

Г.Қ. Мұсабек^{1,2*}, Д. Ермұхамед¹, С.З. Бақтыгерей¹,
Р.Б. Асилбаева³, М.Н. Қалимолдаев², Г.А. Амирханова², В. Сиваков⁴

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан, Алматы қ.,
²Ақпараттық және есептеуіш технологиялар институты, Қазақстан, Алматы қ.,
³Yessenov University, Қазақстан, Ақтау қ.,
⁴Лейбниц атындағы Фотондық технологиялар институты, Германия, Йена қ.
*e-mail: Gauhar.musabek@kaznu.kz

ЖАРЫҚ ҮНТАЛАНДЫРҒАН СҮТЕГІ ГЕНЕРАЦИЯСЫНДА КРЕМНИЙ НАНОҚҰРЫЛЫМДАРЫН ҚОЛДАНУДЫҢ АРТЫҚШЫЛЫҚТАРЫ МЕН БОЛАШАҒЫ

Сутегі энергетикасы жалпы заманауи энергетиканы дамытудың әрі экологиялық таза, әрі болашағы зор бағыттарының бірі, ал катализатор мен күн энергиясын қолдана отырып судан қажетті отыны – сутегін өндірудің қарапайым және қол жетімді әдістерінің бірі болып табылады. Суды молекулалық сутегі мен оттегіне ажырату реакциясындағы фотокатализатор ретінде қолдануға жарамды жартылайөткізгіштерді іздеу өзекті тақырыптардың біріне айналған. Келтірілген әдеби шолуда фотокатализдік реакцияларының үдеткіші ретінде қолданылатын кремний наноматериалдарын алу және синтездеудің әртүрлі әдістері және олардың физика-химиялық қасиеттері сипатталған. Мақалада кремний наноталшықтары, кремний нанобөлшектері, кремний нанонүктелері және кеуекті құрылымдар сияқты әртүрлі геометрияда кездесетін кремний наноматериалдарын фотокаталитикалық қолданыстарда пайдаланудың тиімділігі талқыланған. Жарияланған тәжірибелік және теориялық жұмыстардың деректерін пайдаланып кремний нанокұрылымдарын жартылайөткізгіш катализатор ретінде қолданғандағы жарық ынталандырған судың молекулаларының фотокаталитикалық ыдырау реакцияларының механизмдері қарастырылған. Сонымен қатар, кремний нанокұрылымдарының негізінде алынатын гетероауысымды гибриді наноматериалдарын фотокатализдік процестердегі сутегінің шығу тиімділігін арттыру мақсатында қолданылуы да айтылып, артықшылықтары мен кемшіліктері көрсетілген. Қорытынды ретінде кремний нанокұрылымдарын алу және олардың фотокаталитикалық қасиеттерін зерттеу мәселесінің жай-күйіне баға берілген.

Түйін сөздер: кремний нанокұрылымдары, фотокатализ, судың ыдырауы.

G.K. Mussabek^{1,2}, D. Yermukhamed¹, S.Z. Baktygeri¹,
R.B. Assilbayeva³, M.N. Kalimoldayev², G.A. Amirkhanova², V. Sivakov⁴

¹Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan, Алматы,
² Institute of Information and Computational Technologies, Kazakhstan, Алматы
³Yessenov University, Kazakhstan, Ақтау
⁴ Liebniz Institute of Photonic Technology, Germany, Jena
*e-mail: Gauhar.musabek@kaznu.kz

Advantages and prospects for using silicon nanostructures for solar driven hydrogen generation

Hydrogen energy is one of the promising eco-friendly directions in the development of modern energy, and the production of hydrogen from water using a catalyst and solar energy is one of the simple and affordable methods for producing the necessary fuel. The search for suitable semiconductors for use as photocatalysts for water splitting into molecular hydrogen and oxygen is to be considered an urgent subject. The present work is devoted to a review of modern literature data on the preparation, description of the main physicochemical properties, and application of silicon nanostructures of various geometries as photocatalysts for hydrogen generation by splitting of water. In paper, we describe various methods for the preparation and synthesis of silicon nanomaterials with different geometries: silicon nanowires, silicon nanoparticles, silicon nanodots and porous structures. In addition, we consider the advantages and disadvantages of using heterojunction hybrid nanomaterials based ofn silicon nanostructures in photocatalytic processes to increase the efficiency of hydrogen evolution. Based on the data of published experimental and theoretical works, the mechanism of solar driven water splitting and the use of silicon

nanostructures as a semiconductor catalyst is discussed. In conclusion, an assessment of the state of the problem of obtaining and studying the photocatalytic properties of silicon nanostructures is given.

Key words: silicon nanostructures, photocatalysis, water splitting.

Г.К. Мусабек^{1,2}, Д. Ермухамед¹, С.З. Бактыгерей¹,
Р.Б. Асилбаева³, М.Н. Калимолдаев², Г.А. Амирханова², В. Сиваков⁴

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы,

²Институт информационных и вычислительных технологий, Казахстан, г. Алматы

³Yessenov University, Казахстан, г. Актау

⁴Лейбниц Институт фотонных технологий, Германия, г. Йена

*e-mail: Gauhar.musabek@kaznu.kz

Преимущества и перспективы использования кремниевых наноструктур для фотокаталитической генерации водорода

Водородная энергетика является одним из перспективных экологичных направлений развития современной энергетики, а производство водорода из воды с использованием катализатора и солнечной энергии является одним из простых и доступных методов получения необходимого топлива. Поиск подходящих полупроводников для использования в качестве фотокатализаторов в реакции расщепления воды на молекулярный водород и кислород считается актуальной темой. Настоящая работа посвящена обзору современных литературных данных по получению, описанию основных физико-химических свойств и применению кремниевых наноструктур различной геометрии в качестве фотокатализаторов для генерации водорода путем разложения воды. В работе приводится описание различных методов получения и синтеза кремниевых наноматериалов с различной геометрией: кремниевых нанонитей, кремниевых наночастиц, кремниевых наноточек и пористых структур и их основных физико-химических свойств. Также приводятся данные о преимуществах и недостатках использования гетеропереходных гибридных наноматериалов, получаемых на основе кремниевых наноструктур в фотокаталитических процессах для увеличения эффективности выделения водорода. На основе данных опубликованных экспериментальных и теоретических работ также обсуждается механизм фотокаталитического разложения воды при освещении солнечным светом и использовании кремниевых наноструктур в качестве полупроводникового катализатора реакций. В заключении приведена оценка состояния проблемы получения и исследования фотокаталитических свойств кремниевых наноструктур.

Ключевые слова: кремниевые наноструктуры, фотокатализ, разложение воды.

1. Кіріспе

Қоршаған ортаның ластануы және пайдалы қазба көздерінің сарқылуына байланысты энергия өндіру мен қоршаған ортаны тазартудың экологиялық таза, тиімді технологияларын әзірлеу және енгізу мәселесі қазіргі таңда ерекше өзектілікке ие. Осыған орай сутекті энергетикасы аталған мәселелерін шешу жолындағы өте тиімді шешімдердің бірі болуы әбден мүмкін [1]. Сутекті энергетикасының дамуы аясында қарастырылатын өзекті мәселердің бірі – молекулярлы сутегін өндіріп шығарудың тиімді әрі экологиялық қауіпсіз әдістерін жетілдіру. Осындай әдістерге судың жарық ынталадырған химиялық, яғни фотокатализдік, ыдырауын жатқызамыз [2]. Суды фотокатализдік ыдырату процесстерін жүзеге асыру үшін катализатор ретінде жартылайөткізгіш материалдар қолданылады [3]. Жартылай өткізгіш катализаторлардың ішіндегі ең танымалы және кеңінен қолданылатыны Фуджишима мен Хонданың зертеуші тобы зерттеген титан диоксиді

ұнтақтары (TiO_2) болып саналуда [4]. TiO_2 эффективтілігі жоғары, өте белсенді және қолжетімді фотокатализатор болып табылса да, судың фотокатализдік ыдырауы тек ультракүлгін (УК) жарығының қатысуымен жүзеге асады. Сондықтан соңғы 40 жылдың ішінде УК және көрінетін жарық сәулелерінің әсерінен суды H_2 және O_2 -ге ыдырату үшін әртүрлі фотокатализаторлық материалдар ұсынылған болатын [5,6].

Фотокатализаторлардың көмегімен судың тікелей ыдыратуы таза және қайта өңделуге келетін молекулярлы H_2 -ні кең ауқымды көлемде өндірудің өте тиімді тәсілі болар еді. Сутегінің осындай өндірісін жүзеге асыру үшін өнімділігі жоғары, арзан және экологиялық тұрғыдан қауіпсіз фотокатализаторларды таңдау өте маңызды. Бұл тұрғыдан қарағанда жер шарында кеңінен таралған, сондай-ақ, күн энергиясын түрлендіруде қолданылып, тұрақты жартылайөткізгіш материалдардың қатарына жатқызылатын кремний (Si) суды фотокаталитикалық ыдырату үшін тиімді материал ретінде қарастырылуда [7]. Алайда, монокристалды Si-

дің шағылу коэффициентінің жоғары болуына орай, бетіне түсетін жарықтың 30%-ынан астамы кері шағылып кететіні [8] сутегі түзілуіне кедергі тудыруы мүмкін. Бұл шектеуден пішіндері мен беттік морфологиялары әр түрлі болатын кремний нанокұрылымдарын қалыптастыру арқылы құтылуға болады.

Ұсынылған мақала кремний нанокұрылымдарын фотокатализатор ретінде пайдаланып суды жарық ынталандырған ыдырау кезіндегі молекулалы H_2 бөліп шығару процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктерге шолу жасауға арналған.

2. Кремний нанокұрылымдарының түрлері мен негізгі қасиеттері

Кремний – интегралды микроэлектроникадан биомедицинаға дейін түрлі салаларда қолданылатын арзан және экологиялық тұрғыдан алғанда қауіпсіз жартылай өткізгіштік материал. Кристалды Si ішкі құрылымы алмас тәрізді кубтық тор құратын, валенттілігі 4 тең, IV топ элементі екені белгілі. Si-дің тыйым салынған аймағы тікелей емес және оның ені бөлме температурасы (300 K) жағдайында 1.12 эВ тең [9]. Сондай-ақ, кристалды кремнийдің электр өткізгіштігі, заряд тасымалдаушыларының қозғалғыштығының жоғары мәндерге ие болуы және жарықты спектрдің кең аймағында жұтуы материалды күн сәулесінің қатысуымен жүретін реакциялар мен құбылыстарды қолдануда тиімді етеді.

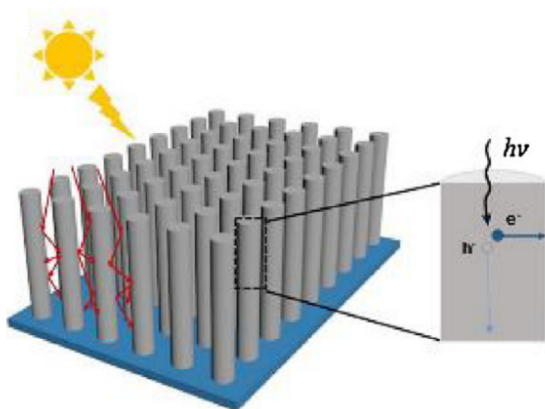
Кремний нанокұрылымдарын алу және олардың қасиеттерін зерттеу заманауи материалтану ғылымының бір үлкен және ерекше орын алатын саласы деп танылуда. Негізінен кремний нанокұрылымдарын морфологиясы мен өлшемдердің кеңістіктегі кішірею бағыттарына қарай сәйкесінше бір (1D), екі (2D) және үш өлшемді (3D) деп бөлеміз. 1D нанокұрылымдарына кремний наноталшықтары, 2D нанокұрылымдарына кремний нанокеуекті кремний моно- және мультиқабатты құрылымдыры және 3D нанокұрылымдарына кремний кванттық нүктелері мен нанобөлшектері жатады. Жарық ынталандырған реакцияларды катализдеуші ретінде қолдануға ұсынылып отырған фотосезгіш кремний нанокұрылымдарының негізгі түрлеріне қысқаша тоқталып өтейік.

2.1 Кремний наноталшықтары

Көлемді кристалдық кремниймен салыстырғанда бір өлшемді (1D) нанокұрылымда-

рының бұл түрі өзінің айтарлықтай зор беттік ауданыны мен кванттық шектеу салдарынан туындайтын эффектілерінің әсерінен өте жақсы электронды, оптикалық және химиялық қасиеттерді көрсетеді. Атап айтқанда, 1D жартылай өткізгіштік нанокұрылымдар күн энергиясын түрлендірудегі қолайлы конфигурация болып табылады, өйткені олардың көмегімен жақсартылған жарықтың антишағылуын, кең жолақты жұтылуын және заряд тасымалдаушыларын жетілдірілген жинақтауын жүзеге асыруға болады. 1D нанокұрылымдар күн сәулесі ынталандырған каталитикалық қолданыстардың жалпы тиімділігін арттыра алатын келесідей екі маңызды қасиетін ұсына алады: реакциялар жүретін кең беттік аудан және заряд тасымалдауды тежемейтін төмен электр кедергісін [10,11]. Осы себепті, 1D құрылымды кремний наноталшықтары (КНТ) құрылымдары жарық каталитикалық қолданыстар үшін маңызды және көз тартымды материал болып табылады.

1D құрылымды наноталшықтар кеңістікте біркелкі емес таралған жағдайда материал бетіне түскен жарықтың шашырауын айтарлықтай күшейте алмайды [12] және керісінше, мұндай құрылымды құрайтын талшықтар біртекті тәртіппен орналасқан болса (яғни вертикаль бағытталған массивтер түрінде кездессе), материал жарықты оқшаулайтын қасиеттерге ие болады. Әдетте, КНТ массивтері, бетіне түсірілген жарықты эффективті оқшаулаушы материал ретінде танылуда. Жарықтың оқшаулану дәрежесі 1D КНТ құрылымдарының ерекшеліктеріне байланысты [13]. Жарық тігінен бағытталған массивтерге кіргенде, құрылымдардың ені мен биіктігінің арасындағы қатынастың мәні жоғары болғандықтан бірнеше рет шашырауға ұшырайды. Нәтижесінде, 1 суретте көрсетілгендей, жарықтың жұтылуын арттыратын сәуленің оптикалық жүру жолы тиімді түрде артады. Мысалы, Янг және әріптестері [14] КНТ массивтері фотондық кристал сықылды құрылым бола тұрып, бетіне түсірілетін жарықтың оптикалық жүру жолын 73 есе ұлғайлатінін көрсеткен. Кремний нанокұрылымдарының биіктігі мен диаметрінің өзгеруі құрылымның сыну көрсеткіші мен оптикалық ұзындығына әсерін тигізіп, нәтижесінде түрленбелі анти-шағылдырғыш қасиеттердің пайда болуына келтіреді [15]. Сол себепті, жарықты жұту қабілеті жоғары КНТ массивтері күн энергиясын түрлендіруде қолайлы қара материалдарға жатқызылуда.



1-сурет – Фотоэлектрохимиялық жүйеде қолданылатын кремний наноталшықтары массивтеріндегі жарықтың окшаулану құбылысының сызбалық бейнесі [16]

Сонымен қатар, КНТ массивтері негізгі емес заряд тасымалдаушыларының генерациясы, жинақталуы және ажырытылуында қолданылуы мүмкін. Түсуші фотондар КНТ массивтерінде жұтылатындықтан, негізгі емес заряд тасымалдаушылары наноталшықтардың бойында пайда болып, олардың миграциясы КНТ радиусының бағытындағы қысқа қашықтыққа жүзеге асырылады [17]. Осылайша, КНТ күн сәулесі ынталандырған катализ үшін заряд тасымалдаушыларын сақтауға мүмкіндік беретін, жүру жолының ұзындығы өте қысқа болатын тасымалдаушыларын шығаруда артықшылығы айқын деп айтуға болады [18].

КНТ құрылымдарының түзілуінде жеке алған талшықтың диаметрі критикалық параметр болып табылады. КНТ-дың радиусы бірнеше нанометрге (нм) немесе ангстремге (Å) қарай шегініп, экситонның Бор радиусына жақындағанда наноматериалда кванттық шектеу эффектілері айқындала түседі [19]. Заряд тасымалдаушыларының екі бағыттағы кванттық шектелуі Si құрылымының тыйым салынған аймағының кеңеюіне әкеледі. Мұны дәлелдейтін фактілерінің бірі ретінде КНТ құрылымдарының бөлме температурасы жағдайында бақыланатын фотолюминесценциясын атауға болады [20].

2.2 Кремний нанобөлшектері және нанокүрделері

Геометриялық ерекшеліктеріне байланысты квази-нөл (0D) өлшемді нанокұрылымдардың беттік ауданы 1D құрылымдарға қарағанда әлдеқайда үлкен болады. Сондықтан КНТ-на қарағанда кремний нанобөлшектерінің (КНБ) беттік қисықтануы мен ауданының көп есе үлкен болуы мұндай құрылымдардың тиімді

активті катализге қатысатын бетінің көбірек болуын қамтамасыз етеді [21]. КНТ-рын сипаттағанда айтылып кеткендей, КНБ-дегі заряд тасымалдаушыларының да еркін жүру ұзындығы үш бағытта да өте қысқа болады. Si нанобөлшектерінің диаметрі (4,5 нм) Бор экситонының радиусынан кіші болғандықтан кванттық шектеу эффектісінің әсерінен нанобөлшектерге қарағанда беттік ауданы үлкенрек болатын кванттық нүктелер (КН) деп аталатын құрылымдар түзіле бастайды [22].

Квази 0D нанокұрылымдардың тағы бір классын түрлі химиялық және физикалық әдістердің көмегімен алынады, іші қуыс немесе кеуекті болып келетін құрылымдар құрайды. Кейбір әдебиеттерде мұндай құрылымдар кеуекті нанобөлшектер деп те аталады. Олардың беттік кедір-бұдырлығы мен кеуектілігіне байланысты беттік активті ауданы нанобөлшектерге қарағанда жоғары болады. Сонымен қатар, беттік ауданы үлкен және көптеген өзара байланысқан кеуектерден тұратын нанокұрылымдар негізгі емес тасымалдаушыларды жинақтау жолын қысқартып, кеңістіктік заряд қабатының көлемдік қатынасын арттырады [23]. Негізнен, фотогенерацияланған заряд тасымалдаушыларының тиімді жинақталуы сол тасымалдаушылардың жүретін қашықтығымен анықталатыны белгілі. Сондықтан, негізгі емес заряд тасымалдаушыларының диффузиясы арақашықтығының қысқа болуы осы тасымалдаушылардың рекомбинациясының ықтималдығын төмендетіп, зарядтың жинақталуын жеңілдетіп түсіруі мүмкін.

КН-лер мен кеуекті нанобөлшектердегі заряд тасымалдаушыларын көп-өлшемді кванттық шектеу эффектісі Si нанокұрылымдарының тыйым салынған аймағының ұлғаюына әкеледі. Кванттық шектеудің салдарынан нанобөлшектердің өлшемдері матриалдың энергиялық аймақтарының құрылымына тікелей әсер етіп, тыйым салынған аймағын өзгертіп отыруға мүмкіндік береді. Мысал үшін, [24] жұмысының авторлары көрсеткендей, диаметрлері 3–4 нм болатын Si КН-рінің тыйым салынған аймақтарының ені 1.5–2.2 эВ аралығында жатса, диаметрлері 1–2 нм болғандар үшін 2.3–3.5 эВ құраған.

Осындай үлкен белсенді беттік алаңы бар квази 0D нанокұрылымдардың көбісі катализдік реакцияларда пайдалану үшін тиімді болғанмен дамыған беттік морфология фотогенерацияланған заряд тасымалдаушыларын азайтатын көптеген ақаулардың да көзі болатынын ескеріп оты-

руымыз қажет. Көрінетін фотолюминесценцияны келтіретін заряд тасымалдаушыларының қарқынды рекомбинациясы олардың катализ реакцияларында қолдану тиімділігін айтарлықтай шектейді [25]. Алайда, құрылымдардың бетіндегі белсенді орталықтар санының көбеюі химиялық ортаның әсерінен беткі қабаттың пассивациясын (мысалы, беттік тотығу) жеңілдетуі мүмкін. Ал, өз кезегінде, белсенді орталықтар өзінің каталитикалық белсенділігін беткі пассивация кезінде жоғалтады. Осы себепті заряд тасымалдаушыларының рекомбинациясы мен беттік пассивацияны басу үшін беттік модификациялар және синергетикалық катализаторлар кеңінен қолданылуда.

Жалпы қарағанда, бөлшектердің өлшемдері, беттік құрылымы, кристаллетігі, морфология және энергетикалық аймақтарының құрылымы сақты көптеген параметрлер осындай 0D материалдардың күн сәулесі ынталандыратын каталитикалық қолданыстардағы тиімділігіне өз әсерін тигізуде. Мысалы, тыйым салынған аймақтардың ұлғаюы КНБ-ді тотығу-тотықсыздану реакциялар үшін қолайлы етсе [24], кеуекті құрылымның ішінде орын алатын мультишағылысу процесстері жарықты оқшаулауды күшейтеді. Денегмен, Si салыстырмалы түрде тұрақты материал болып саналғанымен, ашық қанықпаған байланыстар оның реактивтілігін күрт арттыруда. Тотықтырғыш ортада кремний бетінде жіңішке оксид қабатын қалыптастыру кезінде баяу тотығады. Si нанокұрылымдарының өлшемдері төмендеген сайын беттік ауданы ұлғая түскендіктен, олардың бетінде су және оттегі сияқты қоршаған химиялық заттармен тотығатын белсенді бөлшектер көп болады [26]. Беткі оксид қабаты нанокұрылымдар үшін біршама қорғаныш ролін атқара алағанымен, тотығу салдарынан пайда болған пассивация беткі қабаттың каталитикалық қолданыстардағы Si атомдарының белсенділігі төмендетеді.

Si нанокұрылымдарын қаптаған кремний оксиді қабатын жою үшін материалдардың беті фтор қышқылы (HF) ерітінділермен өңдеуге болады. Осындай қышқылдық өңдеуден кейін Si беті тұрақты Si-H байланыстарының арқасында сутегі-терминатталған болып шығады. Si нанокұрылымдарының бетінде Si-H байланыстарының түзілуі беттің едәуір тұрақты болуына ықпал етеді. Si нанокұрылымдарының беткі ауданы мен беткейлік қисықтығы жоғары болғандықтан, үзілген байланыстар беттік модификацияны күн сәулесінің қатысуымен жүретін катализ үшін неғұрлым маңызды

етеді. КНБ бетіндегі Si-H байланыстары күн жарығы ынталандырған катализдегі белсенді орталықтардың ролін әбден атқаруы мүмкін [27]. Мысалы, Ли және әріптестері [28] осындай сутек атомдары электрондық жетіспеушілікке тап болған соң электрондарды түсіретін ор ретінде жұмыс істеп, фотогенерацияланған электрон және кемтік жұптарын бөлуге қатысатыны туралы болжам жасады. Сонымен қатар, КНБ-нің сутегі-терминатталған беттері жалғасушы катализдік реакцияларды жүзеге асыру үшін керек -ОН радикалдар тобының әлдеқайда тиімдірек көзі болатыны жайлы [29] жұмысының авторлары хабарлаған. Сол себепті, сутегі-терминатталған топтары бар Si нанокұрылымдары жарық түскен кезде жақсартылған каталитикалық қасиеттерін көрсетеді.

3. Кремний нанокұрылымдарын алу әдістері

Технологиялық прогресстің арқасында функционалды наноматериалдарға деген өсіп келе жатқан сұраныты қанағаттандыру үшін, әртүрлі кремнийлі нанокұрылымдарды синтездеу мен өндірудің басқарылмалы әдістері соңғы жылдары белсенді дамытылуда. Бұл бөлім кремний нанокұрылымдарын синтездеу және алу әдістерін олардың морфология түрлеріне бөліп қарастыруға арналған.

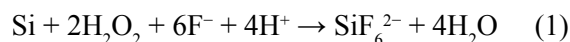
3.1 Кремний наноталшықтары

VLS әдісі. Жарық ынталандырған реакцияларды катализдеуші ретінде қолдануға ұсынылып отырған фотосезгіш КНТ құрылымдары негізінен «жоғарыдан-төмен» және «төменнен-жоғары» бағытта жүзеге асырылатын екі технологиялық тәсілмен синтезделеді. Аталған технологиялық тәсілдер кремний нанокұрылымдарын түзудің әр түрлі әдістерін ұсынуда. Мысалы «төменнен-жоғары» тәсілінің ең кеңінен таралған әдісі ретінде «бу-сұйық-қатты дене» (ағылш. VLS – vapour-liquid-solid) деген нанокұрылымдардың өсуі кезіндегі фазалық ауысулармен сипатталатын әдісін атауға болады [30]. КНТ-тардың VLS процессі кезіндегі түзілу механизмі келесі екі жағдайға негізделген: белгілі бір метал қоспалары КНТ құрылымдарының өсуіне түрткі жағдай тудырады және сол енгізілген метал қоспаларының глобулалары түзіліп келе жатқан талшықтардың төбесінде орналасады.

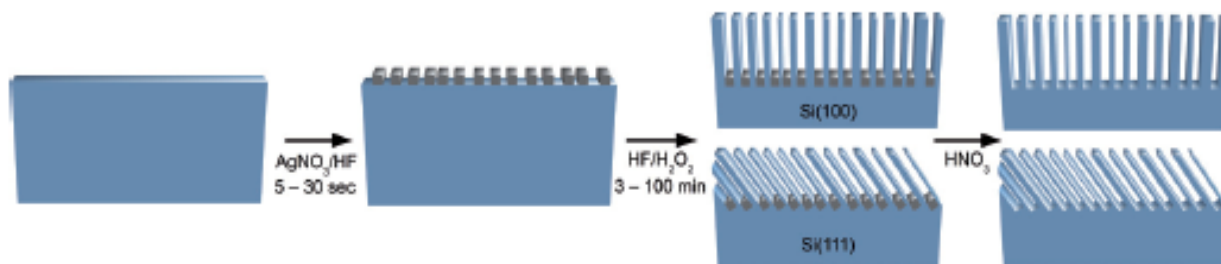
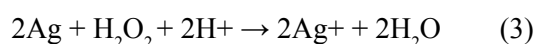
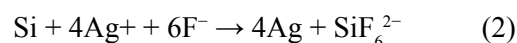
Метал енгізілген химиялық жеміру. «Жоғарыдан-төмен» әдістерінің ішінде метал енгізілген химиялық жеміру (МЕХЖ) әдісі зерттеуші қауымның ерекше қызығушылығын тудырып

отыр. МЕХЖ кремний нанокұрылымдарын алудың арзан, әрі қарапайым әдісі болып саналады. Мұның негізгі себебі МЕХЖ әдісінің арнайы қымбат вакуумдық құрылғыларды қолдануды талап етпейтіндігінде. МЕХЖ-дің жүзеге асырылу кезеңдері 2 суретте көрсетілген. МЕХЖ әдісі үш сатылы кезеңнен тұрады. Процестің бастапқы кезеңінде күміс нитраты мен фтор қышқылы ерітіндісінен асыл металдың (күміс, алтын және мыс жиі қолданылады) нанобөлшектері жартылайөткізгіш төсеніштің бетіне отырғызылады. Асыл метал бөлшектері бұл ретте тотығу-тотықсыздану реакцияларының катализаторы рөлін атқарып, нанокұрылымдардың өсуіне ықпал етеді [31]. Сынды бірқатар жұмыстарда ең тиімді катализатор күміс болатындығы көрсетілген. МЕХЖ әдісі-

нің екінші кезеңінде наноталшықтардың жоғарыдан-төмен бағыттағы өсуі жүзеге асады. Бұл процесс сутегі асқын тотығы және фтор қышқылы қосылған ерітіндіде жүргізіледі. МЕХЖ процессінің механизмдерін сипаттайтын жалпы химиялық реакциясының теңдеуін келесі түрде келтіруге болады:



Күміс бөлшектері катализдейтін МЕХЖ процессі келесі екі реакцияға негізделеді [32]:



2-сурет – МЕХЖ процесі сатыларының шарттық бейнесі. Әдіс төрт түрлі ерітіндіде жүргізіледі:

- 1) алдымен кремний пластинасының бетінен табиғи оксиды HF қосылған ерітіндіге батыру арқылы кетіріледі;
- 2) Ag нанобөлшектері тұндырылады; 3) Ag нанобөлшектері көмегімен кремнийдің каталитикалық жемірілуі жүзеге асып;
- 4) Ag нанобөлшектерін химиялық жолмен кетіріледі [33]

H_2O_2 және Si валенттік аймағының арасындағы потенциалдар айырмасы кремнийдің валенттік аймағына кемтіктердің инъекциясын жеңілдеткеннің нәтижесінде Si тотығады. Бұл жүйеде асыл металдар Si мен тотықтырғыш заттар арасындағы реакцияны тездететін катализаторлар ретінде әрекет етеді. Тотығу-тотықсыздану реакциялары жалғасқан кезде Ag нанобөлшектері жеміру шұңқырларының тереңіне төмен еніп, белгілі бір уақыт ішінде КНТ массивтері түзіледі. Реакция потенциалы Si-ді МЕХЖ-нің негізгі қозғаушы күші болғандықтан, бұл процестің тиімділігі реагенттердің ерітіндідегі концентрациясына (яғни, AgNO_3 , H_2O_2 және HF), бастапқы кристалды Si пластинасының легирлеу деңгейі мен кристаллографиялық бағытына және реакция температурасына тікелей тәуелді. Қалыптасатын КНТ ұзындығы жеміру уақытына байланысты болғандықтан МЕХЖ әдісі қалыңдығы қажетті

нанокұрылымдырды алуды қамтамасыз ететін оңай, әрі тиімді жолы болып табылады.

Реактивті иондардық жеміру. Квази реттелген 1D құрылымды КНТ массивтерін алудың тағы бір әдісі – терең реактивті иондық жеміру (РИЖ). РИЖ Si микро-және нанокұрылымдарын химиялық реактивті плазманың көмегімен алу үшін арналған құрғақ жемірудің кеңінен таралған бір түрі [34]. Плазма төмен қысым жағдайында жоғары радиожиліктегі электромагниттік өріс тудырады. Өрістің белсендірілген радикалдары Si-мен газ тәрізді өнімдер түзуші реакцияларына түсуге қабілетті. Басқарылатын жағдайда жеміру физикалық иондық атқылау және химиялық реакциялардың қосарлана өтуінің арқасында жүзеге асырылады. РИЖ-дің нәтижесінде керекті схемалар белгілі бір үлгісі бар маскалардан (фоторезист, метал, силикон және т.б.) Si пластинасының бетіне тиімді түрде тасымалданады [35]. Егер маскада келтірілген

үлгі реттелген дөңгелек массивтер түрінде болса, қалыптасқан Si құрылымдары вертикаль реттелген талшық тәрізді болып түзіледі. Дегенмен, РИЖ әдісінің кейбір кемшіліктері де бар. Олардың бірі – РИЖ кезінде көлденең бағытталған жеміру градиентті түрде ұлғайып тұруы тиістілігі. Нәтижесінде қалыптасқан КНТ массивтері жоспарланған құрылымдардан әлдеқайда ерекше болып шығуы мүмкін. Осындай қиыншылықтар туындаған соң, РИЖ әдісі кең ауқымды қолданыстарға арналған құрылымдарды алу үшін сирек қолданылады.

3.2 Кремний нанобөлшектері

Шарлы диірмендердегі үгіту. Бастапқы материалды шарлы диірмендердің көмегімен үгіту нанобөлшектерді ешбір химиялық реакцияның қатысуынсыз алудың ең қарапайым әдісі болып табылады. Бұл әдіс өлшемдері мен морфологиясы әртүрлі болатын КНБ құрылымдарын алу үшін қолданылуы мүмкін. Әдетте, КНБ-рін алу үшін Si тазартылып шарлы диірменнің ұнтақтау камерасына салынады. Материал қаттылығы жоғары материалдардан жасалатын шарлардың көмегімен жоғары жылдамдықтағы айналдыру арқылы үгітіледі. Фильтрациядан кейін диаметрлері бірнеше нм болатын КНБ алуынуы мүмкін [36].

Жылулық емес плазма әдісі. Жылулық емес плазмалық синтезінің барысында жоғары кристалдану энергиясының қамтамасыз етілуі бұл технологияны IV топ элементтерінің нанобөлшектерін алу үшін өте қолайлы әдіс етті [37, 38]. КНБ-рі ағынды түтік реакторының ішінде қоздырылған плазманың қатысуымен синтезделеді. Бұл жүйеде шикізат газы ретінде SiH_4 немесе SiCl_4 қолданылып, He және Ar тасымалдаушы газы, әрі түзілген нанобөлшектерді төсеніш бетіне отырғызушы агент ретінде пайдалануда. Аталмыш әдістің көмегімен алынған нанобөлшектердің пішіні куб тәрізді болып шығады [39]. Мұндай газ фазалы жүйелер КНБ-ріне оңайлықпен қоспа енгізу және өлшемдерін бірнеше бірлік нанометрден бірнеше ондаған нанометрге дейін өзгерту мүмкіндігін қамтамасыз етеді.

Жылулық қалпына келтіру. SiO – бұл құрамында өте кішкентай ангстрем (Å) өлшемді аморфты Si және аморфты SiO_2 кластерлері бар қосылыс. Бөлім шекарасындағы Si субтотығының аудандарының валенттілігі 1-ден 4-ке дейін өзгеріп отыратын айнымалы шама болып табылады. Осылайша SiO ұнтағының сутекті жоғары температурлық қалпына келтіру арқылы КНБ-терін синтездеу үшін шикізат көзі ретінде

қолданылуының мүмкіндігі айқындалуда. Қызған кезде аморфты Si кристалданып, пайда болған субтотықтың диспропорциясының нәтижесінде өседі [40]. Алайда, кремний тотығы мен силикаттар тотық күйіндегі жиірек кездесетін шикізат болып табылады. Оларды кремнийдің 1700 °C температурасындағы карботермиялық қалпына келтіру және 650 °C жоғары алюмотермиялық/магнитоотермиялық реакциялар сияқты жоғары температуралы термиялық қалпына келтіру процестерінде Si негізіндегі материалдарды алу үшін пайдалануға болады.

3.3 Кремний нанонүктелері

Электрохимиялық жеміру. Кремнийді электрохимиялық жеміру оны гальваникалық коррозияға ұшырату арқылы өлшемдері айнымалы Si КН-рін алу үшін мүмкіндік береді. Әдеттегі тәжірибе катод ретінде кремний төсеніштерін пайдаланатын электрохимиялық ұяшықта жүзеге асырылады. Тотықтырушы электролиттің құрамына этанол, HF және H_2O_2 кіреді. Si КН-рінің морфологиялары ұяшыққа берілетін тоқ тығыздығымен реттеледі. Мәселен, тоқ тығыздығының жоғары мәндері өлшемдері кішкентай Si КН-рінің түзілуіне әкеледі. Ал жоғарыдисперті Si КН-рін синтездеу полиоксометаллаттарды қосу арқылы жүзеге асады [24].

Жылулық емес плазма әдісі. Жоғарыда айтылып кеткендей, жылулық емес плазма әдісін оның синтездеу жағдайларын реттеу арқылы КНБ-терін синтездеу үшін де қолдануға болады. Синтезделуші КНБ-терінің өлшемдері бірнеше нанометрге дейін реттелетін болатындықтан және оларда кванттық шектеу эффектілері жүзеге аса бастағандықтан нанобөлшектер нанонүктелер ретінде қарастырылуы мүмкін. КНБ-дің өлшемдері екі эффекттің көмегімен реттеледі: 1) SiH_4 радикалдарының тез таралуына әкелетін плазманың кейінгі жарықына жеңіл газдарды енгізу, және 2) құрылымдардың бетіндегі Si гидридінің бөлшектерін аздап жеміруді тудырады гелийдің орнына сутекті қолдану [41].

Микротолқындық әдіс. Температураның тез көтерілуіне, қыздырудың біркелкілігіне және КНБ-дің түзілуі реакциясының жоғары селективтілігіне байланысты микротолқындық қыздыру зерттеушілердің қалаулы әдістерінің бірі болып табылады. Келесі [42] жұмыстың авторлары кремний нанонүктелерін алу үшін синтезде КНТ мен глютар қышқылын микротолқынды қыздыру кезіндегі прекурсорлар ретінде қолданатын тез, әрі бір көлемде жүзеге асатын әдісін сипаттап шыққан. Si нанокұрылымдарын прекурсорлар ретінде

қолданудың қажеттілігі бұл әдістің кемшілігі болып табылады. Дегенмен, КНН-нің өлшемдерін бақылау жүйедегі қыздыру қуатын реттеу арқылы қол жеткізуге болады.

Коллоидты синтез. КНН-лерін синтездеудің ең көп таралған әдісі ретінде SiCl_4 немесе SiBr_4 қосылыстарын прекурсорлар ретінде қолданылатын ерітінді-фазалық жүйені атауға болады. Суда еритін КНН беттік белсенді заттармен немесе жабатын заттармен тотықсыздандырғыштардың көмегімен араластыру кезінде инертті атмосферада оңай синтезделуі мүмкін. Алайда, әдетте коллоидты синтездің нәтижесінде түзілген КНН-дің бетін үзілген байланыстар (мысалы, сутегілік) қаптап тұрады. КНН-лердің бетінің жағдайын бақылау үшін оның коллоидты беттік реакциялар арқылы арнайы лигандаларды қолданып модификациясын жүзеге асыруға болады [43].

4. Кремний нанокұрылымдарын фотока- тализдік процестерде қолдану

Әдебиеттерде кремний нанокұрылымдарын пайдалана отырып сутегін генерациялаудың себеп болатын екі түрлі механизмі қарастырылады. Бірінші механизм нанокұрылымдардың тұрақты кремний диоксидіне дейін толық тотығуымен байланысты. Нанокұрылымдардың өлшемдері азайған сайын олардың тотығуының реакциясы белсендірек жүреді. Реакцияны сілті қосу арқылы тездетуге болады. Бұл процесс жақсы зерттелінген және кіші диаметрлі кеуекті нанобөлшектер көмегімен сутегін генерациялау үшін табысты қолданылады [44].

Кремний нанокұрылымдарын пайдалана отырып сутегінің бөлінуін түсіндіретін екінші механизм су молекулаларының фотокатализдік ыдырауы болып табылады. Бірқатар жұмыста зерттеушілер кремний нанокұрылымдарының бетіне жарық түсірілген кезінде судың ыдырап, газдың бөлініп шығу процесстері жүзеге асатындығын көрсетті.

Өзіндік кремнийдің шамамен 1,1 эВ құрайтын тыйым салынған аймағының ені материалға күн сәулесінің кең спектріндегі жарықты жұту мүмкіндігін береді. Si материалдарын нанокұрылымдарға түрлендіру арқылы олардың жарық жұту қабілетін одан әрі күшейтуге болады. Жартылайөткізгіш нанокұрылымдардың бетіне түсірілген жарықтың энергиясы материалдың тыйым салынған аймағының еніне тең немесе одан артық болса фотоқоздырылған электрондар мен кемтіктер пайда болуы мүмкін.

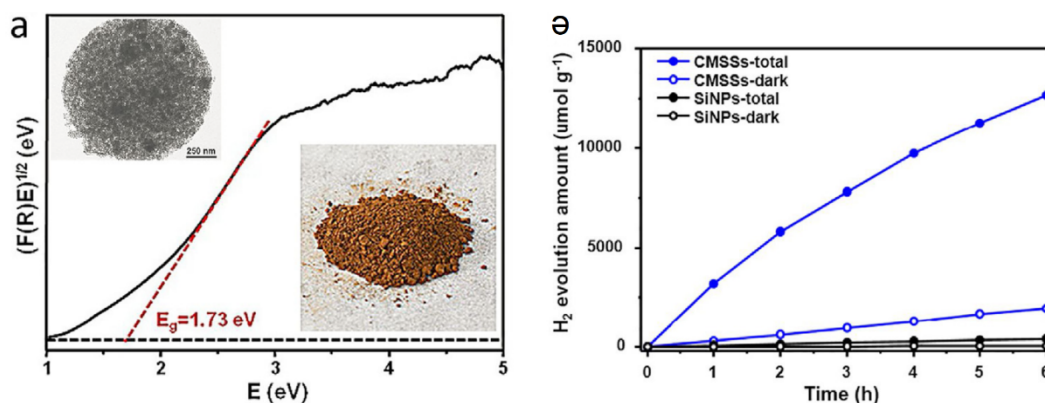
Бұл фотогенерацияланған тасымалдаушылар тотығу реакцияларына тікелей қатыса алады. Бұл жағдайда валенттілік және өткізгіштік аймақтарының энергетикалық деңгейлері тотығу-тотықсыздану потенциалына сәйкес болып тұрса, реакция энергиясы химиялық байланыс түзу арқылы химиялық энергия түрінде жиналады [45].

Су молекулаларының тура ыдыратуын жүзеге асыру үшін жартылайөткізгіштің өткізгіштік аймағының минимум деңгейі H^+/H_2 тотығу-тотықсыздану жұбының тотықсыздану потенциалынан әлдеқайда теріс (электродтың қалыпты стандарты (NHE) қатысты 0В), ал валентті аймағының максимум деңгейі жұбының $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ тотығу потенциалынан төмен болуы тиіс (NHE қатысты 1.23 В). Жалғыз Si бір мезгілде суды сутегі мен оттегіне бөліп ажыратудың қажеттіліктігін қанағаттандыра алмайтындықтан судың ыдырау потенциалдарын рН деңгейін өзгерту арқылы реттеу қолданылады. Si нанокұрылымдары электролиттермен немесе басқа катализаторлармен әрекеттесіп бастағанда, олардың Ферми деңгейлерін теңестіретін энергетикалық аймақтардың иілісі пайда болады, бұл Si-де фотоқоздырылған тасымалдаушылардың тотығу-тотықсыздану қабілетін өзгерту үшін қажет. Алайда, беттік модификация Si нанокұрылымдарында әр түрлі беттік күйлерді келтірудің тиімді әдісі болып табылады [46].

Тікелей фотокатализ өткізгіш төсенішті қажет етпейтін және сыртқы кернеуді қолданбай суды ыдырату арқылы сутекті генерациялаудың қарапайым және арзан әдісі деп танылады [27]. Si нанокұрылымдарына негізделген фотокатализаторлары бетінің үлкен аумағымен, белсенді учаскелерінің ауқымдылығымен және тасымалдаушылардың жүру қашықтықтарының қысқалығымен ерекшеленеді. Әдетте, тыйым салынған аймағы тура емес болатын кристалды кремнийдің жарықты жұту коэффициенті көрінетін оптикалық аймағында жоғары мәндерге ие болмайды. Бұл шектеуден шығу үшін жарықты жұту тиімділігін арттыру мақсатында Si материалдарын кеуекті құрылымды етуге болады. Мысалы, Ванг және әріптестері мезокеуекті Si нанокұрылымдарында пайда болатын кванттық шектеу эффектісінің арқасында кремнийдің тыйым салынған аймағын 1.33–1.90 эВ дейін кеңейтіп, сутегі генерациясын жеңілдетуге болатынын көрсетті [47]. Кеуекті Si нанокұрылымдарында заряд тасымалдаушылардың жүру қашықтығы қысқа және олардың қозғалғыштығы жоғары болғандықтан, материалдағы фотоқоздырылған

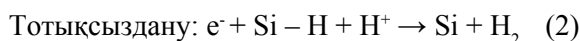
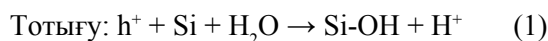
электрондар тұтынылатын агенттердің қатысуымен суды қалпына келтіруге тиімді қатыса алады. Осылайша, Сонг және әріптестері беттік ауданы $337 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ болатын мезокеуекті Si нанос-

фераларын қолдана отырып, тәжірибе жүзінде H_2 бөлініп шығу жылдамдығын $1785 \text{ ммоль}^{-1}\text{г}^{-1}$ дейін жеткізуге болатындығын көрсетті (3а 3ә және суреттері) [48].

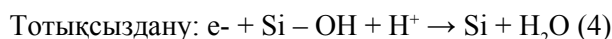
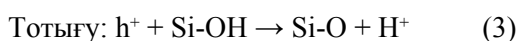


3-сурет – (а) Таук графигінің көмегімен анықталған мезокеуекті Si наносфералардың тыйым салынған аймақтары. Суреттегі келтірілген ішкі кескіндерде Si наносфералардың ЖЭМ бейнесі мен фото кескіні көрсетілген. (ә) Көрінетін H_2 фотокаталикалық эволюциясының реакция уақыты [48]

HF қышқылымен өңдеу жүргізілгеннен кейін Si нанокұрылымдарының бетінде көптеген Si-H байланыстарының пайда болуы заряд тасымалдаушылары рекомбинациясының жылдамдығын баяулатып, зарядтардың бөлінуін жеңілдетеді. Лиу және әріптестері [27] кремний наноталшықтарының фотокаталикалық қабілетін зерттеп, құрылымдардың бетінде газ тәрізді H_2 пайда болуы Si-H байланыстарының үзілуі мен Si-OH байланыстарының түзілуі арқылы жүзеге асатындығын көрсеткен (4 сурет). Сутегінің бөлініп шығу процесстері келесідей реакциялардың теңдеулерімен сипатталады:

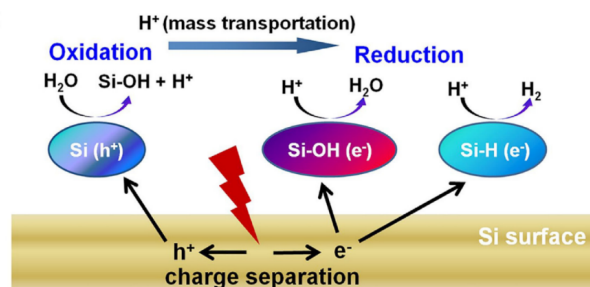


O_2 генерациясы реакциясы:



Осылайша, судың фотокатализдік ыдырауы Si-H байланыстарының үзілуі және Si-OH байланыстарының түзілуімен жалғасып, нәтижесінде бөлініп шығатын H_2/O_2 газдарының мөлшерінің қатынасы 2 көп болуы мүмкін. Аталған процесстерде үзілген Si-H байланыстары заряд тасымалдаушыларының ажыратылуы

мен олардың өмір сүру уақытын ұзартуда ең маңызды рөл атқарады. Осылайша, беттік химия кремний нанокұрылымдарының каталикалық сипаттамаларын түрлендірудің әмбебап құралы болып табылатынына көз жеткізуге болады.



4-сурет – Кремний бетіндегі сутегінің фотокаталикалық генерациясы реакцияларының жалпы механизмдері [27]

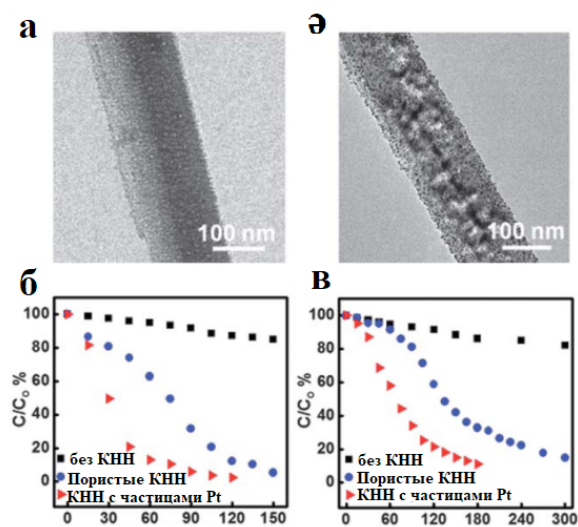
Судың толық фотокатализдік ыдырауына қол жеткізу үшін катализатор ретінде Si нанокұрылымдарын әртүрлі материалдармен біріктіріп алынатын гетероауысымды құрылымдарды қолдану ұсынылған. Мысалы, Янг және әріптестері [49] жасанды фотосинтезді жүзеге асыру мақсатында КНТ және TiO_2 интеграциясы арқасында алынған зигзаг пішінді құрылымдар жайлы жазған. Зерттеушілер мұндай құрылымдарға Pt және IrO_x нанобөлшектерін қосып отырып фотокатализдік реакцияларында пайдаланған кезде сутегі генерациясының

тиімділігін 0,12% жеткізген. Si негізіндегі гетероауысымды құрылымдардың екінші бір типтік конфигурациясы ретінде ядросы мен сыртқы қабаты бар (ағылш. core-shell) құрылымды атауға болады. Мұндай құрылымдар КНТ негізіндегі күн элементтерінің жобаларында жиі кездеседі [10]. Ядросы ретінде КНТ қолданылатын core-shell құрылымдары фотокализдік реакциялар үшін өте тиімді екенін [50] жұмысының авторлары көрсеткен. Осындай Si нанокұрылымдарына негізделіп біріктірілген наножүйелердің басқа материалдарға қарағандағы артықшылықтары ретінде олардың энергиялық аймақтарын бағытталған реттеу арқылы пайда болатын заряд тасымалдаушыларының тез ажыратылуы мен тасымалдануын атасақ болады.

Фотокатализдік реакциялар тек молекулалық сутегін бөліп шығару үшін ғана емес басқа да қолданыстарға ие. Мысалы, көбінесе бояу молекулаларын ыдырату реакциясы жартылайөткізгіш материалдардың фотокатализдік белсенділігін тексеру үшін қолданылады. Жарықты жұту және оның энергиясын түрлендірудегі жоғары белсенділікке ие болатын Si нанокұрылымдары бояғыш молекулаларының деградациясында да басты рөл атқара алатынында күмән жоқ. Оған молекулалық сутегінің генерациялану эффективтілігін жоғарылату және бояғыш затты ыдырату мақсатында Si нанокұрылымдарын модификациясын жүзеге асырудың тағы бір мысалы ретінде Калифорниялық зерттеушілер тобының жұмысын келтірсек болады. Олар КНТ-рының фотокатализдік белсенділігін күшейту үшін оларға диаметрі 3-4 нм Pt нанобөлшектерін енгізген және синтездеген нанокұрылымдардың индигокармин (сурет 5б) мен 4-нитрофенолды (сурет 5в) бояғыш заттарының фотокатализдік ыдырау реакцияларының белсенділігіне тигізетін әсерін зерттеген (негізгі нәтижелері 5 суретте келтірілген) [47]. Нәтижесінде 60-минуттық сәулелендіруден кейін кеуекті КНТ (сурет 5 а) және Pt нанобөлшектері бар КНТ қосылған ерітінділердегі индигокарминнің сәйкесінше 37,2% және 86,9% ыдыраған, ал фотокатализаторлар қатысуынсыз бояғыш молекулалардың 4,7% ғана диссоциацияланған (сурет 5в). Осылайша метал нанобөлшектерін енгізу арқылы кеуекті кремний нанокұрылымдарының фотокатализдік эффективтілігін тәжірибелік түрде арттыру мүмкіндігі көрсетілді.

Екінші бір мысал ретінде Ли және әріптестері сипаттаған тәжірибенің нәтижелерін атасақ болады. Қызыл метилды фотокатализдік тиімді

ыдырату үшін зерттеушілер диаметрі 1–2 нм болатын Si кванттық нүктелерін катализатор ретінде қолданған [24]. Жарық ынталандырған басқа да қолданыстар сияқты, бояудың фотокатализдік деградациясының тиімділігі Si наноматериалдарының беттік күйіне және құрылымына байланысты. Әдетте, сутегі атомдарымен қапталған Si нанокұрылымдары бояғыш заттарды ыдырату процессінде өзін тиімділігі жоғары катализатор ретінде көрсетуде. Бұл жағдайда Si-H байланыстарының сутегі атомдары электрон-кемтік жұптарын ажыратуды үдететін орталықтар ретінде әрекет етіп, Si-OH байланыстарының түзілуіне ықпал етеді [51]. Оған қоса айта кететін жай: Si нанокұрылымдарының легирлеу типі, легирлеу деңгейі, кеуектерінің пішіндері мен құрылымы және кристалдың бағыты бояғыш заттардың диссоциациясына үлкен әсерін тигізуде [52]. Бояғыш заттардың фотокатализдік ыдырауы кезінде қолданылатын Si нанокұрылымдарының ауқымды беттік ауданы мен орын алатын кванттық шектеу эффективтісі реакцияның белсенділігіне жағымды ісерін тигізеді. Осындай белсенді әрі тиімді Si нанокұрылымдарының негізіндегі фотокатализаторларын метал енгізілген химиялық жеміру әдісімен арзан металлургиялық сападағы шикізаттан да алып дайындауға болады [53].



5-сурет – (а) Кеуекті КНТ-ның ПЭМ бейнесі;
 (ә) Pt бөлшектері бар кеуекті КНТ-ның ПЭМ бейнесі;
 (б) индигокармин деградациясының кинетикалары;
 (в) фотокатализаторсыз және КНТ мен Pt бөлшектері бар КНТ қатысуымен 4-нитрофенолдың деградациясының кинетикалары [47]

Қорытынды

Қол жетімді әрі арзан технологияларды шығару және дамыту қазіргі таңдағы фотокаталитикалық материалтанудың дамуындағы негізгі бағыт болып саналады. Бұл тұрғыдан қарағанда заманауи зерттеулердің нәтижесінде жоғары фотокаталитикалық белсенділікті көрсеткен кремний наноқұрылымдары өте тиімді, болашағы зор материал болып есептеледі. Келтірілген әдеби шолуда фотокаталитикалық реакцияларының үдеткіші ретінде қолданылатын геометриялары әртүрлі болып шығатын кремний наноматериалдарын алу және синтездеудің әртүрлі әдістері сипатталынған және жарық ынталандырған сутегі генерациясының процесстерінде қолданудың нәтижелері талқыланылған. Берілген ақпараттардың нәтижесінде кремний наноқұрылымдары және олардың негізінде алы-

натын композитты біріктірілген материалдар тәжірибе жүзінде тиімділігі жоғары жартылайкізгіштік фотокаталитизатор екеніне көз жеткіздік. Кремний наноқұрылымдырын күн сәулесі жарығы ынталандырған су молекулаларын диссоциациялау процесстеріне қатыстырып молекулярлы сутегін алу, сонымен қатар түрлі органикалық бояу немесе ластағыш молекулаларын фотокаталитикалық ыдырату мақсатында қолданылатыны айтылды. Алайда, кремний наноқұрылымдарын жарық ынталандырған катализ процесстерінде өндірістік деңгейде қолдану әлі енгізілмеген, оның себебі – реакция механизмдері әлі толығымен зерттелінбеген және ашық сұрақтар әлі көп. Дегенмен, келтірілген әдебиеттерге сүйене отырып, кремний наноқұрылымдарының фотокаталитизатор ретінде қолдану мүмкіншілігінің болашағы өте зор деген қорытынды жасаймыз.

Әдебиеттер

- 1 Parra D., Valverde L., Pino F.J., Patela M.K. A review on the role, cost and value of hydrogen energy systems for deep decarbonisation // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. -2019, -Vol.101. –Pp. 279-294.
- 2 Ismail A.A., Bahnemann D.W. Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. -2014, -Vol. 128. -Pp. 85-101.
- 3 Ермұхамед Д., Мұсабек Г.Қ., Диханбаев К.К., Байғанатова Ш.Б., Сиваков В.А. Жартылайөткізгіштік материалдар негізіндегі фотокатализ процесстерін зерттеу мен қолдануға қатысты заманауи жетістіктер. *Известия НАН РК, серия Химия и технологии*, -2017, -№4(424), -С. 26-38.
- 4 Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects // *Japanese Journal of Applied Physics*. -2005, -Vol.44 (12). –Pp.8269-8285. DOI: 10.1143/JJAP.44.8269
- 5 Chen X., Shen S., Guo L.S., Mao S. Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation // *Chem. Rev.* -2010, -Vol.110. -Pp. 6503–6570.
- 6 Moriya Y., Takatab T., Domen K. Recent progress in the development of (oxy) nitride photocatalysts for water splitting under visible-light irradiation // *Coord. Chem. Rev.* – 2013. –Vol. 257. –Pp. 1957–1969.
- 7 Ji J., Zhang H., Qui Y., Wang Y., Luo Y., Hu L. Platinum nanoparticle decorated silicon nanowire arrays for photoelectrochemical hydrogen production // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. -2013. -Vol. 24. -Pp. 4433-4438.
- 8 Mussabek G.K., Assilbayeva R.B., Yermukhamed D., Yar-Mukhamedova G.Sh. Timoshenko V.Yu. Features of total optical reflection in silicon nanostructures obtained by metal assisted chemical etching // *Proceedings of 17-th SGEM 2017, 29 June-5 July 2017, Albena, Bulgaria*. -2017, -Vol.17. Nano, bio, green and space technologies for sustainable future. Issue 61, Pp. 141- 147.
- 9 Bludau W., Onton A., Heinke W. Temperature dependence of the band gap of silicon // *J. Appl. Phys.* – 1974, -Vol. 45. –Pp. 1846–1848.
- 10 Peng K.Q., Wang X., Li L., Hu Y., Lee S.T. Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage // *Nano Today*. -2013, -Vol. 8. –Pp. 75–97.
- 11 Hochbaum A.I., Yang P. Semiconductor nanowires for energy conversion // *Chem. Rev.* -2010, -Vol. 110. –Pp. 527–546.
- 12 Broenstrup G., Jahr N., Leiterer C., Csaki A., Fritzsche W., Christiansen S. Optical properties of individual silicon nanowires for photonic devices // *ACS Nano*. -2010. –Vol. 4. –Pp. 7113–7122.
- 13 Boettcher S.W., Spurgeon J.M., Putnam M.C., Warren E.L., Turner-Evans D.B., Kelzenberg M.D., Maiolo J.R., Atwater H.A., Lewis N.S. Energy-conversion properties of vapor-liquid-solid-grown silicon wire-array photocathodes // *Science*. -2010. –Vol. 327. –Pp. 185–187.
- 14 Garnett E., Yang P. Light trapping in silicon nanowire solar cells // *Nano Lett.* -2010. –Vol. 10. –Pp. 1082–1087.
- 15 Huang Y.-F., Chattopadhyay S., Jen Y.-J., Peng C.-Y., Liu T.-A., Hsu Y.-K., Pan C.-L., Lo H.-C., Hsu C.-H., Chang Y.-H., Lee C.-S., Chen K.-H., Chen L.-C. Improved broadband and quasi-omnidirectional anti-reflection properties with biomimetic silicon nanostructures // *Nat. Nanotechnol.* -2007. –Vol.2. –Pp. 770–774.
- 16 Kelzenberg M.D., Boettcher S.W., Petykiewicz J.A., Turner-Evans D.B., Putnam M.C., Warren E.L., Spurgeon J.M., Briggs R.M., Lewis N.S., Atwater H.A. Enhanced absorption and carrier collection in Si wire arrays for photovoltaic applications // *Nat. Mater.* -2010. –Vol.9. –Pp. 239–244.

- 17 Oh I., Kye J., Hwang S. Enhanced photoelectrochemical hydrogen production from silicon nanowire array photocathode // *Nano Lett.* -2012. –Vol.12. –Pp. 298–302.
- 18 Priolo F., Gregorkiewicz T., Galli M., Krauss T.F. Silicon nanostructures for photonics and photovoltaics // *Nat. Nanotechnol.* -2014. –Vol. 9. –Pp. 19–32.
- 19 Delley B., Steigmeier E.F. Size dependence of band gaps in silicon nanostructures // *Appl. Phys. Lett.* -1995. –Vol. 67. –Pp.2370–2372.
- 20 Nolan M., O’Callaghan S., Fagas G., Greer J.C., Frauenheim T. Silicon nanowire band gap modification // *Nano Lett.* -2007. –Vol. 7.-Pp. 34–38.
- 21 Sun W., Qian C., He L., Ghuman K.K., Wong A.P., Jia J., Jelle A.A., O’Brien P.G., Reyes L.M., Wood T.E., Helmy A.S., Mims C.A., Singh C.V., Ozin G.A. Heterogeneous reduction of carbon dioxide by hydride-terminated silicon nanocrystals // *Nat. Commun.* -2016. –Vol.7. – Pp. 12553.
- 22 McVey B.F.P., Tilley R.D. Solution synthesis, optical properties, and bioimaging applications of silicon nanocrystals // *Acc. Chem. Res.* -2014. –Vol. 47. –Pp. 3045–3051.
- 23 Li Z., Feng J., Yan S., Zou Z. Solar fuel production: Strategies and new opportunities with nanostructures // *Nano Today.* -2015. –Vol. 10. –Pp.468–486.
- 24 Kang Z., Tsang C.H.A., Wong N.B., Zhang Z., Lee S.T. Silicon quantum dots: A general photocatalyst for reduction, decomposition, and selective oxidation reactions // *J. Am. Chem. Soc.* -2007. –Vol.12. –Pp. 12090–12091.
- 25 Lapkin A.A., Boddu V.M., Aliev G.N., Goller B., Polisski S., Kovalev D. Photo-oxidation by singlet oxygen generated on nanoporous silicon in a LED-powered reactor // *Chem.Eng. J.* -2008. –Vol. 136. –Pp. 331–336.
- 26 Wheeler L.M., Neale N.R., Chen T., Kortshagen U.R. Hypervalent surface interactions for colloidal stability and doping of silicon nanocrystals // *Nat. Commun.* -2013. –Vol. 4. –P. 2197.
- 27 Liu D., Li L., Gao Y., Wang C., Jiang J., Xiong Y. The nature of photocatalytic "water splitting" on silicon nanowires // *Angew. Chem. Int. Ed.* -2015. –Vol.54. –Pp. 2980–2985.
- 28 Shao M., Cheng L., Zhang X., Ma D.D.D., Lee S.T. Excellent photocatalysis of HF-treated silicon nanowires // *J. Am. Chem. Soc.* -2009. –Vol.131. –Pp.17738–17739.
- 29 Wang F.Y., Yang Q.D., Xu G., Lei N.Y., Tsang Y.K., Wong N.B., Ho J.C. Highly active and enhanced photocatalytic silicon nanowire arrays // *Nanoscale.* -2011. –Vol. 3. –Pp. 3269–3276.
- 30 Schmidt V., Witemann J. V., Senz ., Gösele U. Silicon nanowires: a review on aspects of their growth and their electrical properties // *Adv. Mater.* -2009, -Vol. 21. –Pp. 2681–2702.
- 31 Han H., Huang Z., Lee W. Metal-assisted chemical etching of silicon and nanotechnology applications // *Nano Today.* -2014. –Vol. 9. –Pp. 271–304.
- 32 Zhang M.L., Peng K.Q., Fan X., Jie J.S., Zhang R.Q., Lee S.T., Wong N.B. Preparation of large-area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching // *J. Phys. Chem. C.* -2008. –Vol. 112. –Pp. 4444–4450.
- 33 Hoffmann B., Sivakov V., Schmitt S.W., Bashouti M.Y., Latzel M., Dluhoš J., Jiruse J., Christiansen S. Wet – chemically etched silicon nanowire solar cells: fabrication and advanced characterization. In *Nanowires – recent advances.* InTech, 2012.
- 34 Sivaram S.V., Hui H.Y., De La Mata M., Arbiol J., Filler M.A. Surface hydrogen enables subeutectic vapor–liquid–solid semiconductor nanowire growth // *Nano Lett.* -2016. –Vol.16. –Pp. 6717–6723.
- 35 Jansen H., Jansen H., Gardeniens H., Elwenspoek M., Elwenspoek M., Fluitman J., Fluitman J. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology // *J. Micromech. Microeng.* -1996. –Vol.6. –Pp. 14–28.
- 36 Zong L., Zhu B., Lu Z., Tan Y., Jin Y., Liu N., Hu Y., Gu S., Zhu J., Cui Y. Nanopurification of silicon from 84% to 99.999% purity with a simple and scalable process // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* -2015. –Vol. 112. –Pp. 13473–13477.
- 37 Wheeler L.M., Neale N.R., Chen T., Kortshagen U.R. Hypervalent surface interactions for colloidal stability and doping of silicon nanocrystals // *Nat. Commun.* -2013. –Vol.4. –P.2197.
- 38 Li C., Zhang C., Huang Z. Assembling of silicon nanoflowers with significantly enhanced second harmonic generation using silicon nanospheres fabricated by femtosecond laser ablation // *J. Phys. Chem. C.* -2013. –Vol. 117. –Pp. 24625–24631.
- 39 Bapat A., Anderson C., Perrey C.R., Carter C.B., Campbell S.A., Kortshagen U. Plasma synthesis of single-crystal silicon nanoparticles for novel electronic device applications // *Plasma Phys. Contr. F.* -2004. – Vol. 46. –Pp. B97–B109.
- 40 Iqbal M., Purkait T.K., Goss G.G., Bolton J.R., El-Din G. M., Veinot J.G. Application of engineered Si nanoparticles in light-induced advanced oxidation remediation of a water-borne model contaminant // *ACS Nano.* -2016. –Vol.10. –Pp. 5405–5412.
- 41 Meinardi F., Ehrenberg S., Dharmo L., Carulli F., Mauri M., Bruni, F. R. Simonutti, Kortshagen U., Brovelli S. Highly efficient luminescent solar concentrators based on earth-Abundant indirect-bandgap silicon quantum dots // *Nat. Photon.* -2017. –Vol. 207. –Pp. 177–185.
- 42 He Y., Zhong Y., Peng F., Wei X., Su Y., Lu Y., Su S., Gu W., Liao L., Lee S.T. One-pot microwave synthesis of water-dispersible, ultraphoto- and pH-stable, and highly fluorescent silicon quantum dots // *J. Am. Chem. Soc.* -2011. –Vol.133. –Pp. 14192–14195.
- 43 Shiohara A., Prabakar S., Faramus A., Hsu C.-Y., Lai P.-S., Northcote P.T., Tilley R.D. Sized controlled synthesis, purification, and cell studies with silicon quantum dots // *Nanoscale.* -2011. –Vol. 3. –Pp. 3364–3370
- 44 Litvinenko S., Alekseev S., Lyсенко V., Venturello A., Geobaldo F., Gulina L., Kuznetsov G., Tolstoy V., Skryshevsky V., Garrone E., Barbier D. Hydrogen production from nano-porous Si powder formed by stain etching // *Int. J. Hydrogen Energy.* -2010. –Vol. 35.-P. 6773.
- 45 Osterloh F.E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. –Vol.42. –Pp. 2294–2320.

- 46 Sun K., Shen S., Liang Y., Burrows P.E., Mao S.S., Wang D. Enabling silicon for solar-fuel production // *Chem. Rev.* -2014. -Vol.114. -Pp. 8662–8719.
- 47 Dai F., Zai J., Yi R., Gordin M. L., Sohn H., Chen Sh., Wang D. Bottom-up synthesis of high surface area mesoporous crystalline silicon and evaluation of its hydrogen evolution performance // *Nature Communications.* -2014. -Vol.5. -P. 3605.
- 48 Song H. Liu D., Yang J., Wang L., Xu H., Xiong Yu. Highly crystalline mesoporous silicon spheres for efficient visible photocatalytic hydrogen evolution. *ChemNanoMat*, -2017. -Vol. 3. -No.1. -Pp. 22-26.
- 49 Liu C., Tang J., Chen H.M., Liu B., Yang P. A fully integrated nanosystem of semiconductor nanowires for direct solar water splitting // *Nano Lett.* -2013. -Vol.13. -Pp. 2989–2992.
- 50 Xiong Z., Zheng M., Liu S., Ma L., Shen W. Silicon Nanowire array/Cu₂O crystalline core-shell nanosystem for solar-driven photocatalytic water splitting // *Nanotechnology.* -2013. -Vol. 24. -P. 265402.
- 51 Ye M., Qian C., Sun W., He L., Jia J., Dong Y., Zhou W. Dye colour switching by hydride-terminated silicon particles and its application as an oxygen indicator // *J. Mater. Chem. C.* -2016. -Vol.4. -Pp. 4577–4583.
- 52 Ghosh R., Giri P.K. Efficient visible light photocatalysis and tunable photoluminescence from orientation controlled mesoporous Si nanowires// *RSC Adv.* -2016. -Vol. 6. -Pp. 35365–35377.
- 53 Guan B., Sun Y., Li X., Wang J., Chen S., Schweizer S., Wang Y., Wehrspohn R.B. Conversion of bulk metallurgical silicon into photocatalytic nanoparticles by copper-assisted chemical etching // *ACS Sustain. Chem. Eng.* -2016. -Vol. 4. -Pp. 6590–6599.

References

- 1 D. Parra et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 101, 279-294 (2019).
- 2 A. A. Ismail et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 128, 85-101 (2014).
- 3 D. Yermukhamed et al. *News of the Academy of Sciences of Kazakhstan, Series Chemistry and Technology.* 4(424), 26-38 (2017). In Kazakh.
- 4 K. Hashimoto K. Et al. *Japanese Journal of Applied Physics.* 44(12), 8269-8285 (2005).
- 5 X. Chen et al. *Chem. Rev.* 110, 6503–6570 (2010).
- 6 Y. Moriya et al. *Coord. Chem. Rev.* 257, 1957–1969 (2013).
- 7 J. Ji et al. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics.* 24 4433-4438 (2013).
- 8 G.K. Mussabek et al. *Proceedings of 17-th SGEM 2017, 29 June-5 July 2017, Albena, Bulgaria.* 17, 141- 147 (2017).
- 9 W. Bludau et al. *J. Appl. Phys.* 45, 1846–1848 (1974).
- 10 K.Q. Peng et al. *Nano Today.* 8, 75–97 (2013).
- 11 A.I. Hochbaum and P. Yang, 110, 527–546 (2010).
- 12 G. Broenstrup et al. *ACS Nano.* 4, 7113–7122 (2010).
- 13 S.W. Boettcher et al. *Science.* 327, 185–187 (2010). Et al.
- 14 E. Garnett and P. Yang. *Nano Lett.* 10, 1082–1087 (2010).
- 15 Y.-F. Huang et al. *Nat. Nanotechnol.* 2, 770–774 (2007).
- 16 M.D. Kelzenberg et al. *Nat. Mater.* 9, 239–244 (2010).
- 17 I. Oh et al. *Nano Lett.* 12, 298–302 (2012).
- 18 F. Priolo et al. *Nat. Nanotechnol.* 9, 19–32 (2014).
- 19 B. Delley et al. *Appl. Phys. Lett.* 67, 2370–2372 (1995).
- 20 M. Nolan et al. *Nano Lett.* 7, 34–38 (2007).
- 21 W. Sun et al. *Nat. Commun.* 7, 12553 (2016).
- 22 B.F.P. McVey and R.D. Tilley. *Acc. Chem. Res.* 47, 3045–3051 (2014).
- 23 Z. Li et al. *Nano Today.* 10, 468–486 (2015).
- 24 Z. Kang et al. *J. Am. Chem. Soc.* 12, 12090–12091 (2007).
- 25 A.A. Lapkin et al. *Chem.Eng. J.* 136, 331–336 (2008).
- 26 L.M. Wheeler et al. *Nat. Commun.* 4, 2197 (2013).
- 27 D. Liu et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2980–2985 (2015).
- 28 M. Shao et al. *J. Am. Chem. Soc.* 131, 17738–17739 (2009).
- 29 F.Y. Wang et al. *Nanoscale.* 3, 3269–3276 (2011).
- 30 V. Schmidt et al. *Adv. Mater.* 21, 2681–2702 (2009).
- 31 H. Han et al. *Nano Today.* 9, 271–304 (2014).
- 32 M.L. Zhang et al. *J. Phys. Chem. C.* 112, 4444–4450 (2008).
- 33 B. Hoffmann et al. *Nanowires – recent advances.* InTech, 2012.
- 34 S.V. Sivaram et al. *Nano Lett.* 16, 6717–6723 (2016).
- 35 H. Jansen et al. *J. Micromech. Microeng.* 6, 14–28 (1996).
- 36 L. Zong et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 112, 13473–13477 (2015).
- 37 L.M. Wheeler et al. *Nat. Commun.* 4, 2197 (2013).
- 38 C. Li et al. *J. Phys. Chem. C.* 117, 24625–24631 (2013).
- 39 A. Bapat et al. *Plasma Phys. Contr. F.* 46, B97–B109 (2004).
- 40 M. Iqbal et al. *ACS Nano.* 10, 5405–5412 (2016).
- 41 F. Meinardi et al. *Nat. Photon.* 207, 177–185 (2017).
- 42 Y. He et al. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 14192–14195 (2011).

- 43 A. Shiohara et al. *Nanoscale*. 3, 3364–3370 (2011).
- 44 S. Litvinenko et al. *Int. J. Hydrogen Energy*. 35, 6773 (2010).
- 45 F.E. Osterloh. *Chem. Soc. Rev.* 42, 2294–2320 (2013).
- 46 K. Sun et al. *Chem. Rev.* 114, 8662–8719 (2014).
- 47 F. Dai et al. *Nature Communications*. 5, 3605 (2014).
- 48 H. Song et al. *ChemNanoMat*, 3, 1, 22-26 (2017).
- 49 C. Liu et al. *Nano Lett.* 13, 2989–2992, (2013).
- 50 Z. Xiong et al. *Nanotechnology*. 24, 265402 (2013).
- 51 M. Ye et al. *J. Mater. Chem. C*. 4, 4577–4583 (2016).
- 52 R. Ghosh and P.K. Giri. *RSC Adv.* 6, 35365–35377 (2016).
- 53 B. Guan et al. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4, 6590–6599 (2016).