



Praktikumsanleitung

Version 10/2012

Graetzel Zelle

Synthese von cis-Ru^{II}(dcbpy)₂(NCS)₂

Chemikalien: RuCl₃ · x H₂O

5,5'-Dicarboxyl-2,2'-bipyridin (Herstellung s. unten!!)

DMF (Sicherheitsdatenblatt beachten!!!)

Aceton

NaOH c = 0,1 mol/L

NaSCN

Geräte: 250 mL Zweihalskolben

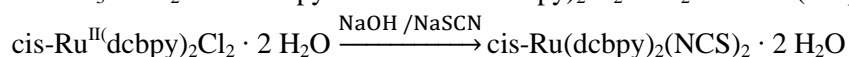
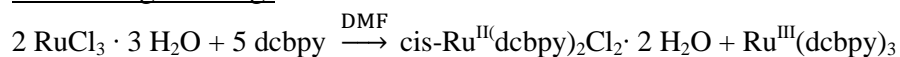
Rückflußkühler

Waschflaschen mit Einleitungsrohr (Blasenzähler)

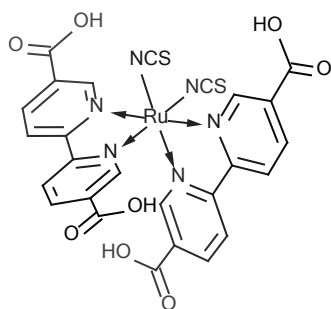
Ölbad mit Temperaturfühler

Saugflasche, Büchnertrichter (Filter 602h) und G4 Fritte

Reaktionsgleichung:



Strukturformel cis-Ru(dcbpy)₂(NCS)₂ · 2 H₂O:



1.Stufe: Herstellung von Ru^{II}(dcbpy)₂Cl₂

1.Tag:

Es werden 540 mg RuCl₃ · x H₂O und 1017 mg 5,5'-Dicarboxyl-2,2'-bipyridin in 180 mL DMF gelöst und 6 – 8 Stunden unter Argon am Rückfluss (Sdp._{DMF}:153°C) gekocht.

(Der Ligand 5,5'-Dicarboxyl-2,2'-bipyridin wird nebenbei angesetzt und hergestellt. Außerdem werden mehrere ITOs mit TiO₂ beschichtet und vorbereitet und mindestens eine Grätzelzelle mit Heidelbeersaft fertiggestellt).

2.Tag:

Reste vom RuL_3 werden abgesaugt (Büchnertrichter, Filter 602h). Anschließend werden ca. 120 -130 mL DMF am Rotationsverdampfer entfernt (Wasserbadtemperatur ca. 43 °C). Zum Ausfällen des Produktes werden ca. 150 mL Aceton zugegeben, der Niederschlag mit einer Glasfritte G4 abgesaugt, mit Aceton gewaschen und anschließend getrocknet.

2.Stufe: Herstellung von $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$

Das RuL_2Cl_2 wird in 120 mL DMF gelöst, mit 60 mL 0,1 mol/L NaOH und einer Lösung aus 1050 mg NaSCN in 6 mL H_2O versetzt und weitere 5 Stunden unter Argon am Rückfluss gekocht.

3.Tag:

Ca. 80 mL des DMF werden am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt mit Aceton ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird über einen Büchnertrichter (Filterpapier 602h) abgesaugt und mehrmals mit Aceton gewaschen. (Auswaage bestimmen!!!!)

Analytik:

- Von beiden Stufen wird ein IR-Spektrum aufgenommen.
- Von der 2. Stufe wird ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen und der Extinktionskoeffizient bestimmt.

Herstellung einer Grätzelzelle

Durchführung:

I. Vorbereitung der Glasträger mit ITO Schicht:

Der ITO wird erst mit Ethanol und anschließend mit einem Microfasertuch gereinigt. An zwei gegenüberliegenden Seiten wird der ITO ca. 5mm breit mit Tesafilm abgeklebt.

II. Aufbringen der Titan(IV)oxid – Schicht:

1. TiO_2 -Suspension: 6,0 g TiO_2 (Degussa TiO_2 P25)
 20 mL H_2O
 Ca. 2-3 mL TritonX
 2 mL PEG 20000 (0,1 g /mL H_2O)
 1 mL Acetylaceton.
2. Geben Sie mit der Pasteurpipette etwas Titan(IV)oxid-Brei auf die beschichtete Fläche des ITOs und beschichten diese mit Hilfe eines Objektträgers oder Glasstabes so dünn und gleichmäßig, dass die Platte noch transparent bleibt.
3. Tesafilm abziehen und den ITO für ca. 30 min. im Muffelofen bei 460 °C sintern, wobei der Ofen nicht vorgeheizt werden sollte.

4. Den Ofen ausstellen und die Glasplatte im Ofen auf ca. 100°C abkühlen lassen und dann im Exsikkator auf Raumtemperatur bringen.

III. Aufbringen des Farbstoffes

Mit einer Pipette den Farbstoff auf die Titandioxidschicht tropfen und mit einem Fön vorsichtig trocknen.

IV. Herstellung der Graphitelektrode

Auf einem weißen Papier wird die Fläche von der Größe eines ITO's mit einem Graphitstift beschichtet und ausgeschnitten.

V. Aufbringen des Elektrolyten

Elektrolytlösung: 4,15 g KJ
0,51 g I₂ / auf 50 mL H₂O

Die Graphitelektrode von beiden Seiten mit der Elektrolytlösung beträufeln und ebenfalls 1-2 Tropfen auf die TiO₂/Farbstoff- Schicht geben. Die Graphitelektrode etwas versetzt auf den ITO legen und mit einem weiteren ITO oder einer Glasplatte versehen.

VI. Test der Grätzel Zelle

1. Fixieren Sie die beiden Glasplatten mit 2 Klammern.
2. Schließen Sie die Kabel an das Messgerät (Keithley) an und kontaktieren Sie mit den Krokodilklemmen ITO und Graphitschicht.
3. Belichten Sie die Grätzelzelle mit Kaltlicht und notieren Sie die Werte.

Herstellung des Liganden 5,5'-Dicarboxyl-2,2'-bipyridin

Chemikalien: 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (Alfa Aesar)

Formel: C₁₂H₁₂N₂

Molekulargew. 184,237 g/mol

4 m H₂SO₄

Eis/Salz-Kältebad (Eis/NH₄Cl)

KMnO₄

1m Na₂CO₃-lösung

Eisessig/4 m HCl- Lösung (Verhältnis 1:1)

Geräte: Einhalskolben 500mL

Kristallisierschale für das Eisbad

Magnetrührer

Rührfisch

Meßzylinder

Rückflußkühler

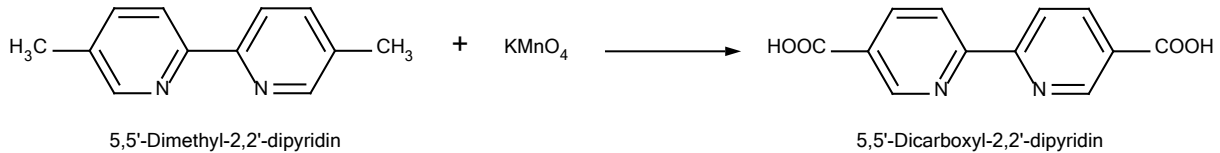
Ölbad mit Temperaturfühler

Büchnertrichter

Filterpapier 602h

Becherglas 400 mL und 600 mL
pH-Meter

Reaktionsgleichung:



Synthese:

1.Tag:

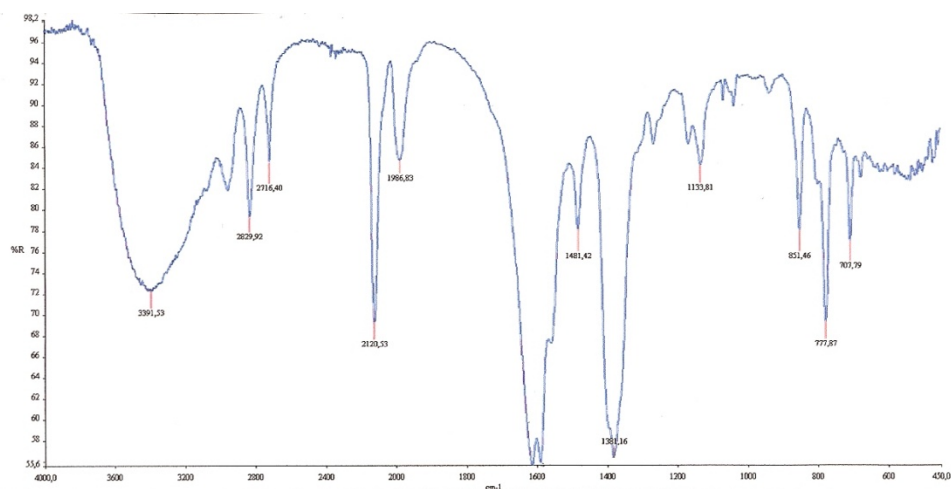
3 g 5,5'-Dimethyl-2,2'-bipyridin werden in 160 mL 4 m H_2SO_4 gelöst und im Eis/Salz-Bad auf ca. -5°C herunter gekühlt. Über einen Zeitraum von 10 Minuten werden 6,4 g festes KMnO_4 in 6 Portionen unter Rühren zugegeben. Anschließend wird $\frac{1}{2}$ Stunde unter Beibehaltung der Temperatur weitergerührt. Weitere 6,4 g festes KMnO_4 werden unter gleichen Bedingungen zugegeben. Die Lösung wird nun 5 Std. unter Rückfluss gekocht.

2.Tag:

Mittels Büchnertrichter (Filterpapier 602h) wird die Suspension abgesaugt und der Niederschlag in 200 mL 1 m Na_2CO_3 -Lösung gelöst und weitere 15 Minuten nachgerührt. Anschließend wird erneut abgesaugt (Büchnertrichter, Filterpapier 602h). Das Filtrat wird unter langsamer Zugabe einer Lösung aus 4m HCl und Eisessig (Verhältnis 1:1) auf $\text{pH} < 2$ gebracht (pH-Meter) und der weiße Niederschlag erneut abgesaugt. (Büchnertrichter/Filterpapier 602h oder G4-Fritte).

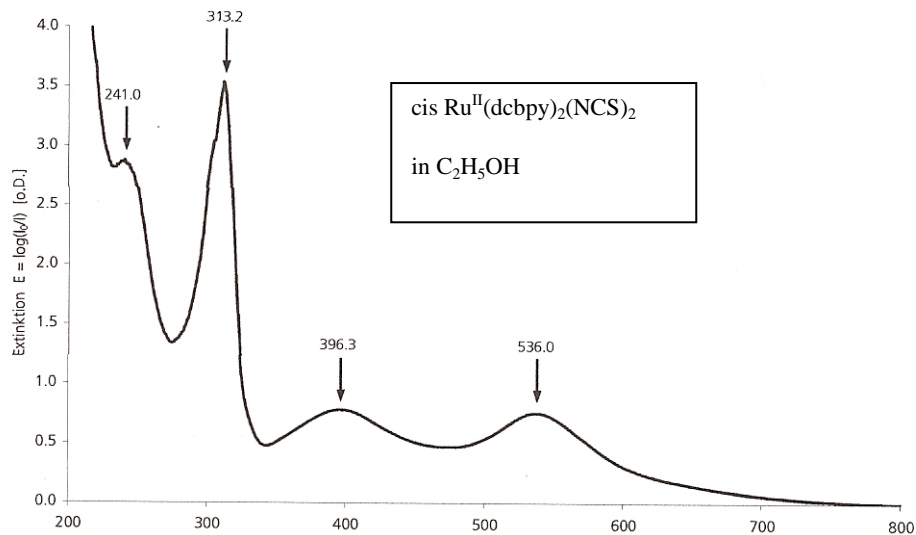
Vom fertigen Produkt wird ein IR-Spektrum aufgenommen.

IR-Spektrum von $\text{cis Ru}^{\text{II}}(\text{dcbpy})_2(\text{NCS})_2$



UV/VIS-Spektrum in Abhängigkeit vom Lösungsmittel:

Lösungsmittel	$\pi \rightarrow \pi^*$	MLCT	MLCT
H ₂ O	308.1±0.4	371.8±0.9	502.8±0.8
C ₂ H ₅ OH	313.2±0.2	396.3±0.2	536.0±0.5
DMF	317.0±0.5	403.8±0.9	545.8±0.5
DMSO	319	404	549



UV/VIS-Spektrum

