© Кобаса І. М., 2019

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ НАНОДИСПЕРСНОГО TiO_2
І БІНАРНИХ СИСТЕМ $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$,
СЕНСИБІЛІЗОВАНИХ ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ,
ЯК ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ РЕДОКС-ПРОЦЕСІВ**

Створено нові світлочутливі гетероструктури (ГС), які містять титан(IV) оксид і системи на його основі, сенсibilізовані симетричним аніонним барвником з трьома смугами поглинання (Б). З'ясовано залежності спектральних, електрохімічних та енергетичних характеристик поліметину від його структури. На основі результатів 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 та систем $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$ і $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$. Визначена фотокаталітична активність (ФА) гетероструктур у реакціях відновлення метиленового блакитного та окиснення йодид-іонів від концентрації барвника та умов опромінення.

Ключові слова: сенсibilізація, гетероструктура, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$, поліметиновий барвник, фотокаталітична активність.

Вступ

Системи з підвищеною ефективністю фотокаталітичної дії відрізняються від простих тим, що у них, крім основних компонентів (фотокаталізатора і реагентів), присутні один або декілька компонентів з різноманітними функціями. Одна із таких функцій – сенсibilізація напівпровідникового фотокаталізатора до випромінювання з більшою довжиною хвилі, розділення фотогенерованих зарядів і каталіз темнових стадій фотокаталітичного процесу. Як додаткові компоненти переважно використовуються барвники або інші інтенсивно забарвлені речовини, які здатні вступати у зворотні окисно-відновні реакції [1].

Для систем, які можуть використовуватися для перетворення й акумулювання сонячної енергії, необхідна сенсibilізація широкозонних напівпровідників до сонячного світла видимого та ІЧ-діапазонів, яке проникає через атмосферу [2]. Спосіб сенсibilізації, який застосовується і полягає у додаванні барвників до реакційної суміші, має недоліки. Один із них проявляється тоді, коли барвник погано адсорбується на напівпровіднику і добре розчиняється у реакційній суміші. У таких системах безпосередньо з фотокаталізатором взаємодіє лише невелика частина барвника. Це створює кінетичні утруднення під час перебігу електронних процесів, викликаних дією світла. Для зміщення адсорбційно-десорбційної рівноваги у бік адсорбції необхідні великі концентрації барвника у

розчині, що призводить до значного ефекта внутрішньої світлофільтрації. Процес перенесення електрону або дірки між фотокаталізатором і барвником у таких умовах проходить недостатньо швидко, що знижує ефективність всього фотокаталітичного перетворення. Щоб усунути цей недолік, у праці [3] було запропоновано створення гетероструктур (фотокаталітичних блоків), у яких барвник, нанесений на напівпровідник у потрібній кількості, покриваються полімерною плівкою, яка запобігає розчиненню барвника і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Знаходячись на поверхні частинок напівпровідника, під час опромінення барвник легко вступає в електронні взаємодії з фотокаталізатором, забезпечуючи при цьому високу ефективність процесу. Фотокаталітичні блоки на основі гетероструктур Б/ TiO_2 , які містять як барвники-сенсibilізатори катіонні [4], аніонні [5], мероціанінові [6], цвітеріонні [7] з одним хромофором, ціанінові з двома [8] та поліметини з трьома [9] спряженими хромофорами, виявилися активними у фотокаталітичних процесах відновлення метиленового блакитного, окиснення йодид-іонів, одержання водню із водно-спиртових сумішей [3]. Важливо з'ясувати, наскільки такий підхід до створення ефективних світлочутливих систем має загальний характер і встановити можливість застосування його для створення сенсibilізованих фотокаталітичних блоків з використанням інших напівпровідників та барвників як компонентів блоків. З

цією метою нами синтезовані та досліджені у фотокаталізі відновлення метиленового блакитного й окиснення йодид-іонів нові гетероструктури на основі нанодисперсного титан (IV) оксиду та систем $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$, сенсibilізованих нещодавно отриманим поліметиновим барвником з трьома спряженими хромофорами на основі сильного електроноакцептора – тетранітрофлуорена [10, 11].

Методика експерименту

Для одержання світлочутливих гетероструктур використано симетричний аніонний барвник 9-езеніл-2,4,5,7-тетранітро-[2-(2,4,5,7-тетранітро-9Н флуорен-9-езеніл) пропіліден] триетиламонію 9-Н-флуорен [11], графічна формула якого подана на рис. 1, TiO_2 (Degussa P25), системи $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$, а також бензеновий розчин полімеру – поліепоксипропілкарбазолу (П), плівка якого запобігає вимиванню барвника із гетероструктури, не заважаючи при цьому перебігу електронних процесів на межі поділу „ГС – розчин”.

Рис. 1. Структурна формула барвника

Гетероструктури одержували шляхом обробки суспензій TiO_2 і систем на його основі диметилформамідним розчином барвника при кімнатній температурі з наступним повільним видаленням розчинника [12]. Потім ці матеріали захищалися плівкою полімеру. Використовувалася методика [13], яка дозволяла наносити тонкий шар плівки полімеру на поверхню напівпровідників. Установлена оптимальна концентрація полімеру, що дорівнює 0,02–0,20 мг/г, яка не перешкоджає проходженню фотокаталітичного процесу між розчинником, напівпровідником і адсорбованим на ньому барвником.

Сpektри поглинання розчинів барвника і метиленового блакитного (МБ) записані на спектрофотометрі Oceanoptic USB 2000+XR, а спектри дифузного відбивання ГС – з використанням спектрофотометра Perkin Elmer

Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і трансформовані у спектри поглинання за допомогою метода Кубелки-Мунка. Вимірювання потенціалів окиснення E_{D/D^+} і відновлення E_{D/D^-} барвника проводили методом циклічної вольт-амперометрії з використанням вольтамперметра BAS 100B/W Electrochemical Workstation зі стандартною трьохелектродною коміркою при швидкості розгортки потенціалу $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в атмосфері аргону згідно з методикою [14]. Фотокаталітичну активність ГС оцінювали за їх впливом на тривалість процесу знебарвлення розчину, викликаного відновленням МБ, згідно з [15]. Як джерело освітлення під час визначення ФА ГС використовували лампу розжарювання потужністю 500 Вт і ртутну лампу ДРТ-230. Смуги потрібних спектральних ділянок виділяли за допомогою світлофільтрів. Можливість використання гетероструктур як фотокатализаторів досліджували також у реакції окиснення калій йодиду згідно з методикою [16]. Дана окисно-відновна реакція належить до “індикаторних” фотокаталітичних реакцій і має важливе практичне використання, зокрема під час розробки фотоелектрохімічних сонячних елементів [17].

Результати та їх обговорення

Сpektри поглинання розчину поліметину (рис. 2 а) мають у видимій та ближній ІЧ-областях спектру дві смуги поглинання з максимумами при 665 і 934 нм. Співставлення спектрів поглинання барвника в розчині та у складі гетероструктур (рис. 2 а, б) показує, що нанесення його на тверду підкладку (TiO_2) призводить до посилення процесів асоціації. Внаслідок цього змінюється інтенсивності обох смуг поглинання, вони розширюються і охоплюють практично всю видиму і частину ближньої ІЧ-смуг спектру.

Установлено, що у зразка 5 ГС (рис. 2 б) ширина короткохвильової (к.х.) смуги в 1,2 рази, а ширина довгохвильової (д.х.) смуги в 5,1 рази більша, ніж у спектрі поглинання розчину. Аналіз спектрів поглинання гетероструктур дозволяє прослідкувати зміни найбільш важливих параметрів, які відбуваються під час осадження барвника на частинки нпівпровідника. Установлено, що осадження барвника на TiO_2 призводить як до батохромного, так і до гіпсохромного зсувів д.х. смуг поглинання (рис. 2 б), величини яких залежать від вмісту барвника у гетероструктурі. Так, у випадку батохромного зсуву

максимуми д.х. смуг поглинання у зразків 5 і 4 (номери зразків відповідають номерам кривих на рис. 2 б) розташовані відповідно при $\lambda=937$ і 948 нм, тобто зміщені у довгохвильову область відносно максимуму д.х. смуги поглинання барвника у розчині. У випадку гіпсохромного зсуву максимуми поглинання д.х. смуги у зразків 3, 2 і 1 розташовані при 921 , 914 і 912 нм відповідно, тобто зміщені на $13\text{--}22$ нм у короткохвильову область. Для к.х. смуг поглинання при нанесенні барвника на напівпровідник має місце тільки гіпсохромний зсув, який дорівнює $10\text{--}52$ нм (рис. 2 б).

а)

б)

Рис. 2. Спектри поглинання диметилформаїдного розчину барвника при $C=1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=1$ см (а) і ГС П/Б/ TiO_2 (б). Вміст барвника в ГС (мг/г): 1 – 0,02, 2 – 0,10, 3 – 0,20, 4 – 1,00, 5 – 2,00

Отже, одержані результати вказують на можливість утворення J- та H-асоціатів, що характерно для даного типу барвників [18]. Підтвердження цьому – зміщення максимумів поглинання, виникнення нових, додаткових

смуг та збільшення величини зсуву максимумів при зростанні концентрації барвника у ГС.

Альтернативне пояснення спектральних зміщень, які відбуваються у ГС, на наш погляд, полягає у тому, що напівпровідник може впливати на електронну систему молекул адсорбованого барвника. Розрахунок співвідношення інтенсивності смуг поглинання, яке характеризує взаємне розташування хромофорів в молекулі барвника показує [19], що при гострих кутах між їх напрямленнями більш інтенсивною вважають к.х. смугу ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} > 1$), а при тупих – д.х. ($I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} < 1$). Співставлення інтенсивності смуг у спектрі поглинання розчину барвника (рис. 2 а, табл. 1) дало значення $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}} = 1,20$, що свідчить про те, що хромофори розташовані під гострим кутом один відносно одного. Аналіз спектрів гетероструктур (рис. 2 б) показав, що для зразків 5, 4 і 3 значення $I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$ дорівнюють відповідно 0,67, 0,65 і 1,48. Отже, при осадженні барвника на TiO_2 , кут між напрямками хромофорів залежить від концентрації барвника. Він не змінюється при незначних концентраціях барвника (0,2 мг/г) та змінюється на тупий при вмістах барвника у ГС, що дорівнюють 2,0 і 1,0 мг/г. Це означає, що для осадженого барвника при більших його концентраціях у ГС вигідніша конформація з тупими кутами між напрямленнями хромофорів.

У роботі вперше методом циклічної вольтамперометрії визначено величини потенціалів окиснення $E_{\text{Б/Б}^+}$ та відновлення досліджуваного барвника $E_{\text{Б/Б}^\bullet}$, які дорівнюють $+0,38$ В і $-0,54$ В відповідно (тут й далі приводяться величини відносно н.в.е.). На основі цих даних розраховано енергетичну щільність E_g та значення енергетичних рівнів НОМО і LUMO, отримані зі спектральних характеристик барвників та електрохімічних даних. Показано, що залежно від методу визначення різниця енергій дорівнює $0,41$ еВ, що, імовірно, пов'язано з процесами іонізації молекул барвника під час фотозбудження (табл. 2). Установлено, що різниця між енергією поглинання світла та потенціалами відновлення й окиснення – не значна, що свідчить про можливість використання запропонованих методів для знаходження енергетичних величин.

На основі порівняння величин, наведених у табл. 2, з електрофізичними параметрами напівпровідників і редокс-характеристиками реагентів, зроблено висновки щодо ефектив-

Таблиця 1

Спектральні параметри гетероструктур П/Б/ TiO_2

№ зразка	Вміст барвника, мг/г	$\lambda_{\text{max к.х.}}$, нм і (δ, нм)	$\lambda_{\text{max д.х.}}$, нм і (δ, нм)	$I_{\text{к.х.}}/I_{\text{д.х.}}$
1	0,02	визначити не можна	912, (47)	—
2	0,10	визначити не можна	914, (46)	—
3	0,20	613 (44)	921 (31)	1,48
4	1,00	655 (90)	948 (220)	0,65
5	2,00	642 (102)	937 (214)	0,67
Розчин	$1 \cdot 10^{-5}$ моль/л	665 (82)	934 (42)	1,20

Таблиця 2

Спектральні й електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) поліметинового барвника

Спектральні дані		Електрохімічні дані		Енергії НОМО і LUMO, eV		Різниця енергій ΔE , eV	E_g , eV
λ_{max} , нм	E_{hv} , eV	E_{ox}	E_{red}	$E_{\text{НОМО}}$	E_{LUMO}		
		відносно с.в.е.					
395	3,14						
665	1,86	0,375	-0,543	-4,76	-3,51	0,41	1,27
934	1,33						

* λ – максимум смуги поглинання, E_{hv} – ширина забороненої зони, розрахована зі спектральних характеристик, E_{ox} і E_{red} – потенціали окиснення та відновлення, розраховані відносно с.в.е., ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та редокс потенціалами

ності використання даного барвника як сенсibilізатора титан(IV) оксиду і систем $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ та створення світлочутливих ГС. Установлено, що потенціал окиснення молекул барвника у електронно-збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташований вище, ніж потенціали зони провідності досліджуваних напівпровідників. Отже, процеси перенесення електронів у їх зони провідності – термодинамічно доз-

волені, що забезпечує можливість сенсibilізації напівпровідника досліджуваним барвником.

Досліджена фотокаталітична активність ГС П/Б/напівпровідник при опроміненні їх світлом різних спектральних ділянок (табл. 3) та показана можливість застосування таких матеріалів як фотокаталізаторів процесу відновлення метиленового блакитного.

Таблиця 3

Фотокаталітична активність ГС залежно від концентрації барвника і умов опромінення

№ зразка	Концентрація барвника в ГС, мг/г	ΦA , мг/мл·хв·м ²					
		$\lambda=310\text{--}400$ нм			$\lambda > 900$ нм		
		П/Б/ TiO_2	П/Б/ $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$	П/Б/ $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$	П/Б/ TiO_2	П/Б/ $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$	П/Б/ $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$
	без барвника	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0	0	0
1	0,02	$8,5 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$
2	0,10	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-1}$
3	0,20	$6,3 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$
4	1,00	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$
5	2,00	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-3}$

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення метиленового блакитного (табл. 3) показало, що вони поведуться по-різному залежно від того, світло якої спектральної ділянки використовується для фотозбудження. При опроміненні реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником, що входить до складу ГС, так і МБ, який знаходиться у розчині. Процес відновлення метиленового блакитного, який при цьому відбувається, – результат фотокаталітичної дії гетероструктури. Дослідження показало, що в системах, які не містять ГС реакція при опроміненні видимим світлом практично не проходить. Установлено, що зі збільшенням вмісту барвника у ГС ФА спочатку зростає, а потім, досягнувши певної граничної величини, зменшується. При опроміненні світлом, яке поглинається напівпровідником, фотокаталітична активність монотонно зменшується зі зростанням вмісту сенсibilізатора. Імовірно досліджуваній барвник, конкуруючи з метиленовим блакитним, може захоплювати електрони зони провідності, що призводить до дезактивації фотозбудженого напівпровідника шляхом непрямої електрон-діркової рекомбінації. Зі збільшенням концентрації барвника в гетероструктурі процес дезактивації посилюється і все більше пригнічує процес відновлення метиленового блакитного.

Можливість використання одержаних гетероструктур як фотокаталізаторів редокс-процесів досліджено також у реакції окиснення калій йодиду. На підставі проведеного аналізу результатів дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші, одержаної у результаті фотоокиснення калій йодиду, установлено суттєвий вплив часу опромінення на ефективність утворення вільного йоду (рис. 3). Ефективність утворення вільного йоду знаходили зі спектрів поглинання при довжині хвилі, що дорівнює 287 нм. Показано, що максимум поглинання, який знаходиться при $\lambda=287$ нм і відповідає утворенню іонів J_3^- , зростає зі збільшенням часу опромінення. Імовірно, під час опромінення йодид-іони окиснюються до J_2^- , який за наявності у розчині надлишкових J^- -іонів утворює іони J_3^- .

На рис. 3 подано спектри поглинання розчинів реакційної суміші при постійному перемішуванні, що забезпечує гомогенність системи. Показано, що при опроміненні досліджуваного розчину лампою денного

світла протягом 50 хв у присутності TiO_2 утворення вільного йоду не спостерігалось, а отже, фотокаталітичне окиснення калій йодиду практично не відбувалося. Збільшення кількості утвореного йоду спостерігається у випадку додавання до реакційної суміші гетероструктур П//Б/ TiO_2 , що забезпечується дією поліметинового барвника та підтверджується наявністю піків при $\lambda=287$ нм та $\lambda=354$ нм. Отже, окиснення калій йодиду – результат дії гетероструктури, яка каталізує фотопроцес із залученням світла видимої ділянки спектру.

Рис. 3. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П//Б/ TiO_2 : 1 – без опромінення, 2–5, опромінення протягом 10, 30, 70 і 100 хв відповідно

Дослідження залежності впливу концентрації поліметинового барвника у складі ГС на ефективність утворення йоду внаслідок фотокаталітичного окиснення калій йодиду показало, що вона аналогічна як для перебігу реакції відновлення метиленового блакитного.

Нижче представлено графіки залежності ефективності утворення вільного йоду від концентрації барвника, нанесеного на титан(IV) оксид. Показано, що відсоток перетворення вихідного йодиду та швидкість реакції (при 80 хв опромінення реакційної суміші) найбільша у випадку використання гетероструктури з концентрацією барвника, що дорівнює 0,20 мг/г і дорівнює 86,5 % та 29,8 ммоль/дм³·хв відповідно (рис. 4 а, б).

На основі аналізу результатів спектрів поглинання і даних фотокаталітичної активності та її зміни при опроміненні світлом, що поглинається барвником, запропонований і термодинамічно обґрунтований механізм фотокаталітичного процесу. Показано, що при незначній концентрації барвника фотоката-

Рис. 4. Ефективність (а) та діаграма стаціонарних швидкостей утворення йоду в реакції окиснення калій йодиду (б) залежно від концентрації барвника в ГС П/Б/ TiO_2 (мг/г): 1 – без барвника; 2 – 0,02; 3 – 0,10; 4 – 1,0; 5 – 0,20 і 6 – 2,00

літична активність суттєво зростає, а при збільшенні вмісту барвника – спадає. Така екстремальна залежність фотокаталітичної активності від кількісного складу гетероструктур, імовірно, – результат дії двох протилежно направлених змін. З одної сторони, завдяки поліпшенню умов поглинання світла зі зростанням вмісту барвника, утворюється більше збуджених молекул, які приймають участь в процесі сенсibilізації, що призводить до зростання фотокаталітичної активності. Під час утворення полімолекулярних шарів молекули кожної нової порції нанесеного барвника все більше віддаляються від поверхні напівпровідника і взаємодія з ними послаблюється. Це призводить до погіршення умов перенесення електронів від збуджених молекул сенсibilізатора і поступовому посиленні їх дезактивації шляхом електрон-діркової рекомбінації.

Висновки

Одержані нові світлочутливі гетероструктури, які містять напівпровідник (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$) і аніонний поліметинний барвник-сенсibilізатор з трьома спряженими хромофорами. На основі співставлення спектрів поглинання барвника, який знаходиться в розчині та у складі гетероструктур показано, що нанесення його на напівпровідник призводить до утворення асоціатів (J- і H-стани). На прикладі реакцій відновлення метиленового блакитного й окиснення йодид-іонів вивчена їх фотокаталітична дія та з'ясовано, що ряд гетероструктур – ефективні фотокаталізатори досліджуваних редокс-процесів при опроміненні видимим світлом. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від вмісту барвника-сенсibilізатора.

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

Список літератури

1. Нано-фотокатализ / А.И. Крюков, А.Л. Строук, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко. – К. : Академ периодика, 2013. – 617 с. (Nano-fotokataliz / A.I. Krjukov, A.L. Strojuk, S.Ja. Kuchmij, V.D. Pohodenko. – K. : Akadem periodika, 2013. – 617 s.)
2. Development of alternative photocatalyst to TiO_2 : Challenges and opportunities / M.D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J.M. Coronado // Energy Environ. Sci. – 2009. – Vol. 2, № 12. – P. 1231–1257.
3. Сенсibilізація сульфiда кадмiя цианиновими красителями в фотокаталітичних процесах получения водорода / 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 fotokataliticheskix processax poluchenija vodoroda / S.Ja. Kuchmij, A.V. Korzhak, N.F. Guba i dr. // Teoret. i eksperim. himija. – 1995. – 31, N 6. – S. 370–374.)
4. Sensitization of TiO_2 by a symmetric cationic polymethine dye for the photocatalytic reduction of methylene blues / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva, Y.V. Kropelnytska // Funct. mat. lett. – 2019. – Vol.12, №3. – P.1950038–1950042.

5. Sensitization of TiO_2 by a symmetric anionic polymethine dye with three conjugated chromophores / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva, L.I. Odosiy, Y.V. Kropelnyska // *Res. on Chem. Intermed.* – 2019. – Vol.45, №8. – P.4043–4052.
6. Kobasa, I.M., Kondratyeva, I.V., Kropelnyska, Yu.V. Sensitizing of TiO_2 with a merocyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue // *Funct. mat. Lett.* – 2018. – Vol. 11(1). – P.1850017–1850022.
7. Panchromatic Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells: Unsymmetrical Squaraine Dyes Incorporating Benzodithiophene π -Spacer with Alkyl Chains to Extend Conjugation, Control the Dye Assembly on TiO_2 , and Retard Charge Recombination / R. Bisht, M. Fairros, A.K. Singh, J. Nithyanandhan // *J. Org. Chem.* – 2017. – Vol.82, №4. – P.1920–1930.
8. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cyanine pigment with two conjugated chromophores / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva // *Pol. J. chem.* – 2008. – Vol.82, №8. – P.1639–1648.
9. Фотокаталітична активність гетероструктур TiO_2 з поліметиновим барвником з трьома супряженими хромофорами / I.M. Кобаса, I.B. Кондратьєва, Н.Б. Гусяк, О.В. Сема // *Науковий вісник Чернівецького ун-ту.* – 2018. – Вип. 805. – Хімія. – Чернівці, 2018. – С.124–129.
(Fotokatalitychna aktyvnistj gheterostruktur TiO_2 z polimetynovym barvnykom z trjoma suprzazhenymy khromoforamy / I.M. Kobasa, I.V. Kondratjjeva, N.B. Ghusjak, O.V. Sema // *Naukovyj visnyk Chernivetskogho un-tu.* – 2018. – Vyp. 805. – Khimija. – Chernivci, 2018. – S.124–129.)
10. Ищенко А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. – 232 с.
(Ishhenko A. Stroenie i spektral'no-ljuminiscentnye svojstva polimetinovyh krasitelej. Kiev: Naukova dumka, 1994. – 232 s.)
11. Symmetric anionic polymethine dyes derived from fluorene and its derivatives with electron-acceptor substituents: synthesis and spectral properties / I.V. Kurdyukova, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, D.D. Mytsyk // *Russ. Chem. Bull.* – 2012. – Vol. 61, №2. – P.287–297.
12. 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.
13. 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.
14. Nature inspired dyes for the sensitization of titanium dioxide photocatalys / N.B. Husiak, I.M. Kobasa, S.S. Kurek // *Chemik.* – 2013. – Vol.67, №12. – P.1194–1197.
15. 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 / I.M. Kobasa, N.B. Gusiak, S. Kurek // *Theoret. and experim. chem.* – 2013. – Vol.49. – №5. – P. 304–309.
16. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis: Verifying thermodynamic requirements for electron transfer / N. Husyak, I. Kobasa, S.S. Kurek // *Funct. mat. lett.* – 2014. – Vol.7, №3. – P.157–160.
17. State-specific production of electronically excited potassium atoms in the ultraviolet photolysis of KI / A. M. Schlowitz, J. R. Wlesensfeld // *J. Phys. Chem.* – 1983. – Vol. 87, № 12. – P. 2194–2198.
18. Photonics of the Molecular Semiconducting Composites Based on Organic Compounds / N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko, N.G. Kuvshinski. – Kiev, Naukova Dumka, 2005. – P.295 s.
19. А.И. Киприанов. Цвет и строение цианиновых красителей. – Киев : Наукова думка, 1979. – 666 с.
(A.I. Kiprianov. Cvet i stroenie cianinovyh krasitelej. – Kiev : Naukova dumka, 1979. – 666 s.)

Summary

Kobasa I. M.

HETEROSTRUCTURES BASED ON NANODISPERSED TiO_2 AND BINARY SYSTEMS $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$ SENSITIZED BY POLYMETHYN DYE, AS PHOTOCATALYSTS OF REDOX PROCESSES

New light-sensitive heterostructures of semiconductors (TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$) sensitized with an anionic polymethine dye with three conjugated chromophores have been developed. Based on the analysis of the results of spectral, electrochemical and energy characteristics of the studied dye, the possibility of its use as an effective sensitizer of these semiconductor materials is shown. It was found that the deposition of the dye on TiO_2 leads to both bathochromic and hypsochromic shifts of long wavelength absorption bands, the values of which depend on the dye content in the heterostructure. This leads to a redistribution of the intensities of the absorption bands, they expand and cover almost the entire part of the visible and near-IR regions of the spectrum. This feature of the created heterostructure allows to increase the efficiency of their photocatalytic action through the use of light quanta of a wide energy range. The results of the analysis of the absorption spectra of heterostructures testify to the significant influence of semiconductors on the electronic system of dye molecules. As a result, the angle between the directions of the chromophores changes. The antibate dependence of the degree of conformational changes on the amount of dye in the heterostructure is revealed. This indicates a decrease in the interaction with the semiconductor with increasing concentration and explains the decrease in the photocatalytic activity of heterostructures at a significant content of sensitizer. Using the method of cyclic voltammetry, for the first time the oxidation and reduction potentials of the investigated polymethine dye were determined. The values of HOMO and LUMO energy levels are calculated, a forecast is made regarding the possibility of their use as sensitizers of the studied semiconductors and the creation of highly efficient redox systems. The photocatalytic activity of heterostructures in the reactions of reduction of methylene blue and oxidation of iodide ions under irradiation with light absorbed by a semiconductor and a sensitizer has been revealed. Based on the analysis of energy parameters of electronic processes, the scheme of this photocatalytic transformation is proposed and substantiated.

Key words: sensitization, heterostructure, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CdTe}$, $\text{TiO}_2\text{-Cu(In,Ga)Se}_2$, polymethine dye, photocatalytic activity.