

CZU: [546.47+678.7]:773

## MONO- ȘI POLIHIDROXIFTALOCIANINE DE ZINC GREFATE CU POLIMERI CARBAZOLICI PENTRU MATERIALE FOTOSENSIBILE

Ștefan ROBU, Ana POPUȘOI, Galina DRAGALINA,  
Ion LUNGU, Vadim FURTUNĂ, Tamara POTLOG

Universitatea de Stat din Moldova

În lucrarea de față este descrisă sinteza mono- și polihidroxi-ftalocianinelor de zinc, care au fost supuse grefării la unii copolimeri carbazolici cu scopul de a crea materiale fotosensibile. Au fost sintetizate straturi subțiri din pulberile obținute și pentru analiza acestora s-a utilizat difracția de raze X, spectroscopia FTIR și spectroscopia UV-VIS. Prezența fragmentului de ftalocianină în polimeri-analogi se confirmă cu spectrele FTIR și difractometria de raze X. Au fost realizate celule solare pe baza straturilor sintetizate cu tensiunea circuitului deschis 0,43 V și 0,41 V pe baza mono- și tetrahidroxi-ftalocianinelor de zinc.

**Cuvinte-cheie:** mono- și polihidroxi-ftalocianine, copolimeri carbazolici, semiconductori.

### MONO- AND POLYHYDROXYPHthalOCYANINE OF ZINC GRAFTED WITH CARBAZOLIC POLYMERS FOR THE PHOTOSENSIBLE MATERIALS

In the present scientific work we describes the synthesis of zinc mono- and polyhydroxyphthalocyanines, which have been grafted to some carbazole copolymers in order to create photosensitive materials. From obtained powders thin films, which were characterized with X-ray diffraction (XRD), FTIR and UV-VIS spectroscopies were synthesized. The presence of the phthalocyanine fragment in the polymer-analogues were confirmed by the XRD and FTIR spectra. Solar cells based on zinc mono- and tetra-hydroxyphthalocyanines layers with 0.43 V and 0.41 V open circuit voltage, respectively were prepared.

**Keywords:** mono- and polyhydroxyphthalocyanines, carbazolic copolymers, solar cells.

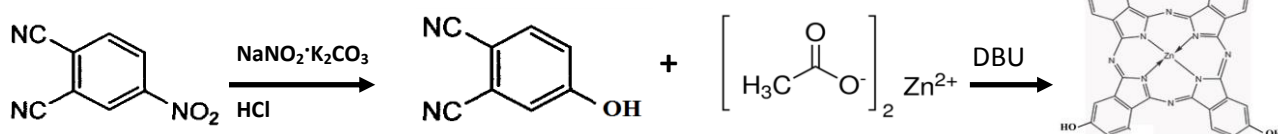
### Introducere

Metalofthalocianinele reprezintă o grupă de compuși metaloorganici cu proprietăți fotosensibile și fotoluminescente destul de pronunțate, cu toxicitate redusă, care și-au găsit utilizare în tehnică, în fizica semiconductorilor și, îndeosebi, pentru elaborarea celulelor fotovoltaice [1-3]. Un interes deosebit prezintă ftalocianinele de zinc (Zn-Pc), parțial solubile în solvenți organici (dimetilformamida, clorobenzenul și alții). Ftalocianina de zinc posedă mai multe benzi interzise cu un potențial de 1,8 eV și corelează cu lumina incidentă din spectrul solar [2,4]. În scopul elaborării unor materiale fotosensibile, au fost realizate sinteze ale mono- și polihidroxi-ftalocianinelor de zinc, care, la rândul lor, au fost supuse grefării la unii copolimeri carbazolici. Cercetările multor autori au demonstrat că unul dintre neajunsurile metalofthalocianinelor este solubilitatea redusă în dizolvanți organici. Întru soluționarea acestei probleme, în structura ftalocianinelor au fost introduse grupe OH, substituent polarizant, care au contribuit la sporirea solubilității lor [4]. Concomitent, au fost sintetizați mai mulți copolimeri din N-vinilcarbazol (N-VC) cu oct-1-enă (Oc-1) sau cu metacrilat de octil (OMA) și clorura de acrilol (Cl-Ac) [5]. Copolimerii s-au utilizat pentru asigurarea procesului de grefare cu monohidroxi-ftalocianina de zinc (HO-Pc-Zn) [5,6].

### Material și metode

#### 1. Sinteza ftalocianinelor de zinc și unele investigații întru confirmarea structurii

Scopul cercetărilor efectuate constă în sinteza unor metalofthalocianine solubile în solvenți organici care să fie compatibile cu copolimerii carbazolici pentru elaborarea materialelor electrofotoconductibile în domeniul roșu și infraroșu apropiat al spectrului. Precum a fost relatat anterior în [2], mono- și polihidroxi-ftalocianina de zinc (HO-Pc-Zn) se obține din hidroxi-ftalonitril și acetatul de zinc în soluție de nitrobenzen la temperatura de 200-300°C și catalizator 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU):



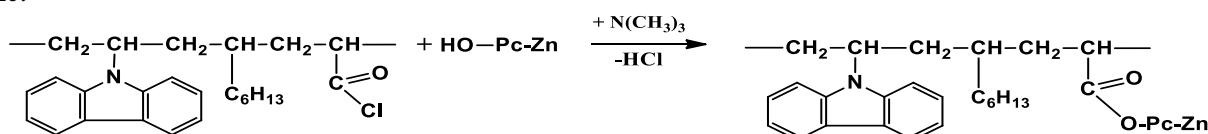
Schema sintezei hidroxi-ftalocianinelor de zinc.

Produsul reacției se purifică prin recristalizare. Structura mono- și polihidroxitfalconianinelor de zinc s-a confirmat cu ajutorul spectroscopiei IR și UV-VIS și XRD.

În reacțiile de grefare cu coloranții hidroximetaloftalocianineici au fost utilizați copolimerii carbazolici. Această transformare polimer-analoagă se datorează faptului că în copolimeri avem fragmentul clorurii de acriloi și în monohidroxitfalconianină (HO-Pc-Zn) este grupa polară –OH, care contribuie la grefare. Copolimerii-suport N-VC:Oc-1:Cl-Ac și alții au fost obținuți la polimerizarea radicalică conform metodei descrise în [4].

## 2. Grefarea hidroxifalconianinei de zinc la copolimerii ternari

Monohidroxitfalconianina de zinc (HO-Pc-Zn) se obține din hidroxifalconitril și acetatul de zinc. Procesul de grefare a HO-Pc-Zn la copolimerii carbazolici I și II decurge cu formarea de polimeri-analogi cu un randament mai mare de 80%. Mai jos este redată schema de grefare a HO-Pc-Zn la copolimerul N-VC : Oc-1 Cl-Ac:



Schema de grefare a HO-Pc-Zn la copolimerul N-VC : Oc-1 Cl-Ac.

Sinteza polimer-analogilor se realizează la temperatura de 40-50°C în decurs de 2,5-3 ore. Sfârșitul reacției se fixează cu ajutorul cromatografiei pe strat subțire sau cu ajutorul spectroscopiei IR prin epuizarea grupelor Cl-C=O. Copolimerii grefați cu hidroxifalconianina de zinc au fost sedimentați din metanol. După uscare la aer și în excicator cu vid, din ei au fost preparate straturi subțiri cu grosimea de 5-10 μm.

Structura polimer-analogilor a fost confirmată cu ajutorul spectrelor IR, în care se observă dispariția vibrațiilor la  $\nu = 3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  și  $1000\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupelor OH, și apariția unor noi vibrații la  $\nu = 2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupelor metilenice din acești produși. Prezența fragmentului de ftalocianină în polimeri-analogi se confirmă și cu ajutorul spectrelor UV-VIS prin apariția benzilor de absorbție la  $\lambda = 650\text{-}700\text{ nm}$ . Din spectrele IR observăm că vibrațiile caracteristice grupelor hidroxil din ftalocianina de zinc ( $\nu = 3350\text{ cm}^{-1}$ ) dispar complet după 2-3 ore de încălzire la temperatura de 70°C (Fig.1 și 2).

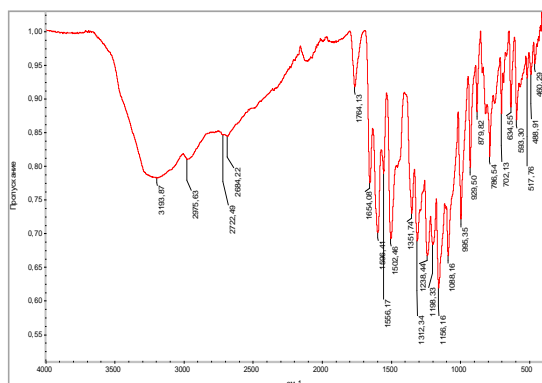


Fig.1. Spectrul IR pentru hidroxifalconianina de zinc.

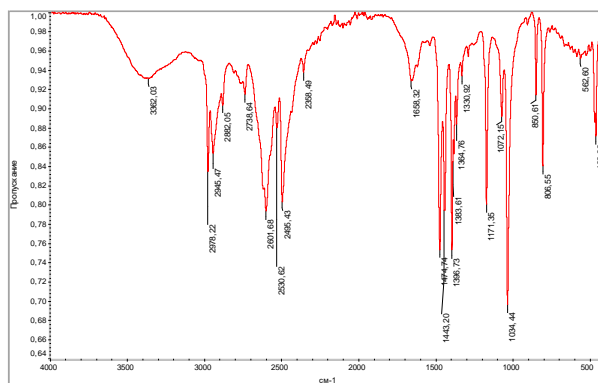


Fig.2. Spectrul IR pentru copolimerul NVC:OC1:ClAc grefat cu HO-PcZn.

Schimbările în spectrele IR confirmă că reacția a decurs cu formarea legăturilor covalente  $\int\text{-CO-O-Pc-Zn}$ , ceea ce conduce la majorarea solubilității ftalocianinei de zinc în cloroform sau în alți solvenți organici.

## 3. Analiza rezultatelor

În spectrul IR (Fig.3) al compusului HO-Pc-Zn apar vibrații în domeniul  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupelor OH și ale unei benzi noi la  $1645\text{ cm}^{-1}$ , ceea ce denotă prezența sistemului aromatic format din patru nuclee pirolice. Alte vibrații caracteristice grupelor metilenice sunt identice cu cele din ftalocianina de zinc (Aldrich).

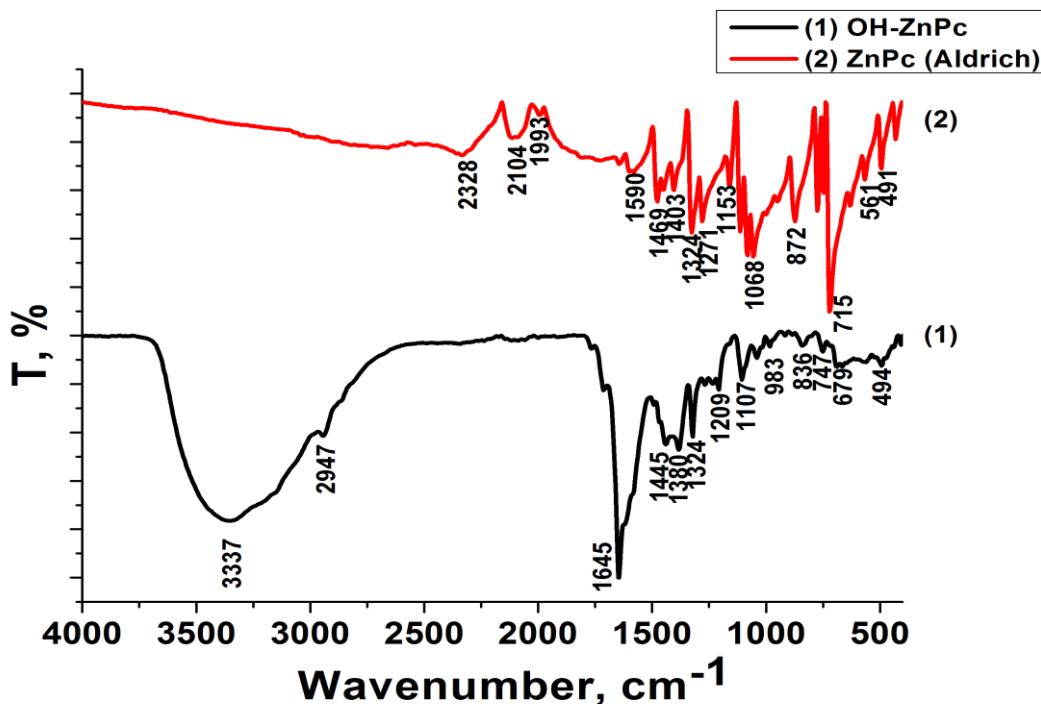


Fig.3. Spectrul IR al hidroxiftalocianinei de zinc (1) și al ftalocianinei de zinc (2).

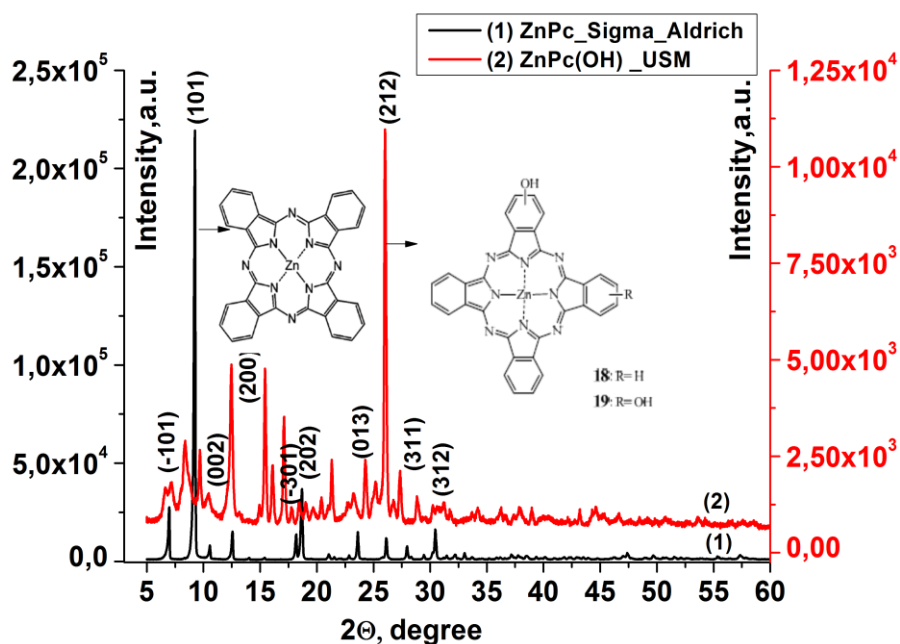
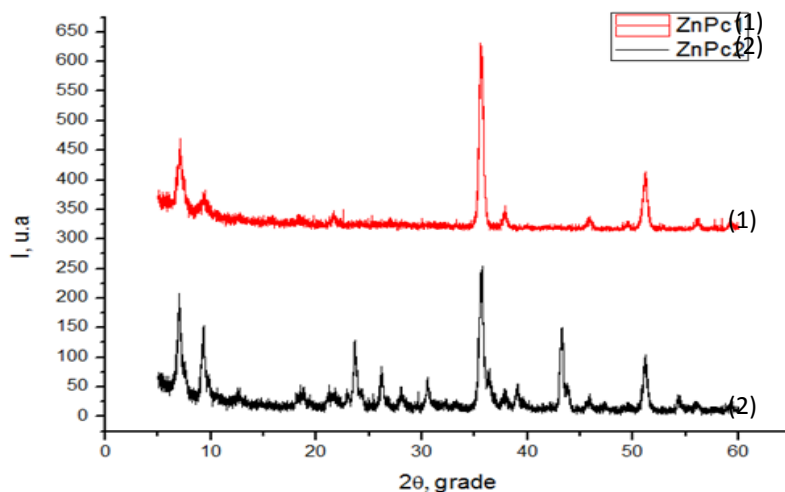


Fig.4. Spectrul X-RAY al Pc-Zn (1) și HO-Pc-Zn (2).

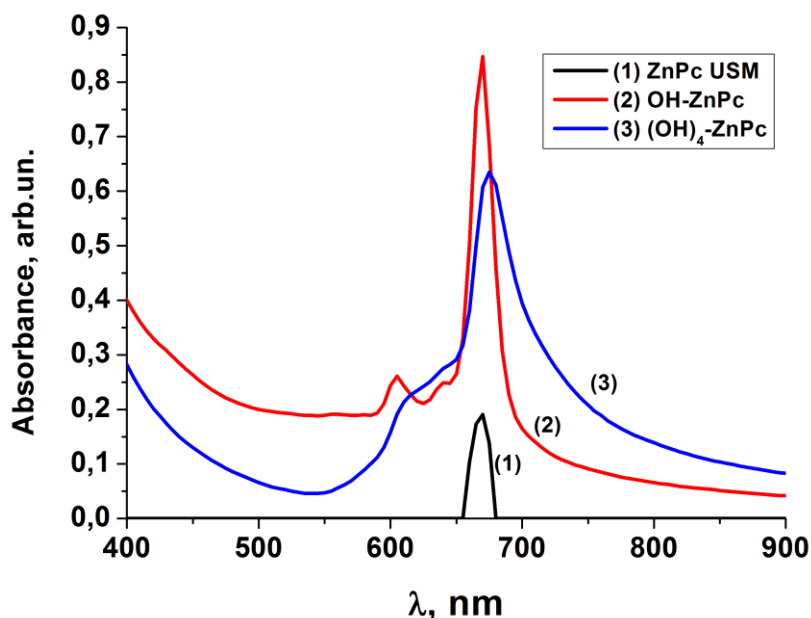
Tabloul de difracție cu raze X a pulberii Pc-Zn (Sigma Aldrich) indică doar prezența fazei  $\beta$  a Pc-Zn. În cazul derivatului HO-Pc-Zn poziția maximumurilor se modifică. Cel mai intensiv maximum este situat la  $2\theta = 25,83$  grade. În XRD al HO-Pc-Zn, în afară de fazele  $\alpha$ ,  $\beta$ , este prezentă și faza gamma. De menționat că spectrele de difracție cu raze X pentru straturi subțiri de Pc-Zn polimeric sunt asemănătoare cu cele ale hidroxiftalocianinei de zinc (Fig. 4 și 5).



**Fig.5.** Difractogramele straturilor subțiri de ftalocianină de zinc tratată termic la  $T=190^{\circ}\text{C}$  în atmosferă de hidrogen (1) și netratată termic (2).

#### Unele proprietăți optice și fotoelectrice

Proprietățile optice, îndeosebi absorbanta straturilor de metaloftalocianină, precum și cele ale acestor soluții, au demonstrat absorbanta în diapazonul vizibil al spectrului ( $\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$ ) (Fig.6). Cea mai intensă absorbanta se observă în domeniul  $650\text{--}750\text{ nm}$ . În cazul straturilor subțiri se observă o creștere a absorbantei odată cu majorarea grosimii straturilor (Fig.6).



**Fig.6.** Spectre UV-Vis pentru straturi din ftalocianină de zinc în funcție de grosimea stratului.

Straturile subțiri din copolimeri carbazolici cu adaos de metaloftalocianine, precum și cele cu polimeri grefați cu HO-Pc-Zn, manifestă fotosensibilitate spectrală în domeniul  $\lambda = 400\text{-}800\text{ nm}$  și pot fi recomandate pentru confecționarea celulelor solare.

Din straturile de semiconductori obținute s-au confecționat celule fotovoltaice de tipul diodei Schottky (Fig.7), care constă din suport de sticlă acoperită cu un strat conductibil din indiu cu oxid de staniu (ITO) și un strat subțire conductibil din polivinilpirol (PEDOT), apoi cu un strat de polimer carbazolic grefat cu ZnPc și un strat subțire conductibil din aluminiu, deșus prin evaporare.

Pentru dispozitivele elaborate a fost cercetată dependența curentului de tensiune la condiții standard 100 mW și la temperatura camerei. Pentru dispozitivele elaborate din copolimeri grefați cu ZnPc-OH s-a obținut un randament de 0,2–0,3%. Cercetările au demonstrat că dispozitivele fotovoltaice obținute din soluție manifestă o eficiență mai mare decât dispozitivele obținute prin evaporare în vid a ftalocianinelor [7].

### Concluzii

1. A fost realizată funcționalizarea hidroxifthalocianinei de zinc la copolimerii ternari pe bază de N-vinilcarbazol, oct-1-enă sau octilmetacrilat și clorură de acrilol, demonstrându-se că grefarea decurge cu un randament mai mare de 80%.

2. Cu ajutorul spectroscopiei IR și UV-VIS a fost demonstrat procesul de grefare a tetra-hidroxifthalocianinei de zinc la polimerii-analogi prin dispariția vibrațiilor  $\nu = 3300-3500 \text{ cm}^{-1}$  și  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , caracteristice grupelor OH.

3. Straturile obținute din polimerii-analogi sintetizați manifestă o electrofotosensibilitate de ordinul  $10^2-10^3 \text{ lx}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  în diapazonul spectral 400-800 nm și sunt recomandate pentru aplicare în electronică și microelectronică.

4. Cu ajutorul spectrelor IR și X-RAY s-a confirmat structura noilor polimeri-analogi, în care se observă apariția legăturilor covalente dintre polimerul carbazolic și HO-Pc-Zn.

5. Cu ajutorul analizei X-RAY s-a demonstrat că hidroxifthalocianina de zinc conține în structura cristalină și așa-numita fază *gamma* comparativ cu Pc-Zn, ce conține doar fazele *alfa* și *beta*.

6. Au fost obținute celule solare pe baza mono- și hidroxifthalocianinei de zinc cu tensiunea de circuit deschis 0,43 V și 0,41 V și, respectiv, cu un randament moderat de conversie.

### Referințe:

1. SENTHILARASU, S. SATHYAMOORTHY, R. LALITHA, SUBBARAYANK, A., NATARAJAN, K. Thermally evaporated ZnPc thin films – band gap dependence on thickness. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, vol.82, Iss.1-2, p.179-186.
2. POTLOG, T., DUCA, D., FURTUNA, V., ROBU, S., DRAGALINA, POPUȘOI, A. Morphology study and photovoltaic performance of the phthalocyanines / perylene thin films. Abstracts. International Symposium *Priorities of Chemistry for a Sustainable Development*, PRIOCHEM, 12-th edition, Bucharest, 27-28-th october 2016, p.86.
3. SHIMIZU, S., et.al. Structurally-modified subphthalocyanines: Molecular design toward realization of expected properties from the electronics structure and structural features of subphthalocyanine. In: *Chem. Commun.*, 2014, no.50, p.6949-6966.
4. NOVOTNY, M., et.al. The growth of zinc phthalocyanine thin films by pulsed laser deposition. In: *J. Mater. Res.*, 2016, vol.31, n.1.
5. ROBU, S., POTLOG, T., DRAGALINA, G., POPUȘOI, A., LUNGU, I., NASEDCHINA, N., CHIRITA, A. Photosensitive layers from carbazole copolymers sensibilized with metalophthalocyanines. In: *PRIOCHEM*, 13-th edition, Bucharest, 26-27-th october 2017, p.9.
6. ROBU, S., DRAGALINA, POPUȘOI, A., POTLOG, T., NASEDCHINA, N. Synthesis and research of some phthalocyaninic dyes with Cu, Zn, Co for testing in the systems of solar cells type. In: *4-th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials ICSP &AM-4*, july 1-4, 2015, Batumi, Georgia, p.104.
7. FURTUNĂ, V., ROBU, Ș., DRAGALINA, G., POPUȘOI, A., POTLOG, T. Straturi subțiri de ftalocianină de zinc obținute din soluție chimică prin metoda picăturii utilizate în celule solare organice. In: *Studia Universitatis Moldaviae*, 2018, nr. 2 (112), Seria *Științe Exacte și Economice*.

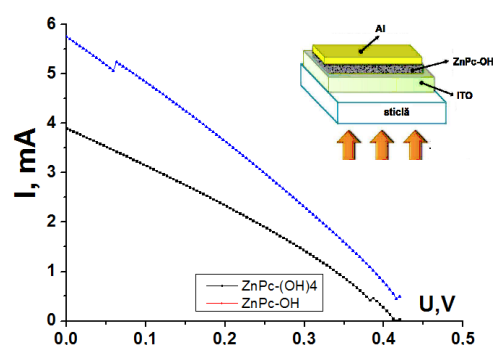


Fig.7. Caracteristicile I-U ale celulelor solare pe baza mono- și hidroxifthalocianinei de zinc

**Date despre autori:**

**Ștefan ROBU**, doctor, conferențiar universitar; cercetător științific superior la Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică a USM.

**E-mail:** stefan\_robu@yahoo.com

**Galina DRAGALINA**, doctor, conferențiar universitar, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** dragalina\_galina@yahoo.com

**Tamara POTLOG**, doctor, conferențiar universitar; șef LCȘ *Materiale organice/anorganice în optoelectronică*, Universitatea de Stat din Moldova.

**E-mail:** tpotlog@gmail.com

**Vadim FURTUNĂ**, doctorand, Școala doctorală *Fizica și Inginerie*; cercetator stagiar la Facultatea de Fizică și Inginerie a USM.

**E-mail:** vadim\_furtuna@mail.ru

*Prezentat la 20.05.2019*