

© Кобаса І. М.¹, Воробець М. М.¹, Сема О. В.¹, Кропельницька Ю. В.², 2019¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича²Буковинський державний медичний університет

НОВІ СВІТЛОЧУТЛИВІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ TiO₂ І МЕРОЦІАΝІНОВОГО ПОЛІМЕТИНОВОГО БАРВНИКА

Установлено вплив структури ряду мероціанінових барвників (Б) на їх спектральні й електрохімічні характеристики. Методом циклічної вольтамперометрії визначено їх потенціали окиснення та відновлення. Розраховано значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO досліджуваних барвників і зроблено прогноз щодо можливості використання їх як сенсibiliзаторів титан(IV) оксиду. Досліджена фотокаталітична активність гетероструктур Б/TiO₂ в реакції відновлення метиленового блакитного формальдегідом у різних умовах опромінення і при різних концентраціях барвника. Запропоновано пояснення знайденим закономірностям.

Ключові слова: мероціаніновий барвник, сенсibiliзація, гетероструктура, титан(IV) оксид, метиленовий блакитний, фотокаталітична активність.

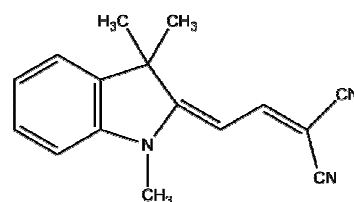
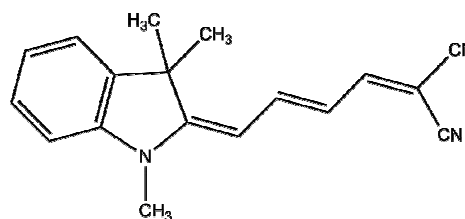
Вступ

Напівпровідникові матеріали, які володіють фотокаталітичними властивостями, посідають серед функціональних матеріалів важливе місце у зв'язку з можливістю створення на їх основі нових світлочутливих систем перетворення й акумулювання сонячної енергії [1], знешкодження токсичних відходів виробництва [2], розробки нетрадиційних методів малотоннажного синтезу цінних речовин [3] тощо. Однак широкій практичній реалізації зазначених вище можливостей перешкоджають низькі к.к.д. використання світла та квантові виходи фотопроцесів. Тому пріоритетними залишаються дослідження спрямовані на створення матеріалів з поліпшеними властивостями, зокрема таких, які чутливі до дії світла видимої і ближньої ІЧ-смуги спектра [4–9]. Спосіб сенсibiliзації, який зазвичай застосовується та полягає в додаванні барвників до реакційної суміші, має недоліки, які проявляються тоді, коли барвник погано сорбується на напівпровіднику і добре розчиняється в реакційній суміші. В цьому випадку для зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги в бік адсорбції необхідні великі концентрації барвника в розчині, а це призводить до значного ефекта внутрішньої світлофільтрації. Щоб усунути цей недолік, у праці [10] запропоновано створення гетероструктур (ГС), у яких барвник, нанесений на напівпровідник у потрібній кількості, покривається полімерною плівкою, яка запобігає розчиненню барвника і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Гетероструктури такого типу виявилися досить активними в фотокаталітичних

процесах розкладу води [11], відновлення метиленового блакитного [12], окиснення йодид іонів [13]. Безумовно, важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibiliзованих фотокаталітичних блоків з використанням інших барвників як компонентів блоків. З цією метою нами синтезовані та досліджені в фотокаталітичному процесі відновлення метиленового блакитного (МБ) нові ГС на основі TiO₂ і мероціанінових барвників Б1–Б3 з різною довжиною поліметинового ланцюга (рис. 1).

Методика експерименту

Для одержання світлочутливих ГС П/Б/TiO₂ використані: титан(IV) оксид P25 (Degussa), полімер поліепоксипропілкарбазол (П) та мероціанінові барвники (Б1–Б3) [14].

Б1 (λ_{\max} =432 нм)Б2 (λ_{\max} =524 нм)

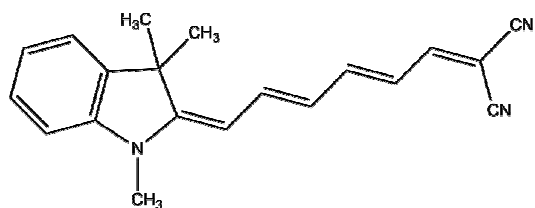
Б3 ($\lambda_{\max}=605$ нм)

Рис. 1. Структурні формули мероціанінових барвників

Електронну структуру досліджуваних мероціанінових барвників можна контролювати, змінюючи електронно-донорну здатність кінцевих груп і довжину поліметинового ланцюга. Мероціаніни – системи з внутрішньо-молекулярним перенесенням заряду між кінцевими донорними та акцепторними групами через кон'юговані зв'язки поліметинових ланцюгів. Завдяки здатності суттєво змінювати дипольний момент при електронному збудженні мероціаніни мають широкий спектр люмінесцентних і нелінійних оптичних властивостей [15].

Світлочутливі ГС Б/ТiO₂, які склалися з барвника-сенсibilізатора і напівпровідника, отримували шляхом обробки дисперсії TiO₂ з площею питомої поверхні $S_{\text{ВЕТ}}$ 50 м²/г ацетонітлильним розчином барвника при кімнатній температурі з наступним повільним видаленням розчинника. З метою захисту барвника від вимивання з гетероструктур у середовищах, які добре його розчиняють, наприклад у спиртових, ці матеріали захищалися плівкою полімеру поліепоксипропілкарбазолу, яка носилася із бензенових розчинів цього полімеру. Установлено, що при вмісті полімеру на TiO₂ 0,02–0,2 мг/г плівка

запобігає вимивання барвника із гетероструктури і не заважає перебігу електронних процесів між розчинником, напівпровідником і адсорбованим на ньому барвником [10]. Завдяки захисту від дії розчинника отримано гетероструктури з широким вмістом барвника, включаючи концентрації, при яких можливе утворення полімолекулярних шарів.

Електрохімічні дослідження проводили з використанням приладу BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) згідно з методикою [13]. Фотокаталітичну активність (ФА) гетероструктур визначали за швидкістю знебарвлення розчину МБ, яке відбувається в результаті його фотокаталітичного відновлення формальдегідом (Ф) згідно з [7]. Як джерела світла використовували лампу ДРТ-230 і лампу розжарювання потужністю 500 Вт. Світло різних спектральних ділянок виділяли за допомогою світлофільтрів.

Результати досліджень та їх обговорення

Потенціали окиснення та відновлення барвників, які знаходили з циклічних вольт-амперних кривих, представлені на рис. 2 і використано для прогнозування фотокаталітичної активності ГС Б/ТiO₂ та розробки фізико-хімічних підходів до дизайну нових фотокаталітичних систем з розширеним діапазоном світлочутливості.

Відомо [16], що необхідна умова функціонування будь-якої фотокаталітичної системи – відповідність енергетичних параметрів компонентів, при якій електронні процеси, індуквані світлом, термодинамічно

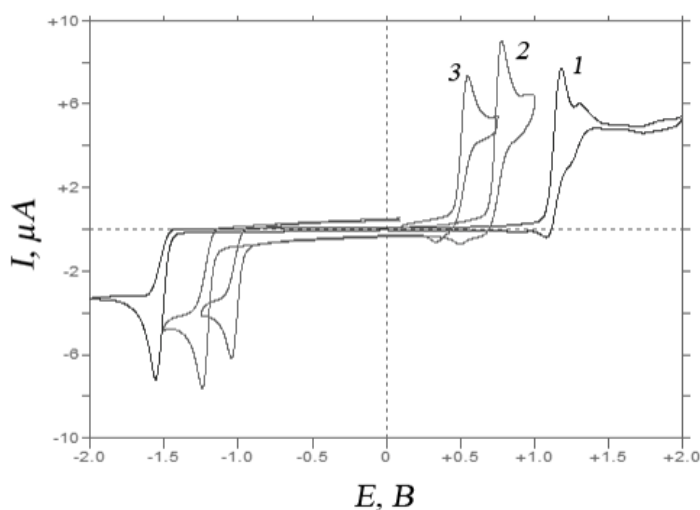
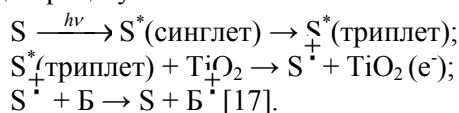


Рис. 2. Циклічні вольт-амперні криві електродних процесів за участю барвників Б1–Б3

дозволені і характеризуються достатньою рушійною силою. У випадку ГС, які складаються з TiO_2 і барвника, ця вимога повинна виконуватися як в умовах поглинання світла тільки барвником, так і у випадку фотозбудження напівпровідникового компоненту гетероструктури. Для того, щоб відбувся процес переносу електрона від барвника-сенсibilізатора у збудженому стані в зону провідності напівпровідника, нижчий вільний рівень сенсibilізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника. На рис. 3 подана схема процесів переносу електрона під час процесу сенсibilізації [17].

Загальна схема механізму сенсibilізації охоплює фотозбудження барвника, перенесення електрона, звичайно з триплетного стану в зону провідності напівпровідника та регенерації барвника в основному стані шляхом захоплення електрона в розчині катіон-радикалом, який утворився на початковій стадії процесу:



Можливий й інший механізм сенсibilізації, який полягає у перенесенні дірки від фотозбудженого барвника у валентну зону напівпровідника (рис. 3 б). Такий процес слугує основою роботи сонячної комірки з плівковим фотокатодом із нанодисперсного оксиду нікелю р-типу, в якого валентна зона знаходиться в електрохімічній шкалі потенціалів досить високо ($E_{\text{CB}} = -3,0$ eV, $E_{\text{VB}} = +0,5$ eV) [18].

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів LUMO та НОМО барвників Б1–Б3, отриманих зі спектральних та електрохімічних даних згідно з методикою, поданою у [13]. Величини енергетичних рівнів НОМО та LUMO барвників використано для розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і ГС при дії світла.

На основі вимірних потенціалів окиснення та відновлення барвників-сенсibilізаторів побудовано енергетичні діаграми розташування їх енергетичних рівнів відносно електрофізичних характеристик титан(IV) оксиду. На рис. 4 подано положення енергетичних рівнів барвників Б1–Б3 відносно зони провідності та валентної зони TiO_2 . Розгляд їх показав, що потенціали окиснення молекул

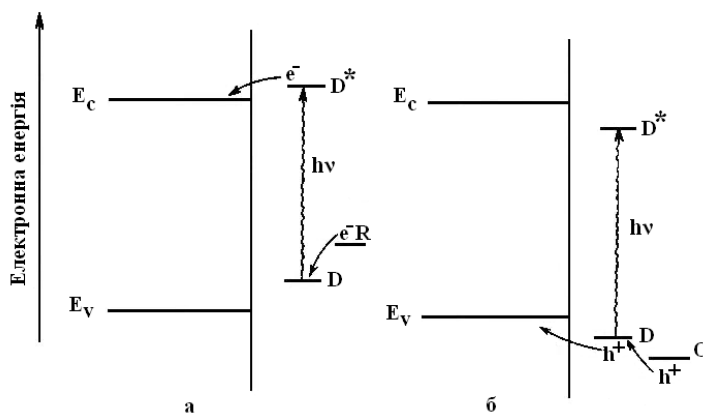


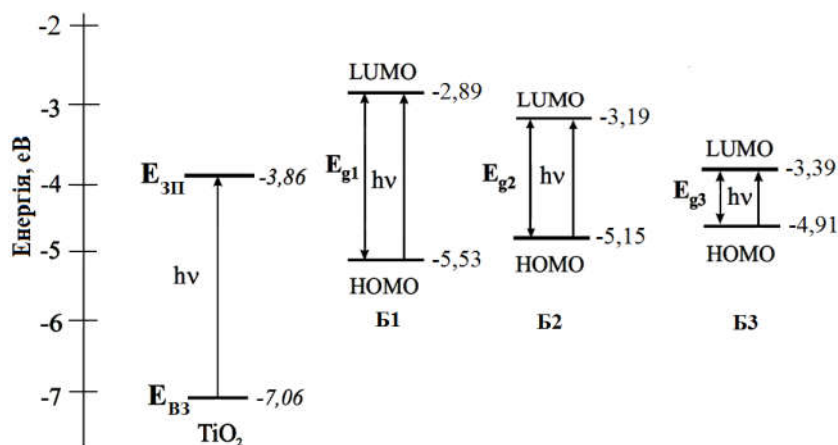
Рис. 3. Механізм сенсibilізації барвниками у напівпровідниках. Збуджена молекула барвника виступає як: а) донор електронів ($D^* \rightarrow D^{\dot{+}} + e^-$) або б) акцептор електронів ($D^* \rightarrow D^{\dot{-}} + h^+$)

Таблиця 1

Спектральні й електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) барвників Б1–Б3.
 ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та потенціалами окиснення і відновлення

Барвник	Спектральні дані		Електрохімічні дані		Енергії НОМО і LUMO		Різниця енергій ΔE , eV	E_g , eV
	λ_{max} , нм	$E_{h\nu}$, eV	$E_{1/2 \text{ox}}$, В	$E_{1/2 \text{red}}$, В	$E_{\text{НОМО}}$, eV	E_{LUMO} , eV		
			відносно с.в.е.		відносно E_{ox}	відносно E_{red}		
Б1	432	2,87	1,091	-1,555	-5,531	-2,885	0,22	2,65
Б2	524	2,37	0,708	-1,249	-5,148	-3,191	0,41	1,96
Б3	605	2,05	0,471	-1,047	-4,911	-3,393	0,53	1,52

* E_{B3} і E_{B1} для TiO_2 при pH 7 дорівнюють: -7,06 eV і -3,86 eV відповідно

Рис. 4. Діаграма розташування енергетичних рівнів НОМО і ЛУМО барвників Б1–Б3 та TiO_2

барвників-сенсibilізаторів у електронно-збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташовані вище, ніж потенціал зони провідності TiO_2 . Отже, процеси інжекції електронів у зону провідності TiO_2 – термодинамічно дозволені, що забезпечує можливість сенсibilізації напівпровідника досліджуваними барвниками.

Результати визначення фотокаталітичної активності гетероструктур П/Б3/ TiO_2 показують, що її величина залежить від концентрації барвника і умов опромінення (табл. 2).

Таблиця 2
Фотокаталітична активність ГС П/Б3/ TiO_2 при різному вмісту барвника та дії світла різних спектральних ділянок

Вміст барвника в ГС, мг/г	ФА, мг/мл·хв	
	$\lambda < 400 \text{ нм}$	$\lambda = 605 \text{ нм}$
без барвника	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0
0,02	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
0,10	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
0,20	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
1,00	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
2,00	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$

Установлено, що в умовах опромінення світлом, яке поглинається лише барвником, у зразках з концентрацією 0,02–0,20 мг/г фотокаталітична активність збільшується, а при переході до зразків з концентрацією 1,00–2,00 мг/г – зменшується. Така екстремальна залежність фотокаталітичної активності від кількісного складу гетероструктур, на наш погляд, є результатом дії двох протилежно спрямованих змін. З одного боку, завдяки поліпшенню умов поглинання світла зі зростанням вмісту барвника стає більше збуджених молекул, які залучаються у процес сенсibilізації. Це призводить до більш

високої фотокаталітичної активності. Причиною зменшення фотокаталітичної активності при нанесенні на напівпровідник більших концентрацій барвника, імовірно, є утворення полімолекулярних шарів молекул барвника. Під час нанесення кожної нової порції барвника вони віддаляються від поверхні напівпровідника і взаємодія з ним послаблюється. Це призводить до зменшення імовірності захоплення електронів зоною провідності, і через можна очікувати погіршення ефективності функціонування фотокаталізаторів-гетероструктур. В умовах, коли дія цього фактору стає превалюючою, збільшення фотокаталітичної активності, яке зумовлене кількісною зміною складу гетероструктур, повинно змінитися її зменшенням. Дане припущення повністю підтверджено експериментально (табл. 2).

Зовсім інша залежність спостерігається у випадку опромінення гетероструктур світлом, яке поглинається напівпровідником. Як видно з даних табл. 2, фотокаталітична активність гетероструктур монотонно знижується зі зростанням вмісту сенсibilізатора. Імовірно, досліджуваний мероціаніновий барвник, конкуруючи з метиленовим блакитним, може частково захоплювати електрони зони провідності, а це призводить до дезактивації фотозбудженого напівпровідника шляхом непрямой електронно-діркової рекомбінації. Зі зростанням кількості барвника-сенсibilізатора на напівпровідникових частинках процес дезактивації посилюється і все більше пригнічує реакцію відновлення метиленового блакитного.

Отже, досліджено спектральні й електрохімічні властивості ряду мероціанінових барвників. Показана можливість застосування

їх як сенсibilізаторів титан(IV) оксиду. Визначено області світлочутливості ряду барвників та їх редокс-потенціали у збудженому стані. Установлено, що вони достатні для здійснення сенсibilізації шляхом перенесення електронів у зону провідності TiO₂. Створено нові світлочутливі гетероструктури на основі TiO₂, сенсibilізованого мероціанінами. Встановлена їх активність як фотокаталізаторів реакції відновлення метиленового блакитного при опромінюванні світлом, яке поглинається напівпровідником і барвником-сенсibilізатором.

Автори вдячні д.х.н., проф., член-кореспонденту НАН України Іщенко О.О. (Інститут органічної хімії НАН України) за наданий для дослідження барвник.

Література

1. Sensitization of TiO₂ by a symmetric anionic polymethine dye with three conjugated chromophores / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva, L.I. Odosiy, Y.V. Kropelnytska // Res. Chem. Intermed. – 2019. – Vol.45, №8. – P.4043–4052.
2. Degradation of benzene on TiO₂/SiO₂/Bi₂O₃ photocatalysts under UV and visible light / Ch. Ren, W. Qiu, H. Zhang [at all.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2015. – Vol.398. – P.215–222.
3. Photoelectrochemical Cells Based on Dye Sensitization for Electricity and Fuel Production / N. Vlachopoulos, A. Hagfeldt // Chimia. – 2019. – Vol.73, №11. – P.894–905.
4. Sensitization of TiO₂ by a symmetric cationic polymethine dye for the photocatalytic reduction of methylene blues / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva, Y.V. Kropelnytska // Funct. mater. lett. – 2019. – Vol.12, №3. – P.1950038–1950043.
5. Electronic structure of merocyanine dyes derived from 3*H*-indole and malononitrile in the ground and excited states: DFT/TD-DFT analysis / A.V. Kulinich, A.A. Ishchenko // Comput. and Theoret. Chem. – 2019. – Vol.1154. – P.50–56.
6. Sensitizing of Semiconducting Photocatalysts by Cyanine Pigment with Two Conjugated Chromophores / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva // Pol. J. Chem. – 2008. Vol.82. P.1639–1648.
7. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I.M. Kobasa // Funct. mater. – 2003. – Vol.10, № 2. – P.276–280.
8. Molecular Engineering of Simple Metal Free Organic Dyes Derived from Triphenylamine for Dye-Sensitized Solar Cell Applications / P. Ferdowsi, Y. Saygili, F. Jazaeri [et all.] // ChemSusChem. – 2020. – Vol.13, №1. – P.212–220.
9. Photosensitization of titanium dioxide with 4'-dimethylaminoflavonol / I. Kondratyeva, Ł. Orzeł, I. Kobasa [at all.] // Mater. sci. semicond. proces. – 2016. – Vol.42, Part 1. – P.62–65.
10. Сенсibilізація сульфiда кадмiя цианiновими красителями в фотокаталітичних процесах получення водороду / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – 31, №6. – С.370–374.
(Sensibilizacija sul'fida kadmija cianinovymi krasiteljami v fotokataliticheskikh processah poluchenija vodoroda / S.Ja. Kuchmij, A.V. Korzhak, N.F. Guba i dr. // Teoret. i eksperim. himija. – 1995. – 31, N 6. – С.370–374.)
11. Physico-chemical aspects of the application of 'semiconductor-conducting polymer-dye' type heterostructures in photocatalytic systems for light energy conversion / V. Pokhodenko, N. Guba, A. Krjukov [et all.] // Funct. mater. – 1998. – Vol.5, №3. – P.387–390.
12. Sensitizing of TiO₂ with a merocyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva, Yu.V. Kropelnytska // Funct. mater. lett. – 2018. – Vol.11, №1. – P.1850017–1850022.
13. Гусяк Н.Б. Гетероструктури TiO₂ з поліметиновими барвниками різної будови: спектральні й електрохімічні характеристики та фотокаталітична активність в реакції окиснення калій йодиду // Наук. вісник Чернівецького ун-ту: Збірник наукових праць. – 2014. – Вип. 683 : Хімія. – С.53–59.
(Ghusjak N.B. Gheterostruktury TiO₂ z poli-metynovymu barvnykamy riznoji budovy: spektraljni j elektrokhimichni kharakterystyky ta fotokatalitychna aktyvnistj v reakciji oksynennja kalij jodydu // Nauk. visnyk Cherniveckjogho universytetu: Zbirnyk naukovykh pracj. – 2014. – Vyp. 683 : Khimija. – S. 53–59.)
14. Modern achievements in the field of polymethine dyes of A.I. Kiprianov's school /

- O.O. Ishchenko, Y.I. Slominskii, O.I. Tolmachev // *J. Org. and Pharmac. Chem.* – 2009. – Vol.7, №3. – P.3–24.
15. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kuvshinski N.G. *Photonics of the Molecular Semiconducting Composites Based on Organic Compounds* (Kiev, Naukova Dumka, 2005).
16. Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles / E. Borgarello, J. Kiwi, M. Graetzel [et all.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 1982. – Vol.104, №11. – P.2996–3002.
17. Photosensitized processes in dicarbocyanine dyes induced by energy transfer: delayed fluorescence, trans→ cis isomerization and electron transfer / A.K. Chibisov, S.V. Shvedov, H. Gerner / *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.* – 2001. – Vol.141, №1. – P.39–45.
18. Dye-sensitized nanostructured p-type nickel oxide film as a photocathode for a solar cell / J. He, H. Lindstrom, H. Hagfeldt [et all.] // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol.103, №4. – P.8940–8943.

Summary

Kobasa I. M., Vorobet's M. M., Sema O. V., Kropelnytska Yu. V.

NEW LIGHT-SENSITIVE MATERIALS BASED ON TiO₂ AND MEROCIANIN POLYMETINE DYE

The influence of the structure of a number of merocyanine dyes (D), which differ in the length of the polyethylene chain on one vinyl group, on their spectral, electrochemical and energy characteristics is established. Cyclic voltammetry determines their oxidation and reduction potentials. The values of the HOMO and LUMO energy levels of the studied dyes from spectral and electrochemical data were calculated. It is shown that the obtained values of the potentials of the energy levels of the dyes differ little (the energy difference ranges from 0,22–0,53 eV). The possibility of using merocyanins as sensitizers of titanium(IV) oxide and the creation of photosensitive heterostructures has been made. In order to investigate the possibility of using the merocyanin dyes under study as TiO₂ sensitizers, the energy of the «semiconductor – dye – reagents» systems was considered. For this purpose, we compared the redox characteristics of merocyanine dyes with the electrophysical parameters of titanium(IV) oxide, as well as the redox characteristics of the reaction participants. It is established that in such systems the processes of photon transfer of the electron from the dye to the semiconductor are necessary for sensitization, and the regeneration of the original form of the sensitizers by the action of the reducing agent on the cation radicals formed is thermodynamically allowed. The conclusion about the possibility of using the studied merocyanines as effective sensitizers was confirmed by the results of the study of the photocatalytic activity of D/TiO₂ heterostructures in the reaction of methylene blue formaldehyde recovery under different irradiation conditions and at different dye concentrations. The explanation for the found laws is offered. Scientific approaches to the production of new photosensitive systems with an expanded range of photosensitivity and a given level of photocatalytic activity have been developed.

Key words: merocyanine dye, sensitization, heterostructure, titanium(IV) oxide, methylene blue, photocatalytic activity.