

Penentuan Aras Jalur Tenaga Kompleks Tungsten Nitrosilditiolena (Determination of Band Energy Levels for Tungsten Nitrosyldithiolene)

MARK LEE WUN FUI, NG KIM HANG, LORNA JEFFERY MINGGU,
AKRAJAS ALI UMAR & MOHAMMAD B. KASSIM*

ABSTRAK

Sifat-sifat kimia dan fizik kompleks tungsten nitrosilditiolena dengan formula am $[WTP^(NO)(L)]$ dengan $TP^* = tris(3,5-dimetilpirazolil)hidroborat$ dan $L = toluena-3,4-ditiolat (L_1)$, $1,2-benzenaditiolat (L_2)$, $3,6-dikloro-1,2-benzenaditiolat (L_3)$, telah dikaji untuk dijadikan pemeka foto bagi elektrod anod untuk sel fotoelektrokimia. Kompleks tungsten nitrosilditiolena disintesis dan dicari dengan menggunakan spektroskopi (IR) dan ultra-lembahyung dan cahaya nampak (UV-Vis) dan analisis mikro unsur CHNS. Teknik voltametri berkitar (CV) telah digunakan untuk menentukan keupayaan redoks kompleks dan seterusnya aras jalur tenaga telah ditentukan daripada data yang diperolehi. Ketiga-tiga kompleks menunjukkan jurang jalur tenaga dalam julat 1.59 – 1.63 eV. Jurang jalur tenaga yang dikira daripada analisis CV adalah bersepadan dengan anggaran daripada spektrum serapan elektronik kompleks. Berdasarkan gambar rajah jalur tenaga, ketiga-tiga kompleks dijangka mempunyai potensi untuk digunakan sebagai pemeka foto bagi fotoelektrod sel fotoelektrokimia.*

Kata kunci: Pemeka foto; sel fotoelektrokimia; tungsten nitrosilditiolena

ABSTRACT

The chemical and physical properties of tungsten nitrosyldithiolene complexes with a general formulae of $[WTP^(NO)(L)]$ where $TP^* = tris(3,5-dimethylpyrazolyl)hydroborate$ and $L = toluene-3,4-dithiolate (L_1)$, $1,2-benzenedithiolate (L_2)$, $3,6-dichloro-1,2-benzenedithiolate (L_3)$, have been studied for application as a photosensitizer in an anode for photoelectrochemical cell. These complexes were synthesized and characterised by infrared (IR), ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy and CHNS micro elemental analysis. Cyclic voltammetry (CV) was used to determine their redox potentials and their band energies were calculated from the potentials obtained. All three complexes showed energy band gaps in the range of 1.59 – 1.63 eV. The calculated band gaps from CV analyses were comparable with the estimated values obtained from the UV-Vis absorption data. Based on the postulated band diagram, these complexes may be a potential photosensitizer to be used in the photoelectrodes for photoelectrochemical cells.*

Keywords: Photoelectrochemical cell; photosensitizer; tungsten nitrosyldithiolene

PENGENALAN

Usaha untuk menjana elektrik daripada cahaya matahari dengan penggunaan kompleks pemeka foto, penyerap cahaya-nampak, untuk semikonduktor oksida logam seperti TiO_2 , telah lama diberi perhatian (O'Regan & Grätzel 1991). Dalam molekul pemeka foto, penyerapan cahaya-nampak (tenaga rendah) dapat dicapai dengan memperkenalkan suatu ligan penderma kuat seperti ditiolena (Islam et al. 2003).

Kestabilan molekul pemeka merupakan suatu isu yang penting dan bagi kompleks tungsten ia diperolehi dengan bantuan ko-ligan TP^* (Burgmayer et al. 2007). TP^* mempunyai geometri tripod yang diketahui membawa kesan kestabilan pada kompleks logam peralihan siri kedua dan ketiga, terutamanya logam kumpulan 6, tungsten dan molibdenum (Trofimenko 1993).

Syarat penting untuk penghasilan pemeka foto yang unggul bergantung kepada kemampuan molekul pemeka untuk mencapai keupayaan redoks yang sepadan dengan tenaga jalur konduksi semikonduktor apabila diuja dengan

sinaran elektromagnetik. Keberkesanan pemeka foto berdasarkan kecenderungan penyerapan cahaya boleh ditentukan daripada aras tenaga HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) dan LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) molekul. Apabila aras LUMO pemeka foto berada di atas aras jalur konduksi semikonduktor, maka elektron daripada pemeka foto yang diuja oleh sinaran cahaya akan mengisi LUMO dan seterusnya elektron ini dapat mengalir ke semikonduktor (Grätzel 2001). Justeru, kejadian ini akan meningkatkan bacaan fotoarus yang dijanakan dalam sel fotoelektrokimia. Nilai fotoarus yang tinggi diperlukan untuk meningkatkan kuantiti gas hidrogen yang dihasilkan daripada pembelahan air secara fotoelektrokimia (PEC).

Kajian ini dilakukan untuk menentukan gambar rajah jalur tenaga bagi fotomangkin TiO_2 dan pemeka foto tungsten nitrosilditiolena dan seterusnya menguji kemampuan TiO_2 dengan pemeka foto tungsten nitrosilditiolena untuk menghasilkan fotoarus.

KAEDAH UJI KAJI

Bahan pemula yang digunakan dalam eksperimen iaitu kalium tris(3,5-dimetilpirazolil)boronhidrida (KTP^{*}), [WTP^{*}(NO)(CO)₂] dan [WTP^{*}(NO)(I)₂] disediakan dengan kaedah yang telah dilaporkan (McCleverty et al. 1976; Wlodarczyk et al. 1997). Manakala, kaedah sintesis kompleks [WTP^{*}(NO)(L)] yang telah dilakukan oleh Alobaidi et al. (1987), Alobaidi et al. (1989) dan Joshi et al. (2002). Digunakan sebagai rujukan. Ligan toluena-3,4-ditiol (H₂L₁), 1,2-benzenaditiol (H₂L₂) dan 3,6-dikloro-1,2-benzenaditiol (H₂L₃) yang digunakan untuk mensintesis [WTP^{*}(NO)(L)] diperoleh daripada Aldrich dan digunakan seperti sedia ada. Spektroskopi IR (4000-400 cm⁻¹) dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer Perkin Elmer Paragon 500 dalam bentuk KBr. Spektroskopi UV-Vis dilakukan dengan UV-1650 PC SHIMADZU, manakala, Fision EA 1108 digunakan untuk analisis mikro unsur CHNS.

Sebanyak (0.09 g, 0.58 mmol) H₂L₁ dilarutkan ke dalam 50 mL toluena kering di dalam kelalang bulat berleher dua (100 mL). Kemudiannya, WTP^{*}(NO)(I)₂ (0.35 g, 0.46 mmol) ditambahkan dan campuran tindak balas dipanaskan (~80°C) sebelum Et₃N kering (0.4 mL, 2.2 mmol) ditambahkan secara titis demi titis sambil dikacau selama 8 jam. Tindak balas campuran dipantau dengan kromatografi lapisan nipis (TLC) menggunakan sistem pelarut CH₂Cl₂/heksana (7:3). Selepas tindak balas selesai, pelarut disuling keluar dan produk yang diperoleh dilarutkan di dalam CH₂Cl₂ dan ditulenkan melalui kromatografi turus silika dengan sistem pelarut yang sama. Jalur fraksi yang berwarna ungu tua dikutipkan dan produk akhir yang tulen diperolehi dalam bentuk serbuk berwarna ungu tua. Semua langkah sintesis [WTP^{*}(NO)(L₂)] (WL₂) dan [WTP^{*}(NO)(L₃)] (WL₃); adalah sama seperti sintesis [WTP^{*}(NO)(L₁)] (WL₁), tetapi nisbah stoikiometri bahan pemula adalah berbeza iaitu masing-masing WTP^{*}(NO)(I)₂ (0.40 g, 0.52 mmol) dan H₂L₂ (0.09 g, 0.63 mmol); WTP^{*}(NO)(I)₂ (0.25g, 0.33 mmol) dan H₂L₃ (0.09g, 0.43 mmol). Jadual 1 menunjukkan data CHNS dan spektroskopi kompleks WL₁, WL₂ dan WL₃.

Sifat redoks kompleks dikaji dengan kaedah votametri berkisar dengan menggunakan potentiostat Ametek Versastat 4. Sel yang digunakan terdiri daripada elektrod

kerja dan elektrod pelengkap platinum serta elektrod rujukan Ag/AgCl. Keupayaan redoks kompleks (1 mM) direkodkan di dalam CH₂Cl₂ yang digelembungkan gas nitrogen serta mengandungi elektrolit 0.1 M [(n-C₄H₉)₄N] PF₆. Ujian PEC dilakukan dengan menggunakan fotoanod TiO₂ (Horikoshi et al. 2001) yang dijerap pemeka foto sebagai elektrod kerja, elektrod pelengkap platinum dan elektrod rujukan SCE. NaOH 1M digunakan sebagai elektrolit dan lampu xenon (450W) sebagai sumber cahaya. Fotoanod TiO₂ disediakan berdasarkan kaedah dan cadangan yang telah dilaporkan (Kelly & Gibson 2006; Lorna et al. 2010).

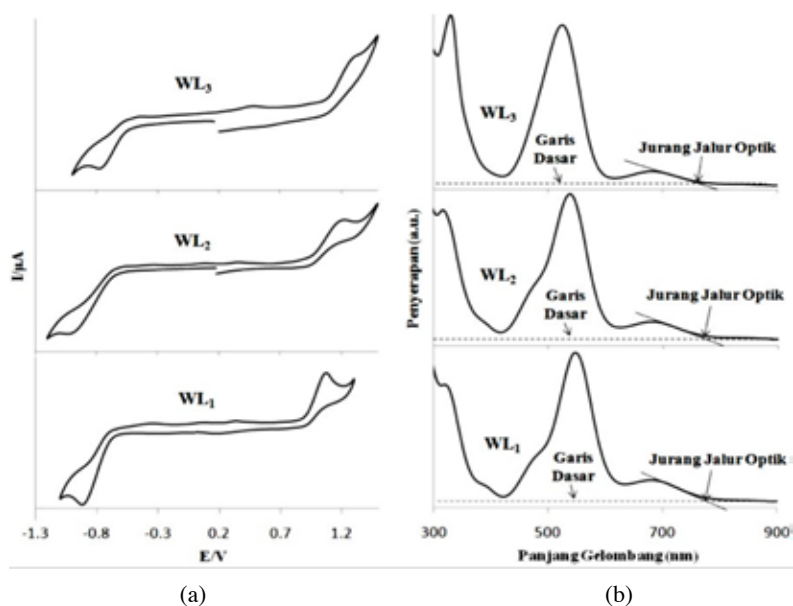
HASIL DAN PERBINCANGAN

Aras tenaga, i.e. HOMO dan LUMO, dapat dikira daripada persamaan $E_{\text{HOMO(LUMO)}} = -[4.80 + (E_{\text{onset}} - E_{1/2(\text{ferosena})})]$ (Ashkan et al. 2011; Zhao et al. 2006). Ferosena digunakan sebagai rujukan piawai dalaman dan keupayaan pengoksidaannya adalah $E_{1/2} = 0.53$ V dan nilai ini akan digunakan dalam pengiraan aras tenaga HOMO dan LUMO. Keupayaan redoks kompleks-kompleks ditunjukkan dalam (Rajah 1(a)). Jadual 2 adalah data HOMO dan LUMO bagi WL₁, WL₂ dan WL₃ yang dikira daripada permulaan keupayaan redoks, E_{onset} . Seterusnya, jurang jalur tenaga dikira berdasarkan hubungan $\Delta E = \text{HOMO} - \text{LUMO}$ (Thomas et al. 2005). Nilai-nilai yang diperolehi dibandingkan dengan jurang jalur yang dianggarkan daripada spektrum serapan UV-Vis (Rajah 1(b)). Dapat diperhatikan bahawa WL₁, WL₂ dan WL₃ memilik jurang jalur yang hampir sama. Keadaan ini telah dijangka kerana struktur molekul ketiga-tiga kompleks adalah hampir serupa dan hanya berbeza daripada segi kumpulan penukarganti pada ligan ditiolat.

Penentuan aras jalur tenaga TiO₂ dilakukan untuk mengkaji hubungan di antara pemeka foto dengan TiO₂. Konsep pengiraan jalur konduksi (JK) TiO₂ digambarkan dalam Rajah 2. Jalur konduksi dianggarkan daripada voltametri berkisar (Rajah 3(a)). Sel elektrokimia ini menggunakan elektrod kerja TiO₂. Berdasarkan (Rajah 3(a)), titik pertemuan E_{onset} (pengoksidaan) bagi ferosena/ferosenium (Fc⁰/Fc⁺) dengan arus sifar ialah 0.63 V, maka 0.63 V diperlukan untuk menaikkan paras fermi elektrod kerja TiO₂ yang berada dalam keseimbangan dengan $E_{\text{f(redoks)}} \text{Fc}^0/\text{Fc}^+$ untuk membenarkan pengaliran electron

JADUAL 1. Data analisis mikro unsur CHNS dan spektroskopi (IR & UV-Vis) kompleks WL_x (x = 1, 2 dan 3)

	Regangan IR (cm ⁻¹)		Serapan UV-Vis, λ/nm (ε/L mol ⁻¹ cm ⁻¹)			Mikro unsur CHNS (nilai teori,%)			
	ν(B-H)	ν(NO)	λ ₁	λ ₂	λ ₃	C	H	N	S
WL ₁	2542	1634	318 (9579)	547 (12060)	680 (2170)	41.42 (41.77)	4.21 (4.42)	13.63 (14.15)	8.60 (9.25)
WL ₂	2552	1647	316 (6260)	538 (7010)	678 (1080)	40.49 (40.87)	3.93 (4.22)	13.96 (14.44)	10.10 (9.45)
WL ₃	2556	1648	328 (7970)	523 (7520)	678 (830)	34.96 (35.73)	3.24 (3.43)	12.11 (13.44)	8.57 (8.79)



RAJAH 1. (a) Rajah voltametri kompleks-(kadar imbas = 0.05 V s^{-1}) dan (b) spektrum serapan dan jurang jalur optik kompleks

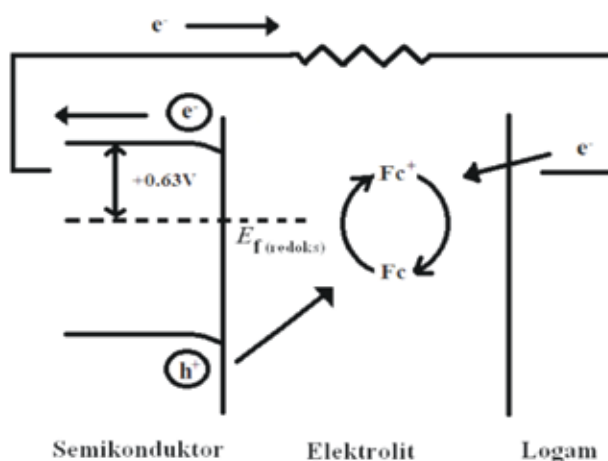
JADUAL 2. Data elektrokimia, optik dan aras tenaga bagi WL_1 , WL_2 , WL_3

Kompleks	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{lum}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}^{\text{a}}$ (nm)	E_{g}^{c} (eV)	$E_{\text{onset}}^{\text{oks}}$ (V)	$E_{\text{onset}}^{\text{pen}}$ (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)
WL_1	318, 547	680	781	1.59	0.90	-0.69	-5.17	-3.58	1.59
WL_2	316, 538	678	772	1.61	0.96	-0.66	-5.23	-3.61	1.62
WL_3	328, 523	678	766	1.62	1.08	-0.55	-5.35	-3.72	1.63

^a Dalam larutan diklorometana ($\sim 0.1 \text{ mM}$).

^b Pengujaan pertama elektron

^c Anggaran daripada permulaan penyerapan ($E_{\text{g}} = 1239.5/\lambda_{\text{onset}}$).

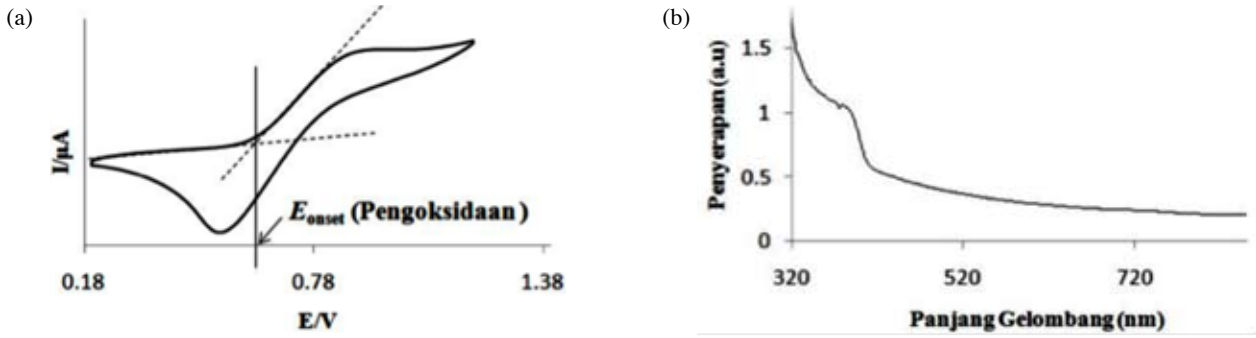


RAJAH 2. Aliran elektron sistem semikonduktor-elektrolit-logam

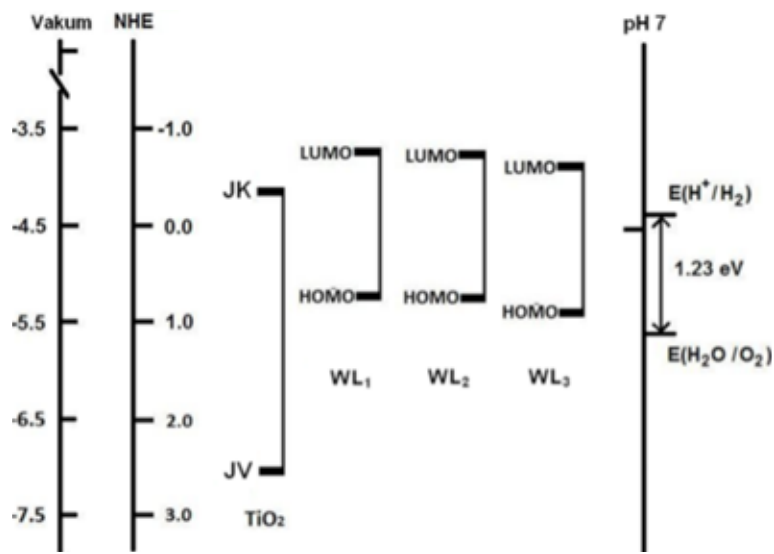
ke jalur konduksi TiO_2 (Kar et al. 1979; Tan et al. 1994). Sementara, lohong positif yang ditinggalkan pada jalur valens (IV) akan mengoksidakan pasangan redoks dalam elektrolit. Justeru, -4.17 eV adalah jalur konduksi TiO_2 dalam keadaan vakum dengan nilai -4.8 eV , $E_{\text{f(redoks)}}$ ferosen sebagai piawai (Pommerehne et al. 1995). Rajah 3 (b) menunjukkan serapan elektronik TiO_2 dan berdasarkan

nilai jurang jalur TiO_2 iaitu 2.8 eV yang dikira daripada data UV-Vis, maka, jalur valens berada pada -6.97 eV .

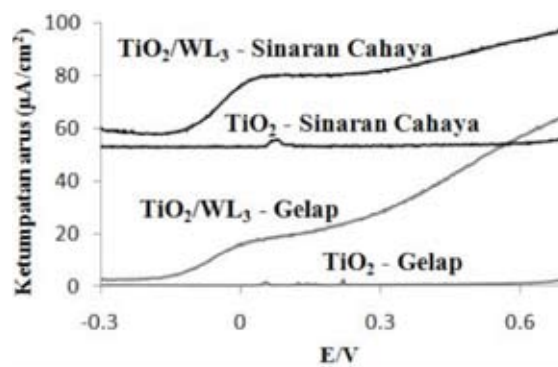
HOMO dan LUMO bagi WL_1 , WL_2 , WL_3 dan aras jalur tenaga TiO_2 digunakan untuk pembinaan rajah jalur tenaga (Rajah 4). Ketiga-tiga pemeka foto didapati menunjukkan aras tenaga LUMO yang lebih tinggi dari jalur konduksi TiO_2 . Apabila disinarkan cahaya, pemeka foto didapati



RAJAH 3. (a) Keupayaan pengoksidaan Fc^0/Fc^+ dengan elektrod kerja TiO_2 (melawan skala NHE; luas permukaan $TiO_2 = 0.98 \text{ cm}^2$; kadar imbas 0.05 V s^{-1}) dan (b) Spektrum serapan elektronik TiO_2 .



RAJAH 4. Gambar rajah jalur tenaga



RAJAH 5. Ujian PEC untuk filem nipis TiO_2 tulen dan TiO_2 jerapan WL_3 (Elektrolit: $1M \text{ NaOH}$; kadar imbas: 0.1 Vs^{-1})

memenuhi syarat tenaga untuk membenarkan aliran elektron daripada HOMO ke LUMO (pemeka foto) dan seterusnya ke jalur konduksi TiO_2 . Oleh itu, kemungkinan penjanaan fotoarus adalah tinggi. Eksperimen awal bagi analisis PEC ke atas TiO_2 yang dijerap WL_3 menunjukkan penjanaan arus (~80%) lebih tinggi daripada TiO_2 yang

tidak dijerap pemeka foto (Rajah 5). TiO_2 yang dijerap WL_3 menunjukkan arus gelap yang lebih tinggi berbanding dengan arus gelap TiO_2 tulen. Kejadian ini mungkin disebabkan oleh voltan yang dibekalkan oleh potentiostat kepada sistem elektrokimia telah menyebabkan berlakunya pemindahan elektron daripada pemeka foto kepada TiO_2 .

KESIMPULAN

Aras tenaga HOMO dan LUMO bagi tungsten nitrosilditiolena dengan ko-ligan Tp^* telah berjaya dianggarkan bagi kegunaan fotoelektrod untuk sel fotoelektrokimia. Kajian ini telah memperkenalkan cara untuk mengkaji kesesuaian kompleks takorganik sebagai calon pemeka foto. Selain itu, keputusan awal bagi analisis PEC ke atas WL_3 menunjukkan rangsangan foto yang positif dengan TiO_2 terjerap pemeka foto tungsten nitrosilditiolena dengan ko-ligan Tp^* menghasilkan (~20%) lebih tinggi fotoarus berbanding TiO_2 tulen.

PENGHARGAAN

Pengarang mengucapkan terima kasih kepada UKM di atas geran penyelidikan OUP-TK-16-73/2010 dan UKM-GUP-BTT-07-30-190 untuk membiayai kajian ini.

RUJUKAN

- Alobaidi, N., Chaudhury, M., Clague, D., Jones, C.J., Pearson, J.C., McCleverty, J.A. & Salam, S.S. 1987. Monometallic, homo- and hetero-bimetallic complexes based on redox active tris(3,5-dimethylpyrazolyl)borato-molybdenum and -tungsten nitrosyls. Part 4. The effects of ligating atom type on the reduction potentials of monometallic complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (7) : 1733-1736.
- Alobaidi, N., Jones, C.J. & McCleverty, J.A. 1989. Chelate complexes containing the $\{\text{Mo}(\text{NO})\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H})_3\}$ moiety and an example of a pyrazole substitution reaction involving the $\text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{C}_3\text{N}_2\text{H})_3$ ligand. *Polyhedron* 8 : 1033-1037.
- Ashkan, S., Muhamad, M.S. & Muhammad, Y. 2011. Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric acid 3-ethylthiophene ester and poly(3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana* 40: 173-176.
- Burgmayer, S.J.N., Kim, M., Petit, R., Rothkopf, A., Kim, A., BelHamdounia, S., Hou, Y., Somogyi, A., Habel-Rodriguez, D., Williams, A. & Kirk, M. L. 2007. Synthesis, characterization, and spectroscopy of model molybdopterin complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry* 101: 1601-1616
- Grätzel, M.A. 2001. Sol-gel processed TiO_2 films for photovoltaic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 22: 7-13.
- Horikoshi, S., Satou, Y., Hidaka, H. & Serpone, N. 2001. Enhanced photocurrent generation and photooxidation of benzenesulfonate in a continuous flow reactor using hybrid TiO_2 thin films immobilized on OTE electrodes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 146: 109-119.
- Islam, A., Sugihara, H., Arakawa, H. 2003. Molecular design of ruthenium(II) polypyridyl photosensitizers for efficient nanocrystalline TiO_2 solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158: 131-138.
- Jian, G.C., Chia, Y.C., Shi, J.W., Jheng, Y.L., Chun, G.W. & Kuo, C.H. 2008. On the photophysical and electrochemical studies of dye-sensitized solar cells with the new dye CYC-B1. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92: 1723-1727.
- Joshi, H.K., Inscore, F.E., Schirlin, J.T., Dhawan, I.K., Carducci, M.D., Bill, T.G. & Enemark, J.H. 2002. Six-coordinate molybdenum nitrosyls with a single ene-1,2 -dithiolate ligand. *Inorganica Chimica Acta* 337: 275-286.
- Kar, S., Rajeshwar, K., Singh, P., DuBow, J. 1979. On the design and operation of electrochemical solar cells. *Solar Energy* 23(2): 129-139.
- Kelly, N.A. & Gibson, T.L. 2006. Design and characterization of a robust photoelectrochemical device to generate hydrogen using solar water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 1658-1673.
- Lorna, J.M., Wan, R.W.D. & Kassim, M.B. 2010. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 5233-5244.
- McCleverty, J.A., Seddon, D., Bailey, N.A. & Walker, N.W. 1976. The chemistry of cyclopentadienyl and related nitrosyl complexes of molybdenum. Part V. Dihalogenonitrosyl[tris(pyrazolyl)borato]molybdenum complexes, their alcoholysis, and the crystal structure of chloronitrosylisopropoxo[tris(4-chloro-3,5-dimethylpyrazolyl)borato]molybdenum. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (10) : 898-908.
- O'Regan, B. & Grätzel, M.A. 1991. Low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 353: 737-739.
- Pommerehne, J., Vestweber, H., Guss, W., Mahrt, R.F., Bassler, H., Prorsch, M. & Daub, J. 1995. Efficient two layer LEDs on a polymer blend basis. *Advanced Materials* 7: 551-554.
- Tan, M.X., Laibinis, P.E., Nguyen, S.T., Kesselman, J.M., Stanton, C.E., Lewis, N.S. 1994. Principles and application of semiconductor photoelectrochemistry. *Progress in Inorganic Chemistry* 41: 21-144.
- Thomas, J.K.R., Velusamy, M., Lin J.T., Chien, C.H., Tao, Y.T., We., Y.S., Hu, Y.H. & Chou, P.T. 2005. Efficient red-emitting cyclometalated iridium(III) complexes containing lepidine-based ligands. *Inorganic Chemistry* 44: 5677-5685.
- Trofimenko, S. 1993. Recent advances in poly(pyrazolyl) borate (Scorpionate) Chemistry. *Chemical Reviews* 93: 943-980.
- Włodarczyk, A., Maher, J.P., Coles, S., Hibbs, D.E., Hursthouse, M.H.B. & Abdul Malik, K.M. 1997. Oxo-bridged binuclear molybdenum nitrosyl halides: structural and redox studies, mixed-valence behavior, and characterisation of mononuclear hydroxo precursors. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (15): 2597-2606.

Zhao, Q., Liu S., Shi, M., Wang, C., Yu, M., Li, Lei., Li, F., Yi, Tao. & Huang, C. 2006. Series of new cationic iridium(III) complexes with tunable emission wavelength and excited state properties: structures, theoretical calculations, and photophysical and electrochemical properties. *Inorganic Chemistry* 45: 6152-6160.

Mark Lee Wun Fui, Ng Kim Hang & Mohammad B. Kassim*
Pusat Pengajian Sains Kimia dan Teknologi Makanan,
Fakulti Sains dan Teknologi
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM, Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

Lorna Jeffery Minggu, Akrajas Ali Umar & Mohammad B. Kassim*
Institut Sel Fuel
Universiti Kebangsaan Malaysia
43600 UKM, Bangi, Selangor D.E.
Malaysia

*Pengarang untuk surat-menyurat; email: mbkassim@ukm.my

Diserahkan : 29 Jun 2011
Diterima : 20 Oktober 2011