

© 2013 Кобаса І.М., Кондратьєва І.В., Гусяк Н.Б.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ TiO_2 З ПОЛІМЕТИНОВИМИ БАРВНИКАМИ ЯК ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ РЕАКЦІЇ ВІДНОВЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО

Показана можливість фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного формальдегідом з використанням гетероструктур на основі TiO_2 і поліметинового барвника при дії світла, яке не поглинається напівпровідником. Установлено як впливає вміст барвника-сенсibilізатора на фотокаталітичну активність гетероструктур, розглянуто енергетику можливих електронних процесів і запропоновано схему перетворень.

Ключові слова: TiO_2 барвник-сенсibilізатор, гетероструктура, фотокаталітична активність.

Вступ

Питання сенсibilізації діоксиду титану до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуг спектра в фотокаталізі займають важливе місце. Це пов'язано з можливістю створення на його основі високоефективних фотокаталітичних систем, які можуть бути використані для запасання та перетворення сонячної енергії.

Перспективний метод, який дозволяє розширити спектральний діапазон світлочутливості TiO_2 , – формування структурно-організованих фотокаталітично-активних блоків, що складаються з мікрочастинок TiO_2 і барвника-сенсibilізатора, закріпленого на поверхні плівкою електроннопровідного матеріалу [1–5]. 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, потребують доповнення знання про концентраційні залежності, можливості використання в якості сенсibilізаторів барвників різних типів. Роботи в цьому напрямку розпочалися кілька десятиліть тому і продовжують проводитися швидкими темпами (див., наприклад, [6–10]).

У даній роботі як сенсibilізатор використовували катіонний поліметиновий барвник з індоліновими циклами з 2, 4 метиновими групами. Барвники такого класу, як відомо, поки що не використовувалися як сенсibilізатори. Додатковим аргументом на користь зробленого вибору слугувало також те, що спектр поглинання даного барвника

охоплює значну частину видимої смуги, чим створюється потенційна можливість використання в фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

Методика експерименту

Для одержання ГС використовували барвник 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індоліум BF_4^- , формула якого подана на рис. 1, синтезований працівниками Інституту органічної хімії НАН України.

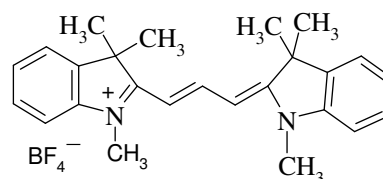


Рис. 1. Формула метинового барвника

Як напівпровідниковий компонент узятий TiO_2 з площею питомої поверхні $S_{\text{вст}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, виготовлений гідролізом парів $TiCl_4$ в повітряно-водневому полум'ї при 1170–1370 К. Як електроннопровідний матеріал використовували поліепоксипропілкарбазол (ПЕПК). „Індикаторною” реакцією [4], за перебігом якої можна було судити про величину фотокаталітичної активності (ФА) ГС, слугувала реакція відновлення метиленового блакитного (МБ) формальдегідом.

З метою вивчення сенсibilізуючої дії поліметинового барвника на напівпровідник одержані ГС з діоксидом титану. Використовувалася методика [5], яка полягала в обробці дисперсії TiO_2 спиртовим розчином барвника розрахованої концентрації з наступним повним випаровуванням розчинника, що призводило до осадження барвника на частинки напівпровідника. Після висушування

одержаних ГС аналогічна процедура проводилася з використанням ПЕПК у бензолі, в якому барвник не розчиняється. У результаті ГС покривалася тонкою плівкою полімеру, яка захищала їх від розчинення і водночас не перешкождала електронним взаємодіям з компонентами розчину.

Експериментально встановлено, що оптимальний вміст ПЕПК у ГС дорівнює 0,02–0,2 мг/г. Завдяки захисту ГС від дії розчинника знижуються кількісні обмеження, пов'язані з адсорбційно-десорбційними рівновагами, одержані ГС з широким діапазоном вмісту нанесеного поліметинового барвника, що відповідають кількостям, при яких утворюються полімолекулярні шари. Будова цих ГС схематично подана на рис. 2.

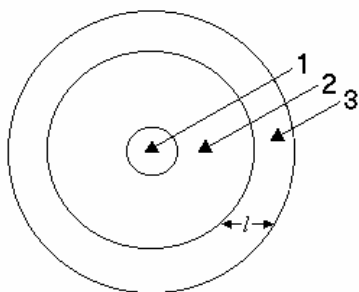


Рис. 2. Будова ГС TiO_2 /Б/П: 1 – частинка напівпровідника; 2 – барвник-сенсibilізатор; 3 – полімерна плівка (l – товщина шару барвника в ГС з високим вмістом)

Спектри поглинання поліметинового барвника записані на спектрофотометрі Ocean Optics USB 2000-XR. Для характеристики спектральних властивостей ГС одержані їх спектри дифузного відбиття на спектрофотометрі "Perkin Elmer Lambda Bio-40" (з інтегруючою сферою), які за методом Кубелки–Мунка трансформовані у спектри поглинання. Потенціали окиснення барвника-сенсibilізатора (Б), $E_{\text{Б/Б}^+}$ і його потенціал відновлення $E_{\text{Б/Б}^-}$ одержані з циклічних вольтамперограм з використанням приладу BAS 100 B/W Electrochemical Workstation. Як джерело освітлення під час визначення фотокаталітичної активності ГС використовували лампу розжарювання 500 Вт і ртутну лампу DRT-230. Світло необхідних спектральних ділянок виділяли світлофільтрами УФС-2 ($\lambda = 310\text{--}400$ нм), ЖС-11 ($\lambda > 400$ нм). Реакційні суміші, що містять ГС, формальдегід і МБ, перед опромінуванням продували аргоном до повного усунення розчинного повітря, оскільки семіхінон і

лейкоформа, що утворюються в результаті перебігу фотореакції, легко окиснюються киснем. ФА ГС оцінювали за тривалістю процесу знебарвлення розчину, викликаного відновленням МБ. Розрахунок проводився за формулою:

$$PA = (C_0 \cdot 1000) / (\tau_{1/2} \cdot S \cdot m),$$

де PA – питома фотокаталітична активність, $\text{мг}/(\text{мл} \cdot \text{хв} \cdot \text{м}^2)$, C_0 – початкова концентрація розчину МБ, $\text{мг}/\text{мл}$, $\tau_{1/2}$ – час напівзнебарвлення розчину, хв , S – питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$, m – маса досліджуваного матеріалу, г .

Результати досліджень та їх обговорення

Спектри поглинання ГС TiO_2 /Б і TiO_2 /Б/ПЕПК, розраховані за методом Кубелки–Мунка, одержані зі спектрів дифузного відбивання, і спектр поглинання барвника подані на рис. 3 і 4. Із їх зіставлення видно, що під час нанесення барвника на тверду підкладку внаслідок процесів асоціації, які для барвників, що належать до класу поліметинових, особливо характерні [3], змінюється співвідношення інтенсивності вузької смуги з $\lambda_{\text{max}} = 545$ нм, вона розширюється, охоплюючи більшу частину видимої області. Присутність ПЕПК у ГС, як видно з рис. 4, не впливає на ступінь асоціації та лише незначно змінює інтенсивність результуючої смуги.

Із результатів табл. видно, що в системах з ГС фотокаталітичні процеси відновлення МБ індукуються під час дії світла, яке поглинається як напівпровідником, так і барвником-сенсibilізатором. Однак залежність ФА від вмісту останнього суттєво відрізняються. У випадку дії світла на напівпровідник вона монотонно зменшується зі збільшенням концентрації барвника, а під час фотозбудження сенсibilізатора спочатку зростає, а потім спадає.

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поведуться по-різному залежно від того, світло якої спектральної області використовується для фотозбудження. При опромінуванні 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.

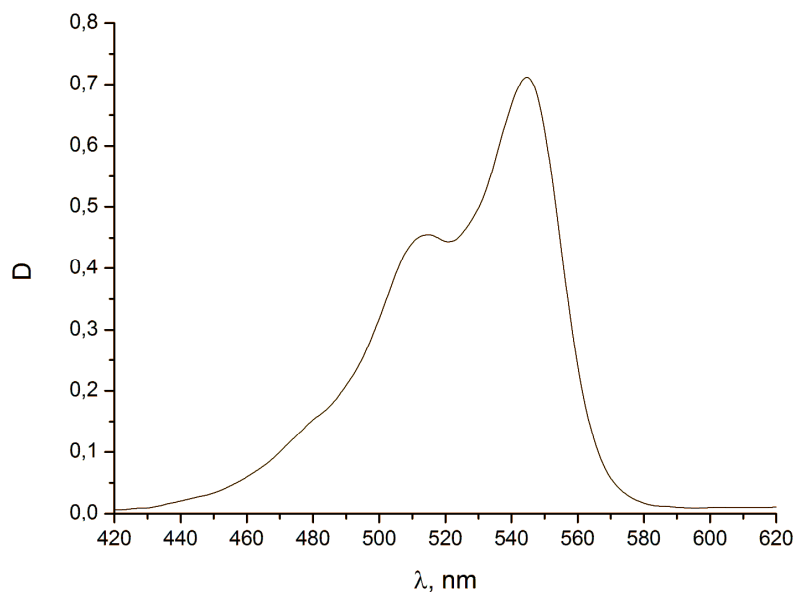


Рис. 3. Спектр поглинання спиртового розчину карбоціанінового барвника ($C = 1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l = 1$ см)

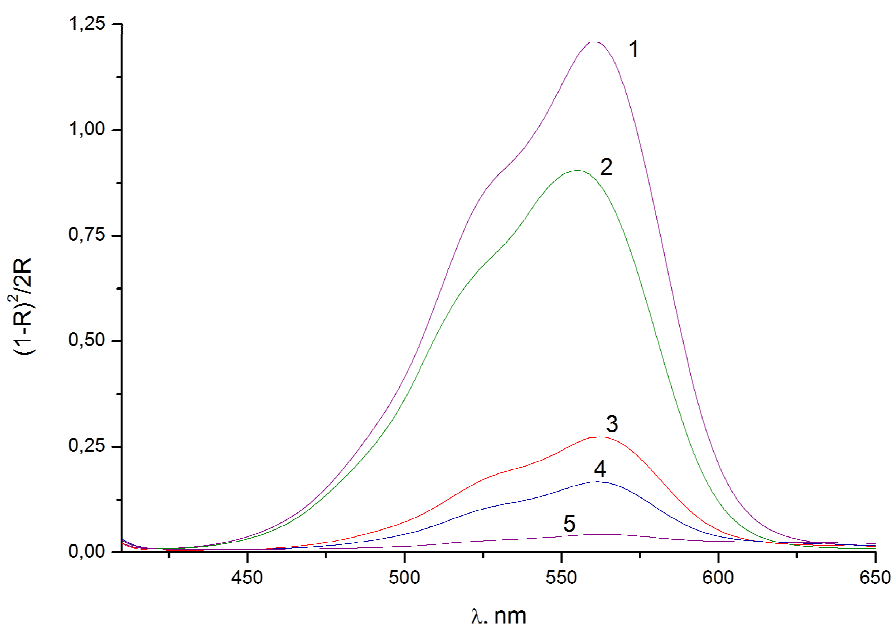


Рис. 3. Спектри поглинання ГС TiO₂/Б/П. Вміст барвника в ГС, мг/г:
5 – 0,019, 4 – 0,094, 3 – 0,188, 2 – 0,94, 1 – 1,88

Таблиця

Фотокаталітична активність ГС TiO₂/Б/П з різним вмістом барвника-сенсibilізатора Б при опроміненні світлом різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника, мг/г	ФА, мг/(мл·хв·м ²) TiO ₂ /Б/П	
		310 нм < λ < 400 нм	λ > 400 нм
1	0	$1,6 \cdot 10^{-1}$	0
2	0,019	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-2}$
3	0,094	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-1}$
4	0,188	$9,7 \cdot 10^{-3}$	$8,0 \cdot 10^{-1}$
5	0,94	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$
6	1,88	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8,1 \cdot 10^{-1}$

Дослідження показало, що під час заміни П/Б/TiO₂ на TiO₂ реакція за таких умов практично не проходить. Як видно з даних табл., у системі, що містить гетероструктури 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 (див. табл., дослід 1), а при нанесенні барвника і збільшенні його вмісту вона монотонно спадає (табл., досліді 2–6).

Найбільшу зацікавленість, на наш погляд, являє собою різноманітне спектральне розташування смуг поглинання барвника, який знаходиться у різних середовищах. У спектрі розчину максимум смуги знаходиться при $\lambda = 545$ нм, а у спектрі ГС з $C = 0,188$ мг/г – при $\lambda = 575$ нм.

Досить істотний зсув λ_{max} барвника при нанесенні його на напівпровідник указує на сильну взаємодію між цими компонентами ГС, у результаті чого виникає перерозподіл електронної густини в молекулах барвника. Зі збільшенням вмісту барвника в ГС величина зсуву зменшується. Це пов'язано з поступовим заповненням поверхні частинок напівпро-

відника і переходом від мономолекулярного шару до полімолекулярних покриттів.

З метою з'ясування природи електронних процесів, які складають основу фотокаталітичного відновлення МБ, поданих у табл. закономірностей зміни ФА, розглянемо енергетику системи „метилєновий блакитний – гетероструктура – формальдегід” в умовах опромінення, а також темнові взаємодії, які відбуваються в ГС між сенсibilізатором і напівпровідником.

Енергетичні процеси системи „метилєновий блакитний – гетероструктура – формальдегід”. Проведені нами вимірювання потенціалів окиснення ($E_{\text{Б/Б}^+}$) та відновлення ($E_{\text{Б/Б}^-}$) барвника-сенсibilізатора Б дали значення $E_{\text{Б/Б}^+} = +1,024$ В, $E_{\text{Б/Б}^-} = -1,035$ В (величини відносно н.в.е.).

Вимірявши потенціали окиснення та відновлення барвника-сенсibilізатора методом циклічної вольтамперометрії, розрахувавши потенціали окиснення та відновлення молекул барвника, збуджених світлом, а також, врахувавши відомі дані про потенціали зони провідності та валентної зони TiO₂ при рН 7, значення потенціалів відновлення й окиснення для учасників фотокаталітичної реакції [6], нами побудовано енергетичну діаграму фотокаталітичної системи на основі одержаних гетероструктур. На рис. 5 зображено енергетичну діаграму фотокаталітичної системи на основі ГС TiO₂/Б/П і електронні

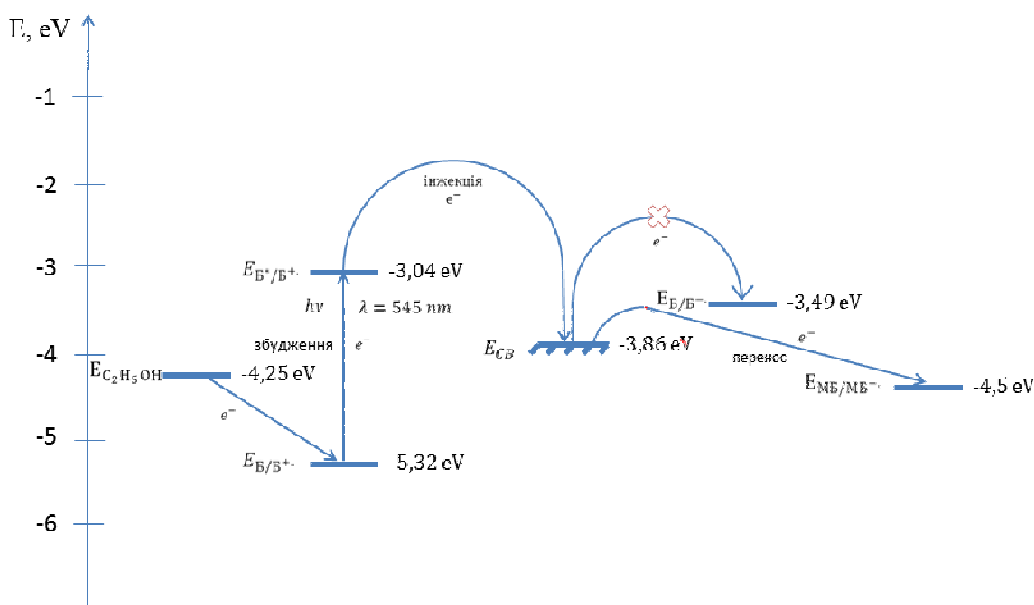


Рис. 5. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС TiO₂/Б/П та електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається барвником-сенсibilізатором

процеси, викликані дією світла, що поглинається карбоціаніновим барвником, дослідженим як сенсibilізатор.

Підводячи підсумок дослідженню, відзначимо, що одержано нові світлочутливі ГС, які містять напівпровідник і барвник-сенсibilізатор, на прикладі реакції відновлення метиленового блакитного вивчена їх фотокаталітична дія, охарактеризована енергетика електронних процесів при фотозбудженні світлом різних спектральних ділянок, і встановлено, як пов'язана фотокаталітична активність з тими взаємодіями, які виникають між компонентами у разі утворення ГС різного кількісного складу.

Література

1. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа / Под ред. М. Гретцеля. – М. : Мир, 1986. – 632 с.
2. 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 // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1994. – Т. 30, № 4. – С. 175–191.
3. Сенсibilізация сульфида кадмия цианиновыми красителями в фотокаталитических процессах получения водорода. / С. Я. Кучмий, А. В. Коржак, Н.Ф. Губа, С.В. Кулик, А.И. Крюков // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 370–374.
4. 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.
5. TiO₂/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.
6. Кобаса И.М. Фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиэпоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 46–49.
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. 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.
9. Nakata K. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. / K. Nakata, A. Fujishima // Journal of Photochem. and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13, № 3. – P. 169–189.
10. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications K. Nakata T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima // Electrochimica acta. – 2011. – Vol. 84. – P. 103–111.

Summary

Kobasa I. M., Kondratyeva I.V., Husyak N.B.

HETEROSTRUCTURES OF TiO₂ WITH POLYMETHINE DYES AS PHOTOCATALYSTS IN THE REACTION OF METHYLENE BLUE REDUCTION

A principle possibility of photocatalytic reduction of methylene blue by formaldehyde and the heterostructures based on TiO₂ and polymethine dye under exposure to the light that cannot be absorbed by the semiconductor has been proven. Details of influence of dye-sensitizer on photocatalytic activity of the heterostructures have been determined, a scheme and energetics of possible electronic processes were suggested.

Keywords: TiO₂, dye-sensitizer, heterostructure, photocatalytic activity.