



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I379834B1

(45)公告日：中華民國 101 (2012) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：097144426

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 11 月 17 日

(51)Int. Cl. : **C07D487/22 (2006.01)** **C07F3/06 (2006.01)**
 C09B57/00 (2006.01) **H01G9/20 (2006.01)**
 H01M14/00 (2006.01) **H01L31/04 (2006.01)**

(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

國立中興大學(中華民國) NATIONAL CHUNG HSING UNIVERSITY (TW)
 臺中市南區國光路 250 號

(72)發明人：葉鎮宇 YEH, CHEN YU (TW)；刁維光 DIAU, WEI GUANG (TW)；李政緯 LEE, CHENG WEI (TW)；呂學沛 LU, HSUEH PEI (TW)；藍啟銘 LAN, CHI MING (TW)

(74)代理人：林火泉

(56)參考文獻：

李政緯，「應用在染料敏化太陽能電池之鋅紫質合成」，國立中興大學化學系所碩士論文，2007 年 7 月

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 0 頁

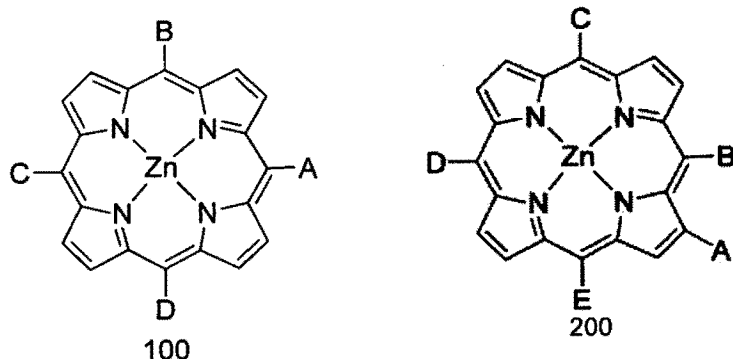
(54)名稱

應用於染料敏化太陽能電池之紫質光敏染料

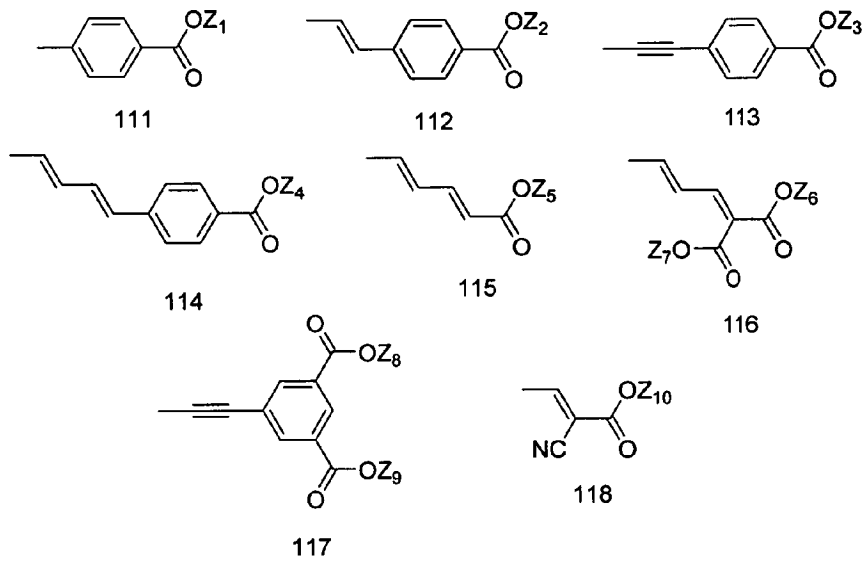
PORPHYRIN-BASED PHOTSENSITIZER DYES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

(57)摘要

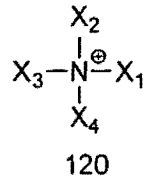
本發明係有關於應用於染料敏化太陽能電池之光敏染料，此光敏染料為一基於紫質的鋅金屬錯合物，其通用分子式如式(100)或(200)所示。



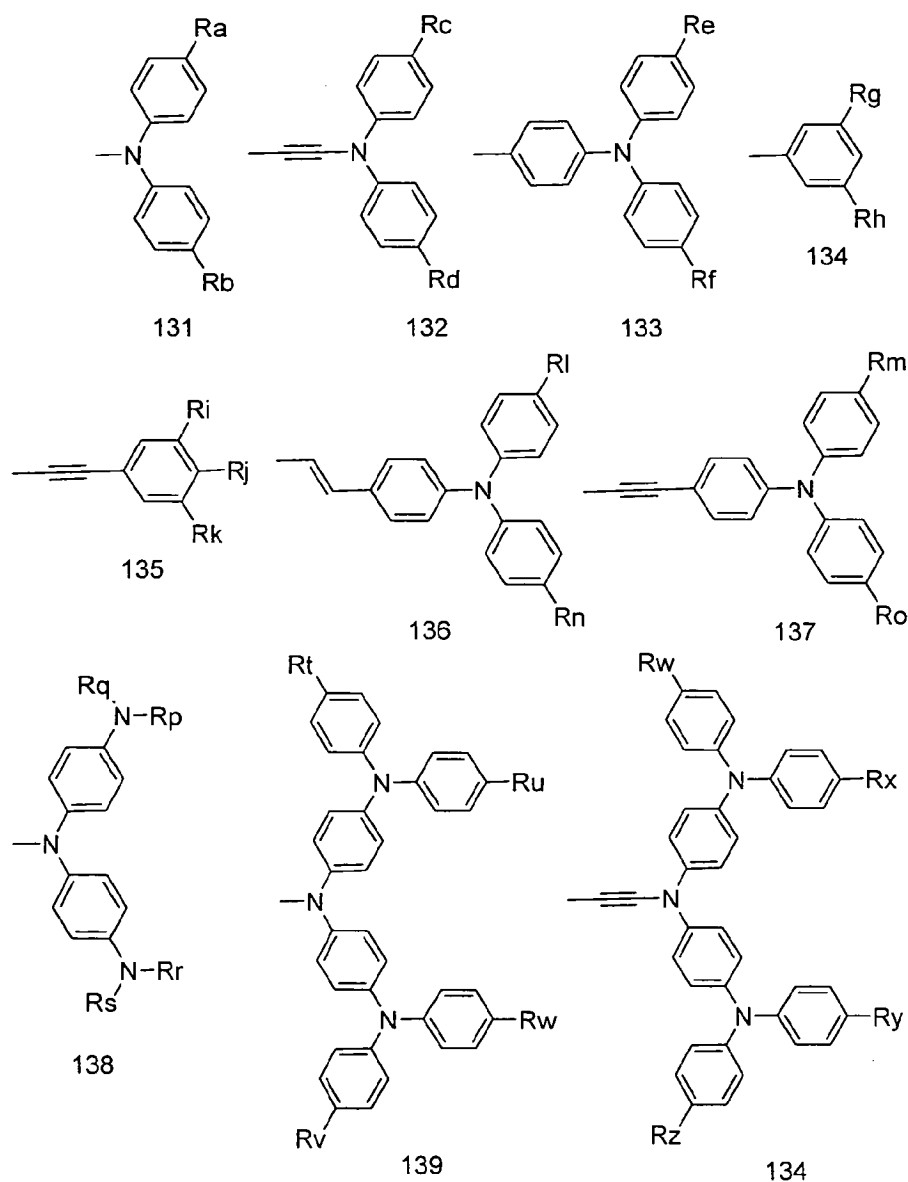
其中 A 係表示式(111)~(118)其中之一，



其中 $Z_1 \sim Z_{10}$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基(其結構如下列的式(120)所示)，

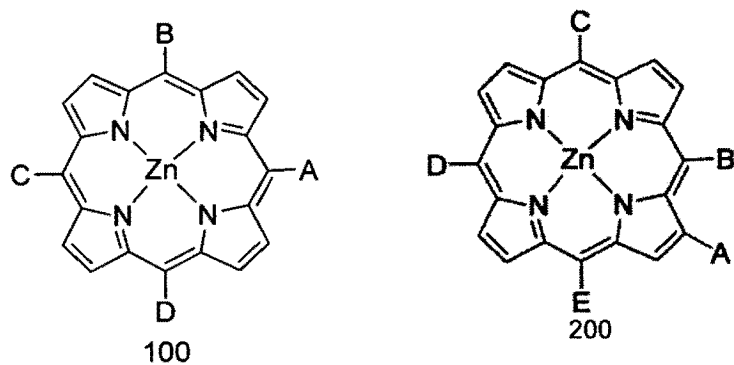


其中 $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$)，其中 B、C、D、E 係相同或不同的取代基，選自於式(131)~(140)組成的群組，

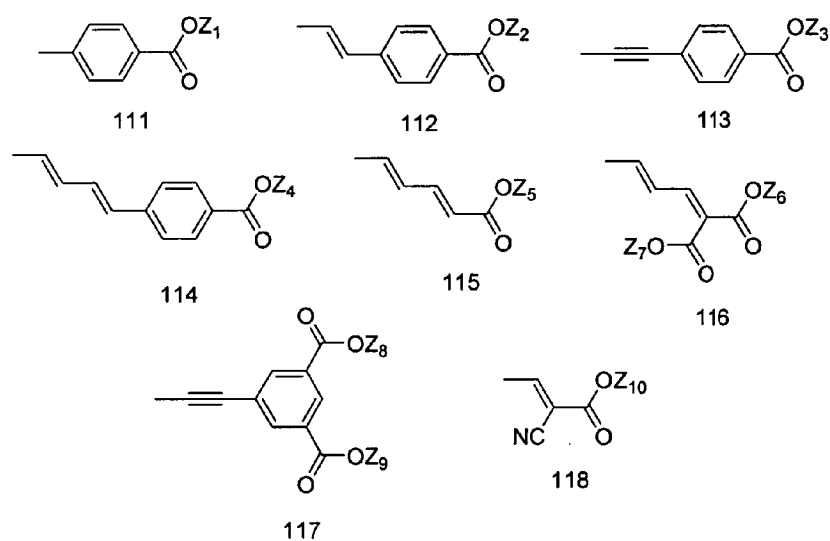


其中， $R_a \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H 、 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 15$)、 $OC_p H_{2p+1}$ ($p=1 \sim 15$)、 $CH_2 [OC_2 H_4]_n OCH_3$ ($n=1 \sim 30$)、及 $[OC_2 H_4]_q OCH_3$ ($q=1 \sim 30$) 組成的群組。

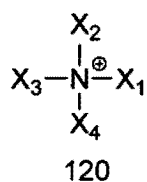
This invention relates to photosensitizer dyes for dye-sensitized solar cells. The photosensitizer dyes are porphyrin-based Zn complexes, which are represented by the following general formulas (100) and (200).



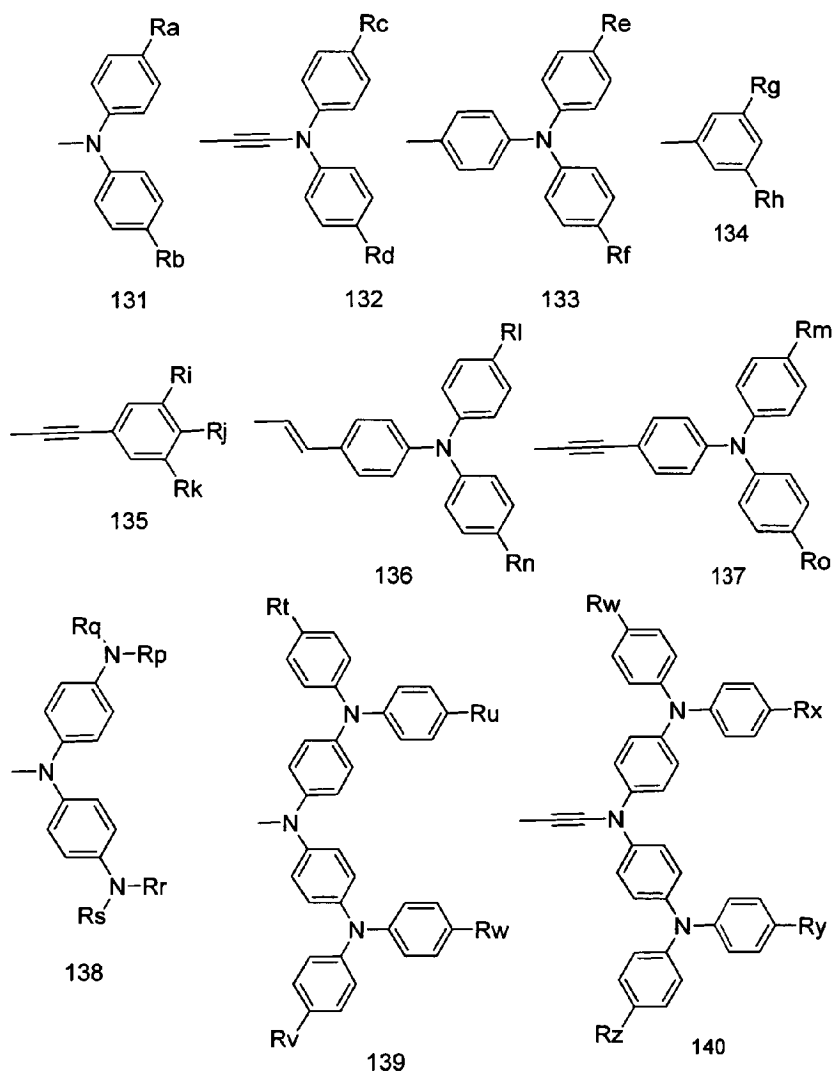
wherein A represents one of the following formulas (111)~(118),



wherein $Z_1 \sim Z_{10}$ independently represent hydrogen atom (H), lithium (Li), sodium (Na), or tetra-alkyl ammonium group (as represented by the following general formula (120)),



wherein $X_1 \sim X_4$ independently represent $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$), wherein B, C, D, and E independently represent one of the following formulas (131)~(140),



wherein $R_a \sim R_z$ independently represent H, $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 15$), $OC_p H_{2p+1}$ ($p=1 \sim 15$), $CH_2 [OC_2 H_4]_n OCH_3$ ($n=1 \sim 30$), or $[OC_2 H_4]_q OCH_3$ ($q=1 \sim 30$).

公告本

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： 97144426

C07D 487/30 (2006.01)

C07F 3/06 (2006.01)

※申請日： 97.11.17

※IPC 分類： C09B 57/00 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

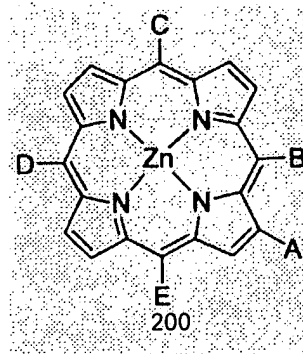
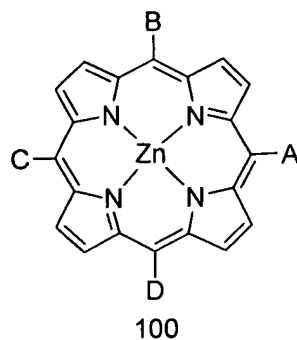
H01M 14/00 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

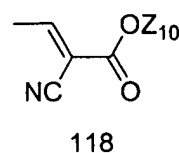
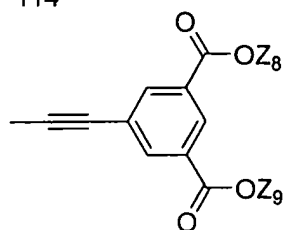
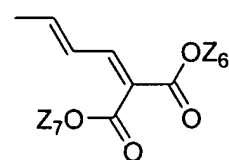
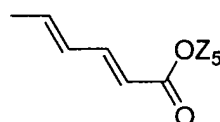
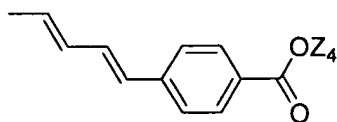
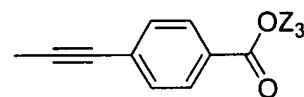
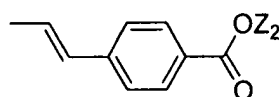
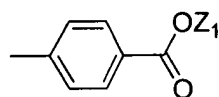
應用於染料敏化太陽能電池之紫質光敏染料/PORPHYRIN-BASED
PHOTOSENSITIZER DYES FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS

二、中文發明摘要：

本發明係有關於應用於染料敏化太陽能電池之光敏染料，此光敏染料為一基於紫質的鋅金屬錯合物，其通用分子式如式(100)或(200)所示。

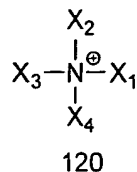


其中 A 係表示式 (111) ~ (118) 其中之一，



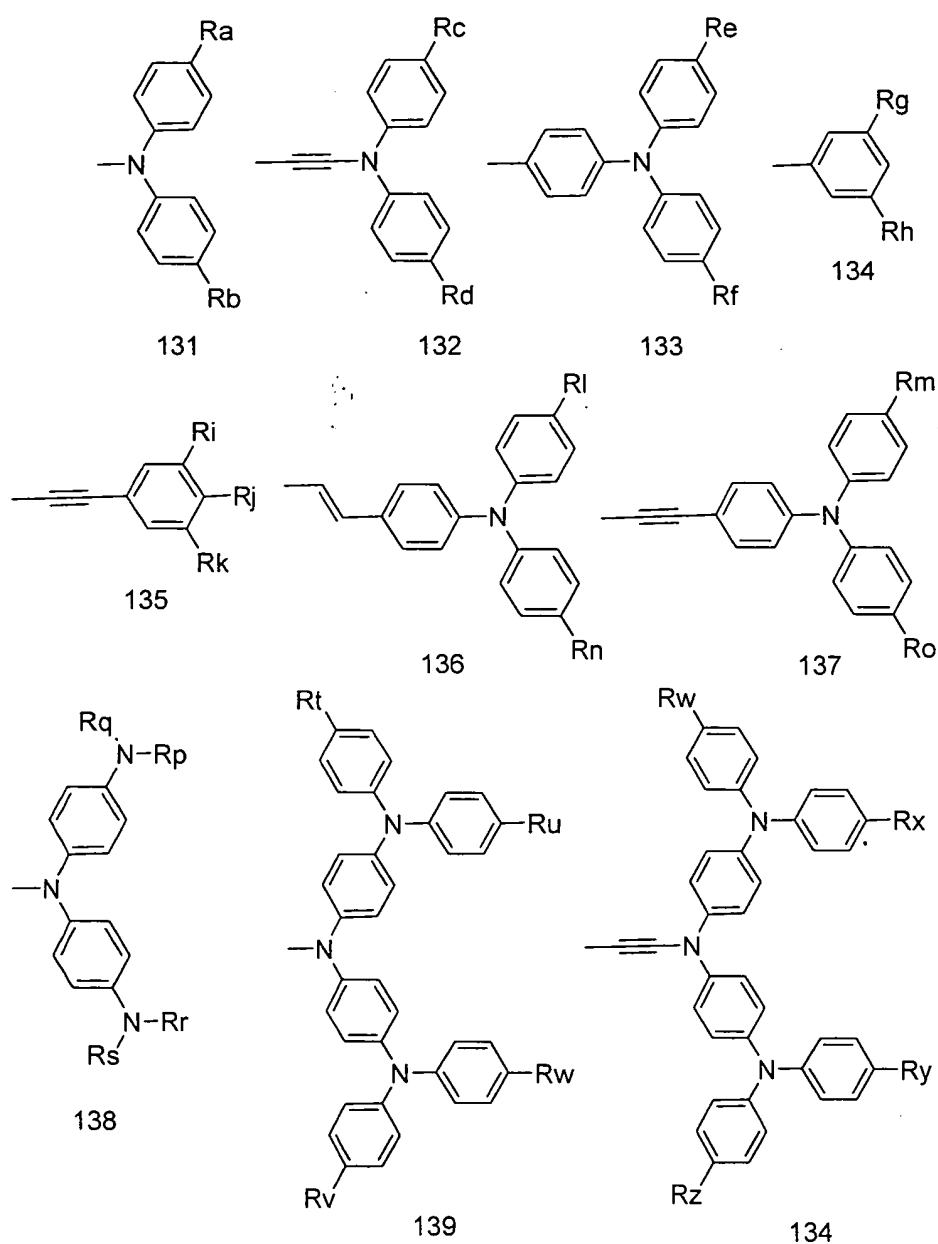
年 月 日修正替換頁 98 年 10 月 16 日修訂
 98. 10. 16

其中 $Z_1 \sim Z_{10}$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基（其結構如下列的式（120）所示），



其中 $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$)，

其中 B、C、D、E 係相同或不同的取代基，選自於式（131）~（140）組成的群組，

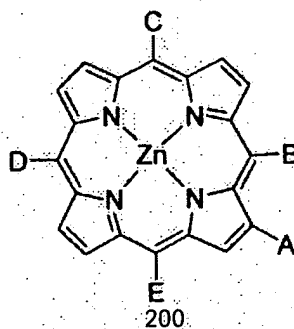
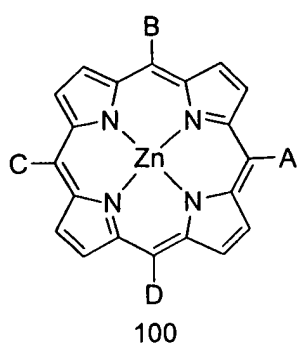


其中， $R_a \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H、 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 15$)、 $OC_p H_{2p+1}$

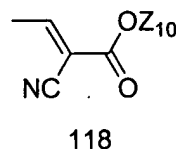
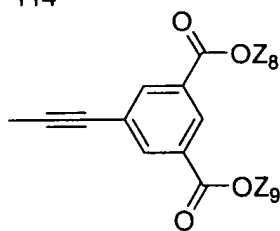
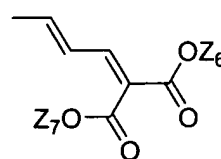
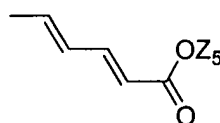
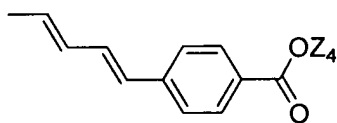
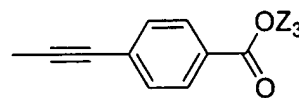
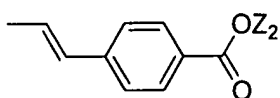
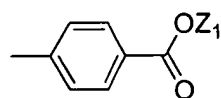
($p=1\sim 15$)、 $\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_4]_n\text{OCH}_3$ ($n=1\sim 30$)、及 $[\text{OC}_2\text{H}_4]_q\text{OCH}_3$ ($q=1\sim 30$) 組成的群組。

三、英文發明摘要：

This invention relates to photosensitizer dyes for dye-sensitized solar cells. The photosensitizer dyes are porphyrin-based Zn complexes, which are represented by the following general formulas (100) and (200).

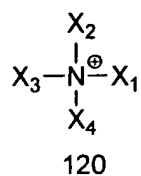


wherein A represents one of the following formulas (111) ~ (118),



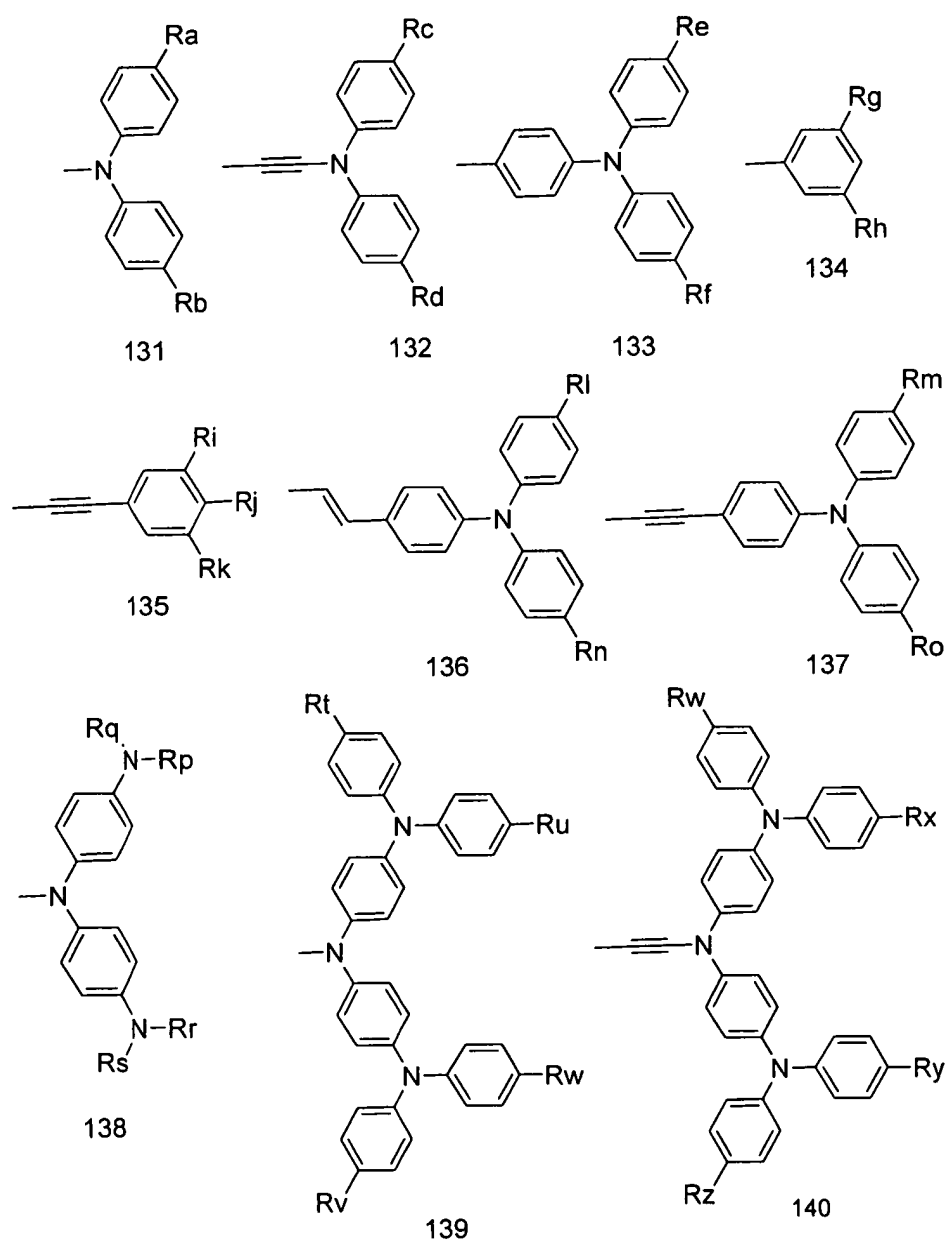
wherein $Z_1\sim Z_{10}$ independently represent hydrogen atom (H), lithium

(Li), sodium (Na), or tetra-alkyl ammonium group (as represented by the following general formula (120)),



wherein $X_1 \sim X_4$ independently represent $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$),

wherein B, C, D, and E independently represent one of the following formulas (131) ~ (140),



wherein $R_a \sim R_z$ independently represent H, C_mH_{2m+1} ($m=1\sim 15$),
 OC_pH_{2p+1} ($p=1\sim 15$), $CH_2[OC_2H_4]_nOCH_3$ ($n=1\sim 30$), or
 $[OC_2H_4]_qOCH_3$ ($q=1\sim 30$).

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：
無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種太陽能電池材料，特別係關於一種用於染料敏化太陽能電池的紫質光敏染料。

【先前技術】

為了解決即將來到的能源危機，各種不同的研究已展開，以嘗試發展出替代能源來取代傳統的石化燃料。在各種的替代能源（例如風能、原子能、太陽能）之中，永不耗竭的太陽能係受到極大的矚目。而太陽能電池（或光伏電池）可將太陽光直接轉換成電能，以低操作成本提供長期電力，而且在產生能量時不會造成污染，因此其被視為從太陽獲得能量的主要候選人。

近年來，Grätzel 與 O'Regan 提出一種新式的太陽能電池，稱為染料敏化太陽能電池（dye-sensitized solar cell, DSSC），因其有希望能取代傳統的矽基太陽能電池而受到廣泛的注意。在奈米晶形二氧化鈦（ TiO_2 ）的染料敏化太陽能電池中，係使用多吡啶鈦錯合物做為光敏染料。使用這樣的鈦錯合物之優點為，其在近紫外光區及可見光區具有寬廣的吸收，並且具有合適的激發態氧化電位，用來讓電子注入到 TiO_2 的傳導帶之中。但多吡啶鈦錯合物在可見光區的吸收係數較小，且鈦金屬的成本較高、稀少、及環保問題使其無法寬泛地被運用。

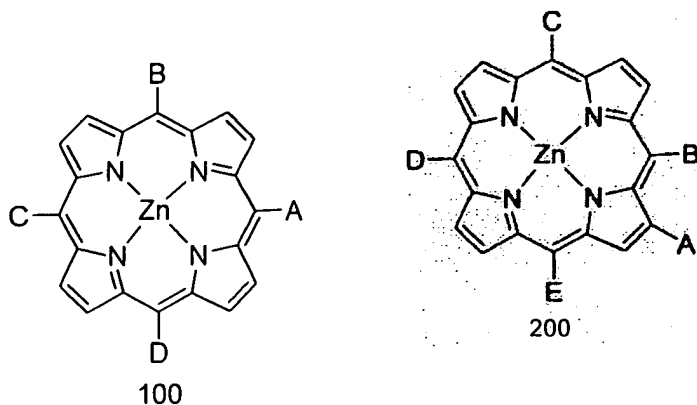
另外，在細菌及植物的光合核心中，基於紫質（porphyrin）的發色基會收集太陽能，而被捕獲的輻射能則能有效地被轉換成化學能。由於這樣的啟示，紫質及酞青素（phthalocyanine）衍生物被合成，並使用於光伏太陽能電池。因此，可利用此類的紫質衍生物，以開發出更便宜、更安全、且在可見光區有較高吸收係數的光敏染料。

【發明內容】

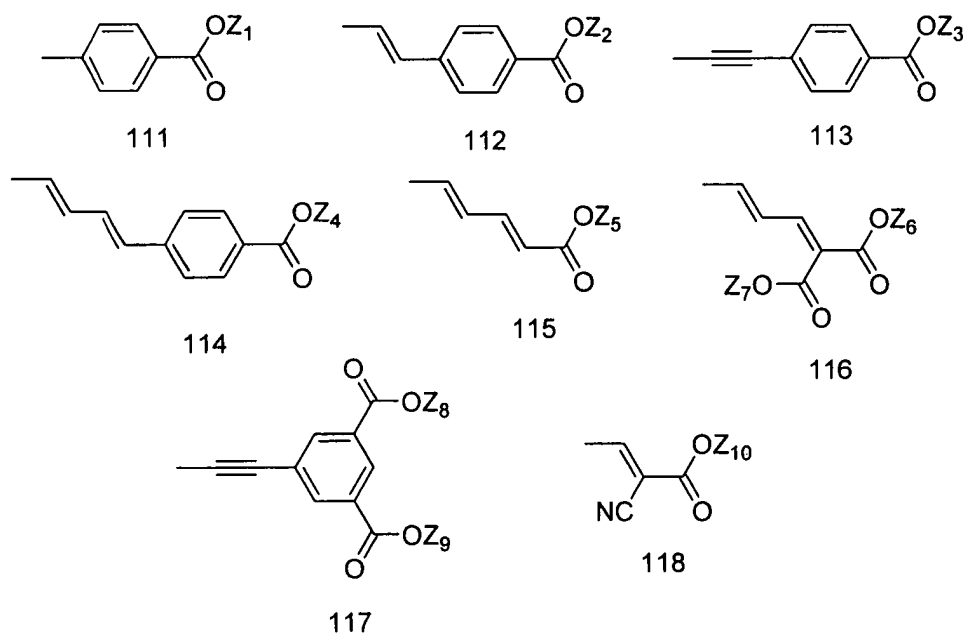
本發明之目的，在於提出一種應用於染料敏化太陽能電池的

光敏染料，其具有高吸收係數及轉換效率，成本較低，且安全性較佳。

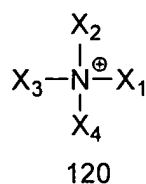
為達成上述目的，本發明提出一種用於染料敏化太陽能電池的光敏染料，此光敏染料為一基於紫質的鋅金屬錯合物，其通用分子式如式(100)或(200)所示：



其中 A 係表示式(111)~(118)其中之一，



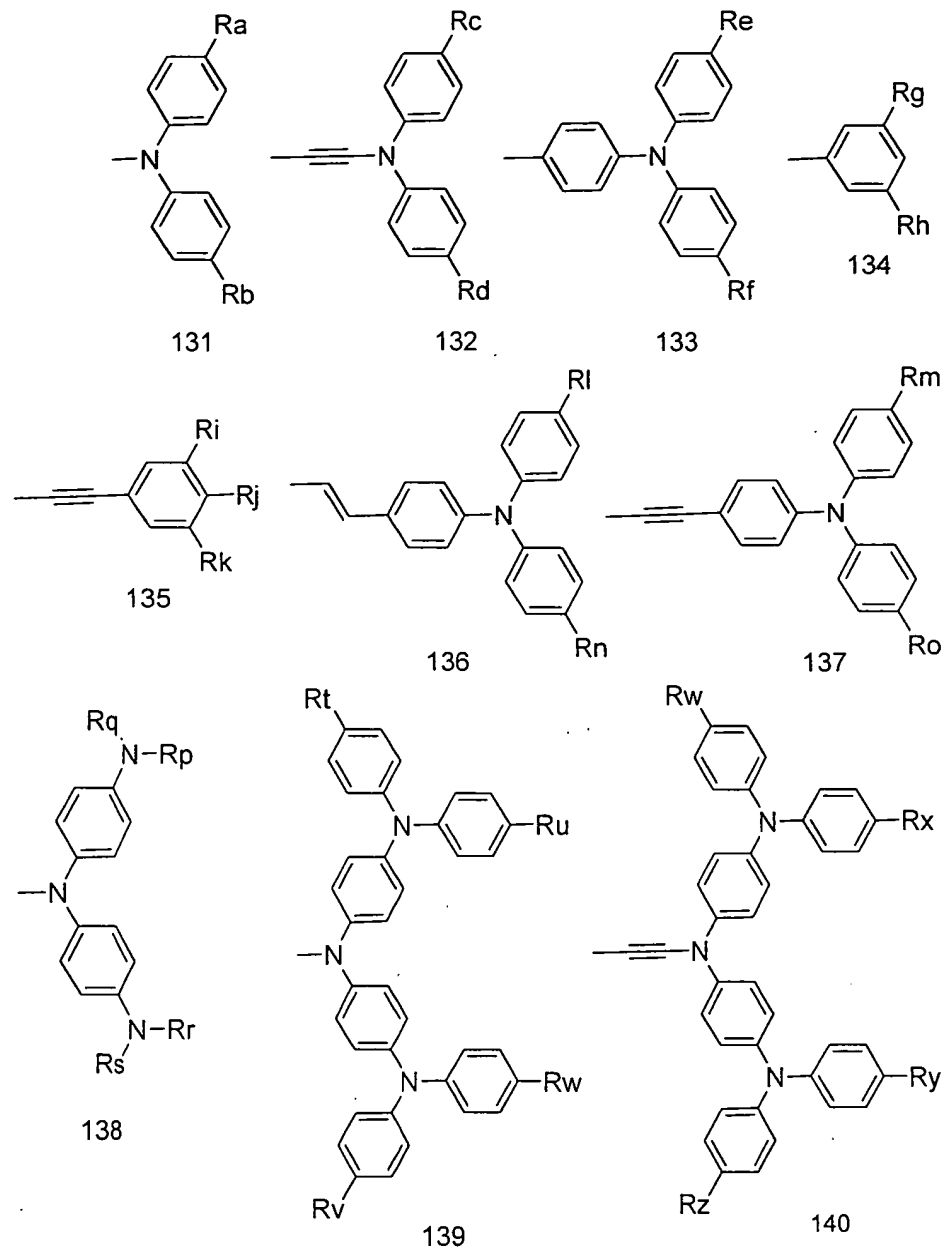
其中 $Z_1 \sim Z_{10}$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基(其結構如下列的式(120)所示)，



其中 $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$)，

98年10月16日修正頁(本)

其中 B、C、D、E 係相同或不同的取代基，選自於式 (131) ~ (140) 組成的群組，



其中， $R_a \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H 、 C_mH_{2m+1} ($m=1 \sim 15$)、 OC_pH_{2p+1} ($p=1 \sim 15$)、 $CH_2[OC_2H_4]_nOCH_3$ ($n=1 \sim 30$)、及 $[OC_2H_4]_qOCH_3$ ($q=1 \sim 30$) 組成的群組。

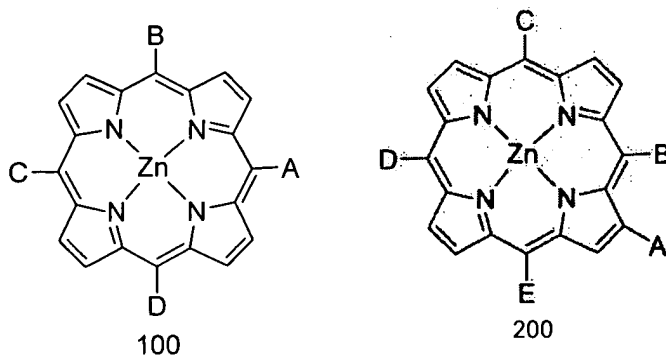
【實施方式】

利用下文中所提出的實施例，可使本發明的技術內容、特點、及功效更清楚地呈現出來。在以下的敘述中，可能會提出一些特定細節，以幫助了解本發明。然而熟悉此項技藝者應當理解，即

使缺少了某些或全部的該些特定細節，本發明依然可以實施。而在其它例子中，則並未詳細地描述熟知的化學反應步驟或結構，以避免不必要地模糊了本發明的精神所在。

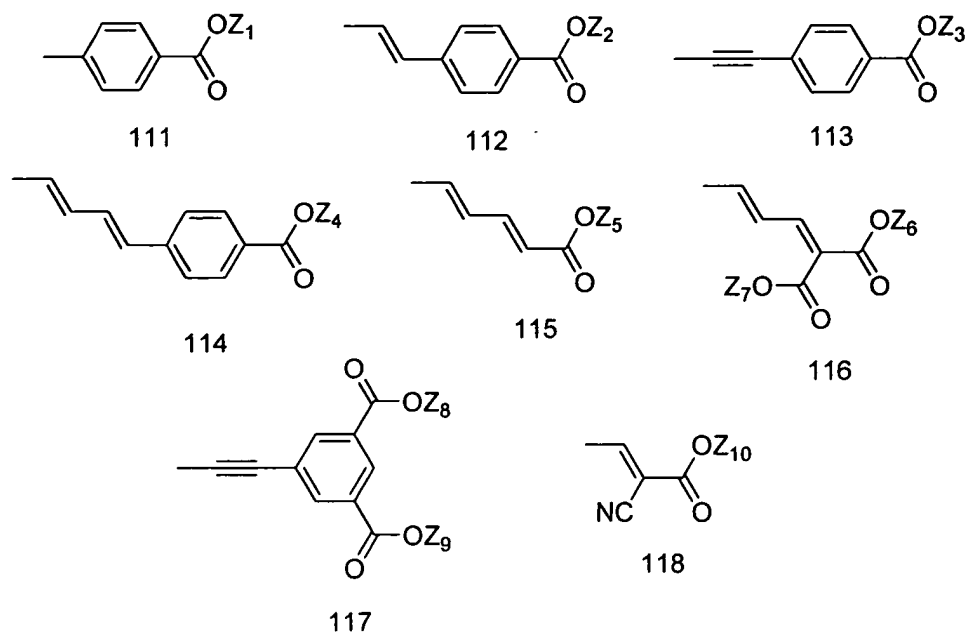
在染料敏化太陽能電池中，光敏染料連接到半導體（例如 TiO_2 ）表面的方式、以及光敏染料的結構，都會影響光電轉換效率。因此，本發明提出多種基於紫質的光敏染料，在紫質環接上一錨定基（anchoring group），用來連接到半導體表面。在一實施例中，該錨定基含有羧基 $-\text{COOH}$ 或羧根離子 $-\text{COO}^-$ 。為了加強紫質環在可見光區的吸收，可將紫質環接上數個可延伸 π 共軛系統的取代基，使得吸收峰主峰（S-band）及次峰（Q-band）變寬並且產生紅移現象（red shift）。在一實施例中，該取代基為推電子基團。此外，敏化光電流的產生效率，會因為光敏染料聚集在半導體表面而降低。因此可以在紫質環接上較大的取代基，例如 3,5-二第三丁基苯基，以避免光敏染料的聚集。但體積龐大的取代基可能導致立體阻障現象，造成光敏染料不易吸附在半導體表面上。因此，可在紫質環和錨定基之間增加合適的连接基團，以提供較長的錨定基而便於吸附在半導體表面上，同時也能協助將電子從受激的染料分子傳遞到半導體表面。在一實施例中，該连接基團為乙炔基團。此外，也可以使用光敏染料的共同吸附物，以避免光敏染料的聚集。在一實施例中，該共同吸附物為鵝去氧膽酸（CDCA, chenodeoxycholic acid）。

基於上述原則，本發明提出一種用於染料敏化太陽能電池的光敏染料，此光敏染料為一基於紫質的鋅金屬錯合物，其通用分子式如式（100）或（200）所示：

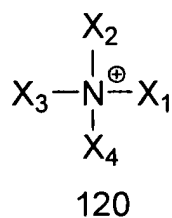


其中 A 係做為錨定基，選自於式 (111) ~ (118) 組成的群

組，

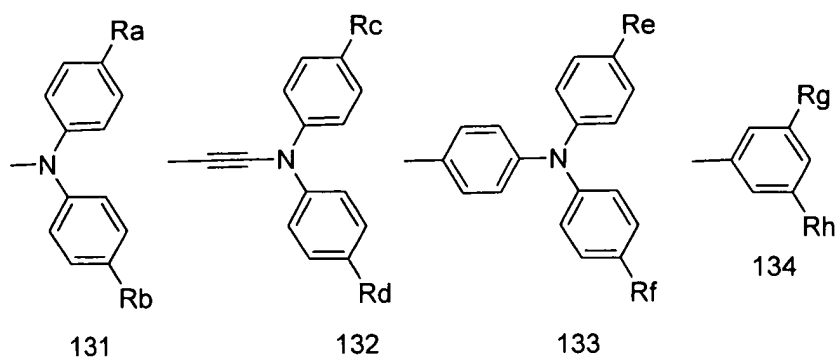


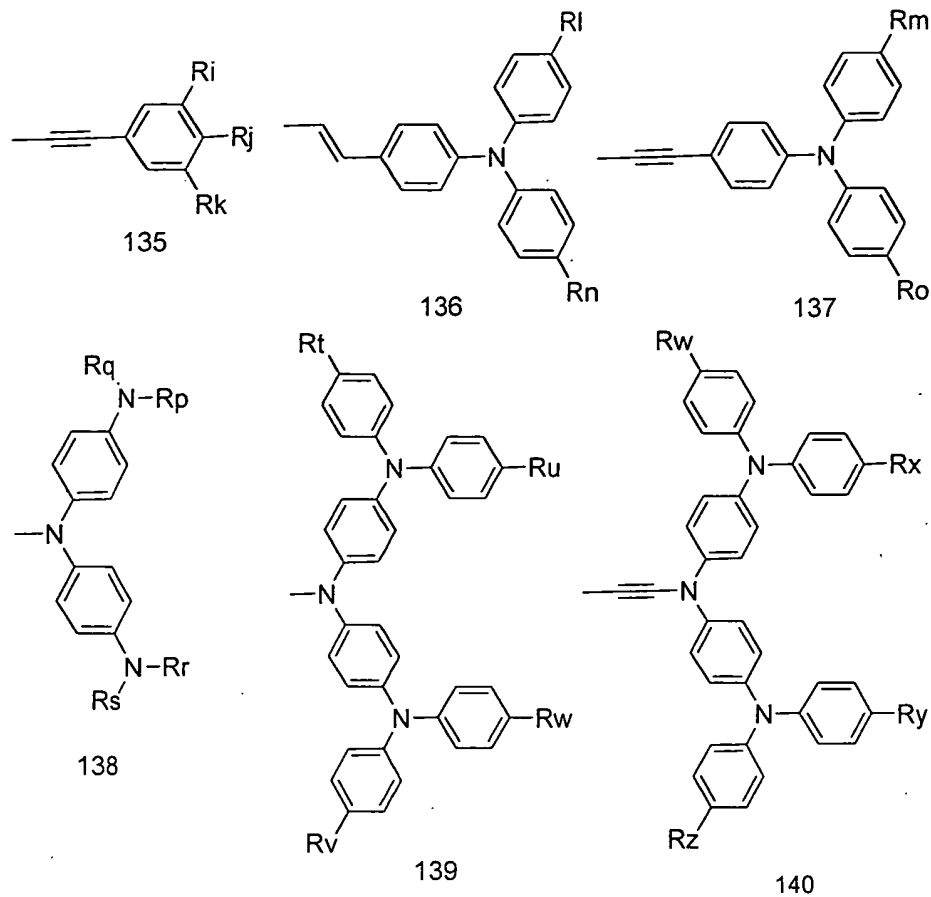
其中 $Z_1 \sim Z_{10}$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基 (其結構如下列的式 (120) 所示)，



其中 $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$)，

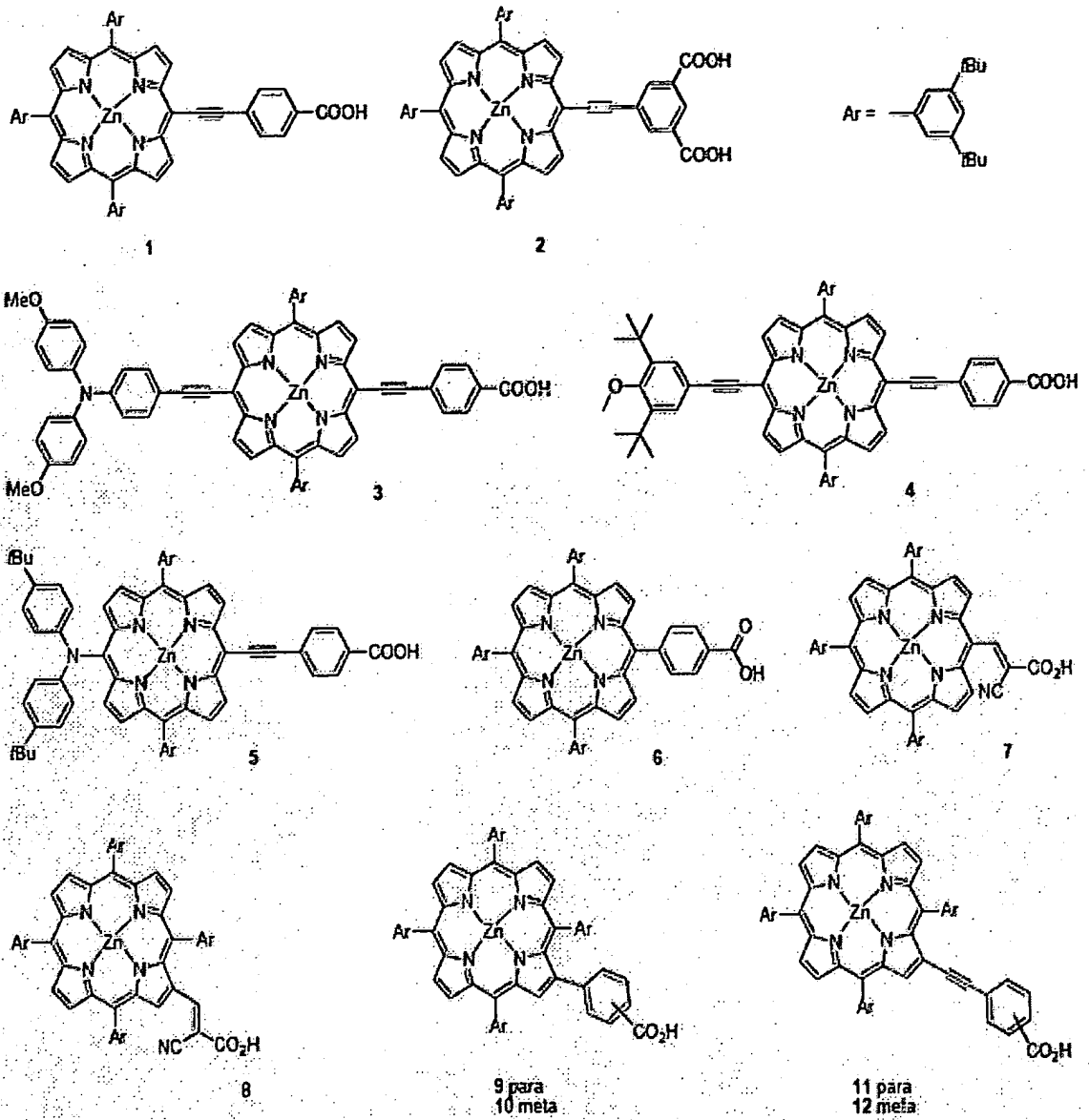
其中 B、C、D、及 E 係相同或不同的取代基，選自於式 (131) ~ (140) 組成的群組，



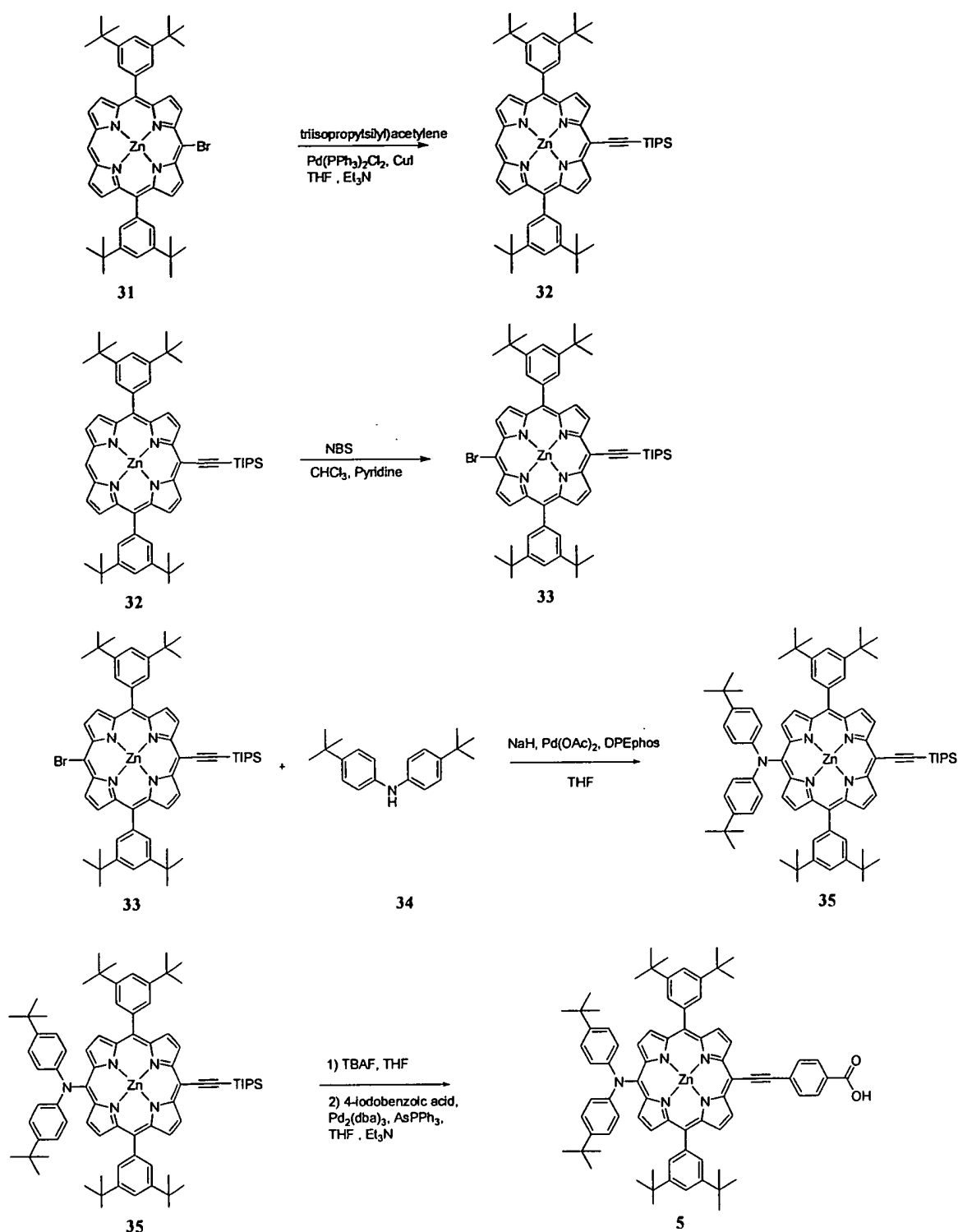


其中， $R_a \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H 、 C_mH_{2m+1} ($m=1 \sim 15$)、 OC_pH_{2p+1} ($p=1 \sim 15$)、 $CH_2[OC_2H_4]_nOCH_3$ ($n=1 \sim 30$)、及 $[OC_2H_4]_qOCH_3$ ($q=1 \sim 30$) 組成的群組。

以下將列舉數個實施例，以說明本發明的紫質光敏染料 1~12 (其結構如下) 之合成方式。應當了解，這些實施例僅為說明之用，並非用來限制本發明的範圍。



〈實例一〉紫質光敏染料 5 的合成



首先，參考以上的反應式，以紫質光敏染料 5（以下稱之為 ZnP-5）為例。在氮氣下，將 373 毫克的紫質化合物 31（其合成方式可參照 Ka, J. W. et al., *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4609、Plater, M. J. et al., *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 2405、及 Susumu, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8550 之文獻）放置於乾燥雙頸瓶中，並加入

80 毫升的除水四氫呋喃 (THF) 及 26.8 毫升的除水三乙基胺 (Et₃N), 以磁石攪拌溶液, 並以氮氣除氧 10 分鐘。除氧後將 32.1 毫克的二氯二(三苯膦)化鈦 (Pd(PPh₃)₂Cl₂, Strem Chemicals, Inc.)、8.7 毫克的碘化銅(I) (CuI, Strem Chemicals, Inc.)、以及 0.67 毫升的(三異丙基矽)乙炔 ((triisopropylsilyl)acetylene, Acros Organics, Inc.) 加入瓶中。加熱到迴流溫度反應 2 小時, 然後冷卻至室溫。利用減壓濃縮去除溶劑, 並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷: 正己烷 = 1:4), 再利用二氯甲烷/ 甲醇再結晶, 可得到 341.4 毫克的紫質化合物 32, 其產率為 80%。

取 100 毫克紫質化合物 32 置於雙頸瓶中並利用氮氣保護, 加入 65 毫升的除水氯仿 (CHCl₃) 及 6.5 毫升的除水吡啶 (pyridine), 以磁石攪拌溶液, 並以氮氣除氧 10 分鐘。加入 37 毫克的 N-溴琥珀醯亞胺 (NBS, N-bromosuccinimide, Acros Organics, Inc.) 進行溴化反應 10 分鐘後, 加入 1.0 毫升丙酮終止反應。利用減壓濃縮去除溶劑, 並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷: 正己烷 = 1:4), 再利用二氯甲烷/ 甲醇再結晶, 可得 95 毫克紫質化合物 33, 其產率為 88%。

取 50 毫克的化合物 34 (其合成方式可參照 Zhao, H, et al., *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 4421) 及 16.8 毫克的氫化鈉 (NaH) 置於雙頸瓶中並利用氮氣保護, 加入 10 毫升除水 THF 後, 利用磁石攪拌 3 分鐘。加入 50 毫克的紫質化合物 33、2.2 毫克的醋酸鈦 (II) (Pd(OAc)₂, Strem Chemicals, Inc.) 及 8 毫克的二[(2-二苯膦)苯]醚 (DPEphos, Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether, Acros Organics, Inc.), 以氮氣除氧 10 分鐘, 然後加熱迴流 5 小時後冷卻到室溫。利用減壓濃縮去除溶劑, 並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷: 正己烷 = 1:4), 再利用二氯甲烷/ 甲醇再結晶, 可得 30 毫克紫質化合物 35, 其產率為 50%。

取 23.2 毫克的紫質化合物 35 置於雙頸瓶中並利用氮氣保護, 加入 4 毫升的 THF, 再加入 0.080 毫升的氟化四正丁銨 (TBAF, tetrabutylammonium fluoride, 1 M in THF, Acros Organics, Inc.),

隨後在室溫下利用磁石攪拌反應 30 分鐘。利用減壓濃縮去除溶劑，然後以 H₂O 和二氯甲烷萃取，並收集有機層，以無水硫酸鈉除水後，利用抽氣過濾硫酸鈉。收集濾液到雙頸瓶中，並利用減壓濃縮去除溶劑，然後加入 5 毫克的對碘苯甲酸 (4-iodobenzoic acid, Acros Organics, Inc.) 並用氮氣保護。再將 5 毫升除水 THF 及 1 毫升除水 Et₃N 注入瓶中，以氮氣除氧 10 分鐘。加入 2.2 毫克的三(二亞苺基丙酮)二鈀(0) (Pd₂(dba)₃, tris(dibenzylideneacetone)dipalladium(0), Strem Chemicals, Inc.) 及 6 毫克的三苯膦 (AsPh₃, Acros Organics, Inc.)，加熱迴流 2 小時後冷卻至室溫。利用減壓濃縮去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷：甲醇 = 9：1)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 14 毫克的 ZnP-5，其產率為 62%。

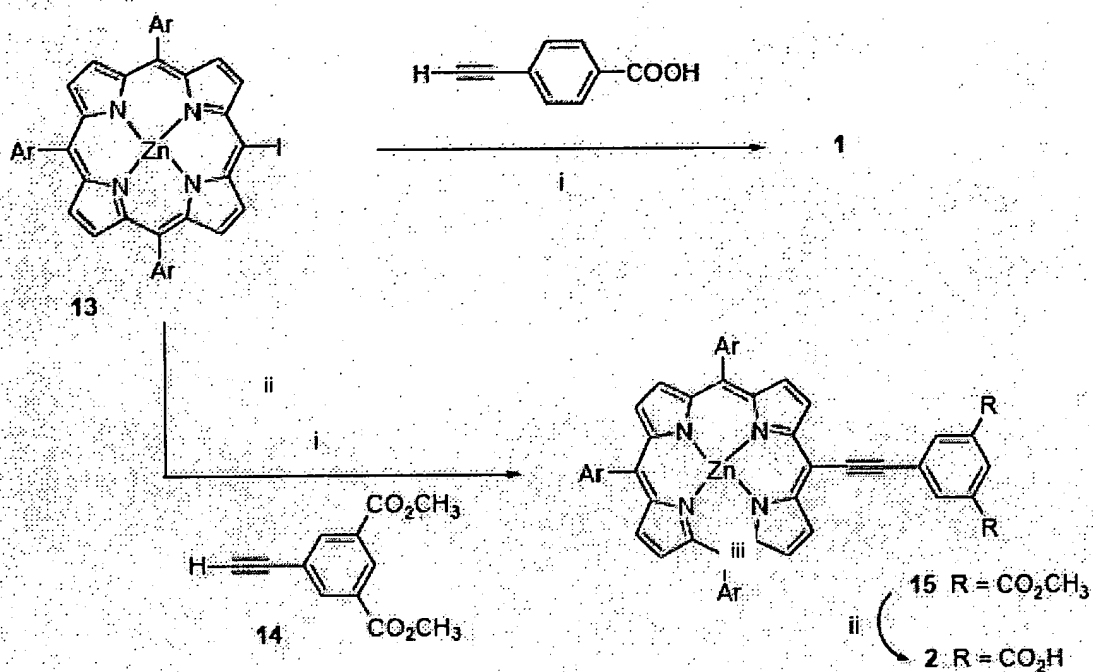
〈實例二〉紫質光敏染料 1、2 的合成

如下列反應式所示，取 21 毫克的紫質碘化物 13 及 4.4 毫克的 4-羧苯乙炔 (4-ethynylbenzoic acid)，加入除水 THF 2 毫升及 Et₃N 1 毫升，並以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 4.6 毫克的四(三苯膦)化鈀 (Pd(PPh₃)₄)、0.4 毫克的 CuI。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 2 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷：正己烷 = 9：1)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 19.4 毫克的紫質光敏染料 1 (ZnP-1)，其產率為 90%。

此外，取 10 毫克的紫質碘化物 13 及 6.5 毫克的 5-乙炔-間苯二甲酸二甲酯 14，加入除水 THF 5 毫升及 Et₃N 1 毫升，並以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 2.2 毫克 Pd₂(dba)₃、6 毫克的 AsPh₃。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 1 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷：正己烷 = 4：6)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 10.4 毫克的紫質化合物 15，其產率為 90%。

將 23 毫克紫質化合物 15、1 毫升氫氧化鈉 (0.5 M)、5 毫升 THF、及 2 毫升甲醇的混合物加熱至迴流溫度反應 4 小時。待溶

液冷卻到 25°C 後，以 H₂O 和二氯甲烷萃取。收集有機層，並且以 10 毫升 HCl (1%) 及 H₂O (10 毫升，三次) 清洗。在真空中去除溶劑，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 22.2 毫克的紫質光敏染料 2 (ZnP-2)，其產率為 99%。



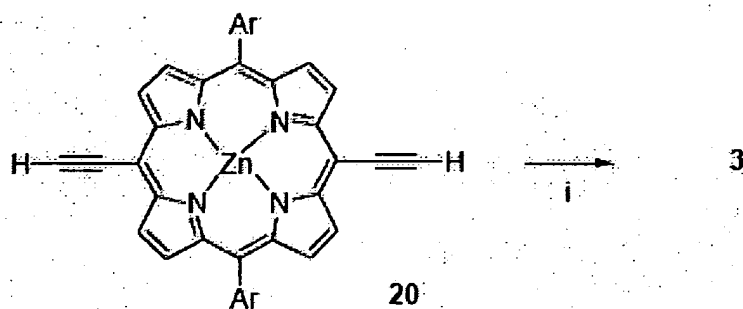
i) Pd(PPh₃)₄, CuI, THF, NEt₃, 迴流. ii) Pd₂(dba)₃, AsPh₃, THF, NEt₃, 迴流.
iii) NaOH, THF, MeOH, 迴流

(實例三) 紫質光敏染料 3、4 的合成

取 16 毫克的紫質化合物 20，10.4 毫克的 N,N-二(4-甲氧苯基)-4'-碘苯胺 19、及 4 毫克的對碘苯甲酸、加入除水 THF 10 毫升及 NEt₃ 2 毫升。以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 4.4 毫克 Pd₂(dba)₃、12 毫克的 AsPh₃。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 2.5 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂, 沖提液為二氯甲烷: 甲醇 = 9:1)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 9.8 毫克的紫質光敏染料 3 (ZnP-3)，其產率為 40%。

類似地，取 16 毫克的紫質化合物 20、8.3 毫克的 5-碘-2-甲氧基-1,3-二(第三丁基)苯

(5-iodo-2-methoxy-1,3-di-tert-butylbenzene)、及 4 毫克的對碘苯甲酸、加入除水 THF 10 毫升及 NEt_3 2 毫升。以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 4.4 毫克 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、12 毫克的 AsPh_3 。利用類似於 ZnP-3 的合成方式，加熱到迴流溫度反應 4 小時後，再進行純化，可得到 8.2 毫克的紫質光敏染料 4 (ZnP-4)，其產率為 36%。



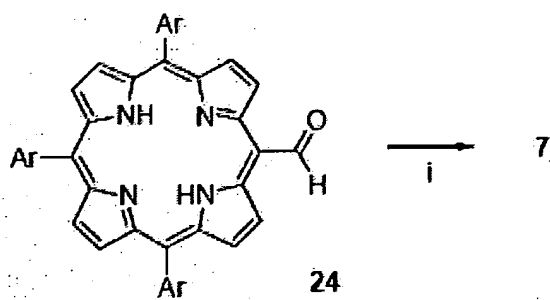
i) 4-iodobenzoic acid, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, AsPh_3 , THF, NEt_3 , 迴流

(實例四) 紫質光敏染料 6 的合成

此外，根據文獻上所記載的類似方式合成紫質光敏染料 6 (C. Luo et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535)。

(實例五) 紫質光敏染料 7 的合成

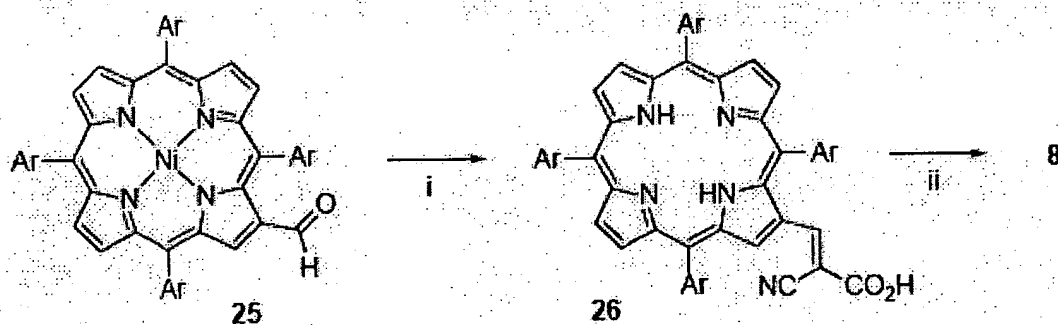
如下列反應式所示，將 36 毫克的紫質化合物 24、18 毫克的氰乙酸、0.13 毫升的哌啶(piperidine)、及 10 毫升乙腈(acetonitrile)之混合物，加熱到迴流溫度反應 6 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO_2 ，沖提液為二氯甲烷：甲醇 = 9：1)。隨後利用二水合醋酸鋅 ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 進行鋅插入反應，可得到 41 毫克的紫質光敏染料 7 (ZnP-7)，其產率為 99%。



i) Piperidine, acetonitrile, cyanoacetic acid, 迴流; 然後 $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOH , CH_2Cl_2 , 室溫.

(實例六) 紫質光敏染料 8 的合成

如下列反應式所示，將 45.8 毫克的紫質化合物 25、18 毫克的氰乙酸、0.13 毫升的哌啶 (piperidine)、5 毫升乙腈 (acetonitrile)、及 5 毫升二氯乙烷之混合物，加熱到迴流溫度反應 6 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO_2 ，沖提液為二氯甲烷：甲醇 = 9:1)。利用 2 毫升硫酸及 2 毫升二氯甲烷的混合物進行去金屬反應 10 分鐘。將此溶液加入 10 毫升 H_2O 及 10 毫升二氯甲烷，並收集有機層。在真空中去除溶劑可得到化合物 26，再利用二水合醋酸鋅進行鋅插入反應。將粗產物利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 33 毫克的紫質光敏染料 8 (ZnP-8)，其產率為 70%。



i) Piperidine, acetonitrile, cyanoacetic acid, 迴流; 然後 H_2SO_4 . ii) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MeOH , CH_2Cl_2 , 室溫.

(實例七) 紫質光敏染料 9、10、11、12 的合成

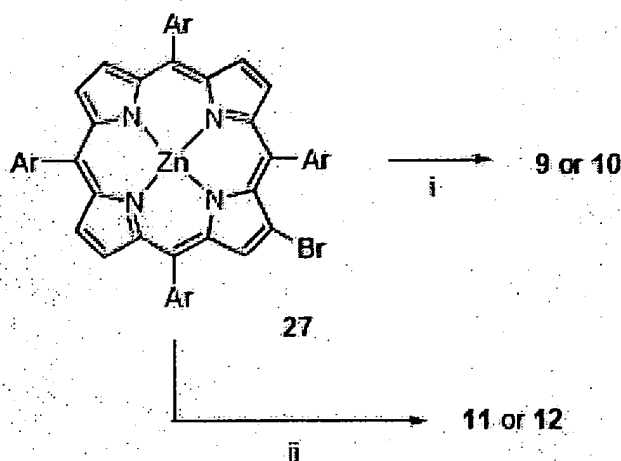
根據 J. P. C. Tomé et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 257 之文獻，將 5, 10, 15, 20-四 (3, 5-二-第三丁基苯基) 紫質與 NBS 進行溴化反應後，接著進行鋅插入反應，可得到紫質化合物 27。

如下列反應式所示，取 21.3 毫克的紫質化合物 27、20 毫克的對苯甲酸甲酯硼酸 (4-methylbenzoate boronic acid)、及 0.1 毫升碳酸鉀水溶液 (1 M)，加入 10 毫升乙二醇甲基醚 (ethanediol methyl ether)，並以氮氣除氧 10 分鐘，然後加入 8 毫克的 Pd(PPh₃)₄。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 18 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂，沖提液為二氯甲烷：正己烷 = 4:6)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 11 毫克的中間產物，其產率為 45%。將此中間產物利用類似於 ZnP-2 的合成方式，於鹼性條件下 (氫氧化鈉 / THF / 甲醇) 進行水解反應後，再加以純化，可得到紫質光敏染料 9 (ZnP-9)，其產率為 99%。

此外，取 28 毫克的紫質化合物 27、20 毫克的間苯甲酸甲酯硼酸 (3-methylbenzoate boronic acid)、及 0.1 毫升碳酸鉀水溶液 (1 M)，加入 10 毫升乙二醇甲基醚，並以氮氣除氧 10 分鐘，然後加入 8 毫克的 Pd(PPh₃)₄。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 18 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂，沖提液為二氯甲烷：正己烷 = 4:6)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 12.4 毫克的中間產物，其產率為 50%。將此中間產物利用類似於 ZnP-2 的類似方式，於鹼性條件下 (氫氧化鈉 / THF / 甲醇) 進行水解反應後，再加以純化，可得到紫質光敏染料 10 (ZnP-10)，其產率為 99%。

取 24 毫克的紫質化合物 27、29.2 毫克的 4-羧苯乙炔，加入除水 THF 10 毫升及 NEt₃ 2 毫升，並以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 9.2 毫克 Pd₂(dba)₃、及 24.5 毫克的 AsPh₃。在氮氣環境下加熱到迴流溫度反應 24 小時。在真空中去除溶劑，並利用管柱層析法純化 (SiO₂，沖提液為二氯甲烷：甲醇 = 9:1)，再利用二氯甲烷 / 甲醇再結晶，可得到 7.6 毫克的紫質光敏染料 11 (ZnP-11)，其產率為 30%。

取 24 毫克的紫質化合物 27、29.2 毫克的 3-羧苯乙炔 (3-ethynylbenzoic acid)，加入除水 THF 10 毫升及 NEt_3 2 毫升，並以氮氣除氧 10 分鐘；然後加入 9.2 毫克 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、及 24.5 毫克的 AsPh_3 。利用類似於 ZnP-11 的合成方式，加熱到迴流溫度反應 24 小時後，再進行純化，可得到 8.3 毫克的紫質光敏染料 12 (ZnP-12)，其產率為 33%。



i) methylbenzoate boronic acid, $\text{K}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, ethandiol methyl ester, 迴流; 然後 NaOH , THF, MeOH, 迴流. ii) ethynylbenzoic acid, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, AsPh_3 , THF, NEt_3 , 迴流

將紫質光敏染料 ZnP-1 ~ ZnP-12 溶解在二氯甲烷 / 吡啶 (100:1) 溶液中，放入紫外光 / 可見光吸收光譜儀中進行量測，所得之吸收數據如表 1 所示。此外，文獻中較具有代表性的光敏染料為 Grätzel 等人提出的多吡啶鈦錯合物 N3 (M. Grätzel, *J. Photochem. A*, **2004**, *164*, 3 及 M. K. Nazeeruddin et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382)。因此，為了比較吸收光譜，也一併量測了 N3 的吸收光譜。

表一

光敏染料	吸收波峰 / nm (吸收係數 / $10^3\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
ZnP-1	445 (282), 579 (9.5), 636 (24.8)
ZnP-2	445 (231), 582 (8.2), 632 (19.4)
ZnP-3	451 (117), 680 (30.6)
ZnP-4	454 (283), 668 (51.0)
ZnP-5	448 (194), 601 (8.3), 654 (29.7)
ZnP-6	430 (616), 565 (20.7), 605 (14.7)
ZnP-7	455 (106), 571 (7.1), 636 (8.4)
ZnP-8	451 (129), 564 (11.7), 613 (11.1)
ZnP-9	434 (326), 567 (12.9), 607 (7.7)
ZnP-10	433 (409), 566 (16.3), 609 (10.7)
ZnP-11	442 (348), 574 (21.0), 618 (13.0)
ZnP-12	444 (375), 575 (25.1), 618 (16.3)
N3	314 (482), 389 (140), 534(142)

接著，以本發明之紫質光敏染料來製造染料敏化太陽能電池，並測量其光伏特性。以 ZnP-5 做為紫質光敏染料為例，先利用溶膠凝膠法製備 TiO_2 奈米粒子（大小 $\sim 20\text{ nm}$ ），並將 TiO_2 奈米粒子以網板印刷在具有氟摻雜的氧化錫（FTO）玻璃基板上。 TiO_2 膜（厚度 $\sim 9\text{ nm}$ 、活性區域 0.16 cm^2 ）的結晶化係利用兩階段退火來進行：在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱 5 分鐘之後，接著在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱 30 分鐘。然後將 TiO_2 膜浸泡在 TiCl_4 水溶液中（ 50 mM 、 $70\text{ }^\circ\text{C}$ ）30 分鐘，再利用前述的兩階段熱處理，以進行電極的最終退火。在一實施例中，將電極浸泡在含有鵝去氧膽酸（ 20 mM ）的 ZnP-5 / 乙醇溶液中（ 20 mM 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ）兩小時，以使染料吸附在 TiO_2 膜上。利用旋轉塗佈法將 H_2PtCl_6 溶液滴在 FTO 玻璃上，並在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 加熱 15 分鐘，可得到鉑相對電極。為了防止短路發生，兩個電極係組裝成夾心型的電解槽，並且以熱熔膜（SX1170，Solaronix，25

m)加以密封。根據文獻 Q. Wang et al., *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397 所揭示之方式，製備含有 0.1 M LiI / 0.05 M I₂ / 0.6 M BMII / 0.5 M 4-第三丁基吡啶的乙腈及戊腈混合物（體積比為 1:1）做為電解液。最後將電解液填入兩電極間的空間，再將注入口密封，便完成本發明之染料敏化太陽能電池的製備。在此實施例中，ZnP-5 與鵝去氧膽酸的濃度比例為 1:1。在其它實施例中，也可以改變 ZnP-5 與鵝去氧膽酸的濃度比例。

此外，為了比較之用，也以上述的相同方式來製造 N3 染料的染料敏化太陽能電池。

接著，量測 ZnP-5 及 N3 染料敏化太陽能電池的光伏特性及可見光吸收光譜。利用大氣光程為 1.5 的太陽光模擬器

(Newport-Oriel 91160) 量測 ZnP-5 及 N3 的電流對電壓曲線，可推知染料敏化太陽能電池裝置的效能。太陽光模擬器利用濾光鏡及其它光學元件來模擬具有大氣光程 1.5 的太陽輻射，可將輸出強度均勻的分佈、照射在一大面積上。當以太陽光模擬器照射染料敏化太陽能電池裝置時，利用電腦控制的電源電錶(Keithley 2400)傳送電壓給該裝置，並讀取每一步驟的相對應光電流。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。

在此實施例中，係使用鵝去氧膽酸做為紫質光敏染料之共同

吸附物，以防止紫質光敏染料在 TiO_2 表面上聚集。因此，也改變 ZnP-5 與鵝去氧膽酸的濃度比例為 1:0、1:1、1:2、1:4、及 1:10，以尋找一最佳條件，使 ZnP-5 較不易聚集，進而增加光轉換效率。

量測所得的紫質光敏染料 (ZnP-5) 與習知光敏染料 (N3) 吸附在 TiO_2 薄膜上之可見光吸收譜如圖 1 (a) 所示，其相對應之光電流—電壓曲線如圖 1 (b) 所示，而其相對應之光伏參數則如表二所示。

表二

光敏染料 [ZnP-5]:[CDCA]	短路電流 mA cm^{-2}	開路電壓 mV	填充因子	轉換效率 (η) %
1:0	12.22	686	0.645	5.4
1:1	14.33	710	0.594	6.0
1:2	13.22	708	0.640	6.0
1:4	12.05	710	0.662	5.7
1:10	11.23	701	0.668	5.3
N3	12.08	756	0.666	6.1

由表二可知，當利用大氣光程為 1.5 的太陽光模擬器進行量測時，以 1:1 或 1:2 的濃度比例 (ZnP-5：鵝去氧膽酸) 組成之 ZnP-5 染料電池裝置，與由 N3 光敏染料製成的裝置相比，其整體轉換效率相差無幾。

另外，將上述量測所得的 ZnP-5 與 N3 染料電池之可見光吸收圖譜相比，如圖 1 (a) 所示，可發現 N3 的吸收峰之最大波長約為 530 nm；而 ZnP-5 因為具有上述式 (131) ~ (140) 所示之特殊基團其中之一，故其次峰 (Q-band) 往右移動到 650 nm，且具有比 N3 更高的吸收係數。故在可見光區，ZnP-5 具有比 N3 更長的吸收波長、以及更高的吸收係數。

再回頭參考表一的吸收數據，可發現本發明的紫質光敏染料因為具有前述式 (131) ~ (140) 所示之特殊基團其中之一，所以

在可見光區的吸收波長更長、且吸收係數更好，特別適用於室內的人工光源之吸收。且本發明中提出的紫質光敏染料並非鈦錯合物，因此具有成本較低、安全性較佳的優點。

以上所述，僅為本發明之數個實施例，並非用來限定本發明的實施範圍，本發明之範圍由附加於下的申請專利範圍所界定。所有根據本發明之內容及精神所作的意義相等之變化或修改，均應包含於本發明之中。

【圖式簡單說明】

圖 1 (a) 顯示本發明的紫質光敏染料 (ZnP-5) 與習知光敏染料 (N3) 吸附在 TiO_2 薄膜上之可見光吸收圖譜。

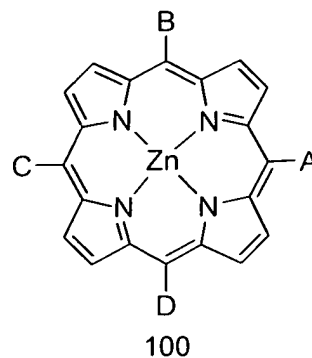
圖 1 (b) 顯示圖 1 (a) 的相對應之元件光電流—電壓曲線圖。

【主要元件符號說明】

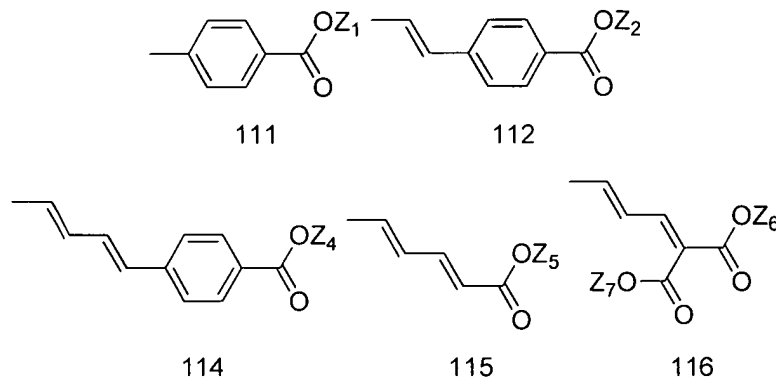
無。

七、申請專利範圍：

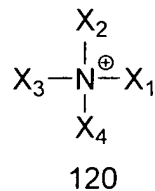
1. 一種用於染料敏化太陽能電池的染料，其通用分子式如式 (100) 所示：



其中 A 係表示式 (111) ~ (112) 及 (114) ~ (116) 其中之一，

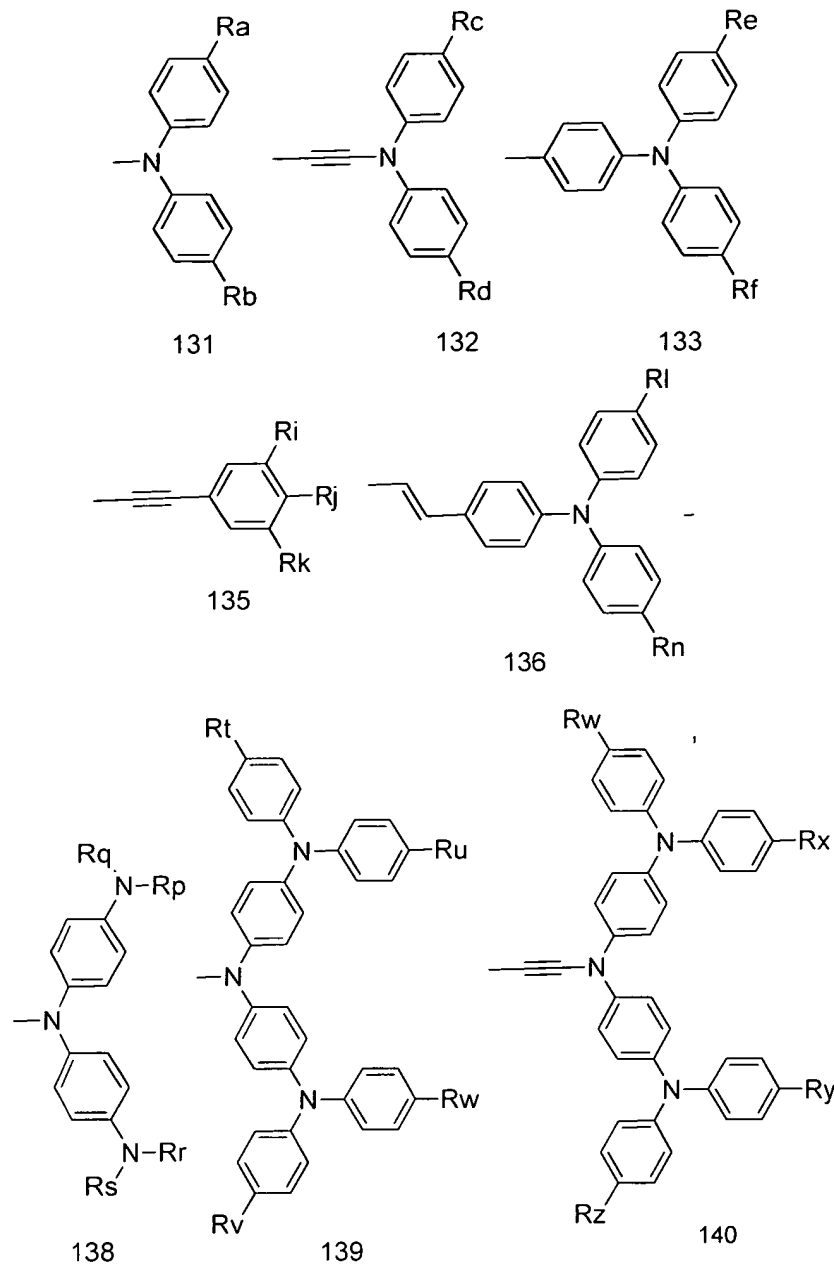


其中 Z_1 、 Z_2 、 $Z_4 \sim Z_7$ 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基（其結構如下列的式 (120) 所示），



其中 $X_1 \sim X_4$ 分別獨立地表示 $C_m H_{2m+1}$ ($m=1 \sim 6$)，

其中 B、C、D 係相同或不同的取代基，選自於式 (131) ~ (133)、(135)、(136)、(138) ~ (140) 組成的群組，



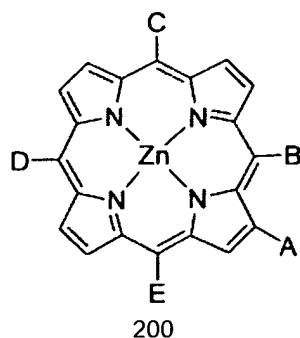
其中， $R_a \sim R_f$ 、 $R_i \sim R_l$ 、 R_n 、 $R_p \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H 、 C_mH_{2m+1} ($m=1 \sim 15$)、 OC_pH_{2p+1} ($p=1 \sim 15$)、 $CH_2[OC_2H_4]_nOCH_3$ ($n=1 \sim 30$)、及 $[OC_2H_4]_qOCH_3$ ($q=1 \sim 30$) 組成的群組。

2. 如申請專利範圍第 1 項之用於染料敏化太陽能電池的染料，其中 B、C、D 係表示式 (131)。

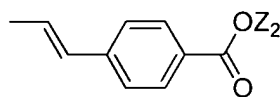
3. 如申請專利範圍第 2 項之用於染料敏化太陽能電池的染料，其中 R_a 及 R_b 係表示 C_mH_{2m+1} ($m=1 \sim 15$) 或 OC_pH_{2p+1} ($p=1 \sim 15$)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之用於染料敏化太陽能電池的染料，其中 R_a 及 R_b 係三級丁烷基或 $-C_6H_{13}$ 。

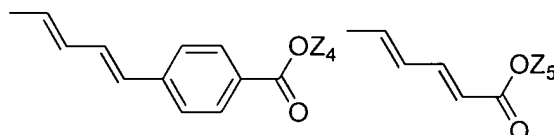
5. 一種用於染料敏化太陽能電池的染料，其通用分子式如式 (200) 所示：



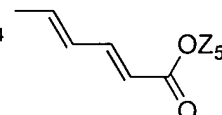
其中 A 係表示式 (112)、(114)、(115)、(117) 其中之一，



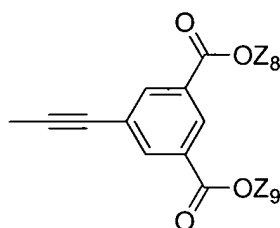
112



114

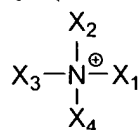


115



117

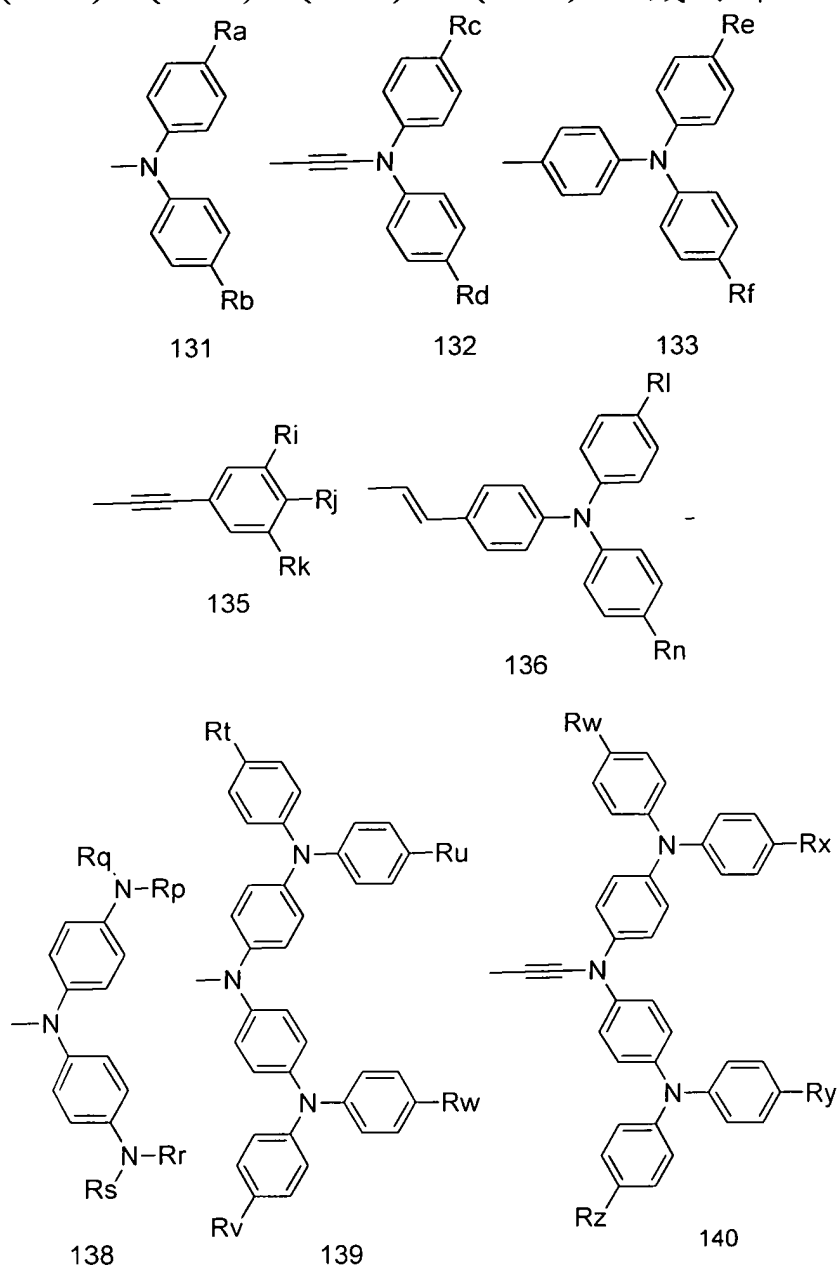
其中 Z_2 、 Z_4 、 Z_5 、 Z_8 、 Z_9 分別獨立地表示為 H、Li、Na、或四烷基銨基（其結構如下列的式 (120) 所示），



120

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

其中 B、C、D、E 係相同或不同的取代基，選自於式 (131) ~ (133)、(135)、(136)、(138) ~ (140) 組成的群組，



其中， $R_a \sim R_f$ 、 $R_i \sim R_l$ 、 R_n 、 $R_p \sim R_z$ 係獨立地選自於由 H 、 C_mH_{2m+1} ($m=1 \sim 15$)、 OC_pH_{2p+1} ($p=1 \sim 15$)、 $CH_2[OC_2H_4]_nOCH_3$ ($n=1 \sim 30$)、及 $[OC_2H_4]_qOCH_3$ ($q=1 \sim 30$) 組成的群組。

6. 如申請專利範圍第 5 項之用於染料敏化太陽能電池的染料，其中 B、C、D、E 係表示式 (131)。

7. 如申請專利範圍第 6 項之用於染料敏化太陽能電池的染

料，其中 R_a 及 R_b 係表示 C_mH_{2m+1} ($m=1\sim 15$) 或 OC_pH_{2p+1} ($p=1\sim 15$)。

8. 如申請專利範圍第 7 項之用於染料敏化太陽能電池的染料，其中 R_a 及 R_b 係三級丁烷基或 $-C_6H_{13}$ 。

八、圖式：

圖式

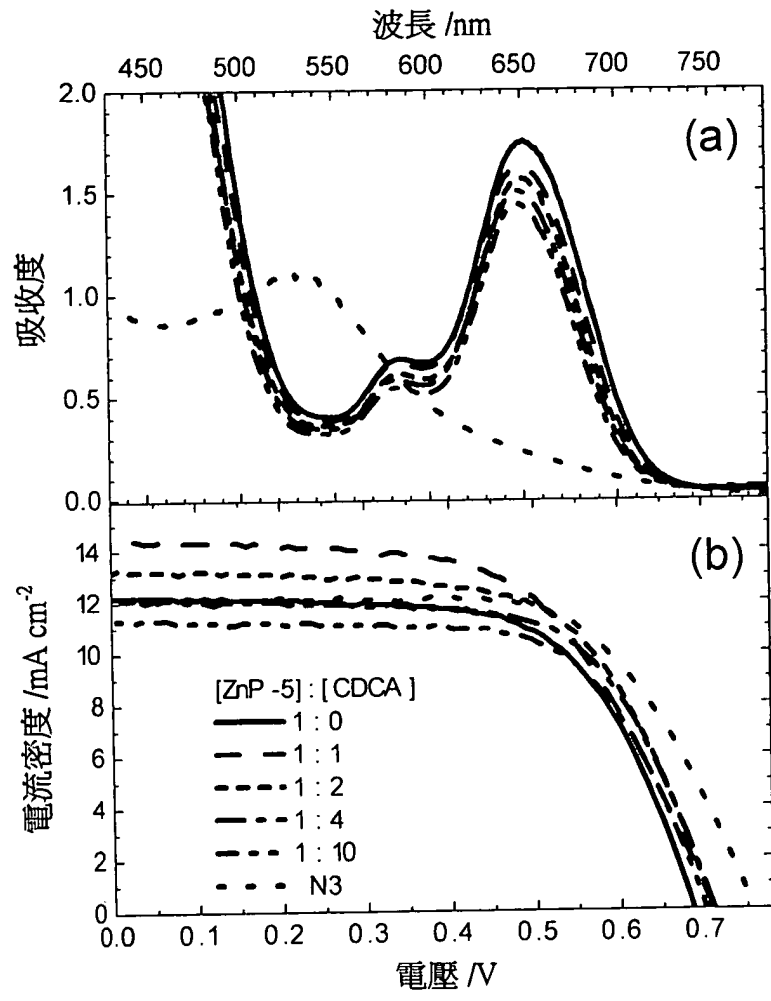


圖 1