

微波辅助合成 Ru(II)配合物及其自组装多层膜

杨 丽^{1,2} 王 华^{*,1,2} 李孔斋^{1,2} 魏永刚^{1,2} 祝 星^{1,2}

(¹昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093)

(²昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,昆明 650093)

摘要: 运用微波辅助合成技术制备得到对称性钌(II)配合物,对该配合物进行了 ¹H NMR, ESI-MS 和 TG 分析。该钌配合物两端对称的磷酸基团可通过共价键作用组装到纳米锡锡金属氧化物导电玻璃(Indium Tin Oxides, ITO)表面,使 ITO 表面呈现亲水性。利用锆离子作为桥梁成功组装了钌多层膜,并对该多层膜进行了循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)及紫外-可见吸收光谱法(Ultraviolet-visible absorption spectrometry, UV-Vis)等光电化学分析,实验结果表明层层自组装过程中膜沉积均匀,在 0.53 V 出现可逆的氧化还原峰,在 300~600 nm 的紫外可见区域出现强且宽的吸收峰,表明该钌配合物具有优良的光电性能。

关键词: 钌配合物; 自组装; 微波辅助; 光电性质

中图分类号: O614.82+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2015)06-1131-08

DOI: 10.11862/CJIC.2015.151

Microwave-Assisted Synthesis of Ru(II) Complex and Self-Assembled Multilayer Film Formed by Alternating Layers of the Ru Complex

YANG Li^{1,2} WANG Hua^{*,1,2} LI Kong-Zhai^{1,2} WEI Yong-Gang^{1,2} ZHU Xing^{1,2}

(¹Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(²State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: A symmetrical ruthenium complex bearing phosphonic acid was prepared under the microwave irradiation and fully characterized by ¹H NMR, ESI-MS and thermo gravimetric (TG) analysis. For the Ru complex, the phosphonic groups were selectively attached to the ITO through covalent interaction, resulting in the hydrophilic surface due to the appearance of the exposed other phosphonic-acid groups on the top. The Layer by layer (LBL) growth of molecular units was used to fabricate redox-active films of Ru complex, which was followed by the formation of Zr⁴⁺-phosphonate layer. The buildup of the films was followed by monitoring cyclic voltammetry (CV) and ultraviolet-visible absorption spectrometry (UV-Vis) measurements. The results showed the electrode modified by multilayered film displayed reversible redox processes, and the Ru (II/III) oxidative peak was observed at +0.53 V. The plots of surface coverage versus number of layers show a linear relationship, which means a uniform layer structure is formed during the LBL process. UV-Vis spectra shows the prepared Ru film have strong absorptions between 300 nm and 600 nm. These findings show the Ru complex has good photoelectric properties.

Key words: ruthenium complex; self-assembled; microwave-assisted; photoelectric character

收稿日期: 2014-12-12。收修改稿日期: 2015-02-07。

国家自然科学基金(No.51174105)和国家自然科学基金面上项目(No.51374004)资助。

*通讯联系人。E-mail: wanghuaheat@hotmail.com

0 引言

当今社会能源问题日益突出,寻找清洁且可持续能源是人类所面临的关键性问题之一,而太阳能因其普遍、无害、巨大和长久性而受到研究者的青睐。由 Grätzel 等^[1-2]于 1985 年发明的染料敏化太阳能电池(Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs)因其制作简单、成本低廉、性能稳定以及对环境无污染等优点,在当今能源匮乏和环境污染严重等突出问题下,其研究广受关注,已经成为太阳能电池研究的重要课题^[3]。敏化剂是染料敏化太阳能电池结构中的主要部分,直接影响着电池对可见光的吸收以及光生电子的产生和注入^[4]。提高敏化剂的光电性能,对于太阳能电池的应用具有重要的现实及推广意义。钌配合物由于其独特的化学稳定性、氧化还原性、良好的激发态反应活性、和较长的激发态寿命,现已为太阳能电池中首选的高效敏化剂^[5-8]。

钌配合物自组装法是根据分子的自组装作用,在电极表面形成高度有序的分子层^[9-10]。自组装单分子膜可通过含有自由运动的端基,例如硫醇、氨基等的有机分子对电极表面改性并赋予电极表面新的功能^[11-18]。钌配合物的组装方式主要有 LB 膜法^[19-20]、电化学法^[21-23]、共价键合法^[24]、吸附固定^[25]等方法。自组装多层膜无需复杂的仪器和设备,操作简单,可通过分子组装过程将不同种类和功能的构筑基元按照一定需求进行组装,具有成膜物质丰富,成膜不受基底限制,可在分子水平控制组装体系的结构及性质,制备的薄膜具有良好的稳定性,

薄膜的组成和厚度可控等诸多优点^[26-27]。

本文以 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在微波辅助条件下合成稳定性高、光电化学性能优异的对称性苯并咪唑类钌配合物 $[\text{Ru}(\text{HL})_2](\text{PF}_6)_2$ 记为 Ru-1(如图 1 所示),该钌配合物以两端对称的磷酸基团作为固定配体,以 Zr^{4+} 为桥梁实现了钌配合物多层膜的层层自组装。通过 ^1H NMR、MS 表征了该配合物的结构,并对该配合物形成的多层膜进行了电化学及紫外可见吸收光谱等光电化学分析。

1 实验部分

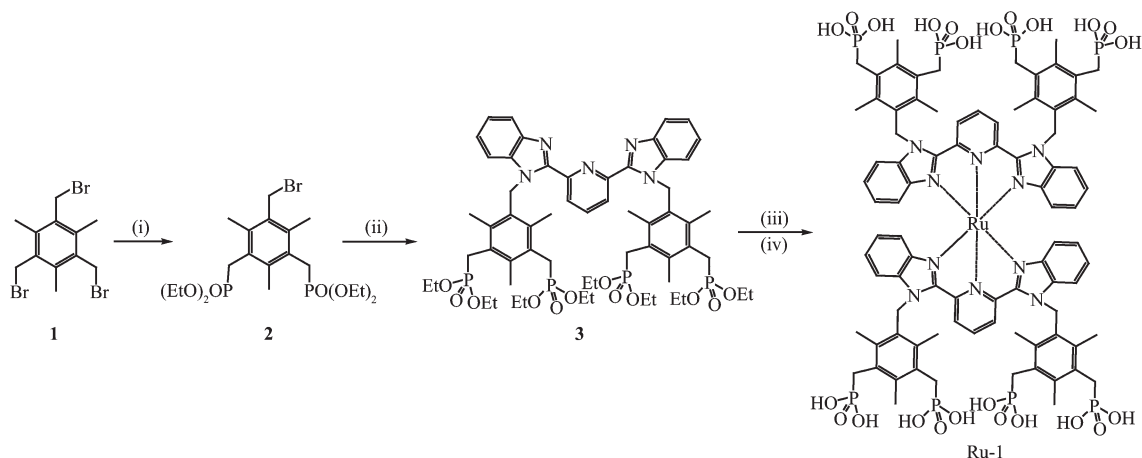
1.1 实验试剂及仪器

测试所用的乙腈使用前加五氧化二磷 (P_2O_5) 重蒸 2 次,支持电解质四丁基六氟磷酸铵(TBAPF₆)使用前用乙醇(EtOH)重结晶、真空干燥,分析用溶剂为色谱纯,实验用水为超纯水或二次蒸馏水,其他试剂均为市售,没有经过进一步纯化。

以核磁共振仪(JEOL-ECA500, Japan)和质谱仪 (AXIMA CFR Plus MALDI-TOF, UK) 测定配合物的纯度和分子结构;热分析仪 (NETZSCH STA449C, Germany) 测定配合物的热稳定性;分光光度计(U-4000, HITACHI, Japan)测定紫外可见光谱;电化学分析仪(ALS/CHI 660A, BAS, USA)测定电化学数据,测定过程中以银硝酸银作为参照电极, Pt 作为对比电极,测定的数据进行电位补正;接触角测量仪 (CA-X, Japan)测定电极表面接触角。

1.2 钌配合物的微波辅助合成

2,6-二(*N*-(2,4,6-甲基-3,5-二乙基磷酸酯甲



(i) TEP in *m*-xylene; (ii) 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine, NaH in dry DMF; (iii) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in glycerol, microwave; (iv) Me_3SiBr in DMF, and then MeOH

图 1 Ru-1 的合成路线

Fig.1 Synthetic route of Ru-1 complex

基-苄基)-2-苯并咪唑基)吡啶^[29]与 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在丙三醇溶液中借助微波辅助合成中间体 $[\text{Ru}(\text{EtL})_2](\text{PF}_6)_2$, 最后与三甲基溴硅烷发生去保护反应得到目标配产物 Ru-1, 合成路线如图 1 所示。

1.2.1 1-溴甲基-3,5-二(二乙基膦酸酯甲基)-2,4,6-三甲基苯(化合物 2)

在反应器中将 5 g(12.53 mmol)2,4,6-三溴甲基三甲基苯(化合物 1)溶解到 25 mL 间二甲苯中, 将 4.57 g(25.06 mmol)磷酸三乙酯溶解到 25 mL 间二甲苯中后滴入反应器中, 在 90 °C 下加热搅拌 20 h 后减压蒸馏除去溶剂得到粗产物, 所得粗产物的提纯采用柱色谱法, 固定相使用 63~210 μm 的球形硅胶, 固定相直径为 7.5 cm, 高度为 5 cm, 流动相为 EtOAc 溶液, 经柱色谱法进行提纯得到浅黄色产物 2。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz) δ : 4.69(2H, s), 3.96(8H, m), 3.38 (4H, d, $J=12.7\text{Hz}$), 2.63 (3H, s), 2.49(6H, s), 1.22 (12H, t, $J=7.5\text{Hz}$)。MS(MALDI-TOF, CH_2Cl_2): $m/z=513.15$, [M]⁺ 计算值为 513.346 2, 其中 $\text{M}=\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{BrO}_6\text{P}_2$ 。元素分析, 计算值(%): C 46.79, H 6.89; 实验值(%): C 46.65, H 6.97。

1.2.2 2,6-二(*N*-(2,4,6-甲基-3,5-二乙基膦酸酯甲基-苄基)-2-苯并咪唑基)吡啶(配体 3, 简记为 EtL)

在氮气气氛下, 将经正戊烷洗涤后的 1.08 g(27.12 mmol) 30% NaH 悬浮于 20 mL 无水 DMF 中, 加入 1.78 g(5.71 mmol) 2,6-二[2-苯并咪唑基]吡啶, 在 70 °C 下加热搅拌 10 h, 在此期间悬浮物渐渐溶解得到澄清的黄色溶液, 将反应液转移到恒压滴液漏斗中, 在室温下逐滴滴加到 5.84 g(11.42 mmol)化合物 2 中, 在 70 °C 下加热搅拌 20 h, 冷却至室温后加入 3 mL 甲醇, 减压蒸馏除去溶剂得到白色粗产物。所得的粗产物采用柱色谱法提纯, 固定相使用 63~210 μm 的球形硅胶, 固定相直径为 7.5 cm, 高度为 6 cm, 流动相为丙酮溶液, 经柱色谱法进行提纯得到黄色产物 3。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.47 (2H, d, $J=8.5\text{Hz}$), 8.19 (1H, t, $J=7.2\text{Hz}$), 7.79(2H, d, $J=7.3\text{Hz}$), 7.13(2H, t, $J=7.9\text{Hz}$), 6.96(2H, t, $J=7.7\text{Hz}$), 6.78(2H, d, $J=8.9\text{Hz}$), 6.12(4H, s), 3.95~3.86 (16H, m), 3.27 (8H, d, $J=22.2\text{Hz}$), 2.74(6H, s), 2.20 (12H, s), 1.12 (24H, t, $J=7.64\text{Hz}$)。MS(MALDI-TOF, CH_2Cl_2): $m/z=1176.19$, [M]⁺ 计算值为 1 176.492 2, 其中 $\text{M}=\text{C}_{59}\text{H}_{81}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{P}_4$ 。元素分析, 计算值(%): C 60.23, H 6.95, N 5.95; 实验值(%): C 60.09, H 6.78, N 6.13。

1.2.3 中间配合物 $[\text{Ru}(\text{EtL})_2](\text{PF}_6)_2$

实验前, 取 0.26 g(1.25 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 进行真空干燥 0.5 h, 实验时在氮气气氛下, 将已干燥的 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25 mL 的丙三醇溶液中, 加入 2.94 g, 2.5 mmol 的 EtL, 微波加热至 250 °C 后恒温反应 3 min, 得到的溶液冷却至室温, 加入过量的 KPF_6 溶液后倾入水中, 得到的固体经过滤、干燥后得到紫色粗产物。所得粗产物的提纯采用葡聚糖凝胶凝胶色谱法, 固定相使用 Sephadex LH-20, 固定相直径为 3 cm 高度为 15 cm, 流动相为 50/50(V/V) 的 MeOH/MeCN 溶液, 经凝胶色谱法提纯后得到紫色配合物中间配合物 $[\text{Ru}(\text{EtL})_2](\text{PF}_6)_2$ 。¹H NMR(CDCl_3 , 500 MHz) δ : 8.79 (4H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 8.47(2H, t, $J=7.7\text{Hz}$), 7.92(4H, d, $J=7.1\text{Hz}$), 7.22(4H, t, $J=7.6\text{Hz}$), 6.59(4H, m), 6.41(4H, d, $J=8.1\text{Hz}$), 6.05(8H, s), 4.36~3.98 (32H, m), 3.53 (16H, d, $J=22.2\text{Hz}$), 2.85 (12H, s), 2.33 (24H, s), 1.28 (48H, m)。MS(ESI-TOF, CH_3CN): $m/z=1\ 226.42$, [M]⁺ 计算值为 1 226.73, 其中 $\text{M}=\text{C}_{118}\text{H}_{162}\text{N}_{10}\text{O}_{24}\text{P}_8\text{Ru}$ 。元素分析, 计算值 (%): C 57.61, H 5.95, N 5.11; 实验值(%): C 51.31, H 6.05, N 5.28。

1.2.4 目标钌配合物 $[\text{Ru}(\text{HL})_2](\text{PF}_6)_2$ (简记为 Ru-1)

氮气气氛下, 将 1.96 g, 0.80 mmol 的 $[\text{Ru}(\text{EtL})_2](\text{PF}_6)_2$ 溶解到 80 mL 的无水 DMF 中, 分 3 次滴加 27.61 mL, 208 mmol 的 Me_3SiBr , 每次滴加间隔 30 min, 在室温下搅拌 45 h 后加入 15 mL 的 MeOH , 在室温下搅拌 10 h 后减压除去 MeOH 和 DMF, 经 MeCN 洗涤后溶于氨水中, 加入过量 KPF_6 溶液, 用盐酸调节 pH 值直至产生紫色沉淀, 过滤即得紫色产物 $[\text{Ru}(\text{HL})_2](\text{PF}_6)_2$ 。¹H NMR($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 8.73(4H, d, $J=8.9\text{Hz}$), 8.42(2H, t, $J=7.9\text{Hz}$), 7.96(4H, d, $J=7.3\text{Hz}$), 7.27 (4H, t, $J=7.0\text{Hz}$), 6.52(4H, m), 6.44 (4H, d, $J=8.8\text{Hz}$), 6.13 (8H, s), 3.57 (16H, d, $J=20.3\text{Hz}$), 2.80(12H, s), 2.27(24H, s)。元素分析, 计算值 (%): C 45.02, H 4.30, N 6.10; 实验值 (%): 44.91, H 4.21, N 6.22。

1.3 电极制备

钌配合物溶液的配制: 在干净的烧杯中加入 10 mL 超纯水, 用氨水调节 pH 值至 10, 称取 2.29 mg 钌配合物 Ru-1 溶解于溶液中, 用 HCl 调节 pH 值至 5 后, 加入超纯水至 20 mL, 即得 50 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钌配合物溶液。

ITO 导电玻璃的前处理: ITO 的表面处理采用

Radio Corporation of America(RCA)方法^[28]。将 NH_3 、 H_2O_2 和超纯水按 1:1:5 的体积比混合配制 RCA 溶液,将 ITO 基片浸没于 RCA 溶液中正面朝外,轻微震荡除去气泡后移至已盛有热水的水浴锅内,在 80 $^\circ\text{C}$ 加热 1 h 后取出 ITO 基片用超纯水洗净,氮气吹干。

电极制备:将经表面处理后的 ITO 基片浸没于钌配合物溶液中正面朝外,轻微震荡除去气泡,在室温下浸渍 3 h 后取出 ITO 基片用超纯水洗净、氮气吹干,该电极为阳极。

以伏安法为中心的电化学测定方法采用三电极系统,经 Ru-1 修饰的 ITO 电极作为工作电极, Ag/AgNO_3 为参比电极, Pt 线作为对比电极,使用前用砂纸将表面磨光,用重铬酸混合液、热硝酸等清洗,最后用水冲洗干净。支持电解质为 TBAPF_6 , 溶剂为无水无氧乙腈,浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,测试的最后加入二茂铁 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$,进行电位校正。

2 结果与讨论

2.1 钌配合物的热稳定性分析

当钌配合物作为染料敏化剂使用时,其稳定性直接决定着染料敏化太阳能电池的稳定性,提高染料稳定性和提高光电转换效率同样重要,因此有必要对钌配合物进行热稳定性分析。采用热分析仪对 Ru-1 的热稳定性进行测定,每次实验取 9 mg 的样品置于氧化铝坩埚中,在空气流中进行实验,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度范围为 40~800 $^\circ\text{C}$,系统自动采集数据,得到样品的 TG 数据和 DSC 数据,根据实验数据绘制出钌配合物 Ru-1 的 TG-DSC 曲线,如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, Ru-1 在 400 $^\circ\text{C}$ 前很稳定,在 400~530 $^\circ\text{C}$ 温度区间内开始缓慢分解,这是由于 Ru-1 分子上的羧基氧化成 CO_2 。530~600 $^\circ\text{C}$ 是 Ru-1 主要分解区间,失重率约占整个温度区间的 60%,这主要是由于伴随温度升高,配体发生剧烈氧化, Ru-1 不断分解。600 $^\circ\text{C}$ 以后重量仍在 32% 以上,说

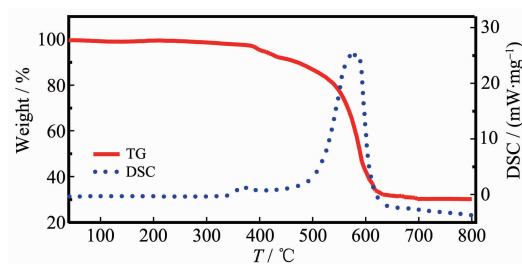


图 2 Ru-1 的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of Ru-1 complex

明样品中仍有难热解的基团存在。配体的 DSC 曲线中,380 $^\circ\text{C}$ 附近较小的吸热峰说明有轻微的脱羧反应,而 Ru-1 分解反应所形成的明显吸热峰约在 580 $^\circ\text{C}$ 出现。通过对 Ru-1 的热分析过程可以看出, Ru-1 在一个较宽的温度范围内是非常稳定的,其热稳定性完全能够满足染料敏化太阳电池对敏化剂热稳定性的要求。

2.2 接触角测定

Ru-1 修饰的 ITO 电极表面接触角如图 3 所示,未经处理的 ITO 基片表面接触角为 86.3 $^\circ$,说明洁净 ITO 表面的亲水性较低;经表面 RCA 处理后的 ITO 基片表面的接触角为 66.4 $^\circ$,明显提高了 ITO 表面的亲水性;自组装钌配合物单分子膜后的 ITO 基片的表面接触角为 51.8 $^\circ$,表面亲水性升高,这是因为 Ru-1 分子中两端对称的亲水基,一端固定到 ITO 界面,将另一端亲水基暴露在外,使组装 Ru-1 单分子膜后的 ITO 基片表面呈现出亲水性,同时,接触角的改变也证明了 ITO 上已成功组装上 Ru-1 单分子膜。

2.3 钌配合物多层膜的层层自组装

制备的 Ru-1 分子两端为对称的膦酸基团,其中一组膦酸基团通过共价键自组装到 ITO 表面,另一组磷酸基裸露在外层,通过 Zr^{4+} -磷酸酯键可形成具有氧化还原性能的钌配合物多层膜,自组装单层膜及多层膜的结构如图 4 所示。

通过形成 Zr^{4+} -磷酸酯层来实现钌配合物 Ru-1 层层自组装多层膜的组装示意图如图 5 所示。首先

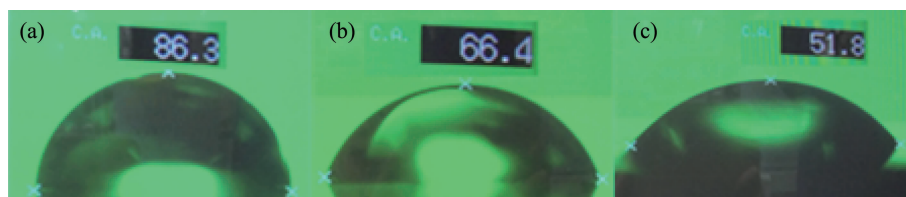


图 3 ITO 基片的表面接触角(a) 未经处理,(b) RCA 表面处理后,(c) Ru-1 修饰后

Fig.3 Contact angle of ITO surface (a) bare ITO, (b) after RCA treatment, (c) Ru-1 modified

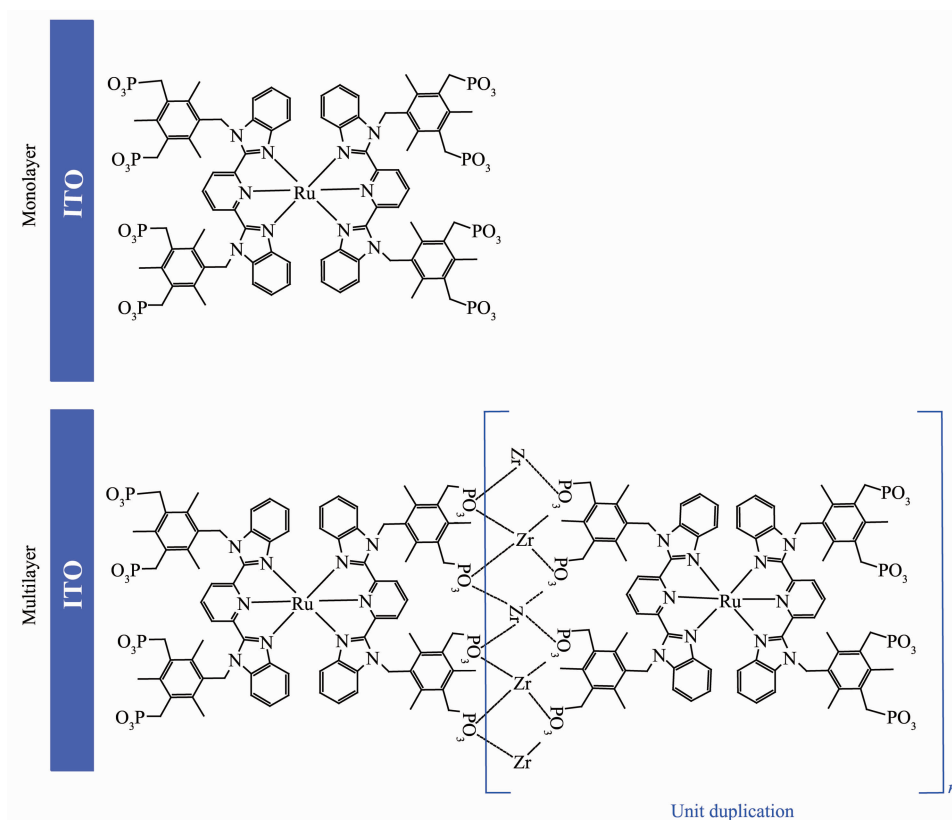


图 4 Ru-1 在 ITO 表面的自组装单层膜结构及通过 Zr-磷酸酯键形成的多层膜结构

Fig.4 Proposed surface-tethered structures for the Ru-1 monolayer on ITO; And multilayer of Ru-1 connected by Zr-phosphonate bond on ITO

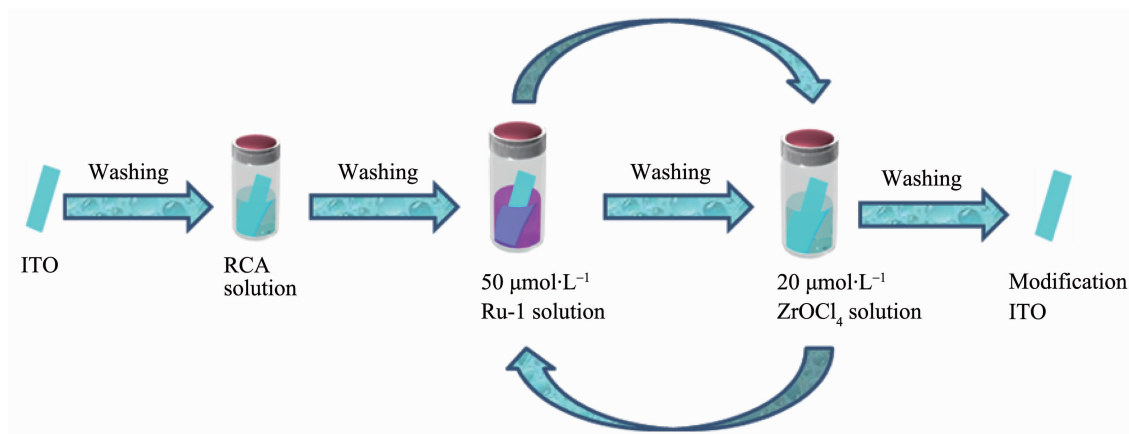


图 5 Ru-1 多层膜的组装示意图

Fig.5 Schematic of the multilayered assembly film of Ru-1 complex fabrication process

将 ITO 基片浸没于 RCA 溶液中正面朝外, 轻微震荡除去气泡后移至已盛有热水的水浴锅内, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h 后取出 ITO 基片用超纯水洗净, 氮气吹干。然后将经表面处理后的 ITO 基片浸没于浓度为 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ru-1 溶液中正面朝外, 轻微震荡除去气泡, 在室温下浸渍 3 h 后取出 ITO 基片用超纯水洗净氮气吹干, 得到单层膜修饰的 ITO 基片; 将

单层膜修饰的 ITO 基片浸没于浓度为 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZrOCl_2 溶液中轻微震荡除去气泡, 在室温下浸渍 30 min, 使 Zr^{4+} 连接到磷酸基团上, 取出 ITO 基片, 用超纯水洗净氮气吹干后再次浸没于浓度为 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Ru-1 溶液中, 使 Ru-1 中的磷酸基团连接到 Zr^{4+} 上, 重复以上步骤得到层数可控的钌配合物多层膜。

2.4 电化学研究

Ru-1 单层膜在 ITO 基板上的吸附关系通过循环伏安法判定,参数设置如下:初始电位为 0 V;高电位为 1.2 V;低电位为 0 V;扫描次数为 6 次;等待时间为 3~5 s;灵敏度选择为 10 μA ;滤波参数为 50 Hz;放大倍数 1;扫描速度(单位为 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)根据实验需要分别设定为:0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5。测定过程中以 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 TBAPF₆ 溶液(溶剂为无水乙腈)作为电解质,使用前在真空下干燥 3 h。实验以仅覆盖一层 Ru-1 的 ITO(ITO/Ru-1)为工作电极, Ag/AgNO₃ 作为参照电极, Pt 线作为对比电极, 进行 CV 测定前先通入 20 min 氮气去除溶液中的氧,测定时液面保持氮气气氛,测定的数据进行电位补正,实验得到的 Ru-1 单层膜修饰的 ITO 电极的伏安图如图 6 所示。

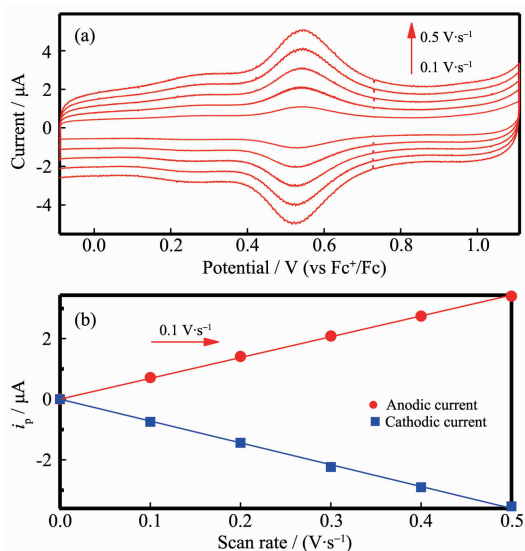


图 6 (a) Ru-1 单层膜修饰的 ITO 电极的循环伏安曲线; (b) 扫描速度与电流关系图

Fig.6 (a) Typical cyclic voltammogram of Ru-1 on an ITO; (b) Dependence of the peak current on the scan rate

循环伏安实验表明, 钌配合物 Ru-1 修饰的 ITO 电极表现出可逆的氧化还原过程, 在 0.53 V(vs Fc⁺/Fc 参比电极) 出现一对氧化还原峰, 可归属为 Ru(II/III) 的氧化还原过程, 该电位高于 I⁻/I₃⁻ 氧化还原电对的电位^[30], 由此可说明当 Ru-1 修饰的 ITO 电极用于染料敏化太阳能电池时, 将为电子的传递和染料的高效再生提供驱动力。从图 6(a) 中可以看出不同的扫描速度下具有相似的循环曲线, 且电流值随扫描速度的增加而增加, 从图 6(b) 中可以清晰地看到

电流与扫描速度成直线增长关系, 阳极电流与阴极电流均满足 $i_p \propto v$ 关系, 证明 Ru-1 单层膜与 ITO 基板的关系为吸附关系, 即 Ru-1 分子已成功自组装到 ITO 电极表面。氧化还原过程中的电荷转移与钌单层膜密度成正比, 公式(1)为电极表面的覆盖量的计算公式, 通过公式(1)计算得到 Ru-1 单层膜修饰的 ITO 电极的最大表面覆盖量为 $2.76 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。

$$\Gamma = \frac{Q}{FnA} \quad (1)$$

其中 Γ ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$)、 Q 、 F 、 n 和 A 分别为表面覆盖量、电荷量、Faraday 常数 ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)、电荷转移数和工作电极的活性面积 (0.26 cm^2)。

为研究 Ru-1 单层膜的稳定性, 将经 Ru-1 修饰的 ITO 浸渍于 DMF 溶液中, 随着解析时间的增加, Ru-1 分子逐渐脱离 ITO 表面扩散到溶液体系中, 表现为在不同解析时间下 Ru-1 单层膜的电流呈现出缓慢下降的趋势。浸渍一段时间后取出电极, 用新鲜 DMF 彻底清洗除去电极表面解吸出的 Ru-1 分子, 氮气吹干后重新组装三电极系统, 测定不同浸渍时间下的循环伏安曲线, 扫描速度设定为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, 测定的数据进行电位补正。得到 Ru-1 解吸率与解吸时间的关系图, 如图 7 所示。

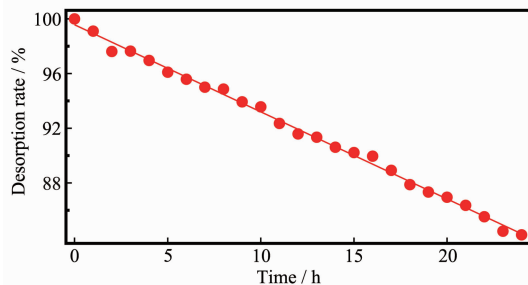


图 7 Ru-1 在 ITO 电极上的解吸率与解吸时间的关系图

Fig.7 Dependence of desorption rate on time for Ru-1 complex on ITO surface

从图 7 中可以清晰地看出 Ru-1 分子膜表现出优秀的稳定性, 当解吸时间为 24 h 时, Ru-1 单层膜的覆盖率依旧高于 83%, 也就是说将 Ru-1 单层膜修饰的 ITO 电极浸渍于 DMF 溶液中长达 1 d 也不会导致 Ru-1 从 ITO 电极表面脱落, 其解吸常数 $k = 1.91 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, 与已有文献对比, Ru-1 分子的解吸速度较慢, 说明 Ru-1 单层膜在一个较宽的时间范围内是稳定的。需要说明的是经 Ru-1 单层膜修饰的 ITO 电极浸渍于溶解性较差的溶剂或水溶液中时,

其解吸速率将会更低。

多层钌配合物 (Ru-1) n 的层层自组装可通过循环伏安法进行监测,其结果如图 8(a)所示。多层膜修饰的 ITO 电极表现出可逆的氧化还原过程,不同层数修饰的 ITO 电极具有相似的循环伏安曲线,在 0.53 V(vs Fc^+/Fc 参比电极)出现 Ru(II/III)的氧化还原峰,且电流值随多层膜层数的增加而增加,每一层的电流与扫描速度均成直线增长关系,阳极电流与阴极电流均满足 $i_p \propto V$ 关系,证明多层膜(Ru-1) n ($n=0\sim5$)与 ITO 基板的关系均为吸附关系,说明多层膜已组装到 ITO 电极上。通过公式(1)计算出每一层膜的表面覆盖量,并绘制出 ITO 电极表面的多层膜层数与表面覆盖量的关系图如图 8(b)所示。从图 8(b)中可以清晰地看到表面覆盖量随多层膜层数的增加呈现出直线增长的关系,说明在层层自组装过程中每一层钌配合物膜都是均匀生长的。

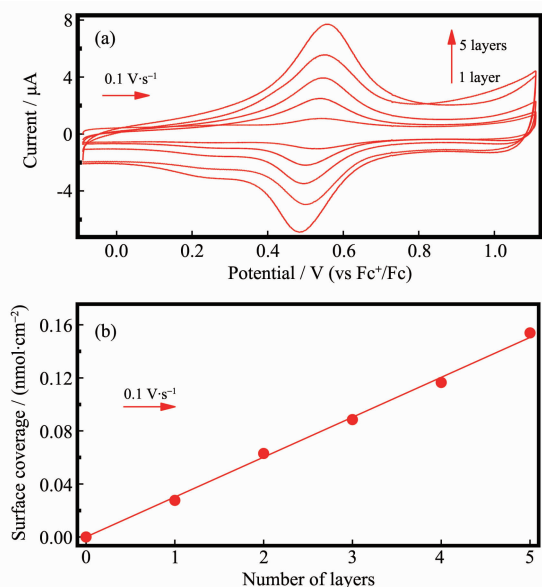


图 8 (a) 多层 Ru-1 修饰的 ITO 电极的循环伏安曲线;
(b) ITO 电极表面的多层膜层数与表面覆盖量的关系图

Fig.8 (a) Cyclic voltammograms of successive LbL growth of (Ru-1) n layers on ITO and (b) surface coverage versus number of layers for (Ru-1) n alternative-layer film on ITO and “ n ” stands for the number of the layers ($n=0\sim5$)

2.5 紫外可见吸收光谱分析

利用紫外-可见光吸收仪可以很好地研究薄膜对光的吸收性能。Ru-1 自组装多层膜(Ru-1) n 的紫外-可见吸收光谱如图 9 所示。

从图 9 中可以看出自组装多层膜(Ru-1) n 的 UV

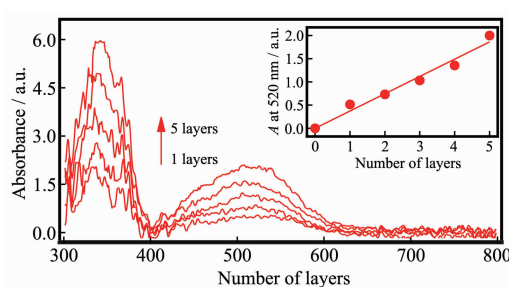


图 9 自组装多层膜(Ru-1) n 的紫外可见吸收光谱
Fig.9 UV-Vis spectra monitoring of successive LBL fabrication of (Ru-1) n

曲线呈现出典型的钌配合物特征吸收峰,300~600 nm 区间出现的两个吸收谱带证明(Ru-1) n 多层膜已自组装到 ITO 电极上。330 nm 附近对应的强吸收带是基于配体自旋允许的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁产生的吸收。520 nm 附近的吸收带则归属于配合物中金属-配体间的电荷转移激发态,即 MLCT(metal-to-ligand charge transfer transition)跃迁吸收,其中 MLCT 呈现出较宽的峰,这可能是由染料分子结构决定的,Ru-1 在较宽的紫外可见区域表现出较强的吸收,这对太阳光的捕获效率是十分有利的^[31]。从图 9 中的插图可以清晰地看到随着层数的增加,MLCT 跃迁吸收谱带呈现出直线增长的趋势,说明在层层自组装过程中,随着自组装层数的增加每一层的钌配合物膜都是均匀生长的,这与电化学分析的结果是一致的。

3 结 论

本文运用微波辅助合成技术制备得到对称性钌(II)化合物[Ru(HL) $_2$](PF $_6$) $_2$,通过 ^1H NMR、MS 和 TG 表征了该配合物的结构和热稳定性,研究了该配合物层层自组装到 ITO 电极上的接触角变化、解吸速率、电化学性质和紫外可见吸收光谱。实验结果表明在层层自组装过程中,钌配合物多层膜的沉积是均匀的;在 0.53 V(vs Fc^+/Fc 参比电极)出现可逆的氧化还原峰;解吸常数 $k=1.91\times10^{-6} \text{ s}^{-1}$,说明 Ru-1 分子从基板解吸的速度较慢,在一个较宽的时间范围内是稳定的;在 300~600 nm 的紫外可见区域出现强且宽的吸收峰。以上分析结果表明该钌配合物具有优良的光电性能。

参考文献:

[1] Desilvestro J, Grätzel M, Kavan L, et al. *J. Am. Chem. Soc.*,

- 1985,107**:2988-2990
- [2] O'Regan B, Grtzel M. *Nature*, **1991,352**:737-740
- [3] Vougioukalakis G, Philippopoulos A, Stergiopoulos T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011,255**:2602-2621
- [4] Wang P, Zakeeruddin S M, Moser J E, et al. *Nat. Mater.*, **2003,2**:402-407
- [5] Gao S Y, Li X, Yang C P, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006,179**:1407-1414
- [6] JIANG Cai-Wu(蒋才武), CHAO Hui(巢晖), LI Run-Hua(李润华), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2002,60**:65-70
- [7] Sussuehi E M, Lima A A, Giovani W F. *Polyhedron*, **2006,25**:1457-1463
- [8] GUO Chui-Lian(郭翠莲), WU Yue(吴悦), ZHOU Yi-Ming(周益明), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007,10**:1771-1776
- [9] SHAO Hui-Bo(邵会波), YU Hua-Zhong(于化中), ZHANG Hao-Li(张浩力), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin.*(物理化学学报), **1998,14**:772-777
- [10] Mezzenga R, Ruokolainen J, Fredrickson G H, et al. *Science*, **2003,299**:1872-874
- [11] Parak W J. *Science*, **2011,334**:1359-1360
- [12] ZHANG Yu-Qi(张玉琦), GAO Li-Hua(高丽华), DUAN Zhi-Ming(段智明), et al. *Acta Chim. Sinica*(化学学报), **2004,62**:738-741
- [13] Li S, Li J, Chen S, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2013,142**:513-520
- [14] WANG Cheng(王程), SHI Hui-Dheng(施惠生), LI Yan(李艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2011,27**:2239-2244
- [15] Dubey A, Mishra A, Min J, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2014,423**:326-331
- [16] Schmitt J, Raatz A, Dietrich F, et al. *CIRP Ann-Manuf. Technol.*, **2014,63**:9-12
- [17] Yang S, Jin X, Liu K S. *Particuology*, **2013,11**:361-370
- [18] Park S, Lim J H, Chung S W, et al. *Science*, **2004,303**:348-351
- [19] Du Y, Wei H, Kang J Z, et al. *Anal. Chem.*, **2005,77**:7993-7993
- [20] Fukuda N, Mitsuishi M, Aoki A, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2002,106**:7048-7052
- [21] Decher G. *Science*, **1997,277**:1232-1237
- [22] Geneste F, Moinet C. *J. Electroanal. Chem.*, **2006,594**:105-110
- [23] He P, Bayachou M. *Langmuir*, **2005,21**:6086-6092
- [24] Pinheiro S O, Deousa J R, Santiago M O, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006,359**:391-401
- [25] Lahav M, Heleg Shabtai V, Wasserman J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000,122**:11480-11487
- [26] Zhou Y, Yan D. *Chem. Commun.*, **2009,10**:1172-1188
- [27] Hong H G, Mallouk T E. *Langmuir*, **1991,7**:362-2369
- [28] Donley C, Dunphy D, Paine D, et al. *Langmuir*, **2001,18**:450-457
- [29] Kobayashi K, Tonegawa N, Fujii S, et al. *Langmuir*, **2008,24**:13203-13211
- [30] Erten-Ela S, Sogut S, Ocakoglu K. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2014,23**:159-166
- [31] Kalyanasundaram K, Nazeeruddin M K, Grätzel M. *Inorg. Chim. Acta*, **1992,198**:831-839