

## 两种晶型酞菁氧钒纳米颗粒的制备及形成机理\*

李 博 鲍 超 施柏煊 川上友则<sup>1</sup> 平松光夫<sup>1</sup>

(浙江大学, 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027;

<sup>1</sup> 日本滨松光子学株式会社中央研究所, 滨北 434-8601, 日本)

**摘要** 在水溶液中利用激光消融制备了酞菁氧钒(VOPc)相 I 型纳米颗粒, 在加入一种非离子型表面活性剂的情况下通过激光消融制备得到了其相 II 型纳米颗粒. X 射线衍射(XRD)、紫外可见吸收光谱(UV-Vis)和傅立叶变换红外光谱(FT-IR)表征了其纳米颗粒中的晶体结构. 扫描电子显微镜(SEM)观察显示相 I 和相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的直径分别约为 100 和 60 nm. 对相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的形成机理进行了讨论.

**关键词:** 纳米颗粒, 激光消融, 表面活性剂, 酞菁

**中图分类号:** O641

金属和半导体纳米颗粒具有许多奇特的物理现象, 如量子限域效应、小尺寸效应和表面效应等, 使得它们倍受重视<sup>[1-3]</sup>. 近年来一些学者提出了有机纳米颗粒的制备方法<sup>[4-7]</sup>, 人们发现有机纳米颗粒同样也具有显著的尺寸效应<sup>[8-10]</sup>, 这将使得纳米颗粒的研究从无机领域拓展到有机领域. 本文采用激光消融方法在水溶液中制备了酞菁氧钒相 I 型纳米颗粒, 在加入一种非离子型表面活性剂的情况下又直接制备了其相 II 型纳米颗粒. 固体环境中酞菁分子间相互作用方式的不同导致其分子堆积结构存在多种晶型<sup>[11-12]</sup>, 金属酞菁(MPc)的物理性质不仅依赖于中心金属, 而且还依赖于其不同的晶型<sup>[13-14]</sup>, 以酞菁氧钒为例, 其存在三种不同的相(相 I、相 II 和相 III)<sup>[15-17]</sup>, 其中相 II 型在近红外( $\lambda_{\max} \sim 840$  nm)具有强的光谱吸收率<sup>[16-17]</sup>, 而且其光电压作用最强<sup>[18]</sup>, 使得相 II 型的酞菁氧钒具有更广阔的应用前景. 通过 X 射线衍射、紫外可见吸收光谱和傅立叶变换红外光谱对所制备的两种晶型纳米颗粒的结构进行了表征. 扫描电子显微镜的观察显示, 在有表面活性剂的环境下制备的相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒直径约为 60 nm, 小于没有使用表面活性剂时制备的平均直径约为 100 nm 的相 I

型酞菁氧钒纳米颗粒. 本文也对表面活性剂与相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的形成关系及机理进行了讨论.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及主要试剂

X 射线衍射仪(Rigaku RINT-1000, Cu  $K_{\alpha}$ ), 紫外-可见吸收分光光度计(Hitachi U-3500), 傅立叶变换红外光谱仪(Shimadzu FTIR-8700), 扫描电子显微镜(Hitachi S-4200). 工作在三次谐波输出波长为 355 nm 的脉冲型 Nd:YAG 激光器(美国 New Wave Research, Mini-Lase-20), 脉冲频率 20 Hz, FWHM 为 4 ns, 光束能量密度  $90 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 酞菁氧钒(日本 Wako 公司), 非离子型表面活性剂 Igepal CA-630(美国 Sigma 公司, 分子式为  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ ).

### 1.2 纳米颗粒的制备

将 5 mg 酞菁氧钒加入 10 mL 蒸馏水中, 由于酞菁氧钒不溶于水, 因而得到酞菁氧钒的悬浮水溶液, 此溶液没有颜色, 从中各取 2 mL 分别装入  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$  的两个石英小容器中, 并在其中一个石英容器中加入一定量的表面活性剂 Igepal

2002-02-18 收到初稿, 2002-04-29 收到修改稿. 联系人: 鲍超(E-mail: zipl@zju.edu.cn). \*浙江省自然科学基金((33)600099)

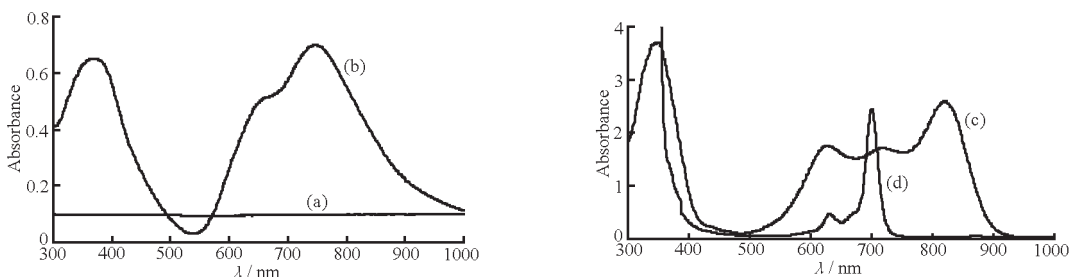


图 1 酞菁氧钒悬浮水溶液的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of aqueous VOPc suspension

a) before irradiation, b) after irradiation, c) with the surfactant Igepal CA-630 after irradiation, d) the spectrum of VOPc in 1-chloronaphthalene

CA-630 使之浓度为  $0.4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别经过 30 min YAG 激光照射后, 两个石英小容器中的溶液都变成有颜色的透明胶状溶液, 表明酞菁氧钒的纳米颗粒产生了.

## 2 结果与讨论

### 2.1 紫外可见吸收光谱

由于表面活性剂 Igepal CA-630 对波长为 300 ~ 1 000 nm 的光均无吸收, 所以在有或无表面活性剂的情况下酞菁氧钒悬浮水溶液激光消融前的吸收光谱均如图 1(a) 所示, 表明酞菁氧钒在激光消融前并未溶解于水, 较大的初始颗粒对光只有散射作用. 经过激光消融后, 从图 1(b) 可以看出悬浮溶液变成带有绿色的透明胶状溶液, 这说明在溶液中产生了大量的纳米颗粒, 纳米颗粒的产生使得表面积增大从而导致对光的吸收增强. 我们认为超快激光脉冲的光热消融机理<sup>[19]</sup>是产生纳米颗粒的主要原因, 酞菁氧钒的较大初始颗粒在超快脉冲的照射下其温度会瞬时升高从而使得纳米颗粒从其表面溅射出来. 图 1(b) 的吸收光谱显示此时酞菁氧钒的纳米颗粒处于相 I 型晶体堆积结构<sup>[15-16]</sup>. 图 1(c) 的吸收光谱显示在加入表面活性剂 Igepal CA-630 后, 经过激光消融也产生了大量的纳米颗粒, 并在近红外区域有强烈的吸收, 吸收光谱的改变归结于酞菁氧钒晶体结构的改变, 图 1(c) 的吸收光谱表示其处于相 II 型晶体堆积结构<sup>[10, 15-16, 21]</sup>. 图 1(d) 为酞菁氧钒溶解于 1-氯萘中的吸收光谱作为参考给出.

### 2.2 傅立叶变换红外光谱

分别将制得的包含有相 I 和相 II 型晶体结构纳米颗粒的酞菁氧钒胶状水溶液沉积到 ZnSe 基片上, 待其自然干燥后使用 ATR(attenuated total reflectance) 法对两种晶型的酞菁氧钒纳米颗粒进行傅立叶变换红外光谱测试, 如图 2(a) 和 (b) 所示. 此结果非常接近于已发表的相 I 和相 II 型酞菁氧钒的红外光谱<sup>[14-15]</sup>. 相 II 型晶体在  $730 \text{ cm}^{-1}$  处由 C-H 面外弯曲振动产生的峰值相对强于相 I 型晶体. 两种晶型在  $1 080 \text{ cm}^{-1}$  和  $1 119 \text{ cm}^{-1}$  处由 C-N 伸缩振动和 C-H 面内弯曲振动产生的峰强度基本一致.

### 2.3 X 射线衍射图

图 3(a) 为未使用表面活性剂的情况下激光消融制备的酞菁氧钒纳米颗粒的 X 射线衍射图, 其最大峰值出现在  $2\theta$  为  $26.12^\circ$  (晶面间距为  $0.341 \text{ nm}$ ) 处, 在  $13.12^\circ$  (晶面间距为  $0.675 \text{ nm}$ ) 处也有较强的衍射峰. 这说明处于相 I 型晶体结构<sup>[14-22]</sup>, 由于同时还存在酞菁氧钒其他晶型的衍射峰, 所以此

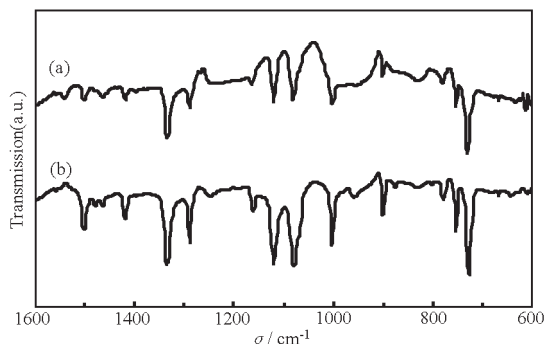


图 2 酞菁氧钒纳米颗粒的傅立叶变换红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of VOPc nanoparticles

a) in phase I, b) in phase II

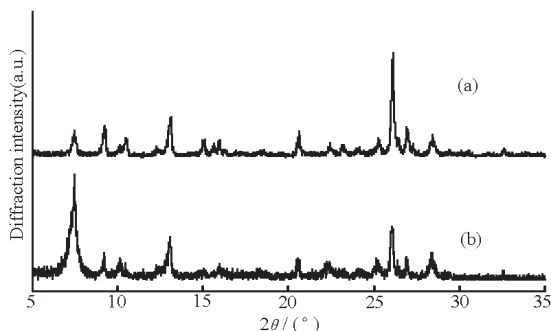


图3 酞菁氧钒纳米颗粒的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of VOPc nanoparticles

a) in phase I, b) in phase II

时酞菁氧钒纳米颗粒的晶型为大部分处于相 I 型, 同时还有少量其他晶型和无定形的混和. 图 3(b) 为在使用表面活性剂的情况下制备的酞菁氧钒纳米颗粒的 X 射线衍射图. 其最大峰值位于  $2\theta$  为  $7.48^\circ$  (晶面间距为  $1.182 \text{ nm}$ ) 处, 这代表了相 II 型晶体中的 (010) 晶面<sup>[14-22]</sup>, 但同时存在的其他较弱的衍射峰说明还混杂有少量的相 I 型和无定形. 此观察结果符合 Huang 等人<sup>[16]</sup>对形如图 1(b)、(c) 酞菁氧钒吸收光谱的解释, 即它们分别代表酞菁氧钒处于大部分相 I 型和大部分相 II 型.

#### 2.4 扫描电子显微镜图像

图 4 (a、b) 分别所示相 I 和相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的扫描电子显微镜照片. 从图中可以看出, 相 I 和相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的平均直径分别约为  $100$  和  $60 \text{ nm}$ . 由于表面活性剂的作用, 在激光消融过程中减缓了纳米颗粒的聚集反应, 从而使得纳米颗粒的平均直径得以减小.

#### 2.5 相 II 型酞菁氧钒纳米颗粒的形成机理

由于酞菁氧钒各种晶型间的转变可以通过加热的方法来实现, 如相 I 型晶体通过加热到  $200^\circ\text{C}$  以上可以转变成相 II 型晶体<sup>[15-17]</sup>, 所以我们认为在有表面活性剂的情况下通过激光消融产生的光热作用是导致其由相 I 型转变为相 II 型的主要原因. 在有较高浓度表面活性剂存在的环境中, 表面活性剂分子包裹在纳米颗粒周围, 致使纳米颗粒从超短激光脉冲吸收的光能量转变而来的热量不能及时传导出去, 从而导致温度的升高引起晶体结构的改变. 为了进一步说明这一点, 我们选择表面活性剂分别为  $0.04$ 、 $0.09$  和  $0.2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Igepal CA-630 的临界胶束浓度为  $0.083 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[23]</sup>) 的三种浓度下对酞菁氧钒悬浮水溶液经过  $15 \text{ min}$  激光消融后, 测得其胶状水溶液的紫外可见吸收光谱如图 5 所示. 因为对近红外光的吸收是酞菁氧钒三种晶型中相 II 型所特有的特性<sup>[17]</sup>, 因此可以用其紫外可见吸收光谱在近红外区域的变化来跟踪相 I 型向相 II 型的转变过程. 图 5 ( $a_1$ 、 $a_2$  和  $a_3$ ) 分别表示在表面活性剂浓度为  $0.04 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  情况下, 经过激光照射和停止激光照射后  $3$  和  $20 \text{ h}$  的吸收光谱. 此时表面活性剂的溶度处于其临界胶束浓度以下, 胶束尚未形成, 但仍然可以观察到其由相 I 向相 II 的转变, 但整个过程历经的时间较长. 这说明, 在溶液中有少量尺寸较小的纳米颗粒在表面活性剂分子包裹程度不太高的情况下, 也能缓慢地发生晶型转变. 我们发现当表面活性剂浓度低于  $0.025 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时上述晶型转变的现象将不能观察到. 在稍高于临界胶束浓度的  $0.09 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  情况下,

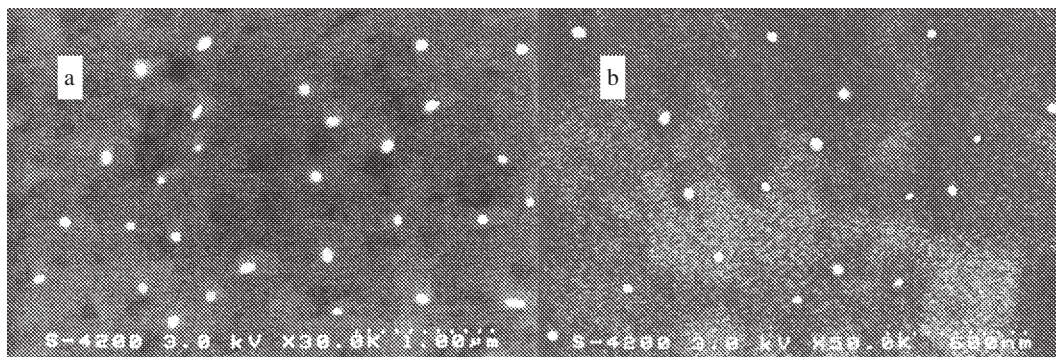


图4 酞菁氧钒相 I 型 (a) 和 II 型 (b) 晶体结构纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of VOPc nanoparticles in phase I(a) and phase II(b)



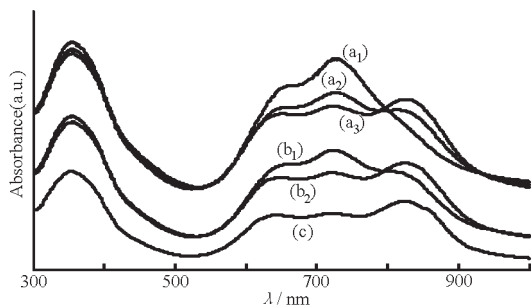


图5 酞菁氧钒胶状水溶液吸收光谱

Fig. 5 Absorption spectra of aqueous VOPc colloidal solution

surfactant at  $0.04 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ : a<sub>1</sub>) after irradiation, a<sub>2</sub>) after stopping irradiation for 3 h, a<sub>3</sub>) after stopping irradiation for 20 h; surfactant at  $0.09 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ : b<sub>1</sub>) after irradiation, b<sub>2</sub>) after stopping irradiation for 2 h; surfactant at  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ : c) after irradiation

如图5(b<sub>1</sub>、b<sub>2</sub>)所示,其晶型转变过程明显加快,说明胶束的形成对纳米颗粒的包裹导致热量不能及时传导出去引起晶型的转变具有促进作用.当继续增大表面活性剂浓度到  $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时如图5(c)所示,由于此时纳米颗粒被多层胶束包裹导致纳米颗粒的温度进一步升高,因而晶型转变过程非常快.我们发现再继续增大表面活性剂浓度并不能加快晶型的转变过程,但由于胶束的数量得以增加,所以会有更多的纳米颗粒可以完成晶型的转变.从图1(c)可以看出其在近红外的吸收峰明显高于可见区域的两个吸收峰,说明有更多的相II型纳米颗粒产生了.因此,我们认为表面活性剂分子包裹在纳米颗粒周围导致热量的不能及时传导出去引起温度的升高是产生晶型转变的原因,尤其在胶束形成后,其晶型转变的时间大大缩短了,而且更多数量的胶束将可以包裹更多数量的纳米颗粒从而可以提高晶型转变的效率.

### 3 结论

在水溶液中通过激光消融制备了酞菁氧钒相I型晶体结构的纳米颗粒,在使用一种非离子型表面活性剂的情况下通过激光消融制备了酞菁氧钒相II型晶体结构的纳米颗粒.通过X射线衍射、紫外可见吸收光谱和傅立叶变换红外光谱表征了其不同的晶体结构.扫描电子显微镜观察显示,由于表面活性剂减缓了纳米颗粒的聚集反应,因而可以

制备出更小尺寸的纳米颗粒.表面活性剂包裹在纳米颗粒周围使得其从激光脉冲中吸收的能量所转变而来的热量不能及时传导出去,在热能的作用下使得酞菁氧钒相I型晶体结构的纳米颗粒转变成相II型晶体结构的纳米颗粒.当表面活性剂浓度高于临界胶束浓度时胶束的形成可以大大缩短晶型转变的时间,同时可以提高转变的效率.

### References

- 1 Wilcoxon J P, Martin J E, Parsapour F, Wiedenman B, Kelley D F. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **108**: 9137
- 2 Yamada Y, Orii T, Umezū I, Takeyama S, Yoshida T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, **35**: 1361
- 3 Yin J S, Wang Z L. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, **79**: 2570
- 4 Toyatama H. Water dispersion containing ultrafine particles of organic compounds. U. S. Patent, 5354563, 1994
- 5 Seko T, Ogawa K, Kawakami Y, Sugino H, Toyotama H, Tanaka J. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, **291**: 438
- 6 Kasai H, Nalwa H S, Oikawa H, Okada S, Matsuda H, Minami N, Kubota A, Ono K, Mukoh A, Nakanish H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, **31**: L1132
- 7 Tamaki Y, Asahi T, Masuhara H. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **168**: 85
- 8 Fu H B, Yao J N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, **123**: 1434
- 9 Fu H B, Wang Y Q, Yao J N. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **322**: 327
- 10 Kasai H, Kamatani H, Okada S, Oikawa H, Matsuda H, Nakanishi H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, **35**: L221
- 11 Sharp J H, Lardon M. *J. Phys. Chem.*, **1968**, **72**: 3230
- 12 Kobayashi T, Fujioshi Y, Iwatsu F, Uyeda N. *Acta Crystallogr.*, **1981**, **A37**: 692
- 13 Saito T, Sisk W, Kobayashi T, Suzuki S, Iwayanagi T. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 8026
- 14 Pan Y L, Wu Y J, Chen L B, Zhao Y Y, Shen Y H, Li F M, Shen S Y, Huang D H. *Appl. Phys. A*, **1998**, **66**: 569
- 15 Griffiths C H, Walker M S, Goldstein P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1976**, **33**: 149
- 16 Huang T H, Sharp J H. *Chem. Phys.*, **1982**, **65**: 205
- 17 Law K Y. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 2652
- 18 Wu Y J, Pan Y L, Chen L B, Zhao Y Y, Shen Y H, Li F M, Shen S Y, Huang D Y. *Acta Optica Sinica*, **1998**, **18**(12): 1681 [吴迎娟,潘永乐,陈凌冰,赵有源,沈元华,李富铭,沈淑引,黄德音. 光学学报(*Guangxue Xuebao*), **1998**, **18**(12): 1681]
- 19 Hosokawa Y, Yashiro M, Asahi T, Fukumura H, Masuhara H. *Appl. Surf. Sci.*, **2000**, **154-155**: 192
- 20 Terasaki A, Hosoda M, Wada T, Tada H, Koma A, Yamada

- A, Sasabe H, Garito A F, Kobayashi T. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 22 Nanai N, Yudasaka M, Ohki Y, Yoshimura S. *Thin Solid*  
**96**: 10534 *Films*, **1995**, **265**: 1
- 21 Gulbinas V, Chachisvilis M, Valkunas L, Sundström V. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 2213 23 Sigma Product Information. Product Number: I3021

## Preparation and Formation Mechanism of Polycrystalline Vanadyl Phthalocyanine Nanoparticles\*

Li Bo Bao Chao Shi Bai-Xuan Tomonori Kawakami<sup>1</sup> Mitsuo Hiramatsu<sup>1</sup>

(*State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027; <sup>1</sup>Central Research Laboratory, Hamamatsu Photonics K. K., 5000, Hirakuchi, Hamakita, Shizuoka 434-8601, Japan*)

**Abstract** The polycrystalline vanadyl phthalocyanine (VOPc) nanoparticles in phase I and phase II have been fabricated by laser ablation in aqueous solution without or with a kind of nonionic surfactants respectively. X-ray diffraction patterns, UV-Vis absorption spectroscopy and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy have been used to characterize the crystalline structures in VOPc nanoparticles. About 100 nm-sized in phase I and 60 nm-sized in phase II particles of VOPc are observed by a scanning electron microscope (SEM). The formation mechanism of VOPc nanoparticles in phase II is discussed in this paper.

**Keywords:** Nanoparticles, Laser ablation, Surfactant, Phthalocyanine