• 研究论文 •

双偶极半菁染料/多金属氧酸盐自组装膜的制备及其光电转换性质

高丽华^{*,a} 张金凤^a 孙庆玲^a 王科志^b

(^a 北京工商大学理学院化学系 北京 100048)

(^b 北京师范大学化学学院 北京 100875)

摘要 通过交替吸附多金属氧酸盐 $K_{10}P_2W_{18}Cd_4(H_2O)_2O_{68}$ ($P_2W_{18}Cd_4$) 和双偶极半菁染料(H^6), 制备了一种无机-有机杂化的自组装薄膜($P_2W_{18}Cd_4/H^6$)_n. 通过紫外可见光谱和光电化学对薄膜进行了研究. 结果表明, $P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 自组装多层膜可被均匀沉积, 层数可控, 薄膜中半菁染料在可见区的吸收发生红移, 并且薄膜能产生稳定的、较强的光电信号. 研究了偏压、电子给体和电子受体对薄膜光电转换性质的影响.

关键词 半菁染料; 多金属氧酸盐; 自组装膜; 紫外可见光谱; 光电转换

Preparation and Photoelectric Conversion of Dipolar Hemicyanine Dye/Polyoxometalate Self-Assembled Films

Gao, Lihua^{*,a} Zhang, Jinfeng^a Sun, Qingling^a Wang, Kezhi^b

(^a Department of Chemistry, School of Science, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048)

(^b College of Chemistry, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract A new inorganic-organic hybrid self-assembled film was prepared by alternative adsorption of polyoxometalate ($K_{10}P_2W_{18}Cd_4(H_2O)_2O_{68}$) and dipolar hemicyanine dye (H^6) and studied by UV-Vis spectroscopy and photoelectrochemistry. The film was uniformly deposited with controllable layer number, red-shifted visible absorption band, and stable and large photoelectric signal. The effects of bias voltages, electron donor and electron acceptor on the photocurrent generation were discussed.

Keywords hemicyanine; polyoxometalate; self-assembled film; UV-Vis spectroscopy; photoelectric conversion

由于人类能源危机问题, 新型染料及其薄膜太阳能光电转换性质的研究已受到人们广泛关注^[1,2]. 半菁染料是一类具有 D- π -A 结构以及在可见区具有强吸收的有机分子, 其光物理和光化学性质可通过结构裁减易于调控, 因此是一类备受关注的光学和光电转换材料^[2~5]. 而多金属氧酸盐是一类含氧的金属簇合物, 其结构独特并具有丰富的氧化还原性质^[6]. 我们研究发现, 在多金属氧酸盐与半菁染料形成的自组装膜的微环境中, 半

菁染料在可见区的吸收峰位发生明显的红移^[7~11], 明显抑制了半菁 H 聚体的形成. 最近发现半菁染料与 WO_3 形成的静电自组装膜^[11]较结构类似的半菁 Langmuir-Blodgett 膜^[12]具有明显增强的光电信号. 本文报道通过交替吸附多金属氧酸盐 $K_{10}P_2W_{18}Cd_4(H_2O)_2O_{68}$ (简称为 $P_2W_{18}Cd_4$) 和双偶极半菁染料 H^6 (图 1)制备的组成为 ($P_2W_{18}Cd_4/H^6$)_n 的无机/有机杂化的静电自组装薄膜的光电化学性质及其影响因素.

* E-mail: gaolh@th.btbu.edu.cn

Received June 18, 2011; revised August 22, 2011; accepted October 25, 2011.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20871011, 90922004), Beijing Municipal Natural Science Foundation (No. 2092011), and Scientific Research Foundation of Graduate School of Beijing Technology and Business University.

国家自然科学基金(Nos. 20871011, 90922004)、北京市自然科学基金(No. 2092011)和北京工商大学研究生科学创新基金资助项目.

图1 半菁(H^6)、甲基紫精(MV^{2+})和氢醌(H_2Q)的结构

Figure 1 The structures of hemicyanine (H^6), methyl viologen (MV^{2+}) and hydroquinone (H_2Q)

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

CARY-50 UV-Vis 分光光度计(美国 Varian 公司); CHI601 电化学分析仪, 500 W 高压氙灯光源系统(北京畅拓科技有限公司). H^6 和 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 分别参考文献[7]和[13]方法合成. 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷(硅试剂)购自 Acros 公司, 其它试剂均为分析纯.

1.2 静电自组装多层膜的制备

按前文^[10]报道的方法对基片进行清洗、硅烷化和质子化后, 依次分别浸入 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 水溶液和 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H^6 水溶液中各 60 min, 每次取出后用去离子水冲洗, 空气吹干. 重复以上操作可制得 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_n$ 多层有序薄膜.

1.3 光电测定系统

采用三电极系统, 覆盖有自组装膜的 ITO 导电玻璃为工作电极, 其有效光照面积为 0.28 cm^2 , 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 支持电解质为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液. 光电流的测定在 CHI601 电化学分析仪上进行, 入射光源为 500 W 高压氙灯光源系统, 入射光的强度用辐照计测定. 不同波长的入射光是在氙灯光路上加具有所需带宽的滤光片得到.

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见吸收光谱

图 2 比较了 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$, H^6 的水溶液及 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_2$ 薄膜的紫外可见吸收光谱. 可见, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 水溶液在 250 nm 处出现了多金属氧酸盐的特征吸收谱带, 即 $\text{O}_{\text{b,c}} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁^[6]; H^6 水溶液分别在 270 和 458 nm 处出现了半菁染料的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和电荷迁移跃迁谱带, 且二者的吸光度比 $A_{270 \text{ nm}}/A_{458 \text{ nm}} \approx 0.36$; 对于 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_2$ 薄膜分别在 266 和 483 nm 处有两个强的吸收谱带, 但二者吸光度比值 $A_{266 \text{ nm}}/A_{483 \text{ nm}} \approx 1.70$.

与 H^6 水溶液相比, 一方面薄膜在 266 nm 附近的吸收明显增强, 说明此吸收是由 H^6 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁和 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 的 $\text{O}_{\text{b,c}} \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁谱带叠加形成的, 表明薄膜中多金属氧酸盐阴离子和半菁阳离子均已被组装到基底上; 另一方面, $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 在可见区没有吸收, 因此薄膜在 483 nm 处吸收应为 H^6 的电荷迁移跃迁谱带, 但比 H^6 在水溶液中红移了 25 nm, 表明多层薄膜中由于无机和有机组分的相互作用, 使得 H^6 以有序的 J -聚集形式在多金属氧酸盐层上排列. 图 3 为不同层数薄膜 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_n$ ($n=1 \sim 10$) 的紫外可见吸收光谱. 可见 266 和 483 nm 处的吸光度随着层数的增加而线性增加(图 3 内插图), 表明 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_n$ 膜可被均匀沉积. 在薄膜组装过程中我们发现, 单层 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_1$ 薄膜在可见区的吸收与 H^6 相比仅红移了 6 nm, 而 2 层及 2 层以上薄膜 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_n$ 均红移了 25 nm, 可能由于单层薄膜中半菁染料分子仅与一层多金属氧酸盐相接触, 而多层薄膜中内层的半菁染料分子的上下均为多金属氧酸盐分子, 因此多层薄膜中无机和有机组分的相互作用较强, 导致多层薄膜中红移更大. 由于薄膜中 483 nm 处的吸收仅由半菁染料 H^6 产生, 由下式可求得半菁染料 H^6 在薄膜中的表面覆盖率 Γ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$):

$$\Gamma = 10^{-3} A / \varepsilon$$

其中: A 为 H^6 在薄膜中的每层平均吸光度, 由图 3 插图的直线斜率可知每层 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)$ 薄膜在 483 nm 处的平均吸光度 A 为 1.52×10^{-2} ; ε 为 H^6 在薄膜中的摩尔吸光系数, 假设其近似等于 H^6 水溶液的摩尔吸光系数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$); 根据上式可计算出薄膜中 H^6 在多金属氧酸盐阴离子层上的 Γ 为 $7.09 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.

图2 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 水溶液(a), H^6 水溶液(b)和 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_2$ 薄膜(c)的紫外-可见吸收光谱

Figure 2 UV-Vis spectra of $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ aqueous solution (a), H^6 aqueous solution (b), and 2-layer film $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_2$ (c)

图3 $(P_2W_{18}Cd_4/H^6)_n$ 多层膜的紫外-可见光谱. 插图为不同波长下薄膜的吸光度与层数的关系

Figure 3 UV-Vis spectra of $(P_2W_{18}Cd_4/H^6)_n$ films. Inset shows the dependence of absorbance of the films at 266 and 483 nm on the number of layers

2.2 自组装膜修饰的 ITO 电极的光电响应行为

在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中, 当不加任何外加偏压时, 用 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的白光分别照射 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4$ 和 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极, 结果发现: $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4$ 膜电极几乎不产生光电流, 而 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极可以产生约 100 nA 稳定的阴极光电流, 经过 3 次开关, 光电信号仍然稳定, 表明光电流的产生来自于半菁染料分子 H^6 . 在上述相同条件下, 用不同波长的入射光照射 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极, 测定了 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 的光电流工作谱, 并与 $(P_2W_{18}Cd_4/H^6)_1$ 膜的可见吸收光谱进行了比较(图4), 二者吻合很好, 进一步证明了该薄膜修饰电极的光电响应来自于半菁染料 H^6 的阳离子发色团.

图4 $(P_2W_{18}Cd_4/H^6)_1$ 膜的可见吸收光谱(实线)与 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极的光电流工作谱(方块)

Figure 4 Visible absorption spectrum (solid line) and photocurrent action spectrum of $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ electrode (square)

2.3 光电响应的影响因素

2.3.1 偏压的影响

在光照下, $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 电极上观察到阴极光电流, 表明电子的流向是从 ITO 电极通过自组装膜流向电解质溶液. 为进一步证实电子的传递情况, 我们研究了外加偏压对光电流的影响, 图 5 为不同偏压下, 用 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的白光照射 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极的光电流曲线以及偏压与光电流的依赖关系. 可见, 在 $-0.3 \sim +0.2 \text{ V}$ 测试范围内, 随着负向偏压的增加, 电极产生的光电流迅速增加, 而随着正向偏压的增加, 光电流则呈减小的趋势, 表明外加负偏压形成的电场方向与光致电荷分离所产生的内电场方向一致, 其形成的电场能加速光致电荷分离, 抑制分离后的电子-空穴复合, 使光电流增大; 另外可能的原因是体系负向偏压增加时, 导致 ITO 导带能级升高, 使 ITO 导带的电子更易于转移给多金属氧酸盐, 使光电流增加. 另外, 偏压对光电流的影响也进一步证明了薄膜所产生的光电流为阴极光电流.

图5 不同偏压下 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 白光照射 $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极产生的光电流. 插图为偏压与光电流的依赖关系

Figure 5 Photocurrent generation of monolayer film of $\text{ITO}/(P_2W_{18}Cd_4/H^6)_1$ at white-light irradiation of $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Inset shows the relationships between bias voltages and photocurrents

2.3.2 电子给体和受体的影响

为研究可能的电子传递机理, 我们在电解质溶液中分别加入了电子受体甲基紫精(MV^{2+})和电子给体氢醌(H_2Q), 研究它们对光电流产生的影响. 图 6 和 7 分别是在偏压为零时, 不同浓度的 MV^{2+} 和 H_2Q 分别加入到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 电解质溶液中后, $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极的光电流变化曲线. 可见随着 MV^{2+} 浓度的增加, $\text{ITO}/P_2W_{18}Cd_4/H^6$ 膜电极产生的光电流呈线性增加; 而随着 H_2Q 浓度的增加, 其光电流却出现减小的现象. 由

此推测电子的流动方向是: $\text{ITO} \rightarrow \text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4 \rightarrow \text{H}^6 \rightarrow$ 电解质溶液, 当电解质溶液中加入 MV^{2+} 后, 由于 MV^{2+} 是一种电子受体, 可以促进电子流向溶液, 因此阴极光电流增大; 而 H_2Q 是一种电子给体, 它的加入抑制电子流向溶液, 使阴极光电流减小。

图6 MV^{2+} 对 $\text{ITO}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$ 膜电极光电流的影响

Figure 6 Effects of MV^{2+} on photocurrent generation of $\text{ITO}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$

图7 H_2Q 对 $\text{ITO}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$ 膜电极光电流的影响

Figure 7 Effects of H_2Q on photocurrent generation of $\text{ITO}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$

2.4 光电流产生的机理

根据上述研究结果, 我们提出 $\text{ITO}/\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$ 膜电极产生阴极光电流的机理可能为: 在光照射下, 膜中基态半菁染料 H^6 吸收入射光后变为激发态 H^{6*} , H^{6*} 将电子传递给电解质溶液中的 O_2 , MV^{2+} 等电子受体, 由此染料中产生空穴, 而多金属氧酸盐是一类易获得电子的氧化剂^[6], 因此 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 从 ITO 导带获得电子, 然后将电子传递到染料 H^6 的空穴中, 完成电子传递的循环过程, 从而产生了稳定的阴极光电流。

3 结论

通过交替吸附多金属氧酸盐 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$ 和半菁染料 H^6 制备了均匀有序的 $(\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6)_n$ 自组装薄膜。由于薄膜中引入 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4$, 使 H^6 的可见吸收光谱峰位发生了明显的红移, 并且 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Cd}_4/\text{H}^6$ 薄膜修饰的 ITO 电极能产生稳定的较强的阴极光电流。这类薄膜材料还具有潜在的二阶非线性光学性质^[9], 因此是一类有应用前景的多功能光电材料。

References

- O'Regen, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737.
- Wang, J. X.; Wang, K. Z.; Yang, H. Q.; Huang, Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2539 (in Chinese). (王纪学, 王科志, 杨洪强, 黄喆, 化学学报, **2011**, 69, 2539.)
- Huang, C. H.; Wang, K. Z.; Xu, G. X.; Zhao, X. S.; Xie, X. M.; Xu, Y.; Liu, Y. Q.; Xu, L. G.; Li, T. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14397.
- Wang, Z. S.; Huang, Y. Y.; Huang, C. H.; Zheng, J.; Cheng, H. M.; Tian, S. J. *Synth. Met.* **2000**, 114, 201.
- Wang, K. Z.; Huang, C. H.; Xu, G. X.; Zhao, X. S.; Xia, X. M.; Wu, N. Z.; Xu, L. G.; Li, T. K. *Thin Solid Films* **1994**, 252, 139.
- Wang, E. B.; Hu, C. W.; Xu, L. *Introduction of Polyacid Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1998** (in Chinese). (王恩波, 胡长文, 许林, 多酸化学导论, 化学工业出版社, 北京, **1998**.)
- Wang, L. Y.; Gao, L. H.; Wang, K. Z. *Acta Chim. Sinica* **2003**, 61, 1877 (in Chinese). (王丽颖, 高丽华, 王科志, 化学学报, **2003**, 61, 1877.)
- Gao, L. H.; Wang, L. Y.; Wang, K. Z. *Solid State Phenomena* **2007**, 121-123, 457.
- Gao, L. H.; Hu, X. J.; Zhang, D. S.; Guo, Y.; Wang, K. Z. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, 8, 1355.
- Gao, L. H.; Wang, K. Z.; Wang, L. Y. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, 10, 2108.
- Zou, X.; Fan, Y.; Zhuang, M. Y.; Peng, J.; Gao, L. H.; Wang, K. Z. *Acta Chim. Sinica* **2010**, 68, 2250 (in Chinese). (邹旭, 范娅, 庄敏阳, 彭景, 高丽华, 王科志, 化学学报, **2010**, 68, 2250.)
- Lang, A. D.; Zhai, J.; Huang, C. H.; Gan, L. B.; Zhao, Y. L.; Zhou, D. J.; Chen, Z. D. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1424.
- Finke, R. G.; Drooge, M. W.; Domaille, P. J. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3886.