

# Y 型酞菁氧钛纳米粒子的绿色制备及 晶型稳定性研究

孙煜伟, 吴艺凡, 王雪鹏, 李祥高, 王世荣, 肖 殷

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘 要:** 研究了采用三氟乙酸/1,2-二氯乙烷( $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )体系制备 Y 型酞菁氧钛(Y-TiOPc)纳米粒子的绿色工艺, 采用酸碱中和-强酸置换法和常压蒸馏法对  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备 Y-TiOPc 过程中的酸溶溶剂进行回收, 减少了  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的排放, 回收的试剂达到可再利用标准。研究了采用  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系所制备的 Y-TiOPc 纳米粒子的晶型稳定性, 结果表明, 采用该体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在超声和球磨中的晶型稳定性均优于传统浓硫酸工艺制备的 Y-TiOPc 纳米粒子, 其晶型经过 4 h 超声和球磨处理不会向最稳定的  $\beta$ -TiOPc 转化, 完全满足制备有机光导体的电荷产生层时必须的球磨或超声分散工艺要求。最后, 将所制备的 Y-TiOPc 纳米粒子作为电荷产生材料应用于多层有机光导体研究了其光电性能。并研究了析出温度对 Y-TiOPc 纳米粒子光电性能的影响, 在析出温度为 0 °C 时材料性能最优, 所制备的有机光导体的性能参数为  $V_0 = 828.7 \text{ V}$ 、 $E_{1/2} = 0.09 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $V_r = 33.7 \text{ V}$  和  $R_d = 20.3 \text{ V/s}$ 。

**关键词:** Y 型酞菁氧钛; 绿色制备; 溶剂回收; 晶型稳定性; 有机光导体

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)06-0607-07

## Green Preparation of Y-Type Titanyl Phthalocyanine Nanoparticles and Their Crystal Stability Investigation

SUN Yuwei, WU Yifan, WANG Xuepeng, LI Xianggao, WANG Shirong, XIAO Yin  
(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** This research is to study the green process for the preparation of Y-TiOPc nanoparticles with  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  system. The acid-soluble solvent produced in the preparation of Y-TiOPc was recovered by acid-base neutralization followed by strong acid displacement and atmospheric distillation, which could obviously reduce the emissions of both  $\text{CF}_3\text{COOH}$  and  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , the recovered solvents reach the reuse standards. The crystal stability of the prepared Y-TiOPc nanoparticles was investigated. The results revealed that Y-TiOPc nanoparticles prepared with  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  system show much better crystal phase stability than those prepared by traditional concentrated sulfuric acid process. No crystal form transformation from Y-TiOPc to  $\beta$ -TiOPc is observed through the ball-milling or ultrasonic treatment within 4 h, which satisfies the stability requirement in the organic photoconductors (OPC) fabrication process. Finally, the prepared Y-TiOPc nanoparticles were applied in OPCs to evaluate their photoelectric properties. The influence of precipitation temperature of Y-TiOPc nanoparticles for the OPC property was investigated and the optimal precipitation temperature is confirmed as 0 °C. The property parameter of the OPC fabricated by Y-TiOPc nanoparticles precipitated at 0 °C are  $V_0 = 828.7 \text{ V}$ ,  $E_{1/2} = 0.09 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ,  $V_r = 33.7 \text{ V}$ ,  $R_d = 20.3 \text{ V/s}$ .

**Key words:** Y-TiOPc; green preparation; solvent recovery; crystalline stability; organic photoconductor

收稿日期: 2018-04-20 修回日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21676188, 21575100); 国家重点研发计划项目(2016YFB0401303); 天津自然科学基金重点项目(16JCZDJC37100)

第一作者: 孙煜伟, 男, 1992 年生, 硕士研究生

通讯作者: 肖 殷, 女, 1982 年生, 副教授, 硕士生导师, Email: xiaoyin@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201804007

## 1 前 言

酞菁氧钛(titanyl phthalocyanine, TiOPc)作为一种性能优良的电荷产生材料<sup>[1]</sup>, 被广泛应用于静电复印机和打印机的核心器件——有机光导体(organic photoconductor, OPC)中<sup>[2, 3]</sup>, 具有极大的经济价值<sup>[4]</sup>。Y 型的酞菁氧钛(Y-TiOPc)作为酞菁氧钛各种晶型中性能最好的一种<sup>[5]</sup>, 吸引了大量研究者的目光。Y-TiOPc 通常在浓硫酸体系

中制备而得<sup>[6]</sup>,但是该制备方法存在产晶体型不稳定<sup>[7]</sup>和产生大量废酸的缺点<sup>[8]</sup>。作者研究组前期开发了一种采用三氟乙酸/1,2-二氯乙烷( $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )体系制备 Y-TiOPc 纳米粒子的新方法<sup>[9]</sup>。本文研究了这种方法的绿色工艺,采用酸碱中和-强酸置换法和常压蒸馏法,对采用  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备 Y-TiOPc 过程中的酸溶剂进行回收。同时,对这种新方法所得 Y-TiOPc 纳米粒子在经过超声或球磨过程后的晶型稳定性进行了研究。最后将 Y-TiOPc 纳米粒子应用于 OPC 并评估了其性能。

## 2 实验

### 2.1 TiOPc 纳米粒子的制备及溶剂回收

#### 2.1.1 TiOPc 纳米粒子的制备及提纯

TiOPc 粗品采用作者课题组提出的新方法合成<sup>[9]</sup>,收率为 87.3%。在室温下,用加料漏斗将 0.5 g TiOPc 粗品缓慢加入到  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的混合液中(体积比为 1:4, 20 mL),搅拌 15 min 使 TiOPc 粗品充分溶解。用 G2 砂芯漏斗过滤上述 TiOPc/ $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系,得到蓝黑色滤液。将得到的蓝黑色滤液缓慢滴加至 300 mL、不同温度(分别为 0, 10, 20, 30 °C)的去离子水中,搅拌 30 min,搅拌速度 500 r/min。将得到蓝色乳液静置后破乳、分液得到蓝色  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  有机相和无色水相。用去离子水反复萃取有机相直至其洗涤液电导率小于  $5\ \mu\text{S}/\text{cm}$ ,分液,向得到的蓝色有机相中加入 50 mL 甲醇,静置 3 h 后析出得到 TiOPc 粗品。过滤、

洗涤得到蓝色 TiOPc 湿滤饼。

#### 2.1.2 TiOPc 纳米粒子的转型

将 TiOPc 提纯后得到的湿滤饼转移至单口瓶中,向其中加入与 TiOPc 湿滤饼等质量的邻二氯苯,在 50 °C 下控制体系搅拌速度为 500 r/min,转型 3 h。然后向上述混合物中加入 50 mL 甲醇,静置 3 h 使转型后的 TiOPc 纳米粒子沉降,倾去上清液,依次用甲醇、水反复洗涤至滤液电导率小于  $5\ \mu\text{S}/\text{cm}$  后,打浆滤饼。将滤饼通真空、冷冻干燥获得转型后的蓝色 TiOPc 干燥粉末。

#### 2.1.3 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 的回收

在 2.1.1 节制备过程中将有机相与水相分离时,由于  $\text{CF}_3\text{COOH}$  极性较大<sup>[10]</sup>,易溶解在水相中。本文采用酸碱中和-强酸置换法将水相中的  $\text{CF}_3\text{COOH}$  回收以减少废酸排放。先使用 NaOH 中和滤液中的  $\text{CF}_3\text{COOH}$  得到  $\text{CF}_3\text{COONa}$  随后加入浓硫酸置换获得  $\text{CF}_3\text{COONa}$  的硫酸溶液,经过常压蒸馏回收  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,收集 70, 71 和 72 °C 馏分,将蒸馏后的溶液冷却过滤,分离浓硫酸和硫酸氢钠晶体。使用滴定法分别测定回收得到的  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和过滤后得到的浓硫酸的纯度。

#### 2.1.4 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的回收

由于  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的密度为  $1.256\ \text{g}/\text{cm}^3$ <sup>[11]</sup>,因此其大部分存在于下层有机相中,实验中收集有机相的滤液,采用常压蒸馏的方法回收  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ,分别收集 81, 82 和 83 °C 馏分,使用液相色谱分析测定有机溶剂馏分纯度。Y-TiOPc 纳米粒子的制备以及溶剂回收流程见图 1。

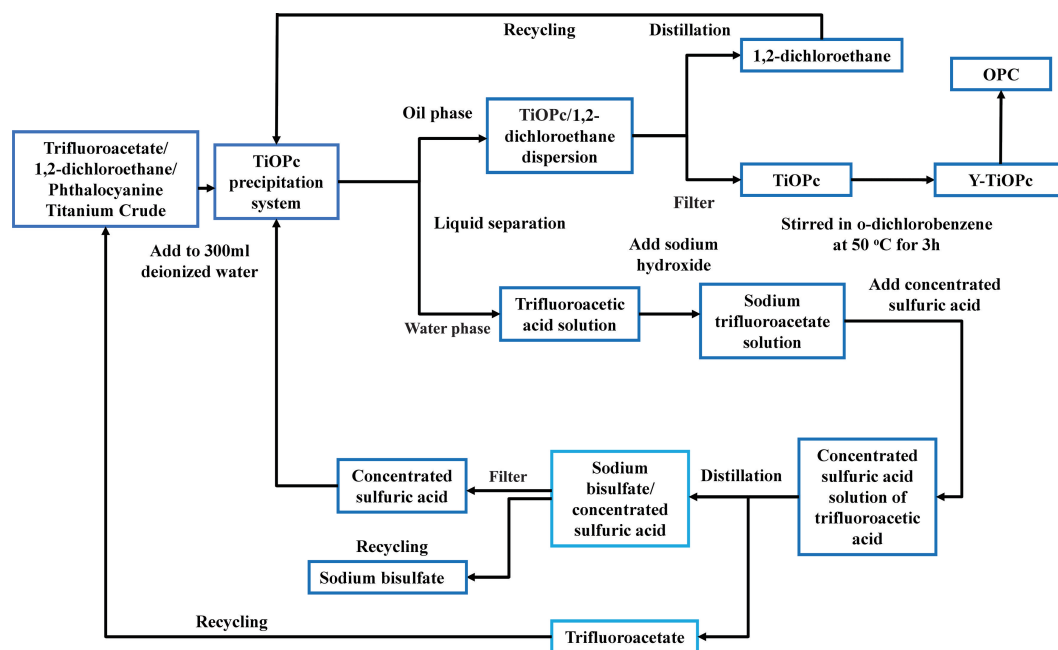


图 1  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备 Y-TiOPc 纳米粒子工艺及酸溶剂回收流程图

Fig. 1 Preparation process of Y-TiOPc nanoparticles using  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  system and recovery process of acid solvent

## 2.2 Y-TiOPc 纳米粒子晶型稳定性和性能研究

### 2.2.1 Y-TiOPc 纳米粒子晶型稳定性测试

本文考察了采用  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系、在析出温度(去离子水温度)为  $0\text{ }^\circ\text{C}$  下制备的 Y-TiOPc 纳米粒子,经球磨过程和超声过程后的晶型稳定性。将  $0.2\text{ g}$  转型得到的 Y-TiOPc、 $0.2\text{ g}$  聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、 $100\text{ g}$  锆珠、 $18\text{ mL}$  丁酮和  $3\text{ mL}$  环己酮混合后分别球磨  $1, 2, 3, 4\text{ h}$ , 去除锆珠,过滤取滤饼,用甲醇洗涤后在真空干燥。采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)对经不同球磨时间的纳米粒子的晶型特征进行了表征,考察不同球磨时间对在  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子的晶型稳定性的影响。

将  $0.2\text{ g}$  转型得到的 Y-TiOPc、 $0.2\text{ g}$  PVB、 $100\text{ g}$  锆珠、 $18\text{ mL}$  丁酮和  $3\text{ mL}$  环己酮混合后超声  $1, 2, 3, 4\text{ h}$ , 去除锆珠,过滤取滤饼,用甲醇洗涤后在真空干燥。采用 XRD 对经不同时间超声后的纳米粒子进行表征,考察不同超声时间对在  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子的晶型稳定性的影响。

### 2.2.2 多层有机光导鼓的制备及性能测试

预涂层:将  $2.5\text{ g}$  聚酰胺(PU)溶于  $50\text{ mL}$  甲醇中制成预涂层涂布液,缓慢将涂布液滴涂在用乙醇清洗过的厚  $0.1\text{ mm}$ 、边长  $10\text{ cm}$  的正方形铝片上,背光晾干后放入烘箱于  $60\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $30\text{ min}$ 。

电荷产生层:将  $0.2\text{ g}$  PVB 溶于  $18\text{ mL}$  丁酮和  $3\text{ mL}$  环己酮的混合溶剂,加入  $0.2\text{ g}$  Y-TiOPc 纳米粒子和  $100\text{ g}$  锆珠,球磨  $2\text{ h}$ 。过滤得到蓝色 Y-TiOPc 分散涂布液。将其缓慢涂布于预涂层之上,背光晾干,常压下  $70\text{ }^\circ\text{C}$  干燥  $20\text{ min}$ 。

电荷传输层:将  $10\text{ g}$  聚碳酸酯(PC, 分子质量为  $45000$ )、 $8\text{ g}$  m-TPD 和  $2\text{ g}$  p-TPD 溶于  $50\text{ mL}$   $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  中,制成电荷传输层涂布液,并将其浸涂于涂有预涂层和电荷产生层的铝箔上,在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  常压下避光干燥  $120\text{ min}$  得到多层光导鼓。

有机光导器件的光电性能采用光导鼓综合测试仪测试(PDT-2000LTM)<sup>[12]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶剂的回收

#### 3.1.1 $\text{CF}_3\text{COOH}$ 的回收

所收集的含有  $\text{CF}_3\text{COOH}$  的滤液的主要成分为水,其中  $\text{CF}_3\text{COOH}$  含量大约为  $4\%$ ,由于  $\text{CF}_3\text{COOH}$  与水混合后形成共沸混合物(其中水质量分数  $20.6\%$ ),沸点为  $105.5\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>,因此无法直接采用蒸馏方法得到高纯  $\text{CF}_3\text{COOH}$ 。综合考虑能耗和回收  $\text{CF}_3\text{COOH}$  的经济效益和环境效益,采用本文 2.1.3 节所述方法进行回收,并考察了三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比对其回收结果的影响。

表 1 不同三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比条件下的回收实验结果

Table 1 Recovery experiment results under different molar ratios of sodium trifluoroacetate and concentrated sulfuric acid

Molar ratios	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5
Recovery rate of trifluoroacetic acid/%	0	70.88	71.84	68.60	73.38
Recovery rate of concentrated sulfuric acid/%	0	0	43.13	77.93	77.60
Recovery rate of sodium bisulfate/%	0	27.58	55.25	75.75	24.92
The purity of recycled concentrated sulfuric acid/%	—	—	63.10	67.03	82.76
The purity of recycled trifluoroacetic acid/%	—	98.35	98.30	97.65	97.06

其中,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和浓硫酸的回收率计算方法为回收量和投料量比值,硫酸氢钠回收率的计算方法为回收量和三氟乙酸钠的投料量比值。由表 1 可见,在 5 个不同三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比条件下,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  的回收纯度相差很小( $2\%$ 以内),当三氟乙酸钠和浓硫酸的摩尔比为  $1:2$  时,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  回收纯度最高( $98.35\%$ )。三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比为  $1:5$  时,浓硫酸的回收纯度远大于其他 4 种摩尔比的,为  $82.76\%$ 。

三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比为  $1:5$  时,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  回收率最高( $73.38\%$ )。在三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比为  $1:4$  和  $1:5$  时,浓硫酸的回收率接近

( $77.93\%$ 和  $77.60\%$ )。综合考虑  $\text{CF}_3\text{COOH}$  以及浓硫酸的回收率和回收纯度,确定适宜的三氟乙酸钠和浓硫酸摩尔比为  $1:5$ 。

#### 3.1.2 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的回收

采用 2.1.4 节中所述的回收方法,将制备过程中的下层有机相滤液进行常压蒸馏,取  $81, 82$  和  $83\text{ }^\circ\text{C}$  馏分进行检测。其回收实验的结果如表 2 所示。回收得到的  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的最小纯度为  $97.71\%$ ,主要馏分( $82\text{ }^\circ\text{C}$  馏分,主要成分  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )纯度为  $99.88\%$ ,接近采用的原溶剂纯度( $99.97\%$ ),3 种馏分的纯度都满足回收再利用的要求<sup>[14]</sup>。经过多次实验,收率的平均值为  $78.46\%$ 。

表 2 1,2-二氯乙烷蒸馏回收实验结果

Table 2 Distillation recovery results of 1,2-dichloroethane

Distillation temperature/°C	81	82	83
1,2-Dichloroethane purity/%	99.91	99.88	97.71

3.2 Y-TiOPc 纳米粒子的晶型稳定性

3.2.1 Y-TiOPc 纳米粒子经球磨后的晶型稳定性

由于 TiOPc 纳米粒子具有同质多晶现象,制作光导器件流程中的球磨或超声操作可能影响 TiOPc 纳米粒子

的晶型,因此制备出的 Y-TiOPc 纳米粒子的晶型稳定性直接影响器件性能<sup>[15]</sup>。

采用 XRD 表征了球磨不同时间后的 TiOPc 纳米粒子的晶型,并和浓硫酸体系制备获得的 Y-TiOPc 纳米粒子晶型稳定性做了对比,结果如图 2 和表 3、表 4 所示。

从图 2 和表 3、表 4 可以看出,CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在球磨 4 h 内并没有出现任何 β-TiOPc 的特征衍射峰<sup>[16]</sup>,证明其在球磨过程中并

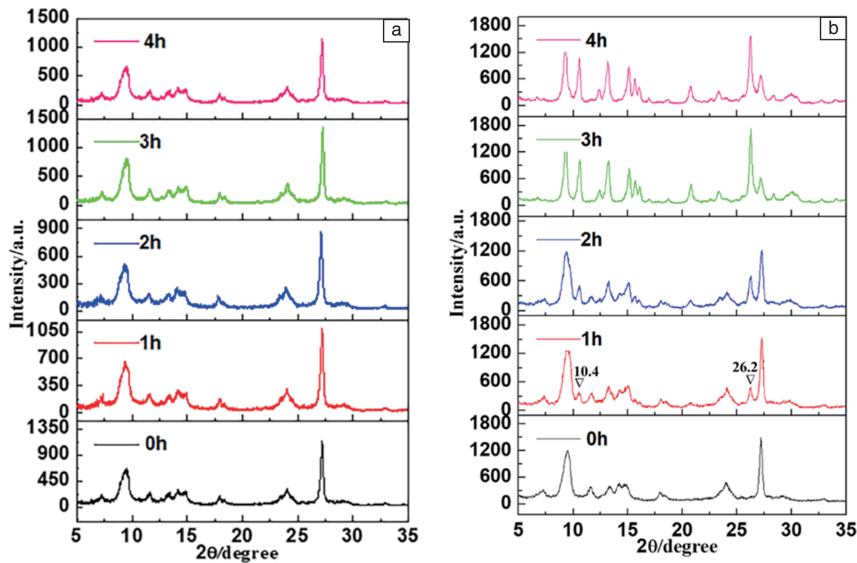


图 2 CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子(a)和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子(b)球磨不同时间后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of Y-TiOPc nanoparticles prepared by CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> system (a) and concentrated sulfuric acid system (b) after different ball-milling time

表 3 CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子经不同球磨时间后 XRD 测试中的各特征峰强度及晶型

Table 3 X-ray diffraction peaks intensities and crystal forms of Y-TiOPc nanoparticles prepared by CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> system after different ball-milling time

Ball-Milling time/h	XRD diffraction peaks intensities of Y-TiOPc/%			XRD diffraction peaks intensities of β-TiOPc/%		Crystal form
	9.6°	24.1°	27.3°	10.4°	26.2°	
0	45.3	22.5	100	0	0	Y-TiOPc
1	40.5	19.3	100	0	0	Y-TiOPc
2	35.0	19.0	100	0	0	Y-TiOPc
3	32.5	19.0	100	0	0	Y-TiOPc
4	30.5	17.4	100	0	0	Y-TiOPc

表 4 浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子经不同球磨时间后 XRD 测试中的各特征峰强度及晶型

Table 4 X-ray diffraction peaks intensities and crystal forms of Y-TiOPc nanoparticles prepared by concentrated sulfuric acid system after different ball-milling time

Ball-Milling time/h	XRD diffraction peaks intensities of Y-TiOPc/%			XRD diffraction peaks intensities of β-TiOPc/%		Crystal form
	9.6°	24.1°	27.3°	10.4°	26.2°	
0	80.0	25.9	100	0	0	Y-TiOPc
1	83.5	26.3	100	13.8	22.0	Mixed crystals
2	99.9	24.2	100	31.0	49.7	Mixed crystals
3	89.4	21.7	34.2	56.2	100	Mixed crystals
4	87.2	13.7	36.7	69.3	100	Mixed crystals

未发生晶型的转变。而浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在同等条件下球磨 1 h 时后 XRD 图谱中出现了  $\beta$ -TiOPc 的特征衍射峰 ( $10.4^\circ$  和  $26.2^\circ$ ), 表明其开始发生晶型转变。球磨时间超过 3 h 后, 其晶型已大量转变为  $\beta$ -TiOPc, 表明浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在球磨过程中晶型稳定性较差, 难以满足光电器件制备过程中球磨分散工艺制备电荷产生材料涂布液的需求。由  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在

球磨 4 h 内晶型稳定性良好, 明显优于由浓硫酸体系制备得到的 Y-TiOPc 纳米粒子, 其光电分散液的制备可以采用直接球磨法。

### 3.2.2 Y-TiOPc 纳米粒子经超声后的晶型稳定性

采用 XRD 表征了超声不同时间后的 TiOPc 纳米粒子的晶型, 并和浓硫酸体系制备获得的 Y-TiOPc 纳米粒子晶型稳定性做了对比, 其结果如图 3 和表 5、表 6 所示。

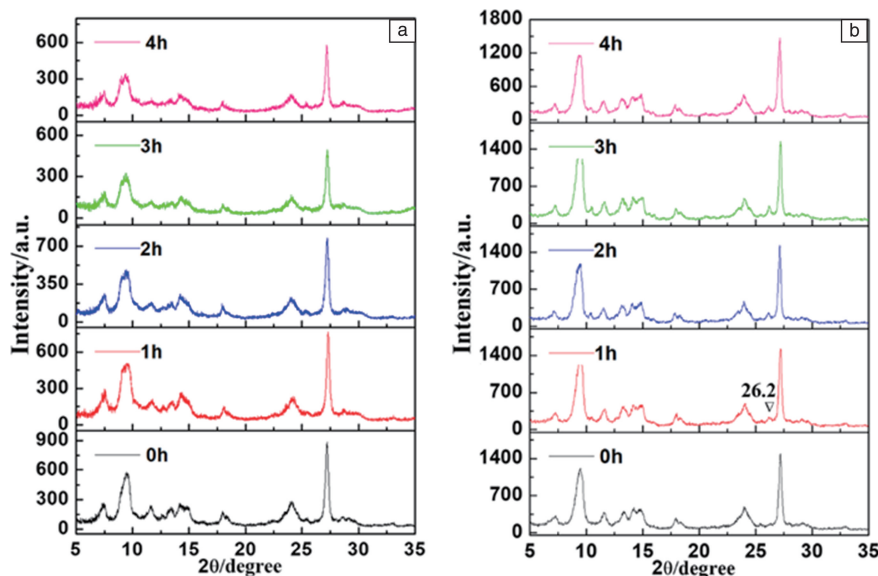


图3  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子(a)和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子(b)经不同时间超声处理后的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of Y-TiOPc nanoparticles prepared by  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  system (a) and concentrated sulfuric acid system (b) after different ultrasonic treatment time

表5  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子经不同超声时间后 XRD 测试中的各特征峰强度及晶型

Table 5 X-ray diffraction peaks intensities and crystal forms of Y-TiOPc nanoparticles prepared by  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  system after different ultrasonic treatment time

Ultrasonic treatment time/h	XRD diffraction peaks intensities of Y-TiOPc/%			XRD diffraction peaks intensities of $\beta$ -TiOPc/%		Crystal form
	$9.6^\circ$	$24.1^\circ$	$27.3^\circ$	$10.4^\circ$	$26.2^\circ$	
0	52.2	23.9	100	0	0	Y-TiOPc
1	47.9	15.7	100	0	0	Y-TiOPc
2	39.1	18.6	100	0	0	Y-TiOPc
3	38.9	17.8	100	0	0	Y-TiOPc
4	36.4	16.7	100	0	0	Y-TiOPc

表6 浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子经不同超声时间后 XRD 测试中的各特征峰强度及晶型

Table 6 X-ray diffraction peaks intensities and crystal forms of Y-TiOPc nanoparticles prepared by concentrated sulfuric acid system after different ultrasonic treatment time

Ultrasonic treatment time/h	XRD diffraction peaks intensities of Y-TiOPc/%			XRD diffraction peaks intensities of $\beta$ -TiOPc		Crystal form
	$9.6^\circ$	$24.1^\circ$	$27.3^\circ$	$10.4^\circ$	$26.2^\circ$	
0	80.0	25.9	100	0	0	Y-TiOPc
1	91.4	24.8	100	0	4.5	Mixed crystal
2	73.3	24.6	100	6.9	7.1	Mixed crystal
3	89.1	23.3	100	9.6	11.7	Mixed crystal
4	75.6	24.8	100	10.1	13.5	Mixed crystal



从图 3 和表 5、表 6 可以看出, 由  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子经超声过程后晶型稳定性良好, 超声 4 h 并没有出现  $\beta\text{-TiOPc}$  的特征衍射峰, 并且  $9.6^\circ$  处峰和  $27.3^\circ$  处峰的峰强比值同样随着超声时间的延长而降低, 有利于提高 Y-TiOPc 纳米粒子的光电活性, 使其在同等曝光的条件下产生更多的光生电子-空穴对<sup>[17]</sup>。而浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在超声 1 h 后开始发生晶型转变, 其 XRD 图谱中在  $26.2^\circ$  处出现轻微  $\beta\text{-TiOPc}$  的特征衍射峰。随着超声时间的延长, 其  $\beta\text{-TiOPc}$  的特征衍射峰逐渐增强, 晶型成为 Y-TiOPc 与  $\beta\text{-TiOPc}$  的混晶, 这说明浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在超声中晶型稳定性较差。但浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在超声 4 h 以后, 没有与球磨试验一样呈现出晶型完全转化为  $\beta\text{-TiOPc}$  的状态, 这是因为超声的机械作用力明显弱于球磨的机械作用力。

### 3.3 Y-TiOPc 纳米粒子光电性能研究

一般来说, 一个能满足使用化标准的 OPC 器件需要满足以下性能参数, 即最大充电电位( $V_0$ ) > 600 V、半衰减曝光量(光敏性,  $E_{1/2}$ ) <  $0.5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ , 残余电位( $V_r$ ) <

50 V, 暗衰( $R_d$ ) <  $50 \text{ V/s}$ <sup>[18]</sup>。

本文进一步研究了  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在 OPC 器件中的应用性能, 同时考察了不同析出温度的影响。使用通过  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系、在不同析出温度下制备得到的 Y-TiOPc 纳米粒子作为电荷产生材料, 制备了多层 OPC 器件, 测试了其光电性能。具体测试数据如表 7 和图 4 所示。

表 7 用不同析出温度得到的 Y-TiOPc 纳米粒子所制备的 OPCs 暗衰数据(酸溶温度为  $0^\circ\text{C}$ )

Table 7 Dark decay data of OPCs prepared from Y-TiOPc nanoparticles obtained at different precipitation temperatures (acid dissolution temperature is  $0^\circ\text{C}$ )

NO.	Deionized $\text{H}_2\text{O}$ temperatures/ $^\circ\text{C}$	$V_0/\text{V}$	$E_{1/2}/(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	$V_r/\text{V}$	$R_d/(\text{V}/\text{s})$
1	0	624.66	0.138	40.4	28.8
2	10	659.563	0.168	37.9	29.8
3	20	656.600	0.184	63.3	44.4
4	30	668.700	0.170	96.4	96.4

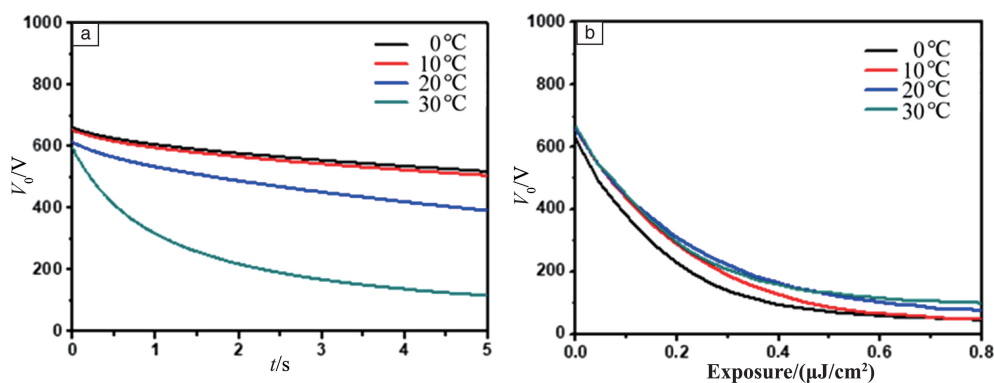


图 4 用不同析出温度下制备的 Y-TiOPc 纳米粒子制成的有机光导体器件的暗衰曲线(a)和光致诱导放电曲线(b)

Fig. 4 Dark decay curves (a) and light induced discharge curves (b) of OPCs using Y-TiOPc nanoparticles prepared at different precipitation temperatures

从表 7 和图 4 可以发现, 随着析出相水温的升高, 用所制备的 Y-TiOPc 纳米粒子制成的 OPC 器件的暗衰逐渐增大, 由 28.8 增大到 96.4 V/s。这说明由  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备 Y-TiOPc 纳米粒子的过程中, 析出操作时去离子水的温度是影响其分解速率的关键。为降低 TiOPc 的分解速率, 从而减小暗衰, 必须将 TiOPc/ $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  滴加至小于  $10^\circ\text{C}$  的去离子水中析出。综合比较图 4b 中光致诱导放电曲线和  $V_0$ 、 $E_{1/2}$ 、 $V_r$  和  $R_d$  4 组光敏特性数据, 得出  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备 Y-TiOPc 纳米粒子的适宜析出水温为  $0^\circ\text{C}$ 。

图 5 是用  $0^\circ\text{C}$  析出温度下制备的 Y-TiOPc 纳米粒子作为电荷产生材料、并优化抽滤温度、成膜温度等条件, 制备的 OPC 器件的光电性能曲线, 从图中可以得出其性

能为:  $V_0 = 828.7 \text{ V}$ 、 $E_{1/2} = 0.09 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $V_r = 33.7 \text{ V}$  和  $R_d = 20.3 \text{ V/s}$ 。这一数据与用传统浓硫酸体系制备得到的 Y-TiOPc 纳米粒子所制成的光导体的光电性能数据相比具有明显优势( $V_0 = 680 \text{ V}$ 、 $E_{1/2} = 0.58 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $V_r = 10 \text{ V}$  和  $R_d = 22.5 \text{ V/s}$ )<sup>[19]</sup>。

## 4 结 论

本文使用  $\text{CF}_3\text{COOH}/1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  体系制备了 Y-TiOPc 纳米粒子, 采用酸碱中和-强酸置换法和常压蒸馏法对制备过程中的酸溶溶剂进行了回收, 其中  $\text{CF}_3\text{COOH}$  的最佳回收率为 73.38%、纯度为 97.06%,  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的最佳回收率为 78.46%、纯度为 99.88%, 避免了  $\text{CF}_3\text{COOH}$  和  $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  的排放, 回收的试剂达到可再利用标准<sup>[20]</sup>,

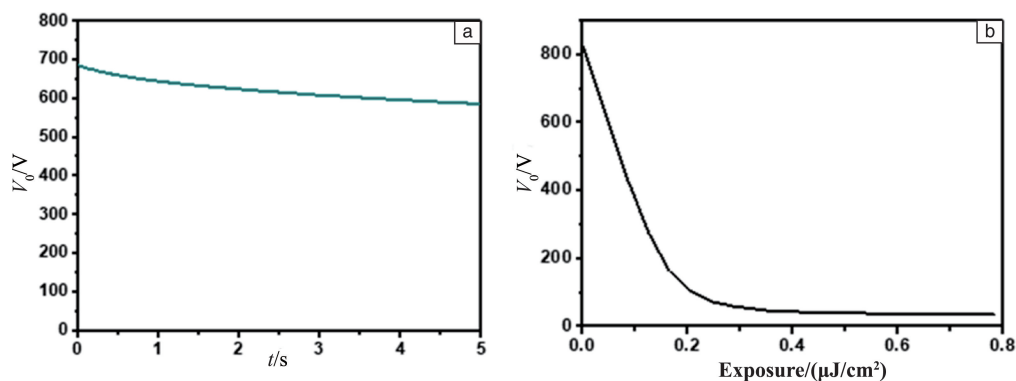


图5 使用0 °C析出温度下制备的Y-TiOPc纳米粒子作为电荷产生材料并优化其他条件,制备的OPCs器件暗衰曲线(a)和光致诱导放电曲线(b)

Fig. 5 Dark decay curve (a) and light induced discharge curve (b) of OPCs using Y-TiOPc nanoparticles prepared at 0 °C precipitation temperature and optimizing other conditions

减少了Y-TiOPc纳米粒子的制备成本,具有较大的经济和环境效益。同时研究了这种体系制备出的Y-TiOPc纳米粒子经过球磨和超声工艺后的晶型稳定性。结果显示:由CF<sub>3</sub>COOH/1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>体系所制备的Y-TiOPc纳米粒子在超声和球磨中的晶型稳定性均优于传统的浓硫酸制备工艺,用这种工艺制备的Y-TiOPc纳米粒子在超声或球磨4 h之内不会发生晶型转变。这种良好的晶型稳定性对于使用Y-TiOPc纳米粒子制作有机光导体器件具有重要意义。本文还探讨了析出温度对制备的Y-TiOPc纳米粒子的光电性能影响,确定了最优析出温度为0 °C。使用最优析出温度制备得到的Y-TiOPc纳米粒子所制成的有机光导体器件的光电性能优异,其性能数据为: $V_0 = 828.7 \text{ V}$ 、 $E_{1/2} = 0.09 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $V_r = 33.7 \text{ V}$ 和 $R_d = 20.3 \text{ V}/\text{s}_0$ 。

## 参考文献 References

- [1] SKONIECZNY R, MAKOWIECKI J, BURSA B, *et al.* Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy[J], 2018, 191: 203–210.
- [2] PANNEERSELVAM D M, KABIR M Z. Journal of Materials Science: Materials in Electronics[J], 2017, 28(10): 7083–7090.
- [3] UMEDA M. Journal of Applied Physics[J], 2015, 117(9): 8.
- [4] 贺少敏. 科技创新导报[J], 2013(23): 95.
- [5] HE S M. Science and Technology Innovation Herald [J], 2013(23): 95.
- [6] 谢妙玲, 吴凯, 乐园. 北京化工大学学报(自然科学版)[J], 2014, 41(3): 29–33.
- [7] XIE M L, WU K, LE Y. Journal of Beijing University of Chemical Technology( Natural Science Edition)[J], 2014, 41(3): 29–33.
- [8] 胡雅琴, 李翔高. 化工新型材料[J], 2007(02): 27–29.
- [9] HU Y Q, LI X G. New Chemical Materials[J], 2007(02): 27–29.
- [10] 李小龙. 高光敏性Y型酞菁氧钛纳米粒子的制备及其光电性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- [11] Li X L. High Photosensitive Y-Type Titanylphthalocyanine Nanoparticles: Preparation and Photoelectric Properties[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.
- [12] JEON H G, ITO Y, SUNOHARA Y, *et al.* Japanese Journal of Applied Physics[J], 2015, 54(9): 7.
- [13] WANG W B, LI X G, WANG S R, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2007, 72(1): 38–41.
- [14] NITTA A, MORITA T, NISHIKAWA K, *et al.* Physical Chemistry Chemical Physics[J], 2017, 19(25): 16888–16896.
- [15] LYASHCHENKO A K, BALAKAEVA I V, SIMONOVA Y A, *et al.* Russian Journal of Physical Chemistry A[J], 2017, 91(10): 1913–1918.
- [16] 贾建洪, 王文标, 胡成坤, 等. 精细化工[J], 2018(12): 2011–2016.
- [17] JIA J H, WANG W B, HU C K, *et al.* Fine Chemicals[J], 2018(12): 2011–2016.
- [18] SCHEURER M, NÖDLER K, FREELING F, *et al.* Water Research [J], 2017, 126: 460–471.
- [19] 韩源. 机电信息[J], 2016(08): 16–19.
- [20] HAN Y. Mechanical and Electrical Information[J], 2016(08): 16–19.
- [21] WU K, XIE M L, CHEN J F, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2016, 55(24): 6753–6759.
- [22] PENG W L, LIU Y C, WANG C X, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2015, 3(19): 5073–5077.
- [23] LIANG D J, PENG W L, WANG Y. Advanced Materials[J], 2012, 24(38): 5249–5253.
- [24] EI AMRANI A, LUCAS B, ANTONY R. Superlattices and Microstructures[J], 2015, 85: 880–885.
- [25] 刘彩桐. Y型酞菁氧钛光导性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [26] LIU C T. Improvement of the Photoconductivity of Y-Type Oxytitanium Phthalocyanine[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.
- [27] YIN Y, YANG Y H, MENDOZA M D, *et al.* Journal of Cleaner Production[J], 2017, 144: 180–186.

(编辑 惠 琼)