

新型太阳能材料 C_{60} Pt(dppp) 配合物的合成及性能

杨绳岩, 张娜, 吴振奕

(厦门大学 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 以 C_{60} 及双齿膦 dppp 为配体, 在氮气氛围下合成出 C_{60} Pt(dppp) 配合物, 采用质谱、元素分析、红外光谱、紫外可见光谱以及光电子能谱等手段对产物进行表征. 同时研究了产物的光电性能及氧化还原性能. 光伏效应研究结果表明: 产物具有优良的光电转化性能, 尤其是在 BQ/H₂Q 介质电对中, 光生电压最大达到 371mV; 当 C_{60} Pt(dppp) 薄膜厚度为 1 μ m 时, 光伏效应值最大.

关键词: 富勒烯; 铂配合物; 光电性能

中图分类号: O641; O644

文献标识码: A

Synthesis and Property of Novel Solar Energy of C_{60} Pt(dppp)

YANG Sheng-Yan, ZHANG Na, WU Zhen-Yi

(Department of Chemistry, Xiamen University, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen 361005, China)

Abstract: The fullerene complex C_{60} Pt(dppp) was prepared by reacting C_{60} with dppp in nitrogen atmosphere. The synthesized fullerene complex was characterized by means of Mass Spectrometry (MS), Elemental Analysis, FT-IR, UV-Vis and XPS. Besides these, the photoelectric properties and redox property of this complex were also studied. The results show that the greatest value of photovoltaic potential is 371mV in the benzoquinone/hydroquinone redox couple, and the value of photovoltaic effects reach the maximum when the thickness of complex film is 1 μ m. Based on the merits mentioned above, the complex has excellent photoelectric properties, therefore it has potential application in solar cells.

Key words: fullerene; platinum complex; photoelectric properties

自从1985年Kroto和Smalley发现 C_{60} ^[1]以来, 在世界范围内掀起了富勒烯及其衍生物的研究热潮, 其中富勒烯的化学修饰是富勒烯化学的一个重要的研究方向之一. 将具有特殊物理和光电化学性质的有机或金属有机基团接枝到富勒烯上, 可调节富勒烯的电子密度及分子空间结构, 使其具有某些特殊的性质, 如将卟啉^[2,3]、二茂铁^[4]、酞菁^[5]、共轭低聚物^[6]、四硫富瓦烯(TTF)及衍生物^[7]等不同电子基团通过共价键连接到受体富勒烯上, 所形成的授受化合物具有显著的光电转化性能^[8,9]. 以 C_{60} 衍生物PCBM^[10,11]为电子受体材料所形成的混体系的太阳电池获得了6.7%的光电转化效率, 有望得到实际应用^[12]. 本工作合成了 η^2 型富勒烯双齿膦金属配合物 C_{60} Pt(dppp), 同时对产物的氧化还原性能和光电性能进行研究.

1 实验

1.1 C_{60} Pt(dppp) 配合物的合成

1.1.1 Pt(dppp)₂ 配合物的合成

配体 dppp (即 $ph_2P(CH_2)_3Pph_2$) 按文献[13]方法合成, 产物为白色粉末.

在100mL的三颈瓶中加入0.25g dppp 固体粉末, 在 N_2 保护下, 加入4mL 无水乙醇和1mL 的 KOH(乙醇-水) 溶液(该溶液由0.14g 的 KOH 和4mL 乙醇、1mL 水配制而成), 充分搅拌加热到65 $^{\circ}C$. 将1mL 溶有0.1g 四氯铂酸钾的水溶液慢慢滴加到上述溶液中, 20min 内滴完. 滴加过程有淡黄色沉淀生成. 冷却, 离心分离, 滤出淡黄色固体, 依次分别用3mL 无水乙醇、2mL 冷水和2mL 冷无水乙醇洗涤, 真空干燥, 产物为黄色粉末状固体 164mg, 产

率 67.1%.

1.1.2 C_{60} Pt(dppp)的合成

在 100mL 的三颈瓶中加入 49.5mg 的 $Pt(dppp)_2$ 固体粉末,在 N_2 保护下,将 15mL 溶有 36mg C_{60} 的甲苯溶液加入到三颈瓶中,溶液呈墨绿色,继续搅拌 3h. 过滤,收集墨绿色溶液,减压蒸馏,将产物溶液浓缩至 3mL 左右,加入正己烷,有墨绿色沉淀. 用正己烷和乙醚进行离心分离,真空干燥,得墨绿色粉末 28mg,产率 42.2%.

1.2 产物的表征

采用 LCQ DECA XP 型电喷雾质谱(ES I2M S)(美国 Thermo Finnigan 公司)对最终产物的甲苯溶液进行质谱分析;中间物及最终产物的元素分析采用意大利 Carbo Erba-1110 型元素分析仪分析;以 KBr 压片法在美国 Nicolet Avatar FT-IR 360 型傅立叶变换红外光谱仪上测试原料 C_{60} 和各中间配合物及产物的红外光谱;以甲苯为溶剂,在岛津 UV-2501 型紫外可见分光光度计上测试 C_{60} 和各中间配合物及产物的紫外-可见吸收光谱;采用美国 QUANTUM 2000 SCANNING ESCA MICROPROBE 能谱仪分别测定产物中心金属的光电子能谱.

1.3 性能测试

1.3.1 循环伏安研究

仪器和试剂:XHD-I型恒电位仪;LYZ-240 型函数记录仪;普通三室电解槽;铂丝、铂片($1cm^2$)、饱和甘汞电极分别作为研究电极、辅助电极和参比电极. 其中,铂丝和铂片在使用前都在铬酸洗液里浸泡,二次水洗,烘干使用. 甲苯、乙腈均为分析纯试剂并重蒸;四氟硼酸四丁基铵(TBAPF₄)由 A. R. 级的氟硼酸和四丁基氢氧化铵中和后经两次重结晶得到;高纯氮.

向 0.1 mol/L 的 $[CH_3(CH_2)_3]_4NBF_4$ 的甲苯/乙腈混合溶液(体积比,甲苯:乙腈 = 3:1)通氮除氧 15min 后进行电位扫描,扫描速度为 200mV/s. 加入待测物质,搅拌使之充分溶解,通氮除氧 15min 后再次进行电位扫描.

1.3.2 光伏效应的测定

介质溶液的配制:以二次蒸馏水与 A. R. 级的有关试剂分别配制 0.1mol/L 的 $KCl(O_2/H_2O)$ 溶液, 0.001mol/L 的 I_3^- (0.1mol/L) 的 I^- 溶液, 0.1mol/L 的 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 溶液和 0.01 mol/L 的 BQ(苯醌)/ H_2Q (氢醌)溶液.

研究电极的制作:GaAs 单晶片背面以金属铜作欧姆接触,正面用“311”表面处理液($V_{H_2SO_4}:V_{H_2O_2}:V_{H_2O}=3:1:1$)进行化学抛光处理,得到光洁表面. 然后以溶剂挥发法在 GaAs 电极表面沉积一层均匀的富勒烯-膦金属配合物薄膜.

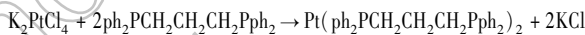
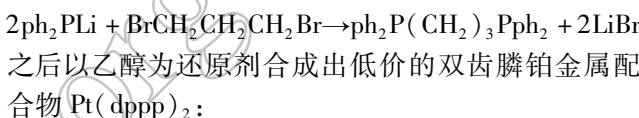
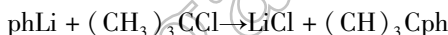
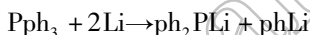
光化学电池(PEC):以富勒烯配合物/砷化镓为研究电极,铂片为辅助电极(电极面积为 $1cm^2$),饱和甘汞电极为参比电极.

光伏效应的测定:在暗态和光照条件下分别测定研究电极和参比电极之间的开路暗电位 V_d 和开路光电位 V_{oc} ,研究电极和辅助电极之间短路暗电流 I_d 和短路光电流 I_{sc} ,求出光生电压 $\Delta V = V_{oc} - V_d$,光生电流 $\Delta I = I_{sc} - I_d$.

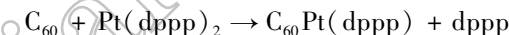
2 结果与讨论

2.1 反应原理

实验以三苯基膦为原料合成双齿膦配体 dppp:



最后采用配位取代法在常温下以 C_{60} 取代一个双齿膦配体合成出目标产物:



该法副反应少,产物易于提纯分离,得到了纯度较高的目标物.

2.2 产物的组成与结构

产物的元素分析结果为 C 77.95%、H 2.06%,与理论值(C 78.67% H 1.96%)基本一致. 质谱测试结果见图 1, 1326.8 处的强峰为产物的分子离子峰,在 720 处为产物碎片(C_{60})峰.

形成 $C_{60}Pt(dppp)$ 后,紫外可见光谱(图 2)发生明显变化,如 C_{60} 的 258.5nm 和配体 dppp 的 284nm 吸收峰消失,而于 341、443、608、645nm 处出现新的吸收峰,证明该目标产物已被合成,且以 η^2-C_{60} 的形式键合^[14].

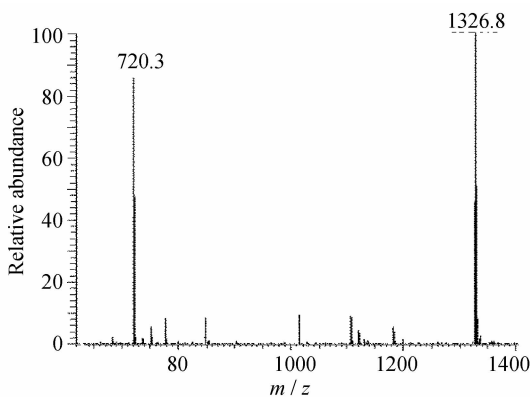


图 1 $C_{60}Pt(dppp)$ 的 XPS 谱图

Fig. 1 XPS spectrum of for $C_{60}Pt(dppp)$

与中间物 $\text{Pt}(\text{dppp})_2$ 及纯 C_{60} 相比, $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 的红外光谱(图 3)也发生了较大的改变,如中间物原来在 2925 、 2851 、 1583 、 1480 、 693cm^{-1} 的吸收峰分别向低波数方向移至 2906 、 2843 、 1567 、 1479 、 691cm^{-1} ,这主要是因为 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 中的金属有机基团 $\text{Pt}(\text{dp-pp})$ 上电子向 C_{60} 转移导致其电子密度下降引起的. 而在 1027cm^{-1} 处吸收峰消失,同时产物谱图中新增了 1418cm^{-1} 吸收峰, 526 、 576 、 1183 、 1433cm^{-1} 处的吸收为 C_{60} 的特征吸收峰^[15].

测得的产物 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 的 $4f_{7/2}$ 电子结合能为 72.2 eV (见图 4),通过与具有相同配位环境的 0 价的 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Me}_2$ ($4f_{7/2}$ XPS 值为 72.0 eV) 及 +2 价的 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ($\text{Pt}4f_{7/2}$ 的 XPS 值为 72.4 eV) (见表 1) 比较可推知,产物中心金属为低价态,预计为 $0 \sim +1$ 价.

根据以上分析推测产物的可能结构见图 5,中心金属 Pt 为 4 配位,其中 $\text{ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Pph}_2$ 的两个 P 配位原子占据两个配位位置,并与金属 Pt 形成 6 员环的稳定结构, Pt 以 η^2 形式与 C_{60} 组成配合物,即 C_{60} 上 $\text{C}=\text{C}$ 双键(六员环与六员环之间)象乙烯那样与 Pt 以 $\sigma-\pi$ 形式键合, $\text{C}=\text{C}$ 双键 2 个端点占据两个配位位置,整个分子基本上呈 D_{2h} 空间构型.

2.3 产物的化学性能

2.3.1 氧化还原性能

在 $0.1 \sim -1.8\text{V}$ 电位范围内对 C_{60} 及 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 进行循环伏安扫描,产物的循环伏安曲线如图 6 所示,在扫描电位范围内共出现三对明显的电位,三对还原电位为 $\phi_1 = -0.40\text{V}$, $\phi_2 = -0.85\text{V}$, $\phi_3 = -1.40\text{V}$,与纯 C_{60} (还原电位分别为 -0.17V , -0.77V , -1.31V)

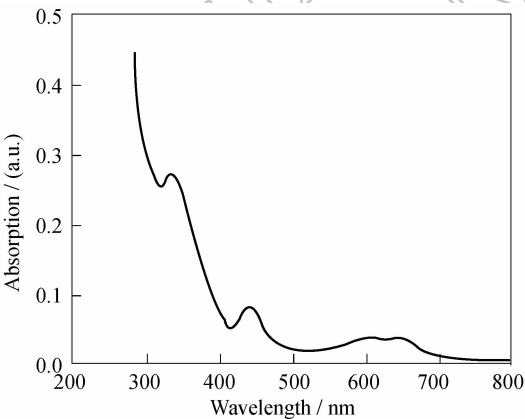


图 2 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 的紫外可见光谱图
Fig. 2 UV-Vis spectrum of $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$

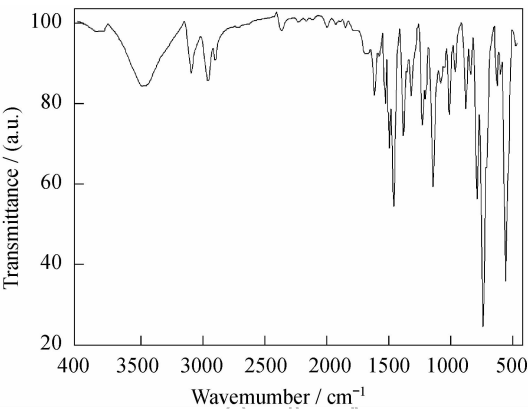


图 3 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 的红外光谱图
Fig. 3 IR spectrum of $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$

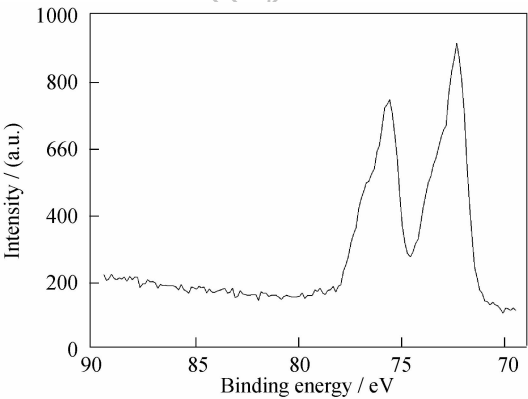


图 4 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})\text{Pt}4f_{7/2}$ 的 XPS 图谱
Fig. 4 XPS spectrum of $\text{Pt}4f_{7/2}$ for $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$

相比,分别向负电位方向移动了 0.23 、 0.08 、 0.09V ,这是因为 C_{60} 与 Pt 形成配合物后,向 Pt 提供了孤电子对,中心金属 Pt 向 C_{60} 的 π 轨道反馈更多的电子,从而使产物的 C_{60} 的电子密度较纯 C_{60} 大,吸引电子能力变小,还原电位向负方向移动.

2.3.2 光伏性能

由于 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ 及 GaAs 均为 n 型半导体,因此 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})$ -GaAs 形成了 $n+n$ 型异质结复合电极. 它在不同介质电对中的光伏效应均比单纯的 GaAs 高(表 2),这是因为 n 型半导体与介质溶液接触时,半导体费米能级 $E_{\text{F(SC)}}$ 总是高于溶液中的氧化还原电对费米能级 $E_{\text{F(O/R)}}$,因此电子总是从半导体一侧流向溶液,此时半导体带正电荷而形成耗尽层,能带向上弯曲,弯曲的区间即为空间电荷区, $n+n$ 型复合电极置于介质溶液后, $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})/\text{溶液}$ 与 $\text{C}_{60}\text{Pt}(\text{dppp})/\text{GaAs}$ 同时形成两个空间电荷区,促使能带向

表 1 $\text{Pt}4f_{7/2}$ 的 XPS 数据(eV)
Table 1 XPS data of $\text{Pt}4f_{7/2}$

C_{60}Pt	(dppp)	$\text{Pt}(\text{dppp})_2$	$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Me}_2$	$\text{Cl}_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$	PtCl_4	Pt	$\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$
$\text{Pt}4f_{7/2}$	72.20	71.25	72.00	73.10	75.50	71.20	71.40

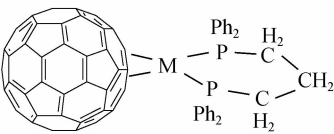


图 5 C₆₀Pt(dppp)结构示意图
Fig.5 Structure diagram of the C₆₀Pt(dppp)

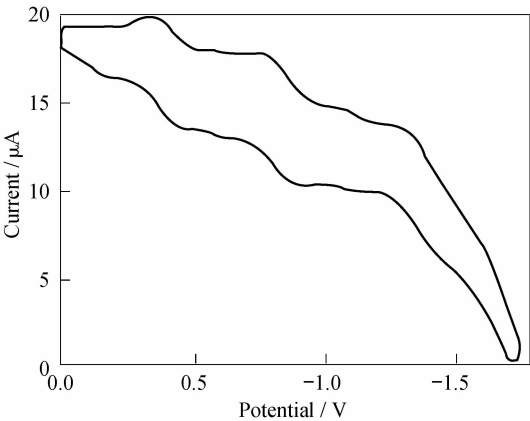


图 6 C₆₀Pt(dppp)循环伏安曲线
Fig.6 Cyclic voltammogram curves of C₆₀Pt(dppp)

上弯曲量增大,并导致光照下有更大的光伏效应值,所以 C₆₀Pt(dppp)/GaAs 复合电极在四种介质电对的光生电压均明显增大.同时对于 n + n 型异质结复合电极,由于产物的禁带宽度比较大(>1.5eV),在光照条件下首先吸收太阳光谱中波长比较短的光而导致电子跃迁,产生光生载流子,其光化学过程如下:



而本征的 GaAs 禁带宽度较小(<1.4eV),则吸收太阳光中波长较长的光,显然这种复合电极更能有效地利用太阳能的光谱带,复合电极具有更大的光电转换性能.

C₆₀Pt(dppp)/GaAs 电极在四种不同的介质电对中具有不同的光伏效应值,其中 BQ/H₂Q 的光伏效应值最大,该电对的光生电压最大值达到 371mV,光生电流 16μA,其次是 O₂/H₂O,光生电压和光生电流最大值分别为 328mV 和 4.3 μA,第三是 I₃⁻/I⁻,ΔV 和 ΔI 的最大值分别为 287mV 和 33 μA,为此,对 C₆₀Pt(dppp)来说,BQ/H₂Q 是较好的介质电对.不同氧化还原电对对 C₆₀Pt(dppp)/GaAs 电极光伏效应的影响主要是由介质电对的费米能级高低不同引起的.当 C₆₀Pt(dppp)与不同费米能级的介质溶液接触时,达到平衡的电极费米能级 E_{F(O/R)}在不同介质中的位置不同,因而与受光后的准费米能级 E_{F(O/R)*}的差值 ΔV 也就不同,显然电极在 BQ/H₂Q 电对中的差值最大,所以在 BQ/H₂Q 电对中复合电极具有较大的光生电压,因不同介质电对的闭路电阻相同,光生电流也较大.

从表 2 中数据看出,复合电极上的 C₆₀Pt(dppp)薄膜厚度不同,产生的光生电压 ΔV 和光生电流 ΔI 的数值也不同,以 O₂/H₂O 为例,当薄膜厚度 δ 为 0μm 时的 ΔV 和 ΔI 值较小,分别为 190mV 和 3.5μA,随着 δ 的增大,ΔV 和 ΔI 值增大,当 δ 为 1.0μm 时两者的数值达到最大,此后 δ 进一步增大,ΔV 和 ΔI 值迅速减小.显然 C₆₀Pt(dppp)薄膜厚度对光伏效应值有显著的影响,当厚度从 0 开始增大时,一方面产生光生载流子的 C₆₀Pt(dppp)分子增多,复合电极内电子和空穴的浓度上升,光伏效应值增大,另一方面,电子和空穴浓度增大必然导致电子-空穴复合几率增大,使电子空穴浓度保持在一稳定值,然而随着薄膜厚度的增大,无疑将大大增加电极的电阻,导致光电流的下降和光伏效应的减小,当薄膜厚度增加到 1μm 时,光伏效应从小达到最大,此时,前一因素起主导作用,当厚度大于 1μm 后,光伏效应随厚度增大而迅速下降,此时后一因素起主导作用.

表 2 不同氧化还原电对与不同 C₆₀Pt(dppp)厚度下的光伏效应(PVE)
Table 2 Value of photovoltaic effects of C₆₀Pt(dppp)-GaAs in different redox couples with different thicknesses of C₆₀Pt(dppp)

Redox couples	PVE	Film tthickness, δ/μm					
		0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
BQ/H ₂ Q	ΔV/mV	50	277	245	371	305	283
	ΔI/μA	3.0	14.0	5.5	16.0	2.0	2.0
I ₃ ⁻ /I ⁻	ΔV/mV	147	278	287	187	140	138
	ΔI/μA	20.0	20.0	33.0	12.0	5.5	6.0
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	ΔV/mV	31	173	180	161	129	133
	ΔI/μA	10	27	30	20	17	12
O ₂ /H ₂ O	ΔV/mV	190	242	324	328	215	201
	ΔI/μA	3.5	4.0	8.5	4.3	3.9	3.2

3 结论

合成了新型富勒烯金属配合物 $C_{60}Pt(dppp)$, 采用质谱、元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱等手段进行了表征, 表明产物的中心金属 Pt 以 η^2 形式与 C_{60} 组成配合物. 该配合物与 GaAs 组成 $C_{60}Pt(dppp)/GaAs$ 复合电极后能更有效地利用太阳能的光谱带, 具有更大的光电转换性能, 其光伏效应值主要受介质电对和薄膜厚度的影响, 在 BQ/H₂Q 电对中具有较大的光生电压, 其最大值达到 371mV, 光生电流 16 μ A; 薄膜厚度 δ 为 1 μ m 时, 光生电压和光生电流达到最大值.

参考文献:

- [1] Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* *Nature*, 1985, **318**: 162-163.
- [2] Francis D Souza, Eranda Maligaspe, Paul A Karr, *et al.* *Chem. Eur. J.* 2008, **14**(2): 674-681.
- [3] Tohru Shiga, Tomoyoshi Motohiro. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(6): 1204-1208.
- [4] Hiroshi Imahori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2007, **80**(4): 621-636.
- [5] Robert Koeppel, N Serdar Sariciftci, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2005, **87**(24): 244102/1-244102/3.
- [6] Segura J L, Martin N, Guldi D M. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**(1): 31-47.
- [7] Nazario Martin, Luis Sanchez, *et al.* *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**(10): 1015-1024.
- [8] Serap Günes, Helmut Neugebauer, Niyazi Serdar Sariciftci. *Chem. Rev.*, 2007, **107**(4): 1324-1338.
- [9] Barry C Thompson, Jean M J. Fréchet. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**(1): 58-77.
- [10] 於黄忠, 彭俊彪. 高等学校化学学报, 2007, **28**(12): 2359-2363.
- [11] Lenes M, Koster L J A, *et al.* *Applied Physics Letters*, 2006, **88**(24): 243502/1-243502/3.
- [12] Kin J Y, Lee K H, Coates N E. *et al.* *Science*, 2007, **317**: 222-225.
- [13] 杨瑞娜, 谢文刚, 林昆华, 等. 河南科学, 1994, **12**(2): 99-104.
- [14] Youichi Ishii, Hidenori Hoshi, Yasushi Hamada, *et al.* *Chem. Lett.*, 1994, (4): 801-804.
- [15] Jonathan P Hare, T John Dennis, Harold W Kroto, *et al.* *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1991, (6): 412-413.