论文

卟啉单晶微纳米棒的合成及光电性能研究

杨建东^①, 王都留^①, 卢小泉^{②*}^① 陇南师范高等专科学校生物化学系, 陇南 742500^② 甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室, 西北师范大学, 兰州 730070

*通讯作者, E-mail: taaluxq@gmail.com

收稿日期: 2012-07-22; 接受日期: 2012-08-10; 网络版发表日期: 2012-12-07

doi: 10.1360/032012-387

摘要 通过相界面反应制备了一维卟啉微纳米棒, 并通过紫外、红外和 X 衍射仪等多种表征方法对其进行了表征. 结果表明, 在无机酸的作用下, 卟啉分子通过 π - π 、氢键和静电作用等多种相互作用聚集成有序的 J-聚集体. 将此一维卟啉微纳米棒构筑为微纳米器件, 并测试其光电性能. 该纳米器件在可见光照射下的光电流很大, 关闭光源, 电流在 40 s 内降到最低, 再次打开光源, 电流又在 120 s 内升到了最大. 经过多次“开”、“关”光源, 电导的光响应依旧没有降低. 这种具有光电响应的卟啉微纳米棒有望成为微纳电子器件的光电元件.

关键词四羧基苯基卟啉
相界面反应
一维微纳米材料
光电性能

1 引言

近年来, 随着纳米科学和纳米技术的发展, 功能化的一维纳米材料(纳米线、纳米管和纳米棒等)常常作为分子导线、发光二极管、场效应晶体管和光伏电池等元件应用到新一代微纳电子器件中^[1-8]. 与无机纳米硅材料相比, 有机纳米材料具有良好的可塑性、可设计性和制备的成本低等优势. 超分子水平的可控组装是制备有机纳米材料的一种新颖方法, 比如通过对有机染料分子的设计和修饰, 借助分子间弱相互作用(氢键、静电作用、 π - π 等)以及溶剂效应, 可以自组装成不同尺寸和形貌的有机纳米结构, 从而产生独特的光电性能, 得到具有不同功能化的有机光电材料^[9-11].

卟啉分子是广泛存在于自然界中的一类有机化合物, 是生物分子(叶绿素)的功能组成部分, 也是氧载体蛋白(血红蛋白)的行为点, 其独特的分子共轭结构使其表现出诸多良好性能. 另外卟啉分子在可见光区内吸光度高, 可以作为很好的光收集天线. 比如在光合系统中, 卟啉分子形成环状结构的聚集体, 这种规则的环状排列使其表现出完美的光能转换性能. 因此人们一直寻求理想的卟啉体系来模拟光合系统

的电荷分离机制, 来发展微纳米光电器件, 以便更高效地利用太阳能^[12]. 一般来说, 有两种方法可以实现卟啉分子的聚集结构: 一是通过共价键合成不同结构的卟啉二聚体或多聚体, 比如树状、线状、环状卟啉聚集体等^[13-19]. 这些聚集体对可见光区域有宽吸收, 可以作为光收集天线和光能转换器件, 但这种卟啉聚集体溶解性差, 且反应过程复杂、繁琐, 限制了其进一步的应用. 另一种方法借助超分子化学构建微纳米尺度的卟啉分子聚集体. 该方法制备简单、可操作性强, 成为近年来有机纳米材料合成的主要研究方法. 目前利用自组装技术已制备出不同结构的卟啉微纳米材料, 包括纳米粒子、纳米线(纳米管、纳米棒等)、纳米盘以及更高级的卟啉聚集体复杂结构, 上述卟啉结构的制备方法已有综述性评论发表^[20, 21]. Drain 小组^[22]最早使用混合溶剂的方法合成了尺度在 20~500 nm 左右的卟啉纳米粒子, 并比较研究了纳米粒子的稳定性、光学活性和催化性能; 2008 年, Perepogu 和 Bangal 研究小组^[23]利用超声和再沉淀法制备了较稳定的四苯基卟啉(HTPP)和氟代卟啉(HFTPP)的纳米粒子, 但形成的纳米粒子往往会发生团聚. Sandanayaka^[24]报道了利用不同链长的乙二醇实现了

卟啉纳米粒子可控制备. 一维卟啉微纳米材料的制备成为近年来有机材料的研究热点. Alexander 等^[25, 26]首次通过原子力显微镜(AFM)观察到卟啉纳米棒. 在无机酸的作用下, 得到不同长度的四磺酸基苯基卟啉(TPPS)的纳米棒, 分析了其晶核生长机理, 并将其构筑为卟啉纳米棒的场效应晶体管. Shelnutt 小组^[27]则利用离子组装技术系统研究了不同形貌微纳米尺度的卟啉聚集体(纳米管、纳米线、纳米棒、纳米盘以及三维的复杂结构), 并实现了以卟啉纳米管为模板光催化合成贵金属的新方法, 成功制备了贵金属 Rt 和 Au 的纳米线. 利用气相沉积的物理方法(蒸发-浓缩-再结晶技术), 韩国科学家 Yoon 等^[28]制备了 $H_2T(4-Py)P$ 的单晶矩形的纳米管. 在氩气保护下, 卟啉的粉末被加热到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在炉子的尾端放置硅片(此处温度为 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$), 就会在硅基底上形成卟啉纳米管. Shinkai 等^[29, 30]在有关卟啉的溶胶-凝胶方面做了大量的工作, 形成的纳米结构主要依靠氢键等非共价相互作用力在溶液中自组装成纳米尺寸的凝胶结构. 中科院化学所万立俊等^[31]借助表面活性剂(CTAB)在溶液中组装出纳米六棱管状结构, 通过溶剂的蒸发, 形成二维和三维的有序结构, 并对纳米材料的形成机制进行了探讨. 刘鸣华等^[32]利用卟啉分子在界面组装诱导产生超分子手性方面做了很多有意义的工作. 最近, 他们利用该方法制备了不同形貌的卟啉纳米结构, 通过组装时间的控制可实现对其形貌的调控. 另外研究表明不同的组装体产生的手性也不同.

近年来, 卟啉微纳米材料的合成方法和制备技术都取得了很好的结果. 但如何采用简单、绿色的制备技术来大量组装一维卟啉微纳米结构依旧是一项挑战性的工作, 需要平衡组装动力学或热力学与分子设计之间的关系. 在这里, 我们选择具有两亲性的四羧基苯基卟啉(TCPP)作为目标分子, 利用卟啉分子在两种溶剂中极性的差异和溶液 pH 的变化, 来组装一维卟啉微纳米结构. 通过改变生长环境, 实现对其形貌的控制, 并把这种一维微纳米材料用于构筑光电器件, 测试其光电性能.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试验中所用 TCPP 为本实验室合成(分子结构式

见图 1). 盐酸、硫酸、硝酸、乙醇、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)购于北京化学试剂公司, DMF 使用前用氯化钙或分子筛做除水处理; 高纯水(电阻率 $18.2\text{ M}\Omega\text{ cm}$)通过 Milli-Q 仪器(Millipore)使用孔为 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 的无机过滤膜过滤得到.

2.2 制备方法

将 TCPP 溶解到乙醇溶液中, 配置成 0.1 mM 卟啉的乙醇溶液; 再依次分别配置 0.1 mM 的盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、硫酸(H_2SO_4)的水溶液. 将 0.1 mM 卟啉的乙醇溶液与不同浓度的无机酸按照 1:1 体积比混合于 20 mL 的小玻璃瓶中, 室温下搅拌 5 min , 静置 72 h , 小瓶中呈绿色的悬浊液即所需卟啉微纳米结构.

2.3 表征技术

扫描电子显微镜(SEM): 不同的样品经过洗涤处理后, 取一滴转移至洁净硅片上, 晾干. 在场发射扫描电镜(Hitachi S-4800)操作电压 10 kV 下进行观察. 透射电子显微镜(TEM): 将样品分散到乙醇和水的混合溶液中, 取几滴样品滴至超薄碳膜的铜网上, 待溶剂挥发后自然晾干. 在 Tecnai G20 ST 透射电子显微镜(200 kV 操作电压)下进行观察. X-射线衍射(XRD): 收集足够多的样品, 涂覆在反射衬底上, 在 X-射线衍射仪(M18AHF, Japan Mac Science)上测试, $Cu\text{ K}\alpha$ ($\lambda = 1.54050\text{ }\text{\AA}$), 扫描范围 $3^{\circ}\sim 80^{\circ}$. 红外光谱(FTIR)和紫外可见光谱(UV-vis): 红外样品通过 KBr

图 1 四羧基苯基卟啉(TCPP)的分子结构式

压片制备, 在 Alpha Centauri FT-IR 型红外光谱仪进行测试, 波长范围 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$; 紫外样品的测试在乙醇溶液、乙醇和水的混合液(乙醇:水体积比 5:3)中进行, 仪器型号为 U-3010 Spectrophotometer.

3 结果与讨论

3.1 卟啉微纳米棒的形貌表征

图 2 为 TCPP 在 0.1 mM HCl 溶液中聚集形成微纳米棒的 SEM 照片. 从图 2(a)可以看出, 在 $\text{pH} = 1.0$ 盐酸作用下 TCPP 分子发生了聚集, 形成单分散较好的微纳米尺寸的棒状结构. 部分微纳米棒末端成开口状. 从统计结果得出, 微纳米棒的直径约为 $300\sim 400\text{ nm}$, 长度主要分布在 $40\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 也可达几百微米. 如果将溶液的 pH 进一步降低, 则形成的微纳米棒长度可达毫米级. 从图 2(b)中 SEM 放大图可以看出该纳米结构表面呈褶皱状, 有部分缺陷形成, 从插入的截面图可以看出, 该结构呈规则的长方体结构. 图 2(c)为该卟啉微纳米棒的暗场光学照片, 可以看出, 这种简单方法可以大量制备卟啉的微纳米棒. 图 2(d)为单根卟啉微纳米棒的 TEM 图, 插入部分是电子选取衍射谱. 从衍射斑点可以看出形成的微纳米棒具有单晶结构. 因此, 通过以上数据说明

图 2 TCPP 微纳米棒的形貌图. (a)和(b)为扫描电子显微镜(SEM)照片, 插入图为微纳卟啉纳米棒的截面图; (c)光学显微照片; (d)透射电子显微镜(TEM)照片, 插入图为选区电子衍射谱(SAED)

我们通过简单的方法能够实现大量制备具有单晶结构的卟啉微纳米材料.

3.2 卟啉微纳米棒的光学特征

进一步考察了卟啉微纳米棒的光学性质. 从图 3 的插入部分可以看出, 卟啉分子在盐酸的作用下发生质子化后, 溶液的颜色由粉红色变为浅绿色, 说明卟啉分子发生了聚集, 形成了卟啉聚集体. 对应于卟啉分子的吸收变化谱可以看出, 卟啉分子没有发生聚集时, 其分子吸收在 418 nm 出现强的吸收峰, $519, 556, 593, 650\text{ nm}$ 处出现弱吸收峰, 分别为卟啉分子的 Soret 带和 Q 吸收带^[33](图 3 中黑线); 当卟啉分子在混合溶液中发生聚集时, 分子在 418 nm 处的吸收强度降低, 438 nm 处出现新的吸收峰(图 3 中绿线), 同时 650 nm 处 Q 带吸收增强. 卟啉分子的 Soret 带发生红移, 说明卟啉分子在混合溶液中形成了 J-聚集体. 这是由于在盐酸作用下, 卟啉环上的氮易发生质子化, 使卟啉环与外围羧酸基团的共面性增加, 通过分子间 $\pi\text{-}\pi$ 作用形成了卟啉的 J-聚集态. 但由于 Soret 吸收峰红移程度不大, 说明卟啉分子的聚集程度不高, 可能的原因是分子外围羧酸基团与溶剂分子或卟啉分子间存在氢键, 从而形成卟啉的二聚体(对应于 438 nm 处出现新的吸收峰). 这一结果与文献[34]报道一致. 另外从图 3 中卟啉分子的荧光谱也可以看出, 卟啉分子荧光峰出现在 650 和 720 nm 左右(图 3 中黑线), 对应于卟啉分子的 Soret 和 Q 带发射峰, 当形成卟啉二聚体后, 其荧光峰发生红移并且宽化, 荧光峰出现在 650 nm 左右(图 3 中绿线).

3.3 卟啉微纳米棒的结构特征

为了进一步理解卟啉微纳米棒的形成过程, 我们比较了卟啉分子与其形成微纳米棒的红外图谱(图 4). 与卟啉分子的振动峰相比, 当卟啉分子酸化形成二聚体后, 在 $1100\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处吡咯环的伸缩和弯曲振动发生明显变化, 卟啉微纳米结构在该区域振动强度减弱; 卟啉分子中 1350 cm^{-1} 处为 C-N 的伸缩振动, 而在形成的微纳米棒结构中几乎消失; 卟啉分子中 1225 cm^{-1} 处几乎没有振动峰, 而形成的卟啉微纳聚集体中出现强的振动信号, 但遗憾的是目前还不能对该峰给出明确的归属^[35]. 另外从高波段区来看, 在卟啉微纳米棒中, 3314 cm^{-1} 处 N-H 的伸缩振

图 3 卟啉溶液的紫外吸收和荧光谱. 黑线为卟啉乙醇溶液的紫外吸收和荧光曲线; 绿线为卟啉在混合溶剂中的吸收和荧光曲线(比例为 1:1 的乙醇与 pH = 1.00 HCl 的混合溶液); 插入图为卟啉溶液的光学照片

图 4 卟啉化合物及其微纳米结构的红外图谱

动消失, 说明形成的卟啉微纳米结构中存在卟啉的二聚体结构. 通过红外谱的表征说明, 我们所得到的卟啉微纳米棒可能是由卟啉酸化形成的二聚体聚集而成, 为了更好的理解其形成机理, 对其进行 XRD 表征.

从图 5 卟啉微纳米棒和卟啉化合物粉末的 XRD 谱图可以看出, 当形成卟啉聚集体后, 出现了一些新的衍射峰, 这说明卟啉聚集体中存在一定的分子有序排列. 目前还没有类似文献能够解释我们所得到的卟啉微纳米棒的晶面分布和卟啉分子空间排列, 我们也试图通过生长单晶的方法得到该微纳米结构的单晶衍射图, 但由于尺寸太小、衍射点太弱, 没有达到预期的结果. 因此目前只能从 XRD 中看出卟啉形成的微纳米棒在 $5^{\circ}\sim 10^{\circ}$ 范围内有衍射峰, 说明在该微纳米结构中可能存在层状结构. 通过红外谱和 XRD 谱可以得出: 形成的微纳米棒可能由质子化的卟啉分子($\text{H}_2\text{TCPP}^{2+}$)的 π - π 作用、外围羧基(COOH)基团与另

图 5 卟啉化合物及其微纳米棒的 XRD 谱

一分子 $\text{H}_2\text{TCPP}^{2+}$ 形成氢键共同作用的结果, 从而形成一维的卟啉聚集体.

3.4 混合溶剂比与溶液 pH 的影响

如果改变溶液的 pH 值, 发现对卟啉的聚集行为会产生较大影响, 聚集结构发生明显变化. 当溶液的 $\text{pH} > 1$ 时, 形成的卟啉聚集体转变为二维片状结构, 尺寸增加, 达到几百微米以上. 图 6 给出了形成“叶状”二维片状结构的 SEM 图. 发现当溶液 pH 值增加时, 片状聚集结构两端逐渐变长, 说明卟啉聚集体的聚集形貌由二维向一维转变, 如果溶液的 pH 值高于 4 左右时, 不会发生卟啉分子的聚集, 也没有聚集体出现, 这说明四羧基苯基卟啉形成的聚集体不仅受卟啉环氢质子的影响, 而且与外围取代基 $-\text{COOH}$ 质子化数目有关^[36].

3.5 不同无机酸的影响

本文同时考察了不同无机酸对卟啉聚集体的影响. 图 7 为不同无机酸环境下形成 TCPP 聚集体的 SEM 图. 图 7(a)是 TCPP 在 0.1 mol/L HNO_3 中形成的卟啉聚集体, 没有形成均一、分散的一维结构. 图 7(b)是 0.1 mol/L H_2SO_4 中形成的胶状聚集体, 图 7(c)是

0.1 mol/L HCl 中形成的一维结构. 从以上不同的形貌分析, 说明形成卟啉的一维微纳米结构不仅与卟啉分子结构, 而且与溶剂的极性、无机酸对离子的作用有很大关系. 因此在不同的 pH 条件下, 卟啉聚集体的形成可能与羧基的电离程度、氢键以及卟啉环氢质子有关.

3.6 卟啉微纳米棒的光电性质

为了评估卟啉微纳米棒的应用, 制备了该微纳米棒的光电器件, 并测试器件的光电特性. 首先, 将形成的卟啉微纳米棒转移到 $\text{SiO}_2(300 \text{ nm})/\text{Si}$ 衬底上, 干燥后通过掩膜板来制备电极, 掩膜板与纳米棒方向垂直, 用胶带固定好掩膜板后, 在衬底上真空蒸镀厚度为 30 nm 左右的金膜. 蒸镀完毕后去掉掩膜板, 就得到了“顶接触”的有机微纳米器件, 电极间隔为 $10 \mu\text{m}$ ^[37-39]. 卟啉微纳米棒器件的测试采用双探针法, 室温大气环境, 测试系统装备有单色光源. 图 8(a)给出了在暗场和 5 mW 光连续照射下, 所制备的微纳器件的 $I-V$ 曲线. 可以看出, 该微纳米器件的电导对光

图 6 不同 pH 值下卟啉聚集形貌的变化. (a)~(f)中溶液的 pH 分别为 1.78, 2.04, 2.8, 3.05, 3.48, 4.07

图 7 TCPP 在不同无机酸(0.1 mol/L)中形成的卟啉聚集体. (a) HNO_3 ; (b) H_2SO_4 ; (c) HCl

图 8 (a) 纳米器件的 I - V 曲线(黑色曲线表示暗电流, 红色曲线表示纳米器件在 5 mW 日光灯下获得的光电流), 插图为制备的纳米器件, 电极间隔为 10 μm ; (b) 纳米器件在脉冲入射光激发下的时间响应曲线, 光照强度稳定, 器件偏压为 30 V

照非常敏感. 在整个偏压区内光电流都比暗电流有

近十倍的增长. 图 8(b)给出了卟啉微纳米器件对脉冲入射光激发的开关响应曲线. 在光照射下, 纳米器件的光电流很大; 当关闭光源, 电流在 40 s 内降到最低, 再打开光源, 电流又在 120 s 内升到了最大. 经过多次“开”、“关”光源的循环, 电导的光响应依旧没有降低. 因此, 该卟啉微纳米棒的光响应表现出良好的稳定性和可重复性.

4 结论

合成了具有两亲性的四羧基苯基卟啉(TCPP)作为目标分子, 在乙醇和水混合溶剂里, 借助无机酸的调控, 制备了具有单晶结构的卟啉微纳米棒, 并通过各种表征方法对其形貌、结构进行了表征, 研究表明形成该微纳米棒的主要作用力为质子化卟啉分子的 π - π 作用、外围羧酸基团与卟啉分子的氢键作用等. 在此基础上将该卟啉微纳米棒用来构筑有机微纳器件, 并测试其光电性能, 结果表明该卟啉微纳米棒表现出良好的光电性能和光开关比. 本文采用的这种组装方法简单、绿色、易大量制备, 并且可以推广到其他两亲性的卟啉分子. 仅仅通过改变卟啉溶液的酸度就可以得到不同形貌的卟啉微纳米结构. 这种具有光电响应的卟啉微纳米棒有望成为微纳电子器件的有机光电元件.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21175108, 21165016), 甘肃省自然科学基金(1107RJZK243)和陇南师专校重点科研项目(2012LSZK01003)资助, 国家纳米科学中心唐智勇研究员给予实验帮助和悉心指导, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Tashiro K, Aida T. Metalloporphyrin hosts for supramolecular chemistry of fullerenes. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 189–197
- 2 Zang L, Che Y, Moore JF. One-dimensional self-assembly of planar π -conjugated molecules: Adaptable building blocks for organic nanodevices. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1596–1608
- 3 Grimsdale C, Mullen K. The chemistry of organic nanomaterials. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, 44: 5592–5629
- 4 Lee C, Grenier C, Meijer EW, Schenning APHJ. Preparation and characterization of helical self-assembled nanofibers. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 671–683
- 5 Palmer LC, Stupp SI. Molecular self-assembly into one-dimensional nanostructures. *Acc Chem Res*, 2008, 41: 1674–1684
- 6 Bong DT, Clark TD, Granja JR, Ghadiri MR. Self-assembling organic nanotubes. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, 40: 988–1011
- 7 Zhao Y, Fu H, Peng A, Ma Y, Liao Q, Yao J. Construction and optoelectronic properties of organic one-dimensional nanostructures. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 409–418
- 8 Lu W, Chen Y, Roy VAL, Chui SSY, Che CM. Supramolecular polymers and chromonic mesophases self-organized from phosphorescent cationic organoplatinum(II) complexes in water. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48: 7621–7625
- 9 Liu HB, Xu JL, Li YJ, Li YL. Aggregate nanostructures of organic molecular materials. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 1496–1508
- 10 Li RJ, Hu WP, Liu YQ, Zhu DB. Micro- and nanocrystals of organic semiconductors. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 529–540

- 11 Wang ZQ, Zheng CJ, Liu H, Ou XM, Zhang XH. Efficient and stable non-doped deep-blue organic light emitting diode based on an anthracene derivative. *Sci China Chem*, 2011, 54(4): 666–670
- 12 Imahori H, Umeyama T, Ito S. Large π -aromatic molecules as potential sensitizers for highly efficient dye-sensitized solar cells. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1809–1818
- 13 Imahori H. Giant multiporphyrin arrays as artificial light-harvesting antennas. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 6130–6143
- 14 Li J, Diers JR, Seth J. Synthesis and properties of star-shaped multiporphyrin and phthalocyanine light-harvesting arrays. *J Org Chem*, 1999, 64: 9090–9100
- 15 Holten D, Bocian DF, Lindsey JS. Probing electronic communication in covalently linked multiporphyrin arrays. A guide to the rational design of molecular photonic devices. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 57–69
- 16 Hecht S, Frechet JMJ. Dendritic encapsulation of function: Applying nature's site isolation principle from biomimetics to materials science. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 74–91
- 17 Li WS, Jiang DL, Sun Y. Cooperativity in chiroptical sensing with dendritic zinc porphyrins. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7700–7702
- 18 Jiang DL, Aida T. Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low-energy photons. *Nature*, 1997, 338: 454–456
- 19 Mao HF, Sun YP, Li HW, Zhou QF, Zhang X, Shen JC, Xu HJ. Molecular deposition film of porphyrin and phthalocyanine bearing oppositely charged substituents. *Sci China Chem*, 1998, 41(5): 449–454
- 20 詹海莺, 刘海洋, 胡军, 江焕峰. 卟啉超分子的组装合成及其应用新进展. *中国科学: 化学*, 2009, 39(3): 253–268
- 21 Franco R, Jacobsen JL, Wang H, Wang Z, Istvan K, Schore NE, Medforth J, Shelnutt JA. Self-assembled porphyrin nanostructures. *Chem Commun*, 2009, 7261–7277
- 22 Gong XC, Milic T, Xu C, Batteas JD, Drain CM. Preparation and characterization of porphyrin nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14290–14291
- 23 Wang LL, Liu HG, Hao JC. Stable porphyrin vesicles formed in non-aqueous media and dried to produce hollow shells. *Chem Commun*, 2009, 1353–1355
- 24 Sandanayaka SD, Araki Y, Wada T, Hasobe T. Size-controlled self-assembled porphyrin nanoassemblies organized by ethylene glycol derivatives for photophysical studies. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19209–19216
- 25 Schwab D, Smith DE, Rich CS, Young ER, Smith WF, de Paula JC. Porphyrin nanorods. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 11339–11345
- 26 Schwab D, Smith DE, Bond-Watts B, Johnston DE, Hone J, Johnson AT, de Paula JC, Smith WF. Photoconductivity of self-assembled porphyrin nanorods. *Nano Letters*, 2004, 4: 1261–1265
- 27 Wang Z, Medforth CJ, Shelnutt JA. Self-metallization of photocatalytic porphyrin annulates. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16720–16721
- 28 Yoon SM, Hwang IC, Kim KS, Choi HC. Synthesis of single-crystal tetra(4-pyridyl)porphyrin rectangular nanotubes in the vapor phase. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48: 2506–2509
- 29 Shirakawa M, Fujita N, Shinkai S. A stable single piece of unimolecularly π -stacked porphyrin aggregate in a thixotropic low molecular weight gel: A one-dimensional molecular template for polydiacetylene wiring up to several tens of micrometers in length. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4164–4165
- 30 Ayabe M, Yamashita K, Sada K, Shinkai S, Ikeda A, Sakamoto S, Yamaguchi K. Construction of monomeric and polymeric porphyrin compartments by a Pd(II)-pyridine interaction and their chiral twisting by a BINAP ligand. *J Org Chem*, 2003, 68(3): 1059–1066
- 31 Hu JS, Guo YG, Liang HP, Wan LJ, Jiang L. Three-dimensional self-organization of supramolecular self-assembled porphyrin hollow hexagonal nanoprisms. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17090–17095
- 32 Qiu YF, Chen PL, Liu MH. Evolution of various porphyrin nanostructures via an oil/aqueous medium: Controlled self-assembly, further organization, and supramolecular chirality. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(28): 9644–9652
- 33 Zheng WQ, Shan N, Yu LX, Wang XQ. UV-vis, fluorescence and EPR properties of porphyrins and metalloporphyrins. *Dye and Pigments*, 2008, 77: 153–157
- 34 Choi MY, Pollard JA, Webb MA, McHale JL. Counterion dependent dye aggregates: nanorods and nanorings of tetra(*p*-carboxyphenyl)porphyrin. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 810–820
- 35 Stone A, Fleischer EB. The molecular and crystal structure of porphyrin diacids. *J Am Chem Soc*, 1968, 90: 2735–2748
- 36 Yoshimoto S, Yokoo N, Fukuda T, Kobayashi N, Itaya K. Formation of highly ordered porphyrin adlayers induced by electrochemical potential modulation. *Chem Commun*, 2006, 500–502
- 37 Hasobe T, Imahori H, Fukuzumi S, Kamat PV. Nanostructured assembly of porphyrin clusters for light energy conversion. *J Mater Chem*, 2003, 13: 2515–2520
- 38 Jiang L, Fu YY, Li HX, Hu WP. Single-crystalline, size, and orientation controllable nanowires and ultralong microwires of organic

semiconductor with strong photoswitching property. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(12): 3937–3941

- 39 Zhang YQ, Chen PL, Jiang L, Hu WP, Liu MH. Controllable fabrication of supramolecular nanocoils and nanoribbons and their morphology-dependent photoswitching. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(8): 2756–2757

Preparation, characterization and photoelectric behavior of single-crystal porphyrin micro- and nanorods

YANG JianDong¹, WANG DuLiu¹, LU XiaoQuan^{2*}

¹ Department of Biology & Chemistry, Longnan Normal College, Longnan 742500

² Key Lab of Bioelectrochemistry & Environmental Analysis of GanSu Province, Northwest Normal University, Lanzhou 730070

*Corresponding author (email: taaluxq@gmail.com)

Abstract: 1D-dimensional porphyrin micro- and nanorods were prepared by interfacial reaction and characterized by UV-vis, IR and XRD. The results showed that porphyrin molecules were aggregated as ordered J-aggregates through π - π interaction, hydrogen binding and electrostatic interaction in the presence of inorganic acids. Then porphyrin nanorods were fabricated as nanodevices, and their photoelectrical property in illumination of the light was tested. The photocurrent rose to a maximum value in 120 s when turning on the light, and then reduced to a minimum value in 40 s when turning off the light. The optical response of the nanodevices still stayed high after several cycles of “on” and “off”. Therefore, the porphyrin nanorods with favorable photoelectric response are expected as nano-scale organic photoelectric switches.

Keywords: tetra-carboxyphenyl porphyrin (TCPP), phase interfacial reaction, 1D-organic nanomaterials, photoelectrical property