

酞菁铜及其衍生物在气体传感器中的应用研究进展

丁 翔 王 瑞* 徐 磊 孙 晶

(天津工业大学纺织学院,先进复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

摘 要 酞菁铜及其衍生物作为典型的气敏材料具有灵敏度高、恢复性能好、选择性好等优点,在气体传感器的很多领域具有潜在的应用价值。综述了酞菁铜及其衍生物在气体传感器中的应用现状,并展望了酞菁铜及其衍生物材料在气体传感器领域的发展趋势。

关键词 酞菁铜衍生物,气体传感器,气敏性能

Research development on application of copper phthalocyanines derivative in gas sensor

Ding Xiang Wang Rui Xu Lei Sun Jing

(School of Textile & Key laboratory of advanced composites, Ministry of Education, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract As a typical gas sensing material, copper phthalocyanines derivatives have the advantages of fast response, recovery properties, high selectivity and so on. They have potential applications in many fields of gas sensors. The application status of copper phthalocyanines derivatives in gas sensors was reviewed, and pointed out the research direction in the future.

Key words copper phthalocyanines derivative, gas sensor, gas sensitivity

酞菁铜(CuPc)是一种具有高应用价值的高分子材料,在气体传感器、太阳能电池、有机发光二极管等领域有广泛的应用前景^[1]。1927年 Diesbach 合成了 CuPc,1948年, Eley 发现了 CuPc 的半导体性质。自 1983年 Baker 等^[2]发现 CuPc LB 膜可以作为电阻型传感器以来,人们围绕 CuPc 及其衍生物的气敏性能研究经久不衰。

学术界对 CuPc 气敏机理的分析主要基于其半导体性能。CuPc 作为 P 型半导体,在吸附气体分子时会发生载流子浓度的变化,进而影响材料的电导率。酞菁的离域 π 电子体系形成了高度可极化的电子云,容易吸附气体分子,同时酞菁环与中心金属构成的 18 个电子共面的大 π 共轭体系使其具有较低的表面电离能和较高的极化能,因而 CuPc 与气体分子之间容易发生电荷转移^[3]。

CuPc 类材料气体传感器大多为薄膜传感器,其主要是通过真空镀膜法^[4]、LB 膜法^[5]和旋涂制膜法^[6]等方式制膜。其中,对 CuPc 真空镀膜方式的

气敏性能研究开始得最早,这种镀膜方式容易控制薄膜的厚度和沉积速率;LB 膜能够产生较为平整和均匀有序的超分子薄膜,CuPc 及其衍生物的 LB 膜气敏性一度吸引了众多研究人员的兴趣;旋涂膜相比 LB 膜而言,有序性较差,但气体更容易在膜内扩散,具有更快的响应速度,由于制膜工艺简单,在工业和应用领域具有一定的优势。

基于 CuPc 及其衍生物材料的优良性能,制得的气敏传感器具有灵敏度高、响应速度快、稳定性好、工作温度低和选择性好等诸多优点。笔者综述了 CuPc 气体传感器在氨气、氮氧化物、氯气、硫化氢和挥发性有机物(VOCs)气体检测方面的应用研究进展。

1 氨气气体传感器

氨气是一种无色、有强烈刺激性臭味的气体,属于有毒类介质,在石油天然气开采业、食品加工业和化工制造业等行业都大量使用或产生。一旦发生氨

基金项目:国家自然科学基金项目(51303131,11502063,51503145);天津市科学技术委员会重点项目(15JCZDJC38400)

作者简介:丁翔(1993-),男,硕士,主要从事智能纺织品的研究。

联系人:王瑞(1960-),男,博士生导师,教授,主要从事新型纤维材料研究。

气泄漏,氨气会直接对人体上呼吸道产生腐蚀作用,与氨气直接接触部位也会引起严重的化学灼伤^[7]。氨气与空气混合能形成爆炸混合物,达到爆炸极限会发生燃烧或爆炸。因此,快速准确检测氨气对避免安全事故至关重要。

由于 CuPc 对氨气具有良好的气敏性能,为了进一步提高气敏材料的选择性、缩短响应恢复时间,科研人员尝试合成具有不同取代基的 CuPc 衍生物材料。Wang 等^[8]制备了 1,8,15,22-四-异戊氧基 CuPc 旋涂膜,并探究了衍生物的中心金属、薄膜形貌对氨气气敏性能的影响。结果发现,在室温下, CuPc 薄膜响应速度是酞菁铅、酞菁镍的近 5 倍,同时具有更短的恢复时间。CuPc 旋涂膜的多孔特点促进了氨气气体的吸附和脱附过程,这也是 CuPc 旋涂膜相比酞菁铅、酞菁镍具有更加优越的响应和恢复能力的原因。

将 CuPc 与其他材料复合,借此探究复合材料的气敏性能也是研究热点之一。Zhou 等^[9]探究了还原氧化石墨烯(RGO)/CuPc 杂化材料对氨气的气敏性能,3-CuPc 分子由于 π - π 堆积作用以非共价键结合的方式固着于 RGO 片状结构上,相比单纯的 RGO 材料而言,复合材料即便是在低浓度条件下依然表现出较好的灵敏度和选择性,这其中 3-CuPc 作为主要活性位点发挥着重要作用。RGO/3-CuPc 复合材料也凭借其低成本、低能耗和便携性具有光明的应用前景。Wang 等^[10]通过非共价功能化单壁碳纳米管(SWCNT)提高了碳纳米管在有机溶剂中的分散性,并以此为基础制得 SWCNT/四- α -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)CuPc(CuPcTTMP)复合材料,获得了基于协同作用下的优良气敏材料。实验表明,SWCNT/CuPcTTMP 复合材料在 $0.6 \times 10^{-6} \sim 80 \times 10^{-6}$ 浓度范围内对氨气具有良好的响应,响应恢复时间小于 200s,展现出绝佳的响应、可逆性和恢复能力。

2 氮氧化物气体传感器

氮氧化物是危害最大、最难处理的大气污染物之一,其中主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。NO 虽然毒性不大但进入大气后会被氧化成 NO₂,NO₂ 会诱发酸雨和光化学烟雾,对人和动植物造成严重危害^[11-12]。因此,对 NO 和 NO₂ 的检测对于环境保护而言具有非同寻常的意义。

随着环境问题的日益严峻,关于氮氧化物的气体传感器的研究越来越多。由于 CuPc 薄膜对氧化

性 NO₂ 气体表现出的较高的灵敏度^[13],引起了科研人员对 CuPc 薄膜传感器的广泛关注。Dattir 等^[14]针对基于玻璃衬底上的 CuPc 旋涂膜技术进行研究后发现,后退火处理对 CuPc 薄膜 NO₂ 气敏性能存在一定的影响。通过优化设计得出当薄膜退火温度为 150℃、退火时间为 2h 条件下 CuPc 薄膜具有最佳的灵敏度和最短的恢复时间,同时也进一步证实了经过后退火处理的 CuPc 旋涂膜可以作为一种优异的 NO₂ 敏感材料。

贺春英等^[15]对 CuPc 衍生物进行了探究,他们采用模板法合成了四[α -(2-(2-乙烯氧基)乙氧基)]CuPc 并探究其旋涂膜气敏性能,发现其旋涂膜在 100×10^{-6} 浓度下对 NO₂ 表现出较快的响应和低于 300s 的恢复时间,同时在 NO₂、NO 等气氛下表现出对 NO₂ 的良好选择性。这是因为酞菁环上引入长链的醚键基团增强了分子氧化能力,提高了对 NO₂ 的化学吸附,增大了本身的共轭体系后使酞菁衍生物具有较低的电离能和高极化能,加强了与 NO₂ 气体分子之间的相互作用。

除了在气敏材料上突破创新,制膜工艺上的发展使得 CuPc 气敏传感器更加多样化。李占国等^[16]采用真空镀膜法制得了以 p-6P 为诱导层的 CuPc 薄膜传感器,通过实验对比发现,在较低的沉积速率下可以形成较大尺寸晶畴,慢速沉积诱导层的 CuPc 薄膜在低于 1.0×10^{-5} 浓度下对 NO₂ 仍具有较好响应度,恢复时间为 3.2min。Arredondo 等^[17]通过辉光放电诱导升华制备出具有高孔隙率的 CuPc 薄膜,相比真空蒸镀法而言气敏性能更为优越。通过在 NO_x 气氛下进行气敏测试发现气体浓度与响应之间具有良好的线性相关,甚至对 0.1×10^{-6} 浓度下的 NO₂ 和 10×10^{-6} 浓度下的 NO 仍然具有较好的灵敏度,响应恢复时间低于 2min。在未来,CuPc 类材料依然是极具竞争力的氮氧化物气敏材料之一。

3 氯气气体传感器

氯气在生产生活中应用十分广泛,如污水净化、纸浆漂白和制备杀虫剂等。氯气更是一类剧毒气体,即使是在低浓度下亦能致命(氯气的个体时间加权平均毒性极限是 0.5×10^{-6}),因此,检测氯气的气体传感器需要在 10^{-9} 级浓度下对氯气保持灵敏度^[18]。然而,只有少量的气敏材料能够在 10^{-9} 级别检测氯气并且工作温度都在 180~300℃。随着对金属酞菁材料的研究深入,CuPc 类材料作为氯气气

敏材料引起了科研人员的关注。

Kumar 等^[19]发现通过简单的浇注法制备四磺酸酞菁铜(CuTsPc)薄膜,可以制得氯气检测范围在 $5 \times 10^{-9} \sim 2000 \times 10^{-9}$ 中的具有高灵敏度和选择性的薄膜传感器。研究表明,CuTsPc 薄膜能够在室温下对低浓度氯气保持小于 4s 的响应时间,恢复时间在 10min 以内。然而,当氯气浓度超过 2000×10^{-9} 时,气体响应变得不可逆,这是由于氯气分子与 CuTsPc 的磺酸基团之间形成了化学键。

Saini 等^[20]利用低成本的自组装技术在玻璃基底上制备 1,4,8,11,15,18,22,25-八丁氧基-29H,31H-CuPc 纳米线,实验表明在室温下对氯气的检测浓度可以低至 5×10^{-9} 并具备良好的选择性。Sharma 等^[21]通过自组装技术制备杂化膜,分析研究功能化多壁碳纳米管/取代型 CuPc 杂化材料的气敏性能。研究发现,CuPc 分子在 π - π 堆积作用影响下成功固着于碳纳米管表面,并且具有优越的选择性和恢复能力。这项研究再次证明了自组装技术的通用性、低成本优势,有望为气体传感器的制备提供新的思路。

4 硫化氢气体传感器

硫化氢是一种无色、可溶于水、可燃的典型剧毒气体,常来源于煤和石油、沥青和天然气等工业生产过程^[22]。硫化氢能损伤人的眼睛、呼吸系统,高浓度环境下甚至会危及生命。为了保证人体健康,在硫化氢中短期暴露阈限值为 10^{-6} ^[23]。因此,快速检测低浓度硫化氢对保护人体健康、检测环境情况有重要意义。

Li 等^[24]将 CuPc 作为活性层,采用真空蒸发镀膜的方式制备出 CuPc 薄膜晶体管,传感器对不同浓度的硫化氢气体的响应率表现出一定的线性关系并具备一定的选择性,但在实验中仍然无法避免器件的零点漂移。塔力哈尔等^[25]研究了基于气体绝缘层的单根 CuPc 纳米线场效应晶体管器件,实验结果表明,在室温下该传感器具有高灵敏度和快速响应特性。采用的单晶维纳材料相比传统的薄膜材料具有更高的比表面积,进一步提高了气敏性能,有机场效应晶体管的应用也拓宽了 CuPc 气体传感器的发展思路。

5 其他气体传感器

CuPc 材料在其他气体的检测上也逐渐发挥着重要的作用,如在 VOCs 气体检测方面,Kumar

等^[26]利用热蒸发法制备四叔丁基 CuPc 薄膜(ttb-CuPc),并以此为敏感膜制作的气体传感器可以在室温下检测浓度低至 35×10^{-6} 的甲苯气体。李强等^[27]在室温下测试烷氧基 CuPc 和苯氧基 CuPc 旋涂膜对甲醇和乙醇气体的敏感特性,结果显示,具有两种不同取代基的 CuPc 薄膜对测试的醇类均具有较好的灵敏度。烷氧基 CuPc 和苯氧基 CuPc 薄膜在 30×10^{-6} 浓度下对乙醇气体的响应和恢复时间分别小于 30s 和 60s。

6 总结与展望

自从 CuPc 应用于气体传感器以来,科研人员对其研究不断深入。随着制膜技术的不断成熟和纳米材料的不断发展,越来越多的 CuPc 气体传感器被用于生产生活的各个方面。基于现阶段环境污染问题以及人们对气体传感器的需求,今后的研究方向可以从以下几个方面着手:(1)进一步探讨 CuPc 及其不同衍生物的气敏机理,为选择不同 CuPc 衍生物作为各类气体的敏感材料、优化材料分子结构方面提供理论支持;(2)进一步研究不同取代基对 CuPc 材料气敏性能的影响,从分子设计的角度合成所需要的 CuPc 衍生物,优化 CuPc 及其衍生物的合成技术,降低制造成本使之适应工业化生产;(3)结合微电子技术、通信技术和计算机技术,设计并制备智能、便携和性能优异的微型气体传感器服务人们生活。

参考文献

- [1] 梁氏秋水,陈振兴,朱宏伟,等.柔性 ITO 衬底上铜酞菁薄膜有序生长的 X 射线衍射研究[J].化工新型材料,2009,28(11):40-42.
- [2] Baker S, Petty M C, Roberts G G, et al. The preparation and properties of stable metal-free phthalocyanine Langmuir-Blodgett films[J]. Thin Solid Films, 1983, 99(1/3): 53-59.
- [3] Guillaud G, Simon J, Germain J P. Metallophthalocyanines: gas sensors, resistors and field effect transistors 1[J]. Coordination Chemistry Reviews, 1998(178/180): 1433-1484.
- [4] Vidya C, Hoskeri P A, Joseph C M. Structural and optical properties of vacuum coated and annealed copper phthalocyanine (CUPC) thin films[J]. Materials Today Proceedings, 2015, 2(4/5): 1770-1775.
- [5] Valli L. Phthalocyanine-based langmuir-blodgett films as chemical sensors[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2005, 116(1/3): 13-44.
- [6] Afify H A, Gadallah A S, El-Nahass M M, et al. Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of spin coated copper phthalocyanine thin films[J]. Journal of

- Molecular Structure, 2015, 1098: 161-166.
- [7] Park M S, Kim K H, Kim M J, et al. NH_3 gas sensing properties of a gas sensor based on fluorinated graphene oxide[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 490: 104-109.
- [8] Wang B, Zhou X, Wu Y, et al. Preparation, characterization and NH_3 -sensing of 1, 8, 15, 22-tetra-iso-pentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spin-coating films[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 161(1): 498-503.
- [9] Zhou X, Wang X, Wang B, et al. Preparation, characterization and NH_3 -sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 193(3): 340-348.
- [10] Wang B, Wu Y, Wang X, et al. Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH_3 sensing performance[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 190(1): 157-164.
- [11] Zhuikov S, Miura N. Development of zirconia-based potentiometric NO_x sensors for automotive and energy industries in early 21st century: what are the prospects for sensors? [J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2007, 121(2): 639-651.
- [12] Xu P, Cheng Z, Pan Q, et al. High aspect ratio In_2O_3 nanowires: synthesis, mechanism and NO_2 gas-sensing properties[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2008, 130(2): 802-808.
- [13] Dogo S, Germain J P, Maleysson C, et al. Interaction of NO_2 with copper phthalocyanine thin films I: characterization of the copper phthalocyanine films[J]. Thin Solid Films, 1992, 219(1/2): 244-250.
- [14] Datir A, Koinkar P, Chakane S. Effects of heat annealing on the gas sensing properties of spin coated unsubstituted copper phthalocyanine films[J]. Advanced Materials Research, 2015, 1110: 241-245.
- [15] 贺春英, 刘琳, 魏翕然, 等. 四-(2-(2-二乙氧基)乙氧基)酞菁铜的合成及气敏特性研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2011, 28(4): 508-512.
- [16] 李占国, 张玉婷, 谢强, 等. 基于 p-6P 异质诱导生长酞菁铜薄膜的 NO_2 传感器[J]. 物理化学学报, 2016(4): 1005-1011.
- [17] Arredondo M, Gonzalez M M, Pizarro F, et al. Plasma-deposited copper phthalocyanine: a single gas-sensing material with multiple responses[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2008, 131(2): 496-503.
- [18] Saroha A K. Safe handling of chlorine[J]. Journal of Chemical Health & Safety, 2006, 13(2): 5-11.
- [19] Kumar A, Singh A, Debnath A K, et al. Room temperature ppb level Cl_2 sensing using sulphonated copper phthalocyanine films[J]. Talanta, 2010, 82(4): 1485-1489.
- [20] Saini R, Mahajan A, Bedi R K, et al. Room temperature ppb level Cl_2 detection and sensing mechanism of highly selective and sensitive phthalocyanine nanowires[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 203(203): 17-24.
- [21] Sharma A K, Kumar P, Saini R, et al. Kinetic response study in chemiresistive gas sensor based on carbon nanotube surface functionalized with substituted phthalocyanines[C]. International Conference on Condensed Matter & Applied Physics, 2016, 1728(1): 56-58.
- [22] Xu M, Lin Z, Hong Y, et al. Preparation and hydrogen sulfide gas-sensing performances of $\text{RuO}_2/\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_2$ nanoplates [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 688: 504-509.
- [23] Gonzalez-Sanchez A, Revah S, Deshusses M A. Alkaline biofiltration of H_2S odors[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(19): 7398-7404.
- [24] Li X, Jiang Y, Xie G, et al. Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2013, 176(6): 1191-1196.
- [25] 塔力哈尔·夏依木拉提, 尚志勇, 李文亮, 等. 基于单根酞菁铜纳米线的 FET 式 H_2S 气体传感器[J]. 电子元件与材料, 2015(10): 19-22.
- [26] Kumar A, Brunet J, Varenne C, et al. Tetra-tert-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 210: 398-407.
- [27] 李强, 霍丽华, 高山, 等. 酞菁铜旋涂薄膜的制备与气敏性能研究[J]. 无机化学学报, 2008, 24(12): 1970-1974.

收稿日期: 2017-03-02

修稿日期: 2018-03-22

美国能源部劳伦斯伯克利国家实验室: 3D 液体结构打印研究取得进展

美国能源部劳伦斯伯克利国家实验室科学家开发出一种新的化学方法,可在一种液体中对另一种液体进行控制,使其形成管状结构。这种利用全液体材料打印三维结构的方法,可用来打印液体电子设备,为柔性可拉伸设备提供动力。相关报告发表在最新一期《高级材料》杂志上。

研究人员将金纳米粒子分散到水中,并将聚合物配体分散到硅油中,然后用改进后的 3D 打印机将螺纹形的水注入硅油——使一种液体在另一种液体中形成螺纹状雕

刻结构。水注入硅油不久,硅油中许多配体附着到水中的金纳米微粒上,在管状水柱边界形成一种纳米粒子超滤膜,能防止水管破裂成液滴,稳定水油界面,将水锁定在适当位置。

为了使这种新型液体打印过程自动化,研究人员在一个现成的 3D 打印机上安装了一个注射器泵和液体挤出针。3D 打印机经过特殊编程,将针插入油基溶剂,即可将水注入,在其中形成 3D 模型。

(新型)