

联吡啶钌(II)配合物的合成、晶体结构及其在染料敏化太阳能电池中的应用

郭翠莲¹ 吴 悦² 周益明^{*2} 李一志¹ 郑和根^{*1}

(¹ 配位化学国家重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093)

(² 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要: 制备了一个多吡啶钌(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) (bipy=2,2'-联吡啶, Pyap=4-(2-吡啶亚甲基)-苯酚), 研究了它在染料敏化太阳能电池中的应用, 对它进行了元素分析、IR、¹H NMR、UV-Vis、PL、XRD、CV、IV 等表征。将配合物 **1** 的水溶液自然蒸发, 得到配合物 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) 的晶体, 我们测定了它的单晶结构, 配合物 **2** 的晶体属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。配合物 **1** 的乙腈溶液在 410~490 nm 处有较宽的对应于 MLCT 跃迁的紫外吸收峰。在波长为 400 nm 光的激发下, 分别在 436、463、490 nm 处各出现了 1 个荧光发射峰。其 CV 曲线表明 **1** 有 2 对可逆的氧化还原峰, 在 -0.158 V 处有 1 个不可逆的氧化峰。用配合物 **1** 作为光敏染料组装成电池, 测得最大输出功率 P_{max} 为 0.025 mW, 短路电流 I_{sc} 为 0.142 mA, 开路电压 V_{oc} 为 402 mV, 填充因子 ff 为 0.444, 光电转化效率 η 为 0.025%。

关键词: 吡啶钌(II)配合物; 敏化染料; 太阳能电池; 晶体结构; 光电性质

中图分类号: O614.82+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)10-1771-06

Synthesis, Crystal Structure and Applications in Dye-sensitized Solar Cells of Ruthenium(II) Polypyridyl Complex

GUO Cui-Lian¹ WU Yue² ZHOU Yi-Ming^{*2} LI Yi-Zhi¹ ZHENG He-Gen^{*1}

(¹ Coordination Chemistry Institute, State Key Laboratory of Coordination Chemistry,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² College of Chemistry and Environment school, Nanjing Normal University, Nanjing 210097)

Abstract: A ruthenium(II) polypyridyl complex $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) (where bipy is bipyridine and Pyap is 4-[(Pyridin-2-ylmethylene)-amino]-phenol) has been synthesized and studied in Dye-sensitized Solar Cells. The complex also has been characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR, UV-Vis, PL, XRD, CV, IV. Complex $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) was obtained after volatilization of the water solution of complex **1**. Complex **2** was characterized by single-crystal X-ray diffraction. The crystal of the complex **2** belongs to monoclinic, space group $P2_1/c$. The results show that the complex **1** has a broad UV-Vis absorbance from 410~490 nm which correspond to MLCT transition, and the complex **1** had fluorescence emission at 436, 463 and 490 nm respectively when excited with a light-wave of 400 nm. The cyclic voltammetric behavior shows that the complex **1** has two reversible redox peaks while has an irreversible deoxidization peak at -0.158 V. The complex **1** was also applied in DSSCs as photosensitizer, the maximal power P_{max} was 0.025 mW, the I_{sc} value of the DSSCs was 0.142 mA, the V_{oc} value was 402 mV, the ff value was 0.444, and the η value is 0.025%. CCDC: 653456.

Key words: ruthenium(II) polypyridyl complex; dye-sensitized; solar cells; crystal structure; photoelectric character

收稿日期: 2007-08-18. 收修改稿日期: 2007-09-25.

国家自然科学基金资助项目(No.20571039), 教育部博士点专项科研基金(No.20050284031)和江苏省自然科学基金(No.BK2006124).

*通讯联系人. E-mail: zhenghg@nju.edu.cn

第一作者: 郭翠莲, 女, 25 岁, 硕士生; 研究方向: 功能配位化学。

近年来,联吡啶钌(II)配合物由于其在染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cells 简称 DSSCs)中的广泛应用越来越受到人们的关注^[1-6]。特别是1991年以来,瑞士洛桑高等学院 Gratzel 教授研究小组研制出一种以羧酸联吡啶钌(II)配合物敏化的TiO₂纳米晶多孔膜作为光电阳极的化学太阳能光电电池,使 DSSCs 的光电转化效率得到了前所未有的提高的同时成本也得到大幅度的降低,DSSCs 在发展的道路上取得了重大的突破^[2]。在 DSSCs 中,金属钌联吡啶配合物具有特殊的化学稳定性,良好的氧化还原性和激发态反应活性,激发态寿命长,量子产率高,发光性能良好,作为一种光敏染料进行光子的吸收和电子的输出,所以钌配合物的合成及其分子的设计对于研究改进 DSSCs 光电效率具有非常重要的意义^[6-11]。在传统的含钌染料中,配位中心钌常常同时与 NCS 和联吡啶配体进行配位,但是在最近几年,人们尝试用别的配体来代替 NCS 从而来调节染料的吸收性质,从而提高电池的效率^[1,12,13]。在本文工作中,钌(II)除了与联吡啶进行配位的同时,还与希夫碱类吡啶配体 4-(2-吡啶亚甲基)-苯酚进行配位,引入含羟基的配体是想考察-OH 与 TiO₂ 的作用情况。在该文中我们报道了此类配合物的合成方法、晶体结构,并对该化合物进行了元素分析,测定了 IR、¹H NMR、UV-Vis、PL、XRD、CV、IV 等性质,初步探讨了其在染料敏化太阳能电池中应用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

元素分析是在 Perkin-Elmer 240C 元素分析仪上进行的;红外光谱是用德国 Bruker 公司的 VECTOR-22 型 FTIR 仪,采用 KBr 压片测定的;¹H NMR 谱是在 Bruker DRX 500 MHz 的光谱仪上测得的;紫外-可见吸收是在 UV-3100 UV-Vis 光谱仪上测定的;荧光性质是美国 SLM 公司的 48000DSCF 型 PL 仪上进行的;XRD 数据在 Philips X-pert X-ray 衍射仪上测定的;循环伏安是利用美国 CHI 公司的 CHI660 电化学工作站测定的,以玻碳电极为工作电极,铂电极为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,空白为 TBAP 的 DMF 溶液,被研究物质在测定前通入高纯氮气 20 min,测定时液面保持氮气气氛,实验在室温下采用 200 mV·s⁻¹ 的扫描速度进行;*I*-*V* 工作曲线是在 CHI650B 上测定的;晶体结构是在德国 Bruker 公司生产的 Bruker Smart Apex

CCD 衍射仪上进行测定的。

Ru(bipy)₂Cl₂·2H₂O 参照文献^[14]方法合成,TiO₂ 薄膜是按照文献^[15]制得的,测试所用的乙腈使用前加五氧化二磷重蒸 2 次,所用 DMF 经过油泵重蒸,其他的试剂均为市售,没有经过进一步纯化。

1.2 配合物的合成

将 4-(2-吡啶亚甲基)-苯酚 0.198 g (1.0 mmol) 和 Ru(bipy)₂Cl₂·2H₂O 0.520 g (1.0 mmol) 溶解在 10 mL 乙醇中,然后在 N₂ 保护下回流 8 h 得到黑色溶液。趁热过滤,冷却到室温。往滤液中加入过量的 KPF₆ 溶液,得到土黄色沉淀。过滤后,用甲醇重结晶。真空干燥得到砖红色固体[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂ (**1**)。产率为 83%。化学式为 C₃₂N₆OH₂₆P₂F₁₂Ru,元素分析值(括号内为计算值,%),C 42.65 (42.63);H 2.88 (2.91);N 9.33(9.32)。FTIR(cm⁻¹,KBr):3 431(w),1 605(w),1 507(w),1 466(w),1 446(w),1 281(w),1 243(w),1 164(w),838(vs),763(s),731(w),558(s),521(w)。¹H NMR (500 MHz, DMSO-d₆):6.40(d,2H),6.50(d,2H),7.37(t,1H),7.51(t,1H),7.57(t,1H),7.66(t,4H),7.79(d,2H),7.95(t,1H),8.20(d,4H),8.44(d,2H),8.58(d,2H),8.88(t,2H),9.21(s,1H),9.76(s,1H)。

将配合物 **1** 溶于水并过滤,滤液放置 2 周,得到红色块状晶体[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂·H₂O (**2**)。化学式为 C₃₂N₆O₂H₂₈P₂F₁₂Ru,元素分析值(括号内为计算值,%),C 41.82(41.80);H 3.05(3.07);N 9.13(9.14)。FTIR(cm⁻¹,KBr):3 447(w),1 605(w),1 507(w),1 466(w),1 446(w),1 281(w),1 243(w),1 164(w),838(vs),763(s),731(w),558(s),521(w)。

1.3 晶体结构测定

选取大小为 0.29 mm × 0.27 mm × 0.25 mm 的配合物 **2** 的晶体,采用 Bruker Smart Apex CCD 单晶衍射仪,使用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ =0.071 073 nm),以 φ - ω 扫描方式收集衍射数据。应用 Smart 程序在 2.5°≤ θ ≤16.96° 的范围内收集 19 610 个衍射数据,其中独立衍射点 7 378 个(R_{int} =0.052 4), $I>2\sigma(I)$ 的可观测点 5 203 个。

晶体结构由直接法解得。对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行了全矩阵最小二乘法修正。最终偏离因子: R_1 =0.062 5, wR_2 =0.124 5, $w=1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.054 2P)^2]$, $P=(F_o^2 + 2F_c^2)/3$, $S=1.075$ 。差值 Fourier 图中最低残余电子密度峰 $\Delta\rho_{min}=-797$ e·nm⁻³,最高残余电子密度峰 $\Delta\rho_{max}=435$ e·nm⁻³。所有计算在 PC 机上用 SHELXTL 程序包完成^[16]。

CCDC:653456。

1.4 DSSCs 的组装及 *I*-*V* 光电性能的测定

将制作好的 TiO₂ 薄膜电极经 450° 高温处理后在空气中快速冷却,当温度达到 80° 左右时,将该电极立即放到含联吡啶钌(II)配合物 [Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂ (**1**)的乙腈溶液中浸泡进行染料的吸附。大约 12 h 以后取出用去离子水与乙醇冲洗 5 次,室温下烘干即可。选择 acetonitrile/3-methy-2-oxazolidinon 为溶剂,以 LiI/I₂ 为电解质。对电极以蒸镀的方式镀上铂,再将工作电极与对电极用夹子夹住,以环氧树脂封装,在两电极之间加入电解质溶液即制得 DSSCs。以太阳光模拟器(AM=1.5 滤光片)为光源,在辐照强度为 100 mW·cm⁻²,辐照面积为 1 cm² 条件下,用电化学仪(CHI650B)测出 *I*-*V* 曲线。

2 结果与讨论

2.1 配合物[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂·H₂O (**2**)的晶体结构

配合物[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂·H₂O (**2**)的晶体学数据在表 1 列出,主要的键长和键角列于表 2,氢键参数列于表 3,晶体结构椭球图为图 1,沿 *b* 轴观察的晶胞堆积图为图 2。

配合物[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂·H₂O (**2**)的晶体属单斜晶系,*P*2₁/*c* 空间群。在每个基本单元中还含有 1 个水分子和 2 个 PF₆⁻。由图 1 可见,配合物中,每个 Ru(II)与 6 个 N 原子配位形成扭曲八面体结构,其中的 4 个 N 原子来自 2 个 bipy 配体,2 个 N 原子来自 Pyap 配体。在该配合物中 Ru-N 的键长从 0.204 0(4)

~0.207 7(4) nm,平均键长为 0.206 3 nm,在传统的 Ru-N 键长范围之内^[17]。配体 Pyap 上 O1 以羟基存在,其中 C30-O1 键长为 0.140 9(7) nm。在 bipy 配体中的 2 个吡啶环几乎是在同一平面上的,其中 N4 所在的吡啶环与 N3 所在的吡啶环的夹角为 4.675°,N5 所在的吡啶环与 N6 所在的吡啶环的夹角为 7.341°,比前者略大。但是在 Pyap 配体中,N2 所在的吡啶环与苯酚之间不是共平面的,存在 46.505°的扭转角。每个配体上的 2 个 N 原子与 Ru(II)配位后形成的 3 个平面几乎是两两垂直的:N5-Ru1-N6 平面与 N3-Ru1-N4 平面之间的夹角为 86.914°,N5-Ru1-N6 平面与 N1-Ru1-N2 平面的夹角为 82.584°,N3-Ru1-N4 平面与 N1-Ru1-N2 平面的夹角为 88.007°。

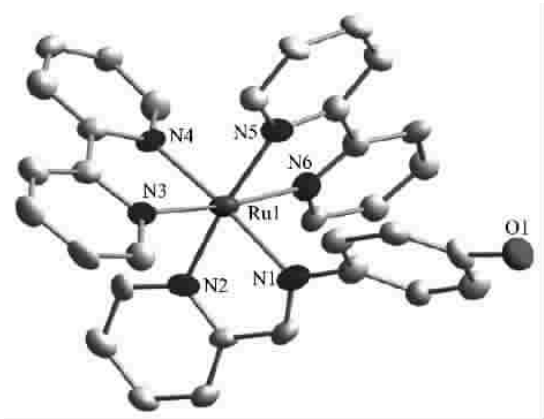


图 1 配合物 **2** 的分子结构图(椭球几率 30%)
Fig.1 Molecular structure of title compound **2**
(probability of ellipsoid is 30%)

表 1 配合物 **2** 的晶体学数据
Table 1 Crystal data and structure refinement for complex **2**

Compound	[Ru(bipy) ₂ (Pyap)](PF ₆) ₂ ·H ₂ O	<i>D</i> _{calc} / (g·cm ⁻³)	1.619
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₈ F ₁₂ N ₆ O ₂ P ₂ Ru	<i>μ</i> / mm ⁻¹	0.598
<i>M</i> _r	919.61	<i>F</i> (000)	1 840
<i>T</i> / K	291(2)	Crystal size / mm	0.29 × 0.27 × 0.25
<i>λ</i> (Mo <i>Kα</i>) / nm	0.071 073	Method of collecting reflections	<i>φ</i> - <i>ω</i>
Crystal system	Monoclinic	<i>θ</i> range for data collection / (°)	2.5~16.96
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	Reflns. collected / unique	19 610 / 7 378 (<i>R</i> _{int} =0.050 4)
<i>a</i> / nm	2.316 3(3)	Observed reflns [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	5203
<i>b</i> / nm	0.795 49(11)	Parameters refined	496
<i>c</i> / nm	2.212 5(3)	Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.075
<i>β</i> / (°)	112.221(3)	Final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.062 5; <i>wR</i> ₂ =0.124 5
<i>V</i> / nm ³	3.774 0(9)	Maximum peak / (e·nm ⁻³)	435
<i>Z</i>	4	Minimum peak / (e·nm ⁻³)	-797

表 2 配合物 2 的主要键长和键角

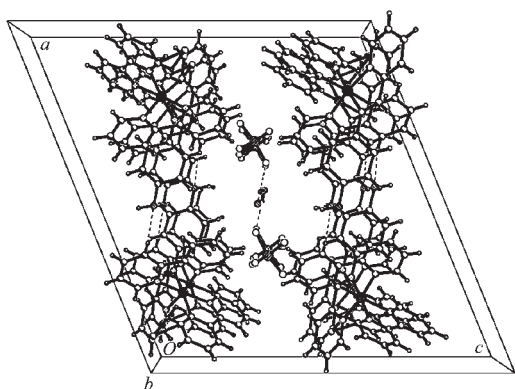
Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°) for title compound 2

N1-Ru1	0.207 0(4)	N4-Ru1	0.204 0(4)	C30-O1	0.140 9(7)
N2-Ru1	0.206 3(4)	N5-Ru1	0.205 5(4)		
N3-Ru1	0.2075(4)	N6-Ru1	0.2077(4)		
N4-Ru1-N5	87.85(17)	N2-Ru1-N1	78.04(18)	N4-Ru1-N6	97.31(17)
N4-Ru1-N2	97.02(17)	N4-Ru1-N3	78.50(17)	N5-Ru1-N6	77.76(18)
N5-Ru1-N2	172.96(17)	N5-Ru1-N3	96.53(17)	N2-Ru1-N6	96.51(17)
N4-Ru1-N1	175.04(18)	N2-Ru1-N3	89.44(16)	N1-Ru1-N6	83.65(18)
N5-Ru1-N1	97.10(19)	N1-Ru1-N3	100.99(18)	N3-Ru1-N6	173.13(18)

表 3 标题配合物 2 的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bonding for title compound 2

Doner-H...Acceptor	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	∠D-H...A / (°)
O2-H2D...F7	0.085	0.203	0.287 7	197.6
O2-H2C...O2 ^a	0.085	0.181	0.261 3	156.5

Symmetry codes: ^a -x+1, -y+1, -z+1.图 2 配合物 2 的晶胞堆积图(沿 *b* 轴方向观察)Fig.2 View of packing diagram in the unit cell for compound 2 along *b* axis

2.2 配合物[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂ (1)的光谱性质

配合物[Ru(bipy)₂(Pyap)](PF₆)₂ 的红外谱图显示, 1 507 cm⁻¹ 处为希夫碱中的 C=N 的伸缩振动, 与自由配体 Pyap 中的 C=N 特征吸收峰 (1 579 cm⁻¹) 相比, 有了明显的红移, 并且吸收强度也有了很大的降低, 这都归结于 C=N 中 N 原子与 Ru 配位。另外 3 431 cm⁻¹ 吸收处的峰可归属为 O-H 的伸缩振动, 1 281 cm⁻¹ 吸收处的峰可归属为配体上酚羟基上的 C-O 伸缩振动, 838, 763, 558 cm⁻¹ 处的强峰可归属为吡啶环的特征红外吸收。

在室温下, 以无水无氧的乙腈为溶剂, 定性测定了配合物的 UV-Vis 吸收光谱。由图 3 可以看出, 配合物在可见区 410~490 nm 范围内有较宽的 Ru^{II}

到配体的 MLCT 跃迁, 使其能够更好地拓宽染料敏化 TiO₂ 薄膜的光电响应范围。

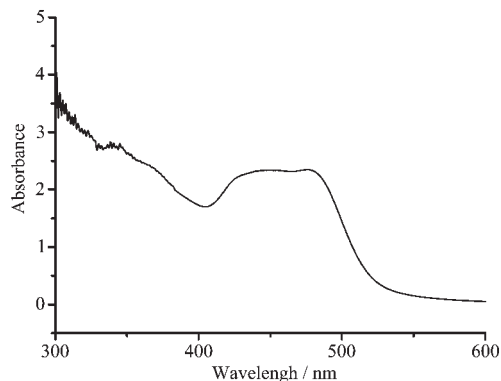


图 3 配合物 1 在室温下的紫外-可见吸收图

Fig.3 UV-Vis absorption spectra for complex 1 recorded at room temperature in acetonitrile solution

室温下以无水无氧的乙腈为溶剂对配合物的液体荧光进行了研究(如图 4 所示), 发现在 400 nm 的激发下, 配合物有 3 个荧光发射光谱, 即在 436 nm 有最大强度的荧光发射, 在 463 nm 处有中等强度的发射, 在 490 nm 处有较弱的荧光发射, 这 3 个峰都可以归属为配合物中最低能量激发单线态¹MLCT 到基态各振动能级的电子跃迁所致^[18]。

为了检查配合物晶体的纯度, 我们测定了配合物在室温下的粉末 X 射线衍射图 (如图 5), 从图 5 中可以看出, 配合物的主峰与模拟的基本相同, 说明我们所合成的配合物的晶体与单晶解析结果相同。

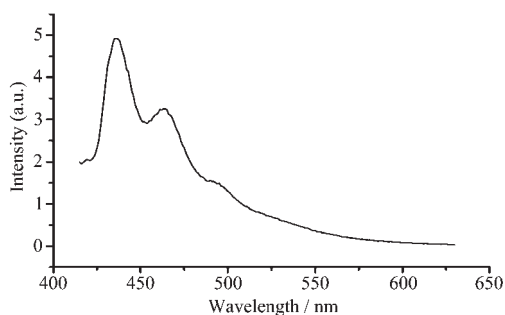


图 4 配合物 **1** 在室温下乙腈中的荧光发射光谱(激发波长为 400 nm)

Fig.4 Fluorescence spectra for the complex **1** in CH_3CN solution at room temperature with excited wavelength: 400 nm

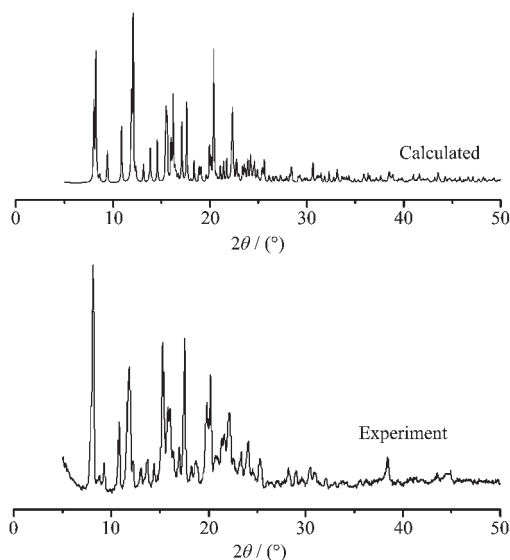


图 5 配合物 **2** 的室温粉末 X 射线衍射图

Fig.5 XRD patterns for the crystals of the complex **2** calculated on the basis of the determined by single-crystal structure and taken at room temperature

2.3 配合物 $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2$ (**1**)的电化学性质

电化学性质的测定是在室温下 DMF 溶液中进行的,测定结果显示:在 $-0.3 \sim 1.5$ V 范围内出现 4 对比较明显的氧化还原峰,其中 E_{pa} 为 -0.699 V, E_{pc} 为 -0.943 V 处的属于基准物质二茂铁的氧化还原峰,与基准物质相比较,配合物在 $E_{\text{pa1}}=-1.631$ V, $E_{\text{pc1}}=-1.843$ V 及 $E_{\text{pa2}}=-1.359$ V, $E_{\text{pc2}}=-1.551$ V 处有 2 对可逆的氧化还原峰。配合物在 -0.158 V 处有 1 个不可逆的氧化峰。标题化合物及二茂铁的电化学数据列于表 4。

表 4 标题配合物 **1** 的氧化-还原电势

Table 4 Redox potentials for title compound **1**

$E_{1/21}$ / V	$E_{1/22}$ / V	$E_{1/23}$ / V	ΔE / V (Fc/Fc^+)
-1.737	-1.455	-0.266	0.244

2.4 太阳能电池的光电转化性质

测定了以 $\text{TiO}_2/[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{Pyap})](\text{PF}_6)_2$ 作为光阳极的太阳能电池的光电转换效率,图 6 为该光电化学太阳能电池的光电流-电压工作特性曲线,据此曲线算得该电池的最大输出功率 P_{max} 为 0.025 mW,测得该电池的短路电流 I_{sc} 为 0.142 mA,开路电压 V_{oc} 为 402 mV,求出电池的填充因子 ff 为 0.444,光电转化效率 η 为 0.025%。从测试结果可以看到,在我们设计的化合物中,羟基的引入对改善光电传输作用很小,可能由于染料中羟基与 TiO_2 作用较小,从而在表面膜上的浓度较低引起的。

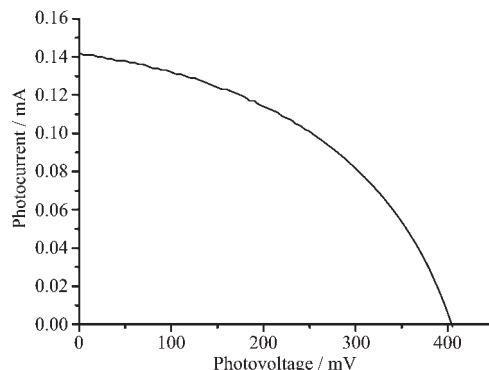


图 6 配合物 **1** 的 I - V 曲线

Fig.6 I - V curve for the complex **1**

参考文献:

- [1] Islam A, Chowdhury F A, Chiba Y, et al. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*:5178~5185
- [2] O'Regan B, Gratzel M. *Nature*, **1991**,*353*:737~740
- [3] Nazeeruddin M K, Kay A, Rodicio I, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**,*115*:6382~6390
- [4] Nazeeruddin M K, Pechy P, Renouard T, et al. *J. Am. Chem. Soc. (Article)*, **2001**,*123*(8):1613~1624
- [5] Wang P, Humphry-Baker R, Moser J E, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,*16*(17):3246~3251
- [6] Renouard T, Fallahpour R A, Nazeeruddin M K, et al. *Inorg. Chem.*, **2002**,*41*(2):367~378
- [7] WU Di(吴迪), SHEN Zhen(沈珍), XUE Zhao-Li(薛兆历), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2007**,*23*(1):1~14
- [8] LU Hou-Fang(鲁厚芳), YAN Kang-Ping(闫康平), TU Ming-Jing(涂铭旌). *Huaxue Shiji(Chemical Reagents)*, **2005**,*27*(1): 11~15

- [9] Bach U, Lupo D, Comte P. *Nature*, **1998**, **395**:583~585
- [10] Andreas K, Gratzel M. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1996**, **44**:99~117
- [11] Babani V, Juris A, Venturi H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1995**, **38**:159~173
- [12] Argazzi R, Bignozzi C A, Hasselmann G M, et al. *Inorg. Chem.*, **1998**, **37**(18):4533~4537
- [13] Yi H N, Crayston J A, Irvine J T S. *Dalton. Trans.*, **2003**, **3**(4):685~691
- [14] Sullivan B P, Salmon D J, Meyer J. *Inorg. Chem.*, **1978**, **17**(12):3334~3341
- [15] LI Bin(李 斌), QIU Yong(邱 勇). *Ganguang Kexue Yu Guanghuaxue (Photographic Science and Photo Chemistry)*, **2000**, **18**(4):336~347
- [16] *SHELXTL Version 5.1 Reference Manual*, Siemens Analytical X-ray Systems, Inc., Madison, WI, USA, **1996**.
- [17] Farah A A, Zobi F, Stynes D V, et al. *Acta Crystallographica Section E*, **2001**, **E57**:m274~m276
- [18] Gholamkhash B, Koike K, Negishi N, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:756~765