

DHP 和 SWCNTs 促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上的电化学组装

郭清宇, 洪伟, 许娟, 李红
(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要 应用循环伏安法和微分脉冲伏安法研究了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶, $\text{tatp} = 1,4,8,9$ -四氮三联苯) 在 ITO 表面上的电化学组装及双十六烷基磷酸盐 (DHP) 和单壁碳纳米管 (SWCNTs) 对其组装效果的影响. 研究表明, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 ITO 电极上 1.057 V (vs. Ag/AgCl) 电位下呈现出清晰的扩散控制峰. 随着连续伏安扫描次数的增多, 微分脉冲伏安图逐渐呈现出明显的吸附控制峰. 当 DHP 浓度在 0.05 ~ 0.22 mmol/L 区间内时, 不管有无 SWCNTs 存在, DHP 均能增强 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在缓冲溶液中的扩散系数和促进其在 ITO 上的电化学组装, 而 SWCNTs 在其中起减弱作用. 讨论了 DHP 和 SWCNTs 参与的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上的电化学组装机理.

关键词 多吡啶钌(II)配合物; 双十六烷基磷酸盐; 单壁碳纳米管; 电化学组装

中图分类号 O646 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)09-1824-06

由于八面体多吡啶钌配合物具有热力学稳定性好、光化学和光物理信息丰富及发光性能良好等特性^[1], 被广泛应用于电子转移^[2]、非线性光学材料^[3]、分子光开关^[4]、分子识别^[5]、传感器^[6]和染料敏化太阳能电池^[7]等领域中, 其在固体表面上的组装也日益受到关注^[8~10]. 目前该类钌配合物的组装方法主要包括吸附固定法、自组装法、LB膜法、聚合物膜法和共价键合法等^[11~15].

碳纳米管(CNTs)由于具有以碳原子之间通过 sp^2 杂化形成的六元环管状结构及独特的电子性能, 近年来作为制备修饰电极的优良材料, 已在超级电容器、储锂、储氢以及电分析和电催化领域中得到广泛的应用^[16~20]. CNTs 修饰电极具有改善生物大分子、有机小分子及媒质的氧化还原可逆性和降低反应过电位等优点^[21~25]. 同时, 基于 CNTs 难溶于水和一般的有机溶剂的特点, 需要加入表面活性剂来分散, 并通过滴加/干燥分散液的方法应用于 CNTs 修饰电极的制备^[26,27]. Rusling 等^[28]和 Peng 等^[29]曾对表面活性剂在小分子电氧化过程中的作用进行研究. Thorp 等^[30]研究了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 氧化还原媒质对 CNTs 介导的寡核苷酸的电催化氧化.

本文选择一种新型的多吡啶钌配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -联吡啶, $\text{tatp} = 1,4,8,9$ -四氮三联苯) 在 ITO 电极上的氧化还原反应作为研究体系, 探讨它在 ITO 表面上的电化学组装及双十六烷基磷酸盐(DHP)和单壁碳纳米管(SWCNTs)对其组装效果的影响. 这为氧化还原活性材料的构筑提供一种新的思路, 为制备修饰电极时表面活性剂和 CNTs 的选择提供了依据.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660a 电化学工作站(上海辰华仪器公司)、F-2500 荧光光谱仪(日本 Hitachi)和 PHS-3C 精密 pH 计(上海雷磁仪器厂). 实验采用三电极体系, 工作电极为 ITO(深圳南玻显示器件科技有限公司), 薄膜电阻为 $20 \Omega/\text{cm}^2$, 几何面积约为 0.89 cm^2 , 有效面积通过 $0.10 \text{ mmol/L K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/1.0 \text{ mol/L KCl}$ 可逆体系标定为 0.90 cm^2 ^[31], 对电极为钛片, 参比电极为 Ag-AgCl (50 mmol/L NaCl), 实验中所有

收稿日期: 2008-10-10.

基金项目: 广东省教育厅自然科学基金(批准号: Z03020)和广州市科技计划项目(批准号: 2004J1-C0091)资助.

联系人简介: 李红, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物电化学方面的研究. E-mail: lihong@senu.edu.cn

电位均相对于此参比电极.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}](\text{ClO}_4)_2$ 的合成与表征参见文献[32], 单壁碳纳米管(SWCNTs, 中国科学院成都有机化学研究所), 双十六烷基磷酸钠(DHP), 三羟甲基氨基甲烷(Tris, 含量 $\geq 99\%$), 其余试剂均为分析纯. 支持电解质为 10 mmol/L Tris/50 mmol/L NaCl(pH=7.2)缓冲溶液, 用二次重蒸馏水配制.

1.2 实验条件

除非特别说明, 电化学研究采用的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 浓度均为 0.10 mmol/L, SWCNTs 浓度为 0.055 g/L. 微分脉冲伏安测定的调制幅值为 50 mV, 阶跃电位为 4 mV. 实验温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 电极上的组装

在 0.2 ~ 1.3 V 电位区间对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 进行连续 21 次微分脉冲伏安扫描[图 1(A)]. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 1.057 V 处出现一个明显的氧化峰(峰 I). 对比于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在 ITO 电极上的氧化^[33], 可认为该峰主要对应于配合物中心离子的氧化, 即 Ru(II) 氧化为 Ru(III). 随着微分脉冲伏安扫描次数的增多, 在 0.655 V 处出现了一个新的氧化电流峰, 其峰电流随扫描次数的增加而逐渐增大(峰 II), 该峰也被称为吸附组装峰^[34]. 通过与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 对比发现, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 在连续电位扫描过程中并没有出现峰 II, 这可能是由于它没有未配位的 N 原子. 因此推断, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 出现明显的吸附组装峰可能与 tatp 配体含有能和 ITO 表面作用的未配位 N 原子有关.

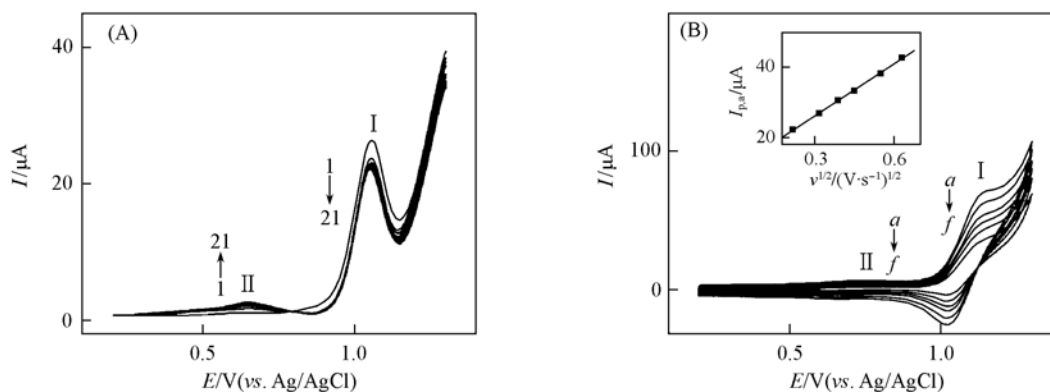


Fig. 1 Repetitive differential pulse voltammograms(A) and cyclic voltammograms(B) of 0.10 mmol/L $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ on the ITO electrode after repetitive differential pulse sweeping of 21 cycles

Scan rate of (B)/(V · s⁻¹): a. 0.4, b. 0.3, c. 0.2, d. 0.15, e. 0.1, f. 0.05. The inset is plot of oxidative peak I currents versus the square root of scan rate.

在进行连续 21 次微分脉冲伏安扫描后, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 电极上呈现的峰 I 和峰 II 基本达到稳定. 在此条件下, 探讨了扫速对峰 I 的影响, 如图 1(B) 所示. 峰 I 氧化电位和还原电位分别为 1.133 和 1.017 V(0.4 V/s), 峰电位差为 116 mV, 随着扫描速度变化仅发生轻微的移动, 氧化峰电流与还原峰电流之比约等于 1. 在 0.05 ~ 0.4 V/s 的扫描速度范围内, 峰 I 电流对扫描速度的平方根($v^{1/2}$)作图呈现一条直线[见图 1(B)插图], 表明峰 I 对应的反应符合扩散控制过程的特征, 峰 I 因此也叫扩散控制峰. 当电位扫描至 1.3 V 后, 可以观察到一个急剧升高的氧化电流, 这现象与单独的缓冲溶液体系类似, 所以该上升电流可归属为 H₂O 的氧化.

2.2 DHP 促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上的组装

当 DHP 浓度为 0.22 mmol/L 时, 扩散控制峰电流由原来没有 DHP 存在时的 25.2 μA 增大至 66.5 μA [图 2(A)], 后者约为前者的 2.6 倍, 表明适量 DHP 的存在有利于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在缓冲溶液中的传输.

为了更好地阐明 DHP 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在缓冲溶液中传输速度的影响, 图 3(A) 给出了不同扫描速度下 DHP 和 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 同时存在时的循环伏安图.

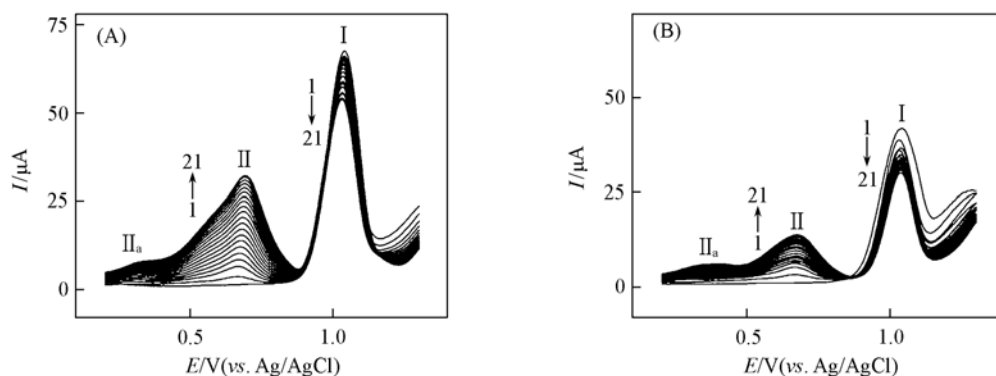


Fig. 2 Repetitive differential pulse voltammograms of 0.10 mmol/L $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ on the ITO electrode in the presence of 0.22 mmol/L DHP (A) and 0.22 mmol/L DHP/0.055 g/L SWCNTs (B)

The arrow shows the increasing voltammetric sweeping.

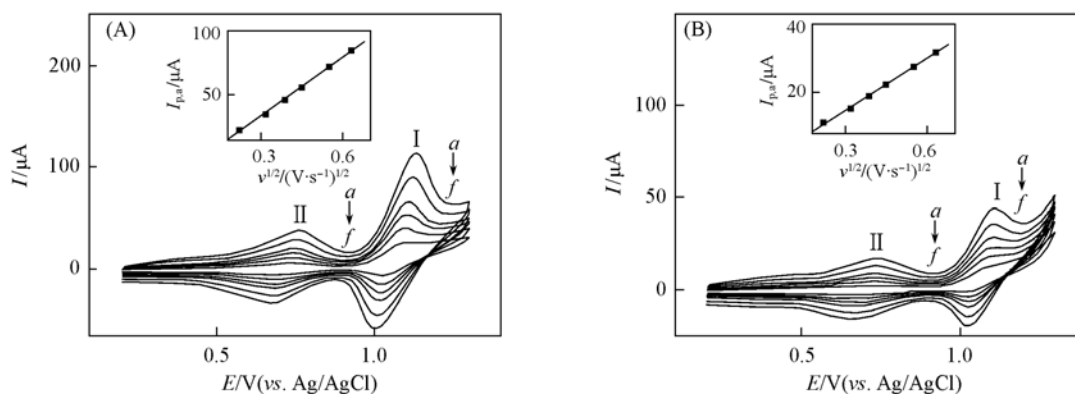


Fig. 3 Cyclic voltammograms of 0.10 mmol/L $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ on the ITO electrode in the presence of 0.22 mmol/L DHP (A) and 0.22 mmol/L DHP/0.055 g/L SWCNTs (B) on the ITO electrode after repetitive differential pulse sweeping of 21 cycles

Scan rate/ $(\text{V} \cdot \text{s}^{-1})$: a. 0.4, b. 0.3, c. 0.2, d. 0.15, e. 0.1, f. 0.05. The inset is plots of oxidative peak I currents vs. the square root of scan rate.

从图3(A)可见,在含DHP的缓冲溶液中,配合物呈现的氧化还原峰与没有DHP时相似.取峰I电流对扫描速度的平方根作图,获得一条相关系数为0.998的直线(插图),由直线的斜率可以计算出 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在含0.22 mmol/L DHP缓冲溶液中的扩散系数为 $4.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[31],该值约为 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在单独缓冲溶液中($4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)的9.7倍,表明适量的DHP加入到缓冲溶液中,有利于增大 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 的扩散系数,这可能是由于DHP含有两极性端,疏水端向着配位阳离子的多吡啶配体,亲水端向着溶剂水,使得 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 的亲水性增强,从而导致配合物在含适量DHP的缓冲溶液中扩散系数增大.

值得注意的是,比较图1(A)和图2(A)可以看出,0.22 mmol/L DHP的加入除了导致峰I电流明显增大外,峰II电流也发生了明显的增加.在循环伏安扫描次数达到21次时,峰II电流是没有DHP体系的10.5倍,表明加入DHP能明显地促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在ITO上的组装.通过对比结果可知(图4):在连续伏安扫描过程中, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 首先借助tatp配体上的N原子与ITO间的作用及氧化产物的强吸附作用而被组装到ITO电极上,然后阴离子表面活性剂DHP利用其与ITO上的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 间的静电和疏水作用也被组装到ITO上,组装到ITO上的DHP又可以通过静电和疏水作用进一步固定溶液中的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$,DHP似一个桥梁分子参与并促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在ITO上的电化学组装.组装到电极上的DHP也可能参与 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 与电极间的电子转移[图3(A)],DHP参与下的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 也呈现出一对由表面电化学过程控制的氧化还原峰(峰I),表明DHP不仅可以促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在ITO上的电化学组装,而且可以介导

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 与电极间的电子转移,使得由 DHP 参与吸附组装获得的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 也具有良好的电化学活性.

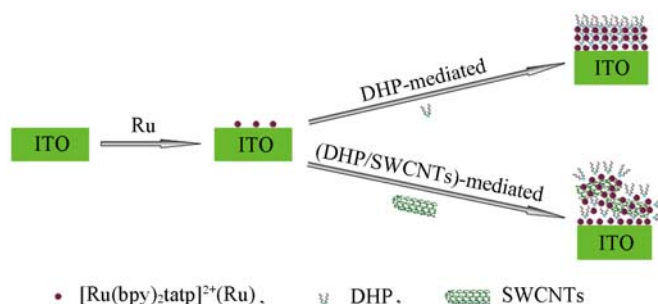


Fig. 4 Schematic diagram showing the assembled mechanism of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ on the ITO electrode mediated by DHP or DHP/SWCNTs

显然, DHP 浓度也可能影响 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 ITO 上的吸附组装峰. 如图 5 (A) 及其插图所示, DHP 浓度为 0.05 ~ 0.22 mmol/L 时, 吸附组装峰电流随着 DHP 浓度的增大而增大, 这进一步表明适量的 DHP 能促进 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上的电化学组装. 然而, 当缓冲溶液中 DHP 浓度大于 0.22 mmol/L 时, 可能由于 DHP 形成预胶束或球状胶束^[35], 使得吸附组装峰电流有减少的趋势.

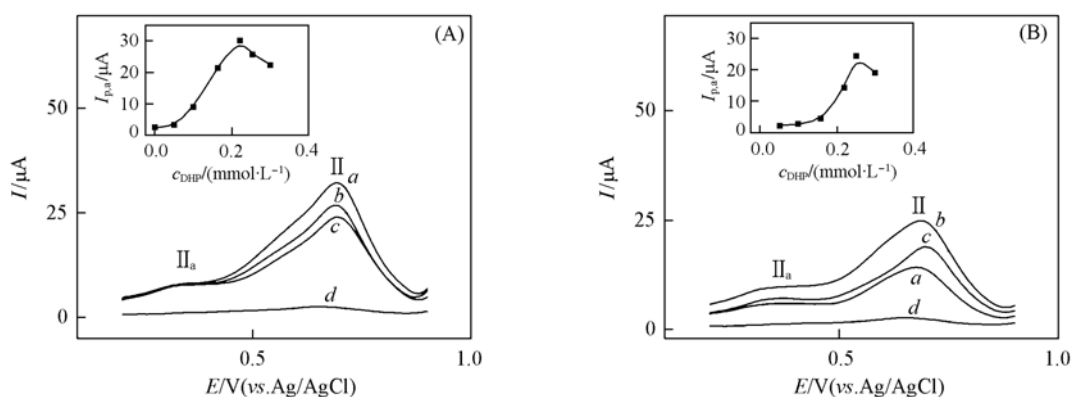


Fig. 5 21st differential pulse voltammograms of 0.10 mmol/L $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ in the absence (A) and presence (B) of 0.055 g/L SWCNTs as a function of DHP concentrations [0.22 mmol/L (a), 0.25 mmol/L (b), 0.30 mmol/L (c)], in contrast to 0.10 mmol/L $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ alone (d)

The inset is plot of oxidative peak II currents versus DHP concentrations.

此外, 从图 5 还可以看到, 在连续的循环伏安扫描过程中除了出现吸附组装峰 II 外, 在更负电位处还有一个峰电流相对较小的吸附组装峰 (峰 II_a), 这可能是由于 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上吸附强弱程度不同引起的.

2.3 DHP 和 SWCNTs 参与下 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ 在 ITO 上的组装

如图 2 (B) 所示, 当加入利用 0.22 mmol/L DHP 分散的 0.055 g/L SWCNTs 时, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 的扩散控制峰电流比没有 DHP 存在时增大了 0.60 倍 (第一次微分脉冲扫描), 比 DHP 单独存在时却减小了 0.40 倍, 这表明 SWCNTs 存在下, 适量的 DHP 仍能增大 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在缓冲溶液中的扩散系数 ($4.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$), 而 SWCNTs 却减弱 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在含 DHP 缓冲溶液中的传输速度. 原因可能为: $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 可能通过 π - π 偶合作用与分散的 SWCNTs 结合, 导致 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在含 DHP 缓冲溶液中的扩散系数减小. 同样, 在循环伏安扫描次数达到 21 次时, 吸附组装峰电流是没有 SWCNTs 体系的 0.37 倍, 表明 SWCNTs 也能减弱 DHP 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 ITO 上组装的促进作用. 另外, 如图 5 (B) 图所示, 尽管在 SWCNTs 存在时, DHP 浓度对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 ITO 上的电化学组装影响的趋势与没有 SWCNTs 存在时类似, 但是 SWCNTs 却导致 DHP 对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 ITO 上组装促进程度减弱, 这可能是由于 SWCNTs 和 DHP 及 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 间存在相互作用, 导致通过 π - π 偶合作用结合到 SWCNTs 上的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ 在 DHP 参与的吸附组装不容易获得有序组

装(图4). 此外, 如图3(B)所示, DHP和SWCNTs参与下 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 也呈现出一对明显由表面电化学过程控制的氧化还原峰, 表明SWCNTs尽管减弱DHP对 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 在ITO上电化学组装的促进作用, 但是, DHP和SWCNTs都介导了 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 与电极间的电子转移, 使得在DHP和SWCNTs参与下的 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 也具有较好的氧化还原活性.

3 结 论

$[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 在适当的电位下能够被氧化生成 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{3+}$, 且在连续微分脉冲伏安扫描过程中可以逐渐组装到ITO表面. $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{3+/2+}$ 在ITO电极上呈现出明显的扩散控制峰和吸附组装峰. DHP浓度在0.05~0.22 mmol/L区间内, 不管有无SWCNTs存在, DHP均能增强 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tstp}]^{2+}$ 在缓冲溶液中的扩散系数和促进其在ITO上的电化学组装, 而SWCNTs在其中起减弱作用.

参 考 文 献

- [1] Baitalik S., Flörkef U., Nag K.. *Inorg. Chim. Acta*[J], 2002, **337**: 439—449
- [2] Chang C. W., Chou C. K., Chang I. J.. *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(35): 13288—13296
- [3] JIANG Cai-Wu(蒋才武), CHAO Hui(巢辉), LI Run-Hua(李润华), *et al.*. *Acta Chimica Sinica(化学学报)*[J], 2002, **60**(1): 65—70
- [4] Ji L. N., Zou X. H., Liu J. G.. *Coord. Chem. Rev.*[J], 2001, **216/217**: 513—536
- [5] Garcia T., Revenga-Parra M., Abruna H. D., *et al.*. *Anal. Chem.*[J], 2008, **80**(1): 77—84
- [6] Bertolino C., Macsweeney M., Tobin J., *et al.*. *Biosens. Bioelectron.*[J], 2005, **21**(4): 565—573
- [7] Clifford J. N., Palomares E., Nazeeruddin Md. K., *et al.*. *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(17): 6561—6567
- [8] Aoki S., Zulkefeli M., Shiro M., *et al.*. *J. Am. Chem. Soc.*[J], 2005, **127**(25): 9129—9139
- [9] Kavan L., Exnar I., Zakeeruddin S. M., *et al.*. *J. Phys. Chem. C*[J], 2008, **112**(23): 8708—8714
- [10] Hepel M., Dela I., Hepel T., *et al.*. *Diamond Relat. Mater.*[J], 2005, **1**(11/12): 1888—1890
- [11] Liu G. M., Klein A., Thissen A., *et al.*. *Surf. Sci.*[J], 2003, **539**(1—3): 37—48
- [12] Pinheiro S. O., de Sousa J. R., Santiago M. O., *et al.*. *Inorg. Chim. Acta*[J], 2006, **359**(2): 391—400
- [13] Viau G., Brayner R., PoulL., *et al.*. *Chem. Mater.*[J], 2003, **15**(2): 486—494
- [14] Zou G., Fang K., He P. S., *et al.*. *Thin Solid Films*[J], 2004, **457**(2): 365—371
- [15] Geneste F., Moinet C.. *J. Electroanal. Chem.*[J], 2006, **594**(2): 105—110
- [16] YE Xiao-Yan(叶晓燕), WANG Yan-Zhi(王艳芝), SONG Hai-Yan(宋海燕), *et al.*. *Electrochemistry(电化学)*[J], 2008, **14**(1): 24—29
- [17] Wang Q., Li J.. *J. Phys. Chem. C*[J], 2007, **111**(4): 1675—1682
- [18] Lan A., Mukasyan A.. *J. Phys. Chem. B*[J], 2005, **109**(33): 16011—16016
- [19] Okuno J., Maehashi K., Matsumoto K., *et al.*. *Electrochem Commun.*[J], 2007, **9**(1): 13—18
- [20] TANG Ya-Wen(唐亚文), CAO Shuang(曹爽), CHEN Yu(陈煜), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2007, **28**(5): 936—939
- [21] Sevilla J. M., Pineda T., Madueño R., *et al.*. *J. Electroanal. Chem.*[J], 1998, **442**: 107—112
- [22] Grassini-Strazza G., Sinibaldi M.. *Inorg. Chim. Acta*[J], 1980, **44**: 295—297
- [23] ZHANG Jiu-Jun(张久俊), LU Jun-Tao(陆君涛), ZHA Quan-Xing(查全性), *et al.*. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*[J], 1989, **4**(6): 29—34
- [24] GU Ren-Ao(顾仁敖), YAO Jian-Lin(姚建林), YUAN Ya-Xian(袁亚仙), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 1997, **18**(10): 1680—1682
- [25] ZHONG Qi-Ling(钟起玲), ZHANG Bing(张兵), RAO Gui-Shi(饶贵仕), *et al.*. *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2007, **28**(6): 1135—1138
- [26] Moore R. R., Banks C. E., Compton R. G.. *Anal. Chem.*[J], 2004, **76**(10): 2677—2682
- [27] Wang J., Li M., Shi Z., *et al.*. *Anal. Chem.*[J], 2002, **74**(9): 1993—1997
- [28] Rusling J. F., Nassar A. F.. *J. Am. Chem. Soc.*[J], 1993, **115**(25): 11891—11897
- [29] Peng Y., Lu C., Hu S. S., *et al.*. *Microchim. Acta*[J], 2007, **158**: 79—84
- [30] Napier M. E., Hull D. O., Thorp H. H.. *J. Am. Chem. Soc.*[J], 2005, **127**(34): 11952—11953

- [31] Gao Y. N., Li N., Zheng L. Q., *et al.*. Green Chem. [J], 2006, **8**: 43—49
- [32] ZHEN Qi-Xiong(甄启雄), YE Bao-Hui(叶保辉), LIU Jin-Gang(刘劲刚), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1999, **20**(11): 1661—1666
- [33] Kim J.. Bull. Korean Chem. Soc. [J], 2000, **21**(7): 709—711
- [34] Li H., Xu Z. H., Pang D. W., *et al.*. Electrochim. Acta [J], 2006, **51**: 1996—2002
- [35] LIU Tian-Qing(刘天晴), GUO Rong(郭荣), SHEN Ming(沈明), *et al.*. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报) [J], 1996, **12**(4): 337—340

Electrochemical Assembly of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ Prompted by DHP and SWCNTs on an ITO Electrode

GUO Qing-Yu, HONG Wei, XU Juan, LI Hong*

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

Abstract The electrochemical assembly of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine, tatp = 1,4,8,9-tetra-aza-triphenylene) on an ITO electrode with the participation of dihexadecyl phosphate(DHP) and single-walled carbon nanotubes(SWCNTs) was investigated by cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. It is found that a well-defined peak appears at the formal potential of 1.075 V (*vs.* Ag/AgCl) controlled by the diffusion process. And another adsorption-controlled peak appears gradually on the ITO electrode with increasing progressively voltammetric sweeping numbers. DHP in the absence or presence of SWCNTs can enhance the diffusion coefficient of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{2+}$ in buffer solution and prompt its electrochemical assembly on the ITO electrode in the DHP concentration range from 0.05 to 0.22 mmol/L. However, SWCNTs dispersed with DHP can weaken the DHP-enhanced assembly. In addition, the assembled mechanism of $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{tatp}]^{3+/2+}$ mediated by DHP and SWCNTs on the ITO surface is discussed in detail. The results provide a novel way for better fabricating redox molecule devices.

Keywords Polypyridyl ruthenium(II) complex; Dihexadecyl phosphate; Single-walled carbon nanotube; Electrochemical assembly

(Ed.: S, I)