



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104616895 B

(45)授权公告日 2017.09.22

(21)申请号 201410838521.4

(22)申请日 2014.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104616895 A

(43)申请公布日 2015.05.13

(73)专利权人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 王华 杨丽 李孔斋 魏永刚
祝星

(51)Int.Cl.

H01G 9/042(2006.01)

H01G 9/20(2006.01)

C01B 32/194(2017.01)

审查员 徐开松

权利要求书2页 说明书8页 附图3页

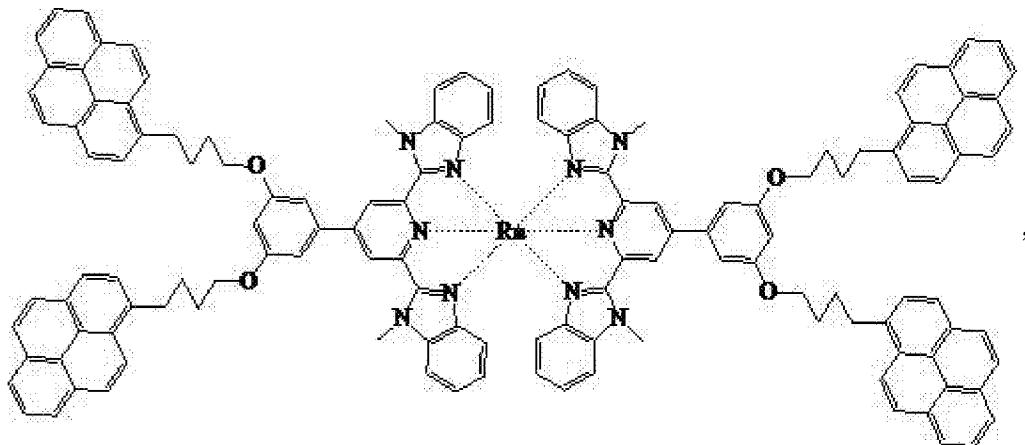
(54)发明名称

一种钌配合物单分子膜和在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法

(57)摘要

本发明涉及一种钌配合物单分子膜和在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，属于分子自组装化学技术领域。该在石墨烯上定向自组装的钌配合物单分子膜，该钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用，将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面。首先配制钌配合物溶液，配制石墨烯分散液，然后将预处理的ITO基片固定在旋涂仪上，将配置好的石墨烯分散液基片上均匀铺展成膜制备石墨烯基底，最后在石墨烯基底上定向组装钌配合物制备单分子膜。本发明制备的薄膜具有良好的机械和化学稳定性，薄膜的厚度可控等诸多优点。

1. 一种在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其中钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用，将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面，该钌配合物[Ru(Py₄G₂MeBip)₂] (PF₆)₂的化学通式如下：



其特征在于具体步骤如下：

步骤1、钌配合物溶液的配制：在干净的容器中加入二氯甲烷，将钌配合物[Ru(Py₄G₂MeBip)₂] (PF₆)₂溶解于二氯甲烷溶液中，制得钌配合物溶液；

步骤2、石墨烯分散液的配制：将SDS溶解于水中得到SDS水溶液，将石墨烯超声分散在SDS水溶液中，超声波分散处理后离心分离除去底部残渣，得到石墨烯分散液；

步骤3、ITO基片的预处理：将ITO基片浸没于RCA溶液中，轻微震荡除去气泡后移至水浴锅内进行水浴加热，加热后取出ITO基片用超纯水洗净，惰性气体吹干；

步骤4、石墨烯基底的制备：将经步骤3预处理的ITO基片固定在旋涂仪上，滴加步骤2中配置好的石墨烯分散液，启动旋涂仪使石墨烯分散液在ITO基片上均匀铺展成膜，室温放置使其自然干燥，用甲醇清洗基片除去SDS表面活性剂后用惰性气体吹干得到石墨烯基底；

步骤5、石墨烯基底定向组装钌配合物制备单分子膜：将步骤4制备得到的石墨烯基底浸没于步骤1配置得到的钌配合物溶液中，轻微震荡除去气泡，在室温下浸渍后取出，用二氯甲烷清洗干净后惰性气体吹干，即制备得到钌配合物单分子膜，该经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极作为阳极。

2. 根据权利要求1所述的在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其特征在于：所述步骤1中钌配合物溶液的浓度为50μM。

3. 根据权利要求1所述的在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其特征在于：所述步骤2中SDS水溶液浓度为2%，超声分散处理时间为0.5~1.5h，离心分离时间为1~3h，转速为15krpm。

4. 根据权利要求1所述的在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其特征在于：所述步骤3中RCA溶液为NH₃, H₂O₂和超纯水按1:1:5的体积比混合的溶液，水浴加热温度为90℃，水浴加热时间为0.5~2h。

5. 根据权利要求1所述的在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其特征在于：所述步骤4中旋涂仪的低速启动阶段旋转速率为150~200rpm，时间为3~5s，高速旋转速率为700~800rpm，时间为70~120s。

6. 根据权利要求1所述的在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其特征在

于:所述步骤5中的浸渍时间为10~24h。

一种钌配合物单分子膜和在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钌配合物单分子膜和在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，属于分子自组装化学技术领域。

背景技术

[0002] 近年来自组装技术因其具有沉积过程和膜结构分子级控制的优点越来越受到广泛的重视。单分子层膜自组装技术是通过溶液中的分子扩散到浸泡在溶液中的基片上，使它们发生物理吸附或化学作用，形成有序的分子组装体系。自组装制备超薄膜的技术，可用在自组装导电膜，如有聚苯胺和聚噻吩的组装膜等；也可用于电致发光器件的制备，如表面负性的CdSe粒子与聚苯乙炔(PPV)的前体组装，得到纳米级的PPV/CdSe膜，具有电致发光性质。另外，带重氮基高分子的自组装膜，在光、热处理后膜间的弱键转变为共价键，还可得到对极性溶剂稳定、能够用于测定光一电转换等功能的膜。

[0003] 钌易于形成六配位的配合物且本身价态变化丰富，其溶解性好、稳定性好、氧化还原电位比较低、高的电化学发光效率和好的兼容性使其拥有优良的电化学发光性能。钌配合物热力学稳定性好、光化学光物理信息丰富、激发态反应活性高和寿命长及发光性能良好。因此其目前被广泛应用于化学发光，电子转移，非线性光学材料，分子光开关，分子识别，传感器等领域的研究。

[0004] 石墨烯(Graphene)是一种由碳原子构成的单层片状结构的新材料。是一种由碳原子以sp²杂化轨道组成六角型呈蜂巢晶格的平面薄膜，只有一个碳原子厚度的二维材料。石墨烯是已知的世上最薄、最坚硬的纳米材料，它几乎是完全透明的，导热系数高达5300W/mK，高于碳纳米管和金刚石，常温下其电子迁移率超过15000cm²/Vs，又比纳米碳管或硅晶体高，而电阻率只约10~8Ω cm，比铜或银更低，为世上电阻率最小的材料。因其电阻率极低，电子迁移的速度极快，因此被期待可用来发展更薄、导电速度更快的新一代电子元件或晶体管。由于石墨烯实质上是一种透明、良好的导体，也适合用来制造透明触控屏幕、光板、甚至是太阳能电池。

[0005] 目前国内对在石墨烯上自组装单分子膜的方法及其光电性能应用的研究还未见报道。公开的分子膜的自组装方法主要有：

[0006] 公开号为CN 101185879 A的中国专利公开的“分子自组装单层膜/石英砂吸附剂的制备方法及其应用”中，以石英砂为基质，用有机溶剂超声洗涤后用HNO₃进行表面处理，之后置于烘箱干燥后进入(Y)Si(CH₂)_n-X的苯溶液中组装单层膜，之后经H₂O₂氧化后H₂SO₄处理得到具有吸附性的分子膜。

[0007] 公开号为CN103028739A的中国专利公开的“一种长程有序层状自组装纳米结构超晶格铜的制备方法”中，采用阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠为模板剂，在乙醇-水或乙二醇-水体系中用回流法制备高度有序的、空间对称性高的、结晶度好的铜纳米结构超晶格，该方法所得到的产物长程有序自组装纳米结构超晶格铜为层状多晶粉体。

[0008] 公开号为CN102583569A的中国专利公开的“一种液相自组装技术制备具有介电性能的铁酸铋薄膜的方法”中,以Bi (NO₃)₃ · 5H₂O、Fe (NO₃)₃ · 9H₂O为原料溶于蒸馏水中,以冰醋酸调节溶液pH值,以柠檬酸为络合剂,以功能化自组装单层膜为模板,将基板功能化一面朝下悬浮于溶液表面通过反向吸附制备薄膜,在室温干燥后于300℃保温去除有机物,在550℃保温退火制备出晶化的铁酸铋功能薄膜,之后再次紫外照射,反向吸附,干燥并退火处理。如此反复多次直至制备出具有介电性能的铁酸铋功能薄膜。

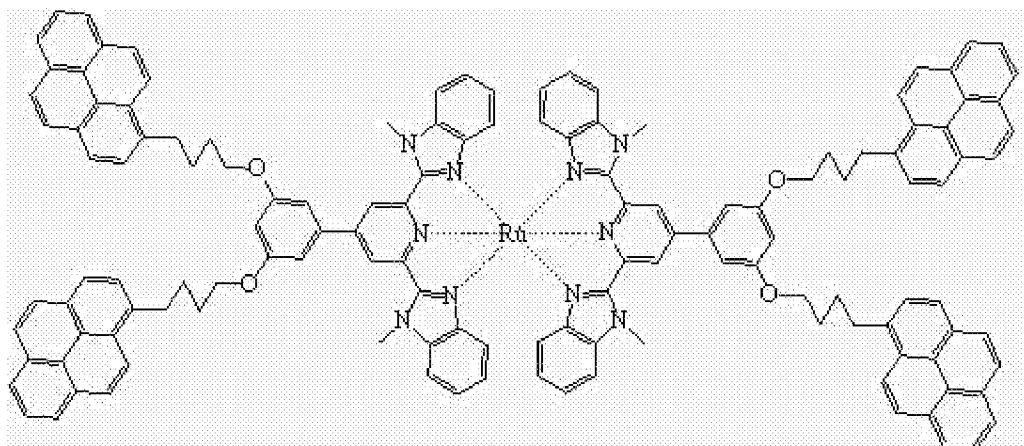
[0009] 目前,配合物的单分子膜自组装法是一种有利于控制组装结构和形态的有效方法,可在电极的表面通过共价键或非共价键而自发形成高度有序的单分子层。自组装膜分子排列有序紧密,但组装过程复杂,对设备要求高,需在在干净、密闭性较好的实验室进行。而且,为使反应物与基片活性部分快速、有效地反应,配合物需在溶剂中有较好的溶解度。因而设计发明一种可定向、自组装过程简单且能形成稳定性高、可重复性好的分子膜方法十分必要。

发明内容

[0010] 针对上述现有技术存在的问题及不足,本发明提供一种在石墨烯上自组装单分子膜的方法及其光电性能应用。本发明中钌配合物分子中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用,将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面,从而实现在石墨烯基底上自组装钌配合物单分子膜,本发明的方法操作简单,修饰均匀充分,在室温下使用简单容器即可操作,无需特殊条件和设备,经修饰后的基片具有优良的电化学活性,制备的薄膜具有良好的机械和化学稳定性,薄膜的厚度可控等诸多优点。本发明通过以下技术方案实现。

[0011] 一种钌配合物单分子膜,该钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用,将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面,该钌配合物[Ru (Py₄G₂MeBip₂)] (PF₆)₂的化学通式如下:

[0012]



[0013] 所述钌配合物单分子膜具有良好的机械、化学稳定性及优良的光电性能。

[0014] 一种在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法,其具体步骤如下:

[0015] 步骤1、钌配合物溶液的配制:在干净的容器中加入二氯甲烷,将钌配合物[Ru (Py₄G₂MeBip₂)] (PF₆)₂溶解于二氯甲烷溶液中,制得钌配合物溶液;

[0016] 步骤2、石墨烯分散液的配制:将SDS溶解于水中得到SDS水溶液,将石墨烯超声分散在SDS水溶液中,超声波分散处理后离心分离除去底部残渣,得到石墨烯分散液;

[0017] 步骤3、ITO基片的预处理：将ITO基片浸没于RCA溶液中，轻微震荡除去气泡后移至水浴锅内进行水浴加热，加热后取出ITO基片用超纯水洗净，惰性气体吹干；

[0018] 步骤4、石墨烯基底的制备：将经步骤3预处理的ITO基片固定在旋涂仪上，滴加步骤2中配置好的石墨烯分散液，启动旋涂仪使石墨烯分散液在ITO基片上均匀铺展成膜，室温放置使其自然干燥，用甲醇清洗基片除去SDS表面活性剂后用惰性气体吹干得到石墨烯基底；

[0019] 步骤5、石墨烯基底定向组装钌配合物制备单分子膜：将步骤4制备得到的石墨烯基底浸没于步骤1配置得到的钌配合物溶液中，轻微震荡除去气泡，在室温下浸渍后取出，用二氯甲烷清洗干净后惰性气体吹干，即制备得到钌配合物单分子膜，该经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极作为阳极。

[0020] 所述步骤1中钌配合物溶液的浓度为 $50\mu\text{M}$, μM 为 $\mu\text{mol/L}$ 。

[0021] 所述步骤2中SDS水溶液浓度为2% (w/c), 超声分散处理时间为0.5~1.5h, 离心分离时间为1~3h, 转速为15krpm。

[0022] 所述步骤3中RCA溶液为NH₃, H₂O₂和超纯水按1:1:5的体积比混合的溶液，水浴加热温度为90℃，水浴加热时间为0.5~2h。

[0023] 所述步骤4中旋涂仪的低速启动阶段旋转速率为150~200rpm, 时间为3~5s, 高速旋转速率为700~800rpm, 时间为70~120s。

[0024] 所述步骤5中的浸渍时间为10~24h。

[0025] 本发明的有益效果是：

[0026] 1、该二足钌配合物分子中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用，将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面，从而实现在石墨烯基底上自组装二足钌配合物单分子膜，分子膜与石墨烯基底结合牢固。

[0027] 2、本发明中使用的二足钌配合物[Ru(Py₄G₂MeBip₂)](PF₆)₂在多种溶剂中有较好的溶解度，有利于配合物与基片活性部分快速、有效地反应，从而提高自组装的效率和自组装膜的质量。

[0028] 3、本发明的制备方法获得了配合物在电极上稳固的组装层，将具有光、电性质的钌配合物分子自组装石墨烯上，形成具有光、电功能的自组装分子薄膜，自组装层在基底上分布均匀，并且具有良好的电化学活性及光物理性质。经修饰后的石墨烯电极为阳极，具有优良的光、电化学性能，可用于染料敏化太阳能电池等领域。

[0029] 4、本发明在室温下使用简单容器即可操作，无需复杂的仪器设备和特殊条件，整个自组装成膜过程工艺易于控制，操作简单，制备成本低，原料易得，成膜物不受基底大小和形状的限制，制备的薄膜具有良好的机械和化学稳定性，薄膜的厚度和结构可控，且成膜重复性好。

附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1制备得到的钌配合物单分子膜的伏安图；

[0031] 图2是本发明实施例1制备得到的钌配合物单分子膜的扫描速度与电流关系图；

[0032] 图3是本发明实施例2制备得到的钌配合物单分子膜的伏安图；

[0033] 图4是本发明实施例2制备得到的钌配合物单分子膜的扫描速度与电流关系图；

[0034] 图5是本发明实施例3制备得到的钌配合物单分子膜的伏安图；

[0035] 图6是本发明实施例3制备得到的钌配合物单分子膜的扫描速度与电流关系图。

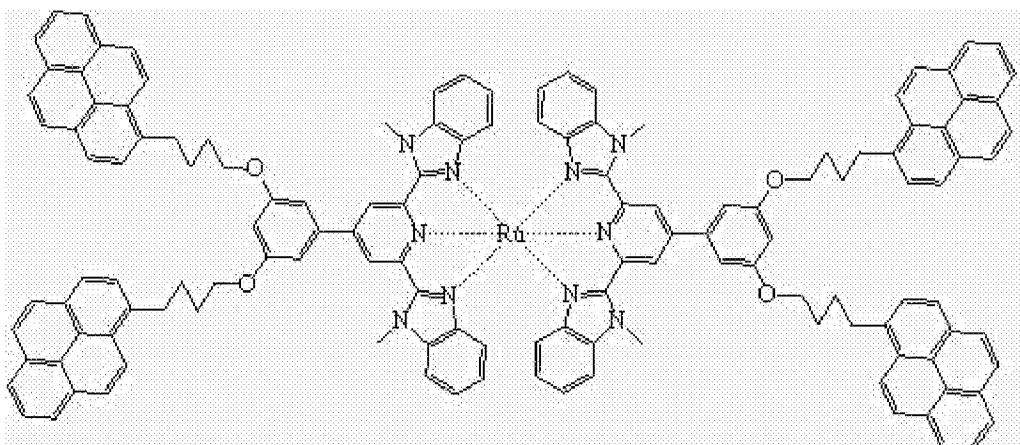
具体实施方式

[0036] 下面结合附图和具体实施方式，对本发明作进一步说明。

[0037] 实施例1

[0038] 该钌配合物单分子膜，该钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用，将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面，该钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Py}_4\text{G}_2\text{MeBip}_2)](\text{PF}_6)_2$ 的化学通式如下：

[0039]



[0040] 该在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其具体步骤如下：

[0041] 步骤1、钌配合物溶液的配制：在干净的容器中加入35ml二氯甲烷，将4.046mg钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Py}_4\text{G}_2\text{MeBip}_2)](\text{PF}_6)_2$ 溶解于二氯甲烷溶液中，制得钌配合物溶液（钌配合物溶液的浓度为 $50\mu\text{M}$ ）；

[0042] 步骤2、石墨烯分散液的配制：将0.4gSDS（十二烷基硫酸钠）溶解于20ml水中得到SDS水溶液（浓度为2%（w/c）），将4mg石墨烯（Graphene，-325mesh）超声分散在20mlSDS水溶液中，超声波分散0.5h处理后移至离心机中，在15krpm转速下离心分离1h除去底部残渣，得到石墨烯分散液；

[0043] 步骤3、ITO基片的预处理：将ITO基片浸没于RCA溶液中，轻微震荡除去气泡后移至水浴锅内进行水浴加热90℃加热0.5h，加热后取出ITO基片用超纯水洗净，惰性气体吹干，其中RCA溶液为NH₃，H₂O₂和超纯水按1:1:5的体积比混合的溶液；

[0044] 步骤4、石墨烯基底的制备：将经步骤3预处理的ITO基片固定在旋涂仪上，滴加步骤2中配置好的石墨烯分散液，启动旋涂仪低速启动阶段旋转速率为150rpm，时间为5s，高速旋转速率为700rpm，时间为120s，使石墨烯分散液在ITO基片上均匀铺展成膜，室温放置使其自然干燥，用甲醇清洗基片除去SDS表面活性剂后用惰性气体吹干得到石墨烯基底；

[0045] 步骤5、石墨烯基底定向组装钌配合物制备单分子膜：将步骤4制备得到的石墨烯基底浸没于步骤1配置得到的钌配合物溶液中，轻微震荡除去气泡，在室温下浸渍10h后取出，用二氯甲烷清洗干净后惰性气体吹干，即制备得到钌配合物单分子膜，该经钌配合物单分子膜修饰的电极作为阳极。

[0046] 本实施例制备得到的钌配合物单分子膜的电化学性能测试：该经钌配合物单分子

膜修饰的石墨烯电极作为阳极,采用循环伏安法判定对修饰后的基底进行循环伏安的测试。实验所用仪器为美国BAS公司生产的AL660-C电化学分析仪,参数设置如下:初始电位为0V;高电位为1.2V;低电位为0V;初期扫描为Positive;扫描次数为6次;等待时间为3~5s;灵敏度选择为10 μ A;滤波参数为50Hz;放大倍数1;扫描速度(单位为V / s)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0.1MTBAPF₆溶液(溶剂为无水MeCN)作为电解质,使用前在真空下干燥3h,修饰后的石墨烯基底作为工作电极,Ag/AgNO₃作为参照电极,Pt线作为对比电极。实验前先通入20分钟氮气去除溶液中的氧,测定的数据进行电位补正,得到的伏安图如图1所示。

[0047] 从图2中可看出电流值随扫描速度的增加而增加,阳极电流i_{pa}与扫描速度V的函数关系为*i_{pa}*=5.028×10⁻⁶V,阴极电流i_{pb}与扫描速度V的函数关系为*i_{pb}*=-6.847×10⁻⁶V,无论是阳极电流还是阴极电流均满足*i_p*∞V关系,证明钌配合物分子已成功组装到石墨烯基底上。石墨烯基底的电荷量和被覆量分别按式(1)和(2)进行计算。

$$[0048] Q[C] = \frac{A}{B} \times I_B \times P_B \times \frac{1}{V} \quad (1)$$

[0049] 其中,Q:电荷量,C;

[0050] A:峰面积,dots;

[0051] B:被选定区域B的面积,dots;

[0052] I_B:B的电流,A;

[0053] P_B:B的电压,V;

[0054] V:扫描速度,V/s。

$$[0055] \Gamma[mol/cm^2] = \frac{Q}{F \times n \times A} \quad (2)$$

[0056] 其中,Γ:被覆量,mol/cm²;

[0057] Q:电荷量,C;

[0058] F:Faraday常数,96485C/mol;

[0059] n:电子数;

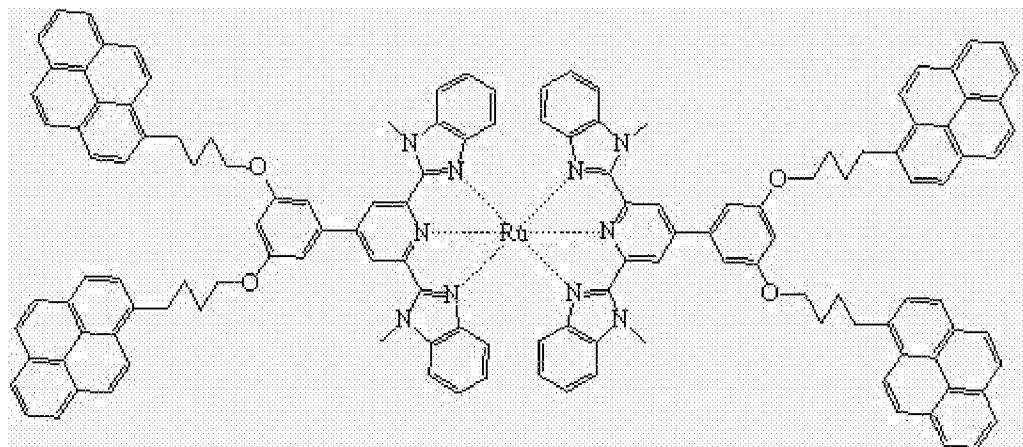
[0060] A:接触面积,0.26cm²。

[0061] 根据式(1)和(2)计算得到经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极的电荷量是1.157×10⁻⁶C,被覆量是2.306×10⁻¹¹ mol/cm²。

[0062] 实施例2

[0063] 该钌配合物单分子膜,该钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用,将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面,该钌配合物[Ru (Py₄G₂MeBip₂)] (PF₆)₂的化学通式如下:

[0064]



[0065] 该在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法，其具体步骤如下：

[0066] 步骤1、钌配合物溶液的配制：在干净的容器中加入30ml二氯甲烷，将3.468mg钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Py}_4\text{G}_2\text{MeBip}_2)](\text{PF}_6)_2$ 溶解于二氯甲烷溶液中，制得钌配合物溶液（钌配合物溶液的浓度为 $50\mu\text{M}$ ）；

[0067] 步骤2、石墨烯分散液的配制：将0.2gSDS（十二烷基硫酸钠）溶解于10ml水中得到SDS水溶液（浓度为2%（w/c）），将2mg石墨烯（Graphene，-325mesh）超声分散在10mlSDS水溶液中，超声波分散1.5h处理后移至离心机中，在15krpm转速下离心分离3h除去底部残渣，得到石墨烯分散液；

[0068] 步骤3、ITO基片的预处理：将ITO基片浸没于RCA溶液中，轻微震荡除去气泡后移至水浴锅内进行水浴加热90℃加热2h，加热后取出ITO基片用超纯水洗净，惰性气体吹干，其中RCA溶液为 NH_3 ， H_2O_2 和超纯水按1:1:5的体积比混合的溶液；

[0069] 步骤4、石墨烯基底的制备：将经步骤3预处理的ITO基片固定在旋涂仪上，滴加步骤2中配置好的石墨烯分散液，启动旋涂仪低速启动阶段旋转速率为170rpm，时间为4s，高速旋转速率为800rpm，时间为100s，使石墨烯分散液在ITO基片上均匀铺展成膜，室温放置使其自然干燥，用甲醇清洗基片除去SDS表面活性剂后用惰性气体吹干得到石墨烯基底；

[0070] 步骤5、石墨烯基底定向组装钌配合物制备单分子膜：将步骤4制备得到的石墨烯基底浸没于步骤1配置得到的钌配合物溶液中，轻微震荡除去气泡，在室温下浸渍15h后取出，用二氯甲烷清洗干净后惰性气体吹干，即制备得到钌配合物单分子膜，该经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极作为阳极。

[0071] 本实施例制备得到的在石墨烯上定向自组装钌配合物单分子膜的电化学性能测试：经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极为阳极，采用循环伏安法判定对修饰后的基底进行循环伏安的测试。实验所用仪器为美国BAS公司生产的AL660-C电化学分析仪，参数设置如下：初始电位为0V；高电位为1.2V；低电位为0V；初期扫描为Positive；扫描次数为6次；等待时间为3~5s；灵敏度选择为 $10\mu\text{A}$ ；滤波参数为50Hz；放大倍数1；扫描速度（单位为V/s）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0.1MTBAPF₆溶液（溶剂为无水MeCN）作为电解质，使用前在真空下干燥3h，修饰后的石墨烯基底作为工作电极，Ag/AgNO₃作为参照电极，Pt线作为对比电极。实验前先通入20分钟氮气去除溶液中的氧，测定的数据进行电位补正，得到的伏安图如图3所示。

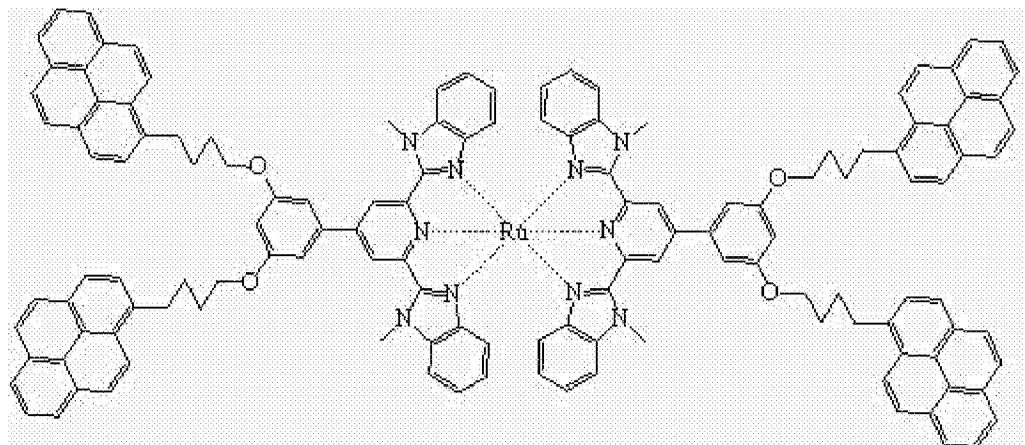
[0072] 从图4中可看出电流值随扫描速度的增加而增加，阳极电流*i*_{pa}与扫描速度*V*的函

数关系为 $i_{pa}=4.681 \times 10^{-6}V$, 阴极电流 i_{pb} 与扫描速度 V 的函数关系为 $i_{pb}=-4.872 \times 10^{-6}V$, 无论是阳极电流还是阴极电流均满足 $i_p \propto V$ 关系, 证明钌配合物分子已成功组装到石墨烯基底上。石墨烯基底的电荷量和被覆量分别按式(1)和(2)进行计算。

[0073] 根据式(1)和(2)计算得到经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极的电荷量是 $1.149 \times 10^{-6}C$, 被覆量是 $2.290 \times 10^{-11} mol/cm^2$ 。

[0074] 实施例3

[0075] 该钌配合物单分子膜, 该钌配合物单分子膜中钌配合物中的芘基与具有π-电子环境的石墨烯通过π-π相互作用, 将钌配合物分子的两个芘基固定在石墨烯界面, 该钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Py}_4\text{G}_2\text{MeBip}_2)](\text{PF}_6)_2$ 的化学通式如下:



[0077] 该在石墨烯上自组装钌配合物制备单分子膜的方法, 其具体步骤如下:

[0078] 步骤1、钌配合物溶液的配制: 在干净的容器中加入50ml二氯甲烷, 将5.202mg钌配合物 $[\text{Ru}(\text{Py}_4\text{G}_2\text{MeBip}_2)](\text{PF}_6)_2$ 溶解于二氯甲烷溶液中, 制得钌配合物溶液(钌配合物溶液的浓度为 $50\mu M$);

[0079] 步骤2、石墨烯分散液的配制: 将0.2gSDS(十二烷基硫酸钠)溶解于10ml水中得到SDS水溶液(浓度为2% (w/c)), 将2mg石墨烯(Graphene, -325mesh)超声分散在10mlSDS水溶液中, 超声波分散1.5h处理后移至离心机中, 在15krpm转速下离心分离3h除去底部残渣, 得到石墨烯分散液;

[0080] 步骤3、ITO基片的预处理: 将ITO基片浸没于RCA溶液中, 轻微震荡除去气泡后移至水浴锅内进行水浴加热90℃加热2h, 加热后取出ITO基片用超纯水洗净, 惰性气体吹干, 其中RCA溶液为 NH_3 , H_2O_2 和超纯水按1:1:5的体积比混合的溶液;

[0081] 步骤4、石墨烯基底的制备: 将经步骤3预处理的ITO基片固定在旋涂仪上, 滴加步骤2中配置好的石墨烯分散液, 启动旋涂仪低速启动阶段旋转速率为180rpm, 时间为3s, 高速旋转速率为750rpm, 时间为70s, 使石墨烯分散液在ITO基片上均匀铺展成膜, 室温放置使其自然干燥, 用甲醇清洗基片除去SDS表面活性剂后用惰性气体吹干得到石墨烯基底;

[0082] 步骤5、石墨烯基底定向组装钌配合物制备单分子膜: 将步骤4制备得到的石墨烯基底浸没于步骤1配置得到的钌配合物溶液中, 轻微震荡除去气泡, 在室温下浸渍24h后取出, 用二氯甲烷清洗干净后惰性气体吹干, 即制备得到钌配合物单分子膜, 该经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极作为阳极。

[0083] 本实施例制备得到的在石墨烯上自组装钌配合物单分子膜的电化学性能测试: 经

钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极为阳极,采用循环伏安法判定对修饰后的基底进行循环伏安的测试。实验所用仪器为美国BAS公司生产的AL660-C电化学分析仪,参数设置如下:初始电位为0V;高电位为1.2V;低电位为0V;初期扫描为Positive;扫描次数为6次;等待时间为3~5s;灵敏度选择为10μA;滤波参数为50Hz;放大倍数1;扫描速度(单位为V / s)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0.1MTBAPF₆溶液(溶剂为无水MeCN)作为电解质,使用前在真空下干燥3h,修饰后的石墨烯基底作为工作电极,Ag/AgNO₃作为参照电极,Pt线作为对比电极。实验前先通入20分钟氮气去除溶液中的氧,测定的数据进行电位补正,得到的伏安图如图5所示。

[0084] 从图6中可看出电流值随扫描速度的增加而增加,阳极电流*i_{pa}*与扫描速度*V*的函数关系为*i_{pa}*=4.569×10⁻⁶V,阴极电流*i_{pb}*与扫描速度*V*的函数关系为*i_{pb}*=-4.430×10⁻⁶V,无论是阳极电流还是阴极电流均满足*i_p∞V*关系,证明钌配合物分子已成功组装到石墨烯基底上。石墨烯基底的电荷量和被覆量分别按式(1)和(2)进行计算。

[0085] 根据式(1)和(2)计算得到经钌配合物单分子膜修饰的石墨烯电极的电荷量是1.150×10⁻⁷ C,被覆量是2.292×10⁻¹¹ mol/cm²。

[0086] 上面结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

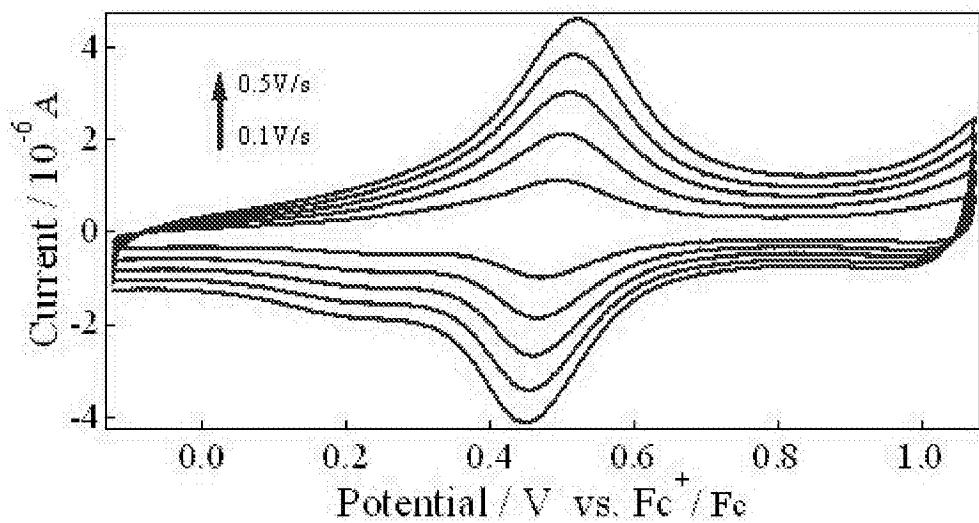


图1

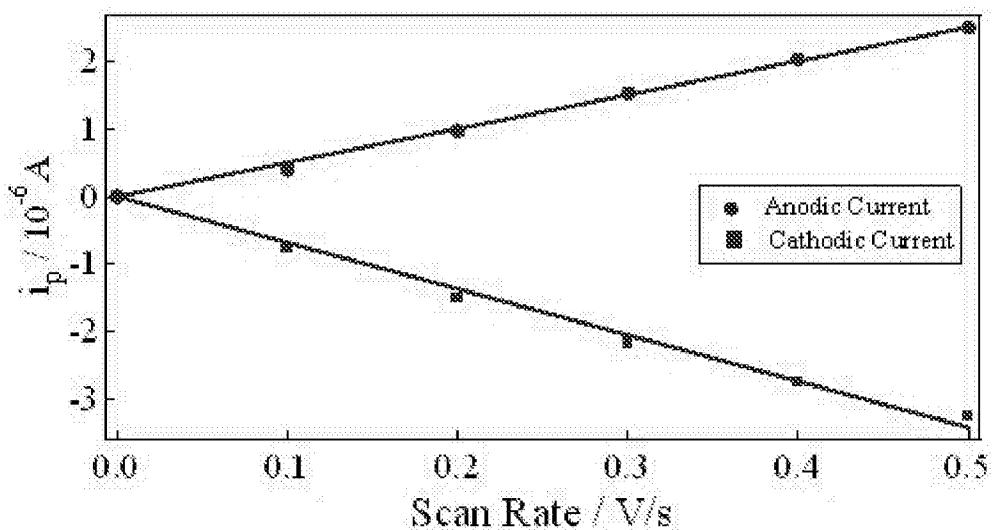


图2

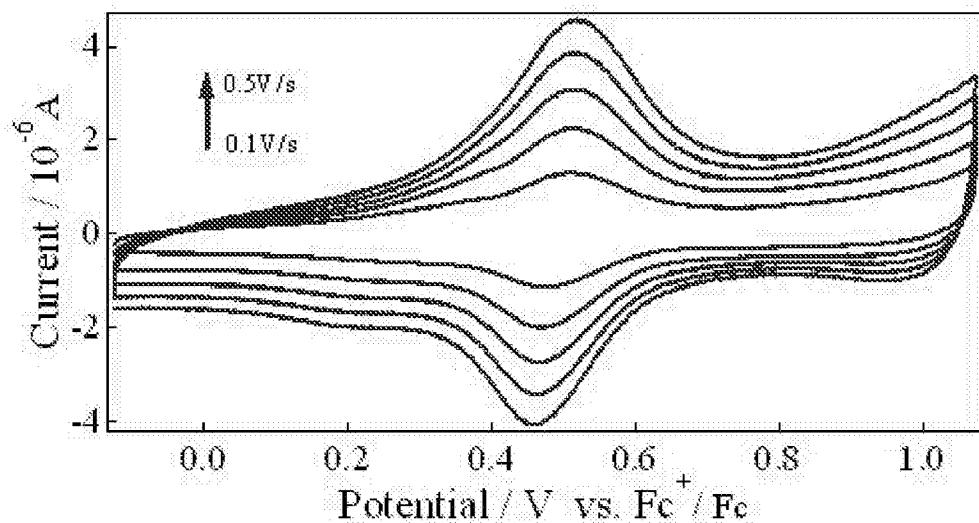


图3

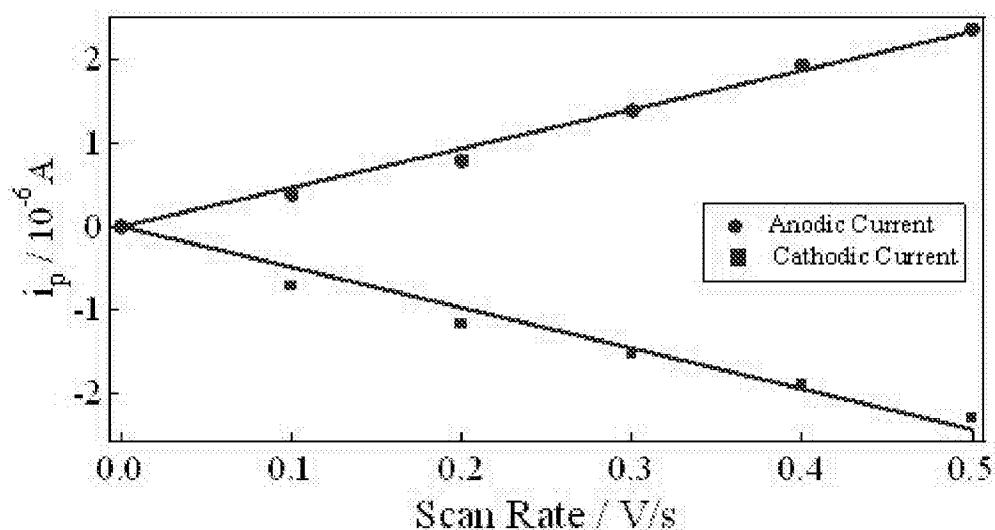


图4

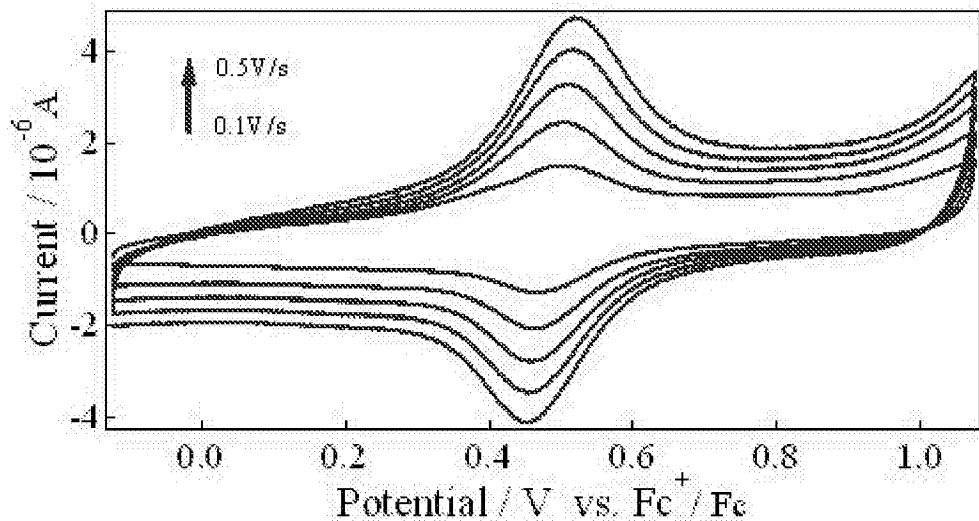


图5

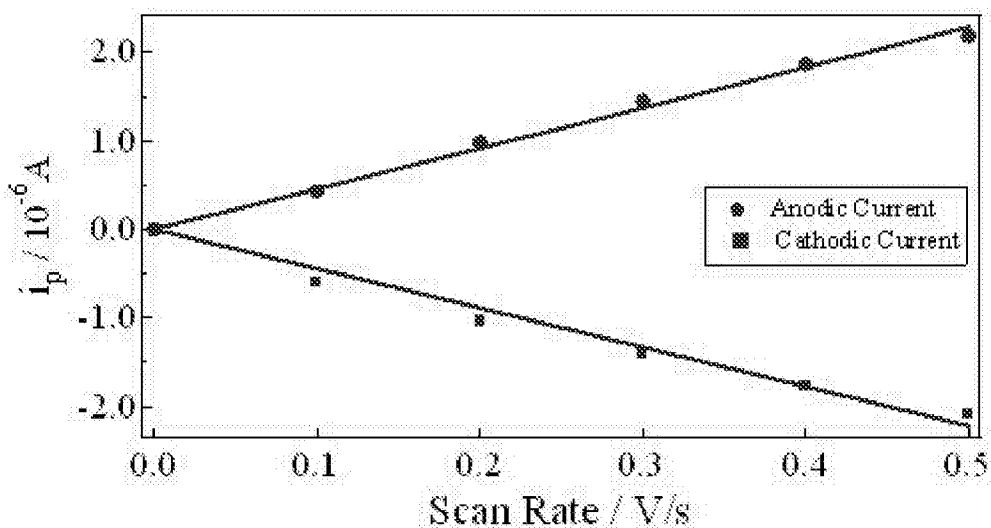


图6