

УДК 541.145

Распределение свободных носителей заряда на поверхности фоточувствительных материалов: зачем управлять и как управлять?

А. А. Евстратов, К. Киш, А. А. Малыгин, Ж.-М. Тольмез, П. Гудон, Т. Вэнсан

АЛЕКСЕЙ АЛЬБЕРТОВИЧ ЕВСТРАТОВ — доктор химических наук, руководитель исследовательской группы «Наноструктуры и функционализированные поверхности» лаборатории «Техника защиты окружающей среды» Высшей горной и политехнической школы г. Алес, Франция. Область научных интересов: физическая химия поверхности твердых тел, нанотехнологии, адсорбция, гетерогенный катализ, фотокатализ, фоточувствительные нанокompозитные материалы, нанокompозитные материалы на основе углерода.

КРИСТИАН ВАСИЛ КИШ (С. CHIS) — магистр, аспирант лаборатории «Техника защиты окружающей среды» Высшей горной и политехнической школы г. Алес, Франция. Область научных интересов: нанотехнологии в химии, фотокатализ, фоточувствительные нанокompозитные материалы.

АНАТОЛИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ МАЛЫГИН — доктор химических наук, профессор, проректор по научной работе, заведующий кафедрой химической технологии материалов и изделий электронной техники Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). Область научных интересов: химия поверхности твердых тел, нанотехнологии, наноматериалы различного функционального назначения, сорбенты и катализаторы.

ЖАН-МАРИ ТОЛЬМЕЗ (J.-M. TAULEMESSE) — техник высшей квалификации лаборатории «Материалы» Высшей горной и политехнической школы г. Алес, Франция. Область научных интересов: сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия для исследования структуры, морфологии поверхности и химического состава твердых тел.

ПЬЕР ГУДОН (P. GAUDON) — *Habilitated Doctor in Chemistry, Maitre de Recherches*, руководитель исследовательской группы «Мелкодисперсные среды и минеральные комплексы» лаборатории «Материалы» Высшей горной и политехнической школы г. Алес, Франция. Область научных интересов: прикладная минералогия.

ТЬЕРИ ВЭНСАН (T. VINCENT) — техник высшей квалификации лаборатории «Техника защиты окружающей среды» Высшей горной и политехнической школы г. Алес, Франция. Область научных интересов: применение техники плазменной оптической эмиссионной спектроскопии для исследования химического состава твердых тел.

190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26, С-ПбГТИ ТУ, тел. +7 (812) 3164648, E-mail malygin@lti-gti.ru
6, avenue de Clavieres, F-30319 Ales Cedex France, des Mines d'Ales, tél. standard +33-4-66785000, tél. contact +33-4-66782756, E-mail alexis.evstratov@ema.fr

Введение

Эффект генерации свободных носителей электрического заряда (СНЗ) — электронов и «дырок», как мобильных электронных вакансий, при активации поверхности полупроводников электромагнитным излучением в области ближнего ультрафиолета и в начале видимой области оптического спектра был впервые продемонстрирован в конце 1930-х годов [1]. Реальный интерес к данному феномену возник в 1950-х годах, когда появились первые публикации по применению фоточувствительных материалов в гетерогенном катализе, которые положили начало исследованиям твердых фотокатализаторов [2—5].

Считается, что фотокаталитическими свойствами, в общем случае, обладают некоторые кристаллические твердые материалы с энергетической структурой полупроводников, размеры запрещенных зон в которых укладываются в пределы от 2,5 до 3,5 эВ. Примерами служат, главным образом, оксиды, сульфиды и некото-

рые другие соединения переходных металлов — TiO_2 , ZnO , CdS , SrTiO_3 и др., как в виде химически чистых соединений, так и с промоторами (оксиды, благородные металлы) [6].

При оценке возможности того или иного фотоувствительного материала проявлять свойства гетерогенного фотокатализатора необходимо учитывать особенности его зонной структуры, то есть в области рассмотрения оказываются, по определению, кристаллические твердые вещества. Согласно общепринятым представлениям, зонная структура эффективного фотокатализатора должна, с одной стороны, обеспечивать перевод электронов валентной зоны в возбужденное («свободное») состояние при воздействии энергии фотонов с длинами волн от 350 нм, а с другой — предотвращать мгновенную рекомбинацию свободных носителей заряда, то есть служить своего рода разделительным барьером между СНЗ противоположного знака. Средняя продолжительность жизни СНЗ в современных кристалличе-

ских фоточувствительных материалах с оптимальными параметрами зонной структуры составляет для свободных электронов $(30 \div 100) \cdot 10^{-12}$ с и $(10 \div 250) \cdot 10^{-9}$ с — для электронных вакансий [7, 8]. В данной работе мы намеренно не касаемся вопроса о природе «дырочной памяти», феномен которой выражается в явном несоответствии продолжительности жизни τ свободных электронов (e_{CB}^-) и электронных вакансий (h_{VB}^+) в фоточувствительных материалах в состоянии электромагнитного возбуждения ($\tau_{h^+} \gg \tau_{e^-}$). Символами e_{CB}^- и h_{VB}^+ здесь и далее обозначены, соответственно, свободный электрон в зоне проводимости (conduction band) и электронная вакансия в валентной зоне (valency band).

В процессе электромагнитного возбуждения твердого тела электрон, приобретая от фотона энергию, достаточную для преодоления барьера запрещенной зоны, переходит из валентной зоны в зону проводимости; в валентной зоне при этом сохраняется электронная вакансия или «дырка». Пара СНЗ генерируется, таким образом, в строгом соотношении «1 e_{CB}^- —1 h_{VB}^+ » и существует до момента рекомбинации или вступления одного или обоих ее участников во взаимодействие с посторонними агентами — например, с адсорбированными на поверхности твердого тела молекулами кислорода, воды и других соединений, находящихся в состоянии переходных (активированных) комплексов.

Само понятие электронной вакансии h_{VB}^+ как «отражения» свободного электрона, покинувшего валентную зону, на первый взгляд, не допускает возможности доминирования СНЗ одного знака над носителями противоположного заряда, и в теории распределение СНЗ в объеме и на поверхности фоточувствительного материала в возбужденном состоянии всегда должно строго соответствовать соотношению один к одному.

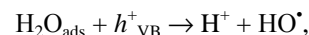
Забегая вперед, отметим, что в общем случае, когда объектом электромагнитного возбуждения является индивидуальный фоточувствительный материал, не испытывающий мощных воздействий со стороны внешних физических полей, кроме электромагнитного, соотношение «1 e_{CB}^- —1 h_{VB}^+ », безусловно вытекающее из требований теории, неуклонно реализуется и на практике. Впервые это было экспериментально показано нами в работе [9] на примере промышленного фотокатализатора Degussa P-25, представляющего собой химически чистый мелкодисперсный кристаллический диоксид титана ориентировочного состава 80% анатаза и 20% рутила, со средним размером частиц около 50 нм [10]. Таким образом, физический принцип генерации СНЗ твердым телом, предполагающий абсолютную симметрию распределения носителей заряда в состоянии возбуждения, не оставляет, казалось бы, места для рассуждений о возможности *управления* распределением СНЗ в фоточувствительных материалах.

В то же время, с практической точки зрения, такая возможность представляется исключительно заманчивой. Представим себе, что мы научились генерировать на поверхности активного материала СНЗ одного, заранее выбранного знака. В случае успеха был бы обеспе-

чен серьезный прогресс в улучшении базовых физико-химических и эксплуатационных характеристик материалов данного типа, которые в дальнейшем мы предлагаем именовать обобщающим термином *фотогенераторы свободных носителей заряда (ФСНЗ)*.

Во-первых, во многом была бы снята острота проблемы катастрофически быстрой рекомбинации СНЗ противоположных знаков, что в свою очередь позволило бы, за счет увеличения средней продолжительности жизни носителей, повысить их концентрацию на поверхности твердого тела, а также обеспечить возможность эффективного функционирования ФСНЗ с более крупными размерами агрегатов активной фазы. Во-вторых, селективная генерация СНЗ выбранного знака явилась бы инструментом радикального повышения эффективности применения фоточувствительных материалов: в условиях существенного снижения риска рекомбинации свободных носителей, селективные фотогенераторы электронных вакансий (ФСНЗ— Sh_{VB}^+) должны быть востребованы как мощные агенты-окислители и агенты для эффективной стерилизации микробиологических объектов, тогда как селективные фотогенераторы свободных электронов (ФСНЗ— Se_{CB}^-) могли бы представить значительный интерес для процессов гетерогенно-каталитического фотолиза воды [11, 12].

Анализируя, в частности, перспективы применения фоточувствительных материалов одного из рассматриваемых типов, ФСНЗ— Sh_{VB}^+ , можно показать, что, по литературным данным электронная вакансия h_{VB}^+ и, в особенности, гидроксильный радикал HO^\bullet , образующийся по реакции



представляет собой наиболее мощный окислительный агент (см. табл. 1). Кроме того, против радикалов HO^\bullet не существует изученных механизмов биологической защиты [13], что позволяет рассматривать HO^\bullet в качестве идеального стерилизующего агента. В отличие от гидроксильного радикала, продукт превращения e_{CB}^- на поверхности ФСНЗ в кислородной среде — анион-супероксид O_2^- , образующийся по реакции $O_{2ads} + e_{CB}^- \rightarrow O_2^-$ — активно нейтрализуется клеточными мембранами за счет действия защитных ферментативных механизмов [13, 14].

Итак, на наш взгляд, в качестве основной *задачи* при попытке управления распределением СНЗ на поверхности фоточувствительных материалов следует рассматривать возможность создания селективных фотогенераторов свободных носителей заряда заранее выбранного, исходя из целей последующего применения, знака. Насколько реально выполнение такой задачи с учетом рассмотренных выше ограничений распределения свободных носителей в рамках естественного соотношения «1 e_{CB}^- —1 h_{VB}^+ »? И какие *принципы* должны лежать в основе предлагаемых научно-технических решений? В настоящем исследовании мы попытались предложить ответы на эти вопросы.

Окислительные потенциалы различных химических агентов по отношению к водородному электроду [15]

Агент	Окислительный потенциал, В	Окислительная способность по сравнению с Cl ₂
Окислители	HO•	+2,80
	h ⁺ _{VB}	+2,70
	O ₃	+2,07
	H ₂ O ₂	+1,78
	MnO ₄ ⁻	+1,70
	ClO ₂	+1,15
	Cl ₂	+1,40
	O ₂	+1,20
Восстановители	O ₂ ⁻	-0,33
	e ⁻ _{CB}	-0,50

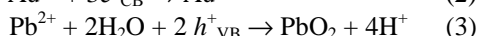
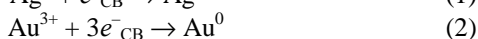
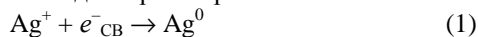
Приготовление опытных образцов фоточувствительных материалов

Исследовано шесть образцов фоточувствительных материалов, пять из которых синтезированы в лаборатории центра LGEI (Laboratoire de Génie de l'Environnement Industriel) Высшей политехнической и горной школы г. Алес (Франция) и представляют собой композитные нано- и микроструктуры аморфного и частично окристаллизованного диоксида титана, химически связанные с поверхностью носителей: силикагеля для хроматографии со средним размером пор 6 нм и удельной поверхностью 350 м²/г (поставщик — ACROS Organics) и мелкопористого активного оксида алюминия AA 1,5/3,0 с удельной поверхностью 300 м²/г (поставщик — AXENS). Шестой образец — промышленный фотокатализатор марки Degussa P-25 (поставщик — ACROS Organics) — был выбран для сравнения.

Синтез образцов осуществлялся с использованием метода молекулярного наплавления [16], основы которого разработаны в 1960-х годах в Санкт-Петербургском технологическом институте под руководством проф. В.Б. Алесковского (1912—2006). В англоязычной литературе данный метод известен также под наименованием Atomic Layer Deposition (ALD) [17].

Методика исследования особенностей распределения свободных носителей электрического заряда

В качестве модельных процессов были использованы реакции фотоэлектрохимического осаждения на поверхность фоточувствительного материала серебра, золота и свинца из водных растворов.



Стандартные электрохимические потенциалы (СЭП) для указанных реакций составляют, соответственно, +0,80, +1,52 и +1,455 В [18, 19]. Реакции (1) и (2) были выбраны в качестве тестовых для определения наличия и концентрации на поверхности ФСНЗ свободных электронов, реакция (3) — для определения электронных вакансий. Выбор двух однотипных реакций (1) и (2) был

продиктован стремлением к получению более надежных результатов исследования поверхностных окислительно-восстановительных процессов с предполагаемым участием свободных электронов.

В качестве маточных растворов катионов металлов использованы: для Ag⁺ и Pb²⁺ — 0,1 М растворы нитрата серебра AgNO₃ (поставщик — Fluka) и ацетата свинца Pb(C₂H₃O₂)₂ (поставщик — Analyticals Carlo Erba), для Au³⁺ — 0,005 М раствор хлорида золота AuCl₃ (поставщик — Fluka).

В ходе эксперимента 1 г исследуемого образца помещали в емкость с избытком тестового раствора и освещали с расстояния 0,2 м в течение 90 минут лампой накаливания Philips R-60W, спектр эмиссии которой смещен в длинноволновую область и призван моделировать, таким образом, условия активации ФСНЗ низкоэнергетическим источником излучения. Интенсивность светового потока на поверхности системы «образец—раствор» достигала 32000 лкс, в течение опыта образец нагревался до 45—50 °С.

Материальный баланс процессов фотоэлектрохимического осаждения металлов на поверхности ФСНЗ составляли по результатам атомно-эмиссионного анализа жидкой фазы (маточных растворов) и твердой фазы (образцов ФСНЗ). Твердую фазу анализировали после фильтрации, промывки, сушки и растворения образцов в 65%-ной азотной кислоте в течение 1,5 ч при 70 °С и постоянном перемешивании. В качестве аналитического прибора использовали атомно-эмиссионный спектрометр ICP — 2000 JY.

Исследование морфологии и состава образцов после завершения процессов фотоэлектрохимического осаждения осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии с EDX-зондированием (микроскоп Quanta 200 SEM/FEG). Рентгеноструктурный анализ материалов выполняли на дифрактометре BRUKER D8, λ_{Cu} = 1,5405 Å.

Методика исследования активности образцов

Исследование фотокаталитической активности образцов. Схема проточной лабораторной установки для

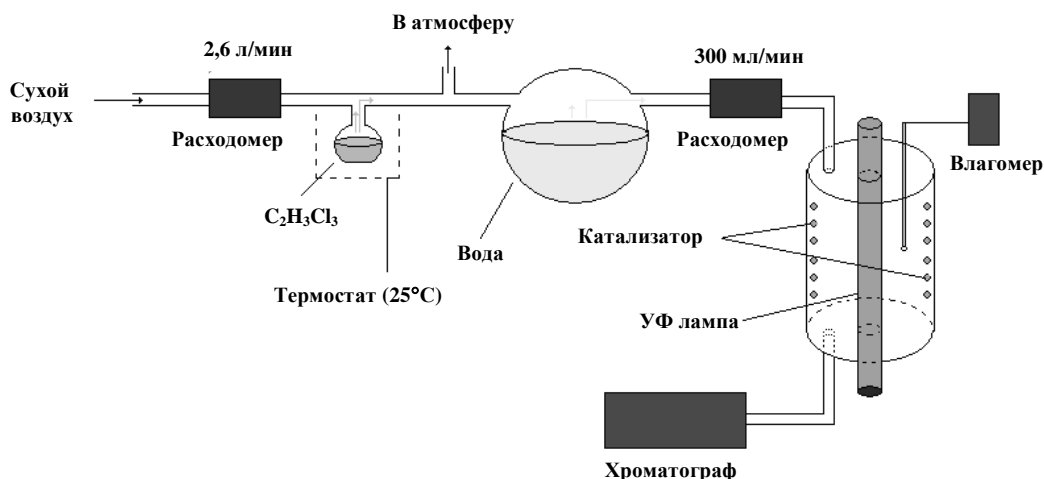


Рис.1. Схема проточной лабораторной установки для исследования фотокаталитической активности

Таблица 2

Условия испытаний фотокаталитической активности образцов ФСНЗ

Параметр	Значение
Концентрация C_0 паров $C_2H_3Cl_3$ на входе в реактор, ppm	35—45
Относительная влажность газового потока φ , %	0
Расход газовой смеси G , мл/мин	300
Время пребывания газовой смеси в реакционной зоне τ , с	12
Геометрические характеристики радиального реактора, см	
длина	13
диаметр	3,5
Масса композитных образцов в реакционной зоне $M_{обр}$, мг	Адаптировано к $M_{TiO_2} \approx const$
Масса активной фазы (TiO_2) в исследуемых образцах, мг	60—70

исследования фотокаталитической активности образцов ФСНЗ приведена на рис. 1. Технологические параметры тестовых испытаний сведены в табл. 2. В качестве модельного загрязнителя газовой среды использовали 1,1,1-трихлорэтан $C_2H_3Cl_3$. Концентрацию паров этого летучего органического вещества измеряли на входе и на выходе из фотокаталитического реактора с помощью стандартного газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором. В ходе эксперимента образцы ФСНЗ фиксировали на поверхности картона с клеящим слоем и помещали внутрь радиального реактора, в центре которого был расположен источник УФ-излучения (лампа мощностью 6 Вт, $\lambda_{изл} = 365$ нм).

Исследование стерилизующей способности образцов. Схема лабораторной установки приведена на рис. 2. В качестве тестовой культуры использовали генетически модифицированный устойчивый биоценоз *Escherichia Coli Gr+*. После нахождения в бактериальном аэрозоле в течение 1 минуты (устройство 1) образцы подвергались УФ-облучению в течение 10 минут (рис. 2, устройство 2). Облученные образцы ФСНЗ и приготовленные по той же методике образцы инертного материала (SiO_2) с привитым на поверхности и также

облученным биоценозом *Escherichia Coli Gr+* переносились в чашки Петри с питательным гелем, разделенные на две части — левую тестовую и правую контрольную (устройство 3). Приготовленные таким образом пробы помещались на 20 ч в термостат с температурой $35,5$ °C для развития жизнеспособной части биоценоза в оптимальных условиях. Количество развившихся бактериальных колоний далее определялось прямым подсчетом.

Исследование способности образцов к самоочищению поверхности. В проточном фотокаталитическом реакторе образцы ФСНЗ обрабатывались смесью «воздух—пары толуола» до полной дезактивации (насыщения) кислотных центров поверхности (по Льюису) продуктами уплотнения. Отработанные образцы далее размещались на лабораторном столе у оконного стекла. Условия размещения выбирали таким образом, чтобы исключить прямое солнечное освещение. Принимая во внимание брэнстедовский кислотный характер олигомерных органических продуктов уплотнения на поверхности акцепторных минеральных подложек (силикагеля, алюмосиликатов и пр.) [20], их наличие на поверхности образцов ФСНЗ контролировали методом pH-метрии.

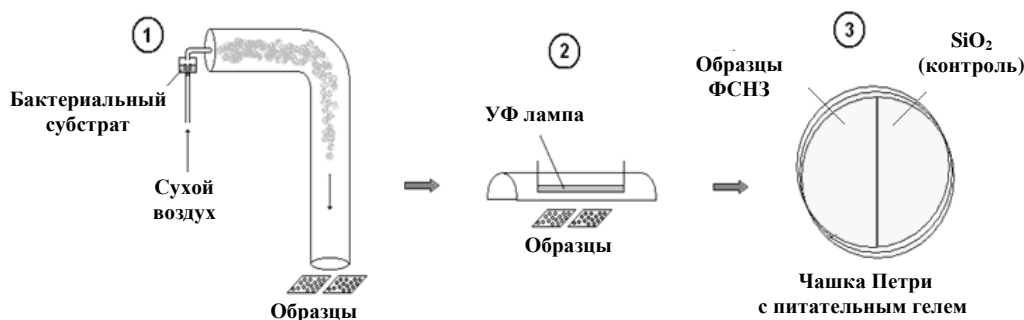


Рис. 2. Лабораторная установка для исследования стерилизующей способности образцов

Модель селективного фотогенератора электронных вакансий: нанокompозитный материал с фоточувствительной активной фазой на подложке с льюисовскими кислотными свойствами

В предыдущих работах [9, 21—23] нами показано, что создание селективных фотогенераторов свободных носителей электрического заряда возможно за счет воздействия постоянного электрического поля на фоточувствительный материал, находящийся в состоянии электромагнитного возбуждения. Роль электрического поля при этом заключается в селективной аннигиляции заранее определенного «паразитного» типа СНЗ с целью снижения интенсивности рекомбинации носителей в объеме и на поверхности твердого тела и увеличения продолжительности жизни и поверхностной концентрации СНЗ.

Наиболее перспективными источниками внешнего электрического поля нам представляются активные минеральные подложки с выраженными электронно-донорными (основания Льюиса) или, напротив, электронно-акцепторными (кислоты Льюиса) свойствами [21]. Преимущества активных «льюисовских» носителей перед любыми другими источниками постоянного электрического поля очевидны: только в этом случае открываются реальные возможности для создания объектов без каких бы то ни было ограничений формы и размеров, поскольку источник электрического поля находится внутри самого объекта на границе раздела фаз «фоточувствительное соединение—активный носитель» и не нуждается во внешней подпитке. Кроме того, создание требуемой для эффективного разделения СНЗ напряженности поля на расстояниях, превышающих несколько десятков или сотен нм, при использовании традиционных источников постоянного электрического поля связано с исключительными техническими трудностями, затраты на преодоление которых несовместимы с условиями практического применения материалов рассматриваемого типа.

Далее будут представлены основные экспериментальные результаты исследования механизма функционирования модельных селективных фотогенераторов электронных вакансий, представляющих собой нанокompозитные оксидные структуры (TiO₂) различной степени окристаллизованности, химически привитые к поверхности электронно-акцепторных подложек — силикагеля и активного оксида алюминия.

В табл. 3 сгруппированы данные по интенсивности и селективности процессов фотоэлектрохимического осаждения металлов по реакциям (1)—(3) на поверхности образцов ФСНЗ различного состава. При определении селективности образцов в отношении способности к генерации электронных вакансий использовано выражение (4):

$$Sh^+_{VB} = [q_{Pb^{4+}} / (q_{Pb^{4+}} + q_{Ag})] \cdot 100\% \quad (4)$$

где $q_{Pb^{4+}}$ и q_{Ag} — количества мг-экв осажденных на поверхности образцов диоксида свинца и серебра, по данным колонок 4 и 5 табл. 3, соответственно.

При определении величин q_i в выражении (4) исходили из учета соотношений эквивалентности между физическими массами осажденных металлов m_i (в элементной или катионной форме), их атомными массами AM_i и валентностями их катионов n_i в тестовых реакциях (1)—(3): $q_i = (m_i \cdot n_i) / AM_i$, где соотношение AM_i/n_i соответствует мг-эквивалентной массе каждого из катионов и для Ag^+ , Au^{3+} и Pb^{2+} составляет 107 мг, 65,7 мг и 103,5 мг.

Анализ данных, представленных в табл. 3, полностью подтверждает теоретическое положение о том, что индивидуальный ФСНЗ, не подверженный воздействию внешнего возмущающего электрического поля, генерирует свободные носители заряда в соотношении один к одному (образец 5). Композитные же ФСНЗ, фоточувствительные компоненты которых, в нашем случае, находятся под мощным влиянием электронно-акцепторного носителя, демонстрируют повышенную селективность поверхности в отношении способности к генерации электронных вакансий: для частично окристаллизованных ФСНЗ с агрегатной морфологией активного компонента (образцы 1—4) величины Sh^+_{VB} лежат в пределах $70\% < Sh^+_{VB} \leq 80\%$, тогда как для полностью аморфного образца 6 — селективность поверхности по электронным вакансиям превышает 90%. В пределе, величина Sh^+_{VB} может реально достигать 100%, когда активная поверхность ФСНЗ морфологически однородна и сформирована полностью аморфным «молекулярным» слоем фоточувствительного компонента, химически связанным с электронно-акцепторной подложкой. В условиях практического отсутствия внутренних энергетических барьеров свободные электроны, возникающие в процессе электромагнитного возбуждения активной фазы, количественно иммобилизуются льюисовскими ки-

Таблица 3

Интенсивность и селективность процессов фотоэлектрохимического осаждения катионов Pb^{2+} , Ag^+ и Au^{3+} на поверхности модельных образцов ФСНЗ

№	Образец*	Содержание TiO_2 в 1 г образца, мг	Физическая масса, m_i , мг (числитель), и количество мг-экв металла или его катиона, q_i (знаменатель), осажденного на 100 мг TiO_2 активной фазы			Селективность поверхности образца по электронным вакансиям, Sh^+_{VB} , %
			Pb^{4+} ***	Ag^0	Au^0	
1	1TiO ₂ -AA	32	582/5,62	206/1,92	20,3/0,31	74,4
2	3TiO ₂ -AA	54	373/3,60	100/0,94	2,4/0,036	79,2
3	1TiO ₂ -SiO ₂	29	617/5,96	176/1,64	31,3/0,48	78,4
4	3TiO ₂ -SiO ₂	64	240/2,32	100/0,94 (оценка)	2,5/0,038	71,2
5	Degussa P-25	100	38/0,37	37/0,34	1,5/0,023	52,1
6	Аморфный титан-силикат (ATS _{L&B})**	105	188/1,81	16/0,15	не определялось	92,3

* Цифра перед TiO_2 указывает на количество циклов молекулярного наслаивания; ** Активный компонент в данном образце представлен двумя морфологическими типами — слоем (layer) и сферическими агрегатами (bubbles); *** Для свинца в составе диоксида PbO_2

слотными центрами носителя, которые контролируют слоевую некристаллическую структуру 2D типа, но уже не способны в полной мере селективно удалять e^-_{CB} из крупных поверхностных агрегатов, даже если последние также представляют собой аморфные образования.

Иллюстрацией высказанных предположений служат данные, приведенные на рис. 3. Информация о степени кристаллизации ряда исследованных образцов (по данным рентгено-структурного анализа) содержится на рис. 4. Некристаллические 2D слоевые структуры fotocувствительных материалов на поверхности носителей с выраженными льюисовскими кислотными свойствами представляют собой идеальную модель селективного фотогенератора электронных вакансий (ФСНЗ- Sh^+), что подтверждается практически полным отсутствием на поверхности композита 2D типа ATS_L (рис. 3а) свободных электронов и неспособностью активной поверхности восстанавливать серебро из раствора. Дефицит e^-_{CB} сопровождается массовым выходом на активную поверхность носителей положительного электрического заряда, в результате реакция (3) протекает в исключительно интенсивном режиме, причем ее основной продукт — диоксид свинца — осаждается преимущественно на той части поверхности, которая занята fotocувствительной 2D структурой (рис. 3б).

Удельные поверхностные концентрации электронных вакансий в частично окристаллизованных и полностью аморфных композитных ФСНЗ значительно выше, чем в некомпозитных образцах. При прочих равных условиях, количество свинца, фотоэлектрохимически осажденного на 100 мг активного компонента на поверхности образца 6, примерно в 5 раз превышает его количество в образце кристаллического ФСНЗ индивидуального химического состава (образец 5). Указанный эффект достигается за счет вспомогательного воздействия внешнего электрического поля, способствующего разделению носителей заряда противоположного знака (см. табл. 3). Использование дополнительного инстру-

мента для разделения СНЗ — переход к композитным структурам с окристаллизованным fotocувствительным активным компонентом — способствует дальнейшему росту удельной поверхностной концентрации h^+_{VB} , по сравнению с неокристаллизованными ФСНЗ (образцы 1—4 и 6 в табл. 3).

На рис. 5 приведены зависимости активности и селективности ФСНЗ в генерации электронных вакансий от типа образцов и степени окристаллизованности fotocувствительного активного компонента. Тот факт, что при использовании композитных ФСНЗ- Sh^+ селективность образцов с частично окристаллизованной активной фазой в общем случае ниже, чем у полностью аморфных композитов, объясняется тем, что по мере роста степени организации структуры и появления в ней реальных энергетических барьеров (аналогов запрещенных зон) акцепторный потенциал носителя оказывается недостаточным для полной иммобилизации свободных электронов возбужденной активной фазы. Тем не менее, пока влияние акцепторной подложки на fotocувствительный компонент остается значимым, свободные электроны, в известной мере, сохраняют свое присутствие именно за счет снижения интенсивности рекомбинации СНЗ под действием электрического поля носителя (табл. 3, колонки 5 и 6, образцы 1 и 3). По мере ослабления влияния подложки на активный компонент рост частоты рекомбинации e^-_{CB} и h^+_{VB} резко снижает их поверхностные концентрации. В особенности это касается находящихся в недостатке свободных электронов, активно атакуемых избыточными электронными вакансиями (табл. 3, колонки 4—6, образцы 2 и 4), в результате чего поверхностные концентрации e^-_{CB} в образцах композитных ФСНЗ состава « $nTiO_2$ —акцепторный носитель» приближаются к их концентрациям в ФСНЗ «классического» типа (табл. 3, колонка 6, образцы 2, 4 и 5).

Наглядной иллюстрацией селективного вклада элементов активной поверхности композитных ФСНЗ- Sh^+ в процесс фотоэлектрохимического восстановления металлов из

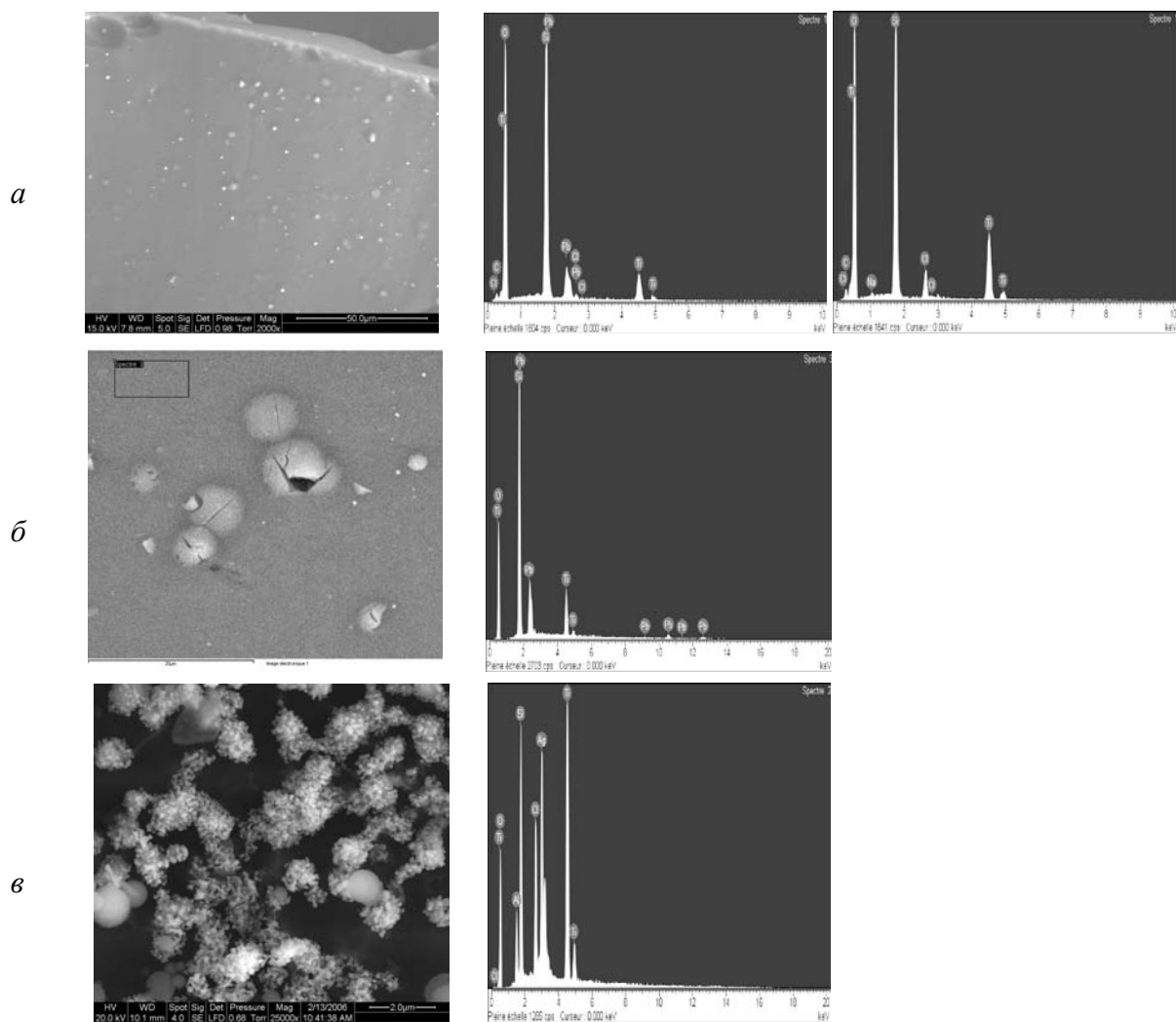


Рис. 3. Микрофотографии (SEM) и данные EDX зондирования образцов после завершения на их поверхности реакций фотоэлектрохимического осаждения свинца и серебра из растворов:
a — аморфный образец типа $ATSL$ с 2D слоем активного компонента (не наблюдается осаждения серебра);
б, в — аморфный образец № 6 по табл. 3 (интенсивное осаждение диоксида свинца, преимущественно на поверхности слоевой структуры, и слабое осаждение серебра, преимущественно на поверхности крупных агрегатов).

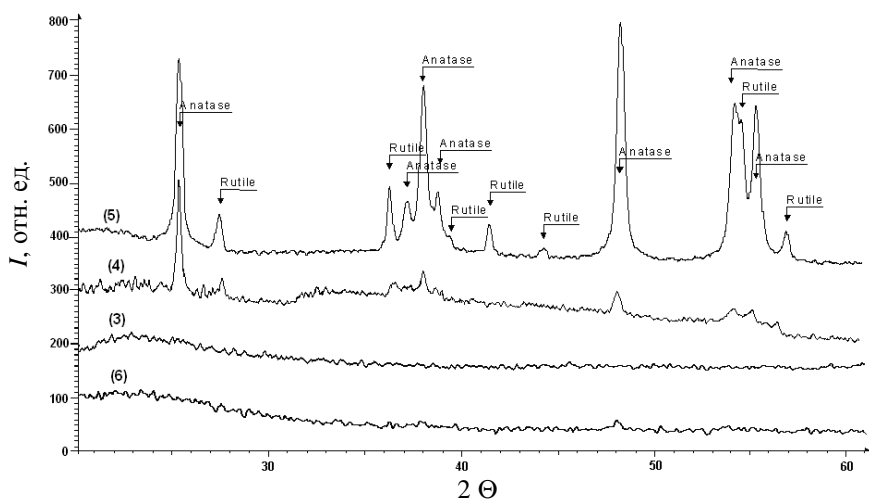


Рис. 4. Рентгенограммы образцов 3—6 (нумерация в соответствии с табл. 3)

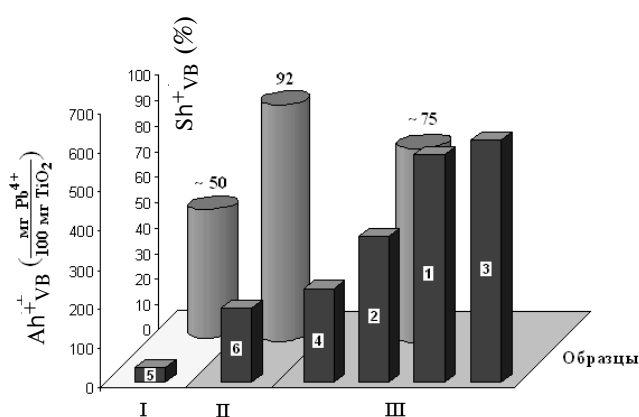


Рис. 5. Активность и селективность ФЧЗ различного типа по способности к генерации h^+_{VB} :

I – некомпозитные кристаллические материалы; II – композитные аморфные материалы со смешанной морфологией (2D и 3D структуры); III – частично окристаллизованные композитные материалы (нумерация образцов по табл. 3)

растворов служат данные рис. 6. Сопоставляя микрофотографии *a* и *б* рис. 6, можно заключить, что осаждение наночастиц золота на отдельных гранях структур TiO_2 происходит не повсеместно. По-видимому, осаждение Au^0 осуществляется преимущественно в местах выхода на поверхность e^-_{CB} на границах зон проводимости, которые совпадают с кристаллическими планами расположения катионов титана. Появление шероховатости граней агрегатов диоксида титана соответствует местам скопления наночастиц золота среднего диаметра 10–20 нм (положения этих зон обозначены прямоугольниками). Грани выхода на поверхность валентных зон, химически представленных кислородными анионами и по определению содержащих h^+_{VB} , в данной реакционной системе остаются химически инертными.

Применение ФЧЗ- Sh^+ (окислительный фотокатализ, стерилизация микробиологических объектов, самоочищение поверхностей)

Данные на рис. 7–9 иллюстрируют некоторые возможности использования селективных фотогенераторов

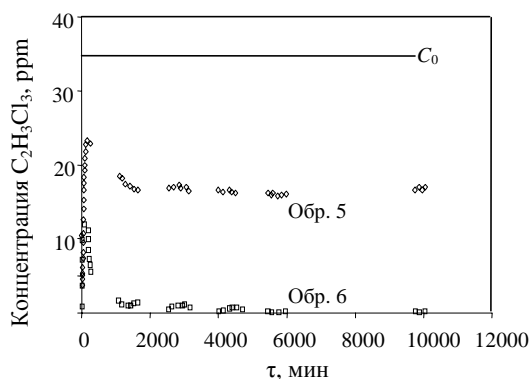


Рис. 7. Динамика изменения концентрации паров $C_2H_3Cl_3$ на выходе из фотореактора для образцов 5 и 6:

C_0 – исходная концентрация; \diamond — образец 5; \square — образец 6

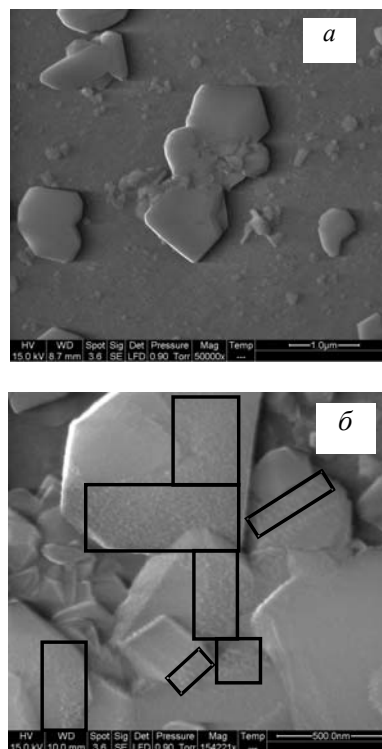
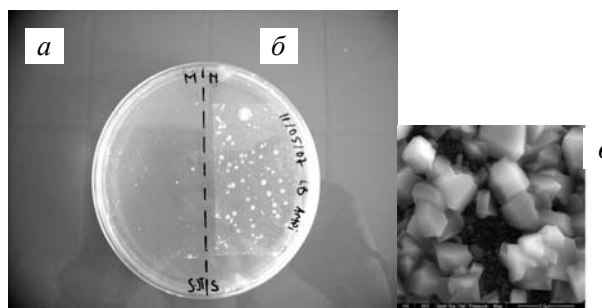


Рис.6. Микрофотографии (SEM) образца 3 до (*a*) и после (*б*) осаждения Au^0 по реакции (2)

электронных вакансий. В условиях эксперимента фотокаталитическая активность ФЧЗ- Sh^+ существенно превосходит активность традиционного неселективного фотокатализатора. Наряду с этим, ФЧЗ- Sh^+ демонстрируют очень высокий стерилизационный потенциал и проявляют способность к эффективному самоочищению сильно загрязненных поверхностей.

Заключение

Разработка простых и удобных в использовании фотогенераторов свободных носителей электрического заряда, способных селективно генерировать носители определенного знака, позволит повысить эффективность и расширить область применения фоточувствительных



2 (образец 3) и 77 (контроль) колоний *e.c.* после инкубации

Рис. 8. Стерилизационные возможности образца 3 в отношении биоценоза *Escherichia Coli Gr+* :

эффективность – 97%; *a* — образец 3, 2 колонии; *б* — контроль, 77 колоний после инкубации; *в* — образец 3, фото SEM

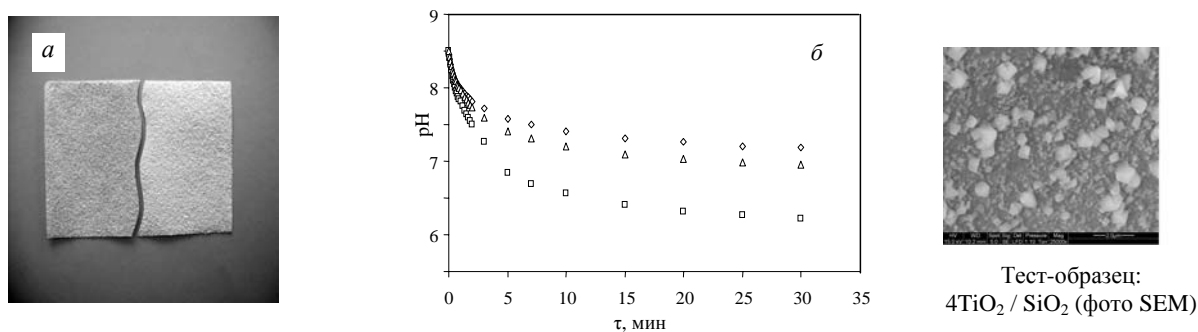


Рис. 9. Способность поверхности образца ФСНЗ- Sh^+ к самоочищению:

a — полностью дезактивированная поверхность (слева) и после освещения в течение 83 дней рассеянным естественным светом на воздухе (справа); *б* — результаты pH-метрических измерений в системе «образец ФСНЗ- Sh^+ —H₂O_{дист.}»: \diamond — исходный образец; \square — дезактивированная поверхность; Δ — образец после самоочищения

материалов. Решение этой задачи возможно путем создания нанокompозитных материалов, в которых аморфный или частично окристаллизованный активный компонент химически связан с подложкой с выраженными основными или кислотными свойствами по Льюису. Роль подложки как мощного источника постоянного электрического поля заключается в замедлении процесса рекомбинации СНЗ за счет селективной аннигиляции «паразитных» носителей, что способствует, в свою очередь, увеличению общей поверхностной концентрации свободных носителей заряда и позволяет целенаправленно изменять в требуемом направлении обычное соотношение распределения СНЗ $1e^-_{CB} - h^+_{VB}$. Селективные фотогенераторы «дырочного» типа, в полном соответствии с высказанными предположениями о механизме и особенностях их функционирования, демонстрируют высокую эффективность в качестве окислительных фотокатализаторов, а также материалов для стерилизации микробиологических объектов и самоочищающихся поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Serpone N., Emeline A.V.* Int. J. Photoenergy, 2002, № 4, p. 91—131.
2. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W.* Chem. Rev., 1995, v. 95, p. 69—96.
3. *Parmon V.N.* Catalysis Today, 1997, v. 39, p. 137—144.
4. *Fujishima A., Zhang X. C. R.* Chimie, 2006, v. 9, p. 750—760.
5. *Robert D., Malato S.* Sci. Total Environ., 2002, v. 291, p. 85—97.
6. *Schoonen A.A.M., Xu Y., Strongin R.D.* J. Geochem. Explor., 1998, v. 62, p. 201—215.
7. *Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Devendra K. Serpone N., Sharma D.K.* Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, № 26, p. 8054—8059.
8. *Yuexiang Li, Wasgestian F. J.* of Photochem. and Photobiol. A: Chemistry, 1998, v. 112, p. 255—259.
9. *Evstratov A., Chis C., Taulemesse J.M., Gaudon P., Peirano F.* 9th World Nanotechnology Conf. NSTI Nanotech, 2006, Proc., v. 1, p. 9—12.
10. *Chhor K., Bocquet J.F., Colbeau-Justin C.* Materials Chemistry and Physics, 2004, v. 86, p. 123—131.
11. *Ni M., Leung M.K.H., Leung Y.C.D., Sumathy K.* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, v. 11, p. 401—425.
12. *Yamakata A., Ishibashi T., Onishi H. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2003, v. 199, p. 85—94.
13. *Blake D.M., Maness P.C., Huang Z., Wolfrum E.J., Huang J.* Separ. and Purif. Meth., 1999, v. 28, № 1, p. 1—50.
14. *Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A.* Appl. environ. microbial., 1999, v. 65, № 9, p. 4094—4098.
15. *Rajeshwar K.* Chemistry & Industry, 1996, №12, p. 454—462.
16. *Malygin A.A.* Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 487—495.
17. *Lim B.S., Rahtu A., Gordon R.G.* Nature Publishing Group, 2003, v. 2, p. 749—754.
18. http://www.givx.com/ispt/elements/ptw_82.php
19. http://en.wikipedia.org/wiki/Table_of_standard_electrod_potentials
20. *Datka J.* Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim., 1980, v. 28, № 10, p. 669—678.
21. French Patent 1 2 879 479, 2004.
22. *Evstratov A., Chis C., Gaudon P., Ducourant B., Jouffrey P.* 10 Congress Francophone de la Société Française de Génie des Procèdes, 2005, Proc., p. 22.
23. *Evstratov A., Chis C., Garban R., Gaudon P., Taulemesse J.-M.* Congrès national français «Matériaux-2006», 2006, Proc., ref. CM-17-1199, p. 1—12.