

НАНОФОТОКАТАЛИЗ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского
Национальной академии наук Украины
проспект Науки 31, 03028 Киев-28*

Обобщены сведения о формировании и стабилизации в коллоидных растворах наночастиц светочувствительных полупроводниковых материалов, главным образом халькогенидов (сульфидов, селенидов, теллуридов) и оксидов металлов, которые могут выступать в качестве фотокатализаторов многих реакций. Основное внимание в обзоре акцентируется не на препаративных аспектах получения нанофотокатализаторов, а на физико-химических процессах, на которых базируется зарождение частиц, их рост и стабилизация, возможность целенаправленного регулирования их размеров, оптических, электрофизических и фотокаталитических свойств.

Введение

Нанофотокатализ, представляющий собой современный продвинутый вариант классического полупроводникового фотокатализа с рядом специфических особенностей [1, 2], возник и получил развитие благодаря разработке способов синтеза полупроводниковых наноматериалов и исследованию их в качестве фотокатализаторов ряда процессов. Начало нанофотокатализу было положено пионерскими работами Браса [3], Хенглияна с сотр. [4], а также Нозика с сотр. [5], в которых на основе результатов изучения спектров поглощения очень малых коллоидных частиц CdS и PbS были сформулированы представления о квантовых размерных эффектах, присущих полупроводниковым наночастицам (НЧ), – зависимости оптических и электрофизических (и, следовательно, фотокаталитических) свойств от их размеров. В последующий период было выполнено огромное количество работ, в которых, кроме коллоидных частиц, получались и исследовались полупроводниковые наноматериалы других типов (нанодисперсные порошки, мезопористые наноструктурные полупроводники (ПП), нанокомпозиты, наноструктурированные пленки и т.д.). Кроме методов коллоидной химии применялись химическое и физическое нанесение наноматериалов на подложки из паров, микроволновый и сонохимический синтез, электронанесение, гидротермальный синтез и др. (см., например, [6, 7]). Примечательным является то, что, несмотря на обилие разработанных путей синтеза и широкий ассортимент получаемых нанопродуктов, интерес к коллоидным частицам не был утрачен и постоянно находится на высоком уровне. Это объясняется рядом достоинств, присущих данному виду наноматериалов. К ним относятся: малое светорассеяние, квазигомогенность и оптическая прозрачность реакционных смесей, содержащих коллоидные частицы. Благодаря таким качествам, коллоидные частицы являются очень удобными объектами для изучения фотофизических и первичных фотохимических процессов, следующих за поглощением квантов света, и это позволило обосновать механизм многих фотокаталитических превращений субстратов с их участием, получить данные для дизайна фотокаталитических систем с повышенной эффективностью. Привлекательным качеством коллоидных частиц является также возможность использования их для создания нанострукту-

рированных пленочных фотокатализаторов (ФК), применение которых может быть предпочтительным в некоторых процессах, например при газофазном гетерогенном фотокатализе. Необходимо отметить также то, что коллоидные частицы могут применяться не только в фотокаталитических процессах, но и для создания оптических сред, композиций с нелинейными оптическими эффектами, для получения ансамблей монодисперсных частиц со свойствами сверхрешеток, т.е. фоточувствительных материалов, представляющих большой практический интерес для использования в качестве рабочих элементов устройств суперсовременной техники.

Принимая во внимание отмечавшееся выше значение полупроводниковых коллоидных частиц для нанофотокатализа, а также то важное место, которое они занимают среди светочувствительных наноматериалов, представляется целесообразным обобщить имеющиеся данные об их формировании. Особенностью данного рассмотрения является то, что в нем акцентируется внимание не на препаративных аспектах их получения, а на физико-химических процессах, на которых базируется зарождение частиц, их рост и стабилизация, поскольку умелое целенаправленное регулирование этих процессов может, по нашему мнению, обеспечить приготовление коллоидных нанофотокатализаторов с заранее заданными нужными свойствами. В настоящем обзоре не затрагиваются вопросы фотокаталитического синтеза коллоидных частиц, так как они детально рассмотрены в [8], а также получения таких полупроводниковых коллоидов, которые пока не находят и вряд ли могут найти применение в нанофотокатализе. Основное содержание обзора относится к коллоидным частицам двух групп полупроводников, чаще всего применяемых в качестве фотокатализаторов, – халькогенидам (сульфидам, селенидам, теллуридам) и оксидам металлов.

Формирование коллоидных халькогенидных нанофотокатализаторов

Получение халькогенидов металлов включает процессы возникновения зародышей коллоидных частиц при взаимодействии исходных реагентов, их рост и агрегацию или же предотвращение ее с образованием коллоидного раствора. Катионодержащими прекурсорами халькогенидов являются соли или комплексы соответствующих металлов. Для получения сульфидов их вводят в реакцию с сероводородом, его растворимыми солями, а также с соединениями, выделяющими сульфид-/гидросульфид-анионы вследствие гидролиза, например с тиомочевинной или с тиацетамидом. Для генерации селенид-ионов используются реакции восстановления селенитов и селенатов щелочных металлов, а также разложения селеносульфата натрия. Анионы теллура могут быть получены в реакции химического (например, с использованием боргидрида натрия) или электрохимического восстановления теллура.

Из-за того, что большинство металл-халькогенидных ФК представляют собой труднорастворимые соединения, взаимодействие между катионами металла (или же его комплексными соединениями) и анионами халькогена протекает чрезвычайно быстро и в отсутствие дополнительных веществ – стабилизаторов приводит к образованию высокоагрегированных осадков. Роль стабилизаторов заключается в остановке роста кристаллов на стадии образования НЧ металл-халькогенида за счет сильной адсорбции стабилизатора на их поверхности [9, 10]. Различают несколько видов стабилизаторов металл-халькогенидных коллоидов, среди которых следует выделить **избыток одного из потенциалопределяющих ионов**, органические серосодержащие кислоты и спирты, органические и неорганические полимеры, коллоидные частицы другого сорта. В первом случае стабилизация достигается созданием в растворе избытка одного из реагирующих ионов, как правило, катионов металла, которые после полного расходования халькогенида адсорбируются на поверхности коллоидных частиц, заряжают ее и создают тем самым *электростатический барьер*, препятствующий взаимодействию НЧ

между собой [6, 10, 11]. Так, в [12] избытком Cd^{II} стабилизировали коллоидные НЧ CdS в диметилформамиде (ДМФА). Такого же типа стабилизация достигается, по-видимому, при получении НЧ ZnS размером 2-5 нм в ДМФА, ацетонитриле и метаноле в отсутствие дополнительных стабилизаторов [13, 14]. Способность ДМФА и ацетонитрила к сильной сольватации Zn^{II} благоприятствует образованию в этих растворителях более монодисперсных НЧ ZnS, кристаллизующихся в устойчивой гексагональной форме, в то время как в метанольных средах формируются НЧ сульфида цинка кубической сингонии. Полученные таким методом НЧ ZnS обладают ФК активностью в реакции восстановления CO_2 [13, 14].

В [15] этот метод стабилизации использовался для получения НЧ CdS размером 2 – 5 нм и 1,6 – 2,7 нм частиц ZnS в ДМФА, которые проявляют ФК свойства в реакции дегалогенирования полигалогенбензолов. В [16 – 23] наночастицы CdS стабилизировали в водных и спиртовых средах избытком Cd^{II} . Полученные таким способом НЧ CdS использовались в качестве фотоинициаторов полимеризации виниловых мономеров [16, 19, 20, 22], а также ФК восстановления Cd^{II} [21, 23], элементарной серы [23], ароматических алкенов [17], олефинов и кетонов [18]. Стабилизированные избытком Cd^{II} НЧ CdS в ацетонитриле способны выступать ФК восстановления красителей [24].

Следует отметить, что устойчивость таких коллоидов, как правило, невелика и зависит от температуры и pH раствора, а также присутствия в системе примесей, также способных адсорбироваться на поверхности НЧ и нейтрализовать поверхностный заряд. Гораздо более устойчивые коллоиды металл-халькогенидов удается получить при использовании в качестве стабилизаторов **органических меркаптосоединений**. При их хемосорбции на поверхности НЧ образуются прочные ковалентные связи между поверхностными атомами металла и SH-группой стабилизатора. Привитые к поверхности НЧ молекулы стабилизатора создают *стерический* (а в случае бифункциональных карбоновых тиокислот – и *электростатический*) барьер, препятствующий агрегации и седиментации коллоидных частиц. Так, в [25] получены НЧ CdS размером 2 нм, стабилизированные меркаптоуксусной кислотой или меркаптоэтиламино. Такие НЧ обладают фотокаталитической активностью в реакции восстановления нитрат-ионов. Для стабилизации НЧ CdS применялись меркаптоацетат натрия [26], тиоглицерин [27, 28], тиофенол [29], 2-(N,N-диэтиламино)-этантол [30], алкилтиолы $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SH}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ и $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$ [31], димеркаптоянтарная кислота [32]. Стабилизированные тиоглицерином НЧ CdS обладают фотокаталитической активностью в реакциях восстановления нитроароматических соединений [29]. В [33] для формирования устойчивых водных коллоидов CdS и In_2S_3 применяли меркаптоэтанол. Полученные таким методом НЧ обладают высокой фотокаталитической активностью в реакции восстановления метилвиологена. Коллоидные НЧ ZnS стабилизируют тиоглицерином [34].

Коллоидные частицы PbS, стабилизированные в метанольных растворах 4-аминотиофенолом, можно отделить от раствора центрифугированием и редиспергировать в метаноле или воде [35]. Полученные таким образом НЧ PbS при действии света проявляют активность в реакции восстановления метилвиологена. В [36] для стабилизации НЧ PbS в водных растворах применяли 3-меркапто-1,2-пропандиол, а для стабилизации НЧ Bi_2S_3 в этаноле использовалась меркаптопропионовая кислота [37].

При восстановлении теллура NaBH_4 в присутствии солей Cd^{II} и 3-меркаптопропионовой кислоты [38] или бромида тиохолина [39] получены НЧ CdTe, фотокаталитически активные в процессах полимеризации акриловых соединений. Взаимодействием солей кадмия с NaHTe в водных растворах в присутствии натриевой соли меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты получали НЧ CdTe, обладающие фотокаталитическими свойствами в реакции восстановления метилвиологена сульфитом натрия [40, 41].

Способностью стабилизировать НЧ халькогенидов металлов обладают также аминосоединения, которые образуют прочные комплексы с атомами металла на поверхности НЧ металл-халькогенида. Полученные таким образом в [42] коллоидные частицы CdS при действии света проявляют фотокаталитическую активность в реакции восстановления органических азидов до аминов. В [43] получены коллоидные НЧ CdS со средним размером 2 нм и узкой дисперсией размера, стабилизированные диметиламинопурином. Ротационным испарением растворителя такие НЧ можно выделить в виде порошка, а затем редиспергировать в полярных растворителях без изменения размера частиц. Такие НЧ CdS проявляют фотокаталитическую активность в реакции превращения индола в краситель индиго.

Третий вид стабилизации заключается в **использовании полимерных соединений**. Для стабилизации НЧ металл-сульфидов в водных средах применяют неорганические полианионы, такие, например, как полифосфат натрия (ПФН), которые способны хорошо адсорбироваться на поверхности металл-сульфидов и создавать *электростатический барьер*, препятствующий агрегации НЧ. Состав полифосфата натрия может быть описан как $(\text{NaPO}_3)_n$, где n изменяется в широких пределах, отвечая распределению молекул ПФН по размеру с максимумом при $n = 6$. Среди достоинств ПФН как стабилизатора коллоидных НЧ металл-сульфидов следует отметить его мягкие буферные свойства, химическую устойчивость и инертность по отношению к фотохимическим превращениям. Благодаря этому, ПФН является очень часто используемым стабилизатором для получения водных коллоидов CdS [23, 36, 44-59], $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ [59, 60], ZnS [59, 61 – 64], CdSe [65 – 67]. Стабилизированные ПФН наночастицы CdS проявляют фотокаталитическую активность в реакциях восстановления виологенов [44] солей Ni^{II} [52, 53] и селеносульфата натрия [58, 67], окисления гидросульфид- [52, 55], полисульфид- [54-56] и сульфит-анионов [51, 52, 55]. Коллоидные НЧ ZnS, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ и CdS, полученные в водных растворах ПФН, обладают активностью в реакциях фотополимеризации акриламида и акриловой кислоты, а также фотовосстановления метилвиологена сульфитом натрия [59]. Этим методом стабилизировали НЧ In_2S_3 , фотокаталитически активные в реакциях восстановления виологенов [23, 68]. В присутствии ПФН получены дисковидные нанокристаллы Bi_2S_3 и Sb_2S_3 [69]. Коллоидные НЧ ZnS, стабилизированные ПФН, при действии света проявляют активность в реакциях восстановления Zn^{II} до Zn^0 [62, 64] и аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ до Au^0 [63, 64].

Объемные молекулы органических полимеров, таких, например, как поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоли (ПЭГ) или перфторированные полимерные мембраны Нафион, адсорбируясь на поверхности НЧ металл-сульфидов, создают мощный стерический барьер, препятствующий сближению и агрегации коллоидных частиц. Этим методом стабилизируют НЧ металл-сульфидов в водных средах, а также в ряде относительно полярных органических растворителей, например, в ацетонитриле, тетрагидрофуране, ДМФА или метаноле.

Полимерные мембраны Нафион состоят из политетрафторэтиленовых фрагментов, чередующихся с боковыми цепями перфторвинильных эфиров, на концах которых расположены сульфо-группы, обуславливающие гидрофильность регулярно расположенных в структуре полимера нанополостей размером 4-5 нм [70]. Это качество мембран Нафион, наряду с высокой механической прочностью, химической инертностью и низким светопоглощением в ближней УФ и видимой областях спектра делает их прекрасной средой для формирования и стабилизации ПП нанофотокатализаторов. Нанокристаллы ПП, сформированные в среде Нафион, обладают агрегационной и фотохимической стабильностью, они доступны для диффузии субстратов фотокаталитических превращений из жидкой и газовой фаз [70]. К тому же, ионообменные свойства гидрофильных нанополостей в структуре Нафион часто способствуют накоп-

лению молекул субстратов вблизи НЧ фотокатализатора. Наконец, мембраны Нафион с инкорпорированными ПП НЧ после завершения фотореакции могут быть легко отделены от реакционной смеси и использованы повторно.

Так, в [70] предложен метод получения НЧ CdS в полостях мембран Нафион при взаимодействии хлорида кадмия с Na_2S или тиацетамидом. Последний, в отличие от заряженного сульфид-иона, может легко диффундировать в мембрану и равномерно распределяться в ее объеме. Это качество тиацетамида позволяет получать из него более мелкие (2,9 нм), по сравнению с сульфидом натрия (4,1 нм) НЧ CdS с повышенной фотокаталитической активностью в реакции окисления родамина Б [70].

В [71] для стабилизации НЧ CdS размером 5 – 15 нм в ацетонитриле использовали Нафион, концентрация которого в растворе составляла 0,1 % масс. В присутствии Нафиона получены коллоидные НЧ PbS размером 1,6 – 4,0 нм [72]. Наночастицы In_2S_3 , стабилизированные Нафионом в ацетонитриле и метаноле, проявляют при облучении активность в реакциях восстановления циттерийонных виологенов [68]. Здесь можно упомянуть также получение коллоидов элементарного селена при взаимодействии H_2SeO_3 и гидразина в присутствии 0,1 % масс. Нафиона [73]. Такие коллоиды обладают фотокаталитической активностью в реакциях восстановления виологенов.

В водных средах для стабилизации НЧ металл-сульфидов применяются полиспирты (например, ПВС) и поликислоты, а также биомолекулы (желатин, пептиды, ДНК и др.). Так, в [33, 74, 75] для стабилизации НЧ CdS использовали полиакрилат натрия. Хорошими стабилизирующими свойствами по отношению к НЧ CdS в водных средах обладают полиакриламид [76] и желатин [77]. В [78, 79] получали НЧ CdS, стабилизированные сополимерами стирола и малеиновой кислоты или малеинового ангидрида. Полученные таким способом НЧ CdS проявляют фотоактивность в реакции восстановления метилвиологена [33, 74, 75, 78, 79]. Для стабилизации НЧ PbS использовался ПВС [36]. Устойчивые коллоиды Ag_2S получены в присутствии ПВС и желатина [80, 81]. Наночастицы In_2S_3 , стабилизированные полиакриловой кислотой, проявляют при действии света активность в реакции восстановления метилвиологена [33]. Взаимодействие между солями кадмия и Na_2SeSO_3 в водных растворах ПВС и желатины приводит к образованию устойчивых коллоидов селенида кадмия [65, 82].

В [83] предложен оригинальный подход к получению полимер-стабилизированных НЧ CdS размером 6 – 30 нм, который заключается во взаимодействии солей кадмия с полифениленсульфидом. Такие наноструктуры обладают фотокаталитической активностью в реакции выделения водорода из растворов H_2S .

Отметим наконец, что для стабилизации металл-сульфидных нанофотокатализаторов использовались также **коллоидные частицы инертного материала**, как правило SiO_2 , которые окружают НЧ металл-сульфида за счет электростатического взаимодействия и *экранируют* их друг от друга, препятствуя тем самым агрегации коллоида. Так, для стабилизации НЧ ZnS [84] и CdS [85] применялся коммерческий препарат коллоидного SiO_2 Ludox. Стабилизированные золев SiO_2 наночастицы CdS и CdS/ZnS проявляют фотокаталитическую активность в реакциях восстановления CO_2 , Zn^{II} и выделения водорода из спиртовых растворов [86].

Известно, что фотохимические и, в частности, фотокаталитические свойства большинства нанодисперсных металл-халькогенидов существенным образом зависят от размера НЧ, особенно в диапазоне размеров, отвечающем режиму сильного пространственного ограничения экситона (как правило, 1 – 10 нм) [87 – 89]. В связи с этим, для нанофотокатализа первостепенное значение имеют способы *управления размером коллоидных частиц*, т.е. его целенаправленного уменьшения или увеличения, а также изменения (сужения/расширения) дисперсии размера НЧ. Рассмотренные выше синтетические подходы к получению коллоидных металл-халькогенидных нанофотоката-

лизаторов предоставляют достаточно широкий арсенал методов управления размерами НЧ, которые можно разделить на две группы: а) методы воздействия на НЧ в процессе их образования и б) методы пост-синтезной обработки коллоидных растворов с целью изменения размера и/или дисперсии размера НЧ.

Первая группа методов основана на **целенаправленном изменении соотношения скоростей образования первичных зародышей НЧ и их роста**. Известно, что скорость образования зародышей нуклеации НЧ определяется перенасыщением раствора относительно осаждающегося труднорастворимого вещества [6]. Скорость нуклеации V_1 может быть определена как:

$$V_1 = k_1(C - C_0)/C_0$$

где, k_1 – константа, а C и C_0 – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов соответственно. Для металл-халькогенидов, большинство которых обладает весьма низкой растворимостью, выполняется условие $C \gg C_0$, поэтому скорость зародышеобразования является постоянной и очень высокой. Так, например, для сульфида кадмия можно записать $V_1 = [Cd^{2+}] \times [S^{2-}] \times PP^{-1} = const$, где PP - произведение растворимости CdS .

Процесс первичной гомогенной нуклеации приводит к снижению перенасыщения раствора, и после достижения некоторой критической концентрации образование зародышей нуклеации прекращается и происходит их рост.

Скорость роста наночастиц V_2 может быть выражена уравнением

$$V_2 = DS\delta^{-1}(C - C_0) \approx DS\delta^{-1}C,$$

где D – коэффициент диффузии, S – поверхность ПП НЧ, δ – толщина слоя диффузии, в котором концентрация ПП изменяется от C до C_0 . Таким образом, при $V_1 = const$, любое воздействие, приводящее к уменьшению величины V_2 , будет способствовать снижению размера образующихся НЧ. Такими факторами, как правило, являются вязкость и температура раствора, концентрация реагентов, а также присутствие в системе стабилизатора, его тип и концентрация.

Увеличение вязкости раствора, которое приводит к замедлению диффузии молекул металл-халькогенида к поверхности растущих частиц, является эффективным методом изменения размера образующихся НЧ ПП. На рис. 1 представлены спектры поглощения коллоидных частиц ZnS , полученных в водных растворах, водно-глицериновых смесях с возрастающим содержанием глицерина и, наконец, в чистом глицерине [61, 64]. Как видно из рисунка, положение края полосы поглощения НЧ ZnS изменяется от 330 нм для водных растворов до 297 нм для чистого глицерина, что свидетельствует об уменьшении среднего размера НЧ ZnS от 7 до 4 нм. Аналогичную зависимость размера НЧ ПП от вязкости растворителя наблюдали в [16] при синтезе НЧ CdS в растворителях различной вязкости - глицерине, этиленгликоле, этаноле и воде.

Понижение температуры реакционной смеси, как правило, приводит к уменьшению среднего размера образующихся НЧ металл-халькогенидов. Это связано с тем, что при охлаждении возрастает вязкость растворителя и замедляется диффузия молекул металл-халькогенида к растущим НЧ. Так, в [29] увеличивая температуру раствора, в котором формируются стабилизированные тиофенолом НЧ CdS , от 5 до 25 °С, изменяли средний размер ПП НЧ от 3,8 до 5,0 нм. При увеличении температуры раствора, в котором происходит формирование НЧ $CdSe$ в реакции между хлоридом кадмия и селеносульфатом натрия Na_2SeSO_3 в присутствии ПФН, от 4 до 40 °С, край полосы поглощения коллоида смещается от 585 нм (ширина запрещенной зоны $E_g = 2,12$ эВ) до 655 нм ($E_g = 1,89$ эВ), что соответствует увеличению среднего размера НЧ $CdSe$ от 4 до 8 нм (рис. 2) [65 – 67].

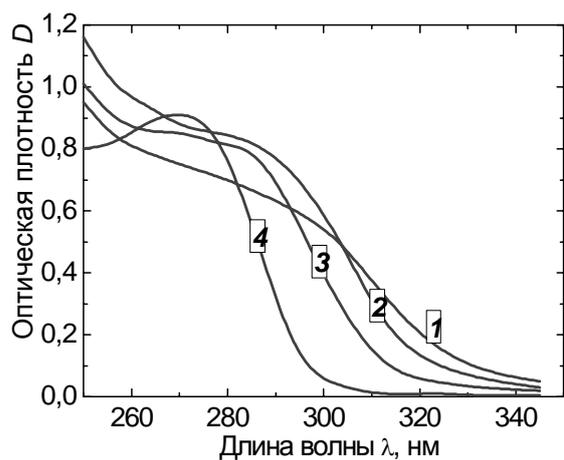


Рис. 1. Спектры поглощения коллоидов ZnS в воде (1), глицерине (4), а также в водно-глицериновых смесях с соотношением вода : глицерин = 1:2 (2) и 2:1 (3). Размеры НЧ ZnS, рассчитанные в приближении эффективных масс носителей заряда, составляет 7,0 (1), 5,8 (2), 4,8 (3) и 4,0 нм (4) [61].

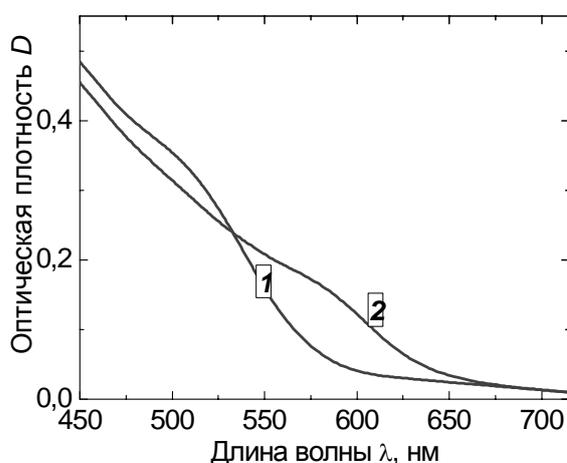


Рис. 2. Спектры поглощения НЧ CdSe, полученных при 4 (кривая 1) и 40 °С (2).

Сильное влияние температуры на размер частиц и зависимые от размера оптические характеристики НЧ ПП наблюдается при электростатической стабилизации НЧ избытком катионов металлов. Так, увеличение температуры спиртовых растворов, в которых происходит образование НЧ CdS, стабилизированных избытком Cd^{II} , от -20 до $17 - 18$ °С приводит к смещению края полосы поглощения коллоида от 430 нм ($E_g = 2,89$ эВ) до 460 нм ($E_g = 2,70$ эВ), что отвечает росту среднего размера НЧ CdS от 4,4 до 5,6 нм (рис. 3, а, кривые 1, 2). Повышение температуры раствора до $55 - 60$ °С сопровождается дальнейшим батохромным сдвигом края полосы поглощения образующихся НЧ до 485 нм ($E_g = 2,56$ эВ), что свидетельствует об укрупнении НЧ CdS до 7,8 – 8,0 нм (рис. 3, а, кривые 2, 3) [19, 21, 22, 52]. Для коллоидов сульфида кадмия, полученных таким образом, найдены отчетливые размерные зависимости квантовых выходов ряда фотокаталитических реакций, в частности фотополимеризации бутилметакрилата [19, 21, 52], восстановления Cd^{II} до Cd^0 [22, 23] и серы до S^{II} [23].

Повышение концентрации исходных реагентов, как правило, приводит к увеличению среднего размера образующихся коллоидных НЧ. Так, например, при увеличении концентрации CdCl_2 и Na_2S на порядок – от $1,0 \times 10^{-4}$ до $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л величина E_g наночастиц CdS, образующихся в таких растворах в присутствии ПФН (1×10^{-3} моль/л), снижается от 2,64 до 2,50 эВ, что соответствует росту размера НЧ от 6,5 – 6,6 до 10 нм [50, 55]. Вместе с тем, при синтезе металл-халькогенидных НЧ гораздо более важную, чем абсолютные концентрации реагентов, роль играет **соотношение концентраций ионов металла и ионов халькогенида**, т. е. присутствие в системе избытка одного из реагентов. Создавая в системе избыток катионов металла или анионов халькогена,

удается изменять размер и, вместе с ним, спектральные характеристики коллоидных НЧ, в достаточно широком диапазоне. Рис. 3, б иллюстрирует влияние избытка одного из реагентов на свойства формирующихся НЧ ПП. Так, взаимодействие между CdCl_2 и Na_2S в присутствии 100 %-го избытка сульфида натрия приводит к формированию коллоидов, край полосы поглощения которых сдвинут более чем на 70 нм в коротковолновую область (рис. 3, б, кривая 1) по сравнению с НЧ CdS, полученными при стехиометрическом соотношении концентраций прекурсоров (рис. 3, б, кривая 2) [50, 55]. С использованием приближения эффективных масс можно показать, что спектральные кривые 1 и 2 отвечают НЧ CdS со средним размером соответственно 4,0 и 8,8 нм. Помимо этого, проведение синтеза в присутствии избытка Na_2S позволяет существенно повысить монодисперсность коллоида CdS, на что указывает появление на кривой 1 отчетливо выраженного экситонного максимума. Сравнение спектральной ширины гауссовых кривых, вписанных в экситонный максимум на спектральных кривых 1 и 2 (см. рис. 3, б) показывает, что распределение НЧ CdS по размеру суживается от ± 40 % для стехиометрического соотношения Cd:S до ± 20 % для растворов, содержащих 100 %-ный избыток Na_2S .

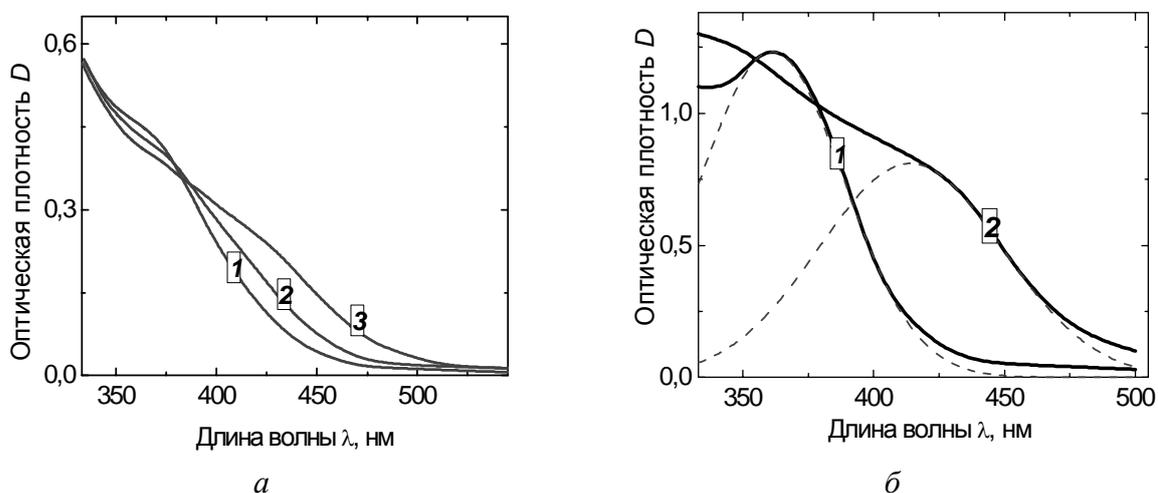


Рис. 3. Спектры поглощения НЧ CdS, синтезированных: *а*) – в этаноле в присутствии избытка Cd^{II} при температуре -20 (1), 17–18 (2) и 55–60 °C (3); *б*) – полученных при соотношении исходных концентраций $[\text{CdCl}_2] : [\text{Na}_2\text{S}] = 1:2$ (1) и 1:1 (2). Пунктиром обозначена аппроксимация гауссовыми функциями первого экситонного максимума на спектральных кривых 1 и 2.

На рис. 4 представлены спектры поглощения коллоидов CdSe, полученных при различном соотношении концентраций исходных реагентов в присутствии ПФН. Как видно из рисунка, появление в системе избытка Cd^{II} по отношению к присутствующему в растворе прекурсор (Na_2SeSO_3) приводит к гипсохромному сдвигу края полосы поглощения, свидетельствующему об уменьшении размера образующихся НЧ CdSe [65, 66, 67, 90]. Таким образом, варьируя концентрацию и соотношение концентраций реагентов в данной системе, удастся изменять размер НЧ CdSe в диапазоне 2 – 4 нм.

В системах, содержащих стабилизаторы, появляются дополнительные возможности управления размером формирующихся НЧ металл-халькогенидов. Наиболее плодотворным подходом является **варьирование концентрации стабилизирующей добавки**. Функциональные зависимости между концентрацией серосодержащего стабилизатора и размером частиц ПП установлены для НЧ CdS, стабилизированных тиоглицерином [27], для НЧ CdS и In_2S_3 , стабилизированных меркаптоэтанолом [33], а также НЧ Bi_2S_3 , пассивированных меркаптопропионовой кислотой [69]. В частности,

варьируя соотношение металл:тиоглицерин удается изменить размер НЧ CdS в диапазоне 3,8 – 7,2 нм [27], а НЧ ZnS – от 1,8 до 3,5 нм [34].

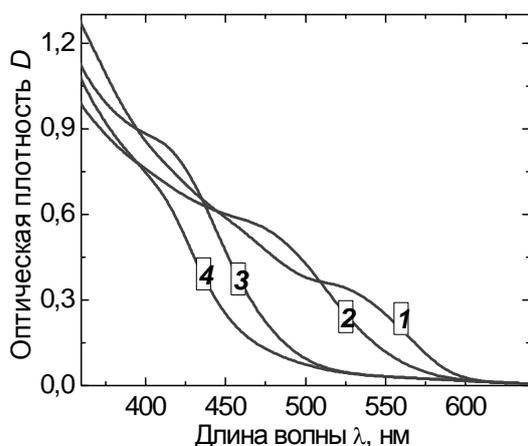
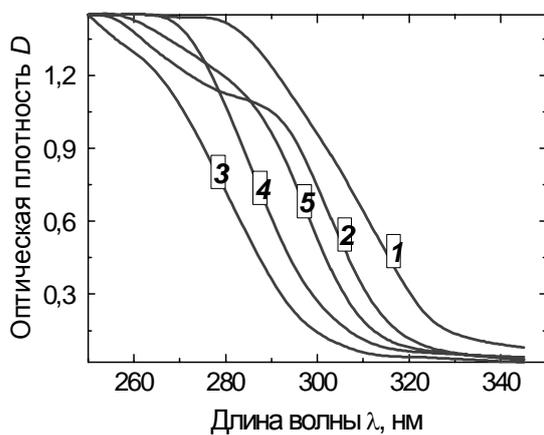
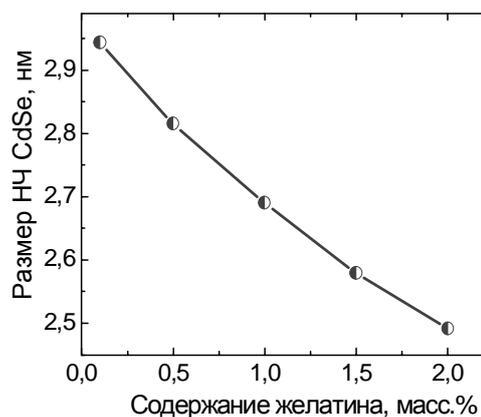


Рис. 4. Спектры поглощения НЧ CdSe, полученных при 20 °С в присутствии ПФН при соотношении $[\text{CdCl}_2] : [\text{Na}_2\text{SeSO}_3] = 1:1$ (1), 1.5:1 (2), 2:1 (3) и 2.5:1 (4).

Изменение размера НЧ металл-халькогенидов при варьировании содержания стабилизатора наблюдается и в системах, содержащих полимерные добавки. На рис. 5 представлено два примера такого подхода. Это изменение размера (и спектральных характеристик) НЧ ZnS, полученных в растворах ПФН различной концентрации (рис. 5, а) [61, 64], а также изменение среднего размера НЧ CdSe как функции содержания желатина в растворе (рис. 5, б) [66, 67, 90]. Как видно из рис. 5, а, в системах ZnS-ПФН существует оптимальная концентрация стабилизатора, позволяющая получить НЧ наименьшего размера (кривая 3) [61, 64]. При более низкой концентрации ПФН (кривая 2) его, очевидно, недостаточно для эффективной блокировки поверхности НЧ сульфида цинка, а при высоких концентрациях (кривые 4, 5), по-видимому, вступают в действие дополнительные факторы, в частности, увеличение ионной силы раствора, которые приводят к снижению агрегационной устойчивости НЧ ZnS.



a



б

Рис. 5. *a* – Спектры поглощения нестабилизированного коллоида ZnS (1), а также коллоидов, синтезированных в присутствии ПФН с концентрацией 5×10^{-4} (2), 2×10^{-3} (3), 1×10^{-2} (4) и 3×10^{-2} моль/л (5). $[\text{ZnS}] = 1 \times 10^{-3}$ моль/л, Кювета $l = 1.0$ см. *б* – Средний размер НЧ CdSe как функция концентрации желатина в растворе.

Из рис. 5, б видно, что в системах на основе органических полимерных стабилизаторов также существуют достаточно широкие возможности варьирования размера НЧ

ПП. Так, увеличение концентрации желатина от 0,1 до 2,0 % масс. приводит к снижению размера формирующихся в таких растворах НЧ CdSe от 3 до 2,5 нм [65 – 67, 90].

Особый интерес с точки зрения управления размером НЧ ПП для фотокатализа представляют **организованные микрообъекты - липидные везикулы**, которые могут выполнять одновременно роль носителя и стабилизатора коллоидных металл-халькогенидов [91]. Так, в [92] синтезированы НЧ CdS, инкорпорированные в стенки везикул, полученных ультразвуковой обработкой раствора дигексадецилфосфата. Варьируя условия синтеза, удается управлять положением НЧ CdS в везикуле. Введение CdCl₂ в раствор перед ультразвуковой обработкой приводит к равномерному распределению НЧ CdS как на внешней, так и на внутренней стенках везикул. В то же время, прибавление реагентов после формирования везикул приводит к осаждению НЧ исключительно на их внешних стенках. Удаление Cd^{II} с внешней поверхности везикул при помощи катионообменных смол позволяет далее сформировать НЧ CdS только на внутренних стенках везикулы. Полученные таким образом НЧ сульфида кадмия проявляют фотокаталитическую активность в реакциях восстановления Rh^{III} и метилвиологена бензиловым спиртом [92].

Другим типом организованных сред, в которых осуществляют формирование и размер-селективную стабилизацию НЧ металл-халькогенидов, являются **обратномицеллярные среды (микроэмульсии типа "вода в масле")** [11]. Они образуются при солюбилизации воды в растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ) в органических растворителях. Наибольшее распространение получили обратномицеллярные среды на основе неионогенного ПАВ Тритон X-100 и анионного ПАВ бис-октадецилсульфосукцината натрия, который еще называют Аэрозолем ОТ или сокращенно АОТ. Замечательной особенностью таких сред является возможность тонкого управления размером наночастиц солюбилизированной воды путем изменения соотношения молярных концентраций воды и ПАВ $w = [H_2O]/[АОТ]$.

Средний радиус (r) солюбилизированной водной капли (т.н. водного "пула") может быть рассчитан исходя из простых геометрических соображений по формуле

$$\frac{r^3}{(r-L)^3} = 1 + \frac{V_2}{wV_1},$$

где L – линейный размер молекулы АОТ (15 Å), V_1 – объем молекулы воды (30 Å³), V_2 – объем молекулы АОТ (825 Å³) [93]. Изменяя размер водного "пула", в котором происходит взаимодействие между солями металлов и анионами халькогена, удается варьировать размер формирующихся НЧ. Как видно из рис. 6, для обратномицеллярной среды АОТ/н-гептан между соотношением w и размером образующихся в мицеллах НЧ CdS наблюдается практически линейная зависимость.

В то же время, однородное распределение солюбилизированных капель воды по размеру позволяет достичь монодисперсности НЧ металл-халькогенида. Так, в [94] в обратных мицеллах АОТ/изооктан получали НЧ CdS, размер которых при $w = 5$ составляет 2,5 нм. Такие НЧ проявляют фотокаталитическую активность в реакции восстановления 4-диметиламиноазобензола бензиловым спиртом.

В аналогичных системах получены НЧ RuS₂ размером менее 3 нм [95], которые после их извлечения из мицеллярной среды адсорбцией на поверхности модифицированных тиолами полистирольных капсул оказались фотокативными в реакции выделения водорода из растворов изопропанола и Na₂SO₃. Изменяя соотношение w от 2 до 8, удается варьировать размер НЧ CdS, образующихся в мицеллах АОТ в изооктане, в диапазоне 3,7 – 5,1 нм [96]. Извлечением НЧ CdS из мицеллярной среды при помощи модифицированных алкилтиолами (этан-, гексан-, декантиолы), допированных Zn^{II} частиц кремне-

зема получают активные ФК выделения водорода из растворов изопропанола. При синтезе НЧ CdS в мицеллярной среде АОТ часто применяют дополнительные тиостабилизаторы, в частности меркаптоуксусную кислоту [97], декантиол [98]. В обратномицеллярных средах были получены также НЧ MoS₂ в диапазоне размеров 2 – 15 нм [99, 100], обладающие фотокаталитической активностью в реакции окисления фенола [99].

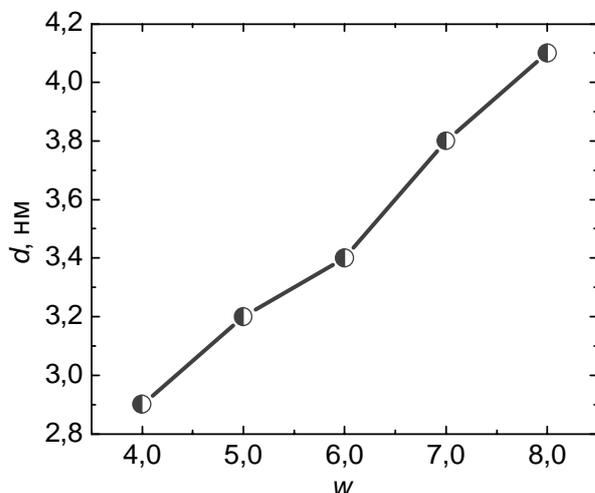


Рис. 6. Зависимость между соотношением $w = [H_2O]/[AOT]$ и размером НЧ CdS (d), полученных в обратномицеллярной среде АОТ/н-гептан (По данным работ [93, 96]).

Широкие возможности изменения размера НЧ металл-халькогенидов или же их фракционирования по размеру предоставляют **различные виды пост-синтезной обработки**. Можно выделить три типа пост-синтезной обработки коллоидных ПП: а) выделение из коллоидного раствора фракций НЧ разного размера, б) фотохимическая обработка коллоидного раствора, которая позволяет уменьшать размер НЧ в результате размер-селективного фототравления или увеличивать его в ходе автофотокаталитических реакций [8], и наконец в) пост-синтезная термическая обработка, во время которой происходит укрупнение частиц. Методы фотохимической пост-синтезной обработки коллоидных ПП были подробно рассмотрены в [8], поэтому здесь внимание будет уделено только фракционированию НЧ и их термообработке.

Первая из этих процедур заключается в разделении полидисперсного коллоида на несколько фракций НЧ разного размера. Движущей силой этого процесса может быть разная сила адсорбции НЧ различного размера (в случае разделения методом гель-хроматографии) или же разная скорость их движения в геле при действии внешнего электрического поля. Так, в [44, 48] осуществляли размер-селективное разделение НЧ CdS электрофорезом полиакриламидного геля. Предварительно проводят концентрирование коллоида при пониженном давлении. После электрофореза гель разрезают на несколько частей из которых затем экстрагируют НЧ водой.

Термическая обработка свежесинтезированного коллоида ПП сопровождается вызреванием Оствальда – растворением фракции малых НЧ за счет массопереноса от них к более крупным частицам. Движущей силой этого процесса является различия в поверхностном натяжении НЧ ПП разного размера. Более мелкие НЧ обладают избытком поверхностной энергии и, как следствие, более высокой растворимостью по сравнению с крупными частицами. Это приводит к возникновению в растворе градиента концентрации металл-халькогенида, который компенсируется за счет диффузии молекул ПП от мелких частиц к более крупным. Процесс завершается полным растворением фракции мелких НЧ. Таким образом, пост-синтезная обработка позволяет сузить дисперсию размера НЧ ПП за счет увеличения их среднего размера.

Следует отметить, что воздействие термообработки не ограничивается описанным выше вызреванием Оствальда. Значительная часть атомов в НЧ ПП размером 2 –

5 нм находится на поверхности в частично нескомпенсированном сильно разупорядоченном состоянии. Эти атомы могут служить центрами излучательной рекомбинации фотогенерированных зарядов (т. н. "дефектная" фотолюминесценция, присущая лишь наноразмерным частицам ПП), а также безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения [101]. Наличие большого числа таких структурных дефектов во многих случаях резко снижает эффективность протекания фотокаталитических превращений на поверхности НЧ ПП. При термообработке коллоидов ПП происходит реструктуризация поверхностного слоя, которая сопровождается частичным, а в некоторых случаях и полным исчезновением таких структурных дефектов. Упорядочение поверхности НЧ ПП приводит к увеличению их фотоактивности и агрегационной устойчивости.

На рис. 7 приведены примеры изменения спектральных свойств НЧ разных халькогенидов кадмия и цинка в ходе их термообработки. Во всех случаях длительное выдерживание коллоидов при повышенных температурах сопровождается батохромным сдвигом края полосы поглощения (рис. 7, *а, б, в*), который указывает на укрупнение НЧ. Как видно из рисунка, пост-синтезная термообработка носит универсальный характер и применима ко всему семейству халькогенидов – сульфидам, селенидам и теллуридам металлов. Так, выдерживание свежесинтезированного коллоида $Cd_{0.5}Zn_{0.5}S$, стабилизированного ПФН, при 95 – 98 °С в течение 100 мин сопровождается длинноволновым сдвигом края полосы поглощения на 20 – 30 нм, что указывает на рост НЧ (рис. 7, *а*, кривые 1 – 4) [59, 60].

В тех случаях, когда укрупнение НЧ ПП в ходе термообработки происходит по рассмотренному выше механизму вызревания Оствальда, объем НЧ, или же пропорциональная ему величина куба радиуса НЧ, R^3 , увеличивается прямо пропорционально продолжительности термообработки t [6]. Как видно из рис. 7, *а* (кривая 5) такая зависимость действительно соблюдается в рассматриваемом случае. Ярко выраженный эффект оказывает термообработка на коллоиды CdSe, стабилизированные ПФН. Здесь выдерживание коллоидного раствора при 95 – 98 °С в течение 2 ч приводит к батохромному сдвигу λ_{cr} от 470 до 520 нм (рис. 7, *б*). Дальнейший анализ изменения спектральных кривых, приведенных на рис. 7, *б*, показывает, что в ходе термообработки растет крутизна края полосы поглощения, что указывает на сужение распределения НЧ CdSe по размеру [65 – 67, 90].

Как видно из прямолинейных зависимостей R^3-t (рис. 7, *в*), полученных для коллоидов CdSe при разных температурах их выдерживания [65], вызревание Оствальда является основным механизмом роста НЧ. Снижение температуры раствора, напротив, позволяет "заморозить" существующее распределение НЧ по размеру, т.е. резко затормозить диффузионно-контролируемое вызревание НЧ ПП (см. кривая 1 на рис. 7, *в*).

В случае НЧ CdTe термообработка свежеприготовленного коллоидного раствора также позволяет изменять параметры НЧ в широком диапазоне. Как видно из рис. 7, *з*, выдерживание коллоида CdTe при 95 – 98 °С в течение 4 ч сопровождается длинноволновым сдвигом края полосы поглощения более чем на 100 нм – от 550 до 660 нм, что отвечает изменению среднего размера НЧ CdTe от 3,0 до 6,6 нм [40, 41, 57, 102].

Подытоживая, отметим, что рассмотренные данные иллюстрируют широту арсенала способов управления размером и дисперсией размера коллоидных металл-халькогенидов. Во многих случаях, подбирая условия синтеза (концентрации реагентов, температуру, pH, состав растворителя), а также проводя различного рода пост-синтезную обработку, можно получать НЧ ПП с наперед заданными структурными параметрами. В качестве заключительного примера, иллюстрирующего многообразие способов влияния на размер и спектральные свойства НЧ халькогенидов металлов, ниже приведена таблица [66, 67, 90], в которой обобщены факторы, определяющие размер НЧ

CdSe, стабилизированных полимерами. Руководствуясь приведенными в таблице данными, т. е. привлекая те или иные факторы-"рычаги" воздействия на коллоид, можно осуществлять "дизайн" наночастиц селенида кадмия, достигая требуемых структурных и спектральных характеристик ПП.

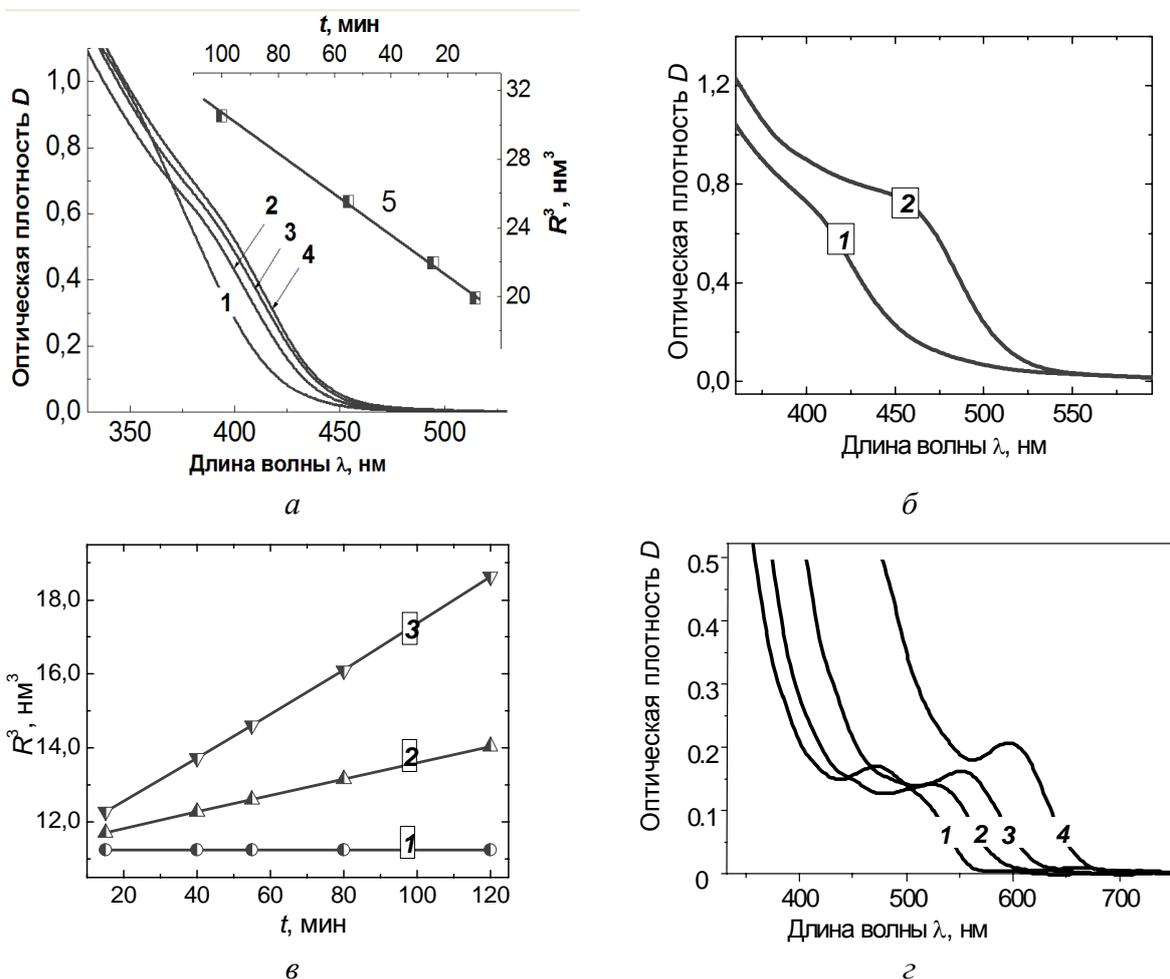
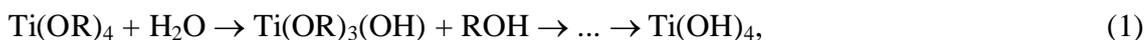


Рис. 7. *а* - Изменение спектра поглощения коллоидного раствора $Cd_xZn_{1-x}S$ с $x = 0,5$ (1) при его выдерживании при 95 – 98 °С в течение 25 (2), 55 (3) и 100 мин (4). Кривая 5 – зависимость куба радиуса НЧ $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ от продолжительности их термообработки t . $[Cd_{0,5}Zn_{0,5}S] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л, $[ПФН] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см. *б* - Изменение спектра поглощения коллоидных НЧ CdSe, полученных при $[CdCl_2]_0 = [Na_2SeSO_3]_0 = [ПФН] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л и pH 8,2, в ходе термообработки при 95 – 98 °С в течение 2 ч. *в* – Зависимости $R^3 - t$, полученные для НЧ CdSe при температуре 4 (1), 20 (2) и 40 °С (3). *г* - Изменение спектра поглощения коллоида CdTe (1) в ходе термообработки при 95 – 98 °С в течение 1 (2), 2 (3) и 4 ч (4). $l = 0,5$ см, $[CdTe] = 5 \times 10^{-4}$ моль/л.

Коллоидные частицы оксидных нанофотокатализаторов

Основным подходом к синтезу коллоидных оксидов металлов является гидролиз прекурсоров – солей металлов с последующей полной или частичной дегидратацией образующегося промежуточного гидроксо-соединения. Наиболее известный и широко используемый ФК – диоксид титана в коллоидном виде обычно получается с использованием золь-гель метода. Он заключается в гидролизе неорганических солей ($TiCl_4$, $TiOSO_4$, $TiOCl_2$, $Ti(SO_4)_2$ и др.) или органических эфиров Ti^{IV} с этанолом, изопропано-

лом и бутанолом (реакция 1), за которым следует процесс поликонденсации образующихся гидроксидов (процесс 2) [6, 7].



На начальном этапе этого процесса образуется золь TiO_2 , который затем постепенно превращается в высоковязкий гель. Золь-гель процесс завершается высушиванием геля и термообработкой полученного ксерогеля (гидротермальная или микроволновая обработка, прокаливание и т. д.). Для получения коллоидного раствора TiO_2 необходимо, таким образом, осуществить лишь первые две стадии золь-гель процесса. Применяя аналогичный подход к солям и эфирам циркония, получают коллоидные растворы ZrO_2 .

Таблица. Факторы, определяющие положение края полосы поглощения, λ_{tr} , и размер (2R) НЧ CdSe [66, 67, 90]

№ серии	Фактор	Диапазон действия фактора (от → до)	Диапазон изменения λ_{tr} и 2R, (от → до)
1	<i>Концентрация полимера ПФН</i> желатин	$5 \times 10^{-4} \rightarrow 5 \times 10^{-3}$ моль/л 0,1 → 2,0 % масс.	485 → 583 нм 2,2 → 3,8 нм 559 → 518 нм 3,3 → 2,3 нм
2	<i>Температура при синтезе</i>	4 → 80 °С	515 → 615 нм 2,5 → 5,3 нм
3	<i>pH реакционной среды</i>	8,8 → 9,3	533 → 570 нм 2,7 → 3,5 нм
4	<i>избыток Cd(II)</i> в присутствии желатина в присутствии ПФН	$0 \rightarrow 7 \times 10^{-3}$ моль/л $0 \rightarrow 5 \times 10^{-3}$ моль/л	550 → 465 нм 3,0 → 2,1 нм 583 → 583 нм 3,8 → 2,2 нм
5	<i>термообработка при 95-98 °С</i> в присутствии ПФН в присутствии желатина	длительность 0 → 2 ч	565 → 578 нм 3,3 → 3,8 нм 559 – 646 нм 3,3 → 7,5 нм

Примечания: в сериях № 1 – 3, 5 $[\text{CdCl}_2]_0 = [\text{Na}_2\text{SeSO}_3]_0 = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, в серии № 4 $[\text{Na}_2\text{SeSO}_3]_0 = 3 \times 10^{-3}$ моль/л; в сериях № 1, 2, 4, 5 pH 9.0; в сериях № 1, 3, 4 температура 18 °С, в сериях № 2, 3, 4, 5 $[\text{ПФН}] = 3 \times 10^{-3}$ моль/л, в серии № 4 концентрация желатина – 0,5 % масс., в серии № 5 – концентрация желатина – 0,1 % масс.

Гидролизом TiCl_4 в воде при температуре, близкой к 0 °С, были получены коллоидные НЧ TiO_2 размером 3 – 5 нм [103 – 111]. Такие коллоиды проявляют фотокаталитическую активность в реакциях окисления нафталина [103] и восстановления

4-нитрофенола до 4-аминофенола [104]. Аналогичным образом, гидролизом $ZrCl_4$ получены коллоидные НЧ ZrO_2 [105-107] размером 5 – 10 нм.

При гидролизе эфиров титана(IV), например тетраизопропоксида титана (ТИПТ), в подкисленных водных растворах формируются более крупные, преимущественно аморфные НЧ TiO_2 . Для повышения кристалличности НЧ диоксида титана, образующихся при гидролизе ТИПТ, синтез осуществляют в обезвоженных спиртах [48, 112], из которых можно выделить НЧ вакуумным испарением растворителя и затем редиспергировать их в водных средах [113]. Так, при гидролизе ТИПТ гидроксидом тетраметиламмония в триэтиламине получается осадок НЧ TiO_2 , который затем может быть редиспергирован воде с образованием устойчивого золя, фотокаталитически активного в реакциях окисления органических красителей [113].

Как и в случае рассмотренных выше металл-халькогенидов, коллоидные НЧ оксидов титана и циркония пребывают в частично аморфном состоянии и изобилуют дефектами структуры, особенно в приповерхностном слое [114]. Это способствует агрегации НЧ при их столкновении и коагуляции золя. Для стабилизации коллоидов могут быть использованы добавки полимеров или аминосоединений. Широко распространенным стабилизатором коллоидных НЧ TiO_2 служит ПВС [114-120]. При его использовании образуются НЧ TiO_2 размером 5 – 20 нм, обладающие фотоактивностью в реакциях восстановления виологенов [114, 115], окисления красителей [116]. Аналогичным образом получают коллоидные частицы ZrO_2 [118, 119] и SnO_2 [121].

При синтезе диоксида титана стабилизация НЧ TiO_2 может быть осуществлена в объеме микрокапсул, образованных полиэлектролитами – полиаллиламином и полистиролсульфонатом [122]. Такие организованные объекты также применяют для фотокаталитического восстановления палладия, золота и меди [123, 124].

Высокодисперсные оксиды металлов получают при использовании в качестве носителя НЧ ПП полимерные мембраны Нафион. Так, гидролизом ТИПТ в гидрофильных порах мембраны с последующим кипячением раствора были синтезированы частицы TiO_2 со средним размером 4 нм, которые оказались активны в реакции восстановления CO_2 [125, 126]. Щелочной обработкой мембраны Нафион, пропитанной раствором $Zn(NO_3)_2$ были получены НЧ ZnO размером 8 нм, обладающие фотокаталитической активностью в реакции окисления родамина Б [127]. Гидролизом $FeCl_3$ и комплекса $IrCl_6^{2-}$ в порах мембран Нафион были приготовлены НЧ Fe_2O_3 и IrO_2 , проявляющие фотокаталитические свойства в реакции окисления воды до кислорода [128]. Гидролизом $TiCl_4$ в ледяной воде в присутствии аминокислот аргинина [129], а также гистидина и аланина [130] получены НЧ TiO_2 , активные при действии света в реакциях восстановления нитробензола [131] и $Cd(II)$ [132]. В [133] для стабилизации золя TiO_2 использовали анион этилендиаминтетрауксусной кислоты. При стабилизации коллоида TiO_2 в безводном изопропанол-этиленгликолем [134] образуются НЧ размером 2 нм, которые удается выделить вакуумным испарением растворителя и затем редиспергировать в кислых водных средах. Роль стабилизатора НЧ TiO_2 могут выполнять объемные фосфорсодержащие молекулы, в частности изопропил-трис-(диоксилфосфонат) [130]. При таком способе стабилизации образуются коллоидные НЧ TiO_2 размером 21 – 25 нм, обладающие фотокаталитической активностью в реакции окисления трет-бутанола. В [133] для стабилизации коллоидных частиц ZrO_2 , образующихся при гидролизе тетраизопропоксида циркония, предложено использовать анионный ПАВ – додецилсульфонат натрия.

Для уменьшения размера НЧ TiO_2 , образующихся в ходе золь-гель процесса, повышения их стабильности и степени кристалличности синтез часто проводят при воздействии интенсивного ультразвукового излучения. Полученные таким образом

коллоидные НЧ TiO_2 обладают при действии света активностью в реакции окисления красителя метиленового голубого [134, 135].

Одним из вариантов золь-гель метода приготовления коллоидных НЧ TiO_2 является двустадийный процесс, в котором на начальном этапе при гидролизе TiCl_4 или ТИПТ образуется аморфный осадок $\text{Ti}(\text{OH})_4$. К полученному осадку прибавляется пептизирующий агент, как правило азотная или соляная кислота, что при длительном (несколько суток) выдерживании при комнатной температуре приводит к полному растворению осадка и образованию кристаллических коллоидных частиц TiO_2 . Таким способом в [136] были синтезированы коллоидные НЧ TiO_2 анатазной модификации размером 4 нм, обладающие фотокаталитической активностью в реакциях окисления красителей и 4-хлорфенола. Размер НЧ TiO_2 , формирующихся в таких условиях, является функцией концентрации HNO_3 (HCl) и температуры среды; он может изменяться в широком диапазоне 3 – 40 нм [137 – 150]. Для ускорения пептизации применяют ультразвуковую обработку раствора [138], а для повышения стабильности образующегося золя в него добавляют стабилизаторы, например коллоидные частицы SiO_2 [151]. Получающийся в последнем случае золь $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ обладает фотокаталитической активностью в реакциях окисления красителей.

Эффективным методом синтеза ультрамалых НЧ TiO_2 и их стабилизации в коллоидных растворах является золь-гель процесс в обратномицеллярных средах. Этим методом в средах АОТ/гептан удается получать ультрамалые коллоидные частицы TiO_2 размером порядка 0,5 нм [93]. Гидролиз TiCl_4 в обратномицеллярных средах состава вода/цетилдиметилбензиламмоний хлорид/бензол дает НЧ TiO_2 размером 0.7-0.9 нм. В мицеллярных средах, образованных с использованием додецилсульфата и додецилбензолсульфоната натрия, синтезированы НЧ TiO_2 , обладающие фотокаталитической активностью в реакциях разложения ПАВ, формирующих микроэмульсию [152]. Совместным гидролизом ТИПТ и нитрата цирконила в микроэмульсиях, образованных водой в гексаноле в присутствии неионогенного ПАВ Тритон Х-100, были приготовлены смешанные НЧ $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ размером 9 – 14 нм, в которых x изменяется от 0 до 0,16 [153]. После выделения из обратномицеллярной среды эти НЧ были использованы в качестве ФК газофазного окисления метилциклогексана [153].

Для получения коллоидных частиц TiO_2 , обладающих высокой степенью кристалличности, может быть проведена пост-синтезная гидротермальная обработка (ГТО) коллоида. Она заключается в выдерживании раствора в стальном автоклаве, внутренняя поверхность которого покрыта тефлоном, при температурах, значительно превышающих температуру кипения воды при атмосферном давлении (150 – 250 °С). Так, при ГТО коллоидного раствора TiO_2 , полученного гидролизом ТИПТ в водно-этанольных смесях, в присутствии азотной кислоты (рН 0,7) в зависимости от концентрации ТИПТ (рис. 8, а) и соотношения вода : этанол (рис. 8, б) был осуществлен синтез коллоидных нанокристаллов анатаза заданного размера в диапазоне 6 – 25 нм [154].

В [155] коллоидные частицы ZnO были синтезированы в обезвоженных спиртах (этанол, изопропанол) при гидролизе ацетата цинка щелочью (NaOH , LiOH или гидроксидом тетраметиламмония). Устойчивость $\text{Zn}(\text{OH})_2$ к дегидратации в водных средах не позволяет осуществить синтез НЧ ZnO непосредственно в воде [155]. Поэтому для приготовления водных коллоидов оксида цинка применялись не прямые методы – редиспергирование НЧ ZnO , полученных вакуумным удалением растворителя из спиртовых коллоидов, или же ультразвуковое диспергирование микрокристаллического ZnO . Гидролиз ацетата цинка щелочами в изопропанол приводит к образованию ультрамалых, размером менее 1 нм, НЧ ZnO , которые при вызревании коллоида укрупняются до 5 – 6 нм [155]. При этом край полосы поглощения коллоида претерпевает

длинноволновый сдвиг (рис. 9, *a*). Стабилизация коллоидных частиц ZnO осуществляется за счет непрореагировавшего со щелочью Zn^{II} .

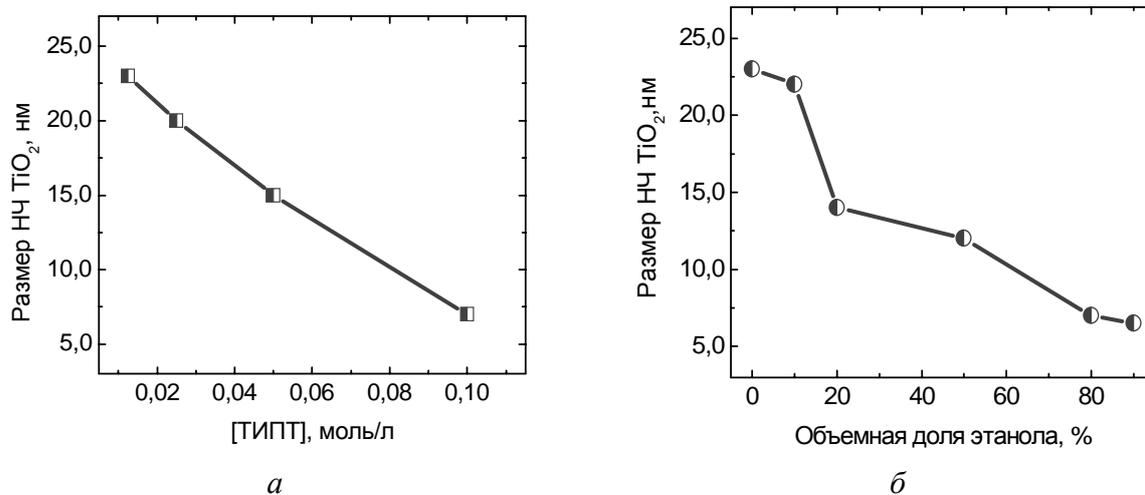


Рис. 8. Размер НЧ TiO_2 , образующихся в результате ГТО при $240\text{ }^\circ\text{C}$ коллоидного раствора диоксида титана в водно-спиртовых смесях, как функция исходной концентрации ТИПТ (*a*) и объемной доли этанола в растворе (*б*). (По данным [154]).

Пост-синтезная термообработка коллоидов ZnO при $50 - 60\text{ }^\circ\text{C}$, которая позволяет существенно повысить степень кристалличности и агрегационную устойчивость коллоида, в большинстве случаев является неотъемлемой частью методики синтеза [20, 156 – 165]. Отбирая порции раствора в ходе вызревания при повышенной температуре, удается получить несколько фракций НЧ ZnO разного размера, от 2,9 до 4,1 нм [157].

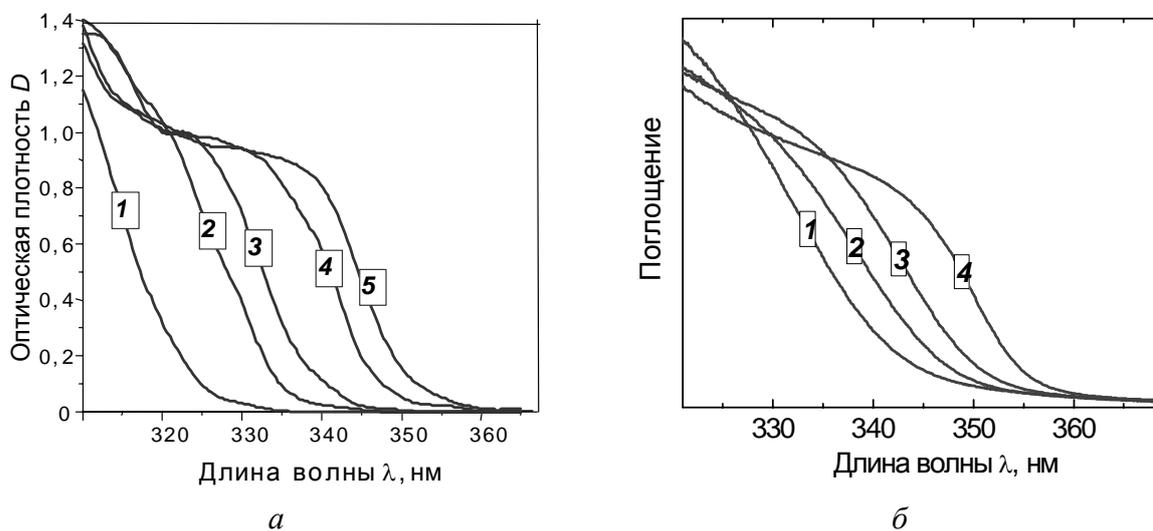


Рис. 9. *a* - Изменение спектра поглощения коллоидного раствора ZnO в изопропанолe при выдерживании в течение 20 (1), 60 (2), 120 (3), 180 мин (4) и 24 ч (5) после смешивания реагентов при $18 - 20\text{ }^\circ\text{C}$. $[ZnO] = 2 \times 10^{-3}$ моль/л, $l = 1,0$ см. *б* - Нормированные спектры поглощения НЧ ZnO, полученных в этаноле при концентрации каждого из исходных реагентов, равной 2×10^{-3} (1), 5×10^{-3} (2), 1×10^{-2} (3) и 2×10^{-2} моль/л (4).

Другим способом приготовления коллоидных частиц ZnO разного размера служит варьирование исходной концентрации реагентов. Как видно из рис. 9, б, при увеличении концентрации каждого из реагентов на порядок – от 2×10^{-3} до 2×10^{-2} моль/л, край полосы поглощения коллоида ZnO в этаноле претерпевает батохромный сдвиг от 343 до 356 нм, что отвечает увеличению среднего размера НЧ оксида цинка от 3,7 до 4,4 нм [164].

Коллоидные НЧ ZnO, стабилизированные в этаноле и изопропанолe, проявляют фотоактивность в реакциях инициирования полимеризации акриловых мономеров [20, 22, 156, 166], восстановления метилвиологена [156], серебра, меди и их смесей [163 – 165, 167 – 170], цинка(II) [164], красителей [158, 169, 170], элементарной серы [171].

Синтез коллоидных частиц ZnO может быть проведен также в многоатомных спиртах, например в диэтиленгликоле. Размер и форму образующихся частиц удастся варьировать добавлением триоксилфосфина, додецилсульфата натрия, полиоксиэтиленовых ПАВ, а также больших белковых молекул. Приготовленные таким образом НЧ ZnO обладают фотобиоцидным действием по отношению к бактериям *E. Coli* [172].

В [173] синтезированы НЧ ZnO, стабилизированные в полостях мембран Нафион. Мембрану пропитывали последовательно водными или спиртовыми растворами нитрата цинка и NaOH. Так как $Zn(OH)_2$ нестабилен в гидрофильных полостях мембраны, то он теряет воду и превращается в НЧ ZnO. Другой путь получения наночастиц оксида цинка – реакция: $[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$. Полученные таким способом НЧ ZnO размером 11 – 13 нм проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления родамина Б и характеризуются высокой устойчивостью к анодной фотокоррозии.

Коллоиды Fe_2O_3 с широким распределением НЧ по размеру, 3 – 25 нм, были получены в [174] гидролизом хлорида или нитрата железа в кипящей воде. Роль стабилизатора синтезированных в этой реакции коллоидных частиц выполняют адсорбированные на их поверхности непрореагировавшие или частично гидроксильированные ионы Fe^{III} . Такие НЧ Fe_2O_3 проявляют фотокаталитическую активность в реакции окисления SO_2 в водных растворах [174] и полимеризации акриламида [175]. При гидролизе $FeCl_3$ во влажном изопропанолe образуются коллоидные НЧ гидратированного оксида железа $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, обладающие высокой фотоактивностью в инициировании полимеризации бутилметакрилата [20, 22, 176].

Восстановлением $KMnO_4$ боргидридом тетрабутиламмония в толуоле получали коллоидные НЧ β - MnO_2 размером 10 нм, фотоактивные в реакции сочетания β -нафтола [177]. При гидролизе комплексного аниона $IrCl_6^{2-}$ в присутствии солей дикарбоновых кислот (малонатов, бутилмалонатов, сукцинатов щелочных металлов) образуются коллоидные НЧ IrO_2 размером 2 нм, проявляющие фотокаталитическую активность в реакции окисления воды персульфат-анионами, а при стабилизации коллоида тартрат-анионами образуются более крупные НЧ оксида иридия размером 10-20 нм [178, 179], которые в присутствии сенсibilизаторов (комплексов рутения) могут выполнять роль фотокатализатора окисления воды, чувствительного к видимому свету.

Заключение

Процессы приготовления коллоидных полупроводниковых частиц для нужд фотокатализа, как видно из изложенного выше, связаны с применением разнообразных физико-химических подходов, с действием кинетических, адсорбционных и термодинамических факторов. Обобщение результатов рассмотренных работ позволяет дать краткую характеристику влияния каждого из этих физико-химических факторов на процесс формирования коллоидных частиц полупроводников.

Кинетический фактор наглядно проявляется и на стадии индуцирования процесса нуклеации частиц, и при его развитии. Так, во всех исследованиях, что особенно

хорошо видно по работам, посвященным синтезу халькогенидов, широко использовалось уже давно выработанное положение, согласно которому варьированием соотношения скоростей возникновения зародышей НЧ и их роста можно управлять процессом формирования коллоида, направляя его в сторону образования частиц нужного размера. Формирование высокодисперсных коллоидов практически достигается смешиванием сильно пересыщенного раствора одного из реагентов, благодаря высокой концентрации которого обеспечивается большая скорость возникновения зародышей, с разбавленным раствором второго реагента, малая концентрация которого ограничивает скорость роста частиц из зародышей. Весьма плодотворным оказался подход, связанный с варьированием соотношения этих скоростей, состоящий в том, что вместо использования разбавленного раствора один из реагентов медленно высвобождается из прекурсоров, например S^{2-} из тиомочевины или Cd^{2+} из комплексов.

Заканчивая характеристику кинетического фактора, отметим установленные как для халькогенидов, так и для оксидов возможности значительного изменения размеров полученных коллоидных частиц регулированием скорости их формирования путем повышения или понижения температуры, вязкости раствора и др.

Адсорбционный фактор проявляется в процессах стабилизации, которые, собственно, и основаны на том, что благодаря адсорбционным взаимодействиям стабилизаторы стерически или электростатически экранируют коллоидные частицы, останавливая таким образом их рост и предохраняя от взаимодействий, ведущих к коагуляции. Многочисленные данные указывают на то, что существует прямая связь между адсорбционной и стабилизационной способностями веществ. Наиболее эффективная стабилизация, позволяющая получить коллоидные частицы очень малых размеров, осуществляется при использовании соединений, которые могут хемосорбироваться на данном ПП, как, например, меркаптосоединения на CdS. Следует отметить, что адсорбция обычных применяемых стабилизаторов и создаваемое при этом экранирование НЧ ПП не устраняет их способность выполнять функцию фотокатализаторов различных химических реакций.

Термодинамический фактор, которым в значительной мере определяется стабильность коллоидных частиц, проявляется на всех стадиях их формирования, а также при последующем хранении. Его действие связано, главным образом, с тем, что произведение растворимости дисперсной частицы не является постоянной величиной, а зависит от ее размера и у очень малых коллоидных частиц на несколько порядков выше, чем у макроскопических частиц. Вследствие этого многие из частиц, образующихся из зародышей, не обладают термодинамической стабильностью, они не продолжают расти, а претерпевают растворение. Такой процесс происходит также в условиях хранения сформировавшихся коллоидов, т. е. при вызревании Освальда. Термодинамическое рассмотрение процесса получения коллоидных частиц позволяет объяснить, а в некоторых случаях и предсказать распределение по размерам. Примером могут служить результаты работы [180], в которой был сделан термодинамический расчет равновесного размера наночастиц CdS. Расчет показал, что в присутствии очень сильных комплексонов кадмия невозможно образование коллоидов с особо мелкими частицами, поскольку комплексоны связывают ионы Cd^{2+} эффективнее, чем ионы S^{2-} в частицах CdS, растворимость которых значительно увеличена из-за малых размеров.

Действие различных физико-химических факторов является определяющим также в осуществлении пост-синтезной обработки коллоидов, проводимой с целью улучшения их свойств, и это обстоятельство активно используется исследователями. Иллюстрацией этому могут служить подходы к фракционированию частиц полидисперсного коллоида, основанные на разной силе адсорбции НЧ различных размеров (гель-хроматография) или же на кинетическом факторе – разной скорости движения в геле при действии внешнего электрического поля (электрофорез), широкое применение

термической и гидротермальной обработки, при которых происходит массоперенос от термодинамически нестабильных очень малых частиц к более крупным, уменьшается диапазон распределения НЧ по размерам, коллоид приобретает большую агрегационную устойчивость и, кроме того, уменьшается количество поверхностных дефектов, оказывающих негативное влияние на фотокаталитические свойства.

Характеризуя в целом состояние проблемы синтеза и стабилизации полупроводниковых частиц, предназначенных для применения в нанофотокатализе, можно констатировать, что в последние годы успешно закладываются физико-химические принципы формирования коллоидных наноматериалов, обеспечивающих получение наночастиц требуемых размеров и, следовательно, обладающих нужными оптическими, электрофизическими и фотокаталитическими свойствами.

Литература

1. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Теорет. и эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199 – 218.
2. Полупроводниковый нанофотокатализ: современное состояние и перспективы / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // Тезисы докладов Междунар. симп. “Нанофотоника”, 28 сентября – 3 октября 2008 г., Ужгород. – П-8.
3. Brus L. E. Electron-electron and electron-hole interaction in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited state // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 80, № 9. – P. 4403 – 4409.
4. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 8. Photophysics of extremely small CdS particles: Q-state CdS and Magic agglomeration numbers / A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein // Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, № 10. – P. 969 – 977.
5. Size quantization in small semiconductor particles / A.J. Nozik, F. Williams, M.T. Nenadovic, T. Raih, O.I. Micic // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89, № 3. – P. 397 – 399.
6. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes / C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed // Chem. Rev. – 2005. – V. 105, № 4. – P. 1025 – 1102.
7. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. – 2007. – V. 107, № 7. – P. 2891 – 2959.
8. Фотохимическое формирование полупроводниковых наноструктур / А.Л. Стрюк, В.В. Швалагин, А.Е. Раевская, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий // Теорет. эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 199 – 220.
9. Henglein A. Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // Chem. Rev. – 1989. – V. 89, № 8. – P. 1861 – 1873.
10. Eychmüller A. Structure and photophysics of semiconductor nanocrystals // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104, № 28. – P. 6514 – 6528.
11. Хайрутдинов Р.Ф. Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 2. – С. 125 – 139.
12. Effect of surface structures on photocatalytic CO₂ reduction using quantized CdS nanocrystallites / H. Fujiwara, H. Hosokawa, K. Murakoshi, Y. Wada, S. Yanagida, T. Okada, H. Kobayashi // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101, № 41. – P. 8270 – 8278.
13. Semiconductor photocatalysis. Effective photoreduction of carbon dioxide catalyzed by ZnS quantum crystallites with low density of surface defects / M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida // J. Phys. Chem. – 1992. – V. 96, № 8. – P. 3521 – 3526.
14. Semiconductor photocatalysis. 20. Role of surface in the photoreduction of carbon dioxide catalyzed by colloidal ZnS nanocrystallites in organic solvent / M. Kanemoto, H. Hosoka-

- wa, Y. Wada, K. Murakoshi, S. Yanagida, T. Sakata, H. Mori, M. Ishikawa, K. Kobayashi // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1996. – V. 92, № 13. – P. 2401 – 2411.
15. Photoreductive dehalogenation of halogenated benzene derivatives using ZnS or CdS nanocrystallites as photocatalysts / Hengbo Yin, Yuji Wada, T. Kitamura, S. Yanagida // *Environ. Sci. Technol.* – 2001. – V. 35, № 1. – P. 227 – 231.
 16. Q-Sized CdS: synthesis, characterization, and efficiency of photoinitiation of polymerization of several vinylic monomers / A.J. Hoffman, G. Mills, H. Yee, M.R. Hoffmann // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, № 13. – P. 5546 – 5552.
 17. Semiconductor photocatalysis: visible light induced photoreduction of aromatic ketones and electro-deficient alkenes catalyzed by quantised cadmium sulfide / T. Shiragami, H. Ankyu, S. Fukami, Chyongjin Pac, S. Yanagida, H. Mori, H. Fujita // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1992. – V. 88, № 7. – P. 1055 – 1061.
 18. Shiragami T., Chyongjin Pac, Yanagida S. Visible-light-induced two-electron-transfer photoreductions on CdS: effect of morphology // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, № 2. – P. 504 – 506.
 19. Строюк А.Л., Гранчак В.М., Кучмий С.Я. Фотоиндуцирование квантово-размерными частицами CdS полимеризации бутилметакрилата в изопропанолe // *Теорет. эксперим. химия.* – 2001. – Т. 37, №3. – С. 170 – 175.
 20. Строюк А.Л., Гранчак В.М., Кучмий С.Я. Фотополимеризация бутилметакрилата, инициированная наноразмерными частицами полупроводников // *Журн. науч. прикл. фотограф.* – 2002. – Т. 47, № 2. – С. 30 – 40.
 21. Фотокаталитическое восстановление ионов Cd^{2+} с участием наночастиц CdS, стабилизированных в изопропанольных растворах / А.Л. Строюк, В.В. Швалагин, А.Е. Раевская, А.В. Коржак, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 331 – 336.
 22. Photoinitiation of butylmethacrylate polymerization by colloidal semiconductor nanoparticles / A. L. Stroyuk, V. M. Granchak, A. V. Korzhak, S. Ya. Kuchmii // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2004. – V. 162, № 2 – 3. – P. 339 – 351.
 23. Индуцированные светом процессы изменения размера наночастиц CdS в коллоидных растворах / В.В. Швалагин, А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 170 – 175.
 24. Kamat P.V., Dimitrijević N.M., Fessenden R.W. Photoelectrochemistry in particulate systems. 6. Electron-transfer reactions of small CdS colloids in acetonitrile // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, № 2. – P. 396 – 401.
 25. Korgel B.A., Monbouquette H.G. Quantum confinement effects enable photocatalyzed nitrate reduction at neutral pH using CdS nanocrystals // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, № 25. – P. 5010 – 5017.
 26. Zhang J.Z., O`Neil R.H., Roberti T.W. Femtosecond studies of photoinduced electron dynamics at the liquid-solid interface of aqueous CdS colloids // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, № 14. – P. 3859-3864.
 27. Bavykin D.V., Savinov E.N., Parmon V.N. Studies on the kinetics of interfacial electron transfer sensitized by colloidal CdS // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2000. – V. 130, № 1. – P. 57 – 61.
 28. Haram S.K., Quinn B.M., Bard A.J. Electrochemistry of CdS nanoparticles: a correlation between optical and electrochemical band gaps // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123, № 36. – P. 8860 – 8861.
 29. Photocatalytic reduction of an azide-terminated self-assembled monolayer using CdS quantum dots / C. Radhakrishnan, M.K.F. Lo, M.W. Warrier, M.A. Garcia-Garibay, H.G. Monbouquette // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, № 11. – P. 5018 – 5024.

30. Fisher C.-H., Henglein A. Photochemistry of colloidal semiconductors. 31. Preparation and photolysis of CdS sols in organic solvents // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, № 14. – P. 5578 – 5581.
31. Enhanced photocatalytic activity in composites of TiO₂ nanotubes and CdS nanoparticles / J.C. Kim, J. Choi, Y.B. Lee, J.H. Hong, J.I. Le, J.W. Yang, W.I. Lee, N.H. Hur // *Chem. Commun.* – 2006. – № 48. – P. 5024 – 5026.
32. Temperature tunability of size in CdS nanoparticles and size dependent photocatalytic degradation of nitroaromatics / A. Datta, A. Priyam, S.N. Bhattacharya, K.K. Mukherjea, A. Saha // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 322, № 1. – P. 128 – 135.
33. Nosaka Y., Ohta N., Miyama H. Photochemical kinetics of ultrasmall semiconductor particles in solution: effect of size on the quantum yield of electron transfer // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, № 9. – P. 3752 – 3755.
34. Size-selected zinc sulfide nanocrystallites: synthesis, structure, and optical studies / J. Nanda, S. Sapra, D.D. Sarma, N. Chandrasekharan, G. Hodes // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12, № 4. – P. 1018 – 1024.
35. Effect of surface charge of 4-aminothiophenol-modified PbS microcrystal photocatalysts on photoinduced charge transfer / Torimoto T., Sakata T., Mori H., Yoneyama H. // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, № 11. – P. 3036 – 3043.
36. Transient bleaching of small PbS colloids. Influence of surface properties / M.T. Nenadović, M.I. Čomor, V. Vasić, O.I. Mičić // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94, № 16. – P. 6390 – 6396.
37. Riley D.J., Waggett J.P., Wijayantha K.G.U. Colloidal bismuth sulfide nanoparticles: a photoelectrochemical study of the relationship between bandgap and particle size // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14, № 4. – P. 704 – 708.
38. Photochemical instability of thiol-capped CdTe quantum dots in aqueous solution and living cells: process and mechanism / Jiong Ma, Ji-Yao Chen, Yu Zhang, Pei-Nan Wang, Jia Guo, Wu-Li Yang, Chang-Chun Wang // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, № 41. – P. 12012 – 12016.
39. Sensitized photopolymerization of an ionic liquid-based monomer by using CdTe nanocrystals / T. Nakashima, M. Sakashita, Y. Nonoguchi, T. Kawai // *Macromolecules.* – 2007. – V. 40, № 18. – P. 6540 – 6544.
40. Синтез, спектрально-оптические и фотокаталитические свойства квантово-размерных частиц CdTe / М.В. Коваленко, М.И. Боднарчук, А.Л. Стрюк, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 215 – 219.
41. Спектрально-оптические и фотохимические свойства квантово-размерных частиц CdTe / А.Л. Стрюк, М.В. Коваленко, М.И. Боднарчук, С.Я. Кучмий // *Наносистемы, наноматериалы, та нанотехнології.* – 2004. – Т. 2 № 2. – С. 527 – 542.
42. Photocatalytic reduction of aromatic azides to amines using CdS and CdSe nanoparticles / M. Warrier, M.K.F. Lo, H. Monbouquette, M.A. Garcia-Garibay // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2004. – V. 3, № 9. – P. 859 – 863.
43. Kumar A., Mital S. Synthesis and photophysics of 6-dimethylaminopurine-capped Q-CdS nanoparticles – a study of its photocatalytic behavior // *Inter. J. Photoen.* – 2004. – V. 6, № 1. – P. 61 – 68.
44. Photoinduced reduction of viologens on size-separated CdS nanocrystals / H. Matsumoto, H. Uchida, T. Matsunaga, K. Tanaka, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama // *J. Phys. Chem.* – 1994. – V. 98, № 44. – P. 11549 – 11556.
45. Interfacial carriers dynamics of CdS nanoparticles / S. Logunov, T. Green, S. Marguet, M.A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102, № 28. – P. 5652 – 5658.

46. Time-resolved photoredox reactions of colloidal CdS / W.J. Albery, G.T. Brown, J.R. Darwent, E. Saeivar-Iranizad // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.* – 1985. – V. 81, № 8. – P. 1999 – 2007.
47. Characterization of ultrasmall CdS nanoparticles prepared by the size-selective photoetching technique / T. Torimoto, H. Kontani, Y. Shibutani, S. Kuwabata, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, № 29. – P. 6838 – 6845.
48. Size dependent fluorescence quenching of CdS nanocrystals caused by TiO₂ colloids as a potential-variable quencher / H. Matsumoto, T. Tatsunaga, T. Sakata, H. Mori, H. Yaneyama // *Langmuir.* – 1995. – V. 11, № 11. – P. 4283 – 4287.
49. UV-vis photodegradation of dyes in the presence of colloidal Q-CdS / M. Hamity, R.H. Lema, C.A. Suchetti, H.E. Gsponer // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – V. 200, № 2 – 3. – P. 445 – 450.
50. Раевская А.Е., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Оптические свойства коллоидных наночастиц CdS, стабилизированных полифосфатом натрия, и их поведение при импульсном фотовозбуждении // *Теорет. эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 153 – 160.
51. Раевская А.Е., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотокатализ наночастицами CdS реакции цепного окисления сульфит-ионов молекулярным кислородом // *Теорет. эксперим. химия.* – 2003. – Т. 39, № 4. – С. 230 – 235.
52. Фотоиндуцированные наночастицами CdS редокс-превращения неорганических субстратов / А.Л. Строюк, А.В. Коржак, А.Е. Раевская, В.В. Швалагин, С.Я. Кучмий // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2003, № 1. – С. 571 – 596.
53. Фотокатализ композитными наночастицами CdS/Ni реакции выделения молекулярного водорода из растворов сульфита натрия / А.Л. Строюк, А.В. Коржак, А.Е. Раевская, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 1 – 6.
54. Строюк А.Л., Раевская А.Е., Кучмий С.Я. Индуцированное наночастицами CdS окисление полисульфидных ионов в условиях импульсного фотолиза // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 125 – 129.
55. Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmii S.Ya. Photocatalytic oxidation of hydrosulfide ions by molecular oxygen over cadmium sulfide nanoparticles // *J. Nanoparticle Res.* – 2004. – V. 6, № 2. – P. 149 – 158.
56. Строюк А.Л., Раевская А.Е., Кучмий С.Я. Фотохимическое поведение наночастиц CdS в условиях импульсного облучения // *Наносистемы, наноматериалы, та нанотехнологии.* – 2004. – Т. 2, № 2. – С. 503 – 526.
57. Фотоперенос электрона между наночастицами CdS и CdTe в коллоидных растворах / М.И. Боднарчук, М.В. Коваленко, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 5. – С. 279 – 284.
58. Раевская А.Е., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотокаталитический синтез композитных наночастиц CdS/CdSe // *Теорет. эксперим. химия.* – 2005. – Т. 41, № 3. – С. 171 – 175.
59. Photopolymerization of water-soluble acrylic monomers induced by colloidal CdS and Cd_xZn_{1-x}S nanoparticles / A.L. Stroyuk, I.V. Sobran, A.V. Korzhak, A.E. Raevskaya, S.Ya. Kuchmiy // *Colloid & Polymer Sci.* – 2008. – V. 286, № 5. – P. 489 – 498.
60. Структурные и оптические характеристики наночастиц Cd_xZn_{1-x}S, стабилизированных в водных растворах полимеров / А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 168 – 172.
61. Спектрально-оптические и фотохимические свойства наночастиц ZnS / А.Е. Раевская, А.В. Коржак, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // *Теорет. эксперим. химия.* – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 105 – 109.

62. Фотокаталитическое восстановление Zn(II) с участием наночастиц ZnS / А.Е. Раевская, А.В. Коржак, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // Теорет. эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 231 – 235.
63. Фотохимический синтез наноструктуры ZnS/Au / А.Е. Раевская, А.В. Коржак, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий // Теорет. эксперим. химия. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 359 – 364.
64. ZnS nanoparticles: spectral properties and photocatalytic activity in metals reduction reactions / A.L. Stroyuk, A.E. Raevskaya, A.V.Korzhak, S.Ya. Kuchmiy // J. Nanoparticle Res. – 2007. – V. 9, № 6. – P. 1027 – 1039.
65. Раевская А.Е., Строюк А.Л., Кучмий С.Я. Особенности формирования наночастиц CdSe в водных растворах полимеров // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 2. – С. 102 – 106.
66. Спектральные и фотохимические свойства наночастиц CdSe, стабилизированных в полимерсодержащих средах / А.Е. Раевская, А.Л. Строюк, С.Я. Кучмий, Ю.М. Ажнюк, В.М. Джаган, М.Я. Валах // Теорет. эксперим. химия. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 150 – 155.
67. Raevskaya A.E., Stroyuk A.L., Kuchmiy S.Ya. Preparation of colloidal CdSe and CdS/CdSe nanoparticles from sodium selenosulfate in aqueous polymers solutions // J. Colloid Interface Sci. – 2006. – V. 302, № 1. – P. 133 – 141.
68. Kamat P.V., Dimitrijević N.M., Fessenden R.W. Photoelectrochemistry in particulate systems: 7. Electron-transfer reactions of indium sulfide semiconductor colloids // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92, № 8. – P. 2324 – 2329.
69. Quantum effects in anisotropic semiconductor clusters: colloidal suspensions of Bi₂S₃ and Sb₂S₃ / B.F. Variano, D.M. Hwang, C.J. Sandroff, P. Wiltzius, T.W. Jing, N.P. Ong // J. Phys. Chem. – 1987. – V. 91, № 26. – P. 6455 – 6458.
70. Homogeneously distributed CdS nanoparticles in Nafion membranes: preparation, characterization, and photocatalytic properties / Shiming Wang, Ping Liu, Xuxu Wang, Xianzhi Fu // Langmuir. – 2005. – V. 21, № 25. – P. 11969 – 11973.
71. Kamat P.V., Dimitrijević N.M., Nozik A.J. Dynamic Burstein-Moss shift in semiconductor colloids // J. Phys. Chem. B. – 1989. – V. 93, № 8. – P. 2873 – 2875.
72. Photochemical properties of PbS microcrystallites prepared in Nafion / H. Miyoshi, M. Yamachika, H. Yoneyama, H. Mori // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – V. 86, № 5. – P. 815 – 818.
73. Dimitrijević N.M., Kamat P.V. Photoelectrochemistry in particulate systems. 8. Photochemistry of colloidal selenium // Langmuir. – 1988. – V. 4, № 3. – P. 782 – 784.
74. Nosaka Y., Fox M.A. Effect of light intensity on the quantum yield of photoinduced electron transfer from colloidal cadmium sulfide to methylviologen // J. Phys. Chem. – 1986. – V. 90, № 24. – P. 6521 – 6522.
75. Photoinduced electron transfer from colloidal cadmium sulfide to methylviologen: A picosecond transient absorption study / Y. Nosaka, H. Miyama, M. Terauchi, T. Kobayashi // J. Phys. Chem. – 1988. – V. 92, № 2. – P. 255 – 256.
76. Савинов Е.Н., Нагорный В.Е., Пармон В.Н. Влияние избыточного заряда коллоидных частиц сульфида кадмия на скорость межфазного переноса электрона // Хим. физика. – 1994. – Т. 13, № 1. – С. 56 – 65.
77. Нано- и микросекундные процессы расщепления фотогенерированных зарядов в наночастицах Cd_xZn_{1-x}S / А.Л. Строюк, В.Н. Джаган, С.Я. Кучмий, М.Я. Валах, Д.Р.Т. Цан, К. фон Борчисковски // Теорет. эксперим. химия. – 2007. – Т. 43, № 5. – С. 275 – 281.
78. Meahcov L., Sandu I. Colloidal CdS fluorescence quenching by MV²⁺ under continuous irradiation // J. Fluoresc. – 2004. – V. 14, № 2. – P. 181 – 185.

79. Rossetti R., Brus L.E. Picosecond resonance Raman scattering study of methylviologen reduction on the surface of photoexcited colloidal CdS crystallites // *J. Phys. Chem.* – 1986. – V. 90, № 4. – P. 558 – 560.
80. Катализ и фотокатализ коллоидным Ag_2S процесса синтеза наноразмерных частиц металлического серебра / С.Я. Кучмий, Н.Н. Зиньчук, А.Л. Стрюк, А.В. Коржак, А.И. Крюков // *Металофізика та новітні технології.* – 2003. – Т. 25, № 11. – С. 1481 – 1494.
81. Optical and catalytic properties of Ag_2S nanoparticles / A.I. Kryukov, N.N. Zinchuk, A.V. Korzhak, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii // *J. Molecular Catal. A.* – 2004. – V. 221, № 1 – 2. – P. 209 – 221.
82. Size effects on Raman spectra of small CdSe nanoparticles in polymer films / V.M. Dzhanagan, M.Ya. Valakh, A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, D.R.T. Zahn // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19, № 30. – P. 305707. – doi: 10.1088/0957 – 4484/19/30/305707.
83. Nano-CdS by polymer-inorganic solid-state reaction: Visible light pristine photocatalyst for hydrogen generation / K.G.Kanade, Jin-Ook Baeg, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, B.B. Kale // *Mater. Res. Bull.* – 2006. – V. 41, № 12. – P. 2219 – 2225.
84. Photocatalytic behaviour of metal-loaded TiO_2 aqueous dispersions and films / M. Bellardita, M. Addamo, A. Di Paola, L. Palmisano // *Chem. Phys.* – 2007. – V. 339, № 1 – 3. – P. 94 – 103.
85. Henglein A. Photochemistry of colloidal cadmium sulfide. 2. Effects of adsorbed methyl viologen and of colloidal platinum // *J. Phys. Chem.* – 1982. – V. 86, № 13. – P. 2291 – 2293.
86. Henglein A., Gutierrez M. Photochemistry of colloidal metal sulfides. 5. Fluorescence and chemical reactions of ZnS and ZnS/CdS co-colloids // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1983. – V. 87, № 10. – P. 852 – 858.
87. Квантовые размерные эффекты в фотонике полупроводниковых наночастиц / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // *Теорет. эксперим. химия.* – 2005. – Т. 41, № 2. – С. 67 – 87.
88. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковом фотокатализе / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // *Теорет. эксперим. химия.* – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 199 – 218.
89. Влияние квантовых размерных эффектов в наночастицах полупроводников на их фотофизические и фотокаталитические свойства / А.Л. Стрюк, А.И. Крюков, С.Я. Кучмий, В.Д. Походенко // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии.* – 2005, Т. 3, № 3. – С. 691 – 754.
90. Growth and spectroscopic characterization of CdSe nanoparticles synthesized from CdCl_2 and Na_2SeSO_3 in aqueous gelatine solutions / A.E. Raevskaya, A.L. Stroyuk, S.Ya. Kuchmii, Yu.M. Azhnyuk, V.M. Dzhanagan, V.O.Yukhimchuk, M.Ya. Valakh // *Colloids Surfaces A.* – 2006. – V. 290, № 1 – 3. – P. 304 – 309.
91. Васильцова О.В., Пармон В.Н. Организованные фотокаталитические системы на основе липидных везикул и наночастиц полупроводников // *Кинетика и катализ.* – 1999. – Т. 40, № 1. – С. 70 – 79.
92. Youn H.-C., Tricot Y.-M., Fendler J.H. Photochemistry of colloidal cadmium sulfide at dihexadecyl phosphate vesicle interfaces: Electron transfer to methylviologen and colloidal rhodium // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, № 3. – P. 581 – 586.
93. Sant P.A., Kamat P.V. Interparticle electron transfer between size-quantized CdS and TiO_2 semiconductor nanoclusters // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – V. 4, № 2. – P. 198 – 203.

94. Ling Zang, Tao Shen Photocatalytic reduction of methyl yellow by CdS nanoparticles mediated in reverse micelles: microheterogeneous electron transfer across a water-oil boundary // *Chem. Commun.* – 1996. – № 4. – P. 473 – 474.
95. Hirai T., Nomura Y., Komasaawa I. Immobilization of RuS₂ nanoparticles prepared in reverse micellar system onto thiol-modified polystyrene particles and their photocatalytic properties // *J. Nanoparticle Res.* – 2003. – V. 5, № 1. – P. 61 – 67.
96. Hirai T., Nanba M., Komasaawa I. Dithiol-mediated immobilization of CdS nanoparticles from reverse micellar system onto Zn-doped silica particles and their high photocatalytic activity // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V. 252, № 1. – P. 89 – 92.
97. Gandubert V.J., Torres E., Niemeyer C.M. Investigation of cytochrome P450-modified cadmium sulfide quantum dots as photocatalysts // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V. 18, № 32. – P. 3824 – 3830.
98. Photoelectrochemical properties of size-quantized CdS microcrystals modified with various amounts of viologen-functionalized thiol / T. Torimoto, K. Maeda, J. Maenaka, H. Yoneyama // *J. Phys. Chem.* 1994. – V. 98, № 51. – P. 13658 – 13664.
99. Thurston T.R., Wilcoxon J.P. Photooxidation of organic chemicals catalyzed by nanoscale MoS₂ // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, № 1. – P. 11 – 17.
100. Wilcoxon J.P., Samara G.A. Strong quantum-size effects in a layered semiconductor: MoS₂ nanoclusters // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 51, № 11. – P. 7299 – 7302.
101. Rogach A. (Ed.) Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications. – Springer-Verlag GmbH, Vienna, 2008. – 372 p.
102. Фотохімічне керування оптичними властивостями наноструктурованих плівок телуриду кадмію / М.В. Коваленко, М.І. Боднарчук, В. Гайс, О.Л. Стрюк, С.Я. Кучмій // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 841 – 848.
103. Fe(III) photoinduced and Q-TiO₂ photocatalysed degradation of naphthalene: comparison of kinetics and proposal of mechanism / L. Hykrdova, J. Jirkovsky, G. Mailhot, M. Bolte // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2002. – V. 151, № 1 – 3. – P. 181 – 193.
104. Photocatalytic reduction of 4-nitrophenol with arginine-modified titanium dioxide nanoparticles / Won-Young Ahn, S.A. Sheeley, T. Rajh, D.M. Cropek // *Appl. Catal. B.* – 2007. – V. 74, № 1 – 2. – P. 103 – 110.
105. Pelet S., Grätzel M., Moser J.-E. Femtosecond dynamics of interfacial and intermolecular electron transfer at eosin-sensitized metal oxide nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, № 14. – P. 3215 – 3224.
106. Real-time observation of photoinduced adiabatic electron transfer in strongly coupled dye/semiconductor colloidal systems with a 6 fs time constant / R. Huber, J.-E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106, № 25. – P. 6494 – 6499.
107. The role of surface states in the ultrafast photoinduced electron transfer from sensitizing dye molecules to semiconductor colloids / R. Huber, S. Spörlein, J.-E. Moser, M. Grätzel, J. Wachtveitl // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 38. – P. 8995 – 9003.
108. XAFS studies of surface structures of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic reduction of metal ions / L.X. Chen, T. Rajh, Zhiyu Wang, M.C. Thurnauer // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, № 50. – P. 10688 – 10697.
109. Light-induced charge separation and redox chemistry at the surface of TiO₂/host-guest hybrid nanoparticles / N.M. Dimitrijevic, T. Rajh, Z.V. Saponjic, L. de la Garza, D.M. Tiede // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, № 26. – P. 9105 – 9110.
110. Revealing the nature of trapping sites in nanocrystalline titanium dioxide by selective surface modification / N.M. Dimitrijevic, Z.V. Saponjic, D.M. Bartels, M.C. Thurnauer, D.M. Tiede, T. Rajh // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, № 30. – P. 7368 – 7375.

111. Serpone N., Lawless D., Khairutdinov R. Size effects on the photophysical properties of colloidal anatase TiO₂ particles: Size quantization or direct transitions in this indirect semiconductor? // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 45. – P. 16646 – 16654.
112. Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂ / D. Bahnemann, A. Henglein, J. Lilie, L. Spanhel // *J. Phys. Chem.* – 1984. – V. 88, № 4. – P. 709 – 711.
113. Photocatalysis of a transparent titanate aqueous sol prepared from titanium tetraisopropoxide and tetramethylammonium hydroxide / T. Ban, S. Kondoh, T. Ohya, Y. Ohya, Y. Takahashi // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2003. – V. 156, № 1 – 3. – P. 219 – 225.
114. Reduction of acceptor relay species by conduction band electrons of colloidal titanium dioxide: light-induced charge separation in picosecond time domain / N. Serpone, D. Sharma, J. Moser, M. Grätzel // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 136, № 1. – P. 47 – 51.
115. Moser J., Grätzel M. Light-induced electron transfer in colloidal semiconductor dispersions: Single vs. dielectronic reduction of acceptors by conduction-band electrons // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1983. – V. 105, № 22. – P. 6547 – 6555.
116. Heteropoly acid-incorporated TiO₂ colloids as novel photocatalytic systems resembling the photosynthetic reaction center / Minjoong Yoon, Jeong Ah Chang, Yanghee Kim, Jun Rye Choi, Kwan Kim, Seung Joon Lee // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, № 13. – P. 2539 – 2545.
117. Matylytsky V.V., Lenz M.O., Wachtveitl J. Observation of pH-dependent back-electron-transfer dynamics in alizarin/TiO₂ adsorbates: Importance of trap states // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110, № 16. – P. 8372 – 8379.
118. Walters K.A., Gaal D.A., Hupp J.T. Interfacial charge transfer and colloidal semiconductor dye-sensitization: Mechanism assessment via stark emission spectroscopy // *J. Phys. Chem.* – 2002. – V. 106, № 20. – P. 5139 – 5142.
119. Ramakrishna G., Ghosh H.N. Emission from the charge transfer state of xanthene dye-sensitized TiO₂ nanoparticles: A new approach to determining back electron transfer rate and verifying the Marcus inverted regime // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, № 29. – P. 7000 – 7008.
120. Kölle U., Moser J., Grätzel M. Dynamics of interfacial charge-transfer reactions in semiconductor dispersions. Reduction of cobaltoceniumdicarboxylate in colloidal TiO₂ // *Inorg. Chem.* – 1985. – V. 24, № 14. – P. 2253 – 2258.
121. Photocatalytic oxidation of ethanol on micrometer and nanometer-sized semiconductor particles / B.R. Müller, S. Majoni, D. Meissner, R. Memming // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2002. – V. 151, № 1 – 3. – P. 253 – 265.
122. Shchukin D.G., Möhwald H. Urea photosynthesis inside polyelectrolyte capsules: Effect of confined media // *Langmuir.* – 2005. – V. 21, № 12. – P. 5582 – 5587.
123. Metallized polyelectrolyte microcapsules / D.G. Shchukin, E.A. Ustinovich, G.B. Sukhorukov, S. Möhwald, D.V. Sviridov // *Adv. Mater.* – 2005. – V. 17, № 4. – P. 468 – 472.
124. Photocatalytic microreactors based on TiO₂-modified polyelectrolyte multilayer capsules / D.G. Shchukin, E.A. Ustinovich, D.V. Sviridov, Y.M. Lvov, G.B. Sukhorukov // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2003. – V. 2, № 10. – P. 975 – 977.
125. Improving photoreduction of CO₂ with homogeneously dispersed nanoscale TiO₂ catalysts / P. Pathak, M.J. Meziani, Y. Li, L.T. Cureton, Y.-P. Sun // *Chem. Commun.* – 2004. – № 10. – P. 1234 – 1235.
126. Metal-coated nanoscale TiO₂ catalysts for enhanced CO₂ photoreduction / P. Pathak, M.J. Meziani, L. Castillo, Y.-P. Sun // *Green Chem.* – 2005. – V. 7, № 9. – P. 667 – 670.
127. Nanocrystalline zinc oxide in perfluorinated ionomer membranes: Preparation, characterization and photocatalytic properties / Jianchun Wang, Ping Liu, Shiming Wang, Wei Han, Xuxu Wang, Xianzhi Fu // *J. Mol. Catal. A.* – 2007. – V. 273, № 1. – P. 21 – 25.

128. Hara M., Mallouk T.E. Photocatalytic water oxidation by Nafion-stabilized iridium oxide colloids // *Chem. Commun.* – 2000. – № 19. – P.1903 – 1904.
129. Selective photocatalytic decomposition of nitrobenzene using surface modified TiO₂ nanoparticles / D. Crokek, P.A. Kemme, O.V. Makarova, Lin X. Chen, T. Rajh // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, № 22. – P. 8311 – 8318.
130. Photocatalytic reduction of cadmium on TiO₂ nanoparticles modified with amino acids / I.A. Ruvarac-Bugarčić, Z.V. Šaponjić, S. Zec, T. Rajh, J.M. Nedeljković // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 407, № 1 – 3. – P. 110 – 113.
131. Ling Zang, Rodgers M.A.J. Diffusion-controlled charge transfer from excited Ru(bpy)₃²⁺ into nanosized TiO₂ colloids stabilized with EDTA // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 3. – P. 468 – 474.
132. Harris J.A., Trotter K., Brunshwig B.S. Interfacial electron transfer in metal cyanide-sensitized TiO₂ nanoparticles // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111, № 25. – P. 6695 – 6702.
133. Electron injection into the surface states of ZrO₂ nanoparticles from photoexcited quinizarin and its derivatives: Effect of surface modification / M.C. Rath, G. Ramakrishna, T. Mukherjee, H.N. Ghosh // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109, № 43. – P. 20485 – 20492.
134. Sung-Yeon Kim, Tae-Sun Chang, Chae-Ho Shin. Enhancing effects of ultrasound treatment on the preparation of TiO₂ photocatalysts // *Catal. Lett.* – 2007. – V. 118, № 3 – 4. – P. 224 – 230.
135. Photocatalysis of methylene blue on titanium dioxide nanoparticles synthesized by modified sol-hydrothermal process of TiCl₄ / Sung-Yeon Kim, Tae-Ho Lim, Tae-Sun Chang, Chae-Ho Shin // *Catal. Lett.* – 2007. – V. 117, № 3 – 4. – P. 112 – 118.
136. Yamazaki S., Nakamura N. Photocatalytic reactivity of transparent titania sols prepared by peptization of titanium tetraisopropoxide // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2008. – V. 193, № 1. – P. 65 – 71.
137. Back electron transfer from TiO₂ nanoparticles to Fe^{III}(CN)₆³⁻: Origin of non-single-exponential and particle size independent dynamics / Yu-Xiang Weng, Yong-Qiang Wang, J.B. Asbury, H.N. Ghosh, Tianquan Lian // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 1. – P. 93 – 104.
138. Ya-Qiong Hao, Yan-Feng Wang, Yu-Xiang Weng Particle-size-dependent hydrophilicity of TiO₂ nanoparticles characterized by Marcus reorganization energy of interfacial charge recombination // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112, № 24. – P. 8995 – 9000.
139. Martini I., Hodak J.H., Hartland G.V. Dynamics of semiconductor-to-dye electron transfer from anthracene dyes bound to different sized TiO₂ particles // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, № 43. – P. 9104 – 9111.
140. Ghosh H.N. Charge transfer emission in coumarin 343 sensitized TiO₂ nanoparticle: A direct measurement of back Electron Transfer // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103, № 47. – P. 10382 – 10387.
141. Fessenden R.W., Kamat P.V. Rate constants for charge injection from excited sensitizer into SnO₂, ZnO, and TiO₂ semiconductor nanocrystallites // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 34. – P. 12902 – 12906.
142. Junhyung Kim, Dongil Lee Size-controlled interparticle charge transfer between TiO₂ and quantized capacitors // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, № 25. – P. 7706 – 7707.
143. Behar D., Rabani J. Laser photolysis of TiO₂ layers in the presence of aqueous iodide // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – V. 105, № 27. – P. 6324 – 6329.
144. Femtosecond investigation of electron trapping in semiconductor nanoclusters / D.E. Skinner, D.P. Colombo, Jr., J.J. Cavaleri, R.M. Bowman // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 20. – P. 7853 – 7856.

145. Xiujuan Yang, Tamai N. How fast is interfacial hole transfer? In situ monitoring of carrier dynamics in anatase TiO₂ nanoparticles by femtosecond laser spectroscopy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2001. – V. 3, № 16. – P. 3393 – 3398.
146. Grabner G., Quint R.M. Pulsed-laser-induced charge-transfer reactions in aqueous TiO₂ colloids. A study of the dependence of transient formation on photon fluence // *Langmuir.* – 1991. – V. 7, № 4. – P. 1091 – 1096.
147. Photoreduction of silver ions in a colloidal titanium dioxide suspension / Y. Yonezawa, N. Kometani, T. Sakaue, A. Yano // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2005. – V. 171, № 1. – P. 1 – 8.
148. In situ EXAFS study of the photocatalytic reduction and deposition of gold on colloidal titania / A. Fernandez, A. Caballero, A.R. Gonzalez-Elipe, J.-R. Herrmann, H. Dexpert, F. Villain // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 10. – P. 3303 – 3309.
149. Fundamental reactions in illuminated titanium dioxide nanocrystallite levels studied by pulsed laser / J. Rabani, K. Yamashita, K. Ushida, J. Stark, A. Kira // *J. Phys. Chem. B.* – 1998. – V. 102, № 10. – P. 1689 – 1695.
150. Identification of reactive species in photoexcited nanocrystalline TiO₂ films by wide-wavelength-range (400-2500 nm) transient absorption spectroscopy / T. Yoshihara, R. Kato, A. Furube, Y. Tamaki, M. Murai, K. Hara, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, № 12. – P. 3817 – 3823.
151. Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO₂/SiO₂ hydrosol / Meihong Zhang, Liyi Shi, Shuai Yuan, Yin Zhao, Jianhui Fang // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – V. 330, № 1. – P. 113 – 118.
152. Zhang R., Gao L., Zhang Q. Photodegradation of surfactants on the nanosized TiO₂ prepared by hydrolysis of the alkoxide titanium // *Chemosphere.* – 2004. – V. 54, № 3. – P. 405 – 411.
153. Influence of structural and surface characteristics of Ti_{1-x}Zr_xO₂ nanoparticles on the photocatalytic degradation of methylcyclohexane in the gas phase / M.D. Hernandez-Alonso, J.M. Coronado, B. Bachiller-Baeza, M. Fernandez-Garcia, J. Soria // *Chem. Mater.* – 2007. – V. 19, № 17. – P. 4283 – 4291.
154. Preparation of size-controlled TiO₂ nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films / Seung Yong Chae, Myun Kyu Park, Sang Kyung Le, Taek Young Kim, Sang Kyu Kim, Wan In Lee // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15, № 17. – P. 3326 – 3331.
155. Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffmann M.R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: A detailed spectroscopic study // *J. Phys. Chem.* – 1987. – V. 91, № 14. – P. 3789 – 3798.
156. Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate using Q-sized ZnO colloids / A.J. Hoffman, H. Yee, G. Mills, M.R. Hofmann // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, № 13. – P. 5540 – 5546.
157. Ramakrishna G., Ghosh H.N. Effect of particle size on the reactivity of quantum size ZnO nanoparticles and charge-transfer dynamics with adsorbed catechols // *Langmuir.* – 2003. – V. 19, № 7. – P. 3006 – 3012.
158. Su S., Lu S.X., Xu W.G. Photocatalytic degradation of reactive brilliant blue X-BR in aqueous solution using quantum-sized ZnO // *Mater. Res. Bull.* – 2008. – V. 43, № 8 – 9. – P. 2172 – 2178.
159. The kinetics of the radiative and nonradiative processes in nanocrystalline ZnO particles upon photoexcitation / A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104, № 8. – P. 1715 – 1723.
160. Hoyer P., Weller H. Potential-dependent electron injection in nanoporous colloidal ZnO films // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99, № 38. – P. 14096 – 14100.

161. Kamat P.V., Patrick B. Photophysics and photochemistry of quantized ZnO colloids // *J. Phys. Chem.* – 1992. – V. 96, № 16. – P. 6829 – 6834.
162. Стрюк А.Л., Гранчак В.М., Кучмий С.Я. Влияние наночастиц ZnO на поведение короткоживущих продуктов импульсного фотолиза флуоресцеина и его галогенпроизводных в изопропанолe // *Теорет. эксперим. химия.* – 2002. – Т. 38, № 3. – С. 181 – 186.
163. Стрюк А.Л., Швалагин В.В., Кучмий С.Я. Фотохимический синтез, спектрально-оптические и электрофизические свойства композитных наночастиц ZnO/Ag // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 2. – С. 94 – 99.
164. Швалагин В.В., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. Влияние квантовых размерных эффектов на катодную фотокоррозию наночастиц ZnO в этаноле // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 6. – С. 363 – 367.
165. Stroyuk A.L., Shvalagin V.V. and Kuchmiy S.Ya. Photochemical synthesis of ZnO/Ag nanocomposites // *J. Nanoparticle Research.* – 2007. – V. 9, № 3. – P. 427 – 440.
166. Стрюк А.Л., Гранчак В.М., Кучмий С.Я. Фотополимеризация бутилметакрилата в присутствии наночастиц ZnO, сенсibilизированных к видимому свету ксантеновыми красителями // *Теорет. эксперим. химия.* – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 324 – 329.
167. Швалагин В.В., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотохимический синтез и спектрально-оптические свойства наногетероструктур ZnO/Cu и ZnO/Ag/Cu // *Теорет. эксперим. химия.* – 2004. – Т. 40, № 3. – С. 145 – 149.
168. Швалагин В.В., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотохимический синтез и спектрально-оптические свойства наногетероструктуры Cu/ZnO // *Наносистемы, наноматериалы, та нанотехнології.* – 2004. – Т. 2, № 3. – С. 833 – 839.
169. Швалагин В.В., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. Сенсibilизированный метиленовым голубым фотокаталитический синтез наноструктуры ZnO/Ag // *Теорет. эксперим. химия.* – 2005. – 41, № 1. – С. 12 – 16.
170. Stroyuk A.L., Shvalagin V.V., Kuchmii S.Y. Photochemical synthesis and optical properties of binary and ternary metal-semiconductor composites based on zinc oxide // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2005. – V. 173, № 2. – P. 185 – 194.
171. Швалагин В.В., Стрюк А.Л., Кучмий С.Я. Фотокаталитическое формирование пористых наносфер CdS/ZnO и нанотрубок CdS // *Теорет. эксперим. химия.* – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 215 – 219.
172. Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium / R. Brayner, R. Ferrari-Illiou, N. Brivois, S. Djediat, M.F. Benedeti, F. Fiévet // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6, № 4. – P. 866 – 870.
173. Relationship between oxygen defects and the photocatalytic property of ZnO nanocrystals in Nafion membranes / Jianchun Wang, Ping Liu, Xianzhi Fu, Zhaohui Li, Wei Han, Xuxu Wang // *Langmuir.* – 2009. – V. 25, № 2. – P. 1218 – 1223.
174. Faust B.C., Hoffmann M.R., Bahnemann D.W. Photocatalytic oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃ // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93, № 17. – P. 6371 – 6381.
175. Stroyuk A.L., Sobran I.V., Kuchmy S.Ya. Photoinitiation of acrylamide polymerization by Fe₂O₃ nanoparticles // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2007. – V. 192, № 2 – 3. – P. 98 – 104.
176. Стрюк А.Л., Гранчак В.М., Кучмий С.Я. Фотополимеризация бутилметакрилата, инициированная наноразмерными частицами гидратированного оксида железа (III) // *Теорет. эксперим. химия.* – 2001. – Т. 37, № 6. – С. 347.
177. Synthesis of Superparamagnetic β -MnO₂ Organosol: a Photocatalyst for the oxidative phenol coupling reaction / S. Jana, S. Pande, A.K. Sinha, T. Pal // *Inorg. Chem.* 2008. – V. 47, № 13. – P. 5558 – 5560.

178. Photocatalytic water oxidation in a buffered tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium complex-colloidal IrO₂ system / M. Hara, C.C. Waraksa, J.T. Lean, B.A. Lewis, T.E. Mallouk // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104, № 22. – P. 5275 – 5280.
179. Hara M., Lean J.T., Mallouk T.E. Photocatalytic oxidation of water by silica-supported tris(4,4'-dialkyl-2,2'-bipyridyl)ruthenium polymeric sensitizers and colloidal iridium oxide // Chem. Mater. – 2001. – V. 13, № 12. – P. 4668 – 4675.
180. Приготовление водных коллоидов CdS в присутствии комплексонов кадмия: влияние комплексонов на размер наночастиц CdS / Д.В. Бавыкин, И.Н. Мартынов, Е.Н. Савинов, В.Н. Пармон // Изв. РАН. Сер. хим. – 1995. – № 9. – С. 1739 – 1746.

NANOPHOTOCATALYSIS: PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF FORMATION OF COLLOIDAL SEMICONDUCTOR PHOTOCATALYSTS

A.L. Stroyuk, A.I. Kryukov, S.Ya.Kuchmiy

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Nauky Prosp. 31, 03028 Kyiv-28

The paper reviews various aspects of the formation and stabilization of light-sensitive colloidal semiconductors, especially metal chalcogenides (sulfides, selenides, and tellurides) and oxides, which can be used as photocatalysts of redox-reactions. Special attention is paid not to preparative details of nanophotocatalyst synthesis but rather to physical and chemical processes of nanoparticle nucleation, growth, and stabilization, as well as control of the size, optical, electro-ophysical, and photocatalytic properties of semiconductor colloids.

НАНОФОТОКАТАЛІЗ: ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ ФОРМУВАННЯ КОЛОЇДНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ

О.Л. Стрюк, А.І. Крюков, С.Я. Кучмій

*Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського Національної академії наук України
проспект Науки 31, 03028 Київ-28*

Узагальнено відомості про формування й стабілізацію в колоїдних розчинах наночастинок світлочутливих напівпровідникових матеріалів, головним чином халькогенідів (сульфідів, селенідів, телуридів) і оксидів металів, які можуть виступати як фотокаталізатори багатьох реакцій. Основну увагу в огляді зосереджено не на препаративних аспектах одержання напівпровідникових нанофотокаталізаторів, а на фізико-хімічних процесах, на яких базується зародження частинок, їх ріст і стабілізація, можливість цілеспрямованого регулювання їх розмірів, оптичних, електрофізичних і фотокаталітичних властивостей.