

© 2013 Кобаса І.М.¹, Гусяк Н.Б.¹, Одосій Л.І.²

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Академія сухопутних військ імені гетьмана Петра Сагайдачного

СЕНСIBILІЗАЦІЯ ПЕРХЛОРАТОМ 2 - [5-(1,3-ДИФЕНІЛ-1,3-ДИГІДРО-2(Н)-БЕНЗИМІДАЗОЛ-2-ІЛІДЕН)ПЕНТА-1,3-ДІЕНІЛ]-1,3 - ДИФЕНІЛ-3(Н)-БЕНЗИМІДАЗОЛІУ-1 ДІОКСИДУ ТИТАНА

Показана можливість застосування поліметинового барвника як сенсibilізатора напівпровідникового фотокаталізатора діоксиду титану. Визначено області світлочутливості досліджуваного барвника та його редокс-потенціали у збудженому стані. Встановлено, що ці області достатні для здійснення сенсibilізації шляхом переносу електронів у зону провідності діоксиду титану.

Ключові слова: сенсibilізація, поліметиновий барвник, фотокаталітична активність, гетероструктура.

Вступ

Проблема створення ефективних систем для прямого перетворення сонячної енергії в хімічну була порушена ще на початку 70-х років в умовах енергетичної кризи, що й послугувало стимулом для пошуку альтернативних джерел енергії. Зокрема, у багатьох лабораторіях світу розроблені методи фотохімічного перетворення сонячної енергії в електричну. Вони спрямовані, в першу чергу, на розробку способів фотокаталітичного одержання водню з води та синтезу деяких органічних речовин з використанням сонячного світла [1–4]. Пошук ефективних фотокаталітичних систем і тепер знаходиться на стадії інтенсивного дослідження, що призвело до бурхливого розвитку таких галузей науки, як: фотохімія, каталіз і фотокаталіз, фотоелектрохімія напівпровідників, фізична хімія окисно-відновних процесів тощо. Тому останнім часом із розвитком фотохімії та фотокаталізу більшість наукових досліджень зосереджені на розв'язання таких актуальних проблем людства, як фотокаталітичне перетворення та запасання сонячної енергії, а також економічно вигідний фотокаталітичний синтез цінних хімічних продуктів, фотокаталітичний розклад токсичних відходів виробництв як один із найголовніших напрямків розв'язання екологічних проблем, метод реєстрації інформації, створення датчиків і сенсорних пристроїв тощо [5–15].

Перспективним методом, який дозволяє підвищити фотокаталітичну активність, є конструювання систем, до складу яких, крім світлочутливого напівпровідника-фотокаталізатора, входять додаткові компоненти, наприклад, напівпровідники іншого хімічного

складу, іони-модифікатори, наночастинки металів тощо. Такий підхід зумовлює більш ефективне розділення фотогенерованих зарядів шляхом перенесення їх від фотокаталізатора до субстрату, що призводить до зменшення ефективності процесу рекомбінації.

Особливої уваги заслуговує формування структурно організованих фотокаталітично активних блоків – мікрочастинок напівпровідникових фотокаталізаторів з нанесеним барвником-сенсibilізатором (Б), який закріплюється на поверхні плівкою електроннопровідного полімеру (П) [3, 4, 10–14]. У таких гетероструктурах (ГС) завдяки тісному контакту між фотокаталізатором і сенсibilізатором усуваються кінетичні ускладнення, створюються умови для більш повного поглинання світла, виключається ефект внутрішньої світлофільтрації. Однак поки що існують лише припущення відносно того, в якому вигляді знаходиться барвник на частинках напівпровідника й зовсім нічого не відомо про природу взаємодії цих компонентів фотокаталітичного блоку в темних умовах, потребують доповнення знання про концентраційні залежності активності блоків, про можливості використання як сенсibilізаторів барвників різних типів.

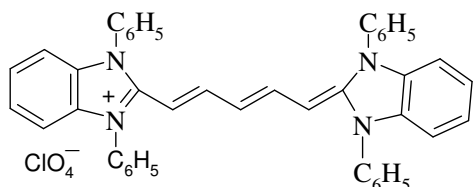
У зв'язку з цим, безумовно, актуальні дослідження, спрямовані на підвищення активності фотокаталізаторів і розширення діапазону їх світлочутливості, розробку таких матеріалів і застосування особливостей їх дії під час проведення різних хімічних перетворень.

У даній роботі синтезовані та досліджені в фотокаталітичному процесі відновлення метиленового блакитного (МБ) гетероструктури на

основі діоксиду титану та барвника із класу поліметинових. Барвник синтезований працівників відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенка О.О. та наданий для проведення досліджень.

Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур П/Б/ТiO₂ використані: діоксид титану марки P25 фірми Degussa з площею питомої поверхні S_{пит} = 50 м²/г; поліметиновий барвник (Б) перхлорат 2-[5-(1,3-дифеніл-1,3-дигідро-2Н-бензimidазол-2-іліден)пента-1,3-дієніл]-1,3 - дифеніл-3Н-бензimidазолію-1 [16] і полімер (П) поліепоксипропілкарбазол.



Гетероструктури, що складаються з барвника та напівпровідника (Б/ТiO₂), готували шляхом обробки суспензії діоксиду титану спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі, після чого суміш залишали, даючи розчиннику випаруватись. Щоб одержані матеріали можна було використати в середовищах, які добре розчиняють барвник, наприклад у спиртових, вони захищалися плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімеру.

Спектри поглинання розчинів записані на спектрофотометрі СФ-46. Спектри дифузного відбивання гетероструктур ТiO₂ з барвником одержані на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і за допомогою методу Кубелки-Мунка [17] трансформовані в спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1-R)^2/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – виражене в %, дифузне відбивання при даній довжині хвилі.

Розрахунок фотокаталітичної активності гетероструктур П/Б/ТiO₂ в реакції відновлення метиленового блакитного проводилось згідно з формулою: $\Phi_A = (C_0 \cdot 1000) / (\tau_{1/2} \cdot S \cdot m)$, де Φ_A – питома фотокаталітична активність виражена в мг/(мл·хв·м²), C_0 – початкова концентрація розчину барвника (мг/мл), $\tau_{1/2}$ – час напівзнебарвлення розчину (хв), S – питома поверхня (м²/г) і m – маса навашки (г).

Результати та їх обговорення

Спектри поглинання гетероструктур Б/ТiO₂ та П/Б/ТiO₂ розраховані за методом Кубелки-Мунка зі спектрів дифузного відбивання, показані на рис. 1 а, б разом зі спектром барвника-сенсibiliзатора в спиртовому розчині. Із їх зіставлення видно, що нанесення барвника на тверду підкладку, як і варто було очікувати [17], призводить до підсилення процесів асоціації, внаслідок чого змінюється співвідношення інтенсивності вузької смуги з $\lambda_{\max} = 640$ нм, вона розширюється і майже зливаються в одну смугу, яка охоплює більшу частину видимої області. Присутність полімеру в гетероструктурі не впливає на ступінь асоціації барвника та форму смуги і лише трохи змінює її інтенсивність.

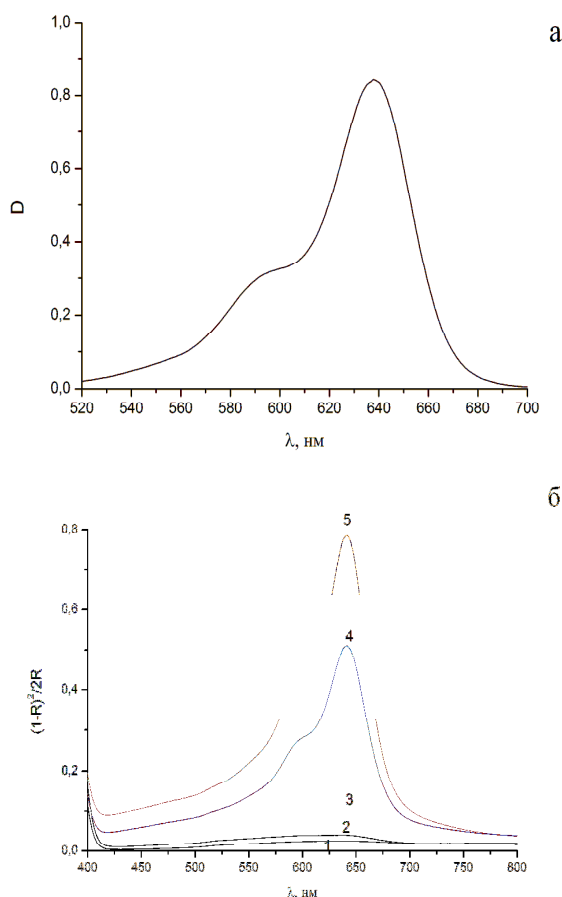


Рис. 1. Спектри поглинання спиртового розчину барвника-сенсibiliзатора при $C = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см (а) та ГС ТiO₂/Б/П (б).

Вміст барвника у ГС (мг/г): 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88.

Нами встановлено, що під час опромінювання видимим світлом гомогенних спиртових розчинів спостерігається притаманне багатьом барвникам, які знаходяться в

електронодонорних середовищах, фотовицвітання, викликане реакцією відновлення. Вивчення процесів окиснення та відновлення, методом циклічної вольтамперометрії, дали такі значення редокс-потенціалів для досліджуваного барвника: $E_{B/B^+} = +0,65$ В та $E_{B/B^-} = -0,82$ В. Одержані значення використані як оцінюючі величини для характеристики його окисно-відновних властивостей в основному стані, з яких розраховані редокс-потенціали цього барвника у збудженому стані.

Для синглетного збудженого стану, який виникає при поглинанні світла в максимумі довгохвильової смуги ($\lambda_{\max} = 640$ нм, $E^* = 1,94$ В), застосування співвідношень $E_{B^*/B^+} = E_{B/B^+} - E^*$ та $E_{B^*/B^-} = E_{B/B^-} + E^*$ [18] дає величини $E_{B^*/B^+} = -1,29$ В і $E_{B^*/B^-} = +1,12$ В. Зіставлення їх з електрохімічними потенціалами окиснення етанолу ($E = -0,15$ В [19]), вільного радикала $CH_3\dot{C}HOH$ ($E = -1,25$ В [20]), а також E_{B/B^+} і E_{B/B^-} показує, що в опромінюваному розчині термодинамічно дозволені реакції $B^* + B \rightarrow B^+ + B^-$, $B^- + B \rightarrow B^{2-} + B^+$, $B^+ + C_2H_5OH \rightarrow B + CH_3\dot{C}HOH + H^+$, $B + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow B^- + CH_3CHO + H^+$, $B^- + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow B^{2-} + CH_3CHO + H^+$ та деякі інші. Кожна з них робить певний внесок у процес знебарвлення барвника. Цей процес прискорюється в кілька разів при додаванні до розчину суспензії TiO_2 або П/Б/ TiO_2 й енергійному перемішуванні одержаної суміші. Після припинення перемішування, коли частинки суспензії випадають на дно, швидкість стає такою ж, якою була без добавки. Це вказує на те, що діоксид титану, який не поглинає видиме світло, каталізує процес фотовідновлення барвника, і каталіз здійснюється тільки тоді, коли світло діє на барвник, адсорбований на цьому напівпровіднику.

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поведуться по-різному залежно від того, світло якої спектральної області використовується для фотозбудження. Під час опромінювання реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсibilізатором, що входить до складу гетероструктури, так і МБ, який знаходиться в розчині. Процес відновлення МБ, який при цьому відбувається, є результатом фотокаталітичної дії гетероструктур. Дослідження показало, що в системах без них або під час заміни П/Б/ TiO_2 на TiO_2 реакція в тих же умовах практично не проходить. Як видно з даних табл. 1, у системі, що містить гетеро-

структури, зі збільшенням у них вмісту барвника фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши певної граничної величини, зменшується. Зовсім інша залежність активності від кількісного складу гетероструктури спостерігається, якщо їх опромінювати не видимим, а УФ-світлом, яке поглинається, в основному, діоксидом титану. Виявилось, що найвища активність притаманна вихідному немодифікованому зразку, а при нанесенні барвника і збільшенні його вмісту вона монотонно спадає (табл. 1).

Таблиця 1

Залежність фотокаталітичної активності гетероструктур TiO_2 /Б/ПЕПК від концентрації барвника під час опромінювання їх світлом різних спектральних ділянок

Вміст барвника, мг/г	Фотокаталітична активність, мг/(мл·хв·м ²)	
	$\lambda < 400$ нм	$\lambda > 642$ нм
0	$1,8 \cdot 10^{-1}$	0
0,019	$5,5 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-2}$
0,094	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-1}$
0,188	$9,9 \cdot 10^{-3}$	1,1
0,94	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-1}$
1,88	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$

Дослідження показало, що в певних межах товщина полімерної плівки на гетероструктурі напівпровідник – барвник не дуже сильно впливає на їх фотокаталітичну активність. Вміст полімера в фотокаталізаторі П/Б/ TiO_2 , що складає 0,2 мг/г, оптимальний: він не перешкоджає електронним процесам на межі поділу тверде тіло – рідина і водночас дозволяє запобігти розчиненню барвника. При підвищенні вмісту полімера до 1,8 мг/г активність зменшується на 20 %.

Використавши відомі для TiO_2 дані про положення зони провідності і валентної зони в електрохімічній шкалі потенціалів ($E_{CB} = -0,54$ В, $E_{VB} = +2,66$ В при рН 7 [5, 20] та редокс-потенціалів барвника-сенсibilізатора в основному і збудженому станах, а також редокс-потенціалів МБ ($E_{MB/MB^-} = +0,011$ В [21]) і полієпоксипропілкарбазола ($E_{ПП}^+ = +1,28$ В [9]), ми побудували енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі гетероструктур П/Б/ TiO_2 та схеми електронних процесів, які можуть проходити при дії світла різних спектральних діапазонів. Як видно з рис. 2 а, після фотозбудження барвника, що входить до складу гетероструктур, світлом з $\lambda = 640$ нм можлива

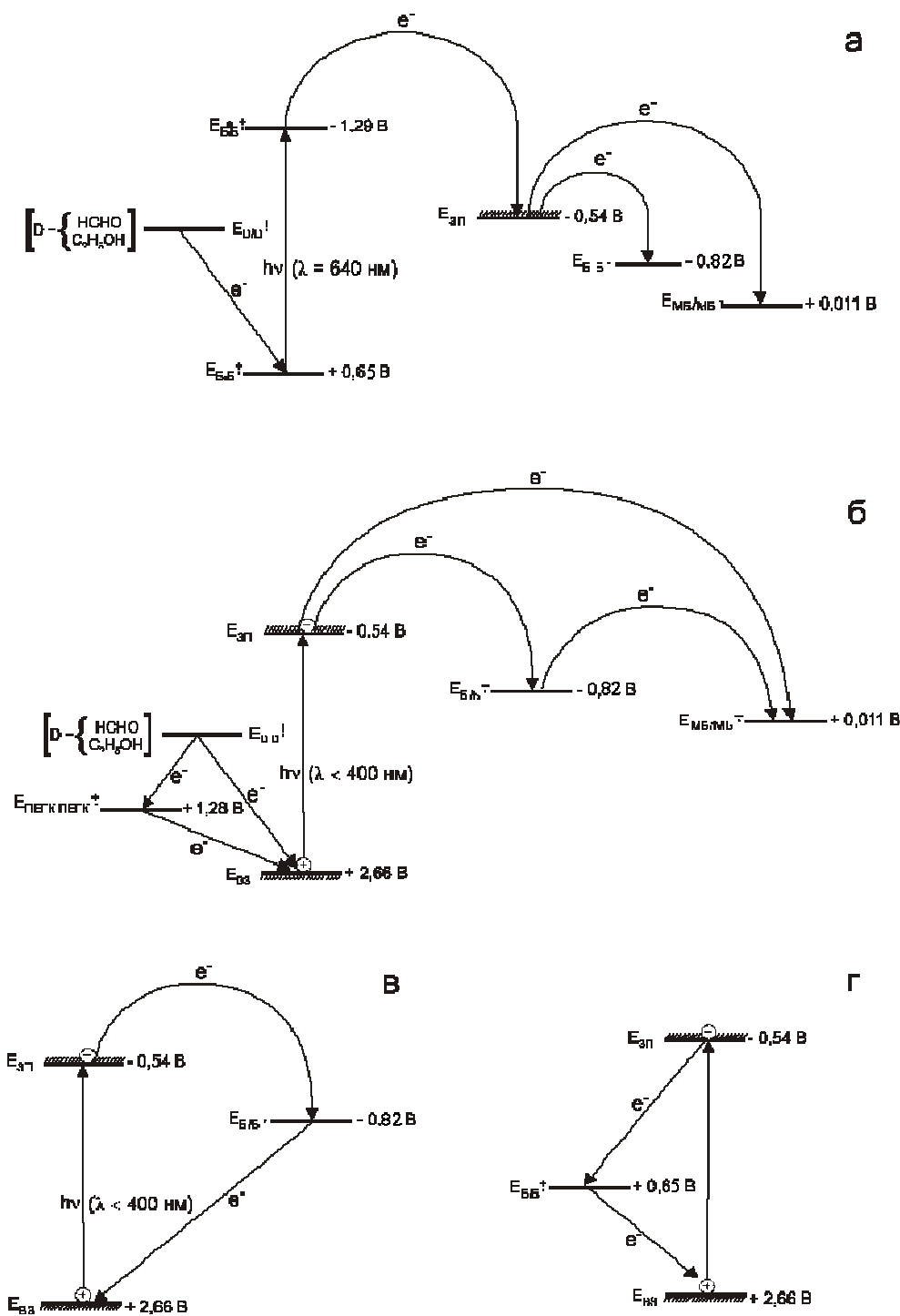


Рис. 2. Енергетичні діаграми фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б/ТiO₂ та схеми електронних процесів, які перебігають під час опромінення реакційної суміші видимим (а) і УФ-світлом (б, в, г)

інжекція електрона в зону провідності TiO₂ і наступний перенос його на метиленовий блакитний. Обидва процеси повинні проходити з високими швидкостями завдяки значним величинам перенапруги $\Delta E_1 = E_{B^*/B^+} - E_{CB} = 0,75 \text{ V}$ і $\Delta E_2 = E_{CB} - E_{MB/MB^-} = 0,55 \text{ V}$. У результаті цих електронних процесів барвник-сенсibilізатор Б окиснюється до катіон-радикалів B^{•+}, редокс потенціал яких складає

величину $E_{B^*/B^+} = +0,65 \text{ V}$. Реакції їх з формальдегідом, який є сильним донором електрона ($E = -1,08$ при pH 14, $E = -0,06$ при pH 1[22]), або етанолом ($E = -0,15 \text{ V}$) термодинамічно вигідні, вони характеризуються великими енергетичними щілинами, тому повинні проходити легко, приводячи до регенерації вихідної форми барвника-сенсibilізатора. Справді, в ході опромінювання

зміни забарвлення гетероструктур П/Б/ТiO₂ не спостерігалось і водночас реєструвалося падіння інтенсивності поглинання, що належить метиленовому блакитному. Отже, результатом розглянутих електронних процесів є сенсibilізація напівпровідникового фотокаталізатора до дії видимого світла та фотокаталітичне відновлення в цих умовах вибраного нами субстрата – метиленового блакитного.

Згідно із запропонованою схемою, механізм перетворень з підвищенням вмісту барвника-сенсibilізатора в гетероструктурах, що призводить до повнішого використання збуджуючого світла, фотокаталітична активність повинна зростати. Як видно із табл. 1, цей висновок підтверджується експериментальними даними. Спад активності, притаманний гетероструктурам з високою кількістю барвника, може бути пов'язаний з меншою світлочутливістю асоціатів, які утворюються в таких концентраційних умовах.

Як видно з рис. 2 б, під час фотозбудження гетероструктури світлом, яке поглинається діоксидом титану ($\lambda < 400$ нм), може проходити перенос електрона із зони провідності на барвник-сенсibilізатор з утворенням аніон-радикалів $B^{\cdot-}$ ($\Delta E_4 = E_{зп} - E_{Б/Б^{\cdot-}} = 0,28$ В). Їх реакція з МБ не має термодинамічної заборони, але, мабуть, не проходить, оскільки значно ефективнішим конкуруючим процесом, судячи з дуже великої "рушійної сили" ($\Delta E_5 = E_{вз} - E_{Б/Б^{\cdot-}} = 2,48$ В) є перенос електрона аніон-радикала на дірку валентної зони $B^{\cdot+} + h^+ \rightarrow B$ (рис. 2 в). Крім цієї реакції з окисненням присутнього в системі донора електрона, наприклад, формальдегіду ($D + h^+ \rightarrow D^{\cdot+}$), мабуть, може конкурувати також реакція дірки з барвником-сенсibilізатором, що знаходиться в основному стані ($B + h^+ \rightarrow B^{\cdot+}$), ($\Delta E_6 = E_{вз} - E_{Б/Б^{\cdot+}} = 2,01$ В). Зіставлення показує, що заповнення дірки валентної зони проходить швидше, ніж перенос електрона із зони провідності, і спочатку утворюється катіон радикал, а потім проходить його реакція з електроном (рис. 2 г). У кожному із розглянутих випадків кінцевим результатом електронних процесів є рекомбінація фотогенерованих зарядів, яка здійснюється за участі барвника-сенсibilізатора. Отже, збільшення його вмісту, яке знижує імовірність прямого переносу електрона із зони провідності на МБ і підвищує ефективність рекомбінації, повинно призводити до зменшення фотокаталітичної активності гетеро-

структур. Експериментальні дані (див. табл. 1) повністю підтверджують цей висновок.

Висновки

Одержано нові світлочутливі ГС, що містять напівпровідник і барвник-сенсibilізатор. На прикладі реакції відновлення метиленового блакитного вивчена їх фотокаталітична дія, охарактеризована енергетика електронних процесів, які проходять під час фотозбудження гетероструктур світлом різних спектральних ділянок. Установлена залежність фотокаталітичної активності ГС від їх кількісного складу.

Список літератури

1. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature.–1972.–Vol.238, №1.–P.37–38.
2. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Молекулярные системы для разложения воды / Под ред. К.И. Замаева и В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, сиб. отд-ние, 1985. – Ч. 2. – 344 с.
3. Сенсibilізація сульфіда кадмія ціаніновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода. / С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н.Ф. Губа, С.В. Кулик, А.И. Крюков // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С.370–374.
4. Полупроводниковые фотокаталитические системы для получения молекулярного водорода при действии видимого света / А. Л. Стрюк, А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2009. – Т. 45, № 4. – С. 199–222.
5. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М.: Мир, 1986. – 632 с.
6. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. К.И. Замаева и В.Н. Пармона. – Новосибирск: Наука, 1991. – 360 с.
7. Fox A.M., Dulay M.T. Heterogenous Photocatalysis // Chem. Rev.–1993.–Vol.93, №1.–P.341–357.
8. Kamat P.V. Photochemistry of nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces // Chem. Rev.–1993.–Vol.93, №1.–P.267–300.
9. Крюков А. И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фото-

- каталитических окислительно-восстановительных систем / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
10. Кобаса И. М. фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиэпоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 1. – С.46–49.
 11. Kobasa I. M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I. M. Kobasa // Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, № 2. – P.276–280.
 12. Kobasa I. M. Sensitizing of Semiconducting Photocatalysts by Cyanine Pigment with Two Conjugated Chromophors / I. M. Kobasa, I. V. Kondratyeva // Polish. J. Chem. – 2008. – Vol. 82, №8. – P.1639–1648.
 13. TiO₂/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L. // Canad. J. Chem.. – 2010. – Vol. 88, №7. – P. 659–666.
 14. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ // Func. Mat. Let.. – 2010. – Vol.3. – №4. – P. 233–236.
 15. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/SiO₂ and poly(1-naphthylamine)/TiO₂: Comparative photocatalytic activity evaluation towards methylene blue dye / Sadia Ameen, M. Shaheer Akhtar, Young Soon Kim, Hyung Shik Shin // Applied Catalysis B: Environmental. – 2011. – Vol. 103, № 1–2. – P. 136–142.
 16. Ищенко А. А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Усп. химии. – 1991. – Т. 60, № 8. – С. 1708–1743.
 17. Spectroscopy in Heterogenous Catalysis / W.N. Delgass, C.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford // Academic Press N.Y., San Francisco, London, 1979. – 341 p.
 18. Коган И.М. Химия красителей. – М. : Госкомиздат, 1956. – 388 с.
 19. Добош Д. Электрохимические константы. – М. : Мир, 1980. – 365 с.
 20. Походенко В.Д., Белодед А.А., Кошечко В.Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. – Киев. : Наук. думка, 1977. – 276 с.
 21. Kamat P.V. // J. Chem. Soc. Faraday Trans I.–1985.–Vol.81, №2.– P.509–518.
 22. Степанова Л.И., Азирко В.Н., Соболев Н.С. Активирование диэлектриков перед металлизацией без использования солей палладия // Весник БГУ. Серия 2. Химия, биология, география. – 1997. – №1. – С. 14 – 18.

Summary

Kobasa I.M., Husyak N.B., Odosiy L.I.

SENSITIZING OF TITANIUM DIOXIDE WITH PERCHLORATE 2-[5-(1,3-DIPHENYL-1,3-DIHYDRO-2(H)-BENZIMIDAZOLE-2-ILIDEN)PENTA-1,3-DIENYL]-1,3-DIPHENYL-3(H)-BENZIMIDAZOLI-1

An opportunity of utilization of polymethine dye as a semiconducting titanium dioxide photocatalyst is shown and light sensitivity ranges were found. Redox potentials of the excited dye were also determined. It was found that the electron-transfer sensitizing of electrons towards the TiO₂ conductivity band is allowed in the range of the excited dye potentials.

Kew words: sensitizing, polymethine dye, photocatalytic activity, heterostructures