

УДК 546.47, 547.78, 544.6

## Фотовольтаические свойства бис(2-бензимидазолил)бистиазола, нанесенного на $\text{TiO}_2$ в присутствии ионов $\text{Zn}^{2+}$

Р. А. Полунин, А. В. Козицкий, С. В. Колотилов

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: svk001@mail.ru

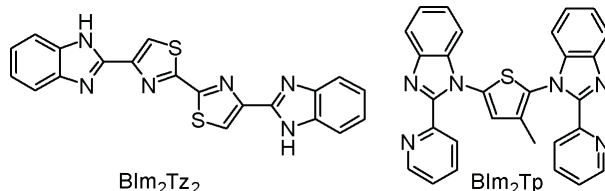
*Установлено, что бис(2-бензимидазолил)бистиазол, нанесенный на наноразмерный  $\text{TiO}_2$  в присутствии солей  $\text{Zn}^{2+}$ , способен генерировать фототок при облучении видимым светом в ячейке с раствором KI в ацетонитриле. Активность этого соединения обусловлена, по-видимому, наличием бензимидазольного фрагмента — донора электронов и бистиазольной группы — акцептора электронов, а роль цинка(II) заключается в формировании нерастворимого координационного соединения на поверхности  $\text{TiO}_2$ . На основании сравнения полученных результатов с данными, опубликованными в литературе, можно заключить, что значение напряжения разомкнутой цепи фотовольтаических ячеек на основе соединений, содержащих бензимидазольный фрагмент, уменьшается симбатно с уменьшением энергии нижней свободной молекулярной орбитали.*

**Ключевые слова:** бистиазолы, бензимидазол, цинк(II), фотовольтаическая ячейка,  $\text{TiO}_2$ , циклическая вольтамперометрия.

Солнечные элементы на основе органических веществ и комплексов 3d-металлов рассматриваются как перспективная альтернатива солнечным элементам на основе кремния или комплексов рутения, основным недостатком которых является высокая стоимость, обусловленная необходимостью глубокой очистки рабочих материалов в случае кремния или малыми запасами рутения и его широким использованием в других областях [1, 2]. В качестве активных компонентов таких элементов могут быть использованы органические вещества (в частности, содержащие кумариновые, индолиновые, тетрагидрохинолиновые, триариламиновые и другие группы) [3, 4], а также комплексы таких металлов, как осмий, платина, рений, медь и цинк [2]. Однако среди исследованных органических и комплексных соединений наилучшую фотовольтаическую активность (по критерию плотности тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ) и/или напряжению открытой цепи ( $U_{oc}$ )) проявляют комплексы рутения(II) [2]. Таким образом, поиск новых соединений (как органических, так и координационных на основе 3d-металлов), которые проявляют фотовольтаическую активность, представляет собой актуальную задачу.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании фотовольтаической активности бис(2-бензимидазолил)бистиазола ( $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ ) и проверке предположения о возможности проявления фотоволь-

таической активности в соединении, содержащем только фрагменты бензимидазола как потенциально электронодонорные группы (см. схему) и фрагменты бистиазола как электроноакцепторные группы. Наличие донорных и акцепторных групп в одной молекуле является важным условием проявления ее фотовольтаической активности [5]. Ранее была изучена фотовольтаическая активность пленки соли цинка с 2,5-бис(2-пиридилбензимидазол-1-ил)-3-метилтиофеном ( $\text{BIm}_2\text{Tp}$ ) — аналогом  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  [6]. Отличие  $\text{BIm}_2\text{Tp}$  от исследуемого в настоящей работе  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  заключается в наличии электронодонорного фрагмента метилтиофена в составе молекулы; таким образом, роль бензимидазола в  $\text{BIm}_2\text{Tp}$  при генерировании фототока не очевидна.



### Экспериментальная часть

2-Ацетилбензимидазол получен по стандартной методике [7]. Растворители — диметилформамид, бутанол-1 и этанол («Макрохим») — использовали

без дополнительной очистки. Ацетонитрил («Макрохим») дополнительно очищали и сушили путем перегонки над  $P_2O_5$ . Элементный анализ проводили с использованием анализатора «Carlo Erba 1106». ИК-спектры регистрировали в диапазоне 400—4000  $cm^{-1}$  на ИК фурье-спектрометре «Spectrum-65» («Perkin Elmer») с использованием стандартной методики прессования образца с KBr. Спектры поглощения растворов были измерены в кварцевых кюветках с использованием спектрометра «Spectrum 210» («Analytik Jena AG»). Исследования методом циклической вольтамперометрии проводили с использованием потенциостата P8-S («Элинс») в стандартной трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом диаметром 2 мм в атмосфере азота. Противозлектродом служила платиновая пластина с площадью, значительно превышающей площадь рабочего электрода. Электрод ANE1 [8] (проволока из серебра в 0,1 М растворе  $AgNO_3$  в ацетонитриле) использовали в качестве электрода сравнения (потенциал электрода ANE1 составляет  $-60 \pm 20$  мВ относительно пары  $Fc^+/Fc$  ( $Fc$  — ферроцен), потенциал пары  $Fc^+/Fc$  равен +0,630 В относительно нормального водородного электрода [8]). В качестве электролита использовали 0,1 М раствор  $Et_4NBF_4$  в ДМФА.

Синтез  $BiIm_2Tz_2$  осуществляли путем конденсации 2-(2-бromoацетил)бензимидазола с дитиооксамидом, как описано ниже.

**Синтез 2-(2-бromoацетил)бензимидазола.** К раствору 2-ацетилбензимидазола (1,03 г, 6,4 ммоль) в 10 мл уксусной кислоты при перемешивании по каплям прибавляли раствор 1 г (6,25 ммоль) брома в 10 мл уксусной кислоты при 0 °С. Выпавший осадок 2-(2-бromoацетил)бензимидазола отфильтровывали, промывали 1 мл уксусной кислоты и использовали без дополнительной очистки. Выход 856 мг (3,59 ммоль), 57 %.

**Синтез  $BiIm_2Tz_2$ .** 2-(2-Бromoацетил)бензимидазол (856 мг, 3,59 ммоль) и дитиооксамид (360 мг, 3 ммоль) кипятили с обратным холодильником в 15 мл этанола в течение 6 ч. К реакционной смеси добавляли 10 мл воды и экстрагировали этилацетатом (2×15 мл). Этилацетат упаривали досуха под вакуумом. Выход 500 мг (1,25 ммоль), 83 %. Данные элементного анализа (теор./эксп.): N 21,0/21,4; C 60,0/59,7; H 3,02/2,87. ИК-спектр (KBr),  $cm^{-1}$ : 3300, 3136, 1678, 1583, 1424, 1200, 841, 702, 644.

**Синтез  $Zn(OTf)_2 \cdot 2,2BiIm_2Tz_2 \cdot 1,9MeCN$ .**  $Zn(OTf)_2$  ( $OTf^-$  = трифторметилсульфонат, или трифлат) и  $BiIm_2Tz_2$  растворяли в 10 мл MeCN при нагревании. Образовавшийся раствор упаривали до 2 мл до начала кристаллизации комплекса. При охлаждении выпавший осадок отфильтровывали, промывали

небольшим количеством ацетонитрила, затем гексаном и высушивали на воздухе. Данные элементного анализа для  $Zn(OTf)_2 \cdot 2,2BiIm_2Tz_2 \cdot 1,9MeCN$  (теор./эксп.): N 16,0/15,4; C 45,2/45,4; H 2,42/2,88. ИК-спектр (KBr),  $cm^{-1}$ : 3471, 3174, 1642, 1481, 1330, 1256, 1170, 1097, 1024, 863, 640, 579.

Для фотовольтаического эксперимента наночастицы  $TiO_2$  ( $d = 20$ —30 нм, Evonik P25) наносили двумя способами.

Способ 1. Однородную пасту, полученную диспергированием наночастиц  $TiO_2$  в разбавленной  $HNO_3$  (0,5 М), наносили тонким слоем на предварительно очищенную поверхность пластинок FTO, высушивали на воздухе, после чего прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 30 мин на воздухе. После этого пластинки опускали в коллоидный раствор, полученный путем смешения тетраизопророксида титана с этиловым спиртом, высушивали на воздухе и выдерживали в муфельной печи при 450 °С в течение 30 мин на воздухе.

Способ 2. Однородную пасту, полученную диспергированием наночастиц  $TiO_2$  и этилцеллюлозы в бутаноле-1 с последующим добавлением глицерина, наносили тонким слоем на предварительно очищенную поверхность пластинок FTO методом doctor blade, высушивали на воздухе, после чего прокаливали в муфельной печи при 450 °С в течение 30 мин на воздухе.

$BiIm_2Tz_2$  наносили на  $TiO_2$  путем погружения пластинок в раствор, содержащий 0,005 М  $BiIm_2Tz_2$  и 0,015 М соли металла ( $ZnCl_2$  или  $Zn(OTf)_2$ ), выдерживали в течение 30 мин, после чего высушивали на воздухе. Измерения фотовольтаической активности проводили в трехэлектродной ячейке с 0,1 М раствором KI в ацетонитриле в качестве электролита. Противозлектрод Pt, электрод сравнения хлорсеребряный электрод.

## Результаты и обсуждение

Исследование фотовольтаической активности  $BiIm_2Tz_2$  проводили в трехэлектродной ячейке. Как рабочий электрод использовали стекло, покрытое FTO с нанесенным наноразмерным  $TiO_2$ , на котором был сформирован слой  $BiIm_2Tz_2$  (см. экспериментальную часть). Слой  $BiIm_2Tz_2$  на поверхности  $TiO_2$  формировали путем осаждения этого соединения в присутствии  $Zn(OTf)_2/ZnCl_2$ . Выбор соединений  $Zn^{2+}$ , по аналогии с работой [6], обусловлен, во-первых, понижением растворимости  $BiIm_2Tz_2$  за счет возможности координации атомов азота бензимидазольного и тиазольного фрагментов к иону  $Zn^{2+}$  с образованием координационного полимера или олигомера и, во-вторых, изменением электронных свойств  $BiIm_2Tz_2$ , в частности изменением энергии

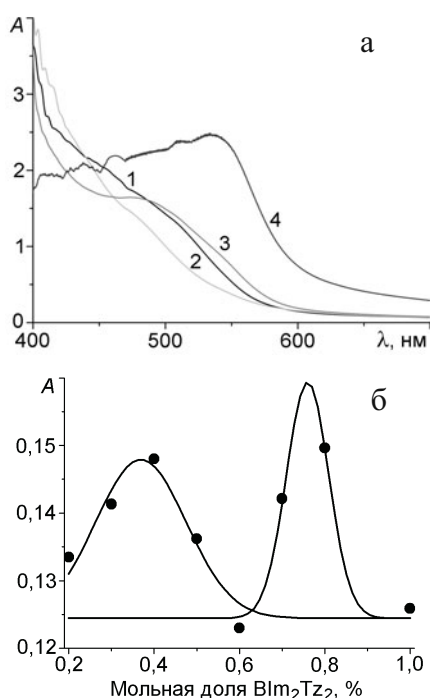


Рис. 1. Электронные спектры поглощения раствора  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  в ацетонитриле без добавления (1) и с добавлением соляной кислоты (2),  $\text{ZnCl}_2$  (3) и  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  (4) (а) и кривая изо-молярной серии в системе  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2\text{—ZnCl}_2$  в растворе ( $\lambda = 287$  нм) (точки — экспериментальные данные; кривые — кривые Гаусса, соответствующие двум максимумам) (б).

электронных уровней  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  и, как следствие, повышением эффективности красителя в фото-вольтаических ячейках, как было показано на примере соединения  $\text{BIm}_2\text{Tr}$  [6]. По-видимому, на поверхности  $\text{TiO}_2$  осаждается координационное соединение  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  с  $\text{Zn}^{2+}$ , аналогично формированию слоя  $\text{BIm}_2\text{Tr}$ , описанному в работе [6]. Стоит отметить, что взаимодействие  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  и соли цинка в ацетонитриле без  $\text{TiO}_2$  не приводит к образованию малорастворимого координационного соединения, а при упаривании раствора с последующим охлаждением выпадает осадок состава  $\text{Zn}(\text{OTf})_2 \cdot 2,2\text{BIm}_2\text{Tz}_2 \cdot 1,9\text{MeCN}$ . Вероятно, большой вклад в формирование слоя комплекса цинка с  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  на поверхности  $\text{TiO}_2$  вносит адсорбция координационного соединения с нестехиометрическим соотношением  $\text{Zn}(\text{OTf})_2 : \text{BIm}_2\text{Tz}_2$ . В пользу возможности координации  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  к иону  $\text{Zn}^{2+}$  свидетельствует исчезновение части полос в ИК-спектре (в частности, исчезает интенсивная полоса при  $1583 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ , которую можно отнести к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  [9] в одной из возможных конформаций этого лиганда) и смещение остальных полос ( $1678, 1424 \text{ см}^{-1}$  в  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  и  $1642, 1481 \text{ см}^{-1}$  в препаративно выделенном  $\text{Zn}(\text{OTf})_2 \cdot 2,2\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ ,

которые можно отнести к  $\nu(\text{C}=\text{N})$  и  $\nu(\text{C}=\text{C})$  соответственно), что может быть обусловлено уменьшением числа возможных конформаций и колебательных степеней свободы  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  в комплексе из-за образования хелатных циклов [6].

Спектры поглощения  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  были измерены в ацетонитриле (рис. 1, а). Рост поглощения при  $\lambda < 430$  нм может быть обусловлен краем полосы поглощения в УФ-области, соответствующей  $\pi\text{—}\pi^*$ -переходу [6]. В области  $440\text{—}460$  нм ( $2,76$  эВ) наблюдается плечо на крае поглощения в УФ-области, которое может быть обусловлено запрещенными переходами (вероятно,  $n\text{—}\pi^*$ -переход) и смещается в фиолетовую область при добавлении растворов сильных кислот к  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ . Добавление хлорида цинка приводит к появлению полосы с максимумом в области  $480$  нм, которая проявляется в виде плеча к основной полосе поглощения. Замена хлорида цинка на трифлат приводит к возникновению полосы переноса заряда, максимум которой смещается до  $536$  нм (визуально воспринимается переход от оранжевой окраски раствора к красной). Зависимость спектров поглощения растворов, содержащих  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  и соли цинка, от природы противоиона может объясняться разным сродством ионов  $\text{Zn}^{2+}$  к хлориду и трифлату. Вероятно, ионы  $\text{Cl}^-$  координируются к ионам цинка в растворе, что препятствует координации двух молекул  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  к одному иону  $\text{Zn}^{2+}$ , а в случае  $\text{OTf}^-$  координация двух и более молекул  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  к одному иону  $\text{Zn}^{2+}$  более вероятна. По-видимому, возникновение полосы поглощения в области  $536$  нм в случае трифлата цинка может быть дополнительно связано с увеличением линейного размера области делокализации  $\pi$ -системы разных молекул  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ , связанных с одним ионом цинка [6]. Методом изомолярной серии показано, что на графике зависимости удельного поглощения  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  от мольной доли лиганда наблюдаются два максимума, что может быть связано с возможным образованием комплексных частиц состава  $[\text{Zn}_2(\text{BIm}_2\text{Tz}_2)]^{4+}$  и  $[\text{Zn}(\text{BIm}_2\text{Tz}_2)_3]^{2+}$  (рис. 1, б).

Для оценки величины энергий ВЗМО и НСМО соединения  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  изучены его электрохимические свойства. Ранее было показано, что энергии ВЗМО и НСМО связаны с потенциалами окисления и восстановления (эВ) эмпирическими уравнениями

$$E^{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{ок}} + 4,99), \quad (1)$$

$$E^{\text{НСМО}} = -(E_{\text{ред}} + 4,99), \quad (2)$$

которые использовались для соединения  $\text{BIm}_2\text{Tr}$  [6].

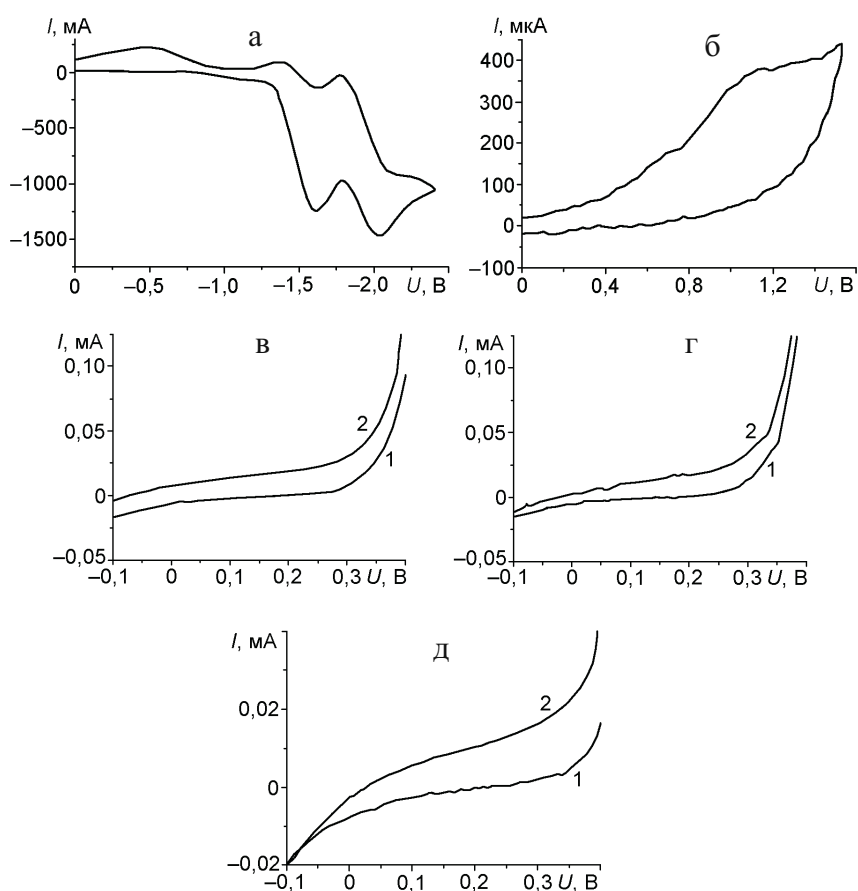


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  (а, б) и вольтамперные характеристики  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ , осажденного на  $\text{TiO}_2$  способом 1 (в, г) и 2 (д) (см. экспериментальную часть) в присутствии  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  в фотовольтаической ячейке: 1 — темновая кривая; 2 — световая кривая; в —  $\text{ZnCl}_2 + \text{BIm}_2\text{Tz}_2$ ; состав пасты  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ ; г —  $\text{Zn}(\text{OTf})_2 + \text{BIm}_2\text{Tz}_2$ ; состав пасты  $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ ; д —  $\text{Zn}(\text{OTf})_2 + \text{BIm}_2\text{Tz}_2$ ; состав пасты  $\text{TiO}_2/\text{этилцеллюлоза}$ .

Соответственно, величину энергетического зазора между НСМО и ВЗМО (эВ) можно оценить по уравнению

$$E_g^{\text{ec}} = (E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}). \quad (3)$$

На циклической вольтамперограмме  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  в области отрицательных потенциалов проявляются два квазиобратимых процесса с  $E_{1/2} = -1,92$  и  $-1,51$  В ( $\Delta E = 160$  и  $200$  мВ соответственно) относительно  $\text{Ag}^+(0,1 \text{ M})/\text{Ag}$ , а в области положительных потенциалов проявляется полуволна необратимого процесса с  $E_a = 1,1$  В. Из этого следует, что энергия уровня НСМО составляет  $-3,6$  эВ, в то время как энергия уровня ВЗМО составляет  $-5,59$  эВ. Оценка величины энергетического зазора между уровнями ВЗМО и НСМО для соединения  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  по данным ЦВА составляет  $E_g^{\text{ec}} = 1,95$  эВ, что на  $0,13$  эВ выше по сравнению с такой величиной соединения  $\text{BIm}_2\text{Tr}$ . Таким образом, величина энергии уровня НСМО

молекулы  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  ниже энергии уровня НСМО молекулы  $\text{BIm}_2\text{Tr}$  на  $0,44$  эВ.

Исследование фотовольтаической активности пленок  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ , сформированных в присутствии хлорида или трифлата цинка, показало, что значения  $U_{\text{oc}}$  для всех исследованных образцов близки в пределах погрешности эксперимента (таблица). Исходя из величины прироста  $I_{\text{sc}}$  для образца, содержащего  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$ , по сравнению с  $I_{\text{sc}}$  использованного электрода, можно сделать вывод о том, что во всех случаях нанесение  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  в присутствии солей цинка приводит к приблизительно одинаковому увеличению  $I_{\text{sc}}$  в абсолютных единицах.

Фотовольтаическая активность  $\text{BIm}_2\text{Tz}_2$  уступает активности описанного ранее аналога  $\text{BIm}_2\text{Tr}$ , измеренной в подобных условиях — фотовольтаическая ячейка на основе  $\text{BIm}_2\text{Tr}$ , осажденного на  $\text{TiO}_2$  в присутствии  $\text{ZnCl}_2$ , характеризуется  $I_{\text{sc}} = 4,09 \text{ mA/cm}^2$  и  $U_{\text{oc}} = 650 \text{ мВ}$  [6]. По-видимому, основной причиной такого отличия может быть наличие в составе  $\text{BIm}_2\text{Tr}$  тиофена как донорной

**Фотовольтаические свойства пленок  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$ , сформированных в присутствии солей цинка**

| Состав пасты                                 | $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ | $\text{TiO}_2/\text{HNO}_3$ | $\text{TiO}_2/\text{этил-целлюлоза}$ |
|--|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|
| Соль цинка                                   | $\text{ZnCl}_2$             | $\text{Zn}(\text{OTf})_2$   | $\text{Zn}(\text{OTf})_2$            |
| Фототок $\text{TiO}_2$ , мкА/см <sup>2</sup> | 7 ( $\pm 2$ )               | 7 ( $\pm 2$ )               | 2 ( $\pm 2$ )                        |
| $I_{\text{sc}}^*$ , мкА/см <sup>2</sup>      | 18 ( $\pm 3$ )              | 15 ( $\pm 3$ )              | 10 ( $\pm 3$ )                       |
| $U_{\text{oc}}$ , мВ                         | 200 ( $\pm 30$ )            | 170 ( $\pm 30$ )            | 210 ( $\pm 30$ )                     |

\* С вкладом от фототока, генерированного наночастицами  $\text{TiO}_2$ .

составляющей фотовольтаической системы, что ведет к меньшей величине энергетического зазора между энергиями ВЗМО и НСМО в  $\text{VIm}_2\text{Tr}$  по сравнению с  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$  и, как следствие, улучшает величину  $I_{\text{sc}}$  [9]. Кроме того, более низкие фотовольтаические характеристики слоя  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$ , сформированного в присутствии солей цинка, по сравнению с аналогичным слоем  $\text{VIm}_2\text{Tr}$ , могут быть связаны с худшим контактом наночастиц  $\text{TiO}_2$  с проводящим слоем FTO. Более низкое значение  $U_{\text{oc}}$  для комплекса  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$  с солями цинка по сравнению с аналогичным комплексом на основе  $\text{VIm}_2\text{Tr}$  ( $\Delta U_{\text{oc}} = 440\text{—}480$  В) коррелирует с более низким уровнем НСМО молекулы  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$  ( $\Delta E_{\text{НСМО}} = 0,44$  эВ).

Таким образом, показано, что ячейка на основе  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$  и солей цинка характеризуется фотовольтаическими параметрами  $I_{\text{sc}} = 10\text{—}18$  мкА/см<sup>2</sup>,  $U_{\text{oc}} = 170\text{—}210$  мВ. Фотовольтаическая активность этого соединения, по-видимому, обусловлена проявлением

электронодонорных свойств бензимидазольного фрагмента в присутствии электроноакцепторного бистиазольного фрагмента в составе  $\text{VIm}_2\text{Tz}_2$ . Бензимидазольный фрагмент, по-видимому, может играть роль самостоятельного донора, в отличие от роли вспомогательной донорной группы [6, 10] или антенны (light-harvesting group), передающей энергию поглощенных фотонов на электроактивный центр (например, ион рутения) [10]. В случае соединений, содержащих бензимидазольный фрагмент, значение  $U_{\text{oc}}$  уменьшается симбатно с уменьшением энергии НСМО.

Работа выполнена при частичной поддержке совместного проекта НАН Украины и РФФИ (договор 03-03-14 (У), 03-03-15).

**Литература**

1. Grätzel M. // Inorg. Chem. — 2005. — **44**. — P. 6841.
2. Sekar N., Gehlot V. Y. // Resonance. — 2010. — **15**. — P. 819.
3. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L. et al. // Chem. Rev. — 2010. — **110**. — P. 6595—6663.
4. Dai Q., Rabani J. // New J. Chem. — 2002. — **26**. — P. 421.
5. Xiao L., Liu Y., Xiu Q. et al. // Tetrahedron. — 2010. — **66**. — P. 2835.
6. Xiu Q., Huang H., Liu Y. et al. // Synth. Met. — **161**. — P. 455.
7. Ge Y. Q., Jia J. Y., He W. et al. // Dyes and Pigments. — 2011. — **88**. — P. 344.
8. Pavlishchuk V. V., Addison A. W. // Inorg. chim. acta. — 2000. — **298**. — P. 97.
9. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991.
10. Huang W.-K., Cheng C.-W., Chang S.-M. et al. // Chem. Commun. — 2010. — **46**. — P. 8992.

Поступила в редакцию 4 июня 2015 г.

**Фотовольтаїчні властивості біс(2-бензімідазоліл)бістіазолу, нанесеного на  $\text{TiO}_2$  у присутності іонів  $\text{Zn}^{2+}$** 

Р. А. Полуни́н, А. В. Козицкий, С. В. Колотило́в

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: svk001@mail.ru

*Встановлено, що біс(2-бензімідазоліл)бістіазол, нанесений на нанорозмірний  $\text{TiO}_2$  у присутності солей цинку, здатен генерувати фотострум при опроміненні видимим світлом в комірці з розчином KI в ацетонітрилі. Активність цієї сполуки обумовлена, скоріше за все, наявністю бензімідазольного фрагмента — донора електронів та бістіазольної групи — акцептора електронів, а роль цинку(II) полягає у формуванні нерозчинної координаційної сполуки на поверхні  $\text{TiO}_2$ . На підставі порівняння одержаних результатів з даними, опублікованими в літературі, можна прийти до висновку, що значення напруги розімкненого ланцюга фотовольтаїчних комірок на основі сполук, що містять бензімідазольний фрагмент, зменшується симбатно зі зниженням енергії нижчої вільної молекулярної орбіталі.*

**Ключові слова:** бістіазолі, бензімідазол, цинк(II), фотовольтаїчна комірка,  $\text{TiO}_2$ , циклічна вольтамперометрія.

## Photovoltaic Properties of Bis(2-benzimidazolyl)bisthiazole Deposited on TiO<sub>2</sub> in the Presence of Zn<sup>2+</sup> Ions

R. A. Polunin, A. V. Kozytskiy, S. V. Kolotilov

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: svk001@mail.ru

*It was found that bis(2-benzimidazolyl)bisthiazole deposited on nanosized TiO<sub>2</sub> in the presence of Zn<sup>2+</sup> salts generated photocurrent upon irradiation by visible light in a cell with KI solution in acetonitrile. The activity of this compound, probably, arose due to benzimidazole moiety – electron donor and bisthiazole group – electron acceptor, and the role of zinc(II) was to form insoluble coordination compound on the surface of TiO<sub>2</sub>. It can be concluded on the grounds of comparison of the results with the data published in the literature that the value of the open circuit voltage of photovoltaic cells based on compounds containing the benzimidazole moiety symbatically decreases with decrease in the energy of the lowest unoccupied molecular orbital.*

**Key words:** bisthiazoles, benzimidazole, zinc(II), photovoltaic cell, TiO<sub>2</sub>, cyclic voltammetry.