

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ TiO₂ З ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ: СПЕКТРАЛЬНІ Й ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ КАЛІЙ ЙОДИДУ

Створено нові світлочутливі гетероструктури діоксиду титану з аніонними та мероціаніновими поліметиновими барвниками. Установлено вплив структури барвника на його спектральні та електрохімічні характеристики. Визначена фотокаталітична активність гетероструктур в реакції окиснення калій йодиду залежно від кількісного складу та умов опромінення.

Ключові слова: поліметиновий барвник, гетероструктура, діоксид титану, калій йодид, фотокаталітична активність

Вступ

Серед різноманіття органічних сполук поліметинові барвники (ПБ) вирізняються як потужні перетворювачі світлової енергії. Їх досліджують з точки зору моделі вивчення взаємозв'язку між будовою молекул та забарвленням сполуки. Крім того, ПБ особливо цінні своїм практичним значенням, зокрема здатністю проявляти себе як барвники-сенсibilізатори [1–3]. У зв'язку з вищесказаним поліметинові барвники знайшли застосування у фотокаталізі, для створення ефективних фотокаталітичних блоків, так званих гетероструктур (ГС), які складаються із напівпровідника та барвника-сенсibilізатора (Б), покритих полімерною плівкою (П), що запобігає вимиванню барвника із ГС, але не перешкоджає перебігу електронних процесів на межі поділу [4–8].

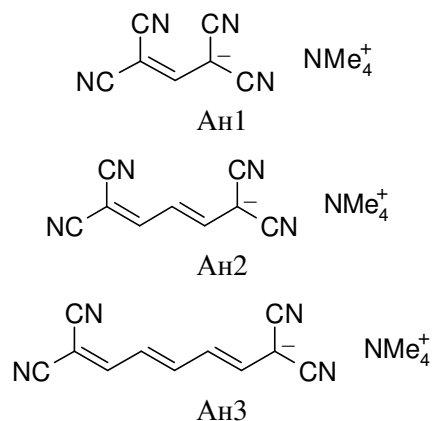
Вивченню сенсibilізуючої здатності поліметинових барвників присвячений цілий ряд досліджень [9–11]. Однак мало уваги приділено систематичному вивченню залежностей фотокаталітичної активності ГС від зміни структури барвника-сенсibilізатора, його концентрації та умов опромінення. Тому дослідження сенсibilізуючих властивостей барвників із класу поліметинових та з'ясування можливості використання їх для створення ефективних фотокаталітичних систем – актуальні. Крім того, для розуміння механізму перебігу фотореакцій за участю барвників, що адсорбовані на поверхні напівпровідника, важливо з'ясувати чи здатен барвник приймати участь в електронних процесах фотокаталітичної системи та як поводить себе така система під час опромінення видимим світлом.

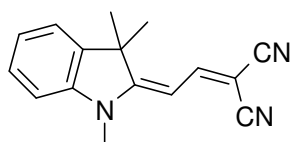
Поліметинові барвники вибрано з огляду на те, що вони зручні для вивчення як модельні об'єкти. Молекули їх містять два залишкові фрагменти, які розділені π-кон'югованим містком, утворюючи поліметиновий ланцюг. Електронна густина у молекулі ПБ може бути перерозподілена шляхом заміщення залишкових фрагментів або зміною довжини поліметинового ланцюга.

Мета роботи – дослідження впливу структури ПБ на його спектральні й електрохімічні характеристики та визначення фотокаталітичної активності гетероструктур на основі діоксиду титану й аніонних і мероціанінових поліметинових барвників в реакції окиснення калій йодиду.

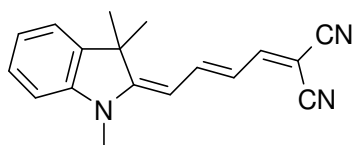
Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур ПБ/TiO₂ використані: пірогенний діоксид титану P25 (Degussa) з площею питомої поверхні S_{пир} = 50 м²/г, поліметинові аніонні барвники типу Аn1–Аn3 [12], мероціанінові ПБ типу М1–М3 [13] і полімер поліепоксипропілкарбазол.

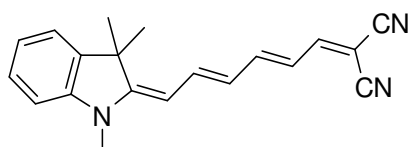




M1



M2



M3

Барвники синтезовані працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенко О.О. та надані для проведення досліджень.

Гетероструктури, що складаються з барвника та напівпровідника (Б/TiO₂), готували шляхом обробки суспензії діоксиду титана спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі, після чого суміш залишали до повного випаровування розчинника. Щоб одержані матеріали можна було використати в середовищах, які добре розчиняють барвник, їх покривають плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімера.

Спектри поглинання метанольних розчинів барвників записані на спектрофотометрі „Oceanoptics” USB 2000+XR. Вимірювання концентрації йонів J₃⁻ проводили з використанням спектрофотометра Hewlett Packard Agilent 8433.

Здатність одержаних ГС виконувати функцію редокс-фотокаталізаторів оцінювали за їх впливом на реакцію окиснення калій йодиду, яка у відсутності ГС перебігає дуже повільно. Реакційні суміші, які містили КІ і ГС, опромінювали в фотореакторі в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ-випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

Дослідження проводили за температури 18 °С, яка підтримувалася за рахунок підводу –

відводу до реактора холодної води та в темних умовах.

Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 1 і 2.

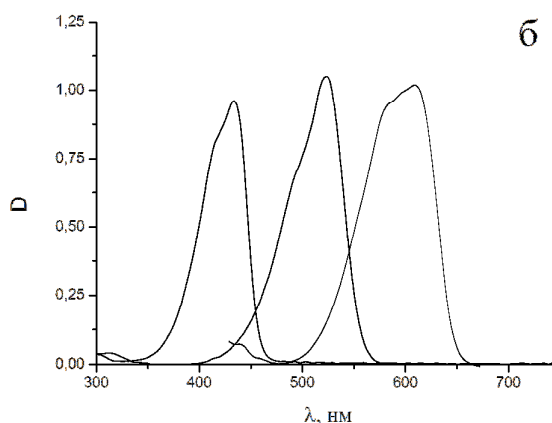
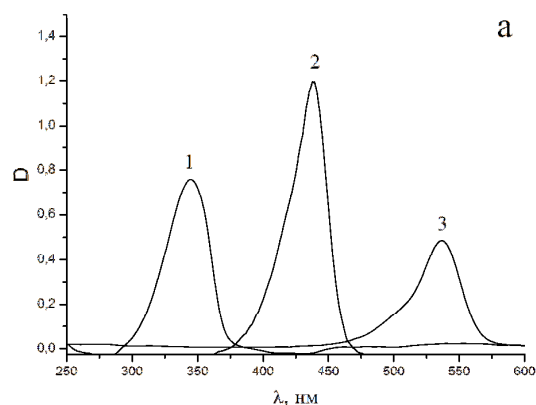


Рис 1. Спектри поглинання барвників An1(1), An2(2), An3(3) (а) та M1(1), M2(2), M3(3) (б) у метанольному розчині.

Концентрація барвника $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Аналіз спектрів поглинання досліджуваних барвників (рис. 1) показує, що положення їх максимумів залежить від довжини поліметинового ланцюга. Збільшення довжини останнього на одну вініленову групу призводить до батохромного зсуву максимумів на 100 нм, що погоджується з результатами досліджень авторів [14]. Закономірності, що пов'язують спектральні властивості ПБ з довжиною поліметинового ланцюга є важливими для цілеспрямованого одержання барвників-сенсibilізаторів.

Співставлення спектрів поглинання барвника, який знаходиться в розчині та в складі гетероструктур (рис. 2), показує, що нанесення його на тверду підкладку, як слід було очікувати [15], призводить до підсилення процесів асоціації. Внаслідок цього змінюється положення вузької смуги, вона сильно розширюється й охоплює практично всю частину видимої області, що створює потенційну можливість використання у фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

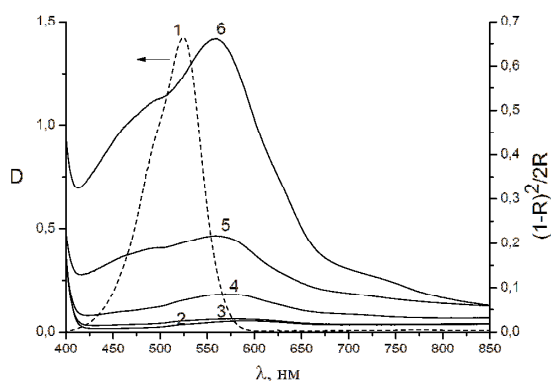
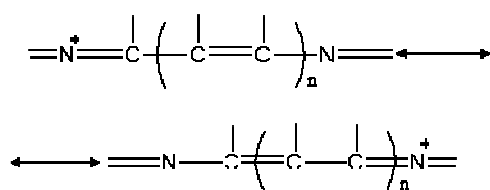


Рис. 2. Спектри поглинання: 1 – барвника-сенсibilізатора M2 у метанолі та гетероструктур П/Б_{M2}/TiO₂ з різним вмістом барвника: 2 – 0,019, 3 – 0,094, 4 – 0,188, 5 – 0,94 та 6 – 1,88 мг/г

Делокалізація електрона в системі супряжених валентних зв'язків різноманітних класів поліметинових барвників може бути схематично подана наступною класичною структурною формулою:



Вузькі смуги поглинання ПБ дозволяють більш точно, ніж у випадку з іншими барвниками, вивчати вплив структури молекули і природи середовища на положення енергетичних рівнів і ймовірність електронного переходу [15].

З метою використання барвників для сенсibilізації діоксиду титану потрібно з'ясувати зворотність електрохімічних процесів за їх участі. Для цього необхідно, щоб відношення концентрацій окисненої та відновленої форм узгоджувалось із диференціальним рівнянням Рендлса-Шевчика з відповідними граничними умовами для зворотних процесів,

що вивчаються при швидкій зміні потенціалів. При температурі 25 °С константа рівняння дорівнює $0,4463^{2/3}/(RT)^{1/2}$, а величина піку струму (максимуму) кривої у циклічній вольтамперометрії визначається згідно з рівнянням:

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \nu^{1/2}$$

де: z – число електронів на стадії переносу заряду, A – площа (м²), C – концентрація електрохімічно активної речовини (моль/м³), D – коефіцієнт дифузії (м²/с), ν – швидкість розгортки потенціалу (В/с).

З рівняння видно, що пік струму повинен бути лінійною функцією квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу.

Аналіз результатів поданих на рис. 3, показує, що залежність піку струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу має лінійний характер, що вказує на зворотність процесу і можливість використання отриманих результатів для розрахунку стандартних редокс потенціалів, що погоджується з [16].

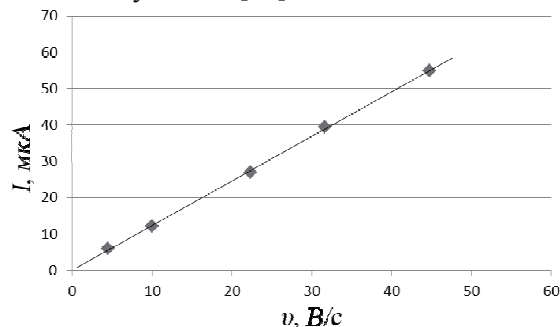


Рис. 3. Залежність піку струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу для барвника M3

Аналіз хімічної будови досліджуваних барвників і значень їх потенціалів окиснення та відновлення, виміряних методом циклічної вольтамперометрії (рис. 4) показує, що чим довший метиновий мостик у структурі барвника, тим легше відбуваються процеси окиснення та відновлення його молекул.

Як видно з рис. 4 на циклічних вольтамперограмах не спостерігається додаткових хвиль для продуктів відновлення. Тільки для продуктів окиснення зафіксовано невеликі хвилі, зміщені у катодну область. Імовірно, що первинні продукти окиснення піддаються впливу інших хімічних реакцій. Висота хвилі окиснення є більшою порівняно із такою для процесу відновлення, що може свідчити про присутність поблизу електроду донора електронів. Імовірно це метанол, який використовується як розчинник.

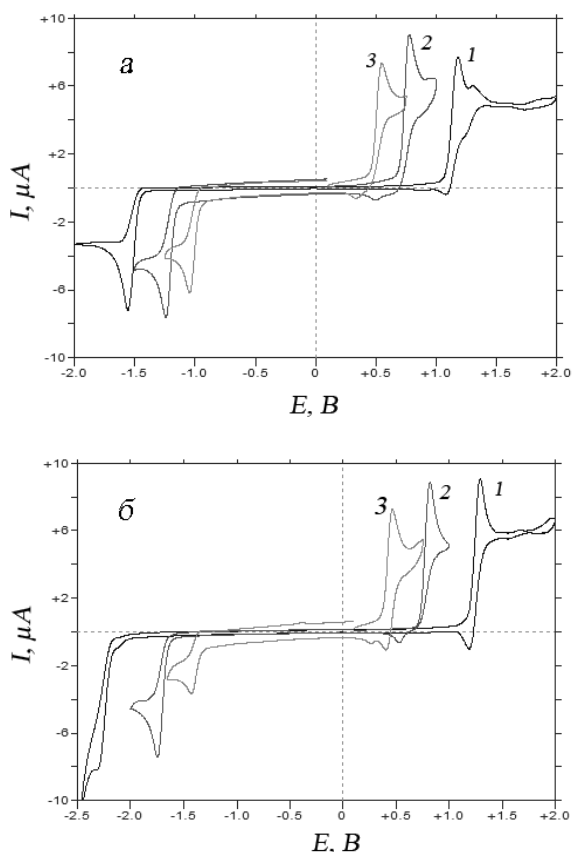


Рис. 4. Циклічні вольтамперограми барвників: М1(1), М2(2), М3(3) (а) та Аn1(1), Аn2(2), Аn3(3) (б). Швидкість розгортки потенціалу – 100 В/с

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів поліметинів, отриманих зі спектральних характеристик барвників та електрохімічних даних (табл. 1). Як видно із отриманих результатів, спостерігаються незначні відхилення енергій LUMO-HOMO у залежності від методу визначення. Значення енергій LUMO-HOMO, які отримані зі спектральних та електрохімічних даних коливаються в діапазоні 0,11±0,53 eV (табл. 1).

Імовірно, що не всі молекули барвника іонізовані під час фотозбудження і тому виникає різниця енергії [17]. Альтернативне трактування отриманих результатів полягає в тому, що електрон може бути перенесений не на LUMO, а на вищу або об'єднану орбіталь, або таку, яка визначена згідно з принципом Франка-Кондона, де він переходить на вищий вібраційний енергетичний рівень. Більш точні дані можна отримати зі спектрів флюорисценції. Слід зауважити також, що вимірювання спектральних даних проводилося в метанолі, а електрохімічні показники отримували з додаванням електроліту, який сприяє міжмолекулярній взаємодії. Крім того, енергії сольватації для нейтральних та заряджених частинок відрізняються, особливо при наявності сторонніх іонів, які стабілізують заряджену частинку більше, ніж високополярізовані молекули. Цей ефект також потрібно брати до уваги під час визначення придатності барвників як сенсibilізаторів.

В роботі проведено визначення фотокаталітичної активності гетероструктур в реакції окиснення калій йодиду з утворення вільного йоду згідно з методикою поданою в [18].

Кількість утвореного йоду r_{KI} у розчині калій йодиду розраховували згідно з формулою:

$$r_{KI} = \frac{[I]_{abs} - [I]_{abs.in}}{[I]_{abs.max} - [I]_{abs.in}}$$

де: $[I]_{abs.in}$ та $[I]_{abs.max}$ – оптична густина при $\lambda = 287$ нм перед опроміненням та після встановлення рівноважної концентрації J_3^- іонів у розчині, відповідно.

Таблиця 1

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) досліджуваних барвників. ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та потенціалами окиснення і відновлення

Коди барвників	Спектральні дані		Електрохімічні дані (відносно с.в.с.)			Різниця енергій ΔE , eV
	λ_{max} , нм	$h\nu$, eV	$E_{1/2\text{ ox}}$, В	$E_{1/2\text{ red}}$, В	$e \cdot (E_{1/2\text{ red}} - E_{1/2\text{ ox}})$, eV	
An1	345	3,59	1,198	-2,286	3,48	0,11
An2	439	2,82	0,734	-1,742	2,47	0,35
An3	538	2,30	0,365	-1,455	1,82	0,48
M1	432	2,87	1,091	-1,555	2,65	0,22
M2	524	2,37	0,708	-1,249	1,96	0,41
M3	605	2,05	0,471	-1,047	1,52	0,53

Дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші в результаті окиснення калій йодиду (рис. 5) показало, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287$ нм і відповідає утворенню йонів I_3^- , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення йони I^- окиснюються до I_2 , який за наявності у розчині надлишкових йонів I^- утворює I_3^- , що узгоджується з результатами [14].

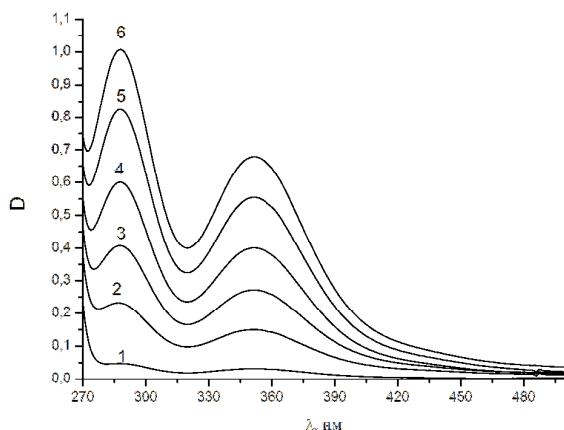


Рис 5. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П//Б_{М3}/TiO₂: 1 – без опромінення, 2–6, опромінення протягом 10, 30, 50, 70 і 100 хв відповідно

Дослідження процесу окиснення КІ за участі TiO_2 (рис. 6, кр. 1) показало, що при опроміненні реакційної суміші протягом 50 хв, кількість йоду, яка утворилася, – незначна. Додавання до реакційної суміші замість діоксиду титану ГС П//Б_{М3}/TiO₂ призводить до значного зростання кількості йоду (рис. 6, кр. 2). Природно, що TiO_2 може каталізувати фотопроцес тільки під дією УФ випромінювання ($\lambda = 390\text{--}400$ нм), тоді як ГС П//Б_{М3}/TiO₂ – під час опромінення реакційної суміші видимим світлом. Окиснення калій йодиду, яке при цьому відбувається, є результатом дії гетероструктур. Дослідження показали, що під час заміни ГС на TiO_2 реакція практично не проходить.

Дослідження впливу природи поліметинового барвника у складі ГС на кількість утвореного йоду внаслідок фотокаталітичного окиснення калій йодиду показало, що вона пропорційна довжині поліметинового ланцюга (рис. 7). Під час використання аніонних ПБ Ан1–Ан3 у складі гетероструктур, кількість утвореного йоду значно менша, порівняно із такою у випадку застосування мероціанінових

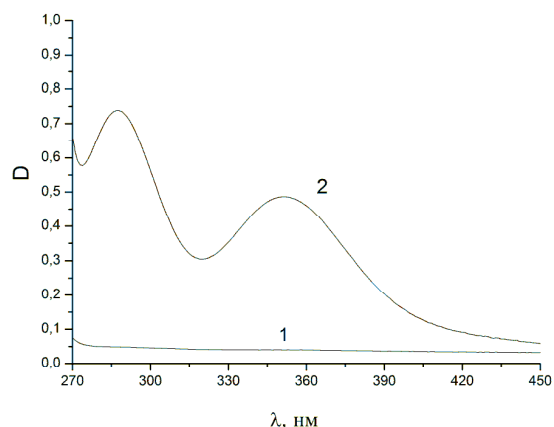


Рис. 6. Спектральні характеристики процесу окиснення КІ у присутності: 1 – TiO_2 і 2 – ГС П//Б_{М3}/TiO₂. Опромінення реакційної суміші проводилося світлом з $\lambda > 400$ нм

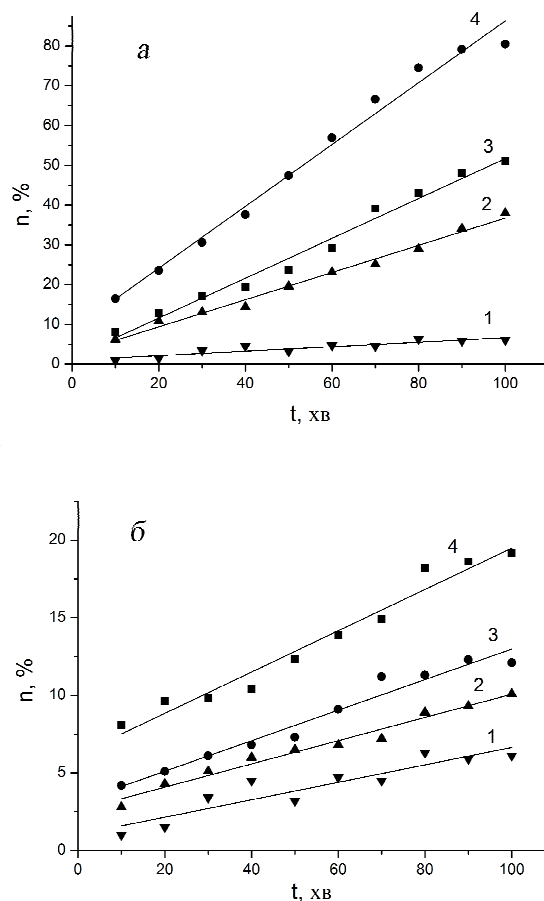


Рис. 7. Кількість утвореного йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO₂, 2 – П/Б_{М1}/TiO₂, 3 – П/Б_{М2}/TiO₂, 4 – П/Б_{М3}/TiO₂ (а) та 1 – П/TiO₂, 2 – П/Б_{Ан1}/TiO₂, 3 – П/Б_{Ан2}/TiO₂, 4 – П/Б_{Ан3}/TiO₂ (б)

барвників М1–М3, що узгоджується з їх електрохімічними та енергетичними параметрами.

У роботі визначено швидкість реакції окиснення КJ, величину якої використовували для кількісної характеристики фотокаталітичної активності гетероструктур (табл. 2).

Таблиця 2

Швидкість реакції окиснення КJ з використанням гетероструктури на основі TiO₂ і барвника-сенсibilізатора. Концентрація барвника у гетероструктурі – 0,188 мг/г

Код барвника	Швидкість реакції, моль/дм ³ ·хв
Ан1	2,88
Ан2	3,79
Ан3	5,12
М1	12,74
М2	19,50
М3	31,76

Зіставлення швидкості реакції окиснення калій йодиду та кількості утвореного йоду показує, що досліджувані барвники сенсibilізують фотокаталізатор до дії видимого світла, яке не поглинається TiO₂. При цьому зі зростанням вмісту барвника, яке призводить до повнішого поглинання світла джерела, кількість утвореного йоду підвищується.

Висновки

Підводячи підсумок відзначимо, що одержано ГС, які містять напівпровідник і барвник-сенсibilізатор із класу поліметинових. На прикладі реакції окиснення калій йодиду вивчена їх фотокаталітична дія, визначено спектральні й електрохімічні характеристики барвників. Установлена можливість використання досліджуваних аніонних і мероціанінових поліметинових барвників як сенсibilізаторів діоксиду титану для створення ефективних світлочутливих гетероструктур.

Список літератури

1. Крюков А. И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем / А. И. Крюков, С. Я. Кучмий, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
2. Chen C. Photosensitization of colloidal TiO₂

- with a cyanine dye / С. Chen, X. Qi, В. Zhou // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1997. – Vol. 109, № 2. – P. 155–158.
3. Zhang Z. Photochemistry of a cyanine dye in reversed micelles / Z. Zhang, L. Chun-yan // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2000. – Vol.130, № 2-3. – P. 139–143.
4. Сенсibilізація сульфида кадмія цианіновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода. / С.Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н. Ф. Губа [и другие] // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 370–374.
5. 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.
6. Kobasa I. TiO₂/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / I. Kobasa, I. Kondratyeva, L. Odosiy // Canadian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 88, №7. – P. 659–666.
7. 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.
8. Kobasa I. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO₂ and SiO₂ / I. Kobasa, I. Kondratyeva, N. Husyak // Functional Materials Letters. – 2010. – Vol.3, №4. – P. 233–236.
9. 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.
10. Gusiak N. Organic dye sensitizers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / N. Gusiak, I. Kobasa, S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2-Ch/2011. – Issue 20. – Year 108. – P.59–73.
11. Кобаса И. М. Фотокаталитическое восстановление метиленового голубого формальдегидом в водной среде в присутствии диоксида титана, сенсibilізованного 4-[3-(2,6-дифенилпиран-4-или-

- ден)-проп-1-ен-1-ил]-2,6-дифенилпираний тетрафторборатом / И. М. Кобаса, Н. Б. Гусяк, С. Курек // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – Т. 49, № 5. – С. 290–294.
12. Ishchenko A. A. Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A. A. Ishchenko, A. V. Kulinich, S. L. Bondarev, V. N. Knyukshto // Opt. Spectrosc. – 2008. – Issue 1, № 104. – P. 57–68.
13. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / A.V. Kulinich, N. A. Derevyanko, A. A. Ishchenko [et al.] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2008. – Issue 1, № 197. – P. 40–49.
14. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
15. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Изд-во «Наука», Ленинград. отд., Л., 1967. – 616 с.
16. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. — 2е изд., испр. и перераб. — М.: Химия, Колос, 2006. — 672 с.
17. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T.Kondo [et al.] // Diamond Relat. Mat. – 2002. – Issue 1, № 11. – P. 67-74.
18. Гусяк Н.Б., Кобаса І.М., Стефан Курек. Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду // Науковий вісник Чернівецького університету. – Вип. 658 : Хімія. – Чернівці, 2013. – С.52 – 58.

Summary

Gusiak N.B.

HETEROSTRUCTURES OF TiO₂ AND POLIMETHINE DYES: SPECTRAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION

New light-sensitive heterostructures based on titania, anionic and merocyanine dyes have been synthesized. It was found that the spectral and electrochemical properties of the dye depend on its structure while influence of the heterostructures on efficiency of sodium iodide oxidation depends on irradiation conditions and composition of the heterostructures.

Keywords: polymethine dyes, heterostructure, titanium dioxide, potassium iodide, photocatalytic activity