

© Кобаса І.М.<sup>1</sup>, Кондратьєва І.В.<sup>1</sup>, Кропельницька Ю.В.<sup>2</sup>, Панімарчук О.І.<sup>2</sup>, 2016<sup>1</sup>Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича<sup>2</sup>Буковинський державний медичний університет**СЕНСIBILІЗАЦІЯ ТИТАН(IV) ОКСИДУ ЦВІТЕР-ІОННИМ БАРВНИКОМ У ФОТОКАТАЛІТИЧНОМУ ПРОЦЕСІ ОКИСНЕННЯ ЙОДИД ІОНІВ**

Одержані світлочутливі гетероструктури, які містять титан(IV) оксид і сенсibilізатор – цвiтер-іонний барвник. Установлено вплив структури барвника на його спектральні й електрохімічні характеристики. Методом циклічної вольтамперометрії визначено потенціали окиснення та відновлення, розраховані значення енергетичних рівнів НОМО і LUMO, зроблено прогноз щодо можливості використання досліджуваного барвника як сенсibilізатора титан(IV) оксиду. Досліджена фотокаталітична активність гетероструктур барвник/TiO<sub>2</sub> в реакції окиснення йодид іонів від концентрації барвника при опроміненні видимим світлом.

**Ключові слова:** сенсibilізація, гетероструктура, титан(IV) оксид, цвiтер-іонний барвник, калій йодид, фотокаталітична активність.

**Вступ**

Питання сенсibilізації широкозонних напівпровідників займають у фотокатализі важливе місце. Це пов'язано з тим, що створення ефективно діючих фотокаталітичних систем, які чутливі до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуги, стало би значним кроком на шляху до розв'язання глобальної проблеми акумулювання та перетворення сонячної енергії [1–5].

Згідно з [6], для виконання цього завдання перспективне створення фотоактивних гетероструктур („фотокаталітичних блоків”), які містять у певних співвідношеннях напівпровідник-фотокатализатор, барвник-сенсibilізатор (Б) і, можливо, деякі інші речовини. Такі гетероструктури (ГС) – сучасний напрямок дизайну фотокаталітично активних матеріалів з розширеним діапазоном світлочутливості. Завдяки нанесенню на напівпровідник більшої кількості молекул барвника-сенсibilізатора в них зменшуються втрати квантової ефективності порівняно з рівноважною концентрацією, яка утримується на його поверхні при динамічному процесі адсорбції з розчину. Для приготування ГС використано метод осадження барвника на дисперсні частинки напівпровідника шляхом випаровування розчину з наступним захистом депозиту від дії розчинника нанесенням полімерної плівки [7]. Товщина її підбиралася так, щоб, запобігаючи розчиненню барвника, вона не перешкождала перебігу електронних процесів на межі поділу фаз ГС – розчин.

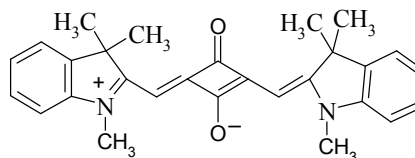
У [7–14] одержано ряд ГС, які при дії світла з енергією, меншою, ніж ширина забороненої зони напівпровідника, здатні ефек-

тивно виконувати функцію фотокатализаторів реакцій одержання молекулярного водню зі спиртово-водних розчинів [7], відновлення метиленового блакитного [8–11] й окиснення калій йодиду [12–14]. Як молекулярні складові використовувалися суто ціанінові й окремі представники катіонних і аніонних поліметинових барвників. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер, і встановити можливість використання його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних матеріалів з використанням інших типів барвників як компонентів блоків.

**Методика експерименту**

У даній роботі як барвник-сенсibilізатор використаний цвiтер-іонний барвник, який синтезований працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. Іщенка О.О. та наданий для проведення досліджень. Барвники цього класу, згідно з [15], інтенсивно поглинають світло у видимій ділянці спектра.

Використовувався барвник 3-оксо-4((1,3,3-триметил-3Р-індол-1-іл)-2-((1,3,3-три-метил-індолін-2-іліден)метил)циклобут-1-енолят [15], TiO<sub>2</sub> (Degussa T-805, anatase ТНО), а також поліепоксипропілкарбазол (П).



Для вивчення сенсibilізуючої дії барвника на напівпровідник одержані ГС з  $\text{TiO}_2$ . Нанесення барвника на напівпровідник проводилося згідно з методикою [7], яка також використовувалася в [8–14]. Вона полягає в тому, що на напівпровідник спочатку осаджується розрахована кількість барвника шляхом просочування суспензії спиртовим розчином з наступним випаровуванням розчинника при кімнатній температурі. Після цього одержані ГС захищалися від розчинення в полярних розчинниках плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензольного розчину цього полімеру. Установлено, що при концентрації 0,02–0,2 мг/г плівка повністю захищає ГС від вимивання барвника і водночас не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу ГС – розчин. Завдяки захисту від дії розчинника знімаються кількісні обмеження, пов'язані з адсорбційно-десорбційними рівновагами, були одержані ГС з широким діапазоном вмісту нанесеного барвника.

Спектри поглинання барвника реєструвалися на спектрофотометрі Oceanoptics USB 2000+XR у метанолі (Chempur®). Для характеристики спектральних властивостей ГС одержано їх спектри дифузного відбивання з використанням спектрофотометра Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою), які трансформовано у спектри поглинання за допомогою методу Кубелки-Мунка. Електрохімічні вимірювання проведено за допомогою BAS 100 B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) зі стандартною трьохелектродною коміркою в 0,1 М розчині  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$  [12]. Робочим електродом слугував скловуглець 1,6 мм діаметром (Mineral) та платинова дротинка як допоміжний електрод. Усі потенціали вимірювалися в інертному середовищі та розраховані відносно хлор-срібного електрода порівняння. Вольтамперограми реєстрували зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с [13]. Як внутрішній стандарт використали ферроцен, потенціал якого в ацетонітрилі дорівнює  $E_{1/2(\text{Fc}^+/\text{Fc})} = 0,44$  В відносно електроду порівняння. Для перерахунку одержаних потенціалів відносно стандартного водневого електрода (с.в.е) в абсолютні значення використали методику [12].

Фотокаталітичну активність (ФА) оцінювали за здатністю ГС пришвидшувати реакцію окиснення калій йодиду, яка за їх відсутності проходить дуже повільно. Реак-

ційні суміші, що містять розчин КJ та ГС, опромінювали у фотореакторі в умовах, що забезпечують відсутність УФ- та ІЧ-випромінювання, лампою денного випромінювання потужністю 500 Вт.

### Результати та їх обговорення

Зіставлення спектрів поглинання барвника, що міститься у розчині та входить до складу гетероструктур (рис. 1), показує, що нанесення його на тверду підкладку, як і очікувалося [16], призводить до посилення процесів асоціації. На поверхні  $\text{TiO}_2$ , мабуть, утворюються асоціати, які являють собою ексцимери (J- та H-стани), що досить характерно для такого типу барвників [17]. Підтверджує вищенаведене й те, що у випадку утворення асоціатів зазвичай утворюються нові додаткові смуги, що розташовані в ділянці з меншими довжинами хвиль, ніж у барвника-мономера [15]. Унаслідок цього змінюється інтенсивність вузької смуги  $\lambda_{\text{max}} = 628$  нм ( $\epsilon = 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>) (рис. 1, крива 1), вона сильно розширюється й охоплює більшу частину видимої області. Цим створюється потенційна можливість використання в фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

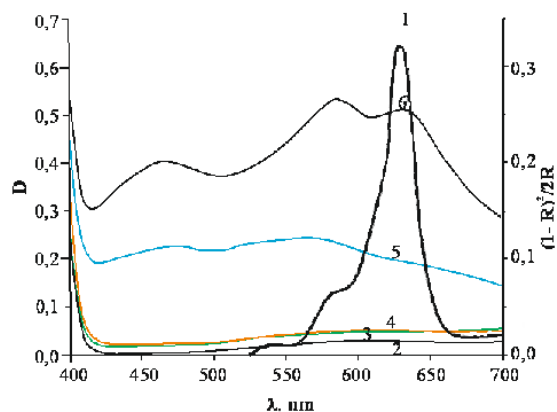


Рис. 1. Спектри поглинання:

1 – барвника-сенсibilізатора в ацетонітрилі ( $C = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $l = 1$  см) і гетероструктур П/Б/ $\text{TiO}_2$  з різним вмістом барвника: 2 – 0,02; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 1,0; 6 – 2,0 мг/г

Спектри поглинання ГС дозволяють простежити зміни найбільш важливих параметрів, що виникають унаслідок осадження барвника на частинки титан(IV) оксиду і при збільшенні його вмісту в цих матеріалах. Аналіз спектральних даних доводить, поперше, що розташування смуг поглинання залежить від концентрацій барвника в ГС. Установлено, що у зразків 5 і 6, які містять

сенсibilізатор у кількості 1,0 і 2,0 мг/г, максимуми смуг поглинання розташовані, відповідно при 567 та 587 нм, тобто на 61 та 41 нм зсунуті в короткохвильову область у порівнянні з максимумом поглинання для розчину барвника. По-друге, ще однією важливою зміною, яка виникає при переході від розчину до ГС, є значне збільшення ширини смуги поглинання, внаслідок якого посилюється їх перекриття. У зразка б ширина смуги поглинання істотно більша у порівнянні з такою для розчину.

Потенціали окиснення та відновлення барвника-сенсibilізатора, що визначені в даній роботі, були використані для прогнозування ФА ГС на їх основі. Величини редокс-потенціалів барвника визначали із циклічних вольт-амперних кривих.

Представлена на рис. 2 циклічна вольт-амперна крива (ЦВАК) відображає чіткі процеси окиснення та відновлення для досліджуваного барвника. Аналіз її показує, що процеси окиснення та відновлення не варто розглядати як повністю зворотні, оскільки скани прямого та зворотного процесів мають різну інтенсивність. Однак одержані з ЦВАК результати можна використати для розрахунків потенціалів окиснення та відновлення барвника. Це підтверджується деконволюцією ЦВАК, проведеною з програмного забезпечення [14].

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів НОМО-LUMO барвника, одержаних зі спектральних характеристик та електрохімічних даних, які залежно від методу визначення відрізняються на 0,38 еВ (табл.). Це, мабуть, пов'язано з процесами іонізації молекул барвника у процесі фотозбудження [18]. Альтернативне пояснення одержаних

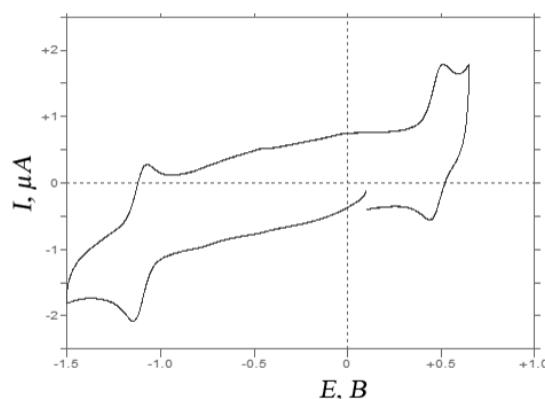


Рис. 2. Циклічна вольт-амперна крива барвника в ацетонітрильному розчині ( $C = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л)

результатів ґрунтується на тому, що електрон може бути перенесений не на LUMO, а на вищу або об'єднану орбіталь, або таку, яка визначена за принципом Франка-Кондона, де він переходить на вищий вібраційний енергетичний рівень. Відзначимо також, що вимірювання спектральних характеристик барвника проводилося в ацетонітрилі, а електрохімічні характеристики одержували з додаванням електроліту, який сприяє міжмолекулярній взаємодії. Крім того, енергії сольватації для нейтральних і заряджених частинок відрізняються, особливо при наявності сторонніх іонів, які стабілізують заряджену частинку більше, ніж високополярні молекули. Цей ефект необхідно враховувати при визначенні придатності барвника як сенсibilізатора [12].

Значення енергетичних рівнів НОМО і LUMO барвника використано під час розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і ГС при дії світла. Установлено, що досліджений барвник, враховуючи його значення енергій НОМО і LUMO, може бути використаний для створення ефективних

Таблиця

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) барвника

Спектральні дані		Електрохімічні дані		Енергії НОМО і LUMO		Різниця енергій $\Delta E$ , eV	$E_g$ , eV
$\lambda$ , nm	$E_{hv}$ , eV	$E_{ox}$	$E_{red}$	$E_{НОМО}$ , eV	$E_{LUMO}$ , eV		
		В відносно с.в.е.		із $E_{ox}$	із $E_{red}$		
628	1,97	0,525	-1,084	-4,88	-3,29	0,38	1,59

$\lambda$  – максимум смуги поглинання,  $E_{hv}$  – ширина забороненої зони, розрахована зі спектральних характеристик,  $E_{ox}$  і  $E_{red}$  – потенціали окиснення та відновлення відносно с.в.е.,  $\Delta E$  – різниця між енергією поглинання світла ( $1240/h\nu$ ) та потенціалами окиснення і відновлення,  $E_g$  – ширина забороненої зони, розрахована з електрохімічних даних

фотокаталітичних систем. Підтвердженням цьому – енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі гетероструктур П/Б/ $\text{TiO}_2$  та схеми розташування енергетичних рівнів НОМО і LUMO порівняно з відомими для титан(IV) оксиду даними про положення зони провідності і валентної зони в електрохімічній шкалі потенціалів.

Аналіз діаграми розташування енергетичних рівнів НОМО і LUMO відносно електрофізичних характеристик  $\text{TiO}_2$  (рис. 3) показує, що потенціал окиснення молекул барвника в електронно-збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташований вище, ніж потенціал зони провідності титан(IV) оксиду. Отже, інжекція електронів у зону провідності  $\text{TiO}_2$  – термодинамічно дозволена, що забезпечує можливість сенсibilізації напівпровідника дослідженим барвником і створення світлочутливих гетероструктур.

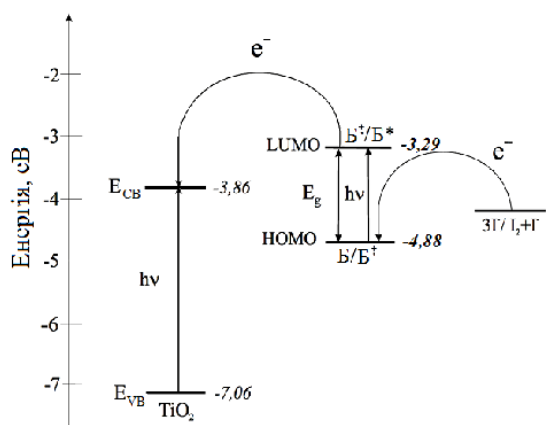


Рис. 3. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи П/Б/ $\text{TiO}_2$

Підтвердженням того, що досліджуваний цвітер-іонний барвник – добрий сенсibilізатор титан(IV) оксиду є результати вимірювання спектрів флуоресценції (рис. 4) і фотоструму (рис. 5).

Спектр поглинання та спектри флуоресценції (емісії) барвника-сенсibilізатора зареєстровані в ацетонітрильних розчинах до та після додавання колоїдного нанорозмірного  $\text{TiO}_2$ . Взаємодію між збудженою молекулою барвника і напівпровідником підтверджено під час визначення часу життя флуоресценції барвника при додаванні q- $\text{TiO}_2$ . Згасання флуоресценції та скорочення часу життя збудженої молекули барвника спостерігалось після додавання напівпровідникових наночастинок до його розчину. Представлені резуль-

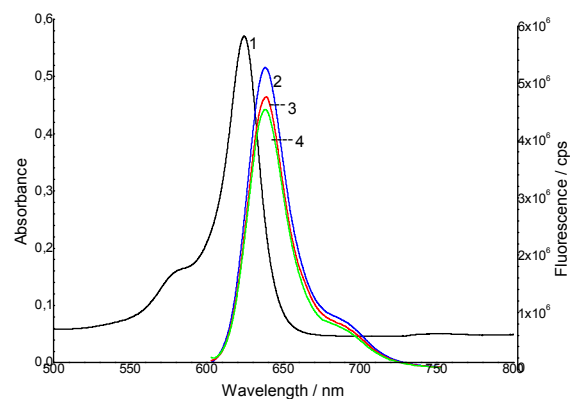


Рис. 4. Спектр поглинання барвника в етанолі (1) та спектри флуоресценції барвника без додавання колоїдного q- $\text{TiO}_2$  (2) та з додаванням 10 і 20 мкл q- $\text{TiO}_2$  – (3) і (4) відповідно

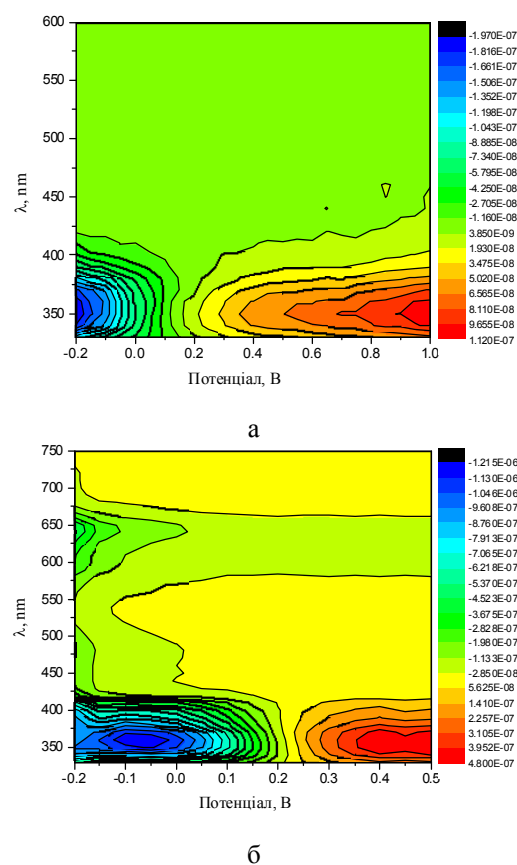


Рис. 5. Вимірювання фотоструму досліджених матеріалів: а – немодифікований  $\text{TiO}_2$ , б –  $\text{TiO}_2$ , модифікований барвником-сенсibilізатором

тати дозволяють підтвердити, що цвітер-іонний барвник може бути використано як сенсibilізатор у фотосенсibilізації наноструктурного  $\text{TiO}_2$ .

Аналіз одержаних результатів показує, що для чистого  $\text{TiO}_2$  (рис. 5 а) фотострум спостерігається в інтервалі довжин хвиль від 330 до 430 нм. Додавання до  $\text{TiO}_2$  цвітер-

іонного барвника призводить до розширення смуги поглинання в довгохвильову область, яка охоплює діапазон від 375 до 625 нм (рис. 4 б). Отже, наявність фотоструму у видимій області спектра для П/Б/ $\text{TiO}_2$  є доказом того, що додавання до складу ГС барвника призводить до сенсibiliзації  $\text{TiO}_2$  досліджуваним барвником.

Можливість використання одержаних ГС як фотокаталізаторів досліджували в реакції окиснення йодид іонів. Установлено, що ефективність утворення йоду і швидкість реакції дорівнюють 23,0 %/хв і 19,3 ммоль/дм<sup>3</sup>·хв відповідно, тоді як без присутності ГС реакція окиснення йодид іона практично не протікає.

### Висновки

Підводячи підсумок дослідження, відзначимо, що в даній роботі одержані нові світлочутливі ГС, які містять напівпровідник і цвітер-іонний барвник-сенсibiliзатор, на прикладі реакції окиснення калій йодиду вивчена їх фотокаталітична дія, охарактеризована енергетика електронних процесів, які виникають під час фотозбудження видимим світлом і встановлено, як пов'язана фотокаталітична активність ГС з тими взаємодіями, які відбуваються між компонентами під час утворення ГС різного кількісного складу.

### Список літератури

1. Grätzel M. Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells // *Comptes Rendus Chimie*. – 2006. – Vol. 9, №(5-6). – 578–583.
2. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells / Yung-Sheng Yen, Hsien-Hsin Chou et al. // *Mater. Chem*. – 2012. – Vol.22. – P.8734–8747.
3. Kobasa I. M., Gusiak N.B., Kurek S. Photocatalytic Reduction of Methylene Blue by Formaldehyde in the aqueous medium in Presence of Titanium Dioxide Sensitized with 4-[3-(2,6-diphenylpyran-4-ilyden)-prop-1-en-1-yl]-2,6-diphenylpyranium borofluoride // *Theoret. and experim. chem*. – 2013. – Vol.49. – №5. – P.304–309.
4. Photosensitization of titanium dioxide with 4'-dimethylaminoflavonol / I. Kondratyeva, Ł. Orzeł, I. Kobasa et al. // *Materials science in semiconductor processing*. – 2015. – Vol.42. – P.62–65.
5. Kobasa I.M., Gussyak N.B., L.I. Odosiy L.I. Titanium dioxide sensitization with a biscyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue // *Kinetics and Catalysis*. – 2015. – Vol.56, №2. – P.166–171.
6. Крюков А.И., Кучмий С.Я., Походенко В.Д. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокoeffективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1994. – Т.30, № 4. – С.175–191.
7. Сенсibiliзация сульфида кадмия цианиновыми красителями в фотокаталитических процессах получения водорода / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа и др. // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1995. – Т.31, №6. – С.370–374.
8. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole // *Funct. mater*. – 2003. – Vol.10, №2. – P.276–280.
9. Kobasa I.M., Kondratyeva I.V. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cyanine pigment with two conjugated chromophores // *Pol. J. of chem*. – 2008. – Vol.82, №8. – P.1639–1648.
10. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  // *Funct. Mater. Letters*. – 2010. – Vol.3, №4. – P.233–236.
11. Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L.  $\text{TiO}_2$ /biscyanine and  $\text{CdS}$ /biscyanine heterostructures – Influence of the structural composition on the photocatalytic activity // *Canad. J. of chem*. – 2010. – Vol.88, №7. – P.659–666.
12. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys // *Chemik*. – 2013. – Vol.67, №12. – P.1194–1197.
13. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // *Funct. Mater. Letters*. – 2014. – Vol.7, №3. – P.1450030-1–1350030-4.
14. Electrochemical and energetic characteristics of new dye-sensitizers for photovoltaic cells / I.M. Kobasa, L.I. Odosiy, I.V. Kurdyukova et al. // *Funct. Mater. let*. – 2015. – Vol.8, №6. – P.1550067-1–1550067-5.

15. Ищенко А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. – 232 с.
16. Теренин А.Р. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л. : Наука, 1967. – 616 с.
17. Ehret A., Stuhl L., Spitler M.T. Spectral Sensitization of TiO<sub>2</sub> Nanocrystalline Electrodes with Aggregated Cyanine Dyes // Phys. Chem. B. – 2001. – Vol.105, №41. – P.9960 – 9965.
18. Namazian M., Lin Ch. Y., Coote M.L. Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions // J. Chem. Theory Comput. – 2010. – Vol.6, №9. – P.2721– 2725.

### Summary

**Kobasa I.M., Kondratyeva I.V., Kropelnytska Yu. V., Panimarchyk O.I.**

#### **SENSITIZATION OF TITANIUM(IV) OXIDE BY ZWITTERIONIC DYE IN PHOTOCATALYTIC PROCESSES OF OXIDATION IODIDE IONS**

Photosensitive heterostructures containing titanium dioxide and sensitizer – zwitterionic dye were synthesized. The influence of the structure of the dye in its spectral and electrochemical properties was established. The oxidation and reduction potentials were determined by the method of cyclic voltammetry, there were calculated the values of the energy levels of HOMO and LUMO and it was been predicted the possibility of using a dye as a sensitizer of titanium dioxide. Photocatalytic activity of the heterostructures dye/TiO<sub>2</sub> in the oxidation of iodide ions from the concentration of the dye when irradiated with visible light was investigated.

**Key words:** sensitization, heterostructures, titanium dioxide, zwitter-ionic dye, potassium iodide, photocatalytic activity.