

$(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 配合物的合成和光电性能研究*

林永生 庄焱 吴振奕 程大典 陈再鸿 詹梦熊 郑兰荪

(厦门大学化学系, 厦门, 361005)

摘要 在惰性气氛中由取代反应合成出 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 配合物, 在光电化学电池中测定了 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 在GaAs电极上形成的n+n型异质结光伏效应. 结果表明, 在 I_2/I_3^- 电对介质中 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 有较大的光伏效应值; 当 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的薄膜厚度为 $1\ \mu m$ 时光伏效应最大; $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 在GaAs电极上的光电转换性能是优良的.

关键词 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 配合物, 合成, 光电性能

由于 C_{70} 有比 C_{60} 更多的六面体网络, 且六面体之间交联的范围更大, 为此在光照下有更高的光量子效应^[1]. P为推电子原子, 加上其外电子层可能组成的超共轭作用, 使得以 C_{70} 与三苯基膦为配体的钯金属配合物有可能成为优良的光电转换材料. 本文首次报道了 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 配合物的合成, 并对其优良的光电转换性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的合成

原料 $Pd(PPh_3)_4$ 按文献^[2]方法制备. $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的合成参照文献^[3]方法制备 $(\eta^2-C_{60})Pd(PPh_3)_2$: $C_{70} + Pd(PPh_3)_4 + 3C_7H_8 \longrightarrow (\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2 \cdot 3C_7H_8 + 2PPh_3$.

具体的制备过程如下: 称取21 mg C_{70} (纯度99%)及35 mg $Pd(PPh_3)_4$, 依次放入小圆底烧瓶中, 烧瓶口用翻口塞密封, 经抽真空除氧后用高纯氮保持瓶内压力略高于大气压. 以针筒注射器向瓶内注入20 mL 甲苯, 启动磁力搅拌器让反应在持续搅拌下进行3 h, 溶液颜色从开始的深红色变为黑褐色. 反应液经浓缩后加入15 mL 正己烷, 则有黑褐色沉淀生成. 沉淀物以甲苯重结晶2次提纯得黑褐色晶体粉末, 产量30.2 mg(按 C_{70} 计算, 产率为69.2%).

1.2 表征

以甲苯为溶剂, 在岛津UV-240紫外可见分光光度计上分别测定 C_{70} 、 $Pd(PPh_3)_4$ 及产物的紫外可见光谱. 以KBr压片法在岛津IR-408红外分光光度计上分别测定 C_{70} 、 $Pd(PPh_3)_4$ 及产物的IR谱(ν/cm^{-1}): C_{70} : 673, 798, 1132, 1432; $Pd(PPh_3)_4$: 700, 726, 749, 1000, 1031, 1100, 1123, 1190, 1435, 1480, 1589; $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$: 677, 705, 745, 795, 998, 1028, 1092, 1120, 1152, 1182, 1430, 1482, 1552. 在PE240C型元素分析仪上测定产物中C、H的含量(%), 实验值: H 3.11, C 88.93; 计算值: H 3.09, C 87.29.

1.3 光伏效应的测定

1.3.1 介质溶液的配制 以二次蒸馏水与A.R.级试剂分别配制1 mol/L KCl、0.1 mol/L的 I_2/I_3^- 、0.1 mol/L的 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 和0.1 mol/L BQ(苯醌)/ H_2Q (氢醌)的溶液.

收稿日期: 1996-03-19. 联系人: 詹梦熊. 第一作者: 林永生, 男, 42岁, 副教授.

* 国家自然科学基金资助课题.

1.3.2 光伏效应的测试 (A)光电化学电池:以 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2-GaAs$ (电极面积 1 cm^2)为研究电极, Pt片(4 cm^2)为辅助电极, 参比电极为饱和甘汞电极. (B)研究电极的制备: GaAs单晶片背面以金属铟作欧姆接触, 正面用“311”表面处理液(体积比 $V_{\text{浓}H_2SO_4} : V_{H_2O_2} : V_{H_2O} = 3 : 1 : 1$)处理, 得到光洁明亮的表面. 然后以预先配制好的含 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的甲苯溶液, 采用溶剂挥发法在GaAs表面沉积一层均匀光亮的 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 薄膜. 根据溶液所含 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的总量, 计算出其薄膜厚度分别为0、0.5、1、2、3、4、4.5 μm . (C)测定装置与光源: 测定系统参见文献^[1]. 用PZ8型直流数字电压表测定电压, C41- μA 型微安计测定电流. 用FL-35氙灯光源, 经凸透镜聚焦到研究电极表面, 表面感光强度在 0.050 W/cm^2 左右. (D)光伏效应的测定: 在光照及暗态条件下, 分别测定研究电极与参比电极之间的开路光电位(V_{∞})和暗电位(V_d), 求得光生电压(ΔV). 同样也分别测定研究电极和辅助电路之间的短路暗电流 I_d 和短路光电流 I_{sc} , 求出光生电流 $\Delta I = I_{sc} - I_d$.

2 结果与讨论

2.1 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 的组成与结构

同 $(\eta^2-C_{60})Pd(PPh_3)_2$ 的组成与结构^[3]相类似, $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 是四配体配合物. 其中2个三苯基膦占据2个配位位置. Pd与 C_{70} 是以 $\sigma-\pi$ 键结合的, 即 C_{70} 上碳碳双键(六元环与六元环相邻的)象乙烯那样与钯以 $\sigma-\pi$ 键络合. 由于此种键是强的共价键, 因而 C_{70} 的电子光谱在络合后完全改变了形状, 原先的4个 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收带(图1a)变为2个大包络的吸收带(图1c), 它与 $Pd(PPh_3)_4$ 的电子光谱的形状(尖峰)及位置也有较大差别. 从红外光谱数据也可看到类似的差别, 虽然 C_{70} 的几个吸收带在 $C_{70}Pd(PPh_3)_2$ 配合物的红外光谱中可找到, 但位置有所差别, 个别吸收带位置变动得较大. 此外, 元素分析结果证实了该配合物的组成为 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2 \cdot 3C_7H_8$.

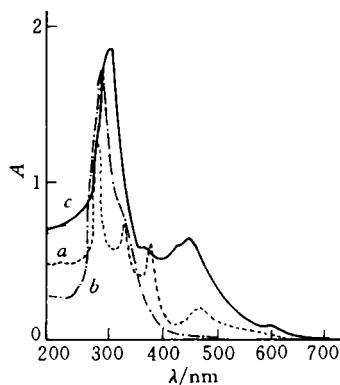
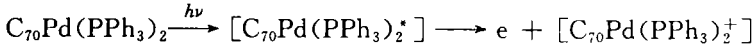


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of C_{70} (a), $Pd(PPh_3)_4$ (b) and $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2 \cdot 3C_7H_8$ (c)

2.2 n+n 异质结复合电极对光伏效应的影响

由于 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 与GaAs均为n型半导体, 因此 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2-GaAs$ 的异质结形成n+n型复合电极. n型半导体与介质溶液接触时半导体费米能级 $E_F(SC)$ 总是高于溶液中氧化还原电对费米能级 $E_F(O/R)$, 而且电子总是从高的费米能级流向低的费米能级, 因此电子就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. 采用n+n型复合电极, $C_{70}Pd(PPh_3)_2/$ 溶液与 $C_{70}Pd(PPh_3)_2/GaAs$ 界面就会同时形成空间电荷区, 这两个空间电荷区促成能带向上弯曲量增大, 并导致光照下有更大的光伏效应, 尤其是光生电压 ΔV 将会有明显增长. 此外, 这种复合电极有利于充分利用太阳能的光谱带. 首先表面层的 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 将吸收太阳光中较短波长部分的光, 产生光生载流子, 其光化学机制为:



而 GaAs 本体则吸收较长波长的光, 同样激发出电子-空穴对. 这些电子-空穴对在空间电荷区电场作用下各自向相反方向迁移形成电流, 显然由复合光电极产生光电流要比非复合电极的光电流大, 提高了对太阳光利用效率. 表 1、图 2 数值表明, 这类电极的光效应十分明显.

Table 1 Photovoltaic effect data of $\text{C}_{70}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs in various redox couples and in various thicknesses of $\text{C}_{70}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$

Redox couples	PVE	Thickness of $\text{C}_{70}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2/\mu\text{m}$						
		0	0.5	1	2	3	4	4.5
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\Delta V/\text{mV}$	107.4	311.4	524.9	418.3	341.9	166.1	131.9
	$\Delta I/\mu\text{A}$	118.0	123.0	128.1	67.3	62.4	39.4	24.2
I_2/I_3^-	$\Delta V/\text{mV}$	122.3	307.3	563.3	264.3	184.5	110.2	70.7
	$\Delta I/\mu\text{A}$	251.3	335.0	382.1	360.0	305.0	248.4	134.0
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\Delta V/\text{mV}$	149.9	264.5	292.7	245.1	214.0	139.3	148.1
	$\Delta I/\mu\text{A}$	99.0	121.4	130.0	90.0	86.3	52.1	39.3
$\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$	$\Delta V/\text{mV}$	120.5	185.2	190.9	129.2	126.4	122.0	149.1
	$\Delta I/\mu\text{A}$	15.7	19.2	20.2	18.7	16.4	11.7	10.8

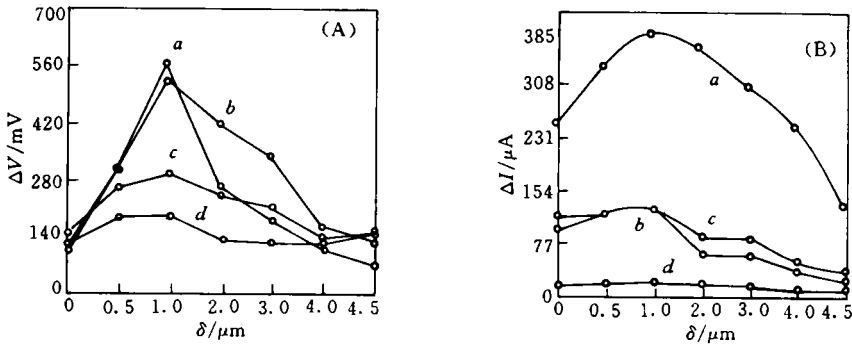


Fig. 2 Influence of $\text{C}_{70}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ thickness on ΔV (A) and ΔI (B) in various couples

a. I_2/I_3^- ; b. $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$; c. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$; d. $\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$.

由于 $\text{C}_{70}\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ 具有良好的抗腐蚀能力, 它沉积在 GaAs 表面必然保护 GaAs 本体不被腐蚀. 为此, 这种复合电极能够解决光电化学电池中 GaAs 单晶表面被严重腐蚀问题.

2.3 不同介质电对对光电转换性能的影响

在 4 种介质电对中分别测定 $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs 电极的 V_∞ 、 V_d 、 I_{sc} 、 I_d , 求出 ΔV 和 ΔI (表 1). 从表 1 可见, I_2/I_3^- 介质电对中的光伏效应值最大, ΔV 和 ΔI 分别达到 563.3 mV 和 382.1 μA ; 其次是 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电对, 光伏效应最小的为 $\text{BQ}/\text{H}_2\text{Q}$ 电对. 为此, I_2/I_3^- 是较好的介质电对. 与文献^[1]中 C_{70} -GaAs 电极中不同介质电对的光伏效应研究显示相似的结果对比, 从数据变化规律看, 在薄膜厚度为 1 μm 时, $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs 电极在 I_2/I_3^- 和 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质电对中的光伏效应比 C_{70} -GaAs 电极在相应介质电对中的光伏效应大, 表现在图 2 的曲线 a、b 上 1 μm 处有更高的峰, 即具有更好的光电转换性能.

不同的氧化还原电对对 $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs 电极的光伏效应有较大影响, 这主要是由于介质电对的能级高低与 $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs 电极上测得的 ΔV 数值有着直接的关联. 当 $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ 电极与介质溶液接触, 达到平衡时的费米能级 $E_F(\text{O}/\text{R})$ 在不同介质电对中的位置是不同的. 为此, 它与 $(\eta^2\text{-C}_{70})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ -GaAs 半导体在光照后的准费米能级 E_F 之间差距也就不同, 其差值越大则 ΔV 值越大. 由于 I_2/I_3^- 电对比其它 3 种电对的 E_F

(O/R)与 E_F 之间差值大,导致 I_2/I_3^- 有更大光伏效应.

2.4 不同 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 薄膜厚度下的光电转换性能

表1、图2显示了在不同电对中 ΔV 与 ΔI 随 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 厚度的变化(0、0.5、1、2、3、4和4.5 μm)而改变的情况.将 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 光电转换性能与文献报道^[3]的 C_{70} -GaAs的光伏效应研究结果相比较,显示出薄膜厚度对两者光伏效应的影响有着相似的变化规律.在不同介质条件下, I_2/I_3^- 介质电对中的光伏效应值最大,其次是 O_2/H_2O 和 $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ 电对,光伏效应最小的为BQ/ H_2Q 电对;两者在不同介质电对中, ΔV 与 ΔI 随薄膜厚度的变化(0、0.5、1、2、3、4和4.5 μm)而改变,并均在1 μm 处出现峰值.我们已对 C_{70} -GaAs电极表面进行扫描电镜观察,并根据其图象解释了薄膜厚度对其光电转换性能的影响机制^[1];而对于 $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ -GaAs电极而言, $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ 薄膜厚度对光电转换性能的影响机制与 C_{70} -GaAs电极相似.薄膜的厚度对光伏效应有显著影响.当薄膜厚度从零开始增大时,有3种因素同时发生作用:(1)厚度增大时产生光生载流子的 $C_{70}Pd(PPh_3)_2$ 分子必然增多,在空间电荷区电场作用下有较多的电子-空穴对分离,由于电子和空穴分别向GaAs本体和 $C_{70}Pd(PPh_3)_2$ 薄膜表面移动,光伏效应增大;(2)随着厚度的增大薄膜的电阻也迅速增加,导致光电流下降和光伏效应的减少;(3)厚度的增大将导致电子和空穴复合几率迅速增加,使光电流减少.为此,当薄膜厚度从0增大到1 μm 时,电极的光伏效应达到最大值,此时因素(1)起主要作用,(2)、(3)两种因素次之;当厚度大于1 μm 后光伏效应随厚度增大而减少,此时(2)、(3)两种因素起主要作用,因素(1)次之.

参 考 文 献

- 1 Zhan M. X., Wu Z. Y., Yang S. Y. *et al.*. *Function Material*, 1995, **26**(6): 493
- 2 Chen S. S., Zhang Z. Y., Wang X. K. *et al.*. *Handbook of Synthesis of Metallo-Organic Compounds*, Beijing: Chemistry Industry Press, 1986: 322
- 3 Chen J., Huang Z. B., Cai R. F. *et al.*. *Chinese Science Bulletin*, 1994, **39**: 1143

Synthesis and Photoelectric Property for $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ Complex

LIN Yong-Sheng, ZHUANG Yan, WU Zhen-Yi, CHENG Da-Dian, CHEN Zai-Hong,
ZHAN Meng-Xiong*, ZHENG Lan-Sun

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, 361005)

Abstract $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ complex was prepared by replacement reaction in inert gas. The photovoltaic effect (PVE) for $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ complex on GaAs electrode forming n+n heterojunction in photoelectrochemical cell was investigated. The results show that I_2/I_3^- was the best redox couple in the photoelectrochemical cell. The photovoltaic property of $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ -GaAs electrode at 1 μm for thickness of $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ was the best. The photoelectric property of $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$ on GaAs electrode was excellent.

Keywords $(\eta^2-C_{70})Pd(PPh_3)_2$, Synthesis, Photoelectric property (Ed.: G, X)