

C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)配合物的合成及光电性能研究*

吴振奕**, 杨森根, 林永生, 刘见永, 田玲, 庞照勇, 程大典, 詹梦熊
(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要: 在氮气氛下, 采用配体取代法, 即以 C₆₀取代 Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)₂ 中一个 Ph₂PCH₂PPh₂ 合成出富勒烯金属配合物 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂), 采用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱以及 X 射线粉末衍射等手段对产物进行表征. 同时研究了产物的光电性能、氧化还原性能及热稳定性能. 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 174 mV; 当 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 薄膜厚度为 1 μm 时, 光伏效应值最大.

关键词: 富勒烯; 钯配合物; 光电性能

中图分类号: 0641, 0644.2 文献标识码: A

Synthesis and Photovoltaic Effect Study for Fullerene Complex C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)*

Wu Zhenyi**, Yang Sengen, Lin Yongsheng, Liu Jianyong,
Tian Ling, Pang Zhaoyong, Cheng Dadian, Zhan Mengxiong
(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Fullerene complex C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) was prepared by the method of ligand substitution via the reaction of C₆₀ with Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)₂ under condition of a nitrogen atmosphere and refluxing, and the title compound was appraised and characterized by methods of elemental analysis, FT-IR, UV-vis, XPS and XRD. The results showed that the structure of purposeful product was that the Ph₂PCH₂PPh₂ took up two coordination sites of the central metal, and C₆₀ took up another two sites in σπ feedback pattern. The properties on photoelectricity, redox and thermostability of the title complex were studied. The results of studying on photoelectricity showed that the photovoltaic effect of (n+ n) heterojunction electrode formed by C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)/GaAs was supper, especially in the BQ/H₂Q redox couple, and the greatest value of photovoltaic potential was up to 174 mV. The photovoltaic performance of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)/GaAs electrode at 1 μm for thickness of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) film was the best.

Keywords Fullerene, Palladium complex, Photovoltaic effect

1 引言

富勒烯独特的电子及空间结构使富勒烯及其衍

生物具有特殊的性质, 并以其潜在的广阔应用前景引起了广大科学工作者的极大兴趣, 尤其是在富勒烯化学修饰方面, 受到了人们的极大关注, 通过对富

* Project supported by the Natural Science Foundation of Fujian province (E0410001, E0110001, F0210010), Doctor Program of Higher Education of China (98038410) and Self-select Program of Xiamen University.

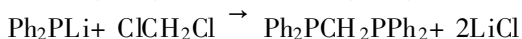
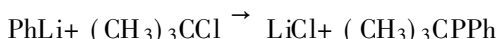
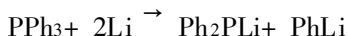
** Corresponding author, E-mail: zywu@jingxian.xmu.edu.cn Received 24 September 2003; in final form 2 March 2004.

勒烯进行金属配位修饰可以使其具有特殊的物理化学性能。目前,富勒烯金属配合物主要采用配体取代或配体插入的方法进行合成,并采用光谱吸收、X射线晶体衍射等方法对产物进行表征^[1-7]。这方面研究的目的在于深入了解富勒烯的化学性质,开发新的化学反应并总结反应规律,发展与完善富勒烯化学;研究它们的结构与性能之间的关系,为富勒烯的功能化、材料化的开发应用奠定基础。本工作合成了 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 配合物,采用元素分析、红外光谱、紫外可见光谱、光电子能谱及 X 射线粉末衍射等手段对产物进行表征,同时对产物的光电性能、氧化还原性能以及热稳定性能进行了研究。

2 实 验

2.1 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 配合物的合成

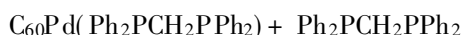
Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)₂ 配合物的合成反应如下:



配体 Ph₂PCH₂PPh₂ 按文献[8]方法合成,产物为白色晶体。

在氮气气氛保护下将 1.12 g Ph₂PCH₂PPh₂、0.2 g PdCl₂ 和 12 mL 二甲亚砜混合加热至 140℃,使之成为均匀溶液,此时溶液呈浅红色。撤去油浴,激烈搅拌 30 min,然后缓慢滴加 0.3 mL(0.226 g)水合肼,反应激烈进行,并有氮气产生,溶液变为深棕色,水浴冷却,在约 125℃析出棕色晶体,慢慢冷却至室温,离心分离,用 5 mL 乙醇和 5 mL 乙醚各洗涤两次,真空干燥,得橙色晶体,产率约为 81.2%,元素分析:计算值: C 68.65%, H 5.03%, 实验值: C 69.01%, H 4.88%。

C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 的合成反应:



称取 120.8 mg Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)₂ 于圆底烧瓶中,在烧瓶上方装上带有通气和抽气的分液漏斗,利用抽真空装置和高纯氮反复冲洗装置数次,在保持氮气正压的情况下将溶有 88.7 mg C₆₀ 的 30 mL 甲苯溶液倾入分液漏斗中,通氮除氧后,在电磁

搅拌下,将溶液加入到烧瓶中,溶液变为墨绿色,搅拌 3 h 后,在氮气气氛保护下减压浓缩至 10 mL 左右,加入正己烷,有墨绿色沉淀产生,离心分离,沉淀分别用正己烷和乙醚多次洗涤,用甲苯重结晶,真空干燥后得墨绿色粉末 108.1 mg(按 C₆₀ 计,产率为 72.5%),产物在氮气气氛下保存。

2.2 产物的表征

以甲苯为溶剂,在岛津 UV-240 型紫外可见分光光度计上测得紫外可见光谱。以 KBr 压片法在 Nicolet AVATAR FT-IR360 型红外分光光谱仪上测得红外光谱。采用 Carlo Erba 1110 型元素分析仪对产物进行元素分析。光电子能谱在 VG ESCA LAB MK II 型能谱仪上测定。XRD 谱采用日本理学 Rigaku Rotaflex D/Max-C 型 X 射线粉末衍射仪测得, X 射线源是 Cu Kα(λ= 0.15406 nm),工作电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速度 6°/min。

2.3 性能测试

2.3.1 循环伏安研究

仪器和试剂: XH-D II 型恒电位仪; LYZ-240 型函数记录仪; 甲苯、乙腈均为分析纯并重蒸。四氟硼酸四丁基铵(TBAPF₄, 由 A. R. 级的氟硼酸和四丁基氢氧化胺中和后经两次重结晶得到); 高纯氮。

电极及电解槽: 工作电极为 Pt 丝,辅助电极为 Pt 片(1 cm²),电极使用前先浸泡在新配制的重铬酸钾溶液中 1 h,用二次蒸馏水洗涤并烘干后再用重蒸过的 CH₂Cl₂ 淋洗,烘干。参比电极为饱和甘汞电极(S. C. E.),电解槽为普通三室电解槽。

循环伏安研究: 在含 0.1 mol/L 的 TBAPF₄ 支持电解质的甲苯/乙腈混合溶剂(体积比,甲苯:乙腈 = 3:1)中通氮气除氧 15 min 后进行电位扫描,扫描速度为 200 mV/s。加入被测物,电磁搅拌使之充分溶解,通氮除氧 15 min 后再一次进行电位扫描。

2.3.2 热分析。利用 PCT-1 差热分析仪(北京光学仪器厂)测定产物的 TG-DTA 曲线,测定量程为 DTA: ±100 μV; TG: 10 mg; 升温速度 10℃/min; 样品重 10 mg。

2.3.3 光伏效应的测定。介质溶液的配制: 以二次蒸馏水与分析纯试剂分别配制 0.1 mol/L I₂/I₃⁻、1 mol/L KCl、0.1 mol/L Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ 和 0.1 mol/L BQ(苯醌)/H₂Q(氢醌)的溶液。

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(体积比为浓 H₂SO₄:H₂O₂:H₂O = 3:1:1)处理,得到光洁明亮的表面。

以富勒烯配合物的甲苯溶液,采用溶剂挥发法在 GaAs 表面沉积一层均匀薄膜,厚度以沉积在 GaAs 表面的富勒烯(配合物)的量算出。

光化学电池(PEC):以富勒烯(配合物)/砷化镓为研究电极(电极面积 1 cm^2),铂片为辅助电极(电极面积 4 cm^2),饱和甘汞电极为参比电极所构成的三电极体系。

测量装置与光源:光伏效应的测量装置见文献[9]。测定电压用大华台式自动平衡记录仪和 PZ-8 型直流数字电压表,测定电流用 $C_{4T}\mu A$ 型微安计,用 FL-35 氙灯作光源,经透镜聚焦到研究电极表面,表面所感受的光强度为 0.05 W/cm^2 。

光伏效应的测定:在暗态和光照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_∞ , 求出光生电压 $\Delta V = V_\infty - V_d$ 。同样也分别测定研究电极和辅助电极之间的短路暗电流 I_d 和短路光电流 I_∞ , 求出光生电流 $\Delta I = I_\infty - I_d$ 。

3 结果与讨论

3.1 产物的组成与结构

产物的元素分析结果为: C 83.8%, H 1.75%, 与理论值(C 84.3%, H 1.82%)基本一致。

产物 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 的红外光谱(图 1)中, 526、577、1182、1433 cm^{-1} 等处吸收峰为 C_{60} 产生,与纯 C_{60} 相比, 1433 cm^{-1} 等处吸收峰向高波数方向移动了 5 cm^{-1} 。反应之后, $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ 在 434、540、692、841、2320 cm^{-1} 等处的吸收分别向低波数方向移至 429、538、687、835 及 2315 cm^{-1} , 说明形成 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 配合物后, 基团 $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$

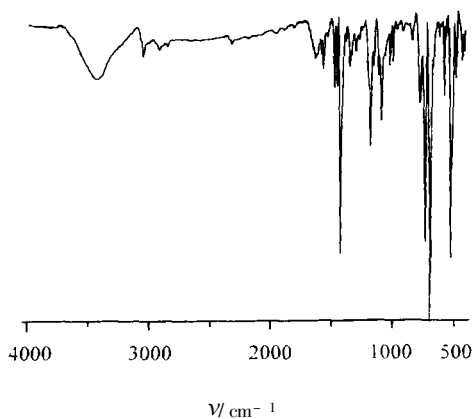


图 1 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 红外光谱

Fig. 1 IR Spectrum of $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$

上的电子密度上升,这是因为在 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 配合物中,中心金属 Pd 在接受 C_{60} 所提供的电子的同时,向 C_{60} 反馈一定量的电子,并形成 $\alpha\pi$ 配位键,具有大 π 电子库的 C_{60} 通过中心金属的 d 轨道与 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 中两个 P 的 p 轨道发生分子内超共轭, C_{60} 上的部分 π 电子通过中心金属向 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 转移,从而使 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 电子密度上升,而 C_{60} 的电子密度有所下降。由此可见, C_{60} 的给电子能力比配体 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 大,因而易发生取代反应,形成更稳定的配合物 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 。413 和 517 cm^{-1} 处的吸收分别为 Pd-P 和 Pd-C 的伸缩振动^[10,11], 说明形成了 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 配合物。此外, $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ 在 450、469、903 cm^{-1} 等处的吸收消失,而产物在 1353、1457 cm^{-1} 处出现新的吸收峰,这是因为 C_{60} 取代 $Ph_2PCH_2PPh_2$ 后,分子的对称性发生了改变,使 $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ 中原来非红外活性振动变为红外活性振动,而一些红外活性振动变为非红外活性振动。

形成配合物后,电子光谱变化十分明显, C_{60} 在 257、329 nm 等处吸收分别红移至 260、335 nm, 而反应物 $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ 在 282 nm 处的吸收蓝移至 280.7 nm, 说明形成 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 配合物后,具有大 π 电子库的 C_{60} 上的电子向 Pd 转移。产物在 446 及 485 nm 处出现两个新的吸收峰,证明该配合物中的 C_{60} 是以 η^2 形式与金属形成稳定的 $\alpha\pi$ 配合物^[12]。

测得产物 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ (图 2) 及反应物 $Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)_2$ 的中心金属 $Pd3d_{5/2}$ 的 XPS 能谱峰位置分别在 335.37 和 336.19 eV。由此可以推知,产物中金属 Pd 的电子密度较反应配合物

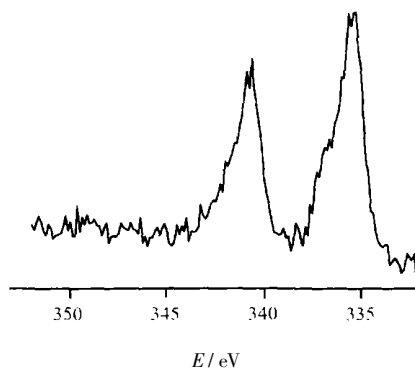


图 2 $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$ 的 $Pd3d_{5/2}$ XPS 谱

Fig. 2 XPS of $Pd3d_{5/2}$ for $C_{60}Pd(Ph_2PCH_2PPh_2)$

$\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 中的 Pd 的电子密度高, 这是因为 C_{60} 是具有大 π 电子库的配体, 在取代了 $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 中的一个 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ 后, C_{60} 上六员环与六员环共用双键上的 π 电子给予中心金属, 同时 C_{60} 的反键 π^* 轨道接受 Pd 的反馈电子, 最终打开双键, 形成 $\sigma-\pi$ 配键, 由于具有大 π 电子库的 C_{60} 的电子给予能力较 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ 强, 因此, 发生配体取代后, 中心金属的电子密度上升, 由 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 的 $\text{Pd}3d_{5/2}$ XPS 值可推知, 产物的中心金属呈低价态, 预计为 0~ + 1 价(单质 Pd 的值为 335. 1, + 2 价的 $\text{PdCl}_2(\text{PPh})_2$ 为 337. 8)。

表 1 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 和 $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 的 X 射线粉末衍射数据

Table 1 XRD data of $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ and $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$

$2\theta/ (^{\circ})$	d/ nm	I/ I_0	$B_{1/2}/ (^{\circ})$
$\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$			
14. 339	0. 61719	19	0. 344
17. 140	0. 51691	100	0. 489
18. 847	0. 47044	3	0. 035
18. 984	0. 46710	3	0. 021
20. 335	0. 43635	2	0. 040
21. 141	0. 41989	3	0. 032
21. 853	0. 40637	2	0. 035
23. 037	0. 38576	1	0. 043
25. 799	0. 34504	13	0. 213
28. 480	0. 31314	2	0. 090
$\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$			
12. 162	0. 72713	6	0. 122
17. 100	0. 51811	100	0. 430
18. 619	0. 47617	6	0. 076
20. 233	0. 43853	2	0. 026
21. 520	0. 41258	3	0. 048
21. 958	0. 40445	2	0. 045
23. 299	0. 38148	1	0. 134
23. 999	0. 37050	2	0. 099
25. 820	0. 34477	13	0. 105
28. 651	0. 31131	3	0. 060
30. 393	0. 29386	2	0. 027
35. 622	0. 25183	1	0. 083
37. 323	0. 24073	2	0. 029

配合物 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ (图 3) 和反应物的 XRD 谱中 $35^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 均无衍射峰, 在 $10^{\circ} \sim 35^{\circ}$ C_{60} 的特征衍射峰 (2θ 分别为 $10. 83^{\circ}$ 、 $17. 68^{\circ}$ 、 $20. 77^{\circ}$ 、 $21. 71^{\circ}$ 、 $27. 43^{\circ}$ 、 $28. 19^{\circ}$ 、 $30. 88^{\circ}$ 等) 没有出现. $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 在 $12. 16^{\circ}$ 、 $21. 44^{\circ}$ 、 $21. 90^{\circ}$ 等处的衍射峰在产物的衍射图中也没有出现, $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 和 $\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2$ 的衍射行为不完全相同, 但两者存在共同的吸收. 这说明产物和反应物是具有相似结构的不同配合物. 产物在 $2\theta = 17. 14^{\circ}$ 处有一强的衍射峰. 根据 Scherrer 公式: $d = 0. 85 \lambda / B_{1/2} \cos \theta$ ($B_{1/2}$ 为半峰宽, θ 为衍射角), 计算得到产物颗粒的平均尺寸为 15. 5 nm.

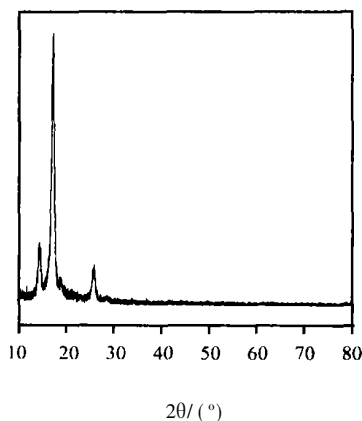


图 3 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 的粉末衍射图

Fig. 3 XRD pattern of $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$

根据以上分析, 推测产物可能的结构如图 4, 中心金属 Pd 是 4 配位, 其中 $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ 的两个 P 配位原子占据 2 个配位位置, Pd 以 η^2 形式与 C_{60} 组成配合物, 即 C_{60} 上 C = C 双键(六员环与 6 员环之间)像乙烯那样与 Pd 以 $\sigma-\pi$ 形式键合, C = C 双键的 2 个端点占据 2 个配位位置, 整个分子基本上呈 D_{2h} 空间构型.

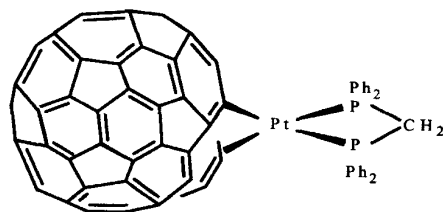


图 4 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 结构图

Fig. 4 Diagram for structure of $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$

3. 2 产物的化学性能

3.2.1 氧化还原性能: C_{60} 和 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 的

循环伏安曲线如图 5 所示, C₆₀ 和产物在 0 ~ -1.5 V 电位扫描区间均出现三对氧化还原峰, 产物的三个还原峰电位分别出现在 -0.37、-0.83 和 -1.38 V, 与纯 C₆₀ 的还原电位相比(-0.41、-0.86 和 -1.39 V) 分别向正电位方向移动了 0.04、0.03 和 0.01 V), 这是因为在 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 氧化还原过程中, C₆₀ 为被还原中心而 Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 为被氧化中心. 由于 C₆₀ 具有大 π 电子体在与 Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 形成配合物后, π 电子向 Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 转移, 使 C₆₀ 带部份正电荷, 所以其得电子能力增强, 还原电位增大.

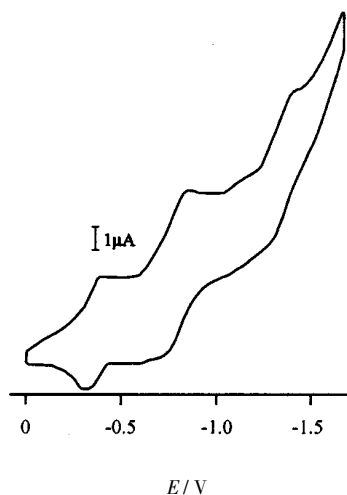


图 5 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic Voltammogram of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)

3.2.2 热分析: 对纯 C₆₀和产物进行分析结果如图 6, 在 73~ 302 °C 出现两个吸热峰, 重量线保持不变, 其中 73~ 271 °C 的吸热峰可能为产物相变, 即产物

熔化产生; 271~ 302 °C 的吸热峰是由于配合物配位键断裂吸热产生, 从 302 °C 起开始放热, 同时重量减小, 通过热重线下下降趋势可看出. 此区间可分为三个温度段: 从 302 °C 开始, 可能是配体 Ph₂PCH₂PPh₂ 开始燃烧, 热重线下下降趋势较大, 至 405 °C 热重线下下降趋势减缓, 可能是 C₆₀ 与 O 结合生成氧-碳键, 508 ~ 617 °C 热重线下下降趋势增大, 主要是 C₆₀ 氧化成 CO 和 CO₂ 而大量放热, 失重变大, 产物 617 °C 失重结束, 残余量约 18% .

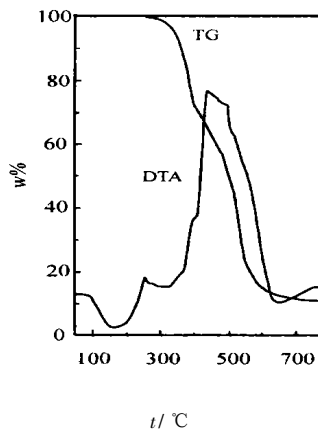


图 6 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 差热-热重分析图

Fig. 6 DTA-TG Curve of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)

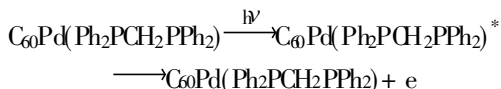
3.2.3 光伏性能: 表 2 为 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)/GaAs 在不同的介质电对中的光伏效应值, 在 GaAs 电极沉积上 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 后, 四种介质电对的光生电压均明显增大. C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 和 GaAs 组成 n+ n 型异质结复合电极后, 由于产物的禁带宽度比较大(大于 1.5 eV), 在光照条件下首先

表 2 在不同氧化还原电对与不同 C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂) 厚度下的光伏效应(PVE)

Table 2 Photovoltaic effect data of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)-GaAs in various couples and in various thickness of C₆₀Pd(Ph₂PCH₂PPh₂)

Redox couples	PVE	Film thickness δ/μm						
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
O ₂ /H ₂ O	ΔV/mV	5	63	84	85	52	43	5
	ΔI/μA	11	8.2	14.5	28.5	22	2.4	2.4
Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	ΔV/mV	40	141	91	24	7	11	8
	ΔI/μA	22	28	55	75	46	6.5	6.2
BQ/H ₂ Q	ΔV/mV	97	139	174	26	19	10	6
	ΔI/μA	37	140	147	33	15	11.2	6.5
I ₃ ⁻ /I ⁻	ΔV/mV	63	94	103	40	46	14	6
	ΔI/μA	27	73	99	23.5	19	7.1	3.7

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:



而本体的 GaAs 禁带宽度较小(小于 1.4 eV),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.此外,从 XRD 测得的数据可知, $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 颗粒的平均尺寸为 15.5 nm,处于纳米尺寸,存在纳米效应,因而,沉积在 GaAs 表面形成 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 薄膜后具有优良的光电转换性能,它比非复合电极产生的光电效应大,即复合电极具有更大的光电转换性能.

$\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)/\text{GaAs}$ 电极在四种不同的介质电对中具有不同的光伏效应值,其中在 BQ/ H_2Q 中的光伏效应值最大,该电对的光生电压最大值达 174 mV,光生电流达到 147 μA ;其次是在 I_2/I_3^- 中,光生电压和光生电流最大值分别为 103 mV 和 99 μA ,第三是在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中, ΔV 和 ΔI 的最大值分别为 84 mV 和 28.5 μA ,为此,对 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 来说, BQ/ H_2Q 是较好的介质电对.不同氧化还原电对对 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)/\text{GaAs}$ 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所引起的.当 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 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 $E_{\text{F}(O/R)}$ 在不同介质中的位置不同,因而与受光后的准费米能级 $E_{\text{F}(O/R)}^*$ 的差值 ΔV 也就不同,显然电极在 BQ/ H_2Q 电对中的 $E_{\text{F}(O/R)}$ 与光照后电极的 $E_{\text{F}(O/R)}^*$ 的差值比在其它三种介质电对都大,导致在 BQ/ H_2Q 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,所以光生电流也较大.另一方面,由于 BQ/ H_2Q 电对中的 BQ 和 H_2Q 均为具有 π 电子的共轭体系,氢醌 H_2Q 能与 C_{60} 通过共轭芳环的重叠形成以 C_{60} 为核心的电荷转移复合物^[13], $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 中的 C_{60} 能与电对中的 H_2Q 形成自组装层,这将有利于 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 膜电子的激发和迁移,因而,在 BQ/ H_2Q 电对中复合电极的光伏效应值最大.

从表 2 可见,复合电极上 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 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 BQ/ H_2Q 为例,当薄膜厚度 δ 为 0 时的 ΔV 和 ΔI 值较小,分别为 97 mV 和 37

μA ,随着 δ 的增大, ΔV 和 ΔI 值增大,当 δ 为 1.0 μm 时两者的数值达到最大,分别为 174 mV 和 147 μA ,此后, δ 进一步增大, ΔV 和 ΔI 值迅速减小.显然 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 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 $\text{C}_{60}\text{Pd}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$ 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 1 μm 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 1 μm 后,光伏效应随厚度增大而迅速下降,此时后一种因素起主导作用.

参 考 文 献

- [1] Francis M D, Bollalina O V, Nixon J F, et al. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2003, **11**: 115
- [2] Maruyama Y, Motohashi S, Sakai N, et al. *Synthetic Metal*, 2003, **135**: 737
- [3] Chirvase D, Chiguvare Z, Knipper A, et al. *Synthetic Metal*, 2003, **138**: 299
- [4] Matsuo Y, Nakamura E. *Organometallics*, 2003, **22**: 2554
- [5] Wu Zhenyi (吴振奕), Yang Sengen (杨森根), Lin Yongsheng (林永生), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2003, **16**: 303
- [6] Konarev D V, Khasanov S S, Saito G, et al. *Chemistry-A European Journal*, 2003, **9**: 3837
- [7] Lei Hong (雷红), Luo Jianbin (雒建斌), Yang Wenyan (杨文言), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 471
- [8] Yang Ruina (杨瑞娜), Xie Wengang (谢文刚), Lin Kunhua (林昆华), et al. *Henan Science* (河南科学), 1994, **12**: 99
- [9] Chen Zaihong (陈再鸿), Zheng Biaoliang (郑标练), Zhan Mengxiong (詹梦熊). *Journal of Xiamen University (Natural Science)* (厦门大学学报自然科学版), 1987, **26**: 599
- [10] Gong Yuqiu (龚钰秋), Shen Liang (沈良). *Journal of Hangzhou University (Natural Science)* (杭州大学学报自然科学版), 1996, **23**: 187
- [11] Roseblin M. *Chemistry of the Iron Group Metalocenes*, New York: Wiley- Interscience, 1965.
- [12] Ishii Y, Hoshi H, Hidai M. *Chem. Lett.*, 1994, **4**: 801
- [13] Ermer O. *Helv. Chim. Acta*, 1991, **74**: 1339