



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104053990 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201280067269. 0

(22) 申请日 2012. 12. 28

(30) 优先权数据

2012-011633 2012. 01. 24 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 07. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/084120 2012. 12. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/111512 JA 2013. 08. 01

(73) 专利权人 株式会社岛津制作所

地址 日本京都府京都市中京区西之京桑原
町1番地

(72) 发明人 中山大介

(74) 专利代理机构 上海市华诚律师事务所
31210

代理人 肖华

(51) Int. Cl.

G01N 30/88(2006. 01)

C09B 57/10(2006. 01)

C09B 67/54(2006. 01)

G01N 30/26(2006. 01)

H01M 14/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101124259 A, 2008. 02. 13,

CN 101763945 A, 2010. 06. 30,

CN 101855739 A, 2010. 10. 06,

CN 102015820 A, 2011. 04. 13,

EP 1408090 A1, 2004. 04. 14,

EP 2061102 A1, 2009. 05. 20,

US 2003/0127129 A1, 2003. 07. 10,

US 2004/0096397 A1, 2004. 05. 20,

US 2008/0274303 A1, 2008. 11. 06,

WO 2010/058859 A1, 2010. 05. 27,

WO 2011/065395 A1, 2011. 06. 03,

WO 2011/115995 A2, 2011. 09. 22,

PENG WANG et al. A stable

quasi-solid-state dye-sensitized solar cell with an amphiphilic ruthenium sensitizer and polymer gel electrolyte. 《Nature Materials》. 2003, 第2卷

陈秀英. 新型3H吡啶荧光菁染料的合成与性能研究. 《中国博士学位论文全文数据库(工程技术I辑)》. 2006, (第08期),

裴娟等. 含双吸电子基团的三苯胺染料在太阳能电池中的应用. 《物理化学学报》. 2008, 第24卷(第11期),

审查员 陈群霞

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

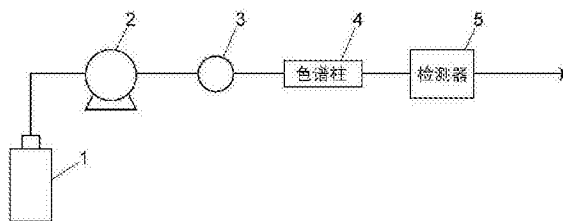
(54) 发明名称

有机太阳能电池用色素材料的分析方法以及纯化方法

(57) 摘要

将包含色素的试样溶解于有机溶剂得到试样溶液,通过正相液相色谱法对该试样溶液进行分离并进行检测。作为该正相液相色谱法,(B1)使用将由具有极性的修饰基团修饰的基材作为色谱柱填料的分离色谱柱,(B2)将极性有机溶剂中含酸的溶剂作为洗脱液。

CN 104053990 B



1. 一种分析方法,其是从包含色素增感型太阳能电池用的色素的试样中分析所述色素的方法,其特征在于,包括如下工序:

- (A) 提供已将所述试样溶解于有机溶剂的试样溶液的工序;
- (B) 通过正相液相色谱法来分离所述试样溶液的工序;以及
- (C) 对被分离的成分进行检测的工序,

所述正相液相色谱法如下:

- (B1) 使用将由具有极性的修饰基团修饰的基材作为色谱柱填料的分离色谱柱,
- (B2) 将极性有机溶剂中含有酸的溶剂作为洗脱液。

2. 如权利要求 1 所述的分析方法,其特征在于,采用高速液相色谱仪来进行所述正相液相色谱法。

3. 如权利要求 1 所述的分析方法,其特征在于,色谱柱填料的所述修饰基团为从由羟基、氰基以及氨基构成的组中选择的 1 种或者 2 种以上。

4. 如权利要求 1 所述的分析方法,其特征在于,洗脱液中所包含的所述酸是从由乙酸、蚁酸、三氟乙酸以及它们的盐构成的组中选择的 1 种或者 2 种以上。

5. 如权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的分析方法,其特征在于,还包括在所述检测工序 (C) 之后,基于检测结果对作为目标的色素进行分馏的工序,从而进行色素的分馏纯化。

有机太阳能电池用色素材料的分析方法以及纯化方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机太阳能电池用色素材料的分析方法和分馏纯化方法,具体来说,涉及例如为了检定或品质管理而进行的分析、在制造工序的最终阶段的分馏纯化。

背景技术

[0002] 有机太阳能电池用色素材料是指在色素增感型太阳能电池中作为敏化剂而使用的分子色素。作为对这样的分子色素纯化的方法,提出有通过对包含未达到所希望的纯度的分子色素的试样添加碱而将色素转换为水溶型,通过利用反相色谱法对其进行分馏而进行纯化的方法(专利文献1)。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献1

[0005] 专利文献1:日本特表2011-505651号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 有机太阳能电池用的色素材料往往对于水的稳定性较低,采用使用水的反相分离法的话,具有在纯化后色素劣化这样的问题。

[0008] 因此,本发明的目的在于,不使有机太阳能电池用的色素材料劣化就能够进行分析或纯化。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 对于有机太阳能电池用色素,本发明采用不使用水的分离系统进行为了分析或者分馏纯化的分离,采用了作为不使用水的高分离法的基于正相法的色谱法。本发明中作为分析的对象有机太阳能电池用的色素材料是具有一个或者多个羧基等酸性基团的酸性化合物。因此,在采用正相法的情况下,由于在一般的条件下作为固定相的色谱柱填料的极性比流动相的极性高,所以会产生色素对于色谱柱填料的吸附变得过强,无法得到充分的分离这样的问题。

[0011] 因此,在本发明中,为了实施作为酸性化合物的色素材料的分离,对正相色谱法的条件进行以下调整。

[0012] 关于色谱柱填料,以极性基对该基材进行修饰。而且,根据作为试样的色素材料的吸附的程度来选择极性修饰基团的种类。

[0013] 作为洗脱液,使用包含极性有机溶剂和酸的洗脱液。根据试样的吸附的程度来调整洗脱液的溶剂比率和酸的种类、比率。

[0014] 即,本发明的分析方法是包含色素增感型太阳能电池用的色素的试样分析该色素的方法,其包括如下工序:

[0015] (A) 提供已将所述试样溶解于有机溶剂的试样溶液的工序;

[0016] (B) 通过正相液相色谱法来分离所述试样溶液的工序;以及

[0017] (C) 对被分离的成分进行检测的工序。

[0018] 而且,该正相液相色谱法的特征在于,

[0019] (B1) 使用将由具有极性的修饰基团修饰的基材作为色谱柱填料的分离色谱柱,

[0020] (B2) 将极性有机溶剂中含有酸的溶剂作为洗脱液。

[0021] 该分析方法包含分馏纯化方法,该分馏纯化方法通过还包括在检测工序 (C) 之后基于检测结果对作为目标的色素进行分馏的工序来进行色素的分馏纯化。

[0022] 成为对象的色素是色素增感型太阳能电池用的色素,是具有 1 个或者 2 个以上的芳香族杂环配体的金属络合物。

[0023] 该金属络合物中的芳香族杂环配体是多吡啶衍生物或者卟啉衍生物,含有 1 个或 2 个以上与金属结合的氮原子。该金属是 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Th、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、As、Sb 或者 Bi,其中优选为 Ru、Os 或者 Zn。

[0024] 又,该色素具有 1 个或者 2 个以上的酸性基团。该酸性基团为羧基、磺酰基或者磷酸基,优选为羧基。该酸性基团的一部分或者全部根据状态形成与四烷基铵(テトラアルキルアンモニウム)、铵、钠或者钾等一价阳离子的盐。

[0025] 作为色谱柱填料的修饰基团,优选为羟基、氰基或者氨基。修饰一个色谱柱填料的修饰基团并不限定于一个种类,可以同时使用两个种类以上。这些修饰基团根据色素材料的吸附的程度来选择。

[0026] 一般来说,色谱柱填料的修饰基团按照氨基>羟基>氰基的顺序,试样对于色谱柱填充剂的相互作用变强,因此仅作为参考,对于吸附强的色素,采用相互作用较弱的氰基、羟基作为色谱柱填料的修饰基团,对于吸附弱的色素,采用相互作用较强的氨基、羟基作为色谱柱填料的修饰基团。

[0027] 但是,实际上,关于作为色谱柱填料的修饰基团的氨基,由于与色素的羧基的相互作用过强,所以存在使用不适当的情况。

[0028] 作为洗脱液的溶剂是包含 1~8 个碳 (C) 原子的有机溶剂或者其混合物。这样的有机溶剂优选为乙腈等腈类、甲醇等醇类、四氢呋喃等环醚类、二乙醚等醚类、丙酮等酮类、二氯甲烷等卤化碳、甲苯等苯衍生物、乙酸乙酯等酯、或者己烷等烃、或者含有这些溶剂的混合物。

[0029] 一般来说,通过较多地采用极性高的溶剂,洗脱变快。通过采用上述溶剂的液相色谱法对色素进行实际分析,确认分离的状态从而确定溶剂。

[0030] 在大多数情况下,色素所含有的酸性基团与色谱柱填料发生较强的相互作用,由此仅以上述的溶剂无法实现充分的色谱柱分离,因此通过在溶剂中添加 1 种或者多种酸,抑制色素的酸性基团与色谱柱填料的相互作用,使得分离的性能提高。所添加的酸是包含有 1~4 个 C 原子的有机酸,优选为蚁酸或三氟乙酸等羧酸类、磺酸类、亚磷酸类。也可以是如草酸那样具有两个以上酸性基团的有机酸。也可以是这些酸的盐。洗脱液中所包含的酸不限于一个种类,可以同时添加两个种类以上。这些酸或者它们的盐也根据色素材料的吸附程度来选择。例如,色素中所包含的羧基越多,则需要选择酸度越高的酸作为添加于溶剂的酸。

[0031] 在将本发明作为纯化方法进行实施的情况下,必须在分馏后去除溶剂,因此从去除溶剂的观点来看,溶剂的挥发性高者合适,因此作为添加于溶剂的酸,优选为碳数少的酸。因此,首先以蚁酸进行确认,考虑分离度、峰值形状并尝试三氟乙酸,看最终实际得到的数据,确定添加于溶剂的酸以及添加的浓度。

[0032] 根据色素与色谱柱填料的相互作用的强度,以 0.01%~5%的浓度向溶剂添加酸。在相互作用强的情况下以高浓度进行添加。在相互作用小的情况下,可以以低浓度进行添加,也可以以高浓度进行添加。

[0033] 作为正相液相色谱法,优选使用高分辨率的高速液相色谱仪。

[0034] 发明的效果

[0035] 在本发明中,即使是正相色谱法,通过采用被修饰的色谱柱填料和向洗脱液添加酸,可以控制色素对于填料的吸附力,可以得到充分的分离。其结果,与以往的采用反相色谱法的分离法不同,在本发明中不需要为了使用正相色谱法而在洗脱液中使用水,即使在色素材料相对于水不稳定的情况下,也不会由于水而变性。在将本发明适用于分馏纯化方法的情况下,可以防止纯化后的变性,在将本发明适用于分析方法的情况下,可以防止在分析途中的变性从而进行稳定的分析。

附图说明

[0036] 图 1A 是表示一实施例的分析方法中使用的试样的 N3 色素的化学结构式。

[0037] 图 1B 是表示 N3 色素的异构体的化学结构式。

[0038] 图 2 是示出实施了一实施例的分析方法的高速液相色谱仪的概略构成图。

[0039] 图 3 是示出该实施例的 N3 色素的分析结果的色谱仪。

[0040] 图 4 是示出其他实施例的分馏液相色谱仪的概略构成图。

具体实施方式

[0041] 色素在由制造过程被合成之后,通过分馏系统纯化,在纯化后被供给至市场。但是,作为使用于有机太阳能电池的色素,该纯化后的色素的纯度往往不能说是充分的。尤其是没有将异构体充分去除干净的情况比较多。要使用于有机太阳能电池的话,纯度越高越好。

[0042] 本发明的分馏纯化方法可以作为进一步提高包含那样的杂质地被提供至市场的色素的纯度以做成适合使用于有机太阳能电池的色素的方法而适用。

[0043] 又,由于在制造过程被合成之后的色素包含杂质,所以需要在提供给市场之前进行分馏纯化。本发明的分馏纯化方法也能够适用于该市场提供前的分馏纯化工序。

[0044] 以下示出选取用于有机太阳能电池的 N3 色素作为一实施例的试样,采用高速液相色谱仪对 N3 色素进行分离分析的例子。通过液相色谱仪进行的分馏纯化和分析与分离工序和检测是共通的,不同点仅在于在检测后是否根据该结果进行分馏。

[0045] 虽然示出了分析方法作为一实施例,但分析条件可以就原样适用于作为之后的实施例的分馏色谱法。

[0046] N3 色素的结构式在图 1A 中示出。已知 N3 色素中具有异构体。该异构体的结构式在图 1B 中示出。两色素具有四个羧基,一般会牢牢地吸附于正相色谱法所采用的硅胶填

料。

[0047] (试样调制方法)

[0048] 使市售的N3色素溶解于甲醇,以达到1mg/mL的浓度。溶解试样的色素的溶剂并不限定于甲醇。作为溶剂,优选与后段的分馏液相色谱仪中的分馏条件或者分析条件的流动相相同,或者包含构成流动相的成分中的一部分的溶剂。在溶解色素的溶剂(试样溶剂)与流动相无相容性的情况下,由于色素溶液和流动相不混合,恐怕无法正常地进行分离。又,由于在分馏纯化时注入大量的色素溶液,所以在采用洗脱力比流动相高的溶剂(一般是极性更高的溶剂)作为试样溶剂的情况下,试样不是通过流动相分离,而是通过试样溶剂分离,由此恐怕无法正常地进行分离。为了防止该情况,试样溶剂优选采用与构成流动相的成分相同或者包含构成流动相的成分中的一部分的溶剂。进一步地,优选使得试样溶剂的极性不会比流动相高。

[0049] 作为用于分离N3色素的装置,可以使用例如液相色谱仪,优选为高速液相色谱仪。在一实施例中使用的液相色谱仪的概略图在图2中示出。

[0050] 在图2中,为了向分离试样成分的分离色谱柱4供给来自洗脱液容器1的洗脱液而设置有送液泵2,在至分离色谱柱4的洗脱液流路上设置有注入试样的试样注入装置3。为了对由分离色谱柱4分离并洗出的成分进行检测,在与分离色谱柱4的出口相连的流路上设置有检测器5。经过了检测器5的洗出液被排出到排液管。

[0051] (分离条件)

[0052] 试样:N3的甲醇溶液

[0053] 注入量:1 μ L

[0054] 色谱柱:LiChrocart125-4LiChrosphere 100 Diol(5 μ m)

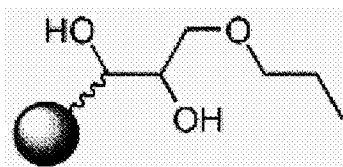
[0055] 洗脱液:二氯甲烷/甲醇/三氟乙酸=90/10/1

[0056] 流量:1mL/min

[0057] 检测波长:548nm

[0058] 所使用的色谱柱的填料即硅胶基材由具有羟基的修饰基团所修饰。该修饰基团的一例为以下的结构式所示出的修饰基团。

[0059]



[0060] 通过修饰基团来抑制色素对于色谱柱填料的吸附。又,洗脱液中含有三氟乙酸。三氟乙酸对于色素的羧基吸附于色谱柱填料的作用进行竞争性地阻碍,抑制色素对于色谱柱填料的吸附。这样,通过控制对于色素向色谱柱填料的吸附的抑制效果,可以实现色素的高分离。

[0061] 采用图2的装置以上述的分离条件分离时得到的色谱在图3中示出。图3中的符号6所示的峰值是图1A所示的N3色素,符号7所示的峰值是图1B所示的N3色素的异构体。这样,可知,可以通过本发明将N3色素与N3色素的异构体分离。如果将该被分离的N3色素分馏的话,作为分馏纯化可以提高N3色素的纯度。

[0062] 在分馏纯化的情况下,使用分馏液相色谱仪。分馏液相色谱仪的一例在图 4 中示出。分馏液相色谱仪是在高速液相色谱仪中设有分馏装置的液相色谱仪。该分馏液相色谱仪包括:分离色谱柱 4、将被收容在流动相容器 1 中的流动相向分离色谱柱 4 送液的送液泵 2、将试样注入朝向分离色谱柱 4 的流动相流路的进样器 3、对来自分离色谱柱 4 的试样成分进行检测的检测器 5、以及分馏装置。分馏装置包括:将通过检测器 5 后的洗出试样成分采集到分馏容器的分馏机构部的馏分收集器 10、以及基于检测器 5 的检测信号对馏分收集器 10 的动作进行控制的分馏控制装置 12。

[0063] 分馏控制装置 12 可以作为被组装于由分馏液相色谱仪专用的计算机构成的控制装置的单元来实现,该分馏液相色谱仪专用的计算机进行该分馏液相色谱仪的动作、数据处理。又,也可以与该控制装置分开,另外通过仅用于分馏装置的专用的 CPU、或通用的个人计算机来实现。

[0064] 馏分收集器 10 中配置有切换阀和作为分馏容器的试验管。

[0065] 试样从进样器 3 被注入流路,通过流动相被输送至分离色谱柱 4,从而被分离而洗出。在检测器 5 为光学检测器的情况下,例如监测特定波长的吸光度或荧光的色谱,分馏控制装置 12 基于有关该特定波长的检测器 5 的检测信号进行馏分收集器 10 的阀切换控制。

[0066] 由于本发明当作对象的色素的感光性高,所以为了避免被分馏的色素因光而变性,优选在被遮光的条件下进行分馏。作为那样的遮光方法,例如可以采用如下的方法:使馏分液收集器 10 的分馏容器周边变暗、或者为了对被分离的色素进行分馏而设置进行溶剂置换·溶剂去除的捕获柱来代替馏分收集器 10 的分馏容器,将被分离的色素捕获到该捕获柱。

[0067] 在实施例中仅采用 N3 色素作为色素增感型太阳能电池用的色素,但由于其他的色素增感型太阳能电池用的色素也具有与 N3 色素同样的极性,因此可以也同样地适用本发明。

[0068] 符号说明

[0069] 1 流动相容器

[0070] 2 送液泵

[0071] 3 进样器

[0072] 4 分离色谱柱

[0073] 5 检测器

[0074] 10 馏分收集器

[0075] 12 分馏控制装置。

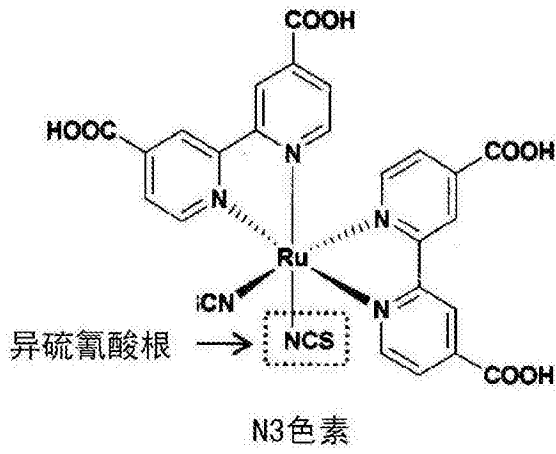


图 1A

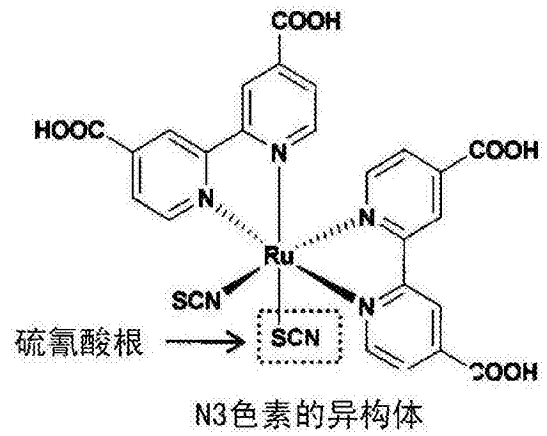


图 1B

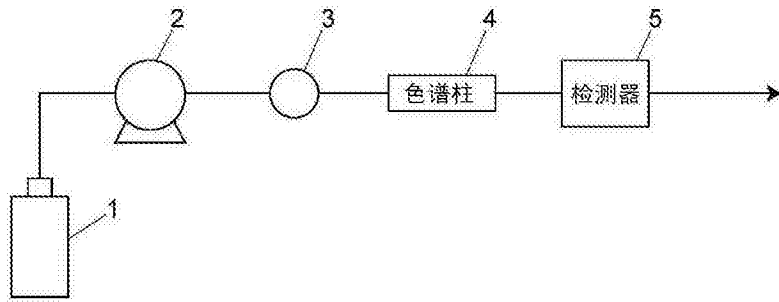


图 2

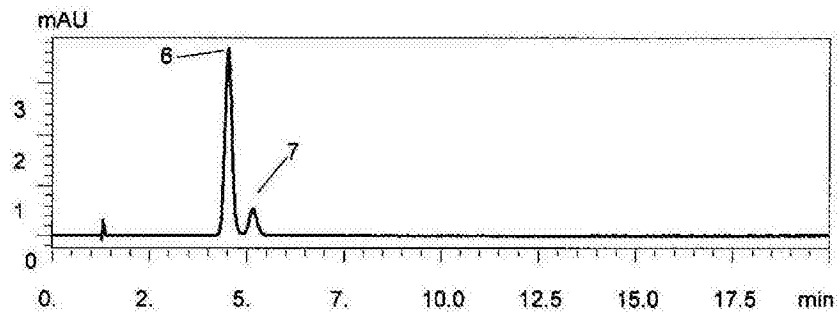


图 3

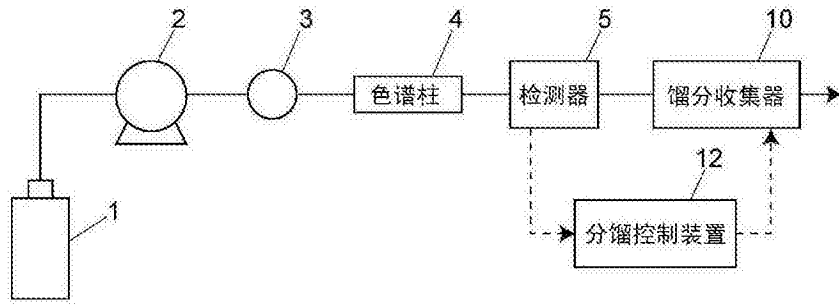


图 4