

C₆₀Pt(BINAP)金属配合物的合成表征与光电性能研究

覃世辉^{1,2} 吴振奕^{*,1} 杨绳岩¹ 詹梦熊¹

(¹ 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

(² 广西河池学院化学与生命科学系, 宜州 546300)

摘要: 本文利用配体取代法合成了 C₆₀Pt(BINAP)新型富勒烯磷金属配合物, 采用质谱、元素分析、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、光电子能谱等对该产物进行了表征, 并测定了其在光化学电池中的光伏效应。光伏效应测试结果表明: 在 BQ/H₂Q 与 I₃/I⁻ 介质溶液中镀膜厚度为 1~2 μm 时, 具有较好的光电转换性能, 光生电压值最高达 358 mV。

关键词: 富勒烯; 联萘二苯膦; 金属配合物; 光伏效应

中图分类号: O614.82*6; O613.71; O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1626-05

Synthesis and Characterization and Photoelectric Property of Fullerene Complex C₆₀Pt(BINAP)

QIN Shi-Hui^{1,2} WU Zhen-Yi^{*,1} YANG Sheng-Yan¹ ZHAN Meng-Xiong¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

(² Department of Chemistry and Life Science, Hechi University, Yizhou, Guangxi 546300)

Abstract: A fullerene-phosphine metal complex, C₆₀Pt(BINAP), was synthesized by ligand substitution method. The product was characterized by MS, elemental analysis, UV-Vis, IR and XPS. The photovoltaic performances of the complex was determined in the photochemistry cell. The results showed that the fullerene-phosphine metal complex exhibited high photoelectric conversion property, especially under the conditions of BQ/H₂Q and I₃/I⁻ redox couples, and 1~2 μm of thickness of the film, the maximum value of photovoltage was 358 mV.

Key words: fullerene; BINAP; metal complexes; photoelectric effect

自从 1985 年 Kroto 等发现 C₆₀^[1]以来, C₆₀ 分子独特的结构及物理和化学性质, 引起了化学家们极大的关注。富勒烯金属衍生物^[2], 由于具有显著的光物理、光化学特性^[3~5], 致使人们纷纷投入到这类配合物的合成及性质研究中, 其中含苯基膦的富勒烯金属配合物以其高度的稳定性及广泛的应用前景吸引了人们极大的注意。这类配合物特殊的空间及电子结构使其具有特殊的性能, 在光电转换、催化、医药及材料等方面具有十分广泛的潜在应用前景^[6]。因此合成新型 C₆₀-膦类配合物、深入研究他们的性能, 对富勒烯作为功能材料的应用开发具有重要的

意义。本文选取具有共轭体系的双齿膦(2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-二萘, BINAP)及 C₆₀ 为配体合成了新的富勒烯磷金属配合物 C₆₀Pt(BINAP), 采用质谱、元素分析、紫外-可见吸收光谱、红外吸收光谱、光电子能谱等手段对其进行了表征, 研究了它在光化学电池中的光电转换性能。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

试剂: 2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-二萘(BINAP, 纯度 ≥ 99%, 石家庄市圣佳化工有限公司)、二甲亚砜

收稿日期: 2008-03-24。收修改稿日期: 2008-05-30。

福建省自然科学基金资助项目(No.E04100001, E0110002)。

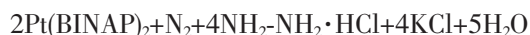
*通讯联系人。E-mail: zywu@xmu.edu.cn

第一作者: 覃世辉, 男, 38 岁, 硕士, 讲师; 研究方向: 配位化学。

(DMSO, A.R.)、水合肼(A.R.)、无水乙醇(A.R.)、乙醚(A.R.)、氢氧化钾(A.R.)、四氯铂酸钾、正己烷(A.R.)、甲苯(A.R.)、高纯 N_2 气、 C_{60} (99%, 武汉大学三维碳簇材料有限公司)、中性氧化铝(柱层析用, 200~300 目(48~75 μm))。

1.1.1 中间物 $Pt(BINAP)_2$ 的合成

反应方程式:



步骤: 在 100 mL 的三颈瓶中加入 0.05 g K_2PtCl_4 固体和 0.15 g 的 BINAP, 用氮气冲洗 3 次。保持 N_2 气氛, 加入 1.5 mL 的 DMSO 溶液, 混合搅拌, 油浴加热至约 140 $^{\circ}C$, 混合液变浅绿色。继续搅拌 20 min, 然后慢慢滴入 0.05 mL (0.056 g) 50% 水合肼, 溶液即刻变为暗红色^[7]。继续搅拌 10 min, 撤去油浴, 继续冲氮保护, 冷却, 得暗红色清澈溶液。加入 15 mL 甲苯, 然后用 2~3 mL 的蒸馏水萃取其中的 DMSO(约 3~4 次), 收集有机层溶液。再将该溶液旋转蒸发, 真空干燥, 得暗红色固体 60 mg, 产率 34.7%。

1.1.2 产物 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的合成

反应方程式:



步骤: 在 100 mL 的三颈瓶中加入 20 mg 的 $Pt(BINAP)_2$ 暗红色固体粉末, 用氮气冲洗 3 次。在 N_2

气氛下, 将 15 mL 溶有 10 mg C_{60} 的甲苯溶液加入到三颈瓶中, 溶液变墨绿色, 继续搅拌 3 h(如反应不发生, 可加入 1~2 滴的水合肼)。过柱, 收集墨绿色溶液, 减压蒸馏, 将溶液浓缩至干, 得墨绿色固体, 真空干燥, 得产物 $C_{60}Pt(BINAP)$ 12 mg, 产率 56.2%。

1.2 产物表征

采用 Finnigan LCQ 型质谱仪对产物进行质谱分析, 喷雾电压为 5.0 kV, 加热毛细管温度为 300 $^{\circ}C$, 壳气为高纯 N_2 , 壳气流速为 35 arb(Finnigan 气体相对流速), 样品配成甲苯溶液进样, 每次进样 5 μL 。产物的元素分析采用意大利 Carbo Erba-1110 型元素分析仪。以 KBr 压片法在美国 Nicolet AVATER FTIR360 红外光谱仪上测得产物的红外光谱。以 THF 为溶剂, 在日本岛津 2501PC 型紫外-可见分光光度计上测得产物的紫外可见光谱, 其光电子能谱在美国 QUANTUM 2000 SCANNING ESCA MICROPROBE 能谱仪上测得。

2 结果与讨论

2.1 产物的组成与结构

$C_{60}Pt(BINAP)$ 的质谱图见图 1, 其中 1538.1 为 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的分子离子峰, 与配合物化学式量计算值 1538.3 吻合。

产物的元素分析实验值 (C: 79.95%, H: 2.16%) 与计算值 (C: 81.14%, H: 2.08%) 基本相符。

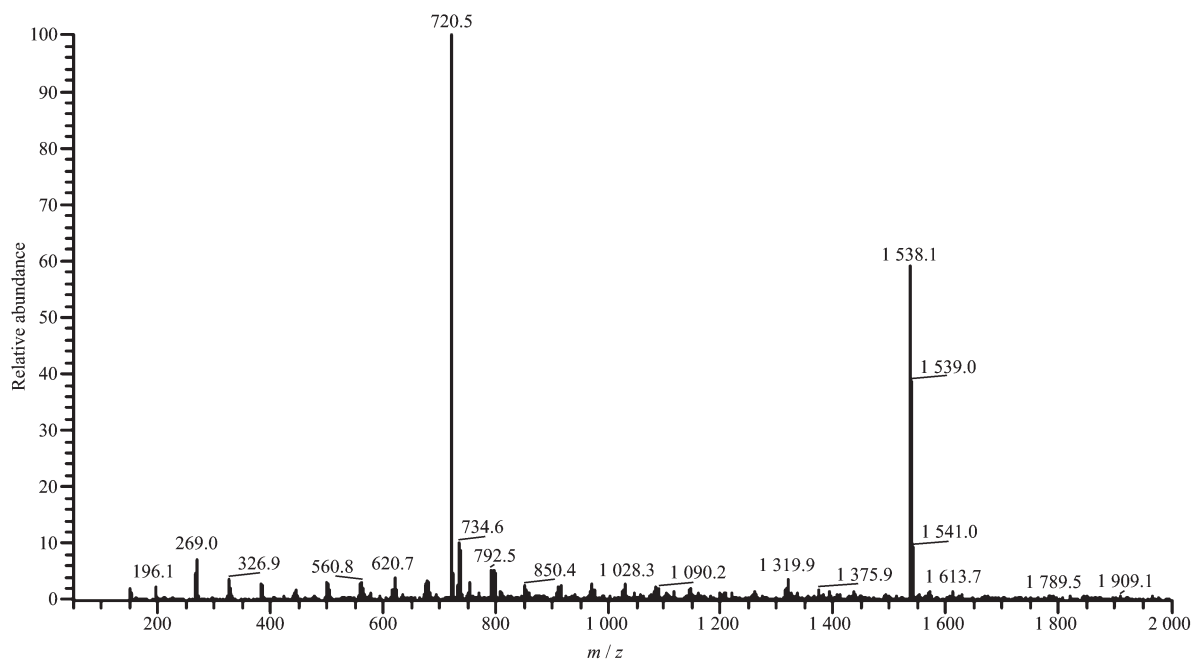


图 1 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的质谱图

Fig.1 Mass spectrum of $C_{60}Pt(BINAP)$

形成配合物后,配体和 C_{60} 的紫外可见光谱发生了明显的变化,配体在 292.5 nm、 C_{60} 在 531.7 nm 处的吸收峰消失, C_{60} 在 330.2 nm 处的吸收峰向长波方向移动,而产物 $C_{60}Pt(BINAP)$ 在(245.9、332.1、446.1、647.8 nm)等处出现 4 个新的吸收峰(图 2),证明新合成出的配合物是以 η^2-C_{60} 形式与金属配位^[8]。

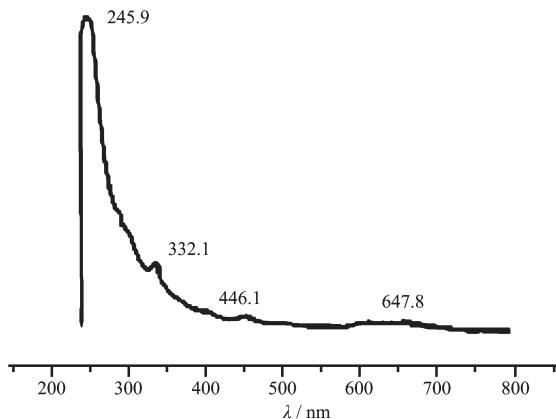


图 2 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的紫外可见光谱图

Fig.2 UV-Vis spectrum of $C_{60}Pt(BINAP)$

$C_{60}Pt(BINAP)$ 的红外光谱(见图 3)保留了 C_{60} 和二苯基膦配体的部分特征吸收峰^[9,10],其中 1 435、1 185、574、521 cm^{-1} 处吸收为 C_{60} 特征吸收,874、814、745、697 cm^{-1} 等峰为膦配体(BINAP)吸收。底物的部分吸收峰在产物的红外光谱图中消失,同时一些吸收峰的位置和相对强度发生了变化,如中间产物 $Pt(BINAP)_2$ 在 1 636、1 480、1 309 cm^{-1} 等处特征峰分别向低波数移至 1 629、1 458、1 306 cm^{-1} ,这是因为金属有机基团 $Pt(BINAP)$ 上的电子向 C_{60} 转移,使其自身电子密度下降所致。以此同时,产物的图谱出现了一些纯 C_{60} 和 BINAP 所没有的新的吸收峰。证明了目标产物 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的生成。

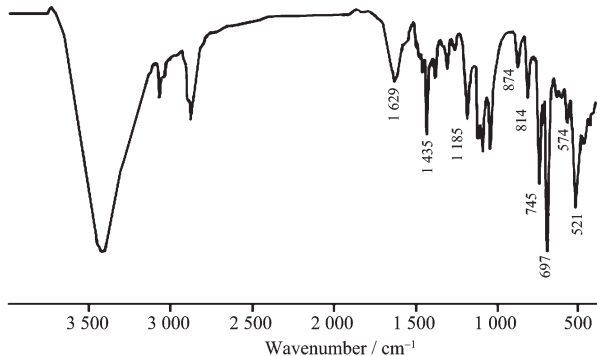


图 3 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的红外光谱图

Fig.3 IR spectrum of $C_{60}Pt(BINAP)$

采用光电子能谱仪测得产物的光电子能谱(见图 4)。 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的 $Pt4f_{7/2}$ 的电子结合能为 72.64

eV,该值在单质 $Pt(0)$ 的 $4f_{7/2}$ 的电子结合能(71.00 eV)和与具有类似配位环境的 $Pt(PPh_3)_2Cl_2$ 的 $4f_{7/2}$ 的电子结合能(72.80 eV)之间,可推知,该产物中心金属 Pt 为 +1~+2 价,呈较低价态。这可能是由于 Pt 的第一电离势大,一方面易接受电子对形成强的 σ 键,而另一方面因其半径较大,具有较强的电子反馈的能力,能反馈较多的电子到 C_{60} 的 π 反键轨道上形成 π 键。因此 Pt 的氧化态接近 +2 价。两种键的协同作用使 Pt 可与 C_{60} 形成较稳定的 $\sigma-\pi$ 键配合物。

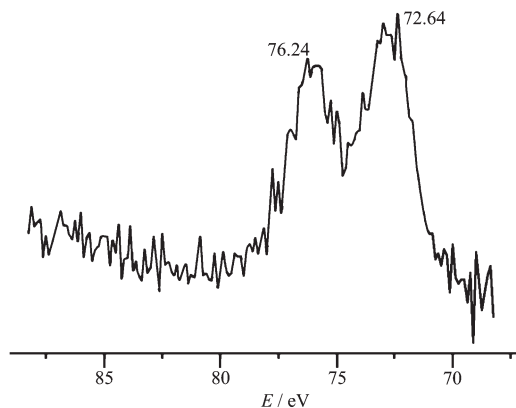


图 4 $C_{60}Pt(BINAP)$ 的 $Pt4f$ 的光电子能谱

Fig.4 XPS spectrum of $Pt4f$ in $C_{60}Pt(BINAP)$

综上所述,目标产物 $C_{60}Pt(BINAP)$ 以已合成, C_{60} 是以 $\sigma-\pi$ 的配位方式与中心金属结合,形成 η^2 型的富勒烯金属配合物。经推断,产物的可能结构如图 5 所示。

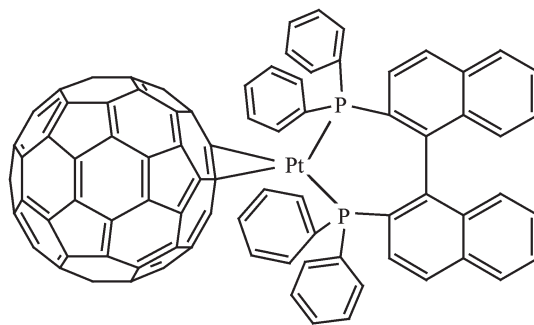


图 5 产物结构示意图

Fig.5 Diagram of the $C_{60}Pt(BINAP)$

2.2 光电性能研究

2.2.1 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 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KCl (O_2/H_2O) 溶液、0.001 $mol \cdot L^{-1}$ $I_3^-/0.1$ $mol \cdot L^{-1}$ I^- 溶液、0.1 $mol \cdot L^{-1}$ $Fe(CN)_6^{3-}/0.1$ $mol \cdot L^{-1}$ $Fe(CN)_6^{4-}$ 溶液和 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ BQ(苯醌)/0.01 $mol \cdot L^{-1}$ H_2Q (氢醌)溶液。

2.2.2 研究电极的制作

GaAs 单晶片背面以金属钢作欧姆接触, 正面用“311”表面处理液($V_{\text{浓H}_2\text{SO}_4}:V_{\text{H}_2\text{O}_2}:V_{\text{H}_2\text{O}}=3:1:1$)溶液进行化学抛光处理, 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。镀膜厚度可由 $d=cV/\rho S$ 计算得到, c : 镀液浓度($\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$); V : 镀液体积(mL); ρ : 配合物的密度($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 取作 $1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; S -GaAs 电极面积(cm^2), 在我们的测试中为 1 cm^2 。

2.2.3 光化学电池(PEC)三电极体系

研究电极为 C₆₀Pt(BINAP) 与 GaAs 形成的复合光电极, 辅助电极为铂片(电极面积为 1 cm^2), 参比电极为饱和甘汞电极。

2.2.4 测量装置

检测装置见文献^[1], 用 FL-35 型氙灯作光源, 经凸透镜组聚焦到 GaAs 电极表面, 其表面的感光强度约为 $0.05\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。以精密型数字万用表测定电压, 以 C₄₁- μA 微安计测定电流。

2.2.5 测定方法

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 $\Delta I=I_{sc}-I_d$ 。

2.2.6 测量结果

通过上述装置和测量方法, 测量了合成产物 C₆₀Pt(BINAP) 与 GaAs 形成的复合光电极的光伏效应。测定结果如表 1 和图 6 所示。

表 1 C₆₀Pt(BINAP)/GaAs 复合光电极的光伏效应
Table 1 Photovoltaic effect data of C₆₀Pt(BINAP)

Dielectric redox Couple	PVE	Thickness of C ₆₀ Pt (BINAP) / μm					
		0	0.5	1	2	3	4
O ₂ /H ₂ O	$\Delta V / \text{mV}$	190	270	326	280	170	160
	$\Delta I / \mu\text{A}$	3.5	3.2	8	4	3.2	1.5
I ₂ /I ₃ ⁻	$\Delta V / \text{mV}$	147	281	300	264	266	193
	$\Delta I / \mu\text{A}$	20	18	29	17	12.5	10
BQ/H ₂ Q	$\Delta V / \text{mV}$	50	238	358	243	173	232
	$\Delta I / \mu\text{A}$	3	17	17.5	15	2.5	2.5
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	$\Delta V / \text{mV}$	31	96	315	273	227	193
	$\Delta I / \mu\text{A}$	10	24	21.5	33	7.5	7

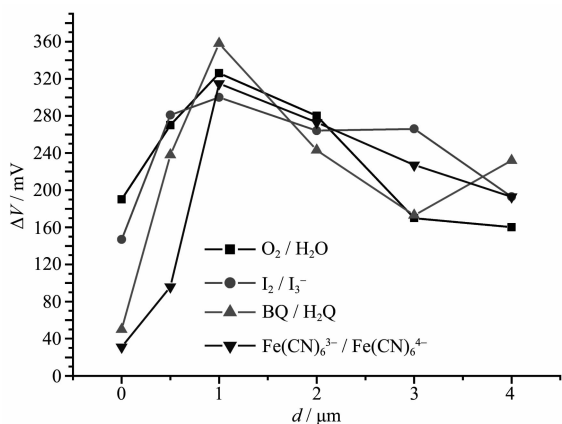


图 6 C₆₀Pt(BINAP)的光生电压

Fig.6 Photovoltaic effect voltage of C₆₀Pt(BINAP)

从图 6 可看出, 在 GaAs 电极上沉积 C₆₀Pt(BINAP)配合物后, 在 4 种介质电对中的光生电压值均比单纯的 GaAs 电极 (在表 1 中用厚度 0 表示) 明显增大, 其中光生电压最大达到 358 mV, 这说明 C₆₀Pt(BINAP)配合物具有优良的光电转化性能。这可

能是因为 BINAP 配体和富勒烯均具有众多的 π 电子, 形成配合物后, 由于存在超共轭作用, 光照下 π 电子更易流动, 形成电荷分离态的量子产率高, 因此具有较高的光伏效应值。

从测量结果还可看出, 配合物镀层厚度对光伏效应有显著的影响。当镀层厚度从 0 开始逐渐增大时, 光伏效应值迅速增大, 配合物在厚度为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 范围达到峰值, 当配合物镀层厚度继续增加时, 光伏效应值又逐渐减小。这主要是由于镀上化合物薄膜后, 同时有 3 种因素对光伏效应产生影响: (1) 将 C₆₀Pt(BINAP)配合物镀在 GaAs 电极后, 产生光生载流子的配合物分子增多, 在空间电荷区电场作用下就有更多的电子-空穴对分离, 有利于光伏效应的增大; (2) 随着镀层厚度的增大, 薄膜电阻也迅速增大, 导致光伏效应减小; (3) 镀层厚度不断增大将导致电子和空穴复合几率增大, 使光伏效应减小。当镀层厚度从 0 逐渐增加到 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 时, 有利于光伏效应增大的因素(1)起主要作用, 光伏效应逐渐增

大;当镀层厚度继续增加时,不利于光伏效应的(2)、(3)因素起主要作用,使光伏效应随着镀层厚度的增加而逐渐减小^[12]。

另外,所选的 4 种介质电对与光伏效应的大小也有密切关系。在 4 种介质电对中,光伏效应值较大的电对为 BQ/H₂Q 与 I₃⁻/I⁻,尤其在 BQ/H₂Q 介质电对中。这主要是因为介质电对能级高低与研究电极上测量的 ΔV 数值有直接的关系。当电极与介质电对溶液接触达到平衡时,其费米能级 $E_f(\text{O/R})$ 在不同的介质电对中的位置是不同的,因此它与 C₆₀Pt(BINAP)/GaAs 复合电极在光照后的准费米能级 E_f^* 之间的差距也不相同,其差值越大,则测得的 ΔV 数值也越大。由于 BQ/H₂Q 介质电对的 $E_f(\text{O/R})$ 与 E_f^* 之间的差距值比其他 3 种介质电对大,因而体系在 BQ/H₂Q 介质电对中具有更好的光伏效应。同时,由于复合电极与介质电对之间电荷在半导体/介质溶液界面及介质中的传递状况,对光伏效应也有一定的影响,也可能是这 2 种电对与复合电极能较好的匹配。

总之,实验结果表明产物 C₆₀Pt(BINAP) 具有较好的光电转换性能,尤其在 BQ/H₂Q 与 I₃⁻/I⁻ 介质溶液中,当镀层厚度为 1~2 μm 时,其光生电压值最高达 358 mV。

参考文献:

- [1] Kroto H, Heath J, O'Brien S, et al. *Nature*, **1985**,**318**:162~163
- [2] Paul J, Joseph C, Brian M, et al. *Science*, **1991**,**252**:1160~1161
- [3] Pignolet L. *Homogeneous Catalysis with Metal Phosphine Complexes*. New York: Plenum Press. **1983**.
- [4] Alyea E C, Meek D W. *Catalytic Aspects of Metal Phosphine Complexes*. ACS Advances in Chemistry Series. **1982**.196
- [5] CHEN Yuan-Yin, SHENG Rong-Shen, LIU Ying. *Chemical Research in Chinese Universities*, **1994**,**10**:338~340
- [6] WANG Xiao-Juan(王晓娟), WEI Chuan-Wan(魏传晚), LIU Chuan-Xiang(刘传湘). *Chemical Industry Times*. (Huangong Shikan), **2006**,**20**:56~61
- [7] Tominaga H, Sakai K, Tsubomura T, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**:2273~2274
- [8] Youichi I, Hidenori H, Yasushi H, et al. *Chem. Lett.*, **1994**, (4):801~804
- [9] Hare J, Dennis T, Kroto H, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, (6):412~413
- [10] CAO Jian(曹健), LIU Qing(刘清), ZHANG Guo-Bao(张国宝), et al. *Spectroscopy and Spectral Analysis* (Guangpu Xue Yu Guangpu Fenxi), **2003**,**23**(2):285~287
- [11] WU Zhen-Yi(吴振奕), DENG Xiao-Shuang(邓小双), LIN Yong-Sheng(林永生), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2006**,**22**(2):217~222
- [12] YANG Sen-Gen(杨森根), FAN Su-Hua(凡素华), LIU Jian-Yong(刘见永), et al. *Chinese J. Phys. Chem.* (Huaxue Wuli Xuebao), **2005**,**18**:654~656