

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 26 – 38

UDC: 620.3, 539.8, 628.1

**D. Yermukhamed¹, G.K. Mussabek^{1,2}, K.K. Dikhanbayev^{1,2},
Sh.B. Bayganatova¹ and V.A. Sivakov³**

¹al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

²National nanotechnological laboratory of open type, Almaty, Kazakhstan;

³Leibniz Institute of Photonic Technology, Jena, Germany,

Gauhar.Musabek@kaznu.kz

**RECENT ADVANCES IN INVESTIGATION
AND APPLICATION OF PHOTOCATALYTIC PROCESSES BASED
ON SEMICONDUCTOR MATERIALS**

Annotation. Recently, semiconductor photocatalysis due to its versatile use in various fields has attracted increasing attention of researchers. Here below, we present a review on recent advances in research and application of photocatalytic processes based on semiconductor materials. Article contains an information on details of photocatalytic reaction mechanisms with presence of semiconductors and features of new materials and their photocatalytic properties. The titanium dioxide is considered as widespread classical photocatalyst material with well studied properties. On the one hand, the general requirements for photocatalysts were found by the detailed investigations of photocatalytic properties of titanium dioxide. On the other hand, the rapid development of nanotechnologies resulted to the range of important scientific discoveries in this field. Studies continued with production of new photocatalytically active nano- and hybrid materials. Among these modern nanostructured new materials, we considered properties of hybrid graphene structures, black titanium dioxide, graphite carbon nitride, silicon nanowires as promising and effective ones for semiconductor photocatalysis.

Keywords: photocatalysis, semiconductors, nanostructures, hybrid materials, silicon nanowires.

УДК: 620.3, 539.8, 628.1

**Д. Ермұхамед¹, Г.К. Мұсабек^{1,2}, К.К. Диханбаев^{1,2},
Ш.Б. Байғанатова¹ және В.А. Сиваков³**

¹әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан;

²Ашық типтегі Ұлттық нанотехнологиялық лабораториясы, Алматы, Қазақстан;

³Лейбниц Фотондық технологиялар институты, Йена, Германия, Gauhar.Musabek@kaznu.kz

**ЖАРТЫЛАЙӨТКІЗГІШТІК МАТЕРИАЛДАР НЕГІЗІНДЕГІ
ФОТОКАТАЛИЗ ПРОЦЕССТЕРІН ЗЕРТТЕУ МЕН ҚОЛДАНУҒА
ҚАТЫСТЫ ЗАМАНАУИ ЖЕТІСТІКТЕР**

Аннотация. Соңғы жылдары жартылайөткізгіштік фотокализ жан-жақты салаларда қолдану мүмкіншіліктерінің арқасында зерттеушілердің қызығушылықтарын тудырып, назарын тартуда. Ұсынылған мақала жартылайөткізгіштік материалдар негізіндегі фотокализ процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктерге шолу жасауға арналған. Жұмыста жартылайөткізгіштік фотокализ процесстерінің механизмдері түсіндіріліп, қолданылатын негізгі және жаңа материалдар туралы ақпарат келтірілген. Жартылайөткізгіштік фотокализдің негізгі материалы болып табылатын титан диоксиді кеңінен таралған классикалық фотокализатор ретінде қарастырылған. Бір жақтан титан диоксидінің фотокализдік қасиет-

терін зерттеу арқылы ғалымдардың жалпы фотокатализаторларға қойылатын талаптарды анықтауы, екіншіден, нанотехнологиялардың қарқынды дамуы көптеген маңызды ғылыми ашулар жасап, жаңа фотокаталитикалық белсенді материалдарды алу технологиясын ұсынуға жол ашты. Осындай заманауи нанокұрылымды жаңа материалдардың ішінен жартылайөткізгіштік фотокатализ үшін болашағы зор деп титан диоксиді негізіндегі гибридітті графендік құрылымдарды, қара титан диоксиді, графиттік көміртек нитридi және кремний наноталшықтары сияқты жаңа материалдарды атауға болады. Бірақ аталған материалдардың басым бөлігін алынуы арнайы күрделі әрі техникалық күтімі қымбат қондырғыларды пайдалануды талап етеді. Фотокатализатор қолжетімді қымбат емес технологияларды қолдану арқылы алынуы тиіс болғандықтан, кремний наноталшықтары ең тиімді әрі эффективті материалдардың ретінде алдыға шығады.

Тірек сөздер: фотокатализ, жартылайөткізгіштер, нанокұрылымдар, гибридітті материалдар, кремний наноталшықтары.

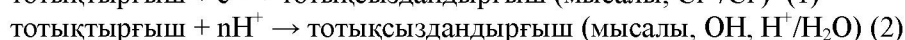
Кіріспе. Адамның денсаулығына қауіпсіз суды тазалау, таза экологияны сақтау мен қолдануға байланысты мәселелердің қазіргі заманда өзектілігі күннен-күнге артуда [1-3]. Бұл мәселелерді шешу мақсатында бүкіл әлем ғалымдары тынбай үнемі ғылыми ізденіс үстінде. Қолжетімді, әрі әмбебап технологияны ойлап табу тұрғылықты жердің экологиялық және географиялық ерекшеліктеріне байланысты ауызсудың жетіспеуінен зардап шегіп отырған миллиондаған адамдардың толыққанды және салауатты өмір сүруіне мүмкіндік береді. Аталған сала бойынша ғылыми зерттеулерге Жапония, АҚШ, Еуроодақ мүшелері мен БАӘ елдері сияқты экономикасы жоғары дамыған елдер көп қаражат жұмсайды. Судың өзін тазалау мен көптеген суда еритін органикалық ластағыштарды ыдырату арқылы тазалау мәселелесін шешудің бір тәсілі – ол фотокатализдік ыдырату.

Фотокатализ термині "катализ" (бұзылу) және "фотос" (жарық) деген грек сөздерінен пайда болған. Катализдік химиялық процесстерді адамдар шарап пен сірке қышқылын дайындау үшін ертеден-ақ қолданған. Фотокатализ дегеніміз жарыққа асқан сезімталдылығы бар заттардың қатысуымен химиялық реакцияларды жылдамдату немесе жүргізу процесі. Сондықтан да фотокатализаторлар деп жарық кванттарын жұтып, негізгі реагенттердің өзара әсерлесу реакцияларының энергиялық балансына үлес қоса отырып, реакцияға қатыспайтын заттарды айтамыз. Қазіргі кезде фотокатализаторлар ретінде жартылайөткізгіштер кеңінен қолданыс тапқан. Әсіресе, су мен ауаны органикалық және бейорганикалық ластағыш заттардан тазалауда жартылайөткізгіштік гетерогендік фотокатализдің атқаратын рөлі ерекше [1]. Жартылайөткізгіштік фотокатализдің қаншалықты маңызды және тиімді процесс екендігін түсіну үшін алдымен оның негізгі механизмімен танысып алу қажет.

Жартылайөткізгіштік материалдардың негізіндегі фотокатализ процессінің механизмдері және оларды сипаттау.

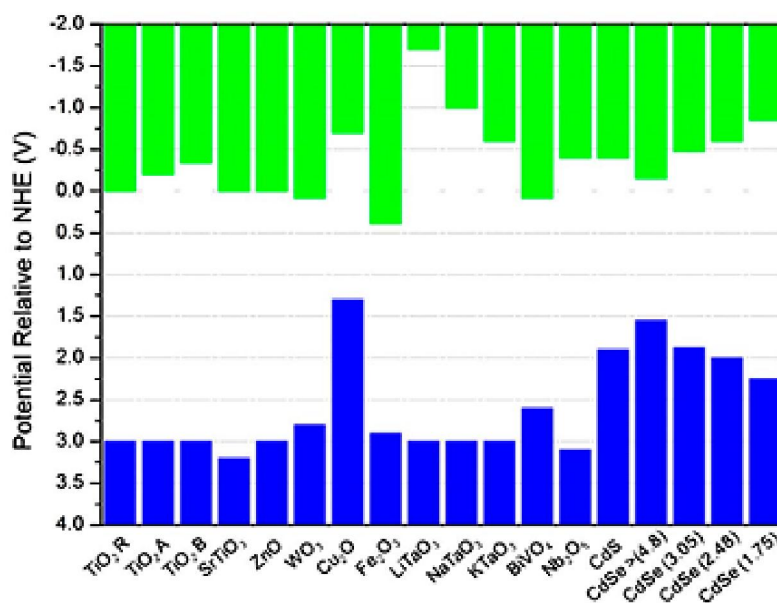
Жартылайөткізгіштік фотокатализатор бетінде болуы мүмкін тотығу-тотықсыздану жартылай реакцияларының жүзеге асырылуы оның тыйым салынған аумағының шетінің орналасуымен шектеледі [2]. Әр түрлі жартылайөткізгіш материалдар үшін валенттік және өткізгіштік аумақтары шеттерінің орналасуы айтарлықтай өзгеше екендігі белгілі және реакция жүрудің термодинамикалық ықтималдығы осы аумақтар шеттерінің арасындағы потенциалдармен анықталады. Сондай-ақ, фотокатализдік реакция мен реакция процесі барысында пайда болатын аралық өнімдер мен төсеніштің тотықсыздану потенциалын (Е) есепке алуымыз қажет. 1-суретте әр түрлі жартылайөткізгіш материалдар үшін валенттік және өткізгіштік аумақ потенциалдарының көрсеткіштері диаграмма түрінде берілген.

Әр түрлі органикалық және бейорганикалық қосылыстар үшін тотықсыздану потенциалы рН және қолданылатын электролиттің құрамы сияқты реакция шарттарына тәуелді болады. М/М*⁺ реагенттер жұбының тотықсыздану потенциалы (1) және (2) теңдеулерімен сипатталатын реакцияларға сәйкес келеді:

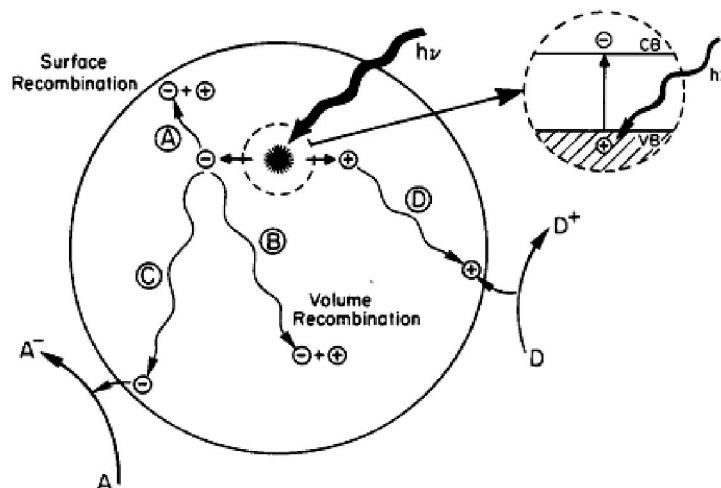


Бұл реакциялардың потенциалдары стандартты сутектік электродқа (ССЭ) қатысты берілетін бір электрондық тотықсыздану реакциясы болып табылады [3].

Органикалық және бейорганикалық ластағыш қосылыстарды жартылайөткізгіш материалдардың көмегімен фотокатализдік ыдырату процесі қатты денелердің аумақтық теориясы тұрғысынан жақсы түсіндіріледі. Процестің бастапқы кезеңінде жарықтың әсерінен жартылайөткізгіш материалда электрон-кемтіктік жұптар пайда болады. Энергиясы жартылайөткізгіштің тыйым салынған аумағына тең не одан жоғары болатын жарықтың жұтылуының салдарынан электрондардың валенттік аумақтан өткізгіштік аумаққа өтуі жүзеге асады. Көп ұзамай жартылайөткізгіш материалдың бетінде немесе көлемінде бөлініп шыққан электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы орын ала бастайды. Аталған процестердің өту барысының сұлбасы 2-суретте көрсетілген.



Сурет 1 – Жартылайөткізгіштік материалдардың тыйым салынған аумақтарының энергияларының диаграммасы, яғни, рН 0 болғандағы, қалыпты сутектік электродқа қатысты олардың валенттік аумақтары (көк бағаналар) және өткізгіштік аумақтары (жасыл бағаналар) шеттерінің орналасуы [3]



Сурет 2 – Фотосезгіштігі жоғары жартылайөткізгіштің бетіндегі фотокатализдік реакциясы механизмнің сұлбасы [4]

Фотокатализдік реакцияның белсенділігі кванттық эффективтілік арқылы анықталады. Бұл жайт электрондар мен кемтіктер үшін барлық ықтимал өтулерді есепке алуды қажет етеді.

Идеалды жүйе үшін кванттық эффективтілік келесі қатынаспен анықталады:

$$\phi \propto \frac{k_{CT}}{k_{CT} + k_R} \quad (3)$$

Осыдан кванттық эффективтіліктің заряд тасымалдау процестерінің жылдамдығына (k_{CT}) тура пропорционал және заряд тасымалдау жылдамдығы (k_{CT}) мен электрон-кемтіктік рекомбинацияның жылдамдығының (k_R) (материалдың бетіндегі және көлеміндегі) қосындысына кері пропорционал екендігі анықталады. Мұндай жүйеде реагенттердің диффузиясы жылдам, әрі электрон мен кемтіктердің өзара рекомбинациясын тудыратын қосымша реакциясыз өтуді деп қабылданады. Рекомбинация болмаған жағдайда кванттық эффективтіліктің мәні фотокатализдік процестер үшін 1-ге тең. Мұндай жағдайда, яғни, асқан беттік заряд болмағанда, зарядтарды тасымалдау жылдамдығы заряд тасымалдаушылардың жартылайөткізгіш бетіне қарай жүретін диффузиясына тәуелді болады. Ал шынайы жүйеде рекомбинация жүреді және жартылайөткізгіш бетіндегі электрондар мен кемтіктердің концентрациясы бірдей болмайды. Мысалы, беттік аумақта заряд қармауыштардың электрондар мен кемтіктерді қармауының салдары заряд тасымалдау процесінің эффективтілігінің артуына себепші болады [5].

Электрондар мен кемтіктердің рекомбинациясы жартылайөткізгіштік фотокатализатордың эффективтілігіне кері әсер ететіні белгілі. Аталған мәселені шешуде жартылайөткізгіштерге металдарды қосу, легирлеу немесе басқа жартылайөткізгіштік материалдармен біріктіру сияқты жартылайөткізгіштің бетін модификациялау әдістері қолданылады. Осы арқылы электрон мен кемтіктің рекомбинация жылдамдығы азайтылып, фотокатализдік процесстің кванттық эффективтілігі арттыруы мүмкін.

Титан диоксиді - классикалық фотокатализатор.

Фотокатализ үшін көптеген жартылайөткізгіш материалдар кеңінен қолданылады және олардың ішінде TiO_2 , ZnO , MgO , WO_3 , Fe_2O_3 , CdS сияқтылардың жоғары эффективтілігі байқалған [6]. Жалпы алғанда идеалды фотокатализатор келесідей қасиеттерге ие болуы керек: 1) фотобелсенді; 2) биологиялық және химиялық тұрғыдан инертті; 3) фотокоррозияға төзімді; 4) көрінетін жарық немесе жақын УК жарық аумағында жұмыс істеуге жарамды; 5) арзан; 6) улы емес [7]. Аталған жартылайөткізгіштік фотокатализаторлардың ішінде титан диоксиді – дәстүрлі, қазіргі кезде кеңінен қолданылатын фотокатализатор болып табылады. Бұл материалдың арзан, химиялық тұрақты, қоршаған ортаға зиян болмауы, өндіріс үшін тиімді болуымен тығыз байланысты. Сонымен қатар титан диоксиді жарықты көрінетін жарық диапазонында жұтпайды [8]. Осы жағдайлардың бәрі TiO_2 -ны фотокатализ үшін таптармас, әмбебап материал етеді.

TiO_2 -ның фотокатализдік белсенділігі беттік және құрылымдық қасиеттерге тікелей тәуелді. Жалпы алғанда, фотокатализде титан диоксидінің рутил және анатаз кристалдық құрылымдары кеңінен қолданылады. Екі кристалдық құрылымның арасында анатаздың рутилге қарағанда фотокатализдік белсенділігі әлдеқайда жоғары болатындығы анықталған [9].

Фотокатализдік реакцияның жүруі барысында титан диоксиді фотокатализаторы бетінде әр түрлі химиялық реакциялар өтеді. Су, сутек, оттегі, көмірқышқыл газы, азот пен күкірт оксиді, аммоний мен күкіртті қышқылдың және т.с.с. заттардың адсорбциялануы байқалады. Аталған құбылыстарды көптеген елдердің ғалымдары егжей-тегжейлі зерттеген. Мысалы, Генрих және оның әріптестері ақаулары аз TiO_2 (110) бетінде 300 К температурасында судың адсорбциялануы нәтижесінде беттік гидрооксил топтарының пайда болатынын фотоэмиссия әдісі көмегімен анықтады [9]. Бұл зерттеу нәтижесі Мадей тобымен де расталды. Олар осы мақсатта синхротрондық эмиссия әдісін қолданды [10, 11].

Гопельдің тобы [12] температурамен белгіленген десорбция, электронды парамагниттік резонанс және беттік өткізгіштік ($\Delta\phi$) пен шығу жұмысын ($\Delta\phi$) өлшеу әдістері көмегімен TiO_2 (110) бетіндегі сутектің адсорбциялануын зерттеді. Беттік ақаулар (оттегі вакансиялары) электрондардың доноры қызметін атқарады және сутекті адсорбциялайды. 300 К-дегі сутектің хемосорбциялануы ақауларда сутектің диссоциациялық адсорбциясынан кейін иондық титан гидридтік $Ti^{4+}-H$ байланыстарын қалыптастырады. Адсорбцияланған сутек атомдары TiO_2 (110)

көлемдік кристаллына 300 К температурасында диффузиялайды және электрөткізгіштіктің сызықтық ұлғаюына себеп болуы мүмкін. Беттік ақаулар болмаған жағдайда сутек молекуласын диссоциациялауға қажетті белсендендіру энергиясы өте жоғары болады және адсорбция байқалмайды.

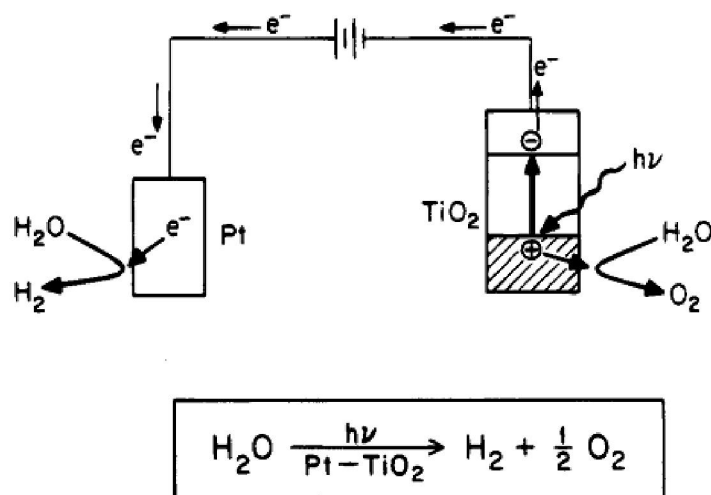
Кюртц және оның әріптестері [10] оттектің титан бетінде 400 К-де диссоциацияланатындығын анықтады. Ал Лу бастаған топ [13] 105 К температурасында молекулалық оттектің титан диоксиді бетінде адсорбцияланатындығын және оттегі молекулаларының 400 К-нен жоғары температурада диссоциацияланатындығын көрсетті.

Титан диоксидінің химиялық қасиеттерін зерттеу тек таза молекулалық газдарды адсорбциялау қабілетін ғана қарастырумен шектелмей, сондай-ақ көміртегі, азот және күкірт оксидтері, аммоний және гидросульфат топтарына қатысты сезгіштігін зерттеу жұмыстары арқылы да жүзеге асырылған. Мәселен, Гопельдің тобы [13] СО-ның тек ақауларда адсорбцияланатындығын дәлелдеді. Ал СО₂-ның аз мөлшері адсорбцияланған СО-ның көршілес оттегі атомымен реакциясының нәтижесінде бөлінетінін және осының әсерінен қосымша оттегі вакансиялардың пайда болатынын көрсетті. Лу және оның әріптестері [12] NO-ның титан диоксидінің бетіндегі адсорбциясын зерттеп, 120 К-де десорбцияланатын әлсіз байланысты молекулалық адсорбциясы күйінің болатындығы туралы баяндады. Ал қайта қалпына келетін өнімнің N₂O 169-250 К-де десорбцияланатындығы байқалады. 169 К-дегі десорбция құбылысы тек ақаулары бар бетте ғана орын алады, осыған қатысты оның интенсивтілігі беттегі ақауларға тура пропорционал болады. Роман мен Сеговия [14] фотоэмиссия және температурамен белгіленген десорбция әдістерін пайдаланып, TiO₂ (110) бетіндегі аммонийдың 300 К-де адсорбцияланатындығын анықтады. Сонымен қатар молекулалық аммонийдың ~338 К-де бірінші реттік кинетика бойынша десорбцияланатындығын да көрсетті. Аммоний топтарының кейбір бөліктері диссоциацияланып, нәтижесінде NH₂ мен OH-ты түзеді. Бұл өнімдердің одан ары қарай ыдырауының әсері 343 пен 364 К-де азот пен сутектің десорбциясына әкеледі. Бұған дейін Диеболд жүргізген зерттеулер де осындай нәтижені көрсеткен болатын.

Титан диоксидінің химиялық адсорбциялық және абсорбциялық қасиеттерін мұндай кең ауқымды зерттеулердің жалғасы ретінде фотокатализатордың су және органикалық қарапайым және күрделі қосылыстарды ыдырату реакцияларындағы рөлін зерттеу болды. Мысалы, Сато мен Уайт сұйық титан диоксидінен сутекті алу судың фотокатализдік ыдырау реакциясы болмайтындығын, қайта қалпына келген титан диоксиді бетіндегі оттектік вакансиялардың фотосенсибилизацияланған тотығуы екенін көрсетті. Суды фотоыдырату реакциялары келесі жүйелерде жүзеге асырылуы мүмкін:

1) Титан диоксиді аноды мен метал катодынан (көбінесе платина) тұратын жабық фото-электрохимиялық ұяшықты қолдану (сұлбасы төмендегі 3-суретте келтірілген). Аталған жүйеде сутек платинадан, ал оттегі титан диоксидінен бөлінеді. Реакцияны қамтамасыз ету үшін күші әлдеқайда аз ішкі потенциал ($> 0,25$ В) [15] берілуі тиіс. Бұл электрохимиялық ұяшықтағы судың электролиздеуі үшін қосылатын кернеуге қарағанда аз ($> 1,23$ В). Жоғарыда аталып өткен фотоэлектрохимиялық реакция 1970 жылдар мен 1980 жылдардың басында қарқынды зерттелінген [16,17]. Фотоэлектрохимиялық ұяшық жүйесі электрохимиялық реакцияларды жүргізу және фотогенерацияланған электрон-кемтіктік жұптарды эффективті бөлу үшін құрастырылған. Мұнда TiO₂-ны фотоқоздырудың нәтижесінде электрондардың валенттік аумақтан өткізгіштік аумаққа инжекциясы жүреді. Электрондар ішкі тізбек бойымен платиналық катодқа қарай ұмтылады, мұнда су молекулалары сутегі газдың күйіне дейін тотықсызданады, ал кемтіктер қалатын TiO₂ анодының бетінде су молекулалары оттегі газының күйіне дейін тотығады.

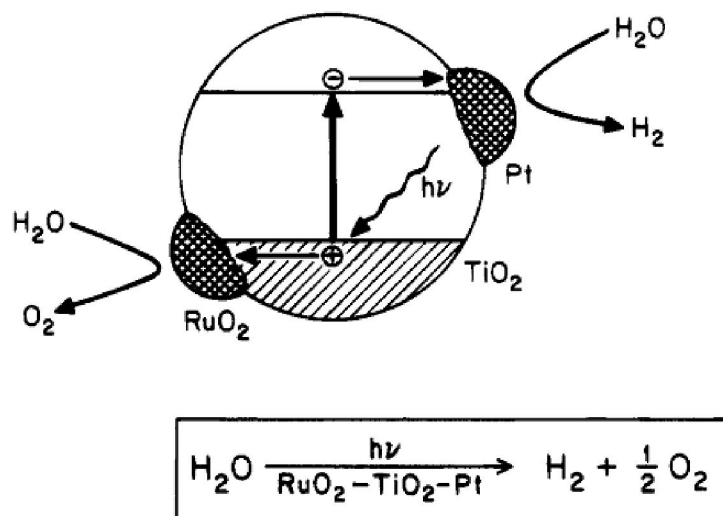
2) H₂ газын бөліп алуға арналған бетіне метал бөлшектері (Pt сияқты) отырғызылған TiO₂ ұнтақтары және O₂ газын бөліп алу үшін қолданылатын метал оксид бөлшектерінен (RuO₂ сияқты) тұратын жүйенің сұлбасы 4-суретте көрсетілген [18]. Бұл жүйе платина катод, ал RuO₂ анод қызметін атқаратын қысқа тұйықталған микро фотоэлектрохимиялық ұяшық болып табылады. Титан төсенішіндегі тыйым салынған аумақтың қозуы теріс зарядталған электрондарды платина бөлшектеріне, ал оң зарядталған кемтіктерді RuO₂ бөлшектеріне инжекциялайды. Платинадағы қармалған электрондар судан сутекті, ал RuO₂-дегі қармалған кемтіктер судан оттекті тотықтырады. Ал платина мен RuO₂-ның болуы сәйкесінше сутек пен оттектің бөлініп шығуына жұмсалатын асқын кернеуді азайтады.



Сурет 3– Фотоэлектрохимиялық ұяшықтағы судың фотоыдырауы [4]

Ластағыш заттарды фотокатализдік ыдырату процестерін зерттеу саласында да көптеген еңбектер жарық көрді. Мысалы, кеңінен таралған суды және ауаны ластағыш зат – трихлорэтилен өндірісте еріткіш ретінде қолданылады. Трихлорэтиленді TiO_2 көмегімен фотоыдырату реакцияларының негізгі өнімдері болып CO_2 , CO , HCl және Cl_2 болып табылады. Филлипс және Роупс фотототықтыру реакциясының кинетикасын зерттеп, нәтижесінде TiO_2 көрсеткен фотокатализдік белсенділіктің жоғарылығын және су буының бөлінбеуін анықтады. Сонымен қатар, газ фазасында [19] және суда ерітілген суспензия түріндегі 4-хлорофенол сияқты, құрылымы бензин сақинасы тәрізді органикалық ластағыш заттың фотоыдырауы зерттелінген.

Келтірілген ақпараттың негізінде TiO_2 эффективтілігі жоғары, өте белсенді және қолжетімді фотокатализатор болып табылатындығы анық. Сондықтан да қазіргі таңда TiO_2 -нің фотокатализдік қасиеттерін біршама салада қолданудың салдарынан заманауи материалтану ғылымында TiO_2 және оның негізіндегі композитті материалдарды қалыптастыру және қасиеттерін жан-жақты зерттеуге арналған арнайы ғылыми ағым пайда болған. Бұл TiO_2 материалының физикалық және химиялық қасиеттерін жан-жақты зерттеудің нәтижесінде алынған ғылыми мәліметтердің жалпы фотокатализаторларға қойылатын талаптар мен олардың классификациясына сәйкестігін анықтайды.



Сурет 4 – Композиттік катализатордағы судың фотоыдырауы [4]

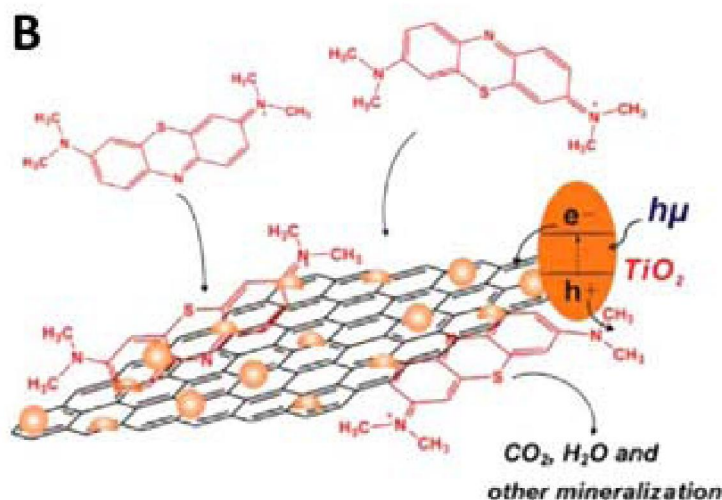
Фотокатализде қолданылатын жартылайөткізгіштік жаңа материалдар.

Наноматериалтану саласының қарқынды дамуына байланысты соңғы жылдары зерттеушілер наноқұрылымдық материалдардың негізіндегі фотокатализаторлардың бірқатар жаңа түрлерін ұсынып отыр. Олардың ішінде қара титан, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, графен негізіндегі композиттер және наноқұрылымды кремний сияқты материалдар болашағы зор фотокатализаторлар деп белгіленіп, тәжірибе жүзінде қолданысқа ие болған.

Графен. Графен өзінің ерекше механикалық, термиялық, оптикалық өткізу ($\sim 97\%$) және термиялық өткізгіштік ($\sim 5000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) қасиеттеріне байланысты зерттеушілердің назарын тартуда [20, 21]. Графен қарапайым графиттен “төменнен-жоғары” және “жоғарыдан-төмен” әдістерін қолдану арқылы синтезделіп алынады. Қазіргі кезде салыстырмалы түрде “жоғарыдан-төмен” әдісі өзінің қарапайымдылығы мен қымбат емес болуына байланысты графенді алуда кеңінен қолданылады. Жақсы молекулалық құрылымға ие, жоғары сапалы графенді алуда графитті химиялық ыдырату, термиялық ыдырату және электростатикалық тұндыру “жоғарыдан-төмен” әдістері пайдаланылады. Графен оксидін химиялық қайтадан қалпына келтіру ең кеңінен қолданысқа ие әдістердің қатарына жатады. Оны басқаша Хаммерс әдісі деп те атайды [22]. Бұл әдісте қайта қалпына келтірілген графен оксиді қалдық иондар мен қышқылдар сияқты әр түрлі бейорганикалық қосылыстар мен агрегаттарды кетіру мақсатында центрифугалау, жуу және диализ жүргізу арқылы тазаланады.

Әр түрлі әдістермен алынған графен негізіндегі фотокатализаторлар ластаушыларды деградациялау, дезинфекция және сутекті генерациялау үшін қолданылады. Жанг және әріптестері [23] прекурсор ретінде графен оксиді қолдану арқылы бір сатылы гидротермальдық синтез әдісімен химиялық байланысқан TiO_2 –графен нанокompозитін (P25) алды. 5-суретте көрсетілгендей графенді ендіру P25-тің тыйым салынған аумағының кішіреюіне әкелсе, ал бұл өз кезегінде нәтижесінде фотокатализдік белсенділіктің УК және көрінетін жарық жағдайында көк метиленнің суда фотодеградациялануына қатысты айтарлықтай артуына әкеледі [24].

TiO_2 – графен (P25) нанокompозиті құрамында тура сондай көміртегі бар P-25-көміртекті нанотүтікшелері нанокompозитіне қарағанда жоғары фотодеградациялау жылдамдығына ие. Бұл композиттің құрамындағы графеннің әсерінен үлкен екі өлшемді планарлы құрылымның болуымен, бояғыштардың жақсы адсорбциясымен және заряд тасымалдаушылардың тасымалдануының жақсаруымен тығыз байланысты. TiO_2 – графен құрылымды нанокompозиттермен қатар MoS_2 – графен – TiO_2 , SnO_2 – графен, ZnFe_2O_4 – графен, Bi_2WO_6 – графен, BiOI – графен, SmVO_4 – графен, Ag_2CO_3 – графен және $\text{Ag} - \text{C}_3\text{N}_4$ – графен секілді жартылайөткізгіштер мен графен композиттері суда ластағыштарды ыдырату үшін эффективті фотокатализатор рөлін атқаратындығы көрсетілген [25].



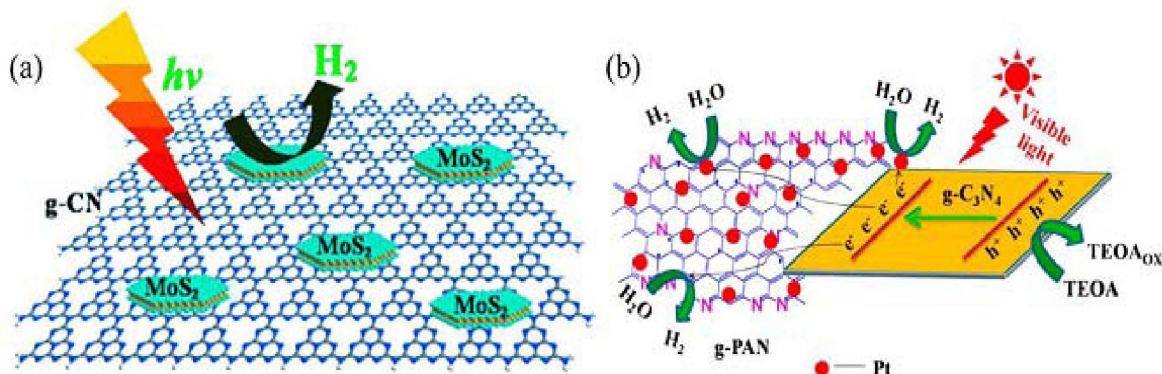
Сурет 5 – P25 – графеннің сұлбалық құрылымы және көк метиленнің P25 – графеннен фотодеградациялану процессі [25]

Графен негізіндегі композиттер басқа да мақсаттарда қолданылуы мүмкін. Оған мысал ретінде Акхаван және әріптестері [26] жасаған тәжірибені келтіруге болады. Олар графен оксидін титан диоксиді жұқа қабықшаларына отырғызу арқылы алынған графен- TiO_2 қабықшаларын күйдіріп ұнтақ түріндегі наноккомпозит алған. Наноккомпозиттің судағы ерітіндісі күн сәулесін түсіргенде *Escherichia coli* бактериясының 99,9%-ын жоятындығы анықтады. Бұл антибактериялық белсенділік графен- TiO_2 қабықшаларын күйдіру уақыттары мен титан диоксидінің құрылымына байланысты 6-7 есе арттыруға болады.

Қара титан диоксиді. Фотокатализдік материалтану саласындағы жаңа материалдардың бірі – қара титан диоксиді. Қара TiO_2 әр түрлі әдістермен алынады. Атап айтатын болсақ, сутекті термиялық өңдеу, сутекті плазмалық өңдеу, химиялық қайтадан қалпына келтіру, химиялық тотықтыру, электрохимиялық қайтадан қалпына келтіру. Қара түсті TiO_2 наноматериалдарының түрі бірдей болғанымен, олардың құрылымдары дайындау әдістері мен реакция параметрлерінің ерекшеліктеріне байланысты ажыратылады. Мысалы, Чен бастаған топтың алған гидрирленген қара TiO_2 нанобөлшектері ыдырайтын органикалық ластағыштар үшін (метилен көгі және фенол) салыстырмалы түрде жоғары фотокаталитикалық қасиеттерін көрсетті және су/метанол ерітіндісінен сутекті генерациялау үшін қолданылды [27].

Графиттік көміртек нитриді ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) құрылымы екі өлшемді (2D) болатын жаңа материалдардың тағы бір түрі. Соңғы кездері қызықты фотохимиялық және физика-химиялық қасиеттер көрсетуіне байланысты оның катализдік белсенділігі ғалымдардың назарын өзіне аударуда. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ химиялық инертті, қышқылдарда, бейтарап немесе сілтілік ерітінділерде ерімейді және құрылымы әлі толығымен анықталмаған. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -ті зерттеу алғаш рет 1834 жылы Берцелиус пен Либих “қауын” деп аталатын полимер туындысын алған кезден басталды [28]. Жүргізілген зерттеулердің нәтижесінде $\text{g-C}_3\text{N}_4$ сыртқы қоршаған ортаның жағдайында көміртек нитридінің ең тұрақты аллотроптық формасы екендігі анықталды. Оның жоғары термиялық төзімділігі (ауада 600 °C-қа дейін) мен химиялық тұрақтылығы (қышқылдар, негіздер мен органикалық еріткіштерге қарсы) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -ті сулы немесе газдық орталарда, сондай-ақ жоғары температураларда қолдануға мүмкіндік береді. Ал бұл өз кезегінде аталған материалды гетерогенді катализ саласында кеңінен пайдалануға жол ашады.

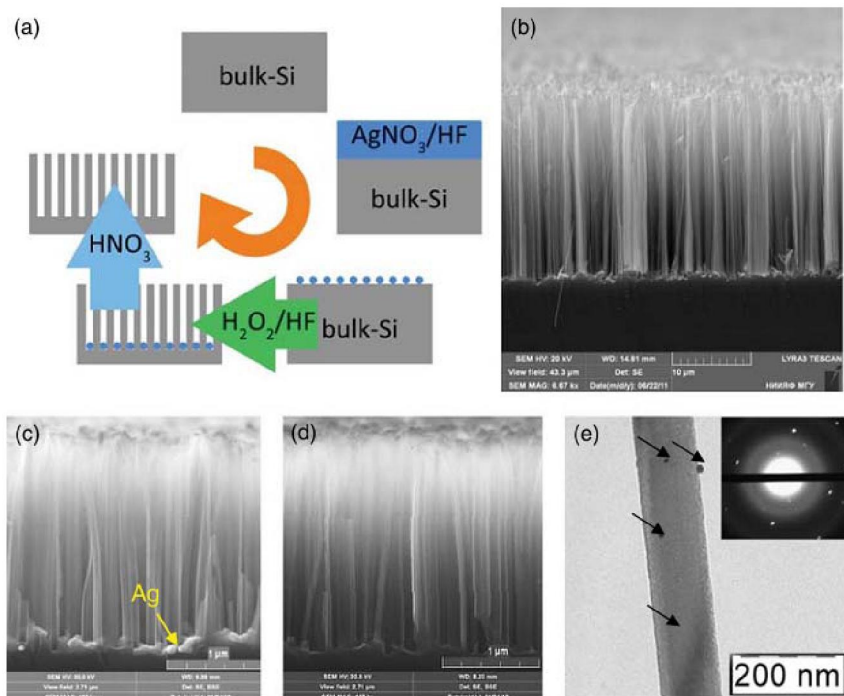
Ұқсас микроқұрылымына карамастан графит пен $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -тің физика-химиялық қасиеттері әр түрлі. Аталған материалдар сыртқы түр-сипатымен ($\text{g-C}_3\text{N}_4$: сары; графит: қара) ғана емес электрондық қасиеттерімен де ерекшеленеді. Графит күшті өткізгіштік қасиетке ие болса, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ кең аумақты жартылайөткізгіштік қасиетін көрсетеді. Осыған орай $\text{g-C}_3\text{N}_4$ фотосезгіш катализатор ретінде перспективті материал болып саналады. Полимерлік $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -ті фотокатализ үшін қолдану жайында ең бірінші 2009 жылы Ванг пен оның тобы баяндады [29]. Содан бері аталған материалдың фотокаталитикалық қасиеттері мен реакция механизмдері туралы біршама еңбектер жарық көрді. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ – оптикалық толқын ұзындығы ~460 нм-ге сәйкес келетін тыйым салынған аумағы ~2.7 эВ болатын полимерлік жартылайөткізгіш. Оның тыйым салынған аумағы суды ыдырату реакциясының эндотермиялық сипатын жеңу үшін жеткілікті екені анық.



Сурет 6 – Сутектің бөліну реакциясы процесін сипаттайтын сұлба: көрінетін жарық түскен жағдайда а) MoS_2 / $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ қабаттық қосылыстары үшін; б) g-PAN / $\text{g-C}_3\text{N}_4$ композиті үшін [31]

Электрон-кемтік жұптарының рекомбинация жылдамдығын кеміту үшін қолданылатын басқа тиімді әдістердің бірі – ол жартылайөткізгіштік гибридизация. $g-C_3N_4$ -пен бірге гибридизациялау үшін бейорганикалық метал жартылайөткізгіштермен қатар органикалық немесе полимер материалдар да пайдаланады. Әсіресе, $g-C_3N_4$ / метал(гидр)оксиді мен $g-C_3N_4$ / метал сульфиді нанокөмізгіштерінің фотокаталитикалық белсенділігі салыстырмалы түрде жоғары болады [30]. Қабаттық MOS_2 , WS_2 және $g-C_3N_4$ -тің геометриялық жағынан бір-біріне ұқсас болуы терең планарлық шекаралардың оңай пайда болуына әкеледі. Ал бұл өз кезегінде $MOS_2/g-C_3N_4$ пен $WS_2/g-C_3N_4$ -тің фотобелсенділігін айтарлықтай арттырады [31] (6-сурет). Сонымен қатар сутектің генерациялануын күшейту мақсатында полимерлік материалдар, графен және графитизацияланған полиакрилонейтрал қосылған композиттер де қолданылады. Аталған материалдар фотогенерацияланған заряд тасымалдаушыларды эффективті бөлетін өткізгіш канал қызметін атқарады [32].

Кремний наноталшықтары. Оптикалық адсорбцияның кең диапазоны, жоғары жұту интенсивтілігі, электрондардың қозғалғыштығының жоғары болуы кремний наноталшықтарын (КНТ) фотокатализ үшін таптырмас материал етеді [33–35]. Кремний наноталшықтарын алуда жалпы екі түрлі әдіс қолданылады. Атап айтатын болсақ, жоғарыдан-төмен және төменнен-жоғары әдістері. КНТ-рын қалыптастырудың жоғарыдан-төмен әдісі болып табылатын метал енгізілген химиялық жеміру әдісі (МЕХЖ) негізі үш сатылық процесстен тұрады. Бастапқы процессте күміс нитраты мен фтор қышқылы ерітіндісінен реакция катализаторы болатын асыл металдың (күміс, алтын және мыс жиі қолданылады) нанобөлшектері жартылайөткізгіш төсеніштің бетіне отырғызылады. Кейін сутегі асқын тотығы және фтор қышқылы қосылған ерітіндіде наноталшықтардың жоғарыдан-төмен өсуі жүзеге асады. КНТ ұзындығы МЕХЖ уақытына тәуелді реттеледі. Ал әдістің ең соңғы кезеңінде құрылымның бетінде қалған метал нанобөлшектерін азот қышқылында ұстау арқылы алынады (7 (d)-сурет). МЕХЖ-нің қарапайымдылығы, қымбат қондырғыларды қажет етпеуі, әрі арзан болуына байланысты, бұл әдіс кремний наноталшықтарын алудағы ең тиімді әдіс болып саналады. Жеміргіш ерітіндінің негізгі құрамдасы H_2O_2 – ның концентрациясының өзгерісі наноталшықтардың беттік морфологиясы мен қасиеттеріне тікелей әсер етеді. Метал енгізілген химиялық жеміру әдісінің кезеңдері төмендегі 7 а-суретте бейнеленген.

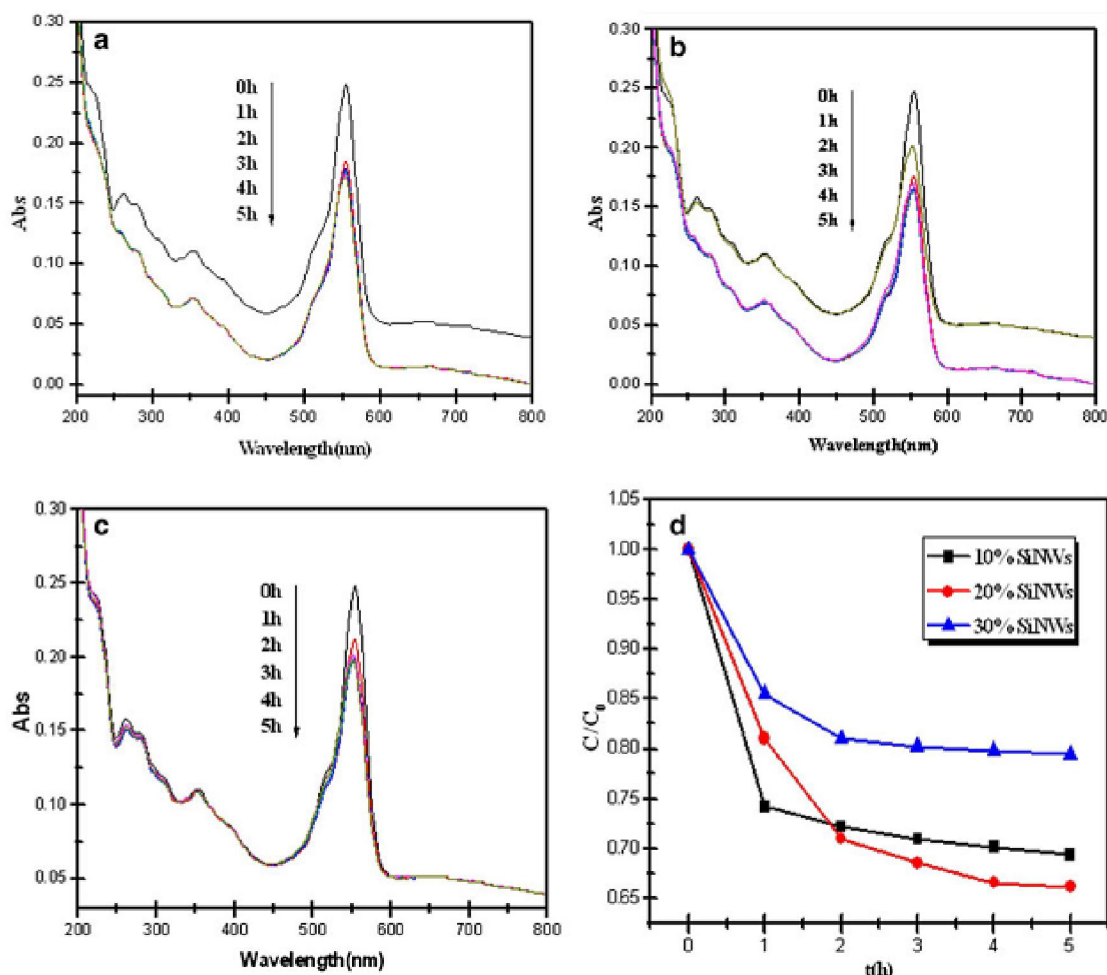


Сурет 7 - Кремний наноталшықтарын МЕХЖ әдісімен алудың сұлбасы (а), (b) ұзындықтары ~2 мкм КНТ; (c) Ag нанобөлшектері алуға дейінгі КНТ; (d) Ag нанобөлшектері алынған КНТ көлденең қимасының СЭМ бейнелері; (e) Ag нанобөлшектері бар (бағдаршамен көрсетілген) жеке кремний наноталшығының ЖЭМ бейнесі (ішіндегі кішірейтілген сурет сәйкесінше электрондық дифракция бейнелерін көрсетеді) [39]

7(b)-суретте КНТ үлгісінің көлденең қимасының СЭМ суреті көрсетілген. Бұл суреттен КНТ (100) кристаллографиялық бағытындағы квазиреттелген диаметрлері 20-дан 200 нм аралығындағы наношөп түрінде болатындығы көрінеді [36, 37]. 7 е-суретте келтірілген ЖЭМ суретінен күміс нанобөлшектерінің КНТ-ның бүйір қабырғаларында да болатындығы байқалады. Соған қарамастан күміс нанобөлшектерімен ластанған, метал енгізілген химиялық жеміру әдісінің көмегімен өсірілген үлгілер микробтарға қарсы қасиеттерге ие болады [38]. Электрондық дифракция бейнесінен Ag нанобөлшектерінің кристалдық құрылымына сәйкес келетін ашық таңбалалар және жартылай ретсіз КНТ-ның кеуекті құрылымына сәйкес келетін ақшыл диффузиялық сақиналар байқалады.

КНТ қабырғаларының наноөлшемдегі кедір-бұдырлығы кристалдық кремний төсенішінің легирлену дәрежесіне және МЕХЖ процессінің режимдеріне тәуелді екені анықталды. Сондай-ақ азот қышқылында КНТ-ын жемірілуі де КНТ наноөлшемдегі кедір-бұдырлығын жоғарылатындығы байқалды [39].

Сондай-ақ, КНТ-ның фотокатализдік белсенділігін бағалау мақсатында бірқатар тәжірибелер реті жүргізілді. Осы мақсатта 400-мВт/см² ксенон лампасымен жарықтандырған жағдай үшін RhB фотодеградациясы зерттелінді. 8 а,б,с- суретте көрсетілгендей 10%, 20% және 30% КНТ деградациялануынан кейін RhB қарапайым жұту шыңы сәйкесінше сәулелендіру уақыты ұзарған сайын төмендейтінін көреміз.



Сурет 8 – RhB ерітіндісінің УК-көрінетін оптикалық аймақтағы жарықты жұту спектрлері мен кремний наноталшықтарының C-t тәуелділік графиктері. Мұнда, (а-с) Хе доғалық лампасымен жарықтандырған жағдайдағы H₂O₂ электролиттік концентрациясы әр түрлі етіп алынғанда түзілген КНТ-да ыдыраған RhB ерітіндісінің УК-көрінетін аймақтағы жарық жұту спектрлері: (а) 10%, (б) 20%, (с) 30%. (d) Үш түрлі КНТ-ның C-t тәуелділік графиктері [40]

Әсіресе аталған құбылыс алғашқы бір сағатта адсорбциялық эффектімен байланысты болуы мүмкін. 8 d- суретте көрсетілгендей 10%, 20% және 30% КНТ үшін RhB ыдырау жылдамдығы сәулелендіргеннен кейін 5 сағат өткеннен кейін соған сәйкес шамамен 30%, 35% және 20%-ға жетеді. Алынған нәтижелер кремний наноталшықтары эффективті фотокатализатор қызметін атқаратындығын көрсетті. Атап айтатын болсақ, 20%-дық КНТ ең жоғары фотокатализдік ыдырау эффективтілігіне ие болады, ал хаостық кеуектік құрылымға ие 30%-дық КНТ ең нашар эффективтілікке ие болады. Бұл әр түрлі концентрациядағы КНТ-ның морфологиясының әр түрлі болуымен байланысты [40].

КНТ-ның фотокатализдік қасиеттерін зерттеуде басқа да тәжірибелер реті жүргізілді. Деградацияланудың фотокаталитикалық эффективтілігін жоғарылату мақсатында асыл метал (платина, палладий, алтын, родий, күміс т.б.) ендірілген КНТ қолданылды.

Осындай заманауи зерттеу нәтижелеріне шолу жасаған кезде фотокатализдік өнеркәсіптің қаншалықты дамығандығына көз жеткізуге болады. 1972 жылы Фужисима мен Хонда титан диоксиді электродтарын қолдану арқылы судың фотокаталитикалық ыдырау реакциясын ашқан күннен бастап, гетерогендік фотокатализге деген қызығушылық артып, бұл салада көптеген зерттеулер жүргізілді. Зерттеулердің басым бөлімі энергетика [41], ауыр және жеңіл өнеркәсіп үшін материалдарды дамыту, фармацевтика және косметология салаларына [42] бағытталған болатын. Ал соңғы жылдары экологиялық хал-ахуалдың төмендеуіне байланысты ендігі кезекте қоршаған ортаны тазартуға арналған тәжірибелерге бет бұрылды [43]. Қазіргі кезде жартылайөткізгіштік фотокатализдің қолданылу аясы өте кең. Ол суды дезинфекциялауда, суды тазалауда, табиғи органикалық заттарды деградациялау, әр түрлі бейорганикалық, метал қосылыстарын алып тастау үшін және тағы сол сияқты мақсаттарда кеңінен пайдаланады.

Қорытынды

Фужисима мен Хонда титан диоксидін қолданып судың фотокатализдік ыдырау реакциясын ашқан кезден бастап, гетерогендік фотокатализге деген қызығушылық артып, көптеген теориялық және тәжірибелік зерттеулер жүргізілген. Титан диоксидінің фотокаталитикалық қасиеттерін қырық жылдан аса уақыт ішінде зерттеудің нәтижесінде фотокатализаторларға қойылатын талаптар мен фотокатализ реакциясының тиімділігін есептеу шарттары анықталған. ХХІ ғасырда қарқынды дамып келе жатқан наноматериалтану саласының ұсынатын жаңа материалдар мен технологиялары көптеген салалардың дамуына өз үлесін қосып отыратыны сөзсіз. Себебі нанотехнологиялардың көмегімен жаңа қасиеттері көрсетілген материалдарды алу наноөлшемдік құрылымдарын басқару арқылы жүзеге асады. Жартылайөткізгіштік фотокатализ саласында да осындай нанотехнологиялық әдістердің көмегімен алынған жаңа функционалды-фотокаталитикалық белсенді материалдар тобы ұсынылған. Жаңа материалдар жақсы зерттелінген титан диоксиді мен графен, метал және метал-оксид нанобөлшектерінің негізінде түзілген композиттер мен кремний наноталшықтары сияқты құрылымдар арқылы сипатталады. Көбінесе композитті материалдарды алу үшін қымбат, әрі күрделі технологиялар қолданылады, сол үшін де бүгінгі күндегі фотокатализдік материалтанудың дамуының негізгі бағыты қолжетімді, әрі арзан технологияларды іздеу болып табылады. Бұл тұрғыдан алғанда кремний наноталшықтары өте тиімді материал болып табылады, өйткені заманауи зерттеулер олардың фотокатализдік белсенділігінің жоғары екендігін көрсетіп отыр. Екіншіден, кремний – уландыру деңгейі төмен материалдардың бірі, сондықтан да фотокатализде наноқұрылымды кремнийді қолдану экологиялық су және ауаны тазалау мәселелерінің тиімді шешімдерінің бірі ретінде қарастырылуы әбден мүмкін.

ӘДЕБИЕТ

- [1] Omar M., Aziz H.A. (2013) Photocatalytic degradation of organic pollutants in water, Environmental Sciences, Chapter 8, Organic pollutants – monitoring, risk and treatment, Intech, 195-208. DOI: 10.5772/53699
- [2] Krol R., Krol R.D., M. Grätzel (2012) Photoelectrochemical hydrogen production, Springer, US. ISBN: 978-1-4614-1379-0
- [3] Hakki A., Schneider J., Bahnemann D. (2016) Photocatalysis: fundamentals and perspectives, RSC Energy and environment series, Understanding the chemistry of photocatalytic processes, Ch. 2, Cambridge, UK. ISBN: 978-1-78262-041-9
- [4] Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. (1995) Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, Chemical Review, 95:735-758.

- [5] Radwan A.A. (2005) Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview. Proceedings of SWCC Acquired Experience Symposium, Jeddah, Saudi Arabia. P. 5-14.
- [6] Changqing Z., Maojun Z., Zuzhou X., Hong L., Wenzhong S. (2014) Electrochemically etched triangular pore arrays on GaP and their phototlectrochemical properties from water oxidation, International journal of hydrogen energy, 39:10861-10869. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2014.05.022](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.022)
- [7] Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. (2005) TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects, Japanese Journal of Applied Physics, 44(12):8269-8285. DOI: [10.1143/JJAP.44.8269](https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269)
- [8] Henrich V. E., Dresselhaus G., Zeiger H. J. (1977) Chemisorbed phases of H₂O on TiO₂ and SrTiO₃, Solid State Communication, 24:623-626. DOI: [10.1016/0038-1098\(77\)90376-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(77)90376-3)
- [9] Kurtz R. L., Stockbauer R., Madey T. E., Roman E., de Segovia J.L. (1989) Synchrotron radiation studies of H₂O on TiO₂ (100), Surface Science, 218:178-200. DOI: [10.1016/0039-6028\(89\)90626-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90626-2)
- [10] Pan J. M., Maschhoff B. L., Diebold U., Madey T. E. (1992) Interaction of water, oxygen, and hydrogen with TiO₂ (110) surfaces having different defect densities, Journal of Vacuum Science and Technology A, 10:2470. DOI: [10.1116/1.577986](https://doi.org/10.1116/1.577986)
- [11] Lu G., Linsebigler A., Yates J. T. (1994) Ti³⁺ defect sites on TiO₂ (110): production and chemical detection of active sites, Journal of Physical Chemistry, 98:11733-11738. DOI: [10.1021/j100096a017](https://doi.org/10.1021/j100096a017)
- [12] Gopel W., Rocker G., Feierabend R. (1983) Intrinsic defects of TiO₂ (110): Interaction with chemisorbed O₂, H₂, CO and CO₂, Physical Review B, 28:3427. DOI: [10.1103/PhysRevB.28.3427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.3427)
- [13] Roman E., de Segovia (1991) Adsorption of ammonia on TiO₂ (001) at room temperature, Surface Science, 252:742-746. DOI: [10.1016/0039-6028\(91\)91090-K](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)91090-K)
- [14] Diebold U., Madey T. E. (1992) Adsorption and electron stimulated desorption of NH₃/TiO₂ (110), American Vacuum Society, 10:2327-2335. DOI: [10.1116/1.577939](https://doi.org/10.1116/1.577939)
- [15] Bard A. (1980) Photoelectrochemistry, Science, 207:139-144. DOI: [10.1126/science.207.4427.139](https://doi.org/10.1126/science.207.4427.139)
- [16] Gratzel M. (1983) Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic Press, New York. ISBN: 0-12-295720-2
- [17] Duonghong D., Borgarello E., Gratzel M. (1981) Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems, Journal of American Chemical Society, 103:4685-4690. DOI: [10.1021/ja00406a004](https://doi.org/10.1021/ja00406a004)
- [18] Zhang H., Lv X., Li Y., Wang Y., Li J. (2010) P-25 graphene composite as a high performance photocatalyst, ACS Nano, 4:380. DOI: [10.1021/nn901221k](https://doi.org/10.1021/nn901221k)
- [19] Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V., Varma A. (1993) An in situ diffuse reflectance FTIR investigation of photocatalytic degradation of 4-chlorophenol on a TiO₂ powder surface, 205 (1):55-61. DOI: [10.1016/0009-2614\(93\)85166-L](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)85166-L)
- [20] Zhang N., Zhang Y.H., Xu Y.J. (2012) Recent progress on graphene-based photocatalysts: current status and future perspectives, Nanoscale, 4:5792. DOI: [10.1039/C2NR31480K](https://doi.org/10.1039/C2NR31480K)
- [21] Dong L.Z., He Y.M., Lin H.J., Hu W.D., Wang S.S., Luo M.F., Zhao L.H. (2014) Preparation, characterization and photocatalytic activity of graphene doped SmVO₄ photocatalyst, Materials Letters, 122:17-20. DOI: [10.1016/j.matlet.2014.01.174](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.01.174)
- [22] Gao W., Wang M., Ran C., Li L. (2015) Facile one-pot synthesis of MoS₂ quantum dots-graphene-TiO₂ composites for highly enhanced photocatalytic properties, Chemical Communication, 51:1709-1712. DOI: [10.1039/C4CC08984G](https://doi.org/10.1039/C4CC08984G)
- [23] Wu S., Wang P., Cai Y., Liang D., Ye T., Tian Z., Liu J., Liang C. (2015) Reduced graphene oxide anchored magnetic ZnFe₂O₄ nanoparticles with enhanced visible-light photocatalytic activity, RSC Advances, 5:9069-9074. DOI: [10.1039/C4RA14587A](https://doi.org/10.1039/C4RA14587A)
- [24] Chen L., Xie L., Wang M., Ge X. (2015) Preparation of three-dimensional inverse opal SnO₂/graphene composite microspheres and their enhanced photocatalytic activities, Journal of Materials Chemistry A, 3:2991-2998. DOI: [10.1039/C4TA05898D](https://doi.org/10.1039/C4TA05898D)
- [25] Lv H., Liu Y., Hu J., Li Z., Lu Y. (2014) Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of Bi₂WO₆-reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity, RSC Advances, 4:63238-63245. DOI: [10.1039/C4RA11276H](https://doi.org/10.1039/C4RA11276H)
- [26] Akhavan O., Ghaderi E. (2009) Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation, Journal of Physical Chemistry C, 113:20214-20220. DOI: [10.1021/jp906325q](https://doi.org/10.1021/jp906325q)
- [27] Chen X., Liu L., Yu P.Y., Mao S.S. (2011) Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals, Science, 331: 746. DOI: [10.1126/science.1200448](https://doi.org/10.1126/science.1200448)
- [28] Akhavan O., Choobtashani M., Ghaderi E. (2012) Protein degradation and RNA efflux of viruses photocatalyzed by graphene-tungsten oxide composite under visible light irradiation, Journal of Physical Chemistry C, 116:9653-9659. DOI: [10.1021/jp301707m](https://doi.org/10.1021/jp301707m)
- [29] Wang X. C., Maeda K., Thomas A., Takanabe K., Xin G., Carlsson J. M., Doman K. and Antonietti M. A. (2009) A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light, Nature Materials, 8:76-80. DOI: [10.1038/nmat2317](https://doi.org/10.1038/nmat2317)
- [30] Hou Y.D., Laursen A.B., Zhang J.S., Zhang G.G., Zhu Y.S., Wang X.C. (2012) Layered nanojunctions for hydrogen-evolution catalysis, Angewandte Chemie (International Edition), 52:3621-3625. DOI: [10.1002/anie.201210294](https://doi.org/10.1002/anie.201210294)
- [31] Kang Z.H., Tsang C.H., Wong N.B., Zhang Z.D., Lee S.T. (2007) Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions, Journal of American Chemical Society, 129:12090-12091. DOI: [10.1021/ja075184x](https://doi.org/10.1021/ja075184x)
- [32] Shao M.W., Cheng L., Zhang X., Ma D.D., Lee S.T. (2009) Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires, Journal of American Chemical Society, 131:17738-17739. DOI: [10.1021/ja908085c](https://doi.org/10.1021/ja908085c)

- [33] Liu Y., Ji G., Wang J., Liang X., Zuo Z., Shi Y. (2012) Fabrication and photocatalytic properties of silicon nanowires by metal-assisted chemical etching: effect of H_2O_2 concentration, *Nanoscale Research Letters*, 7:663. DOI: 10.1186/1556-276X-7-663
- [34] Kang Z.H., Tsang Ch.A., Wong N.B., Zhang Z.D., Lee S.T. (2007) Silicon quantum dots: a general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions, *Journal of American Chemical Society*, 129:12090–12091. DOI: 10.1021/ja075184x
- [35] Kang Z.H., Liu Y., Tsang Ch.A., Ma D.D., Fan X., Wong N.B., Lee S.T. (2009) Water-soluble silicon quantum dots with wavelength-tunable photoluminescence, *Advanced Materials*, 21:661–664. DOI: 10.1002/adma.200801642
- [36] Megouda N., Cofinier Y., Szunerits S., Hadjersi T., ElKechai O., Boukherroub R. (2011) Photocatalytic activity of silicon nanowires under UV and visible light irradiation, *Chemical Communications*, 47:991–993. DOI: 10.1039/C0CC04250A
- [37] Sivakov V. A., Voigt F., Berger A., Bauer G. and Christiansen S. H. (2010) Roughness of silicon nanowire sidewalls and room temperature photoluminescence, *Physical Review B*, 82:125446. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.125446
- [38] Timoshenko V. Yu., Gonchar K. A., Golovan L. A., Efimova A. I., Sivakov V. A., Dellith A. and Christiansen S. H. (2011) Photoluminescence and Raman scattering in arrays of silicon nanowires, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 6:519–524. DOI: 10.1166/jno.2011.1205
- [39] Lv M., Su S., He Y., Huang Q., Hu W., Li D., Fan C. and Lee S.T. (2010) Long-term antimicrobial effect of silicon nanowires decorated with silver nanoparticles, *Advanced Materials*, 22:5463. DOI: 10.1002/adma.201001934
- [40] Gonchar K. A., Osminkina L. A., Galkin R. A., Gongalsky M. B., Marshov V. S., Timoshenko V. Yu., Kulmas M. N., Solov'yev V. V., Kudryavtsev A. A., Sivakov V. A. (2012) Growth, structure and optical properties of silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7(6):602–606. DOI: 10.1166/jno.2012.1401
- [41] Kapilashrami M., Zhang Y., Liu Y., Hagfeldt A. and Guo J. (2014) Probing the optical property and electronic structure of TiO_2 nanomaterials for renewable energy applications, *Chemical Reviews*, 114(19):9662–9707. DOI: 10.1021/cr5000893
- [42] Wu S., Weng Z., Liu X., Yeung K.W.K., Chu P.K. (2014) Functionalized TiO_2 based nanomaterials for biomedical applications, *Advanced functional materials*, 24(35):5464–5481. DOI: 10.1002/adfm.201400706
- [43] Robert D., Keller N., Selli E. (2017) Environmental photocatalysis and photochemistry for a sustainable world: a big challenge, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(14):12503–12505. DOI: 10.1007/s11356-017-8935-3

УДК: 620.3, 539.8, 628.1

Д. Ермухамед¹, Г.К. Мусабек^{1,2}, К.К. Диханбаев^{1,2}, Ш.Б. Байганатова¹ и В.А. Сиваков³

¹Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

²Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Алматы, Казахстан;

³Лейбниц Институт фотонных технологий, Йена, Германия

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Благодаря широким возможностям применения в различных отраслях полупроводниковый фотокатализ в последние годы привлекает все большее внимание исследователей. Статья посвящена обзору современных достижений в области исследования и применения фотокаталитических процессов на основе полупроводниковых материалов. В работе рассмотрены механизмы фотокаталитических реакций, а также, дается информация о фотокаталитических свойствах новых фотоактивных материалов. Диоксид титана рассматривается как широко распространенный классический фотокатализатор. С одной стороны многолетние и разносторонние исследования фотокаталитических свойств диоксида титана, позволившие определить основные требования, предъявляемые фотокатализаторам в целом, и бурное развитие нанотехнологий дали возможность ученым создавать технологии получения новых фотокаталитически активных наноматериалов. Среди современных наноструктурированных материалов можно отметить гибридные структуры на основе графена, черный диоксид титана, графитный нитрид углерода и кремниевые нанонити как наиболее перспективные и эффективные материалы.

Ключевые слова: фотокатализ, полупроводники, наноструктуры, гибридные материалы, кремниевые нанонити.