Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

І.М. Кобаса, Н.Б. Гусяк

ГЕТЕРОСТРУКТУРИ ТИТАН(IV) ОКСИДУ З ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ ЯК ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ РЕДОКС-ПЕРЕТВОРЕНЬ

Монографія

Чернівці
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича
2019

УДК 546:621.3.049.75
ББК 24.544.4
К 550

Ухвалено до друку вченою радою
Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича
(протокол № 14 від 17 грудня 2018 р.)

Рецензенти:

Колбасов Геннадій Якович – д.х.н., професор, член-кореспондент НАН України, інститут загальної та неорганічної хімії імені В.І. Вернадського НАН України, завідувач відділу електрохімії і фотоелектрохімії неметалічних систем

Тарасенко Юрій Олександрович – д.х.н., професор, інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України, завідувач лабораторії електрохімії наноматеріалів

Кобаса І. М.

К 550 Гетероструктури титан(IV) оксиду з поліметиновим барвником як фотокаталізатори редокс перетворень / І. М. Кобаса, Н.Б. Гусяк. – Чернівці : Чернівец. нац. ун-т ім. Юрія Федьковича, 2019. – 192 с.

ISBN 978-966-423-534-8

У монографії наведено багаторічні результати досліджень у напрямку напівпровідникового фотокаталізу, зокрема основні підходи до дизайну нових композиційних матеріалів з розширеним діапазоном світлочутливості та заданим рівнем фотокаталітичної активності, загальну характеристику методів одержання світлочутливих гетероструктур на основі титан(IV) оксиду та барвника-сенсибілізатора, визначення спектральних, електрохімічних, енергетичних характеристик поліметинів та фотокаталітичні властивості новостворених світлочутливих матеріалів, узагальнення та порівняння результатів з відомими у літературі.

Видання буде цінним та корисним для науковців, аспірантів, викладачів і студентів вищих учбових закладів, а також фахівців у галузі напівпровідникого фотокаталізу.

УДК 546:621.3.049.75
ББК 24.544.4

© Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, 2019

ISBN 978-966-423-534-8 © Кобаса І. М., Гусяк Н. Б., 2019

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів

Б	– Барвник
ВАК	– Вольт амперна крива
ВЗ	– Валентна зона
ГС	– Гетероструктура
ЗП	– Зона провідності
ПБ	– Поліметиновий барвник
КА	– Каталітична активність
МБ	– Метиленовий блакитний
НП	– Напівпровідник
$S_{пит}$	– Питома поверхня
ПЕПК	– Поліепоксипропілкарбазол
РФА	– Рентгенофазовий аналіз
ТХМ	– Товстошарове хімічне міднення
Ф	– Формальдегід
ФА	– Фотокаталітична активність
ЦВАК	– Циклічна вольтамперна крива
E_g	– Ширина забороненої зони

ПЕРЕДМОВА

Створення ефективних фотокаталітичних систем на основі неорганічних оксидів, зокрема TiO_2, які чутливі до дії світла видимої та ближньої ІЧ-смуг спектру – значний крок на шляху до розв'язання таких важливих проблем, як перетворення енергії сонячного випромінювання в енергію електричного струму, охорони довкілля шляхом фотодетоксикації забруднень техногенного характеру, технології синтезу цінних хімічних сполук, реєстрації й відтворенні інформації тощо. Однак практичній реалізації цих можливостей перешкоджає, притаманний будь-якому фотозбудженому напівпровіднику, процес електрон-діркової рекомбінації, викликаний поглинанням кванта світла. Для зменшення його негативної дії застосовуються різноманітні ускладнення фотокаталітичних систем: додавання до них переносників електронів і дірок, нанесення на напівпровідники металів або їх оксидів, використання як фотокаталізаторів наночастинок з квантовими розмірними ефектами, наноструктурних напівпровідникових матеріалів, створення систем з двох напівпровідників. Такий підхід зумовлює більш ефективне розділення фотогенерованих зарядів шляхом перенесення їх від фотокаталізатора до субстрату, що призводить до зменшення ефективності процесу рекомбінації і підвищення квантових виходів фотокаталітичних процесів.

Особливої уваги заслуговують функціональні матеріали на основі „фотокаталітичних блоків", у яких барвник-сенсибілізатор (Б), нанесений на напівпровідник-фотокаталізатор у потрібній кількості, покривається полімерною плівкою, яка запобігає його розчиненню і при цьому не заважає перебігу електронних процесів на межі поділу. Такі гетероструктури (ГС) – один із перспективних напрямів дизайну фотокаталітично активних матеріалів з розширеним діапазоном світлочутливості. У них зменшуються втрати квантової ефективності завдяки можливості нанесення на напівпровідник більшої кількості молекул барвника-сенсибілізатора порівняно з рівноважними, які утримуються на його поверхні при динамічному процесі адсорбції з розчину. Разом з тим,

незважаючи на значний обсяг і різнобічність одержаних даних можна констатувати, що до цього часу залишається не з'ясованими цілий ряд узагальнюючих чинників, які слугують науковою основою цілеспрямованого конструювання оксидних напівпровідникових систем із наперед заданими властивостями. Потребують подальшого дослідження зв'язки фотокаталітичної активності (ФА) ГС зі спектральними й електрохімічними характеристиками поліметинового барвника (ПБ), знання про концентраційні залежності активності блоків, можливості використання як сенсибілізаторів барвників різних типів.

Викладене вище вказує на актуальність проведення цілісного дослідження, яке спрямоване на підвищення активності фотокаталізаторів і розширення діапазону їх світлочутливості, розробку таких матеріалів та пошук шляхів практичного застосування. Отже, враховуючи викладене вище, авторів після проведення комплексних багаторічних досліджень у цьому напрямку спонукало у написанні монографії. Монографія складається з чотирьох глав і заключення. Особливу роль у книзі відведено: результатам узагальнення одержаних даних про закономірності перебігу фотокаталітичних процесів за участю гетероструктур „напівпровідник – барвник", виявленні закономірностей впливу на активність ГС природи і концентрації барвника-сенсибілізатора та розробленні загальних підходів до їх формування, які дають підстави для створення композицій з необхідною світлочутливістю в широкому спектральному діапазоні.

Результати дослідження фотокаталітичного окиснення калій йодиду при дії видимого світла на гетероструктури титан(IV) оксиду з поліметиновими барвниками відкривають можливості конструювання нових систем запасання й перетворення сонячної енергії. Поряд із наведеними власними експериментальними результатами досліджень у монографії також представлено теоретичні аспекти з даної тематики.

Спектральні й вольт-амперометричні дослідження поліметинових барвників та визначення фотокаталітичної активності у реакції окиснення калій йодиду проведено авторами спільно з проф. Кукеком С.С. у Краківському політехнічному університеті імені Тадеуша Костюшки.

РОЗДІЛ 1
СВІТЛОЧУТЛИВІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ ТА ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЇХ ДІЇ (НАУКОВО-ТЕОРЕТИЧНІ АСПЕКТИ)

1.1. Характеристика фотокаталізу за участю напівпровідникових матеріалів

За минуле десятиліття зацікавлення до гетерогенних фотокаталітичних систем і процесів, які відбуваються за їх участю, безперервно зростає. Це викликано кількома причинами. По-перше, відомий цілий ряд реакцій органічного синтезу, які можуть бути проведені в одну стадію за допомогою фотокаталітичних перетворень. По-друге, фотокаталітичні реакції здатні перебігати зі значною швидкістю при кімнатній або навіть більш низькій температурі. По-третє, деякі фотокаталізатори, зокрема титан(IV) оксид, здатні ефективно функціонувати при опроміненні їх видимим світлом, що дозволяє використовувати сонячну енергію для проведення важливих з практичного погляду окисно-відновних процесів [1–2]. І, нарешті, виявлено цілий ряд фотокаталітичних процесів, які можуть бути застосовані в охороні довкілля для знешкодження, шляхом фотодетоксикації, забруднень техногенного характеру [3–6]. Такі процеси передбачають утворення активних радикальних частинок, в основному $HO^{\bullet}$ під дією сонячної, хімічної або іншої форм енергії [4, 6, 7].

На відміну від фотохімічних реакцій, у яких напівпровідники беруть участь як реагенти і зазнають фотокорозії, тобто деструктивного розкладу, в фотокаталітичних реакціях (процесах) їх склад залишається незмінним, а в результаті поглинання світла індукуються реакції речовин, які знаходяться в розчині або газовій фазі, або ж генерується електричний струм. Ця властивість притаманна багатьом напівпровідникам, у тому числі й представникам класів оксидів металів. Значне місце в літературі посідають праці, в яких як фотокаталізатор досліджується титан(IV) оксид, що пов’язано з його високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю, низькою вартістю і відсутністю

токсичності [8]. Фотокаталітичні процеси за участю напівпровідників, зокрема TiO_2, широко застосовуються для окиснення різних важко окиснюваних органічних сполук, таких як бісфенол А, тетрациклін, сульфаметазин [9, 10–12, 14]. Проте для цілого ряду напівпровідників існує проблема надто широкої забороненої зони, яка дозволяє використання сонячного випромінювання лише УФ- частиною спектра. Можливе розв'язання проблеми, тобто розширення спектрального діапазону світлочутливості в бік видимої частини спектру, може бути знайдено у природі, де порфіринові макроцикли дозволяють рослинним і бактеріальним фотосистемам використовувати в фотокаталітичному процесі кванти світла широкого енергетичного діапазону. Рослинами для розширення спектра поглинання світла використовується не тільки хлорофіл, а й поліметинові барвники, які входять до їх складу, такі як каротиноїди та ксантофіли. На цьому принципі засновані так звані сенсибілізовані барвником сонячні елементи [1], для яких зафіксована ефективність перетворення сонячної енергії, що перевищує теоретичне обмеження для рослинних фотосистем і дорівнює приблизно 30 %. Фотокаталіз за участю TiO_2 часто називають як "Хонда – Фуджішіма явище", на честь учених, які першими виявили можливість розкладу води в фотохімічній комірці, що містила інертний катод і анод на основі титан(IV) оксиду рутильної модифікації [15]. Франк і Бард [16] уперше опублікували результати фотокаталітичного окиснення CN^- та SO_3^{2-} у водному середовищі під дією світла у присутності TiO_2.

Часткове декарбоксилювання бутану з використанням титан(IV) оксиду, модифікованого платиною, та фотовідновлення CO_2 з одержанням метану на порошках TiO_2 описано авторами [17, 18] й запропоновано механізм цієї реакції, що ґрунтується на генерації гідроксильного радикалу, який дозволяє здійснити нову стадію органічного синтезу. Найперші описи фоторозкладу органічних речовин і вивчення впливу різних параметрів на перебіг реакції опубліковано Краутлером і Бардом [19].

Увага дослідників до гетерогенного фотокаталізу постійно підвищується, сучасні огляди й останні важливі наукові досягнення дозволяють глибше зрозуміти механізми розкладу

органічних забрудників [14, 20–23]. Серед світлочутливих напівпровідникових систем особливе місце посідають системи, які складаються з напівпровідника та барвника-сенсибілізатора, який утримується на його поверхні завдяки хемосорбції або фізичної адсорбції. Проте в літературі вкрай мало праць про систематичне дослідження сенсибілізуючої дії барвників різного класу, поки що існують лише припушення відносно того, в якому вигляді знаходиться барвник на частинках напівпровідника, практично зовсім нічого не відомо про природу взаємодії між напівпровідником і барвником-сенсибілізатором тощо. Тому детальне вивчення спектральних, електрохімічних і енергетичних характеристик барвників-сенсибілізаторів та їх взаємозв'язок з каталітичною активністю дозволить зрозуміти механізм дії світлочутливих систем у гетерогенному фотокаталізі.

Фотохімічні реакції – процес переведення атомів і молекул у стан електронного збудження під впливом електромагнітного випромінювання [24]. Під час поглинання квантів світла молекули, іони, атоми, радикали та інші типи частинок, які беруть участь у хімічних перетвореннях, можуть переходити в електронно збуджені стани. У них відбувається зміна фізичних і хімічних властивостей молекул у порівнянні з основним енергетичним станом, адже змінюється дипольний момент, геометрія, розподіл електронної густини, кислотно-основні властивості тощо [21, 26–28].

Фотокаталітична реакція вважається ініційованою тоді, коли фотозбуджений електрон переходить із заповненої валентної зони напівпровідникового фотокаталізатора на незаповнену орбіталь зони провідності, поглинувши певну кількість енергії, яка дорівнює або більша, ніж ширина забороненої зони напівпровідникового фотокаталізатора, залишаючи дірку у валентній зоні. Унаслідок цього утворюється пара електрон-дірка (e^-–h^+). Наступні стадії реакцій можуть перебігати згідно з різними маршрутами [28]:

- фотозбудження $TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$;
- поглинення електрона киснем $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$;
- іонізація води $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$;
- протонізація з утворенням $O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HOO^{\bullet}$.

За участю гідропероксидного радикала, який утворюється внаслідок протонізації, можливі такі процеси: $HOO^{\bullet} + e^{-} \rightarrow HO_2^{-}$ або $HOO^{-} + H^{+} \rightarrow H_2O_2$. На поверхні фотозбудженого фотокаталізатора можуть одночасно перебігати процеси окиснення та відновлення. Рекомбінація між електроном і діркою можлива у тому випадку, коли кисень здатний забирати електрони для утворення пероксиду ($O_2^{\bullet -}$) з подальшим протонуванням, що призводить до утворення гідропероксидного радикала ($HOO^{\bullet -}$), а пізніше H_2O_2.

Отже, ключову роль у механізмі фотокаталітичної дії виконує фотокаталізатор, підвищення ефективності дії якого має вирішальне значення для подальшого впровадження фотокаталізу в практику.

Фотокаталітичний розклад органічних забрудників за участю титан(IV) оксиду. Дослідження деструктивного окиснення органічних сполук у зв'язку з проблемою охорони навколишнього середовища, знешкодження токсичних речовин – викидів і відходів виробництв і продуктів життєдіяльності вже обговорювалися в публікаціях [29, 30], а огляди [31–35] були цілком присвячені екологічному фотокаталізу. В останні роки, як показав проведений аналіз літератури, високі темпи накопичення інформації збереглися й особливе зацікавлення викликали фотокаталітичні перетворення органічних сполук тих же класів, які посилено досліджувалися раніше. Незмінним залишається також те, що як фотокаталізатор застосовувався майже винятково титан(IV) оксиду. Такий інтерес пов'язаний з високою окиснювальною здатністю дірок валентної зони цього напівпровідника та його високою стабільністю в різноманітних середовищах і у всьому діапазоні pH.

Дослідження фотокаталітичних реакцій органічних сполук можна розділити на дві групи, які відрізняються одна від одної кількістю публікацій. Першу, порівняно малу групу, складають дослідження перетворень функціональних груп, спрямовані на розробку методів фотокаталітичного органічного синтезу. Друга група об'єднує величезну кількість досліджень і розробок, предметом яких є пошук шляхів високоефективного й

економічно доцільного знешкодження різноманітних органічних сполук – забруднювачів повітря, води тощо. Нижче розглядаються приклади досліджень природоохоронного характеру.

Характерними особливостями досліджень, виконаних протягом останніх років, є те, що в них широко використовувалися методи імпульсного фотолізу та імпульсної спектроскопії в фемто- та пікосекундних режимах, а об'єктами вивчення були сенсибілізовані нанорозмірні напівпровідники (найчастіше TiO_2). У [36, 37] досліджено водні суспензії титан(IV) оксиду з використанням пікосекундної та фемтосекундної спектроскопії. Для системи TiO_2/SCN^- виявлено значне зростання заселеності пасток носіїв заряду протягом декількох пікосекунд [36]. Автори [38], використовуючи флеш-радіоліз, підтвердили наявність пасток носіїв заряду. Установлено, що розрив зв'язків у органічній молекулі можливий завдяки взаємодії пасток e^- (Ti^{3+}) та h^+ (в основному $HO^\bullet$) біля частинок титан(IV) оксиду [39]. Фурубе та інші [40] підтвердили припущення про те, що пастки зарядів в основному знаходяться біля поверхні і не піддаються швидкій (приблизно 1 пікосекунда) рекомбінації після фотозбудження.

На рис. 1.1 показано стадії фотоіндукованих процесів у фотомінералізації органічних забрудників за участю TiO_2.

Гідроксид радикали ($^\bullet OH$), дірки (h^+), пероксидні йони (OO^-) та гідропероксидні радикали ($^\bullet OOH$) – реакційноздатні проміжні частинки, які можуть окиснювати велике число органічних забрудників, включаючи леткі органічні речовини та біоаерозолі [41]. Однак трактування про те, що реакції окиснення на поверхні фотокаталізатора відбуваються через утворення дірок (з квантовим виходом $5{,}7 \cdot 10^{-2}$), а не з утворенням гідроксидних радикалів (квантовий вихід $5{,}7 \cdot 10^{-5}$) – суперечливе [42].

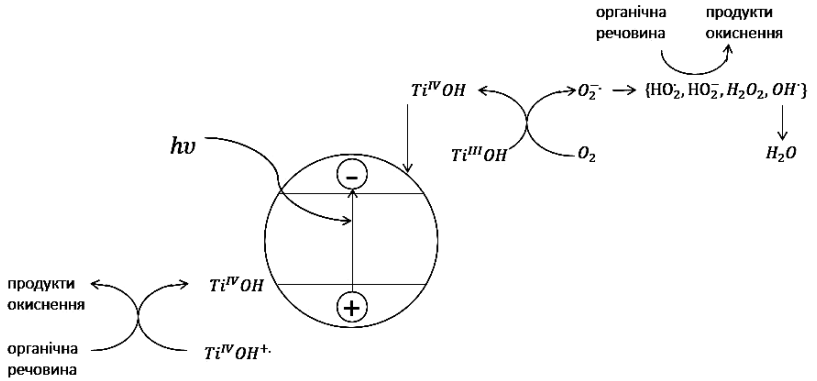


Рис. 1.1. Процеси, що наявні при фотомінералізації органічних сполук

Механізм реакції для фотоокиснювального розкладу багатьох органічних забрудників на поверхні частинок TiO_2 детально описано у [43]. Отже, розуміння детального механізму фотокаталізу за участю титан(IV) оксиду дозволяє розробити підхід до синтезу нових ефективних фотокаталізаторів для редокс-перетворень.

1.2. Властивості титан(IV) оксиду та можливості використання його у фотокаталітичних системах

Можливість використання речовин з напівпровідниковими властивостями як фотокаталізаторів окисно-відновних процесів і ефективність їх фотокаталітичної дії визначається, в першу чергу, енергетичними та структурними факторами, а саме: шириною забороненої зони, положенням зони провідності та валентної зони в шкалі потенціалів, природою й енергетичним розташуванням поверхневих дефектів, а також редокс-характеристиками реагента, ступенем узгодженості їх з електрофізичними параметрами напівпровідникового фотокаталізатора і динамікою носіїв заряду в опромінюваних системах. Дані про положення зон провідності та валентної зони в абсолютній шкалі потенціалів, визначених експериментально та розрахованих на основі величин електронної спорідненості,

наведені в [44] майже для 50 оксидів металів, а підходи до цих оцінок і розрахунків енергетичних характеристик відповідних наночастинок з квантовими розмірними ефектами розглянені у [45]. Питання механізму розділення індукованих світлом зарядів на межі поділу напівпровідник/розчин обговорюються авторами [46]. Розглянена динаміка носіїв заряду, якісний і кількісний аналіз дефектних місць, природа центрів забарвлення відновленого TiO_2, а також фотокорозія титан(IV) оксиду [47].

Численні дані показують, що на перебіг фотокаталітичних процесів суттєво впливають розміри частинок і пористість фотокаталізаторів, допування, модифікування поверхні різними речовинами, створення фотокаталітичних блоків тощо. На прикладі реакції фотовідновлення CO_2 показано [48], що від розмірів частинок фотокаталізатора залежить не тільки його активність, але й відсотковий склад одержуваних сумішей продуктів. У праці [49] розглянені фізичні та хімічні процеси, які зумовлюють підвищену фотоактивність допованого Ферумом титан(IV) оксиду. Встановлено, що під час опромінювання поверхнево-модифікованих частинок TiO_2 з'являються два поверхневі Ti(III)-центри, які характеризуються різним викривленням октаедричного кристалічного поля [50]. Показано [51], що швидкість процесу переносу електрона із зони провідності фотозбудженого TiO_2 на молекули O_2 в розчині різко зростає, коли поверхня напівпровідника містить частинки Pd^0. Варто, однак, відзначити також специфічну дію деяких металів на активність фотокаталізаторів, які дуже близькі за своєю природою й електрофізичними параметрами. Так, у [52] встановлено, що в реакції окиснення 2-пропанолу, депозит Ag підвищує активність рутилу, сприяючи дисоціації електрон-діркової пари, а у випадку анатазу частинки срібла знижують фотокаталітичну активність, виконуючи роль рекомбінаційних центрів. Установлено [53], що особливостями поведінки пористого титан(IV) оксиду в реакції фотокаталітичного виділення молекулярного водню і з спиртово-водних розчинів є накопичення довгоживучих „вільних" електронів та іонів титану(III) в опромінених зразках і повільний транспорт електронів до зовнішньої поверхні частинок TiO_2. У [54] встановлено, що фотозбудження колоїдних частинок WO_3

призводить до захоплення електронів зони провідності кристалічною ґраткою в місцях W^{6+}.

На рис. 1.2 показано розташування зон різних напівпровідників у розчині при pH 1 у порівнянні зі стандартними потенціалами ряду редокс-пар [55].

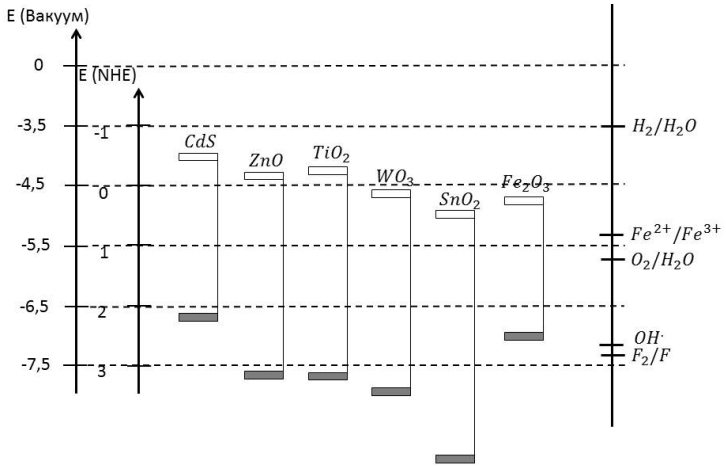


Рис. 1.2. Положення енергетичних рівнів (валентної зони та зони провідності) для ряду напівпровідників разом із редокс-потенціалами

Отже, навіть з такого короткого опису властивостей напівпровідникових матеріалів видно, що до найважливіших енергетичних характеристик цих матеріалів належить не лише положення зони провідності й валентної зони, але й енергетичні рівні, що виникають унаслідок дефектності структури.

Загальні структурні та фотокаталітичні властивості титан(IV) оксиду. Розгляд фотокаталітичної активності TiO_2 доцільно почати з короткого обговорення фундаментальних характеристик, якими визначаються його властивості.

Згідно із зонною теорією, до найважливіших з цих характеристик потрібно віднести, в першу чергу, природу й енергетичне положення зон дозволеної енергії, ширину забороненої зони, природу й енергетичні положення поверхневих та об'ємних дефектів структури. В оксидних

напівпровідників валентні зони утворюються в результаті перекривання зв'язуючих p-орбіталей іонів O^{2-}, а зони провідності – антизв'язуючих орбіталей іонів металів. Енергетичне положення зон визначається потенціалами стелі валентної зони ($E_{ВЗ}$) та дна зони провідності ($E_{ЗП}$). У незбудженому стані напівпровідники мають в основному заповнену валентну зону та незаповнену зону провідності. Дія кванта світла з енергією, яка дорівнює ширині забороненої зони або більшою від неї ($E_{h\nu} \geq E_g$), призводить до утворення пари електрон – дірка в результаті електронного переходу з колективної орбіталі валентної зони на колективну орбіталь зони провідності ($MeO \xrightarrow{h\upsilon} e^-_{CB} + h^+_{VB}$) [56, 57].

У реальних напівпровідниках, навіть вузькозонних, завжди присутні дефекти структури. За енергетичними властивостями вони поділяються на електронодонорні й електроноакцепторні, а з геометричного погляду дефекти – на точкові, лінійні, плоскі, об'ємні та складні. Найпоширеніші та дуже важливі точкові дефекти, тому і розглянемо їх детальніше.

Домішкові атоми можуть заміщувати атоми кристалічної гратки або ж займати місця у міжвузлях, утворюючи при цьому тверді розчини заміщення або впровадження. Маршрути цих взаємодій визначаються геометричним і електрохімічним факторами. Розчини заміщення можуть утворювати тільки ті атоми, радіуси яких відрізняються від радіусів матричних атомів не більше, ніж на 15 %. Як міра геометричного фактора використовується різниця ковалентних радіусів домішки та матриці. З аналізу дії електрохімічного фактора випливає, що для утворення розчинів заміщення необхідно, щоб атоми домішки та матриці були електрохімічно подібні, тобто знаходилися недалеко один від одного в ряді напруг. Як кількісна характеристика цього фактора використовується різниця електронегативностей домішкового й основного атомів або спорідненості з електроном. Відомо, що в тому випадку, коли один із компонентів буде надто електропозитивним, а другий електронегативним, то їх взаємодія скоріше призведе до утворення хімічної сполуки. У випадку розчинів заміщення атоми домішок утворюють у забороненій зоні локальні рівні, які

мають при меншій валентності (в порівнянні з атомами матриці) акцепторний, а при більшій валентності – донорний характер. У випадку розчинів упровадження атоми домішок знаходяться у міжвузлях і не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. При такій ситуації донорний чи акцепторний характер упровадженого атома не залежить прямо від його валентності, а визначається величиною електронегативності. Якщо вона більша, ніж ґраткових атомів, то домішка проявляє акцепторні властивості, а якщо менша, – то донорні.

Вакансії. Унаслідок теплових рухів атомів (коливань навколо центрів рівноваги – вузлів ґратки) частина їх може залишати свої рівноважні положення та дифундувати в об'єм кристала. Якщо такий атом залишається у міжвузлі, то виникає невпорядкованість, яка називається вакансією Френкеля, а в тому випадку, коли він, поблукавши по кристалу, виходить на поверхню, з'являється невпорядкованість іншого типу – вакансія Шоткі. На відміну від гомополярних напівпровідників, таких як Силіцій та Германій, у гетерополярних напівпровідників, до яких відносяться оксиди металів, вакансії можуть утворюватися і без термічної обробки, а вже в процесі синтезу цих сполук. Металеві вакансії мають властивості акцепторів електронів, а металоїдні – донорів електронів. Кисневі вакансії можуть віддавати електрони в зони провідності, а металеві – приймати електрони валентних зон. Крім того, вакансії здатні вступати в окисно-відновні реакції з іншими дефектами, наприклад з атомами або іонами домішок.

Поверхневі рівні. Атоми кристалічної ґратки, які знаходяться на поверхні напівпровідника, мають незавершені хімічні зв'язки, що порушує внутрішнє потенціальне періодичне поле. Унаслідок цього в забороненій зоні виникають локальні рівні енергії, які можуть мати як донорний, так і акцепторний характер. У реальних умовах вони взаємодіють з атомами, іонами або молекулами, які адсорбуються з газової фази або з розчину, що теж створює поверхневі рівні (електронні поверхневі стани) в забороненій зоні напівпровідникового кристала безпосередньо поблизу його поверхні. Локальні рівні відіграють важливу роль у процесах, які проходять за участю напівпровідників, зокрема можуть вступати в редокс-процеси з

вакансіями, брати участь у процесах переносу зарядів із дозволених енергетичних зон на іони в електроліті та ін.

До найважливіших енергетичних характеристик титан(IV) оксиду належать не лише положення зони провідності й валентної зони, але й енергетичні рівні, які виникають унаслідок дефектності структури та розташовуються в забороненій зоні.

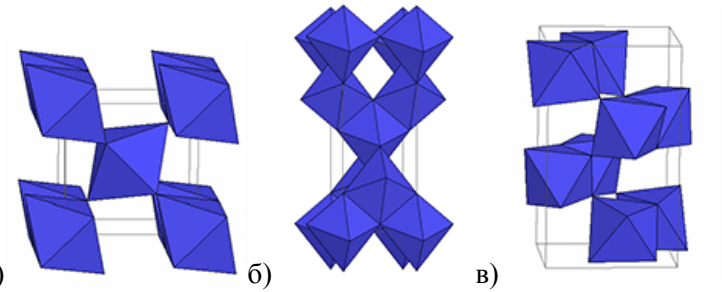
Отже, під час синтезу фотокаталізатору із заданими властивостями потрібно враховувати модифікацію, розміри наночастинок, можливі поверхневі стани, що можуть утворитися унаслідок появи дефектів у структурі.

З огляду на сказане вище, з метою розширення області світлопоглинання титан(IV) оксиду, тобто його здатності поглинати світло у видимій області спектра, необхідно, по-перше, зменшити ширину його забороненої зони до величини меншої, ніж 3,0 еВ, по-друге, створити відповідні показники потенціалів зони провідності і/або валентної зони, і, по-третє, забезпечити високу рухливість носіїв заряду в межах ширини валентної зони та зони провідності [57–59].

Більшість дослідників у галузі фотокаталізу стверджують, що фізичні властивості, такі як кристалічна структура TiO_2 (анатаз чи рутил), розмір кристалічних частинок, густина поверхневих гідроксильних груп, неоднорідність поверхні мають суттєвий вплив на фотокаталітичну активність [60, 61]. Рутильна модифікація термодинамічно більш стабільна [62], тоді як поверхня анатазу більш реакційно здатна, оскільки вона впливає на стабільність, адсорбційні властивості, фотокаталітичну активність TiO_2. Відомо, що анатаз – низькотемпературна модифікація TiO_2, її перетворення в рутил відбувається при температурі 800–850 °С [64, 65]. Проте цей перехід починається з поверхні вже при температурі 460–600 °С і, згідно з [66–68], носить монотропний характер.

Кристалічна структура брукіту – модифікація нестійка, тому практичного використання не має.

На рис. 1.3 зображені кристалічні структури модифікацій титан(IV) оксиду.



а) б) в)

Рис. 1.3. Схема взаємного розташування октаедрів у рутилі (а), анатазі (б) та брукіті (в)

У [69] проведено дослідження електронної будови двох модифікацій титан(IV) оксиду: рутилу й анатазу. Вивчення структури ближнього краю рентгенівського поглинання для рутилу й анатазу вказало на значний вплив змішування 4p(Ti)-орбіталей поглинаючого атома з 3d(Ti)-орбіталями сусіднього атома металу. Різниця у спектрах двох фаз визначалася варіаціями міжатомних віддалей і, як наслідок, відмітністю в 4p-3d-змішуванні. Спостерігаються незначні розбіжності між теоретичними й експериментальними результатами в області ls-2p - переходів.

Авторами [70] методом рентгенофазового аналізу та просвічувальної електронної мікроскопії досліджено структуру фотокаталізатора на основі титан(IV) оксиду. Показано, що зразки TiO_2 складаються з аморфної фази та суміші кристалічних структур анатазу та рутилу у співвідношенні 4:1. Індивідуальні частинки, як стверджують автори, – це суміш аморфної та кристалічних фаз, причому деякі частинки, в більшості анатазу, покриті тонким шаром рутилу.

У [71] розроблений метод одержання дрібнодисперсного (розмір частинок 0,02–0,04 мкм) TiO_2, який ґрунтується на гідролізі парів $TiCl_4$ у повітряно-водневому полум'ї при температурі 700–1100 °С. Установлено, що залежно від умов проведення реакції (температура, середовище, співвідношення концентрацій вихідних речовин) можна отримувати різні модифікації TiO_2 (анатаз, рутил або їх суміш у різних співвідношеннях).

Авторами [72] розроблено фізико-хімічні основи процесів одержання особливо чистого TiO_2 методом термічного гідролізу солянокислих розчинів $TiCl_4$ у присутності титанових зародків різних типів. Рентгенофазовий аналіз високодисперсного (розмір частинок 20–50 мкм) гідратованого TiO_2 показав наявність у зразках двох фаз: рутилу й анатазу, причому ядром є анатаз, а оболонкою – рутил. Отже, з практичного погляду зору суттєве зацікавлення викликають кристалічні модифікації титан(IV) оксиду – анатаз і рутил. Їх утворення залежить від методу одержання, природи вихідних компонентів, присутності домішок і попередньої температурної обробки.

Властивості TiO_2 переважно визначаються дефектами власної або домішкової природи. Наявність неподіленої пари електронів біля атома кисню, легкість поглинання або віддавання його, а також різні домішкові центри створюють велику кількість дефектів, що утворюють дискретні рівні в забороненій зоні і суттєво впливають на фізико-хімічні властивості титан(IV) оксиду. Отже, для отримання матеріалів на основі TiO_2 із заданими властивостями важливу роль відіграє вміння створювати в них певну кількість дефектів конкретного виду. У зв'язку з цим вивчення природи та механізму утворення дефектів, їх впливу на електричні, магнітні, фізико-хімічні властивості титан(IV) оксиду має суттєве значення.

Точний стехіометричний склад неорганічних сполук – швидше виняток, ніж правило. Оксиди в рівновазі з навколишнім середовищем нестехіометричні. Проте можна вважати багато неорганічних сполук настільки близькими до стехіометричних у широкій області температур і тиску, що незначними відхиленнями від стехіометрії можна знехтувати. Думки про стехіометричність титан(IV) оксиду, природу дефектів його структури, розміри області гомогенності (область існування тільки однієї фази TiO_2) суттєво відрізняються. Так, згідно з даними залежності нестехіометричності рутилу від температури і тиску парів кисню, встановлено, що при температурі 900–1000 °С фаза TiO_{2-x} гомогенна до x = 0,01. Праці з рентгеноструктурних досліджень [73] привели до висновку про меншу область гомогенності, обмежену при температурі 1000 °С величиною x, яка дорівнює 0,008. Причина

такої невідповідності даних полягає, напевно, в тому, що фазові переходи протікають дуже повільно, й істинну рівновагу при температурах нижче 1000 °С важко досягнути. Крім того, причину деякої розбіжності одержаних результатів необхідно шукати також у різних методиках приготування зразків.

Кофстадт [65] на основі аналізу досліджень зміни ваги залежно від температури і тиску спостерігав розпушення ґратки TiO_{2-x}, пов'язане з утворенням кисневих вакансій. Досліджуючи залежність концентрації дефектів і електронів у TiO_{2-x} від парціального тиску кисню, він установив, що при тиску кисню, близькому до атмосферного, домінують кисневі вакансії, тоді як на нижній області гомогенності основними дефектами є міжвузлові іони титану. У [65] встановлено, що вакансії кисню складають 0,034 іона на ґратку, або 0,85 % всіх кисневих вакансій у ґратці. Для компенсації втрат негативного заряду частина атомів титану знаходиться у вигляді іонів Ti^{3+}, що і пояснює темно-блакитне забарвлення рутилу з дефектною структурою.

Проведено результати аналізу спектрів ЕПР зразків рутилу, відновлених у водні при температурі нижче 300 °С. Згідно з одержаними результатами, основними дефектами, виявленими у ґратці рутилу, є кисневі вакансії та іони Ti^{3+} у міжвузлях. У зразках титан(IV) оксиду, відновлених у вакуумі при температурі 600–1100 °С, подібного спектра не знайдено [74].

Відновлення титан(IV) оксиду у вакуумі або водні не завжди призводить до утворення ізольованих іонів Ti^{3+} чи кисневих вакансій [75]. Так, під час відновлення TiO_{2-x} (рутил) у водні іонів Ti^{3+} не виявлено. Це пов'язано, імовірно, з утворенням дефектів, у яких вакансія кисню відсутня, і процес відновлення пов'язаний з додатковим об'єднанням октаедрів (TiO_6) по ребрах, що призводить до одержання парамагнітних комплексів зі зв'язком Ti^{3+}–Ti^{3+}.

Отже, дефектна структура TiO_{2-x} не може бути розглянена в рамках простої моделі, яка передбачає домінування аніонних вакансій чи міжвузельних катіонів. Враховуючи результати робіт, у яких електричні, магнітні, фізико-хімічні властивості титан(IV) оксиду визначаються дефектами обох типів, можна стверджувати, що основними дефектами в TiO_2 є аніонні вакансії

та міжвузлові катіони титану, а також комплекси, які утворюються під час узаємодії адсорбованих молекул з міжвузловими центрами. Крім того, утворення різноманітних поверхневих станів унаслідок розриву кристалічної ґратки та присутності дефектів призводять до рекомбінації електронів та дірок напівпровідника, а також до появи локальних рівнів в електронному спектрі кристалів, які відповідають цим поверхневим станам [76]. Наявність утворених поверхневих станів призводить до енергетичної неоднорідності поверхні напівпровідників.

Завершуючи розгляд хімічних перетворень за участю титан(IV) оксиду, підкреслимо, що можливість проведення гетерогенно-каталітичних реакцій та їх ефективність пов'язана з наявністю та природою розташованих у забороненій зоні енергетичних рівнів, які належать різноманітним дефектам поверхні – металевим чи металоїдним вакансіям, міжвузловим атомам, забрудненням і спеціально внесеним допантам.

1.3. Фактори, що впливають на величину фотокаталітичної активності

Фотокаталітичні реакції, які каталізуються титан(IV) оксидом, – не селективні, тобто при фотоокисненні утворюється безліч продуктів, у тому числі проміжні довгоживучі форми, які часто є більш шкідливими токсикантами, ніж вихідні сполуки. У зв'язку з цим, виникає необхідність у створенні високоактивних фотокаталітичних систем, здатних повністю розкладати шкідливі органічні забрудники під дією випромінювання видимої області спектра [29]. Для розв'язання даної проблеми існують декілька основних підходів:

- оптимізація каталізатора на стадії синтезу, що дозволяє отримувати напівпровідники з певною кристалічною структурою і заданим розміром частинок;
- використання різного роду модифікаторів і носіїв для підвищення фотокаталітичної активності (допування металами, неметалами та їх оксидами, розширення області

світлочутливості, використовуючи барвники-сенсибілізатори);

- дизайн і розвиток іншого покоління каталізаторів з високою селективністю, які ефективні під впливом видимого або сонячного випромінювання [76].

1.3.1. Вплив робочих параметрів на швидкість фотокаталітичної реакції

Інтенсивність світла

Швидкість фотокаталітичної реакції значно залежить від енергії поглиненого фотокаталізатором світла [77]. Автори [78, 79] виявили зростання швидкості процесу знешкодження токсичних речовин зі збільшенням інтенсивності світла під час фотокаталітичного розкладу пестицидів. Установлено, що природа світла не впливає на механізм проходження реакції [80, 81]. Крім того, втрати енергії під час відбивання світла, передаванні його та нагріванні – неминучі у фотопроцесі [82].

Відомо, що титан(IV) оксид під час використання його в гетерогенній реакції не може поглинати все падаюче світло і має місце заломлення, тому експериментально складно визначити квантовий вихід фотокаталітичного процесу. Іншим негативним фактором, який обмежує ефективне використання сонячного випромінювання, – теплова рекомбінація між електроном і діркою [83–85].

Природа та концентрація органічних речовин

Органічні молекули, які легко адсорбуються на поверхні фотокаталізатора, можуть піддаватися реакції прямого окиснення [86]. Отже, фотокаталітичний розклад речовин залежить від кількості функціональних груп. Установлено, що нітрофенол сильніше адсорбується на титан(IV) оксиді, ніж фенол і внаслідок цього фотодетоксикація забруднення відбувається швидше [88]. Установлено, що молекули з акцепторними групами, такі як нітробензен і бензойна кислота, ліпше розкладаються за відсутності видимого опромінювання, ніж молекули з електронно-донорними групами [89–91].

Природа фотокаталізатора

Важливим параметром, який впливає на ефективність роботи фотокаталізатора в процесі фотоокиснення, є розмір частинок та їх агломерація [92–94]. Різноманітні форми TiO_2 можуть бути синтезовані різними способами для досягнення бажаних фізичних властивостей (активність і стабільність для фотокаталітичного застосування) [95, 96]. Наприклад, у [97] показано, що максимальна ефективність процесу фотомінералізації органічних речовин у газовій фазі спостерігається у випадку використання нанорозмірного титан(IV) оксиду.

Концентрація фотокаталізатора

Швидкість фотокаталітичної реакції суттєво залежить від концентрації фотокаталізатора. Гетерогенні фотокаталітичні реакції відомі тим, що для них спостерігається пропорційне зростання швидкості фоторозкладу зі збільшенням кількості каталізатора [98]. Однак у будь-якому фотокаталітичному процесі повинна бути визначена оптимальна кількість каталізатора, яка необхідна для того, щоб уникнути його надвишку та забезпечити повне поглинання падаючого світла [98]. Автори [99] спостерігали несприятливе розсіювання світла та зменшення його проникнення в розчин у випадку великої кількості фотокаталізатора.

pH розчину

Важливим параметром будь-якої фотокаталітичної реакції є кислотність розчину, яка суттєво впливає на властивості заряджених поверхневих частинок фотокаталізатора та розміри агрегатів, що утворюються [101, 102]. Під впливом умов лужного або кислотного середовища на поверхні титан(IV) оксиду може відбуватися протонізація чи депротонізація відповідно з наступними реакціями: $\mathrm{TiOH} + \mathrm{H^+} \rightarrow \mathrm{TiOH_2^+}$ та $\mathrm{TiOH} + \mathrm{OH^-} \rightarrow \mathrm{TiO^-} + \mathrm{H_2O}$. Зрозуміло, що на поверхні титан(IV) оксиду будуть залишатися позитивно заряджені частинки в кислому середовищі (pH < 6.9) та негативно заряджені частинки в лужному середовищі (pH > 6.9). Установлено [103], що титан(IV) оксид має максимальну окиснювальну активність при малих значеннях pH. Проте надвишок іонів H^+ може

зменшувати швидкість реакції. Оптимальні умови найефективнішого фотокаталітичного розкладу шкідливих барвників описано в [92].

Температура реакції

Чимало дослідників експериментально установили залежність фотокаталітичної активності від температури [104]. Показано, що підвищення температури підсилює рекомбінацію носіїв заряду та процес десорбції адсорбованих вихідних речовин, і, як наслідок, зменшення фотокаталітичної активності [105], тому необхідний вибір оптимальної температури для конкретної фотокаталітичної реакції.

1.3.2. Характеристики фотокаталізатора, які визначають його ефективність

Питома поверхня

Велика площа питомої поверхні може бути визначальним фактором ефективного перебігу деяких реакцій, оскільки збільшення кількості адсорбованих органічних молекул на активних центрах поверхні каталізатора збільшує швидкість фоторозкладу. Як показано у [106], для збільшення активності фотокаталізатора необхідно отримати системи з високою питомою поверхнею. Для таких систем гостро постає проблема відділення високодисперсного каталізатора від розчину. Системи фільтрації значно здорожчують даний процес. Більше того, фотокаталітичні системи з дуже великою питомою поверхнею зазвичай характеризуються великою кількістю поверхневих дефектів, що сприяє збільшенню швидкості рекомбінації пари „електрон-дірка” й призводить до низької фотокаталітичної активності [107]. Тому потрібно досягти оптимального співвідношення між питомою поверхнею та природою активної кристалічної фази, а також її розподілу на поверхні зразка, щоб підвищити фотокаталітичну активність. Ґрунтуючись на огляді літературних даних, можна стверджувати, що однозначного висновку про вплив питомої поверхні на активність фотокаталітичних систем не сформульовано.

Адсорбційні властивості каталізатора

З електронної теорії хемосорбції [108, 109] адсорбційна здатність поверхні залежить не лише від зовнішніх параметрів тиску та температури, але й від стану всієї адсорбційної системи в цілому, що визначається положенням рівня Фермі на поверхні напівпровідника. Крім того, енергія кванта світла, яка поглинена адсорбентом, може бути передана адсорбованій молекулі, що викликає різноманітні хімічні перетворення. Отже, основним регулятором хемосорбційної активності на поверхні напівпровідників є рівень Фермі [110–112]. Одним з способів керування хемосорбційною активністю, що також розглядається електронною теорією, є фотоелектрична дія освітлення на напівпровідник, так званий фотоадсорбційний ефект [113]. Залежно від співвідношення між надвишковими електронами та дірками на поверхні буде спостерігатися додаткова адсорбція або десорбція. У [114] знайдені критерії фотоадсорбції й фотодесорбції залежно від положення рівня Фермі на поверхні вихідного зразка (до освітлення).

Розмір частинок титан(IV) оксиду

Розмір частинок – важливий параметр фотокаталітичної ефективності титаноксидних систем. Рекомбінація електронно-діркової пари може по-різному залежати від розміру частинок [115]. Наприклад, її швидкість для частинок розміром менше 20 нм значно нижча, порівняно з такою для великих частинок.

Експериментально встановлено, що фотокаталізатор TiO_2 Degussa P25, який використовується в даній роботі, містить частинки розміром 20–70 нм і володіє високою фотокатлітичною активністю в ряді окисно-відновних процесів [116]. Проте зменшення розміру частинок не завжди призводить до збільшення фотокаталітичної активності систем. Так, у [106] вдалося отримати фотокаталізатор на основі цеоліту, який має дуже розвинену площу питомої поверхні, що дорівнює 1000 $м^2/г$. Але у порівнянні з комерційним каталізатором TiO_2 Degussa P25 виявлена ФА його значно менша. Цей факт пояснюється значною адсорбцією органічного реагенту на поверхні фотокаталізатора і, як наслідок, блокування фотоактивних центрів.

Розміри частинок також впливають на оптичні й електронні властивості титан(IV) оксиду. Так, контролюючи розмір частинок TiO_2, можна змінювати область поглинання систем [117]. Зменшуючи розмір наночастинок напівпровідників, можна зсунути зону провідності в бік більш негативних потенціалів, а валентну зону – позитивних потенціалів. Установлено [118], що зміна положення рівня енергії електронного рівня може призвести до істотної зміни швидкості редокс-процесів за участю наночастинок. Малий розмір забезпечує більшу ефективність виходу генерованих світлом носіїв заряду на поверхню наночастинок TiO_2, підвищуючи імовірність перебігу фотокаталітичного процесу на поверхні фотокаталізатора.

З іншого боку, авторами [119] детально вивчені структурні й оптичні властивості частинок титан(IV) оксиду з розмірами, меншими, ніж 5 нм. На відміну від праць інших авторів, у даній роботі не виявлено змін краю спектра поглинання TiO_2, незважаючи на досить малий розмір частинок досліджуваного матеріалу. Роль розмірного ефекту в зміні фотокаталітичних властивостей частинок титан(IV) оксиду викликає суперечливі думки в літературі й вимагає детального вивчення. Також залишається нез'ясованими питання щодо синтезу систем із заданим розподілом за розміром і стабілізації високодисперсного стану TiO_2.

Отже, шляхом підбору різних чинників, які визначають фотокаталітичну активність каталізатора, можна здійснювати цілеспрямоване одержання матеріалів з наперед заданими властивостями.

1.4. Способи підвищення фотокаталітичної активності титан(IV) оксиду

Модифікування TiO_2 сполуками різної природи – один із основних способів досягнення заданих властивостей каталізатора. Модифікування каталізаторів на основі титан(IV) оксиду можна розділити на 3 основні групи:

- нанесення TiO_2 на відповідний носій або введення структурного модифікатора, що дозволяє збільшити питому поверхню зразка і стабілізувати частинки певного розміру;
- вибір способу одержання титан(IV) оксиду, що визначає фотокаталітичні властивості напівпровідника;
- допування TiO_2 сполуками різної природи (метали та неметали), сенсибілізація барвниками-сенсибілізаторами, що дозволить зсунути максимум поглинання у видиму область спектра.

1.4.1. Структура та властивості носіїв. Нанесення титан(IV) оксиду на відповідні носії дозволяє розв'язати важливу проблему, пов'язану з відділенням порошку або колоїдної системи від розчину та продуктів реакції. Як носії можуть використовуватися різні матеріали: цеоліти та силікагелі [106], оксид кремнію, γ - Al_2O_3 [120], алюмосилікати зі структурою цеоліту [121], скло [21] природні цеоліти, мікро- і мезопористі силікати типу MCM-41, FSM-16, HMS, SBA-15, молекулярні сита [122] тощо. Однак при використанні цеолітів (природних або штучних) виникає проблема різкого зменшення величини питомої поверхні через закупорку мезо- та мікропор нанесеним TiO_2. Це призводить до зниження адсорбційної здатності, доступності активного компонента до зразка і, як наслідок, зниження фотокаталітичної активності. Так, у [123] при отриманні титан(IV) оксиду, закріпленого на цеолітах, при збільшенні кількості активної фази TiO_2 відбувається значне зменшення величини питомої поверхні. Зазначимо, що у [123] не наводяться дані про розмір часток титан(IV) оксиду.

Особливе зацікавлення викликають мезопористі силікати типу MCM-41, FSM-16, SBA-15 та ін. [106]. Питома поверхня таких систем досягає 1000 $м^2/г$ й більше. В умовах рідкофазного каталізу в пори цих матеріалів, на відміну від мікропористих матеріалів, можуть вільно проникати великі органічні молекули. Проте потрібно пам'ятати, що висока питома поверхня містить велику кількість поверхневих дефектів, що сприяє рекомбінації носіїв заряду [14].

Отже, вибір носія багато в чому визначає властивості одержуваного каталізатора. Дослідження впливу носія на структуру та властивості TiO_2, який рівномірно розподілений на поверхні підкладки, а також вивчення ролі високодисперсного стану активного компонента є актуальним завданням фотокаталізу за участю матеріалів на основі титан(IV) оксиду.

1.4.2. Способи одержання титан(IV) оксиду. Відомо багато способів отримання TiO_2. Наприклад, полум'яне окиснення $TiCl_4$ [14, 106], хімічне осадження з парової фази [106, 119], імплантація іонів металів [116], темплатний синтез [125], метод іммобілізації у полімерній матриці, метод твердофазного диспергування [124], золь-гель метод [69], одержання з мікроемульсій [127] тощо. Більшість перерахованих вище способів мають суттєві недоліки: складний апаратурний супровід, високотемпературні режими, дорогі реагенти, складність виконання.

Найбільше зацікавлення викликає золь-гель метод. Цей спосіб має ряд переваг [68]:

- забезпечення високого ступеня чистоти вихідних і кінцевих продуктів, однорідності хімічних, фізичних і морфологічних властивостей продукту;
- надійне регулювання параметрів процесу, які визначають кінцеву структуру продуктів та їх властивості;
- можливість змішування компонентів на молекулярному рівні, готувати зразки при низьких температурах, вводити різні компоненти в одну стадію, контролювати кінетику реакції та стабілізувати метастабільні системи.

Що ж до титан-силікатних систем, то золь-гель метод проводиться у п'ять основних етапів: 1) гідроліз алкоксидами кремнію і титану, 2) поліконденсація алкоксидами та зростання часток золю, 3) агрегація золю в ґратку алкогелю, 4) концентрування золю з утворенням гелю (діаліз, ультрафільтрація, електродіаліз, випарування при відносно низьких температур, екстракція), 5) висушування й обробка в інертному середовищі [128].

Золь-гель метод дозволяє отримувати системи з високою питомою поверхнею, заданою пористістю та розміром активного компонента. Кислотний гідроліз сприяє майже 100 % кристалізації TiO_2. Однак, при спільному гідролізі прекурсорів титан(IV) оксиду і кремнію є велика ймовірність нерівномірного розподілу фаз. Виключити це можна, застосовуючи надкритичні умови висушування [68]. Зазначимо, що лужний гідроліз приводить до більшої аморфізації системи. Так, у [129] способом лужного гідролізу отримані титан-силікатні системи, які показали високу активність в процесі фоторозкладу н-гептану. Проте авторами не оцінена роль аморфної фази, присутньої у зразках. Також не представлено даних величини площі питомої поверхні та пористості систем.

Отже, спосіб отримання титан(IV) оксиду золь-гель методом є доступним, але потребує додаткових досліджень умов, що забезпечують отримання високоефективної форми напівпровідника.

1.4.3. Сенсибілізація титан(IV) оксиду та зміна його оптичних властивостей. Для ефективного застосування у фоторозкладі речовин TiO_2 має суттєвий недолік – низьку чутливість до видимого світла. На сьогодні актуальні роботи, пов'язані з отриманням фотокаталізатора або світлочутливої системи, яка використовувала б увесь спектр сонячного випромінювання при роботі у відкритих умовах і не потребувала спеціальних джерел для фотозбудження під час експлуатації в приміщеннях. Для подолання цієї перешкоди пропонується ряд підходів: модифікування іонами металів і неметалів, їх оксидами, фотосенсибілізація барвниками, створення композитних метал-напівпровідникових систем [126, 130, 131].

1.4.4. Введення іонів металів. Титан(IV) оксиду може бути легований катіонами лужноземельних, благородних, лужних і перехідних металів, що широко досліджено [131, 133, 134]. Згідно з [134], іони металів, які використовуються для легування TiO_2, можуть розширювати спектральний діапазон поглинання, підвищувати окислювально-відновний потенціал фото-генерованних радикалів і збільшувати величину квантового виходу, шляхом інгібування рекомбінації електронів і дірок. Однак велике значення має природа та концентрація легуючої

домішки, а також процеси, що призводять до зміни властивостей поверхні матеріалів і, отже, впливають на фотокаталітичну активність [14]. Ці залежності продемонстровано авторами [135, 136]. Концентрація та валентність допованих катіонів (In^{3+}, Zn^{2+}, W^{6+}, Nb^{5+}, Li^{+} та ін.) суттєво впливають на підвищення чи зниження фотокаталітичної активності.

Незважаючи на велику кількість досліджень, які показують вплив домішки металу на поліпшення світлочутливості TiO_2 до видимого світла, зустрічається цілий ряд праць, які відзначають, що збільшення чутливості до видимого поглинання світла не є достатньою умовою для зростання фотоактивності внаслідок легування TiO_2 [137]. Справді, під час введення легуючої домішки певна кількість дефектів може діяти як рекомбінаційні центри, які зменшують фотокаталітичну активність. Цього небажаного ефекту можна уникнути перетопленням легованого TiO_2 [135].

Іншою особливістю TiO_2, легованого катіонами металів, яка обґрунтована Даннілсом [62], є те, що допінг TiO_2 катіонами, які мають різні ступені окиснення, сприяє зростанню електропровідності. Наприклад, у випадку легування TiO_2 катіонами металів з нижчим ступенем окиснення порівняно із зарядом основного катіона (Fe^{3+} у невисокій концентрації) електронейтральність досягається шляхом вилучення електрона з валентної зони [138]. Перехід електронів створює дірку у валентній зоні і, як наслідок, зростає електропровідність (провідність p-типу). Легування TiO_2 металами з вищим ступенем окиснення, такими як Nb^{5+}, електронейтральність у системі досягається за рахунок введення електронів у зоні провідності [139]. Ці електрони, що перейшли в зону провідності, також збільшують електропровідність (провідність p-типу).

Легування TiO_2 рідкоземельними металами. Відповідно до [131] РЗЕ, які мають повністю заповнений 4f і незаповнені орбіталі 5d рівні, підвищують фотокаталітичну активність титан(IV) оксиду [140]. Дослідження, проведені авторами [141], показали, що церій (Ce) – як легуюча домішка для TiO_2 (суміш анатазу та рутилу) здатний сприяти утворенню меншого розміру частинок TiO_2, що призводить до збільшення питомої поверхні,

а отже, зростання фотокаталітичної активності. Інші рідкоземельні елементи, такі як Неодим [142] і Гольмій [143] також використовували для легування TiO_2. Згідно з [144], зростання фотокаталітичної активності TiO_2, пов'язане з додаванням рідкоземельних металів, відбувається за рахунок зменшення ширини забороненої зони, дозволяючи ефективніше перенесення заряду між валентною зоною та зоною провідності TiO_2 [142].

Легування TiO_2 благородними металами. У [145] установлено, що благородні метали, такі як Платина, Паладій, Аргентум та Аурум, сприяють розширенню поглинання світла частинками TiO_2 у видимій області. Вплив благородних металів (Pt, і Au)-легованого TiO_2 фотокаталізатора досліджено авторами [146] у реакції деградації мурашиної кислоти. Показано [147], що фотокаталітичний розклад 4-хлорфенолів при опроміненні видимим світлом TiO_2, модифікованого хлоридним комплексом Pt, перебігає з високою ефективністю. Згідно з [148], поверхня благородного металу служить сенсибілізатором для поглинання видимого світла і центрами розділення зарядів. Вплив домішки Аргентуму на фотокаталітичні властивості TiO_2 вивчено багатьма дослідниками [131, 149, 150]. Додавання його підвищує питому поверхню і сповільнює швидкість рекомбінації електронно-діркової пари, підвищує розподіл носіїв заряду TiO_2 і, отже, збільшує швидкість деградації барвника родаміну 6G, метиленового синього та метилового оранжевого [151, 152]. Собана і Хін [153, 154] стверджують, що наночастинки Ag, нанесені на TiO_2, здатні виступати як електронні пастки, що сприяє підвищенню електронно-діркового розподілу та забезпеченню передачі електрона на адсорбований O_2, який виступає акцептором електронів.

Модифікування титан(IV) оксиду частинками Ауруму – ефективніше в порівнянні з іншими благородними металами, оскільки Au здатний утворювати слабкі зв'язки Me–O з одним атомом кисню TiO_2, тоді як Pt формує міцно зв'язаний комплекс PtO_2 з поверхнею титан(IV) оксиду [155]. Як відомо, міцний контакт з каталізатором погіршує ефективність розділення зарядів і прискорює їх рекомбінацію.

Легування TiO_2 катіонами перехідних металів. Ряд досліджень з легування TiO_2 перехідними металами, такими як Ферум [156] Кобальт, Нікол [157–159], Манган [160], Хром, Ванадій, Купрум, Цинк [131, 132], Цирконій [161], присвячені спробам створити ефективні фотокаталізатори з меншою шириною забороненої зони, а також можливості розширення спектральної чутливості TiO_2.

Згідно з дослідження [162], зсув спектра поглинання у бік видимого світла викликане переносенням заряду і пов'язане з переходом між d-електронами перехідних металів і зміною ширини між зоною провідності та валентної зони TiO_2. Перехідний метал може захоплювати збуджені електрони з валентної зони TiO_2 і запобігати рекомбінації заряду [162].

Знайдено [164], що існує оптимальна концентрація допанта, яка впливає на величину фотокаталітичної активності. Автор вважає прийнятною кількістю домішки, що дорівнює 2–4 % мас., яка може суттєво збільшити фотокаталітичну активність TiO_2. Також доведено [136], що допування TiO_2 перехідними металами, які мають ступінь окиснення більший, ніж +4, призводить до підвищення фотореакційної здатності. Інші дослідники [165] показали, що допування TiO_2 трьох-або п'ятивалентними катіонами металу знижують його фоточутливість навіть при УФ-опроміненні. Перехідні метали, що володіють двома або більше ступенями окиснення, зазвичай забезпечують зростання фотокаталітичної активності TiO_2. Наприклад, Ферум з різними ступенями окиснення (Fe^{4+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}) діє як пастка для електронно-діркової пари і, отже, перешкоджає їх рекомбінації [166, 167]. З іншого боку, радіус Fe^{3+} (0,79 Å) близький до Ti^{4+} (0,75 Å). Ця особливість сприяє включенню іонів Fe^{3+} в кристалічну ґратку TiO_2 [168]. Серед великої кількості домішок перехідних металів, які досліджувалися у [169], виявлено, що Ферум – найбільш ефективний модифікатор, тоді як деякі інші дослідники [170] встановили, що присутність катіона Феруму в TiO_2 зменшує фотокаталітичну активність реакції деградації органічних забруднювачів у водних системах. У зв'язку з різними умовами проведення досліджень важко зробити порівняння впливу

природи легуючої домішки на фотокаталітичну активність TiO_2 та зробити узагальнюючі висновки.

Легування TiO_2 легкими металів. У дослідженнях, проведених авторами [171, 172], легування TiO_2 Алюмінієм призводить до зменшення фотокаталітичної активності, спричинене переходом анатазної модифікації в рутильну та стабілізацією поверхні TiO_2.

Дослідження, проведені авторами [173], показують, що модифікування TiO_2 Станумом – ефективне, оскільки іонні радіуси обох металів приблизно рівні Sn^{4+}=0,71 Å; Ti^{4+}=0,68 Å). Легування іонами Sn^{4+} гальмує фазове перетворення анатазу в рутил, зменшує діаметр частинок фотокаталізатору TiO_2 і значно підвищує фотокаталітичну активність титан(IV) оксиду.

Легування TiO_2 оксидами металів. Комплексне дослідження бінарних напівпровідникових систем оксидів на основі TiO_2 проведено в [14]. Здійснено синтез оксидів і проведено визначення їх структури та параметрів, які характеризують можливість використання цих напівпровідників як каталізаторів і фотокаталізаторів різних процесів. Розглянені такі системи оксидів: TiO_2-ZnO [174, 175], TiO_2-V_2O_5 [179], HfO_2-TiO_2 [179] тощо. Установлено [174, 175], що додавання невеликої кількості ZnO до титан(IV) оксиду з наступним прожарюванням зразків при температурі вище, ніж 500 ºС призводить до підвищення світлочутливості останнього в 2–3 рази.

Висока питома поверхня титан(IV) оксиду забезпечує можливість хемосорбції значного числа молекул барвника та збільшення молярного коефіцієнта поглинання випромінювання, проте водночас збільшується ймовірність рекомбінаційних процесів переходу електронів з зони провідності TiO_2 до акцепторів. Для зменшення ефективності такого переходу застосовують багатошарові композитні структури, в яких між TiO_2 та барвником формується буферна область, функцію якої виконує інший оксидний напівпровідник (ZnO, Nb_2O_5, SrO, $SrTiO_3$, Al_2O_3, ZrO_2, SiO_2) з шириною забороненої зони, більшою, ніж у TiO_2, або шару електропровідного полімерного матеріалу [14, 176, 177].

Отже, ефект допування іонами металів та їх оксидами спричинює комплексну дію, яка призводить до зміни фотокаталітичної активності.

1.4.5. Введення іонів неметалів. Одним із перспективних способів розширення області поглинання у бік видимого випромінювання є заміна атомів кисню у ґратці титан(IV) оксиду на іони N^{3-} [180], B^{3-} [127], C^{4+}, S^{4+}, X^{-} (Cl^{-}, Br^{-}) [14], присутність яких призводить до звуження ширини забороненої зони. Найчастіше застосовують азотування титан(IV) оксиду, отримуючи активний у видимому діапазоні модифікований оксид титану $TiO_{x-2}N_x$. Однак, треба пам'ятати, що введення таких іонів як, S^{4+}, Cl^{-} у великій кількості сприяє зниженню фотокаталітичної активності через дезактивацію активних центрів [181, 182].

У [183] для підвищення фотоактивності TiO_2 як модифікатор використано Бор. Це сприяло незначному зсуву краю поглинання каталізатора у видиму область. Щоб збільшити ступінь поглинання каталізатора у видимій області, систему додатково модифікували Нітрогеном. Установлено, що Бор здатний вбудовуватися в ґратку TiO_2, змінюючи її параметри. У праці не дається однозначної оцінки таких структурних змін.

Отже, завдання пошуку оптимальних модифікуючих добавок і розробки експресних і порівняно дешевих способів отримання фотокаталізатора, активного до видимого випромінювання – актуальна проблема, яка вимагає цілеспрямованих досліджень.

1.4.6. Сенсибілізація напівпровідника барвником. Фотокаталітична активність титан(IV) оксиду при дії видимого світла може бути підвищена шляхом модифікування поверхні фотокаталізатора органічними чи неорганічними барвниками [184]. Фізична адсорбція барвників відбувається за рахунок слабких ван-дерваальсівських сил між молекулою Б і поверхнею TiO_2. Фотохімічний процес ініціюється фотозбудженням молекули барвника при освітленні видимим світлом з наступною передачею електронів зі збудженого сенсибілізатора в зону провідності TiO_2. У присутності донора електронів

(наприклад, ЕДТА, органічних кислот, води, спирти і т.д.) окиснений барвник відновлюється. Перехід електрона в зону провідності TiO_2 – термодинамічно дозволений у зв'язку з більш негативним значенням потенціалу нижчої вільної молекулярної орбіталі (LUMO) молекули Б у порівнянні з потенціалом зони провідності TiO_2 [184].

Кількість барвника-сенсибілізатора, адсорбованого на поверхні напівпровідника, – визначальний показник, який регулює фотокаталітичний процес. Десорбція молекул барвника значно знижує можливість використання його для практичного застосування. Ступінь адсорбції барвника залежить від початкової концентрації барвника, його природи, поверхні фотокаталізатора та pH розчину [185, 186].

Барвник для успішного застосування як фотосенсибілізатора поверхні напівпровідника повинен характеризуватися:

- високими значення молярного коефіцієнта поглинання світла у видимій та ближній ІЧ-областях спектра сонячного випромінювання;
- близькою до одиниці ефективністю фотон-електронного перетворення;
- хемосорбцією на поверхні напівпровідника;
- розчинністю у водних і неводних розчинниках;
- радіаційно- та температуростійкістю, здатністю до циклічного зворотного процесу відновлення-окиснення (більше, ніж 10^7–10^8 циклів окиснення-відновлення без деградації);
- енергетичне положення E_{LUMO} та E_{HOMO} рівнів сенсибілізатора повинні бути, відповідно, вищими та нижчими порівняно з положеннями дна зони провідності напівпровідника та редокс-потенціалу електроліту.

Умовно сенсибілізатори, які застосовуються в сенсибілізованих барвниками світлочутливих системах, можна розділити на дві групи: органічні та неорганічні. Неорганічні барвники охоплюють поліпіридильні комплекси рутенію й осмію, порфірини, фталоціаніни. До органічних можна віднести природні та синтетичні антоціаніни, хлорофіли, які порівняно з

неорганічними менш термічно та хімічно стабільні. Найбільш ефективними сенсибілізаторами нано-кристалічного TiO_2, як за величиною квантового виходу, так і з міркувань характеристик стабільності, залишаються біпіридильні хелатні комплекси перехідних металів (найчастіше Ru(II), Ru(III), Os(III)), центральний іон яких оточений нейтральними і (або) аніонними лігандами [76]. Перевагою рутенієвих комплексів є широка смуга поглинання у видимій області спектра внаслідок фотоіндукованих електронних переходів іонів металу/ліганд, що призводить до появи збуджених станів молекули барвника, час життя яких становить десятки пікосекунд.

Приєднуючи до молекули барвника-сенсибілізатора різні групи або подовжуючи поліметиновий ланцюг, можна керувати спектральною чутливістю барвника. Вибір периферійних груп, крім того, визначає можливість хемосорбції барвника на поверхні наночастинки TiO_2, що критично важливо для успішної фотосенсибілізації. Периферійні групи утворюють зв'язок молекули барвника з поверхнею напівпровідника та служать містками для переходу електронів з донорних рівнів барвника в зону провідності TiO_2. Сенсибілізатор утворює зв'язки з поверхнею напівпровідника через карбоксилатні або фосфонатні групи, які спонтанно реагують з гідроксильними групами на поверхні напівпровідника. При підборі барвника також важливим фактором є розчинність барвника у водних і органічних електролітах [187].

Велику увагу як сенсибілізатори викликають порфірини і фталоціаніни. Основна проблема – положення енергетичної позиції рівня E_{LUMO} рівня, який надто низький для електронного переходу в зону провідності TiO_2. Інша стратегія, спрямована на розширення області оптичного поглинання, полягає в комбінації кількох барвників – порфіринів і фталоціанінів. Ефективність процесу фотон-електронного перетворення при застосуванні як сенсибілізатора фталоціанінів порівняно невисока, крім того, велика ймовірність фотокорозії напівпровідника. Дослідження фотоактивності матеріалу TiO_2/Pc (PcMg, PcZn, PcAl, PcTi(O), PcCo, PcFe) показали, що основну роль відіграє морфологія поверхні, проте загалом ефективність сонячних комірок невисока [2].

Перевагами застосування як сенсибілізатора органічних барвників є високий коефіцієнт поглинання внаслідок міжмолекулярних π-π^*-переходів, дешевизна та відсутність дорогих компонентів типу Ru. Цей напрямок швидко розвивається, і ефективність перетворення для сонячних комірок із застосуванням органічних барвників вже рівнозначна з елементами, побудованими з використанням поліпіридильних рутенієвих сенсибілізаторів.

Типовий органічний сенсибілізатор має загальну структуру: «донор–π-зв'язок–акцептор», його область поглинання зміщена до ІЧ-спектра, що зумовлює підвищення поглинання світла і, відповідно, струму короткого замикання комірки. Авторами [188] розроблено сенсибілізатори на основі похідних кумарину та досягнено к.к.д. на рівні 7,6 %. Група дослідників [189] використовуючи складні індолінієві барвники, досягла ефективності на рівні близько 9,0 %.

Пропонується застосування інших органічних барвників, зокрема хлорофілу [190], застосування якого дозволило отримати значення ефективності 2,6 %. У [191] як органічний барвник-сенсибілізатор застосовано природний антоціаніновий барвник ціанін, абсорбційні властивості якого можна змінювати, зсуваючи спектр поглинання в довгохвильову сторону шляхом утворення комплексів з поліфенолами, пектинами та іонами Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}. Адсорбція ціаніну поверхнею TiO_2 – реакція заміщення групи $^{\bullet}OH$ поверхневого іона Ti^{4+} на молекулу ціаніну, що втрачає протон; у результаті утворюється H_2O та стійкий комплекс.

Напівпровідникові електроди нанокристалічного титан(IV) оксиду сенсибілізованого барвником, мають велике значення при їх використанні у високоефективних сенсибілізованих барвником сонячних елементах (СБСЕ) [192]. Визначена стабільність комірок титан(IV) оксиду, сенсибілізованих еозином і мероціаніновими органічними барвниками. Установлено, що кількість повних циклів фотон-електрон конверсії перевищує $1 \cdot 10^6$ циклів, що вказує на те, що ці барвники істотно стабільні протягом фотореакції в комірці. Органічні барвники-фотосенсибілізатори перспективні також і з погляду їх низької вартості, зберігаючи обмежені запаси ресурсу

металу і завдяки введенню в цикл передачі електрона без пошкодження металу.

Перший поліметин, синтезований Г. Вільямсом у 1856 р., поряд із мовеїном – один із найстаріших із синтетичних барвників. Барвник назвали «ціанін» (від грецьк. «ціанос» – синій), звідси й походить друга назва ПБ – ціаніни. В Україні дослідження в цій галузі започатковані акад. А.І. Кіпріановим і продовжені його учнями І.К. Ушенком, Г.Т. Пилюгіним, Г.Г. Дядюші, О.І. Толмачовим, О.О. Іщенко [193].

За останні десятиріччя інтерес до поліметинових барвників значно зріс, що зумовлено бурхливим розвитком новітніх технологій, які використовують світлочутливі матеріали. Саме поліметини, маючи найширший асортимент у всьому видимому та ближньому ІЧ-діапазоні спектра фотофізичних і фотохімічних властивостей серед органічних барвників, перспективні для створення таких матеріалів [194, 219].

Зв'язок між агрегацією барвника на оксиді напівпровідникового електрода й електрохімічними властивостями – надзвичайно важливі. Як згадувалося раніше, деякі мероціанінові барвники здатні утворювати J-агрегати при нанесенні їх на поверхню титан(IV) оксиду. J-агрегати мероціанінів, які мають довгий алкільний ланцюг, змінюють фотосенсибілізовану ефективність [195]. Установлено, що ефективність мономерних форм барвника мероціаніну-540 на електроді титан(IV) оксиду близько в 5 разів вища, ніж H-агрегатні форми. Відомо, що ефективність електрода ZnO, сенсибілізованого рутенієвим комплексом, збільшується зі зростанням агломерації комплексу [196]. У випадку порфірин похідних на TiO_2, SnO_2 та Au електродах, утворення J-агрегатів є причиною зменшення квантового виходу та тривалості флуоресценції, внаслідок самогасіння збуджених станів в агрегаті [197, 198].

Третім підходом є одночасне адсорбування кількох різних барвників з різним максимумом поглинання на електроді TiO_2, що підвищує ефективність поглинання сонячного випромінювання. Однак у [199] установлено, що даний підхід має обмеження. Незначне підвищення ефективності спостерігалося на наноструктурі TiO_2-електрода, використовуючи суміш двох

барвників $Ru(dcbpy)_2(NCS)_2$ та скварилієвого ціанінового барвника (у молекулярному співвідношенні 100:1). Але показано, що фотострум та ефективність радикально зменшувалася, коли відношення двох барвників дорівнює 1:1. У праці [194] з'ясовано, що ефективність роботи TiO_2-електрода, сенсибілізованого ціаніновими барвниками, підвищується, що зумовлено використанням двох барвників. При використанні суміші трьох різних барвників, жовтого, червоного та синього з метою залучення всього видимого спектра, квантовий вихід продуктів був дуже низький (10 %) в усій довгохвильовій області [200]. Об'єднаний сенсибілізуючий ефект з використанням кілька барвників – цікавий, але не простий. Установлено, що ефективність фотоструму висока в тому випадку, якщо є сильна взаємодія між різними барвниками, адже так ліпше забезпечується перенос електрона та енергії.

Протягом останніх десятиріч проводяться систематичні дослідження, спрямовані на розробку та дослідження нових підходів до створення ціанінів, які поглинають у ближньому ІЧ-діапазоні. Підхід до таких барвників був заснований на двох принципах: 1) вибір як кінцевих груп для барвників гетероциклів, що забезпечують максимальну глибину забарвлення при мінімальній довжині поліметинового ланцюга; 2) введення у хромофор місткових груп, шляхом "закріплення" ланок поліметинового ланцюга барвників містковими угрупованнями [201].

Застосування мероціанінів, завдяки їх біполярній будові, досить перспективне у перетворювачах сонячної енергії, оскільки вони здатні забезпечувати фотогенерацію носіїв заряду обох знаків. Висока фотопровідність матеріалів на основі мероціанінів досягається завдяки тому, що при фотогенерації рухливими є як дірки, так і електрони, а їх рекомбінація у молекулах барвника ускладнена. Окрім того, у мероціанінів фотопровідність зростає ще в силу того, що рухливі носії заряду при їх розділенні віддаляються один від одного, тоді як у іонних барвників протийон міцно утримує біля себе фотогенерований носій заряду. Мероціаніни використовуються як компонент активного середовища фотоелементів [202, 203], але частіше – як сенсибілізатори, що розширюють діапазон чутливості інших

матеріалів для фотоелементів, наприклад TiO_2 [65, 204–209]. Сенсибілізуючі властивості мероціанінів знайшли також застосування у електрохімії та фотокаталізі. Сенсибілізація напівпровідникових пористих електродів, наприклад TiO_2, суттєво змінює їх потенціал, дозволяє при цьому проводити електроліз води при нижчій напрузі [210, 211].

Отже, аналіз літературних даних, висвітлених у цьому розділі, вказує на актуальність проведення дослідження, спрямованого на підвищення активності фотокаталізаторів і розширення діапазону їх світлочутливості, розробку таких матеріалів і пошук шляхів практичного застосування.

1.5. Підсумки розділу 1

Серед різноманітних властивостей напівпровідникових оксидів металів найважливіше місце посідає їх здатність виконувати функції фотокаталізаторів редокс-перетворень. Викладений вище огляд літератури, присвяченої фотокаталітичним властивостям титан(IV) оксиду, а також можливості застосування його для проведення хімічних реакцій, завершимо коротким переліком найважливіших здобутків і питань, що потребують подальшої розробки.

Аналіз літературних даних показав, що одним із основних напрямків сучасних досліджень залишається пошук чутливих до дії світла потрібної спектральної області високоактивних фотокаталізаторів і шляхів створення на їх основі фотокаталітичних систем, функціонування яких забезпечило б ефективне й економічно доцільне проведення тих чи інших практично важливих процесів.

На даний час є певні досягнення, які належать не тільки до підвищення активності, а й до розширення спектральної області чутливості напівпровідникових фотокаталізаторів шляхом їх сенсибілізації барвниками. Видається перспективним підхід до формування структурно-організованих фотокаталітичних блоків – мікрочастинок напівпровідникових фотокаталізаторів з нанесеним барвником-сенсибілізатором, який закріплюється на поверхні плівкою електропровідного матеріалу. В таких гетероструктурах завдяки тісному контакту між

фотокаталізатором і сенсибілізатором усуваються кінетичні ускладнення, створюються умови для більш повного поглинання світла, виключається ефект внутрішньої світлофільтрації. Проте в літературі 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 в темнових умовах, потребують доповнення знання про концентраційні залежності активності блоків та можливості використання як фотокаталізаторів барвників різних типів. У зв'язку з вищесказаним необхідно розробити методи цілеспрямованого конструювання фотокаталітичних систем з розширеним спектральним діапазоном світлочутливості шляхом створення гетероструктур титан(IV) оксиду з барвниками-сенсибілізаторами, в основу якого покладено повне узгодження фізико-хімічних характеристик компонентів.

Для досягнення поставленої мети потрібно виконати такі завдання:

- шляхом „конструювання" з використанням титан(IV) оксиду та поліметинового барвника створити гетероструктури різного якісного та кількісного складу. Провести визначення фізико-хімічних характеристик розроблених матеріалів;
- визначити спектральні, електрохімічні й енергетичні характеристики ряду катіонних, аніонних і мероціанінових поліметинових барвників як потенційних сенсибілізаторів титан(IV) оксиду;
- дослідити ефективність фотокаталітичних окисно-відновних перетворень з використанням процесів окиснення калій йодиду і відновлення метиленового блакитного як характеристичних реакцій та здатність розроблених гетероструктур виконувати функцію фотокаталізаторів;
- розробити фізико-хімічні підходи до дизайну нових напівпровідникових систем з наперед заданим рівнем активності та розширеним діапазоном світлочутливості.

Дана сукупність, на наш погляд, є доброю основою для вибору напрямку дослідження. Виходячи з цього, останній може бути сформульований так: розробка нових світлочутливих каталітично активних матеріалів – гетероструктур напівпровідників з барвниками, визначення їх оптично-спектральних, електрофізичних і структурних характеристик і дослідження дії як фотокаталізаторів редокс-реакцій.

РОЗДІЛ 2
МЕТОДОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі використано різноманітні фізичні та фізико-хімічні методи дослідження, зокрема оптичні (спектрофотометрія, фотоколориметрія), електрохімічні (циклічна вольт-амперометрія, вольт-амперометрія катодного й анодного процесів), а також широко застосовувалися фотохімічні методи: визначення фотокаталітичної активності гетероструктур на основі титан(IV) оксиду та поліметинового барвника у фотохімічних процесах відновлення метиленового блакитного й окиснення калій йодиду; вивчення механізму фотохімічних реакцій і деякі інші методи. Враховуючи вищесказане, розглянемо більш детально методики й обладнання, які використано під час проведення експериментальних досліджень.

Способи синтезу гетероструктур П/Б/TiO_2. Для одержання світлочутливих гетероструктур П/Б/TiO_2 використовували титан(IV) оксид фірми Degussa P25, синтезований гідролізом парів $TiCl_4$ (піролітично одержаний оксид, високотемпературне газофазне окиснення $TiCl_4$), барвник-сенсибілізатор, який належить до класу поліметинових барвників, які вже давно знайшли практичне використання у виробництві фотографічних матеріалів, проте ще мало досліджувалися як сенсибілізатори інших фотокаталітичних систем, а також полімер – поліепоксипропілкарбазол.

Гетероструктури, які складаються із барвника та напівпровідника Б/TiO_2, виготовляли шляхом обробки суспензій титан(IV) оксиду спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі з наступним повільним вилученням розчинника. Щоб ці матеріали можна було використовувати в середовищах, які добре розчиняють барвник, наприклад у спиртових, вони захищалися плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилась із бензенових розчинів цього полімеру. Встановлено, що при вмісті П у складі ГС, що дорівнює 0,02–0,2 мг/г, плівка запобігає вимиванню барвника із гетероструктури, не заважаючи при цьому здійсненню фотокаталітичного процесу між розчинником, напівпровідником і адсорбованим на ньому барвником. Активність гетероструктур як

фотокаталізаторів визначали у реакціях фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного [212], а також у реакції фотоокиснення калій йодиду [213].

Фазовий склад титан(IV) оксиду фірми Degussa P25 такий: анатаз – 85 %; рутил – 15 %, брукіту не виявили. Площа його питомої поверхні дорівнює 50 $м^2/г$. На фото. 2.1 подано результати скануючої електронної мікроскопії, з якого видно, що розміри частинок TiO_2 знаходяться в межах 20–70 нм.

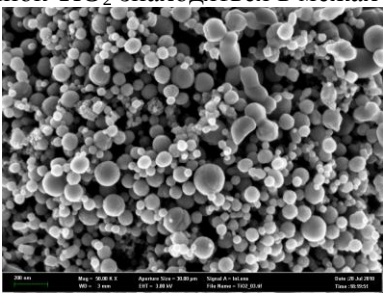


Фото. 2.1. Результати скануючої електронної мікроскопії титан(IV) оксиду

Абсорбційна спектроскопія й дифузне відбивання. *Метод абсорбційної спектроскопії (спектрофотометрії)* [214]. Спектри поглинання барвників у різних розчинниках: метанолі-Chempur® „ч.д.а.”, дихлорметані й ацетонітрилі (очищені додатковою перегонкою з CaH_2) вимірювали на спектрофотометрі “Oceanoptics” USB 2000+XR (діапазон визначення довжин хвилі складає 200–1025 нм) (фото 2.2).

Фото. 2.2. Процес вимірювання спектральних характеристик барвника на спектрофотометрі “Oceanoptics” USB 2000 +XR

Метод дифузного відбивання. Спектри дифузного відбивання гетероструктур на основі титан(IV) оксиду з барвниками-сенсибілізаторами одержано в Інституті хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою, діапазон визначення довжин хвилі складає 190–1100 нм) та за допомогою методу Кубелки-Мунка трансформовано в спектри поглинання, шляхом розрахунку величин $(1\text{-}R)^2/2R$, пропорційних оптичній густині, в яких R – дифузне відбивання при даній довжині хвилі, виражене у (%) [214].

Спектри дифузного відбивання як метод контролю за фазовими перетвореннями базується на залежності форми та розташування краю відбивання порошкоподібних речовин від наявності в системі різних кристалічних фаз. Це зручний та швидкий метод якісного та напівкількісного аналізу фазового складу за спектральним перебігом функції Гуревича-Кубелки-Мунка, який відрізняється від інших високою чутливістю. При дослідженні гетерофазних систем дифузне відбивання – структурно чутливе у тому випадку, якщо області поглинання окремих фаз не збігаються за шкалою довжин хвиль [215].

Вольтамперометричні дослідження поліметинових барвників [216–218]. Редокс-потенціали досліджуваних барвників-сенсибілізаторів визначали методом циклічної вольт-амперометрії у Краківській політехніці імені Тадеуша Костюшки. Для вимірювань потенціалів окиснення та відновлення використано вольтамперметр BAS 100B/W Electrochemical Workstation зі стандартною трьох-електродною коміркою. Робочим електродом діаметром 1,6 мм слугував скловуглець (Mineral), а допоміжним – дротина виготовлена із платини (рис. 2.1).

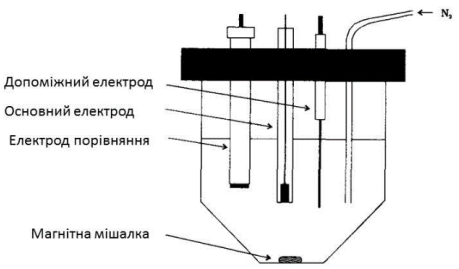


Рис. 2.1. Електрохімічна комірка для вимірювання вольтамперних характеристик барвників-сенсибілізаторів

Усі потенціали виміряно відносно Ag/AgCl (3 M NaCl) електрода порівняння, вмонтованого у подвійний місток, верхня частина якого заповнена 3 M розчином NaCl, а нижня – розчином електроліту. Розчини розділялися ватяною кулькою. Як електроліт використовували 0,1 M розчин тетра-н-бутиламоній тетрафлюороборату у метанолі (розчинник додатково висушували, використовуючи 4А молекулярні сита). Усі вимірювання проведено в атмосфері аргону та при кімнатній температурі (фото 2.3). Циклічні вольт-амперограми реєстрували при швидкості розгортки потенціалів – 100 мВ·с$^{-1}$. Для перевірки зворотності редокс-процесів вольт-амперограми знімали при швидкостях розгортки потенціалу 20, 100, 500, 1000 мВ·с$^{-1}$, також використовували результати, отримані із програмного забезпечення (семідиференціальна деконволюція).

Фото. 2.3. Комірка для вимірювання редокс-потенціалів

Визначення фотокаталітичної активності. Фотокаталітичну активність гетероструктур на основі титан(IV) оксиду та поліметинового барвника в обраних нами фотохімічних реакціях (реакція відновлення метиленового блакитного та реакція окиснення калій йодиду) визначали за нижченаведеними методиками.

а) визначення фотокаталітичної активності ГС у реакції відновлення метиленового блакитного (МБ)

У кварцову кювету вносили 40 мг гетероструктури, 6 мл розчину метиленового блакитного ($C = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) та 6 мл 38 % розчину формальдегіду (рис. 2.2). Пропускаючи інертний газ і постійно перемішуючи суміш, визначали час повного знебарвлення розчину. Опромінення проводили на відстані 20 см (у всіх дослідах відстань однакова) від ртутної лампи ДРТ-230, а також лампи розжарювання потужністю 500 Вт.

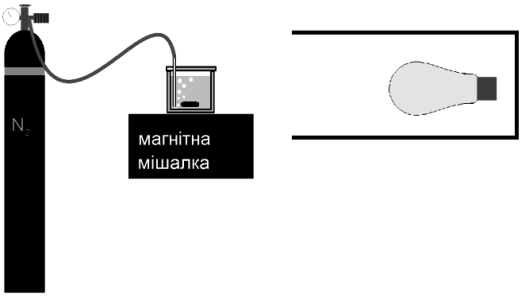


Рис. 2.2. Блок-схема для визначення фотокаталітичної активності

Фотокаталітичну активність (ФА) визначали за формулою:

$$A = \frac{C_0 \times 1000}{\tau_{1/2} \times m},$$

де: А – фотокаталітична активність, мг/(мл·хв);
C_0 – початкова концентрація розчину МБ, (мг/мл);
$\tau_{1/2}$ – час напівзнебарвлення розчину, (хв);
m – маса наважки, (г).

б) визначення фотокаталітичної активності ГС у реакції окиснення калій йодиду

Фотокаталітичну активність гетероструктур вимірювали у запропонованому нами фотореакторі (рис. 2.3).

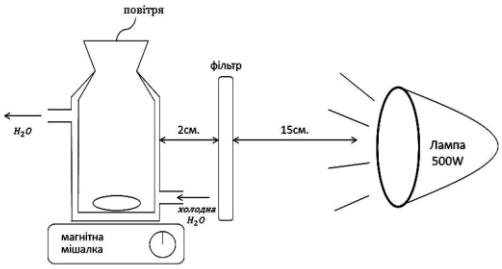


Рис. 2.3. Схема фотореактора для проведення реакції фотоокиснення калій йодиду

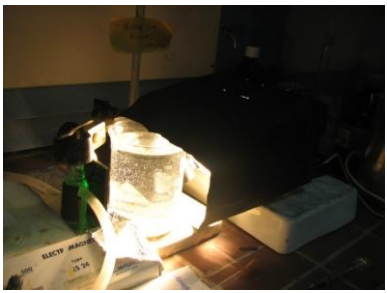


Фото 2.4. Реактор для вимірювання фотокаталітичної активності гетероструктур

Світло необхідних спектральних ділянок виділяли за допомогою таких світлофільтрів УФС-2 (λ = 310–400 нм), ЖС-11 (λ > 400 нм), ФС-1 (λ < 520 нм) та ОС-13 (λ > 560 нм). Для опромінення розчинів використовували лампу денного світла потужністю 500 Вт. Усі експерименти проводили за кімнатної температури та у темнових умовах. Реактор виготовлено зі скла й оточено водним кожухом для забезпечення постійної температури. У реактор поміщали досліджувану фотоактивну гетероструктуру, яка розподілена у 10 $см^3$ 0,1 М розчину KI

(вміст ГС у розчині дорівнює 1 г/дм^3). 0,1 М розчин KI виготовляли з фіксаналу. Для досягнення адсорбційно-десорбційної рівноваги суміш перемішували протягом 15 хв. Температуру розчину регулювали за допомогою підводу-відводу холодної води в реакторі. Пробу для спектрофотометричного вимірювання кількості утвореного J_3^- відбирали кожні 10 хв. Кількість утвореного J_3^- визначали зі спектрів поглинання розчинів, максимуми яких знаходяться при $\lambda = 287$ та 354 нм [213].

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ, ЕЛЕКТРО-ХІМІЧНИХ І ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ І МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ЇХ ЯК ФОТОСЕНСИБІЛІЗАТОРІВ TiO_2

3.1. Структурні та спектральні характеристики поліметинових барвників

Для вивчення спектральних, окисно-відновних і енергетичних властивостей вибрано 19 барвників, які відносяться до катіонних симетричних Б1–Б3 та несиметричних Б4–Б6 (барвник Б6 містить два спряжені хромофори), аніонних Б7–Б12, мероціанінових Б13–Б15 та групу інших барвників Б16–Б19, з огляду на їх спектральні характеристики. Барвники синтезовані працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під керівництвом проф. О.О. Іщенка та надані нам для проведення досліджень. Синтез і оптичні характеристики ряду поліметинових барвників описані у [1, 219–222, 224]. За хімічною будовою ціанінові барвники умовно поділили на 4 групи (табл. 3.1).

Ціанінові барвники найбільш відомі й добре вивчені серед штучних поліметинових барвників. Вони містять поліметиновий ланцюг, з'єднаний двома нітрогеновими центрами, з яких один заряджений позитивно і, отже, притягує електрони, а інший заряджений негативно – відштовхує їх. Часто ці системи називають „двотактні" алкени. Виходячи із просторового розташування, всі вони мають транс-структури. Під час фотозбудження ціанінові барвники надзвичайно швидко переходять в транс-цис ізомеризацію та протягом короткого часу (мілісекунди), при відсутності опромінення, повертаються у вихідні транс-структури [224].

Таблиця 3.1

Групи поліметинових барвників

№ групи	Назва групи барвників		Шифр барвників
1	Катіонні		а) Б1, Б2, Б3
			б) Б4, Б5, Б6
2	Аніонні		а) Б7, Б8, Б9
			б) Б10, Б11, Б12
3	Мероціанінові:		Б13, Б14, Б15
4	Різні	Мероціаніновий	Б16
		Катіонний	Б17
			Б18
		Цвіттеріонний	Б19

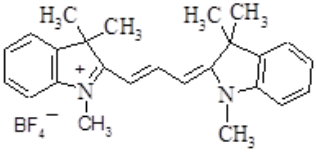
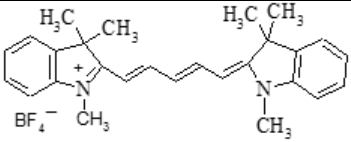
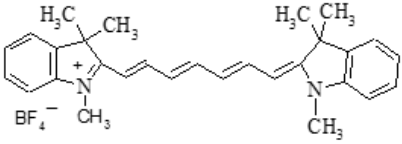
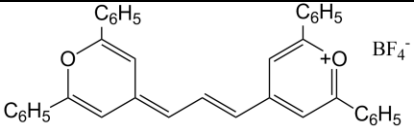
Розглянемо першу групу ціанінових барвників, що належать до катіонних барвників, які синтезовані згідно з [225, 226]. До цієї групи належать симетричні катіонні поліметинові барвники Б1–Б3 та несиметричні катіонні Б4–Б6. Виміряно їх спектри поглинання у різних розчинниках (метанолі, ацетонітрилі, дихлорметані), визначено максимуми поглинання (табл. 3.2). Симетричні ПБ відрізняються довжиною поліметинового ланцюга на одну вініленову групу, а у групі несиметричних довжина поліметинового ланцюга однакова, але різні гетероциклічні групи, що змінюють спряження системи.

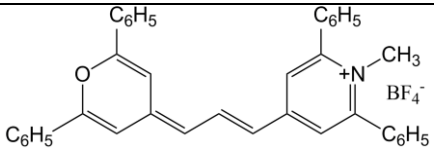
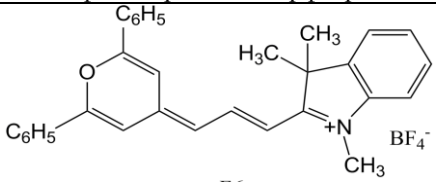
Барвник Б5 створено на основі сильно- і слабкоелектронодонорних залишків піридинію і пірилію. Барвник Б6 містить середньоелектронодонорний залишок індолію і слабкоелектронодонорний фрагмент пірилію. Барвник Б4 синтезовано із двох слабкоелектронодонорних залишків пірилію. Як барвники-сенсибілізатори, використали ряд катіонних симетричних і асиметричних поліметинових барвників, у яких електронна структура може керуватися плавною зміною донорної здатності кінцевих груп і довжини поліметинового ланцюга. Досліджені поліметинові катіонні барвники мають плоску структуру та заряд катіона, що дорівнює +1. Зміна позитивних і негативних зарядів у катіоні симетрична відносно площини симетрії, що проходить через центральний

атом вуглецю поліметинового ланцюга. Однорідність зарядів у хромофорі визначається електронно-донорною здатністю кінцевих груп і довжиною поліметинового ланцюга.

Таблиця 3.2

Графічні формули поліметинових барвників та їх максимуми поглинання у різних розчинниках (λ_{max})

№	Графічні формули барвників	λ_{max}, нм	
а) група			
Б1	 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індолій бортетрафлуорид	CH_3OH	544
		CH_3CN	542
Б2	 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)пента-1-еніл]-3Н-індолій бортетрафлуорид	CH_3OH	637
		CH_3CN	637
Б3	 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)гепта-1-еніл]-3Н-індолій бортетрафлуорид	CH_3OH	741
		CH_3CN	740
		CH_2Cl_2	756
б) група			
Б4	 4-[(1)-3-(2,6-дифеніл-4Н-піран-4-іліден)проп-1-ен-1-іл]-2,6-дифенілпіраній борфторид	CH_3OH	685
		CH_2Cl_2	676

Б5	 4-[(1)-3-(2,6-дифеніл-4Н-піран-4-іліден)проп-1-ен-1-іл]-1-метил-2,6-дифенілпіридиній борфторид	CH_3CN	553
		CH_3OH	543
Б6	 2-[(1)-3-(2,6-дифеніл-4Н-піран-4-іліден)проп-1-ен-1-іл]-1,3,3-триметил-3Н-індолій борфторид	CH_3OH	587
		CH_3OH	626
		CH_3CN	586
		CH_3CN	620

У симетричних ціаніннів Б1–Б3, незалежно від природи гетерозалишків подовження поліметинового ланцюга викликає зменшення стоксового зсуву (збільшення довжини хвилі випромінювання речовини у порівнянні з довжиною хвилі поглиненого світла), що зумовлене послабленням вібронної взаємодії. При цьому віниленовий зсув (зміщення смуги поглинання при збільшенні поліметинового ланцюга на одну віниленову групу) змінюється мало, залишаючись близьким до 100 нм [220]. Це викликано тим, що у зміні форми смуги випромінювання вирішальну роль відіграють вібронні, а не міжмолекулярні взаємодії, як це має місце у смугах поглинання. Поліметин-ціаніни є нестійкими сполуками, якщо їх ширина забороненої зони менша, ніж 0,9 еВ (1380 нм). Це приблизно 11 подвійних зв'язків у системі супряження ПБ. У несиметричних ПБ віниленовий зсув уже не залишається сталим зі зростанням довжини поліметинового ланцюга (див. рис. 3.5, на прикладі барвників Б13–Б15). Кінцеві групи 3Н-індолію у симетричних поліметинових барвників Б1–Б3 мають середню величину електронно-донорної здатності, що забезпечує однорідність розподілу заряду у ПБ. Позитивне чи негативне відхилення електронно-донорної здатності порушує однорідність розподілу

зарядів. Заміна 3Н-індоленових гетероциклічних груп на 1,3-дифенілбензімідазольні групи (барвник Б17 див. табл. 3.5), що мають вищу донорну здатність, призводить до збільшення загального позитивного заряду на гетероциклі і, як наслідок, збільшується загальний негативний заряд в поліметиновому ланцюзі [219].

Відзначимо, що для барвника Б6 у спектральній області присутні два максимуми поглинання $\lambda = 587$ нм та $\lambda = 626$ нм, які дозволяють розширити спектральний діапазон світлочутливості, що призводить до зростання фотокаталітичної активності гетероструктур. Дане трактування експериментально доведено на прикладі реакції окиснення калій йодиду (див. розділ 4, пункт 4.2, підпункт 4.2.1).

Спектри поглинання катіонних симетричних барвників у метанолі подано на рис. 3.1, 3.2:

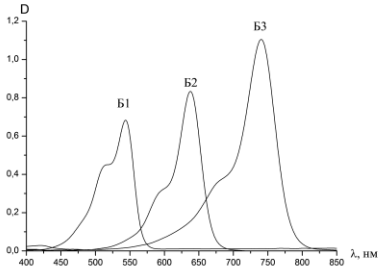


Рис. 3.1. Спектри поглинання барвників Б1–Б3 у метанолі. Концентрація барвника $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

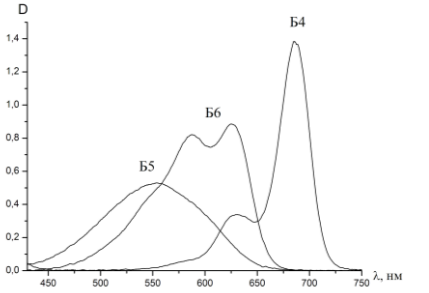


Рис. 3.2. Спектри поглинання барвників Б4–Б6 у метанолі Концентрація барвника $2{,}5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Аналіз спектрів поглинання (рис. 3.1) показує, що зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну вініленову групу у катіонних симетричних барвників Б1–Б3, які відносяться до вінілогічного ряду барвників і побудовані на основі гетерозалишків середньої електронно-донорності [227], відбувається батохромний зсув на 100 нм. У групі несиметричних катіонних барвників Б4–Б6 довжина поліметинового ланцюга однакова, але різна електронодонорна здатність гетероциклічних груп, що також робить внесок у спряження системи.

Поліметиновий ланцюг є важливим структурним фактором органічних барвників [228]. Збільшення його довжини – один з способів отримання світлочутливих інтенсивно забарвлених сполук. Закономірності, що пов'язують спектральні властивості різноманітних поліметинових барвників з довжиною поліметинового ланцюга, – важливі для цілеспрямованого одержання таких сенсибілізаторів. С.Ф. Мейсоном установлено, що у барвників із більшою довжиною поліметинового ланцюга втрати енергії при електронному збудженні менші й розподіляються між великою кількістю π-зв'язків [229, 230].

Відомо також, що ціанінові барвники мають здатність утворювати J-агрегати під час нанесення їх на тверду підкладку [231], зокрема відбувається підсилення процесів асоціації ціанінових барвників при утворенні гетероструктур з напівпровідником [232]. Установлено, що концентрація барвника, яка дорівнює 0,02–0,2 мг барвника на 1 г порошкового напівпровідника, – оптимальна для ефективної роботи фотоактивної гетероструктури [281].

Із екситонної теорії взаємодії осциляторів [233], що використовується для опису спектрів асоціатів барвників, випливає, що через різне просторове розташування структур барвників отримуються електронні спектри ПБ, які мають різні кути між напрямками хромофорів. Узаємодія між хромофорами призводить до розщеплення рівня збудженого стану мономеру на рівні з більшою та меншою енергіями. У результаті цього у спектрах поглинання асоціатів з'являються смуги електронних переходів у короткохвильових (к.х.) і довгохвильових (д.х.) областях спектра в порівнянні з смугою поглинання мономера.

Згідно з теорією А.І. Кіпріанова [193], що базується на уявленнях про молекулярні екситони [233], характерна для бісціанінів наявність двох смуг поглинання у видимій області є результатом взаємодії хромофорів і викликаного цим резонансного розщеплення синглетного рівня S_1 на рівні з більшою і меншою енергією, ніж у S_1. Значні зміщення обох смуг, які виникають при утворенні гетероструктур, указують, на наш погляд, на дуже сильний вплив напівпровідника на електронну структуру барвника. Цей вплив настільки великий, що призводить навіть до зміни конформації молекул барвника. Про це свідчить перерозподіл інтенсивностей смуг поглинання, $I_{к.х.}/I_{д.х.}$. Цей спектральний параметр, згідно з теорією [193], указує, під яким нахилом спрямовані хромофори у молекулі бісціаніна: при гострих кутах інтенсивніша короткохвильова ($I_{к.х.}/I_{д.х.} > 1$), а при тупих – довгохвильова смуга ($I_{к.х.}/I_{д.х.} < 1$).

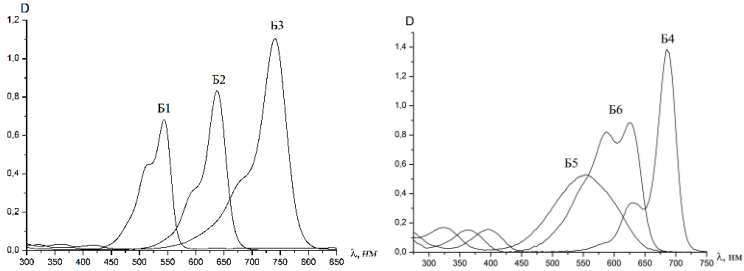


Рис. 3.3. Спектри поглинання катіонних симетричних Б1–Б3 та несиметричних Б4–Б6 барвників у метанолі. Концентрація барвника $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

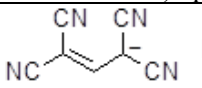
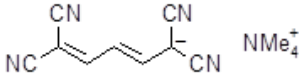
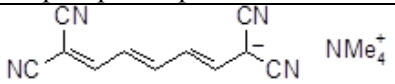
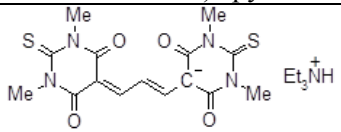
Розглянемо інші типи барвників, які відносяться до аніонної групи поліметинових барвників (табл. 3.3), синтезованих згідно з [234, 235]. У цій групі барвників довжина поліметинового ланцюга також зростає на одну вініленову групу (група а).

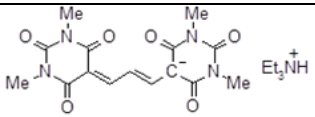
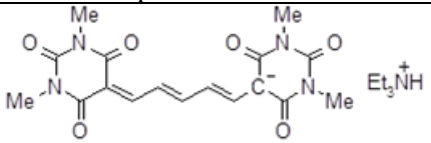
Розгляд результатів аналізу спектрів поглинання аніонних симетричних барвників Б7–Б9 (рис. 3.4) дозволяє стверджувати про малі значення максимумів поглинання. Показано, що зі зростанням довжини поліметинового ланцюга відбувається вініленовий зсув на 100 нм. Спряження системи барвників на

кінцях яких є лише по дві ціаногрупи, – незначне, тому сенсибілізуюча здатність даного класу барвників прогнозовано низька, що підтверджено результатами експериментальних досліджень з визначення ефективності фотокаталітичного окиснення калій йодиду з використанням гетероструктур, сенсибілізованих барвниками Б7–Б9 (див. розділ 4, пункт 4.2 рис. 4.13).

Таблиця 3.3

Графічні формули поліметинових барвників групи 2 та максимуми поглинання їх у різних розчинниках (λ_{max})

№	Графічні формули барвників	λ_{max}, нм	
а) група			
Б7	 проп-1-ен-1,1,3,3-тетракарбонітрил метиламоній	CH_3CN	345
Б8	 (3)-пента-1,3-дієн-1,1,5,5-тетракарбонітрил метиламоній	CH_3OH	438
		CH_3CN	439
Б9	 (3,5)-гепта-1,3,5трієн-1,1,7,7-тетракарбонітрил метиламоній	CH_3OH	535
		CH_3CN	538
б) група			
Б10	 5-(3-(1,3-диметил-2,4,6-тіоксотетрагідро-піримідин-5(2H)-іліден)проп-1-ен-1-іл)-1,3-диметил-2,4,6-тіоксогексагідропіримідин-5-іде триетиламоній	CH_3OH	536
		CH_3CN	538

Б11	 5-(3-(1,3-диметил-2,4,6-триоксотетрагідро-піримідин-5(2H)-іліден)проп-1-ен-1-іл)-1,3-диметил-2,4,6-триоксогексагідропіримідин-5-іде триетиламоній	CH_3OH	537
		CH_3CN	538
Б12	 5-((1,3)-(1,3-диметил-2,4,6-триоксотетра-гідропіримідин-5(2H)-іліден)пента-1,3-дієн-1-іл)-1,3-диметил-2,4,6-триоксогексагідро-піримідин-5-іде триетиламоній	CH_3OH	587
		CH_3CN	587

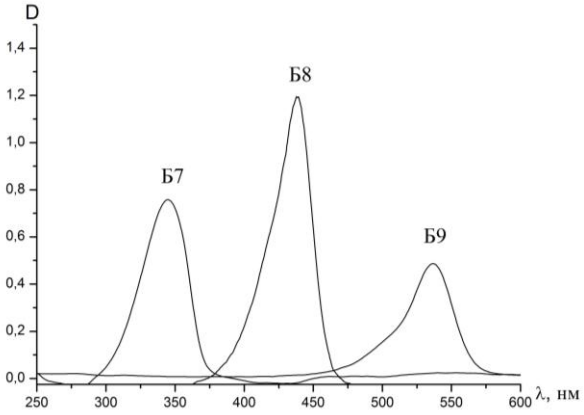


Рис. 3.4. Спектри поглинання аніонних барвників Б7–Б9 у метанолі. Концентрація барвника $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Дослідження спектрів поглинання барвників Б10–Б12, які відрізняються природою замісників у гетероциклах, показало,

що заміна оксо- на тіоксогрупи практично не впливає на розташування максимумів поглинання барвників (рис. 3.5).

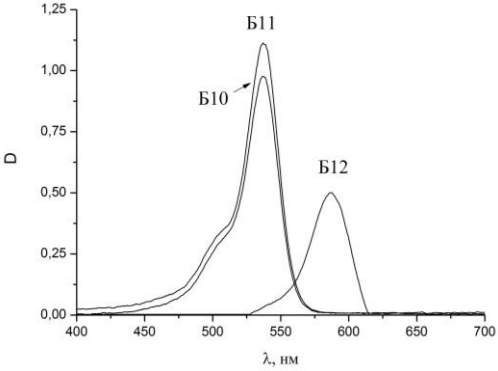
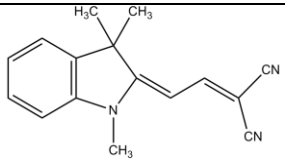
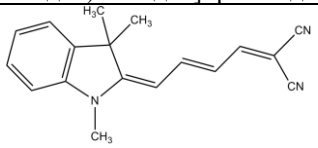


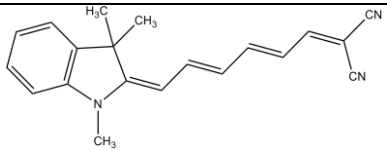
Рис. 3.5. Спектри поглинання барвників Б10–Б12 у метанолі. Концентрація барвника $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Цікаві, на наш погляд, дослідження сенсибілізуючої здатності й інших не менш активних у цьому відношенні барвників, що відноситься до мероціанінової групи (табл. 3.4), синтезованих згідно з [235].

Таблиця 3.4

Графічні формули поліметинових барвників групи 3 та їх максимуми поглинання їх у різних розчинниках (λ_{max})

№	Графічні формули барвників	λ_{max}, нм	
Б13	 [(2)-2-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)етиліден]пропан динітрил	CH_3CN	432
Б14	 [(2,4)-4-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)бут-2-ен-1-іліден]пропан динітрил	CH_3OH	522
		CH_3CN	524

Б15	 [(2,4,6)-6-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)гекса-2,4-дієн-1-іліден]пропан динітрил	CH_3OH	608
		CH_3CN	605

У несиметричних мероціанінових барвниках Б13–Б15, в основному стані яких домінує нейтральна структура, віниленовий зсув поступово зменшується зі зростанням довжини супряжених зв'язків. Так, різниця в положеннях максимумів поглинання у Б13 і Б14 та Б14 і Б15 складає 92 та 86 нм, відповідно (рис. 3.6).

Відомо, що введення у хромофор ПБ окремих фрагментів жорстко закріплює структуру молекули барвника, підсилює спряження системи і, як наслідок, підвищує його сенсибілізуючу здатність [236]. При введені насичених циклічних груп хромофор ціанінів жорстко закріплює фрагменти структури молекули. Унаслідок підсилення вібронних взаємодій чи послаблення сольватації хромофора молекулами розчинника можливе звуження або розширення смуги поглинання в порівнянні з незаміщеним барвником. Установлено, що п'ятичленні насичені цикли спричинюють більший вплив на спектральні властивості ПБ, ніж шестичленні.

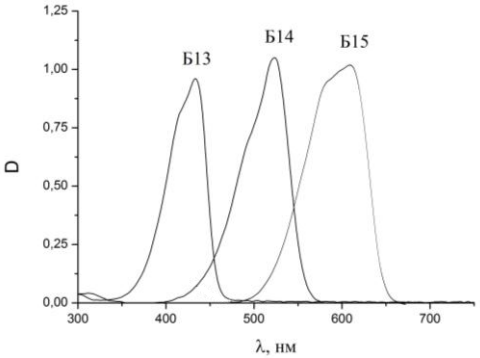
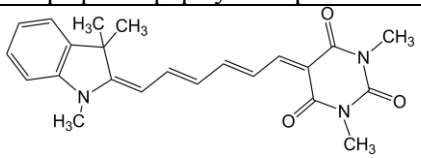
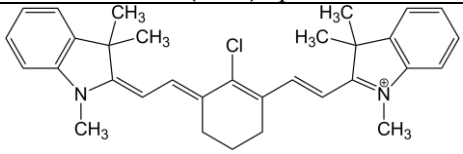


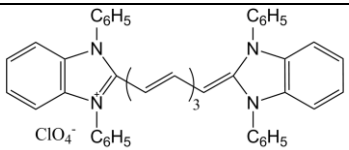
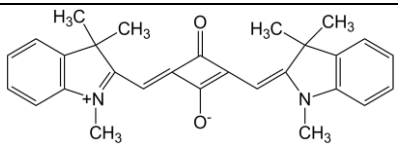
Рис. 3.6. Спектри поглинання барвників Б13–Б15 у метанолі

Установлено, що максимально підвищити асиметрію барвників можна при одночасному збільшенні різниці електродонорності гетерозалишків (наприклад, ввести сильно і слабкоелектронодонорні залишки піридинію і пірилію) та довжини поліметинового ланцюга. Такий підхід дозволяє створити барвники-сенсибілізатори з великим значенням λ_{max}, але водночас потрібно контролювати їх стійкість [220]. Молекула мероціанінів в основному стані відносно полярна за рахунок дрейфу електронів від донорного атома Нітрогену до акцепторної карбонільної групи. Ступінь переносу заряду в основному стані, природно, пов'язаний з відповідними потенціалами окиснення та відновлення, визначення величин яких – одне із завдань даної роботи. Проведено також аналіз спектрів поглинання ряду поліметинових барвників, синтезованих згідно з [219] і віднесених нами до четвертої групи, які з огляду на їх спектральні характеристики можуть виконувати функцію сенсибілізаторів.

Таблиця 3.5

Графічні формули поліметинових барвників групи 4 та їх максимуми поглинання у різних розчинниках (λ_{max})

№	Графічні формули барвників	λ_{max}, нм	
Б16	 (5)-5-[(2,4,6)-6-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)гекса-2,4-дієн-1-іліден]-1,3-диметилпірімідин-2,4,6(1,3,5)-тріон	CH_3OH	660
		CH_3CN	650
Б17	 2-((1,3,5)-7-(1,3-дифеніл-1Н-бензо[д]імідазол-2(3Н)-іліден)гепта-1,3,5-трієн-1-іл)-1,3-дифеніл-1Н-бензо[д]імідазол-3-ій перхлорат	CH_3OH	714
		CH_3CN	710

Б18	 2-((E)-2-((E)-2-хлор-3-((E)-2-(1,3,3-триметил-індолін-2-іліден)етилліден)циклогекс-1-ен-1-іл)вініл)-1,3,3-триметил-3Н-індол-1-ій перхлорат	CH_2Cl_2	785
		CH_3CN	773
Б19	 3-оксо-4-((1,3,3-триметил-3Н-індол-1-ій-2-іл)метилен)-2-((1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)метил)циклобут-1-енолят	CH_2Cl_2	632
		CH_3CN	628

На рис. 3.7 подано спектри поглинання для четвертої групи барвників Б16–Б19.

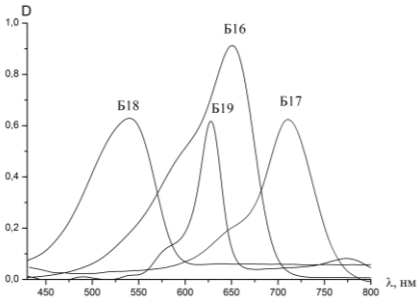


Рис. 3.7. Спектри поглинання барвників Б16–Б19 у метанолі. Концентрація барвника $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Порівняльний аналіз спектрів поглинання метанольних розчинів барвників Б3, Б16–Б19 (рис. 3.8), які містять різні функціональні групи у середині поліметинового ланцюга, показує, що розташування максимумів поглинання барвників, яке залежить від положення енергетичних рівнів HOMO-LUMO, суттєво змінюється.

Як уже відзначалося раніше, введення у хромофор ПБ окремих фрагментів жорстко закріплює структуру молекули барвника, підсилює спряження системи і, як наслідок, підвищує його сенсибілізуючу здатність. Приклад барвників такого типу – Б16 і Б17, які є аналогами Б3, а також Б18, у структурі якого містяться фенільні групи. Введення атома Хлору (Б17), імовірно, підсилює спряження системи, що призводить до батохромного зсуву на 32 нм (λ_{max} для барвників Б3 і Б17 дорівнюють 741 нм і 773 нм відповідно).

Для створення барвників із більшим стоксовим зсувом у ІЧ-область автори [237] пропонують вводити у гетерозалишки замісники із власною π-системою і пояснюють його зменшенням імовірності утворення стереоізомерів (цис-транс) внаслідок ускладнення молекул ПБ. Деформаційні коливання останніх, на думку авторів [237], розширяють смуги поглинання та флуоресценції поліметинових барвників.

Барвник Б19 скваранового типу, що містить чотирьохчленний цикл, який, імовірно, підсилює спряження системи. Проте менша кількість метинових груп у молекулі Б19 одночасно може зменшувати спряження. Порівнюючи спектри поглинання барвника Б19 (рис. 3.8, кр. 1) з барвником Б2, у структурі якого міститься на одну метинову групу менше, ніж у барвника Б3, спостерігаємо неочікуваний гіпсохромний зсув з 637 (для Б2) нм до 628 нм для Б19.

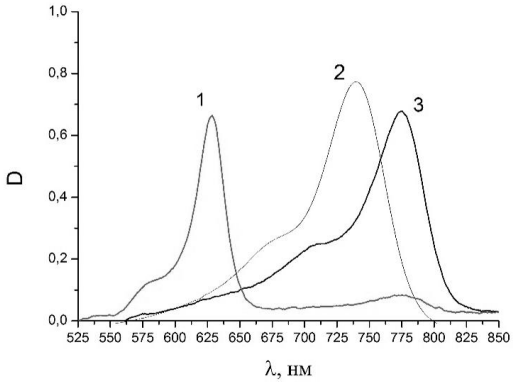


Рис. 3.8. Спектри поглинання барвників: 1 – Б19, 2 – Б3, 3 – Б17 в ацетонітрилі. Концентрація барвника $2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Зазначимо, що спектрально-люмінісцентні властивості ПБ у малополярних середовищах визначається не тільки будовою хромофора, але й природою протийону. Це пов'язано з утворенням йонних пар барвників або їх асоціатів, що призводить до посилення вібронної взаємодії. Такі ефекти більше проявляються у Б19 (катіон-аніонний барвник), ніж у катіонних або аніонних барвниках. Імовірно, це зумовлено тим, що у цвітерйонних барвників присутня система з легкополяризованими супряженими зв'язками, які сильніше взаємодіють з такими ж молекулами, утворюючи асоціати.

Порівняльний аналіз спектрів поглинання барвника Б16 (нейтральний мероціаніновий барвник) і катіонних барвників Б5 і Б18, які містять аніони BF_4^- і ClO_4^- відповідно (рис. 3.9), показує, що положення їх максимумів поглинання визначаються наявністю спряженого поліметинового ланцюга.

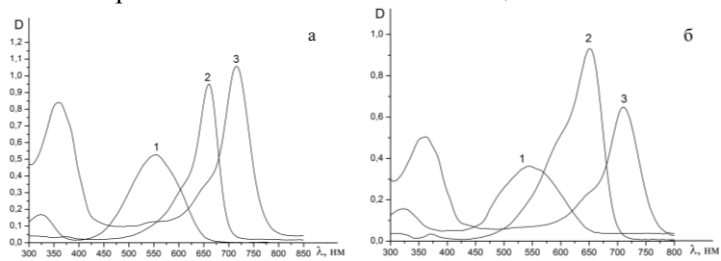
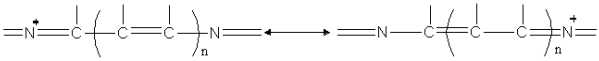


Рис. 3.9. Спектри поглинання барвників: 1 – Б5, 2 – Б16, 3 – Б18 у метанолі (а) та у ацетонітрилі (б)

Барвники Б16 і Б18 проявляють типові, відносно вузькі та інтенсивні смуги поглинання, пов'язані з π-π* переходом типу $^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$ із плечем на синій стороні головного піку [195]. Таке плече з'являється завдяки вібронному переходу 0-1', а зміщення, як правило, відповідає частоті розтягування зв'язків C=C та C=N у барвнику. Для барвників Б16 і Б18 характерне також світлопоглинання і на менших довжинах хвиль, яке для Б18 у метанолі надзвичайно сильніше. Спектр Б5 значно простіший, він містить широкий головний пік без чіткого плеча і ще одну невелику смугу при довжині хвилі близько 320 нм.

Делокалізація електрона в системі спряжених валентних зв'язків різноманітних класів поліметинових барвників може бути умовно схематично представлено такою класичною структурною формулою:



У класичному уявленні [238] до мероціанінів належать стрептоціаніни 1а та їх аналоги (рис. 3.10), в яких атом Нітрогену та карбонільна група (або інша акцепторна група з коротким зв'язком Карбон-гетероатом, наприклад нітрильна) можуть бути частиною гетероциклічної системи.

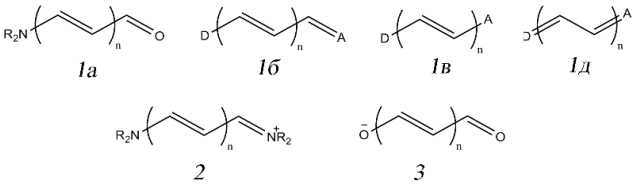


Рис. 3.10. Схема різних видів мероціанінових барвників

У структурі їх хромофора, як і в йонних ціанінів, можна виділити два термінальних гетероатоми і поліметиновий ланцюг. Отже, мероціаніни можна розглядати як гібрид двох симетричних барвників, аніонного (3) та катіонного (2) з одинаковою довжиною поліметинового ланцюга [239]. Хромофор мероціанінів, на відміну від відповідних іонних барвників 2 (заряд хромофора +1) і 3 (заряд хромофора –1), електронейтральний. Можливості модифікування хімічної будови термінальних груп мероціанінів значно ширші. Структура 1а не охоплює багатьох сполук мероціанінового типу, що містять некласичні донорні або акцепторні фрагменти, тому загальна назва терміна „мероціанін" – „донорно-акцепторно заміщений полієн" [240–242] (структура 1б, де D і A – електронодонорна та електроноацепторна групи відповідно). Однак, використовуючи таке трактування, потрібно пам'ятати, що, на відміну від звичайних полієнів, хромофор мероціанінів містить непарне число атомів карбону у супряженій π-системі, що надає даній групі сполук властивостей барвників [243, 244].

Отже, досліджено спектральні й структурні залежності характеристик барвників у різних розчинниках (метанолі, ацетонітрилі, дихлорметані). Розглянено спектральні залежності від довжини поліметинового ланцюга та природи барвника.

3.2. Особливості електрохімічних і енергетичних характеристик барвників-сенсибілізаторів

Володіючи високою фоточутливістю, достатньо високою хімічною стабільністю та розвиненою питомою хімічно активною поверхнею, фотокаталітичні системи на основі дисперсних напівпровідників, зокрема титан(IV) оксиду, є важливими об'єктами дослідження багатьох лабораторій світу. Водночас досвід і знання, накопичені в ході цих досліджень, стимулювали пошук різноманітних способів поліпшення світлочутливості напівпровідникових фотокаталізаторів. Одним із таких ефективних шляхів розширення області є сенсибілізація барвниками. Сенсибілізація – це зміщення спектральної області світлочутливості хімічних сполук, яке виникає внаслідок процесів переносу електрона або енергії від речовин, яких називають сенсибілізаторами, що поглинають світло іншої, зазвичай, більш довгохвильової спектральної області.

Серед різноманіття сполук органічної хімії барвники виділяються інтенсивним поглинанням видимого світла. Особливої уваги заслуговують поліметинові барвники, як потужні перетворювачі світлової енергії. Їх досліджують з погляду моделі вивчення взаємозв'язку між будовою молекул і забарвленням сполуки. Крім того, поліметинові барвники особливо цінні величезним своїм практичним значенням. Тому цікавими для нас виявились питання дослідження сенсибілізуючих властивостей поліметинових барвників і з'ясування можливості використання їх для створення ефективних фотокаталітичних систем. Більше того, для розуміння механізму фотореакцій за участю барвників, що адсорбовані на поверхні напівпровідника, важливо знати, чи здатен барвник брати участь в електронних процесах фотокаталітичної системи та як поводить себе така система під час опромінення видимим світлом.

Розгляд публікацій, присвячених дослідженню різних класів барвників на процес сенсибілізації напівпровідників, показує, що в цілому вони мають фрагментарний характер [245, 246] і проблема створення ефективних фотокаталітичних систем ще далека від повного розв'язання.

Вивчена можливість залучення різних класів барників, зокрема периленових [247], ціанінових [222, 248, 249], антоціанінових [250], трифенілметинових [251], алізаринових [252] та кумаринових [253] у сонячних комірках. Виміряно їх потенціали окиснення та відновлення, які конвертовані в енергії LUMO [254]. Показано, що з огляду на значення потенціалів окиснення та відновлення досліджувані барвники можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем з підвищеною фотокаталітичною активністю.

Аналіз механізму фотокаталітичних процесів показує, що для їх інтенсифікації потрібно конструювати такі системи, в яких усі електронні процеси, що призводять до отримання кінцевого продукту або до створення електрохімічного потенціалу, були би термодинамічно виграшними. Крім того, в таких організованих системах необхідно максимально подавити дезактивацію збудженого напівпровідникового фотокаталізатора, яка відбувається в результаті рекомбінації генерованих світлом електронів і дірок. Тому окисно-відновні характеристики барвників поряд із електрофізичними параметрами напівпровідників і редокс-характеристиками реагентів – важливі для створення нових фотокаталітичних систем з розширеним спектральним діапазоном світлочутливості.

З огляду на сказане вище в роботі визначено потенціали окиснення та відновлення барвників, використовуючи методи вольт-амперометрії.

Енергетика гетероструктур повинна бути збалансована так, щоб редокс-потенціал барвника у збудженому стані мав більш негативне значення, ніж потенціал зони провідності напівпровідника (рис. 3.11).

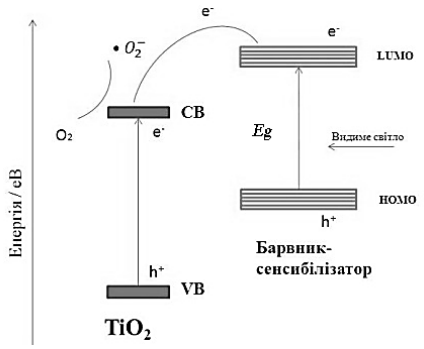


Рис. 3.11. Загальна схема енергетики фотокаталітичної системи напівпровідник – барвник-сенсибілізатор

При поглинанні світла барвником збуджені електрони із вищої зайнятої молекулярної орбіталі (HOMO) переходять на нижчу вільну молекулярну орбіталь (LUMO). Збуджені електрони переносяться у зону провідності (CB) напівпровідника титан(IV) оксиду і транспортуються у зовнішній струм. Позитивно заряджені частинки, що утворилися на барвнику, трансформуються у редокс-медіатори. Окиснені медіатори повертаються до протидійного електрода, і в результаті цих процесів відбувається перетворення енергії світла в електричну енергію [255, 256].

3.2.1. Пояснення побудови енергетичних діаграм на основі отриманих електрохімічних параметрів. Результати досліджень, одержаних після опрацювання понад 350 вольт-амперних кривих (ВАК), подано в табл. 3.6.

Використовуючи результати експериментальних досліджень електрохімічного відновлення й окиснення ряду поліметинових барвників, визначено потенціали середини ВАК $E_{1/2}$ та граничного струму відновлення $I_{гр}$. Зі спектральних і електрохімічних даних проведено визначення енергії переходу електрона барвника з основного у збуджений стан. Установлено, що різниця між енергією поглинання світла та потенціалами відновлення й окиснення – незначна, що свідчить про можливість використання запропонованих методів для знаходження енергетичних величин.

Таблиця 3.6

Спектральні й електрохімічні дані (редокс-потенціали півхвилі) ПБ. ΔE – різниця між енергією поглинання світла та потенціалами відновлення й окиснення

Коди барв-ників	Спектральні дані		Електрохімічні дані (відносно стандартного водневого потенціалу)			ΔE, еВ
	λ_{max}, нм	hν, еВ	$E_{1/2\ ox}$, В	$E_{1/2\ red}$, В	$e\cdot(E_{1/2\ red} - E_{1/2\ ox})$, еВ	
Б1	544	2,28	1,020	-1,035	2,06	0,22
Б2	637	1,95	0,653	-0,815	1,47	0,48
Б3	741	1,67	0,403	-0,710	1,11	0,56
Б4	676	1,83	0,747	-1,289	2,04	0,21
Б5	553	2,24	0,639	-1,520	2,16	0,12
Б6	586,620	2,00	0,946	-0,684	1,63	0,37
Б7	345	3,59	1,198	-2,286	3,48	0,11
Б8	438	2,83	0,728	-1,585	2,31	0,52
Б9	535	2,32	0,444	-1,330	1,77	0,55
Б10	538	2,30	0,693	-1,183	1,87	0,43
Б11	538	2,30	0,695	-1,171	1,87	0,43
Б12	587	2,11	0,279	-1,212	1,49	0,62
Б13	432	2,87	1,091	-1,555	2,65	0,22
Б14	524	2,37	0,708	-1,249	1,96	0,41
Б15	605	2,05	0,471	-1,047	1,52	0,53
Б16	660	1,89	0,423	-0,800	1,22	0,67
Б17	773	1,60	0,549	-0,623	1,17	0,43
Б18	714	1,74	0,325	-0,565	0,89	0,85
Б19	628	1,97	0,525	-1,084	1,61	0,36

Виміряні в роботі циклічні вольт-амперограми для групи катіонних барвників Б1–Б3 показують динаміку зменшення величин редокс-потенціалів зі зростанням довжини поліметинового ланцюга (рис. 3.12).

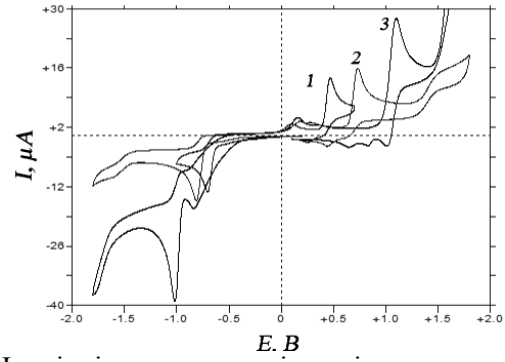


Рис. 3.12. Циклічні вольт-амперні криві електродних процесів за участю барвників Б1 – 3, Б2 – 2, Б3 – 1

Представлені на рис. 3.12 циклічні вольт-амперні криві відображають чіткі процеси окиснення та відновлення для барвників Б1–Б3. Аналіз циклічних вольт-амперних кривих показує, що процеси окиснення та відновлення не можна розглядати як повністю зворотні, оскільки скани прямого та зворотного процесів мають різну інтенсивність. Однак отримані із ЦВАК результати можна використовувати для розрахунку потенціалів окиснення та відновлення. Це підтверджує деконволюція ЦВАК, здійснена із програмного забезпечення, що зображено на рис. 3.13. Установлено, що незважаюче на те, що скани прямого та зворотного процесів різної інтенсивності, проте піки їх мають практично однакові значення.

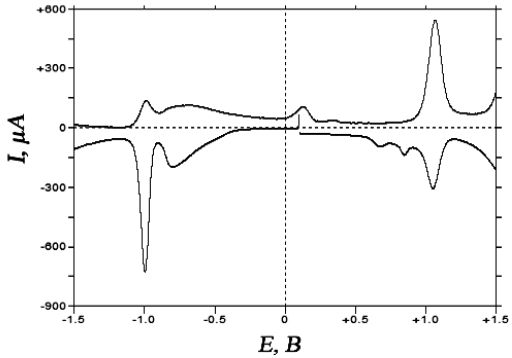


Рис. 3.13. Деконволюція вольт-амперограми барвника Б1

Незворотність окисно-відновних процесів указує на те, що, імовірно, продукти окиснення або відновлення – нестабільні і можуть розкладатися з утворенням кількох речовин. Однак це не виключає можливості використання барвника як сенсибілізатора, оскільки у робочих системах окиснений (відновлений) продукт відновлюється (окиснюється) значно швидше, ніж при заданій швидкості розгортки потенціалів. Установлено, що значення енергії LUMO-HOMO, які отримані зі спектральних і електрохімічних даних, коливаються в діапазоні від 0,11 до 0,85 еВ, який є незначним. Положення енергетичного рівня LUMO, розрахованого зі спектральних даних, незначно відрізняється від величин отриманих з електрохімічних даних, що підтверджує той факт, що молекули не іонізовані під час фотозбудження і внаслідок цього виникає різниця у значеннях енергії, що узгоджується з результатами [257]. Іншою причиною невідповідності, імовірно, слугує те, що електрон може бути перенесений не на LUMO, оскільки не можна a priori вирішити, чи проходить перенос тільки від рівноважного збудженого стану, чи може здійснюватися також від верхніх коливних рівнів, подібно тому, як це було встановлено у випадку систем, які містять TiO_2, Ta_2O_3, ZrO_2, Nb_2O_5 і деякі комплекси рутенію.

Отримані у даній роботі окисно-відновні характеристики барвників (табл. 3.7) використано для розгляду процесів, які виникають у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Нами показано, що ряд поліметинових барвників з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем. Підтвердження цьому – проведені дослідження.

Таблиця 3.7

Значення енергетичних рівнів HOMO та LUMO поліметинових барвників

Барвники	HOMO, еВ	LUMO, еВ	E_g, еВ
Б1	-5,46	-3,41	2,05
Б2	-5,09	-3,63	1,46
Б3	-4,84	-3,73	1,11
Б4	-5,19	-3,15	1,26
Б5	-5,08	-2,92	1,57
Б6	-5,39	-3,76	1,61
Б7	-5,64	-2,15	3,48
Б8	-5,17	-2,86	2,31
Б9	-4,88	-3,11	1,77
Б10	-5,13	-3,26	1,74
Б11	-5,14	-3,27	1,75
Б12	-4,72	-3,23	1,32
Б13	-5,53	-2,89	2,65
Б14	-5,15	-3,19	1,90
Б15	-4,91	-3,39	1,44
Б16	-4,86	-3,64	1,22
Б17	-4,99	-3,82	1,17
Б18	-4,56	-3,88	0,81
Б19	-4,88	-3,29	1,59

*положення зони провідності для TiO_2 P25 дорівнює 3,86 еВ

На основі виміряних потенціалів окиснення та відновлення ПБ побудовано енергетичні діаграми розташування їх енергетичних рівнів відносно електрофізичних характеристик TiO_2. Показано (рис. 3.14), що зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну віниленову групу зменшується енергетична щілина і, відповідно, енергія, яка необхідна для переходу молекули з основного у збуджений стан.

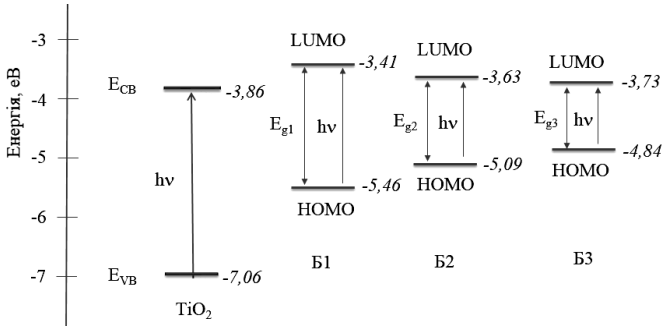


Рис. 3.14. Енергетична діаграма розташування енергетичних рівнів LUMO і HOMO барвників Б1–Б3 та титан(IV) оксиду

На рис. 3.14 подано положення енергетичних рівнів катіонних барвників Б1–Б3 відносно зони провідності та валентної зони титан(IV) оксиду. Розгляд їх показав, що потенціали окиснення молекул Б1–Б3 у електронно збудженому стані (енергетичний рівень LUMO) розташовані вище, ніж потенціал зони провідності титан(IV) оксиду. Отже, процеси інжекції електронів у зону провідності TiO_2 – термодинамічно дозволені, що забезпечує можливість сенсибілізації напівпровідника досліджуваними барвниками.

На наш погляд, варто деталізувати метод розрахунку величин енергетичних рівнів LUMO і HOMO. Потенціали окиснення та відновлення барвників у неводних середовищах виміряні відносно водневого електрода порівняння. На межі фаз існує різниця потенціалів, що відповідає різниці концентрацій та енергії сольватації у двох різних розчинниках. Це означає, що процес вимірювання потенціалу охоплює також визначення потенціалу розчину. Оптимальне розв'язання даної проблеми полягає у залученні до процесу вимірювання універсального внутрішнього стандарту-порівняння фероцену Fc, потенціал окиснення якого відомий і не залежить від типу розчинника [258]. Його редокс-потенціал відносно стандартного водневого електрода відомий і дорівнює 0,400 В. Методом циклічної вольт-амперометрії нами визначено редокс-потенціали відносно

Ag/AgCl електрода, які переведено у відповідні величини відносно Fc^+/Fc як стандарту-порівняння:

E_{ox} *(відн.* Fc^+/Fc*)* $= E_{ox}$ *(відн. Ag/AgCl)* $- E_{1/2\ ox}$ *(Fc (відн. Ag/AgCl))*,

де: $E_{1/2\ ox}$ – потенціал окиснення фероцену. Даний потенціал визначається для кожного досліджуваного зразка окремо за допомогою додавання фероцену у досліджуваний розчин Б і реєстрації ЦВАК. Оскільки виміряти редокс-потенціал відносно стандартного водневого електрода у вакуумі або інших середовищах не завжди вдається, абсолютний потенціал можна отримати з термодинамічних даних, які прийняті ІЮПАК, і ця величина дорівнює 4,44 В [259]. Отже,

$$E_{ox}\ (відн.\ вакууму) = E_{ox}\ (відн.\ с.в.е.) + 4{,}44\ В$$

Отримані величини подано у одиницях вимірювання потенціалу [В], тоді величину енергетичного рівня HOMO можна розрахувати як добуток заряду електрона (який дорівнює –1) на потенціал (В):

$$E(HOMO) = (-e) \cdot E_{ox}\ (відн.\ вакууму)$$

Потенціал окиснення – величина позитивна, тому енергії HOMO мають завжди негативні значення. Енергія LUMO може бути розрахована з додаванням енергії фотона $h\nu$ або hc/λ:

$$E(LUMO) = E(HOMO) + hc/\lambda$$

На рис. 3.15 підсумовано вищенаведені розрахунки.

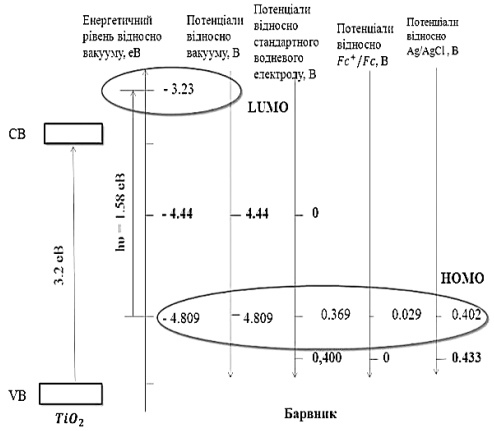


Рис. 3.15. Приклад розрахунку енергій HOMO та LUMO для барвника Б1

Отже, розглянені вище окисно-відновні й енергетичні характеристики барвників необхідні для розгляду фотокаталітичних процесів, які виникають у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Показано, що ряд поліметинових барвників з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем. Підтвердженням цьому є результати дослідження ФА гетероструктур у реакціях окиснення KJ та відновлення МБ.

3.2.2. Зворотність редокс-процесів, способи доведення можливості використання поліметинових барвників у світлочутливих системах. Окрім вищепроведених вольт-амперних досліджень, доцільно також перевірити електродні процеси на зворотність і можливість використання поліметинових барвників як сенсибілізаторів. Зворотність електрохімічних процесів – це дещо інші процеси, ніж зворотність для хімічних реакцій. Це поняття пов'язане зі зворотністю електродного процесу. Необхідно, щоб постійно під час сканування з певною швидкістю розгортки потенціалу відношення концентрації окисненої форми до відновленої узгоджувалося з рівнянням Нернста (точніше, значення, що виражені під логарифмом). Для цього необхідно, щоб електродний процес відбувався дуже швидко і проміжні реакції взагалі не відбувалися або перебігали надто повільно в порівнянні з електродними процесами. Якщо зазначені вище умови виконуються, тоді

$$E_{1/2} = E^0 + (RT/nF) \cdot \ln(\frac{D_R / D_O}{2}),$$

де: E^0 – формальний потенціал, що виражається із рівняння Нернста.

Оскільки електродний процес це простий перенос електрона, то вважається, що молекули субстрату та продукту мають однакові розміри, отже коефіцієнти дифузії речовин однакові.

$$\ln \frac{D_R / D_O}{2} = 0;\ E_{1/2} = E^0$$

У випадку барвників можна прийняти, що $E_{1/2}$ приблизно дорівнює стандартному потенціалу, але необхідно довести, що досліджувані процеси – зворотні. Зворотний процес контролюється дифузією. Необхідно також з'ясувати, як впливає швидкість розгортки потенціалу на форму вольт-амперних кривих. Диференціальні рівняння з відповідними пороговими умовами для зворотних процесів, що вивчаються при швидкій зміні потенціалів, розв'язані Рендлсом-Шевчиком. Установлено, що при 25 °С константа рівняння дорівнює $0{,}4463^{2/3}/(RT)^{1/2}$, а величина максимуму струму кривої у циклічній вольт-амперометрії визначається згідно з рівнянням:

$$i_p = 2{,}69 \cdot 10^5 \cdot z^{3/2} \cdot A \cdot C \cdot D^{1/2} \upsilon^{1/2},$$

де: z – число електронів; А – площа, $м^2$; С – концентрація електрохімічно активної речовини, $моль/м^3$; D – коефіцієнт дифузії, $м^2/с$; υ – швидкість розгортки потенціалу, В/с. Отже, струм повинен бути лінійною функцією квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу.

У праці [260] установлено, що у випадку зворотності окисно-відновного процесу графік залежності струму піку від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу описується лінійною функцією. Для зворотних процесів максимум потенціалу не залежить від швидкості розгортки потенціалу та концентрації досліджуваної речовини.

Іншим способом перевірки зворотності окисно-відновних процесів є семі-диференціальна деконволюція, яка характеризує не тільки положення максимумів, а весь редок-процес. Деконволюція дозволяє очистити експериментальний сигнал циклічної вольт-амперометрії від різних небажаних процесів, які пов'язані з конструкцією приладу й умовами експерименту. Для цього на одному графіку порівнюють вольт-амперограми при різних швидкостях розгортки потенціалу. Якщо окисно-відновний процес контролюється дифузією, тоді криві повинні збігатися. Іноді окисно-відновний процес може бути зворотним тільки в деякому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу. Якщо процес повністю зворотний, тоді струм катодного й анодного максимумів повинні збігатися після семі-диференціальної деконволюції. Під час вимірювання редокс-

потенціалів досліджуваних барвників установлено, що збігання відбувається не у всіх випадках. Це означає, що продукти відновлення чи окиснення нестійкі, а піддаються окремим послідовним реакціям, які не завжди призводять до розкладу продукту.

Здійснено спроби проведення процесу електролізу при катодному потенціалі, тобто швидко повертаючись до процесу окиснення, довести, що концентрація барвника зменшується. На жаль, спроби виявилися невдалими. Це могло б слугувати доказом того, що продукт відновлення/окиснення піддається окремій послідовній реакції, а пізніше – без участі електрода перетворюється у вихідну речовину. Установлено, що навіть у випадку, коли максимуму анодного процесу не спостерігається, а криві для катодних кривих при різних швидкостях розгортки потенціалів після деконволюції збігаються, то це означає, що можна користуватися виміряними потенціалами для розрахунку стандартних редокс-потенціалів. Розглянемо детально окисно-відновні процеси на прикладі барвника Б3 (рис. 3.16 та 3.17):

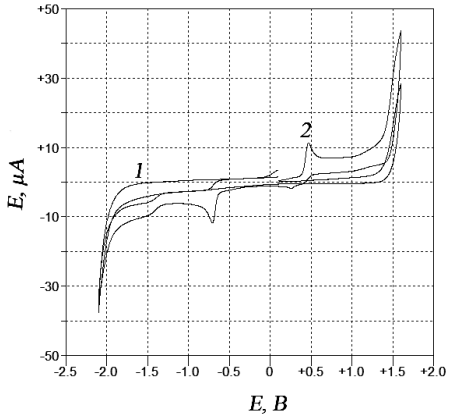


Рис. 3.16. Циклічні вольт-амперограми: 1 – без додавання барвника, 2 – після додавання 1,6 мг барвника

Аналіз циклічних вольт-амперограм підтверджує два основних процеси – окиснення та відновлення, які відбуваються при потенціалах +0,45 В і -0,68 В відповідно.

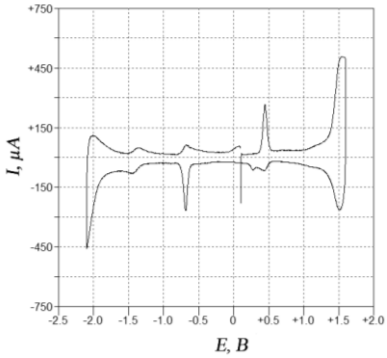


Рис. 3.17. Вольт-амперограма 2, яка зображена на рис. 3.16, після семі-диференціальної деконволюції

Установлено також присутність побічного продукту, який утворюється під час процесу відновлення при -1,40 В. Показано, що головні процеси окиснення та відновлення – незворотні. Розміри піків відповідних зворотних процесів невеликі. У процесі окиснення з'являються два піки відновлення при 0,43 В та 0,28 В. Це свідчить про те, що продукт окиснення утворює, мінімум, два проміжних продукти, кількість яких, судячи з розміра піка, – менша порівняно з концентрацією вихідної речовини. Запис вольт-амперограми для барвника Б3 з розгорткою потенціалу у катодному напрямку показує утворення проміжного продукту (рис. 3.18).

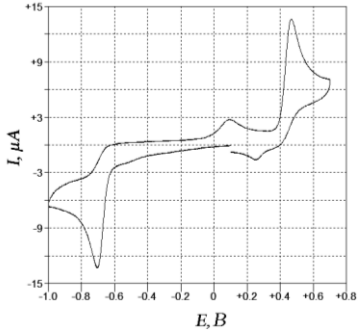


Рис. 3.18. Вольт-амперограма з розгорткою потенціалу у катодному напрямку

Установлено, що при потенціалі 95 мВ з'являється нова хвиля окиснення, яка, імовірно, пов'язана з продуктом відновлення. Проведено семі-диференціальну деконволюцію (рис. 3.19).

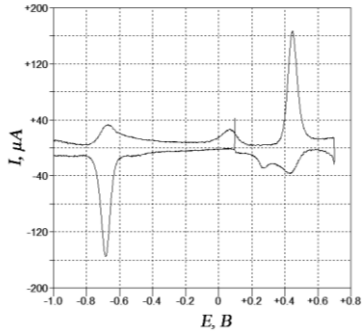


Рис. 3.19. Вольт-амперограма, яка зображена на рис. 3.18, після семі-диференціальної деконволюції

Аналіз результатів електрохімічного відновлення барвника Б3 показав (рис. 3.20), що при проведенні багатократної розгортки потенціалу виникає нова хвиля при значенні потенціалу, що дорівнює -0,5 В, у якої інтенсивність зростає із кожним циклом. Це явище, можливо, зумовлене утворенням продукту розкладу барвника, який може накопичуватися. Форма хвилі при потенціалі, яка дорівнює +0,1 В, дещо незвична, вона спадає швидше, ніж цього можна було очікувати.

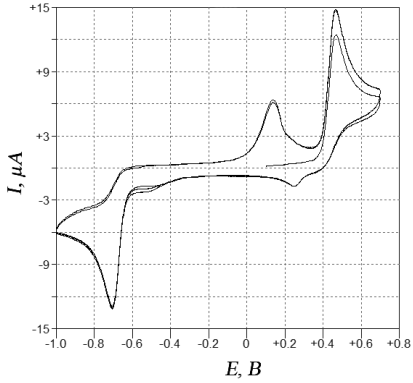


Рис. 3.20. Багатократна розгортка потенціалу

Проведено також аналіз вольт-амперограм, отриманих з великою швидкістю розгортки потенціалу. Установлено зменшення величини піка хвилі процесу окиснення та зростання його у випадку відновлення побічного продукту при +0,225 В (рис. 3.21).

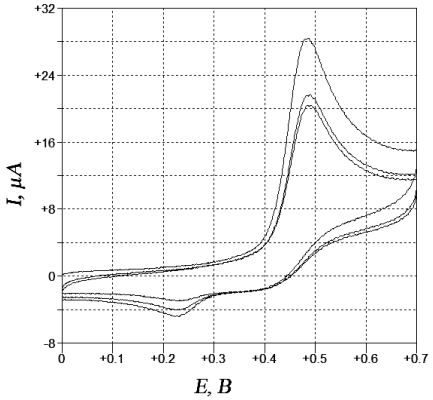


Рис. 3.21. Вольт-амперограма зі швидкістю розгортки потенціалу, що дорівнює 500 мВ/с

Аналіз катодних і анодних поляризаційних кривих дозволяє стверджувати, що побічний продукт накопичується. Цього явища не спостерігалося раніше.

Для цілісного уявлення про перебіг окисно-відновних процесів необхідно порівняти ЦВАК при різних швидкостях розгортки потенціалу та проаналізувати зміни, що відбуваються у процесі окиснення. Як видно з рис. 3.22, зі збільшенням швидкості розгортки потенціалу, зменшується величина піка окиснення при потенціалі, що дорівнює +0.48 В для наступних циклів.

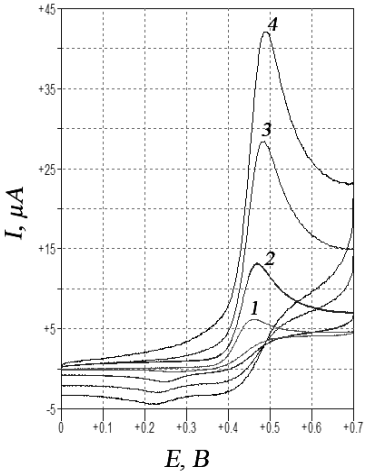


Рис. 3.22. Вольт-амперограми для різних швидкостей розгортки потенціалу процесу окиснення: 20 (1), 100 (2), 500 (3) і 1000 мВ/с (4)

Установлено, що у випадку малої швидкості розгортки потенціалу (20 мВ/с) зникає пік при потенціалі +0.25 В. Це означає, що продукт, відповідальний за виникнення цієї проміжної хвилі, швидко розкладається. Описані вище міркування дозволяють висловити припущення, що досліджуваний процес контролюється дифузією і значення потенціалу можна використати для розрахунку значень стандартних потенціалів для процесу окиснення барвника. Обчислено залежності струму піка від квадратного кореня зі швидкості розгортки і відображено на рис. 3.23, яка описується лінійною функцією. Це слугує доказом того, що процес контролюється дифузією.

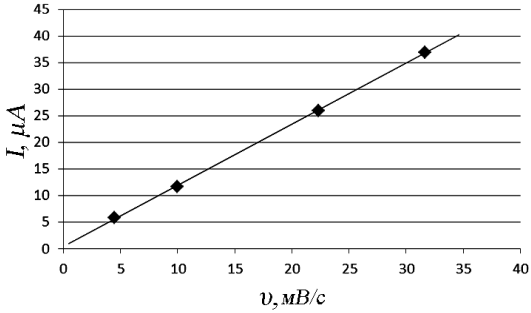


Рис. 3.23. Залежності струму піка від квадратного кореня зі швидкості розгортки для процесу окиснення Б3

Проведено трикратне вимірювання редокс-потенціалів ЦВАК з постійною швидкістю розгортки потенціалів (100 мВ/с) (рис. 3.24). Установлено, що при даній швидкості розгортки потенціалу розташування максимумів редокс-потенціалів не змінюється та не виявлено додаткових хвиль, спричинених утворенням нових продуктів.

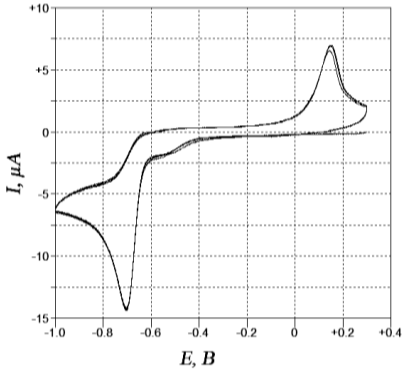


Рис. 3.24. Вольт-амперограми редокс-процесів з трьохкратними циклами при швидкості розгортки потенціалу 100 мВ/с

Аналіз кривих процесу відновлення барвника Б3 поданих на рис. 3.25 показує, що потенціали максимуму струму практично не залежать від швидкості розгортки потенціалу.

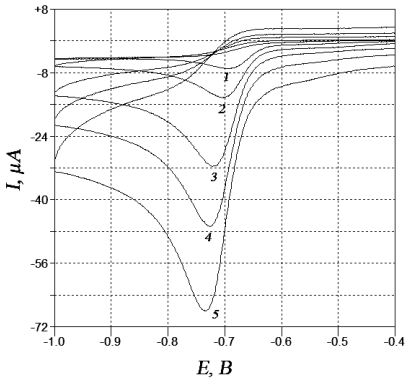


Рис. 3.25. Процес відновлення, зареєстрований з різними швидкостями розгортки потенціалу: 20 (1), 100 (2), 500 (3), 1000 (4) і 2000 мВ/с (5)

Після деконволюції максимуми хвиль повинні збігатися при перебігу зворотного процесу, що показано на рис. 3.26.

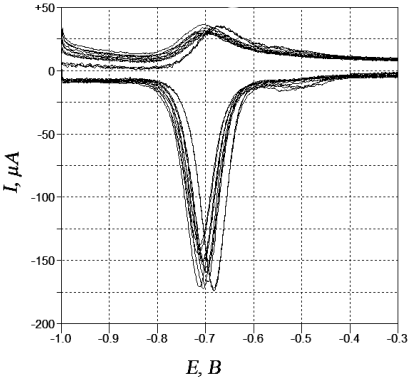


Рис. 3.26. Деконволюція вольт-амперограм при різних швидкостях розгортки потенціалу процесу відновлення

Зворотність електродного процесу перевіряли також методом побудови залежності максимуму струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу. На рис. 3.27 подано вище вказана залежність для процесу відновлення барвника Б3, яка описується прямолінійною функцією. Це

означає, що електродний процес швидкий і контрольований дифузією [260].

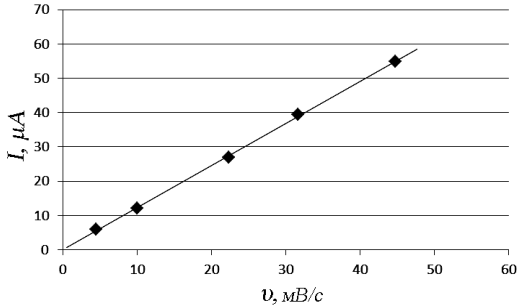


Рис. 3.27. Залежність максимуму струму від квадратного кореня зі швидкості розгортки потенціалу для процесу відновлення

Отже, аналіз результатів редокс-перетворень за участю барвника Б3 показав наявність чітко вираженого процесу окиснення та відновлення. Доведено, що, незважаючи на те, що побічні продукти цих процесів – нестабільні, електродні процеси відбуваються швидко, і тому редокс-потенціали таких процесів можна використовувати для термодинамічних розрахунків.

Оскільки метод семі-диференціальної деконволюції дозволяє усунути ефекти, пов’язані з дифузією, ліпше користуватися значеннями потенціалів після її проведення. Експериментально установлено, що для зворотних процесів після деконволюції одержуються симетричні хвилі для відповідних процесів окиснення та відновлення, які не залежать від швидкості розгортки потенціалу.

Детально розглянувши всі барвники, вибрані для дослідження, на прикладі барвника Б3, можна зробити висновок, що процеси на електроді контролюються дифузією і вони зворотні. Тому досліджувані барвники можна використовувати як сенсибілізатори для створення світлочутливих гетероструктур.

Розглянемо інші виявлені закономірності, що спостерігаються при аналізі вольт-амперограм для різних груп барвників. ЦВАК підтверджують, що і з зростанням довжини

поліметинового ланцюга для переносу електрона необхідно менше енергії, це необхідно враховувати для дизайну та прогнозу сенсибілізуючих властивостей барвників. На рис. 3.28 показано вольт-амперограми несиметричних катіонних барвників Б4, Б5, Б6 із однаковою довжиною поліметинового ланцюга.

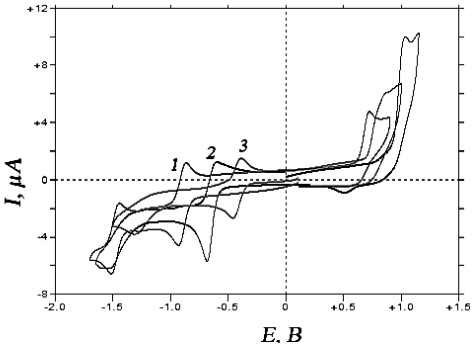


Рис. 3.28. Циклічні вольт-амперограми для барвників Б6 (3), Б5 (1), Б4 (2)

Цікавими особливостями володіють барвники, у яких спостерігається два процеси відновлення, а для барвника Б5 вони навіть зворотні (рис. 3.28). Це, ймовірно, пов'язано з тим, що ця група катіонних барвників має позитивний заряд на ароматичному кільці. Звичайно заряд розтягується на всю молекулу, на іншому кінці якої знаходиться 2,6-дифенілпіранове кільце. Як видно з рис. 3.28, процеси окиснення для барвників Б4 і Б5 – незворотні. Для барвника Б5 форма кривої процесу відновлення подібна до такої для процесу окиснення, що підтверджує припущення про те, що дані процеси контролюються дифузією. Для інших барвників цієї групи форма кривої окиснення значно вища, ніж для процесів відновлення, особливо для Б6. Це, імовірно, може бути пов'язано із процесом переносу електрона з розчинника (метанолу) на окиснену форму.

Наведемо для прикладу цікаву особливість, яка спостерігається в іншій групі аніонних симетричних поліметинових барвників, зображено на рис. 3.29.

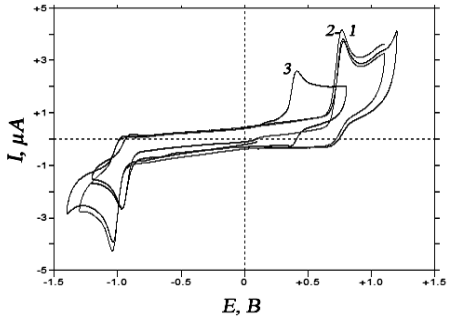


Рис. 3.29. Циклічні вольт-амперограми для барвників Б10 (2), Б11 (1), Б12 (3)

З рис. 3.29. видно, що редокс-потенціали для барвників Б10 і Б11, які мають однакову довжину поліметинового ланцюга, практично однакові і дорівнюють 0,693 В та 0, 695 В для процесу окиснення і -1,183 В та -1,171 В для процесу відновлення, незважаючи на те, що у зазначених барвників різні замісники. Для Б12 потенціал окиснення 0,279 В та потенціал відновлення -0,952 В. Тож можна сказати, що на редокс-потенціали значно впливає супряження зв'язків і з зростанням довжини поліметинового ланцюга.

Досліджено нейтральні, мероціанінові барвники Б13–Б15 із триметил-дигідроіндольною групою з однієї сторони та двома ціано-групами з іншої сторони (рис. 3.30), які відрізняються тільки довжиною поліметинового ланцюга.

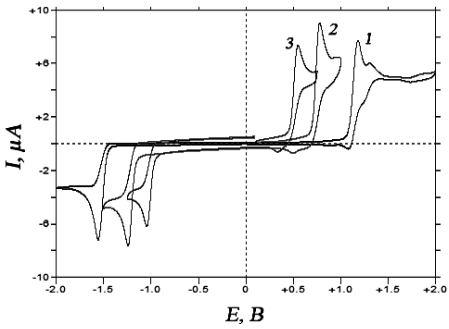


Рис. 3.30. Циклічні вольт-амперограми для барвників Б13 (1), Б14 (2), Б15 (3)

З’ясовано, що чим довший метиленовий мостик, тим легше окиснити та відновити молекулу барвника. Процеси окиснення та відновлення квазі-зворотні. На вольт-амперограмах не спостерігається ніяких хвиль для продуктів відновлення. Із ЦВАК видно, що є невеликі хвилі для продуктів окиснення, але через те, що вони зміщені у катодну область, можна стверджувати, що первинні продукти окиснення зазнають ряд перетворень. Висота хвилі окиснення також вища, ніж очікувалося (вища, ніж для хвиль відновлення). Це може свідчити про те, що поблизу електрода знаходиться донор електрона, імовірно, метанол.

На рис. 3.31 показано ЦВАК аніонних симетричних поліметинових барвників Б7, Б8, Б9.

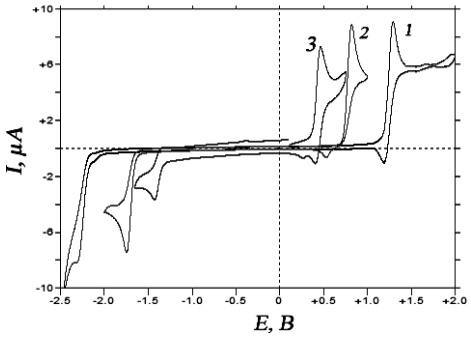


Рис. 3.31. Циклічні вольт-амперограми для барвників Б7 (1), Б8 (2), Б9 (3)

Барвники Б7–Б9 – подібні на несиметричні мероціанінові Б13–Б15, але у будові їх молекул на кінцях є по дві ціано-групи. Циклічні вольт-амперні криві для них подібні, тільки хвилі процесів відновлення зміщені у катодну область.

Дослідження інших поліметинів показало чіткі ЦВАК, які зображені на рис. 3.32. Установлено, що барвник Б17 проявляє квазізворотність для першої хвилі окиснення та відновлення.

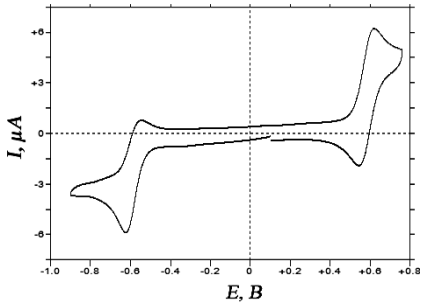


Рис. 3.32. Циклічні вольт-амперограми для барвника Б17

Цікаве порівняння ЦВАК, виміряних у метанолі й ацетонітрилі. Важливо з'ясувати вплив розчинника на форму вольт-амперограми. Обидва розчинники – полярні, а протонний розчинник метанол часто може впливати на електродні процеси і на стійкість проміжних сполук, що утворюються. Показано, що досліджувані ПБ проявляють один головний окиснювальний та один головний відновлювальний процеси (рис. 3.33).

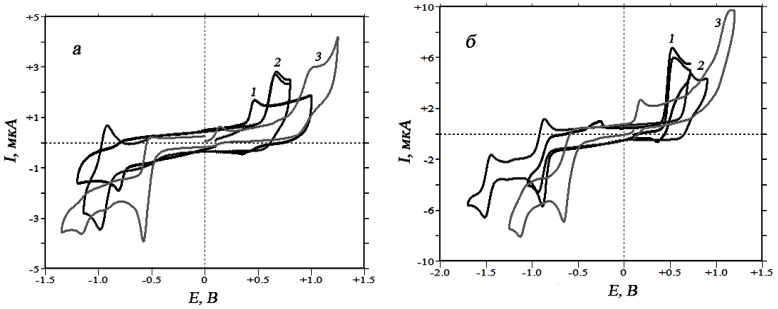


Рис. 3.33. Вольт-амперограми барвників: 1 – Б16, 2 – Б5, 3 – Б18 у метанолі (а) та в ацетонітрилі (б)

Аналіз отриманих вольт-амперограм показує, що всі окиснювальні процеси квазі-зворотні. У всіх випадках, окрім барвника Б18 в ацетонітрилі, зафіксовано пропорційність максимумів струму і квадратного кореня швидкості розгортки потенціалів. Це означає, що процес контролюється дифузією, тобто потенціали піків можуть використовуватися для розрахунку енергії HOMO-LUMO. Це також підтверджується

збігом окиснювальних хвиль у семі-диференціалах досліджуваних вольт-амперограм. Викладена картина добре узгоджується з поведінкою ціанінових барвників, що описані у літературі [195]. Відомо, що при окисненні катіонних поліметинових барвників формуються дикатіони з незаповненими оболонками. Ці дикатіони димеризуються у тетракатіонні сполуки з заповненими оболонками. У випадках, коли димеризація ускладнена стеаричними факторами, хвиля окиснення стає зворотною й утворений тетракатіон або продукт його перетворення піддається відновленню, яке зазвичай відбувається при більш катодних потенціалах. Для досліджуваних барвників такі хвилі не спостерігались, за винятком Б16, який не є катіонним, а нейтральним барвником. Із аналізу хвиль відновлення можна зробити більш цікаві висновки. Барвник Б5 проявляє зворотні процеси відновлення як у метанолі, так в ацетонітрилі. Інший катіонний барвник (Б18) проявляє незворотний процес відновлення, але достатньо збільшити швидкість розгортки до 0,5 В/с і у метанолі проявляється квазі-зворотний процес відновлення. Нейтральний барвник Б16 незворотно відновлюється і в метанолі, і в ацетонітрилі. З метою перевірки придатності для розрахунку енергетичних рівнів усі хвилі незворотного відновлення утримувались у зоні позитивних потенціалів. Цікаво, що для Б16 та Б18 нові хвилі окиснення появилися при більш позитивних потенціалах, ніж очікувалося. У випадку Б18 і циклічної вольт-амперограми, записаної при швидкості 0,5 В/с, проявляються навіть дві хвилі. Це, скоріш за все, є наслідком окиснення продукту перетворення, що виникає після першого відновлення. Це явище не описано у літературі, однак є посилання на те, що нейтральний радикал, який утворюється як продукт прямого відновлення катіонних барвників, може димеризуватись і пізніше піддаватися подальшому відновленню. Але подібний продукт ще не вдалося виділити або охарактеризувати. У процесі зворотного відновлення барвника Б5 не спостерігається додаткових хвиль окиснення. Причиною зворотності процесу можуть бути не просторові утруднення формування димера, а можливість делокалізації неспарених електронів. Як видно з вольт-амперограми в ацетонітрилі (рис. 3.33), продукт першого

відновлення надалі піддається другому зворотному відновленню.

Дослідження цвіттер-йонного барвника Б19 показало чіткі ЦВАК, зображені на рис. 3.34, теж засвідчують квазі-зворотність для першої хвилі окиснення та відновлення.

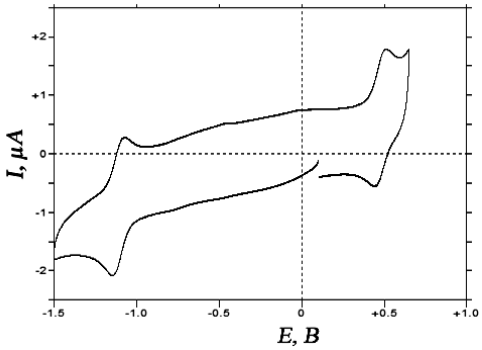


Рис. 3.34. Циклічні вольт-амперограми для барвника Б19

Отже, розглянені вище окисно-відновні характеристики барвників необхідні для розгляду процесів, які виникають у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Нами показано, що ряд поліметинових барвників з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем. Підтвердження цьому – проведені дослідження.

3.2.3. Прогнозування фотокаталітичної активності на основі електрохімічних і енергетичних характеристик

Найважливіший фізико-хімічний принцип, на якому базується успішний дизайн фотокаталітичних систем, таких, наприклад, як гетероструктури напівпровідника з барвником-сенсибілізатором – забезпечення повної відповідності електрохімічних й електрофізичних параметрів компонентів, при якому електронні процеси термодинамічно дозволені та характеризуються значною рушійною силою [215, 245]. Дотримання цього принципу необхідне, але є недостатньою умовою, в результаті якої можна створювати системи з підвищеною ефективністю фотокаталітичної дії. На

ефективність фотокаталітичної дії можуть впливати також кінетичні, адсорбційні й інші фактори. Наприклад, у [232, 261, 262] встановлено, що у ряді гетероструктур напівпровідників з ціаніновими барвниками-сенсибілізаторами початкове підвищення фотокаталітичної активності змінюється падінням ефективності їх дії. У [263] показано, що зменшення фотокаталітичної активності пов'язано з послабленням взаємодії напівпровідника з барвником, яке, судячи зі встановлених спектральних змін, досить добре проявляється в гетероструктурах із високим вмістом останнього. З'ясування особливостей впливу різноманітних факторів на фотокаталітичну активність систем "барвник – напівпровідник" та її зв'язку з фізичними та фізико-хімічними властивостями таких фотокаталітичних блоків-композитів викликає значне зацікавлення, оскільки результати такого роду необхідні для цілеспрямованого дизайну складних фотоактивних матеріалів з наперед заданими характеристиками.

Потенціали окиснення та відновлення барвників-сенсибілізаторів, що виміряні в даній роботі, використано для прогнозування фотокаталітичної активності гетероструктур на їх основі. Даний прогноз проведено з погляду термодинамічного аналізу енергетичних характеристик розроблених світлочутливих матеріалів на основі титан(IV) оксиду та барвника-сенсибілізатора.

Щоб відбувся процес переносу електрона від барвника-сенсибілізатора, який знаходиться у збудженому стані, в зону провідності напівпровідника *n*–типу, нижчий вільний рівень сенсибілізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника. На рис. 3.35 наведена схема процесів переносу електрона під час процесу сенсибілізації [54].

Очевидно, що для поліпшення роботи таких систем необхідно підбирати редокс-потенціали компонентів, а не лише спектральні й адсорбційні властивості.

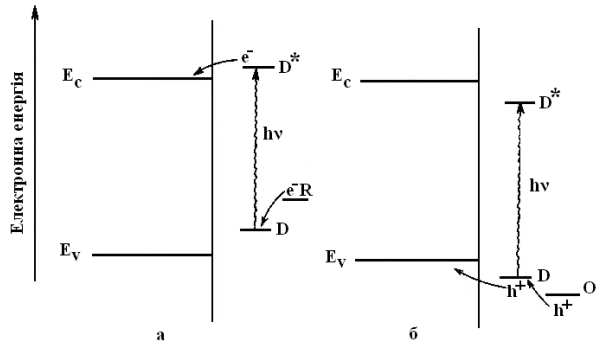


Рис. 3.35. Механізм сенсибілізації барвниками у напівпровідниках. Збуджена молекула барвника може виступати: а) донором електронів ($D^* \rightarrow D^+ + e^-$) або б) акцептором електронів ($D^* \rightarrow D^- + h^+$)

Численні дослідження [14, 15, 21] показали, що загальна схема механізму сенсибілізації складається з фотозбудження барвника, переносу електрона, звичайно з триплетного стану в зону провідності напівпровідника та регенерації барвника в основному стані шляхом акцептування в розчині катіон-радикалом, який утворився на початковій стадії процесу:

$$S \xrightarrow{h\nu} S^*(\text{синглет}) \rightarrow S^*(\text{триплет});$$
$$S^*(\text{триплет}) + TiO_2 \rightarrow S^{\bullet +} + TiO_2(e);$$
$$S^{\bullet +} + D \rightarrow S + D^{\bullet +}.$$

Можливий, однак, хоча і зустрічається рідше, механізм сенсибілізації, ключовою стадією якого є перенос дірки від фотозбудженого барвника у валентну зону напівпровідника. Такий процес складає основу роботи сонячної комірки з плівковим фотокатодом із наноструктурного оксиду нікелю р-типу, в якого валентна зона знаходиться в електрохімічній шкалі потенціалів досить високо (E_{CB} = -3,0 еВ, E_{VB} = +0,5 еВ) [43].

Необхідною умовою функціонування будь-якої фотокаталітичної системи є взаємна відповідність енергетичних характеристик її компонентів [245]. Необхідні величини для прогнозування фотокаталітичної активності з одного боку, є характеристики напівпровідника, а саме: положення в електрохімічній шкалі зони провідності (E_{CB}) та валентної зони (E_{VB}), а з іншого – потенціали окиснення (E_{Ox}) та відновлення

(E_{Red}) барвника-сенсибілізатора. Під дією кванта світла утворюється пара „електрон-дірка" ($e^- - h^+$), що має можливість брати участь у реакції рекомбінації або витрачатися на взаємодію з компонентами суміші барвника. Дані реакції, що складають основу фотокаталітичного процесу термодинамічно дозволені тоді, коли зона провідності фотокаталізатора знаходиться у більш негативній області по відношенню до потенціалу відновлення реагенту (E_{Red}), а валентна зона – у більш позитивній зоні, ніж потенціал окиснення (E_{Ox}),

$$E_{CB} > E_{Red} \text{ та } E_{Red} > E_{Ox}.$$

Тому можна припустити, що ефективність реакцій відновлення ($e^- + A \rightarrow A^-$) й окиснення фотокаталітичних процесів ($h^+ + D \rightarrow D^+$) повинна зростати зі збільшенням енергетичних щілин:

$$\Delta E^{Red} = E_{CB} - E_{Red}$$
$$\Delta E^{Ox} = E_{Ox} - E_{VB},$$

Цей висновок підтверджено експериментально у багатьох працях, зокрема результатами дослідження реакцій фотовідновлення барвників на TiO_2 [264].

Визначені величини LUMO та HOMO (див. табл. 3.7) також можна використовувати для прогнозування сенсибілізуючої активності ГС на основі титан(IV) оксиду та барвника-сенсибілізатора. Однак зазначимо, що для оцінки сенсибілізуючих властивостей барвників використано рівні енергії LUMO та HOMO, але це не просто рівень, а крива Гауса, що означає не одну величину, а певний набір величин. Крім того, значення рівнів енергії для зони провідності TiO_2 (-3,78 еВ) залежить від середовища, насамперед від pH і природи адсорбованих сполук, складу електроліту тощо. У досліджуваних зразках товсті шари барвника на поверхні TiO_2, тому молекули барвника взаємодіють, унаслідок чого енергія орбіталей змінюється, значить, енергія HOMO і LUMO може бути дещо іншою. Перенесення електрона також залежить від взаємодій TiO_2 і барвника. Ідеально барвник повинен хімічно адсорбуватися на поверхні TiO_2. Тому прогнозувати можливість використання барвника як сенсибілізатора можна за електрохімічними потенціалами та спектрами поглинання, але ліпше це зробити, перевіривши експериментально ефективність

його дії на окремих редокс-реакціях. Отримані нами значення енергії можуть використані як оціночні показники.

Необхідною умовою створення ефективних фотокаталітичних систем також є те, що напівпровідник повинен залишатися незмінним, а реакції за участі електрона та дірки повинні проходити з еквівалентними швидкостями. Окрім того, поруч із процесами збудження перебігає процес деактиваційні (електрон-діркова рекомбінація) як шляхом прямого переносу електрона із зони провідності на дірку валентної зони, так і в результаті переносу за участі різного роду дефектів структури, вкраплень, вакансій металу тощо. У сенсибілізованих системах „барвник–напівпровідник" дезактивація може проходити шляхом переносу електрона, інжектованого у напівпровідникову частинку на утворений катіон-радикал. Швидкість даної реакції може суттєво знижуватися в умовах, при яких катіон-радикал буде вилучатися із системи або вступати у швидку реакцію з реагентом-відновником. Звідси видно, як із ускладненням фотокаталітичної системи зростає число електронних процесів, що проходять у ній, та кількість енергетичних характеристик, якими вона характеризується. Щоб прогнозувати та здійснювати підбір компонентів для створення ефективної фотосистеми, необхідні дані про редокс-потенціал цих речовин у збудженому стані. Енергетика гетероструктур на основі напівпровідників з барвниками-сенсибілізаторами повинна бути збалансована так, щоб редокс-потенціал барвника у збудженому стані мав значення більш негативне, ніж потенціал зони провідності напівпровідника.

Отже, аналіз приведених вище даних, які стосуються цілеспрямованого конструювання фотокаталітично активних систем показує, що відповідність енергетичних характеристик компонентів має визначальне значення для ефективного перебігу фотокаталітичних процесів. Однак у літературі відсутні дані, які стосуються створення чутливих до дії світла видимої ділянки спектра гетероструктур, що складаються з TiO_2 і поліметинового барвника. У зв'язку з вищесказаним проведено визначення редокс-потенціалів поліметинових барвників і розраховано значення їх енергетичних характеристик.

3.3. Підсумки розділу 3

У результаті досліджень, викладених у цьому розділі, одержано спектри поглинання різних груп катіонних, аніонних, мероціанінових і цвіттер-йонного поліметинових барвників. Виміряно їх спектри поглинання у метанолі, ацетонітрилі та дихлорметані. Вивчено сольватаційний вплив розчинника на електронну поведінку барвника сенсибілізатора.

Проведено різнобічне дослідження електрохімічних властивостей вісімнадцяти поліметинових барвників та одного бісціанінового барвника у різних розчинниках. Визначена природа електродних процесів, детально досліджена зворотність циклічних вольт-амперограм на прикладі барвника Б3, як критерій можливості використання барвника у якості сенсибілізатора титан(IV) оксиду. Одержано величини потенціалів окиснення та потенціалів відновлення. Розраховано значення енергетичних рівнів барвників LUMO та HOMO, необхідних для побудови енергетичних діаграм за участю напівпровідника. Детально пояснено метод їх розрахунку.

На основі спектральних, електрохімічних та енергетичних характеристик показана можливість прогнозування фотокаталітичної активності гетероструктур напівпровідник – барвник-сенсибілізатор – полімерна плівка.

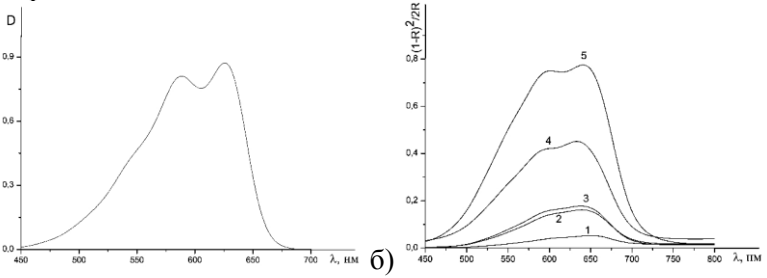
Результати дослідження та їх обговорення, викладені в цьому розділі, опубліковані в працях [290, 297, 298] і тезах доповідей на наукових конференціях і симпозіумах [303, 307].

РОЗДІЛ 4
ФОТОКАТАЛІЗ І ЕНЕРГЕТИКА СИСТЕМИ НАПІПРОВІДНИК – БАРВНИК-СЕНСИБІЛІЗАТОР У ФОТОРЕАКЦІЯХ ОКИСНЕННЯ КАЛІЙ ЙОДИДУ ТА ВІДНОВЛЕННЯ МЕТИЛЕНОВОГО БЛАКИТНОГО

4.1. Спектральні характеристики гетероструктур „титан(IV) оксид –барвник-сенсибілізатор – полімерна плівка”

Для встановлення природи фотореакцій, які перебігають на поверхні напівпровідників, сенсибілізованих барвниками, необхідно знати спектральну чутливість цих фотопроцесів. Однак через процес світлорозсіювання оптичні вимірювання спектрів поглинання поверхні затруднені, а результати, що отримують, неточні. З метою отримання коректних значень Халман і з співробітниками [266] застосували метод спектроскопії дифузного відбивання для визначення ширини забороненої зони та спектральної чутливості напівпровідникових дисперсій, що застосовуються для фотовідновлення CO_2.

Спектри поглинання гетероструктур Б/TiO_2 та П/Б/TiO_2, розраховані за методом Кубелки-Мунка зі спектрів дифузного відбивання, подано на рис. 4.1 та для порівняння спектр поглинання спиртового розчину бісціанінового барвника Б6 і спектри поглинання ГС П/Б6/TiO_2.



а) б)

Рис. 4.1. Спектри поглинання барвника Б6 у спиртовому розчині (а) та гетероструктур П/Б6/TiO_2 (б). Вміст барвника у ГС (мг/г): 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

Із їх зіставлення видно, що нанесення барвника на тверду підкладку, як і варто було очікувати [267], призводить до підсилення процесів асоціації, внаслідок чого змінюється співвідношення інтенсивностей вузьких смуг з максимумами поглинання розчину барвника λ_{max} = 587 нм і λ_{max} = 626 нм. У спектрі поглинання гетероструктури вони розширюються і майже зливаються в одну смугу, яка охоплює більшу частину видимої області. На поверхні TiO_2, імовірно, утворюються агрегати (асоціати). Їх не можна називати полімерами, оскільки вони не зв'язані хімічними зв'язками. Це асоціати, які можна назвати J- та H-агрегатами. Їх утворення характерне для такого типу барвників, і вони описані у літературі.

З літератури відомо, що в результаті окиснення катіонних метинових барвників утворюється дикатіон-радикал, який швидко димеризується, утворюючи тетракатіон [195, 268]. Редокс-потенціал такого димеру зміщений до менш позитивних значень потенціалів. Це пов'язано з підвищенням значень енергії HOMO на кілька сотень мілівольт. Різниця між редокс-потенціалом формальдегіду і барвника (мономерній форми) дорівнює 1,25 В. Підвищення енергії HOMO навіть на 0,6 В не призведе до того, щоб формальдегід не зміг відновити окиснену форму барвника. Аналіз спектрів поглинання барвника Б4 (рис. 4.2 а) та ГС (рис. 4.2 б) вказує на можливість утворення J- і H-агрегатів.

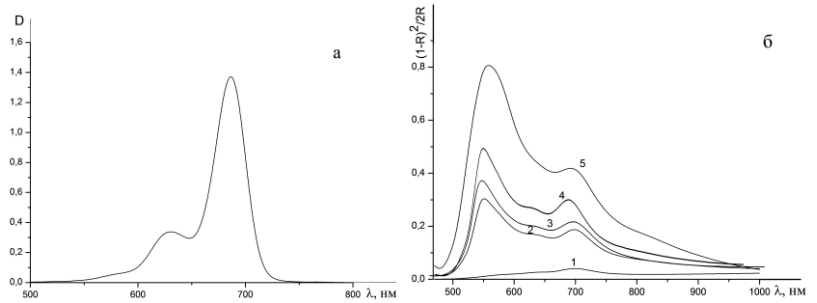


Рис. 4.2. Спектри поглинання ацетонітрильного розчину барвника при C= $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, l = 1 см (а), ГС П/Б4/TiO_2 (б). Вміст барвника у ГС (мг/г): 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

Установлено, що H-агрегатів більше, порівняно з кількістю J-станів, що сприяє використанню барвника як сенсибілізатора, оскільки це призводить до розширення діапазону спектра. Розгляд схеми потенціалів показує, що для J-агрегатів, максимуми поглинання яких розташовані близько 800 нм, відповідає енергії, що дорівнює 1,55 еВ, в той час як для H-агрегатів при 550 нм Eg дорівнює 2,25 еВ. Наведені вище значення енергій однозначно підтверджують можливість використання досліджуваного барвника як ефективного сенсибілізатора. Явища, що спостерігаємо на поверхні фотокаталізатора, зокрема механізми окиснення та відновлення барвників, можна описати в такий спосіб. Унаслідок окиснення катіона утворюється дикатіон-радикал який, димеризується з утворенням тетракатіон-димеру (вже не радикал), а після відновлення – нейтральний радикал.

Реакція окиснення: $Б^{+} \rightarrow Б^{2+} + e^{-}$ (1)

Наступна реакція – димеризація, як хімічна реакція:

$$2Б^{2+} \rightarrow Б_2^{4+} \quad (2)$$

Процес відновлення можна подати так:

$$Б^{+} + e^{-} \rightarrow Б^{\cdot} \quad (3)$$

Продукт відновлення – просто радикали. Зауважимо, що реакції (1)–(3) – це реакції для мономерів. Редокс-потенціали досліджуваних поліметинів теж визначали як для мономерів.

Досліджено спектри поглинання гетероструктур, сенсибілізованих катіонними симетричними барвниками Б1–Б3, наприклад Б1 (рис. 4.3).

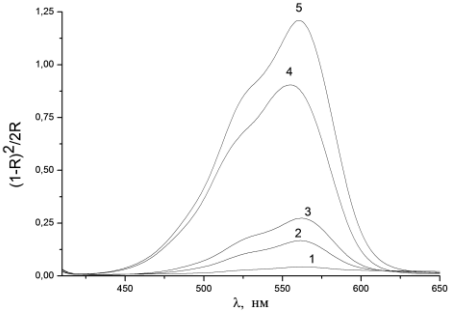


Рис. 4.3. Спектри поглинання ГС П/Б1/TiO_2. Вміст барвника Б1 в ГС, мг/г: 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

У порівнянні зі спектром поглинання метанольного розчину Б1 спектри поглинання гетероструктур розширюються і зміщуються у довгохвильову область, що свідчить про підсилення асоціації барвника на гетероструктурі.

Аналогічний процес спостерігається у випадку використання катіонних барвників Б2 (рис. 4.4) та Б3 (рис. 4.5).

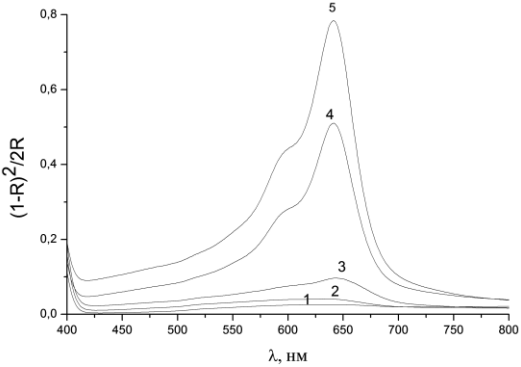


Рис. 4.4. Спектри поглинання ГС TiO_2/Б2/П. Вміст барвника Б2 в ГС, мг/г: 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

Вузька смуга спектра поглинання поліметинового барвника є серйозним недоліком, що спричиняє обмежене поглинання світла. Як видно із порівняння отриманих результатів, залежно від того, де знаходиться барвник (у розчині чи у складі гетероструктури), спостерігається різне спектральне розташування смуг поглинання барвника; покажемо на прикладі барвника Б2 (рис. 4.4). У спектрі метанольного розчину барвника максимум смуги поглинання знаходиться при $\lambda = 640$ нм, а в спектрі поглинання ГС із вмістом Б2, що дорівнює 0,019, 0,094, 0,188, 0,94 і 1,88 мг/г, при $\lambda = 645$, 648, 655, 650 і 645 нм відповідно. Найбільше зміщення смуги поглинання спостерігається у випадку концентрації барвника, що дорівнює 0,188 мг/г і є оптимальною. Підтвердженням цьому слугують результати фотокаталітичної активності гетероструктур у реакції відновлення метиленового блакитного.

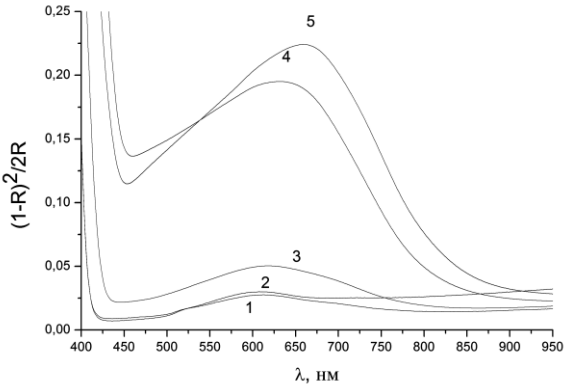


Рис. 4.5. Спектри поглинання ГС TiO_2/Б3/П. Вміст барвника Б3 в ГС, мг/г: 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

Подібні результати спостерігаються й у випадку використання як сенсибілізатора барвника Б3. Установлено, що максимум поглинання спиртового розчину Б3 розташований при λ_{max} = 741 нм, а під час нанесення його на поверхню TiO_2, як видно з рис. 4.5, зміщується в короткохвильову область (λ_{max}=618 нм при вмісті барвника у ГС 0,188 мг/г), смуга поглинання розширюється і охоплює практично весь діапазон видимого спектру поглинання (від 450 до 850 нм). Зіставлення спектрів поглинання барвника, на прикладі мероціанінового барвника Б14, який знаходиться в розчині і в складі гетероструктур (рис. 4.6), показує, що нанесення його на тверду підкладку, як можна було й очікувати [281], призводить до підсилення процесів асоціації. Внаслідок цього змінюється положення вузької смуги, вона сильно розширюється й охоплює практично всю частину видимої області, що створює потенційну можливість використання в фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

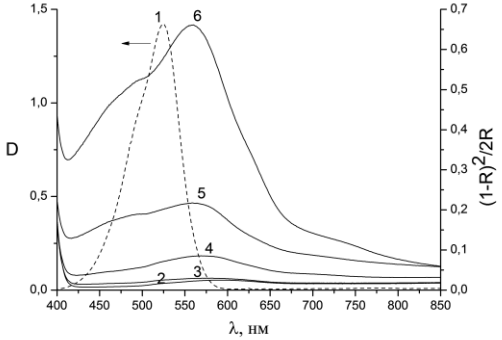


Рис. 4.6. Спектри поглинання: 1 – барвника Б14 у метанолі ($C = 1{,}9 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3) та ГС П/Б/TiO_2 з різним вмістом барвника, мг/г: 6 – 1,88; 5 – 0,94; 4 – 0,188; 3 – 0,094; 2 – 0,019

Отже, досить істотний зсув максимуму поглинання барвника при нанесенні його на напівпровідник указує на сильну взаємодію між цими компонентами у ГС, у результаті чого виникає перерозподіл електронної густини в молекулі барвника. Зі збільшенням вмісту барвника в ГС величина зсуву зменшується. Це пов'язано з поступовим заповненням поверхні частинок напівпровідника та переходом від мономолекулярного шару до полімолекулярних покриттів. Відзначимо також те, що навіть при стократному збільшенні кількості барвника зберігається невелика відмітність розташування максимумів смуг залишається, і взаємний вплив компонентів ГС повністю не усувається.

4.2. Фотокаталітичні реакції за участю гетероструктур П/Б/TiO_2

4.2.1. Ефективність ГС П/Б/TiO_2 в реакції окиснення калій йодиду

Можливість використання нових, чутливих до дії видимого світла, фотокаталізаторів – гетероструктур титан(IV) оксиду, сенсибілізованого поліметиновим барвником, які захищені від

розчинення плівкою полімеру досліджували у реакції окиснення калій йодиду.

На підставі проведеного аналізу результатів дослідження спектрів поглинання розчинів реакційної суміші, одержаної в результаті фотоокиснення калій йодиду, установлено суттєвий вплив часу опромінення на ефективність утворення вільного йоду. Показано, що максимум поглинання, який знаходиться при λ = 287 нм і відповідає утворенню іонів J_3^-, зростає зі збільшенням часу опромінення (рис. 4.7). Імовірно, під час опромінення іони J^- окиснюються й утворюється вільний йод. За наявності в розчині іонів J^-останні реагують з J_2 з утворенням іонів J_3^-, що погоджується з результатами, отриманими в [269]:

$$J_2 + J^- \rightarrow J_3^-$$

Інтенсивність смуги поглинання при 287 нм – пропорційна концентрації іонів J_3^-, що підпорядковується закону Ламберта-Бера [270]. Ефективність утворення вільного йоду знаходимо зі спектра поглинання $[I]_{abs}$ при 287 нм.

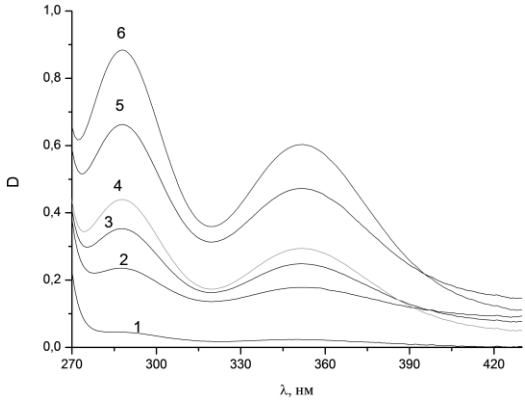


Рис. 4.7. Спектри поглинання розчинів реакційної суміші: 0,1 М розчин КІ – ГС П/Б3/TiO_2: 1 – без опромінення, 2-6 – опромінення протягом 10, 30, 50, 70 і 100 хв відповідно

Для детального розуміння маршруту перебігу реакції окиснення калій йодиду під впливом видимого опромінення доцільно розглянути її механізм [271]. Ефективність утворення вільного йоду зростає лінійно з часом опромінення, що вказує на нульовий порядок реакції. Під дією видимого світла

молекули калій йодиду електрони переходять з основного стану у збуджений, що призводить до утворення іонів J^-, які реагують з іншими іонами J^- з утворенням J_2. Механізм окиснення калій йодиду під дією світла представлено як [272]:

$$2I^- + h\nu \xrightarrow{k_{vis}} I_2,$$

де: k_{vis} є константа швидкості реакції під дією світла, hv – кількість світлового опромінення.

Фотохімічна реакційна система за умов доброго перемішування може бути прийнята як гомогенна система. Допускаємо, що кількість поглинених фотонів кожною частинкою однакова і швидкість фотохімічної реакції зростає лінійно зі збільшенням кількості вільного йоду [273, 274].

Реакцію окиснення калій йодиду вибрано з огляду на її простоту, за перебігом якої можна спостерігати спектрофотометрично. Крім того, дана реакція має важливе практичне використання під час розробки сонячних елементів на основі діоксиду титану [275, 276].

Для розрахунку ефективності утворення йоду та швидкості реакції використовували методику, описану в [273]. Для одержання залежності оптичної густини від кількості йоду в розчині будували калібрувальну криву і за допомогою програми Excel опрацьовували отримані результати. Ефективність утворення йоду в реакції окиснення калій йодиду (r, %) визначали за такою формулою:

$$r_{KI} = \frac{C_i - C_0}{C_0} \cdot 100\%,$$

де: C_0 – початкова концентрація йоду;

C_i – концентрація йоду після опромінення видимим світлом.

Швидкість фотокаталітичної реакції окиснення калій йодиду розраховували, використовуючи у програмі Excel функцію «SLOPE» (вибирали діапазон значень x та y). Нахил прямої – швидкість зміни значень вздовж прямої $y = kx + b$. Розраховане значення k поділили на початкову концентрацію KJ C_0=0,263 ± 0,005 ммоль/дм^3 і отримуємо швидкість реакції υ [ммоль/(дм^3·хв)].

Відзначимо, що під час опромінення досліджуваного розчину протягом 80 хв окиснення калій йодиду у присутності фотокаталізатора (TiO_2) практично не відбувається, а за наявності гетероструктури П/Б3/TiO_2 відбувається утворення вільного йоду (рис. 4.8). Ці дослідження проводили за однакових умов для обох випадків.

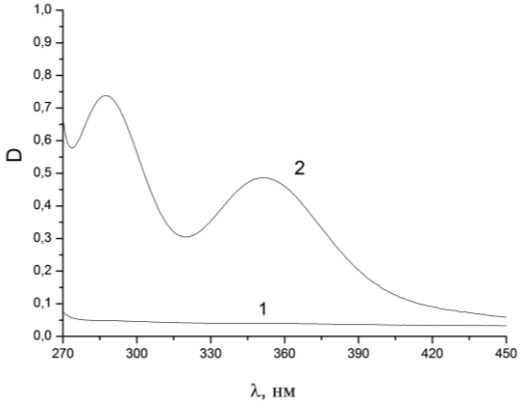


Рис. 4.8. Спектри поглинання розчинів під час окиснення KJ у присутності: 1 – TiO_2, 2 – ГС П/Б3/TiO_2. Час опромінення 80 хв

Аналіз кривих процесу окиснення калій йодиду (рис. 4.9) показує, що реакція розпочинається швидко, при опроміненні розчину протягом 50 хв спостерігається стрибок концентрації йоду (точніше, трийодид аніону), і пізніше реакція вступає у стаціонарну фазу і швидкість стає постійною, а потім сповільнюється. Спостерігаємо лінійну залежність концентрації утвореного йоду від часу, що характерно для реакцій нульового порядку.

Розраховано також швидкість реакції окиснення калій йодиду, використаної для аналізу фотокаталітичної активності гетероструктур. Для розрахунку значень швидкості взято тільки ті точки, які лежать на прямій, інші тільки зображено на графіку. Одиниці ефективності утворення вільного йоду – %/хв, а одиниці швидкості реакції окиснення калій йодиду – ммоль/дм^3·хв.

Досліджено вплив природи катіонного симетричного барвника-сенсибілізатора Б1–Б3, що мають різну довжину поліметинового ланцюга, які входять до складу ГС, на ефективність утворення йоду (рис. 4.9). Установлено, що ефективність досліджуваного процесу пропорційна довжині поліметинового ланцюга.

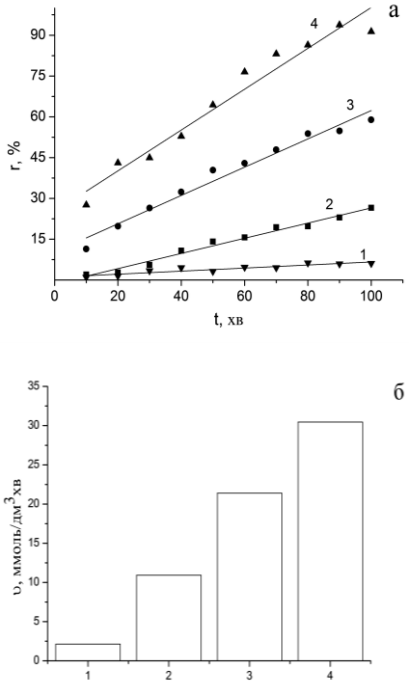


Рис. 4.9. Ефективність (а) та діаграма швидкості (б) утворення йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності ГС: 1 – П/TiO_2, 2 – П/Б1/TiO_2, 3 – П/Б2/TiO_2, 4 – П/Б3/TiO_2

Виявлено, що при опроміненні реакційної суміші протягом 80 хв ефективність утворення йоду дорівнює 19,7 %, 53,8 %, 86,4 % для ГС із вмістом Б1, Б2, Б3, відповідно. Також розрахували стаціонарну швидкість реакцій утворення йоду за участі ГС із Б1, Б2, Б3, що складає 10,9, 21,4 та 30,5

ммоль/дм^3·хв, відповідно. Зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну вініленову групу стаціонарна швидкість реакції зростає майже у 1,5–2 рази. Довжина кон'югованої системи важлива не тільки для спектра поглинання, але і для редокс-потенціалів основних і збуджених станів барвників, для розрахунку енергетичних параметрів. Значення E_{LUMO} для Б1, Б2, Б3 дорівнюють -3,41, -3,63 і -3,73 еВ, відповідно. Як видно, положення енергетичних рівнів барвників E_{LUMO} розташовуються вище, порівняно з такими для зони провідності напівпровідника, що сприяє перенесенню електронів і, як наслідок, сприяє підвищенню сенсибілізуючих властивостей. Ці результати узгоджуються з описаними вище електрохімічними характеристиками для даної групи поліметинових барвників.

Нижче представлено графіки залежності ефективності утворення вільного йоду від концентрації барвника, нанесеного на діоксид титану. Показано, що відсоток перетворення вихідного йодиду та швидкість реакції (при 80 хв опромінення реакційної суміші) найбільша у випадку використання гетероструктури з концентрацією барвника Б3 0,188 мг на 1 г TiO_2 і дорівнює 86,5 % та 29,8 ммоль/дм^3·хв відповідно (рис. 4.10 а, кр. 5, рис. 4.10 б, діагр. 5).

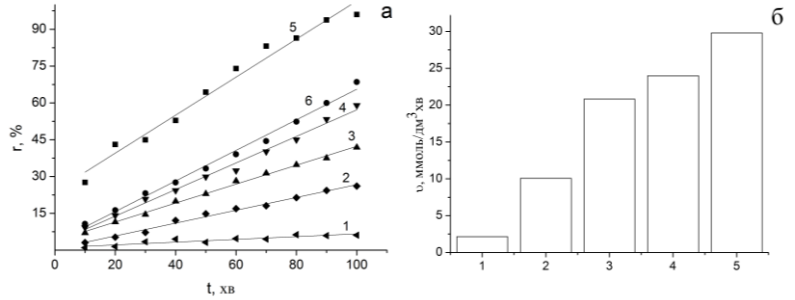


Рис. 4.10. Ефективність (а) та діаграма стаціонарних швидкостей утворення йоду в реакції окиснення калій йодиду (б) залежно від концентрації барвника в ГС П/Б3/TiO_2 (мг/г): 1 – П/TiO_2; 2 – 0,019; 3 – 0,094; 4 – 0,94; 5 – 0,188 і 6 – 1,88

Зіставлення швидкостей реакції й ефективності утворення 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 концентрації барвника, можливо, пов'язане з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електрона на межу поділу, де відбувається його взаємодія з каталізатором.

На рис. 4.11 показано відсоток перетворення вихідного йодиду у ході реакції окиснення калій йодиду за участі ГС із вмістом несиметричних катіонних барвників Б4 і Б5 з різними гетероциклічними групами.

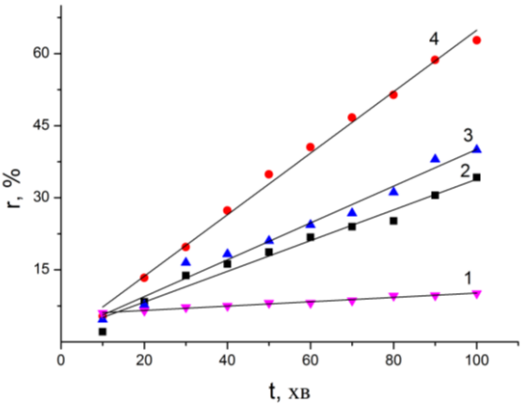


Рис. 4.11. Ефективність утворення йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO_2, 2 – П/Б4/TiO_2, 3 – П/Б5/TiO_2, 4 – П/Б6/TiO_2

Як видно з рис. 4.11 найвищу ефективність утворення йоду проявляють гетероструктури із вмістом барвника Б6, для яких вона дорівнює 51,4 %, а швидкість реакції – 24,6 ммоль/дм^3·хв. Під час використання барвників Б4 і Б5 – ефективність утворення йоду складає 25,2 % і 31,1 % , а швидкість – 13,4 і 15,3 ммоль/дм^3·хв, відповідно. Порівнявши отримані вище значення ефективності та швидкості реакцій з величинами енергетичних рівнів E_{LUMO} для барвників Б4–Б6, які дорівнюють

-3,15, -2,92 і -3,76 еВ, відповідно, бачимо, що ефективність реакції окиснення калій йодиду залежить від положення енергетичного рівня барвника, яке найвище для барвника Б6. Енергетичні щілини для барвників Б4, Б5, Б6 дорівнюють 1,26, 1,57 і 1,61 еВ, відповідно. Установлено, що для Б6 і Б5 значення енергетичних щілин – близькі, тоді як ефективність утворення йоду у барвника Б6 у 2,4 рази вища. Одержані значення можна пояснити тим, що катіонний барвник Б6 є бісціаніном, який містить дві інтенсивні смуги поглинання, що охоплюють майже всю видиму область, і цим створюється потенційна можливість використання у фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

Розглянемо сенсибілізуючу здатність поліметинових барвників Б7–Б9 у молекулах яких на кінцях є по дві ціаногрупи. З рис. 4.12 видно, що ефективність утворення йоду – невисока, що узгоджується зі спектральними, електрохімічними й енергетичними характеристиками вказаних барвників. Для ГС із вмістом барвників Б7, Б8, Б9 отримано такі відсотки перетворення вихідного йодиду – 8,9 %, 11,3 %, 18,1 % та швидкісті реакцій – 2,9, 3,8, 5,1 ммоль/дм^3·хв відповідно. Зі зростанням довжини поліметинового ланцюга швидкість реакції окиснення калій йодиду пропорційно зростає. Значення ефективності та швидкості невисокі, оскільки коефіцієнт поглинання світла внаслідок міжмолекулярних π- π*-переходів незначний. Значення енергетичної щілини E_g для Б7, Б8, Б9 становить -3,48 еВ, -2,31 еВ, -1,77 еВ, відповідно. Величина енергетичної щілини – досить велика і для перенесення електрону із основного стану у збуджений потрібна більша енергія. Чим і пояснюється низька сенсибілізуюча здатність цих барвників.

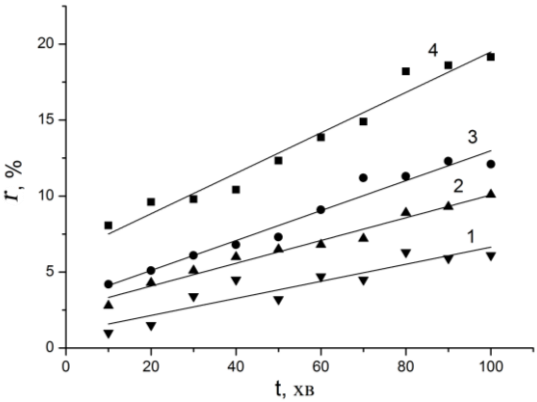


Рис. 4.12. Ефективність утворення вільного йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO_2, 2 – П/Б7/TiO_2, 3 – П/Б8/TiO_2, 4 – П/Б9/TiO_2

Розглянемо ефективність дії ГС у реакції фотокаталітичного окиснення калій йодиду від довжини поліметинового ланцюга групи аніонних симетричних барвників (рис. 4.13).

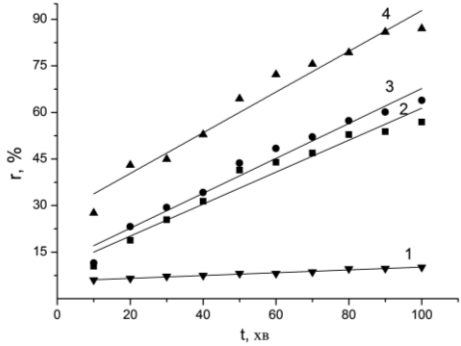


Рис. 4.13. Ефективність утворення вільного йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO_2, 2 – П/Б10/TiO_2, 3 – П/Б11/TiO_2, 4 – П/Б12/TiO_2

Установлено, що у випадку барвника Б12 на ефективність утворення вільного йоду суттєво впливає довжина поліметинового мостика, тоді як заміна оксогрупи (Б11) на тіогрупу (Б10) у гетероциклі практично не спричиняє ніякої дії.

Під час опромінення реакційної суміші протягом 80 хв отримано такі відсотки перетворення вихідного йодиду – 52,8 %, 57,3 % та 79,2 % для Б10, Б11 та Б12 відповідно, а швидкість – 19,8, 21,6, 25,2 ммоль/дм^3·хв.

На рис. 4.14 представлена залежність ефективності фотокаталітичної дії ГС з вмістом мероціанінових несиметричних барвників Б13–Б15, яка дорівнює 23,3 %, 49,1 %, 74,5 % для Б13, Б14, Б15, відповідно.

Дослідження впливу природи поліметинового барвника у складі ГС на ефективність утворення йоду внаслідок фотокаталітичного окиснення калій йодиду показало, що вона пропорційна довжині поліметинового ланцюга. Зазначимо, що під час використання аніонних поліметинових барвників Б7–Б9 у складі гетероструктур (рис. 4.12) ефективність утворення йоду значно менша, порівняно із такою ж у випадку застосування мероціанінових барвників Б13–Б15 (рис. 4.14), що узгоджується з їх електрохімічними й енергетичними параметрами.

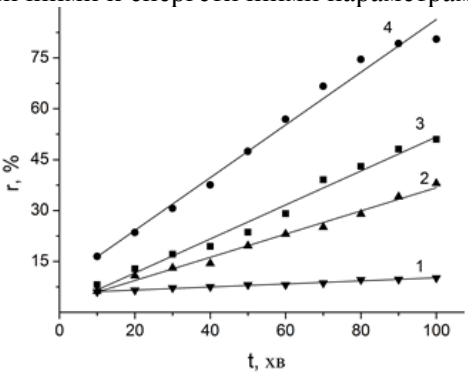


Рис. 4.14. Ефективність утворення вільного йоду у реакції окиснення калій йодиду у присутності гетероструктур:
1 – П/TiO_2, 2 – П/Б13/TiO_2, 3 – П/Б14/TiO_2, 4 – П/Б15/TiO_2

З одного кінця поліметинові барвники Б13–Б15 мають по дві ціаногрупи і цим вони схожі на групу аніонних барвників Б7-Б9, а з іншої сторони містять індоловий цикл, що робить їх схожими на групу катіонних барвників Б1–Б3. Швидкість утворення йоду в порівнянні з Б1-Б3 зростає не у 2 рази, а тільки у 1,5 разу. Внаслідок введення індолового циклу молекула стає

жорсткішою і система супряження стає сильнішою. Як наслідок, проявляються вищі сенсибілізуючі властивості.

Досліджено ефективність утворення йоду під час процесу окиснення калій йодиду з використанням гетероструктур із вмістом барвників іншої групи з огляду на їх спектральні та структурні особливості (Б16–Б19) (рис. 4.15).

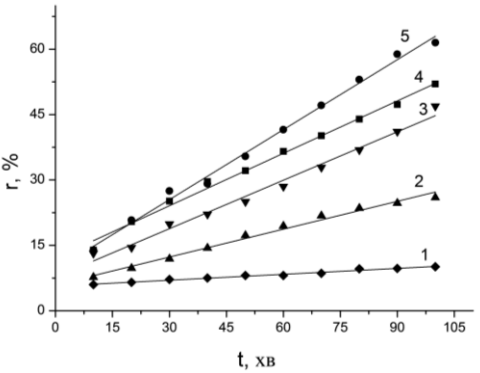


Рис. 4.15. Ефективність утворення вільного йоду у реакції окиснення KJ у присутності гетероструктур: 1 – П/TiO_2, 2 – П/Б17/TiO_2, 3 – П/Б18/TiO_2, 4 – П/Б19/TiO_2, 5 – П/Б16/TiO_2

На рис. 4.16 показано ефективність і швидкість окиснення калій йодиду з використанням ГС (з барвниками Б3, Б17, Б19).

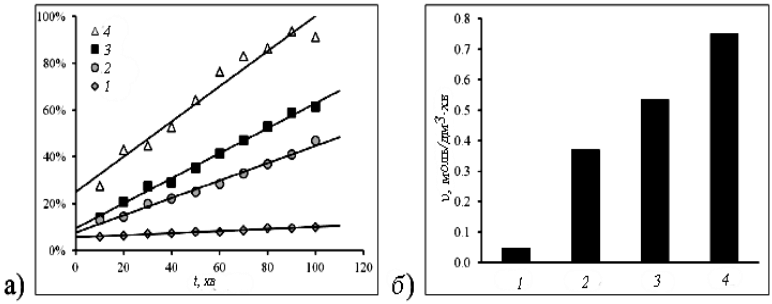


Рис. 4.16. Ефективність утворення вільного йоду у реакції окиснення калій йодиду (а) та порівняння стаціонарних швидкостей реакцій (б) за участю: TiO_2 (1), ГС – П/Б17/TiO_2 (2), П/Б19/TiO_2 (3), П/Б3/TiO_2 (4)

Установлено, що найбільш активною виявилася гетероструктура TiO_2/Б3/П, а найменш активною – ГС з хлор-заміщеним барвником Б17, однак остання в 8 разів активніша, ніж TiO_2, без додавання сенсибілізатора.

Розраховано ефективність і швидкість реакції окиснення калій йодиду, величини яких використано для кількісної характеристики фотокаталітичної активності гетероструктур (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Ефективність і швидкість реакції окиснення калій йодиду з використанням ГС на основі П/Б/TiO_2. Концентрація барвника у гетероструктурі – 0,188 мг/г

Код	Ефектив-ність утворення йоду, %/хв	Швидкість реакції, ммоль/ $дм^3 \cdot хв$	Код	Ефектив-ність утворення йоду, %/хв	Швидкість реакції, ммоль/ $дм^3 \cdot хв$
Б1	19,7	10,9	Б10	52,8	19,8
Б2	53,8	21,3	Б11	57,3	21,6
Б3	86,4	30,4	Б12	79,2	25,2
Б4	17,1	13,3	Б13	29,3	12,7
Б5	21,1	15,5	Б14	43,1	19,5
Б6	51,4	24,6	Б15	74,5	31,7
Б7	8,9	2,8	Б16	43,8	29,3
Б8	11,3	3,7	Б17	56,8	31,0
Б9	18,1	5,1	Б18	59,0	36,5
			Б19	23,0	19,3

*Відносна похибка вимірювання ефективності утворення йоду дорівнює 1,7 %.

Енергетична діаграма фотокаталітичної реакції окиснення калій йодиду з утворенням вільного йоду зображена на рис. 4.17 на прикладі барвника Б1. Подібна схема використовується під час конструювання сонячних комірок. Сонячне світло потрапляє крізь електропровідний скляний електрод, де поглинається

барвником-сенсибілізатором. У випадку, коли барвник поглинає світло, електрон переходить із основного стану у збуджений. Збуджений електрон переходить від барвника у зону провідності діоксиду титану. Перехід відбувається дуже швидко, приблизно 10^{-15} секунди. Потім електрон дифундує через плівку напівпровідника, досягає скляного електрода. Молекула барвника, яка втратила електрон, окиснюється. Відновлення барвника у початковий стан відбувається шляхом отримання електрона від йодид-іона, що призводить до утворення молекули йоду, яка дифундує до протилежного електрода, отримуючи від нього електрон і знову перетворюється в йодид-іон. Згідно з таким принципом, сенсибілізовані барвником сонячні елементи перетворюють сонячну енергію в енергію електричного струму, який протікає по зовнішньому провіднику.

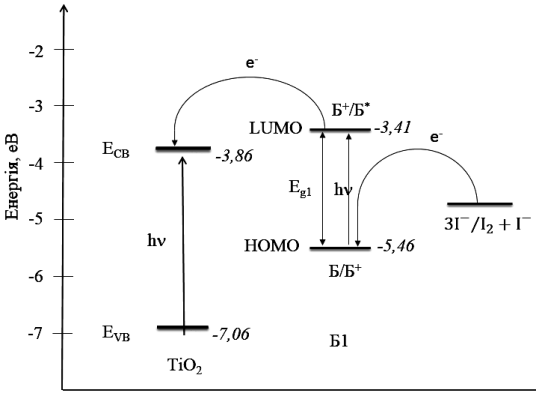


Рис. 4.17. Енергетична діаграма фотокаталітичної реакції за участю ГС П/Б1/TiO_2 і калій йодиду у водному розчині

Імовірна схема реакції окиснення калій йодиду:

$$Б + h\nu \rightarrow Б^*$$

$$Б^* + TiO_2 \rightarrow e^-(TiO_2) + Б^+$$

$$Б^+ + 3/2J^- \rightarrow Б + 1/2J_3^-$$

$$1/2J_3^- + e^- \rightarrow 3/2\ J^-,$$

яка узгоджується з результатами, отриманими авторами [191].

Результати дослідження та їх обговорення, викладені в цьому підрозділі, опубліковані в статтях [294, 299] і тезах доповідей на конференціях і симпозіумах [304, 305, 309]

4.2.2. Залежності фотокаталітичної активності гетероструктур П/Б/TiO_2 від концентрації барвника-сенсибілізатора у реакції відновлення метиленового блакитного. Сенсибілізуючу здатність гетероструктур на основі поліметинового барвника досліджували також у реакції відновлення. Як "індикаторну реакцію" [45], за перебігом якої можна судити про фотокаталітичну активність гетероструктур, використали реакцію відновлення метиленового блакитного.

Здатність одержаних гетероструктур виконувати функцію редокс-каталізаторів визначали за їх впливом на реакцію фотовідновлення метиленового блакитного $C=1{,}25\cdot10^{-4}$ моль/дм^3 формальдегідом (С = 38 %), яка за відсутності напівпровідника проходить дуже повільно. Реакційні суміші, що містять метиленовий блакитний і гетероструктуру, опромінювали в умовах, що забезпечують відсутність кисню, під час енергійного перемішування до повного знебарвлення метиленового блакитного. Як джерела світла використали лампу ДРТ-1000 та лампу розжарювання потужністю 500 Вт. Світло різноманітних спектральних ділянок виділяли за допомогою скляних світлофільтрів УФС-2 (λ = 310–400 нм), ЖС-11 (λ > 400 нм), ФС-1 (λ < 520 нм) та ОС-13 (λ > 560 нм). Фотокаталітичну активність гетероструктур, мг/(мл·хв) визначали аналогічно тому, як це робилось у [262, 263], за формулою ФА = $(C_0\cdot1000)/\tau_{1/2}\cdot m$, де C_0 – початкова концентрація метиленового блакитного, мг/мл; $\tau_{1/2}$ – половина часу знебарвлення розчину, хв.; m – наважка гетероструктури, г.

Досліджували фотокаталітичну активність гетероструктур із вмістом катіонного поліметинового барвника з індоліновими циклами з 2, 4 метиновими групами – Б1 (1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індоліум бортетра-флуорид). Барвники такого класу, як відомо, поки що не використовувалися як сенсибілізатори. 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. Спектри поглинання ГС Б1/TiO_2 і П/Б1/TiO_2, розраховані за методом Кубелки–Мунка, одержані зі спектрів дифузного відбивання, і спектр поглинання барвника подані на рис. 4.18 і 4.19:

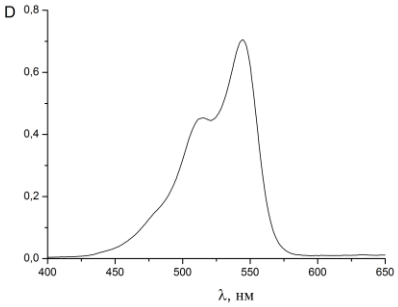


Рис. 4.18. Спектр поглинання метанольного розчину карбоціанінового барвника (С = $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3, l = 1 см)

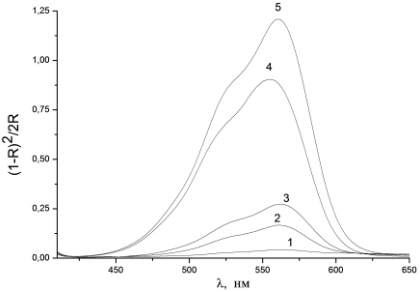


Рис. 4.19. Спектри поглинання ГС П/Б1/TiO_2. Вміст барвника в ГС, мг/г: 5 – 1,88; 4 – 0,94; 3 – 0,188; 2 – 0,094 і 1 – 0,019

Із зіставлення спектрів видно, що під час нанесення барвника на тверду підкладку внаслідок процесів асоціації, які для барвників, що належать до класу поліметинових, особливо характерні [281], змінюється співвідношення інтенсивності вузької смуги з λ_{max} = 545 нм, вона розширюється, охоплюючи більшу частину видимої області. Із результатів табл. 4.2 видно, що в системах з ГС фотокаталітичні процеси відновлення МБ індукуються під час дії світла, яке поглинається як напівпровідником, так і барвником-сенсибілізатором. Однак

залежність ФА від вмісту останнього суттєво відрізняються. У випадку дії світла на TiO_2 вона монотонно зменшується зі збільшенням концентрації барвника, а під час фотозбудження сенсибілізатора спочатку зростає, а потім спадає. Вивчення впливу ГС на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поводяться по-різному залежно від того, світло якої спектральної області використовується для фотозбудження. При опромінюванні реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсибілізатором, що входить до складу гетероструктури, так і метиленовим блакитним, який знаходиться в розчині. Процес відновлення МБ, який при цьому відбувається, є результатом фотокаталітичної дії гетероструктур. Отримані результати наведені у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

ФА ГС П/Б1/TiO_2 з різним вмістом барвника Б1 при опроміненні світлом різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника Б1, мг/г	ФА, мг/(мл·хв)	
		310 нм < λ< 400 нм	λ > 400 нм
0	0	$1{,}6\cdot10^{-3}$	0
1	0,019	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$6{,}4\cdot10^{-3}$
2	0,094	$8{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}6\cdot10^{-2}$
3	0,188	$7{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$
4	0,94	$3{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-2}$
5	1,88	$7{,}1\cdot10^{-4}$	$7{,}4\cdot10^{-3}$

Дослідження показало, що під час заміни П/Б1/TiO_2 на титан(IV) оксид реакція за таких умов практично не проходить. Як видно з даних табл. 4.2, у системі, що містить гетероструктури зі збільшенням у них вмісту барвника, фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши певної порогової величини, зменшується. Зовсім інша залежність активності від кількісного складу гетероструктури спостерігається, якщо їх опромінювати не видимим, а УФ-світлом, яке поглинається, в основному,

титан(IV) оксидом. Виявилося, що найвища фотокаталітична активність притаманна вихідному немодифікованому зразку (див. табл. 4.2), а при нанесенні барвника і збільшенні його вмісту вона монотонно спадає (табл., досліди 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 гетероструктур з концентрацією барвника, що дорівнює 0,188 мг/г при $\lambda = 575$ нм. Досить істотний зсув максимуму смуги поглинання 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 гетероструктурі величина зсуву зменшується. Це пов'язано з поступовим заповненням поверхні частинок напівпровідника і переходом від мономолекулярного шару до полімолекулярних покриттів.

Досліджували фотокаталітичної активності гетероструктури з вмістом Б2 з групи катіонних барвників, довжина поліметинового ланцюга якого зростає на одну вініленову групу, в порівнянні з барвником Б1. У табл. 4.3 наведено фотокаталітичну активність гетероструктур із вмістом барвника Б2 у реакції відновлення метиленового блакитного.

Таблиця 4.3

Залежність ФА ГС П/Б2/TiO_2 від концентрації барвника під час опромінення їх світлом різних спектральних ділянок

Вміст барвника Б2, мг/г	Фотокаталітична активність, мг/(мл·хв)	
	$\lambda < 400$ нм	$500 < \lambda < 700$ нм
0	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	0
0,019	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$7{,}1 \cdot 10^{-3}$
0,094	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2{,}2 \cdot 10^{-2}$
0,188	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$
0,94	$8{,}6 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
1,88	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$

Аналіз отриманих результатів (табл. 4.3) показав, що при фотозбудженні гетероструктур світлом, яке поглинається титан(IV) оксидом (λ<400 нм), імовірними ключовими процесами є перенос фотогенерованих електронів на барвник-сенсибілізатор і електрон-діркова рекомбінація за його участю. Отже, збільшення вмісту Б2, яке знижує імовірність переносу електрона на МБ і підвищує ефективність рекомбінації, повинно призводити до зменшення фотокаталітичної активності гетероструктур. Експериментальні дані цілком підтверджують цей висновок.

При опромінюванні реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсибілізатором, що входить до складу гетероструктури, так і МБ, який знаходиться в розчині. Процес відновлення метиленового блакитного, який при цьому відбувається, є результатом фотокаталітичної дії гетероструктур. Як видно з даних таблиці 4.3, у системі, що містить гетероструктури зі збільшенням у них вмісту барвника фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши певної порогової величини, зменшується.

Під час дослідження спектрів відбивання ГС на основі титан(IV) оксиду і досліджуваних барвників показано, що нанесення полімеру на барвник не заважає взаємодії розчинника з фотокаталізатором і адсорбованим на ньому барвником, лише трохи змінює інтенсивність смуги поглинання ГС (рис. 4.19).

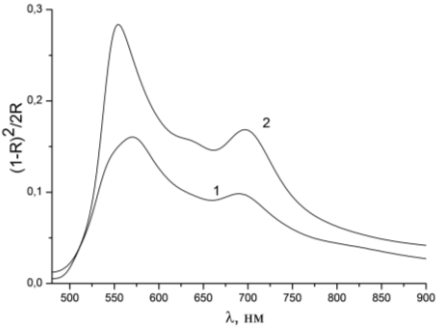


Рис. 4.19. Спектри поглинання гетероструктур: Б4/TiO_2 (1) і П/Б4/TiO_2 (2)

Проте важливо встановити оптимальну концентрацію полімеру, необхідну для нанесення на гетероструктуру, яка б запобігала вимиванню барвника і не впливала на поглинання світла фотокаталітичною системою. У зв'язку з цим у роботі досліджено залежність фотокаталітичної активності гетероструктур Б4/TiO_2 від концентрації полімеру (табл. 4.4).

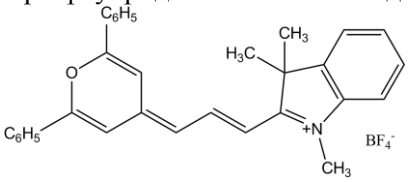
Таблиця 4.4

Залежність ФА ГС Б4/TiO_2 від вмісту полімеру

№	Вміст полімеру, мг/г	Фотокаталітична активність, мг/(мл·хв)
1	0	$8{,}9\cdot10^{-4}$
2	0,02	$8{,}7\cdot10^{-4}$
3	0,20	$8{,}8\cdot10^{-4}$
4	0,90	$8{,}6\cdot10^{-4}$
5	1,80	$8{,}7\cdot10^{-4}$

Аналіз одержаних результатів показує, що в межах досліджуваних концентрацій полімера отокаталітична активність гетероструктури – величина постійна. Отже, попереднє твердження про можливість використання полімерної плівки для запобігання вимивання барвника правильне. Відзначимо, що при подальших дослідженнях властивостей фотокаталітичних систем на основі TiO_2 останні покривали полімером із вмістом останнього 0,2 мг/г.

Досліджено ФА гетероструктур із вмістом барвника Б6 2-[3-(2,6-дифеніл-4Н-піран-4-іліден)проп-1-ен-1-іл]-1,3,3-триметил-3Н-індолій бортетра-флуорид синтезований згідно з [220]:



Спектр поглинання спиртового розчину бісціаніну (рис. 4.20) має у видимій області дві близькі за інтенсивністю смуги поглинання з максимумами при 588 нм і 626 нм.

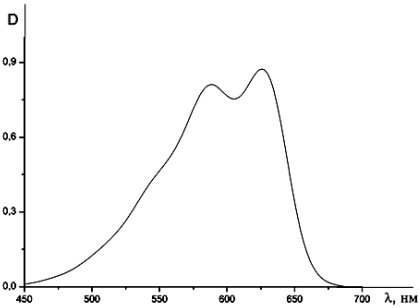


Рис. 4.20. Спектр поглинання метанольного розчину бісціаніну. $C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3

Визначено ширину смуги поглинання (на рівні 2/3 висоти максимуму), для короткохвильової (к.х.) та довгохвильової (д.х.) смуги й отримано значення 45 і 38 нм, відповідно. Співвідношення інтенсивностей Ік.х./Ід.х. = 0,93. У спектрах ГС TiO_2/Б/П д.х. смуга більш ширша в порівнянні з тією, яка спостерігається у спектрах поглинання розчину (рис. 4.21).

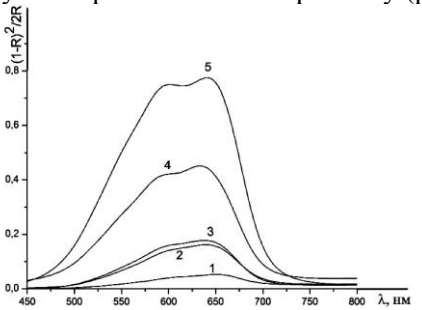


Рис. 4.21. Спектр поглинання ГС П/Б6/TiO_2. Вміст барвника у ГС: 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88 мг/г

Спектри поглинання ГС дозволяють простежити зміни найбільш важливих параметрів, що відбуваються при осадженні барвника на частинки титан(IV) оксиду і при збільшенні його вмісту в цих матеріалах.

Аналіз спектральних даних показав, по-перше, що положення обох смуг залежать від того, скільки барвника знаходиться в ГС. Показано, що λ_{max} к.х. смуги у зразків 5, 4, 3, які містять сенсибілізатор у кількості 1,88, 0,94 і 0,188 мг/г, розташовані, відповідно, при 599, 602, 606 нм, а положення д.х. смуги для тих же зразків, розташовані, відповідно, при 641, 633, 637 нм. Положення λ_{max} к.х. і д.х. смуг для зразків 1 і 2, що містять сенсибілізатор у кількості 0,094 і 0,019 мг/г, через їх велику розмитість не вдалося визначити. Другою важливою зміною, що відбувається при переході від розчину до ГС, є значне збільшення ширини смуг поглинання, внаслідок чого посилюється їх перекривання. Так, у зразку 5 ширина к.х. смуги в 1,5 раз більша, ніж у спектрі розчину і, не меншою величиною характеризується д.х. смуга. Із розрахунків, проведених згідно з формул $E^*_{Б/Б}{}^{+} = E_{Б/Б}{}^{+} - E^*$ і $E^*_{Б/Б}{}^{-} = E_{Б/Б}{}^{-} + E^*$ [282] знайдено величини потенціалів окиснення, $E^*_{Б/Б}{}^{+}$ і відновлення, $E^*_{Б/Б}{}^{-}$ молекул досліджуваного бісціаніну, що знаходяться у збудженому стані. Для цього використано величини енергії збудження барвника у максимумах спектру поглинання (E*) та значення потенціалів $E_{Б/Б}{}^{+}$ = +0,91 В та $E_{Б/Б}{}^{-}$ = -0,70 В (у метанолі), отриманих методом циклічної вольт-амперометрії (тут і надалі потенціали відносно н.в.е.). Величини потенціалів, які згідно з розрахунками, має барвник-сенсибілізатор при поглинанні квантів світла, що відповідають д.х. смузі, наведено у табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Потенціали окиснення ($E^*_{Б/Б}{}^{+}$) і відновлення ($E^*_{Б/Б}{}^{-}$) молекул барвника (Б6), збуджених світлом, що відповідає максимумам д.х. смуги у розчині та зразках ГС різного вмісту*

Зразок		λ_{max}, нм	E*, еВ	$E^*_{Б/Б}{}^{+}$, В	$E^*_{Б/Б}{}^{-}$, В
Розчин	$C = 2{,}0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3	626	1,981	-1,066	+1,285
5	1,88	641	1,934	-1,019	+1,238
4	0,94	633	1,959	-1,044	+1,263
3	0,188	637	1,947	-1,032	+1,251

* Примітка: тут і далі всі потенціали наводяться відносно с.в.е.

На основі наведених вище результатів і потенціалів зони провідності титан(IV) оксиду ($E_{СВ}$ = 0,54 В [54]), а також потенціалів відновлення МБ ($E_{МБ/МБ^-}$ = +0,011 В [283]), окиснення формальдегіду ($E_{Ф/Ф^+}$ = -0,5 В [286]) та полімеру ($E_{П/П^+}$ = +1,28 В [285]) побудовані енергетичні діаграми досліджуваної фотокаталітичної системи (рис. 4.22 та 4.23).

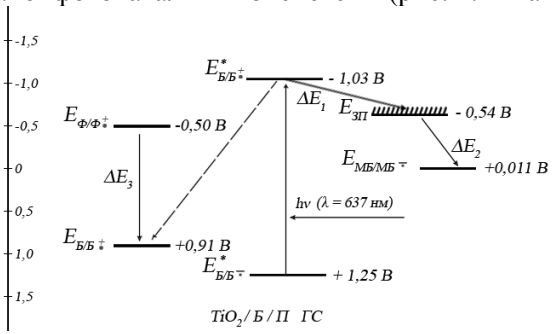


Рис. 4.22. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б6/TiO_2 й електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається бісціаніном

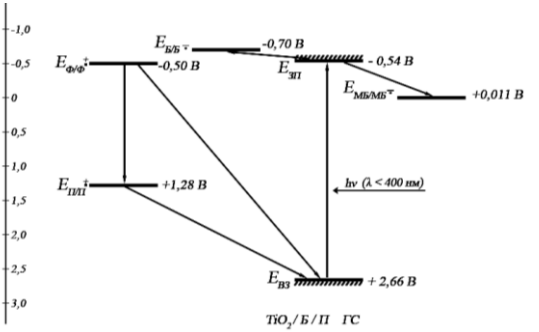


Рис. 4.23. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б6/TiO_2 й електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається напівпровідником

На рис. 4.22 і 4.23 показані діаграми систем і з зразками ГС, що містять бісціанін в кількості 0,188 мг/г. Дані про ФА ГС різного складу в умовах опромінення світлом різних спектральних діапазонів зведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6

Фотокаталітична активність ГС П/Б6/TiO_2 при різному вмісту барвника та дії світла різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника в ГС, мг/г	ФА, мг/мл·хв	
		λ = 310–400 нм	λ > 400 нм
	Без барвника	$1{,}4\cdot10^{-3}$	0
1	0,019	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-3}$
2	0,094	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
3	0,188	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$
4	0,94	$9{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
5	1,88	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$5{,}9\cdot10^{-3}$

Як відомо [285], необхідною умовою функціонування будь-якої фотокаталітичної системи є відповідність енергетичних параметрів компонентів, при якому електронні процеси, індуковані опроміненням, термодинамічно дозволені і характеризуються достатньою рушійною силою. Огляд показує, що ця вимога виконується як в умовах здійснення сенсибілізуючої дії, тобто при поглинанні світла тільки барвником (рис. 4.22), так і у випадку фотозбудження напівпровідникових компонентів ГС (рис. 4.23). Здатність сенсибілізатора переносити електрон у зону провідності (ЗП) напівпровідника визначається енергетичним зазором ΔЕ між цією зоною ($E_{СВ}$) і потенціалом окиснення барвника-сенсибілізатора $E^*_{Б/Б^+}$, що характеризується у збудженому стані. Як видно з рис. 4.22, щілина ΔE_1 між рівнями компонентів у ГС досить велика, чим і створюються сприятливі умови для інжекції електронів в ЗП (ΔE_1 = 0,49 В). Подальше перенесення їх на МБ з ΔE_2 = 0,53 В у ГС TiO_2/Б/П і є ключовим процесом фотокаталітичної дії при поглинанні світла напівпровідниковими компонентами ГС (рис. 4.22). Це добре відомий механізм і вже неодноразово здійснювався за участю дисперсії TiO_2 [281], а також ГС цього напівпровідника з іншими барвниками [262]. Як видно з рис. 4.22, регенерація молекули бісціаніна з катіон-радикалів, які утворюються в результаті

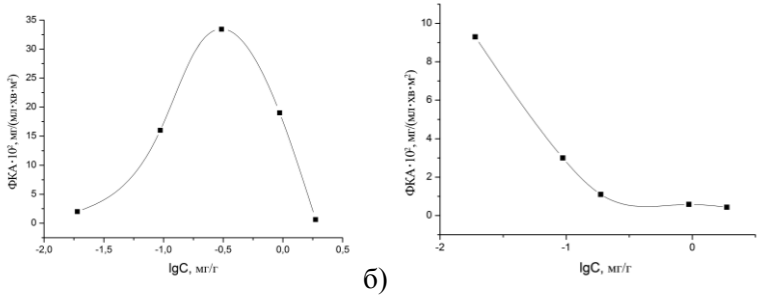
перенесення електронів на напівпровідник (цей процес показаний на діаграмі пунктирними лініями) теж повинно здійснюватися досить легко, оскільки формальдегід є дуже сильним відновником і реакція характеризується величиною ΔE_3 = 1,42 В. Подібна ситуація складається також із регенерацією фотоактивних форм напівпровідника у випадку реакційних сумішей, що опромінюються короткохвильовим світлом. Як видно з даних діаграми на рис. 4.23, енергетичні щілини $\Delta E = E_{ВЗ} - E_{Ф/Ф}^{+}$ складають величини 2-3 В і при цьому існують також можливості постадійного переносу електрона за участі полімеру. Наведений вище розгляд показує, що в фотокаталітичних системах, які містять досліджувані ГС, електронні процеси, перебіг яких необхідний для здійснення як прямого, так і сенсибілізованого фотокаталітичного відновлення МБ, термодинамічно виграшні За відсутності яких-небудь негативно діючих факторів вони повинні проходити з високою ефективністю. Результати визначення ФА показують, що фактори такого роду роблять дуже сильний вплив. Як випливає з даних табл. 4.6, ФА ГС в умовах опромінення світлом поглинається, головно, напівпровідниковим компонентом, монотонно знижується зі зростанням змісту сенсибілізатора. З діаграм на рис. 4.23 видно, що досліджуваний бісціанін, конкуруючи з МБ, може захоплювати електрони ЗП, а це веде до дезактивації фотозбудженого напівпровідника шляхом непрямої електрон-діркової рекомбінації. Зі зростанням кількості барвника-сенсибілізатора на напівпровідникових частинках процес дезактивації посилюється і все більше пригнічує реакцію відновлення МБ.

При дії на ГС світла, яке поглинається барвником-сенсибілізатором, ключовим процесом, що визначає ФА, є інжекція електронів збуджених молекул барвника в зону провідності напівпровідника. Згідно з даними табл. 4.5, відмітність величин $E^*_{Б/Б}{}^{+}$, пов'язані з різною енергією збудження барвника в ГС різного складу, складає лише соті частки вольта, то можна очікувати, що ефективність цих процесів і, отже, ФА буде приблизно однаковою, принаймні у випадку зразків 3, 4 і 5. Однак визначення показали, що

насправді ФА сильно залежить від кількісного складу ГС. Як видно з даних табл. 4.6, і з збільшенням вмісту барвника вона спочатку підвищується, а потім, досягнувши деякого максимального значення, знижується. Ця залежність пояснюється при спільному розгляді даних табл. 4.6 і наведених вище результатів спектрального дослідження. Проведений вище розгляд потенційних можливостей дозволяє зробити висновок, що зміну найважливіших оптичних і структурних характеристик бісціаніна викликано взаємодією з напівпровідником, яка найсильніше проявляється в ГС з низьким вмістом, коли молекули барвника знаходяться безпосередньо на її поверхні, і поступово послаблюється при вилученні з неї в міру збільшення кількості цього сенсибілізатора в ГС. Цей результат аналізу спектральних даних дозволяє пояснити особливості зміни сенсибілізуючої дії бісціаніну при підвищенні його вмісту в ГС. Як видно з даних табл. 4.6, в умовах опромінення світлом, що поглинається тільки барвником, в ряду зразків 1-3 ФА істотно збільшується, а при переході до зразків 4 і 5 падає. Така екстремальна залежність ФА від кількісного складу ГС, на нашу думку, є результатом дії двох протилежно спрямованих величин. З одного боку, завдяки поліпшенню умов поглинання світла і з зростанням вмісту барвника стає більше збуджених молекул, втягується у процес сенсибілізації, а це веде до більш високої ФА. З іншого боку, при утворенні полімолекулярних шарів молекули кожної нової порції нанесеного барвника все більше віддаляються від поверхні напівпровідника і взаємодія з ним слабшає. Це призводить до погіршення умов переносу електронів від збуджених молекул сенсибілізатора і поступового посилення їх дезактивації шляхом електрон-діркової рекомбінації. Отже, при підвищенні вмісту барвника збільшується кількість молекул, що поглинають світло і переходять в збуджений стан, але в той же час знижується результативність їх використання для здійснення сенсибілізації. При досягненні деякої відстані між молекулами барвника і напівпровідником це зниження стає настільки сильним, що вже не може бути компенсовано зростанням кількості збуджених молекул, і ефективність сенсибілізації, а також пов'язаної з нею ФА ГС починає спадати (див. табл. 4.6). Дослідження показало,

що одержані гетероструктури володіють фотокаталітичною активністю в реакції відновлення метиленового блакитного формальдегідом в умовах опромінення видимим світлом, яке не поглинається діоксидом титану. А це прямо вказує на сенсибілізуючу дію бісціаніну. Як видно з рис. 4.24, і з збільшенням його вмісту фотокаталітична активність змінюється в дуже широких межах, проходячи через максимум.

Початкове збільшення, безумовно, викликане збільшенням інтенсивності смуг ГС, які дуже слабо поглинають світло з λ>400 нм при малих концентраціях барвника (рис. 4.24). Однак, і з збільшенням співвідношення барвник/напівпровідник виникають також такі спектральні зміни, які, згідно з проведеним вище розглядом, указують на послаблення взаємодії цих речовин. Останнє поступово погіршує умови, необхідні для переносу електронів у зоні провідності TiO_2 від фотозбуджених молекул барвника-сенсибілізатора. Унаслідок цього велика частина їх дезактивується іншими шляхами, які не призводять до сенсибілізації (рис. 4.25).

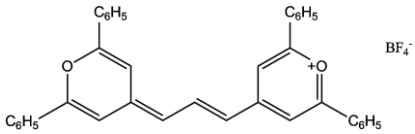


а) б)

Рис. 4.24. Залежність ФА ГС від вмісту в них барвника Б6: а) при опроміненні світлом >400 нм, б) при 310–400 нм

Підводячи підсумок проведеному дослідженню, відзначимо, що барвники, які містять два супряжених хромофори, завдяки особливостям спектральних властивостей є дуже зручними об’єктами для вивчення темнових і фотохімічних взаємодій у системах напівпровідник-сенсибілізатор. Запропоноване в даній праці трактування зміни фотокаталітичної активності і з збільшенням вмісту барвника в ГС, як наслідки послаблення

електронних взаємодій з напівпровідником, на наш погляд, може мати значення для фотокаталізу в цілому, проте воно потребує широкої апробації із з'ясуванням впливу структурних елементів барвника (природи ауксохромів, ланцюга спряження, їх довжини та наявності електронно-донорних або електронно-акцепторних замісників), а також ступені взаємодії хромофорів, відповідності збудженого світла різним смугам поглинання тощо. Для визначення фотокаталітичної активності відновлення метиленового блакитного досліджували також катіонний симетричний барвник Б4 – 4-[3-(2,6-дифенілпіран-4-іліден)-проп-1-ен-1-іл]-2,6-дифенілпіраній борфторид, синтезований згідно з [279].



З метою вивчення сенсибілізуючої дії барвника на напівпровідник отримані гетероструктури з титн(IV) оксидом. Застосовувалася методика [280], що полягає в обробці їх дисперсій ацетонітрильних розчинів барвника (певної концентрації) з наступним повним випаровуванням, що призводить до осадження барвника на частинки напівпровідника. Після висушування отриманих ГС при кімнатній температурі аналогічна процедура проводилась із застосуванням розчину поліепоксипропілкарбазолу у бензолі, в якому барвник не розчиняється. У результаті ГС покривалися тонкою плівкою полімеру, яка захищає їх від розчинення і водночас не перешкоджає електронним взаємодіям з компонентами розчину. Завдяки захисту від дії розчинника, що знімає кількісні обмеження, пов'язані з адсорбційно-десорбційною рівновагами, отримані ГС з дуже широким діапазоном вмісту нанесеного карбоціаніну, що містить також кількості, при яких утворюються полімолекулярні шари.

Зіставлення спектрів поглинання барвника, який знаходиться в розчині і у складі гетероструктури (рис. 4.25 б), показує, що нанесення його на тверду підкладку, як і варто було очікувати [281], призводить до посилення процесів асоціації.

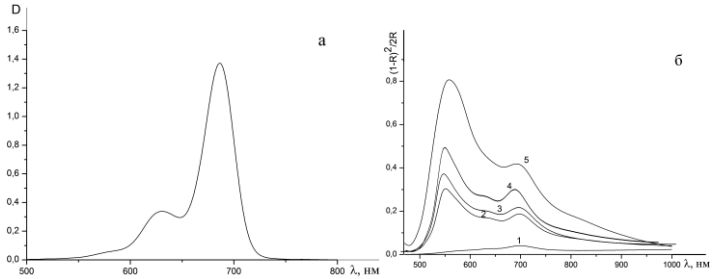


Рис. 4.25. Спектри поглинання ацетонітрильного розчину барвника при С= $1{,}25\cdot10^{-4}$ моль/дм^3, l = 1 см (а), ГС TiO_2/Б4/П (б). Вміст барвника ГС (мг/г): 1 – 0,019, 2 – 0,094, 3 – 0,188, 4 – 0,94, 5 – 1,88

На поверхні TiO_2 утворюються асоціати, що являють собою J- і Н-стани, що характерне для такого типу барвників [219]. Підтверджує вищесказане і те, що в разі утворення асоціатів зазвичай виникають нові додаткові смуги, розташовані в ділянці з меншими довжинами хвиль, ніж у барвника-мономера [278]. Унаслідок чого змінюється співвідношення інтенсивностей вузьких смуг з λ_{max} = 686 нм і λ_{max} = 630 нм, вони сильно розширяються і майже зливаються в одну смугу, що охоплює велику частину видимого спектра. Цим створюється потенційна можливість використання в фотокаталітичному процесі квантів світла широкого енергетичного діапазону. Як видно з даних табл. 4.7, барвник сенсибілізує гетероструктуру П/Б4/TiO_2 до дії видимого світла, яке не поглинається титан(IV) оксидом.

Таблиця 4.7

ФА ГС П/Б4/TiO_2 з різним вмістом барвника сенсибілізатора при опроміненні світлом різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст Б, мг/г	ФА, мг/(мл·хв)		
		310< λ< 400 нм	500 < λ< 570 нм	λ > 630 нм
0	0	$1{,}6\cdot10^{-3}$	0	0
1	0,019	$9{,}8\cdot10^{-4}$	$6{,}1\cdot10^{-3}$	$6{,}4\cdot10^{-3}$
2	0,094	$9{,}2\cdot10^{-4}$	$2{,}2\cdot10^{-2}$	$2{,}6\cdot10^{-2}$
3	0,188	$8{,}8\cdot10^{-4}$	$4{,}2\cdot10^{-2}$	$4{,}7\cdot10^{-2}$
4	0,94	$6{,}7\cdot10^{-4}$	$2{,}1\cdot10^{-2}$	$2{,}8\cdot10^{-2}$
5	1,88	$4{,}2\cdot10^{-4}$	$7{,}5\cdot10^{-3}$	$7{,}9\cdot10^{-3}$

При цьому зі зростанням вмісту Б4 активність гетероструктури підвищується. Подальше падіння її при великих кількостях Б4, можливо, пов'язано з утворенням менш світлочутливих асоціатів або ж з утрудненням міграції електронів на межі розділу, де відбувається їх взаємодія з МБ. Дещо несподіване, на перший погляд, те, що в умовах опромінення світлом, яке поглинається напівпровідником, і з збільшенням вмісту Б4 фотокаталітична активність монотонно знижується (див. табл. 4.7).

У таблиці 4.8 наведено ФА гетероструктур із вмістом барвників Б1–Б6 при опроміненні їх світлом різних спектральних ділянок.

Таблиця 4.8

Фотокаталітична активність ГС TiO_2/Б/П із умістом барвника-сенсибілізатора Б (0,188 мг/г) при опроміненні світлом різних спектральних ділянок

Код барвника	ФА, мг/(мл·хв)	
	λ = 310–400 нм	λ > 400 нм
Без барвника	$1{,}2\cdot10^{-3}$	0
Б1	$7{,}8\cdot10^{-4}$	$2{,}4\cdot10^{-2}$
Б2	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$6{,}7\cdot10^{-2}$
Б3	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$7{,}3\cdot10^{-2}$
Б4	$8{,}8\cdot10^{-4}$	$3{,}9\cdot10^{-2}$
Б5	$1{,}1\cdot10^{-3}$	$4{,}2\cdot10^{-2}$
Б6	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$

*Відносна похибка вимірювання становить 2,0 %

Як видно із табл. 4.8, у ряді катіонних поліметинових барвників Б1–Б3 ФА зростає зі збільшенням довжини поліметинового ланцюга. У несиметричних катіонних барвників

спостерігаємо найбільше значення фотокаталітичної активності у випадку бісціаніну Б6.

Отримані результати стають зрозумілими при розгляді енергетики електронних процесів у досліджених нами фотокаталітичних системах (рис. 4.26).

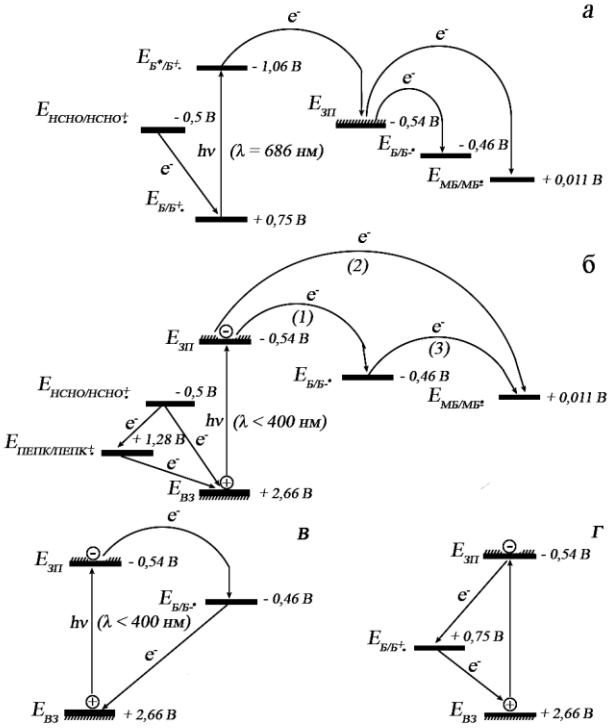


Рис. 4.26. Енергетична діаграма фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б/TiO_2 зі схемами електронних процесів, які можуть проходити при опроміненні реакційної суміші світлом, яке поглинає поліметиновий барвник Б4 (а) та напівпровідник (б, в, г)

Як відомо [282], у ціанінових барвників, що містять однакові або близькі за природою гетероциклічні залишки, зміна числа ланок поліметинового ланцюга позначається, головно, на положенні максимуму поглинання і мало впливає на хімічні властивості. Виходячи з цього, для наближених оцінок

енергетики ми визначили методом циклічної вольт-амперометрії величини редокс-потенціалів $E_{Б/Б}^{+\cdot}$ = +0,75 В та $E_{Б/Б}^{-}$ = –0,46 В (тут і надалі всі потенціали відносно стандартного водневого електрода) для карбоціанінового барвника 4-[3-(2,6-дифенлпіран-4-іліден)-проп-1-ен-1-іл]-2,6-дифеніл-піраній борфторида. Величина редокс-потенціалу барвника у збудженому стані, $E_{Б}^{*}{}_{/Б}^{+\cdot}$ обчислено із рівняння $E_{Б}^{*}{}_{/Б}^{+\cdot} = E_{Б/Б}^{+\cdot} - E^{*}$ [284], де E^{*} – енергія збудження світлом з λ = 686 нм. Використано також величини потенціалів зони провідності $E_{ЗП}$ = –0,54 В і валентної зони $E_{ВЗ}$ = +2,66 В діоксиду титану при pH 7 [54], потенціалів відновлення МБ $E_{МБ/МБ}^{-}$ = +0,011 В [283], окиснення полімеру $E_{П/П}^{+\cdot}$ = +1,28 В [285] і формальдегіду $E_{Ф/Ф}^{+\cdot}$ = –0,5 В [286]. На основі всіх цих даних побудовано енергетичні діаграми та схеми електронних процесів, показано на рис. 2 а-г.

Як видно зі схеми "а" на рис. 4.26, після фотозбудження гетероструктури видимим світлом з λ > 630 нм, яке поглинається барвником, термодинамічно дозволена інжекція електрона в зону провідності TiO_2, завдяки чому зменшується ефективність дезактивації збудженого барвника, а також подальший перенос електрона на МБ, що призводить до його відновлення до семіхінону. Регенерація вихідної форми сенсибілізатору (Б4) здійснюється шляхом перенесення електрона від відповідного донора, наприклад від формальдегіду, який належить до числа дуже легко окислюваних сполук. У гетероструктурах, збуджених світлом з $\lambda \leq$ 400 нм (рис. 4.26, схема "б") можливі конкуруючі один з одним процеси переносу електрона із зони провідності титан(IV) оксиду як на барвник Б4 (процес 1), так і на МБ з відновленням останнього до семіхінону (процес 2). До цього ж результату повинен призводити і процес 3. Однак, незважаючи на досить велику енергетичну щілину між редокс-потенціалами $E_{Б/Б}^{-}$ та $E_{МБ/МБ}^{-}$ ($\Delta E = |E_{Б/Б}^{-} - E_{МБ/МБ}^{-}| = 0{,}47$ В), він, як видно, майже не відбувається. Про це свідчить те, що із поліпшенням умов для процесу 1, завдяки підвищенні вмісту Б, швидкість відновлення МБ зменшується (див. табл. 4.5). Разом із тим установлено, що опромінення не призводить до знебарвлення гетероструктур. Отже, аніон-радикали, які

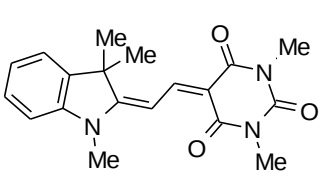
утворюються $Б^{\cdot-}$ постійно окиснюються до Б якимось реагентом, присутнім у гетероструктурах. Цим реагентом, очевидно, є дірка валентної зони TiO_2. Володіючи досить високим окислювальним потенціалом ($E_{ВЗ}$ = +2,66 В), вона здатна окислювати не тільки спеціально введений донор електрона (формальдегід), але і використовувався полімер (П). Крім того, в умовах, коли аніон-радикали позбавлені здатності десорбувати, виникає можливість процесу перенесення на них дірки $Б^{\cdot-} + h^+ \rightarrow Б$, представленого фрагментом схеми „в". Перенапруга, яка діє, згідно з теорією Маркуса [287], як «рушійна сила» реакції, для такого процесу складає величину $\Delta E = E_{ВЗ} - E_{Б/Б^{\cdot-}} = 3{,}12$ В, що в 6,6 разів перевищує значення ΔE для реакції $Б^{\cdot-} + МБ \rightarrow Б + МБ^{\cdot-}$. Із цього випливає, що реакція відновлення МБ повинна дуже сильно (чи практично повністю) пригнічуватися конкурентною з нею реакцією $Б^{\cdot-} + h^+ \rightarrow Б$, і це добре узгоджується з експериментальними даними. Відзначимо також, що розгляд енергетичних характеристик фотокаталітичної системи вказує на можливість іншої послідовності електронних процесів, що призводить до інгібування відновлення МБ. Вона полягає в тому, що, як показано на фрагменті „г", спочатку відбувається перенос дірки на барвник ($Б + h^+ \rightarrow Б^{\cdot+}$; $\Delta E = E_{ВЗ} - E_{Б/Б^{\cdot+}} = 1{,}91$ В), а потім на утворений катіон-радикал переноситься електрон із зони провідності ($Б^{\cdot+} + e^- \rightarrow Б$; $\Delta E = E_{Б/Б^{\cdot+}} - E_{ЗП} = 1{,}29$ В). Не виключено, що реалізуються обидва механізми і відповідні процеси конкурують між собою.

В опромінюваному розчині термодинамічно дозволені реакції: $Б^* + Б \rightarrow Б^{\cdot-} + Б^{\cdot+}$, $Б^{\cdot-} + Б \rightarrow Б^{2-} + Б^{\cdot+}$, $Б^{\cdot+} + C_2H_5OH \rightarrow Б + CH_3\dot{C}HOH + H^+$, $Б + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow Б^{\cdot-} + CH_3CHO + H^+$, $Б^{\cdot-} + CH_3\dot{C}HOH \rightarrow Б^{2-} + CH_3CHO + H^+$ та деякі інші [288]. Кожна з них робить певний внесок у процес знебарвлення барвника. Цей процес прискорюється в кілька разів при додаванні до розчину суспензії TiO_2 або $П/Б/TiO_2$ й енергійному перемішуванні одержаної суміші. Після припинення перемішування, коли частинки суспензії випадають на дно, швидкість стає такою ж, якою була без добавки. Це вказує на те, що діоксид титану, який не поглинає видиме світло, каталізує процес фотовідновлення бісхіноціанінового барвника, і каталіз здійснюється тільки тоді,

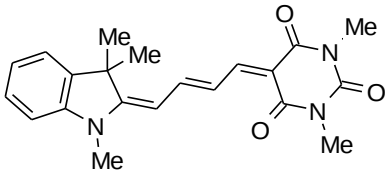
коли світло дії на барвник, адсорбований на цьому напівпровіднику. Для вибору між розгляненими послідовностями необхідні додаткові дослідження, зокрема вивчення люмінесцентних властивостей барвника та гетероструктур.

Дослідження показало, що одержані гетероструктури володіють фотокаталітичною активністю в реакції відновлення метиленового блакитного формальдегідом в умовах опромінення видимим світлом, яке не поглинається титан(IV) оксидом, що вказує на сенсибілізуючу дію бісціаніну.

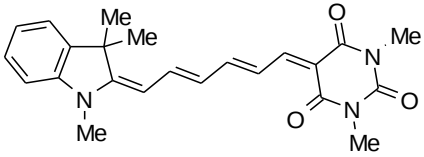
З метою встановлення можливості використання як сенсибілізаторів для створення фотокаталітичних блоків інших типів барвників нами синтезовані та досліджені в фотокаталізі відновлення метиленового блакитного нові ГС на основі TiO_2 і мероціанінових барвників Б1–Б3 з різною довжиною поліметинового ланцюга.



Б1



Б2



Б3

Синтез та спектральні характеристики барвників Б1–Б3 описано в роботі [234]. Їх електронну структуру можна контролювати, змінюючи електронно-донорну здатність кінцевих груп та 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

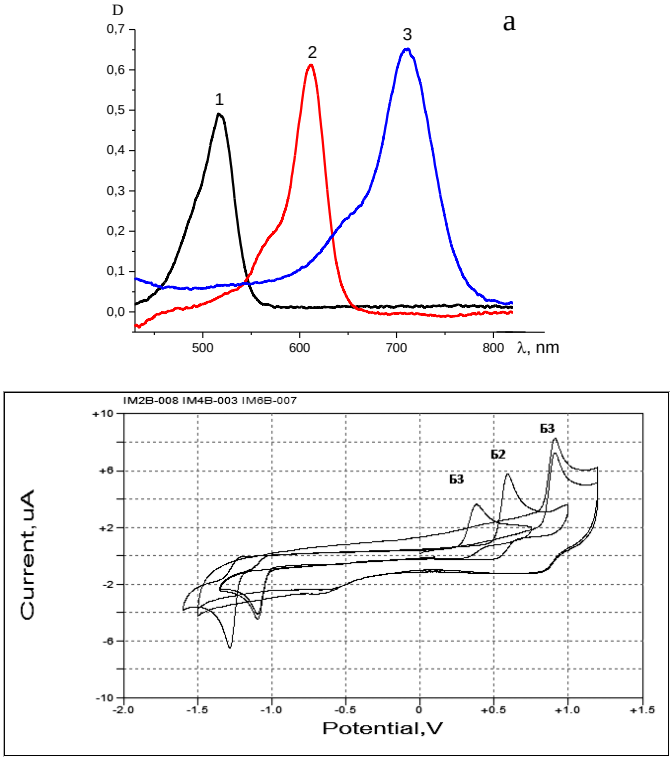
мають унікальний асортимент спектральних, люмінесцентних та нелінійних оптичних властивостей.

Світлочутливі гетероструктури Б/TiO_2, які складалися із барвника-сенсибілізатора і напівпровідника, отримували шляхом обробки дисперсії TiO_2 P25 (Degussa) метанольними розчинами барвника при кімнатній температурі з наступним повільним видаленням розчинника. З метою захисту барвника від вимивання із гетероструктури в середовищах, які добре його розчиняють, наприклад у спиртових, ці матеріали захищалися плівкою полімеру поліепоксипропілкарбазолу (П), яка наносилася із бензенових розчинів цього полімеру. Завдяки захисту від дії розчинника отримані гетероструктури з широким вмістом барвника, включаючи концентрації при яких можливе утворення полімолекулярних шарів.

Електрохімічні дослідження проведено з використанням пристрою BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) в 0,1 М розчині NBu_4BF_4 згідно з методикою [289, 290].

Фотокаталітичну активність ГС визначали за швидкістю знебарвлення розчину метиленового блакитного, яке відбувається в результаті його фотокаталітичного відновлення формальдегідом згідно з методикою наведеною вище. В якості джерела світла використовували лампу ДРТ-230 і лампу розжарювання потужністю 500 Вт. Світло різних спектральних ділянок виділяли за допомогою світлофільтрів.

Спектри поглинання барвників у метанолі вимірювали на спектрофотометрі “Oceanoptics” USB 2000+XR та представлені на рис. 1 а. Потенціали окиснення та відновлення барвників-сенсибілізаторів знаходили з циклічних вольт-амперних кривих (рис. 1 б) і використано для прогнозування фотокаталітичної активності гетероструктур Б/TiO_2 та розробки фізико-хімічних підходів до дизайну нових фотокаталітичних систем з розширеним діапазоном світлочутливості.



б

Рис. 4.27. Спектри поглинання розчинів Б1–Б3 ($C=5\cdot10^{-5}$ моль/л) (а) та циклічні вольт-амперні криві електродних процесів за участю барвників Б1–Б3 (б)

Відомо, що необхідною умовою функціонування будь-якої фотокаталітичної системи є відповідність енергетичних параметрів компонентів, при якій електронні процеси, індуковані світлом, термодинамічно дозволені і характеризуються достатньою рушійною силою. У випадку ГС, які складаються 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

перенесення електрона від барвника-сенсибілізатора у збудженому стані в зону провідності напівпровідника, нижчий вільний рівень сенсибілізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника. На рис. 4.28 а подана схема процесів перенесення електрона під час процесу сенсибілізації.

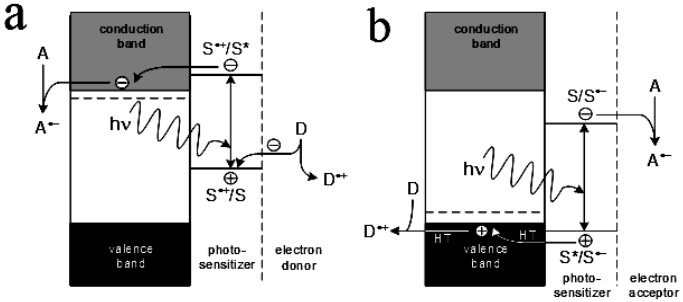


Рис. 4.28. Механізм сенсибілізації напівпровідника барвником. Молекула барвника виступає у ролі донора електронів (a) та акцептора електронів (b)

Загальна схема механізму сенсибілізації включає фотозбудження барвника, перенесення електрона, звичайно з триплетного стану в зону провідності напівпровідника та регенерації барвника в основному стані шляхом акцептування електрона в розчині катіон-радикалом, який утворився на початковій стадії процесу: $S \xrightarrow{h\nu} S^*$(синглет) $\rightarrow S^*$(триплет); S^*(триплет) + $TiO_2 \rightarrow S^{\cdot+}$ + TiO_2 (e^-); $S^{\cdot+}$ + D $\rightarrow$ S + $D^{\cdot+}$. Можливий й інший механізм сенсибілізації, який полягає у перенесенні дірки від фотозбудженого барвника в валентну зону напівпровідника (рис. 1 b). Такий процес лежить в основі роботи сонячної комірки з плівковим фотокатодом із нанодисперсного оксиду нікелю p-типу, в якого валентна зона знаходиться в електрохімічній шкалі потенціалів досить високо (E_{CB} = -3,0 еВ, E_{VB} = +0,5 еВ).

У роботі проведено розрахунок енергетичних рівнів LUMO та HOMO барвників Б1–Б3, отриманих зі спектральних та електрохімічних даних. Величини енергетичних рівнів HOMO

та LUMO барвників використано для розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і гетероструктурах при дії світла.

На основі виміряних потенціалів окиснення та відновлення барвника-сенсибілізатора побудовано енергетичні діаграми розташування їх енергетичних рівнів відносно електрофізичних характеристик титан(IV) оксиду. На рис. 4.29 подано положення енергетичних рівнів барвників Б1–Б3 відносно зони провідності та валентної зони TiO_2. Розгляд їх показав, що потенціали окиснення молекул барвників-сенсибілізаторів 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 сенсибілізації напівпровідника досліджуваними барвниками.

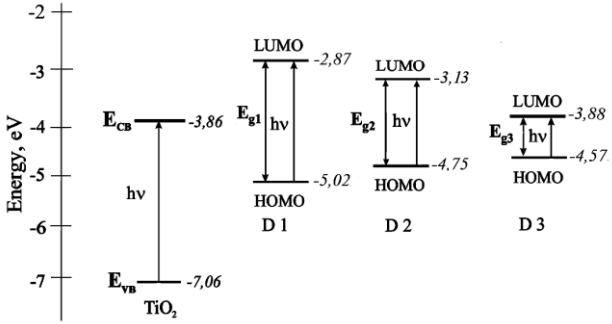


Рис. 4.29. Діаграма розташування енергетичних рівнів HOMO і LUMO барвників Б1–Б3, та TiO_2

Енергетика системи метиленовий блакитний–гетероструктура–формальдегід з використанням барвника Б3. Проведені вимірювання потенціалів окиснення ($E_{D/D}^{+}$) і відновлення ($E_{D/D}^{-}$) барвника-сенсибілізатора Б3 дали значення +0,91 В і -0,70 В відповідно (тут і дальше приводяться величини відносно н.в.е.). За формулами $E^*_{D/D}{}^{+} = E_{D/D}{}^{+} - E^*$ і $E^*_{D/D}{}^{-} = E_{D/D}{}^{-} + E^*$ розраховані величини потенціалів окиснення ($E^*_{D/D}{}^{+}$) і відновлення ($E^*_{D/D}{}^{-}$) молекул досліджуваного барвника в збудженому стані. На основі величин потенциалів, які згідно з розрахунками набуває барвник при поглинанні

квантів світла, а також даних потенціалів зони провідності (E_{CB} = 0,54 В) і валентної зони (E_{VB} = +2,66 В) TiO_2 при pH 7, а також потенціалів відновлення метиленового блакитного ($E_{MB/MB}^{-}$ = +0.11 В), окиснення формальдегіду ($E_{F/F}^{+}$ = -0,50 В і полімеру ($E_{P/P}^{+}$ = +1,28 В) побудовані енергетичні діаграми досліджуваної фотокаталітичної системи. На рис. 4.30 і 4.31 показані діаграми систем зі зразками ГС, які містять барвник Б3.

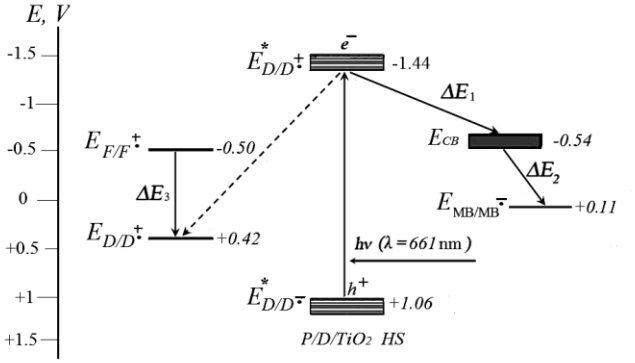


Рис. 4.30. Енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі ГС П/БЗ/TiO_2 і електронні процеси, викликані дією світла, яке поглинається сенсибілізатором

Як видно з діаграми (рис. 4.30), після фотозбудження ГС світлом, що поглинається барвником, можлива інжекція електрона в зону провідності TiO_2 і наступний перенос його на метиленовий блакитний. Обидва процеси повинні проходити з високими швидкостями завдяки значним величинам перенапруги $\Delta E_1 = E_{D^*/D}^{+} - E_{CB}$ = 0,90 В і $\Delta E_2 = E_{CB} - E_{MB/MB}^{-}$ = 0,43 В.

Механізм фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного у сумішах на основі титан(IV) оксиду полягає в тому, що після збудження $TiO_2 \xrightarrow{h\nu} TiO_2 (e^-, h^+)$ відбувається перенесення електрону із зони провідності на метиленовий блакитний. Це призводить до утворення напіввідновленої форми барвника – семіхінону: $TiO_2 (e^-, h^+) + MB \rightarrow TiO_2 (h^+) + MB^{-}$, а дірка валентної зони заповнюється електроном, який

переноситься від донора, що знаходиться в розчині, наприклад від формальдегиду: TiO_2 (h^+) + F → TiO_2 + $F^{\cdot+}$. Перетворення семіхінону $MB^{\cdot-}$ у лейкоформу MB^{2-} відбувається шляхом диспропорціонування без участі світла і фотокаталізатора: $2MB^{\cdot-} \rightarrow MB^{2-} + MB$.

Як видно зі схеми, регенерація молекул барвника з катіон-радикалів, які утворюються в результаті переносу електронів на TiO_2 (цей процес показаний на діаграмі пунктирною лінією), повинен перебігати достатньо легко, оскільки формальдегід є сильним відновником і реакція характеризується величиною ΔE_3=0.92 В. Отже, результатом розглянутих електронних процесів є сенсибілізація TiO_2 до дії видимого світла та фотокаталітичне відновлення вибраного субстрата – метиленового блкитного.

Як показав розгляд енергетики, при фотозбудженні гетероструктури світлом з довжиною хвилі меншою, ніж 400 нм, яке поглинається TiO_2 (рис. 4.31), можливі конкуруючі один з одним процеси переносу електрона із зони провідності як на барвник-сенсибілізатор, так і на метиленовий блакитний з відновленням останнього до семихінону. Однак, як видно із даних діаграми, потенціал відновлення барвника-сенсибілізатора $E_{D/D^{\cdot-}}$ дорівнює -0,80 В і знаходиться в електрохімічній шкалі дещо вище зони провідності TiO_2, тобто, імовірно, інжекція електрона на барвник-сенсибілізатор термодинамічно заборонена (цей процес показаний на діаграмі знаком ×). Регенерація фотоактивних форм напівпровідника при опроміненні реакційних сумішей короткохвильовим світлом термодинамічно дозволена, оскільки, як видно зі схеми, енергетичні щілини $\Delta E = E_{VB} - E_{F/F^{\cdot+}}$ складають величини 2-3 В і є достатні для перебігу даного процесу. При цьому існують також можливості постадійного переносу електрона за участі полімеру.

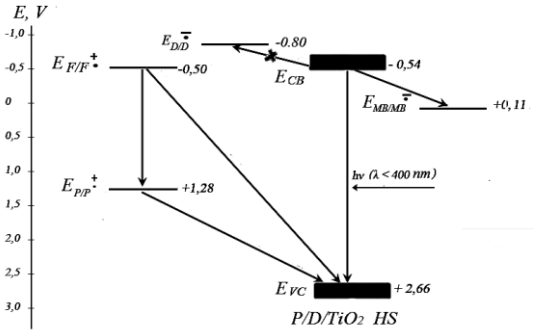


Рис. 4.31. Енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі ГС П/БЗ/TiO_2 і електронні процеси, викликані дією світла, яке поглинається напівпровідником

Наведений вище розгляд показує, що в фотокаталітичних системах, які містять досліджувані ГС, електронні процеси, перебіг яких необхідний для здійснення як прямого, так і сенсибілізованого фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного, термодинамічно виграшні. За відсутності яких-небудь негативно діючих факторів вони повинні проходити з високою ефективністю.

Результати визначення ФА ГС П/Б/TiO_2 показують, що її величина залежить від концентрації барвника-сенсибілізатора і умов опромінення (табл. 4.9).

Таблиця 4.9

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

Вміст барвника в ГС, мг/г	ФА, мг/мл·хв	
	λ<400 нм	λ = 661 нм
без барвника	$1{,}4\cdot10^{-3}$	0
0,02	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$4{,}1\cdot10^{-3}$
0,10	$1{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
0,20	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}0\cdot10^{-2}$
1,00	$9{,}9\cdot10^{-4}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$
2,00	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$5{,}9\cdot10^{-3}$

Установлено, що в умовах опромінення світлом, що поглинається лише барвником, у ряді зразків 1–3 з концентрацією барвника 0,02; 0,10 і 0,20 мг/г фотокаталітична активність істотно збільшується, а при переході до зразків 4 і 5 з концентрацією 1,00 і 2,00 мг/г – спадає. Така екстремальна залежність фотокаталітичної активності від кількісного складу гетероструктур, на наш погляд, є результатом дії двох протилежно направлених змін. З однієї сторони, завдяки покращенню умов поглинання світла із ростом вмісту барвника стає більше збуджених молекул, які залучаються у процес сенсибілізації. Це призводить до більш високої фотокаталітичної активності. Причиною зменшення ФА при нанесенні на напівпровідник більших концентрацій барвника (досліди 4, 5), імовірно, є утворення полімолекулярних шарів молекул барвника. Під час нанесення кожної нової порції барвника вони віддаляється від поверхні напівпровідника і взаємодія з ним послаблюється. Це призводить до зменшення імовірності захоплення електронів зоною провідності і через це слід очікувати погіршення ефективності функціонування фотокаталізаторів-гетероструктур. В умовах, коли дія цього фактору стає превалюючою, збільшення фотокаталітичної активності, яке зумовлене кількісною зміною складу ГС, повинно змінитися її зменшенням. Дане припущення повністю підтверджено експериментально (табл. 4.9).

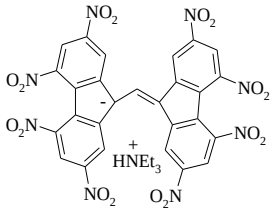
Зовсім інша залежність спостерігається у випадку опромінення гетероструктур світлом, яке поглинається напівпровідником. Як видно з даних табл. 4.9, фотокаталітична активність гетероструктур монотонно знижується зі зростанням вмісту сенсибілізатора. З діаграм (рис. 4.31) видно, що досліджуваний мероціаніновий барвник, конкуруючи з МБ, може частково захоплювати електрони зони провідності, а це призводить до дезактивації фотозбудженого напівпровідника шляхом непрямої електрон-діркової рекомбінації. Зі зростанням кількості барвника-сенсибілізатора 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 сенсибілізаторів титан(IV) оксиду. Визначено області світлочутливості ряду барвників та їх редокс-потенціали у збудженому стані. Встановлено, що вони достатні для здійснення сенсибілізації шляхом переносу електронів в зону провідності TiO_2. Створено нові світлочутливі ГС на основі титан(IV) оксиду, сенсибілізованого мероціанінами. Встановлена їх активність як фотокаталізаторів реакції відновлення метиленового блакитного при опромінюванні світлом, яке поглинається напівпровідником та барвником-сенсибілізатором. На основі розгляду енергетики електронних процесів запропоновано і обґрунтовано схему цих фотокаталітичних перетворень.

Важлива проблема створення ефективних фотокаталітичних систем з розширеним діапазоном світлочутливості на основі титан(IV) оксиду та барвника-сенсибілізатора – з'ясування можливості використання різних типів барвників для створення фотокаталітичних блоків. У звязку цим, в даній роботі в якості сенсибілізатора, мабуть вперше, використаний поліметиновий барвник з трьома смугами поглинання. Сенсибілізуюча здатність такого барвника на відміну від одно і двох смугових барвників практично не вивчалася. Аргументом на користь зробленого вибору слугувало також те, що спектри поглинання даного класу барвників мають три інтенсивні смуги поглинання, які охоплюють майже всю видиму, а також частково ближню ІЧ область спектру і цим створюється потенційна можливість використання в фотопроцесі квантів світла широкого енергетичного діапазону.

Для одержання світлочутливих ГС П/Б/TiO_2 використані: титан(IV) оксид Р 25, полімер поліепоксипропілкарбазол (П) та нещодавно отриманий поліметиновий барвник (Б) на основі сильного електроноакцептора – тетранітрофлуорена. Синтез та спектральні характеристики барвника, який належить до аніонного типу, описано в роботі [291]. На відміну від класичних поліметинів, досліджуваний барвник має три смуги поглинання, наявність яких зумовлена різними електронними переходами, які виникають за рахунок участі електронних рівнів нітрогруп у загальній системі π-спряження [291].



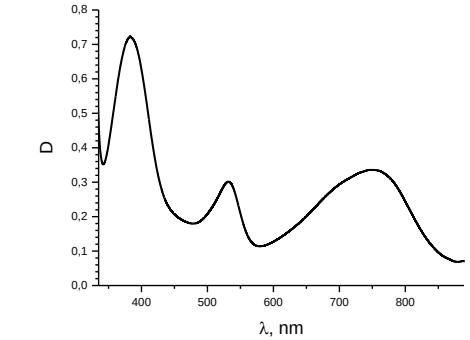
Гетероструктури П/Б/TiO_2 одержували згідно з методикою, яка полягала в обробці дисперсій титан(IV) оксиду диметилформамідним розчином барвника певної концентрації та наступним повним випаровуванням розчинника. Внаслідок такої операції відбувається осадження барвника на частинки напівпровідника. Для повного видалення диметилформаміду отримані гетероструктури висушували при 40 ^{0}C. Потім ГС покривали плівкою розчину полімеру в бензені, в якому барвник не розчиняється, та висушували як описано вище. В результаті гетероструктури покривалися тонкою плівкою полімеру, яка запобігала розчиненню барвника, однак не перешкорджала електронним взаємодіям з компонентами розчину.

Спектри поглинання поліметинового барвника і метиленового блакитного були записані на спектрофотометрі Oceanoptic USB 2000+XR. Для характеристики спектральних властивостей ГС були одержані їх спектри дифузного відбивання з використанням спектрофотометра Perkin Elmer Lambda Bio-40 (з інтегруючою сферою) і трансформовані в спектри поглинання за допомогою метода Кубелки-Мунка.

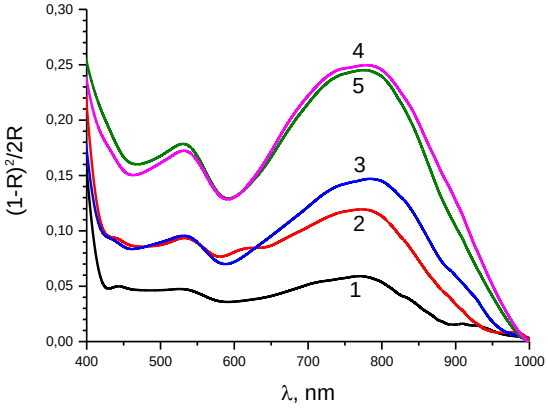
Вимірювання потенціалів окиснення $E_{Б/Б}^{+}$ і відновлення $E_{Б/Б}^{-}$ барвника проведено методом циклічної вольтамперометрії з використанням вольтамперметра BAS 100B/W Electrochemical Workstation зі стандартною трьох-електродною коміркою згідно з методикою [290]. Усі вимірювання були проведені в атмосфері аргону при швидкості розгортки потенціалу 100 $mV \cdot s^{-1}$.

Фотокаталітичну активність ГС П/Б/TiO_2 оцінювали за їх впливом на тривалість процесу знебарвлення розчину, викликаного відновленням метиленового блакитного, згідно з методикою описаною вище.

Спектри поглинання диметилформамідного розчину поліметину (рис. 4.32 а) має у видимій області дві смуги поглинання з максимумами при 532 нм и 748 нм.



а



б

Рис. 4.32. Спектри поглинання диметилформамідного розчину барвника при С=1,25·10^{-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

Визначення ширини спектрів поглинання розчину барвника, проведене на рівні 2/3 висоти (рис. 4.32 а), для короткохвильової (к.х.) і довгохвильової (д.х.) смуг дало величини 56 нм і 195 нм, відповідно. Співвідношення

інтенсивностей $I_{к.х.}/I_{д.х.}$=0,90. Аналіз спектрів ГС П/Б/TiO_2 показує, що к.х. і д.х. смуги стають більш широкими порівняно зі смугами, які спостерігаються для розчинів (рис. 4.32 б). Так, у зразка 5 ширина к.х. смуги в 1,2 рази, а ширина д.х. полосы в 1,1 рази больша, ніж у спектрі розчину.

Аналіз спектрів поглинання гетероструктур дозволяє прослідкувати зміни найбільш важливих параметрів, які відбуваються під час осадження барвника на частинки TiO_2 та при збільшенні його вмісту в цих матеріалах. Показано, що осадження барвника на поверхні титан(IV) оксиду призводить до батохромного зсуву довгохвильової смуги (рис. 4.32 б), величина якого залежить від вмісту цього компонента в гетероструктурі. Так, довгохвильова смуга поглинання у зразків 5, 4, 3, 2, 1 (номери зразків відповідають номерам кривих на рис. 4.32 б) розташована відповідно при 772, 776, 780, 770 і 764, тобто зміщена на 16–32 нм відносно цієї смуги в розчині. Розташування максимумів короткохвильових смуг зі збільшенням концентрації барвника в гетероструктурі практично не змінюється.

Враховуючи те, що в результаті осадження барвника на частинки TiO_2 при одержанні гетероструктур різко посилюється взаємодія його молекул між собою, причиною спектрального зсуву можна було б вважати утворення асоціатів. Однак цей процес, згідно [292], супроводжується появою нової смуги поглинання, а не монотонним зміщенням смуги, що належать мономерній формі барвника. Крім того, при збільшенні кількості осадженого барвника ефективність процесу асоціації повинна зростати, призводячи до великих спектральних змін, а експериментальні дані не підтверджують дану залежність.

Отже, міжмолекулярні взаємодії барвника не можуть бути причиною зміщення смуг, і вона повинна полягати в його взаємодіях або з полімером, що входить у склад гетероструктури, або ж з напівпровідником. З роботи [232] відомо, що при введенні поліметинових барвників у плівки полімеру їх спектри зазнають батохромні зміщення, що пов’язані зі значно більшим показником заломлення світла у плівок, ніж у рідких розчинниках. Однак, під час приготування гетероструктур плівки, що містять досліджуваний барвник, не

отримувалися, оскільки полімер наносили шляхом випаровування бензенового розчину, в якому барвник зовсім не розчиняється. Не знаходячись в об'ємі полімеру, а лише стикаючись з поверхнею плівки, барвник, що осаджений на частинки TiO_2, взаємодіє з полімером, мабуть, дуже слабо. Про це свідчить встановлене нами практично однакове розташування смуг поглинання двохкомпонентних Б/TiO_2 та трьохкомпонентних П/Б/TiO_2 гетероструктур.

Найбільш імовірне пояснення спектральних зміщень, на наш погляд, полягає у тому, що напівпровідник впливає на електронну систему молекул адсорбованого ним барвника. Підтвердженням даного припущення є однакове розташування максимумів поглинання, зафіксованих спектрами дифузного відбиття, у зразків ГС П/Б/TiO_2 без та з добавкою $BaSO_4$. Установлено, що при практично однаковому розташуванні максимумів поглинання, форма спектрів ГС без добавки $BaSO_4$.менш розмита і гостріша, ніж у ГС з домішкою $BaSO_4$.

Встановлена залежність зміни розташування смуг поглинання від кількості барвника в гетероструктурі, імовірно, є результатом послаблення взаємодії барвника з титан(IV) оксидом при високих його концентраціях внаслідок зміни електронної густини адсорбованого комплексу напівпровідник – барвник. До цих же висновків призводить розгляд найважливішого спектрального параметра поліметинів – співвідношення інтенсивностей смуг поглинання.

Як відомо [293], цей параметр характеризує взаємне розташування хромофорів у молекулі барвника: при гострих кутах між їх направленнями більш інтенсивною вважають короткохвильову (к.х.) смугу ($I_{к.х.}/I_{д.х.} > 1$), а при тупих – довгохвильову (д.х.) ($I_{к.х.}/I_{д.х} < 1$). Співставлення інтенсивності смуг в спектрі поглинання диметилформамідного розчину досліджуваного барвника (рис. 4.32 а) дало значення $I_{к.х.}/I_{д.х} = 0,90$, що свідчить про те, що хромофори розташовані під тупим кутом один відносно одного. Аналіз спектрів гетероструктур (рис. 4.32 б) показав для зразків 5, 4, 3, 2 і 1 значення $I_{к.х.}/I_{д.х}$ дорівнюють відповідно 0,73, 0,69, 0,65, 0,78 і 0,79, які показують, що під час осадженого барвника на TiO_2, кут між напрямками хромофорів не змінюється.

Зміни параметра $I_{к.х.}/I_{д.х}$, як і зміщення максимумів смуг поглинання, залежно від вмісту молекул барвника в ГС, спочатку зростають, досягнувши максимуму при концентрації барвника в гетероструктурі, що дорівнює 0,20 мг/г, а потім спадають. Це задовільно пояснюється послабленням впливу на них електронної системи титан(IV) оксиду.

Проведені вимірювання потенціалів окиснення $E_{Б/Б}^{+\cdot}$ та відновлення $E_{Б/Б}^{-\cdot}$ барвника-сенсибілізатора дали значення +0,77 В і -0,21 В відповідно (тут й далі приводяться величини відносно н.в.е.). Використовуючи значення величин енергії збудженого барвника в максимумах смуг поглинання (E*) і формули $E^*_{Б/Б}{}^{+\cdot} = E_{Б/Б}{}^{+\cdot} - E^*$ і $E^*_{Б/Б}{}^{-\cdot} = E_{Б/Б}{}^{-\cdot} + E^*$, нами розраховані величини потенціалів окиснення, $E^*_{Б/Б}{}^{+\cdot}$ і відновлення, $E^*_{Б/Б}{}^{-\cdot}$ молекул досліджуваного барвника у збудженому стані. Величини потенціалів, які згідно з розрахунків отримує барвник-сенсибілізатор, які відповідають д.х. полосі, подано в табл. 4.10.

Таблиця 4.10

Спектральні й електрохімічні параметри ГС П/Б/TiO_2

№	Вміст Б, мг/г	λ_{1max}, нм і (δ, нм)	$\lambda_{2\ max}$, нм і (δ, нм)	$I_{к.х.}/I_{д.х.}$	$E^*_{Б/Б}{}^{+\cdot}$ (д.х.), eV	$E^*_{Б/Б}{}^{-\cdot}$ (д.х.), eV
1	0,02	535 -	764 -	0,79	-0,85	+1,41
2	0,10	532 (62)	770 (152)	0,78	-0,84	+1,40
3	0,20	534 (70)	780 (203)	0,65	-0,82	+1,38
4	1,00	531 (69)	776 (231)	0,69	-0,83	+1,39
5	2,00	530 (69)	772 (204)	0,73	-0,84	+1,40
р-н	$1{,}25\cdot10^{-4}$ моль/л	532 (56)	748 (195)	0,90	-0,89	+1,45

Для побудови енергетичних діаграм ГС П/Б/TiO_2 та схем електронних процесів, викликаних дією на них світла, використані також величини зон провідності E_{CB} = -0,54 В і валентної зони E_{VB} = 2,66 В TiO_2 при pH 7, потенціали відновлення метиленового блакитного (E_{MB/MB^-} = +0,011 В, окиснення формальдегіду (E_{F/F^+} = -0,50 В) і полімеру (E_{P/P^+} = +1,28 В). На рис. 4.33 подані діаграми систем зі зразками ГС, які містять поліметин в кількості 0,20 мг/г.

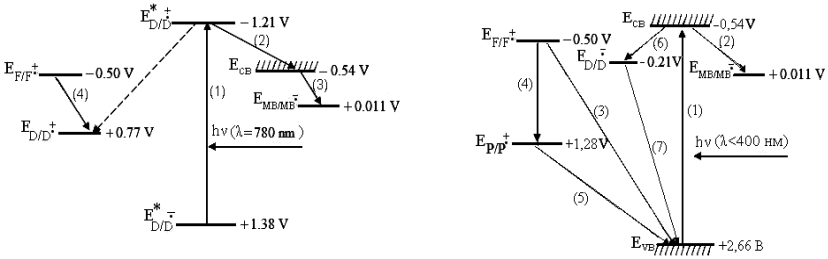


Рис. 4.33. Енергетичні діаграми фотокаталітичних систем на основі ГС П/Б/TiO_2 та електронні процеси, викликані дією світла, що поглинається брвником (a) та напівпровідником (b)

Результати вимірювання фотокаталітичної активності ГС П/Б/TiO_2 різного кількісного складу при опроміненні світлом різних спектральних діапазонів подано в табл. 4.11.

Таблиця 4.11

Фотокаталітична активність ГС П/Б/TiO_2 при різному вмісті барвника і дії світла різних спектральних ділянок

№ п/п	Вміст барвника в ГС, мг/г	ФА, мг/мл·хв	
		λ= 310-400 нм	λ > 700 нм
1	0,02	$9,3\cdot10^{-2}$	$2,0\cdot10^{-2}$
2	0,10	$3,0\cdot10^{-2}$	$1,6\cdot10^{-1}$
3	0,20	$1,1\cdot10^{-2}$	$3,0\cdot10^{-1}$
4	1,00	$5,8\cdot10^{-3}$	$1,9\cdot10^{-1}$
5	2,00	$4,3\cdot10^{-3}$	$6,3\cdot10^{-3}$

Відомо, що можливість функціонування гетероструктур як ефективних фотокаталізаторів з розширеним діапазоном світлочутливості визначається високим рівнем узгодженості між компонентами блоків. Перш за все, можливість використання речовин з напівпровідниковими властивостями в якості фотокаталізаторів окисно-відновних процесів і ефективність їх фотокаталітичної дії визначається енергетичними та структурними факторами, а саме: шириною забороненої зони, положенням зони провідності та валентної зони в шкалі потенціалів, природою й енергетичним розташуванням поверхневих дефектів, а також редокс-характеристиками реагентів, ступенем узгодженості їх з електрофізичними параметрами напівпровідникового фотокаталізатора і динамікою носіїв заряду в опромінюваних системах.

Розгляд енергетичної діаграми приведеної вище фотокаталітичної системи на основі ГС П/Б/TiO_2 показує, що вимоги функціональної, енергетичної і структурної відповідності між компонентами блоків виконуються як в умовах поглинання світла тільки барвником (рис. 4.33 а), так і у випадку фотозбудження напівпровідникового компонента ГС (рис. 4.33 b).

При дії на ГС світла, яке поглинається барвником-сенсибілізатором, ключовим процесом є перенесення електронів збуджених молекул барвника в зону провідності напівпровідника. Здатність барвника-сенсибілізатора постачати електрони в зону провідності титан(IV) оксиду визначається енергетичною щілиною між потенціалом окиснення барвника-сенсибілізатора, який знаходиться у збудженому стані $E^*_{Б/Б^+}$ і потенціалом зони провідності $E_{СВ}$ напівпровідника. Аналіз діаграми поданої на рис. 4.33 а (процес 2) показує, що енергетична щілина між зазначеними вище потенціалами достатньо велика і перенесення електронів у зону провідності TiO_2 не має термодинамічної заборони. Подальше перенесення електронів на МВ (процес 3) також термодинамічно дозволене ($\Delta E = 0{,}43$ В).

Як видно з рис. 4.33 а, регенерація молекул барвника-сенсибілізатора з катіон радикалів $Б/Б^+$, які утворюються в результаті перенесення електронів на TiO_2 (цей процес

показаний на діаграмі пунктирними лініями) також повинна відбуватися легко, оскільки формальдегід є сильним відновником і реакція характеризується величиною енергетичної щілини ΔE = 1,27 В (процес 4, рис. 4.33 a).

При дії на гетероструктури світла, що поглинається напівпровідниковим компонентом (рис. 4.33 b), після генерації пари електрон – дірка (процес 1) можливий перенос електронів із зони провідності TiO_2 (процес 2) на молекули метиленового блакитного, що призводить до їх одноелектронного відновлення. Фотокаталітичний цикл замикається заповненням дірки у валентній зоні напівпровідника електронами відновника; це може виникати як прямо (процес 3), так і за участю полімеру (процеси 4 та 5). Важлива особливість даної фотокаталітичної системи полягає у тому, що, судячи по значеннях енергетичних щілин $\Delta E = E_{СВ} - E_{МБ/МБ^-}$ і $\Delta E = E_{СВ} - E_{Б/Б^-}$, що характеризують рушійну силу реакцій, з процесом 2, може успішно конкурувати процес 6, що веде за допомогою 7 до дезактивації збуджених гетероструктур. Ми вважаємо, що саме це і є причиною поступового зниження фотокаталітичної активності гетероструктур зі збільшенням вмісту в них барвника.

Отже, аналіз енергетичних діаграм фотокаталітичних систем на основі ГС П/Б/TiO_2 показує, що перебіг електронних процесів, необхідних як для прямого, так і сенсибілізованого фотокаталітичного відновлення метиленового блакитного, – термодинамічно дозволений. При відсутності будь-яких негативно діючих факторів вони повинні проходити з високою ефективністю.

Результати визначення фотокаталітичної активності показують, що фактори такого роду суттєво впливають на перебіг фотокаталітичних процесів. Як видно з даних табл. 4.11, під час опромінення світлом, яке поглинається напівпровідниковим компонентом гетероструктури, фотокаталітична активність монотонно зменшується зі зростанням вмісту сенсибілізатора. Із діаграми на рис. 4.33 b видно, що досліджуваний поліметин, конкуруючи з метиленовим блкитним, може захоплювати електрони зони провідності, що призводить до дезактивації фотозбудженого

напівпровідника шляхом непрямої електрон-діркової рекомбінації. Зі збільшенням концентрації барвника-сенсибілізатора на поверхні напівпровідникових частинок процес дезактивації посилюється і все більше пригнічує процес відновлення метиленового блакитного.

При дії на гетероструктури світла, яке поглинається барвником-сенсибілізатором показано, що зі збільшення концентрації барвника фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши максимального значення, зменшується. Як видно із данних табл. 4.11, в ряду зразків 1-3 фотокаталітична активність суттєво збільшується, а при переході до зразків 4 и 5 зменшується.

Спільний розгляд результатів аналізу спектрів поглинання і даних табл. 4.11 дозволяє, на нашу думку, запропонувати трактування, згідно якого характер змін фотокаталітичної активності в умовах опромінення світлом, що поглинається барвником, визначається одночасною дією двох факторів, які надають протилежний вплив. Завдяки збільшенню кількості молекул, які поглинають світло, при збільшенні вмісту барвника повинно виникати покращення фотокаталітичних властивостей гетероструктур. Однак, в ході такої зміни їх складу все більш сильний вплив починає надавати інший фактор: як свідчать спектральні дані, послаблюється взаємодія барвника з напівпровідником, яка призводить до зменшення ймовірності захоплення електронів зоною провідності і внаслідок цього слід очікувати погіршення ефективності функціонування фотокаталізаторів-гетероструктур. В умовах, коли дія цього фактору стає таким, що домінує, збільшення фотокаталітичної активності, яке викликане кількісним змінам складу гетероструктур, повинно змінитися її зниженням. Цей висновок, як показано вище, повністю підтверджується експериментальними даними.

Підводячи підсумок проведеному дослідженню відзначимо, що вперше були одержані гетероструктури на основі титан(IV) оксиду і поліметинового барвника-сенсибілізатора з трьома спряженими хромофорами. Визначена фотокаталітична активність цих матеріалів у модельній реакції відновлення метиленового блакитного та встановлений її зв'язок з кількісним

складом, спектрально-оптичними та енергетичними характеристиками. На підставі аналізу енергетики електронних процесів, які відбуваються під час поглинання світла різних спектральних діапазонів, запропоновано й обґрунтовано механізм фотокаталітичної дії цих складних речовин.

4.3. Підсумки розділу 4

Досліджено фотокаталітичну активність гетероструктур П/Б/TiO_2 у реакції окиснення калій йодиду. З'ясовано, що ряд гетероструктур є ефективними фотокаталізаторами реакції окиснення калій йодиду при опроміненні видимим світлом. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від природи та вмісту барвника-сенсибілізатора.

Проведено реакцію відновлення метиленового блакитного за участю гетероструктури П/Б/TiO_2, визначено їх фотокаталітичну активність. Знайдено залежності їх активності від кількісного складу, проаналізовано енергетику електронних процесів, які відбуваються при поглинанні світла різних спектральних діапазонів, і обґрунтовані механізми фотокаталітичної дії ц;их складних речовин.

Виконаний аналіз результатів дає підставу зробити висновок, що підхід до створення світлочутливих матеріалів, який полягає в поєднанні в один блок напівпровідникового фотокаталізатора і сенсибілізатора, захищеного полімером від розчинення, має загальний характер і може застосовуватись із використанням різних за природою напівпровідників і барвників-сенсибілізаторів.

Результати дослідження та їх обговорення, викладені в цьому розділі, опубліковані в статтях [294–302,] в тезах доповідей на наукових конференціях і симпозіумах [303–312].

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Створено нові, чутливі до дії світла всієї видимої ділянки спектра гетероструктури, що складаються з титан(IV) оксиду, поліметинового барвника-сенсибілізатора і полімера (поліепоксипропілкарбазолу). Установлена висока фотокаталітична активність низки гетероструктур та показана можливість використання їх як ефективних редокс-фотокаталізаторів.

Уперше методом циклічної вольт-амперометрії визначено потенціали окиснення та відновлення ряду катіонних, аніонних і мероціанінових поліметинових барвників, показана можливість застосування їх як сенсибілізаторів титан(IV) оксиду. Визначено області світлочутливості досліджуваних барвників і розраховано їх редокс-потенціали у збудженому стані. Установлено, що вони достатні для здійснення сенсибілізації шляхом переносу електронів у зону провідності TiO_2.

Результати аналізу спектрів поглинання гетероструктур засвідчують суттєвий вплив TiO_2 на електронну систему молекул барвників-сенсибілізаторів. Показано, що нанесення барвника на поверхню напівпровідника призводить до зміни конформації його молекул, яка супроводжується спектральними зсувами смуг поглинання й перерозподілом їх інтенсивності та зумовленою цим зміною фотокаталітичної активності гетероструктур „напівпровідник – барвник”.

З’ясовано, що ряд гетероструктур є ефективними фотокаталізаторами реакції окиснення калій йодиду при опроміненні видимим світлом. Знайдено та інтерпретовано залежності фотокаталітичної активності гетероструктур від природи та вмісту барвника-сенсибілізатора.

Установлено можливість здійснення фотокаталітичного процесу відновлення метиленового блакитного при використанні гетероструктур титан(IV) оксиду з бісціаніновим барвником. Знайдено залежності їх активності від кількісного складу, проаналізовано енергетику електронних процесів, які відбуваються при поглинанні світла різних спектральних діапазонів, і обґрунтовані механізми фотокаталітичної дії цих складних речовин.

Розроблено методи цілеспрямованого конструювання фотокаталітичних систем з розширеним спектральним діапазоном світлочутливості шляхом створення гетероструктур титан(IV) оксиду з поліметиновими барвниками, в основу якого покладено повне узгодження фізико-хімічних характеристик компонентів як головний принцип створення матеріалів з прогнозованими властивостями.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. First-principles modeling of dye-sensitized solar cells: challenges and perspectives / F. Labat, T. Bahers, I. Ciofini, C. Adamo // Acc. Chem. Res. – 2012. – Vol.45. – P.1268–1277.
2. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells / Y.-S. Yen, H.-H. Chou, Y.-C. Chen [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol.22, №18. – P.8734–8747.
3. Preat J. Towards new efficient dye-sensitised solar cells / J. Preat, D. Jacquemin, E.A. Perpete // Energy Environ. Sci. – 2010. – Vol.3, №7. – P.891–904.
4. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе / А.В. Воронцов, Д.В. Козлов, П.Г. Смирниотис, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46, №2. – С.203–218.
5. Martinez-Huitle C.A. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes / C.A. Martinez-Huitle; S. Ferro // Chem. Soc. Rev. – 2006. – Vol.35, №12. – P.1324−1340.
6. Gogate P.R. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions / P.R. Gogate, A.B. Pandit // Adv. Environ. Res. – 2004. – Vol.8, №3-4. – P.501–551.
7. Environmental applications of semiconductor photocatalysis / M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann // Chem. Rev. – 1995. – Vol.95, №1. – P.69–96.
8. Kudo T. Development of rectangular column structured titanium oxide photocatalysts anchored on silica sheets by a wet process / T. Kudo, Y. Nakamura, A. Ruike // Res. Chem. Intermed. – 2003. – Vol.29, №6. – P.631–639.
9. The Photo-Fenton reaction and the TiO_2/UV process for waste water treatment – novel developments / R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann [et all.] // Catal. Today. – 1999. – Vol.53, №1. – P.131–144.
10. Degradation and inactivation of tetracycline by TiO_2 photocatalysis / C. Reyes, J. Fernàndez, J. Freer [et all.] // J.

Photochem. Photobiol. A. – 2006. – Vol.184, №1-2. – P.141−146.
11. Photocatalytic decomposition of bisphenol A in water using composite TiO_2−zeolite sheets prepared by a papermaking technique / S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka, H. Tanaka // Environ. Sci. Technol. – 2003. – Vol.37, №5. – P.1048−1051.
12. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine / S. Kaniou; K. Pitarakis, I. Barlagianni, I. Poulios // Chemosphere. – 2005. – Vol.60, №3. – P.372−380.
13. Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol / C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann [et all.] // Catal. Today. – 1999. – Vol.54, №2-3. – P.217–228.
14. Kansal S.K. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol.141, №3. – P.581–590.
15. Carp O. Photoinduced reactivity of titanium dioxide / O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller // Prog. Solid State Chem. – 2004. – Vol.32, №1-2. – P.33–177.
16. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode / A. Fujishima, K. Honda // Nature (London). – 1972. – Vol.238. – P.37–38.
17. Bard A.J. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous at semiconductor / Steven N. Frank, Allen J. Bard // J. Phys. Chem. – 1977. – Vol.81, №15. – P.1484–1488.
18. Kim S. Reduction in carbon dioxide and production of methane by biological reaction in the electronics industry / Seungjin Kim, Kwangkeun Choi, Jinwook Chung // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – Vol.38, №8. – P.3488–3496.
19. Izuml I. Heterogeneous photocatalytic decomposition of benzoic acid and adipic acid on platinized titanium dioxide powder. The photo-Kolbe decarboxylative route to the breakdown of the benzene ring and to the production of butane / I. Izuml, F-R. F. Fan, A.J. Bard, // J. Phys. Chem. – 1981. – Vol.85, №3. – P.218–223.

20. Kraeutler B. Heterogeneous photocatalytic preparation of supported catalysts. Photodeposition of platinum on titanium dioxide powder and other substrates / B. Kraeutler, A.J. Bard // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – Vol.100, №13. – P.4317–4318.
21. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance / V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Sori // J. Photochem. Photobiol. C. – 2006. – Vol.7, №4. – P.127–144.
22. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO_2 in heterogeneous photocatalysis / V. Augugliaro, M. Bellardita, V. Loddo [et all.] // J. Photochem. Photobiol. C. – 2012. – Vol.13, №3. – P.224–245.
23. Ohtani B. Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense / B. Ohtani // J. Photochem. Photobiol. C. – 2010. – Vol.11, № 4. – P.157–178.
24. Nakata K. TiO_2 photocatalysis: Design and applications / Kazuya Nakata, Akira Fujishima // J. Photochem. Photobiol. C. – 2012. – Vol.13, №3. – P.169–189.
25. Романовский Б.В. Основы химической кинетики: учебник (для вузов) / Б.В. Романовский. – Москва : Экзамен. – 2006. – 417 с.
26. Мельников М.Я. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие / М.Я. Мельников, В.Л. Иванов. – М. : Изд-во Моск. ун-та. – 2004. – 125 с.
27. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media / K. Rajeshwar, M.E. Osugi, W. Chanmanee [et all.] // J. Photochem. Photobiol. C. – 2008. – Vol.9, №4. – P.171–192.
28. Vinodgopal K. Photochemistry on surfaces: photodegradation of 1,3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles / K. Vinodgopal, P.V. Kamat // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol.96, №12. – P.5053–5059.

29. Linsebigler A.L. Photocatalysis on TiO_2 surfases: Principles, Mechanisms and Selected Results / A.L. Linsebigler, G.Lu, J.T. Yates // Chem. Rev.–1995.–Vol.95, №3.– P.735–758.
30. Kamat P.V. Photochemistry of nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces / P.V. Kamat // Chem. Rev. – 1993. – Vol.93, №1. – P.267–300.
31. Bahnemann D.F. Ultrasmall metal oxide particles: preparation, photophysical characterisation and photocatalytic properties / D.F. Bahnemann // Israel Journ. Chem. – 1993. – Vol.33, №1. – P.115–136.
32. Fujii H. Synthesis and photocatalytic activity of lamelar titanum oxide formed by surfactant bilayer templaying / H. Fujii, M. Ohtaki, K. Eguchi // J. Am. Chem. Soc. – 1998. – Vol.120, №27. – P.6832–6833.
33. Lawless D. Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study / D. Lawless, N. Serpone // J. Phys. Chem. – 1991. – Vol.95, №13. – P.5166–5170.
34. Fujishima A. Titanium dioxide photocatalysis / A. Fujishima, T. N. Rao, D.A. Tryk // J. Photochem. Photobiol. C. – 2000. – Vol.1, №1. – P.1–21.
35. Nakato Y. Photo- and electroluminescence spectra from an n-titanium dioxide semiconductor electrode as related to the intermediates of the photooxidation reaction of water / Y. Nakato, A. Tsumura, H. Tsubomura // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol.87, №13. – P.2402–2405.
36. Colombo D.P. Does interfacial charge transfer compete with charge carrier recombination – a femtosecond diffuse reflectance investigation of TiO_2 nanoparticles / D.P. Colombo, R.M. Bowman // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol.100, №47. – P.18445–18449.
37. Yang X. How fast is interfacial hole transfer? In situ monitoring of carrier dynamics in anatase TiO_2 nanoparticles by femtosecond laser spectroscopy / X. Yang, N. Tamai // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – Vol.3, №16. – P.3393–3398.
38. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal titanium

dioxide / D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel // J. Phys. Chem. – 1984. – Vol.88, № 4. – P.709–711.
39. Photocatalytic hydrogenation of alkynes and alkenes with water over titanium dioxide. Hydrogenation accompanied by bond fission / M. Anpo, N. Aikawa, S. Kodama, Y. Kubokawa // J. Phys. Chem. – Vol.88, №12. – P.2569–2572.
40. Charge carrier dynamics of standard TiO_2 catalysts revealed by femtosecond diffuse reflectance spectroscopy / A. Furube, T. Asahi, H. Masuhara [et all.] // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol.103, №16. – P.3120–3127.
41. Iodosulfuron degradation by TiO_2 photocatalysis: Kinetic and reactional pathway investigations / M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.-M. Chovelon // Appl. Catal., B. – 2007. – Vol.71, №3–4. – P.279–290.
42. Quantum yields of active oxidative species formed on TiO_2 photocatalyst / K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto // J. Photochem. Photobiol. A. – 2000. – Vol.134, №1–2. – P.139–142.
43. Pelizzetti E. Mechanism of the photo-oxidative degradation of organic pollutants over TiO_2 particles / E. Pelizzetti, C. Minero // Electrochim. Acta. – 1993. – Vol.38, №1. – P.47–55.
44. Review of surface photovoltage spectra of nano-sized semiconductor and its applications in heterogeneous photocatalysis / Jing Liqiang, Sun Xiaojun, Shang Jing [et all.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2003. – Vol.79, №2. – P.133–151.
45. “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.
46. Lewis N. Mechanistic studies of light induced charge separation at semiconductor/liquid interfaces / N. Lewis // Acc. Chem. Res. – 1990. – Vol.23, №6. – P.176–183.
47. Quantative analysis of detective sitis in titanium (IV) oxide photocatalyst pinders / S. Ikada, N. Sugiyama, S. Muracami

[et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2003. – Vol.5, №4. – P.778–783.
48. Yoneyama H. Photoreduction of carbon-dioxide on quantized semiconductor nanoparticles in solution / H. Yoneyama // Catal. Today. – 1997. – Vol.39, №3. – P.169–175.
49. Litter M.L. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductor / M.L. Litter, J.A. Navio // J. Photochem. and Photobiol. A: Chem. – 1996. – Vol.98, №3. – P.171–181.
50. Surface modification of small particles TiO_2 colloids with cysteine for enhanced photochemical reduction: an EPR study / T. Rojh, A.E. Ostafin, O.I. Micic [et all.] // J. Phys. Chem.–1996.–Vol.100, №11.– P.4538–4545.
51. Wang Ch. Palladium catalysis of O_2 reduction by electrons accumulated on TiO_2 particles during photoassisted oxidation of organic compounds / Ch. Wang, A. Heller, H. Gerischer // J. Amer. Chem. Soc.–1992.–Vol.114, №13.– P.5230–5234.
52. Sclafani A. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media / A. Sclafani, J.M. Herrmann // J. Photochem and Photobiol. A: Chem.–1998.–Vol.113, №2.– P.181–188.
53. Особенности поведения пористого диоксид титана в реакции фотокаталитического выделения молекулярного водорода из спиртово-водных растворов / В.И. Яцькив, А.В. Коржак, В.М. Гранчак и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т.39, №3. – С.167–171.
54. Bedja I. Photoelectrochemistry of quantized WO_3 colloids. Electron storage, electrochromic and photoelectrochromic effects / I. Bedja, S. Hotchandani, P.V. Kamat // J. Phys. Chem.–1993.–Vol.97, №42.– P.11064–11070.
55. Пелицетти Э. Бифункциональные редокс-катализаторы. Синтез и действие в реакциях разложение воды / Э. Пелицетти, М. Виска. – М. : Мир, 1986. – С.288–322. – (В кн. Энергетические ресурсы сквозь призму фотохимии и катализа: [сб. науч. трудов / под ред. М. Гретцеля; пер. с англ.]).

56. Leary R. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis / R. Leary, A. Westwood // Carbon. – 2011. – Vol.49, №3. – P.741−772.
57. 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.
58. Photodegradation of methyl orange by attapulgite-SnO_2-TiO_2 nanocomposites / L. Zhang, F. Lv, W. Zhang [et all.] // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 171, № 1–3. – P. 294−300.
59. Diebold U. Structure and properties of TiO_2 surfaces: A brief review / U. Diebold // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. – 2003. – Vol. 76, № 5. – P.681−687.
60. Fabrication and characterization of anatase/rutile-TiO_2 thin films by magnetron sputtering: A review / S. Tanemura, L. Miao, W. Wunderlich [et all.] // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2005. – Vol.6, №1. – P.11−17.
61. Ohtani B. Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium(IV) oxide particles suspended in aqueous solutions / B. Ohtani, Y. Ogawa, S. Nishimoto // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol.101, №19. – P.3746−3752.
62. Lee H.Y. The role of gas phase nucleation in the preparation of TiO_2 films by chemical vapor deposition / H.Y. Lee, H. Kim // Thin Solid Films. – 1993. – Vol.229, №2. – P.187−191.
63. Dunnill C.W. CVD production of doped titanium dioxide thin films / C.W. Dunnill, A. Kafizas, I.P. Parkin // Chem. Vap. Deposition. – 2012. – Vol.18, №4–6. – P.89−101.
64. Rutile and anatase mixed crystal TiO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition / S. Kitazawa, Y. Choi, S. Yamamoto, T. Yamaki // Thin Solid Films. – 2006. – Vol.515, №4. – P.1901−1904.
65. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и злектропроводность в простих оксидах металлов. – М. : Мир, 1975. – 396 с.
66. Chen X. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications / X. Chen, S.S. Mao // Chem. Rev. – 2007. – Vol.107, №7. – P.2891−2959.

67. Effect of heat treatment on morphology, crystalline structure and photocatalysis properties of TiO_2 nanotubes on Ti substrate and freestanding membrane / D. Fang, Z. Luo, K. Huang, D.C. Lagoudas // Appl. Surf. Sci. – 2011. – Vol.257, №12. – P.6451−6461.
68. Горощенко Я.Г. Химия титана. – Киев: Наукова думка, 1970. – 415 с.
69. Мазуркевич Я.С., Кобаса И.М. Магнитная восприимчивость и фотокаталитическая активность системы TiO_2-ZnO //Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42. – Вып.3. – С.82–87.
70. A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts / R.J. Bickley, T. Gonsales-Caruno, G.S. Lees, L. Palmisano // Solid State Chem.–1991.– Vol.92, №1. – P.178–190.
71. Мазуркевич Я.С., Хома М.И., Зозуля Н.И., Кобаса И.М. Способ получения высокодисперсного диоксида титана / А.с. 1043154 (СССР); МКИ GO 9С 1/36. Черновиц. гос. университет / Заявл. 21.07.81. Опубл. 29.09.83. Б.И. №35.
72. Шимановська В.В. Фізико-хімічні основи технології одержання особливо чистого діоксиду титану з солянокислих розчинів $TiCl_4$ / Автореферат дис. канд. техн. наук. – Київ. – 1993. – 17 с.
73. Hude B.G., Bursill L.A. Point, lene and planar defects in some non-stachiometric compounds. – In: The chemistry of exetended defects in nonmetalic solids. Amsterdam – London. – 1970, №17. – P.347–374.
74. Лазарев В.Б., Краснов В.Г., Шаплыгин И.С. Электропроводность оксидних систем и пленочных структур. – М. : Наука, 1979. – 168 с.
75. Изучение радикалов, образующихся при хемосорбции злектроно-акцепторных молекул на поверхности полупроводника / А.И. Мащенко, В.Б. Казанский, Г.Б. Парийский и др. // Кинетика й катализ. – 1977, №8. – С.853–855.
76. The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels / B. Malinowska, J. Walendziewski, D. Robert [et all.] // Appl. Catal., B. – 2003. – Vol.46, №2. – P.441–451.

77. Serpone N. Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis / N. Serpone // J. Photochem. Photob. A. – 1997. – Vol.104, №1-3. – P.1–12.
78. Effects of radiation absorption and catalyst concentration on the photocatalytic degradation of pollutants / D. Curcó, J. Giménez, A. Addardak [et all.] // Catal. Today. – 2002. – Vol.76, №2–4. – P.177–188.
79. Qamar M. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide / M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann // J. Environ. Manage. – 2006. – Vol.80, №2. – P.99–106.
80. Karunakaran C. Photooxidation of aniline on alumina with sunlight and artificial UV light / C. Karunakaran, S. Senthilvelan // Catal. Commun. – 2005. – Vol.6, №2. – P.159–165.
81. Stylidi M. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions / M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios // Appl. Catal., B. – 2004. – Vol.47, №3. – P.189–201.
82. Wilke K. The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania / K. Wilke, H.D. Breuer // J. Photochem. Photobiol. A. – 1999. – Vol.121, №1. – P.49–53.
83. Yang L. Study on light intensity in the process of photocatalytic degradation of indoor gaseous formaldehyde for saving energy / L. Yang, Z. Liu // Energy Convers. Manage. – 2007. – Vol.48, №3. – P.882–889.
84. Minero C. A quantitative evalution of the photocatalytic performance of TiO_2 slurries / C. Minero, D. Vione // Appl. Catal., B. – 2006. – Vol.67, №3-4. – P.257–269.
85. Aguado M.A. Influence of light intensity and membrane properties on the photocatalytic degradation of formic acid over TiO_2 ceramic membranes / M.A. Aguado, M.A. Anderson, C.G. Hill // J. Mol. Catal. – 1994. – Vol.89, №1-2. – P.165–178.
86. Silva C.G. Photocatalytic and photochemical degradation of mono-, di- and tri-azo dyes in aqueous solution under UV

irradiation / C.G. Silva, W.Wang, J.L. Faria // J. Photochem. Photobiol. A. – 2006. – Vol.181, №2-3. – P.314–324.
87. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide / M.A. Tariq, M. Faisal, M. Muneera, D. Bahnemann // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – Vol.265, №1-2. – P.231–236.
88. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light / D.S. Bhatkhande, S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar // Chem. Eng. J. – 2004. – Vol.102, №3. – P.283–290.
89. Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis / G. Palmisano, M. Addamo, V. Augugliaro // Catal. Today. – 2007. – Vol.122, №1–2. – P.118–127.
90. Factors influencing relative efficiency in photo-oxidations of organic molecules by $Cs_3PW_{12}O_{40}$ and TiO_2 colloidal photocatalysts / D.A. Friesen, L. Morello, J.V. Headleya, C.H. Langford // J. Photochem. Photobiol. A. – 2000. – Vol.133, №3. – P.213–220.
91. Photocatalytic degradation of formaldehyde containing wastewater from veterinarian laboratories / J. Arań, J.L. M. Nieto, J.A.H. Meliàn [et all.] // Chemosphere. – 2004. – Vol.55, №6. – P.893–904.
92. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO_2 comparison of the efficiency of powder and supported TiO_2 / C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas [et all.] // J. Photochem. Photobiol. A. – 2003. – Vol.158, №1. – P.27–36.
93. Kogo K. Photocatalytic oxidation of cyanide on platinized titanium dioxide / K. Kogo, H. Yoneyama, H. Tamura // J. Phys. Chem. – 1980. – Vol.84, №13. – P.1705–1710.
94. Dinga H. Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO_2 photocatalyst / H. Dinga, H. Suna, Y. Shan // J. Photochem. Photobiol. A. – 2005. – Vol.169, №1. – P.101–107.
95. Gao Y. Preparation and catalytic property study of a novel kind of suspended photocatalyst of TiO_2-activated carbon

immobilized on silicone rubber film / Y. Gao, H. Liu // Mater. Chem. Phys. – 2005. – Vol.92, №2–3. – P.604–608.
96. Diebold U. The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surf. Sci. Rep. – 2003. – Vol.48, №1. – P.53–229.
97. Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer-size TiO_2 catalysts / A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria [et all.] // Appl. Catal., B. – 2001. – Vol.29, №4. – P.327–336.
98. The effect of thermal treatment on the properties of TiO_2 photocatalyst / J. Krŷsa, M. Keppert, J. Jirkovsky [et all.] // Mater. Chem. Phys. – 2004. – Vol.86, №3–4. – P.333–339.
99. Saquib M. TiO_2-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions / M. Saquib, M. Muneer // Dyes Pigments. – 2003. – Vol.56, №1. – P.37–49.
100. Chun H. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis / H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao // Chemosphere. – 2000. – Vol.41, №8. – P.1205-1209.
101. Haque M.M. Photodegradation of norfloxacin in aqueous suspensions of titanium dioxide / M.M. Haque, M. Muneer // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol.145, №1-2. – P.51–57.
102. Kosmulski M. pH-dependent surface charging and points of zero charge: III. Update / M. Kosmulski // J. Coll. Inter. Sci. – 2006. – Vol.298, №2. – P.730–741.
103. Photocatalytic degradation and kinetics of Orange G using nanosized Sn(IV)/TiO_2/AC photocatalyst / J. Sun, X. Wang, J. Sun [et all.] // J. Mol. Catal. A. – 2006. – Vol.260, №1-2. – P.241–246.
104. Evgenidou E. Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO_2 and ZnO as catalysts / E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios // Appl. Catal., B. – 2005. – Vol.59, №1-2. – P.81–89.
105. Effects of reaction temperature and water vapor content on the heterogeneous photocatalytic oxidation of ethylene / X. Fu, L.A. Clark, W.A. Zeltner, M.A. Anderson // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1996. – Vol.97, №3. – P.181–186.

106. Получение и физико-химические свойства высокодисперсного диоксида титана, закрепленного на цеолите и силикагеле / Е.В. Макшина, А.Л. Кустов, Б.В. Романовский и другие // Журнал физической химии. – 2004. – Т.78. №5. – С.845–849.
107. Jung K.Y. Photoactivity of SiO_2/TiO_2 and ZrO_2/TiO_2 mixed oxides prepared by sol-gel method / K.Y. Jung, S.B. Park // Mater. Lett. – 2004. – Vol.58, №22-23. – P.2897–2900.
108. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках / Ф.Ф. Волькенштейн – М. : Физматгиз, 1960. – 187 с.
109. Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников / Ф.ф.Волькенштейн – М. : Наука, 1973. – 400 с.
110. Пека Г.П. Физика поверхности полупроводников. – Изд-во Киевского университета, 1967. – 190 с.
111. Boldyrev V.V. Reactivity of Solids / V.V. Boldyrev // J. Therm. Anal. – 1993. – Vol.40, №3. – P.1041–1062.
112. Болдырев В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе / В.В. Болдырев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №5. – С.49–54.
113. Wolkenstein Th. On the Theory of the Photoadsorptive Effect on Semiconductors / Th. Wolkenstein, J.V. Karpenko // J. Appl. Phys. – 1962. – Vol.33, №1. – P.460–465.
114. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions / Sh. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu [et all.] // J. Mater. Process. Technol. – 2003. – Vol.137, №1-3. – P.45–48.
115. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO_2- Based Photocatalysts / Z.B. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.I. Ying // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol.102, №52. – P.10871–10878.
116. Morphology of a TiO_2 Photocatalyst (Degussa P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases / T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokeida, M. Matsumura // J. Catal. – 2001. – Vol.203, №1. – P.82–86.

117. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц / Р.Ф. Хайрутдинов // Успехи химии. – 1998. – Т.60. №2. – С.125–139.
118. Anpo M. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation / M. Anpo, M. Takeuchi // J. Catal. – 2003. – Vol.216, №1-2. – P.505–516.
119. Quantum size effect in TiO_2 nanoparticles: does it exist? / S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanaev [et all.] // Appl. Surf. Sci. – 2000. – Vol.162-163. – P.565–570.
120. Nelson R.J. Photocatalytic oxidation of methanol using titania based fluidized beds / R.J. Nelson, Ch.L. Flakker, D.S. Muggli // Appl. Catal., B. – 2007. – Vol.69, №3-4. – P.189–195.
121. Davis R.J. Synthesis and characterization of VPl-5-supported titania clusters / R.J. Davis // Chem. Mater. – 1992. – Vol.4, №6. – P.1410–1415.
122. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек – М. : Мир, 1976. – 169 с.
123. Chi Y.-S. CO oxidation over gold nanocatalyst confined in mesoporous silica / Y. Chi, H.P. Lin, C.Y. Mou // Appl. Catal., A. – 2005. – Vol.284, №1-2. – P.199–206.
124. Никазар М. Диоксид титана, нанесенный на клиноптилотит, как катализатор фотокаталитического разложения азокрасителя дисперсного желтого 23 в воде / М. Никазар, К. Голиванд, К. Маханпур // Кинетика и катализ. – 2007. – Т.48, №2. – С.230–236.
125. Enhanced Reactivity and Phase Transformation at the Nanoscale Efficient Formation of Active Silica and Doped and Metal Seeded $TiO_{2-x}N_4$ Photocatalysts / J. Gole, C. Burda, A. Fedorov, M. White // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2003. – Vol.5, №4. – P.265–269.
126. Chun H. A novel method for improving photocatalytic activity of TiO_2 film: the combination of Ag deposition with application of external electric field / H. Chun, Ya Xiong, X. Zhu // Thin Solid Films. – 2002. – Vol.422, №1-2. – P.235–238.

127. Visible-light-driven titania/silica photocatalyst co-doped boron and ferrum / Q. Ling, J. Sun, Q. Zhou [et all.] // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol.254, №21. – P.6731–6735.
128. Холдеева О.А. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений / О.А. Холдеева, Н.Н. Трухан // Успехи химии. – 2006. – Т.75, №5. – С.460–467.
129. Effects of synthesis parameters on the physico-chemical and photoactivity properties of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation / Q. Yang, C. Xie, Z. Xu [et all.] // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2005. – Vol.239, №1-2. – P.144–150.
130. Photo-electrocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants using TiO_2 film electrodes: An overview / Y. Zhang, X. Xiong, Y. Han [et all.] // Chemosphere. – 2012. – Vol.88, №2. – P.145−154.
131. Teh C.M. Role of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on phtotocatalytic degradation of organic pollutants (phenol compounds and dyes) in aqueous solutions: A review / C.M. Teh, A.R. Mohamed // J. Alloys Compd. – 2011. – Vol.509, №5. – P.1648−1660.
132. Kobasa I.M. Semi–conductive materials based on the titanium dioxide doped with zinc: catalytic activity for copper deposition and effect of UV-irradiation / I.M. Kobasa // Pol. J. Chem. – 2004. – Vol.78, №4. – P.553–560.
133. Yalçın Y. Fe^{3+}-doped TiO_2: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity / Y. Yalçın, M. Kılıç, Z. Çınar // Appl. Catal., B. – 2010. – Vol.99, №3-4. – P.469−477.
134. Влияние включения металлов на пористую структуру и фотокаталитическую активность диоксида титана / А.С. Коваленко, С.Я. Кучмий, Т.Ф. Маховская и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т.39, №2. – С.111–117.
135. Zhang H. Photo-electrocatalytic materials for environmental applications / H. Zhang, G. Chen, D.W.

Bahnemann// J. Mater. Chem. – 2009. – Vol.19, №29. – P.5089−5121.
136. Karakitsou K.E. Effects of altervalent cation doping of TiO_2 on its performance as a photocatalyst for water cleavage / K.E. Karakitsou, X.E. Verykios // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol.97, №6. – P.1184−1189.
137. Gracia F. Photoefficiency and optical, microstructural, and structural properties of TiO_2 thin films used as photoanodes / F. Gracia, J.P. Holgado, A.R. González-Elipe // Langmuir. – 2004. – Vol.20, №5. – P.1688−1697.
138. Structural and electrical properties of Fe-doped TiO_2 thin films / A.R. Bally, E.N. Korobeinikova, P.E. Schmid [et all.] // J. Phys. D: Appl. Phys. – 1998. – Vol.31, №10. – P.1149−1154.
139. A transparent metal: Nb- doped anatase TiO_2 / Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto [et all.] // Appl. Phys. Lett. – 2005. – Vol.86, №25. – P.252101–25104.
140. El-Bahy Z.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct blue) / Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol.166. – P.138−143.
141. Fan C. Preparation of nano-TiO_2 doped with cerium and its photocatalytic activity/ C. Fan, P. Xue, Y. Sun // J. Rare Earth. – 2006. – Vol.24. – P.309−313.
142. Xu D. Characterizations of lanthanum trivalent ions/TiO_2 nanopowders catalysis prepared by plasma spary / D. Xu, L. Feng, A. Lei // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol.329, №2. – P.395−403.
143. Shi J. Preparation, characterization and photocatalytic activities of holmium-doped titanium dioxide nano-particles / J. Shi, J. Zheng, P.Wu // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol.161, №1. – P.416−422.
144. Stengl V. Preparation and photocatalytic activity of rare earth-doped TiO_2 nanoparticles / V. Štengl, S. Bakardjieva, N. Murafa // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol.114, №1. – P.217−226.
145. Grabowska E. Photocatalytic activity of TiO_2 loaded with metal clusters / E. Grabowska, H. Remita, A. Zaleska //

Physicochem. Probl. Miner. Process. – 2010. – Vol.45. – P.29−38.
146. Dozzi M.V. Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO_2 / M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli // J. Hazard. Mater. – 2012. – Vol. 211-212. – P.188−195.
147. Modified amorphous titania. A hybrid semiconductor for detoxification and current generation by visible light / H. Kisch, L. Zang, C. Lange [et all.] // Angew. Chem. – 1998 – Vol.37. – P.3034−3036.
148. Yoon J.W. Dispersion of nanosized noble metals in TiO_2 matrix and their photoelectrode properties / J.W. Yoon, T. Sasaki, N. Koshizaki // Thin Solid Films. – 2005. – Vol.483, №1-2. – P.276−282.
149. Preparation and characterization of nano-silver-doped mesoporous titania photocatalysts for dye degradation / N.N. Binitha, Z. Yaakob, M.R. Reshmi [et all.] // Catal.Today. – 2009. – Vol.147. – P.76−80.
150. Design of TiO_2-based films modified with Ag nanoparticles with controlled optical and photocatalytic properties / N.P. Smirnova, E.V. Manuilov, A.M. Korduban [et all.] // Nanomaterials and Supramolecular Structures / A.P. Shpak, P.P. Gorbyk (eds.). – Springer Science+Business Media B.V., 2009. – P.131–144.
151. You X. Effects of calcination on the physical and photocatalytic properties of TiO_2 powders prepared by sol-gel template method / X. You, F. Chen, J. Zhang // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2005. – Vol.34, №2. – P.181−187.
152. Tomas S.A. Optical and morphological characterization of photocatalytic TiO_2 thin films doped with silver / S.A. Tomás, A. Luna-Resendis, L.C. Cortés-Cuautli, D. Jacinto // Thin Solid Films. – 2009. – Vol.518, №4. – P.1337−1340.
153. Sobana N. Nano-Ag particles doped TiO_2 for efficient photodegradation of direct azo dyes / N. Sobana, M. Muruganadham, M. Swaminathan // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – Vol.258, №1-2. – P.124−132.

154. Photocatalytic activity and interfacial carrier transfer of Ag-TiO_2 nanoparticle films / B. Xin, Z. Ren, Hu H. [et all.] // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol.252, №5. – P.2050−2055.
155. Haruta M. Nanoparticulate Gold Catalysis for low-Temperature CO Oxidation / M. Haruta // J. New Mater. Electrochem. Syst. – 2004. – Vol.7, №3. – P.163–172.
156. Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO_2 prepared from $TiCl_3$ / Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi [et all.] // Appl. Catal., B. – 2008. – Vol.81, №1-2. – P.27−37.
157. Effect of cobalt doping on the structural and optical properties of TiO_2 films prepared by sol-gel process / M. Subramanian, S. Vijayalakshmi, S. Venkataraj, R. Jayavel // Thin Solid Films. – 2008. – Vol.516, №12. – P.3776−3782.
158. Synthesis and characterization of xerogel titania modified with Pd and Ni / L.M. Martínez, T.C. Montes de Correa, J.A. Odriozola, M.A. Centeno // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – Vol.253, №1-2. – P.252−260.
159. Фотокаталитическая активность мезопористого композита TiO_2/Ni в реакции выделения водорода из водно-спиртовых систем / А.В. Коржак, Н.И. Ермохина, А.Л. Строюк [и др.] // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т.41, №1. – С.24–29.
160. Mohamed M.M. Synthesis and characterization of MnO_x/TiO_2 nanoparticles for photocatalytic oxidation of indigo carmine dye / M.M. Mohamed, I. Othman, R.M. Mohamed // J. Photochem. Photobiol. A. – 2007. – Vol.191, №2-3. – P.153−161.
161. Structure and chemical bonding in Zr-doped anatase TiO_2 nanocrystals / P.E. Lippens, A.V. Chadwick, A. Weibel [et all.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol.112, №1. – P.43−47.
162. Zhang, D. Photocatalytic oxidation of organic dyes with visible light driven codoped TiO_2 photocatalysts / D. Zhang, F. Zeng // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – Vol.85, №6. – P.1077−1083.
163. Полупроводниковые фотокаталитические системы для получения молекулярного водорода при действии видимого света / А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я.

Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2009. – Т.45, №4. – С.199–222.
164. He C. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films / Ch. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot// Appl. Surf. Sci. – 2002. – Vol.200, №1-4. – P.239−247.
165. Mu W. Room temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO_2 / W. Mu, J. M. Herrmann, P. Pichat // Catal. Lett. – 1989. – №3. – P.73−84.
166. Synthesis and characterization of photocatalytic porous Fe^{3+}/TiO_2 layers on glass / N. Smirnova, A. Eremenko, O. Rusina [et al.] // J. Sol-gel Sci. and Technol. – 2001. – Vol.22, №1-2. – P.109–113.
167. An electrochemical strategy of doping Fe^{3+} into TiO_2 nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity / L. Sun, J. Li, C.L. Wang [et alд.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2009. – Vol.93, №10. – P.1875−1880.
168. Asilturk M. Effect of Fe^{3+} ion doping to TiO_2 on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation / M. Asilturk, F. Sayilkan, E. Arpac // J. Photochem. Photobiol. A. – 2009. – Vol.203, №1. – P.64−71.
169. Melghit K. Effect of M-doping (M = Fe, V) on the photocatalytic activity of nanorod rutile TiO_2 for Congo red degradation under the sunlight / K. Melghit, O.S. Al-Shukeili, I. Al-Amri // Ceram. Int. – 2009. – Vol.35, №1. – P.433−439.
170. Yun Li.J. Investigations on the Fe-doped TiO_2 nanotube arrays as a photoanode for cathodic protection of stainless steel / Li.J. Yun, C.J. Lin // ESC Trans. – 2008. – Vol.3, №1. – P.1−9.
171. Choi Y.J. Aluminium-doped TiO_2 nano-powders for gas sensors / Y.J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay // Sens. Actuators B. – 2007. – Vol.124, №1. – P.111−117.
172. Пташко Т.С. Синтез, структура та фотокаталітична активність алюміній-вмісних мезопористих TiO_2 плівок / Т.С. Пташко, Н.П. Смірнова, Г.М. Єременко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, №4. – С.726–730.

173. Jiang C.Z. Preparation of Sn^{4+}-doped TiO_2 and investigation of its photocatalytic activity / C.Z. Jiang, Y.L. Dou // Adv. Mater. Res. – 2011. – Vol.239−242. – P.2671−2674.
174. Мазуркевич Я.С. Керамические материалы на основе TiO_2-ZnO / Я.С. Мазуркевич, И.М. Кобаса // Химия и хим. технология. – 1998. – Т.41. – Вып.4. – С.59–61.
175. Мазуркевич Я.С. Магнитная восприимчивость и фотокаталитическая активность системы TiO_2-ZnO / Я.С. Мазуркевич, И.М. Кобаса // Химия и хим. технология. – 1999. – Т.42. – Вып.3. – С.82–87.
176. Naumenko A. Characterization of sol–gel derived TiO_2/ZrO_2 films and powders by Raman spectroscopy / A. Naumenko, Yu. Gnatiuk, N. Smirnova, A. Eremenko // Thin Solid Films. – 2012 – Vol.520, №14. – P.4541–4546.
177. Фотокаталітичні властивості мезопористих плівок TiO_2/ZrO_2 в реакціях газофазного окиснення спиртів / Ю.І. Гнатюк, В.І. Яцьків, Н.П. Смирнова та ін. // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т.41, №6. – С.354–359.
178. Кобаса І.М. Каталітичні та електрофізичні властивості системи HfO_2-TiO_2 / І.М. Кобаса // Укр. хім. журн. – 2003. – Т.69, №12. – С.95–98.
179. Кобаса И.М. Материалы на основе V_2O_5–TiO_2 / И.М. Кобаса // Химия и хим. технология. – 2001. – Т.44. – Вып.4. – С.121–124.
180. Visible-light-active titanium oxide photocatalyst realised by an oxygen-deficient structure and by nitrogen doping / T. Ihara, M. Miyoshi, Y. Iriyama [et all.] // Appl. Catal., B. – 2003. – Vol.42, №4. – P.403–409.
181. Abdullah M. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide / M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol.94, №17. – P.6820–6825.
182. High visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped titania prepared from layered titania/isostearate

nanocomposite / T. Masumoto, N. Iyi, Yo Kaneko [et all.] // Catal. Today. – 2007. – Vol.120, №1-2. – P.226–232.
183. Boron and nitrogen co-doped titania with enhanced visible-light photocatalytic activity for hydrogen evolution / Y. Li, G. Ma, Sh. Peng [et all.] // Appl. Surf. Sci. – 2008. – Vol.254, №21. – P.6831–6836.
184. Strategies of making TiO_2 and ZnO visible light active / S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol.170, №2-3. – P.560−569.
185. Photocatalytic activation of TiO_2 under visible light using Acid Red 44 / J. Moon, C.Y. Yun, K.W. Chung [et all.] // Catal. Today. – 2003. – Vol.87, №1-4. – P.77−86.
186. Kaur S. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized TiO_2 / S. Kaur, V. Singh // Ultrason. Sonochem. – 2007. – Vol.14, №5. – P.531−537.
187. Kalyanasundaram K. Applications of functionalized transition metalcomplexes in photonic and optoelectronic devices / K. Kalyanasundaram, M. Gratzel // Coord. Chem. Rev. – 1998. – Vol.77. – P.347–414.
188. A coumarin-derivative dye sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cell having a high solar-energy conversion efficiency up to 5.6 % / K. Hara, K. Sayama, Y. Ohga [et all.] // Chem. Commun. – 2001. – №6. – P.569–570.
189. High efficiency of dye-sensitized solar cells based on metal-free indoline dyes / T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida // J. Am. Chem. Soc. – 2004. – Vol.126, №39. – P.12218–12219.
190. High efficiency organic-dye-sensitized solar cells controlled by nanocrystalline-TiO_2 electrode thickness / S. Ito, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker [et all.] // Adv. Mater. – 2006. – Vol.18, №9. – P.1202–1205.
191. Smestad G.P. Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye–sensitized nanocrystalline energy converter / G.P. Smestad, M. Gratzel. // J. Chem. Educ. – 1998. – Vol.75, №6. – P.752–756.
192. Conversion of light to electricity by cis-X_2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer

sensitizers (X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, and SCN^-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes / M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio [et all.] // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol.115, №14. – P.6382– 6390.
193. Киприанов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений. – К. : Наук. Думка, 1975. – 190 с.
194. Ehret A. Spectral sensitization of TiO_2 nanocrystalline electrodes with aggregated cyanine dyes / A. Ehret, L. Stuhl, M.T. Spitler // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol.105, №41. – P.9960–9965.
195. Lenhard J. R. Effects of J-aggregation on the redox levels of a cyanine dye / J.R. Lenhard, B.R. Hein // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol.100, №43. – P.17287–17296.
196. Studies of the adsorption process of Ru complexes in nanoporous ZnO electrodes / K. Keis, J. Lindgren, S.E. Lindquest, A. Hagfeldt // Langmuir. – 2000. – Vol.16, №10. – P.4688–4694.
197. Remarkable enhancement of photocurrent generation by ITO electrodes modified with a self-assembled monolayer of porphyrin / Y. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura [et all.] // Chem. Commun. – 2000. – Vol.19. – P.1921–1922.
198. Chain length effect on the structure and photoelectrochemical properties of self-assembled monolayers of porphyrins on gold electrodes / H. Imahori, H. Norieda, Y. Nishimura [et all.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol.104, №6. – P.1253–1260.
199. Choudhury B. Effects of molecular organization on photophysical behavior. 2. Photoelectrochemical and photocurrent quantum yield studies of the Langmuir−Blodgett monolayers of some surfactant porphyrins / B. Choudhury, A.C. Weedon, J.R. Bolton // Langmuir. – 1998. – Vol.14, №21. – P.6199–6206.
200. Xie Y. Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system / Y. Xie, C. Yuan, X. Li // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2005. – Vol.252, №1. – P.87–94.

201. Tolmachev A.I., Slominskii Yu. L., Ishchenko A.A. New cyanine dye absorbing in the NIR region – In book: "New Infrared Dyes for High Technology Application" NATO ASI Series.3 High Technology / Eds. S.Daehne, U.Resh-Genger and O.S. Wolfbeis. – Dordrecht-Boston-London: Kluwer Academic Publishers, 1998. – Vol.52. – P.385–415.
202. Asok K.J. Solar cells based on dyes / K.J. Asok // J. Photochem. Photobiol., A. – 2000. – Vol.132, №1-2. – P.1–17.
203. Spanggaard H. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics / H. Spanggaard, F.C. Krebs // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2004. – Vol.83, №2-3. – P.125–146.
204. Chen Z. Organic D-π-A dyes for dye-sensitized solar cell / Z. Chen, F. Li, C. Huang. // Curr. Org. Chem. – 2007. – Vol.11, №14. – P.1241–1258.
205. 2,3-disubstituted thiophene-based organic dyes for solar cells / K.R.J. Thomas, Y.C. Hsu, J.T. Lin [et all.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol.20, №5. – P.1830–1840.
206. Performance enhancement by blending merocyanine photosensitizer in TiO_2/polythiophen solid-state solar cells / K. Takahashi, T. Nakanishi, T. Yamaguchi [et all.] // Chem. Lett. – 2005. – Vol.34, №5. – P.714–715.
207. Design of an organic chromophore for p-type dye-sensitized solar cells / P. Qin, H. Zhu, T. Edvinsson [et all.] // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – Vol.130, №27. – P.8570–8571.
208. Dye-sensitized nanocrystalline TiO_2 solar cells based on novel coumarin dyes / K. Hara, Y. Tachibana, Y. Ohga [et all.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2003. – Vol.77. – P.89–103.
209. The use of indoline dyes in a zinc oxide dye-sensitized solar cell / M. Matsui, A. Ito, M. Kotani [et all.] // Dyes and Pigments. – 2009. – Vol.80, №2. – P.233–238.
210. Abe R. Efficient hydrogen evolution from aqueous mixture of I^- and acetonitrile using a merocyanine dye-sensitized Pt/TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation / R.

Abe, K. Sayama, H. Arakawa // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol.362, №5–6. – P.441–444.
211. Surface properties and photocatalytic activity of nanostructorial films / V.I. Yatskiv, I.S. Petrik, N.P. Smirnova [et all.] // Funct. Mater. – 2004. – Vol.11. – P.776–781.
212. Мазуркевич Я.С. Способ определения пригодности TiO_2 для адитивного метода производства печатних плат / Я.С. Мазуркевич, И.М. Кобаса, Н.И. Зозуля // Обмен опитом в радиопромишленности. – 1985, № 5. – С.62–63.
213. Xu Z. Dynamical properties of iodine release in potassium iodide solution under combination of ultrasound and light irradiations / Z. Xu, C.Y. Ma, J.Y. Xu, X.J. Liu // Ultrason. Sonochem. – 2009. – Vol.16. – P.475–480.
214. Spectroscopy in Heterogenous Catalysis / W.N. Delgass, C.L. Haller, R. Kellerman, J.H. Lunsford // Academic Press N.Y., San Francisco, London, 1979. – 341 p.
215. Крюков А.И. Энергетика электронных процессов в полупроводниковых фотокаталитических системах / А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2000. – Т.36, №2. – С.69–89.
216. Делимарский Ю.К. Полярография на твердых электродах / Ю.К. Делимарский, Е.М. Скобец. – К. : Техніка, 1970. – 220 с.
217. Электрохимия органических соединений / А.П. Томилов, С.Г. Майрановский, М.Я. Фиошин, В.А. Смирнов – Л. : Химия, 1968. – 592 с.
218. Hamann C. Electrochemistry / C. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich. – John Wiley & Sons, 1998. – 437 p.
219. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А.А. Ищенко. – Киев : Наукова думка, 1994. – 232 с.
220. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / А. А. Ищенко // Успехи химии. – 1991. – Т.60, №8. – С.1708–1743.
221. On the use of cyanine dyes as low-bandgap materials in bulk heterojunction photovoltaic devices / F.A. Castro, A.

Faes, T. Geiger [et all.] // Synth. Met. – 2006. – Vol.156, №14-15. – P.973–978.
222. Photosensitization of a porous TiO_2 electrode with merocyanine dyes containing a carboxyl group and a long alkyl chain / K. Sayama, K. Hara, N. Mori [et all.] // Chem. Commun. – 2000. – №13. – P.1173–1174.
223. Recent developments in molecule-based organic materials for dye-sensitized solar cells / Y.-S. Yen, H.-H. Chou, Y.-C. Chen [et all.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol.22, №18. – P.8734–8747.
224. Cyanines during the 1990s: A Review / A. Mishra, R.K. Behera, P.K. Behera [et all.] // Chem. Rev. – 2000. – Vol.100. – P.1973−2011.
225. Василенко Н.П. Влияние замистителей на окраску несимметричных красителей ряда бенз[c, d]индола / Н.П. Василенко, Ф.А. Михайленко // Укр. хим. журнал. – 1986. – Т.52, №4. – С.401–405.
226. Толмачев А.И. Пирилоцианины. 5. Несимметричные 2,6-дифенилзамещенные пирило-, тиопирило- и селенопирилоцианины / А.И. Толмачев, А.М. Кудинова, Н.А. Деревянко // Химия гетероцикл. соединений. – 1974. – №1. – С.53–57.
227. Джеймс Т. Теория фотографического процесса. – Л. : Химия, 1980. – 672с.
228. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
229. Мейсон С.Ф. Цвет и электронное состояние органических молекул // Химия синтетических красителей / Под ред. К. Венкатарамана. – Л. : Химия, 1974. – Т.3. – С.1817–1869.
230. Walla P.J. Modern Biophysical Chemistry. Detection and Analysis of Biomolecules. – Wiley-VCH. : Weinheim, 2009. – 301p.
231. Sato T. Preparation and luminescence properties of the J aggregate of cyanine dyes at the phospholipid vesicle surface / T. Sato, Y. Yonezawa, H. Hada // J. Phys. Chem. – 1989. – Vol.93, №1. – P.14–16.

232. Сенсибилизация сульфида кадмия цианиновыми красителями в фотокаталитических процессах получения водорода / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа и др. // Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т.31, №6. – С.370–374.
233. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов / А.С. Давыдов. – М. : Наука, 1968. – 296 с.
234. Ishchenko A.A. Electronic structure and fluorescent properties of malononitrile-based merocyanines with positive and negative solvatochromism / A.A. Ishchenko, A.V. Kulinich, S.L. Bondarev, V.N. Knyukshto // Opt. Spectrosc. – 2008. – Vol.104, №1. – P.57–68.
235. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [et all.] //J. Photochem. Photobiol. A. – 2008. – Vol.197, №1. – P.40–49.
236. Симон Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы: Пер. с англ. / Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре. — М. : Мир, 1988. – 344 с.
237. Пржонская О.В. Структура молекул полиметиновых красителей и их генерационные свойства / О.В. Пржонская, Е.А. Тихонов // Оптика и спектроскопия. – 1978. – Т.44, № 3. – С.480-485.
238. Hamer F.M. The cyanine dyes and related compounds / F.M. Hamer. – London : Interscience, 1964. – 102 p.
239. Bach G. In Rodd's chemistry of carbon compounds / G. Bach, S. Daehne. – Vol.IVB. (Ed. M. Sainsbury). Elsevier, Amsterdam. – 1997. – Ch.15. – P.383.
240. Characterization of nonlinear optical parameters of polymethine dyes / R.A. Ganeev, R.I. Tugushev, A.A. Ishchenko [et all.] // Appl. Phys. B. – 2003. – Vol.76, №6. – P.683–686.
241. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials / A.A. Ishchenko // Pure Appl. Chem. – 2008. – Vol.80, №7. – P.1525–1538.

242. Ishchenko A.A. Molecular engineering of dye-doped polymers for optoelectronics / A.A. Ishchenko // Polym. Adv. Technol. – 2002. – Vol.13, №10-12. – P.744–752.
243. Merocyanine aggregation in mesoporous networks / F. Nüesch, J.E. Moser, V. Shklover, M. Grätzel // J. Am. Chem. Soc. – 1996. – Vol.118, №23. – P.5420–5431.
244. Kock Y.L. Organic photoconductive materials: recent trends and developments / Y.L. Kock // Chem. Rev. – 1993. – Vol.93, №1. – P.449–486.
245. 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 // Теоретич и эксп химия. – 1994. – Т.30, №4. – С.175–191.
246. Hagfeldt A. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems / A. Hagfeldt, M. Gratzel // Chem. Rev. – 1995. – Vol.95, №1. – P.49–68.
247. Ferrere S. Dye sensitization of nanocrystalline tin oxide by perylene derivatives / S. Ferrere, A. Zaban, B.A. Gregg // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol.101, №23. – P.4490–4493.
248. Study on squarylium cyanine dyes for photoelectric conversion / W. Zhao, Y.J. Hou, X.S. Wang [et all.] // Sol. Energy Mater Sol. Cells. – 1999. – Vol.58, №2. – P.173–183.
249. Photoelectric conversion properties of nanocrystalline TiO_2 electrodes sensitized with hemicyanine derivatives / Z.-S. Wang, F.-Y. Li, C.-H. Huang [et all.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol.104, №41. – P.9676–9682.
250. Ultrafast electron injection: Implications for a photoelectrochemical cell utilizing an anthocyanin dye-sensitized TiO_2 nanocrystalline electrode / N.J. Cherepy, G.P. Stemstad, M. Gratzel, J.Z. Zhang // J. Phys. Chem. B. – 1997. – Vol.101, №45. – P.9342–9351.
251. Jayaweera P.M. Nano-porous TiO_2 photovoltaic cells sensitized with metallochromic triphenylmethane dyes: [n-TiO_2/triphenylmethane dye/p-I^-/I_3^- (or CuI)] / P.M. Jayaweera, A.R. Kumarasinghe, K. Tennakone // J.

Photochem. Photobiol. A. – 1999. – Vol.126, №1-3. – P.111–115.
252. The role of surface states in the ultrafast photoinduced electron transfer from sensitizing dye molecules to semiconductor colloids / R. Huber, S. Sporlein, J.E. Moser [et all.] // J. Phys. Chem. B. – 2000. – Vol.104, №38. – P.8995–9003.
253. Femtosecond electron-transfer dynamics at a sensitizing dye−semiconductor (TiO_2) interface / J.M. Rehm, G.L. McLendon, Y. Nagasawa [et all.] // J. Phys. Chem. – 1996. – Vol.100, №23. – P.9577–9578.
254. Photosensitization of nanoporous TiO_2 electrodes with InP quantum dots / A. Zaban, O.I. Micic, B.A. Gregg, A.J. Nozik // Langmuir. – 1998. – Vol.14, №12. – P.3153–3156.
255. Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole / J.L. Bredas, R. Silbey, D.S. Boudreaux, R.R. Chance // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – Vol.105, №22. – P.6555–6559.
256. Xu Y. The absolute energy position of conduction and valence bands of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M.A.A. Schoonen // Am. Mineral. – 2000. – Vol.85, №3-4. – P.543–556.
257. Factors controlling the electrochemical potential window for diamond electrodes in non-aqueous electrolytes / M. Yoshimura, K. Honda, T. Kondo [et all.] // Diamond Relat. Mat. – 2002. – Vol.11, №1. – P.67–74.
258. Gritzner G. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents / G. Gritzner, J. Kuta // Pure Appl. Chem. – 1984. – Vol.56, №4. – P.461–466.
259. Trasatti S. The absolute electrode potential: an explanatory note (Recommendations 1986) / S. Trasatti // Pure Appl. Chem. – 1986. – Vol.58, №7. – P.955–966.
260. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – 2е изд., испр. и перераб. – М. : Химия, Колос, 2006. – 672 с.: ил. – (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

261. Kobasa I.M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cianine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I.M. Kobasa // Funct. Mater. – 2003. – Vol.10, №2. – P.276–280.
262. Кобаса И.М. Фотокаталитические свойства гетероструктур диоксида титана с цианиновым красителем и полиэпоксипропилкарбазолом / И.М. Кобаса // Теорет. и эксперим. химия. – 2003. – Т.39, №1. – С.46–49.
263. Kobasa I.M. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cianine pigment with two conjugated chromophores / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva // Pol. J. Chem. – 2008. – Vol.82. – P.1639–1648.
264. Kamat P.V. Photoelectrochemistry in colloidal systems: Interfacial electron transfer between colloidal TiO_2 and thionine in acetonitrile / P.V. Kamat // J. Photochem. – 1985. – Vol.28, №4. –P.513–524.
265. Patrick B. Photosensitization of large band gap semiconductors: charge injection from triplet excited thionine in ZnO colloids / B. Patrick, P.V. Kamat // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol.96, №3. – P.1423–1428.
266. Halman M. Photoreduction of carbon dioxide and water into formaldehyde and methanol on semiconductor materials / M. Halman, B. Aurian-Blajeni // Solar Energy. – 1980 – Vol.25, №2. – P.165–170.
267. Kansal S.K. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud // J. Hazard. Mater. – 2007. – Vol.141, №3. – P.581–590.
268. Spectroelectrochemical Investigation of Double-Walled Tubular J-Aggregates of Amphiphilic Cyanine Dyes / J.L. Lyon, D.M. Eisele, S. Kirstein [et all.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol.112, № 4. – P.1260-1268.
269. 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.

270. Шёнберг А. Препаративная органическая фотохимия / А. Шёнберг. – М. : Иностранная л-ра, 1963. – 443 с.
271. Reactive up take of ozone on solid potassium iodide / M. A. Brown, J.T. Newberg, M.J. Krisch [et all.] // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol.112, №14. – P.5520–5525.
272. Schllowitz A.M. State-specific production of electronically excited potassium atoms in the ultraviolet photolysis of KI / A.M. Schllowitz, J.R. Wlesenfeld // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol.87, №12. – P.2194–2198.
273. Sonolytic photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions / C. Berberidou, I. Poulios, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos// App. Catal., B. – 2007. – Vol.74, №1-2. – P.63–72.
274. Coxon J.M. Organic photochemistry / J.M. Coxon, B. Halton. – London. : Cambridge University Press, 1974. – 196 p.
275. Сонячні елементи на основі сенсибілізованих барвниками напівпровідників (огляд) / Б.К. Остафійчук, І.Ф. Миронюк, В.О. Коцюбинський, В.Д. Глуханюк та ін. // Фіз. і хім. тв. тіла. – 2008. – Т.9, №1. – С.11–18.
276. Charge Separation in Nanostructured TiO_2 Materials for Photocatalytic and Photovoltaic Applications / H. He, Ch. Lui, K. D. Dubois [et all.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – Vol.51. – P.11841−11849.
277. Electron energy factors in photocatalytic methylviologen reduction in the presence of semiconductor nanocrystals / O.L. Stroyuk, O.Ye. Rayevska, A.V. Kozytskiy, S.Ya. Kuchmiy // J. Photochem. Photobiol. A. – 2010. – Vol.210, №2-3. – P.209–214.
278. Давиденко Н.А. Фотоника молекулярных полупроводниковых композитов на основе органических красителей / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, Н.Г. Кувшинский. – Киев. : Наук. думка, 2005. – 296 с.
279. Толмачев А.И. Пирилоцианины. 7. Ксантило-, тиоксантило- и селеноксантилоцианины / А.И.

Толмачев, Н.А. Деревянко, М.А. Кудинова // Химия гетероцикл. соединений. – 1975, № 5. – С.617–622.
280. Kobasa I. TiO_2/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – Influence of the structural composition on the photocatalytic activity / I. Kobasa, I. Kondratyeva, L. Odosiy // Can. J. Chem. – 2010. – Vol.88, №7. – P.659–666.
281. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей / А.Н. Теренин. – Л. : Наука, 1967. – 616 с.
282. Коган И.М. Химия красителей / И.М. Коган. – М. : Госкомиздат, 1956. – 388 с.
283. Чибисов А.К., Славнова Т.Д., Гёрнер Х. Самосборка молекул полиметиновых красителей в растворах. Кинетический аспект агрегации // Рос. нанотехнологии. – 2008. – Т.3, №1-2. – С.26–41.
284. Kamat P.V. Thermophotoelectrochemical cells for solar energy conversion / P.V. Kamat, M.D. Karkhanavala, P.N. Moorthy // Solar Energy. – 1978. – Vol.20, №2. – P.171–173.
285. Строюк А.Л. Нанофотокатализ: физико-химические аспекты формирования коллоидных полупроводниковых фотокатализаторов / А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып.15. – С.215-245.
286. Шалкаускас М., Вяшкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л. : Химия, 1985. – 143 с.
287. Marcus R.A. Theory of exothermic electron transfer reactions / R.A. Marcus P. Siders // J. Phys.Chem. – 1982. – Vol.86, №5. – P.622–630.
288. Кобаса І.М., Кондратьєва І.В. Фотокаталітична активність гетероструктур TiO_2 й CdS з бісхіноціаніновими барвниками // Наук. Вісник ЧНУ.-Вип.453: Хімія. – Збірник наукових праць. – Чернівці. – Рута. – 2009. – С.81–85.
289. Kobasa I. Spectral and photocatalytic properties of heterostructures with bisquinocyanine dye and ZnO, ZrO_2 and SiO_2 / I. Kobasa, I. Kondratyeva, N. Husyak // Funct. Mater. Lett. – 2010. – Vol.3, №4. – P.233–236.

290. Gusiak N. Organic dye sensitisers for solar cells and semiconductor photocatalysts – a method for suitability evaluation explained / N. Gusiak, I. Kobasa, S.S. Kurek. // Czasopismo Techniczne. Politechnika Krakowska. – 2-Ch/2011. – Vol.108, №20. – P.59–73.
291. Symmetric anionic polymethine dyes derived from bis(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl) 4,5-dinitro-9*H*-fluorene-2,7-disulfonate: synthesis and spectral properties / I.V. Kurdyukova, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, D.D. Mysyk // Rus. Chem. Bull. – 2014. – Vol.63, №3. P.701–706.
292. N.A. Davidenko, A.A. Ishchenko, N.G. Kuvshinskii, Photonics of the Molecular Semiconducting Composites Based on Organic Compounds (Naukova Dumka, Kiev, 2005), 249 p.
293. Kiprianov A.I., Color and Structure of Cyanine Dyes (Naukova Dumka, Kiev, 1979), 217 p.
294. Kobasa I. Photocatalytic reduction of methelene blue on the heterostructural based on titanium dioxide with bisqinocyanine pigment // I. Kobasa, N. Husyak, S. Gutt // J. Food and Environ. Safety of the Suceava Univer. Food Engin. – 2011, №4. – P.7–12.
295. Кобаса І.М. Гетероструктури на основі ZnO, ZrO_2, Al_2O_3 та SiO_2, сенсибілізовані бісхіноціаніновими барвниками та їх спектральні та фотокаталітичні властивості / І.М. Кобаса, І.В. Кондратьєва, Н.Б. Гусяк // Наук. вісник ЧНУ. – Вип.526: Хімія. – Збірник наукових праць. – Чернівці. – Чернівецький національний університет. – 2010. – С.67–72.
296. Кобаса І.М. Гетероструктури TiO_2 з поліметиновими барвниками як фотокаталізатори реакції відновлення метиленового блакитного / І.М. Кобаса, І.В. Кондратьєва, Н.Б. Гусяк // Наук. вісник ЧНУ. – Вип.640: Хімія. – Збірник наукових праць. – Чернівці. – Чернівецький національний університет. – 2013. – С.52–56.
297. Гусяк Н.Б. Вплив природи поліметинового барвника на фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі

діоксиду титану в реакції окиснення калій йодиду / Н.Б. Гусяк, І.М. Кобаса, С. Курек. // Наук. вісник ЧНУ. – Вип.658 : Хімія. – Чернівці, 2013. – С.52 – 58.
298. Кобаса І.М. Сенсибілізація перхлоратом 2 - [5-(1,3-дифеніл-1,3-дигідро-2(Н)-бензи-мідазол-2-іліден)пента-1,3-дієніл]-1,3 - дифеніл-3(Н)-бензмідазолію-1 діоксиду титана / І.М. Кобаса, Н.Б. Гусяк, Л.І. Одосій // Наук. вісник ЧНУ. – Вип.658: Хімія. – Чернівці, 2013. – С.77–82.
299. Кобаса И.М. Фотокаталитическое восстановление метиленового голубого формальдегидом в водной среде в присутствии диоксида титана, сенсибилизированного 4-[3-(2,6-дифенилпиран-4-илиден)-проп-1-ен-1-ил]-2,6-дифенилпираний тетрафторборатом / И.М. Кобаса, Н.Б. Гусяк, С. Курек // Теорет. и эксперим. химия. – 2013. – Т.49, №5. – С.290 – 294.
300. Husiak N.B. 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.
301. Gusiak N. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis: Verifying thermodynamic requirements for electron transfer / N. Gusiak, I. Kobasa, S.S. Kurek // Funct. mater. lett. – 2014. – Vol.7, №3. – P.157–160.
302. Гусяк Н.Б. Гетероструктури TiO_2 з поліметиновими барвниками різної будови: спектральні й електрохімічні характеристики та фотокаталітична активність в реакції окиснення калій йодиду / Н.Б. Гусяк // Науковий вісник Чернівецького університету. – Вип.683: Хімія. – Чернівці, 2013. – С.53-59.
303. Kobasa I., Ischenko O., Hysyak N. New light sensitive photocatalytic materials: heterostructures of titanium dioxide, polymethine dye and polyepoxycarbazole // XI International conf. on crystal chemistru of intermetallic compouds. – 30.06. – 2.07 2010. Lviv, Ukraine. – P.160.
304. Гусяк Н.Б., Кондратьева И.В., Кобаса И.М. Спектральные и фотокаталитические свойства гетероструктур цианинового красителя с ZnO, ZrO_2 and

SiO_2 // Матер. III Міжнар. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – Київ. – 2010. – С.59.

305. Кобаса І., Гусяк Н., Одосій Л. Фотокаталітичні властивості гетероструктур на основі TiO_2, поліметинового барвника і поліепоксипропілкарбазолу // 13-та наукова конференція „Львівські хімічні читання" – 2011. – 28.05-01.06.2011 р. – Збірник наукових праць. – С. Ф32.
306. Husyak N.B., Kobasa I.M., Kurek S., Ischenko O.O. Spectral and Electrochemical Properties of Heterostructures Based on TiO_2 and Polymethine Dye // XIIIth Ukrainian-Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications, simultaneously with 4th COMPOSITUM conference – Hybrid Nanocomposites and their Applications (September 11-14, 2012, Kyiv – Pushcha-Vodica, Ukraine). – P.34.
307. Husyak N.B., Kobasa I.M. Heterostructures of TiO_2 with Various Polimethine Dyes // Materials XIV international conf. Physics and technology of thin films and nanosystems. May, 20-25, 2013 year, Ivano-Frankivsk, Ukraine. – P.258.
308. Гусяк Н., Кобаса І. Фотокаталітичне окиснення калій йодиду в присутності TiO_2, сенсибілізованого поліметиновим барвником // Матер. XIV Наук. конф. „Львівські хімічні читання – 2013". – Львів 2013. – С.Ф30.
309. Гусяк Н., Кобаса І. Фотокаталітична активність TiO_2, сенсибілізованого 1,3,3-триметил-2[3-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)проп-1-еніл]-3Н-індоліум BF_4 // Тези доповідей V Всенаук. конф. студентів та аспірантів „Хімічні Каразінські читання – 2013". 22-25.04.2013. – Харків 2013. – С.235.
310. Husyak N., Kobasa I.. Spectral and Electrochemical Properties of Some Polymethine Dyes // VII International Scietific conf. in chemistry Kyiv-Toulouse. – 2-7 June 2013. – P.98.

311. Kobasa I., Hysyak N., Odosiy L. The heterostructures based on TiO_2 and a polymethine dye as new materials with extended light sensitivity range // XII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. – Lviv, Ukraine. – 22-26 september, 2013. – P. P-106.
312. Гусяк Н.Б., Одосій Л.І., Кобаса І.М. Фотокаталітичне окиснення КІ в присутності TiO_2, сенсибілізованого 2-[3-(2,6-дифеніл-4Н-піран-4-іліден)проп-1-ен-1-іл]-1,3,3-триметил-3Н-індолійборфторидом // XXIII Всеукраїнська Конференція з органічній хімії. – 2013. – 16-20 вересня 2013. – С. С-235.

ПОДЯКА

Автори висловлюють щиру подяку нашим колегам д.х.н., проф., член-кореспонденту НАН України Іщенко О.О. з Інституту органічної хімії НАН України за надані для дослідження барвники та к.х.н., доц. Куреку С.С. із Краківської політехніки імені Тадеуша Костюшки за можливість проведення електрохімічних досліджень.

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень, символів, скорочень і термінів..... 3
Передмова 4
РОЗДІЛ 1. Світлочутливі напівпровідникові матеріали
та шляхи підвищення ефективності їх дії
(Науково-теоретичні аспекти) 6
1.1. Характеристика фотокаталізу за участю
напівпровідникових матеріалів 6
1.2. Властивості титан(IV) оксиду та можливості використання
його у фотокаталітичних системах 11
1.3. Фактори, що впливають на величину фотокаталітичної
активності 20
1.3.1. Вплив робочих параметрів на швидкість
фотокаталітичної реакції 21
1.3.2. Характеристики фотокаталізатора, які визначають його
ефективність 23
1.4. Способи підвищення фотокаталітичної активності
титан(IV) оксиду 25
1.4.1. Структура та властивості носіїв 26
1.4.2. Способи одержання титан(IV) оксиду 27
1.4.3. Сенсибілізація TiO_2 та зміна його оптичних
властивостей 28
1.4.4. Введення іонів металів 28
1.4.5. Введення іонів неметалів 33
1.4.6. Сенсибілізація напівпровідника барвником 33
1.5. Підсумки розділу 1 39
РОЗДІЛ 2. Методологічні основи досліджень 42
РОЗДІЛ 3. Особливості структурних, оптичних,
електрохімічних і енергетичних параметрів поліметинових
барвників і можливості використання їх як
фотосенсибілізаторів TiO_2 49
3.1. Структурні та спектральні характеристики поліметинових
барвників 49
3.2. Особливості електрохімічних і енергетичних
характеристик барвників-сенсибілізаторів 65
3.2.1. Пояснення побудови енергетичних діаграм на основі
отриманих електрохімічних параметрів 67

3.2.2. Зворотність редокс-процесів, способи доведення можливості використання поліметинових барвників у світлочутливих системах 74
3.2.3. Прогнозування фотокаталітичної активності на основі електрохімічних і енергетичних характеристик 89
3.3. Підсумки розділу 3 94
РОЗДІЛ 4. Фотокаталіз і енергетика системи напівпровідник – барвник-сенсибілізатор у фотореакціях окиснення калій йодиду та відновлення метиленового блакитного 95
4.1. Спектральні характеристики гетероструктур титан(IV) оксиду – барвник-сенсибілізатор – полімерна плівка 95
4.2. Фотокаталітичні реакції за участю гетероструктур – П/Б/TiO_2 100
4.2.1. Ефективність ГС П/Б/TiO_2 в реакції окиснення калій йодиду 100
4.2.2. Залежності фотокаталітичної активності гетероструктур П/Б/TiO_2 від концентрації барвника-сенсибілізатора у реакції відновлення метиленового блакитного 113
4.3. Підсумки розділу 4 151
ЗАКЛЮЧЕННЯ 152
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 154

АНОТАЦІЯ

Розроблено методи одержання світлочутливих систем з розширеним спектральним діапазоном шляхом створення гетероструктур діоксиду титану з поліметиновими барвниками, здатних ефективно виконувати функції фотокаталізаторів окисно-відновних реакцій. Досліджено спектральні, електрохімічні та енергетичні характеристики поліметинових барвників. Зроблено висновки щодо ефективності використання даних барвників як сенсибілізаторів діоксиду титану та створення світлочутливих гетероструктур. Методом циклічної вольтамперометрії визначено їх потенціали окиснення та відновлення, здійснена перевірка зворотності досліджуваних електродних процесів та показано, що ряд барвників з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для створення високоефективних фотокаталітичних систем. Проаналізовано особливості сенсибілізуючої здатності поліметинових барвників, запропоновано механізм фотокаталітичної дії й одержано його підтвердження під час дослідження реакцій окиснення калій йодиду та відновлення метиленового блакитного в системах з гетероструктурами різного якісного і кількісного складу.

SUMMARY

New approaches and methods of synthesis of the light sensitive systems with extended spectral range through designing of the heterostructures of titanium dioxide and polymethine dyes have been investigated. Such systems can effectively photocatalyse some redox processes. Some spectral, electrochemical and energy characteristics of the polymethine dyes were determined and their reduction and oxidation potentials were found using the cycle voltammetry method. Besides, all electrode potentials were checked for their reversibility and many dyes were found suitable for production of the highly effective photocatalytic systems. Special features of the polymethine dyes sensitizing activity have been analyzed and a mechanism of their photocatalytic action was proposed. This mechanism was tested and approved using the reaction of potassium iodide oxidation and methylene blue reduction in the systems with various heterostructures.

Наукове видання

Кобаса Ігор Михайлович,
Гусяк Наталія Богданівна

Гетероструктури титан(IV) оксиду з поліметиновими барвниками як фотокаталізатори редокс перетворень

Монографія

Літературний редактор ***Лупул О.В.***

Технічний редактор ***Чораєва Г.К.***

Дизайн обкладинки ***Гусяк Н.Б.***

Підписано до друку 02.12.2019. Формат 60 х 84/16.
Папір офсетний. Друк різографічний. Ум.-друк. арк. 16,0.
Обл.-вид. арк. 17,3. Тираж 50. Зам. 1010.
Видавництво та друкарня Чернівецького національного університету
58002, Чернівці, вул. Коцюбинського, 2

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №891 від 08.04.2002 р.