

## 共价接枝硅酞菁-多壁碳纳米管的合成及光电性能

吴振奕<sup>\*,1</sup> 杨绳岩<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>厦门大学化学系, 厦门 361005)

(<sup>2</sup>巢湖学院化学与材料科学系, 巢湖 238000)

**摘要:** 采用酰胺反应把硅酞菁(SiPc)共价接枝到多壁碳纳米管(MWCNT)上, 得到 MWCNT-Pc, 用紫外可见, 红外光谱, 拉曼光谱, X 射线光电子能谱, 热重分析等进行了表征, 结果表明碳纳米管上每约 457 个碳原子接枝一个酞菁分子; 为研究共价接枝的 MWCNT-Pc 体系中光激发的电子流动情况, 探讨了 Pc 静电组装到 MWCNT 后的荧光淬灭的情况, 结果显示 SiPc 的光激发电子向 MWCNT 转移; 同时采用喷涂法构筑了 ITO/MWCNT-Pc 光电极, 并在光伏电池中研究了其光电性能, 在 AM1.5 光照条件下, 光电流及光电压分别为 0.434 V 和 0.158 mA·cm<sup>-2</sup>, 在 320 nm 处的 IPCE 达 19.8%。本研究目的在于制备碳纳米管衍生物并构筑基于碳管的复杂的功能纳米结构材料, 为其应用奠定基础。

**关键词:** 多壁碳纳米管; 酞菁; 光电性能

中图分类号: O657.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)07-1295-07

## Synthesis, Characterization and Photoelectric Properties of the Silicon Phthalocyanine-Modified Multi-walled Carbon Nanotubes

WU Zhen-Yi<sup>\*,1</sup> YANG Sheng-Yan<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

(<sup>2</sup>Department of Chemistry and Material Science, Chaohu College, Chaohu, Anhui 238000, China)

**Abstract:** Silicon phthalocyanine(SiPc) was covalently grafted onto multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to form nano-hybrid materials of phthalocyanine-modified MWCNTs (MWCNT-Pc) via the click amide reaction. The nanotube derivatives were fully characterized by various standard analytical techniques, including UV-visible spectroscopy, infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetric and differential thermal analysis. The results showed that each of the 457 carbon atoms covalently bonded a phthalocyanine molecule. In order to study the light-induced electron transfer in the MWCNT-Pc composites, fluorescence quenching via the non-covalent electrostatic assembly of MWCNT-NH<sub>2</sub> and silicon phthalocyanine was investigated. The results showed the existence of the light-induced electron transfer from phthalocyanine to MWCNTs. At the same time, the photoelectrode of the ITO(indium tin oxide-coated glass)/MWCNT-Pc was fabricated by the method of spray-coating, and the study of its photoelectric properties indicated that the open-circuit voltage and short-circuit current density were 0.434 V and 0.158 mA·cm<sup>-2</sup>, respectively, under the illumination of AM1.5 standard simulative solar light. The internal photoconversion efficiency at 360 nm was up to 19.8%.

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

收稿日期: 2010-12-13。收修改稿日期: 2011-01-17。

福建省自然科学基金(No.2009J01039)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: zywu@xmu.edu.cn, Tel: 0592-8818087

自从 1991 年日本科学家 Iijima<sup>[1]</sup>发现碳纳米管以来,碳纳米管以其独特的物理、化学性能引起了人们极大的关注,并成为世界范围内的研究热点。碳纳米管具有优良的光学及场发射特性,同时稳定性高,能耐强酸强碱以及高温。然而由于碳纳米管的管径小,表面能大,易聚集成束,几乎不溶于任何溶剂,这阻碍了碳纳米管的性能及应用研究。因此对碳纳米管的进行表面修饰和功能性以增加碳纳米管在有机溶剂中的溶解度是碳纳米管实用性研究的关键。通过有效的表面修饰,可以改善碳纳米管在溶剂中的分散性,增强碳纳米管与基体材料的相容性和润湿性。同时还可赋予碳纳米管新的性能<sup>[2-3]</sup>,进而获得各种性能优越的纳米材料,从而开发碳纳米管在分子电子学、纳米电子学<sup>[4]</sup>以及纳米生物分子学等方面的应用<sup>[5]</sup>。目前碳纳米管的表面修饰包括共价接枝功能有机基团和非共价超分子组装,其中共价功能化是对碳纳米管的端口、缺陷及侧壁进行化学修饰,如:(1)通过酰胺化、酯化反应在由氧化处理后产生的羧基上进一步接上功能基团<sup>[2-3]</sup>;(2)通过 1,3 偶极环加成修饰有机功能基团<sup>[6-7]</sup>;(3)通过芳基重氮盐加成的修饰<sup>[8-9]</sup>。

碳纳米管具有较高的电子迁移率和电导率,既可作为电子给体也可电子受体<sup>[10]</sup>。当作为“脚手架”与大环有机光敏小分子形成纳米杂化材料时,光照下光敏分子所产生的激子将迅速分离,产生的电子通过碳纳米管迅速传递到电极的表面,从而大大提高光敏分子的光电转化效率。目前碳纳米管-酞菁纳米杂化材料的制备和性能研究得到了很大的发展<sup>[6,11-13]</sup>,Hatton 等<sup>[12]</sup>把氧化多壁碳纳米管分散到磺化酞菁铜溶液形成 MWCNT:Pc 体相异质结,并与 P3HT:PCBM 组成光敏层,所构建的太阳能电池的光电转换效率得到了显著提高。Stephane 采用“Click Chemistry”法在单壁碳纳米管上共价修饰酞菁,这种纳米杂化材料具有显著的光电转化特性,单色光的转化效率达到 17.3%。另外,Ballesteros 等<sup>[6]</sup>研究了共价连接的单壁碳纳米管-酞菁复合体系的光诱导电子转移,结果表明在 ZnPc-SWCNT 体系中发生光激发酞菁到纳米管的电子转移,所观测到的电荷分离和电荷复合动力学表明了 DMF 中稳定存在着激发离子电子对。

由于单壁碳纳米管结构单一,比表面大,而且电子性质简单且具有半导体特性。因此目前对在单壁或双壁碳纳米管上接枝酞菁或卟啉所形成的纳米

光敏材料的研究比较多<sup>[14-16]</sup>。而多壁碳纳米管的空间结构及电子性质远比单壁碳纳米管复杂得多,因而在这方面的研究相对较少。多壁碳纳米管具有金属性,能快速定向传递电子<sup>[17]</sup>,把酞菁或卟啉组装或共价接枝到碳纳米管表面形成类“葡萄串”结构时,大环的共轭分子间以及大环分子和碳纳米管间通过  $\pi$ - $\pi$  电子相互作用形成互穿网络结构,光激发下大环分子所产生的光生电子可迅速被传递,这种异常的功能可进一步促进 Pc 的光电转化活性。

鉴于 MWCNTs 和 SWCNTs 理化性质不同,我们把硅酞菁共价接枝到 MWCNT 上形成 MWCNT-Pc。通过研究酞菁静电组装在多壁碳纳米管后自身荧光的变化来探讨在共价接枝的 MWCNT-Pc 体系中的光激发电子的流动情况,并进一步研究了 MWCNT-Pc 纳米杂化体系的光电转化性能。本工作的目的在于制备碳纳米管衍生物并构筑基于碳管的复杂的功能纳米结构材料,为其应用奠定基础。

## 1 实验部分

### 1.1 方法和材料

本实验所采用的多壁碳纳米管购自深圳纳米港有限公司(纯度大于 95%,直径 10~30 nm,长度 5~15  $\mu\text{m}$ ),取 3 g 的多壁碳纳米管于 150 mL 圆底烧瓶,加入  $V_{\text{H}_2\text{SO}_4}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:1:1$  的混合溶液 80 mL,加热回流 24 h,冷却后采用微孔滤膜抽滤,用蒸馏水洗涤洗至中性,并分别用乙醇、乙醚洗涤,真空干燥,得羧基化多壁碳纳米管(*o*-MWCNTs) 1.6 g。

称取 *o*-MWCNTs 1.2 g,加入 50 mL 的氯化亚砷( $\text{SOCl}_2$ ),混合物在 90  $^\circ\text{C}$  下油浴回流 2 d 后,蒸除未反应的  $\text{SOCl}_2$ ,加入 10 mL THF 洗涤以除去残余的  $\text{SOCl}_2$ ,抽滤后得到酰氯化 MWCNT。转入干燥的圆底烧瓶中,在冰浴下加入 50 mL 乙二胺,在 120  $^\circ\text{C}$  下搅拌回流 3 d,之后用 0.22  $\mu\text{m}$  多孔滤膜减压抽滤,分别用水、乙醇、乙醚各洗涤 3 次,真空干燥,得酰胺修饰的多壁碳纳米管 MWCNT-NH<sub>2</sub> 0.97 g。

称取 0.9 g 八羧基硅氧酞菁置于 150 mL 圆底烧瓶,加入 20 mL  $\text{SOCl}_2$  及 2 mL DMF,在  $\text{N}_2$  气氛保护下在油浴 120  $^\circ\text{C}$  下搅拌回流 6 h 后,蒸去大部分  $\text{SOCl}_2$ ,加入 20 mL THF 充分摇动(以洗去未反应的  $\text{SOCl}_2$ ),抽滤后烘干,得酰氯硅氧酞菁(Cl-Pc) 0.862 g。

称取 0.4 g MWCNT-NH<sub>2</sub>, 及 0.8 g Cl-Pc 置于 150 mL 圆底烧瓶中,通  $\text{N}_2$  气除氧后,加入约 80 mL 甲苯和 2 mL 三乙胺,在 140  $^\circ\text{C}$  下油浴回流 2 d 后,

加入约 80 mL DMF 回流 2 d 后抽滤,分别用 DMF、 $H_2O$ 、乙醇、乙醚洗涤,干燥后转入 250 mL 圆底烧瓶,加入 150 mL 蒸馏水,回流 12 h,采用微孔滤膜抽滤,乙醇乙醚洗涤,干燥,得 MWCNT-Pc 0.4495 g。

## 1.2 样品的表征

样品采用紫外可见、拉曼光谱、X 射线光电子能谱,扫描电镜等各种方法进行表征。红外光谱以 KBr 压片在 Nicolet Avatar FTIR 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 (514.5 nm),激光功率为 6 mW,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  $K\alpha$  为激发源,所有谱峰采用在 284.5 eV 处的  $sp^2$  杂化碳的  $C1s$  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 (Xp speak4.1 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  $DTA \pm 100 \mu A$ ,TG 10 mg,升温速率  $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

MWCNT-Pc 的合成线路见图 1。首先通过强酸氧化,在 MWCNT 侧壁引入 -COOH 基团,并采用  $SOCl_2$  进行酰氯化,之后以过量的乙二胺进行胺解,合成出胺基化的多壁碳纳米管(MWCNT-NH<sub>2</sub>),这是合成碳纳米管胺基衍生物的有效方法。MWCNT-NH<sub>2</sub> 呈碱性,与酸性的 Pc-COOH 反应后分别生成带正电荷的 MWCNT-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 离子和带负电荷的 Pc-

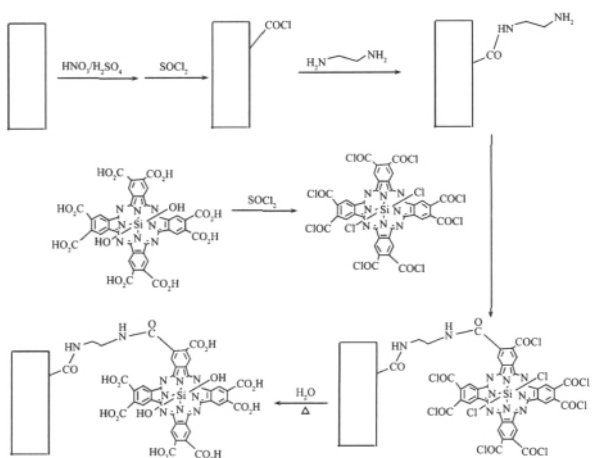


图 1 MWCNT-Pc 合成路线

Fig.1 Chemical routes to functionalize the sidewalls of MWCNTs with Pc molecules

COO<sup>-</sup> 离子,两者可进行静电组装。共价接枝的 MWCNT-Pc 的合成采用酰胺反应,即通过 MWCNT-NH<sub>2</sub> 与过量得酰氯化酞菁反应得到 MWCNT-CIPc,最后的通过 MWCNT-CIPc 的水解得到可溶性的 MWCNT-Pc。

应用红外光谱研究 MWCNT 外接基团的情况,如图 2,*o*-MWCNTs 在  $1718 \text{ cm}^{-1}$  处的中等强度的吸收峰为羧基伸缩振动产生<sup>[18]</sup>,表明 *o*-MWCNTs 表面存在大量的 -COOH 基团,而  $1577 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为 MWCNT 上亚苯基的吸收。接枝酰胺基团后的 MWCNT-NH<sub>2</sub> 分别在  $3433$  和  $1637 \text{ cm}^{-1}$  处出现一个强的振动吸收和一个中等强度的吸收,这是由 N-H 的伸缩振动产生<sup>[19]</sup>, $1386$ 、 $1205 \text{ cm}^{-1}$  处吸收峰为 C-N 键伸缩振动产生,表明乙二胺已成功接枝到 MWCNT 的表面。此外在  $1574 \text{ cm}^{-1}$  处的亚苯基吸收显著增强,并向低波数移动了 4 个波数,这可能是乙二胺存在氢键效应,从而影响到 MWCNT 上亚苯基伸缩振动吸收。接上酞菁后的 MWCNT-Pc 在  $3435 \text{ cm}^{-1}$  处有一宽的吸收峰,为 MWCNT-Pc 中 -NH 基振动及酞菁环上 -COOH 基团振动的叠加产生,同时在  $720 \text{ cm}^{-1}$  (酞菁苯环上 C-N 面外弯曲振动)、 $1095 \text{ cm}^{-1}$  (酞菁的骨架振动<sup>[20]</sup>)及  $1464 \text{ cm}^{-1}$  (酞菁吡咯环的 C-C 伸缩振动) 等处出现酞菁的特征吸收。证明在 MWCNT 上成功接枝酞菁。

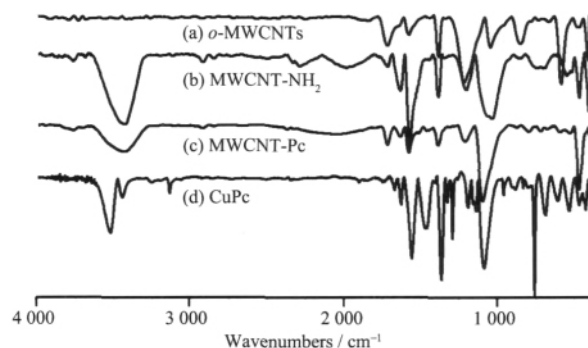


图 2 *o*-MWCNT、MWCNT-NH<sub>2</sub>、MWCNT-Pc 红外光谱

Fig.2 IR spectra of NH<sub>2</sub>CO- and Pc-containing nanotubes matched up to those of the starting *o*-MWCNT and phthalocyanine

*p*-MWCNTs、*o*-MWCNTs、MWCNT-NH<sub>2</sub> 以及 MWCNT-Pc 的拉曼光谱见图 3,4 种物质的拉曼光谱均在  $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  间(D 带)和  $1500 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  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<sup>[21]</sup>,与 *p*-MWCNTs 相比,酸氧化后,MCNT-COOH 的  $I_D/I_G$  由



*p*-MWCNTs 的 0.705 增大到 1.07, 表明 MWCNT 骨架中  $sp^3$  杂化碳的数量增加, 可见经氧化性酸处理后 MWCNT 侧壁遭到较大的破坏。酸氧化后还导致 D 带和 G 带均向低波数方向发生移动, D 带由  $1348\text{ cm}^{-1}$  移至  $1340\text{ cm}^{-1}$ , 而 G 带由  $1579\text{ cm}^{-1}$  移至  $1569\text{ cm}^{-1}$ , 这主要是因为氧化处理后 MWCNT 上缺陷碳含量增加, 从而导致振动频率的下降。由 *o*-MWCNT 经酰胺反应制得的 MWCNT-NH<sub>2</sub> 后的 D 带和 G 带位置以及强度比  $I_D/I_G$  几乎保持不变, 说明胺化反应发生在 COOH 基团上, 对 MWCNT 的侧壁没有造成进一步破坏。连接 Pc 前后的拉曼光谱没有发生明显的变化, 这可能是酞菁在 Raman 激发波长为 514.5 nm 附近时没有吸收, 从 Pc 的拉曼谱也证实这一点。同时也说明接枝 Pc 的反应不发生在 MWCNT 的侧壁上。而 MWCNT-Pc 的  $I_D/I_G$  比值(1.02)较 MWCNT-NH<sub>2</sub>(1.009)略大, 这是因为 Pc 的引入增大了  $sp^3$  杂化碳的含量的缘故。

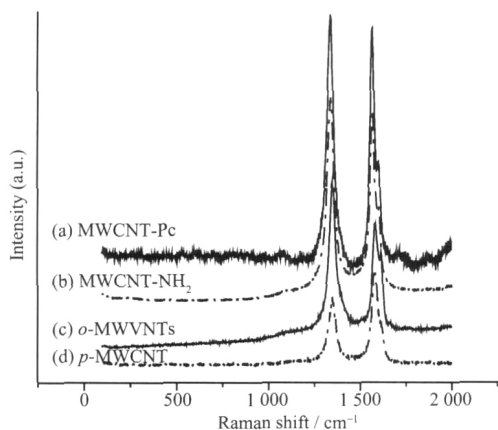


图 3 *p*-MWCNTs (d)、*o*-MWCNTs (c)、MWCNT-NH<sub>2</sub> (b)、MWCNT-Pc (a)拉曼光谱

Fig.3 Raman spectra of the *p*-MWCNTs (d), *o*-MWCNTs (c), NH<sub>2</sub>CO (b) and Pc-containing nanotubes (a)

*p*-MWCNTs、*o*-MWCNTs、MWCNT-NH<sub>2</sub> 以及 MWCNT-Pc 在空气中的热重曲线见图 4, 四者的碳纳米管骨架的分解温度分别为: 592、587、573 和 555 °C, 说明碳纳米管热稳定性随修饰程度的增加而下降。*o*-MWCNTs 有 3 个明显的失重峰, 从室温到 144 °C 为吸热过程, 失重约 15.55%, 为失水产生。144~354 °C 为碳纳米管表面-COOH 氧化产生, 约占 20.03%, 354~695 °C 为碳纳米管分解产生, 占 60.18%, 由两者含量比计算可得碳纳米管上约每 11.25 个碳接枝一个-COOH 基团。MWCNT-NH<sub>2</sub> 有 2 个明显的失重峰, 在 253~458 °C 区间失重约

7.42%, 为-COOH 和-CONH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)NH<sub>2</sub>(A)分解产生, 458~700 °C 区间失重约 89.69%, 为 MWCNT(B)氧化分解产生,  $m_A/m_B=0.0827$  根据两者的含量比计算可得每约 46.5 个碳接枝 1 个-CONH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)NH<sub>2</sub> 基团, MWCNT-Pc 有 2 个明显的失重峰: 室温至 555 °C 失重约 30.07%, 为-COOH、-CONH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)NH<sub>2</sub> 及 Pc 燃烧造成, 555~650 °C 失重约 52.34% 为碳纳米管骨架燃烧分解产生, 两者的比值约为  $(m_A+m_{Pc})/m_B=0.5745$ , 结合 MWCNT-NH<sub>2</sub> 的 TG 数据可得  $m_{Pc}/m_B=0.4918$ , 从而可推知碳纳米管上每约 457 个碳接枝一个 Pc。

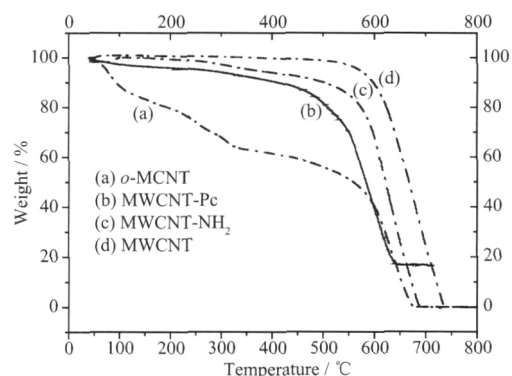
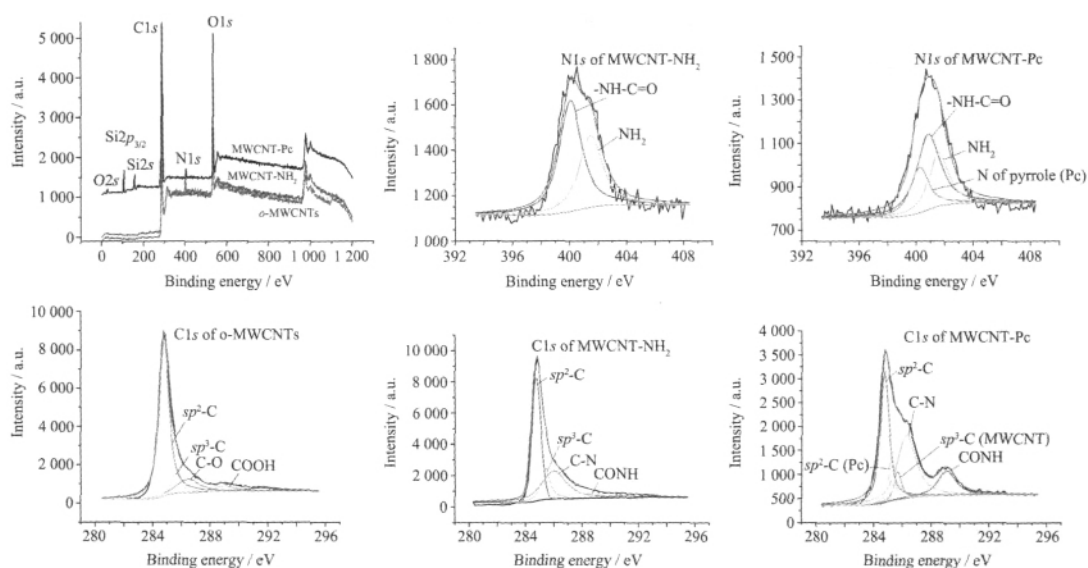


图 4 MWCNTs、*o*-MWCNTs、MWCNT-NH<sub>2</sub>、MWCNT-Pc 热重曲线

Fig.4 Thermogravimetric analysis of MWCNT-SiPc (d), MWCNT-NH<sub>2</sub> (c), *o*-MWCNTs (a) and *p*-MWCNTs (b)

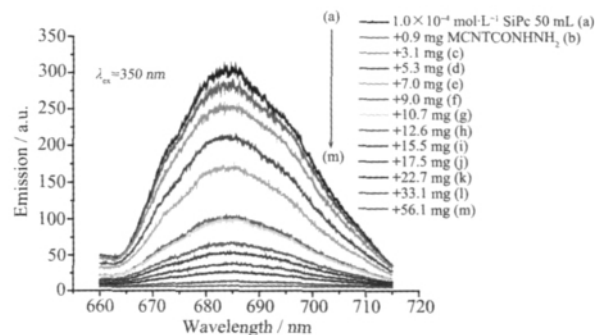
光电子能谱用于分析碳纳米管功能化表面化学组成及功能基团的相对含量。图 5 是 *o*-MWCNTs、MWCNT-NH<sub>2</sub> 和 MWCNT-Pc 光电子能谱宽扫描的全谱图, 三者均观测到 O1s 的光电子发射峰, 而且 MWCNT-Pc 的氧峰的相对强度较前两者大, 这是因为每个共价修饰的 Pc 均含有 8 个-COOH, 引入较多的氧导致的。MWCNT-NH<sub>2</sub> 谱出现明显的 N1s 峰, 而 MWCNT-Pc 的 XPS 谱出现新的 Si2p<sub>3/2</sub> 和 Si2s 的光电子发射峰, 表明硅酞菁成功接枝到 CNT 上。详细分析 C1s 谱可说明 MWCNT 的表面功能化基团的情况, *o*-MWCNTs 的碳峰可拟合为四个高斯峰, 分别为  $sp^2$  杂化的类石墨碳(中心位于 284.76 eV)、 $sp^3$  类金刚石碳 (285.61 eV)、C-O(286.47 eV)和-COOH(288.96 eV); MWCNT-NH<sub>2</sub> 也可拟合为 4 个峰, 除了  $sp^2$ -C(284.76 eV)、 $sp^3$ -C(285.38 eV)外, 中心位于 286.02 eV 和 288.09 eV 分别是由 C-N 和 O=C-N 产生; MWCNT-Pc 的光电子能谱可拟合为 5 个高斯峰, 包括  $sp^2$ -C(MWCNT, 284.76 eV)、 $sp^2$ -C(Pc

图 5 MWCNT-Pc, MWCNT-NH<sub>2</sub>, o-MWCNTs 光电子能谱Fig.5 Upper: XPS spectra of MWCNT-Pc, MWCNT-NH<sub>2</sub>, o-MWCNTs and N<sub>1s</sub> core level spectra for MWCNT-Pc and MWCNT-NH<sub>2</sub>; Down: C<sub>1s</sub> core level spectra for o-MWCNTs, MWCNT-NH<sub>2</sub> and MWCNT-Pc

环上碳, 285.25 eV)  $sp^3$ -C(285.69 eV)、C-N(286.31 eV) 和 O=C-N(289.07 eV), 其中中心位于 285.25 eV 的峰为酞菁骨架上  $sp^2$  杂化碳产生。此外, 测得的 MWCNT-NH<sub>2</sub> 的 N<sub>1s</sub> 谱图中, 中心位于 400.11 eV 的峰为 -NH-C=O 产生, 而 401.52 eV 为未反应的 -NH<sub>2</sub> 产生。在 MWCNT-Pc 的 N<sub>1s</sub> 谱图中除了 -NH-C=O(400.95 eV) 和 -NH<sub>2</sub>(401.67 eV) 外, 还在 400.29 eV 处检测到酞菁吡咯烷的氮峰。MWCNT-Pc 的 C<sub>1s</sub> 和 N<sub>1s</sub> 的光电子能谱的分析表明, 产物中存在酰胺键和酞菁环。因此可以推断, 酞菁通过酰胺共价接枝到 MWCNT 上。

通过考察在硅酞菁溶液中加入 MWCNT-NH<sub>2</sub> 后荧光的变化来进一步了解硅酞菁和碳纳米管之间的电子转移情况。采用 DMF 为溶剂配制浓度为 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 的硅酞菁溶液, 以硅酞菁的最大激发波长(350 nm)激发, 测得在 660~715 nm 范围的荧光光谱如图 6, 向硅酞菁溶液中逐渐加入 MWCNT-NH<sub>2</sub>, 其荧光光谱变化如图 6 所示。由图 6 可见, 随着 MWCNT-NH<sub>2</sub> 浓度的不断增加, 硅酞菁荧光强度明显下降, 呈现显著淬灭的趋势, 淬灭率达到 90% 左右, 说明体系中存在硅酞菁激发态向 MCNT 基态的分子间电子传递过程。这是因为带羧基的硅酞菁呈酸性, 加入的碱性的 MWCNT-NH<sub>2</sub> 后, 两者发生反应, 并通过静电作用进行组装, 带有 8 个羧基的硅酞菁可吸附多个 MWCNT 上的胺, 其光激发电子快速向 MWCNT 转移, 因此随着 MWCNT-NH<sub>2</sub> 的

加入, 硅酞菁的荧光发生快速淬灭现象。图 6 是共价接枝 MWCNT 后 MWCNT-Pc 的荧光光谱, 由图可见, 接枝 MCNT 后硅酞菁的荧光强度也出现明显的淬灭现象, 说明 MWCNT-Pc 化合物中发生光激发电子从酞菁向 MWCNT 的转移。所以硅酞菁无论是以共价还是非共价方式修饰多壁碳纳米管所形成的复合物, 被激发的酞菁均可通过与碳纳米管的电子转移或能量转移回到基态, 而不通过发射荧光光子回到基态, 该类复合材料的这一特性, 在光电材料领域中有潜在的应用价值。

图 6 MWCNT-Pc 荧光光谱及 SiPc 溶液加 MWCNT-NH<sub>2</sub> 后荧光变化Fig.6 Fluorescence spectra of silicon phthalocyanine varied with different the amount of added WCNT-NH<sub>2</sub>

电化学测试装置: 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<sup>-1</sup> KI

及  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ I}_2$  在聚丙烯碳酸酯溶液作为电解质。研究电极采用喷涂法制作, 具体操作如下:  $1 \text{ g}$  MWCNT-Pc 在超声作用下悬浮在  $2 \text{ mL}$  的蒸馏水中, 采用空压笔枪将 MWCNT-Pc 悬浮液喷到置于加热板上的  $1 \text{ cm}^2$  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  $300 \text{ W}$ , 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); 光电流作用谱采用单色光激发源 (Oriel 6258 lamp xenon  $300 \text{ W}$ , 74125 monochromator) 记录。

图 7(左)是 MWCNT-Pc/ITO 电极在光态和暗态在  $-0.1 \sim 0.5 \text{ V}$  范围内的电流-电压曲线, 测得光照下开路电压为  $0.434 \text{ V}$ , 闭路电流为  $0.158 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 而暗态下开路电压为  $0.3748 \text{ V}$ , 闭路电流为  $0.0149 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 光照下闭路电流比暗态下闭路电流大一

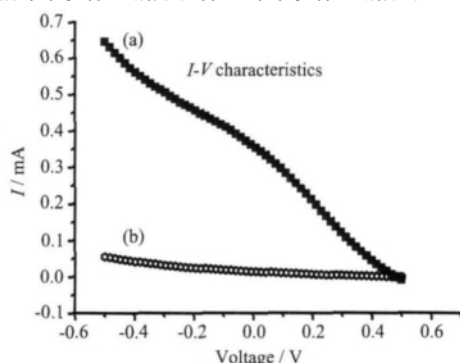
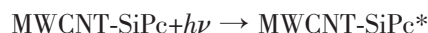


图 7 光态(a)及暗态(b)下 MWCNT-Pc 的  $I$ - $V$  曲线(左)及 MWCNT-Pc 光电流作用谱(右)

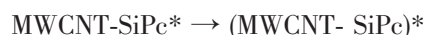
Fig.7 Left:  $I$ - $V$  characteristics of MWCNT-Pc under white light illumination (a) and in the dark (b); Right: Photoaction spectrum of MWCNT-Pc

个数量级, 而开路电压也增大约  $0.05 \text{ V}$ , 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(右), 在  $200 \sim 1000 \text{ nm}$  区间,  $320 \text{ nm}$  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, 该光化学电池中光诱导电子转移的机理建议如下:

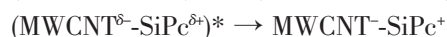
首先 MWCNT-SiPc 的 SiPc 一端在光照下电子发生激发, 由基态跃迁到激发态:



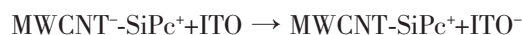
并与 MWCNT 形成激基复合物:



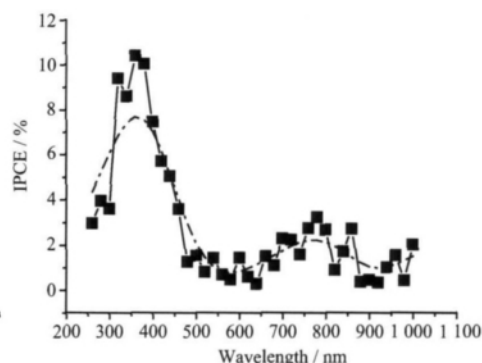
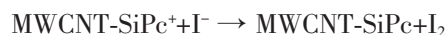
之后发生电荷分离:



在内建电场作用下电子向 ITO 传递:



而氧化态的 SiPc<sup>+</sup> 一端由 I<sup>-</sup> 还原而得以再生:



### 3 结 论

SiPc 与酰氯化的多壁碳纳米管反应, 有机共价键接到多壁碳纳米管壁上, 得到了共价修饰的 SiPc-MWNT 复合物; 通过考察 SiPc 与多壁碳纳米管静电组装后荧光的淬灭情况, 研究 SiPc 和 MWNT 两者间的光激发电子转移。采用喷涂法将 MCNT-Pc 沉积在 ITO 玻璃上, 测得光电流作用谱单色光的 IPCE 值高达  $19.8\%$ 。

参考文献:

[1] Iijima S. *Nature*, **1991**, *354*:56-58

- [2] XIAO Yuan-Hua(肖元化), TANG Xin-Cun(唐新村), WANG Zhi-Min (王志敏), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*, **2010**, *25*(10):1092-1098
- [3] YAN Ya(严亚), SUN Hui-Ping(孙慧萍), ZHANG Li(张力), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(10):1830-1936
- [4] ZANG Yang(臧杨), HAO Xiao-Gang(郝晓刚), WANG Zhong-De(王忠德). *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(2):291-298
- [5] TONG Lü-Bing(佟履冰), JIANG Li(姜李), SUN Jian(孙剑). *Chinese. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, *26*(11):1939-1943
- [6] Ballesteros B, de la Torre G, Ehli C, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*(16):5061-5068

- [7] Bayazit M K, Coleman K S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(30):10670-10676
- [8] Bahr J L, Yang J P, Kosynkin D V, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**(27):6536-6542
- [9] Chiang L Y, Anandakathir R, Hauck T S, et al. *Nanoscale.*, **2010**,**2**(4):535-541
- [10] Hsieh T F, Chuang C C, Chou Y C, et al. *Mater. Des.*, **2010**,**31**(4):1684-1687
- [11] Lu W Y, Li N, Chen W X, et al. *Carbon.*, **2009**,**47**(14):3337-3345
- [12] Hatton R A, Blanchard N P, Miller A J, et al. *Physica E*, **2007**,**37**(1/2):124-127
- [13] KONG De-Jing(孔德静), SHEN Shui-Fa(沈水发), YU Hai-Yang(于海洋), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(5):817-821
- [14] Ballesteros B, Campidelli S, de la Torre G, et al. *Chem. Commun.*, **2007**(28):2950-2952
- [15] de la Torre G, Blau W, Torres T. *Nanotechnology*, **2003**,**14**(7):765-771
- [16] Xu H B, Chen H Z, Shi M M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**,**94**(2/3):342-346
- [17] Pantano A, Nardelli M B. *Acs Nano.*, **2009**,**3**(10):3266-3272
- [18] Park M J, Lee J K, Lee B S, et al. *Chem. Mater.*, **2006**,**18**(6):1546-1551
- [19] Wang J G, Fang Z P, Gu A J, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**,**100**(1):97-104
- [20] Simpson T R E, Revell D J, Cook M J, et al. *Langmuir*, **1997**,**13**(3):460-464
- [21] Heise H M, Kuckuk R, Ojha A K, et al. *J. Raman Spectrosc.*, **2009**,**40**(3):344-353