

高稳定性纳米 Y-TiOPc 的制备及其应用性能研究

刘 流, 韩明明, 张亚琴, 董晓菲, 刘红丽, 王世荣, 李祥高

(天津大学化工学院 天津市功能精细化学品技术工程中心, 天津 300350)

摘 要: 纳米 Y 型酞菁氧钛(Y-TiOPc)在 600~900 nm 范围具有很强的光吸收特性, 因此在光电转换材料与器件方面具有非常可期待的应用。Y-晶型不稳定, 易转化成稳定但光电响应性差的 β -晶型, 从而导致材料和器件性能劣化。因此, 高稳定性 Y-TiOPc 纳米材料的绿色制备方法和高性能器件研究是有机光电领域的重要问题之一。以三氟乙酸溶解 TiOPc, 将得到的溶液滴加到 0 °C 的乙醇溶液中; 然后, 在剪切速度为 900 r/min 的强剪切作用下形成的 1,2-二氯乙烷/水微乳液中(此时微乳液的温度为 30 °C), 调节析出沉淀晶型 2 h, 得到纳米 Y-TiOPc。得到的 Y-TiOPc 的平均粒径为 2.86 nm, 结晶度 93.82%, 且在丁酮/环己酮体系中超声波或球磨分散作用 4 h 后晶型保持稳定, 以其制备的分散液静置 30 d 后的透射率变化率为 0.53%。将制得的纳米 Y-TiOPc 作为载流子产生材料制备有机光导器件, 其对 780 nm 激光的响应性能为: $V_0 = -878.89$ V, $R_d = -12.10$ V/s, $V_r = -14.65$ V, $E_{1/2} = 0.17$ μ J/cm²。因此, 本工作介绍了一种制备高性能 Y-TiOPc 纳米材料的有效方法。

关键词: Y 型酞菁氧钛; 三氟乙酸; 稳定性; 分散; 光电导性能

中图分类号: TM91.4; O472 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)03-0189-09

Research on Preparation of Highly Stable Nano Y-TiOPc and Its Application Performance

LIU Liu, HAN Mingming, ZHANG Yaqin, DONG Xiaofei, LIU Hongli,
WANG Shirong, LI Xianggao

(Tianjin Engineering Research Center of Functional Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Nano Y-type titanyl phthalocyanine (Y-TiOPc) has received substantial attention in photoelectric conversion materials and devices, because it possesses strong light absorption in the range of 600~900 nm. However, the green preparation of Y-TiOPc with high stability is still a great challenge, because Y-type crystal is unstable and easy to be converted into stable β -type crystal, resulting in poor photoelectric response. Herein, we reported an efficient strategy to fabricate highly stable nano Y-TiOPc. In this work, TiOPc was dissolved in trifluoroacetic acid, and the obtained solution was dropped into ethanol solution at 0 °C. Afterwards, adding to the 1,2-C₂H₄Cl₂/H₂O microemulsion formed under strong shear at the shearing speed of 900 rmp, the precipitates was adjusted at 30 °C for 2 h to obtain highly stable nano Y-TiOPc. As a result, the average crystal size of Y-TiOPc is 2.86 nm and the crystallinity of Y-TiOPc is 93.82%. In addition, the crystal exhibits a stable crystalline type in the Methyl Ethyl Ketone/Cyclohexanone system after ultrasonic or ball milling dispersion for 4 h. And, the transmittance variation of the dispersion prepared with Y-TiOPc reaches 0.53% after 30 d. The response properties of organic photoconductivity device using Y-TiOPc as carriers generating material shows the V_0 of -878.89 V, R_d of -12.10 V/s, V_r of -14.65 V, and $E_{1/2}$ of 0.17 μ J/cm² with excitation of 780 nm laser. This work provides an effective method for achieving Y-TiOPc nanomaterials with excellent performance.

Key words: Y-TiOPc; trifluoroacetic acid; stability; dispersion; photoconductivity

1 前 言

Y 型酞菁氧钛(Y-TiOPc)具有无毒、光热稳定性好、对 600~900 nm 波长的光吸收性强和载流子产生效率高等优点。作为红光和近红外光响应的材料, Y-TiOPc 在激光有机光导(OPC)^[1-3]、有机光电探测(OPD)^[4,5]、有机薄膜晶体管(OTFT)^[6]、有机太阳能电池(OSC)^[7]和有

收稿日期: 2020-04-03 修回日期: 2020-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21676188); 天津市科技计划项目(19ZXNCGX00020)

第一作者: 刘 流, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李祥高, 男, 1962 年生, 教授, 博士生导师,

Email: lixianggao@tju.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202004004

机发光二极管 (OLED)^[8] 等领域具有重要的应用前景, 是有机光电子材料领域的研究热点之一。

TiOPc 晶体属于分子晶体^[9], 由于 $\text{Ti}=\text{O}$ 基团垂直于酞菁环 (Pc) 环平面, 具有较强的偶极矩^[10, 11], 使 TiOPc 形成不同于完全平面分子的堆积方式。同时, TiOPc 晶体中相邻分子间的弱 $\pi-\pi$ 相互作用导致同质多晶现象, 使其表现出可变化的光物理和光化学性质。TiOPc 晶体主要有 α 、 β 和 Y 3 种晶型, α -晶体为三斜晶系, β -晶体和 Y-晶体均为单斜晶系^[12]。Y-晶型的晶胞中 TiOPc 分子呈对角线堆积方式 (图 1), 这种方式最有利于电荷从 Pc 环向 Ti 转移, 使 Y-晶型光量子产率可达 90% 以上^[13]。相较于低光量子产率的 α -晶型和 β -晶型, Y-晶型稳定性较差, 为了得到高光量子产率材料, 研究稳定 Y-TiOPc 的制备方法成为关键问题。

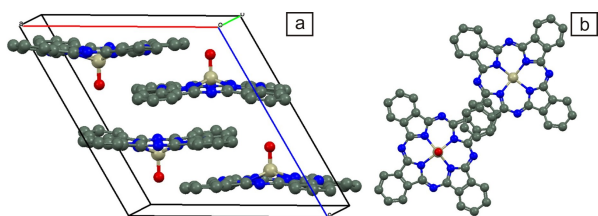


图 1 Y-TiOPc 分子在晶胞中的堆积方式: (a) 主视图, (b) 俯视图
Fig. 1 Schematic diagrams of packing form of Y-TiOPc in a crystal cell:
(a) front view, (b) top view

王远等^[14]利用胶体-溶液介导相转变法, 以浓硫酸溶解 TiOPc, 将得到的溶液滴加到低温甲醇溶液中析出沉淀, 再用 1,2-二氯乙烷 ($1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) 将纳米 TiOPc 萃取出来, 制备了平均粒径为 3.4 nm 的 Y-TiOPc, 以其制备的单层 OPC 器件显示出了较高的光敏性 ($E_{1/2}=0.34\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$); 李小龙等^[1, 4]以邻二氯苯 ($o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$)/水形成的微乳液-相转移体系制备了平均粒径为 2.3 nm 的 Y-TiOPc, 以其制备的双层 OPC 器件的 $E_{1/2}$ 提高到了 $0.064\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$, 制备的 OPD 器件在电场强度为 $15\text{ V}/\mu\text{m}$ 、入射光功率为 $0.1\text{ }\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (780 nm) 的条件下, 外量子产率 $\text{EQE}=354200\%$, 光响应度 $R=2227\text{ A}/\text{W}$, 比探测率 $D^*=3.1\times 10^{14}$; 乐园等^[15]用超重力内/外循环旋转填充床联用的方法制备了平均粒径为 6.0 nm 的 Y-TiOPc, 且以其制备的双层光导器件的 $E_{1/2}=0.166\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。工业化制备 Y-TiOPc 最常用的方法为浓硫酸酸糊法, 即将 TiOPc/ H_2SO_4 溶液滴加至冰水混合物中, 使 TiOPc 结晶析出, 洗涤、干燥后得到无定型 TiOPc 粉末, 再将粉末加入 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合物中调节晶型, 得到 Y-TiOPc。李小龙等^[1]将此方法制备的 Y-TiOPc 作为载流

子产生材料制备多层有机光电导器件, 器件性能为: 充电电位 $V_0=-706.80\text{ V}$, 暗衰速率 $R_d=-25.60\text{ V}/\text{s}$, 残余电位 $V_r=-39.10\text{ V}$, 光敏性 $E_{1/2}=0.116\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。李云梦等^[16]将此方法制备的 Y-TiOPc 作为载流子产生材料制备单层 OPC 器件, 器件性能为: $V_0=550.90\text{ V}$, $R_d=-36.82\text{ V}/\text{s}$, $V_r=134.73\text{ V}$, $E_{1/2}=0.290\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。以上方法都是以浓 H_2SO_4 作为溶解 TiOPc 的溶剂, 工艺过程缺乏安全性和环境友好性, 更为严重的是制备的 Y-TiOPc 在溶剂诱导或机械力作用下易转变为 β -TiOPc, 导致器件性能下降。孙煜伟等^[17]将 TiOPc/三氟乙酸 (TFA)/ $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 混合溶液滴加至 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 的去离子水中析出 TiOPc, 过滤、洗涤后, 将湿滤饼加入至 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的 $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ 中调节晶型, 得到 Y-TiOPc, 以其制备的多层光导器件性能为: $V_0=-828.70\text{ V}$, $R_d=-20.30\text{ V}/\text{s}$, $V_r=-33.70\text{ V}$, $E_{1/2}=0.090\text{ }\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 。但是, 此方法制备的产物需要用大量有机溶剂在极稀的浓度下分离, 不利于实用化制备。

本文以 TFA 为溶解介质, 将 TiOPc/TFA 溶液滴加到不同体积分数的乙醇溶液中析出沉淀, 将得到的沉淀加入在强剪切作用下形成的 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液中, 在不同温度条件下调节晶型, 从而得到晶粒尺寸小、结晶度高且晶型稳定的纳米 Y-TiOPc, 并用其制备出高性能的近红外光电导器件。

2 实验

2.1 实验材料

TiOPc 粗品和 N,N',N'-四(4-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (S100) 为实验室合成; 丁酮 (MEK) 和环己酮 (CYC) 购自天津市江天化工技术有限公司; 甲醇、乙醇、正丁醇、环己烷、二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷购自利安隆博华 (天津) 医药化学有限公司; 邻二氯苯购自日本 kureha 株式会社; TFA 购自天津科密欧化学试剂有限公司。聚乙烯醇缩丁醛 (PVB, 分子量为 $90\text{ }000\sim 120\text{ }000$) 和聚酰胺 (PA, 分子量为 $15\text{ }000\sim 30\text{ }000$)、聚碳酸酯 (PC, 分子量为 $45\text{ }000$) 分别购自美国阿拉丁公司和西格玛奥德里奇公司。所有溶剂蒸馏后使用。

2.2 纳米 Y-TiOPc 及光电导器件的制备

2.2.1 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液的制备

制备 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液最简单的方法就是通过机械搅拌为 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和 H_2O 提供足够的剪切力以达到乳化效果。测试 120 mL 体积比为 $2:1$ 的 $1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的电导率与剪切速率的关系, 如表 1 所示。当

剪切速率由 100 增至 200 r/min 时, 该体系的电导率迅速由 263 降低至 14 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 说明 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 形成的微乳液类型为油包水(W/O)型; 当剪切速率为 900 r/min 时, 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的电导率降至 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 的电导率为 $3 \times 10^{-4} \mu\text{S}/\text{cm}$), 再增大剪切速

率时体系的电导率也不再变化, 故此剪切速率下已经形成了稳定的 W/O 型微乳液。因此, 本实验的微乳液是以体积比为 2 : 1 的 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 和 H_2O 在剪切速率为 900 r/min 的条件下制备的。

表 1 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 体系的电导率与剪切速率的关系

Table 1 Relationship between conductivity of 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ system and shearing rate

$v/(\text{r}/\text{min})$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100
$\sigma/(\mu\text{S}/\text{cm})$	287	263	14	11	9	8	5	3	2	1	1	1

2.2.2 纳米 Y-TiOPc 的制备

在 0 $^{\circ}\text{C}$ 下, 将 5.0 g TiOPc 粗品完全溶解于 100 mL TFA 中, 将得到的溶液分别滴加到 800 mL 体积分数(下同)为 0%、25%、50%、75% 和 100% 的乙醇溶液(0 $^{\circ}\text{C}$)中, 在 900 r/min 的搅拌速率下使 TiOPc 结晶析出; 经过滤、洗涤后, 将得到的滤饼直接转移至 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液中, 分别在 10, 20, 30, 40 和 50 $^{\circ}\text{C}$ 下调节晶型 2 h; 然后, 滴加乙醇破乳, 使 TiOPc 析出; 静置分层后, 下层 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 相呈蓝色, 上层 H_2O 相为无色透明; 分液后用去离子水洗涤有机相, 直至洗涤液电导率低于 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 为止; 将洗涤液过滤, 得到的滤饼用环己烷分散后真空冷冻干燥, 最后得到 Y-TiOPc 蓝色粉末。另外, 浓硫酸糊法制备 Y-TiOPc 的步骤详见文献[1]。

2.2.3 Y-TiOPc 纳米粒子分散液的配制

在球磨瓶中, 将 0.1 g PVB 完全溶解在 10 mL 等体积比的 MEK/CYC 混合溶剂中, 然后加入 0.1 g 制备的纳米 Y-TiOPc, 超声波作用 30 min 后加入 50 g 直径为 1 mm 的 ZrO_2 珠, 在对辊机上球磨分散 2 h(转速为 360 r/min), 经聚丙烯膜(孔径为 10 μm)过滤, 得到蓝色的 Y-TiOPc/MEK/CYC/PVB 分散液。

2.2.4 OPC 器件的制备

Y-TiOPc 的光电导性能需要通过 OPC 器件进行表征, 器件结构由铝箔基底、预涂层(UCL)、载流子产生层(CGL)和空穴传输层(HTL)构成, 如图 2 所示。

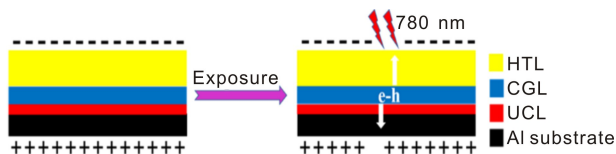


图 2 激光有机光导(OPC)器件结构示意图及光致诱导放电过程

Fig. 2 Structural schematic diagram and photoinduced discharging process of OPC device

将 2.50 g PA 完全溶解在 50 mL 体积比为 4 : 1 的甲醇/正丁醇混合溶液中, 然后涂布在洁净、干燥的铝箔基

底上, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干后得到 UCL; 将制备的 Y-TiOPc/MEK/CYC/PVB 分散液涂布在 UCL 上, 背光晾干后在 90 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 30 min 后得到 CGL; 将 3.60 g PC 完全溶解于 25.5 mL 的 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 中, 然后再向该溶液中加入 2.52 g S100 并使其完全溶解, 涂布于 CGL 上, 室温避光干燥后再在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 h 得到 HTL, 由此得到的 OPC 器件用于测试分析 Y-TiOPc 的光电导性能。

2.3 测试与表征

采用 Mini Flex 600 型 X 射线衍射仪(XRD)(日本 Rigaku 公司)对 TiOPc 进行物相分析。测试时采用 Cu 靶, 扫描电压为 40 KV, 扫描电流为 15 mA, 扫描范围为 $5^{\circ} \sim 35^{\circ}$, 扫描速度为 $7^{\circ}/\text{min}$, 步长为 0.02° , 连续扫描。采用 Q50 型热重分析仪(美国 TA 仪器公司)对两种方法制备的纳米 Y-TiOPc 进行分析, 测试条件为: 10 mg 样品, N_2 氛围, 25~300 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。本实验的接触角(CA)测试采用 JC2000D 型静态接触角测量仪(上海中晨数字技术设备有限公司)。采用 FTIR-650 型红外光谱仪(天津港东科技发展股份有限公司)对两种方法制备的纳米 Y-TiOPc 的纯度进行鉴定, 具体是将 3 mg 左右的待测样品与 0.2 g KBr 充分研磨混合后, 压片, 测试其红外吸收光谱。

利用 UV2600 型紫外可见分光光度计(上海天美科学仪器有限公司)对 Y-TiOPc 分散液的紫外-可见吸收光谱进行测量。分散液中 Y-TiOPc 纳米粒子的粒径及其分布使用 DelsaTM Nano C 型纳米粒度仪(美国贝克曼库尔特公司)进行测量。采用 Turbiscan LABTM 型分散稳定性测试仪(法国 Formulacion 公司)对 Y-TiOPc 分散液稳定性进行表征, 此方法是测试分散液的透射率随静置时间的变化值, 透射率随时间的变化越大, 分散液稳定性越差。采用 Dimension Icon 型原子力显微镜(德国布鲁克公司)对 Y-TiOPc 分散液的表面形态进行表征: 将 2~3 滴 Y-TiOPc/MEK/CYC/PVB 分散液滴加在以 2000 r/min 旋转的玻璃片($2 \times 2 \text{ cm}^2$)上, 烘干后进行测试。

OPC 器件的光电导性能: 采用数字化改造的 SP-428 型静电纸分析仪(日本 Kawaguchi 电气株式会社)测试其光致放电曲线(photoinduced discharging curve, PIDC), 得到 OPC 器件的光电导性能参数。所采用的单色光波长为 780 nm。

3 结果与讨论

通常, TiOPc 的提纯方法是将粗品溶解在浓硫酸中, 然后在冰水混合体系中析出 TiOPc, 达到提纯的效果, 通过控制搅拌速度等析出条件获得 TiOPc 纳米粒子。然而, 溶解 1 g TiOPc 需要约 40 mL 浓硫酸^[1], 用量很大, 而且当浓硫酸溶液滴加到水中会瞬时产生局部过热, 导致 TiOPc 分解生成邻苯二甲酰亚胺和磺化产物等杂质, 制备条件严苛。TFA 是有机强酸, 沸点较低, 对 TiOPc 有良好的溶解性, 而且与水或醇混溶时放热小, 且可以回收再利用^[17]。因此, 本实验选择 TFA 作为溶剂制备纳米 Y-TiOPc。

3.1 乙醇溶液浓度对 TiOPc 晶型的影响

将 TiOPc/TFA 溶液分别滴加在不同浓度的乙醇溶液中, 析出沉淀并经过晶型调节(35 ℃)后得到 TiOPc 纳米粉末。采用 XRD 对其物相进行分析, 并计算其结晶度(半峰宽 $>1^\circ$ 视为非晶峰), 如图 3a 和 3b 所示。当乙醇含量为 0 时, 得到的 TiOPc 的主要特征衍射峰为 7.4° 、 10.3° 、 16.4° 和 24.2° , 即为 α -TiOPc, 其分子在晶胞中的排列方式如图 3c 所示; 当乙醇含量为 25% 时, 产物在 9.6° 、 24.1° 和 27.3° 呈现出 Y-TiOPc 的特征衍射峰; 当乙醇含量增加到 50% 时, Y-TiOPc 的结晶度达到 91.68%, 但当乙醇含量继续增加, 甚至达到 100% 时, 虽然得到的产物仍以 Y-TiOPc 为主, 但结晶度有所下降, 并出现 α -TiOPc 的衍射峰。这表明, 沉淀剂的组成对 TiOPc 分子的堆积方式有很大的影响, 在水中沉淀析出后经过微乳液体系的调节只能得到 α -晶型, 而在乙醇与水的混合体系沉淀析出后经微乳液体系调节可以得到结晶度不同的 Y-TiOPc, 但在纯乙醇中沉淀时, 多晶体中产生的 α -晶型经过微乳液体系的调节也不能完全转变为 Y-晶型。

3.2 调节温度对 TiOPc 晶型的影响

TiOPc 在体积分数为 50% 的乙醇溶液中析出后分别经不同温度的 1,2- $C_2H_4Cl_2/H_2O$ 微乳液调节晶型, 得到的产物的 XRD 图谱如图 4 所示, 对应的特征衍射峰的峰强比见表 2。可见, 调节温度对 TiOPc 晶型也有较大的影响。当调节温度为 10 和 20 ℃ 时, α -TiOPc 在特征衍射峰 7.6° 处的峰强比分别高达 37.4% 和 23.9%, 说明在此温度下, α -TiOPc 并不能完全转化为 Y-TiOPc; 随着调节

温度的升高, 7.6° 处的峰强基本呈降低趋势。当调节温度为 30 ℃ 时, Y-TiOPc 的特征衍射峰 9.6° 处的峰强比为 33.3%, 且该温度下的结晶度为 93.82%; 当调节温度为 40 ℃ 时, 9.6° 处的峰强比增至 44.9%, 但制备的 Y-TiOPc 光电活性较差^[17]; 当调节温度升至 50 ℃ 时, β -TiOPc 的特征衍射峰 10.4° 和 26.2° 出现。随着晶型调节体系能量的增大, 晶体可以发生位移式转变, 形成热力学更稳定的晶型。综上, 本实验选择的晶型调节温度为 30 ℃。

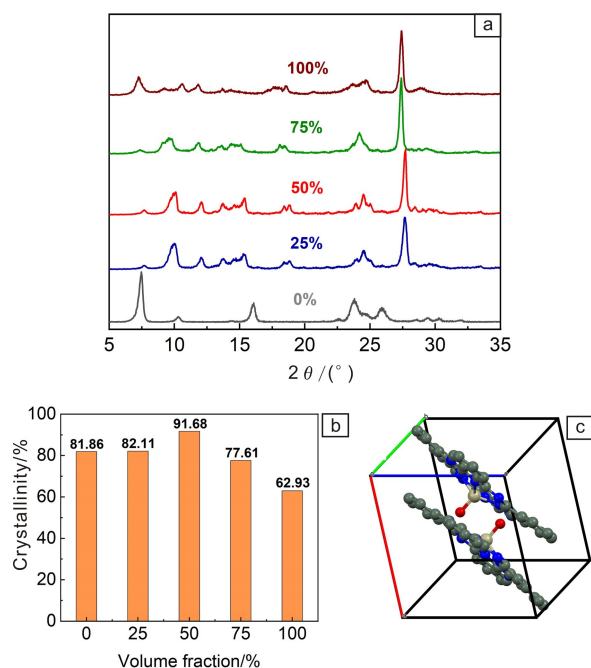


图 3 不同浓度的乙醇溶液中析出得到的酞菁氧钛(TiOPc)的 XRD 图谱(a)和结晶度(b); α -TiOPc 分子在晶胞中的排列方式示意图(c)

Fig. 3 XRD patterns (a) and crystallinity (b) of TiOPc precipitated in solutions with different volume fractions; the schematic diagram of α -TiOPc molecules arranged in a unit cell (c)

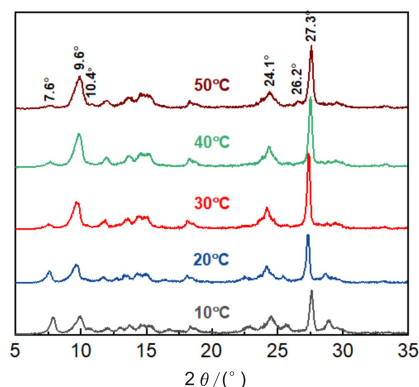


图 4 不同晶型调节温度下制备的 TiOPc 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of TiOPc prepared at different adjustment temperatures

表2 不同调节温度下制备的 TiOPc 的特征衍射峰及峰强比

Table 2 Characteristic diffraction peaks and intensity ratios of TiOPc prepared at different adjustment temperatures

T/℃	Characteristic diffraction peak and intensity ratio (%)					
	7.6°	9.6°	10.4°	24.1°	26.2°	27.3°
10	37.4	38.8	0.0	32.1	0.0	100.0
20	23.9	34.7	0.0	28.7	0.0	100.0
30	3.8	33.3	0.0	25.9	0.0	100.0
40	7.0	44.9	0.0	25.2	0.0	100.0
50	3.9	50.1	2.5	22.2	3.9	100.0

TFA 酸糊法和经典浓硫酸酸糊法处理后, 经晶型调节制备的 Y-TiOPc 的 XRD 图谱如图 5a 所示。对比发现, $I_{9.6^\circ}/I_{27.3^\circ}$ 衍射峰强度比, 前者为 33.3%、后者为 47.7%, 表明 TFA 酸糊法制备 Y-TiOPc, 经 1,2- $C_2H_4Cl_2/H_2O$ 微乳液体系进行晶型调节更优先生长 (222) 晶面, 光活性更高^[17]。两种方法制备的 Y-TiOPc 的粒径分布如图 5b 和 5c 所示, TFA 酸糊法制备的 Y-TiOPc 平均粒径为 2.86 nm, 而浓硫酸酸糊法制备的 Y-TiOPc 平均粒径为 30.19 nm。本实验采用的 TFA 酸糊法可获得更小粒径的 Y-TiOPc。

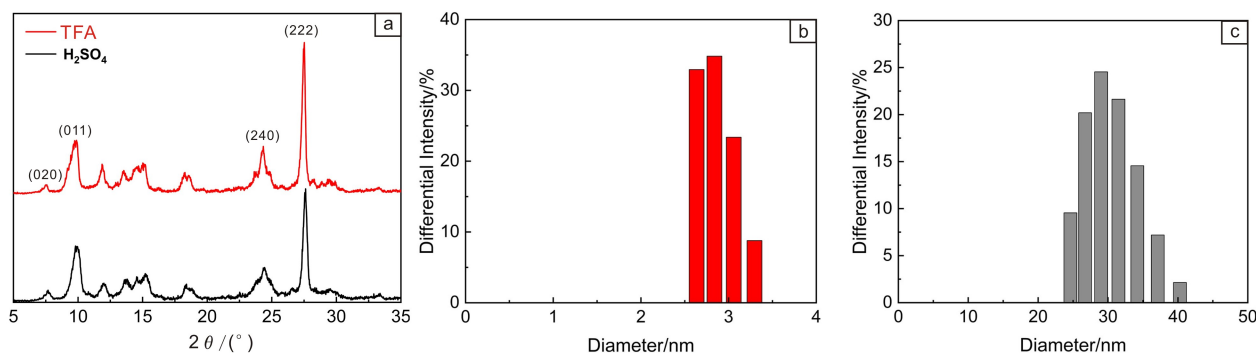


图5 TFA 体系和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 的 XRD 图谱(a); 三氟乙酸(TFA)体系(b)和浓硫酸体系(c)制备的 Y-TiOPc 的粒径分布情况

Fig. 5 XRD patterns of Y-TiOPc prepared by TFA system and H_2SO_4 system (a); particle size distribution of Y-TiOPc prepared by TFA system (b) and H_2SO_4 system (c)

两种方法制备的 Y-TiOPc 的热重 (TG) 和差示扫描量热 (DSC) 曲线见图 6。分析可知, TFA 体系制备的产物只在 100~200 °C 附近有明显的失重, 这是 Y-TiOPc 表面

H_2O 分子以及晶胞内 Ti^{4+} 上结合的 H_2O 分子蒸发所致^[18, 19]。而浓硫酸体系产物在这个温度范围没有失重, 说明分子中没有结晶水形成。但是, 它在 250 °C 附近有

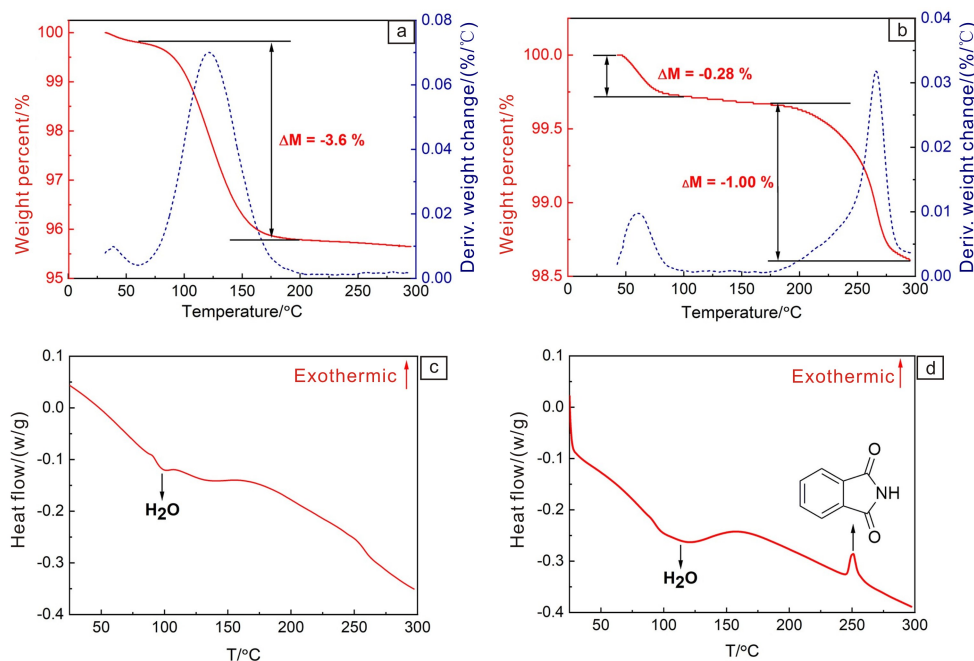


图6 Y-TiOPc 样品的 TG(a, b) 和 DSC(c, d) 曲线: (a, c) TFA 体系, (b, d) 浓硫酸体系

Fig. 6 TG (a, b) and DSC (c, d) curves of Y-TiOPc: (a, c) TFA system, (b, d) H_2SO_4 system

明显的失重和吸热峰,失重率达到 1%。浦冰叶等^[20]认为这是由于用浓硫酸提纯时,局部过热导致少量的 TiOPc 分解产生邻苯二甲基亚酰胺。

TFA 体系和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 和 H₂Pc 的红外光谱(IR)如图 7 所示,浓硫酸体系制备 Y-TiOPc 和

H₂Pc 在 1007 cm⁻¹ 处有中等强度的吸收峰,这是由于 H₂Pc 中 N—H 键伸缩振动所致,而 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 无此峰产生,但在 964 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应的是 Ti=O 键摇摆伸缩振动^[21]。可见,本实验的提纯和晶型转化方法可获得纯度更高的 Y-TiOPc。

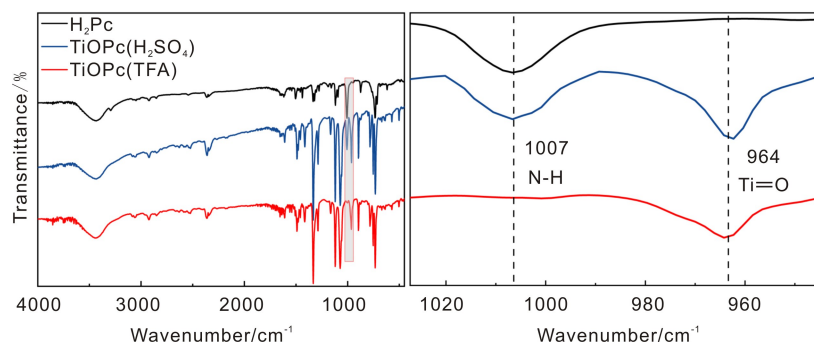


图 7 TFA 体系和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 和 H₂Pc 的红外光谱(IR)图

Fig. 7 IR spectra of Y-TiOPc and H₂Pc prepared by TFA system and H₂SO₄ system

3.3 Y-TiOPc 的晶型稳定性

Y-TiOPc 具有优异的光电转化性能,但其稳定性较差,在机械力作用或溶剂诱导下易转化为稳定性更高的 β -TiOPc,故本文研究了 Y-TiOPc 的晶型稳定性。

TFA 和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 在 MEK/CYC/PVB 混合溶剂中分别经超声波振动和球磨分散作用不同时间后,得到的产物的 XRD 图谱,如图 8 所示。浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 在超声波作用 1 h 后,在 10.4° 和 26.2° 处出现 β -晶型的特征衍射峰,峰强比分别为 3.1% 和 8.7%,而且随着超声波作用时间的延长, β -晶型的特征峰越来越明显,作用 4 h 后,这两处的 β -晶型的衍射

峰峰强比分别增加到 8.6% 和 32.9%。而 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 在超声波作用下表现出非常稳定的特性,4 h 后仍保持完全的 Y-晶型。在球磨作用下,浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 在 1 h 时也出现 β -晶型的特征衍射峰,峰强比分别为 13.3% 和 54.4%;作用 2 h 后,峰强比分别增加到 50.5% 和 100%,作用 4 h 后则完全转化为 β -晶型,Y-晶型的衍射峰消失。而 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 在球磨作用下 2 h 内仍为 Y-晶型,只有达到 4 h 后,才在 26.2° 处出现了很小的 β -晶型衍射峰,峰强比仅为 4.1%。因此,本实验的提纯和晶型转化方法可获得晶型更稳定的 Y-TiOPc。

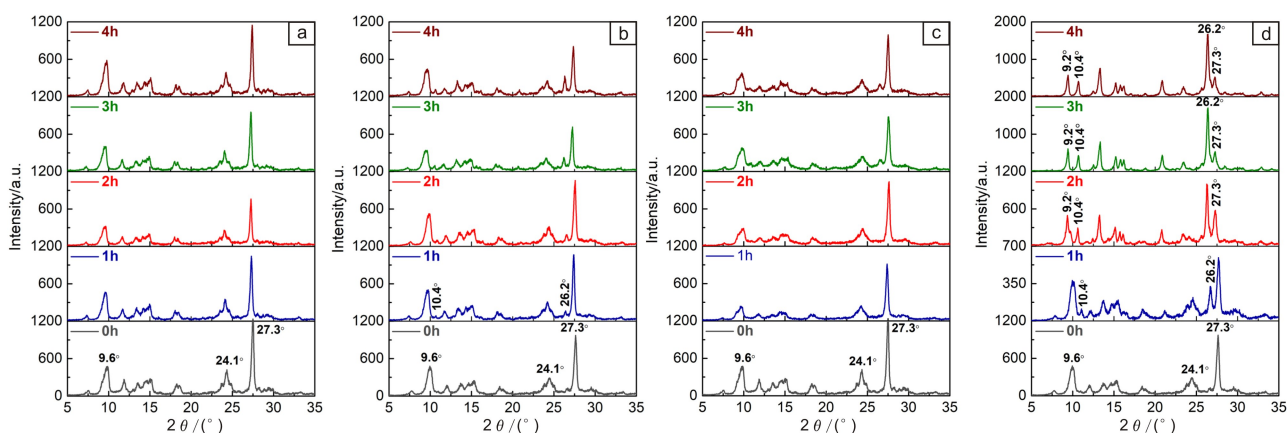


图 8 超声波(a, b)和球磨分散(c, d)分别作用不同时间后, Y-TiOPc 的 XRD 图谱: (a, c)TFA 体系, (b, d)浓硫酸体系

Fig. 8 XRD patterns of Y-TiOPc respectively treated by ultrasonication (a, b) and ball milling (c, d) with different time: (a, c) TFA system, (b, d) H₂SO₄ system

两种方法制备的纳米 Y-TiOPc 在 MEK/CYC/PVB 分散液中的紫外-可见光吸收光谱,如图 9 所示。它们在 340~400 (B 带)、692 (TiOPc 单分子吸收峰) 和 720 ~

850 nm (TiOPc 聚集态吸收峰, Q 带) 均具有强吸收峰^[22, 23]。结果表明,两种方法制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在 MEK/CYC/PVB 分散液中具有一定的溶解性,且存在

单分子状态。但 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 在分散液中的最大吸收峰(780 nm)较浓硫酸体系的(830 nm)发生了明显的蓝移,表明 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 粒子的分子之间的 $\pi-\pi$ 作用更强、堆积更紧密,导致处于该能态的价带电子需要更大的能量才能被激发,这也是其晶型更稳定的原因之一。另外,图 3a 也可以证实通过与 H_2O 分子的氢键作用, TFA 体系制备的产物含有类似“结晶水”的结构,使得 $\pi-\pi$ 作用增强,分子堆积更紧密,增强了 Y-TiOPc 的稳定性。

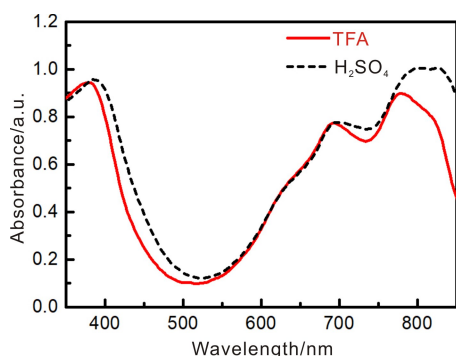


图9 TFA 体系和浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 在分散液中的紫外-可见光吸收光谱

Fig. 9 UV-visible absorption spectra of Y-TiOPc dispersion prepared by TFA system and H_2SO_4 system

为进一步探究 TiOPc 晶型稳定性差异的机理,分别测量了经 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 和 o- $C_6H_4Cl_2$ 提纯后 TiOPc 的接触角,并配制了 0.04 g/L 的 TiOPc 的 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 和 o- $C_6H_4Cl_2$ 的胶体,在 650 nm 波长的红色激光照射下,观察其丁达尔效应(图 10)。1,2- $C_2H_4Cl_2$ 和 o- $C_6H_4Cl_2$ 与 TiOPc 的接触角分别为 5.4° 和 13.3° ,而且相同浓度下 TiOPc/1,2- $C_2H_4Cl_2$ 胶体中的丁达尔效应更明显。这说明 TiOPc 粗品在 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 中的分散性更好。由于 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 与 TiOPc 具有良好的相容性,所以 TiOPc 分子与 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 分子的相互作用更强,尤其在(222)晶面上,1,2- $C_2H_4Cl_2$ 分子吸附导致(222)晶面表面张力减小,促进了 TiOPc 分子在此晶面上的生长。同时,本实验采用的 W/O 型微乳液,在晶型调节过程中,大量的 TiOPc 分子存在于水相和 1,2- $C_2H_4Cl_2$ 相界面处,更易与 H_2O 分子生成分子间氢键,使得 $\pi-\pi$ 作用增强,分子堆积更为紧密,晶型稳定性增强。而浓硫酸酸糊法制备 Y-TiOPc 时需要将干燥后的无定型 TiOPc 粉末置于 o- $C_6H_4Cl_2$ / H_2O 微乳液中, TiOPc 的二次团聚及其与 o- $C_6H_4Cl_2$ 的相容性较差,必然导致部分 TiOPc 分子不能与 H_2O 相、o- $C_6H_4Cl_2$ 相完全作用,从而不利于其优先生长(222)晶面,也不利于其与 H_2O 分子形成分子间氢键,导致分子堆积不紧密,晶型稳定性差。

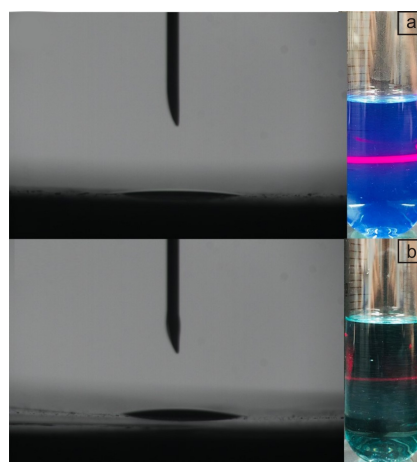


图10 不同溶剂与 TiOPc 粗品的接触角及丁达尔效应: (a) 1,2- $C_2H_4Cl_2$, (b) o- $C_6H_4Cl_2$

Fig. 10 Contact angle and Tindal Effect between different solvents and crude TiOPc: (a) 1,2- $C_2H_4Cl_2$, (b) o- $C_6H_4Cl_2$

3.4 Y-TiOPc 的分散稳定性

分别将两种方法制备的 Y-TiOPc 纳米粒子配制成分散液,静置 30 d 观察分散液顶部透射率的变化。TFA 体系制备的 Y-TiOPc 的分散液透射率的变化率仅为 0.53%,而浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 的分散液透射率的变化率则达到了 1.89%,可见后者粒子更容易聚集和沉降,分散稳定性较差。

分散液中 PVB 链上的—OH 可以与 Y-TiOPc 的 $Ti=O$ 形成氢键,从而吸附在 Y-TiOPc 纳米粒子表面增大分散液中固体颗粒的粒径,利用动态光散射原理分别测试两种方法制备的 Y-TiOPc 在 MEK/CYC/PVB 分散液中的粒径分布,如图 11a 所示, TFA 体系与浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 的平均粒径分别为 73.2 和 96.7 nm。由于浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 在分散液中的粒径更大,在重力作用下,粒子的沉降速率相对更快,分散液稳定性较差。另外, MEK/CYC/PVB 分散液与 TFA 体系、浓硫酸体系制备的 Y-TiOPc 表面的接触角分别为 7.9° 和 15.6° (图 11b 和 11c)。可见 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 对分散液具有更好的相容性,这也使其更易在分散液中分散。

将两种体系制备的 Y-TiOPc/MEK/CYC/PVB 分散液涂敷在载玻片上进行观察,得到的 AFM 三维微观形貌图如图 12 所示。在扫描范围为 $2.5 \times 2.5 \mu m^2$ 、观察尺度为 75.0 和 140.0 nm 的条件下,薄膜的均方根粗糙度 R_q 分别为 25.3 和 33.6 nm。可见 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 具有更好的薄膜均匀性,这也是分散稳定性提高的结果。

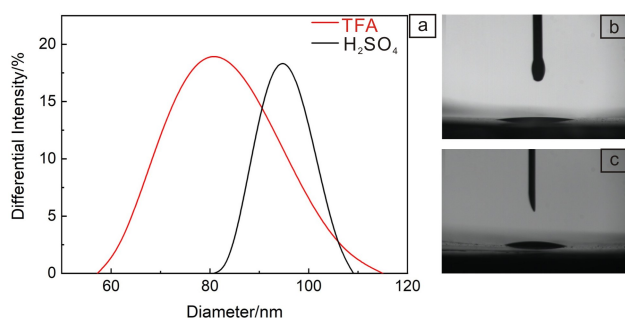


图 11 Y-TiOPc 在分散液中的粒径分布 (a); 分散液分别与由 TFA 体系 (b) 和浓硫酸体系 (c) 制备 Y-TiOPc 的表面接触角

Fig. 11 Particle size distribution of Y-TiOPc in dispersion (a); surface contact angle between dispersion and Y-TiOPc prepared by TFA system (b) and H_2SO_4 system (c)

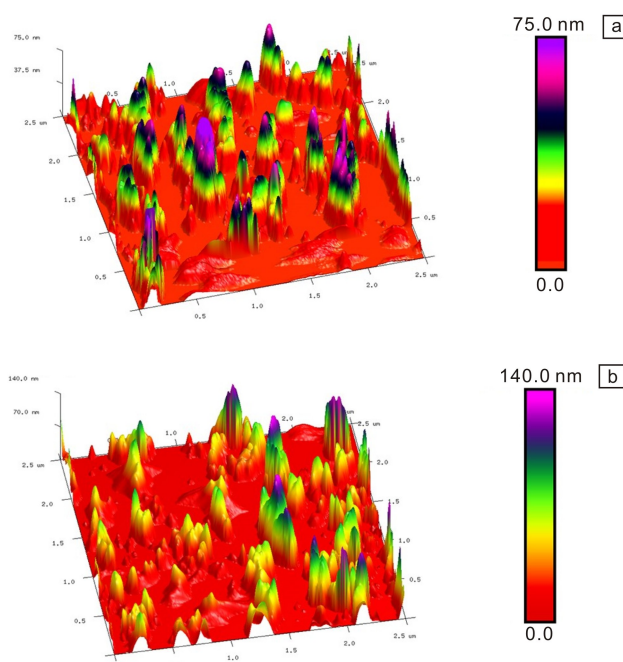


图 12 Y-TiOPc@PVB 薄膜的 AFM 三维微观形貌图: (a) TFA 体系, (b) 浓硫酸体系

Fig. 12 3D AFM micrographs of Y-TiOPc @ PVB films: (a) TFA system, (b) H_2SO_4 system

3.5 Y-TiOPc 的光电导性能

以制备的纳米 Y-TiOPc 为载流子产生材料、S100 为空穴传输材料、醇溶性 PA 为阻挡材料制备的 OPC 器件表征 Y-TiOPc 的光电导性能, 在 780 nm 激光束扫描下测试其光电导特性, 得到的 PIDC 曲线如图 13 所示。 V_0 代表暗态下电晕放电后光电导器件表面的电位, 数值越大电荷接受能力越强; R_d 是器件在暗态下表面电位的衰减速率, 数值越小电荷保持能力越强; V_r 定义为激光束扫描 1 s 以后器件表面的电位, 数值越小器件的光电导能力

越强; $E_{1/2}$ 定义为器件表面电位降低到 1/2 时所需要的曝光能量, 数值越小光敏性越好。从图中可见, 浓硫酸糊法制备的 Y-TiOPc 的器件性能参数为: $V_0 = -729.90 \text{ V}$, $R_d = -12.21 \text{ V/s}$, $V_r = -41.50 \text{ V}$, $E_{1/2} = 0.21 \mu\text{J}/\text{cm}^2$; 而 TFA 体系制备的 Y-TiOPc 的器件的性能参数为: $V_0 = -878.89 \text{ V}$, $R_d = -12.10 \text{ V/s}$, $V_r = -14.65 \text{ V}$, $E_{1/2} = 0.17 \mu\text{J}/\text{cm}^2$, 性能更优。

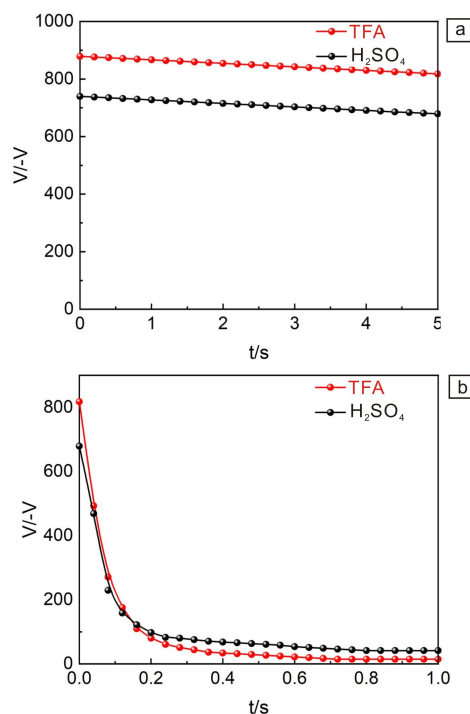


图 13 Y-TiOPc 纳米粒子作为载流子产生材料制备的 OPC 器件的暗衰曲线 (a) 和光致诱导放电曲线 (PIDC) (b)

Fig. 13 Dark decay curves (a) and PIDCs (b) of OPC devices prepared using Y-TiOPc as carriers generating material

4 结 论

本文采用有机强酸 TFA 溶解 TiOPc 粗品, 通过在体积分数为 50% 的乙醇溶液中析出提纯, 然后在强剪切力作用下形成的 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ 微乳液 (30 $^{\circ}\text{C}$) 中调节晶型制备出了晶型稳定性高的纳米 Y-TiOPc, 其平均粒径为 2.86 nm, 结晶度达到了 93.82%, 在丁酮/环己酮体系中超声波或球磨分散作用 4 h 均保持晶型稳定。改善晶型稳定性的原因是 TFA 酸糊法使 Y-TiOPc 优先生长 (222) 晶面, 且 Y-TiOPc 分子能够与 H_2O 分子生成分子间氢键, 使得 $\pi-\pi$ 作用增强, 分子堆积更紧密。TFA 体系制备的 Y-TiOPc 纳米粒子在有机溶剂中具有更好的分散稳定性, 静置 30 d 后透射率的变化率仅为 0.53%; 而且, 以其制备的 OPC 器件的光电导性能优异。

参考文献 References

- [1] LI X L, XIAO Y, WANG S R, *et al.* Dyes and Pigments[J], 2016, 125: 44–53.
- [2] WEISS D S, ABKOWITZ M. Chemical Reviews[J], 2010, 110(1): 479–526.
- [3] WEISS D S, ABKOWITZ M. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials[M]. Berlin: Springer Link, 2017: 968–996.
- [4] LI X L, WANG S R, XIAO Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry C[J], 2016, 4(24): 5584–5592.
- [5] CHOI M S, CHAE S M, KIM H J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2018, 10(30): 25614–25620.
- [6] BOLEAU T N, CRANSTON R, MIRKA B, *et al.* RSC Advances[J], 2019, 9(37): 21478–21485.
- [7] KOTHE M, WIDDASCHECK F, WITTE G. Journal of Physical Chemistry C[J], 2019, 123(10): 6097–6106.
- [8] BARYLO G, CHERPAK V, PAKHOMOV G, *et al.* Molecular Crystals and Liquid Crystals[J], 2016, 639(1): 177–185.
- [9] EGUCHI K, IMAI Y, MATSUSHITA M M, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2018, 122(140): 7731–7736.
- [10] PARK J H, RAVAVAR L, KWAK I, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2017, 121(12): 6721–6728.
- [11] LERCH A, FERNANDEZ L, ILYN M, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2017, 121(45): 25353–25363.
- [12] WANG S K, CHIANG N H, GUO H, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31(24): 10109–10116.
- [13] SONG H J, ZHU H, HUANG Z C, *et al.* ACS Nano[J], 2019, 13(6): 7202–7208.
- [14] LIANG D J, PENG W L, WANG Y, *et al.* Advanced Materials[J], 2012, 24(38): 5249–5253.
- [15] WU K, XIE M L, CHEN J F, *et al.* Industrial & Engineering Chemistry Research[J], 2016, 55(24): 6753–6759.
- [16] 李云梦, 王世荣, 李祥高, 等. 功能材料[J], 2016, 1(47): 1145–1158.
- LI Y M, WANG S R, LI X G, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2016, 1(47): 1145–1158.
- [17] 孙煜伟, 吴艺凡, 王雪鹏, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(6): 607–613.
- SUN Y W, WU Y F, WANG X P, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(6): 607–613.
- [18] 李战强, 李祥高, 李健, 等. 有机化学[J], 2013, 5(33): 891–904.
- LI Z Q, LI X G, LI J, *et al.* Chinese Journal of Organic Chemistry[J], 2013, 5(33): 891–904.
- [19] MORAWSKI O, IZDEBSKA K, KARPIUK E, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2015, 119(25): 14085–14093.
- [20] PU B Y, WANG S R, XIAO Y, *et al.* Chinese Journal of Structural Chemistry[J], 2015, 34(11): 1768–1778.
- [21] FERNÁNDEZ L, THUSSING S, MÄNZ A, *et al.* Journal of Physical Chemistry C[J], 2017, 121(3): 1608–1617.
- [22] MAYUKH M, MACECH R M, PLACENCIA D, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(43): 23912–23919.
- [23] PARK J H, REID G O, RUMBLES G. Journal of Physical Chemistry B[J], 2015, 119(24): 7729–7739.

(本文为本刊约稿, 编辑 王 瑶)