

© Кобаса І.М.¹, Кондратьєва І.В.¹, Панімарчук О.І.², 2016

¹Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

²Буковинський державний медичний університет

ФОТОКАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ГЕТЕРОСТРУКТУР TiO_2 З ПОЛІМЕТИНОВИМ БАРВНИКОМ

Одержано нові світлочутливі гетероструктури на основі титан(IV) оксиду і мероціанінових барвників. Установлено вплив структури барвників на їх спектральні й електрохімічні характеристики. Методом циклічної вольт-амперометрії визначено потенціали окиснення та відновлення, розраховані значення енергетичних рівнів НОМО і LUMO, зроблено прогноз щодо можливості використання досліджуваних барвників як сенсibilізаторів титан(IV) оксиду. Визначена фотокаталітична активність гетероструктур полімер/барвник/ TiO_2 в реакції відновлення метиленового блакитного до лейкоформи від концентрації барвника та умов опромінення.

Ключові слова: сенсibilізація, гетероструктура, титан(IV) оксид, мероціаніновий барвник, фотокаталітична активність.

Вступ

Серед фізико-хімічних підходів до створення високоефективних фотокаталізаторів з розширеним діапазоном світлочутливості важливе місце посідають методи сенсibilізації напівпровідників барвниками. Розглядаючи дослідження сенсibilізації напівпровідникових фотокаталізаторів, виконані останнім часом, можна відзначити наступне. В більшості випадків роботи спрямовані на створення сонячних комірок для прямої конверсії енергії світла в електричний струм [1-4], а пошук можливостей сенсibilізації процесів одержання хімічних продуктів та знешкодження токсичних забруднень проводився рідше [5]. Найчастіше всього об'єктами дослідження було обрано сенсibilізовані нанорозмірні напівпровідники, а саме, TiO_2 й нанокристалічні плівки [1, 2], а в останній час системи на основі титан(IV) оксиду, перовскіту [3, 4] і барвника-сенсibilізатора [6-10]. Варто відзначити, що вже створені редокс-системи із задовільною ефективністю конверсії фотонів в електрони, описані демонстраційні моделі, проведено узагальнення результатів. Однак, дослідження, які стосуються підвищення ефективності використання сонячної енергії та поліпшення характеристик фотокаталізаторів проводяться постійно, і при всіх згаданих вище успіхах низка аспектів дизайну фотокаталізаторів все ще потребує з'ясування.

Видається перспективним, започаткований в [11], підхід до формування структурно організованих фотокаталітичних блоків – мікрочастинок напівпровідникових фотокаталізаторів з нанесеним барвником-сенсibilіза-

тором, який закріплюється на поверхні плівкою електропровідного матеріалу. В таких гетероструктурах (ГС) завдяки тісному контакту між фотокаталізатором і сенсibilізатором усуваються кінетичні ускладнення, створюються умови для більш повного поглинання світла, виключається ефект внутрішньої світлофільтрації. Однак, 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 темних умовах, потребують доповнення знання про концентраційні залежності активності блоків, можливості використання в якості сенсibilізаторів барвників різних типів.

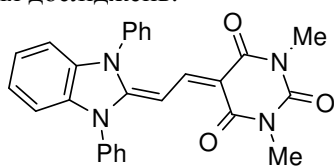
В даній роботі як сенсibilізатори, мабуть вперше, використано новостворені мероціанінові поліметинові барвники (ПБ), досліджено можливості використання їх як сенсibilізаторів титан(IV) оксиду та визначена фотокаталітична активність одержаних на їх основі світлочутливих гетероструктур у модельній реакції відновлення метиленового блакитного.

Методика експерименту

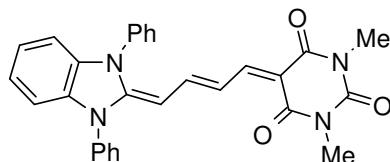
Для створення гетероструктур використано пірогенний титан(IV) оксид P25 (Degussa) з площею питомої поверхні $S_{\text{пит}} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$, мероціанінові поліметинові барвники **Б1–Б3** [12, 13] і полімер (П) поліепоксипропілкарбазол.

Барвники синтезовані працівниками відділу кольору та будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України під

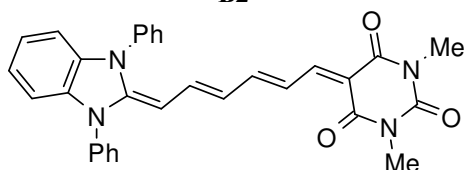
керівництвом проф. Іщенка О.О. та надані для проведення досліджень.



Б1



Б2



Б3

Гетероструктури, що складаються з барвника та напівпровідника (Б/TiO₂), готували шляхом обробки суспензії титан(IV) оксиду спиртовим розчином барвника при кімнатній температурі, після чого суміш залишали, даючи розчиннику випаруватися. Для того, щоб одержані матеріали можна було використати в середовищах, які добре розчиняють барвник, наприклад у спиртових, вони захищалися плівкою поліепоксипропілкарбазолу, яка наносилася із бензенових розчинів цього полімеру. Було встановлено, що при вмісті полімеру 0,02–0,2 мг/г, плівка повністю захищає барвник від вимивання із гетероструктури і не перешкоджає необхідній для здійснення фотокаталітичного процесу взаємодії розчинника та сполук, які в ньому знаходяться, з TiO₂ та адсорбованим на ньому барвником [14, 15] Спектри поглинання розчинів барвників були одержані на спектрофотометрі СФ-46.

Здатність одержаних гетероструктур виконувати функцію редокс-каталізаторів визначали за швидкістю відновлення метиленового блакитного (МБ) формальдегідом ($\omega = 38\%$), яка за відсутності ГС 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 розчину метиленового блакитного. Як джерело світла використали лампу ДРТ-1000 та лампу розжарювання потужністю 500 Вт. Питому

фотокаталітичну активність гетероструктур визначали згідно з методикою [16].

Електрохімічні вимірювання проведені за допомогою BAS 100B/W Electrochemical Workstation (Bioanalytical Systems) зі стандартною трьох-електродною коміркою в 0,1 М тетра-н-бутиламоній тетрафлуорборатному розчині [9]. Робочим електродом слугував скловуглець 1,6 мм діаметром (Mineral) та платинова дротина як допоміжний електрод. Всі потенціали виміряно в інертному середовищі та розраховано відносно хлорсрібного електроду порівняння (3 М NaCl). Вольтамограми реєстрували зі швидкістю розгортки потенціалу 100 мВ/с [10].

Результати та їх обговорення

Сенсibiliзуючі властивості мероціанінів відомі давно і знайшли практичне використання в електрохімії і фотокаталізі [13]. Сенсibiliзація напівпровідникових пористих електродів (TiO₂, In₂O₃) суттєво змінює їх потенціал, дозволяючи, наприклад, проводити електроліз води при більш низькій напрузі [17]. Мероціаніни перспективні також як матеріали з електролюмінісцентними властивостями, які зумовлені здатністю їх молекул як приймати, так і віддавати електрони, утворюючи відповідно аніон- і катіон-радикали. На основі досліджень фотолюмінесценції і вольт-амперних характеристик плівок мероціанінів їх електролюмінісцентні властивості пояснено рекомбінацією протилежно заряджених іонів-радикалів.

Електронну асиметрію мероціанінів, а саме, зміну електронної густини можна змінювати за рахунок вирівнювання донорності та акцепторності термінальних груп шляхом збільшення різниці електродонорності кінцевих гетерозалишків, а також подовженням поліметинового ланцюга. Такий підхід викликає рекордні дев'яці ≥ 500 нм і стоксові зсуви ≥ 400 нм. Це зумовлено поліен-поліметиновими релаксаціями електронної будови мероціанінових барвників за рахунок перебудови сольватної оболонки [13].

За рахунок модифікування хімічної будови мероціанінів шляхом зміни термінальних груп та довжини поліметинового ланцюга, можна впливати на фотофізичні, фотохімічні, електрофізичні властивості даних барвників. Зокрема властивість змінювати дипольний момент при збудженні та виражена сольватохімія дозволяє використовувати барвники такого типу як сенсibiliзатори різних фізико-

хімічних процесів [18]. Отже, дослідження впливу структури мероціанінових барвників на їх спектральні й електрохімічні характеристики – актуальна проблема, яка дозволить розробити підходи до синтезу нових ефективних сенсibilізаторів.

Для вивчення спектральних, електрохімічних та енергетичних характеристик обрано 3 мероціанінові барвники, які відрізняються довжиною поліметинового ланцюга, що суттєво впливає на їх спектрально-люмінесцентні властивості. Спектри поглинання розчинів барвників-сенсibilізаторів подані на рис. 1.

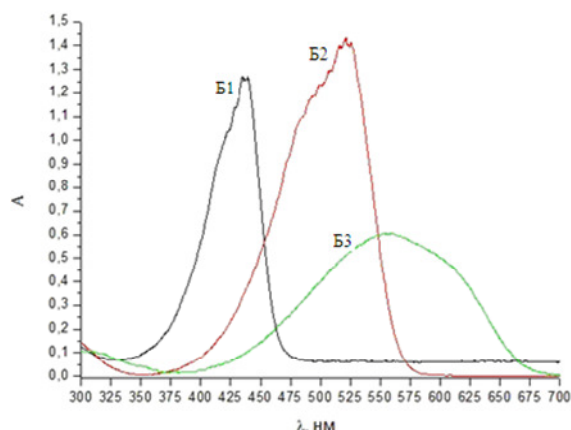


Рис. 1. Спектри поглинання мероціанінових барвників Б1–Б3 у метанольному розчині. Вміст барвника у розчині $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

Результати спектральних характеристик досліджуваних барвників (рис. 1) показують, що розташування їх максимумів поглинання суттєво залежить від довжини поліметинового ланцюга, які важливі для цілеспрямованого одержання ефективних сенсibilізаторів. Відомо [13], що для барвників, які мають більшу довжину поліметинового ланцюга втрачають енергію при електронному збудженні менші й розподіляються між великою кількістю π -зв'язків. Подовження поліметинового ланцюга – один із основних шляхів одержання глибоко забарвлених барвників, які матимуть практичне застосування як вискоєфективні сенсibilізатори. Установлено (рис. 1), що положення максимумів смуг поглинання для досліджуваних мероціанінових барвників Б1–Б3 розташовані при 437, 521 і 556 нм відповідно, тобто зі зростанням довжини поліметинового ланцюга на одну вініленову групу відбувається батохромний зсув на 84 і 35 нм.

Відомо, що створення вискоєфективних фотокаталітичних систем, таких, наприклад,

як гетероструктури напівпровідника з барвником-сенсibilізатором, суттєво залежить від відповідності електрохімічних й електрофізичних параметрів компонентів, при якому електронні процеси термодинамічно дозволені та характеризуються значною рушійною силою [19]. Крім того, на ефективність фотокаталітичної дії можуть впливати й інші фактори, зокрема, кінетичні, адсорбційні тощо.

При поглинанні фотону світла, барвник-сенсibilізатор переходить у збуджений стан. Відбувається перехід електрона з орбіталі ВЗМО (вища зайнята молекулярна орбіталь), яку часто називають НОМО, яка серед заповнених в основному стані має найбільшу енергію, на наступну за енергією орбіталі НВМО (найнижча вакантна молекулярна орбіталь) або (LUMO). Збуджені електрони можуть рекомбінувати або переходити на напівпровідник TiO₂ у зону провідності з подальшим транспортуванням у зовнішній струм (рис. 2).

Для того, щоб відбувся процес переносу електрона від сенсibilізатора у збудженому стані в зону провідності TiO₂, нижчий вільний рівень сенсibilізатора повинен бути розташований вище зони провідності напівпровідника [20]. В результаті цього на барвнику утворюються позитивно заряджені частинки, які трансформуються у редокс-медіатори. Окиснені медіатори повертаються до протидійного електрода, і в результаті цих процесів відбувається перетворення енергії світла в електричну енергію [21]. Очевидно, що для покращення роботи таких систем необхідно підбирати редокс-потенціали компонентів з певними характеристиками. Показано [22], що загальна схема механізму сенсibilізації складається з фотозбудження барвника, переносу електрона в зону провідності напівпровідника та регенерації барвника в основному стані шляхом акцептування в розчині електрону катіон-радикалом, який утворився на початковій стадії процесу.

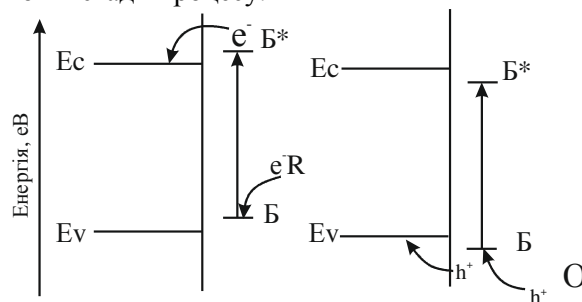


Рис. 2. Загальна схема енергетики фотокаталітичної системи

З метою з'ясування можливості використання досліджуваних мероціанінових барвників як сенсibilізаторів TiO₂, методом циклічної вольт-амперометрії визначено їх редокс-потенціали (рис. 3) та проведено перевірку електродних процесів на зворотність.

Установлено, що швидкість розгортки потенціалу не впливає на форму циклічних вольт-амперних кривих. Залежність струму піку від квадратного кореня швидкості розгортки потенціалу описується прямолінійною залежністю. Підтвердженням зворотності електродних процесів слугують також результати, одержані після комп'ютерної обробки циклічних вольт-амперограм при різних швидкостях розгортки потенціалу.

Проведено розрахунок енергетичних рівнів ПБ зі спектральних характеристик барвників та електрохімічних даних (табл. 1). Аналіз отриманих результатів вказує на деякі відхилення енергій LUMO-HOMO залежно від методу визначення та природи розчинника

для барвника. Значення енергій LUMO-HOMO, розраховані зі спектральних та електрохімічних даних, коливаються в діапазоні 0,56÷1,18 eV у метанольному розчині барвника та 0,23÷0,48 eV в ацетонітрильному розчині (табл. 1), що, імовірно, пов'язано з процесами іонізації молекул барвника під час фотозбудження [28]. Альтернативне трактування отриманих результатів полягає в тому, що електрон може бути перенесений не на LUMO, а на вищу або об'єднану орбіталь, або таку, яка визначена згідно з принципом Франка-Кондона, де він переходить на вищий вібраційний енергетичний рівень. Більш точні дані можна отримати зі спектрів флуорисценції. Зауважимо також, що вимірювання спектральних характеристик барвників проводилося в метанольному і ацетонітрильному розчинах, а електрохімічні показники отримували з додаванням електроліту, який сприяє міжмолекулярній взаємодії. Крім того, енергії сольватації для нейтральних та заряджених

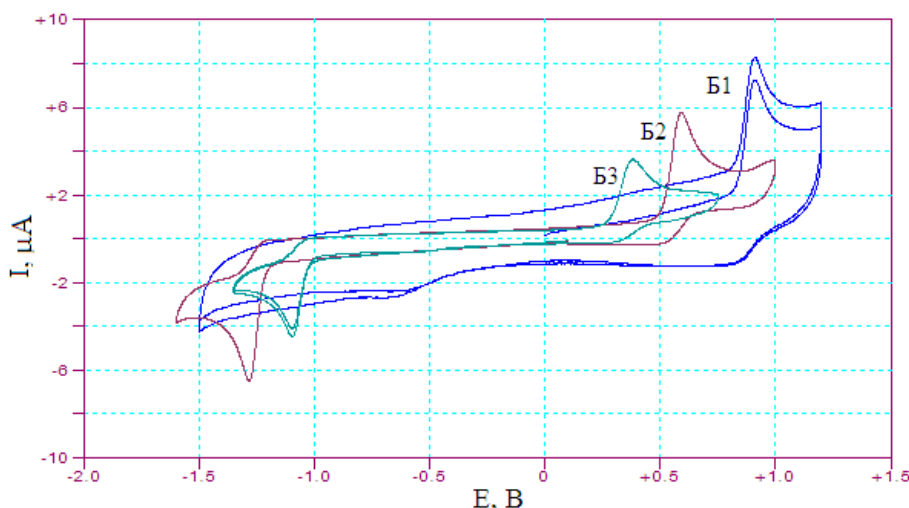


Рис. 3. Циклічні вольт-амперні криві для барвників Б1–Б3. Швидкість розгортки потенціалу – 100 В/с

Таблиця 1

Спектральні та електрохімічні результати (редокс-потенціали півхвилі) досліджуваних барвників у метанольних та ацетонітрильних розчинах. ΔE – різниця між енергією поглинання світла ($1240/h\nu$) та різницею між потенціалами відновлення й окиснення $e^-(E_{1/2 \text{ red}} - E_{1/2 \text{ ox}})$

Коди барвників	Спектральні дані		Електрохімічні дані (відносно станд. водн. е.)			Різниця ΔE , eV
	λ_{max} , нм	$h\nu$, eV	$E_{1/2 \text{ ox}}$, В	$E_{1/2 \text{ red}}$, В	$e(E_{1/2 \text{ red}} - E_{1/2 \text{ ox}})$, eV	
Б1	437 (443)	2,84 (2,80)	0,845 (0,794)	-0,814 (-1,771)	1,66 (2,57)	1,18 (0,23)
Б2	521 (537)	2,38 (2,32)	0,546 (0,447)	-1,275 (-1,413)	1,82 (1,86)	0,56 (0,46)
Б3	556 (663)	2,23 (1,87)	0,332 (0,223)	-1,085 (-1,164)	1,42 (1,39)	0,81 (0,48)

* У дужках наведені результати, одержані в ацетонітрильних розчинах барвника.

частинок відрізняються, особливо при наявності сторонніх іонів, які стабілізують заряджену частинку більше, ніж високо-полярнізовані молекули. Цей ефект також потрібно брати до уваги під час визначення придатності барвників як сенсibilізаторів [18].

Розраховано величини енергетичних рівнів НОМО та LUMO) досліджуваних мероціанінових барвників (табл. 2), які використано для розгляду процесів, що можуть виникати у розчинах і гетероструктурах при дії світла. Показано, що всі досліджувані барвники з огляду на їх значення потенціалів окиснення та відновлення можуть бути успішно використані для конструювання високоефективних фотокаталітичних систем. Підтвердження цьому – проведені дослідження з визначення фотокаталітичної активності гетероструктур в реакції відновлення метиленового блакитного до лейкоформи.

Таблиця 2
Значення енергетичних рівнів НОМО та LUMO поліметинових барвників

Барвники	E _{НОМО} , eV	E _{LUMO} , eV	E _g , eV
Б1	-5,28 (-5,23)	-3,62 (-2,67)	1,66 (2,57)
Б2	-4,98 (-4,88)	-3,16 (-3,02)	1,82 (1,86)
Б3	-4,77 (-4,66)	-3,35 (-3,27)	1,42 (1,39)

* У дужках наведені результати розрахунків, одержані в ацетонітрильних розчинах барвника.

Вивчення впливу гетероструктур на процес фотовідновлення МБ показало, що вони поведуться по-різному залежно від того, світло якої спектральної ділянки використовується для фотозбудження. Під час опромінення реакційної суміші видимим світлом останнє поглинається як барвником-сенсibilізатором, що входить до складу гетероструктури, так і МБ, який знаходиться в розчині. Процес відновлення МБ, який при цьому відбувається, – результат фотокаталітичної дії гетероструктур. Дослідження показало, що при опроміненні видимим світлом розчину, який не містить ГС реакція практично не перебігає (табл. 3, дослід 1). Як видно з даних табл. 3, у системі, що містить гетероструктури зі збільшенням у них вмісту барвника фотокаталітична активність спочатку зростає, а потім, досягнувши певної граничної величини, зменшується.

Таблиця 3
Залежність фотокаталітичної активності гетероструктур П/БЗ/TiO₂ від концентрації барвника під час опромінення їх світлом різних спектральних ділянок

№ з/п	Вміст барвника, мг/г	Фотокаталітична активність, мг/(мл·хв·м ²)	
		310 нм < λ < 400 нм	λ > 400 нм
1	0	1,6·10 ⁻¹	0
2	0,02	2,7·10 ⁻²	4,9·10 ⁻²
3	0,1	1,5·10 ⁻²	6,1·10 ⁻¹
4	0,2	1,1·10 ⁻²	8,8·10 ⁻¹
5	1,0	3,7·10 ⁻³	4,1·10 ⁻¹
6	2,0	2,0·10 ⁻³	7,5·10 ⁻³

Зовсім інша залежність активності від кількісного складу гетероструктури спостерігається, якщо їх опромінювати не видимим, а УФ-світлом, яке поглинається в основному, титан(IV) оксидом. Виявилось, що найвища фотокаталітична активність притаманна вихідному не модифікованому зразку (табл. 3, дослід 1), а при нанесенні барвника і збільшенні його вмісту вона монотонно спадає (табл. 3, досліді 2-6).

Висновки

Досліджено спектральні й електрохімічні властивості ряду мероціанінових барвників. Методом циклічної вольтамперометрії вперше проведено визначення їх потенціалів окиснення та відновлення, розраховано значення енергетичних рівнів НОМО і LUMO, зроблено прогноз щодо можливості використання їх як сенсibilізаторів TiO₂ та створення високоефективних редокс-систем. Визначена фотокаталітична активність ГС П/Б/TiO₂ та з'ясовано, що одержані гетероструктури – ефективні фотокаталізатори реакції відновлення метиленового блакитного при опроміненні видимим світлом.

Список літератури

1. 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.
2. Contribution of Aggregate States and Energetic Disorder to a Squaraine System Targeted for Organic Photovoltaic Devices / Ch. Zheng, A.R. Penmetch, B. Cona [et al.] // Langmuir. – 2015. – Vol.31. – P.7717–7726.

3. Strong Photocurrent Amplification in Perovskite Solar Cells with a Porous TiO₂ Blocking Layer under Reverse Bias / T. Moehl, J.H. Im, Y.H. Lee [et all.] // *Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol.5, №21. – P.3931–3936.
4. Improved environmental stability of organic lead trihalide perovskite-based photoactive-layers in the presence of mesoporous TiO₂ / F. T. F. O'Mahony, Y. H. Lee, C. Jellet [et all.] // *J. of Materials Chemistry A.* – 2015. – Vol.3, №14. – P.7219–7223.
5. Photocatalytic degradation of aromatic pollutants / Y. Li, B.Wen, W.H. Ma [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 46. – P.5093–5099.
6. Photosensitization of titanium dioxide with 4'-dimethylaminoflavonol / I. Kondratyeva, Ł. Orzeł, I. Kobasa [at all.] // *Materials science in semiconductor processing.* – 2016. – Vol.42, Part 1. – P.62–65.
7. Electrochemical and energetic characteristics of new dye-sensitizers for photovoltaic cells / I.M. Kobasa, L.I. Odosiy, I.V. Kurdyukova [at all.] // *Functional materials letters.* – 2015. – Vol.8, №6. – P.1550067-1–1550067-5.
8. Kobasa I.M., Gussyak N.B., Odosiy L.I. Titanium dioxide sensitization with a biscyanine dye in the photocatalytic reduction of methylene blue // *Kinetics and Catalysis.* – 2015. – Vol.56, №2. – P.166–171.
9. Nataliia B. Husiak, Igor M. Kobasa, Stefan S. Kurek. New dyes for dye-sensitized solar cells and photocatalysis. Verifying thermodynamic requirements for electron transfer // *Functional Materials Letters.* – 2014. – Vol.7, №3. – P.1450030-1–1450030-4.
10. Kobasa I.M., Gusiak N.B., Kurek S.S. Photocatalytic Reduction of Methylene Blue by Formaldehyde in the aqueous medium in Presence of Titanium Dioxide Sensitized with 4-[3-(2,6-diphenylpyran-4-ilyden)-prop-1-en-1-yl]-2,6-diphenylpyranium borofluoride // *Theoret. and experim. chem.* – 2013. – Vol.49, №5. – P.304–309.
11. Сенсibiliзація сульфида кадмія цианіновими красителями в фотокаталітичних процесах отримання водороду. / С.Я. Кучмий, А.В. Коржак, Н.Ф. Губа [и другие] // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1995. – Т. 31, № 6. – С.370–374.
12. Structure and fluorescent properties of merocyanines based on N,N-diethylthiobarbituric acid / A.V. Kulinich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko [et al.] // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – Issue 1, № 197. – P.40–49.
13. Кулинич А.В., Ищенко А.А. Мероциановые красители: синтез, строение, свойства, применение // *Успехи химии.* – 2009. – Т. 78, №2. – С.151–175.
14. Kobasa I. M. Sensitizing of semiconducting photocatalysts by cyanine pigment with two conjugated chromophors / I.M. Kobasa, I.V. Kondratyeva // *Polish. J. Chem.* – 2008. – Vol. 82, № 8. – P.1639–1648.
15. Kobasa I. TiO₂/biscyanine and CdS/biscyanine heterostructures – influence of the structural composition on the photocatalytic activity / I. Kobasa, I. Kondratyeva, L. Odosiy // *Canadian Journal of Chemistry.* – 2010. – Vol. 88, №7. – P.659–666.
16. Kobasa I. M. Novel light-sensitive materials with photocatalytic activity: heterostructures containing cadmium sulfide, cyanine pigment and polyepoxypropylcarbazole / I.M. Kobasa // *Functional Materials.* – 2003. – Vol. 10, № 2. – P.276–280.
17. Surface properties and photocatalytic activity of nanostructural films / V.I. Yatskiv, I.S. Petrik, N.P. Smirnova [at all.] // *Funct. Mater.* – 2004. – Vol. 11, 776.
18. Курдюкова І.В. Синтез та спектральні властивості поліметинових барвників на основі флуорену з електроноакцепторними замісниками: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.03 – органічна хімія / І.В. Кордюкова. – 2012. – 20 с.
19. Крюков А.И. Молекулярный дизайн в фотокатализе: физико-химические принципы создания высокоэффективных фотокаталитических окислительно-восстановительных систем / А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // *Теорет. и эксперим. химия.* – 1994. – Т. 30, № 4. – С.175–191.
20. First-Principles Modeling of Dye-Sensitized Solar Cells: Challenges and Perspectives / F. Labat, T.L. Bahers, I. Ciofini, C. Adamo // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – Vol.45, №8. – P.1268–1277.
21. Xu Y. The absolute energy positions of selected semiconducting minerals / Y. Xu, M.A.A. Schoomen // *American Mineralogist.* – 2002. – Vol.85, №3. – P.543–556.
22. Namazian M., Ching Y.L., Michelle L.C. Benchmark Calculations of Absolute Reduction Potential of Ferricinium/Ferrocene Couple in Nonaqueous Solutions // *J. Chem.*

Theory Comput. – 2010. – Vol.6, №9. –
P.2721–2725.

Summary

Kobasa I.M., Kondratyeva I.V., Panimarchuk O.I.

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF HETEROSTRUCTURES BASED ON TiO₂ AND POLIMETHINE DYES

New light-sensitive heterostructures based on titania, and merocyanine dyes have been synthesized. The reduction and oxidation potentials were determined by cycle voltammetry, and HOMO and LUMO energy levels were calculated in order to predict the applicability of the dyes as TiO₂ sensitizing agents. Some of the polymethine dye/TiO₂ heterostructures were built and their photocatalytic activity was determined using the model reaction of methylene blue reduction.

Keywords: sensitized, heterostructure, titanium dioxide, merocyanine dyes, photocatalytic activity