

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C03C 17/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910067008.9

[43] 公开日 2009年10月21日

[11] 公开号 CN 101560063A

[22] 申请日 2009.5.25

[21] 申请号 200910067008.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 高翔 王德艳

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 5 页

[54] 发明名称

基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法。由 30 μL 含有 1.0mM C₆₀ 和 10mM 四辛基溴化铵的溶液制备的 C₆₀/四辛基溴化铵复合涂层的电流密度大小为 1300nA/cm²，而单纯由 30 μL 含有 1.0mM C₆₀ 溶液制备的 C₆₀ 涂层的光电流密度仅为 550nA/cm²，表明前者的光电流密度是后者的 2.4 倍；基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的电压响应灵敏度为 9nA/mV，单纯 C₆₀ 涂层的电压响应灵敏度仅为 5nA/mV，表明前者比后者具有更高的光电转换性能及电压响应灵敏度，具有良好的应用前景。

1、基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

将氧化铟锡导电玻璃电极用清水清洗，再依次用丙酮、乙醇超声清洗，之后用氮气流吹干；把氧化铟锡导电玻璃电极的氧化铟锡一面朝上水平放置，将浓度范围为 0.2 mM—1.0 mM 的 C₆₀ 和浓度范围为 2 mM —20 mM 的四辛基溴化铵在甲苯中混合，超声溶解，得到紫红色的 C₆₀/四辛基溴化铵甲苯溶液；优选采用含有 1.0 mM 浓度的 C₆₀ 和 10 mM 浓度的四辛基溴化铵的甲苯溶液；

将得到的紫红色 C₆₀/四辛基溴化铵甲苯溶液，用 10 微升移液器均匀滴涂于氧化铟锡导电玻璃电极表面，滴涂三次，每次 10 μL，滴涂膜层面积为 0.8cm²—1.2cm²，膜层在室温空气中放置晾干，得到 C₆₀/四辛基溴化铵光电转换复合涂层膜。

基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法

技术领域

本发明涉及一种基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法。使用四辛基溴化铵与 C₆₀ 在氧化铟锡 (ITO) 导电玻璃电极上通过滴涂法构建具有光电转化性质的复合涂层，属于富勒烯光电材料的技术领域。

背景技术

C₆₀ 是由 60 个碳原子构成的球形三维笼型分子，具有独特的三维非定域 π 电子共轭结构和空间结构。C₆₀ 具有较强的电子亲和能力，是良好的有机电子受体，从而使 C₆₀ 及其衍生物在光电能量转换体系中扮演着电子受体这一重要角色。

在基于 C₆₀ 的光电能量转换体系中，往往需要在氧化铟锡导电玻璃电极上构建一个均匀且性质稳定的 C₆₀ 涂层膜结构。常见的成膜方法包括 Langmuir-Blodgett 法 (*J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16685)，自组装法 (*Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5058) 和电沉积法 (*J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 4014)。其中 Langmuir-Blodgett 和自组装法的活性物质负载量较少，光电转换效率较低；电沉积法虽可以负载较大量的活性物质，但制备条件较为复杂，设备要求较高。而做为最常见的制膜方法——滴涂法，由于 C₆₀ 分子间具有很强的分子间吸引力，很容易发生聚集，使得采用滴涂制备的 C₆₀ 膜电化学性质不稳定 (*J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5456)，从而影响了其在光电能量转换体系中的应用。近期的工作表明，在 C₆₀ 体系中添加双亲分子，如四辛基溴化铵，可以形成微小囊泡，从而可以破坏 C₆₀ 的聚集，将 C₆₀ 较为均匀地分散到体系中，通过滴涂法可以获得电化学性质稳定的表面涂层膜结构 (*J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5844; *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1377)。在此基础上，将该体系和方法运用在光电转换体系，也取得了较好效果。

发明内容

本发明提供了一种基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法，其中四辛基溴化铵的分子式为 $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ 。在可见光照射及电子供体抗坏血酸存在时，该体系具有较好的光电化学响应，得到了较强且稳定的阳极光电流。

基于 C₆₀/四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法的步骤和条件如下：

将氧化铟锡导电玻璃电极用清水清洗，再依次用丙酮、乙醇超声清洗，之后用氮气流吹干；把氧化铟锡导电玻璃电极的氧化铟锡一面朝上水平放置，将浓度范围为 0.2 mM—1.0 mM 的 C₆₀ 和浓度范围为 2 mM—20 mM 的四辛基溴化铵在甲苯中混合，超

声溶解，得到紫红色的 C₆₀/四辛基溴化铵甲苯溶液；优选采用含有 1.0 mM 浓度的 C₆₀ 和 10 mM 浓度的四辛基溴化铵的甲苯溶液；

将得到的紫红色 C₆₀/四辛基溴化铵甲苯溶液，用 10 微升移液器均匀滴涂于氧化铟锡导电玻璃电极表面，滴涂三次，每次 10 μ L，滴涂膜层面积为 0.8cm²—1.2cm²，膜层在室温空气中放置晾干，得到 C₆₀/四辛基溴化铵光电转换复合涂层膜。

光电化学电流-时间 (*i-t*) 曲线测量在恒电位仪上进行。在光电化学电流-时间 (*i-t*) 曲线测量前，进一步用高纯氮气流对 C₆₀/四辛基溴化铵复合涂层表面进行吹洗。以荧光比色皿做为光电化学池，均匀覆盖有 C₆₀/四辛基溴化铵涂层的氧化铟锡导电玻璃电极为阳极工作电极，金属铂电极为对电极，银/氯化银电极为参比电极，0.1 M Na₂SO₄ 水溶液为电解液，50 mM 抗坏血酸为电子供体试剂，350 W 氙灯为光源。实验前通高纯氩气驱除体系中的氧成份，光照/黑暗交替时间为 20 秒。实验施加偏压范围为 -0.1 V ~ 0.2 V。光电转换过程如示意图 1 所示，在光照条件下，抗坏血酸分子通过 C₆₀ 媒介体将电子转移至 C₆₀/四辛基溴化铵涂层，后者将电子传递到氧化铟锡导电玻璃电极，从而形成阳极光电流。

为确认 C₆₀/四辛基溴化铵复合膜优于单一的 C₆₀ 或四辛基溴化铵膜，采用同样方法和条件在氧化铟锡导电玻璃表面制备了单纯 C₆₀ (1.0 mM) 和四辛基溴化铵 (10 mM) 涂层，并进行光电化学电流-时间曲线测量。

图 2 是分别由 30 μ L 含有 1.0 mM C₆₀ 和 10 mM 四辛基溴化铵的溶液制备的 C₆₀/四辛基溴化铵复合膜、30 μ L 含有 1.0 mM C₆₀ 溶液制备的 C₆₀ 膜和 30 μ L 含有 10 mM 四辛基溴化铵溶液制备的四辛基溴化铵涂层修饰电极产生的阳极电流-时间曲线，工作电压为 0.1 V。由图可见，采用 C₆₀/四辛基溴化铵复合涂层的光电化学池体系中产生了最强的光电流，其电流密度大小为 1300 nA/cm²。在相同条件下，采用单纯 C₆₀ 涂层的光电发生体系，其光电流密度仅为 550 nA/cm²，而对于单纯的四辛基溴化铵涂层膜体系，则无光电流产生。结果表明 C₆₀/四辛基溴化铵复合涂层的光电流密度是单纯 C₆₀ 涂层的 2.4 倍，具有比单纯 C₆₀ 和四辛基溴化铵涂层更高效的光电转换性能。

图 3 是由浓度为 1.0 mM 的 C₆₀ 和 10 mM 的四辛基溴化铵制成的复合膜与单纯 C₆₀ (1.0 mM) 膜修饰电极的光电流与所施加偏压关系曲线。偏压在 -0.1 V ~ 0 V 之间变化时，光电流增加缓慢。偏压在 0 V ~ 0.2 V 之间变化时，光电流随偏压增加而迅速增大，光电流与偏压关系曲线 (*i-E* 曲线) 基本为一条直线。在 C₆₀/四辛基溴化铵复合涂

层体系中, i - E 曲线斜率大约为 9 nA/mV 。而在单纯 C_{60} 涂层体系中, i - E 曲线斜率大约仅为 5 nA/mV 。结果再一次说明 C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层具有更高的电压响应性能, 优于单纯的 C_{60} 涂层体系, 在光电转化器件方面具有良好应用前景。同时, 光电流随偏压增加而增大的现象也很好说明了该体系所产生的电流是阳极电流。

有益效果: 本发明提供的一种基于 C_{60} /四辛基溴化铵的光电转换复合涂层膜的滴涂制备方法, 制备了具有较高光电转换性能的 C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层膜。结果表明, 该复合涂层性质稳定, 易于制备, 表现出高效的光电转换能力。由 $30 \mu\text{L}$ 含有 1.0 mM C_{60} 和 10 mM 四辛基溴化铵的溶液制备的 C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层的电流密度大小为 1300 nA/cm^2 , 而单纯由 $30 \mu\text{L}$ 含有 1.0 mM C_{60} 溶液制备的 C_{60} 涂层的光电流密度仅为 550 nA/cm^2 , 表明 C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层的光电流密度是单纯 C_{60} 涂层的 2.4 倍; 此外, C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层的电压响应灵敏度为 9 nA/mV , 单纯 C_{60} 涂层的电压响应灵敏度仅为 5 nA/mV , 表明 C_{60} /四辛基溴化铵复合涂层具有比单纯 C_{60} 涂层更高的光电转换性能及电压响应灵敏度, 具有良好的应用前景。

附图说明

图 1. C_{60} /四辛基溴化铵光电转换复合涂层膜光电转换示意图。

图 2. C_{60} /四辛基溴化铵 (实施例 1)、 C_{60} 、四辛基溴化铵涂层膜电极产生的电流—时间曲线图。施加偏压为 0.1 V 。

图 3. C_{60} /四辛基溴化铵与 C_{60} 涂层膜电极的光电流与所施加偏压关系曲线图。实验施加偏压范围为 $-0.1 \text{ V} \sim 0.2 \text{ V}$ 。

图 4. 实施例 2 的电流—时间曲线图。

图 5. 实施例 3 的电流—时间曲线图。

图 6. 实施例 4 的电流—时间曲线图。

图 7. 实施例 5 的电流—时间曲线图。

图 8. 实施例 6 的电流—时间曲线图。

图 9. 实施例 7 的电流—时间曲线图。

图 10. 实施例 8 的电流—时间曲线图。

图 11. 实施例 9 的电流—时间曲线图。

图 12. 实施例 10 的电流—时间曲线图。

具体实施方式

实施例 1: C₆₀/四辛基溴化铵复合涂层膜的滴涂制备和光电转换性能测试

首先将氧化铟锡导电玻璃电极用清水清洗,再依次用丙酮、乙醇超声清洗,之后用氮气流吹干,把氧化铟锡导电玻璃电极的氧化铟锡一面朝上水平放置,将浓度分别为 1.0 mM 和 10 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,超声溶解,得紫红色 C₆₀ 和四辛基溴化铵甲苯溶液。用 10 微升移液器将 C₆₀ 和四辛基溴化铵甲苯溶液均匀滴涂于氧化铟锡导电玻璃电极表面,滴涂三次,每次 10 μ L。滴涂面积为 1.2cm²,滴涂膜层在室温空气中放置晾干,并在光电化学实验前进一步用高纯氮气流对涂层表面进行吹洗。

以荧光比色皿作光电化学池,0.1 M Na₂SO₄ 水溶液为电解质溶液,50 mM 抗坏血酸作为电子供体试剂。实验前通高纯氩气除氧,均匀覆盖有 C₆₀/四辛基溴化铵涂层的氧化铟锡导电玻璃电极为阳极工作电极,金属铂电极为对电极,银/氯化银电极为参比电极,350 W 氙灯为光源,光照/黑暗交替时间为 20s。光电化学 *i-t* 曲线测量在恒电位仪上进行,实验前通高纯氩气驱除体系中的氧成份,实验施加偏压为 0.1 V,所得光电流密度为 1300 nA/cm²。结果如图 2 所示。

实施例 2

将浓度分别为 1.0 mM 和 5 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,其余操作如实施例 1,涂层面积为 1.0 cm²,所得光电流为 645 nA/cm²。结果如图 4 所示。

实施例 3

将浓度分别为 1.0 mM 和 15 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,其余操作如实施例 1,涂层面积为 0.8 cm²,所得光电流为 855 nA/cm²。结果如图 5 所示。

实施例 4

将浓度分别为 1.0 mM 和 20 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,其余操作如实施例 1,涂层面积为 1.2 cm²,所得光电流为 370 nA/cm²。结果如图 6 所示。

实施例 5

将浓度分别为 0.2 mM 和 2 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,其余操作如实施例 1,涂层面积为 1.1 cm²,所得光电流为 272 nA/cm²。结果如图 7 所示。

实施例 6

将浓度分别为 0.4 mM 和 4 mM 的 C₆₀ 和四辛基溴化铵在甲苯中混合,其余操作如实施例 1,涂层面积为 0.9 cm²,所得光电流为 506 nA/cm²。结果如图 8 所示。

实施例 7

将浓度分别为 0.6 mM 和 6 mM 的 C₆₀ 和 四辛基溴化铵 在甲苯中混合, 其余操作如实施例 1, 涂层面积为 0.8 cm², 所得光电流为 818 nA/cm²。结果如图 9 所示。

实施例 8

将浓度分别为 0.8 mM 和 8 mM 的 C₆₀ 和 四辛基溴化铵 在甲苯中混合, 其余操作如实施例 1, 涂层面积为 1.1 cm², 所得光电流为 1146 nA/cm²。结果如图 10 所示。

实施例 9

改变测试偏压为 -0.1 V, 其余操作如实施例 1, 涂层面积为 1.2 cm², 所得光电流密度为 30 nA/cm²。结果如图 11 所示。

实施例 10

改变测试偏压为 0.2 V, 其余操作如实施例 1, 涂层面积为 1.2 cm², 所得光电流密度为 2140 nA/cm²。结果如图 12 所示。

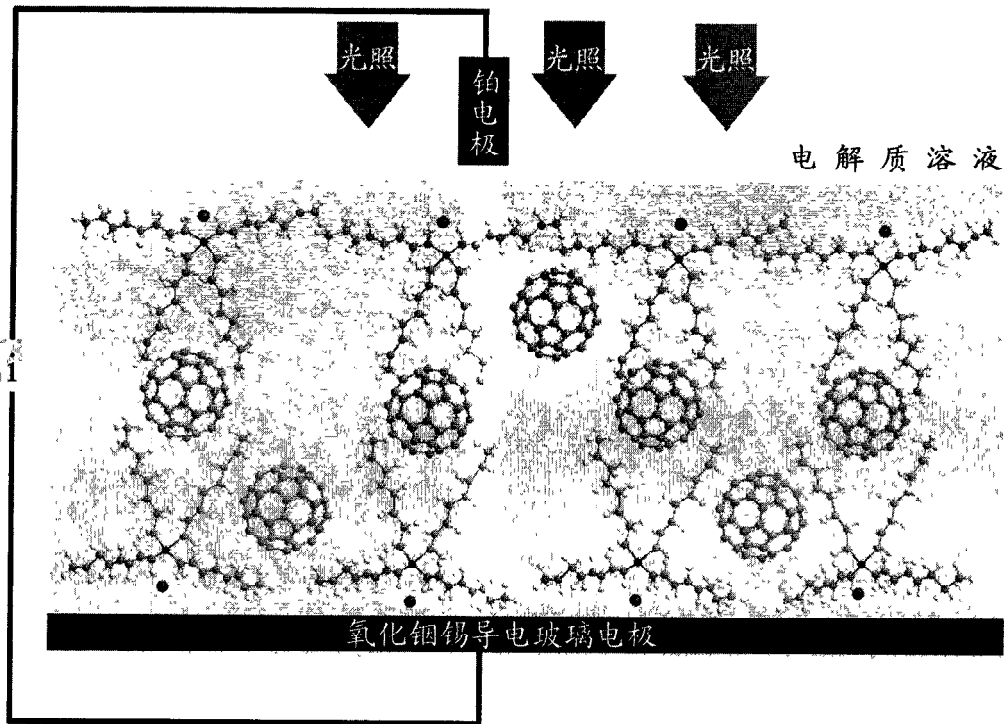


图 1.

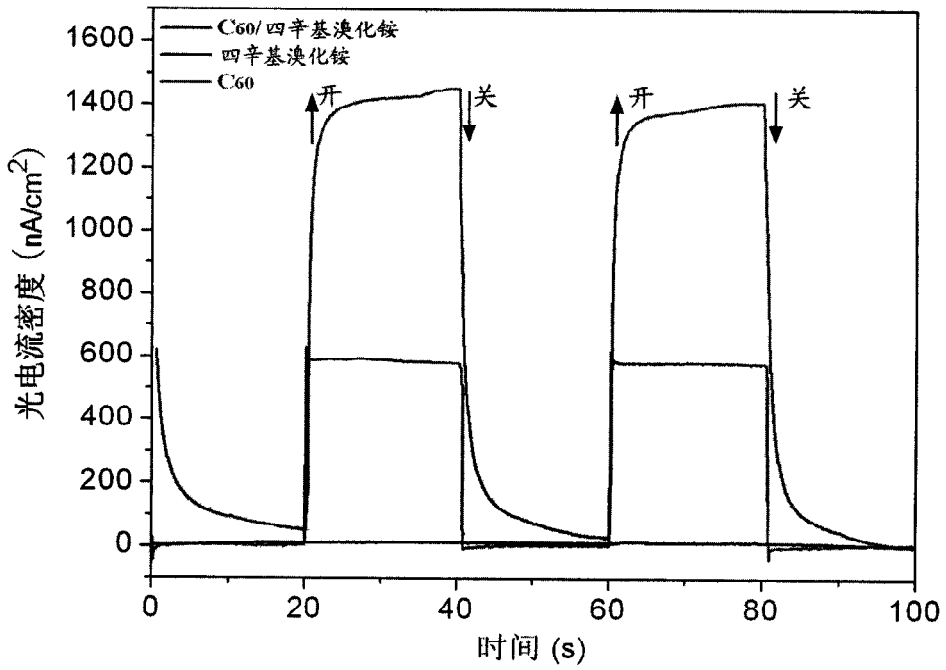


图 2.

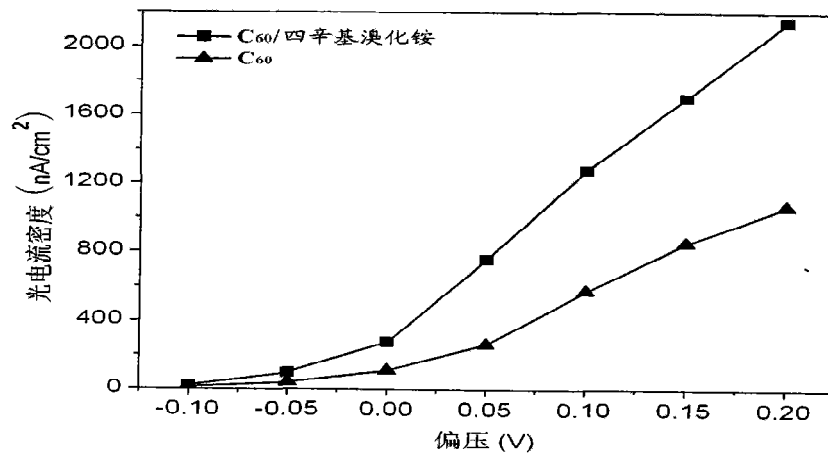


图 3.

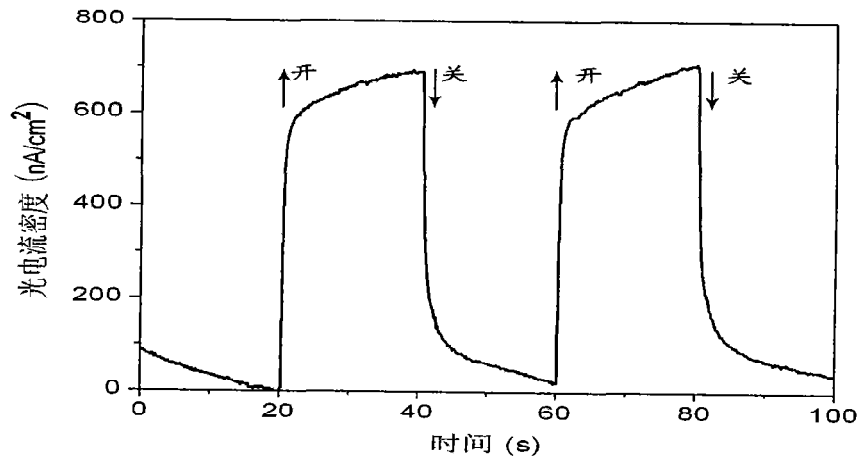


图 4.

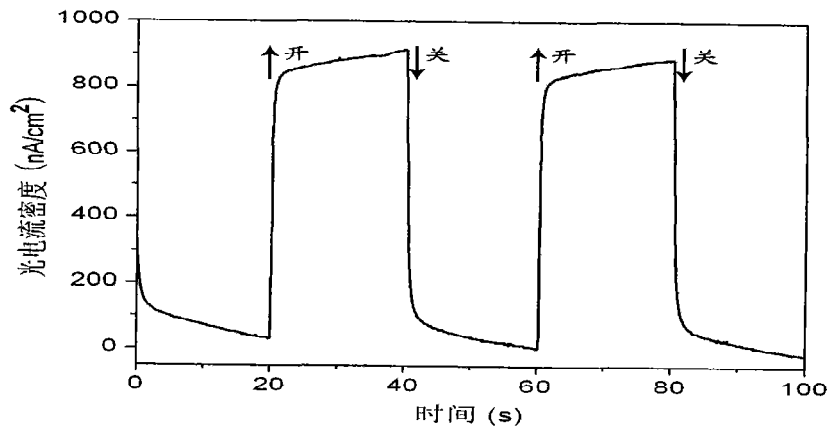


图 5.

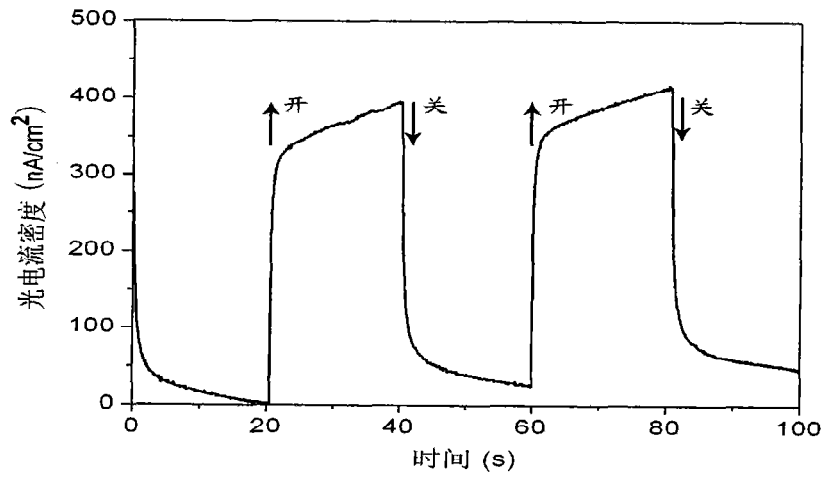


图 6.

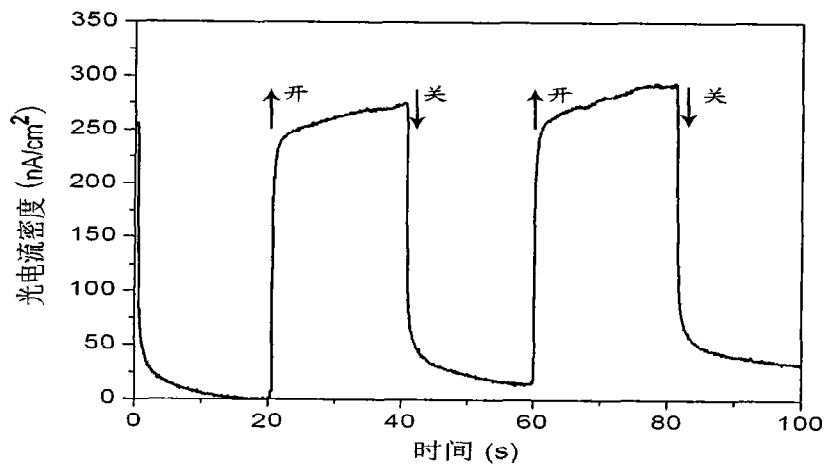


图 7.

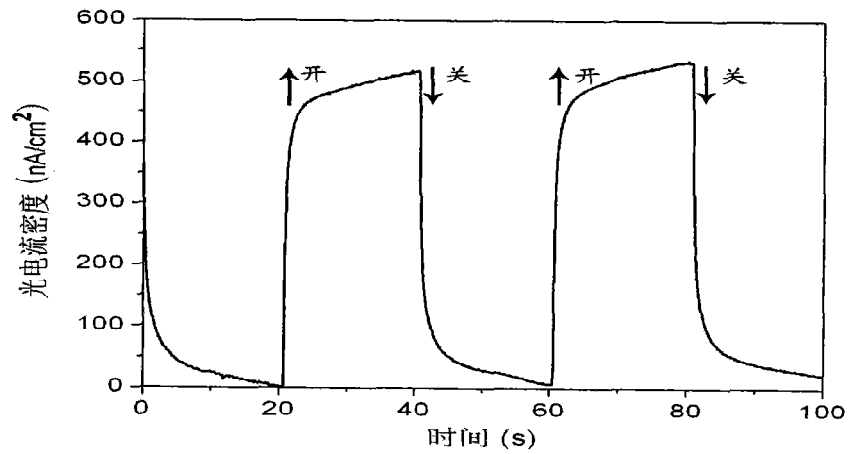


图 8.

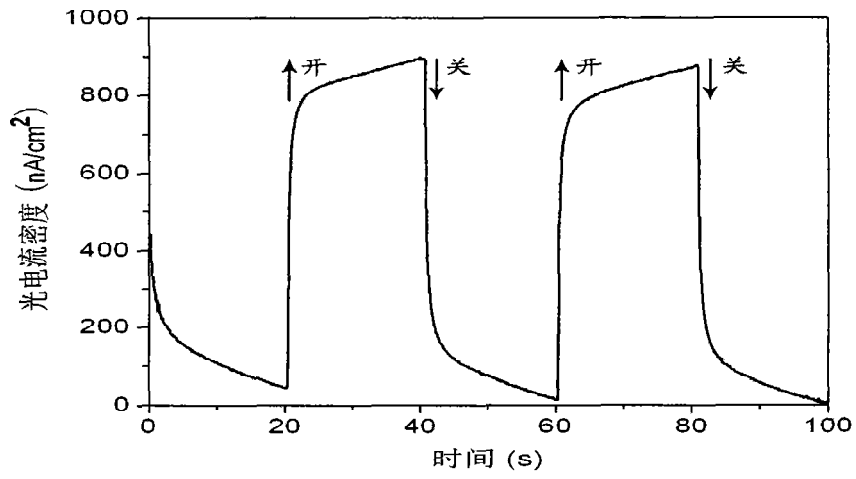


图 9.

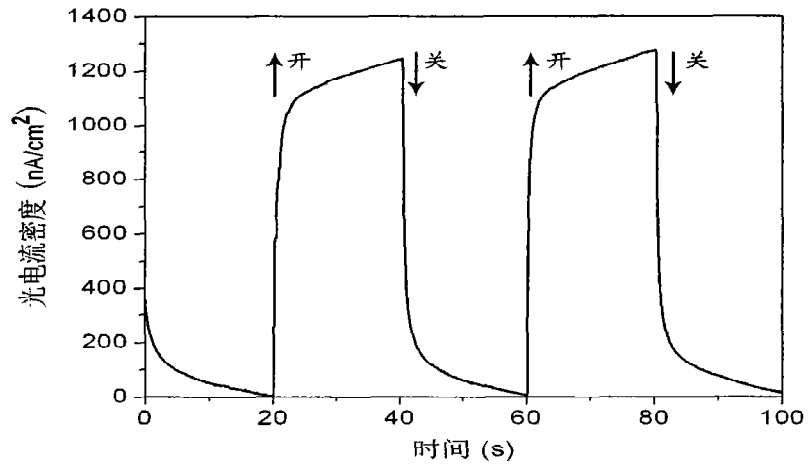


图 10

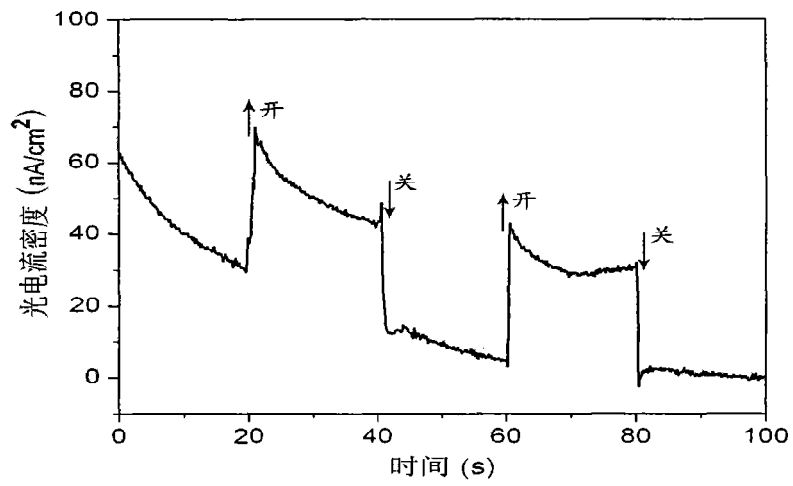


图 11

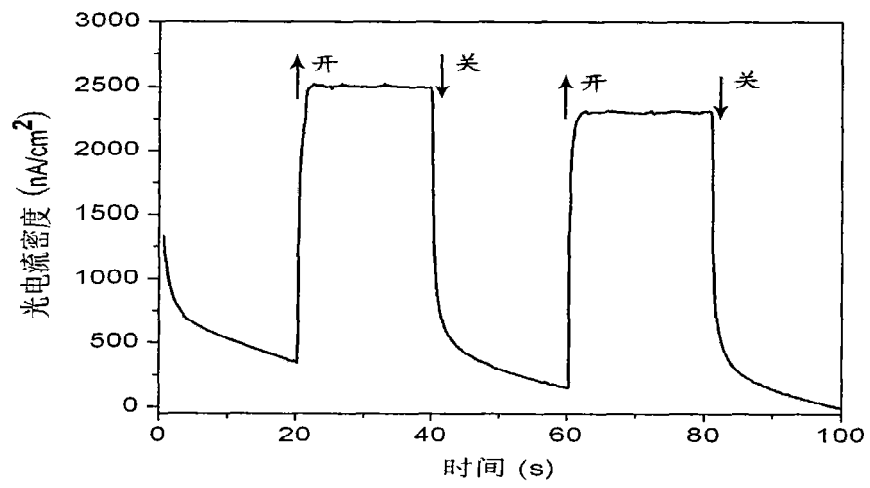


图 12