

© 2013 Гусяк Н.Б.¹, Кобаса І.М.¹, Стефан Курек²¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича²Краківська політехніка імені Тадеуша Костюшки

ВПЛИВ ПРИРОДИ ПОЛІМЕТИНОВОГО БАРВНИКА НА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ТИТАНУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ КАЛІЙ ЙОДИДУ

Розроблено нові світлочутливі гетероструктури діоксиду титану з поліметиновими барвниками. Установлено, що вони є ефективними фотокаталізаторами процесу окиснення калій йодиду в умовах опромінювання видимим світлом у водному середовищі. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від вмісту барвника. Розглянено імовірний механізм і кінетику досліджуваного процесу.

Ключові слова: поліметиновий барвник, гетероструктура, калій йодид, процес окиснення, фотокаталітична активність

Вступ

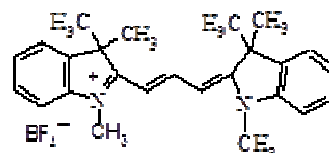
Питання сенсibilізації напівпровідників, зокрема діоксиду титану, до дії світла більш широкого спектрального діапазону займають у фотокаталізі важливе місце. Це пов'язано з тим, що створення ефективних фотокаталітичних систем, які чутливі до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуги спектра, стало би значним кроком на шляху до розв'язання глобальної проблеми перетворення й акумулювання сонячної енергії. Системи такого роду мають перспективи використання для синтезу цінних продуктів і знешкодження токсичних відходів, реєстрації інформації, зокрема з допомогою процесів несрібної фотографії, тощо [1–11].

Згідно з [1, 2] для виконання зазначених вище завдань перспективне створення фотоактивних гетероструктур – „фотокаталітичних блоків”, у яких барвник-сенсibilізатор (Б), нанесений на напівпровідник у потрібній кількості, покривається полімерною плівкою (П), яка запобігає його розчиненню і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Гетероструктури (ГС) такого типу, синтезовані згідно з [2–10], виявилися досить активними в фотокаталітичних процесах розкладу води та знебарвлення барвника метиленового блакитного. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків для проведення інших окисно-відновних реакцій, а також використання інших барвників як компонентів блоків.

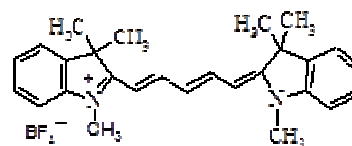
З цією метою нами дослідженні в фотокаталізі окиснення калій йодиду нові гетероструктури на основі діоксиду титану та поліметинових барвників.

Методика експерименту

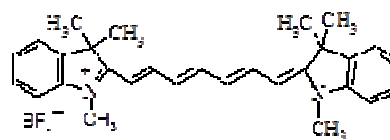
Для одержання світлочутливих гетероструктур П/Б/ТiO₂ використані: пірогенний діоксид титану Р25 (Degussa) з площею питомої поверхні S_{пит} = 50 м²/г та поліметинові катіонні барвники типу Б1–Б3, отримані згідно з [11] і полімер поліепоксипропілкарбазол.



Б1



Б2



Б3

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 (B/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, вони захищалися плівкою поліепокси-пропілкарбазолу, 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 калій йодид і ГС, опромінювали в фотореакторі (рис. 1) в умовах, які забезпечували відсутність УФ- та ІЧ- випромінювання, лампою денного світла потужністю 500 Вт.

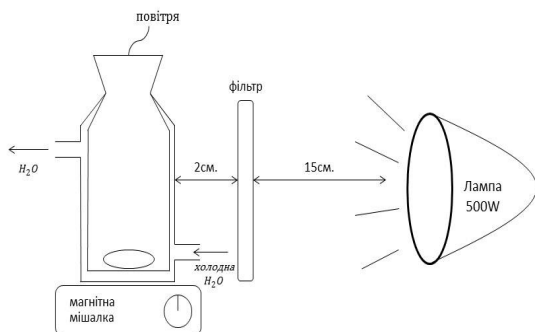


Рис. 1. Схема фотореактора для проведення реакції фотоокиснення калій йодиду

Світло різних спектральних ділянок виділяли за допомогою скляних світлофільтрів ЗС-2 ($\lambda = 480\text{--}590$ нм), КС-10 ($\lambda > 590$ нм), КС-17 ($\lambda > 650$ нм). Усі дослідження проводилися за температури 18 °С, яка підтримувалася за рахунок підводу – відводу до реактора холодної води та в темнових умовах.

Використовували 0,1 М розчин калій йодиду.

Результати та їх обговорення

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

Зіставлення спектрів поглинання досліджуваних барвників показує, що максимумами їх

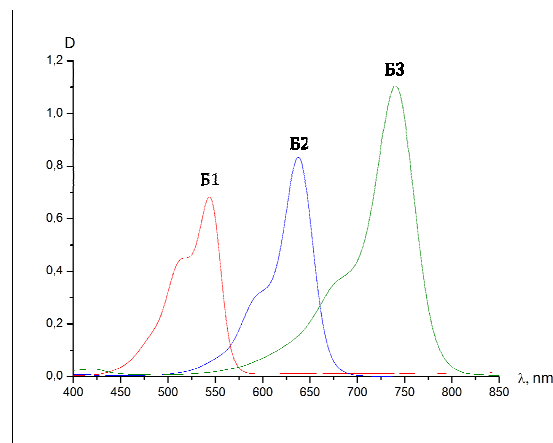


Рис 2. Спектри поглинання барвників Б1, Б2, Б3 у метанольному розчині ($C = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

поглинання зміщуються в довгохвильову область, а саме, збільшення довжини ланцюга симетричних поліметинових барвників на одну вініленову групу призводить до батохромного зсуву на 100 нм. Одержані експериментальні дані погоджуються з результатами досліджень авторів [12]. У праці [13], встановлено, що довжина поліметинового ланцюга є важливим структурним фрагментом органічних барвників. Збільшення його довжини – один зі способів отримання світлочутливих інтенсивно забарвлених сполук, а закономірності, що пов'язують спектральні властивості барвників з довжиною поліметинового ланцюга, важливі для цілеспрямованого одержання таких сенсibilізаторів. Згідно з [14], у барвників із більшою довжиною поліметинового ланцюга втрати енергії під час електронного збудження менші й розподіляються між великою кількістю π-зв'язків.

Дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші в результаті окиснення калій йодиду (рис. 3) показало, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda = 287$ нм і відповідає утворенню йонів J₃⁻, зростає зі збільшенням часу опромінювання. Імовірно, під час опромінювання йони J⁻ окиснюються до J₂, який за наявності у розчині надлишкових йонів J⁻ утворюють J₃⁻, що узгоджується з результатами [15].

Інтенсивність поглинання при $\lambda = 287$ нм пропорційна концентрації J₃⁻ йонів, а відповідно й кількості утвореного йоду, величину якої знаходимо зі спектрів поглинання, використовуючи калібрувальний графік, побудований за серією стандартних розчинів.

Кількість утвореного йоду r_{KI} у розчині калій йодиду розраховуємо за формулою:

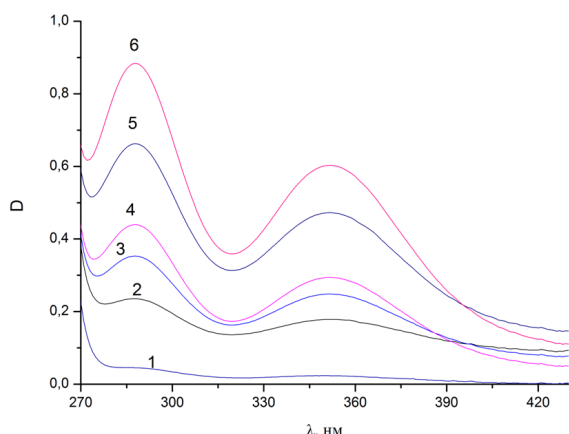


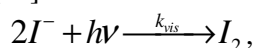
Рис 3. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П/БЗ/ТіО₂: 1 – без опромінення, 2–6, опромінення протягом 10, 30, 50, 70 і 100 хв відповідно

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

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

Для розуміння маршруту перебігу реакції окиснення калій йодиду, який відбувається без та за наявності опромінювання, варто розглянути механізм і кінетику утворення J_2 . Автори [16], досліджуючи процес окиснення калій йодиду за наявності кисню й озону, стверджують, що присутність йонів JO_3^- у розчині є результатом утворення йоду в присутності води. Однак жодна реакція між киснем і КІ не відбувається за відсутності опромінення. Присутній у розчині озон сприяє утворенню реакційно здатних частинок – водневого та гідроксильного радикалів (H^\bullet та OH^\bullet) з наступним утворенням інших окиснювальних частинок, таких як гідроген пероксид (HO_2^\bullet). Останній може реагувати з калій йодидом і призводити до збільшення кількості йоду.

Ефективність перебігу реакції утворення йоду зростає лінійно з часом опромінення, що вказує на нульовий порядок реакції. Під дією опромінення електрони переходять з основного стану у збуджений у молекулі калій йодиду, що призводить до утворення радикалу I^\bullet , який реагує з іншими I^- з утворенням молекули йоду, що узгоджується з описаним механізмом [17]:



де k_{vis} константа швидкості реакції, $h\nu$ – кількість світлового опромінення.

Автори [18] спостерігали експоненційне зростання кількості утвореного йоду від часу опромінення розчину, що вказує на реакцію псевдо першого порядку. У цьому випадку швидкість реакції окиснення калій йодиду може бути описана рівнянням [19]:

$$V_{I_2,vis} = k_{vis} I_{abs},$$

де: I_{abs} та k_{vis} – кількість поглинутих фотонів на одиницю об'єму розчину та константа швидкості реакції першого порядку, відповідно.

Звичайно, кількість випромінюваного світла не може дорівнювати кількості його поглиненого речовиною, навіть при постійному механічному перемішуванні в фотохімічній реакційній системі. Поглинання світлового випромінювання набагато інтенсивніше біля стінок реактора. Тому число фотонів, поглинутих одиницею об'єму розчину, залежить від одиниці об'єму та поверхні світлового опромінення, вказуючи на неоднорідність фотохімічної реакції.

Об'єм розчину $V = S \cdot l$, де S – площа поверхні, яка опромінена світлом, l – відстань від джерела світла до розчину. Якщо поглинене світло дорівнюватиме випроміненому в одиниці об'єму розчину Vdl ($Vdl = Sdl$; де l – довжина шляху світла), кількість фотонів поглинутих на одиницю об'єму виражається [20]:

$$I_{abs,l} = \frac{(I_{l,0} - I_{l,t})S}{Sdl} = I_{l,0}\alpha[KI],$$

де: $I_{l,0}$, $I_{l,t}$ – інтенсивність світла при довжині шляху l та $l+dl$ відповідно і $\alpha[KI]$ – коефіцієнт адсорбції розчину калій йодиду певної концентрації відповідно. У негомогенних системах, густина фотонів може зростати експоненційно з довжиною шляху світла l . Інтенсивність світла може бути виражена як:

$$I_{l,0} = I_0 \exp(-\alpha[KI]l).$$

Отже, швидкість реакції утворення йоду під дією світлового випромінювання може бути описана виразом:

$$V_{I_2,l} = k_{vis} I_{abs,l} = k_{vis} I_0 \alpha[KI] \exp(-\alpha[KI]l).$$

У даній реакційній системі кількість утвореного йоду пропорційна до кількості калій йодиду, витраченого в реакції. Тому концентрація калій йодиду може бути описана як залежність від часу опромінення:

$$[KI] = [KI]_0 - A[I_2],$$

де: $[KI]_0$ початкова концентрація калій йодиду, $[I_2]$ кількість утвореного йоду внаслідок перебігу реакції, A – коефіцієнт пропорційності.

Отже, швидкість фотохімічної реакції зменшується експоненційно зі зростанням кількості йоду.

З іншого боку, фотохімічна реакційна система за умови доброго перемішування може розглядатися як гомогенна система. У цьому випадку кількість поглинутих фотонів кожною частинкою приймаємо однаковою, і тоді кількість фотонів, поглинутих одиницею об'єму, визначаємо згідно з рівнянням [21]:

$$I_{abs} = \frac{(I_0 - I)S}{SL} = I_0\alpha[KI],$$

де: I та I_0 – інтенсивність поглиненого і падаючого світла, відповідно.

Швидкість реакції окиснення калій йодиду в гомогенній системі може бути подана:

$$v_{I_2,vis} = k_{vis}I_0\alpha[KI].$$

Відповідно, взаємозв'язок між швидкістю реакції та кількістю утвореного йоду може бути описаний як:

$$v_{I_2,vis} = k_{vis}I_0\alpha[KI]_0 - Ak_{vis}I_0\alpha[I_2],$$

тобто швидкість фотохімічної реакції зростає лінійно зі збільшенням кількості йоду.

Дослідження процесу окиснення калій йодиду за участі діоксиду титану та гетероструктур на його основі показало (рис. 4, кр. 1), що при опроміненні реакційної суміші: 0,1 М розчин KI – TiO_2 протягом 50 хв, кількість йоду, яка утворилася, – незначна. Додавання до реакційної суміші замість діоксиду титану ГС П/Б1/ TiO_2 призводить до

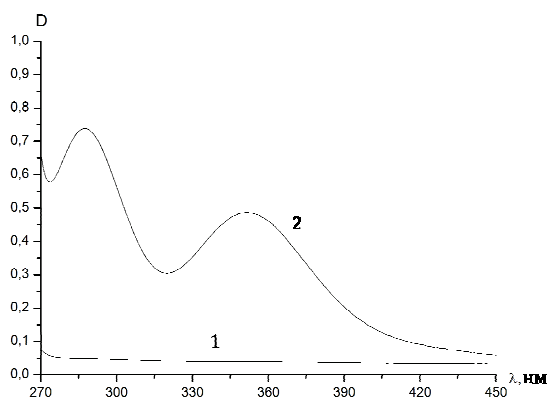


Рис. 4. Спектри поглинання розчинів під час окиснення калій йодиду у присутності: 1 – TiO_2 , 2 – гетероструктури П/Б3/ TiO_2 . Час опромінення 80 хв.

значного зростання кількості йоду (рис. 4, кр.2). Природно, що TiO_2 може каталізувати фотопроцес тільки під дією УФ випромінювання ($\lambda = 390-400$ нм), тоді як ГС П/Б1/ TiO_2 під час опромінення реакційної суміші видимим світлом. Процес окиснення калій йодиду, який при цьому відбувається, є результатом дії гетероструктур. Дослідження показали, що під час заміни ГС на TiO_2 реакція практично не проходить.

Швидкість реакції окиснення калій йодиду, величину якої використовували для кількісної характеристики фотокаталітичної активності гетероструктур, визначали, розраховуючи коефіцієнт нахилу прямої у програмі Excel (рис. 5).

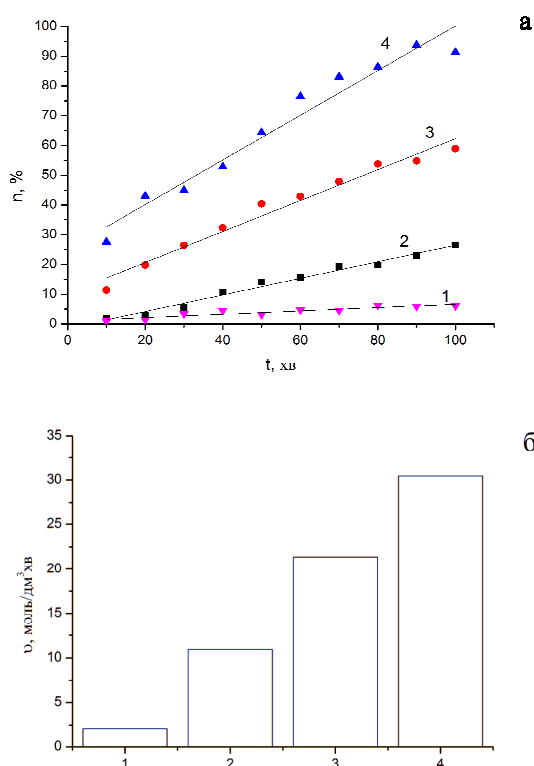


Рис. 5. Кількість (а) і діаграма швидкості (б) утворення йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/ TiO_2 , 2 – П/Б1/ TiO_2 , 3 – П/Б2/ TiO_2 , 4 – П/Б3/ TiO_2

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. 6).

Зіставлення швидкості реакції та кількості утвореного йоду показує, що барвник сенсибілізує фотокаталізатор до дії видимого світла, яке не поглинається TiO_2 . При цьому зі зростанням вмісту барвника, яке призводить

до повнішого поглинання світла джерела, кількість утвореного йоду підвищується. Наступне падіння його при збільшенні кількості барвника, можливо, пов'язане з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електрона на межу поділу, де відбувається його взаємодія з каталізатором.

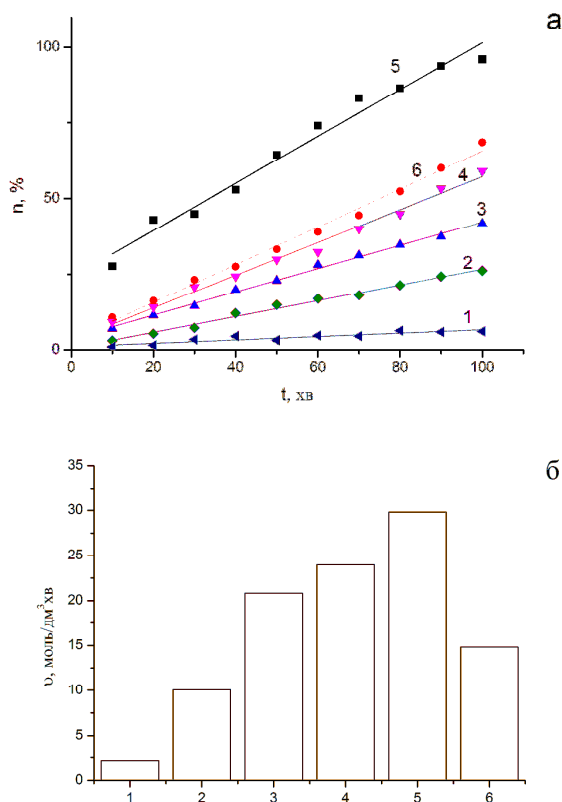


Рис. 6. Кількість (а) і діаграма швидкості утворення йоду в реакції окиснення калій йодиду (б) залежно від концентрації барвника в гетероструктурі П/БЗ/ТiO₂ (мг/г): 1 – П/ТiO₂; 2 – 0,019; 3 – 0,094; 4 – 0,188; 5 – 0,94 і 6 – 1,88

Схема реакції фотокаталітичного окиснення калій йодиду з утворенням йоду подана на рис. 7.

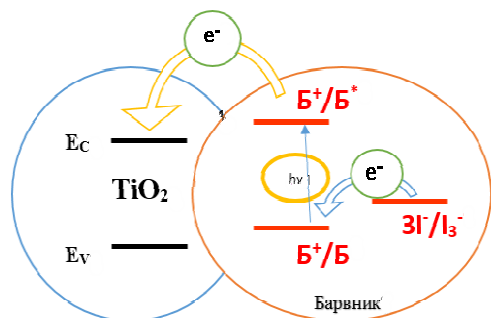
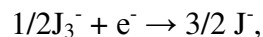
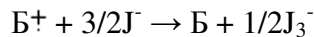
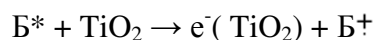
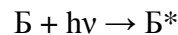


Рис. 7. Схема реакції за участі ГС ТiO₂/Б/ПЕПК та калій йодиду у водному розчині

Імовірна схема реакції окиснення калій йодиду:



що угоджується з результатами отриманими авторами [22].

Висновки

Створені нові гетероструктури, що складаються з TiO₂, поліметинового барвника-сенсibilізатора та поліепоксипропілкарбазолу. 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 барвників-сенсibilізаторів.

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. Сенсibilізація сульфіда 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.
3. Кобаса И. М. фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиепоксипропилкарбазолом / И. М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 46–49.
4. 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.
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. Synthesis and properties of new TiO₂-containing systems for photodegradation of organic substances / G. A. Voronova, M. P. Fedotova [and others] // Book of Abstract of Sixth International Conference on Inorganic Materials. Dresden: Elsevier. – 2008. – P. 3–75.
 7. 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.
 8. 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.
 9. Kobasa I., Kondratyeva I., Husyak N. 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.
 10. Gusiak N. Organic dye sensitizers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / Nataliia Gusiak, Igor Kobasa, Stefan S. Kurek // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2011. – Vol. 108, № 20. – P. 59–73.
 11. Ищенко А. А. Структура и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Усп. химии. – 1991. – Т. 60, № 8. – С. 1708–1743.
 12. 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.
 13. 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.
 14. Джеймс Т. Теория фотографического процесса / Т. Джеймс. – Л.: Химия, 1980. – 672 с.
 15. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
 16. Мейсон С. Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул / С. Ф. Мейсон // Химия синтетических красителей [Под ред. К. Венкатарамана]. – Л.: Химия, 1974. – Т. 3. – С. 1817–1869.
 17. A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system / S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, H. Mitome // Ultrason. Sonochem.. – 2003. – Vol. 10, № 3. – P. 149–156.
 18. Reactive up take of ozone on solid potassium iodide / M. A. Brown, J. T. Newberg, M. J. Krisch [and others] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 14. – P. 5520–5525.
 19. Schllowitz A. M. State-specific production of electronically excited potassium atoms in the ultraviolet photolysis of KI / A. M. Schllowitz, J. R. Wlesensfeld // J. Phys. Chem.. – 1983. – Vol. 87, № 12. – P. 2194–2198.
 20. Sonolytic photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions / C. Berberidou, I. Poullos, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos // App. Catal. B: Environ.. – 2007. – Vol. 74, № 1–2. – P. 63–72.
 21. Coxon J.M., Halton B Organic photochemistry / James Morris Coxon, Brian Halton. – London, Cambridge University Press, 1974. – 196 p.
 22. Smestad G. P. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalline energy converter / Greg P. Smestad, Michael Gratzel // J. Chem. Ed.. – 1998. – Vol. 75, № 6. – P. 752–756.

Summary

Gusiak N.B. Kobasa I.M. , Kurek S.

AN INFLUENCE OF THE POLYMETHINE DYE NATURE ON PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF THE TITANIUM DIOXIDE BASED HETEROSTRUCTURES IN THE REACTION OF POTASSIUM IODIDE OXIDATION

New light-sensitive heterostructures of titanium dioxide with polymethine dyes have been developed and their high efficiency in the aqueous-phase photocatalytic oxidation of potassium iodide under the visible light irradiation was found. The dependencies of the photocatalytic activity of the heterostructures on the dye content have been found and interpreted. Possible mechanism and kinetics of this process were analyzed.

Kew words: polymethine dye, heterostructure, potassium iodide, oxidation process, photocatalytic activity