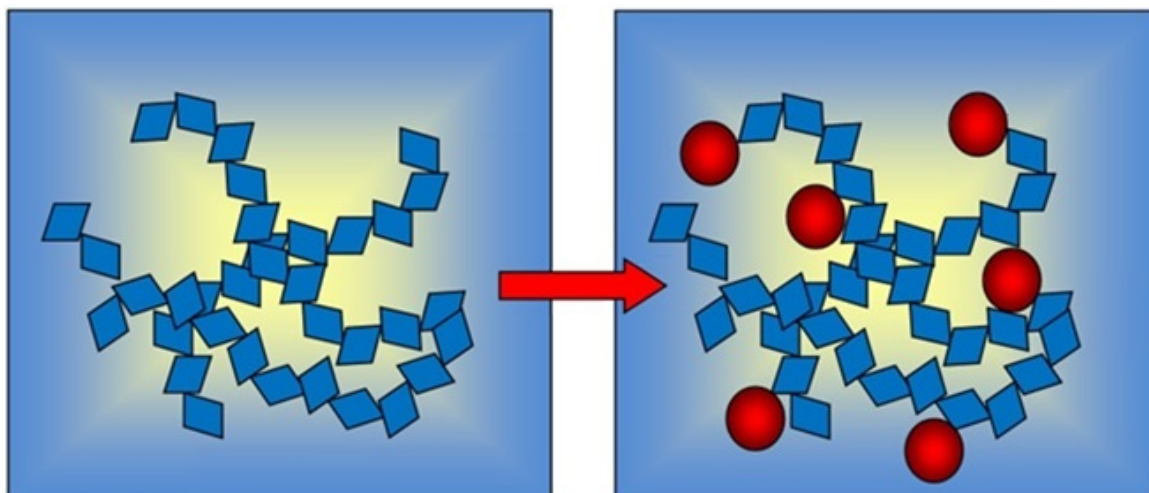


С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров

**ЖИДКОСТНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В  
РАСТВОРАХ**

Учебно-методическое пособие  
по выполнению лабораторных работ



Санкт-Петербург

2018

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров**

**ЖИДКОСТНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ОПТИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛОВ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В  
РАСТВОРАХ**

**Учебно-методическое пособие  
по выполнению лабораторных работ**

РЕКОМЕНДОВАНО К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В УНИВЕРСИТЕТЕ ИТМО  
по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» в  
качестве учебного пособия для реализации основных профессиональных  
образовательных программ высшего образования бакалавриата

 УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

Санкт-Петербург

2018

УДК 538.95

**Евстропьев С.К., Никоноров Н.В.** Жидкостные методы синтеза оптических материалов и фотохимические процессы в растворах. Учебно-методическое пособие по выполнению лабораторных работ. — СПб: Университет ИТМО, 2018. — 47 с.

**Рецензент:** Киселев Валерий Михайлович, ведущий научный сотрудник, доктор физ.-мат. наук, АО «ГОИ им. С.И. Вавилова».

Учебно-методическое пособие посвящено основам жидкостных методов синтеза оптических материалов. Представлены шесть лабораторных работ, направленных на формирование и развитие у студентов навыков синтеза жидкостными методами наноматериалов и исследование их свойств, а также экспериментальное исследование фотохимических процессов в растворах.

Рекомендовано к опубликованию в Университете ИТМО для использования в учебном процессе для бакалавров, обучающихся по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Жидкостные методы синтеза оптических материалов», «Материалы и технологии фотоники».



Университет ИТМО — ведущий вуз России в области информационных и фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО — участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО — становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2018

© С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, 2018

## Содержание

	<b>Введение</b>	4
<b>1</b>	<b>Лабораторная работа №1</b> «Синтез и исследование структуры и люминесцентных свойств порошков алюмоиттриевого граната, активированного ионами $\text{Ce}^{3+}$ »	5
<b>2</b>	<b>Лабораторная работа №2</b> «Синтез и исследование спектральных свойств золь сульфида цинка, стабилизированных поливинилпирролидоном»	12
<b>3</b>	<b>Лабораторная работа №3</b> «Синтез и исследование спектральных свойств фотокаталитических оксидных покрытий на стеклах»	18
<b>4</b>	<b>Лабораторная работа №4</b> «Синтез и исследование спектральных свойств бактерицидных оксидных покрытий на стеклах»	27
<b>5</b>	<b>Лабораторная работа №5</b> «Исследование процессов фотохимического разложения органических красителей в водных растворах»	32
<b>6</b>	<b>Лабораторная работа №6</b> «Исследование спектральной зависимости процессов фотохимического разложения органических красителей в водных растворах»	41
<b>7</b>	<b>Рекомендуемая литература</b>	46

## Введение

Технологические способы получения оптических материалов по агрегатному состоянию используемых для синтеза веществ можно разделить на твердофазные, жидкофазные и газофазные. Эти различные методы имеют характерные для них особенности, достоинства и недостатки.

Жидкостные методы получения оптических материалов хорошо известны и широко используются на практике. Эти методы являются технологически простыми, универсальными и экономичными. Применение этих методов не требует сложного технологического оборудования и специальных мер по обеспечению безопасности производства.

В качестве исходных материалов для получения оптических материалов обычно используются растворы различных веществ и (или) жидкие реагенты.

Наиболее часто различные жидкостные методы используются для формирования оптических покрытий и получения наночастиц и композиционных материалов.

К числу жидкостных способов получения оптических материалов относятся как традиционные методы, такие как золь-гель синтез и процессы осаждения различных материалов из растворов, так и относительно новые полимерно-солевые методы синтеза. Перспективы использования этих методов очень широки и их применение позволяет получать все новые многообещающие наноматериалы. Некоторые примеры использования новых жидкостных методик получения наноматериалов описаны в настоящем учебном пособии.

Фотохимические процессы широко распространены в природе и часто используются на практике. В последние годы быстро развиваются новые направления в изучении и практическом использовании фотохимических процессов в медицине, биологии, различных экологических приложениях, солнечной энергетике. Эти новые направления привлекают внимание все более широкого круга компаний и специалистов. Поэтому ознакомление обучающихся с некоторыми из этих направлений и получение практических навыков исследования фотохимических процессов в жидких средах является актуальной задачей.

Настоящее пособие предназначено для использования при обучении бакалавров по направлению подготовки 12.03.03 «Фотоника и оптоинформатика» при изучении дисциплин «Жидкостные методы синтеза оптических материалов», «Материалы и технологии фотоники». Пособие направлено на формирование навыков самостоятельного синтеза оптических наноматериалов жидкостными методами и исследования их свойств, а также проведения исследований фотохимических процессов в растворах. В ходе выполнения лабораторных работ обучающиеся приобретают умение самостоятельно рассчитывать необходимые количества исходных компонентов, изготавливать растворы, необходимые для синтеза и контролировать ход технологического процесса.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

### Синтез и исследование структуры и люминесцентных свойств порошков алюмоиттриевого граната, активированного ионами $\text{Ce}^{3+}$

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам жидкостного синтеза и исследования люминесцентных порошков алюмоиттриевого граната, активированного редкоземельными ионами.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

#### Краткие теоретические сведения

Порошкообразные люминофоры широко используются при производстве различных источников света. Эти оптические материалы имеют различный химический состав, кристаллическую структуру и спектрально-люминесцентные свойства.

Традиционно эти материалы производятся твердофазным синтезом из порошкообразных исходных материалов при длительной термообработке при высоких (до  $1500^{\circ}\text{C}$ ) температурах. Этот способ получения люминофоров достаточно хорошо изучен и широко применяется в промышленности.

Алюмоиттриевый гранат, активированный редкоземельными ионами, является хорошо известным лазерным материалом, широко используемым на практике. Этот материал характеризуется высокими спектрально-люминесцентными свойствами, термостойкостью, химической устойчивостью и механической прочностью. Монокристаллы алюмоиттриевого граната, активированные различными ионами, используются в лазерной технике в качестве активных элементов лазеров или лазерных затворов. Некоторые свойства монокристаллического алюмоиттриевого граната приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства алюмоиттриевого граната.

Параметр	Значение
Тип материала	Синтетический монокристалл
Показатель преломления	1,82
Плотность, $\text{г/см}^3$	4,56
Растворимость	Нерастворим в воде
Кристаллическая структура	Кубическая
Температура плавления	$1940^{\circ}\text{C}$

В последние десятилетия значительное развитие получила технология получения лазерной нанокерамики из алюмоиттриевого граната. Технология создания лазерной керамики основана на использовании в качестве исходных материалов специально изготовленных высокодисперсных нанопорошков. Поэтому на развитие технологии создания нанопорошков алюмоиттриевого граната в настоящее время направлены усилия специалистов многих компаний во всем мире.

Кроме того, быстрое развитие светодиодов определило интерес в нанопорошках алюмоиттриевого граната, активированного ионами  $\text{Ce}^{3+}$ . Известно, что кристаллы  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  имеют две полосы поглощения в ближней УФ ( $\lambda_{\text{max}} = 340$  нм) и в синей части видимого спектрального диапазона ( $\lambda_{\text{max}} = 450\text{-}460$  нм). Эти полосы поглощения соответствуют электронным переходам  $4f^1(^2F_{7/2}) \rightarrow 4f^05d^1$  ионов  $\text{Ce}^{3+}$ . Облучение кристаллов  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  синим светом с  $\lambda=450\text{-}460$  нм приводит к интенсивной люминесценции в видимом спектральном диапазоне ( $\lambda=500\text{-}650$  нм). Это определяет возможность использования этого материала при создании светодиодов (LED), излучающих белый свет.

На рис.1 представлены спектры возбуждения (кривые 1 - 3) и эмиссии (кривые 4 - 5) порошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ , содержащих различные концентрации ионов церия. С увеличением концентрации ионов церия происходит уменьшение интенсивности полос возбуждения (кривые 1 - 3) и эмиссии (кривые 4 - 5) люминесценции.

Для практического использования порошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  очень важны их спектрально-люминесцентные свойства, размер кристаллов и структура материала. Разработке нанопорошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  с высокими спектрально-люминесцентными свойствами и методов их получения посвящены многочисленные исследования. Было показано, что спектрально-люминесцентные свойства порошков зависят от содержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , размеров кристаллов и температурно-временного режима термообработки.

Во многих работах для формирования нанопорошков  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  использовался золь-гель метод синтеза. Как известно, этот метод основан на использовании коллоидных растворов, в которых протекают процессы структурообразования материала. Последующая сушка и термообработка материала позволяют получать нанопорошки  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ . Свойства полученных материалов зависят от особенностей и условий золь-гель процесса, а также от условий сушки и термообработки.

Для получения нанопорошков граната также широко используется метод осаждения из растворов. В основе этого метода обычно лежит формирование малорастворимых гидроксосоединений алюминия и иттрия в щелочных растворах в присутствии специальных стабилизирующих добавок. Основными технологическими стадиями этого метода являются 1) формирование стабилизированных наночастиц гидроксосоединений металлов в растворах; 2) отделение полученных частиц от раствора (фильтрованием;

центрифугированием); 3) сушка и термообработка полученного порошкообразного продукта.

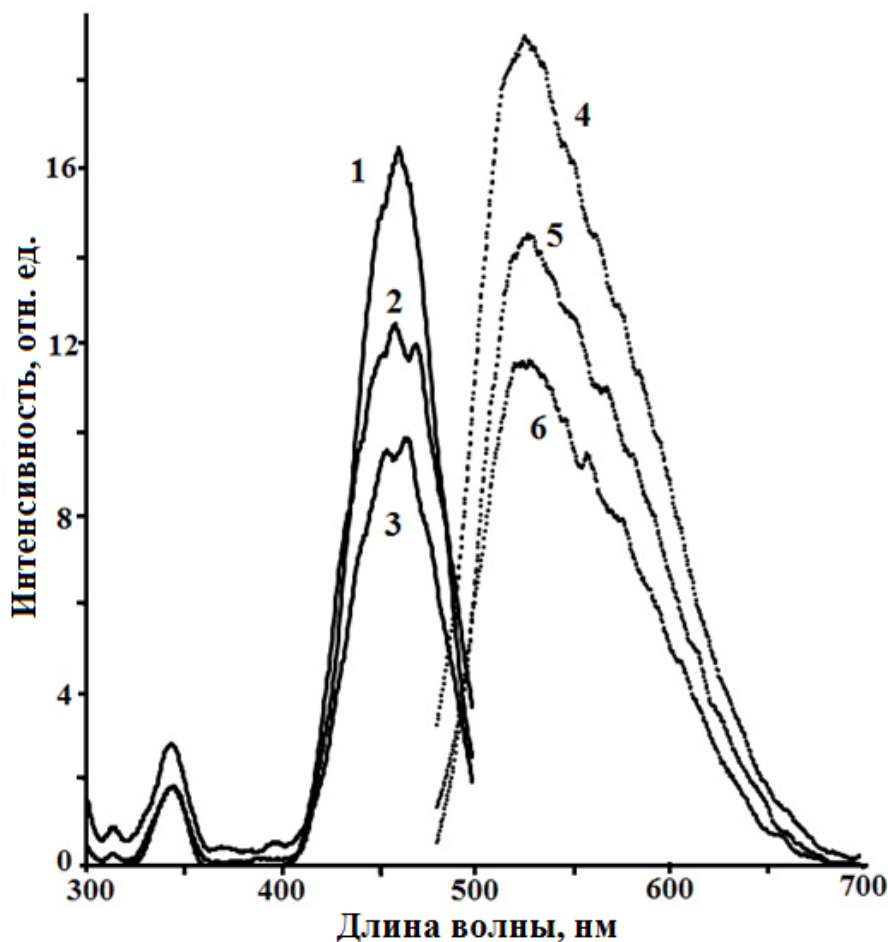


Рисунок 1 - Спектры возбуждения (кривые 1-3) и эмиссии (кривые 4-5) порошков YAG:Ce<sup>3+</sup>, содержащих различные концентрации ионов церия. Содержание Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вес.% (сверх100%): 0,2 (кривые 1,4); 1,5 (кривые 2,5); 2,0 (кривые 3,6)

В последние годы получил развитие жидкостной полимерно-солевой метод формирования оптических наноматериалов. В основе этого метода лежит использование водных или водно-спиртовых растворов, содержащих растворимые органические полимеры (например, поливинилпирролидон (ПВП)) и растворимые, термически разлагаемые соли металлов (нитраты, ацетаты, сульфаты и др.). Этот метод может быть применен как для формирования порошкообразных материалов, так и для получения тонких однородных покрытий на поверхности различных материалов (стекла, керамика, монокристаллы).

В полимерно-солевом методе синтеза оптических материалов в качестве растворимого органического полимера часто используется поливинилпирролидон (ПВП). Структура молекулы ПВП приведена на рис. 2.



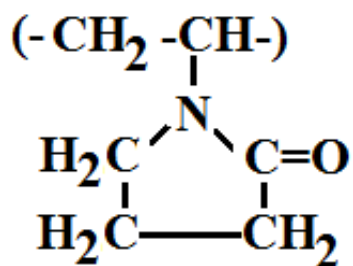


Рисунок 2 – Структура молекулы поливинилпирролидона

ПВП представляет собой нетоксичный органический полимер, хорошо растворимый в воде, низших спиртах, глицерине, ацетоне, циклогексаноне, диметилформамиде и хлорированных углеводородах. ПВП не растворим в эфире, алифатических и циклических углеводородах. Водные растворы ПВП обладают слабокислой реакцией (рН~5).

В настоящее время ПВП широко используется в промышленности (фармакология, медицина, химическая промышленность) и его промышленное производство развивается во многих странах. Этот полимер выпускается в виде материалов с определенным средним молекулярным весом  $M_s$ , величина которого в различных коммерческих продуктах варьируется в широких пределах ( $M_s = 10000 - 1300000$ ). Некоторые свойства ПВП существенно зависят от молекулярного веса полимера, что необходимо учитывать при использовании этого материала. По внешнему виду ПВП представляет собой легкий, бесцветный, слабо гигроскопический порошок, не имеющий запаха.

Используемые в полимерно-солнвом методе жидкие смеси представляют собой прозрачные однородные растворы с немного увеличенной вязкостью. Для получения материалов растворы сушат и формируют органо-неорганические композиты, состоящие из молекул органического полимера и частиц солей металлов. Для получения оксидных соединений композиционные материалы подвергают термообработке, в процессе которой происходит разложение органических компонентов и солей металлов.

Ясно, что характер изменения структуры и свойств материалов зависит от выбора исходных компонентов и химической природы синтезируемого материала. Многочисленными исследованиями показано, что для получения нанопорошков  $\text{YAG:Ce}^{3+}$  термообработку материала следует проводить при температурах более 900-1000°C.

На рис. 3 представлена характерная дифрактограмма порошка алюмоиттриевого граната, полученного полимерно-солевым методом и термообработанного при 1000°C. На дифрактограмме отчетливо видны пики, характерные для этого кристаллического материала.

На основании данных о ширине пика на половине его высоты  $\beta$  можно производить оценку размеров кристаллов  $S$  по формуле Дебая-Шерера:

$$S = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, зависящий от конкретного источника излучения;  $\theta$  – угол Брегга, определяемый из дифрактограммы;  $k$  – фактор формы ( $k = 0,9$ ).

По данным рентгенофазового анализа размер кристаллов алюмоиттриевого граната, полученного полимерно-солевым синтезом зависит от температуры термообработки и составляет 20 - 70 нм. Столь малый размер кристаллов позволяет использовать полученный порошкообразный материал в различных устройствах фотоники, а также применять его в качестве исходного материала для формирования люминесцентной оптической керамики.

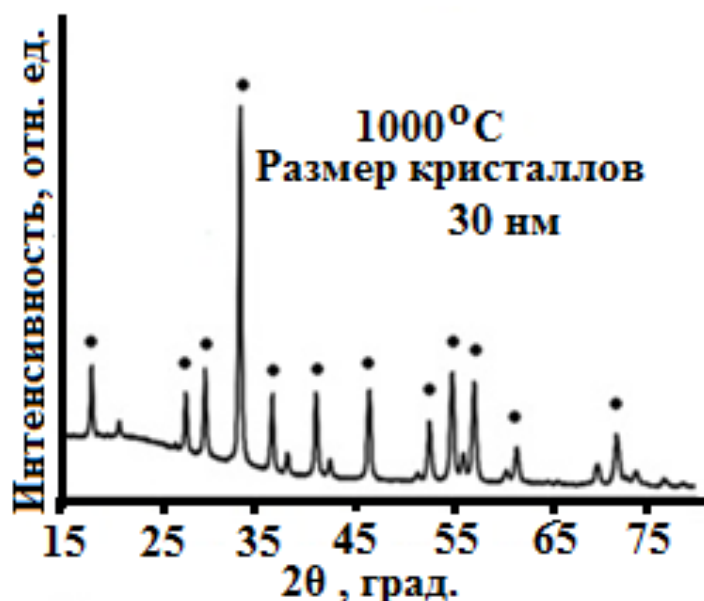


Рисунок 3 - Дифрактограмма порошка алюмоиттриевого граната, полученного полимерно-солевым методом

Данные приведенные на рис.3 иллюстрируют возможность получения жидкостными методами алюмоиттриевого граната при температуре 1000°C, значительно более низкой, чем при традиционном твердофазном методе синтеза. Это существенное понижение температуры синтеза связано с высокой дисперсностью и однородностью материалов, достигаемых при использовании жидкостного метода синтеза.

### Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Вода дистиллированная;
2. Алюминий азотнокислый девятиводный ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ );
3. Иттрий азотнокислый шестиводный ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
4. Церий азотнокислый шестиводный ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );
5. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w=1300000$ ).

## **Лабораторное оборудование, используемое при выполнении работы**

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофлюориметр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Печь лабораторная электрическая Nobertherm;
5. Дифрактометр Rigaku Ultima IV;
6. Мешалка магнитная.

## **Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

## **Этапы выполнения лабораторной работы**

- 1) На первом этапе синтеза осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитратов металлов и раствора высокомолекулярного поливинилпирролидона. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются при перемешивании с помощью магнитной мешалки в дистиллированной воде.
- 2) На втором этапе синтеза сначала производят смешение полученных растворов с помощью магнитной мешалки.
- 3) Полученный прозрачный раствор наливают в химический стакан и помещают в сушильный шкаф. Сушку проводят при температуре 70°C.
- 4) Высушенные образцы подвергают термообработке в лабораторной электрической печи при температуре 1000°C в течение 2 часов.
- 5) По завершению процесса термообработки производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 - 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
- 6) На дифрактометре Rigaku Ultima IV производят исследования кристаллической структуры полученных порошкообразных экспериментальных образцов. Осуществляют расчет размеров кристаллов с помощью формулы Дебая-Шерера.
- 7) На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных.

При выполнении лабораторной работы учащиеся самостоятельно осуществляют синтез порошков алюмоиттриевого граната, активированного ионами церия, и проводят исследование их люминесцентных свойств. Исследование материалов методом рентгенофазового анализа обучающиеся выполняют совместно с преподавателем.

### **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений и вычислений;
- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Перечислите основные стадии синтеза алюмоиттриевого граната полимерно-солевым методом.
- 2) Каковы основные исходные компоненты при полимерно-солевом синтезе алюмо-иттриевого граната?
- 3) Как влияет температура термообработки на свойства материалов, полученных жидкостными методами?
- 4) Какие величины используются при расчете размеров кристаллов по формуле Дебая-Шерера?
- 5) Как влияет концентрация ионов церия на спектрально-люминесцентные свойства алюмоиттриевого граната?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

### Синтез и исследование спектральных свойств зольей сульфида цинка, стабилизированных поливинилпирролидоном

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам синтеза халькогенидных квантовых точек жидкостными методами и исследования их спектральных свойств.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

#### Краткие теоретические сведения

Материалы, содержащие квантовые точки (КТ) сульфида цинка (ZnS), перспективны в качестве люминофоров для создания современных дисплеев и для различных применений в фотонике. Установлено, что спектральные и люминесцентные свойства этих материалов сильно зависят от размеров частиц ZnS, химического состава и структуры материалов. В свою очередь, размеры КТ и структура материала в значительной мере определяется использованным методом и условиями проведения их синтеза.

Коллоидно-химические методы широко используются для синтеза полупроводниковых квантовых точек [1]. Свойства получающихся в результате синтеза суспензий КТ зависят от концентрации квантовых точек, типа растворителя, температуры, а также типа и концентрации стабилизирующего компонента.

В основе синтеза частиц сульфида цинка из растворов неорганических солей лежит химическая реакция:



Ионы цинка быстро взаимодействуют в растворе с сульфид анионами, образуя малорастворимый сульфид цинка. При отсутствии специальных химических добавок – стабилизаторов протекание химической реакции (2) практически мгновенно приводит к образованию белого осадка малорастворимого сульфида цинка.

Для стабилизации суспензии квантовых точек часто применяются различные органические добавки и полимеры. Эти органические соединения, адсорбируясь на поверхности полупроводниковых частиц, предотвращают их рост и агрегацию. Применение стабилизаторов обеспечивает формирование однородных коллоидных растворов, свободных от крупных неоднородностей и обладающих достаточно высокой седиментационной устойчивостью.

В качестве стабилизаторов полупроводниковых квантовых точек используются различные растворимые органические соединения и полимеры. ПВП широко применяется для стабилизации различных халькогенидных наночастиц. Кроме того, по литературным данным, молекулы ПВП способны участвовать в процессах переноса энергии, расширяя спектр возбуждения

люминесценции в УФ области спектра и значительно увеличивая интенсивность люминесценции наночастиц ZnS, модифицированных  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  или  $Cu^+/Al^{3+}$ .

Можно предположить, что участие ПВП в процессах переноса энергии может являться следствием сильного взаимодействия молекул полимера с формирующимися в растворах квантовыми точками. Установлено, что формирующиеся в растворе наночастицы PbS и CdS способны образовывать комплексы, вступая во взаимодействие с молекулами ПВП.

На рис. 4 приведена схема, иллюстрирующая стабилизацию нанокристаллов сульфида кадмия в коллоидном растворе (золе). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что карбонильные группы  $C=O$  поливинилпирролидона способны активно взаимодействовать с поверхностью наночастиц. При этом при нахождении стабилизированной частицы в коллоидном растворе молекулы ПВП взаимодействуют также с молекулами растворителя.

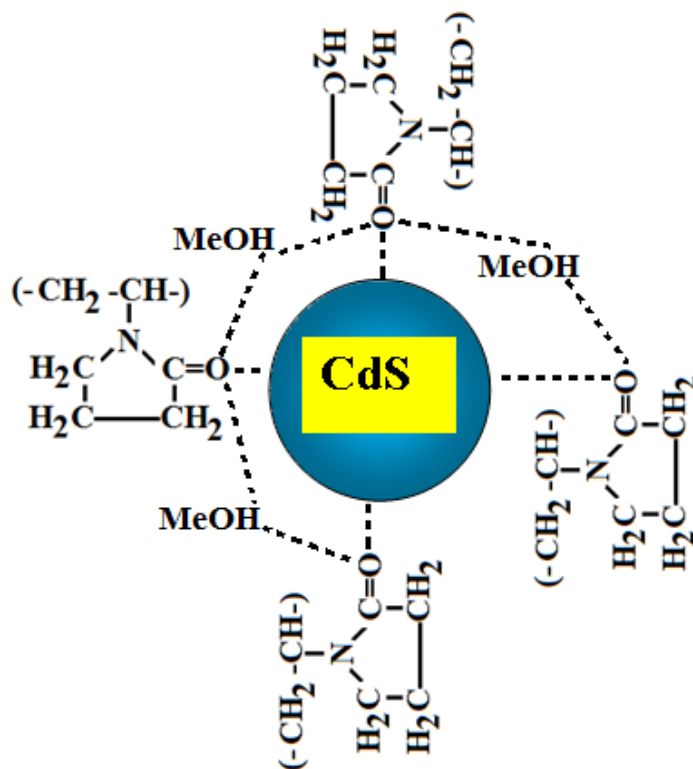


Рисунок 4 – Схема, иллюстрирующая стабилизацию ПВП нанокристаллов CdS в коллоидном растворе (золе). Штриховые линии отражают взаимодействие молекул ПВП с поверхностью наночастицы и молекулами растворителя (MeOH). (по данным Vempati S., Ertas Y., Uyar T., Sensitive Surface States and their Passivation Mechanism in CdS Quantum Dots // The Journal of Physical Chemistry C. 2013. V.117. P. 21609-21618.)

При испарении растворителя и формировании органо-неорганического композита CdS/ПВП, как и в процессе стабилизации наночастиц, происходит изменение их электронной структуры, что находит свое выражение в существенном изменении спектрально-люминесцентных свойств материала.

Для расчета ширины запрещенной зоны в полупроводниковых наночастицах можно использовать уравнение Таука, которое для ZnS (прямозонный полупроводник) может быть записано в виде:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (3)$$

где  $hv$  – энергия фотона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника,  $A$  – постоянная,  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Построение графиков в координатах  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  позволяет определить  $E_g$  в синтезированных материалах.

Эффективная ширина запрещенной зоны наночастицы полупроводника  $E_g^n$  связана с радиусом наночастицы уравнением:

$$E_g^n = E_g^{bulk} + [\hbar^2 \pi^2 (1/m_e^o + 1/m_h^o)]/2R^2 - 1,8e^2/4\pi\epsilon R, \quad (4)$$

где  $E_g^{bulk}$  – ширина запрещенной зоны макроскопического кристалла,  $R$  – радиус наночастицы;  $\hbar$  – постоянная Планка;  $m_e^o$  и  $m_h^o$  – эффективные массы электрона и дырки, соответственно;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость макроскопического материала. Значение  $E_g^{bulk}$  для сульфида цинка при комнатной температуре составляет 3,6 эВ.

Для наночастиц сульфида цинка на основании значения ширины запрещенной зоны  $E_g^n$  их радиус  $R$  может быть рассчитан по уравнению:

$$R = (0,62 - 5,8\sqrt{E_g^n - 3,49}) / (3,50 - E_g^n), \quad (5)$$

где ширина запрещенной зоны  $E_g^n$  выражена в эВ, а радиус наночастицы  $R$  выражен в нанометрах.

Использование жидкостного коллоидно-химического метода позволяет формировать в водном растворе наночастицы сульфида цинка, имеющие размер 2 - 4 нм. Золи, содержащие довольно высокие концентрации ZnS (до  $10^{-3}$  М) и стабилизированные ПВП, прозрачны, однородны и характеризуются довольно высокой временной стабильностью (до нескольких месяцев).

## Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы

1. Вода дистиллированная;
2. Цинк азотнокислый шестиводный ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ );
3. Пропанол-2;
4. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w=1300000$ );
5. Сульфид натрия девятиводный ( $Na_2S \cdot H_2O$ ).

## **Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы**

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Мешалка магнитная с якорем.

## **Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

## **Этапы выполнения лабораторной работы**

1. На первом этапе синтеза осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитратов цинка и сульфида натрия и раствора высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропаноле-2. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются в соответствующих растворителях (дистиллированная вода и пропанол-2). Концентрация раствора нитратов цинка и сульфида натрия составляет 0,05 - 0,25 М.
2. На втором этапе синтеза сначала производят смешение 50 мл водного раствора нитрата цинка с раствором (50 мл) высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропаноле-2 с использованием магнитной мешалки.
3. К полученному прозрачному раствору по каплям при интенсивном перемешивании добавляют водный раствор сульфида натрия. Объем добавляемого раствора рассчитывают на основании уравнения химической реакции (2), исходя из концентрации изготовленных растворов солей. Полученный опалесцирующий золь сульфида перемешивают в течение 2 - 3 минут с помощью магнитной мешалки.
4. Часть полученного золя заливают в кварцевую кювету толщиной 10 мм и осуществляют измерение спектра поглощения золя в диапазоне 300 – 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B. Операцию



повторяют 3 раза. Промежутки времени между измерениями составляют: 30 минут; 1 час; 1 час.

5. Осуществляется построение зависимостей  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$  на основании экспериментально измеренных спектров поглощения золь и определение ширины запрещенной зоны наночастиц сульфида цинка.
6. Проводится расчет концентрации сульфида цинка в синтезированном золе. Расчет осуществляется на основании уравнения химической реакции (2) и концентраций использованных растворов.
7. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализ экспериментальных данных и выводов.

### **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений спектров поглощения золь сульфида цинка и их изменения в процессе временной выдержки при комнатной температуре и вычислений на основании этих данных значений ширины запрещенной зоны материала и размер сформировавшихся наночастиц;
- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Полученный золь опалесцирует. С чем это связано?
- 2) Как влияет содержание квантовых точек в золе на внешний вид раствора?
- 3) Зачем в жидкую реакционную смесь добавляют стабилизатор?
- 4) Как увеличить стабильность коллоидного раствора?

5) Влияет ли на свойства получаемого коллоидного раствора порядок смешения компонентов?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

### Синтез и исследование спектральных свойств фотокаталитических оксидных покрытий на стеклах

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам синтеза и исследования оптических свойств фотокаталитических материалов.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

#### Краткие теоретические сведения

В оптике широко используются покрытия различного функционального назначения (интерференционные, просветляющие, отражающие и др.). Широкое распространение новых информационных устройств – смартфонов, планшетных компьютеров и других информационных приборов, и систем, в которых используется непосредственный контакт человека с поверхностью экрана, определил актуальность разработки прозрачных покрытий, обеспечивающих удаление с поверхности экрана различных загрязнений. Поэтому в настоящее время большое внимание специалистов ведущих компаний производителей мобильных устройств и компьютеров привлекает проблема разработки новых прозрачных фотокаталитических и бактерицидных покрытий. Кроме того, фотокаталитические покрытия широко используются при остеклении высотных зданий и в автомобилестроении.

Фотокаталитический эффект проявляется некоторыми оксидными полупроводниковыми покрытиями и заключается в том, что под действием внешнего излучения наблюдается разложение органических соединений, находящихся в контакте с поверхностью покрытий. На рис. 5 приведена схема, иллюстрирующая механизм фотокаталитического действия полупроводникового материала. Под действием внешнего излучения в материале образуется пара «электрон-дырка» и эти заряженные частицы взаимодействуют с находящимися в окружающем пространстве вблизи поверхности молекулами кислорода воды. Образующиеся в результате этого взаимодействия химические активные соединения (пероксидные соединения, синглетный кислород, радикалы гидроксила) реагируют с органическими соединениями, разлагая их.

Эффективность фотокаталитического действия материала зависит от химического состава, кристаллической структуры и морфологии материала, а также степени его дисперсности. Хорошо известными примерами фотокаталитических материалов являются двуокись титана  $TiO_2$  и оксид цинка  $ZnO$ . Недавние исследования показали, что введение небольших количеств некоторых других оксидов ( $MgO$ ;  $CeO_2$ ;  $SnO_2$ ;  $Y_2O_3$ ) может значительно усилить фотокаталитические свойства оксидов титана и цинка.

Также установлено, что фотокаталитические свойства материалов значительно возрастают при увеличении их дисперсности. Поэтому использование высокодисперсных фотокаталитических наноматериалов является предметом интенсивных разработок.

Для широкого практического применения покрытий важно, чтобы метод их формирования был технологичен и экономичен. Поэтому совершенствованию известных и разработке новых методов формирования покрытий посвящены многочисленные работы.

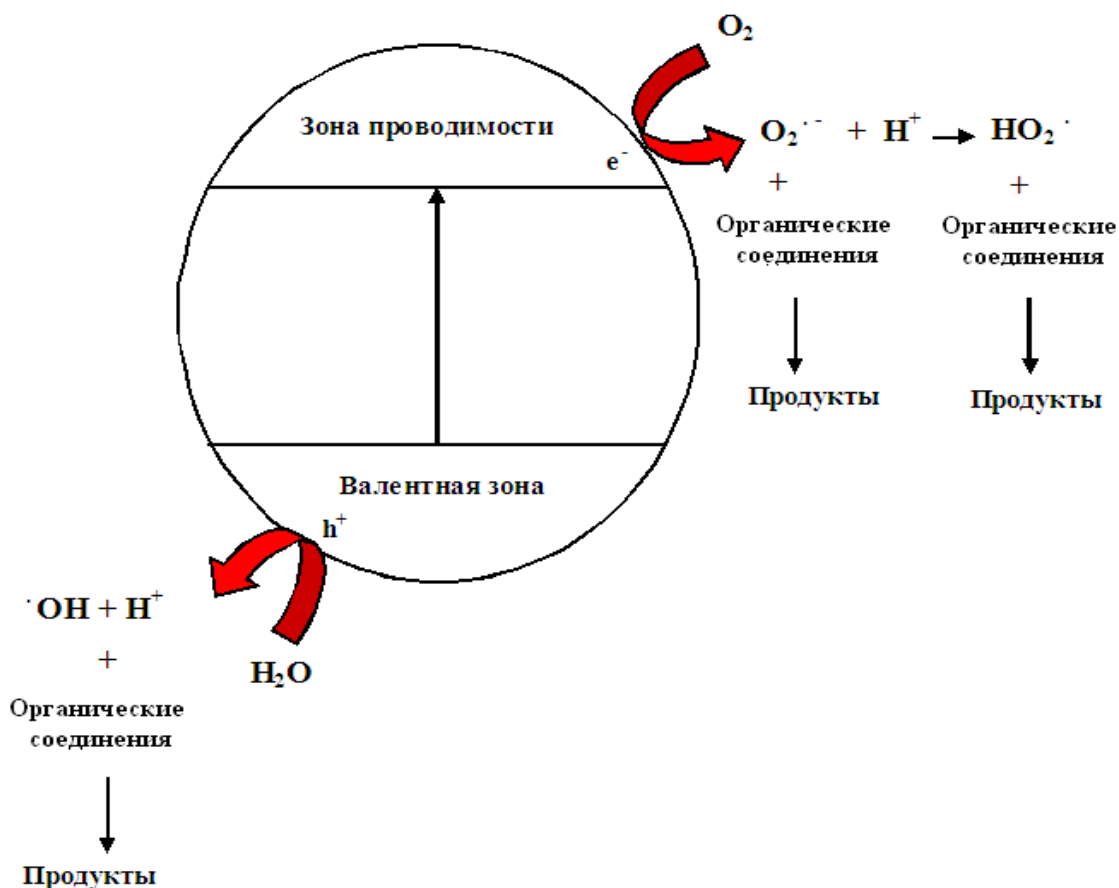


Рисунок 5 - Схема, иллюстрирующая фотокаталитический эффект в полупроводниковых материалах (по данным [mm])

Среди известных способов формирования покрытий следует выделить жидкостные методы. Эти методы просты, экономичны, не требуют сложного технологического оборудования и дорогостоящих исходных материалов и применимы для нанесения покрытий на изделия различного химического состава и структуры. При этом эти методы универсальны и покрытия могут наноситься на изделия, имеющие различные габариты и форму.

Жидкостной полимерно-солевой метод формирования оксидных покрытий основан на использовании водных или водно-спиртовых растворов солей металлов, содержащих растворимые органические полимеры. Эти пленкообразующие растворы однородны, прозрачны и обладают высокой адгезией к поверхности различных оптических материалов – стекла, керамики, кристаллов. Высокая однородность этих растворов определяется равномерным распределением солей в структуре раствора и взаимодействием ионов переходных металлов с атомами кислорода, находящимися в боковых структурных группах молекулы ПВП (рис. 6).

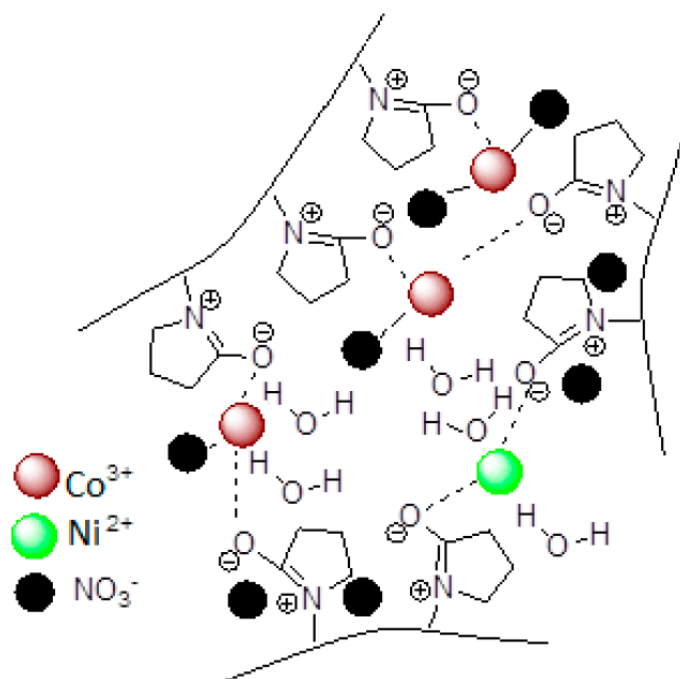


Рисунок 6 - Взаимодействие молекул ПВП с ионами металлов в растворе

На рис. 7 представлены данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, иллюстрирующие характер эволюции материалов в процессе термообработки. Рисунок иллюстрирует характер зависимости изменения веса (кривая 1) и тепловые эффекты (кривая 2), проявляющиеся в процессе термической эволюции материала при получении оксида цинка.

Из рисунка видно, что в процессе эволюции можно выделить несколько экзотермических процессов, сопровождающихся потерями веса материала. Потери веса материала в относительно низкотемпературной области (20 - 200°C) связаны с удалением остаточной влаги. Экзотермический пик и соответствующая заметная потеря веса в области 220 - 250°C связан с началом процесса разложения ПВП. Полное разложение ПВП и нитрата цинка соответствует потерям веса и соответствующему экзотермическому эффекту, наблюдаемым в температурном интервале 400 - 550°C.

Для формирования оксидных покрытий после нанесения на поверхность подложки композиционное покрытие, состоящее из органического полимера и частиц солей металлов, подвергают сушке и после удаления растворителя помещают в печь для термообработки. Термообработка осуществляется при температурах 500 - 600°C на воздухе. В процессе термообработки происходит разложение органического полимера и соли(ей) металла и удаление газообразных продуктов. В результате термообработки на поверхности подложки формируется тонкое прозрачное и однородное покрытие.

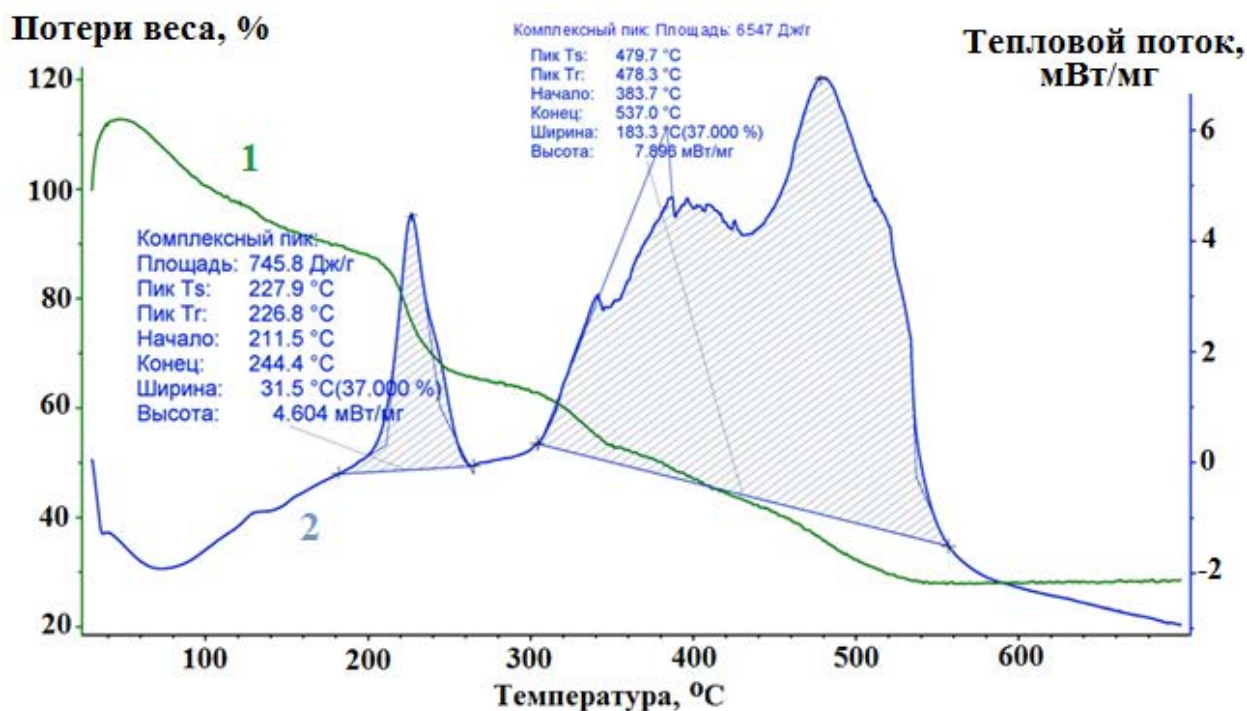


Рисунок 7 – Термическая эволюция композиционного  $Zn(NO_3)_2$ /ПВП покрытия по данным термогравитометрии (TG) (кривая 1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) (кривая 2)

Полимерно-жидкостной метод можно использовать как для получения однокомпонентных, так и многокомпонентных оксидных покрытий. Для формирования многокомпонентных покрытий в состав пленкообразующего раствора вводятся в заданном соотношении термически разлагаемые соли нескольких металлов.

На рис. 8 представлены электронно-микроскопические снимки поверхности (рис. 8а) и среза (рис. 8б) прозрачного  $ZnO-Y_2O_3$  покрытия, сформированного на поверхности стекла. Из рисунка видно, что покрытие состоит из маленьких (15 - 20 нм), плотно упакованных и однородных по размеру наночастиц, полностью покрывающих поверхность стекла. В структуре материала покрытия отсутствуют какие-либо крупные неоднородности, которые могли бы вызывать рассеяние света и снижать прозрачность покрытия.

Из рис. 8б видно, что толщина покрытия составляет 150 - 200 нм и покрытие характеризуется высокой однородностью по толщине. Такая структура покрытия обеспечивает его высокую прозрачность в видимой части спектра.

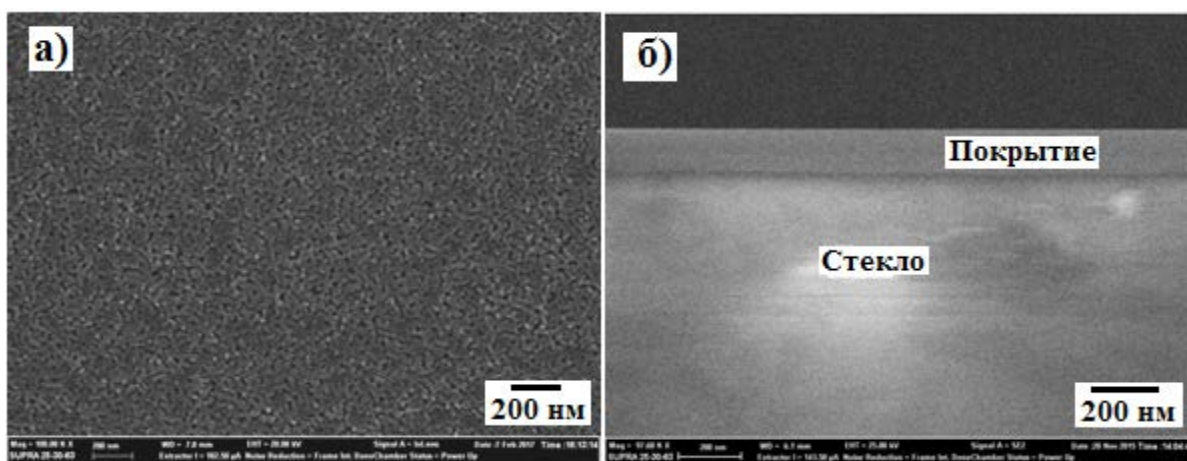


Рисунок 8 – Электронно-микроскопические снимки поверхности (а) и среза оксидного покрытия (б)

На рис. 9 приведены дифрактограммы сформированных на поверхности стекла прозрачных оксидных ZnO-MgO покрытий. Из рисунка видно, что содержат маленькие (7 - 23 нм) кристаллы оксидов цинка и магния. Пики, соответствующие ZnO, являются более интенсивными и проявляются на дифрактограммах более отчетливо.

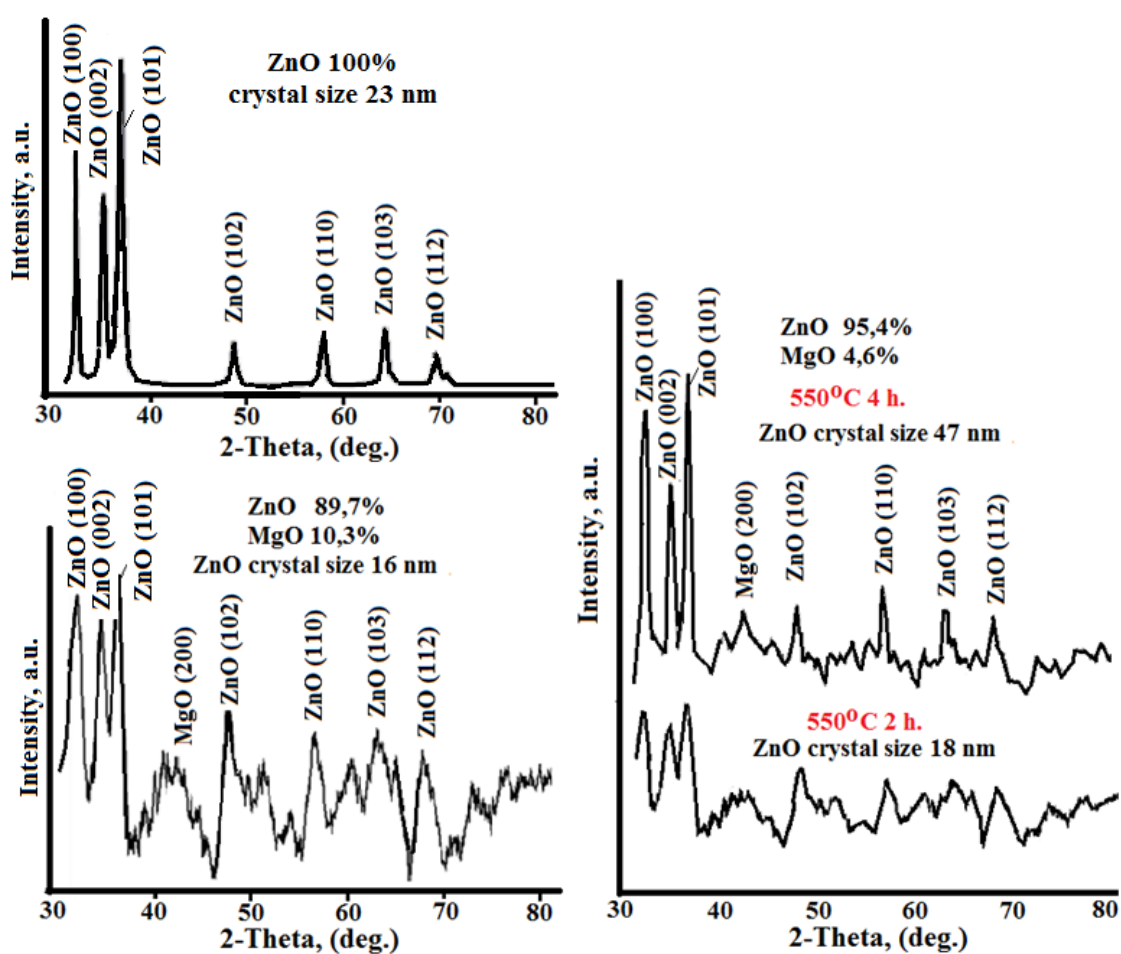


Рисунок 9 – Дифрактограммы прозрачных ZnO-MgO покрытий, сформированных полимерно-солевым методом на поверхности стекла

Сравнение дифрактограмм однокомпонентного ZnO покрытия и покрытия, состоящего из смеси оксидов цинка и магния, показывает, что введение небольшого количества оксида магния приводит к существенному уменьшению размера кристаллов ZnO в покрытии. Это явление обусловлено высокой однородностью распределения различных оксидов в покрытии и их взаимным влиянием на кристаллизационные процессы. Введение небольших добавок модифицирующих оксидов может, таким образом, рассматриваться как эффективный технологический прием, позволяющий уменьшить размер формирующихся кристаллов. Использование этого технологического приема на практике позволяет формировать оксидные материалы и покрытия, характеризующиеся более высокой прозрачностью в УФ части спектра, а также более эффективные фотокаталитические материалы.

### **Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

### **Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы**

1. Пропанол-2;
2. Вода дистиллированная;
3. Цинк азотнокислый шестиводный ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ );
4. Олово хлористое двухводное ( $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ );
5. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w = 1300000$ );
6. Стекла предметные (4 шт.).

### **Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы**

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Печь лабораторная электрическая Nabertherm;
5. Мешалка магнитная.

### **Этапы выполнения лабораторной работы**

1. Общая схема лабораторного синтеза прозрачных фотокаталитических ZnO-SnO<sub>2</sub> покрытий показана на рис. 10. На первом этапе синтеза



осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитрата цинка и хлористого олова и раствора высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропанол-2. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются в соответствующих растворителях (дистиллированная вода и пропанол-2).

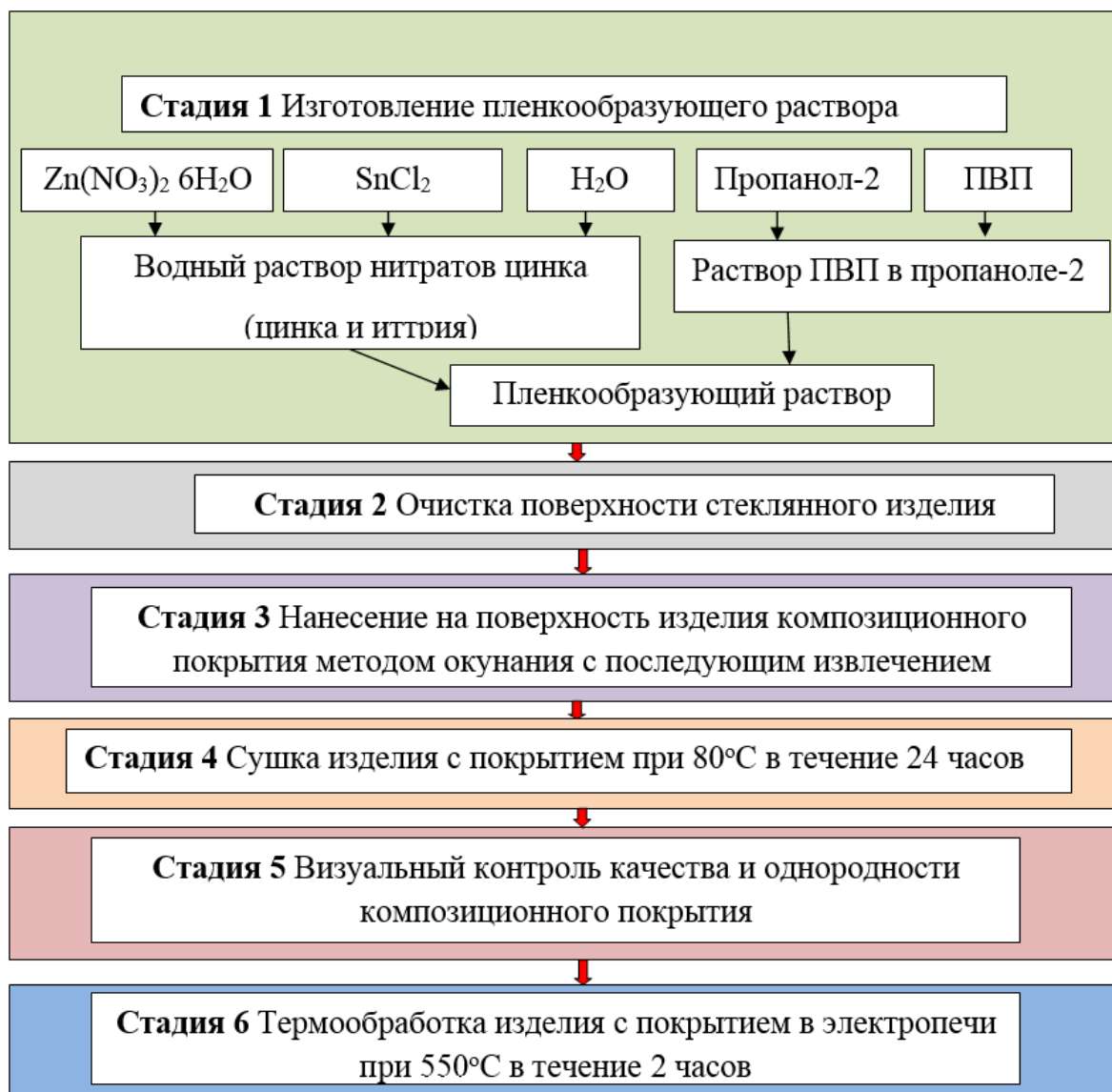


Рисунок 10 - Схема технологического процесса получения фотокаталитических покрытий на основе оксида цинка полимерно-солевым методом

2. На втором этапе синтеза сначала производят смешение 50 мл водного раствора нитрата цинка с раствором (50 мл) высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропанол-2.

3. Полученный прозрачный раствор наносят на поверхность образцов предметных стекол методом их окунания в раствор с последующим извлечением и сушкой на воздухе. После завершения процесса сушки полученные покрытия подвергают визуальному осмотру с целью контроля однородности сформированного покрытия.
4. Высушенные образцы подвергают термообработке в лабораторной электрической печи при температуре 550°C в течение 2 часов.
5. По завершению процесса термообработки производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 - 800 нм на спектрофотометре Perkin-ElmerLS 50B. Используя формулу Таука (1) осуществляют построение графиков в координатах  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  и определяют ширину запрещенной зоны материала полученного покрытия.
6. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных.

На рис. 8 представлена схема формирования полимерно-солевым методом прозрачных фотокаталитических покрытий на основе оксида цинка на поверхности стекла.

### **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений и вычислений;
- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Как визуально проявляется фотокаталитический эффект?

- 2) Как можно ускорить фотокаталитическое разложение органических примесей?
- 3) Зависят ли фотокаталитические свойства материала от длины волны используемого светового излучения?
- 4) Зависят ли результаты эксперимента от материала сосуда, в котором раствор красителя подвергается световой обработке?
- 5) Какую роль играют растворимые полимеры при полимерно-солевом синтезе фотокаталитических материалов?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

### Синтез и исследование спектральных свойств бактерицидных оксидных покрытий на стеклах

#### Краткие теоретические сведения

Проблемы роста народонаселения, быстрая урбанизация и формирование крупных мегаполисов определяют большую актуальность методов предотвращения распространения инфекционных заболеваний. Поэтому в последнее десятилетие многочисленные исследования были направлены на разработку новых бактерицидных материалов различного химического состава и структуры.

В настоящее время во всем мире активно разрабатываются новые твердые бактерицидные оксидные материалы, сочетающие традиционные достоинства неорганических материалов – высокую механическую прочность, термостойкость, химическую устойчивость и долговечность с высокими бактерицидными характеристиками. Кроме того, согласно литературным данным некоторые из разработанных оксидных бактерицидных материалов перспективны для использования в медицине при лечении онкологических заболеваний.

К числу оксидных материалов, обладающих наиболее высокими бактерицидными свойствами относятся материалы на основе оксидов цинка или магния. При этом установлено, что небольшие добавки других оксидов способны значительно усилить бактерицидные свойства материалов на основе оксидов цинка и магния. Детальный механизм действия этих добавок подробно не изучен и нуждается в дополнительных исследованиях.

Многочисленными работами было установлено, что бактерицидные свойства оксидных материалов резко усиливаются с увеличением их дисперсности. Поэтому многие исследования посвящены разработке новых бактерицидных наноматериалов. При этом большинство работ, посвященных разработке оксидных бактерицидных материалов, было направлено на создание нанопорошков.

Следует отметить, что во многих важных для практики применений бактерицидных материалов важна их прозрачность, которую невозможно добиться при использовании порошков. К числу таких применений относится нанесение бактерицидных покрытий на стекла, используемые для остекления зданий, химическая и лабораторная посуда, экраны мобильных телефонов и компьютеров.

К настоящему времени разработаны эффективные жидкостные методы формирования прозрачных бактерицидных покрытий на поверхности стекол. На рис. 11 приведена фотография стеклянного образца, на поверхность которого золь-гель методом нанесено бактерицидное  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытие. Фотография иллюстрирует высокую прозрачность покрытия.



Рисунок 11 – Фотография стеклянного образца с нанесенным на его поверхность бактерицидным  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$  покрытием

Одним из наиболее важных механизмов бактерицидного действия оксидных ( $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZnO}$ ) материалов является генерация химически активных кислородных соединений (синглетный кислород, радикал гидроксила и другие) под действием внешнего светового излучения.

Широко распространенным способом определения бактерицидных свойств материалов является метод, основанный погружении испытуемого образца в агар, содержащий бактерии определенного вида и последующем измерении ширины зоны окружающей образец и свободной от бактерий. Подробное описание этой методики определения бактерицидных свойств материалов дано в [12].

На рис. 12 представлена фотография образца стекла с нанесенным на его поверхность прозрачным  $\text{ZnO-CeO}_2$  покрытием. Образец помещен в чашку Петри, заполненную агаром, содержащим грам-положительные бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. Из рисунка видно, что образец с нанесенным на его поверхность покрытием обладает высокой прозрачностью. Также на рисунке видна окаймляющая образец и ограниченная полосой темного цвета зона, свободная от бактерий. При отсутствии бактерицидного эффекта формирования такой зоны не наблюдается.

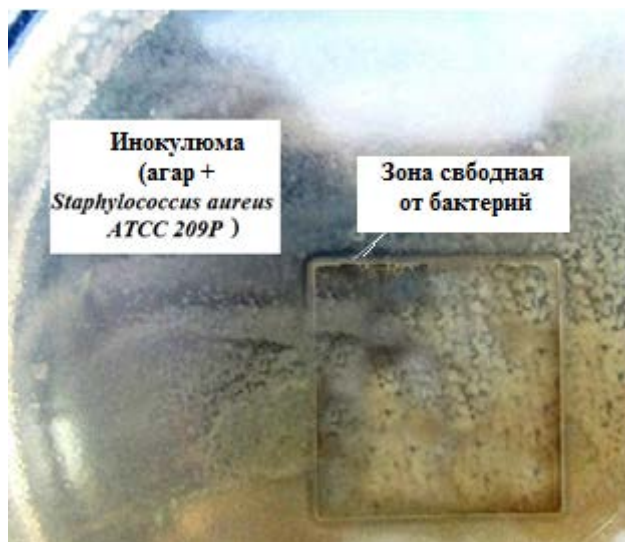


Рисунок 12 - Фотография образца стекла с нанесенным на его поверхность прозрачным  $ZnO-CeO_2$  покрытием. Образец помещен в чашку Петри, заполненную агаром, содержащим грам-положительные бактерии *Staphylococcus aureus ATCC 209P*

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам синтеза и исследования оптических свойств бактерицидных материалов.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

**Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки.

**Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы**

1. Пропанол-2;
2. Вода дистиллированная;
3. Цинк азотнокислый шестиводный ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ );
4. Иттрий азотнокислый шестиводный ( $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ );
5. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w = 1300000$ );
6. Стекла предметные (8 шт.).

## Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Печь лабораторная электрическая Nobertherm;
5. Мешалка магнитная с якорем.

## Этапы выполнения лабораторной работы

1. На первом этапе синтеза осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитратов цинка и иттрия и раствора высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропанол-2. Для этого заданные количества порошкообразных материалов взвешиваются на аналитических весах и растворяются в соответствующих растворителях (дистиллированная вода и пропанол-2) с помощью магнитной мешалки.
2. На втором этапе синтеза сначала производят смешение 50 мл водного раствора нитрата цинка с раствором (50 мл) высокомолекулярного поливинилпирролидона в пропанол-2 с помощью магнитной мешалки.
3. Полученный прозрачный раствор наносят на поверхность образцов предметных стекол методом их окунания в раствор с последующим извлечением и сушкой на воздухе. После завершения процесса сушки полученные покрытия подвергают визуальному осмотру с целью контроля однородности сформированного покрытия.
4. Высушенные образцы подвергают термообработке в лабораторной электрической печи при температуре 550°C в течение 2 часов. После завершения процесса термообработки производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300 - 800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B. Используя формулу Таука (1) осуществляют построение графиков в координатах  $(ah\nu)^2 = f(h\nu)$  и определяют ширину запрещенной зоны материала полученного покрытия.
5. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализ экспериментальных данных и выводов.

## **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений и вычислений;
- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

## **Контрольные вопросы**

- 1) Как определить ширину запрещенной зоны покрытия, используя спектры поглощения и формулу Гаука?
- 2) Каковы критерии выбора температурно-временного режима термообработки покрытий?
- 3) Каковы особенности спектров поглощения покрытий на основе оксида цинка в ближней УФ области спектра?
- 4) Для чего в состав пленкообразующих растворов вводят пропанол-2?
- 5) В случае нанесения нескольких слоев покрытий будет ли после полученное многослойное оксидное покрытие обладать бактерицидными свойствами?



## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

### Исследование процессов фотохимического разложения органических красителей в водных растворах

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам исследования фотохимических процессов в жидких средах.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

#### Краткие теоретические сведения

На протяжении многих лет проблемы взаимодействия органических красителей со светом являются предметом интенсивных исследований, что обусловлено как широким практическим применением этих материалов, так и изучением фундаментальных проблем взаимодействия излучения с веществом.

В последние годы большой интерес вызывают исследования, связанные с взаимодействием солнечного света с различными материалами. Это обусловлено все возрастающим практическим использованием солнечного излучения в энергетике, экологии, разработкой различных фоточувствительных «умных» материалов и покрытий.

Много исследований посвящено проблемам использования светового излучения для разложения различных органических загрязнений в водной среде или на поверхности различных твердых тел.

Широко распространенным методическим приемом для оценки фотокаталитических свойств материалов является изучение фотолиза контролируемых количеств хорошо известных органических красителей, таких как Methylene Blue, Chicago Sky Blue, Methyl Orange.

Спектральные свойства водных растворов диазокрасителя Chicago Blue Sky (структура красителя приведена на рис. 13) описаны в литературе. Растворы этого красителя используются для оценки фотокаталитических свойств различных материалов. Вместе с тем, эти растворы, а также их смеси с растворами других веществ, широко используемых в промышленности, являются объектом экологических исследований.

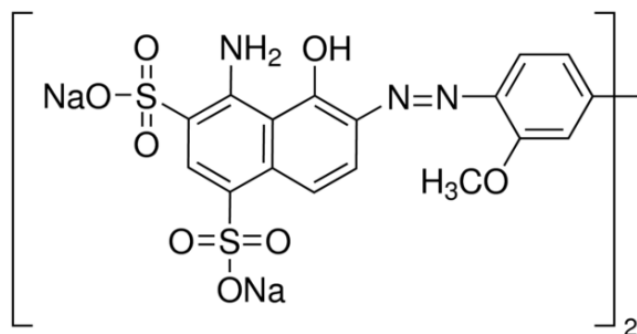


Рисунок 13 – Структура молекулы органического красителя Chicago Blue Sky

Известно, что фотолиз водных растворов является известным и эффективным способом разложения органических красителей. Однако при наличии в растворах помимо красителя других веществ эффективность и механизм фоторазложения красителя может существенно измениться.

Это может определяться действием нескольких механизмов:

- изменением структуры и спектральных свойств молекул красителя при их взаимодействии с другими веществами;
- изменением свойств растворителя;
- протеканием в растворе дополнительных фотохимических процессов, напрямую не связанных со взаимодействием красителя со светом, но оказывающих влияние на молекулы красителя.

Эффективность фоторазложения красителя зависит от интенсивности и спектрального состава излучения. В настоящей лабораторной работе в качестве источника света используется ртутная лампа высокого давления ДРТ-240. На рис. 14 приведен спектр излучения этой лампы. Из рисунка видно, что этот источник света имеет линейчатый спектр излучения, лежащий в широком спектральном диапазоне, охватывающем УФ область и видимую часть спектра.

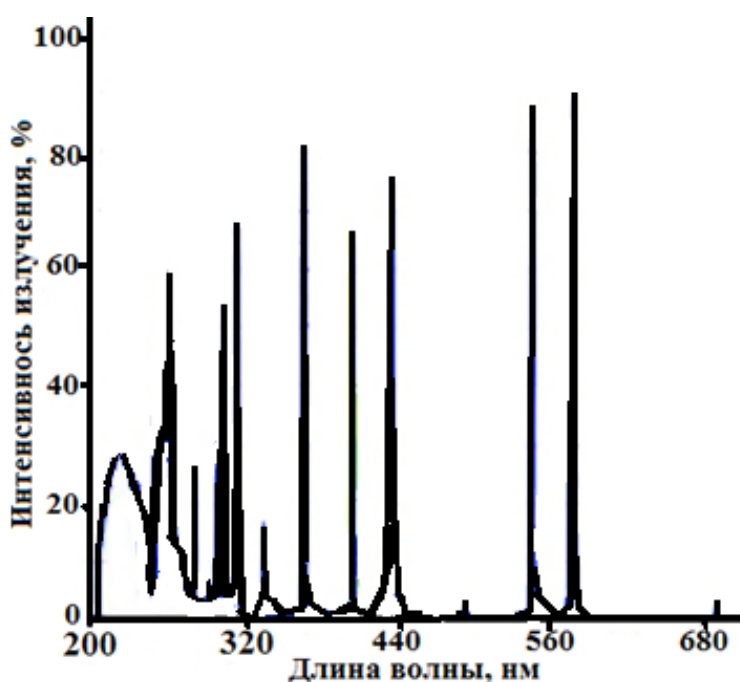


Рисунок 14 - Спектр излучения ртутной лампы ДРТ-240

На рис. 15 представлены спектры поглощения использованных нами водных растворов CSB различной концентрации. В видимой части спектра наблюдаются характерная для этого красителя интенсивная полоса поглощения с максимумом  $\lambda_{\max} = 618$  нм и менее интенсивная полоса поглощения в ближней УФ области спектра с максимумом  $\lambda_{\max} = 325$  нм.

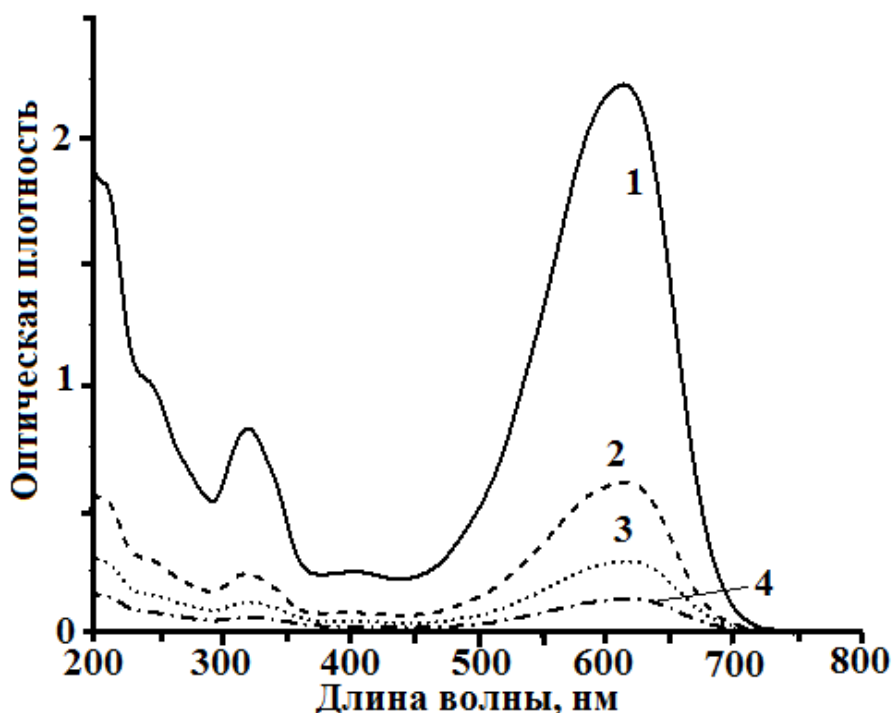


Рисунок 15 - Спектры поглощения водных растворов CSB различной концентрации. Концентрация CSB:  $4,3 \cdot 10^{-5}$  М (кривая 1);  $8,6 \cdot 10^{-6}$  М (кривая 2);  $4,3 \cdot 10^{-6}$  (кривая 3);  $2,2 \cdot 10^{-6}$  (кривая 4)

При относительно высоких концентрациях CSB в растворах (более  $10^{-6} \div 10^{-5}$  М) или в присутствии ионов переходных металлов наблюдается изменение формы полосы поглощения красителя в видимой части спектра и появление дополнительного максимума в области  $\lambda = 660 - 670$  нм. Это объясняется протеканием в растворах процессов межмолекулярного взаимодействия и образования димеров и тримеров из молекул красителя [8,9]. При этом интенсивная полоса поглощения красителя в видимой области спектра представляет собой суперпозицию полос поглощения как мономеров, так и указанных структур, сформированных из молекул CSB [8]. Еще более сильно процессы структурообразования могут развиваться в присутствии ионов металлов, способных к формированию комплексов с азокрасителями [9].

При добавлении в водный раствор красителя некоторых химических соединений, способных при воздействии света выделять химически активный кислород, механизм и скорость фоторазложения красителя могут изменяться. К числу неорганических соединений, способных под действием света выделять химически активные формы кислорода, относятся хорошо известные окислители – пероксиды и многие кислородсодержащие соли металлов (например, нитраты).

Происходящее под действием света разложение этих соединений в растворах приводит к формированию активных форм кислорода, которые, в свою очередь, окисляют находящиеся в этих же растворах органические соединения. Например, при наличии в растворе нитратов металлов при

фоторазложению органических соединений могут протекать следующие процессы:

- 1) Фоторазложение нитратов и выделение активного кислорода;
- 2) Фоторазложение органических соединений;
- 3) Окисление органических соединений активным кислородом.

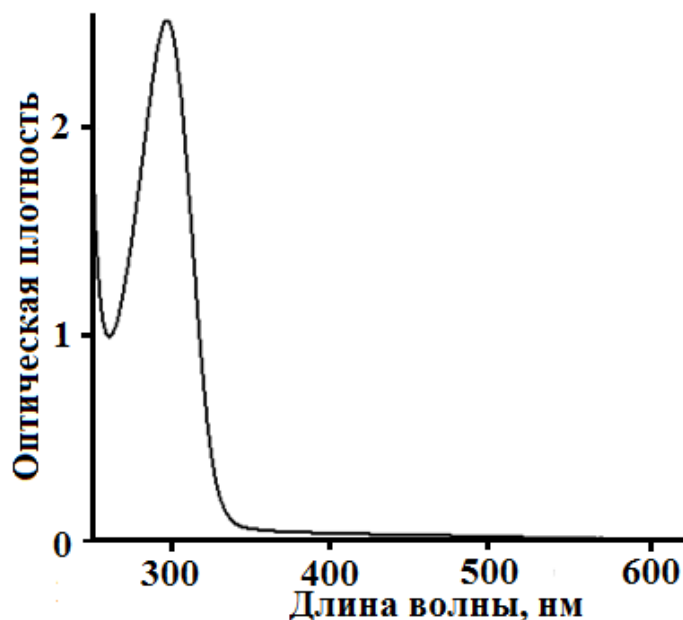


Рисунок 16 - Спектр поглощения водного раствора нитрата цинка (0,11 М)

На рис. 16 представлен спектр поглощения водного раствора нитрата цинка. Под действием УФ излучения, наблюдается поглощение света нитрат-анионами  $\text{NO}_3^-$ , имеющими интенсивную полосу поглощения с максимумом около 305 нм (рис. 16). Поглощение света сопровождается разложением этих анионов и выделением химически активного кислорода:



или



Продукты фоторазложения анионов  $\text{NO}_3^-$ , могут, в свою очередь, участвовать в разложении органических соединений.

Таким образом, при наличии в растворе CSB добавок нитратов процессы фоторазложения красителя протекают по двум различным механизмам: 1) прямое взаимодействие молекул красителя с УФ излучением; 2) окисление красителя химически активным кислородом, выделяющимся при фотохимическом разложении нитратов.

Ясно, что роль каждого из этих процессов зависит как от химического состава раствора (концентрации нитратов металлов и органических веществ) и

температуры, так и от характеристик светового излучения (интенсивность и спектральный состав излучения).

Для расчета кинетических зависимостей фоторазложения красителя можно использовать изменение интенсивности поглощения на длине волны, соответствующей максимуму полосы поглощения CSB ( $\lambda_{\max} = 618$  нм). Принимая значение оптической плотности раствора красителя на этой длине волны за единицу, на основании измеренных спектров поглощения растворов можно построить зависимость изменения относительной концентрации красителя от продолжительности УФ облучения.

Рис. 17 иллюстрирует характер изменения спектральных свойств раствора CSB при УФ облучении. С увеличением продолжительности облучения раствора интенсивность полосы поглощения красителя в видимой части спектра постепенно уменьшается.

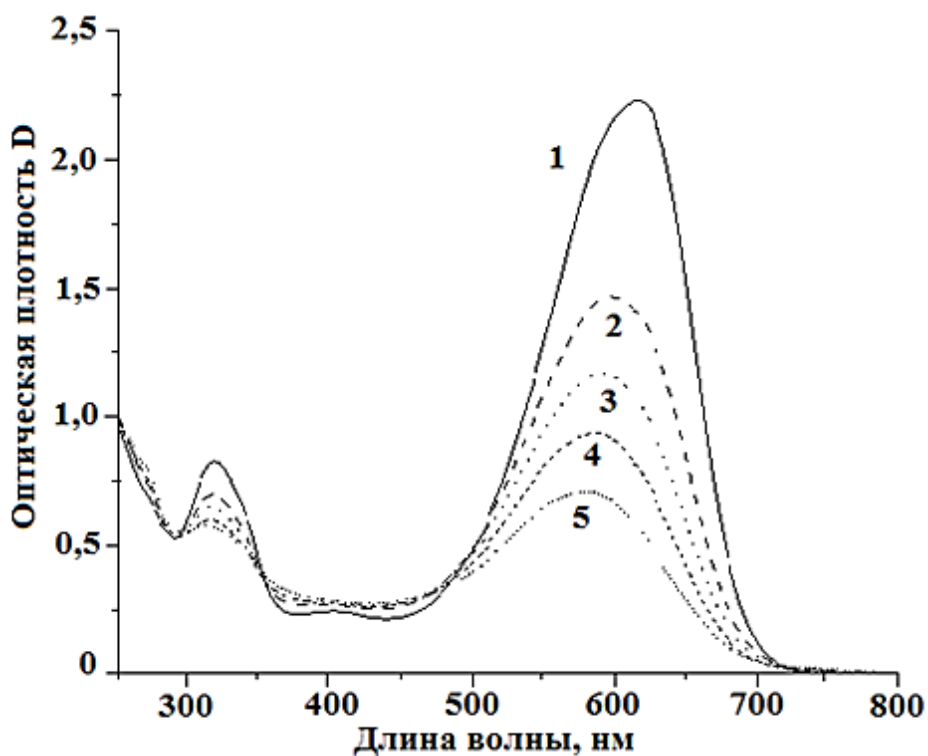


Рисунок 17 – Характер изменения спектральных свойств раствора CSB ( $4,3 \cdot 10^{-5}$  М). Продолжительность облучения: исходный раствор (кривая 1); 15 минут (кривая 2); 30 минут (кривая 3); 45 минут (кривая 4); 60 минут (кривая 5).

Рис. 18 иллюстрирует влияние добавки нитрата цинка на процесс фоторазложения красителя CSB в водном растворе. Фотографии (Рис.18 а,б) иллюстрируют характер изменения внешнего вида водных растворов CSB под действием излучения ртутной лампы. Видно, что при облучении растворов, не содержащих нитраты металлов, обесцвечивание не наблюдается. Аналогичная фотообработка растворов, содержащих нитраты металлов, приводит к резкому изменению их цвета до прозрачного со слабым серым оттенком. Фотографии показывают также, что растворы, подвергшиеся световому воздействию,

изменяя свой цвет, сохраняют однородность и прозрачность, что говорит об отсутствии в них каких-либо крупных неоднородностей.

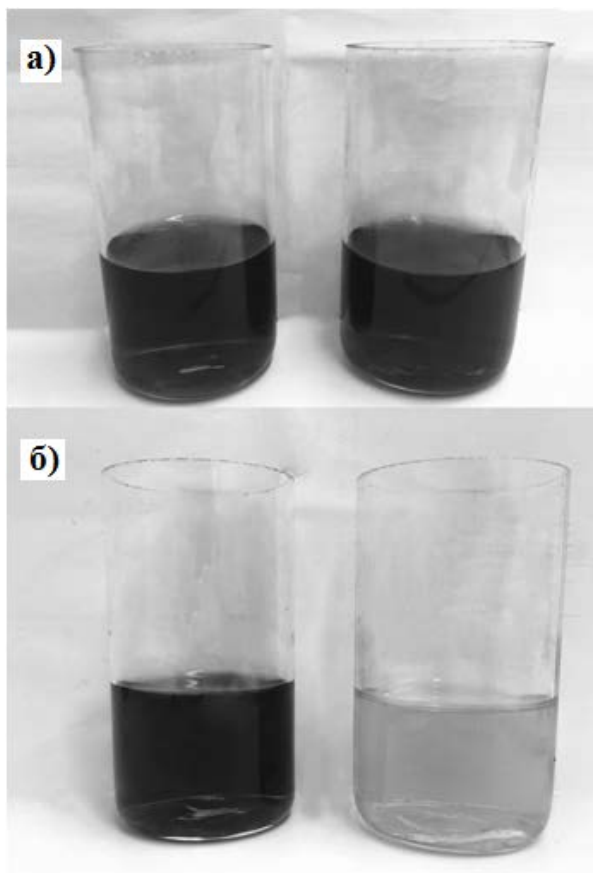


Рисунок 18 – а) Фотография раствора CSB без добавок нитратов металлов (слева) и раствора CSB, содержащего нитрат цинка (0,11 М) (справа) до облучения. Концентрация CSB в обоих растворах  $8,6 \cdot 10^{-6}$  М. б) Фотография раствора CSB без добавок нитратов металлов (слева) и раствора CSB, содержащего нитрат цинка (0,11 М) (справа) после облучения ртутной лампой высокого давления в течение 10 минут.

Наиболее простая формулировка основного закона фотохимической кинетики разложения органического красителя может быть выражена уравнением:

$$-\frac{\partial c}{c} \frac{1}{\partial t} = K \frac{I}{h\nu}, \quad (8)$$

где  $I$  – интенсивность падающего света;  $h\nu$  – энергия фотона;  $C$  – концентрация молекул красителя;  $K$  – фоточувствительность данной системы [6, с. 101]. При использовании в эксперименте стабильного источника излучения значение  $I/h\nu$  в правой части уравнения (8) является постоянным. При неизменности величин  $K$  и  $I/h\nu$  концентрация красителя в ходе фотохимической реакции изменяется экспоненциально.

В этом случае зависимость концентрации красителя в растворе без добавок от продолжительности облучения описывается уравнением фотохимической реакции первого порядка:

$$C = C_0 e^{-kt}, \quad (9)$$

где  $C_0$  и  $C$  – исходная и текущая концентрации красителя;  $t$  – время облучения и  $k$  – константа скорости фотохимической реакции. На рис. 19 приведены кинетические зависимости разложения диазокрасителя *Chicago Blue Sky* в водном растворе без добавок (кривая 1) и в водном растворе нитрата цинка (кривая 2). Рисунок иллюстрирует значительное ускорение процесса разложения красителя в присутствии в растворе нитрата металла.

При использовании уравнения (8) предполагается, что процесс разложения красителя с определенной вероятностью происходит при поглощении его молекулой фотона. Присутствие в растворе дополнительных веществ и поглощение света продуктами фоторазложения красителя существенно усложняют кинетику процесса. Поэтому уравнение вида (8) может применяться лишь для формального описания экспериментальных результатов.

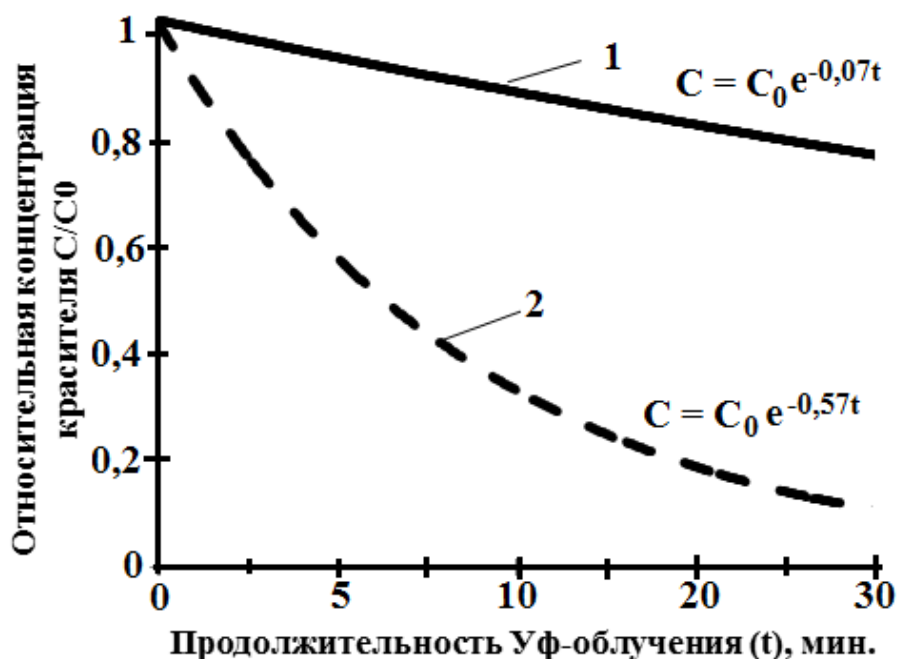


Рисунок 19 – Кинетические зависимости разложения диазокрасителя в водном растворе без добавок (кривая 1) и в водном растворе нитрата цинка (0,11М) (кривая 2)

### Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При

выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки. При работе с ртутной лампой высокого давления ДРТ-240 необходимо использовать защитные очки, предохраняющие глаза от вредного для глаз воздействия излучения лампы.

### **Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы**

1. Вода дистиллированная;
2. Цинк азотнокислый шестиводный ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ );
3. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w=1300000$ );
4. Краситель органический Chicago Sky Blue 6B.

### **Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы**

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Мешалка магнитная с якорем;
5. Лампа ртутная ДРТ-240;

### **Этапы выполнения лабораторной работы**

1. На первом этапе выполнения работы осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитратов цинка и CSB. Для этого заданные количества каждого порошкообразного материала взвешиваются на аналитических весах, и каждая навеска растворяется в 25 мл дистиллированной воде при перемешивании с помощью магнитной мешалки до образования однородных растворов, лишенных каких-либо включений.
2. На втором этапе работы производят смешение растворов в заданном соотношении, используя магнитную мешалку. Общий объем полученной жидкой смеси составляет 50 мл.
3. В кварцевую кювету толщиной 10 мм наливают часть полученного смешанного раствора и производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
4. Кювету с раствором, содержащем краситель и нитрат цинка устанавливают на расстоянии 25 см от лампы ДРТ -240 и включают лампу. Продолжительность одной стадии облучения составляет 5 мин.
5. После завершения процесса фотообработки производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.



6. Процесс фотообработки повторяют не менее 5 раз. После каждой стадии облучения производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
7. На основании полученных экспериментальных данных по постепенному изменению спектра поглощения красителя при увеличении продолжительности УФ облучения рассчитывают кинетические зависимости фоторазложения красителя в воде и в растворе, содержащем нитрат цинка.
8. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализ экспериментальных данных и выводов.

### **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений спектров поглощения растворов и вычислений кинетических зависимостей разложения диазокрасителя в воде и в водном растворе, содержащем нитрат цинка;
- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Как влияет интенсивность внешнего излучения на скорость фоторазложения красителя?
- 2) Влияют ли процессы межмолекулярного взаимодействия молекул красителя на спектральные свойства его растворов?
- 3) Как влияет присутствие в растворе ионов переходных металлов на спектральные свойства растворов красителя Chicago Blue Sky?
- 4) Как изменяется цвет раствора в процессе разложения красителя Chicago Sky Blue 6B?
- 5) Как скорость фоторазложения красителя зависит от концентрации нитрата цинка в растворе?

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

### Исследование спектральной зависимости процессов фотохимического разложения органических красителей в водных растворах

**Цель работы:** Обучение учащихся навыкам исследования спектральной зависимости фотохимических процессов в жидких средах.

**Общая продолжительность выполнения лабораторной работы:** 8 часов.

#### Краткие теоретические сведения

Фотохимические процессы широко распространены в природе и играют важнейшую роль в человеческой жизнедеятельности. Различные фотохимические процессы широко используются и в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине и других сферах. Поэтому важным является исследование механизмов фотохимических процессов и поиск путей повышения их эффективности.

Спектральные зависимости фотохимических процессов важны как с точки зрения фундаментальных знаний для понимания их физических механизмов, так и для практических целей выбора оптимального источника светового излучения.

На практике во многих случаях внешнее излучение не является монохроматическим - солнечный свет в природных фотохимических процессах или излучение осветительных приборов, например различных ламп. Поэтому при изучении воздействия на материал светового излучения выбранного спектрального диапазона используются светофильтры, выделяющие излучение этого диапазона из всего излучения, создаваемого немонахроматическим источником.

В данной лабораторной работе в качестве источника света используется ртутная лампа высокого давления ДРТ-240, спектр излучения которой приведен на рис. 14. Для выделения излучения различных участков спектра в лабораторной работе применяются светофильтры УФС1 и ФС1.

На рис. 20 представлены спектры пропускания светофильтров УФС1 и ФС-1 в диапазоне 200 - 800 нм.

Светофильтр УФС-1 обладает спектральными областями прозрачности в диапазоне длин волн 230 - 400 нм и 650 - 800 нм. Сопоставление спектра пропускания этого светофильтра со спектром излучения ртутной лампы (рис. 14) показывает, что световое воздействие на исследуемый образец будет оказывать излучение с длинами волн 230 - 400 нм.

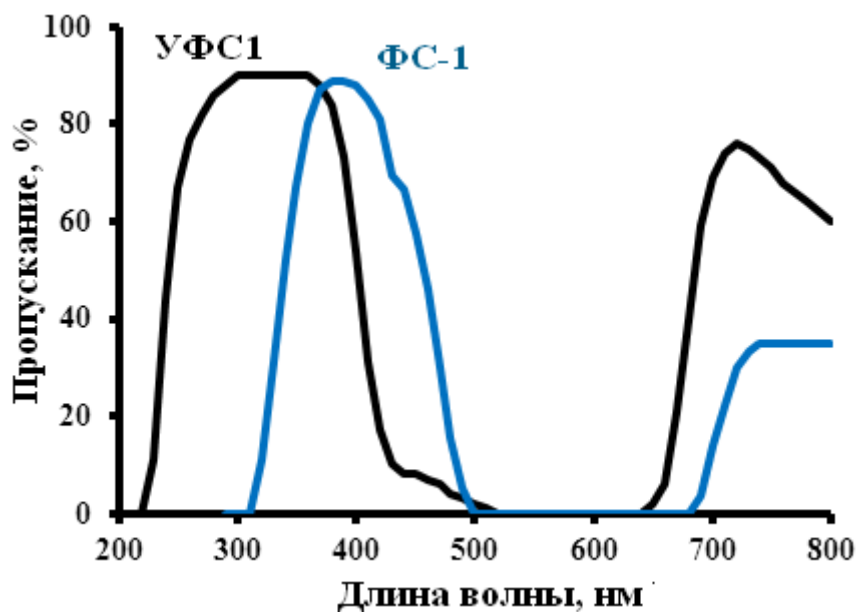


Рисунок 20 – Спектры пропускания светофильтров УФС1 и ФС1

Светофильтр ФС1 обладает областями прозрачности, расположенными в более длинноволновыми, по сравнению со светофильтром УФС1, областями спектра. Спектральный диапазон прозрачности этого светофильтра составляет 310 – 490 нм. Сопоставление рис. 20 с данными рис. 14 показывает, что при использовании светофильтра ФС1 на исследуемый образец будет оказывать воздействие излучение лампы всего этого спектрального диапазона.

Существует значительное различие в воздействии на раствор, содержащий краситель и нитрат цинка, излучения ртутной лампы без использования светофильтров и с их применением. Без использования светофильтров происходит поглощение света как молекулами красителя (полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 325$  нм и  $\lambda_{\max} = 618$  нм (рис. 15)), так и нитрат анионами (полоса поглощения с  $\lambda_{\max} = 305$  нм (рис.16)).

При применении светофильтра УФС1 на раствор воздействует излучение только УФ диапазона (рис. 20). Это излучение частично поглощается нитрат анионами (рис. 16) и молекулами красителя (полоса поглощения с  $\lambda_{\max} = 325$  нм) (рис. 15). При этом излучение видимого диапазона поглощается светофильтром.

Светофильтр ФС1 поглощает наиболее коротковолновое излучение ртутной лампы и свет видимого диапазона (рис. 20). Сопоставление спектров излучения ртутной лампы (рис. 14), спектра пропускания светофильтра ФС1 (рис. 20) и спектров поглощения растворов CSB (рис. 15) и нитрата цинка (рис. 16) показывает, что фотовозбуждение молекул красителя при использовании светофильтра ФС1 может происходить только путем поглощения света в полосе поглощения с  $\lambda_{\max} = 305$  нм (рис. 15). Таким образом, при использовании этого светофильтра не протекают фотохимические процессы, связанные с разложением нитрат анионов.

## **Требования техники безопасности (ТБ) при выполнении лабораторной работы:**

Перед выполнением работы, учащиеся проходят краткий устный инструктаж по правилам ТБ при выполнении лабораторной работы. При выполнении лабораторной работы учащиеся используют лабораторные халаты, защитные очки и перчатки. При работе с ртутной лампой высокого давления ДРТ-240 необходимо использовать защитные очки, предохраняющие глаза от вредного для глаз воздействия излучения лампы.

## **Материалы, используемые для выполнения лабораторной работы**

1. Вода дистиллированная;
2. Цинк азотнокислый шестиводный ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ );
3. Поливинилпирролидон высокомолекулярный ( $M_w=1300000$ );
4. Краситель органический Chicago Sky Blue 6B.

## **Лабораторное оборудование, используемое при выполнении лабораторной работы**

1. Посуда химическая (стаканы, мерные цилиндры, колбы);
2. Спектрофотометр Perkin-Elmer LS 50B;
3. Весы аналитические;
4. Мешалка магнитная с якорем;
5. Лампа ртутная ДРТ-240;
6. Набор светофильтров.

## **Этапы выполнения лабораторной работы**

1. На первом этапе выполнения работы осуществляется изготовление растворов исходных компонентов: водных растворов нитратов цинка и CSB. Для этого заданные количества каждого порошкообразного материала взвешиваются на аналитических весах, и каждая навеска растворяется в 25 мл дистиллированной воде при перемешивании с помощью магнитной мешалки.
2. На втором этапе работы производят смешение растворов в заданном соотношении, используя магнитную мешалку. Общий объем полученной жидкой смеси составляет 50 мл.
3. В кварцевую кювету толщиной 10 мм наливают часть полученного смешанного раствора и производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS.
4. Кювету с раствором, содержащем краситель и нитрат цинка устанавливают на расстоянии 25 см от лампы ДРТ - 240 и закрепляют в держателе светофильтр УФС1. Светофильтр должен полностью закрывать кювету с раствором от излучения лампы.

5. Включают лампу. Продолжительность одной стадии облучения составляет 5 мин.
6. Процесс фотообработки повторяют не менее 5 раз. После каждой стадии облучения производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
7. В кварцевую кювету толщиной 10 мм наливают часть полученного смешанного раствора и производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS.
8. Кювету с раствором, содержащем краситель и нитрат цинка устанавливают на расстоянии 25 см от лампы ДРТ -240 и закрепляют в держателе светофильтр ФС1. Светофильтр должен полностью закрывать кювету с раствором от излучения лампы.
9. Включают лампу. Продолжительность одной стадии облучения составляет 5 мин.
10. Процесс фотообработки повторяют не менее 5 раз. После каждой стадии облучения производят измерения спектральных свойств образцов в диапазоне 300-800 нм на спектрофотометре Perkin-Elmer LS 50B.
11. На основании полученных экспериментальных данных по постепенному изменению спектра поглощения красителя при увеличении продолжительности УФ облучения рассчитывают кинетические зависимости фоторазложения красителя в воде и в растворе, содержащем нитрат цинка.
12. На завершающей стадии выполнения работы производят оформление отчета с приложением полученных спектральных данных, анализа экспериментальных данных и выводов.

### **Требования к содержанию отчета**

Результаты выполнения лабораторной работы представляются преподавателю в письменном виде.

Отчет должен содержать:

- 1) Титульный лист с указанием названия лабораторной работы; ФИО обучающегося; ФИО преподавателя; дату выполнения лабораторной работы.
- 2) Цель работы;
- 3) Краткие теоретические сведения;
- 4) Сведения об используемых в работе материалах, приборах и лабораторном оборудовании;
- 5) Результаты измерений спектров поглощения растворов и вычислений кинетических зависимостей разложения диазокрасителя;

- 6) Графическое представление результатов;
- 7) Выводы.

### **Контрольные вопросы**

- 1) Почему эффективность фоторазложения красителя зависит от типа используемого светофильтра?
- 2) Может ли применение светофильтра ускорить процесс фоторазложения красителя?
- 3) Зачем нужно знать спектральную зависимость эффективности фоторазложения красителя?
- 4) Может ли спектральная зависимость эффективности фоторазложения красителя измениться при введении в раствор каких-либо добавок?
- 5) Зависит ли спектральная зависимость фоторазложения красителя от спектра излучения источника света?

## Рекомендуемая литература

1. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В. Жидкостные методы получения оптических наноматериалов. Учебное пособие. - Изд-во университета ИТМО, СПб, 2018, 84 с.
2. Никоноров Н.В. Оптическое материаловедение: методы исследования оптических материалов. [Электронный ресурс] / Н.В. Никоноров, В.А. Асеев, А.М. Ефимов, С.Н. Жуков. — Электрон. Дан. — СПб.: НИУ ИТМО, 2008. — 158 с. — Режим доступа: <http://e.lanbook.com/book/40783> — Загл. с экрана.
3. Михайлов М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов. - СПб,: Изд-во Политехн. ун-та 2012. 259 с.
4. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учебное пособие. Под ред. Шиловой О.А., 2013, «Лань», СПб, 304 с.
5. Аксенов Д.И., Мочалов А.А., Перфилов С.А., Файков П.П., Жариков Е.В. Синтез стехиометрического нанопорошка иттрий-алюминиевого граната полимерно-инкапсуляционным золь-гель методом. - Успехи в химии и химической технологии, 2016, т. XXX, №7, с. 8-10.
6. Теренин А.Н. Фотохимия красителей и родственных органических соединений. М., «Наука», 1967, с. 101.
7. Химия синтетических красителей. Под ред. К. Венкатарана, т.3, «Химия», Л., 1974, 464 с.
8. Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N., Spectroscopic studies of the Intermolecular Interactions of a Bis-Azo Dye, Direct Blue 1, on Di and Trimerization in Aqueous Solution and in Cellulose.- Journal of Physical Chemistry B, 2004, v.108, p.13786-13735.
9. Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Истомина О.В., Колобкова Е.В. Фотолиз диазокрасителя в водных растворах нитратов металлов. - Оптика и спектроскопия, 2018, Т.124(4). С. 472-476.
10. Warneck P., Wurzinger C., Product quantum yields for the 305-nm photodecomposition of nitrate in aqueous solution.- Journal of Physical Chemistry, 1988, v.52, p. 6278-6283.
11. Minero C., Chiron S., Falletti G., Maurino V., Pelizzetti E., Ajassa R., Carlotti M.E., Vione D. Photochemical processes involving nitrite in surface water samples.- Aquatic Sciences, 2007, v.69(1), p.71-85.
12. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: Методические указания. -М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. -91 с.

**Миссия Университета ИТМО** – открывать возможности для гармоничного развития конкурентоспособной личности и вдохновлять на решение глобальных задач.

---



Евстропьев Сергей Константинович,  
Никоноров Николай Валентинович

**Жидкостные методы синтеза оптических материалов и  
фотохимические процессы в растворах**

**Учебно-методические пособие по выполнению лабораторных работ**

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ №

Тираж

50

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел

Университета ИТМО

197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49