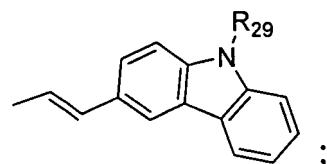
149



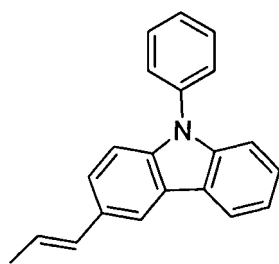
150



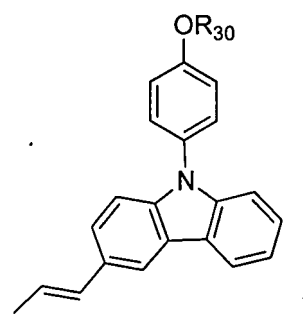
151



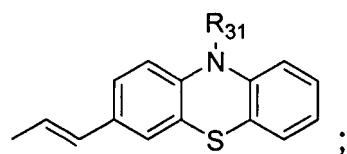
152



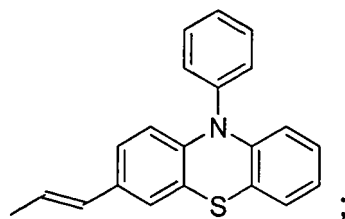
153



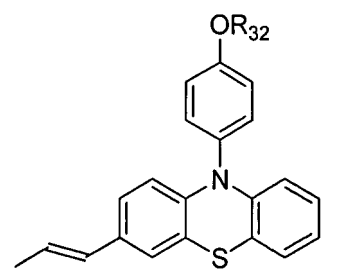
154



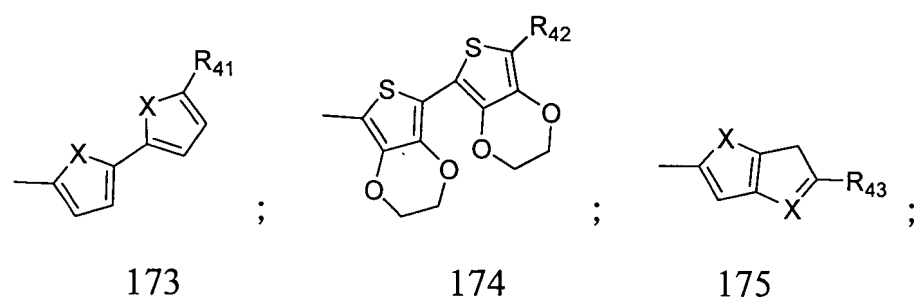
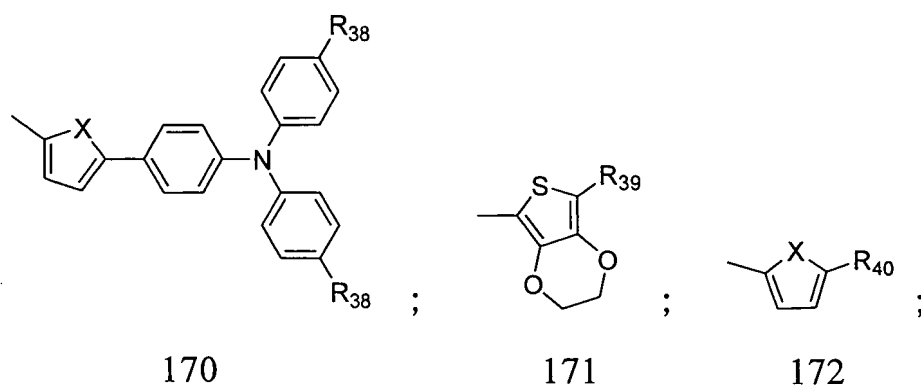
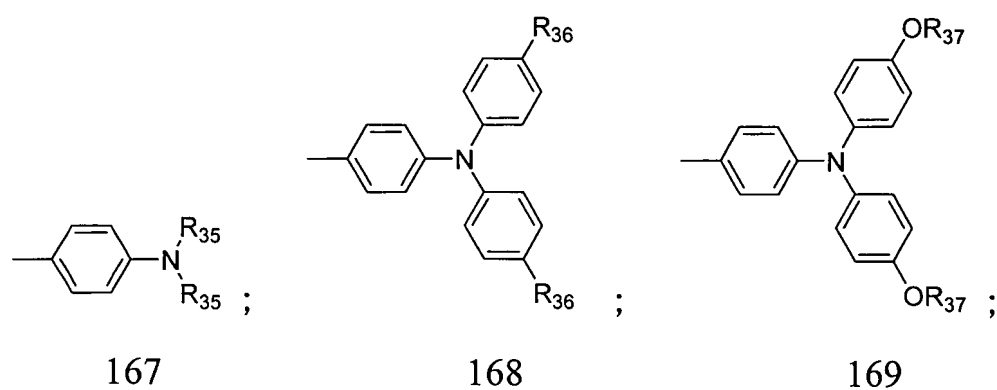
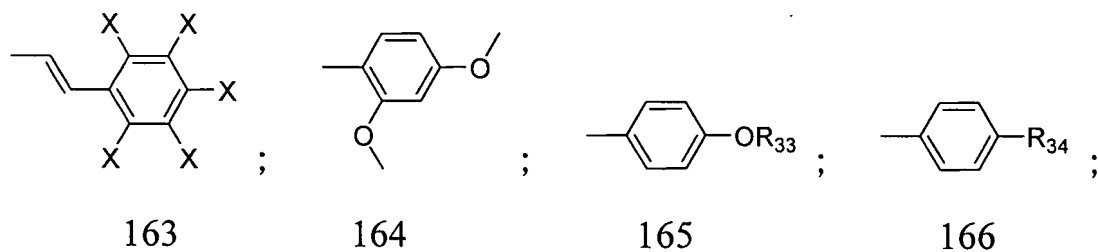
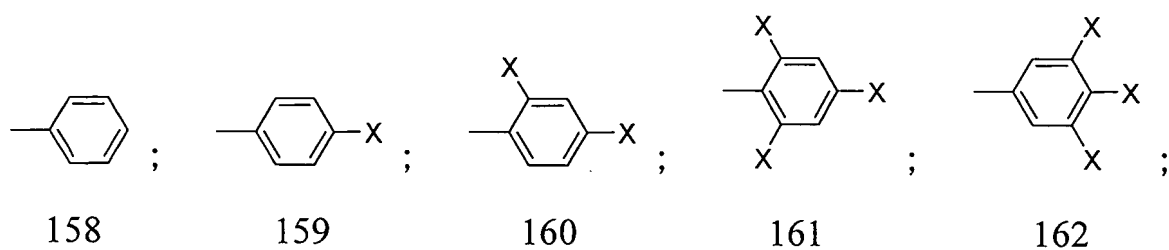
155

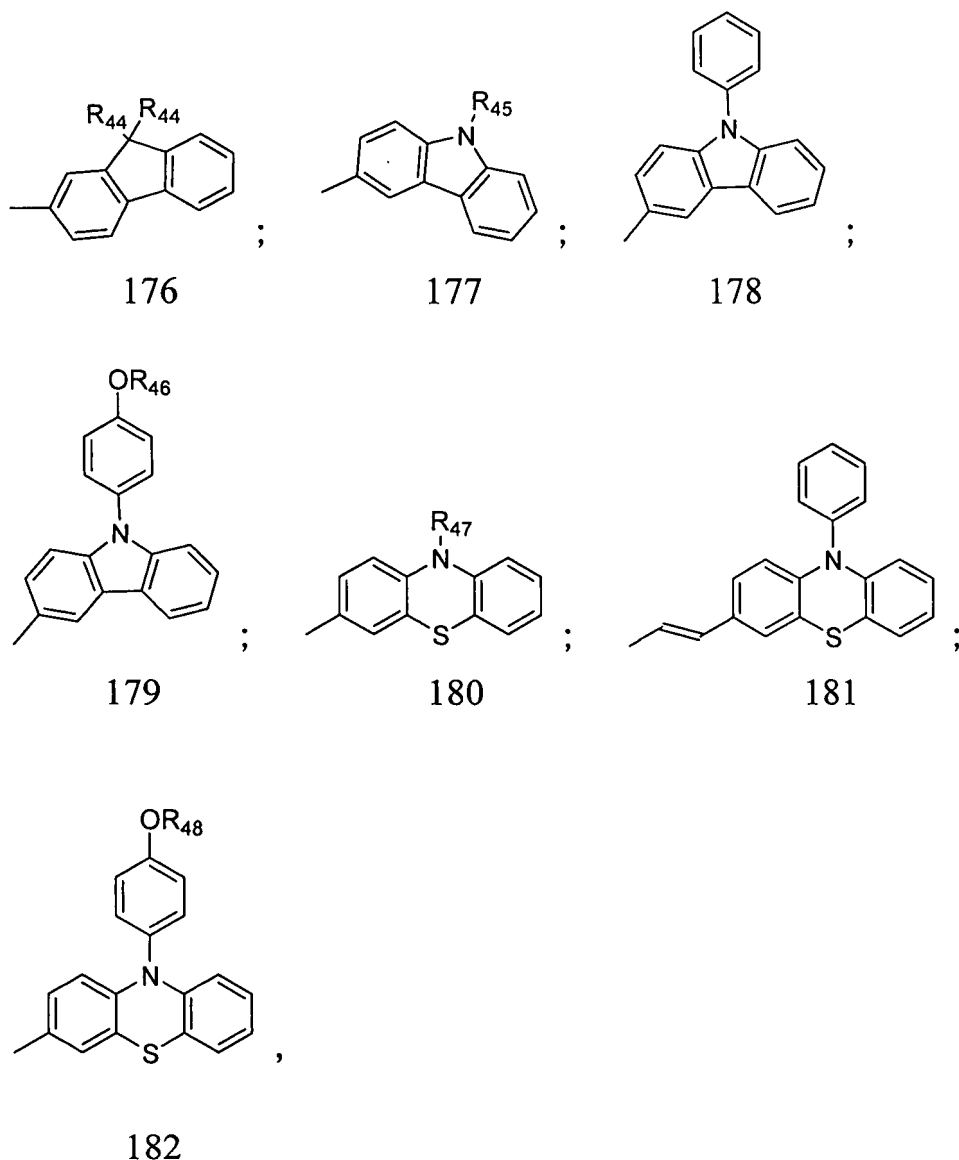


156



157





其中 R_3 、 R_4 、 R_7 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{24} 、 R_{26} 、 R_{27} 、以及 $R_{39} \sim R_{43}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 0 \sim 15$ ；

R 、 $R_{12} \sim R_{15}$ 、 R_{19} 、 $R_{28} \sim R_{33}$ 、 R_{37} 、以及 $R_{44} \sim R_{48}$ 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ ；

R_1 、 R_{11} 、 R_{17} 、以及 R_{35} 表示為 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 或表示為苯基；

R_2 、 R_{16} 、以及 R_{34} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

R_{18} 、 R_{20} 、 R_{36} 、以及 R_{38} 表示為 $CH_2[OC_2H_4]_pOC_mH_{2m+1}$ 或 C_mH_{2m+1} ，其中 $p = 1 \sim 30$ ， $m = 1 \sim 15$ ；

在式 123、125、147、148、150、170、172、173、以及 175

中，X 表示為 Se、S、或 O；以及

在式 110~115、以及 134~138 中，X 表示為 F、Cl、Br、I、或 C_mH_{2m+1} ，其中 $m = 1 \sim 15$ 。

2.如申請專利範圍第 1 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中， Z_1 與 Z_2 分別為 H。

3.如申請專利範圍第 2 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，A 為式 111。

4.如申請專利範圍第 3 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，式 111 中的 X 為 F，以及 $n = 1$ 。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，C 與 D 分別為 H。

6.如申請專利範圍第 5 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，B 為 H。

7.如申請專利範圍第 5 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，B 為式 147。

8.如申請專利範圍第 7 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，式 147 中的 X 為 S，以及 R_{22} 表示為 H。

9.如申請專利範圍第 5 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，B 為式 172。

10.如申請專利範圍第 9 項所述之用於染料敏化太陽能電池的鈦錯合物光敏染料，其中，式 172 中的 X 為 S，以及 R_{40} 表示為 H。

八、圖式：

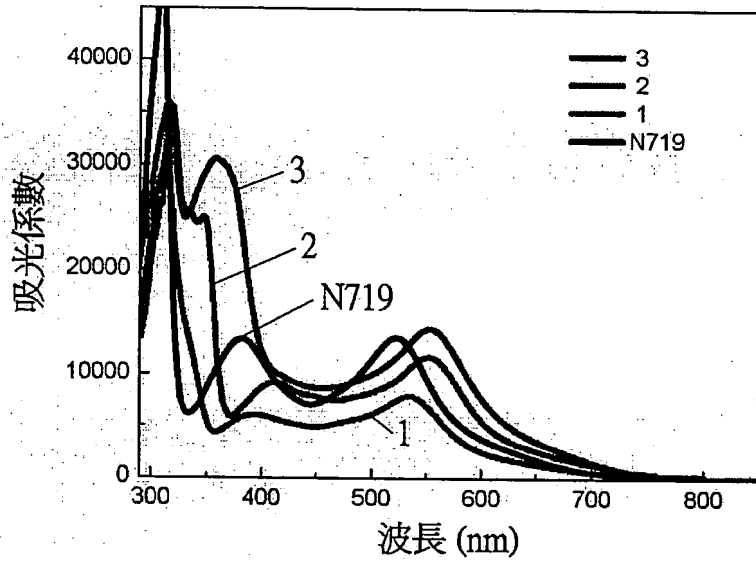


圖 1

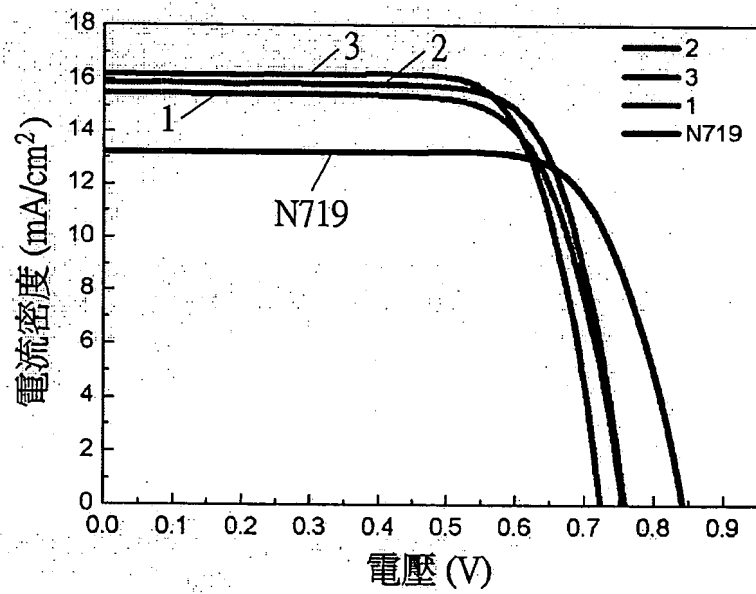


圖 2