

·研究简报·

以重氮树脂与 4-甲酰基苯甲酸为底层构筑三联吡啶- 钌离子层-层自组装超薄功能膜*

潘月秀¹ 佟 斌¹ 赵 玮¹ 申进波¹ 石建兵¹ 支俊格² 董宇平^{1**}

(¹ 北京理工大学 材料科学与工程学院 北京 100081) (² 北京理工大学 理学院 北京 100081)

摘 要 在呈负电性的基底表面依次使用重氮树脂(DR)、4-甲酰基苯甲酸(FBA)和 4'-(4-氨基苯基)-2,2',2''-三联吡啶(Atpy)进行修饰,在先后经过离子键转变为共价键和希夫碱反应后,实现了 2,2',2''-三联吡啶基团在基片表面的锚定.然后基于配位作用,由 1,4-二(2,2',2''-三联吡啶-4'-基)苯(Bi-tpy)与 RuCl₃ 在其表面构筑具有纳米尺寸的金属-有机超分子超薄膜.紫外-可见光谱、AFM 均证明了这种层层自组装超薄膜的**成功形成.光电转换显示其具有良好的光电转换性能和光化学稳定性,其转换效率与膜的厚度呈现较好的线性关系.

关键词 重氮树脂,希夫碱反应,三联吡啶,配位自组装,光电转换

1991 年 Decher 等基于静电相互作用建立了构筑有序自组装超薄膜的新方法,从而极大地丰富和发展了超分子化学^[1,2].目前自组装的驱动力已经由最初的静电相互作用,扩展到氢键、电荷转移、配位、疏水相互作用、特异性识别作用(亲和力)、共价键等^[3~8].其中由金属离子(Mt),有机配体(ligand)和间隔单元(spacer)基于配位作用所形成的金属-有机功能超薄膜,不仅可以由金属改善有机化合物的电子转移和运输、催化性能、磁性以及氧化-还原性质,从而扩大有机化合物在物理、化学、生物医用等领域的应用范围^[9~11],而且基于配位键构筑的薄膜稳定性较之离子键也有了明显提高.

三联吡啶作为特殊的有机配位体,已经被广泛应用于超分子化学领域^[12~16],其中层层自组装的研究备受关注^[17~25].目前基于三联吡啶基团的自组装大多是由双端三联吡啶配体与过渡金属离子配位形成的有机金属聚阳离子与聚阴离子进行层层组装,这样使得双三联吡啶-金属离子超分子的取向轴平行于基底表面^[18,26~29];Maskus^[17]、Afzali^[21]和 Nishihara^[22,30~32]等小组通过疏基将三联吡啶衍生物固定于金基底表面,使组装膜中三联吡啶-金属离子超分子的轴向与基片成非 0° 角度.但是到目前所研究的自组装超分子膜与基底之间基本是离子键或配位键作用,其稳定性易受

到环境的影响.本文将利用 DR 具有的特殊光化学**反应性质^[33,34],在基底表面通过共价键引入 FBA,再通过醛-胺希夫碱反应使 Atpy 固定于基底.在此基础上,以 Bi-tpy 与 RuCl₃ 为组装组分,制备了新型层层自组装纳米超薄膜,并对膜表面形貌与光电转换性能进行了研究.

1 试剂与仪器

共价键底层生成和组装过程中用到的 DR^[35]、Atpy^[36]和 Bi-tpy^[37]分别按已有参考文献合成.结构式如图 1 所示.

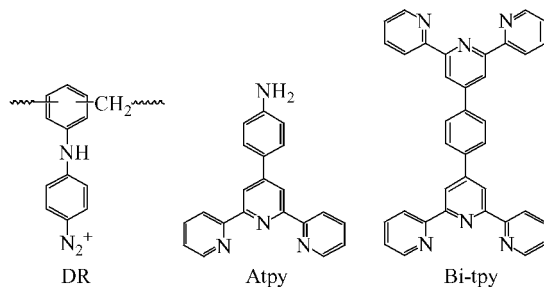


Fig. 1 Structures of DR, Amino-tpy and Bi-tpy

FBA 购自 Fluka 公司($\geq 95.0\%$),无水 RuCl₃ 购自 Urchem 公司($\geq 99.6\%$).紫外-可见光谱采用 Shimadzu 1901 双光束紫外-可见分光光度计(中国,上海)进行测试.光电流采用以短弧氙灯稳流电源(CHF-XM-500W,北京畅拓科技有限公司)为

* 2009-05-21 收稿,2009-07-01 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(项目号 20050007018)和国家自然科学基金(基金号 50573008, 20634020)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: chdongyp@bit.edu.cn

光源的 IM6e, Zahner elektrik 电化学工作站(德国)进行测试,以附有自组装多层膜的 ITO 作为工作电极, Pt 片电极作为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 0.1 mol/L 的 $n\text{-Bt}_4\text{NClO}_4$ 乙腈溶液为支持电解液. I - V 特性曲线则利用太阳模拟器(CMH-250, 北京奥迪特光电科技有限公司)和电化学工作站(630A, 上海辰华仪器公司)在室温下进行测量,分别记录其短路电流 I_{SC} 和开路电压 V_{OC} , 并应用公式计算其填充因子 $ff = P_{\text{max}}/(I_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}})$, 以及光电转换效率 $\eta = I_{\text{SC}} \times V_{\text{OC}} \times ff/P_{\text{in}} \times 100\%$, 其中 P_{max} 和 P_{in} 分别为电池最大输出功率和输入功率. 薄膜表面形态结构测定使用 Digital Instruments 公司产的 Nanoscope IIIa 原子力显微镜(AFM).

2 共价键底层的制备

由于在 200 ~ 800 nm 范围内石英玻璃无吸收, 因此可以利用紫外-可见光谱跟踪底层的制备过程, 结果如图 2 所示.

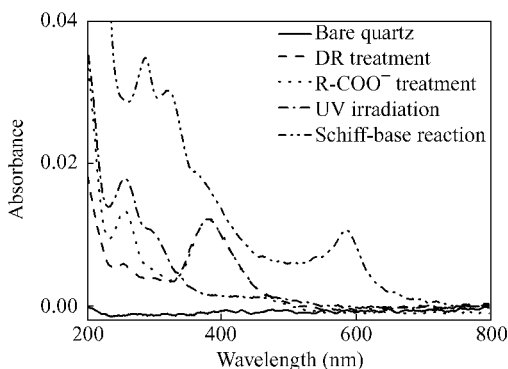


图 2 UV-Vis spectra for the self-assembled monolayer deposited on quartz substrate

感光性聚阳离子——重氮树脂在紫外光照或加热条件下, 基于离子键相互作用的 DR 复合物将会转化为共价键交联, 从而大大提高了其稳定性, 因此 DR 被广泛应用于自组装领域^[38~41]. 曹维孝、沈家骢、张希等先后利用 DR 制备了多种稳定的自组装超薄膜^[42~45]. 我们曾经研究了 DR 与水性聚乙炔的自组装, 在提高膜稳定性的同时, 赋予自组装膜材料以更多的功能^[46]. 这里同样利用 DR 的特性, 采取新的基底修饰方式, 将具有优异配位能力的三联吡啶以共价键相互作用固定于基底表面, 从而为进一步基于配位作用的有机配体-过渡金属层层自组装建立基础. 具体过程如下, 当预处理过的各种基片(石英片、硅片、ITO 玻璃片)^[35, 46, 47]放入 0.2 mg/mL 的 DR 水溶液中浸泡

后, 380 nm 处吸收峰的出现表明 DR 通过离子键相互作用沉积在基片的表面(图 2 中虚线). 再浸入 10 mmol/L 的 FBA 钠盐水溶液中后, 除 380 nm 吸收峰仍然存在外, 在 256 nm 处又出现了归属于苯环的吸收峰, 这说明 FBA 通过其羧酸根与 DR 的重氮基之间的静电作用被吸附在基底表面(图 2 中点线). 但被暴露在强紫外光下 10 min 后, 就会由图 2 中虚-点线看出归属于重氮基的 380 nm 吸收峰消失, 而 256 nm 吸收峰却明显增强, 说明重氮基在发生光分解同时, 由基底、DR 与 FBA 三者之间以三明治形式产生共价键交联, 从而使自组装修饰分子层 DR-FBA 具有良好的稳定性. 由于在外层引入了功能性醛基, 当把 DR-FBA 分子膜浸入 1 mmol/L 的 Atpy 甲苯(钠回流蒸馏)溶液时候, 就可以利用醛基与氨基的希夫碱反应, 三联吡啶基团固定在基底修饰层的外表面, 从而形成了新的超薄单层膜 DR-FBA-Atpy, 图 2 中虚-点-点线所呈现的 3 个吸收峰(286、320、586 nm)可以证明这一过程的实现. 共价底层的制备过程如图 3 所示.

3 配位自组装膜的生成

由于功能修饰分子层 DR-FBA-tpy 的三联吡啶基团分子轴向与基底之间角度大于 0° , 这就保证了其后所形成的自组装超分子轴向不会平行于基底. 鉴于 2 个三联吡啶基团与 1 个 Ru^{3+} 离子之间能够形成很好的六配位超分子^[15], 因此当负载有 DR-FBA-Atpy 的基片浸入 1 mmol/L RuCl_3 乙醇溶液中时, Ru^{3+} 就会通过配位相互作用被吸附在 DR-FBA-Atpy 膜的最外侧; 由于 Ru^{3+} 的配位数为 6, 所以此时的 Ru^{3+} 属于半饱和配位, 再被放入 0.5 mmol/L Bi-tpy 氯仿溶液的时候, 半饱和和配位的 Ru^{3+} 就会与 Bi-tpy 的一端 tpy 进行配位, 使之达到饱和, 而另一端 tpy 基团也就成为自组装膜的最外层, 这不仅完成一个循环的自组装, 也为下一个循环的组装提供配位位点. 由于每一复合层是由 Ru^{3+} 和 Bi-tpy 交替吸附而形成双分子层, 因此被记为一个“bilayers”. 如此重复该过程, 即可制备多层的有序结构全共轭超薄膜^[21].

图 4 显示了利用紫外-可见光谱跟踪 Bi-tpy/ RuCl_3 自组装膜的形成过程. 其中在 292 nm 处的特征吸收为三联吡啶 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的紫外吸收, 而 336 nm 处的特征吸收为三联吡啶- Ru 离子的 $\pi\text{-}\pi^*$ 跃迁的紫外吸收^[48]. 从中可以看出, 自组装膜的特征峰(336, 292 nm)吸收值随着组装层数的增

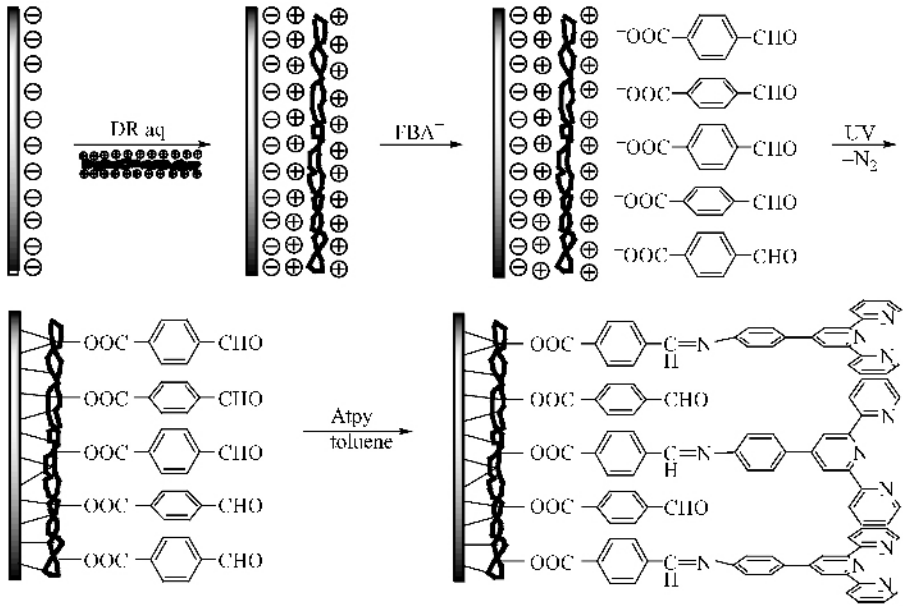


Fig. 3 The fabrication of DR-FBA-Atpy monolayer covalent bottom

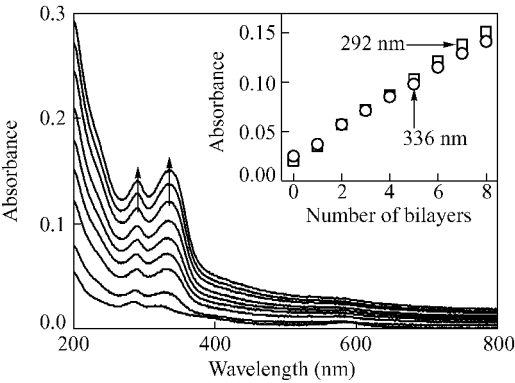


Fig. 4 UV-Vis absorption spectra of Bi-tpy/RuCl₃ multilayer films fabricated on modified quartz substrate
The inset plot indicates the absorbance of Bi-tpy/RuCl₃ film at 292 and 336 nm increases linearly with increasing of bilayers number, respectively.

加而增加,这表明已实现了 Bi-tpy 与 RuCl₃ 的自组装.而插图所呈现的吸收值与层数之间的线性关系进一步表明每一个循环自组装过程中两个组分的沉积量相等,形成的膜是均匀的.

4 自组装膜的形貌

图 5 为利用 AFM 对生长在共价键底层改性硅片上的 Bi-tpy/RuCl₃ 自组装 4 层膜的表面微观形态进行分析的结果.从图中可以看出,自组装薄膜改性后的硅片表面呈现球状突起形貌,粒径约为 25 nm.而且球状颗粒排列均匀而致密,并未存在很大的缺陷,这说明膜是比较均匀的即组装过程均匀可控,组装过程中配体未出现明显的聚集.这也可以

证明共价键底层的均匀性和致密性.

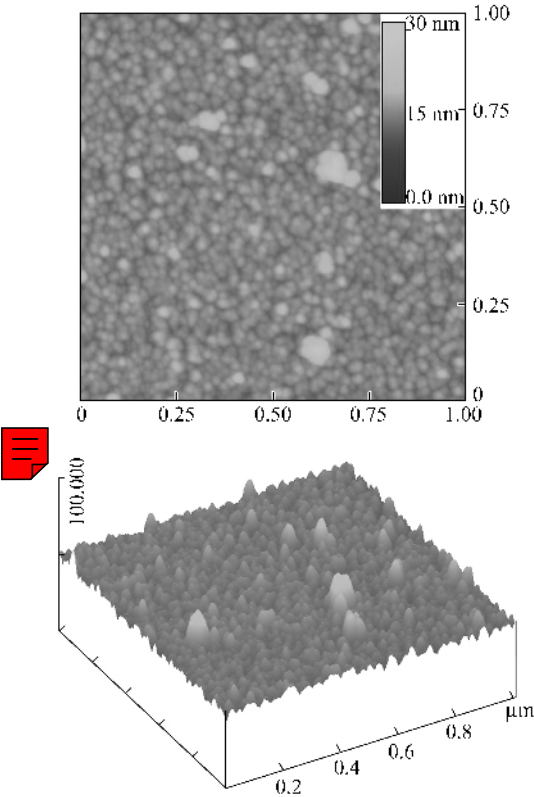


Fig. 5 AFM images of 4-bilayer Bi-tpy/ RuCl₃ film deposited on modified silicon substrate

5 自组装膜的光电转换性能

由于自组装膜主要是由 Bi-tpy/Ru³⁺ 有机-金属超分子所构成,所以就会表现出光电转换的功

能. 图 6(a) 为生长在共价键底层改性 ITO 片上 Bi-tpy/RuCl₃ 自组装 8 层膜在给光-遮光循环过程中, 光电流强度与时间的关系. 从图中可以看出, 在每

一次给光-遮光循环过程中, 自组装薄膜具有较好的产生光电流稳定性, 而且光-电流转换过程几乎在瞬间完成.

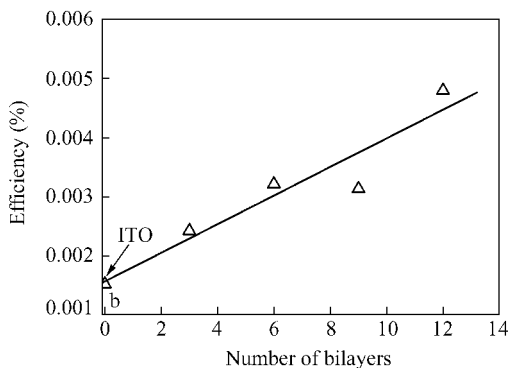
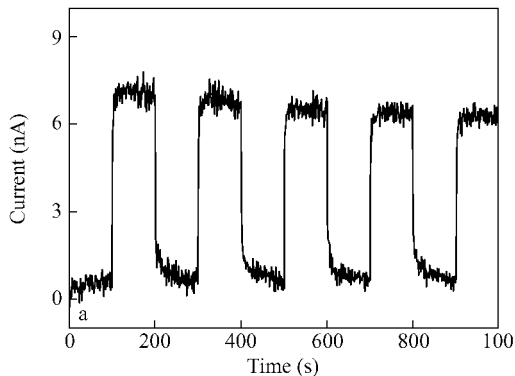


图 6 (a) The “ON” and “OFF” photoswitchable photocurrent generation responses of 8-bilayer Bi-tpy/RuCl₃ film; (b) Relationship between the conversion efficiency of Bi-tpy/RuCl₃ films and number of bilayers

图 6(b) 是薄膜的光电转换效率与膜层数之间的关系, 从图中可以看出随着膜厚度 (即层数) 的增加, 光电转换效率呈规律性增加. 这种非共轭共价底层上通过层-层自组装得到的金属超分子纳米超薄膜之所以具有较好的光电转换性质, 得益于组装后在稳定大共轭结构体系中载流子传输的相对容易, 虽然基于重氮树脂的底层是非共轭的, 但对载流子的传输产生的影响比较小.

6 结论

通过在基底表面依次使用 DR、FBA 和 Atpy

进行自组装, 并经过离子键转变为共价键和希夫碱反应两个过程, 实现了 2,2'-6',2''-三联吡啶基团在基片表面的锚定, 也使自组装膜与基底之间形成稳定的相互作用. 然后基于配位作用, 由 Bi-tpy 与 RuCl₃ 在其表面构筑具有纳米尺寸层层自组装金属-有机超薄功能膜. 这种超薄膜不仅具有均匀性和致密性, 而且呈现良好的光电转换性能和光化学稳定性, 其光电转换效率与膜的厚度呈现较好的线性关系.

REFERENCES

- Decher G, Hong J D. *Ber Bunsen-Ges Phys Chem*, 1991, 95(11): 1430 ~ 1434
- Decher G. *Science*, 1997, 277(5330): 1232 ~ 1237
- Stockton W B, Rubner M F. *Macromolecules*, 1997, 30(9): 2717 ~ 2725
- Wang L Y, Fu Y, Wang Z Q, Fan Y G, Zhang X. *Langmuir*, 1999, 15(4): 1360 ~ 1363
- Shimazaki Y, Mitsuishi M, Ito S, Yamamoto M. *Macromolecules*, 1999, 32(24): 8220 ~ 8223
- Evans S D, Ulman A, Goppertberarducci K E, Gerenser L J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(15): 5866 ~ 5868
- Hao E C, Wang L Y, Zhang J H, Yang B, Zhang X, Shen J C. *Chem Lett*, 1999, (1): 5 ~ 6
- Kotov N A. *Nanostruct Mater*, 1999, 12(5-8): 789 ~ 796
- Arimoto F S, Jr Haven A C. *J Am Chem Soc*, 1955, 77(23): 6295 ~ 97.
- Wright M E, Toplikar E G, Lackritz H S, Kerney J T. *Macromolecules*, 1994, 27(11): 3016 ~ 3622
- Holliday B J, Swager T M. *Chem Commun*, 2005, (1): 23 ~ 36
- Park Y J, Jung K H, Park K K. *J Colloid Interf Sci*, 1995, 172(2): 447 ~ 458
- Hofmeier H, Schubert U S. *Chem Soc Rev*, 2004, 33(6): 373 ~ 399
- Newkome G R, Wang P S, Moorefield C N, Cho T J, Mohapatra P P, Li S N, Hwang S H, Lukoyanova O, Echegoyen L, Palagallo J A, Iancu V, Hla S W. *Science*, 2006, 312(5781): 1782 ~ 1785
- Li S, Moorefield C N, Wang P, Shreiner C D, Newkome G R. *Eur J Org Chem*, 2008, (19): 3328 ~ 3334
- Cummings S D. *Coord Chem Rev*, 2009, 253(3-4): 449 ~ 478
- Maskus M, Abruna H D. *Langmuir*, 1996, 12(18): 4455 ~ 4462

18 Schutte M, Kurth D G, Linford M R, Colfen H, Mohwald H. *Angew Chem Int Edit*, 1998, 37(20) 2891 ~ 2893

19 Chelucci G, Thummel R P. *Chem Rev*, 2002, 102(9) 3129 ~ 3170

20 Kurth D G, Lopez J P, Dong W F. *Chem Commun*, 2005, (16) 2119 ~ 2121

21 Kosbar L, Srinivasan C, Afzali A, Graham T, Copel M, Krusin-Elbaum L. *Langmuir*, 2006, 22(18) 7631 ~ 7638

22 Yamanoi Y, Nishihara H. *Chem Commun*, 2007, (39) 3983 ~ 3989

23 Goze C, Sabatini C, Barbieri A, Barigelletti F, Ziessel R. *Inorg Chem*, 2007, 46(18) 7341 ~ 7350

24 Man K Y K, Wong H L, Chan W K, Djurisic A B, Beach E, Rozeveld S. *Langmuir*, 2006, 22(7) 3368 ~ 3375

25 Maier A, Rabindranath R, Tieke B. *Adv Mater*, 2009, 21(9) 959 ~ 963

26 Caruso F, Schuler C, Kurth D G. *Chem Mater*, 1999, 11(11) 3394 ~ 3399

27 Kurth D G, Schutte M, Wen J. *Colloid Surface A*, 2002, 198 633 ~ 643

28 Bodenthin Y, Pietsch U, Grenzer J, Geue T, Mohwald H, Kurth D G. *J Phys Chem B*, 2005, 109(26) 12795 ~ 12799

29 Bodenthin Y, Pietsch U, Mohwald H, Kurth D G. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(9) 3110 ~ 3114

30 Kanaizuka K, Murata M, Nishimori Y, Mori I, Nishio K, Masuda H, Nishihara H. *Chem Lett*, 2005, 34(4) 534 ~ 535

31 Nishimori Y, Kanaizuka K, Murata M, Nishihara H. *Chemistry-an Asian Journal*, 2007, 2(3) 367 ~ 376

32 Miyachi M, Yamanoi Y, Yonezawa T, Nishihara H, Iwai M, Konno M, Iwai M, Inoue Y. *J Nanosci Nanotechn*, 2009, 9(3) 1722 ~ 1726

33 Li Qi(李琪), Chen Jinyu(陈金玉), Li Zichen(李子臣), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1) 134 ~ 136

34 Zhang Haoyu(张昊宇), He Yaning(和亚宁), Li Yijing(李煜璟), Wang Xiaogong(王晓工). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2008, (4) : 383 ~ 387

35 Cao W X, Ye S J, Cao S G, Zhao C. *Macromol Rapid Comm*, 1997, 18(11) 983 ~ 989

36 Ng W Y, Gong X, Chan W K. *Chem Mater*, 1999, 11(4) 1165 ~ 1170

37 Constable E C, Thompson A M W C. *J Chem Soc Dalton*, 1992, (24) 3467 ~ 3475

38 Cao Tingbing(曹廷炳), Yang Zhaohui(杨朝晖), Chen Jinyu(陈金玉), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2) : 274 ~ 276

39 Chen Jinyu(陈金玉), Cong Hailing(丛海林), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6) 838 ~ 841

40 Huang Lan(黄兰), Huang Fei(黄飞), He Yuankang(何元康), Wei Fang(魏芳), Zhao Xinsheng(赵新生), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (2) 192 ~ 197

41 Zhao Nan(赵楠), Lu Conghua(鲁从华), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (3) 458 ~ 461

42 Cao T B, Wei F, Jiao X M, Chen J Y, Liao W, Zhao X, Cao W X. *Langmuir*, 2003, 19(20) 8127 ~ 8129

43 Zhang Y J, Cao W X, Xu J. *J Colloid Interf Sci*, 2002, 249(1) 91 ~ 95

44 Sun J Q, Wang Z Q, Wu L X, Zhang X, Shen J C, Gao S, Chi L F, Fuchs H. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202(7) 967 ~ 973

45 Sun J Q, Wu T, Liu F, Wang Z Q, Zhang X, Shen J C. *Langmuir*, 2000, 16(10) 4620 ~ 4624

46 Gao Lingling(高玲玲), Tong Bing(佟斌), Yao Guijun(姚桂君), Dong Yuping(董宇平), Zhang Maofeng(张茂峰), Tang Benzong(唐本忠). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (3) 313 ~ 316

47 Cheng K W, Chan W K. *Langmuir*, 2005, 21(12) 5247 ~ 5250

48 Pramanik A, Bag N, Chakravorty A. *J Chem Soc Dalton*, 1992, (1) 97 ~ 99

FABRICATION AND OPTOELECTRONIC CONVERSION OF LAYER-BY-LAYER SELF-ASSEMBLY FILMS BASED ON TERPYRIDINES AND METAL IONS ON SURFACE OF SUBSTRATE MODIFIED BY DIAZORESIN AND 4-FORMYLBENZOIC ACID

PAN Yuexiu¹, TONG Bin¹, ZHAO Wei¹, SHEN Jinbo¹, SHI Jianbing¹, ZHI Junge², DONG Yuping¹

(¹ College of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

(² College of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract To enhance the stability of the layer-by-layer (LBL) self-assembled films fabricated from terpyridines and ruthenium ions, a new method of introducing mono-terpyridinyl groups onto the surface of substrates was designed in this paper. First, diazo-resin (DR) and sodium salt of 4-formylbenzoic acid (FBA) were successively deposited on the surface of substrate by self-assembly (SA) technique. Following decomposition of the diazonium group in DR under UV irradiation, the ionic bonds between substrate, DR and FBA were synchronously converted to the covalent bonds. Furthermore, the terpyridinyl groups were introduced onto the outmost surface through the Schiff base reaction between 4'-(4-amino-phenyl)-2,2',6',2''-terpyridine (Atpy) and formyl groups in DR-FBA. So that, the DR-FBA-Atpy monolayer film anchored on substrate was formed and very stable, which achieved the modification to substrates and provided active sites to coordinatively react with ruthenium ions. Consequently, diffuent 1,4-bis(2,2',6',2''-terpyridine-4-yl)benzene (Bi-tpy) and RuCl₃ multilayer films were formed on the DR-FBA-Atpy monolayer through coordination bonds based on LBL self-assembled technique. The UV-Vis analysis results indicated that the LBL Bi-tpy/RuCl₃ self-assembled multilayer films were successfully fabricated and the progressive assembly ran regularly with almost equal amounts of deposition in each cycle. The AFM images of the 4-bilayer Bi-tpy/RuCl₃ film on silicon wafer showed round-shaped small domains with size of 25 nm. Under illumination, the self-assembled film on ITO showed effective photoinduced charge transfer. A linear relationship between conversion efficiency and the number of bilayers was discussed.

Keywords Diazo-resin, Schiff-base reaction, Terpyridine, Coordinate self-assembly, Photoelectricity