

多壁碳纳米管-酞菁铜复合物的合成表征及光电性能

吴振奕¹, 杨绳岩²

(1. 厦门大学 化学系, 厦门 361005; 2. 巢湖学院 化学与材料科学系, 巢湖 238000)

摘要: 采用氯磺酸作为磺化试剂, 在多壁碳纳米管上接枝氯磺酰基, 之后通过乙二胺的胺解反应, 制备出胺基修饰的多壁碳纳米管 MWCNT-NH₂, 并进一步与氯磺酰基酞菁铜反应制备出 MWCNT-Pc 复合物. 产物采用红外光谱, 紫外可见, 拉曼光谱, X 射线光电子能谱, 循环伏安, 热重分析等进行了表征. 结果表明, MWCNT-NH₂ 上磺酰基接枝在 MWCNT 表面, 而 MWCNT-Pc 上的酞菁基团是通过 MWCNT-NH₂ 上的酰胺基团与 Pc 形成复合物, 碳纳米管上约 38 个碳原子结合一个磺酰基酞菁分子; 该 MWCNT-Pc 复合物的热稳定性较 MWCNT-NH₂ 低; 利用喷涂法构筑了 ITO/MWCNT-Pc 光电极, 光电性能的研究结果表明在 AM1.5 光照条件下, 光电压及光电流分别为 0.434V 和 0.158mA/cm²; 在 320nm 处的 IPCE 达 19.8%, 具有较优良的光电转化性能. 根据测得的 MWCNT-Pc 的能带结构, 推知 MWCNT-Pc 的光诱导电子转移过程是 Pc 端基发生光激发电子跃迁, 此后电子转移到 MWCNTs 上并进一步传递到 ITO, 完成电荷分离.

关键词: 多壁碳纳米管; 酞菁铜; 光电性能
中图分类号: O614 **文献标识码:** A

Synthesis, Characterization and Photoelectric Properties of the Copper Phthalocyanine-modified Multi-walled Carbon Nanotubes

WU Zhen-Yi¹, YANG Sheng-Yan²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Department of Chemistry and Material Science, Chaohu College, Chaohu 238000, China)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were grafted with sulfonyl chloride groups using chlorosulfonic acid as a sulfonation reagent, and then the amino-modified multi-walled carbon nanotubes of MWCNT-NH₂ was prepared *via* the aminolysis reaction. The MWCNT-NH₂ was further reacted with copper phthalocyanine sulfonyl chloride to prepared the complex of MWCNT-Pc. The products were fully characterized by various standard analytical techniques, including scanning electron microscope, transmission electron microscope, infrared spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric analysis, and cyclic voltammetry. The results indicated that the complex of MWCNT-Pc was fabricated through covalent assembly of MWCNT-NH₂ with copper phthalocyanine, with a copper phthalocyanine molecule for every 38 MWCNT carbons. The thermal stability of the complex of MWCNT-Pc was lower than that of MWCNT-NH₂. The photoelectrode of ITO/MWCNT-Pc fabricated by the method of the spray showed a better photoelectric performance with the photovoltage and the photocurrent were 0.434V and 0.158mA/cm² respectively, and the internal photoconversion efficiency at 320nm was up to 19.8%. Based on the band structure of the complex of MWCNT-Pc, the photoinduced electron transfer process was proposed as follow: firstly the electronic transitions occurred in the Pc moiety of MWCNT-Pc, following electrons transferred to MWCNTs and then further passed to the ITO to achieve the charge separation.

收稿日期: 2010-11-08; 收到修改稿日期: 2011-01-12

基金项目: 福建省科技厅资助项目(2009J01039) Natural Science Foundation of Fujian Province of China (2009J01039)

作者简介: 吴振奕(1968-), 男, 副教授. E-mail: zyw@xmu.edu.cn

Key words: multi-walled carbon nanotubes; copper phthalocyanine; photoelectric property

自 1991 年日本科学家 Iijima 发现碳纳米管以来^[1], 碳纳米管独特的结构和物理化学性质受到广泛关注, 成为继 C₆₀ 之后碳纳米材料科学中研究的热点之一^[2]. 碳纳米管(CNTs)具有特殊的物理、化学性能, 在电子、通信、化工、航空、航天等领域具有广泛的应用前景. 通过对碳纳米管修饰, 将各种功能基团共价或非共价组装到碳纳米管表面上, 从而制备具有特殊功能的复合材料是当前热点研究课题. 然而, 由于 CNTs 易聚集成束或缠绕, 与其它材料相比, 其表面又相对惰性, 在常见有机溶剂中分散度低, 极大地制约了 CNTs 的应用. 因此, CNTs 的表面修饰就受到了人们的广泛关注^[3-4]. 到目前为止, 已经有许多关于 CNTs 化学修饰的研究, 主要包括: 磺化反应^[3]、羧基化及其衍生反应^[5]、环加成反应^[6]、原子转移自由基聚合反应^[7]、氟化反应^[8]、烷基化反应^[9]、氨基化反应^[10]、卟啉加成等. 修饰的 CNTs 再与其它化学实体(如染色基团、纳米粒子)结合, 构建出具有独特功能的纳米新材料.

酞菁以及卟啉(金属卟啉)是良好的电子给予体, 它是一类由 8 个 N 原子、8 个 C 原子组成的 16 中心 18 π 电子的芳香共轭体系的大环配合物, 在可见光区有较好的吸收, 而碳纳米管是强的电子受体, 并具有良好的导电性, 提供了有机半导体价带电子迅速传递到电极的有效途径, 因而两者形成复合物后将有效地增大光生电流, 该复合物具有优良的光电物理性能, 有望在光电领域得到应用^[11]. 本工作制备出乙二胺修饰的多壁碳纳米管 MWCNT-NH₂, 并进一步与氯磺酰基酞菁铜反应制备出 MWCNT-Pc 复合物, 研究了 MWCNT-Pc 复合物的光电性能, 目的在于合成新型的碳纳米管光电功能材料, 为碳纳米管的实际应用奠定基础.

1 实验部分

1.1 实验方法和材料

1.1.1 实验试剂

实验所采用的试剂有: 多壁碳纳米管(MWCNTs), 购自深圳纳米港有限公司(纯度>95%, $\phi(10\sim 30\text{nm})\times(5\sim 15)\mu\text{m}$, 在 $V(\text{浓盐酸})/V(\text{浓硝酸})=1:1$ 的混合溶液中于 90 $^{\circ}\text{C}$ 下回流处理 5h, 进一步除去催化剂. 采用微孔滤膜抽滤, 蒸馏水洗涤数次, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜(记为 p-MWCNTs); 四磺酸酞菁铜

(化学纯), 购自阿法埃莎(天津)化学品公司; 氯磺酸(化学纯), 丙酮(化学纯), 二氯亚砷(化学纯), 四氢呋喃(化学纯), 乙二胺(化学纯), N, N-二甲基甲酰胺(DMF, 化学纯), 乙醇(化学纯)均购自国药集团化学试剂有限公司.

1.1.2 胺基化 MWCNT(MWCNT-NH₂)的制备

称取 p-MWCNTs 1.3039g 置于 150mL 的圆底烧瓶中, 通氮除氧后加入 23mL 的氯磺酸, 油浴加热至 140 $^{\circ}\text{C}$ 并恒温搅拌 60h, 冷却至室温, 搅拌下缓慢倒入 200mL 的冰水中, 用 0.22 μm 的微孔膜抽滤, 并分别用蒸馏水、丙酮洗涤 5 次, 晾干, 得氯磺化 MWCNTs(记为 s-MWCNTs)1.174g. 称取 0.5g s-MWCNTs 置于 100mL 的圆底烧瓶中, 加入 10mL 二氯亚砷(SOCl₂), 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 10h, 蒸去 SOCl₂, 加入 10mL 的四氢呋喃(THF)洗涤以除去残余的 SOCl₂, 抽滤后产物移至干燥的圆底烧瓶中, 在冰水浴下加入 50mL 的乙二胺, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 1h, 之后减压蒸馏得修饰磺酰胺的多壁碳纳米管(记为 MWCNT-NH₂) 1.026g.

1.1.3 酞菁(Pc)修饰的多壁碳纳米管(MWCNT-Pc)的合成

称取四磺酸酞菁铜(购自 Alfa Aesar)1g 置于 150mL 的圆底烧瓶, 加入 15mL 的 SOCl₂ 及 2mL 的 DMF, 在 N₂ 气氛保护下于 120 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌回流 6h 后蒸去大部分 SOCl₂, 加入 15mL THF 洗涤, 抽滤后烘干, 得氯磺酰酞菁铜(s-CuPc) 0.862g.

称取 0.453g MWCNT-NH₂ 置于 250mL 的圆底烧瓶, 加入 100 mL DMF, 超声分散 1h 后通氮除氧, 称取 s-CuPc 1.306g, 加入少量 DMF 溶解, 用滴管转移到圆底烧瓶中, 在 130 $^{\circ}\text{C}$ 油浴回流 48h 后, 冷却到室温, 抽滤, 滤饼用 DMF 多次洗涤至滤液近无色, 乙醇洗涤, 干燥后放入 250mL 圆底烧瓶, 加入 150mL 蒸馏水, 回流 12h, 同微孔滤膜抽滤, 依次采用乙醇乙醚洗涤, 干燥, 得产物 0.4495g.

1.1.4 样品表征

采用红外光谱, 紫外可见光谱, 拉曼光谱, X 射线光电子能谱, 热重分析, 循环伏安等各种方法进行表征. 红外光谱以 KBr 压片法在 Nicolet Avatar FT-IR 360 型傅立叶变换红外光谱仪上测试, 紫外可见光谱以水为溶剂, 在岛津 UV-2501 紫外可见分光光度计上测试, 拉曼光谱用 Reni Show 1000 测定, 采用 Ar⁺离子激光光源(514.5nm), 激光功率为 6mW, 测试在常温下进行. 光电子能谱采用美国公司

physical Electronics 公司的 Quantum Scanning ESCA microprob 测试, Al K α 为激发源, 所有谱峰采用在 284.5eV 处的 sp^2 杂化碳的 C_{1s} 光电子发射峰进行校正, 采用 SHIRLEY 型背景减法对光电子谱曲线进行拟合(Xpspeak4.1 软件), 差热重分析采用北京光学仪器厂的 PCT-I 分析仪测定, 测量量程 DTA \pm 100 μ A, TG 10mg, 升温速率 10 $^{\circ}$ C/min.

2 结果与讨论

目前碳纳米管的共价功能化修饰主要采用硝酸氧化, 在 CNTs 末端及缺陷密度大的位点连上羧基, 也可采用 proto 方法共价接枝有机基团, 之后再进一步接上具有特殊功能的官能团. 本工作采用氯磺酸为磺化试剂, 在较低温度下回流, 对 MWCNT 进行氯磺化, 得到了磺酰氯修饰的多壁碳纳米管, 之后的加入过量的乙二胺进行胺解, 制得胺基修饰的碳纳米管, 通过与过量的四磺酰酞菁铜反应, 并经水解获得了水溶性的碳纳米管-酞菁复合物 MWCNT-Pc.

2.1 红外光谱及紫外可见光谱

应用红外光谱研究 MWCNT 外接基团的情况. 图 1 为 MWCNT-Pc、MWCNT-NH₂、s-MWCNTs、p-MWCNTs 及 s-CuPc 的红外光谱. 经氯磺酸处理后得到的 s-MWCNTs 的红外光谱(图 1(c))在 1730cm⁻¹、1387cm⁻¹ 处出现中等吸收峰, 同时在 1070cm⁻¹ 处出现一强吸收峰(磺酸基伸缩振动), 表明了产物中存在磺酸基团. 磺化反应还使 MWCNT 在 1585cm⁻¹ 处的 C=C 伸缩振动吸收大大增强. 经乙二胺处理制得的 MWCNT-NH₂ 在 3424cm⁻¹ 出现的宽而强的谱峰为 N-H 振动吸收产生, 而 s-MWCNTs 在 1730cm⁻¹ 吸收变弱. 形成 MWCNT-Pc 复合物后

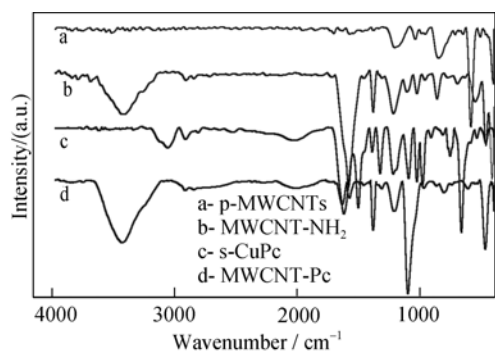


图1 MWCNT-Pc、MWCNT-NH₂、s-MWCNTs、p-MWCNTs 及s-CuPc红外光谱图

Fig. 1 IR spectra of NH₂SO₂- and Pc-containing nanotubes matched up to those of the starting p-MWCNT, s-MWCNTs and tetrasulfophthalocyanine

在 3435cm⁻¹ 处的吸收进一步变宽增强, 这是因为产物中的-NH 振动和酞菁环上 SO₃H 基团的振动吸收重叠造成的, 同时在 1637cm⁻¹(C=N 伸缩振动)、807cm⁻¹(酞菁苯环上 C-N 面外弯曲振动)等处出现酞菁的特征吸收, 在 610cm⁻¹ 处新吸收峰为 C-S 的伸缩振动产生.

在 s-CuPc、s-MWCNTs、MWCNT-NH₂ 和 MWCNT-Pc 的 DMF 溶液的紫外可见光谱(图 2)中, s-CuPc 有三个典型的吸收带: 675.6、606nm 处的 Q 带和 354nm 处的 B 带, Pc 修饰后的 MWCNT-Pc 出现明显的宽的 Q 带, 同时该峰由 674.7nm 向长波方向红移至 695.6nm, 红移约 21nm, 表明在电子给体 Pc 和电子受体 MWCNT 之间存在明显的电子转移.

2.2 拉曼光谱

p-MWCNTs、s-MWCNTs 以及 MWCNT-Pc 的拉曼光谱见图 3, 三种物质均在 1300~1400cm⁻¹ 间(D 带)和 1500~1600cm⁻¹ 间(G 带)出现吸收带. D 带的大小表明缺陷碳的含量, 该带可用于检测 sp^2 杂化碳含量的大小^[12]. 与 p-MWCNTs 相比, 磺酸化后的 s-MWCNTs 的 D 带从 1347 移至 1338 cm⁻¹, 向低波数移动了 9 cm⁻¹, 而 G 带则由 1578 移至 1566 cm⁻¹, 向低波数移动了约 12 cm⁻¹, 这一现象与单纯 MWCNT 的氧化^[13]有所不同. 同时 D 带和 G 带的强度比 I_D/I_G 由 p-MWCNTs 的 0.7199 增大到 s-MWCNTs 的 1.204, 说明 MWCNT 骨架中 sp^3 杂化碳的数量增加, 表明磺化反应对 MWCNT 侧壁造成很大的破坏, 并形成碎片. s-MWCNTs 和 MWCNT-Pc 的 D 带、G 带位置及强度比 I_D/I_G 数值相差不大, 说明 Pc 和 s-MWCNTs 之间的反应没有对 MWCNT 侧壁造成进一步破坏, 反应发生在 MWCNT 侧壁修饰的磺酰胺基和 CuPc 之间.

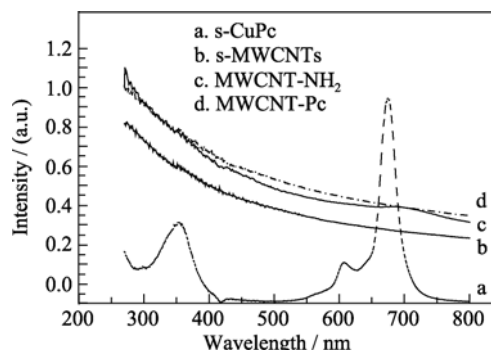


图 2 s-CuPc(a)、s-MWCNTs(b)、MWCNT-NH₂(c) 和 MWCNT-Pc(d)紫外可见光谱图

Fig. 2 Absorption spectra of s-CuPc (a), s-MWCNTs (b), MWCNT-NH₂ (c) and MWCNT-Pc (d)

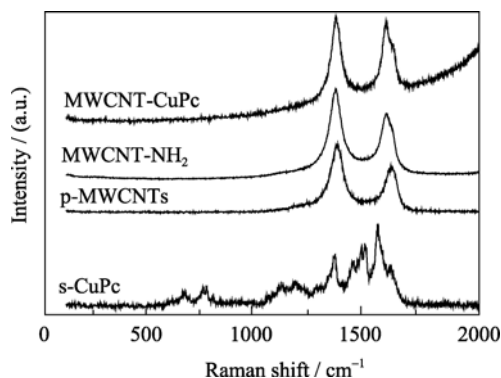


图 3 MWCNT-Pc、MWCNT-NH₂、p-MWCNTs 及 s-CuPc 拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of MWCNT-Pc, MWCNT-NH₂, p-MWCNTs and s-CuPc

2.3 光电子能谱

光电子能谱用于分析碳纳米管功能化表面化学组成及功能基团的相对含量. MWCNT-Pc 及 MWCNT-NH₂ 的光电子能谱分别见图 4A(a, b). 石墨碳的 XPS 谱为一个峰中心位于 284.66eV, 且其尾部延伸到高能区的非对称谱峰^[14], MWCNT-CuPc 及 MWCNT-NH₂ 分别在 284.8eV 和 285.8eV 出现该类石墨的谱峰, 采用这个非对称谱峰作为参考,

MWCNT-NH₂ 的 C_{1s} 谱可分解为 284.8、285.5、286.4 及 288.9eV 四个峰. 而 MWCNT-Pc 的 C_{1s} 谱可分解为五个峰, 分别位于 284.8eV、285.8eV、286.8eV、288.9eV 和 292.8eV, 其中 285.8eV 处为 sp³ 杂化的类金刚石碳, 其它三个峰分别为乙二胺上 C-NH(288.9eV), 碳纳米管上 C-S(286.8eV) 和酞菁环上 C-SO₃H(292.8eV). N_{1s} 可分解为两个谱峰, 结合能为 401.8 eV 处的吸收峰为磺酰胺中-NH₂-产生, 而 400.0 eV 处为酞菁共轭环内的=N-产生, 在结合能为(168.9±1.5) eV 处的 S_{2p1/2} 和 S_{2p3/2} 峰为-SO₂-和-SO₂H 产生, 证明产物中存在有-SO₂-和-SO₂H 基团. 对 Cu_{1s} 及 C_{1s} 的 XPS 谱峰进行积分, 根据 C 和 Cu 峰的强度并考虑两种元素的响应因子(C 和 Cu 的响应因子分别为 0.296 和 5.321)^[15], C_{1s}(管壁的 sp² 碳、sp³ 碳及 C-S 上碳)可计算出 Cu/C 原子数比为 72.24/1, 因此碳纳米管上约 38 个碳原子结合一个磺氨基酞菁分子.

2.4 热重分析

在大气气氛中研究室温至 800℃ 下 MWCNT-Pc、MWCNT-NH₂、s-MWCNTs 及 p-MWCNTs 的热重行为(TGA). TGA 曲线(图 5)表明 MWCNT-Pc 在 405~503℃ 的温度范围内迅速失重, 而 p-MWCNTs、

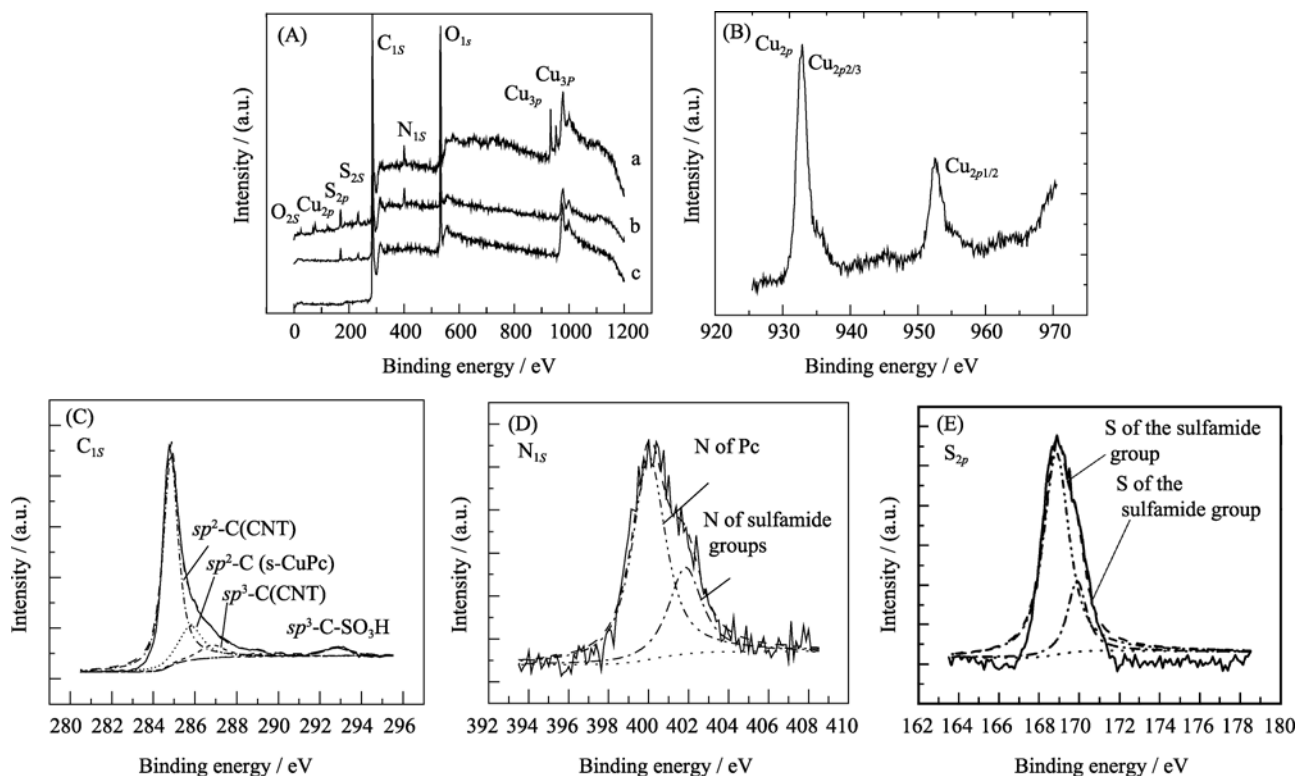


图 4 MWCNT-Pc (a), MWCNT-NH₂(b), p-MWCNTs(c)的 XPS 宽频扫描图(A)及 MWCNT-Pc 的 Cu_{3p}(B)、C_{1s}(C)、N_{1s}(D) 和 S_{2p}(E) 的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra (A) of MWCNT-CuPc (a), MWCNT-NH₂(b), p-MWCNTs(c) and Cu_{3p} (B) core level spectra for MWCNT-CuPc. C_{1s}(C), N_{1s}(D) and S_{2p}(E) core level spectra for MWCNT-CuPc

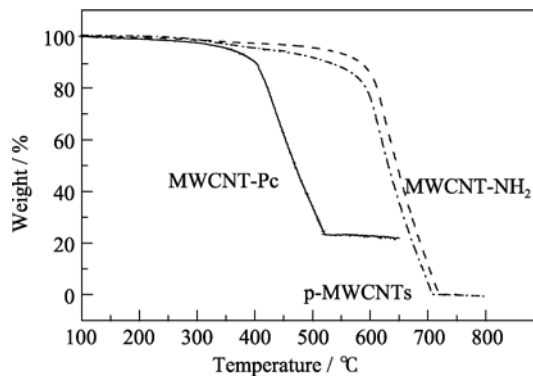


图5 MWCNT-CuPc、MWCNT-NH₂和p-MWCNTs的热重曲线

Fig. 5 Thermogravimetric analysis of MWCNT-CuPc, MWCNT-NH₂, p-MWCNTs (Heating at rate of 10 °C/min in air)

s-MWCNTs 及 MWCNT-NH₂ 在 590~730 °C 才出现较大的失重, 说明 MWCNT-Pc 的热稳定性较后三者小得多. MWCNT-Pc 从 296 °C 开始出现小而明显的失重, 为 Pc 环上的 SO₃H 小基团分解为 SO₂ 和水, 该过程失重占 8.93%. 在温度为 405 °C 时, CuPc 被氧化分解并导致 MWCNT 骨架的分解, 此过程失去起始总重量的 66.39%, 残余物可能为 Cu 的化合物, 约占总重量的 23.2%. p-MWCNTs、s-MWCNTs 和 MWCNT-NH₂ 的 MWCNT 骨架分解温度分别为 603、583 和 596 °C, 说明 p-MWCNTs 经氯磺酸磺化后热稳定性下降, 而经乙二胺处理后热稳定性略有提高. 三者 MWCNT 骨架碳的失重的百分率分别为 97.14%、89.36% 和 87.01%.

2.5 循环伏安和差分脉冲伏安

图 6 为 MWCNT-Pc 的循环伏安曲线和差分脉冲伏安曲线, 循环伏安曲线(图 6(a))在 -1.5~1.5 V 的扫描范围内出现两对可逆的氧化还原电对, 电对的还原/氧化电位分别为 -0.604(A₁′)/-0.332V(B₁′) 和 0.521(A₃′)/0.521V(B₃′). 为指认两氧化还原电对的归属, 在 -1 V~1 V 范围内对 MWCNT-NH₂ 和

MWCNT-Pc 进行 DPV 扫描(图 6(b)、(c)). MWCNT-NH₂ 的 DPV 曲线在 -0.629 V 处也存在一还原峰, 表明 MWCNT-Pc 的循环伏安曲线在 A₁′ 处所产生的扩散控制的阴极电流为 MWCNT 还原产生. 在 -1.5~1.5 V 区间的电位扫描范围内, 磺化酞菁铜出现四对氧化/还原电对, 分别为 0.0177(A₁)/-0.162(B₁)、0.346(A₂)/0.239(B₂)、0.732(A₃)/0.572(B₃) 和 1.245(A₄)/1.209V(B₄), 其中 A₁/B₁ 和 A₂/B₂ 为酞菁环上的磺酸基得失两个和一个电子产生, A₄/B₄ 为 Cu(I)/Cu(II) 得失一个电子产生. A₁/B₁、A₂/B₂ 和 A₄/B₄ 三对氧化还原电对在 Pc 与 MWCNT 形成复合物后消失, 表明在 MWCNT-Pc 中, 酞菁环可能和 MWCNT 形成超共轭体系. 电对 A₃/B₃ 为酞菁环得失一个电子产生, 其半波电位 $E_{1/2}=0.652V$, 根据有机能级与半波电势关系 $E_{HOMO} = -|eE_{1/2} + 4.5 + E_{SCE}|$ (其中 $eE_{1/2}$ 为半波电位, 饱和甘汞电极 $E_{SCE}=0.241 eV$), 可求得磺化酞菁铜的 $E_{HOMO}=-5.393 eV$, 根据磺化酞菁铜 DMF 溶液的紫外吸收光谱, 可由其峰值波长($\lambda_{max}=674 nm$)计算出其带隙 $E_g=hc/\lambda_{max}=1.843 eV$, 从而可以确定磺化酞菁铜的能级结构, 其 $E_{LUMO}=E_{HOMO} + E_g = -3.55 eV$. 同样根据 MWCNT-NH₂ 的半波电位 $E=-0.47V$, 可求得 MWCNT-NH₂ 的功焓为 -4.271 eV, 与文献[16]基本一致.

2.6 光伏效应

光电测试采用通常的三电极电解槽, 以 MWCNT-Pc/ITO 为研究电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极. 以 0.5 mol/L KI 和 0.01 mol/L I₂ 的碳酸酯溶液为电解液. 研究电极采用喷涂法制作, 具体操作如下: 超声下将 1 g MWCNT-Pc 分散在 2 mL 的蒸馏水中形成 MWCNT-Pc 悬浮液, 采用空压笔枪将稳定的 MWCNT-Pc 悬浮液喷到面积 1 cm² 的置于加热板上的 ITO 玻璃上, 喷涂时水蒸发而 MWCNT-Pc 沉积于 ITO 玻璃基底上并形成互穿的

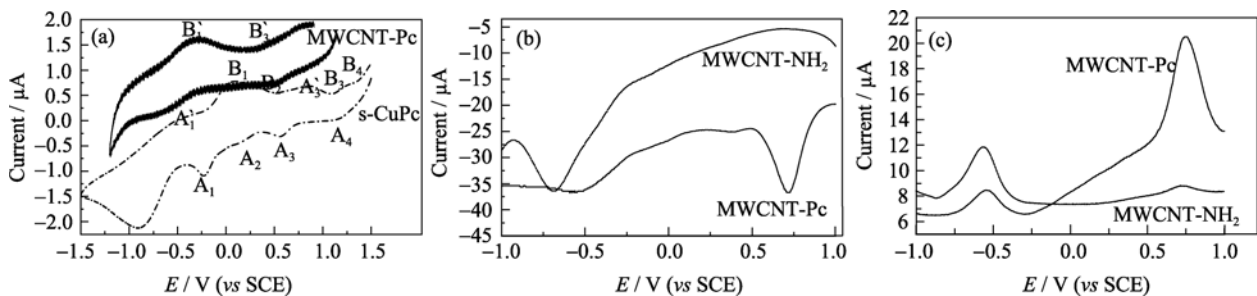


图6 MWCNT-CuPc和s-CuPc循环伏安曲线(a)和MWCNT-NH₂(b,c) and MWCNT-CuPc(b, c)差分脉冲伏安曲线
Fig.6 (a) CV curves of MWCNT-CuPc and s-CuPc; (b)(c)Differential pulse voltammograms (DPV) of MWCNT-NH₂ and MWCNT-CuPc

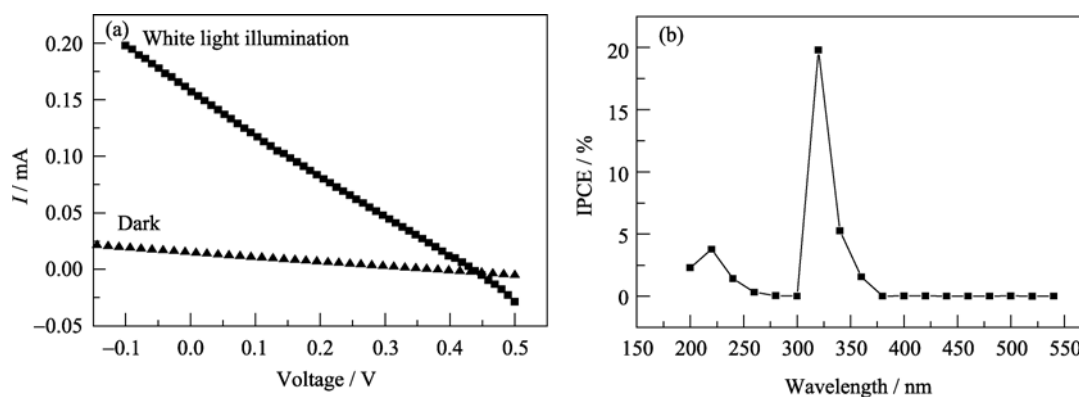
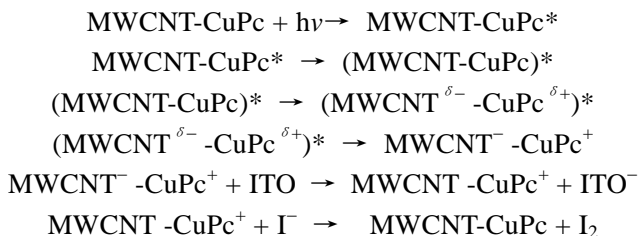


图 7 MWCNT-CuPc/ITO 光电极的光电流-光电压曲线(a)和光电流谱曲线(b)

Fig. 7 (a) I - V characteristics of MWCNT-CuPc under white light illumination and in the dark; (b) Photoaction spectrum of MWCNT-CuPc

缠绕网络, ITO 表面的 MWCNT-Pc 质量通过沉积前后对 ITO 玻璃称重来确定. 在大气 AM1.5 模拟太阳光(Oriel 6258 lamp xenon 300W, 81088 air mass 1.5 global filter)照射下, 采用吉时利 PVIV 电流源表测定光电流-电位特征曲线(I - V 曲线); 光电流作用谱(IPCE)采用单色光激发源(Oriel 6258 lamp xenon 300W, 74125 manochromator)记录.

图 7(a) 是 MWCNT-CuPc/ITO 电极在光态和暗态在 $-0.1 \sim 0.5$ V 范围内的电流-电压曲线, 测得光照下开路电压为 0.434 V, 闭路电流为 0.158 mA/cm^2 , 而暗态下开路电压为 0.3748 V, 闭路电流为 0.0149 mA/cm^2 , 光照下闭路电流比暗态下闭路电流大约一个数量级, 而开路电压也增大约 0.05 V, 表明该光电极具有很好的光响应. 单色光的光电流谱曲线见图 7(b), 在 $200 \sim 1000$ nm 区间, 320 nm 处单色光的内部光转换效率达到 19.8% , 但在可见光区单色光的光电转化效率较低. 根据 s-Pc 和 MWCNT-NH₂ 的能级结构可推测在光化学电池中光诱导电子转移的机理如下, MWCNT-Pc 在光照下, 光敏基 Pc 的 π 电子发生跃迁, 由 HOMO(-5.393 eV)跃迁至 LUMO(-3.55 eV), 之后转移到 MWCNT-NH₂(功函为 -4.271 eV), 完成电荷分离. 而被氧化的 Pc 端通过介质电对的 I 提供电子得以还原. 具体过程推测如下:



3 结论

采用氯磺酸作为磺化试剂, 在多壁碳纳米管上

接枝氯磺酰基, 之后通过乙二胺的胺解反应, 制备出胺基修饰的多壁碳纳米管 MWCNT-NH₂, 并进一步与氯磺酰基酞菁铜反应制备出 MWCNT-Pc 复合物. 合成的 MWCNT 复合衍生物采用各种分析手段进行了表征, 结果表明, MWCNT-NH₂ 上磺酰胺基接枝在 MWCNT 表面, 而 MWCNT-Pc 上的酞菁基团是通过 MWCNT-NH₂ 上的酰胺基团与 Pc 形成复合物, 碳纳米管上约 38 个碳原子结合一个磺酰基酞菁分子; 该 MWCNT-Pc 复合物的热稳定性较 MWCNT-NH₂ 低; MWCNT-Pc 端基的 Pc 的 HOMO、LUMO 能级及 MWCNT-NH₂ 的功函分别为 -5.393 、 -3.55 和 -4.271 eV. 测得由喷涂法制得的 MWCNT-Pc/ITO 光电极的开路电压和闭路电流分别为 0.434 V 和 0.158 mA/cm^2 , 光电流作用谱单色光的 IPCE 值高达 19.8% . 基于 MWCNT-Pc 的能带结构, 可以认为 MWCNT-Pc 的光诱导电子转移过程是 Pc 端基发生光激发电子跃迁, 此后电子转移到 MWCNT 上并进一步传递到 ITO, 完成电荷分离. 该纳米复合物在光电材料方面具有潜在的应用.

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**: 56-58.
- [2] Sgobba V, Guldi D M. Carbon nanotubes-electronic/electrochemical properties and application for nanoelectronics and photonics. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(1): 165-184.
- [3] Peng F, Zhang L, Wang H J, *et al.* Sulfonated carbon nanotubes as a strong protonic acid catalyst. *Carbon*, 2005, **43**(11): 2405-2408.
- [4] Rotas G, Sandanayaka A S D, Tagmatarchis N, *et al.* (Terpyridine) copper(II)-carbon nanohorns: metallo-nanocomplexes for photoinduced charge separation. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(14): 4725-4731.

- [5] Yu J X, Mathew S, Flavel B S, *et al.* Ruthenium porphyrin functionalized single-walled carbon nanotube arrays - a step toward light harvesting antenna and multibit information storage. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130(27)**: 8788–8796.
- [6] Brunetti F G, Herrero M A, Munoz J D M, *et al.* Reversible microwave-assisted cycloaddition of aziridines to carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129(47)**: 14580–14581.
- [7] Wu H X, Tong R, Qiu X Q, *et al.* Functionalization of multiwalled carbon nanotubes with polystyrene under atom transfer radical polymerization conditions. *Carbon*, 2007, **45(1)**: 152–159.
- [8] Khabashesku V N, Billups W E, Margrave J L. Fluorination of single-wall carbon nanotubes and subsequent derivatization reactions. *Accounts of Chemical Research*, 2002, **35(12)**: 1087–1095.
- [9] Graupner R, Abraham J, Wunderlich D, *et al.* Nucleophilic-alkylation-reoxidation: a functionalization sequence for single-wall carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128(20)**: 6683–6689.
- [10] Stevens J L, Huang A Y, Peng H Q, *et al.* Sidewall amino-functionalization of single-walled carbon nanotubes through fluorination and subsequent reactions with terminal diamines. *Nano Letters*, 2003, **3(3)**: 331–336.
- [11] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, *et al.* Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. *Advanced Materials*, 1999, **11(15)**: 1281–1285.
- [12] Heise H M, Kuckuk R, Ojha A K, *et al.* Characterisation of carbonaceous materials using Raman spectroscopy: a comparison of carbon nanotube filters, single- and multi-walled nanotubes, graphitised porous carbon and graphite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, **40(3)**: 344–353.
- [13] Titus E, Cabral G, Madaleno J C, *et al.* Synthesis of highly oriented carbon nanotube thin films by nickel functionalisation. *Diamond and Related Materials*, 2007, **16(4-7)**: 1195–1199.
- [14] Ago H, Lechner R E, Dencher N A, *et al.* Work functions and surface functional groups of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, **103(38)**: 8116–8121.
- [15] John F M, William F S, Peter E S. Appendix E: Atomic Sensitivity Factors for X-ray Sources at 90, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics Inc., 1992: 252–253.
- [16] Hatton R A, Blanchard N P, Miller A J, *et al.* A multi-wall carbon nanotube-molecular semiconductor composite for bi-layer organic solar cells. *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2007, **37(1/2)**: 124–127.