

© 2013 Кондратьєва І.В.¹, Кобаса І.М.¹, Одосій Л.І.¹, Панімарчук О.І.²

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

² Буковинський державний медичний університет

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ TiO_2 І CdS З СЕНСИБІЛІЗАТОРАМИ-БАРВНИКАМИ КЛАСУ ЦІАНІНІВ: ТЕМНОВІ Й ФОТОХІМІЧНІ ВЗАЄМОДІЇ

Синтезовано гетероструктури на основі напівпровідників TiO_2 та CdS , на які нанесено ціанінові барвники, що мають два спряжених хромофори (бісціаніни), захищені від розчинення поліепоксипропілкарбазолом. Вивчено їх фотокаталітичну активність у реакції відновлення метиленового блакитного, побудовані енергетичні діаграми та схеми електронних процесів, які проходять під час опромінення реакційних сумішей видимим і УФ-світлом.

Ключові слова: TiO_2 , CdS , барвник, гетероструктура, фотокаталітична активність, сенсibilізація.

Вступ

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, економічно вигідний фотокаталітичний синтез цінних хімічних продуктів, фотокаталітичний розклад токсичних відходів виробництв, реєстрація інформації тощо [1–8]. Найважливішою передумовою досягнення успіхів зі згаданих напрямків є створення таких фотокаталітичних систем, які забезпечують перебіг відповідних хімічних реакцій з високими квантовими виходами. Ключову роль у таких процесах виконує фотокаталізатор, підвищення ефективності дії якого має вирішальне значення для широкого впровадження фотокаталізу в практику. Однак основним фактором, що заважає створенню високоефективних фотокаталітичних систем, є процес електрон-діркової рекомбінації. Для зменшення його негативної дії використовують різноманітні методи усунення, а саме: введення в структуру напівпровідників домішкових атомів у процесі синтезу, нанесення на напівпровідники металів або їх оксидів, створення гетероструктур з двох напівпровідників, використання як фотокаталізаторів напівпровідникових наночастинок з квантовими розмірними ефектами.

Високу квантову ефективність фотокаталітичних процесів за участю наночастинок оксидів і сульфідів металів можна також досягти за рахунок конструювання на їх основі структурно організованих блоків. У цьому плані перспективні гетероструктури, що складаються з напівпровідника та нанесеного на нього барвника-сенсibilізатора [2; 4;

9; 10]. Сконструйовані в такий спосіб гетероструктури характеризуються значно вищою фотокаталітичною активністю, ніж напівпровідники, на основі яких створювалися такі системи.

У роботі подано результати комплексного дослідження чутливих до дії видимого світла фотокаталізаторів – гетероструктур TiO_2 та CdS , на які нанесені ціанінові барвники, що мають два спряжених хромофори (бісціаніни), захищені від розчинення плівкою поліепоксипропілкарбазолу.

Методика експерименту

Для приготування гетероструктур застосовувалася методика [11], яка полягала в осадженні на напівпровідник певної кількості барвника-сенсibilізатора з наступним захистом останнього від розчинення, шляхом нанесення електропровідного полімеру поліепоксипропілкарбазолу. Як напівпровідникові компоненти були взяті традиційні фотокаталізатори – TiO_2 з питомою поверхнею $S_{\text{пит.}} = 50,0 \text{ м}^2/\text{г}$ та CdS марки “осч.” з $S_{\text{пит.}} = 4,0 \text{ м}^2/\text{г}$. Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів одержані на спектрофотометрі СФ-46, спектри дифузного відбивання гетероструктур – на спектрофотометрі “Perkin Elmer Lambda Bio-40” (з інтегруючою сферою) та трансформовані в спектри поглинання за допомогою методу Кубелки–Мунка. Потенціали окиснення та відновлення барвника-сенсibilізатора визначали методом циклічної вольт-амперометрії (концентрація розчину $C = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Як джерело світла використовували лампу ДРТ-1000 та лампу розжарювання потужністю 500 Вт. Світло різноманітних спектральних ділянок виділяли за допомогою

світлофільтрів УФС-2 ($\lambda = 310\text{--}400$ нм), ЖС-11 ($\lambda > 400$ нм), ФС-1 ($\lambda < 520$ нм) та ОС-13 ($\lambda > 560$ нм).

Як “індикаторну реакцію” [12], за перебігом якої можна було судити про фотокаталітичну активність гетероструктур, використали реакцію відновлення метиленового блакитного. Реакційні суміші, що містять метиленовий блакитний і гетероструктуру, опромінювали в умовах, що забезпечують відсутність кисню, під час енергійного перемішування до повного знебарвлення метиленового блакитного. Питому фотокаталітичну активність гетероструктур, $\text{мг}/(\text{мл}\cdot\text{хв}\cdot\text{м}^2)$, визначали згідно з методикою [13; 14].

Результати досліджень та їх обговорення

Характерна особливість бісхіноціанінів – це наявність двох смуг поглинання, які виникають у результаті взаємодії хромофорів і розщеплення внаслідок цього синглетного рівня S на рівні з більшою та меншою енергіями. Показано (рис. 1), що осадження барвника на поверхню TiO_2 (аналогічно і у випадку з CdS) призводить до батохромного зміщення обох смуг, величина якого знаходиться в антибатній залежності від його вмісту в гетероструктурі. Так, у випадку гетероструктури броміду N -[α -(кумариніл-оксо)- n -діетиламіностирил]-4- n -діетиламіностирил хінолінію з TiO_2 короткохвильова смуга (λ_{max} 442 нм) зазнає зсуву на 17–34 нм, а довгохвильова (λ_{max} 604 нм) – на 24 і 28 нм при вмісті барвника 1,88 і 0,94 $\text{мг}/\text{г}$ відповідно.

Установлено (рис. 1, в), що при перенесенні барвника з розчину на поверхню напівпровідника змінюється співвідношення інтенсивностей короткохвильової ($I_{\text{кх}}$) та довгохвильової ($I_{\text{дх}}$) смуг поглинання, що, згідно з теорією спектрів бісціанінів, указує на зміну кута від тупого ($I_{\text{кх}}/I_{\text{дх}} < 1$) до гострого ($I_{\text{кх}}/I_{\text{дх}} > 1$). Знайдена антибатна залежність ступеня зміни характеристик спектра λ_{max} та $I_{\text{кх}}/I_{\text{дх}}$ від концентрації барвника в гетероструктурі, може бути пояснена як результат зменшення впливу TiO_2 на їх електронну систему. Тобто послаблення взаємодії компонентів, наслідком чого повинно бути погіршення умов для здійснення процесів фотопереносу електрона,

а

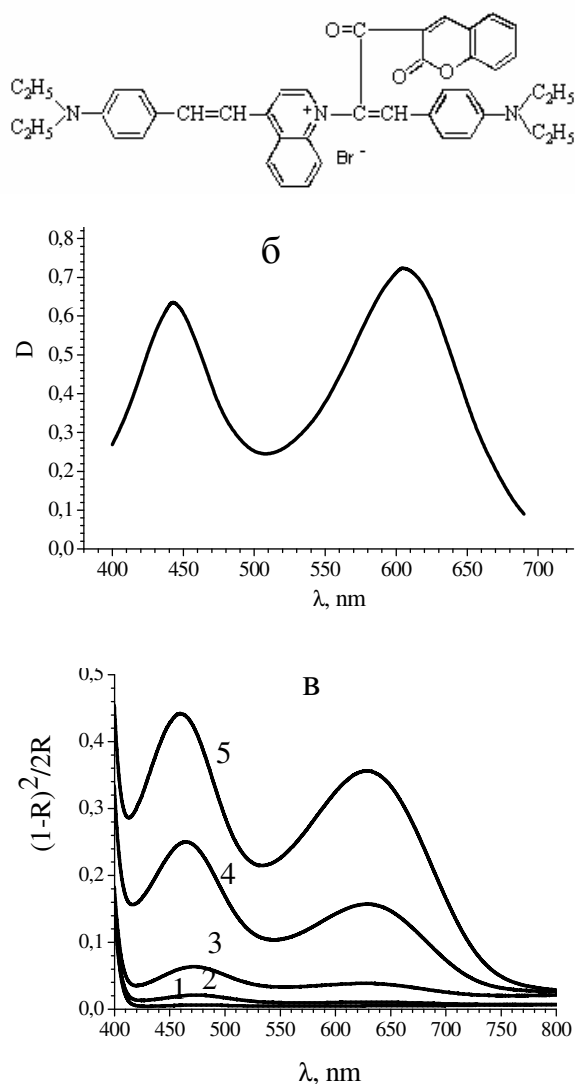


Рис. 1. Барвник (а) і його спектри поглинання в розчині (б) та в гетероструктурі з TiO_2 (в) при вмісті 0,019 (1), 0,094 (2), 0,188 (3), 0,94 (4), 1,88 $\text{мг}/\text{г}$ (5)

а отже, і зниження фотокаталітичної активності. Цей висновок підтверджується експериментально при дослідженні фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного за участю низки гетероструктур TiO_2 та CdS з бісхіноціанінами. Встановлено, що в усіх випадках початкове зростання фотокаталітичної активності, зумовлене збільшенням у гетероструктурі кількості молекул барвника, які поглинають видиме світло, змінюється на спад (рис. 2).

Проведені нами вимірювання потенціалів окиснення ($E_{\text{Б/Б}^+}$) та відновлення ($E_{\text{Б/Б}^-}$) барвника-сенсibilізатора Б дали значення $E_{\text{Б/Б}^+} = +0,77$ В, $E_{\text{Б/Б}^-} = -0,03$ В (тут й далі всі

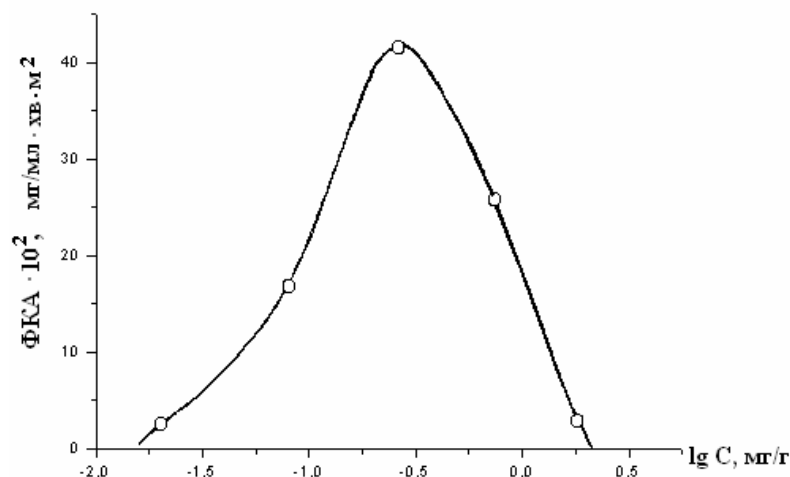


Рис. 2. Залежність фотокаталітичної активності гетероструктури $\text{TiO}_2/\text{Б}/\text{П}$ від вмісту в них барвника-сенсibilізатора

значення потенціалів відносно н.в.е.). Добре відомо, що редокс-характеристики молекул барвника-сенсibilізатора змінюються при дії квантів світла, у результаті чого їх відновна й окиснювальна здатність різко зростає. За формулами $E_{\text{Б/Б}}^{*+} = E_{\text{Б/Б}}^{+} - E^*$ і $E_{\text{Б/Б}}^{*-} = E_{\text{Б/Б}}^{-} + E^*$ [15] розраховано значення потенціалів окиснення, $E_{\text{Б/Б}}^{*+}$ і відновлення, $E_{\text{Б/Б}}^{*-}$ молекул дослідженого бісціаніна, який знаходиться у збудженому стані, використовуючи значення енергії збудження барвника (E^*) в максимумах смуг поглинання.

На основі отриманих результатів та відомих даних про потенціали зон провідності TiO_2 ($E_{\text{CB}} = -0,54 \text{ В}$) і CdS ($E_{\text{CB}} = -0,80 \text{ В}$) [16], а також потенціалів відновлення метиленового блакитного ($E_{\text{МБ/МБ}}^{-} = +0,11 \text{ В}$) [17]),

окиснення формальдегіду ($E_{\text{Ф/Ф}}^{+} = -0,5 \text{ В}$ [18]) і ПЕПК ($E_{\text{П/П}}^{+} = +1,28 \text{ В}$ [19]) були побудовані енергетичні діаграми досліджених фотокаталітичних систем (рис. 3 та 4).

Розгляд енергетичних діаграм (рис. 3 та рис. 4) показав, що інжекція електрона від фотозбудженого барвника (Б) у зони провідності TiO_2 , CdS і регенерація вихідної форми барвника при дії відновника (формальдегіду, Ф) на катіон-радикал, який при цьому утворився, є термодинамічно дозволеними процесами. Цим забезпечується можливість сенсibilізації досліджуваними бісціанінами фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного.

Одержано й досліджено гетероструктури, які містять один і той самий барвник, наприк-

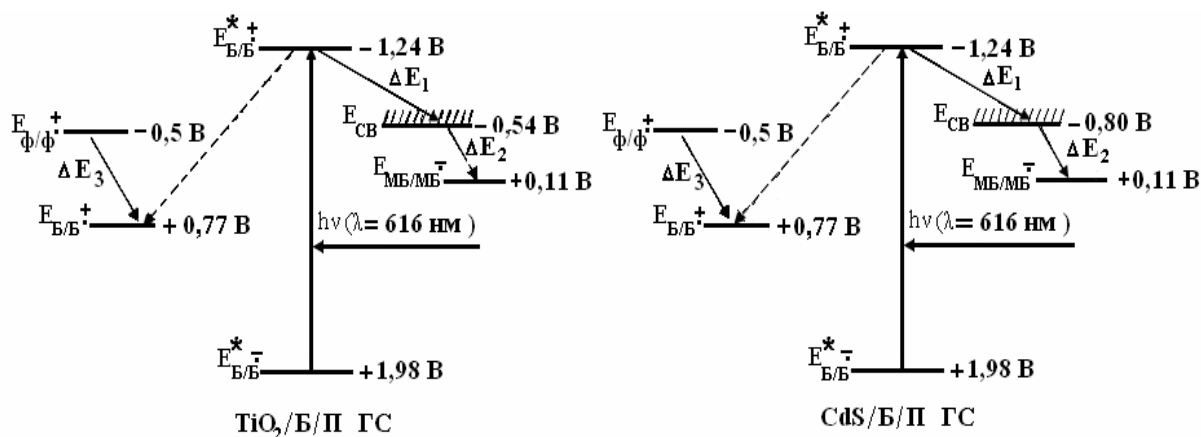


Рис. 3. Енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{Б}/\text{П}$ і $\text{CdS}/\text{Б}/\text{П}$ та електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається бісціаніном

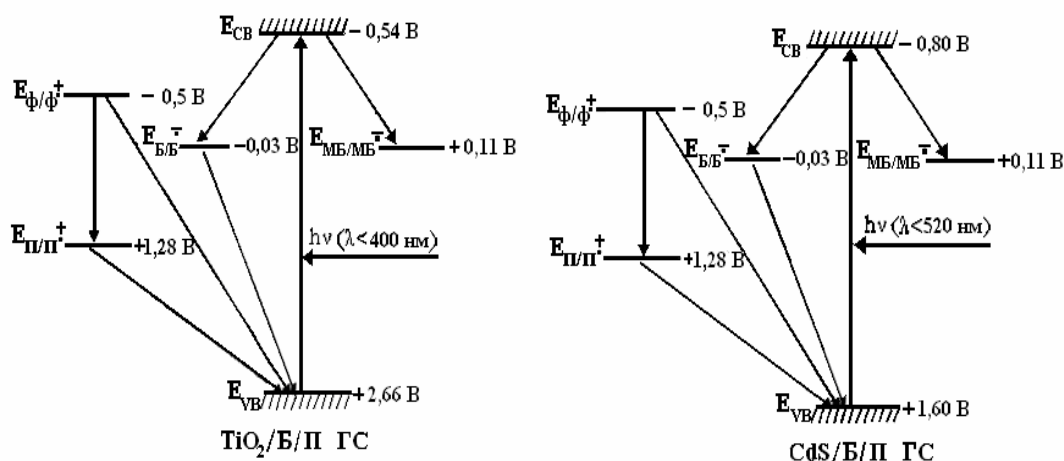


Рис. 4. Енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі гетероструктур $\text{TiO}_2/\text{Б}/\text{П}$ і $\text{CdS}/\text{Б}/\text{П}$ та електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається напівпровідником

лад, бромід [N- α -(кумаринілкарбо)-1,3,3-триметил-2-індоліден] пропеніл]-піриділ (1,3,3-триметил-2-індоліден) триметилціанін і оксиди різної природи – напівпровідники TiO_2 , ZnO , ZrO_2 та діелектрики SiO_2 і Al_2O_3 . Установлено, що оксиди Силіцію й Алюмінію впливають на спектр поглинання бісхіноціаніну аналогічно, як вказані вище напівпровідники: змінюється інтенсивність смуг, а їх максимуми суттєво зміщуються в довгохвилову область. Проте гетероструктури з SiO_2 і Al_2O_3 не проявляють фотокаталітичної активності при опромінюванні як видимим, так і УФ світлом. Цим додатково підтверджується справедливність зробленого висновку про те, що роль напівпровідника зводиться не тільки до виконання функції носія (підкладки) для барвника, але й до безпосередньої участі у перебігу електронних процесів при дії на гетероструктуру квантів світла.

Висновки

У даній роботі створені нові гетероструктури, що складаються з напівпровідника, барвника-сенсibilізатора та полімера. Показано, що підхід до створення світлочутливих матеріалів, який полягає в поєднанні в один блок напівпровідникового фотокаталізатора і сенсibilізатора, захищеного полімером від розчинення, має загальний характер і може застосовуватись із використанням різних за природою напівпровідників і барвників-сенсibilізаторів.

Список літератури

1. Строук А.Л. Получение и применение в нанофотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами / А.Л. Строук, А. И. Крюков, С.Я. Кучмий // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8, № 1. – С.1–78.
2. Nakata K. TiO_2 photocatalysis: Design and applications. / K. Nakata, A. Fujishima // Journal of Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13, № 3. – P.169–189.
3. Photoenergy conversion with TiO_2 photocatalysis: New materials and recent applications K. Nakata T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima // Electrochimica acta. – 2011. – Vol. 84. – P.103–111.
4. Nanocomposites of poly(1-naphthylamine)/ SiO_2 and poly(1-naphthylamine)/ TiO_2 : 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.
5. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана / М.П. Федотова, Г.А. Воронова, Е.Я. Емельянова, Н.И. Радишевская, О.В. Водянкина. / Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 8. – С.1539–1544.
6. Synthesis and properties of new TiO_2 -containing systems for photodegradation of organic substances / Voronova G.A., Fedotova M. P., Emelyanova // Book of Abstract of Sixth International Conference on

- Inorganic Materials. Dresden: Elsevier. – 2008. – P.3–75.
7. Гетерогенний фотокатализ в процесах обработки воды. / Н.М. Соболева, А.А. Носонович, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 2. – С.125–159.
8. Полупроводниковые фотокаталитические системы для получения молекулярного водорода при действии видимого света / А.Л. Строук, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2009. – Т. 45. – № 4. – С.199–222.
9. 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. – P.1639–1648.
10. TiO_2 /biscyanine and CdS /biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / Kobasa I., Kondratyeva I., Odosiy L. // Canadian Journal of Chemistry. – 2010. – Vol. 88, №7. – P.659–666.
11. Сенсibiliзація сульфида кадмія цианinovими красителями в фотокаталитических 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.
12. “Индикаторные” реакции для оценки фотокаталитических свойств новых полупроводниковых материалов / С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, А. И. Крюков, В. Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 1996. – Т. 32. – № 1. – С.24–27.
13. Кобаса И.М. фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианinовым красителем и полиэпоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39. – № 1. – С.46–49.
14. 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.
15. Чибисов А.К. Перенос электрона в фотохимических реакциях / А. К. Чибисов // Успехи химии. – 1981. – Т. 50. – № 8. – С.1169–1196.
16. Xu Y. The absolute energy positions of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M. A. Schoonen // American Mineralogist. – 2002. – Vol. 85. – № 3. – P.543–556.
17. Kamat P. V. Photochemistry of nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P. V. Kamat // Chem. Rev. – 1993. – Vol. 93. – № 1. – P.267–300.
18. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс / М. Шалкаускас, А. Вяшкалис. – Л. : Химия, 1985. – 143 с.
19. 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.

Summary

Kondratyeva I.V., Kobasa I.M., Odosiy L.I., Panimarchuk O. I.

HETEROSTRUCTURES OF TiO_2 AND OF CdS WITH DYES-SENSITIZED: DARK-PHASE AND PHOTOCHEMICAL INTERACTIONS

New TiO_2 -based heterostructures (CdS) with biscyanine dye have been synthesized and their photocatalytic activity in the reaction of methylene blue reduction has been determined. Analysis of changes in the spectral parameters proved that decrease of the photocatalytic activity can be caused by concentration decreasing interaction between the dye and semiconductor. It was constructed energy diagrams and schemes of electronic processes that take place during irradiation reaction mixtures visible and UV light.

Key words: TiO_2 , CdS , dye, heterostructure, photocatalytic activity, sensitizing.