

酞菁铜掺杂 SnO₂ 超微粒子复合膜的研究 *

丁 明 袁 迅 道 张 引 席 时 权

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要 在三-(2,4-二特戊基苯氧基)-一-(8-喹啉氧基)酞菁铜中掺杂 SnO₂ 超微粒子复合成膜, 发现 SnO₂ 与酞菁铜分子之间有一定的相互作用, 对酞菁铜分子的结构有一定的破坏; 气敏性研究表明掺杂后导电率提高一个数量级, 稳定性提高。

关键词: 酞菁铜, SnO₂, LB 膜, 气敏性

LB 膜与超微粒子都是物质的介观状态, 具有独特的化学和物理性质。LB 膜中分子排列有序, 但稳定性差; 而超微粒的稳定性和机械强度高, 但有序性差。将两者复合成膜, 以期呈现某些新特性。酞菁铜衍生物为 *p* 型有机半导体材料, 而 SnO₂ 超微粒子为 *n* 型无机半导体材料, 两者都有较好的气敏性质^[1,2]。利用酞菁铜衍生物包埋 SnO₂ 超微粒子复合成膜, 希望提高酞菁铜的导电率, 考察其对气敏特性的影响。

1 实验部分

1.1 酞菁铜包埋 SnO₂ 超微粒子氯仿溶液的制备

将三-(2,4-二特戊基苯氧基)-一-(8-喹啉氧基)酞菁铜(以下简称酞菁铜)配制成氯仿溶液, 然后将 SnO₂ 水溶胶 (pH=1.1~1.2, 平均粒径为 1~2nm, 制备见文献^[3]) 萃取到酞菁铜氯仿溶液中, 用原子吸收光谱重新标定浓度, 酞菁铜浓度为 $5.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, SnO₂ 浓度小于 $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (以 Sn⁴⁺ 计)。

1.2 酞菁铜包埋 SnO₂ 超微粒子 LB 膜的制备

π -A 曲线的测定和 LB 膜的沉积均在芬兰产 KSV-5000 双槽拉膜机上进行。亚相为二次去离子水再经高锰酸钾蒸馏处理后的四次水, pH=6.82, 温度为 20 ± 0.5 °C。将上述包埋 SnO₂ 的酞菁铜氯仿溶液用微量注射器小心滴加到亚相表面上, 待溶剂充分挥发后, 以 $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度推膜得到 π -A 曲线。LB 膜以垂直提拉法沉积在经亲水处理的石英片、氯化钙片和叉指电极 (50 对, 间距为 $50 \mu\text{m}$) 上, 沉积时表面压恒定为 $30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 上下提拉速度均为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 分别制备了 Y 型 LB 膜。

1.3 酞菁铜与 SnO₂ 超微粒子交替 LB 膜的制备

以 SnO₂ 水溶胶为亚相, 将纯酞菁铜氯仿溶液用微量注射器小心滴加到亚相表面上, 待溶剂充分挥发后, 以 $15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度推膜得到 π -A 曲线。成膜条件同上, 分别在经亲水处理的

1996-09-09 收到初稿, 1996-11-17 收到修改稿。联系人: 席时权。* 国家自然科学基金资助项目

石英片和氯化钙片上沉积了 LB 膜。

1.4 光谱测试

原子吸收光谱仪为 P-E430 型原子吸收光谱仪, 紫外-可见光谱是在日本岛津 UV-3100 紫外可见分光光度计上进行的, 红外光谱仪为 BIO-RAD FTS-7 型。

1.5 气敏特性的测试

气敏特性的测量是在自制的气敏测量装置上进行的, 以叉指电极为检测探头。

2 结果与讨论

2.1 π -A 曲线

从图 1 看, 酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子的 π -A 曲线与纯酞菁铜相比, 表现单分子面积增大, 而崩溃压降低, 在 $50 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右, 膜的可压缩性较纯酞菁铜差, 表明 SnO_2 超微粒子进入酞菁铜单分子膜中。同时, 曲线中出现平台, 有明显的相变, 这是在压缩过程中部分 SnO_2 超微粒子被挤出单分子膜而溶于亚相所致。在高压时膜中 SnO_2 超微粒子的量与自溶液中吸附的 SnO_2 的量相近, 这可由曲线 b、c 在高压部分基本重叠所说明。压缩-松弛曲线表明无明显滞后现象, 膜较稳定。成膜时, 发现单层膜转移情况较好, 转移多层膜时转移比下降, 而同花生酸交替成膜转移情况较好。这是由于在酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子的氯仿溶液中, 每个超微粒子周围包有足够多的酞菁铜分子, 酞菁铜分子的疏水性基团排列朝外, 因而自身成膜性较差。而以 SnO_2 水溶液为亚相时的酞菁铜的 π -A 曲线与纯酞菁铜的 π -A 曲线相似, 但表现单分子面积增大, 同酞菁

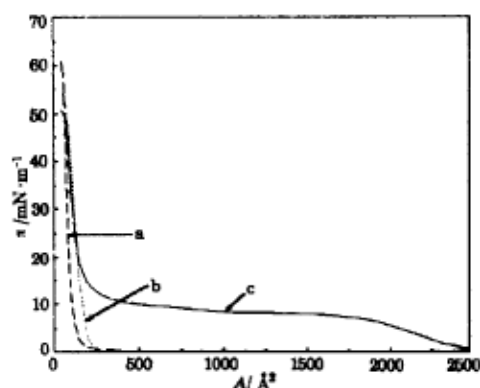


图 1 酞菁铜在三种情况下的 π -A 曲线

Fig.1 Surface pressure-area isotherms of CuPc spread monolayers

- (a) pure CuPc on pure water subphase
- (b) CuPc on SnO_2 aqueous sol subphase
- (c) CuPc embedded SnO_2 ultrafine particles on pure water subphase

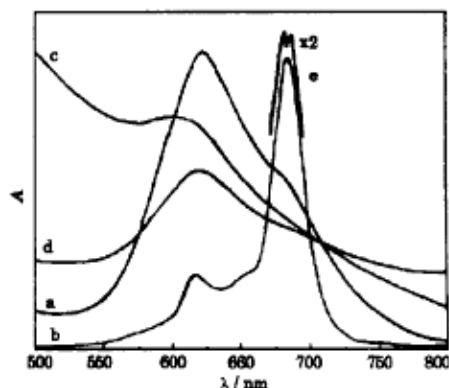


图 2 酞菁铜在四种情况下的紫外-可见光谱

Fig.2 UV-Vis absorption spectra of CuPc LB films

- (a) CuPc LB films; (b) CuPc embedded SnO_2 ultrafine particles CHCl_3 solution (concentrated solution (e)); (c) CuPc embedded SnO_2 ultrafine particles LB films; (d) CuPc LB film on SnO_2 aqueous sol subphase

铜直接包埋 SnO_2 相近, 崩溃压降低, 在 $55 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右, 表明 SnO_2 超微粒子也进入了酞菁铜单分子膜中, 膜的有序性稍高.

2.2 可见光谱

图 2b 为酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子的氯仿溶液的可见光谱, 在 686 和 617.5nm 处出现两个吸收峰, 与纯酞菁铜氯仿溶液的可见光谱的谱带相似, 位置也基本一致, 但发现 686nm 的峰在溶液浓度较高时发生分裂, 分别在 688 和 683nm (图 2e), 而稀释后, 分裂消失, 只在 686nm 处出现一个谱带. 对于纯酞菁铜的氯仿溶液的可见光谱, 在相应的浓度时, 在 686nm 只出现一个谱带, 可能是浓溶液中酞菁铜分子与 SnO_2 超微粒子发生了相互作用, 使得酞菁铜分子的对称性下降, 激发态发生分裂, 从而 Q 带发生分裂^[4]. 图 2c 为酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子 LB 膜的可见光谱, 发现谱图基线上翘, 这是 SnO_2 超微粒子在可见光谱中有带边的缘故, 并且二聚体的峰位发生了位移, 在 603nm 处, 谱带变宽, 这可能是酞菁铜分子与 SnO_2 超微粒子发生了作用, 导致酞菁大环上的电子云密度下降, 共轭程度降低, 因而谱峰位置蓝移, 谱带变宽. 图 2d 为以 SnO_2 水溶胶为亚相制得的酞菁铜 LB 膜的可见光谱图, 在 621nm 出现谱峰, 位置与纯酞菁铜 (图 2a) 相比位置基本一致, 但谱带变宽, 表明酞菁铜分子与 SnO_2 也有部分的作用. 图 2c、d 在 680nm 附近均未出现肩峰, 表明酞菁铜在掺杂 SnO_2 超微粒子后, 酞菁铜分子基本以二聚体或多聚体形式存在.

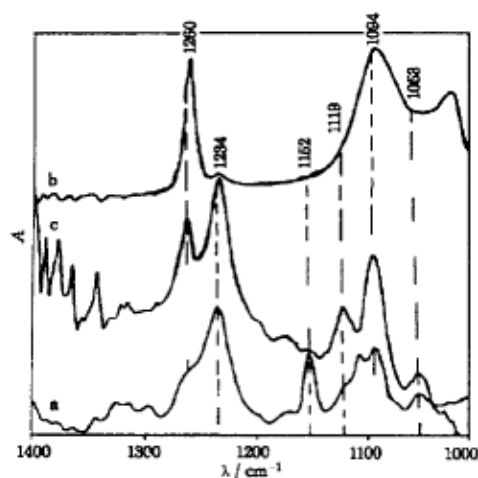


图 3 酞菁铜的三种红外光谱

Fig.3 Infrared transmission spectra of CuPc LB films

(a) CuPc LB films; (b) CuPc embedded SnO_2 ultrafine particles LB films; (c) CuPc LB films on SnO_2 aqueous sol subphase

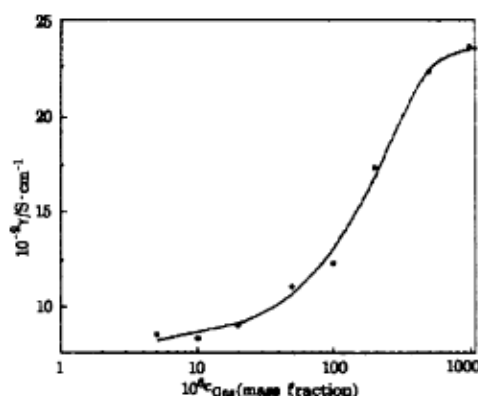


图 4 30 层酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子 LB 膜的导电率对 NH_3 浓度的关系

Fig.4 Conductance change plotted against NH_3 gas concentration for 30-layer CuPc embedded SnO_2 ultrafine particles LB films

2.3 红外光谱

图 3 给出了三种情况下 LB 膜的红外光谱图 ($1400\text{cm}^{-1} \sim 1000\text{cm}^{-1}$ 范围内) 其中 1260cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, 1234cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}}$, 1152 和 1119cm^{-1} 为 $\beta_{\text{C}-\text{H}}$, 1094cm^{-1} 为 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$, 1053cm^{-1} 为 $\beta_{\text{C}-\text{H}}$. 在纯酞菁铜 LB 膜中, 1234cm^{-1} 为一强峰, 而 1260cm^{-1} 为一肩峰; 在以 SnO_2 水溶胶为亚相的

酞菁铜 LB 膜中, 1260cm^{-1} 的峰加强; 在酞菁铜包埋 SnO_2 的 LB 膜中, 1260cm^{-1} 为强峰, 而 1234cm^{-1} 的峰为非常弱的峰. 在无支链的酞菁铜的红外光谱中, 1260cm^{-1} 为一中强峰, 而在酞菁铜中, 由于 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 较强, 并且同 1260cm^{-1} 的峰位相近, 两峰发生叠加, 表现为 1234cm^{-1} 为强峰, 而 1260cm^{-1} 为肩峰. 在 SnO_2 包埋后, 由于 SnO_2 超微粒子存在氧空位^[5], C-O-C 上的氧与超微粒子发生相互作用, 导致 1234cm^{-1} 的峰减弱以致消失, 从以 SnO_2 水溶胶为亚相制膜到直接包埋成膜, 1234cm^{-1} 的峰减弱, 而 1260cm^{-1} 的峰逐渐增强. 酞菁铜直接包埋 SnO_2 超微粒子时, 由于是在溶液中, 分子之间的相互作用比较完全, 而在 SnO_2 水溶胶亚相成膜时, 接触面积有限, 故只有部分作用. 因此, 酞菁铜掺杂 SnO_2 超微粒子时, SnO_2 超微粒子与酞菁铜支链上的氧发生作用, 在一定程度上破坏了 C-O-C 键.

2.4 气敏性质

在自行设计的气敏测量装置中, 以叉指电极为检测探头, 测量了 30 层酞菁铜包埋 SnO_2 超微粒子 LB 膜置于不同浓度检测气体中的电导变化. 与纯酞菁铜 LB 膜相比, 发现器件在干燥氮气中的导电率提高了一个数量级, 对氨气较敏感, 检测灵敏度可达 5×10^{-6} (质量分数), 稳定性提高. 图 4 给出了器件的导电率随氨气浓度变化的关系, 在较高浓度时电导变化趋向饱和.

参 考 文 献

- 1 Baker S, Petty M C, Robbers G G, et al. *Thin Solid Films*, 1983, 99:53
- 2 小尺英一. 超微粒子应用技术, 1986. p.104
- 3 袁迅道, 曹立新, 曾广赋等. 应用化学, 1994, 11(5): 60
- 4 Dodsworth E S, Lever A B P, Seymour P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89:5698
- 5 李 泉, 曾广赋, 詹瑞云等. 化学学报, 1995, 53:381

Study of Multiple Films of Copper Phthalocyanine Embedded SnO_2 Ultrafine Particles

Ding Hanming Yuan Xundao Zhang Ying Xi Shiquan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract Multiple films of copper phthalocyanine derivative embedded SnO_2 ultrafine particles were studied. The results indicated that there is interaction between CuPc and SnO_2 , and structure of CuPc is destroyed to some extent. Gas-sensitivity measurements show that conductance of LB films after embedding increases about one order of magnitude, stability of gas-sensing also increases.

Keywords: Copper phthalocyanine, Tin dioxide, LB films, Gas-sensitivity