

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC CỦA RUTHENIUM VỚI 2,2'-BIPYRIDIN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐO QUANG

Đặng Xuân Thu¹, Vũ Thị Thu Hương², Vũ Quốc Trung¹
và Nguyễn Thị Hồng Thơm³

¹Khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Tự nhiên, Trường Đại học Hạ Long

³Sở Giáo dục và Đào tạo Tỉnh Yên Bái

Tóm tắt. Bài báo thông báo kết quả nghiên cứu sự hình thành phức màu giữa Ru(II) và 2,2'-bipyridin bằng phương pháp đo quang. Phản ứng tạo thành phức giữa Ru(II) và 2,2'-bipyridin xảy ra trong khoảng pH từ 6,1 đến 8,2; pH tối ưu được lựa chọn là 7,0. Phức hình thành theo tỉ lệ Ru(II):Bpy là 1:3 và có bước sóng hấp thụ cực đại 515 nm với hệ số hấp thụ mol ($1,4275 \pm 0,0146$). $10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$. Độ hấp thụ quang của dung dịch phức phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ Ru(II). Có thể áp dụng để định lượng Ru(II) trong các mẫu phân tích.

Từ khóa: Phức màu, pin mặt trời chất màu nhạy quang, phương pháp đo quang.

I. Mở đầu

Hằng ngày năng lượng mặt trời chiếu xuống gấp 20.000 lần năng lượng dùng cho trái đất mỗi ngày. Dòng quang điện mở ra những cơ hội lớn để cung cấp cho chúng ta năng lượng thân thiện với môi trường. Pin mặt trời chất màu nhạy quang (dye-sensitized solar cells - DSSC) là thế hệ pin mặt trời mới, hứa hẹn nhiều tiềm năng triển khai ứng dụng nhờ có giá thành thấp, quy trình chế tạo đơn giản và kiểu dáng linh hoạt hơn so với pin mặt trời silic truyền thống [1]. Năm 1991, nhóm nghiên cứu do giáo sư Michael Gratzel đứng đầu tại trường Đại học Bách khoa Liên bang Thụy sỹ - Lausanne đã phát triển loại pin mới này dựa trên nano titan đioxit (TiO_2) hấp phụ chất màu nhạy quang và đã đạt được hiệu suất chuyển hóa quang điện hơn 7% [2]. Các chất màu nhạy quang chủ yếu sử dụng các hợp chất phức đơn và đa ligand của các cation kim loại cobalt, ruthenium [3, 4].... Hiện nay, nhiều chất nhạy quang đã được sử dụng đưa hiệu suất chuyển hóa lên đến 13%, làm giảm giá thành và tăng hiệu quả sử dụng năng lượng mặt trời lên cao [5].

Phức chất của ruthenium với các dẫn xuất của 2,2'-bipyridin (Bpy) hấp thụ ánh sáng trong dải phổ nhìn thấy và được sử dụng phổ biến làm chất màu nhạy quang trong DSSC cho hiệu suất chuyển đổi khá cao. Do vậy DSSC dùng phức chất của ruthenium được quan tâm nghiên cứu nhiều và có nhiều triển vọng ứng dụng trong thực tiễn [6-8].

Bài báo này tập trung nghiên cứu sự tạo phức $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$, một chất được ứng dụng làm chất màu nhạy quang trong pin mặt trời DSSC, bằng phương pháp đo quang

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thục nghiệm

* **Hoà chất:** Oxit $\text{RuO}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ (Đức, được sấy khô trước khi sử dụng), RuCl_3 (Bi), 2,2'-bipyridin (Anh), axit HCl đặc, NaOH, Na_2CO_3 , KNO_3 , axit ascorbic, rượu etylic.

* **Thiết bị nghiên cứu:**

- Các phép cân được thực hiện trên cân phân tích Satorius có độ chính xác $\pm 0,1$ mg.
- pH của các dung dịch được đo trên máy pH PRECISA-900 (Thụy sĩ), máy được chuẩn hoá bằng các dung dịch đệm chuẩn pH = 4,00 và pH = 7,00 trước khi đo.
- Các phép đo độ hấp thụ quang được đo trên máy đo quang GENESYS - 20 và máy quang phổ từ ngoại khả kiến S60 Biochrom Libra.

* **Chuẩn bị các dung dịch:**

- **Dung dịch 2,2'-bipyridin** Hoà tan 0,0395 gam 2,2'-bipyridin bằng rượu etylic tuyệt đối trong cốc đồng, rồi chuyển vào bình 250,0 ml, định mức tới vạch bằng rượu etylic tuyệt đối thu được dung dịch 2,2'-bipyridin 0,001M. Dung dịch thuốc thử không màu, được dùng để pha các dung dịch thuốc thử với các nồng độ khác nhỏ hơn.

- **Dung dịch Ru^{3+}** Đun 0,0333 gam RuO_2 trong hỗn hợp NaOH và Na_2CO_3 nóng chảy, sau đó dùng HCl đặc hòa tan, chuyển vào bình định mức 250,0 ml, định mức bằng nước cất 2 lần thu được dung dịch Ru^{3+} 0,001M.



Các dung dịch Ru^{3+} có nồng độ thấp hơn được chuẩn bị bằng cách pha loãng dung dịch Ru^{3+} 0,001M bằng nước cất 2 lần.

- **Dung dịch axit ascorbic** : Hoà tan 0,0176 gam axit ascorbic trong nước cất 2 lần, sau đó chuyển vào bình định mức 100 ml, định mức tới vạch bằng nước cất 2 lần.

- **Dung dịch KNO_3** : Hoà tan 50,510 gam KNO_3 rắn trong nước cất 2 lần, sau đó chuyển vào bình định mức 500,0 ml, định mức tới vạch bằng nước cất 2 lần được dung dịch KNO_3 1M

- **Chuẩn bị các dung dịch phức màu và phương pháp đo quang.** Các dung dịch phức màu được chuẩn bị theo quy trình : lấy thể tích dung dịch Ruthenium theo nồng độ dự kiến thêm vào cốc, thêm 1,0 mL dung dịch axit ascorbic, thêm 2,0 mL dung dịch 2,2'-bipyridin 0,0005 M, 1,0 mL dung dịch KNO_3 1,0 M để ổn định lực ion. Dùng dung dịch NaOH loãng và dung dịch HCl loãng vào để điều chỉnh tới pH thích hợp; định mức vào bình 10,00 ml bằng nước cất. Độ hấp thụ quang của dung dịch phức đều được đo với dung dịch so sánh là màu trắng.

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Khảo sát khả năng tạo phức của Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin

Để khảo sát sự tạo phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin, hai thí nghiệm được tiến hành:

+ **Thí nghiệm 1:** Lấy 1,0 mL dung dịch Ru^{3+} 0,0005 M, 3 mL dung dịch 2,2'-bipyridin 0,0005 M, thêm từ từ dung dịch NaOH loãng vào dung dịch trên. Màu dung dịch không thay đổi; khi thêm dung dịch NaOH loãng dần dần xuất hiện kết tủa.

+ **Thí nghiệm 2:** Lấy 1,0 mL dung dịch Ru^{3+} 0,0005 M, thêm 1,0 mL axit ascorbic 0,0010 M để khử Ru^{3+} về Ru^{2+} , thêm 3,0 mL dung dịch 2,2'-bipyridin 0,0005 M, pH của dung dịch được điều chỉnh từ từ bằng dung dịch NaOH loãng. Màu dung dịch được so sánh với dung dịch Ru^{3+} ở cùng nồng độ của ion kim loại và lượng axit ascorbic và NaOH tương ứng. Khi cho axit ascorbic vào màu dung dịch không thay đổi, sau đó cho NaOH vào, màu dung dịch dần dần thay đổi, chuyển từ màu vàng nâu của ion kim loại sang màu đỏ.

Từ các thí nghiệm trên cho thấy Ru^{3+} không tạo phức với 2,2'-bipyridin, có sự tạo phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin trong điều kiện pH nhất định.

2.2.2. Nghiên cứu điều kiện tạo phức tối ưu

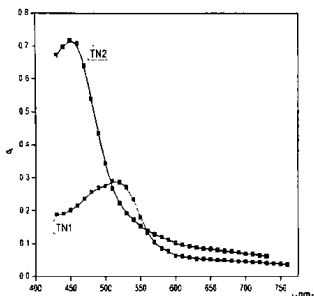
* Khảo sát phổ hấp thụ phân tử của phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin

Để xác định bước sóng hấp thụ cực đại của phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin chúng tôi tiến hành làm 2 thí nghiệm:

+ Thí nghiệm 1: Chuẩn bị dung dịch phức với nồng độ $2,5 \cdot 10^{-5}$ M ở pH = 6,5 và tiến hành đo độ hấp thụ quang so với nước cất.

+ Thí nghiệm 2: Lấy 0,5 mL dung dịch Ru^{3+} 0,0005 M, thêm 1,0 mL dung dịch axit ascorbic 0,001 M; 1,0 mL dung dịch KNO_3 1,0 M, định mức vào bình 10,0 mL bằng nước cất, tiến hành đo quang dung dịch trên so với nước cất.

Phổ hấp thụ của hai thí nghiệm trên được thể hiện trên Hình 1.



Hình 1. Phổ hấp thụ của phức Ru^{2+} -2,2'-bipyridin (TN1) và của Ru^{2+} (TN2)

Như vậy từ thí nghiệm trên cho thấy bước sóng hấp thụ cực đại của phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin là 515 nm chuyển về vùng bước sóng dài hơn bước sóng hấp thụ cực đại của Ru^{2+} ở bước sóng 450 nm.

* Khảo sát thời gian tối ưu hình thành phức Ru^{2+} -2,2'-bipyridin

Để tìm thời gian hình thành phức tối ưu, chuẩn bị dung dịch phức với nồng độ $2,5 \cdot 10^{-5}$ M ở pH = 6,5. Độ hấp thụ quang của dung dịch theo thời gian tại bước sóng $\lambda = 515$ nm được thể hiện trên Bảng 1.

Bảng 1. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào thời gian

Stt	Thời gian (phút)	A	Stt	Thời gian (phút)	A
1	05	0,560	7	35	0,709
2	10	0,580	8	40	0,709
3	15	0,695	9	50	0,709
4	20	0,709	10	60	0,710
5	25	0,709	11	70	0,710
6	30	0,709	12	90	0,710

Từ kết quả của Bảng 1 ta thấy phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin sau thời gian 20 phút giá trị độ hấp thụ quang của phức là ổn định, thời gian ổn định khá dài, thuận lợi cho việc nghiên cứu đo quang.

*** Khảo sát sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào pH**

Chuẩn bị dung dịch phức với nồng độ $2,5 \cdot 10^{-5}$ M ở pH khác nhau được đo trên pH- metter điều chỉnh bằng dung dịch NaOH và dung dịch HCl. Độ hấp thụ quang của các dung dịch ở bước sóng $\lambda = 515$ nm được trình bày trên Bảng 2.

Bảng 2. Độ hấp thụ quang của phức Ru^{2+} với 2,2'-bipyridin phụ thuộc vào pH

Stt	pH	A	Stt	pH	A	Stt	pH	A
1	0,7	0,187	7	3,5	0,342	13	7,0	0,708
2	1,2	0,189	8	4,0	0,413	14	7,3	0,698
3	1,7	0,192	9	4,5	0,493	15	7,6	0,674
4	1,9	0,198	10	5,0	0,542	16	7,9	0,662
5	2,6	0,209	11	6,1	0,683	17	8,2	0,654
6	3,0	0,245	12	6,5	0,691			

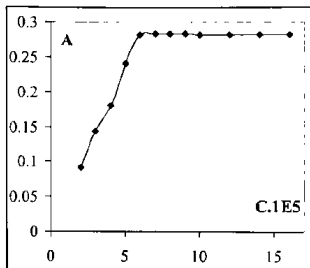
Kết quả cho thấy phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin độ hấp thụ quang của phức có giá trị cao và tương đối ổn định trong khoảng pH = 6,1 ÷ 7,3. Vậy trong khoảng pH – 6,1 ÷ 7,3 thì phức là tương đối ổn định, khi pH > 8,2 thì độ hấp thụ quang của phức giảm. Giá trị độ hấp thụ quang cực đại tại pH = 7,0, do đó trong các thí nghiệm sau pH = 7,0 được duy trì cho phản ứng tạo phức.

*** Khảo sát lượng dư thuốc thử tối ưu**

Chuẩn bị các dung dịch có nồng độ Ru^{2+} là $2,0 \cdot 10^{-5}$ M với nồng độ 2,2'-bipyridin khác nhau ở pH = 7,0. Độ hấp thụ quang của phức được đo ở bước sóng $\lambda = 515$ nm so với nước cất, kết quả thu được trình bày trên Bảng 3 và Hình 2.

Bảng 3. Ảnh hưởng lượng dư thuốc thử tới sự tạo phức của Ru^{2+} với 2,2'-bipyridin

Stt	$C_{Bpy} \cdot 10^5$	A
1	2,0	0,092
2	3,0	0,143
3	4,0	0,181
4	5,0	0,241
5	6,0	0,283
6	7,0	0,284
7	8,0	0,284
8	9,0	0,284
9	10,0	0,283
10	12,0	0,283
11	14,0	0,283
12	16,0	0,283



Hình 2. Đồ thị khảo sát lượng dư thuốc thử tới sự tạo phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin

Kết quả cho thấy khi nồng độ 2,2'-bipyridin gấp khoảng 3 lần nồng độ Ru^{2+} thì độ hấp thụ quang thu được là lớn nhất và khi nồng độ 2,2'-bipyridin lớn hơn nữa thì độ hấp thụ quang thay đổi không đáng kể. Trong các thí nghiệm sau nồng độ 2,2'-bipyridin được chuẩn bị lớn gấp 3 lần nồng độ Ru^{2+} .

2.2.3. Xác định thành phần của phức giữa Ru^{2+} với 2,2'-bipyridin

* Phương pháp tỉ số mol

Chuẩn bị 2 dãy dung dịch:

+ Dãy 1: Chuẩn bị một dãy dung dịch có nồng độ Ru^{2+} là $2,0.10^{-5}$ M và nồng độ 2,2'-bipyridin khác nhau ở pH = 7,0.

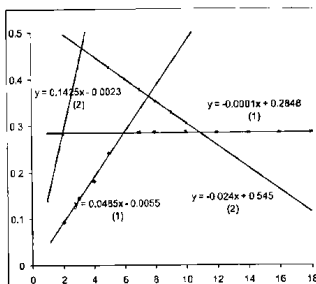
+ Dãy 2: Chuẩn bị một dãy dung dịch có nồng độ 2,2'-bipyridin bằng $1,0.10^{-4}$ M, còn nồng độ Ru^{2+} thay đổi từ 10^{-5} M đến 10^{-4} M ở pH = 7,0.

Độ hấp thụ quang của các dung dịch được đo ở bước sóng $\lambda = 515$ nm, kết quả đo được biểu diễn trong Bảng 4 và Hình 3.

Bảng 4. Độ hấp thụ quang của các dung dịch phức theo phương pháp tỉ số mol

Stt	Nồng độ 2,2'-bipyridin (Ru^{2+} $2,0.10^{-5}$ M)	A
1	$2,0.10^{-5}$	0,092
2	$3,0.10^{-5}$	0,143
3	$4,0.10^{-5}$	0,181
4	$5,0.10^{-5}$	0,241
5	$7,0.10^{-5}$	0,284
6	$8,0.10^{-5}$	0,284
7	$10,0.10^{-5}$	0,284
8	$12,0.10^{-5}$	0,283
9	$14,0.10^{-5}$	0,283
10	$16,0.10^{-5}$	0,283

Stt	Nồng độ Ru^{2+} (2,2'-bipyridin 10^{-4} M)	A
1	$1,0.10^{-5}$	0,140
2	$2,0.10^{-5}$	0,283
3	$3,0.10^{-5}$	0,425
4	$4,0.10^{-5}$	0,450
5	$5,0.10^{-5}$	0,425
6	$6,0.10^{-5}$	0,401
7	$7,0.10^{-5}$	0,377
8	$8,0.10^{-5}$	0,353
9	$9,0.10^{-5}$	0,329
10	$10,0.10^{-5}$	0,305



Hình 3. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang học theo nồng độ 2,2'-bipyridin hay Ru^{2+} khi cố định Ru^{2+} là $2,0.10^{-5}M$ (1) hay cố định nồng độ 2,2'-bipyridin là $1,0.10^{-4}M$ (2)

Kết quả khi nồng độ Ru^{2+} cố định được biểu diễn trên đồ thị với 2 nhánh có dạng đường thẳng, phương trình của 2 đường thẳng: $y = 0.0485x - 0.0055$ và $y = -0.0001x + 0.2848$

Giao điểm của 2 đường thẳng tương ứng với $C_{2,2'-bipyridin} = 5,97.10^{-5}$, so với giá trị $C_{Ru^{2+}} = 2,0.10^{-5}$

M. Tỷ lệ phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin = $\frac{2,00.10^{-5}}{5,97.10^{-5}} = 1:3$.

Đối với trường hợp nồng độ 2,2'-bipyridin cố định được biểu diễn trên đồ thị (2) với 2 phương trình tuyến tính: $y = 0,1425.x - 0,0023$ và $y = - 0,024.x + 0,545$. Giao điểm của 2 đường thẳng tương ứng $C_{Ru^{2+}} = 3,28.10^{-5}M$ so với nồng độ 2,2'-bipyridin là $1,0.10^{-4}M$. Tỷ lệ thành phần phức giữa Ru^{2+}

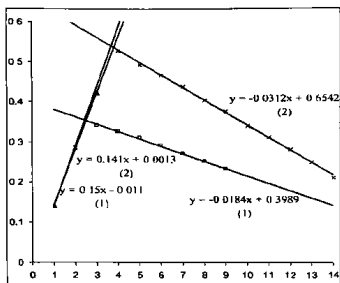
và 2,2'-bipyridin = $\frac{3,28.10^{-5}}{1,0.10^{-4}} = 1:3$.

* Phương pháp hệ đồng phân tử

Để xác định thành phần phức theo phương pháp hệ đồng phân tử, chúng tôi chuẩn bị 2 dãy thí nghiệm có tổng nồng độ Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin bằng $1,0.10^{-4}M$ và $1,5.10^{-4}M$ ở pH = 7,0. Kết quả đo độ hấp thụ quang của các dung dịch tương ứng được trình bày trên Bảng 5 và Hình 4

Bảng 5. Độ hấp thụ quang của các dung dịch hệ đồng phân tử

Hệ có tổng nồng độ $1.10^{-4}M$		A	Hệ có tổng nồng độ $1,5.10^{-4}M$		A
$C_{Ru^{2+}}.10^5(M)$	$C_{Bpy}.10^5(M)$		$C_{Ru^{2+}}.10^5(M)$	$C_{Bpy}.10^5(M)$	
1,0	9,0	0,139	3,0	12,0	0,423
2,0	8,0	0,289	4,0	11,0	0,528
3,0	7,0	0,341	5,0	10,0	0,493
4,0	6,0	0,325	6,0	9,0	0,467
5,0	5,0	0,310	7,0	8,0	0,439
6,0	4,0	0,291	8,0	7,0	0,405
7,0	3,0	0,270	9,0	6,0	0,377
8,0	2,0	0,251	10,0	5,0	0,341
9,0	1,0	0,232	11,0	4,0	0,312



Hình 4. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của các dung dịch khi tổng nồng độ là $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (1) và $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (2)

Kết quả biểu diễn mật độ quang theo nồng độ Ru^{2+} bằng phương pháp hệ đồng phân tử trong dãy tổng nồng độ cấu tử bằng $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ta thu được đồ thị gồm 2 đường thẳng có phương trình:

$$y = 0,15 \cdot x - 0,011 \text{ và } y = -0,01839 \cdot x + 0,3989.$$

Giao điểm tương ứng với $C_{\text{Ru}^{2+}} = 2,434 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ so với $C_{2,2'\text{-bipyridin}} = 7,566 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Kết quả là tỉ lệ Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin = $\frac{2,434 \cdot 10^{-5}}{7,566 \cdot 10^{-5}} = 1:3$.

Đối với dãy có tổng nồng độ các cấu tử bằng $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Ta thu được đồ thị gồm 2 đường thẳng có phương trình:

$$y = 0,141 \cdot x - 0,0013 \text{ và } y = -0,0312 \cdot x + 0,6542$$

Giao điểm tương ứng với $C_{\text{Ru}^{2+}} = 3,81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ so với $C_{2,2'\text{-bipyridin}} = 11,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Kết quả là tỉ lệ Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin = $\frac{3,81 \cdot 10^{-5}}{11,19 \cdot 10^{-5}} = 1:3$.

Qua hai phương pháp hệ đồng phân tử và phương pháp tỉ số mol tỉ lệ của Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin trong phức là 1:3 với công thức của ion phức là $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

2.2.4. Xác định hệ số hấp thụ mol của phức $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$

* **Xác định hệ số hấp thụ mol của ion Ru^{2+}**

Để xác định hệ số hấp thụ mol của ion Ru^{2+} tại bước sóng 515 nm, tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch Ru^{2+} có nồng độ khác nhau, kết quả như trên Bảng 6.

Bảng 6. Độ hấp thụ quang của hai dung dịch RuCl_3

Nồng độ Ru^{2+}	1	2	3	4
$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,491	0,487	0,492	0,492
$7,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	0,735	0,740	0,733	0,737

Xử lý thống kê kết quả thu được giá trị hệ số hấp thụ mol của Ru^{2+} tại bước sóng 515 nm là:

$$\epsilon_{\text{Ru}^{2+}} = (9813 \pm 44) \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

*** Xác định hệ số hấp thụ mol của phức $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$**

Trong phương pháp xác định hệ số hấp thụ mol của phức, chuẩn bị 6 cặp dung dịch có tỉ lệ nồng độ của Ru^{2+} :2,2'-bipyridin là 1:3 ở pH = 7,0. Độ hấp thụ quang của các dung dịch được đo ở bước sóng 515 nm, kết quả cho trên Bảng 7.

Bảng 7. Độ hấp thụ quang của các cặp dung dịch có nồng độ Ru^{2+} khác nhau

Stt		Cặp 1	Cặp 2	Cặp 3	Cặp 4	Cặp 5	Cặp 6
$C_{\text{Ru}^{2+}} \cdot 10^5 \text{ M}$	C_1	1,0	2,5	3,5	5,0	7,0	9,0
	C_k	2,0	3,0	4,0	6,0	8,0	10,0
ΔA	ΔA_i	0,139	0,350	0,498	0,709	0,995	1,279
	ΔA_k	0,282	0,421	0,569	0,853	1,136	1,422

Giả sử phản ứng tạo phức xảy ra theo phương trình:



Tại thời điểm cân bằng: $[\text{MR}_3] = x$; $[\text{M}] = C - x$; $[\text{R}] = 3(C - x)$;

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng cho cân bằng (1) ở thí nghiệm thứ 1.

$$K_{\text{CB}} = \frac{[\text{MR}_3]}{[\text{M}][\text{R}]^3} = \frac{x_i}{(C_i - x_i)[3(C_i - x_i)]^3} \Rightarrow x_i = K_{\text{CB}} \cdot (C_i - x_i) \cdot [3 \cdot (C_i - x_i)]^3 \quad (2)$$

Theo định luật hấp thụ ánh sáng và định luật cộng tính ta có:

$$\begin{aligned} A_i &= \varepsilon_M l \cdot [\text{M}] + \varepsilon_{\text{MR}_3} l \cdot [\text{MR}_3] \\ &= \varepsilon_M l \cdot (C_i - x_i) + \varepsilon_{\text{MR}_3} l \cdot x_i \end{aligned} \quad (3)$$

Từ đó ta có:

$$x_i = \frac{\Delta A_i - \varepsilon_M \cdot C_i \cdot l}{\varepsilon_{\text{MR}_3} \cdot l - \varepsilon_M \cdot l}$$

$$\text{Kết hợp (2) và (3) thu được: } \frac{A_i - \varepsilon_M l C_i}{\varepsilon_{\text{MR}_3} l - \varepsilon_M l} = 3^3 K_{\text{CB}} \left[\frac{\varepsilon_{\text{MR}_3} l C_i - A_i}{\varepsilon_{\text{MR}_3} l - \varepsilon_M l} \right]^4 \quad (4)$$

Nếu tiến hành hai thí nghiệm i và k với nồng độ Ru^{2+} tổng hai kết quả theo (4) thu được:

$$\frac{\varepsilon_{\text{MR}_3} l C_i - A_i}{\varepsilon_{\text{MR}_3} l C_k - A_k} = \left[\frac{A_i - \varepsilon_M l C_i}{A_k - \varepsilon_M l C_k} \right]^4 \quad (5)$$

$$\text{Đặt } B = \left[\frac{A_i - \varepsilon_M l C_i}{A_k - \varepsilon_M l C_k} \right]^{\frac{1}{4}} \text{ và } C_i = n \cdot C_k \quad (6)$$

Hệ số hấp thụ mol của phức $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$ được tính theo:

$$\varepsilon_{\text{MR}_3} = \frac{A_i - B \cdot A_k}{l C_k (n - B)} \quad (7)$$

Kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 8.

Bảng 8. Hệ số hấp thụ mol của phức $Ru(Bpy)_3^{2+}$ theo phương pháp Komar

Stt	n	B	$\epsilon_{Ru-2,2'-bipyridin}$
Cấp 1	0,5000	0,907556	14369,50
Cấp 2	0,8333	0,961130	14250,69
Cấp 3	0,8750	0,966445	14190,83
Cấp 4	0,8333	0,962633	14452,98
Cấp 5	0,8750	0,964327	14060,06
Cấp 6	0,9000	0,975801	14325,54

Xử lý thống kê các kết quả thu được hệ số hấp thụ mol của $Ru(Bpy)_3^{2+}$ tại $\lambda = 515$ nm:

$$\epsilon_{Ru(Bpy)_3^{2+}} = (1,4275 \pm 0,0146) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

*** Xác định hệ số hấp thụ mol theo phương pháp đường chuẩn**

Khi xây dựng đường chuẩn chúng tôi chuẩn bị một dãy dung dịch có nồng độ 2,2'-bipyridin là $2,5 \cdot 10^{-4}$ M, nồng độ Ru^{2+} thay đổi từ $1 \cdot 10^{-5}$ M đến $7 \cdot 10^{-5}$ M, nồng độ KNO_3 cố định là 0,1 M, điều chỉnh tới pH = 7,0 đo độ hấp thụ quang của các dung dịch so với nước cất ở $\lambda = 515$ nm. Kết quả cho ở Bảng 9.

Bảng 9. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào nồng độ Ru^{2+} của dung dịch phức $Ru(Bpy)_3^{2+}$

Stt	1	2	3	4	5	6	7
$C_{Ru^{2+}} \cdot 10^5 \text{ M}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0
A	0,136	0,289	0,427	0,567	0,694	0,855	0,993

Xử lý bằng phần mềm Origin 8 ta thu được phương trình độ hấp thụ quang phụ thuộc vào nồng độ của Ru^{2+} :

$$A = (1,4179 \pm 0,0355) \cdot 10^4 C_{Ru^{2+}} + (0,0013 \pm 0,0004).$$

Hệ số hấp thụ mol của phức theo phương pháp đường chuẩn là $(1,4179 \pm 0,0355) \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ phù hợp với phương pháp Komar.

3. Kết luận

Xác định được phức giữa Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin là phức đơn ligand, tỉ lệ Ru^{2+} và 2,2'-bipyridin trong phức là 1:3 ở pH trong khoảng 6,1 đến 8,2 và pH tối ưu được chọn là 7,0. Hệ số hấp thụ mol của phức $Ru(Bpy)_3^{2+}$ tại bước sóng $\lambda = 515$ nm là:

$$(1,4275 \pm 0,0146) \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Phương trình đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ quang của phức $Ru(Bpy)_3^{2+}$ vào nồng độ Ru^{2+} ở pH = 7, bước sóng $\lambda = 515$ nm có dạng:

$$A = (1,4179 \pm 0,0355) \cdot 10^4 \cdot C_{Ru^{2+}} + (0,0013 \pm 0,0004).$$

Độ hấp thụ quang của phức $Ru(Bpy)_3^{2+}$ tuân theo định luật Beer trong một khoảng rộng của nồng độ Ru^{2+}

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Brian O'regan and Michael Gatzel, 1991 *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films*. Nature, Vol. 353, pp. 737- 740.
- [2] Michael Gratzel, 2003. *Dye-sensitized solar cells*. Journal of photochemistry and photobiology, Vol. 4, pp. 145-153.
- [3] N. Sekar and Vishal Y. Gehlot, 2010. *Metal complex dye for dye-sensitized solar cells: recent developments*. Resonance, Vol. 15 (9), pp. 819-831.
- [4] M. Chandrasekharam, Ch. Srinivasarao, T. Suresh, M Anil Reddy, M. Rachavender, G. Rajkumar, M. Srinivasu and P. Yella Reddy, 2011. *High spectral response heteroleptic ruthenium(II) complexes as sensitizers for dye sensitized solar cells*. Journal of Chemical Sciences, Vol. 123, pp. 37-46.
- [5] Simon Mathew, Aswani Yella, Peng Gao, Robin Humphry-Baker, Basile F. E. Curchod, Negar Ashari-Astani, Ivano Tavernelli, Ursula Rothlisberger, Md. Khaja Nazeeruddin & Michael Grätzel, 2014. *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers* Journal name:Nature Chemistry, Vol. Volume:6, pp 242-247.
- [6] M. Ryan, 2009. *Progress in Ruthenium complexes for dye sensitized solar cells*. Platinum Metal Rev, Vol. 53, pp. 216-218.
- [7] Yuancheng Qin and Qiang Peng, 2012. *Ruthenium sensitizers and their applications in Dye-Sensitized Solar Cells*. International Journal of Photoenergy, Vol. 2012, p. 21.
- [8] Younggju Lee, Song Rim Jang, R. Vittal and Kang Jin Kim, 2007. *Dinuclear Ru(II) dyes for improved performance of dye - sensitized TiO_2 solar cells*. New Journal of Chemistry, Vol. 31, pp. 2120-2126.

ABSTRACT

Study of the color complex formation between Ru(II) with 2,2'-bipyridin by spectroscopy method

This paper presents the results of research that looked at the color complex that forms when Ru(II) is combined with 2,2'-bipyridin (Bpy) using the spectroscopy method. The results show that a color complex forms when the pH is between 6.1 - 8.2, with a pH of 7.0 being optimal for color complex formation. The molar absorptivity coefficient of $Ru(Bpy)_3^{2+}$ is $(1.4274 \pm 0.0146)10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ at a wavelength of 515 nm. The Beer law is obeyed in the large range which can be used to determine the content of the Ruthenium.

Keywords: Color complex, DSSC, spectroscopy method.