

八羧基酞菁铜薄膜的制备及光电性能研究

尉立华 王 瑞* 徐 磊 陶 强

(天津工业大学纺织学院先进复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘 要 以均苯四甲酸酐、尿素和氯化铜等为原料,结合冷冻干燥技术,制备溶解性较强的染料敏化剂八羧基酞菁铜(CuOCPc),并采用浸渍提拉法在 ITO 玻璃上制备 CuOCPc 薄膜。通过傅里叶红外光谱和原子力显微镜对其基团和成膜性能进行表征,并利用紫外分光光度计和光电综合测定仪研究其光电性能。结果表明,经真空冷冻干燥后的多孔的 CuOCPc 溶解性能得到明显提升,多次提拉后制得的薄膜表面粗糙度为 26.4, CuOCPc 薄膜在整个可见光谱内吸收较强,其能带隙为 1.60eV,是一种性能良好的光伏材料。

关键词 CuOCPc, 冷冻干燥, 染料敏化剂, 光电性能

Preparation and characterization of octacarboxy copper phthalocyanine thin film

Yu Lihua Wang Rui Xu Lei Tao Qiang

(School of Material Science and Engineering & Key Laboratory of Advanced Composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract The CuOCPc (octacarboxy copper phthalocyanine) was synthesized using phthalic anhydride, urea and ammonium molybdate as raw materials combined with freeze drying technology. The film of CuOCPc on ITO glass was prepared by the dip-coating method. The properties of film were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, atomic force microscope (AFM), UV spectrophotometer and electrochemical work station. The results showed that CuOCPc had good film reforming properties and the surface roughness was 26.4 after repeatedly pulling. It can be used as photoelectric materials with the band gap of 1.60eV.

Key words octacarboxy copper phthalocyanine, freeze drying technology, dye-sensitized agent, photoelectric property

近年来,能源短缺问题亟待解决,而太阳能电池作为新一代能源转化系统得到了迅速发展^[1]。染料敏化太阳能电池(DSSC)以酞菁、卟啉等染料作为敏化剂,具有结构简单、成本较低和回收方便等优点。良好的染料敏化剂必须具备以下特点:在可见光区以及紫外光区吸收能力都较强;溶解性能好,成膜性能良好;激发态能级与宽带隙半导体导带能级相匹配。

酞菁铜作为一种 P 型半导体材料,对可见光有较强的吸收能力,可以在 DSSC 中作为染料敏化剂使用^[2-4]。但无取代基酞菁铜溶解性能较差阻碍了其在 DSSC 中的应用。近年来,针对酞菁铜的分子改性成为研究热点,报道多集中在在酞菁铜大环结构中引入一些易溶性基团,以提高铜酞菁在有机溶剂中的分散性能^[5-6]。张宏^[7]合成了树枝状酞菁锌,由于亲水性基团的引入和树枝状聚合物特殊的结构,树枝状酞菁锌在有机溶剂中的溶解度得到明显提升。Chernonosov 等^[8]制备了八羧基取代的酞菁锌、酞菁铝衍生物,结果表明,取代基的引入不仅可以明显改善酞菁类染料的溶解性能,还对其吸收光谱有明显改善。经过多年的研究,酞菁已经有上万种衍

生物被合成,但是关于八羧基酞菁铜(CuOCPc)的合成及其光电性能方面的研究较少。

本研究以均苯四甲酸酐、尿素和氯化铜等为原料,结合冷冻干燥技术,制备 CuOCPc,并将其在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中超声分散,采用浸渍提拉法制备 CuOCPc 薄膜。采用傅里叶红外光谱、原子力显微镜、紫外分光光度计和光电综合测定仪等对薄膜进行表征。

1 实验部分

1.1 材料及设备

均苯四甲酸酐(分析纯),CuCl₂·2H₂O(分析纯),尿素(分析纯),钼酸铵(分析纯),青岛雅各化学试剂销售有限公司;浓盐酸,NaOH,DMF,天津市大茂化学试剂厂。

傅里叶变换红外吸收光谱仪(TEN-SOR37 型),德国 Bruker 公司;紫外-可见分光光度计(UV-7504C 型),上海欣茂仪器有限公司;原子力显微镜(CSPM5500 型),中科院化学所本原纳米仪器有限公司;光电综合测定仪(ZENNIUM),德国 ZAHNE 公司。

基金项目:国家自然科学基金项目(51303131)

作者简介:尉立华(1990-),女,硕士研究生,主要从事智能纺织品研究。

联系人:王瑞(1960-),男,教授,主要从事新型纤维材料研究。

1.2 CuOCPc 的制备

CuOCPc 的制备采用溶剂法,以尿素、氯化铜和均苯四甲酸酐为原料。合成原理如图 1 所示。在三口瓶中加入 2.73g 均苯四甲酸酐,2.13g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,22.50g 尿素,0.38g 钼酸铵,并将其置于油浴锅中搅拌加热。在 170℃ 反应 2h,然后加热至 180~190℃ 后再反应 2h。反应结束后,冷却至室温,用 DMF、乙醇洗涤滤饼,将滤饼真空冷冻干燥 24h,可得黑色的 CuOCPc。

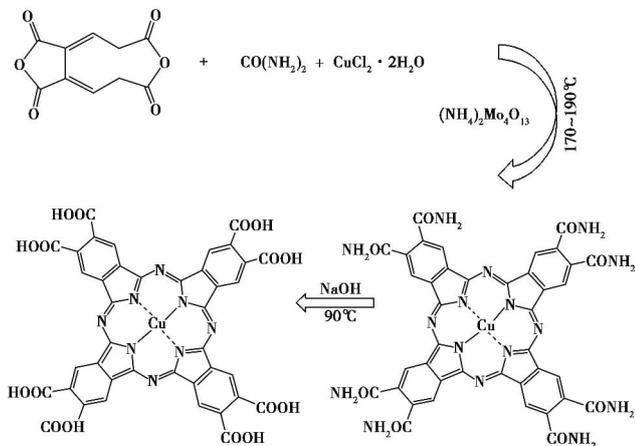


图 1 CuOCPc 的合成原理

将上述实验制得的 CuOCPc 粉末置于三口瓶中,加入含有饱和 NaCl 的 HCl 溶液,煮沸加热 10min,以除去未反应的 CuCl_2 。然后将滤渣移入三口瓶中,加入含 40g NaOH 的饱和 NaCl 溶液,设置温度为 90℃ 下水解反应 12h。反应结束后,将反应物进行抽滤,将滤液用浓盐酸调节 pH 约等于 2,出现蓝色絮状物。将沉淀分别用蒸馏水、DMF、乙醇洗涤,所得固体真空冷冻干燥 24h,即得到 CuOCPc 疏松多孔的固体。

1.3 金属酞菁薄膜的浸渍法制备

将上一步制备的 CuOCPc 疏松多孔的固体结构,溶于一定量的 DMF 溶液中,然后超声分散 1h,使得 CuOCPc 在 DMF 溶液中形成均匀分散液。将玻璃片经 DMF、乙醇清洗,红外烘干后,以 1.2mm/s 的速度在分散液中提拉制膜,提拉后置于真空干燥箱于 80℃ 下干燥 2h,制得 CuOCPc 薄膜。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对合成的 CuOCPc 和八酰胺基酞菁铜进行表征,红外光谱如图 2 所示,其中 a 是最终合成的产物 CuOCPc 的红外光谱图,b 为中间产物八酰胺基酞菁铜的红外光谱图。可以看出,在曲线 a 中,728.97、1061.15、1155.65 cm^{-1} 处为酞菁类物质环状结构的特征吸收峰,在曲线 b 中,729.94、1069.08、1165.77 cm^{-1} 处为酞菁类物质环状结构的特征吸收峰,这与文献 [9] 的描述一致。曲线 a 在 1379.35 cm^{-1} 处出现羧基中 $\text{VC}-\text{O}$ 单键的特征吸收峰,1694.66 cm^{-1} 处出现羧基中 $\text{VC}=\text{O}$ 双键的特征吸收峰。曲线 b 在 1287.27 cm^{-1} 处出现酰胺基的特征吸收峰,由此可以验证曲线 a 为 CuOCPc 的红外光谱图,曲线 b 产物为八酰胺基酞菁铜的红外光谱图。对比曲线 a 和 b,可以发现曲线 a 中,酞

菁结构吸收峰的位置向长波方向移动,这可能是由于羧基的引入使得合成产物中的共轭现象增强引起的。

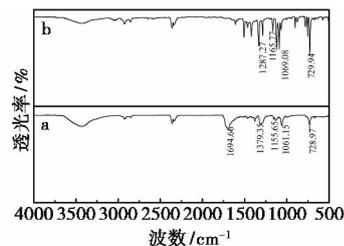


图 2 CuOCPc(a)和八酰胺基酞菁铜(b)的红外光谱图

2.2 AFM 分析

图 3 为提拉次数不同的 CuOCPc 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图,(a)、(b)、(c) 分别为提拉 1 次、3 次、5 次的薄膜。表 1 为不同提拉次数下薄膜的表面粗糙度和厚度。可以看出,随着提拉次数的增大,薄膜厚度逐渐增大,表面粗糙度逐渐降低 [10]。这说明多次提拉可有效降低表面粗糙度,显著改善薄膜表面形貌,使薄膜表面平滑均匀;当提拉次数为 5 次时,薄膜厚度为 555.99nm,表面粗糙度为 26.4。

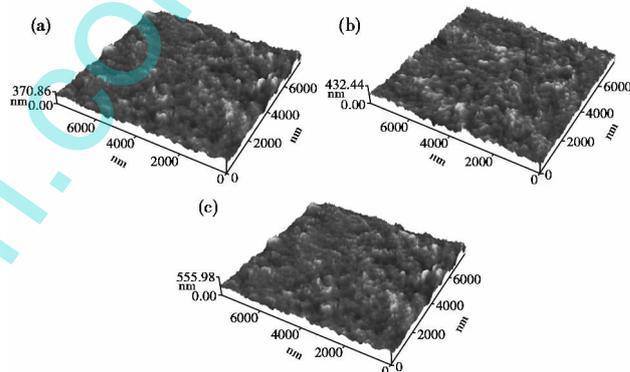


图 3 提拉次数分别为 1 次(a)、3 次(b)、5 次(c)下的 CuOCPc 薄膜的 AFM 图

表 1 不同提拉次数下薄膜的表面粗糙度和厚度

提拉次数	表面粗糙度	薄膜厚度/nm
1	33.3	370.66
3	27.1	432.44
5	26.4	555.99

2.3 紫外吸收光谱分析

将合成的 CuOCPc 超声分散在 DMF 溶液中,以 1.2mm/s 的提拉速度在分散液中提拉制膜,改变提拉次数,制备 3 种 CuOCPc 薄膜。图 4 为不同提拉次数下 CuOCPc 薄膜的紫外吸收光谱。可以看出,CuOCPc 在可见光区和紫外区均有明显的吸收带。在 300~400nm 波长范围内出现强吸收峰,即 B 带;在 600~800 波长范围内出现弱吸收峰,即 Q 带,这与文献 [11-12] 的描述一致,与文献中给出的不含取代基的酞菁铜的紫外光谱图相比,本研究所制备的 CuOCPc 在可见光区的吸收范围变宽,这有利于其在染料敏化太阳能电池中的应用。从图 4 还可看出,提拉 5 次、3 次、1 次制成的薄膜的紫外吸收

光谱变化规律基本一致,在 750nm 附近对应的最大吸光度分别为 1.1862、0.909、0.643。这说明经过多次提拉之后,薄膜厚度增大,吸光度也逐渐增大,制备的薄膜均匀致密。

根据 CuOCPc 溶液的紫外吸收光谱,可由其峰值波长 ($\lambda_{\max}=750\text{nm}$) 计算出其能带隙 $E_g=hc/\lambda_{\max}=1.65\text{eV}$ 。

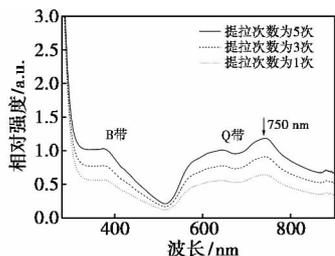


图 4 不同提拉次数下 CuOCPc 薄膜的紫外吸收光谱图

2.4 电化学分析

酞菁类染料作为一种染料敏化剂,研究其能级结构和能带隙对其在太阳能电池中的应用有着重要意义。在组装太阳能电池时,选择能级结构匹配的半导体和电极材料可以增强太阳能电池的性能。而能带隙可以用来评价有机物分子受激发程度,能带隙越小,越有利于分子的激发。图 5 为 CuOCPc 的循环伏安曲线,扫描速度为 10mV/s,扫描范围为 -2.5~2.5V,辅助电极为铂片,饱和甘汞电极为参比电极,电解质为 PBS(磷酸盐缓冲溶液)。有机能级和氧化峰电位 (E_{ox})、还原峰电位 (E_{red}) 之间存在如下关系:

$$E_{\text{HOMO}} = -4.74 - eE_{\text{ox}} \quad (1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -4.74 - eE_{\text{red}} \quad (2)$$

而电化学方法测得的能带隙表示为:

$$E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3)$$

从图 5 看出,氧化峰电位 E_{ox} 和还原峰电位 E_{red} 分别为 1.09 和 -0.51V,可以求出 CuOCPc 的能带隙 $E_g=1.60\text{eV}$,与紫外吸收光谱求得的能带隙相吻合。 E_{LUMO} 为 -4.27eV,比 TiO_2 的导带 (-4.4eV) 位置高,表明所制备的 CuOCPc 满足染料敏化太阳能电池对染料能级的匹配要求,是一种性能良好的光电导材料。

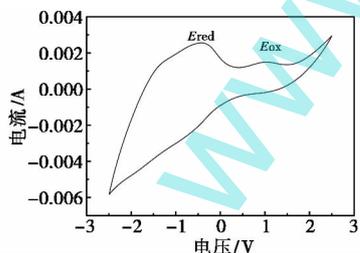


图 5 CuOCPc 的循环伏安曲线

3 结论

(1) 合成产物的红外光谱图出现明显的酞菁类物质环状结构以及羧基、酰胺基的特征吸收峰,证明合成的最终产物为 CuOCPc。

(2) 所得的 CuOCPc 溶解性能得到明显提升,成膜性能好,经 5 次提拉后,表面粗糙度为 26.4。

(3) CuOCPc 薄膜在可见光区和紫外区都有强烈的吸收,而且在可见光区的吸收范围较宽。

(4) 电化学分析结果表明,CuOCPc 的能带隙为 1.60eV, E_{LUMO} 为 -4.27eV,满足染料敏化太阳能电池对染料能级的匹配要求,是一种良好的光电导材料。

参考文献

- [1] Giovanni B, Gema D L T, Guldi D M, et al. Covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructure systems; synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(11): 6768-6816.
- [2] Mali S S, Patil P S, Bhosale P N, et al. Novel hybrid solar cells based on α -copper phthalocyanine-cadmium sulfide planar heterojunction[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49 (14): 5100-5111.
- [3] Gómez A, Sánchez-Hernández C, Fleitman-Levin I, et al. Optical absorption and visible photoluminescence from thin films of silicon phthalocyanine derivatives[J]. Materials, 2014, 7(9): 6585-6603.
- [4] 罗金龙, 戴祖诚, 赵鹤云, 等. 基于酞菁铜材料的有机太阳能电池研究与展望[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2010(增刊 1): 259-262.
- [5] Bayrak R, Akçay H T, Beriş F Ş, et al. Synthesis, aggregation and spectroscopic studies of novel water soluble metal free, zinc, copper and magnesium phthalocyanines and investigation of their anti-bacterial properties[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 133 (4): 272-280.
- [6] Komissarov A, Makarov D, Yuzhakova O, et al. Synthesis and some properties of phosphonomethyl substituted phthalocyanines[J]. Macroheterocycles, 2012, 5(2): 169-174.
- [7] 张宏. 负载 1-2 代芳醚树枝状酞菁锌聚合物纳米粒子的合成及其离体光动力活性[D]. 福州: 福建师范大学, 2009.
- [8] Chernonosov A A, Ermilov E A, Röder B, et al. Effect of some substituents increasing the solubility of zn (ii) and al (iii) phthalocyanines on their photophysical properties[J]. Bioinorganic Chemistry and Applications, 2014(952632): 1-7.
- [9] Tahir N, Hussain S T, Usman M, et al. Effect of vanadium doping on structural, magnetic and optical properties of ZnO nanoparticles[J]. Applied Surface Science, 2009, 255 (20): 8506-8510.
- [10] 肖琪, 王瑞, 徐磊, 等. 薄膜厚度对玻璃纤维表面 SnO_2 薄膜透光导电性能的影响[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2012(6): 679-683.
- [11] 白青龙, 张春花, 夏道成, 等. 酞菁及类酞菁的结构与紫外可见光谱研究[J]. 材料导报, 2010, 24(7): 61-65.
- [12] Saini R, Mahajan A, Bedi R K, et al. Solution processed films and nanobelts of substituted zinc phthalocyanine as room temperature ppb level Cl_2 sensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 198(4): 164-172.

收稿日期: 2015-01-24