## 中-位四(邻-硝基苯基)四苯并卟啉合锡(IV)

# 配合物的光敏化作用

杨水彬\*\* 蔡乃才 任建国\* 秦子斌

(武汉大学化学系,武汉 430072)

(南京大学配位化学国家重点实验室,南京 210093)

本文报道中位-四(邻-硝基苯基)四苯并卟啉合锡(IV)配合物(简记为 Sn(IV)TP(*o*NO<sub>2</sub>) TBPC<sup>1</sup>2 或 Sn(IV)TBP)的光谱特征及其光敏化作用。在本工作的光电化学电池中,经该化合物修 饰的*n*-TO<sub>2</sub> 电极和 Pt 电极,对紫外可见光的敏化作用,前者的响应时间为 10 秒,最大光生电压为 39 mV,后者的响应时间为 48 秒,最大光生电压为 12 mV;对可见光的敏化作用,前者的响应时间 为 7 秒,最大光生电压为 22 mV,后者的响应时间为 35 秒,最大光生电压为 7 mV。

#### 关键词: 四苯并卟啉锡(IV)配合物 光敏化作用 光生伏特效应

太阳能的转化、储存及利用一直是人们十分感趣的课题之一。人们应用光伏打电池 光 合成电池和光催化电池(统称为光电化学电池)将太阳光能转换为电能和化学能的研究已有 许多报道<sup>[1]</sup>。但是,当用 *n*-型 T D<sub>2</sub> 半导体构成光伏打电池时,由于 *n*-T D<sub>2</sub> 电极材料只能利用 光子的能量在 3.0 e V. 以上(即波长 380 nm 以下)的光,而地球表面上太阳光谱中总能量的 95% 都处于这个值以下,所以 T D<sub>2</sub> 不能有效地利用太阳能。但是,若用一种光敏性物质对 T D<sub>2</sub> 进行修饰,就能有效地利用太阳光能。因此,寻找新的光敏性化合物并研究其光谱特征 及光电化学性质,也是太阳能转换及利用的一个重要研究方面。本文报道一种新合成的光敏 性化合物中位-四(邻-硝基苯基)四苯并卟啉合锡(IV)配合物(简记为 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC b 或 Sn (IV) TB P)的光谱特征及其光生伏特效应。

## 实验部分

#### 一. 仪器及试剂

仪器 UV-240 型紫外可见自动记录式分光光度计(日本岛津公司);N icolet 170SX 型 FT 红外光谱仪(英国菲利浦公司);RT-540 型荧光光谱仪(日本岛津公司);MOD1106 型自 动元素分析仪(意大利Carb erba 公司)。

<sup>\*</sup> 收稿日期: 1995-05-10。

国家自然科学基金资助课题

<sup>\*</sup> 通讯联系人。

<sup>\*\*</sup> 第一作者:杨水彬, 男, 29岁, 硕士, 现为湖北省黄岗师专化学系讲师。研究方向:大环配体配合物的合成及性质研究。

试剂 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC ½ (分子式为 SnC<sub>60</sub>H<sub>32</sub>N <sub>8</sub>O <sub>8</sub>C ½) 为本室新合成<sup>[2]</sup>, 元素分 析结果[测定值(计算值)]: C, 60 03 (60 93); N, 8. 67 (9. 40); H, 2. 31 (2. 71); py (吡啶), DM F (二甲基甲酰胺), DM SO (二甲亚砜), CH<sub>2</sub>C ½, SnC ½ · 2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CHC ½, CH <sub>5</sub>OH, N aOH, KOH, 盐酸均为市售, 纯度为分析纯。

0.1 mol/L H2SO4+ 0 01 mol/L SnCb 及 0.1 mol/L 盐酸均用二次蒸馏水配制。

测试荧光光谱用的CH<sub>2</sub>C<sub>b</sub>, 先用无水硫酸钠除去大部分水, 再加入少量C<sub>a</sub>C<sub>b</sub>回流1小时, 减压蒸馏, 收取 80% 的中间馏分。

 $\square$  Sn (IV) TP (o-NO<sub>2</sub>) TB PC b 的光生伏特效应的测定装置

1. n-T D2 及 Pt 电极的表面修饰

(1)*n*-TD<sub>2</sub> 多晶电极的制备: 取厚度为 0.3 mm、面积为 2 cm × 1 cm 和纯度为 99% 的钛 片, 放在 10% 草酸溶液中煮 30 分钟, 然后依次用蒸馏水和无水乙醇仔细清洁表面, 而后放在 温度为 1100 的还原焰中灼烧 0.5 小时, 待其冷却后, 放入石英管中, 在氩气氛中加热至 700 , 保温 1 小时, 钛片表面即生成铁灰色致密的氧化膜。该氧化膜为 *n*-TD<sup>2</sup><sup>[3]</sup>。

(2) *n*-T D<sub>2</sub> 电极的表面修饰: 配制 4 × 10<sup>-4</sup> mol/L 的 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC L 氯仿溶 液, 将面积为 1 × 2 cm<sup>2</sup> 的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极垂直浸入此溶液中, 待氯仿挥发后, 在 *n*-T D<sub>2</sub> 电极表面 涂附了一层很薄的淡绿色的 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC L, 即得 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC L 的修 饰电极。

2. Pt 电极的表面修饰

配制 0.05% 的 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC <sup>1</sup> 的氯仿溶液,将面积为 1 cm × 2 cm 的铂电极 浸入此溶液中,迅速取出,待氯仿挥发后,再重复上述过程 4-5 次,在铂电极表面涂附了一层 很薄的淡绿色 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC <sup>1</sup> 薄膜,即成 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC <sup>1</sup> 修饰的铂电 极。

3. 测定光生伏特性的实验装置

测量仪器及装置见文献<sup>[4]</sup>,将已修饰的n-T D<sub>2</sub> 电极(或修饰的 Pt 电极)同 Pt 辅助电极组成一个光电化学电池,以 0.1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+ 0.01 mol/L SnCb 的溶液为电解液:

n-T D<sub>2</sub> |Sn (IV) TP (o-NO<sub>2</sub>) TBPC  $b_2$  |0 1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0 01 mol/L SnC  $b_2$  |Pt

或

Pt  $Sn(IV)TP(o NO_2)TBPC \ge 0 1 mol/L H_2SO_4$ , 0 01 mol/L  $SnC \ge Pt$ 

用光照射石英吸收池中的修饰电极后, 光电池回路有光电流流过, 其光电压经RDE 恒 电位仪及锁相放大器(128A)后输出到函数计录仪的 y 轴。测试温度为室温。所用光源为 250W 卤钨灯, 可发射出紫外可见光, 经石英透镜聚焦后再射向修饰电极。所用可见光系用玻 璃滤光片滤去紫外光而得到。实验所测得的光强度数据均指电极片处的光强度。实际上, 由 于石英吸收池及溶液对光的吸收, 修饰的 *n*-T O<sub>2</sub> 电极(或修饰的铂电极)吸收光的强度比记 录的光强度数据要小。

### 结果与讨论

一. 中位四(邻-硝基苯基)四苯并卟啉合锡(IV)配合物的光谱特征

1. 红外光谱及振动频率归属

 $Sn(IV)TP(o-NO_2)TBPCh 红外光谱各振动频率之归属列于表 1。为便于比较,表 1 中同时列入了H_2TP(o-NO_2)TBP 的红外光谱数据。$ 

表1 H<sub>2</sub>TP(o<sup>-</sup>NO<sub>2</sub>)TBP 及其 Sn(IV) 配合物的红外光谱数据

com p d	$\mathcal{V}C = N$ O $\mathbf{\Gamma}$ $\mathcal{V}C = C$	bone vib. of TBP ring	б-н	₩- н	<b>)</b> С- N	<b>б</b> - н	₩- н	₩02
H <sub>2</sub> TBP	1648	1059 m	1243m	3100m		760vs		1475s
	1610vs		1168w	2972m	1452s	740s	3448b	
	1389m	837m	1104s	2923w		710m		1331s
SnTBP	1602w	1058s	1242s	292 lm		702s		1487m
	1556m		1116s	3041w	1420s	730s		
	1299m	835m	1202m	2851w		758vs		1331m

Table 1 IR Spectral Data of H<sub>2</sub>TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TBP and Its Sn (IV) Coordination Compound

与H<sub>2</sub>TP(*o*-NO<sub>2</sub>)TBP 的红外光谱数据相比较, Sn (Ⅳ)TP(*o*-NO<sub>2</sub>)TBPC ½ 红外光谱图 中, 频率为 w- H的伸缩振动峰消失, 频率为 vc- N的峰向低波数方向有较大的移动。这说明卟 啉环的四个N 与 Sn (Ⅳ)配位。

2. 电子吸收光谱

Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC *b* 及 H<sub>2</sub>TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB P 在不同溶剂中的吸收光谱数据列于表 2。

表 2 H<sub>2</sub>TP ( $\sigma$ NO<sub>2</sub>)TBP 及其 Sn (IV) 配合物的电子光谱 [ $\lambda_{\text{max/mm}}$  ( $\epsilon$ /10<sup>-3</sup>)]

Table 2 Electronic Spectra of H<sub>2</sub>TP ( $\sigma$ NO<sub>2</sub>) TBP and Its Sn ( $\mathbb{N}$ ) Coordination Compound [ $\lambda_{\text{nax/m}}$  ( $\epsilon/10^{-3}$ )]

com p d	abs band	CH 2C 12	DM SO	DM F	ру
		660(51.4)	660(43 2)	660(47.3)	660(51.1)
		613(62 7)	613(51.3)	614(57.2)	613 (59. 2)
	Q	605(65.3)	605(54.2)	605(61.3)	605(62 3)
U.TD D		597(63 2)	598(49.1)	598(57.2)	598(57.1)
H21DF		572(16 7)	571 (5.2)	571(12 7)	568(11.2)
		430(103 5)	430(105)	430(113)	430(112)
	В	412(91.7)	411(63 2)	412(85.0)	412(71.5)
		370(21.3)	387(sh)	388(21.2)	388(14.6)
	0	641 (39. 5)	638(38 2)	638(38 2)	640(21.0)
	Q	590(3 29)	584(6 58)	588(6 58)	590(3 29)
SnTBP	D	433 (147)	433(159)	432(149)	436(165)
	В	408(43 4)	403(40 1)	406(38 2)	410(39.5)

由表 2 的数据可见, Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC <sup>1</sup> 在可见光部分,有两个明显的吸收带,吸收强度较大,且溶剂对吸收波长的影响很小。这是因为 Sn (IV) 的轴向第一配位层配位原子始终是氯原子的缘故。因此,该化合物作为光敏材料应用范围较广。

· 118 ·

3. 荧光光谱

在 400~750 nm 波长范围, Sn (IV) TP (o-NO<sub>2</sub>) TB PC b 出现单重发射谱带, 其中, 激发波 长为 543.5 nm, 发射峰波长为 646.4 nm。它应归属于卟啉环  $\pi$ 电子体系的第一激发单重态  $e_g(\pi^{\circ})$  基态  $a_{1u}(\pi)$  的跃迁。

二.光生伏特效应

1. 修饰的 n-T O2 电极体系

在紫外可见光照射下的光生伏特性对光照时间的依赖性见图 1, 在可见光照射下的光生 伏特性对光照时间的依赖性见图 2。

图 1、2 清楚表明, 修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极的光电位在紫外可见光和可见光照射后分别在 10 秒钟和 7 秒钟左右即达到最高值, 随后几乎不随时间而变化, 除去光照后, 电极的光电位很快 下降, 最后达到光照前的电位水平即暗电位。上述情况表明 *n*-T D<sub>2</sub> 修饰电极的光电位是可逆 的。



图 1 修饰的 T D<sub>2</sub> 电极的光生电位对紫外可见光 照时间的依赖关系





图 2 修饰的 T D 2 电极的光生电位对可见光照时 间的依赖关系

对同一修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极进行反复光照和除去光照, 其光电位和暗电位没有明显的变 动并具有良好的重复性。从图 1、2 还可以看出, 修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极的光电位在紫外可见光照 射下相对于暗电位为 39 mV, 在可见光照射下为 22 mV。由此可见, 修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极不但 对紫外光有吸收, 而且对可见光也有吸收, 表明 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TB PC <sup>1</sup>2 对光具有较好的 敏化性。

2. 修饰的 Pt 电极体系

以修饰的 Pt 电极代替修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极, 按照上述相同的方法进行实验。其结果是修 饰的铂电极在紫外可见光和可见光照射下分别在 48 秒钟和 35 秒钟左右可达到最高值(见图 3,4)。相对于暗电位, 其光电位分别为 12 mV 和 7 mV。故修饰的铂电极对紫外和可见光均 具有敏化性。进一步实验还发现, 修饰的铂电极的光电位同样是光可逆的, 且表现出良好的 重复性。

Fig. 2 Dependence of photovoltage potential of modified n-TD<sub>2</sub> electrode on the illumination time of visible light illumination value: 3 75 × 10<sup>4</sup> m/m<sup>2</sup>







#### 3. 光敏性产生的机理



- 图 4 修饰的 Pt 电极的光生电位对可见光照时间 的依赖关系
- Fig 4 Dependence of photovoltage potential of modified Pt electrode on the illumination time of visible light illumination value:  $3.75 \times 10^4$  m/m<sup>2</sup>

在半导体 *n*-T D<sub>2</sub> 上光的 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TBPC h 敏化过程, 由图 5 示意。*n*-T D<sub>2</sub> 的带隙(价带至导带之间的禁带的宽度)  $E_g$  为 3.0 eV. 当 *n*-T D<sub>2</sub> 表面未修饰光敏性化合物且太阳幅度 h <  $E_g$  时, *n*-T D<sub>2</sub> 价带的电子不可能激发至导带, 因而光电化学电池回路无电流流过。若 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TBPC h 以一薄层的形式涂复于 *n*-T D<sub>2</sub> 半导体表面上, 则受 h <  $E_g$  的光(即可见光)激发时, 光敏剂的电子可以从低能量的  $\pi$  成键轨道跃迁至高能量的  $\pi$  反键轨道 (见图 5 的), 而后, 处于高能级的一个电子被注入 *n*-T D<sub>2</sub> 的导带(见图 5 的), 在此过程中它被氧化为 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TBPC f (以D<sup>+</sup> 代表)。因溶液中有还原剂 Sn<sup>2+</sup> (以R 代表)存在, 它能将D<sup>+</sup> 还原, 使D 再生(见图 5 的), 而R 转变为O (即 Sn<sup>4+</sup>); 当电子由外电路到达辅助电极 Pt 时,O (即 Sn<sup>4+</sup>) 又变成 R (即 Sn<sup>2+</sup>), 于是, 上述光电化学电池回路的电子传递就可以在可见光照射下持续进行, 从而太阳光能转变为电能, 而电极及溶液的组成均不改变。



图 5 在修饰的 n-TD2 电极上的光敏化过程示意图 Fig 5 Process of photo-sensitization on the modified n-TD2

对于修饰的 Pt 电极, 当铂片修饰的一层 Sn (IV) TP (*o*-NO<sub>2</sub>) TBPC ½ 膜受光激发后, 它 把电子传递给 Pt 基体, 在此过程中它就成为 氧化的离子, 因溶液中有具还原性的 Sn<sup>2+</sup>, 能 将其阳离子还原, 使其再生, 于是使此过程的 电子传递得以进行, 因 Pt 基体上具有过量的 电子, 它所产生的电位与除去光照时的电位 (暗电位)之差值, 即为光电位。在此实验过程 中, 若将电解液改为的 0.1 mol/L HCl, 则无 光电位产生, 由此可以证实上述机理是正确 的。 4. 修饰的 n-T D2 电极与修饰的 Pt 电极的光敏性比较

(1) 对光照时间的依赖性: 实验结果表明, 修饰的 *n*-T D<sup>2</sup> 电极对时间响应较修饰的铂电 极快, 前者在紫外可见光照射下只需 10 秒钟左右即达到最高值, 后者则要 48 秒钟左右; 在可 见光照射下, 前者仅需 7 秒钟, 后者是 35 秒钟左右。这是由于它们的光电位产生的机理不同 所致, 对于 *n*-T D<sup>2</sup> 修饰电极, 电子是转移到 *n*-T D<sup>2</sup> 半导体导带中, 而对于铂修饰电极, 电子 是传递给 Pt 基体, 前者的传递较后者快, 故前者响应也较快; 两种修饰电极对紫外可见光和 可见光的响应的时间比值均接近于 10 7, 说明修饰的膜是可靠的。

(2) 光电位的比较: 修饰的 *n*-T D<sub>2</sub> 电极上的光电位数值较修饰的铂电极上的要大。在紫 外可见光照射下, 两者分别为 39 mV 和 12 mV; 在可见光照射下则为 22 mV 和 7 mV。两者 光电位大小的不同是由于光电位产生的机理不同的缘故, 在修饰电极上光电位产生的机理 前面已详细讨论过。此外, Pt 修饰电极上的光电位比较小, 还应归因于金属在受激态的猝灭 能力, 即这种受激态在表面上或很接近于表面处能被电子或能量传递者猝灭<sup>[5,6]</sup>。

#### 参考文献

- [1] 巴德, A.J., 福克纳, L.R. 著, 谷林 锳等译, 电化学方法, 化学工业出版社, 727 页(1986).
- [2] 杨水彬, 武汉大学硕士学位论文, (1993).
- [3] 陈年友、蔡乃才、彭正合、秦子斌,功能材料,,24(1),51(1993).
- [4] 蔡乃才、董庆华, 材料保护, 12, 7(1990).
- [5] Chandross, E. A., Visco, R. E., J. Phys Chem, 72, 378(1968).
- [6] Kuhn, H., J. Chen. Phys., 53, 101(1970).

# PHO TO SENS IT IZAT DN OF THE COM POUND OF Sn(IV) w ITH M ESO - TETRAK IS (0-N ITROPHENYL ) TETRA BENZOPO RPHY R IN

Yang Shuibin CaiNaicai Ren Jianguo Qin Zibin

(Department of Chemistry, W uhan University, W uhan 430072,

S tate Key L aboratory of Coordination Chan istry, N anjing University, N anjing 210093)

The paper reports the IR spectrum, electronic spectrum, fluorescence spectrum and photosensitization of the compound of Sn (IV) with mesotetrakis (*o*-nitrophenyl) tetrabenzoporphyrin[abbr Sn(IV) TP(*o*-NO<sub>2</sub>)TBPC<sub>2</sub>]. To the photovoltaic effect of UV -vis light, the responding time is 10 sec and maximum photovoltage potential is 39 mV for modified *n*-TD<sub>2</sub> electrode by the compound in the photogalvanic cell, 48 sec and 12 mV for modified Pt electrode. To the photovoltanic effect of visible light, 7 sec and 22 mV for modified *n*-TD<sub>2</sub> electrode, 35 sec and 7 mV for modified Pt electrode

Keywords coordination compound of tetrabezoporphyrin with Sn (IV) photosen sitization photovoltaic effect