

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

(наименование)

22.04.01 Материаловедение и технологии материалов

(код и наименование направления подготовки)

Инжиниринг перспективных материалов и диагностика поведения материалов в изделиях

(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Композиционные материалы на основе оксида цинка и  
полидиметилсилоксана для фотокаталитической очистки  
сточных вод

Студент

Е.Г. Акимов

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

к.т.н., доцент М.Н. Тюрков

(учёная степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.М. Соснин

(учёная степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 Полидиметилсилоксан(ПДМС), методы получения композиционного материала на основе ПДМС и наночастицы оксида цинка .....	5
1.1 Полидиметилсилоксан(ПДМС).....	5
1.2 Полидиметилсилоксан применяется для очистки нефтяных разливов в морской среде.....	5
1.3 Микрожидкостное фотокаталитическое устройство, использующее PDMS / TiO <sub>2</sub> нанокompозит.....	8
1.4 Прозрачный материал на основе полидиметилсилоксана с покрытием ZnO для фотокаталитической очистки .....	14
1.5 Нанокompозиты TiO <sub>2</sub> / PDMS для использования на самоочищающихся поверхностях. ....	16
1.6 Характеристика наночастиц и способов их получения .....	20
1.7 Способы получения осадков оксида цинка.....	23
1.8 Собственные точечные дефекты в оксиде цинка .....	24
1.9 Применение оксида цинка .....	26
Глава 2. Методика исследования.....	29
2.1 Вискозиметр DV2T .....	29
2.2 Атомно-силовая микроскопия.....	31
2.3 Флуориметр Shimadzu RF-6000.....	34
2.4 Электронно-микроскопический метод исследования.....	36
Глава 3 Результаты.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	53
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	54

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность работы

Высокотоксичные органические вещества II и III классов опасности, которые содержатся в сточных водах химических предприятий, характеризуются низкими показателями предельно-допустимых концентраций. Их значения достигают порядка 0,001-0,050 мг/л. Известные методы не позволяют добиваться очистки от токсичных органических веществ до нормативных требований. Даже после нескольких этапов очистки (механическая, сорбционная, химическая,) концентрация загрязнений составляет от 10 до 100 ПДК. Решение задачи доведения концентрации токсичных веществ до ПДК и ниже осуществляется путем использования методов доочистки, большинство из которых основано на химическом окислении органических веществ до нетоксичных летучих компонентов (углекислого газа, воды, азота и т.д.). В ряду окислительных методов доочистки фотокатализ занимает важное место благодаря своей высокой эффективности и экологичности. Он основан на взаимодействии квантов света и полупроводниковых наноматериалов (фотокатализаторов), в ходе которого образуются активные радикалы, инициирующие реакцию химического окисления токсичных органических веществ. Использование фотокатализаторов особой структуры и химического состава позволяет осуществлять очистку воды под действием видимого света. Активность фотокатализатора увеличивается с уменьшением среднего размера его частиц. Порошковые наноразмерные фотокатализаторы, такие как оксид марганца, диоксид титана, оксид цинка диспергируются в загрязненной воде, облучаются светом, после чего удаляются из очищенной воды путем мембранной сепарации. Мембранная фильтрация воды через поры, размер которых не превышает нескольких десятков нанометров, отличается низкой производительностью, что недопустимо в производственных условиях. Было принято разработать материал, который будет разлагать фенольный

загрязнитель, так как он является одним из токсичных веществ в сточных водах. Композиционный материал на основе полидиметилсилоксана и оксида цинка отвечает данным требованиям. Поместив материал в воду и подвергнув её ультрафиолетовому облучению, тем самым проведя очистку, его можно будет извлекать из воды, просушить и повторно использовать. Это позволит убрать мембранные фильтры с водоочистительных сооружений, которые очень дорого обходятся для производства. Поэтому получение и исследование композитных материалов на основе оксида цинка представляет большой интерес, так как оксид цинка является одним из лучших катализаторов.

# Глава 1 Полидиметилсилоксан(ПДМС), методы получения композиционного материала на основе ПДМС и наночастицы оксида цинка

## 1.1 Полидиметилсилоксан(ПДМС)

Полидиметилсилоксан представляет собой вязкое вещество, которое находится в жидком состоянии не имеющие запаха. Представляет собой бесцветную жидкость, является не токсичным веществом. Полидиметилсилоксан имеет длинную цепочку в химической структуре, и при изменении температуры меняет свою длину(рис.1).

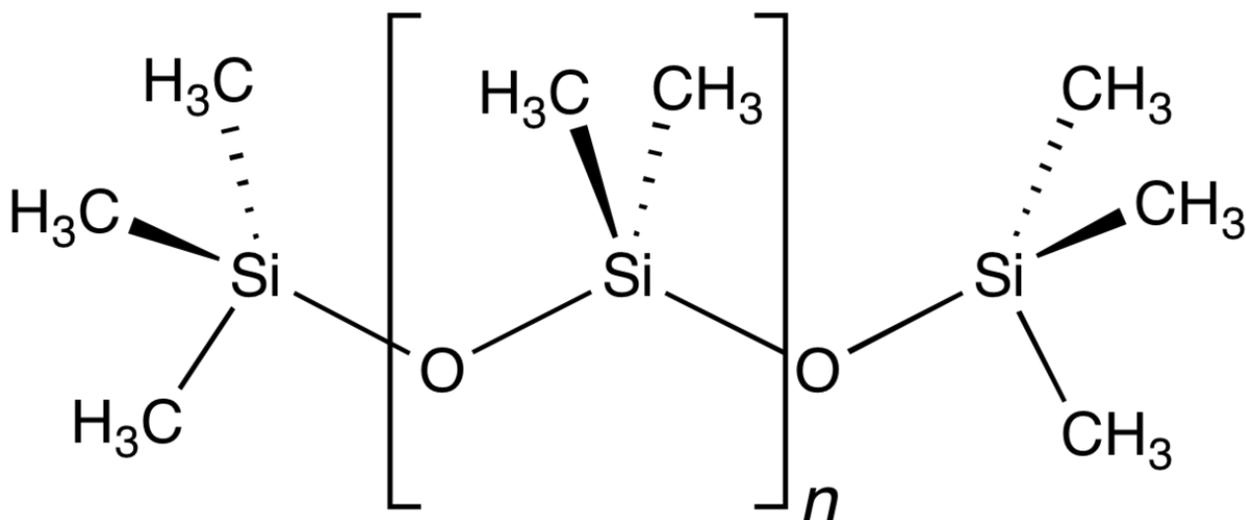


Рисунок 1 – Структурная формула полидиметилсилоксан

1.2 Полидиметилсилоксан применяется для очистки нефтяных разливов в морской среде

Методы, используемые в настоящее время для очистки масла в воде, делятся на следующие категории: сбор масла с поверхности воды, смешивание масла с водой с использованием диспергаторов, что способствует естественному улучшению качества и сжиганию разливов нефти на месте. Сбор нефти с использованием материалов с гидрофобными и

олеофильными свойствами часто предпочтительны, потому что это позволяет правильно утилизировать масла и не вызывает вторичного загрязнения. Примером этого может служить использование сетки, созданной на основе гидрофобного и олеофильного материала для собирания нефти с поверхности воды. Также стало возможным создание пористых материалы размером с микрометр, обладающих превосходной супергидрофобностью. Полученные поверхностные материалы успешно могут использоваться для отделения и абсорбции масел или органических веществ, растворённых в воде. В литературных источниках сообщается об исследовании Цван, который с помощью смачивающей мембраны из нанопроволоки проводил избирательное поглощение нефти из воды. Подобное избирательное поглощение проводилось также с использованием супергидрофобных нанопористых материалов на основе поливинилбензола. Данный процесс характеризуется отличной селективностью абсорбционной способности и высокой кинетикой поглощения. Эти материалы обладают большими преимуществами по сравнению с традиционными абсорбирующими материалы, изготовленными на основе активированного угля. Это позволяет успешно бороться с загрязнением воды в глобальном масштабе в результате разлива нефти и различных промышленных органических загрязнителей. Разработаны также эффективные абсорбирующие материалы для отделения и удаления масел и органических загрязнителей из воды, таких как кремнеземы[9], органические и неорганических гидриды [10] на основе различных полимеров и смол, [11], а также углеродные нанотрубки, [12], [14]

Данные исследования имеют большое значение при решении экологических проблем. Абсорбирующие материалы возможно регенерировать и эффективно использовать для нового проведения процессов поглощения. Процессы синтеза абсорбирующих материалов необходимо проводить и использовать в больших масштабах. Следовательно, по-прежнему существует острая необходимость в экономически эффективных

материалах со значительной поглощающей способностью и стабильной производительностью. 6000-летний процесс, используемый в истории человечества, происходит, когда жидкий материал наливают в пустотелую полость желаемой формы, которая впоследствии затвердевает[17]. Литье часто используется для изготовления таких форм, которые затем сложно или неэкономично реализовать с использованием других методов. Можно продемонстрировать простой шаблонный метод для разработки эффективного абсорбирующего материала для селективного разделения масла и воды. Как коммерчески доступный кубик сахара, так и сахар ручной работы в качестве шаблонов, то есть форм, которые легко удаляются через погружение в воду, как показано в работах [19,20]. Этот аспект является наиболее важным в процессе экологичного производства. Кроме того, широко используется полидиметилсилоксан (ПДМС), который является инертным, нетоксичным, негорючим и очень гибким, используется в качестве губчатого материала в предлагаемом способе. Губка из шаблонов сахара не требует сложных процессов синтеза или оборудования и может быть использована для селективного поглощения масла из-за сочетания как гидрофобных, так и олеофильных свойств. Кроме того, губка PDMS может быть упруго деформирована в любую форму и сжата многократно в воздухе или жидкости без разрушения. Следовательно, абсорбированные масла, а также органические растворители можно легко удалить и использовать, просто сжимая губку PDMS, обеспечение отличной утилизации. Кроме того, поглощение емкостью губки PDMS может быть оптимизировано путем объединения различных частиц сахара в шаблоне. Поэтому мы полагаем, что губка PDMS может быть потенциально важной в устранение химических аварий и удаление органических загрязнителей из воды.

### 1.3 Микрожидкостное фотокаталитическое устройство, использующее PDMS / TiO<sub>2</sub> нанокompозит

Фотокаталитическая активность является важной характеристикой в нескольких материалах, так как она является основой огромного числа применений в том числе, например, расщепление воды для производства водорода, электрохромные устройства, датчики, антибактериальные поверхности, электрохимические солнечные элементы, самоочищающиеся покрытия и разрушение или окисление органических загрязнителей [1–4].

В частности, деградация органических загрязнителей, выбрасываемых из различных источников создаёт серьёзную экологическую проблему, поскольку их деградация часто происходит медленно, а традиционные методы лечения в основном неэффективны и не совместимы с окружающей средой [5].

Более ранние исследования [6] показали, что перенос электронов между красителями и наноразмерными частицами полупроводника происходит под видимым и УФ-излучением, и что красители могут быть разложены на более мелкие органические вещества и в конечном итоге полностью минерализуются в воду, углерод диоксид и другие неорганические ионы. Наноматериалы из широкополосного переходного металла-оксида полупроводники, такие как диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) и оксид цинка (ZnO) привлекают растущий интерес в последние десятилетия в связи с их уникальными свойствами, такими как высокая подвижность носителей и значительно низкая скорость рекомбинации заряда [7–9].

Когда полупроводниковый катализатор поглощает фотоны, которые имеют энергию, равную или превышающую энергию запрещенной зоны (3,2 эВ для TiO<sub>2</sub>), электронно-дырочные пары создаются и диссоциируют на свободные электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, которые могут впоследствии реагировать с органическими молекулами путем восстановления и окисления, и разложить их на безвредные конечные

продукты.  $\text{TiO}_2$  является наиболее широко используемым фотокатализатором из-за его хорошей активности, химической стабильности, коммерческой доступности и дешевизны. Наночастицы  $\text{TiO}_2$  (НЧ) имеют высокую удельную площадь поверхности, что позволяет увеличить скорость реакции [10]. Однако из-за нанометрового размера существует проблема отделения и извлечения фотокатализатора из реакционной среды. Альтернативный метод опирается на иммобилизацию порошка  $\text{TiO}_2$  на инертном и подходящем субстрате [11,12].

Полидиметилсилоксан (ПДМС) является наиболее популярным материалом для микросистемной технологии, благодаря своим привлекательным физико-химическим свойствам: эластичность, оптическая прозрачность, гибкая поверхность, низкая проницаемость для воды из-за высокой проницаемости кислорода и высокие диэлектрические свойства. Кроме того, его низкая стоимость и разработка надежных методов массовой репликации привлекла значительные интересы, особенно в применении одноразовых микрофлюидных устройств [13–16].

До настоящего времени было предложено несколько примеров микрофлюидных устройств для фотокаталитической деградации, и все они основаны на жестких субстратах [17,18]. Даже если интеграция ПДМС и наноструктур на основе оксидов металлов, таких как нанопроволоки  $\text{ZnO}$  или наночастиц  $\text{TiO}_2$ , была ранее продемонстрировано Nam и соавторами [19] и Ouyang et al.[20] нет сообщений о прямом внедрении оксида металла в поверхность PDMS для создания полностью PDMS устройства для фотокаталитического приложения.

В данной работе предложен метод введения фотокаталитической функциональности в мембраны ПДМС и их интеграции в микрофлюидное устройство. Путем включения полупроводниковых наночастиц с высокой запрещенной зоной ( $\text{TiO}_2$ ) в поверхность силикона. Наноккомпозит приводит к свойствам, связанным с гомогенным распределением наночастиц по

поверхности полимера. Экспериментальные измерения представлены, чтобы полностью понять химические, оптические и поверхностные свойства (смачиваемость) нанокомпозитных мембран. Были проведены эксперименты по фотокаталитической деградации красителя, проверена работоспособность микрофлюидных систем, изготовленных из развитого нанокомпозита. Метиленовый синий (МБ) был выбран в качестве модельного загрязнителя для определения фотокаталитической эффективности предложенного подхода. Это исследование дает подтверждение концепции, которая может предложить практическую раствор для фотокаталитической реакции с использованием полимерной микрофлюидики. Изготовление мембран PDMS. Для получения наночастиц TiO<sub>2</sub> дисперсия 0,1 г порошка TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) смешивали с 1 мл этанола и обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин. Пленку NP наносили на стеклянную подложку с помощью обычного нанесения покрытия погружением и последующей сушки на горячую пластину при 100 ° C в течение 10 мин. Форполимер и отвердитель PDMS (Sylgard 184, Dow Corning) смешивали вручную (соотношение в смеси 10: 1 по весу) и дегазировали 1 час. Смесь выливали на стеклянную подложку с покрытием TiO<sub>2</sub> и заправка ПДМС в сеть НП была получена воздушной эвакуацией в вакуумной камере при 50 мбар в течение 10 мин. Образцы были тогда сшиты при 80 ° C в течение 1 часа. Мембраны толщиной 1 мм были сняты и вручную нарезаны на кусочки размером 2 × 1 см<sup>2</sup>. Для изготовления микрожидкостных устройств, смесь PDMS была отлита в специальную форму с прямым микроканалом, соединенным с двумя стойками (в результате чего на входе и выходе скважин в реплике). Микрожидкостная крышка была собрана вручную. Подложка TiO<sub>2</sub> / PDMS, использующая связь «штамп и ручка» [16].

Вкратце, тонкий слой смеси PDMS вращали на кусочке стекла и затем выборочно переносят в микрожидкостный чип с использованием процесса штамповки. Затем чип был связан с подложкой TiO<sub>2</sub> / PDMS термической

обработкой при 80 ° C в течение 1 часа. Морфологические характеристики мембран TiO<sub>2</sub> / PDMS были выполнены методом полевой эмиссии сканирующего электрона микроскопия (FESEM, Zeiss Supra 40) (рис.2).

Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием Renishaw inVia Reflex. Микро-рамановский спектрофотометр с охлаждаемой ПЗС камера. Образцы возбуждались источником Ar-Kr-лазера (длина волны 514,5 нм), обеспечивая поток фотонов ниже 60 Вт / см<sup>2</sup>. Спектральное разрешение и время интегрирования составляли 3 см<sup>-1</sup> и 15 с,соответственно. Оптическое пропускание мембраны TiO<sub>2</sub> / PDMS измеряли на спектрофотометре PerkinElmer LAMBDA 35 на свету, диапазон длин волн 200–800 нм. Характеристики смачивания образцов оценивали при контакте измерение углов методом сидячей капли с ОСА

Прибор H200 (DataPhysic Instruments GmbH) в условиях окружающей среды. Разливали каплю D-воды объемом 1,5 л, и изображение капли на образце было получено с встроенной камеры. Профиль капли был извлечен и снабжен специальным программным обеспечением, которое возвращает значение угла контакта на интерфейс жидкость-твердое тело. Для каждого образца были распределены три капли в трех разных положениях на поверхности и среднее значение было получено из программного обеспечения.

Фотокаталитическую активность (рис.3) микрофлюидного устройства исследовали, заполняя микроканал метиленовой голубой водой. Раствор (6 × 10<sup>-5</sup> М) в УФ-освещении (60 мВт / см<sup>2</sup>, LC8 Lightningcure, Hamamatsu) и измерение спектра поглощения каждую минуту в устойчивом состоянии. Остаточную концентрацию МБ оценивали по интенсивности его пика оптического поглощения при 663 нм.

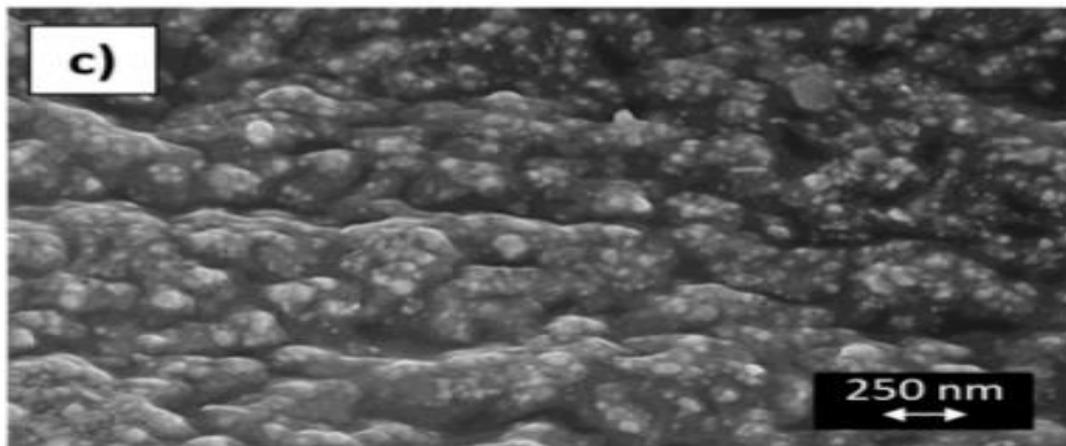
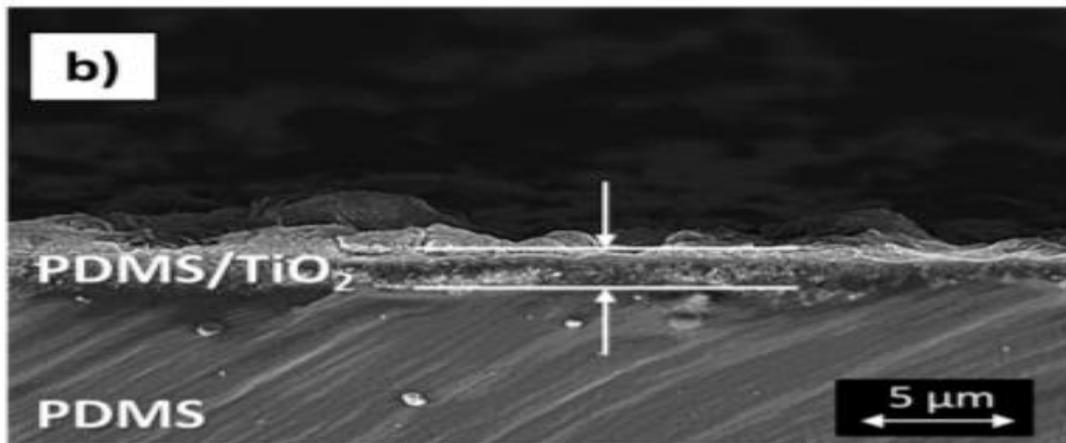
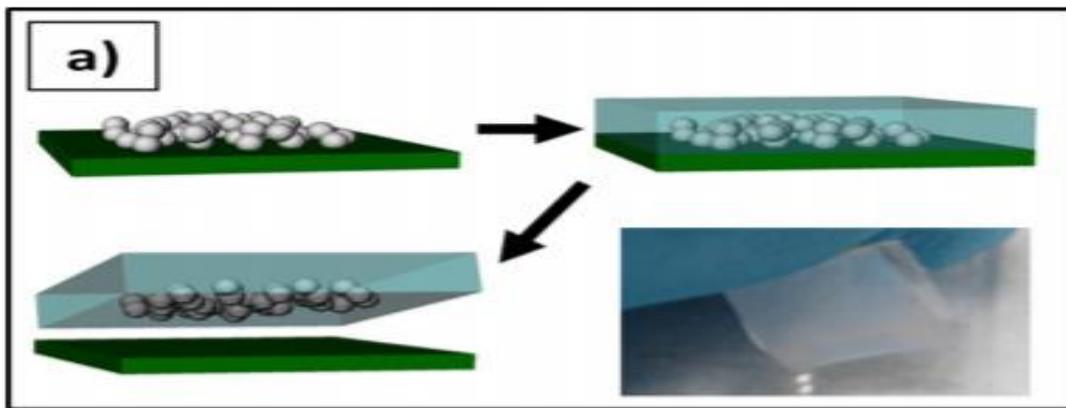


Рисунок 2- Методика создания композитного материала на основе полидиметилсилоксана и оксида титана

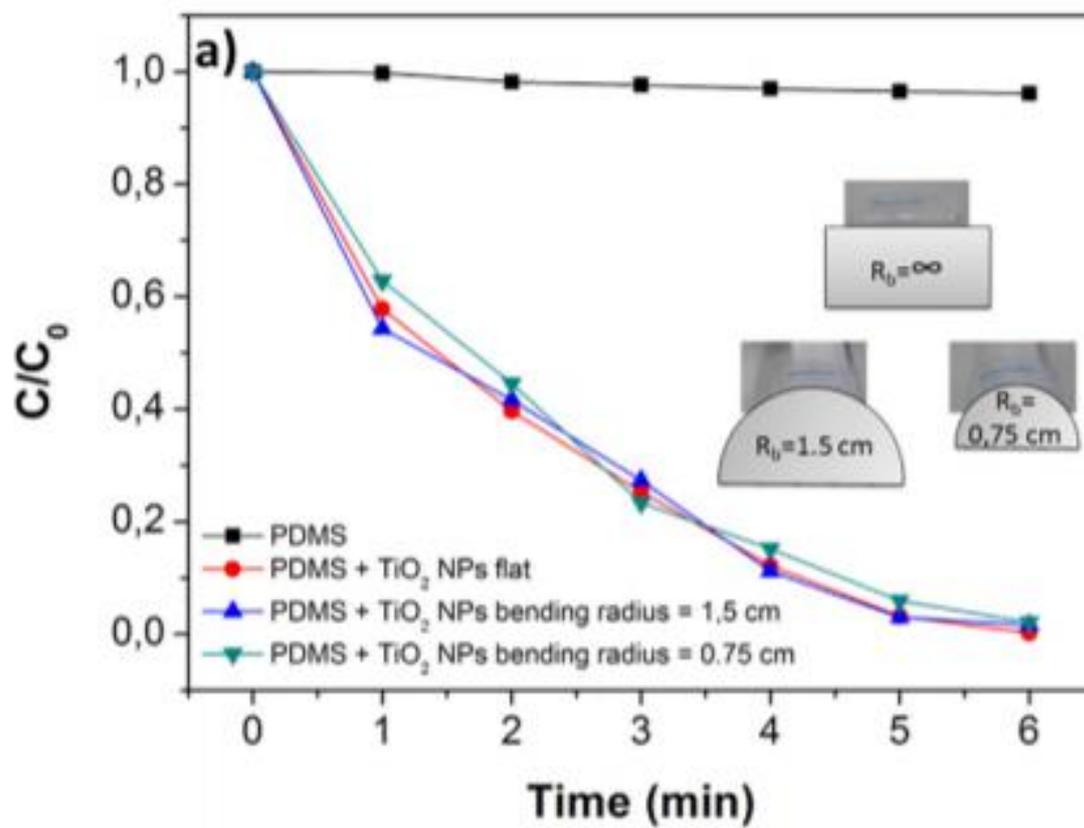


Рисунок 3- Фотокаталитическая активность композитов

#### 1.4 Прозрачный материал на основе полидиметилсилоксана с покрытием ZnO для фотокаталитической очистки

Загрязнение воды является серьезной проблемой, тесно связанной с промышленной деятельностью и широким использованием синтетических материалов во всем мире. Фенольные соединения относятся к числу химических веществ, вызывающих наибольшую обеспокоенность в этом отношении [1]. Фенол является важным промышленным химическим веществом, производимым в больших масштабах из нефти, и широко используется в качестве прекурсора для многих важных материалов [2]. В то же время Агентство по охране окружающей среды США (USEPA) и Европейский союз (ЕС) зачислили фенольные соединения в качестве загрязняющих веществ, вызывающих первостепенное значение, и было признано, что они токсичны, вызывая серьезные краткосрочные и долгосрочные последствия для людей и животных [3,4]. В частности, фенол и его пары вызывают коррозию глаз, кожи и дыхательных путей, могут вызывать системные отравления и вредно воздействовать на центральную нервную систему и сердце, вызывая дисритмию, судороги и кому. [2,5–7] Длительное или повторное воздействие вещества может оказывать вредное воздействие на печень и почки [8].

Среди методов очистки сточных вод от токсичных органических веществ фотокатализ является привлекательной технологией, которая, будучи экологически чистой, демонстрирует высокую эффективность в деградации различных органических загрязнителей [9], включая фенолы [10], [11], без образования токсичных побочных продуктов. В отличие от других современных процессов окисления (AOP) фотокатализ может использовать солнечный свет в качестве источника энергии, чтобы инициировать деградацию.

Фотокатализ основан на взаимодействии полупроводникового материала, фотонов и молекул загрязняющих веществ. Если энергия фотона больше ширины запрещенной зоны, электроны и дырки из валентной зоны переходят в зону проводимости, и тогда происходит химическое окисление органических молекул. Свойства полупроводниковых материалов, такие как химический состав, кристаллическая структура, размер частиц [12–14], состояние дефекта [15] - [17] и форма, влияют на зонную структуру. В настоящее время известно несколько фотокаталитических материалов, в том числе TiO<sub>2</sub> [18–20], ZrO<sub>2</sub> [21], CuO [22–26], SnO<sub>2</sub> [27] и другие. Многие из них имеют низкую токсичность, но широкую запрещенную зону (3,2–3,4 эВ), предотвращающую применение в видимом свете, что возможно, когда ширина запрещенной зоны ниже 3 эВ. Изготовление малотоксичных фотокатализаторов, активных в видимом свете, осуществляется путем легирования атомами металла [18] или модификации дефектных состояний [19].

Приведем описание производства фотокаталитического устройства, работающего в диапазоне VIS, построенного из частиц ZnO, нанесенных на поверхность полидиметилсилоксана (PDMS) в качестве носителя. Для достижения этого эффекта мы используем улучшенные фотокаталитические характеристики ZnO со специфической дислокационной структурой, полученной с помощью нашего оригинального и недавно запатентованного метода [32]. Такой модифицированный ZnO в виде порошка продемонстрировал высокую эффективность в деградации фенола под воздействием солнечного света, который содержал как ВИС, так и УФ-излучение [33]. В настоящей работе мы сравниваем эффективность композита ZnO / PDMS с эффективностью ZnO в виде суспензии частиц. Выбор материалов обусловлен несколькими важными критериями. Оксид цинка относится к фотокатализаторам с низкой токсичностью и может проявлять окислительную активность в видимом свете из-за определенной

дефектной структуры [12] - [14]. Кроме того, частицы ZnO проявляют выдающиеся антибактериальные свойства [24,25], которые должны защищать фотокаталитическое устройство от биообрастания. Композиты на основе PDMS привлекли повышенное внимание в последние годы [26], так как они могут быть эффективными при иммобилизации фотокатализаторов [27,28] и прозрачности как в УФ, так и в ВИС диапазонах.

1.5 Нанокompозиты TiO<sub>2</sub> / PDMS для использования на самоочищающихся поверхностях.

Наночастиц диоксида титана (TiO<sub>2</sub>) уделили особое внимание в нескольких областях материаловедения для обеспечения различных применений, таких как солнечные элементы, фотокатализ, фотоэлектрохимические применения и очистки воды и сточных вод [1], [2], [3], [4], [5]. Физико-химические свойства TiO<sub>2</sub> были изучены с целью получения удовлетворительных результатов. Покрытие стекол, зеркал или хирургических устройств тонкими пленками диоксида титана позволяет производить антиотуманные или самоочищающиеся материалы [6], [7]. Помимо стекол, существуют также самоочищающиеся покрытия для нанесения снаружи зданий. Использование этого материала уже стало реальностью в развитых странах. Цель аналогична самоочищающимся стеклам, то есть снизить затраты на техническое обслуживание.

В настоящее время разработка химических методов, пригодных для производства керамических порошков, привлекла внимание научного сообщества [8], [9], [10], [11], [12]. Среди многочисленных методов синтеза для получения TiO<sub>2</sub> гидротермальный метод с использованием микроволнового излучения обладает уникальными преимуществами равномерного, быстрого и объемного нагрева по сравнению с другими методами и эффективно используется для получения неорганических материалов [13], [14], [15], [16]. Кроме того, метод может значительно сократить время реакции и использование высоких температур, что приводит

к быстрой кристаллизации и упрощению процесса приготовления наночастиц [17].

Некоторыми материалами, наиболее широко используемыми в литературе в качестве армирующих материалов для нанокompозитов, являются наночастицы  $\text{TiO}_2$ , применяемые в промышленности в покрытиях и красках [18], и наночастицы  $\text{SiO}_2$ , которые могут придавать нанокompозитам большую механическую прочность или огнезащитные характеристики [19]. Одной из характеристик, которые следует учитывать при использовании неорганических зарядов в нанокompозитах, является пониженное химическое сродство между зарядами (гидрофильная природа) и полимером (преимущественно гидрофобные). Нанокompозиты, сформированные из различных полимерных матриц, армированных наночастицами  $\text{TiO}_2$ , были изучены для анализа фотокаталитической активности [20], [21], [22]; однако в литературе не обнаружено синтеза силиконовых нанокompозитов (PDMS) с наночастицами  $\text{TiO}_2$  с фотокаталитическими свойствами для применения в самоочищающихся поверхностях.

Силиконы с метильными группами являются гидрофобными и поэтому являются хорошими гидрофобизаторами [13]. Силиконы обладают высокой устойчивостью к разложению под воздействием ультрафиолетового излучения и устойчивы к нагреванию, как правило, от  $-45^\circ\text{C}$  до  $+145^\circ\text{C}$  [13], [24]. Этот полимер является химически инертным и устойчивым к разложению под действием тепла, воды или окислителей и характеризуется высокой долговечностью при сроке полезного использования не менее 10 лет и совместим со средствами для нанесения [24]. Кроме того, силиконы обладают высокой газопроницаемостью в тонких пленках, устойчивы к старению, солнечному свету, влажности и воздействию химических веществ и имеют низкую механическую прочность [25].

Эта работа была проведена в связи с преимуществами введения наночастиц в полимерные матрицы, представленные для использования в

самоочищающихся покрытиях. На первом этапе наночастицы ( $\text{TiO}_2$ ) были получены с помощью микроволнового гидротермального метода, чтобы уменьшить время и температуру обработки, затем методом простого перемешивания был синтезирован нанокомпозит (PDMS /  $\text{TiO}_2$ ) для дальнейшего применения при распылении. для получения тонкой пленки с фотокаталитическими и самоочищающимися свойствами.

## Экспериментальный метод

### 1) Материалы

В настоящем исследовании использовались следующие химические реагенты: изопропоксид титана IV (Aldrich,  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) в качестве реагента-предшественника титана, этиловый спирт (Vetec,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), ледяная уксусная кислота (Vetec,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) и серная кислота (Vetec,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), Материалы, использованные для получения нанокомпозитов, были следующими: поли (диметилсилоксан) (PDMS) (Dow Corning Ltd.), полимеризующий агент (Dow Corning Ltd.) и гексан (Dinâmica  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ).

### 2) Синтез наночастиц $\text{TiO}_2$

Синтез инициировали разбавлением 10 мл изопропоксида титана IV в 30 мл этанола при перемешивании в течение 5 минут при комнатной температуре. Затем по каплям добавляли 20 мл уксусной кислоты с последующим добавлением 1 мл серной кислоты при постоянном перемешивании в течение 20 минут [10]. Впоследствии полученный прозрачный раствор обрабатывали ультразвуком при  $60^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, что приводило к образованию молочно-коллоидного раствора, который переносили в автоклав с тефлоновым покрытием для гидротермальной обработки, облучаемый микроволновой печью (2,45 ГГц, максимальная мощность 800 Вт.) при  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 ч (скорость нагрева фиксирована на уровне  $25^\circ\text{C} / \text{мин}$ ). После охлаждения образовавшийся осадок центрифугировали и промывали дистиллированной водой и этанолом; эту

процедуру повторяли три раза для снижения кислотности раствора, а затем сушили при комнатной температуре. Образцы были охарактеризованы с помощью XRD и FEG-SEM.

### 3) Приготовление нанокompозита PDMS / TiO<sub>2</sub>

Нанокompозиты были получены простым смешиванием без какой-либо предварительной обработки материалов, используемых в качестве матрицы и загрузки. Полидиметилсилоксан (ПДМС) смешивали с полимеризующим агентом в соотношении 10: 1. Затем смесь разбавляли гексаном в соотношении 1: 2 (ПДМС: гексан) с последующей дисперсией наночастиц TiO<sub>2</sub> в пропорциях 0%, 0,5% и 1%; смесь распыляли на предметные стекла, предварительно очищенные коммерческим этанолом. В процессе распыления использовалась коммерческая аэрография, соединенная со статической системой осаждения, подобной той, которая использовалась Choonee et al. [26], но без возможности вращения основания. Затем нанокompозиты помещали в печь с циркуляцией воздуха на 30 мин при 60 ° C для полимеризации.

### 4) Разложение ультрафиолетовым излучением (УФ)

Для анализа фотокаталитической активности нанокompозитов образцы погружали в водный раствор метиленового синего в концентрации  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль / л на 48 часов и подвергали УФ-старению в течение 3 часов в реакторе с размерами  $h = 10$  см,  $l = 1$  м и  $w = 20$  см, с лампами UVC (254 нм  $\approx$  4,9 эВ) марки SuperNiko, модель ZG-30 T8. При промежуточных измерениях ультрафиолетовых лучей на длине волны 400–900 нм каждые 30 мин.

### 5) Охарактеризация композита

Наночастицы TiO<sub>2</sub> были охарактеризованы по их кристаллической фазе с помощью дифракции рентгеновских лучей, и измерения были выполнены на дифрактометре Shimadzu / XRD-7000, CuK $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,54$  Å), 40 кВ и 30 мА и  $2\theta$  от 5 ° до 80 °, а также их морфология. с помощью

электронного микроскопа высокого разрешения (FEG) диспергируют образцы в ацетоне и затем наносят на подложку из монокристаллического кремния. Для характеристики и изучения фотокаталитической активности нанокомпозитов (PDMS / TiO<sub>2</sub>) образцы подвергали воздействию УФ-излучения и характеризовали до и после разложения с помощью методов характеризации: УФ-видимая спектроскопия (модель UV-2550, Shimadzu), инфракрасная спектрофотометрия с преобразованием Фурье ( FTIR, модель IR-Prestige-21, Shimadzu, с использованием 32 сканов, разрешение 4 см<sup>-1</sup> и диапазон 2 см<sup>-1</sup>) и тест на смачиваемость (изображения были сняты камерой и сохранены с помощью программного обеспечения Pinnacle Studio 8, а затем угол контакта был получен с помощью программного обеспечения Stufens).

#### 1.6 Характеристика наночастиц и способов их получения

Наука начала развиваться, в таком направлении, как уменьшение частиц из-за того, что это будет носить новые особенности, если отобрать у большей части её субстанции. Размерность вещества от одного до ста нм называют наночастицами.

Наночастицы – это объекты, имеющие сферическую конфигурацию, которые имеют линейные размеры одного порядка величины, ещё если в частице имеются бесспорны порядок расположенных атомов или ионов, то такие наночастицы именуется нанокристаллитами [2].

Наноразмерные частицы это, те, которые не превышают размера в ста нанометров. Одно из свойств этих веществ можно выделить, как высокая удельная поверхность. Имеющие размеры менее ста нанометров частицы, вносят значительный вклад в термодинамические характеристики поверхности, они имеют широкое использование, так как у них необычные физические и химические свойства.

Нанообъекты могут квалифицироваться по трём классам: одномерные объекты- вискеры, двумерные объекты- плёнки, трёхмерные частицы. Вискеры- это кристаллы нитевидного вида с размерами от 1 до 100 нм и

длины к диаметру  $>100$ . Они являются перспективными материалами и обладают комплексом уникальных свойств для кристаллических материалов. В основном, эти кристаллы имеют идеальное строение, которое не допускает пластической деформации. Данные кристаллы наиболее прочны, необычайно эластичны, коррозионно стойки. Они обладают кристаллографическими анизотропными свойствами. Способы получения наночастиц разделяем на две группы. Одна изучает и получает частицы: химическое и фотохимическое, а также радиационное восстановление. Вторая позволяет получать наноматериалы используя наночастицы. Это плазмохимические, механохимическое дробление, конденсация из фазы газа. Такое деление можно считать условным. Здесь мы наблюдаем некоторое своеобразие, то есть получение наночастиц укрупнением каких-либо атомов путём их объединения или измельчения (микродиспергирование, электродиспергирование). Одно характерно для получения данных частиц химическим методом, другое- для физических способов.

Методы испарения-кондесации - это получение порошкообразных веществ при фазовых переходах газ – жидкость- твёрдое вещество в газообразной среде или на поверхности охлаждения. Смысл данного способа имеет следующую трактовку: изначально в результате интенсивного нагревания вещество испаряется, а через некоторое время происходит его быстрое охлаждение. Нагревать вещества, подвергаемые испарению, можно различными методами [3].

Вакуум–сублимация получения наноразмерных материалов происходит в три этапа. Первый - приготовление раствора изначального вещества, которое будет подвергаться обработке. Второй этап – консервация. Предназначение этого периода зафиксировать равномерность распространения в объёме веществ, используемых для синтеза кристаллитов твёрдого состояния наименьшего размера. Третья стадия состоит в изъятии из глубоководных кристаллов растворителя используя процесс сублимации [4].

Химические способы получения наноматериалов можно разбить на несколько видов. Первый - получение данных веществ с использованием химических превращений. Второй – это различные электрохимические процессы [5].

Метод электроосаждения [6] состоит в осаждении из водных растворов солей порошков металлов с использованием постоянного электрического тока. В настоящее время более востребованным является способ с применением камер, заполненных гелем под высоким давлением.

Метод химического осаждения заключается в осаждении из растворов солей с помощью осадителей различных соединений металлов. В данном случае конечным веществом являются основания. Для проведения синтеза создают оптимальные условия. Подбирают определённый водородный показатель и температуру, которые способствуют протеканию процесса с высокой скоростью. Получают в результате гидроксид, имеющий высокую дисперсность. Полученный продукт нагревают до высокой температуры, а затем восстанавливают. Наночастицы металлов имеют размер от десяти до ста пятидесяти нанометров. Форма частиц сферическая. Этот способ синтеза, используя различные параметры в процессе осаждения, позволяет получать наноразмерные материалы различной формы. Игольчатые, в виде цветков или неправильной геометрии [7].

Золь-гельный метод изначально использовался для получения железного порошка. Он состоит из химической очистки и восстановления. Основывается на осаждении соединений металлов нерастворимых в виде гелей. Для этого применяют полисахариды водных растворов.

Наноразмерные материалы получают в процессе диссоциации при высоких температурах или высокотемпературным разложением без доступа воздуха. Разложению подвергают оксалаты, ацетаты, карбонаты, формиаты металлов. Процесс диссоциации протекает в интервале температур от 200 до 400°C

Нанопорошки получают также в биологических системах. Исходя из практики можно сделать вывод, что живые системы могут создавать вещества минерального происхождения с размерами частиц, которые лежат в диапазоне нанометрических частиц.

Химические методы относятся к более выигрышным методам получения наноразмерных частиц. В процессе этого метода используют катализаторы, которые и определяют размер частиц. Чаще всего используют в качестве восстановителя титан. А для того, чтобы предотвратить процесс слипания наноразмерных частиц используют ПАВ, которые добавляют в раствор, например, олеиновую кислоту.

### 1.7 Способы получения осадков оксида цинка

В наши дни наиболее востребованы композиционные материалы с наноразмерными частицами оксида цинка, которые отличаются следующими свойствами: полупроводниковыми и оптическими, а также механическими. Нанопорошки на основе оксида цинка используются в методах каталитической очистки как сточных вод, так и выбросов промышленных предприятий.

Общеизвестны различные методики получения нанопорошков оксидов металлов. В настоящий момент существует огромное количество монографий, статей, описывающих методы получения частиц оксида цинка различной конфигурации. Много литературы посвящено описанию свойств и применению цветочных, сферических, стержнеобразных и других форм частиц этого оксида. Изучив различные источники (монографии, статьи, интернет публикации, учебную литературу), можно сделать вывод, что предпочтительнее метод химического осаждения, эмульсионный или гидротермальный [3,8].

## 1.8 Собственные точечные дефекты в оксиде цинка

Понимание поведения собственных точечных дефектов имеет важное значение для успешного применения любого полупроводника. Эти дефекты часто контролируют. В оксиде цинка родные дефекты уже давно считаются играющими важную роль. По мере роста ZnO часто проявляет высокие уровни непреднамеренной проводимости n-типа, и для объяснения этого поведения часто используются собственные точечные дефекты. Кроме того, зная их электронные свойства, важно также знать, как собственные точечные дефекты перемещаются в кристаллической решетке. Знание миграции точечных дефектов значительно способствует пониманию самодиффузии и диффузии примесей, которая почти всегда опосредована собственными дефектами. Информация об атомной диффузии или миграция точечных дефектов в ZnO в настоящее время ограничена. Нейман обобщил экспериментальные результаты по самодиффузии в ZnO. Она находится в диапазоне от 1,9-3,3 эВ, в то время как энергии активации для самодиффузии кислорода, как сообщалось, охватывают гораздо более широкий диапазон, от 1,5 до 7,5 эВ. Нестехиометрическое строение оксида цинка объясняется наличием собственных точечных дефектов. Избыток цинка по сравнению со стехиометрическим соотношением цинка и кислорода 1:1 вероятно определяется образованием как междоузельных атомов цинка, так и вакансий кислорода. И тот и другой дефектов относятся к донорным и отвечают за n-тип проводимости материала. Для изучения точечных дефектов в оксиде цинка были осуществлены как теоретические расчёты, так и экспериментальные исследования. Но имеющихся в литературных источниках данных недостаточно, чтобы можно было сделать вывод о природе дефектов.

Все это предполагает, что наблюдаемые изменения сигнатур дефектов связаны исключительно с миграцией и не связаны с какими-либо другими процессами, такими как образование комплексов и т. Для исследования

природы дефектов в оксиде цинка применяют косвенные методы. Такие как низкотемпературная фотолюминесценция или электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Необходим комплексный анализ собственных точечных дефектов в оксиде цинка. Так как экспериментальные методы однозначно не определяют природу дефектов в оксиде цинка, необходимо широко применять расчётные методы. Причина, по которой LDA сильно недооценивает полосу пропускания ZnO, частично связана с недооценкой энергии связи цинкового 3d-состояния. Подход LDA+U также производит частичную коррекцию запрещенной зоны. Комбинируя самосогласованные вычисления, основанные на LDA и LDA+U, мы получаем способ рассчитать зависимость уровней перехода от теоретической запрещенной зоны и экстраполировать полученные результаты на экспериментальную запрещенную зону. Таким образом корректируются уровни перехода в соответствии с их валентным и проводящим характером. Исследуют электронные и структурные свойства всех собственных точечных дефектов в оксиде цинка. Изолированные точечные дефекты вряд ли будут причиной часто наблюдаемого непреднамеренного n-типа проводимости в оксиде. Цинк интерстиции являются мелкими донорами, но имеют высокую энергию образования в условиях n-типа; кроме того, они являются быстрыми диффузорами и, следовательно, вряд ли будут стабильны в качестве изолированных точечных дефектов. В качестве альтернативного объяснения наблюдаемой фоновой проводимости n-типа в оксиде цинка предлагается непреднамеренное включение донорных примесей. Среди них может быть водород, встраиваемый в структуру в процессе роста, действуя как неглубокий донор. Вакансии цинка являются глубокими акцепторами и имеют низкое образование энергии в условиях n-типа; поэтому они могут происходить как компенсация дефектов в образцах n-типа. Низкие миграционные барьеры подразумевают, что большинство точечных дефектов будут иметь высокую подвижность при температурах, при которых кристаллы оксида цинка и эпитаксиальные слои обычно выращиваются, исследуется

влияние отдельных точечных дефектов на электронные свойства оксида цинка. Отклонение состава от стехиометрического наиболее характерно для плёнок и наноструктур. Нет единого представления о том, какие именно дефекты определяют n-тип проводимости оксида цинка.

### 1.9 Применение оксида цинка

Нанопорошки оксида цинка имеют особые свойства: бактерицидные, фотокаталитические, способность поглощать различные виды излучения. Поэтому их можно использовать для защиты против УФ-лучей. Они применяются для изготовления солнцезащитных кремов, мазей и электромагнитных волн в тканях одежды применяют других препаратов, так как безопасны для человека.

Частицы оксида цинка высокой чистоты применяются в электронике, катализаторах, медицинских продуктах, продуктах личной гигиены. Сейчас востребованы свойства нанопорошков оксида цинка такие как антибактериальные и фотокаталитические. Фотокаталитическая активность частиц оксида цинка проявляется в том, что он может захватывать электроны от рядом расположенных частиц.

Оксид цинка используют в различных областях. С развитием современных научных технологий вырос интерес к кристаллическим соединениям цинка, которые используют для получения наноматериалов, обладающих особенными качествами. Применяя уникальность кристаллической структуры (три быстрых направления роста и две полярные поверхности), можно легко применить образец растущих объектов. В наше время в технике прибегают к разным структурам оксида цинка как в виде спирали, так и нанореакторы наноремни, нанодиски, нанонити, наносферы, нанопровода, тетраподы и др. Оксид цинка перспективен для замены нитрида галлия в оптоэлектронике как материал с близким значением ширины запрещенной зоны, но несколько большим значением энергии связи экситона. Оксид цинка – это биосовместимый материал, применять который

можно при низких температурах. Действие газовых сенсоров основано на свойстве оксида цинка изменять свои электрические величины при сорбции молекул газа. Процесс сорбции основан на факте поверхностных состояний у оксида металла, образующих приповерхностные локальные уровни энергии, которые могут занимать электроны и дырки и тем самым образовывать поверхностный электрический заряд. В приповерхностном слое образуется заряд, противоположный по знаку и равный по величине. Поэтому образуются обогащенные и обедненные области заряда, меняющие потенциал электрический и проводимость в области приповерхностной пленки.

Нанопорошки с оксидом цинка применимы для создания противовирусных и фунгицидных тканевых и нетканых текстильных материалов одно- и многократного использования для медицинских учреждениях. Основными требованиями, предъявляемыми к антибактериальным и фунгицидным текстильным материалам, применяемым в лечебных учреждениях, являются сочетание высокой биоцидной и фунгицидной активности с отсутствием токсичности по отношению к человеческому организму, способность не терять своих свойств при стерилизации и сохранять их в течение длительного периода времени. Сейчас много внимания приковано к фотокаталитическим реакциям на основе кристаллов с оксидом цинка, которые применяются для получения разных очистительных систем воды и воздуха от пагубных органических веществ. Наночастицы оксида цинка обладают наибольшей каталитической активностью вследствие высокоразвитой кристаллической поверхности.

Цель магистерской диссертации: разработка перспективного и экономически выгодного фотокатализатора в лабораторных условиях для очистки сточных вод основе оксида цинка и полидиметилсилоксана.

Поставленная цель решается через ряд задач:

1. Изучить литературные источники по теме исследования.
2. Разработать технологию синтеза композиционного материала на основе силикона с добавлением каталитически активных наночастиц в лабораторных условиях.
3. Определить эффективность полученного композитного материала для очистки сточных вод.
4. Определить влияние технологических параметров синтеза фотокатализатора, на его каталитическую активность.

Предмет исследования - получение композитного материала.

Объектом исследования является полидиметилсилоксан.

Методологической основой послужили научные труды отечественных и зарубежных ученых.

#### **Вывод к 1 главе**

В данной главе описаны основные характеристики полидиметилсилоксана и композиционных материалов на его основе. Указаны различные методы получения оксида цинка. Нанопорошки на основе оксида цинка используются в методах каталитической очистки как сточных вод, так и выбросов промышленных предприятий, так как они обладают наибольшей каталитической активностью. Поэтому особое внимание уделяется фотокаталитическим реакциям на основе кристаллов оксида цинка.

## **Глава 2. Методика исследования.**

В работе для анализа композитного материала было использовано следующее оборудование: вискозиметр, атомно-силовой микроскоп, спектрофлуориметр, растовый микроскоп.

### **2.1 Вискозиметр DV2T**

Вязкость жидкостей определяется при помощи приборов - вискозиметров. Их существует несколько типов различных по своему устройству и механизму действия. Основными из них считаются вискозиметры истечения и ротационные вискозиметры, а также капиллярные вискозиметры. Величина вязкости жидкости в последних вискозиметрах рассчитывается по скорости вращения подвижного цилиндра при заданном крутящем или, наоборот, по крутящему моменту, вызывающему заданную скорость.

Вискозиметры ротационные DV2T, DV3T (рис. 4) используют для измерений динамической вязкости жидкостей в лабораторных условиях. Они состоят из измерительного блока, набора роторов и штатива. Принцип работы вискозиметров Брукфильда ротационных DV2T, DV3T основанна измерении крутящего момента ротора, создаваемого исследуемым продуктом. Изменение крутящего момента ротора определяется датчиком угла вращения по закручиванию измерительной пружины. Интервал измерения вязкости зависит от размера и формы применяемого ротора и скорости его вращения.

Данные приборы используют измерительные системы: дисковые шпиндели, системы цилиндр в цилиндре и системы конус-плита. Вискозиметры имеют сенсорный дисплей, который производит управление, ввод данных, вывод результатов измерений в системе СГС или в системе СИ.

Вискозиметры оснащены стандартными интерфейсами USB для подключения к компьютеру и для хранения результатов измерений на

запоминающем USB Flashdrive накопителе. Имеется программное обеспечение, которое проводит расчет динамической вязкости в зависимости от измеренного крутящего момента. Загрузка программы осуществляется автоматически при включении вискозиметра, в момент загрузки отображается текущая версия программного обеспечения. Программа позволяет выбирать необходимый код измерительного устройства и скорость вращения. Вискозиметры имеют встроенное ПО, предназначенное для управления работой вискозиметров и процессом измерений, хранения и обработки полученных данных. RHEOCALC – это программа для автоматического отображения результатов измерения вязкости в реальном времени, передачи данных с прибора на ПК и вывода графиков в необходимом формате. Программа позволяет не только наглядно наблюдать процесс измерения в графическом виде, но и сохранить результаты для последующего анализа вязкости образца.

В нашей работы вискозиметр использовался для анализа вязкости различных образцов композитов с течением времени.



Рисунок 4 - Вискозиметр DV2T

## 2.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия, проводилась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47H (рис.5). Это одна из форм зондовой сканирующей



микроскопии, основанная на ван-дер-ваальсовских взаимодействиях с поверхностью образца зонда. Основа действия данного микроскопа — это соприкосновение с зондом исследуемой поверхности (рис.6). В концепции работы лежит взаимодействие между атомами вещества, если маленькое расстояние, то действуют силы отталкивания, а если большое — силы притяжения. В роли зонда применяется игла площадь острия которой один или несколько атомов, закрепленная на кантилере. Получается трехмерное истинное изображение рельефа поверхности. Разрешающая способность - около 0,1-1 нм по горизонтали и 0,01 нм по вертикали.

Рисунок 5 - Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47H

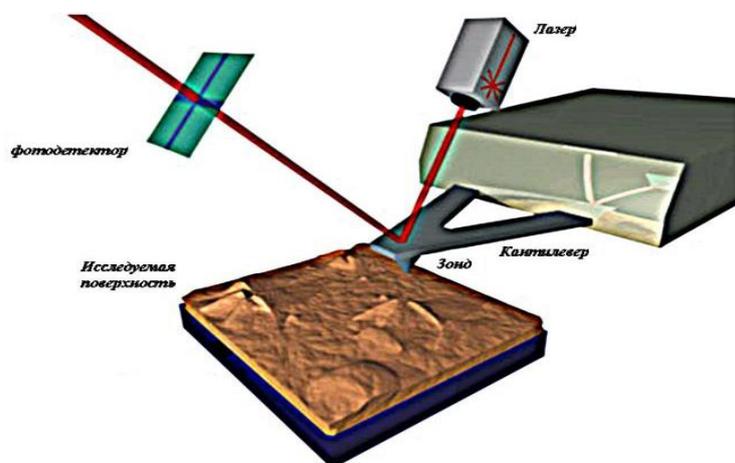


Рисунок 6- Принцип работы сканирующего зондового микроскопа [21]

Кантилевер - основная часть зондового микроскопа сканирующего. Это прямоугольное основание, размерами примерно  $1,5 \times 3,5 \times 0,5$  мм, с балкой шириной 0,03 мм и длиной 0,1- 0,5 мм. Верхняя сторона кантилевера зеркальная над иглой и служит для отражения луча лазера. Для улучшения

отражающей способности кантилевера на него наносят алюминия тонкий слой. На нижнем конце кантилевера располагается игла, которая взаимодействует с образцом. Радиус острия иглы кантилеверов промышленных находится в пределах 5-90 нм, лабораторных- от 1нм. Иглы изготавливают из кремния, нитрида кремния или алмаза. По структуре своей кантилевер - это монокристалл кремния или кремния нитрида.

В зависимости от расстояний до образца от иглы возможны следующие режимы работы атомно-силового микроскопа:

1. режим бесконтактный (non-contact mode);
2. режим контактный (contact mode);
3. режим полуконтактный (tapping mode).

Атомно-силовая микроскопия получить позволяет трёхмерный рельеф поверхности. Для изучения поверхности не требуется проводящего металлического покрытия нанесение, которое приводит к заметной поверхности деформации.

К недостаткам атомно-силовой микроскопии относят размер небольшой поля сканирования, которое составляет  $150 \times 150$  микрон, перепад высот максимальный составляет несколько микрон. А также то, что при высоком разрешении, качество изображения зависит от радиуса кривизны зонда кончика, а если неверный выбор, то артефакты появляются на изображении. Время получения изображения от нескольких минут до нескольких часов. Данный микроскоп применять можно для определения поверхности микрорельефа любых веществ. Достоинством микроскопа является использование его для наблюдения за несовершенствами структуры, размещенными на поверхностях изучаемых, к примеру, дислокации или заряженные дефекты, а также всяческие примеси. Атомно-силовая микроскопия обнаружить позволяет границы различных блоков в кристалле, в частности доменов. В последние годы физики, используя атомный силовой микроскоп, стали изучать усиленно биологические объекты: молекулы ДНК и другие макромолекулы, исключительно для направления многообещающего

– биомолекулярной технологии. Атомно-силовая микроскопия дает возможность решать не только задачи прикладные, но и всесторонние проблемы физики фундаментальной [22].

В ходе работы атомно-силовым микроскопом была определена поверхность силиконовых композитов

### 2.3 Флуориметр Shimadzu RF-6000

Спектрофлуориметры предназначены для фиксирования относительных единиц флуоресценции и измерения концентрации органических и неорганических веществ по градуировочным зависимостям. Принцип работы данных приборов основан на измерении интенсивности флуоресценции пробы, образующейся на основании облучения её возбуждающим светом с определенной длиной волны и последующим сравнением между измеренным значением интенсивности флуоресценции и значением флуктуации источника излучения (шумы), которое записало наблюдающее интенсивность освещения устройство. Флуориметры (рис. 7) изготовлены в виде настольных приборов с отдельно взятым компьютером и включают в себя составные части: кюветное отделение; источник излучения (ксеноновая дуговая лампа мощностью 150 Вт); монохроматоры возбуждения и испускания (вогнутые дифракционные решетки с большой апертурой); кремниевый фотодиодный детектор; трубка фотоумножителя. Программное обеспечение результатов измерений проводится с помощью специального обеспечения LabSolutions RF. ПО также используется для настройки флуориметров, проведения измерений, включая визуальный анализ экспериментальных данных и обработку полученных данных. Программное обеспечение состоит из семи разделов: 3D спектральный режим, спектральный режим, режим количественного анализа, фотометрический режим, режим измерения основных параметров во времени, режим измерения квантового выхода, режим измерения квантовой эффективности. Автоматически проходит обработка результатов. Функция проверки

позволяет диагностировать производительность в соответствии с процедурами, указанными в JIS K 0120 «Общие правила для флуориметрического анализа. Для выполнения высокочувствительного анализа необходимо некоторое время, чтобы прибор заранее стабилизировать и включить ксеноновую лампу дуги. После стабилизации ксеноновая дуговая лампа стабилизируется примерно за 1 час. Крышки во время измерения необходимо держать закрытыми. Для проведения высокочувствительного анализа необходимо иметь постоянную температуру окружающей среды. По завершению анализа образцы необходимо вынуть из камеры.

В ходе работы флуориметр использовался для анализа фотокатализа. Было измерено снижение концентрации фенола.



Рисунок 7 - Флуориметр Shimadzu RF-6000

## 2.4 Электронно-микроскопический метод исследования

Электронно-микроскопический метод исследования приобрел распространение широкое в областях разных науки и техники. Электронный микроскоп предоставляет возможность в связи с высокой разрешающей способности наблюдать своеобразие и подробности строения на атомно-молекулярном уровне микрообъектов. Данные устройства можно разделить по их предназначению на просвечивающие (ПЭМ) (рис.8) и растровые (РЭМ) электронные микроскопы (рис9). Первые изучают образцы в проходящих, а вторые - во вторичных или рассеянных объектом электронах [23].



Рисунок 8 - Сканирующий электронный микроскоп Sigma

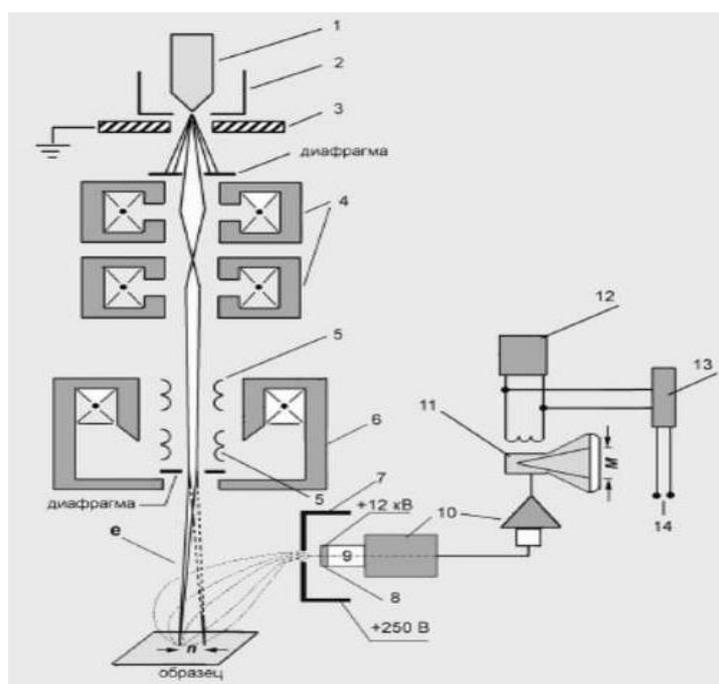


Рисунок 9 - Схема растрового сканирующего микроскопа [23]: 1- катод; 2- цилиндр Венельта; 3 - анод; 4 - конденсорные линзы; 5 - катушки двойного отклонения; 6 - линза-объектив; 7 - коллектор детектора эмитированных электронов; 8 - сцинтилятор; 9 - световод; 10 - фотоумножитель с усилителем; 11- электронно-лучевая трубка; 12 - генератор развертки; 13- блок управления увеличением; 14 - выход сигнала

РЭМ - это устройство, позволяющее получать изображение поверхности образца с разрешением менее микрометра. Ряд дополнительных методов дает информацию о химическом составе приповерхностных слоев. Растровая (сканирующая) электронная микроскопия позволяет получать объемное изображение образца красочного слоя на экране монитора компьютера с последующей распечаткой этого изображения на принтере. Их главная функция - получение изображения исследуемого образца, которое

зависит от регистрируемого сигнала. Сопоставление изображений, полученных в разных сигналах, позволяют делать вывод о морфологии и составе поверхности. Растровый электронный микроскоп - единичный прибор, который дает картину поверхности современной микросхемы или промежуточной стадии процесса фотолитографического. Данный микроскоп дает трехмерное изображение исследуемого объекта. Движущийся электронный луч в сканирующих микроскопах огибает быстро и последовательно поверхность проверяемого предмета по квадратному растру и посылает на электронно-лучевую трубку, покрытую люминофором, светящимся под действием электронов, полученную информацию. Глубина фокуса микроскопа, сканирующего достигает нескольких миллиметров; пределы полезного увеличения составляют 10-15 тыс. раз, разрешающая способность меньше, чем у трансмиссионных электронных микроскопов. Вещества для этого прибора подвергают специальной обработке, цель которой - обезвоживание предмета без нарушения поверхности структур. Впоследствии вещество покрывают тонким слоем сплава платины или золота, в результате этого поверхность делается неэлектропроводной и позволяет избежать накопления электрического заряда, что может привести к снижению разрешающей способности микроскопа.

### **Вывод ко 2 главе**

В данной главе были описаны основные методики исследования композиционного материала с использованием лабораторного оборудования. Флуориметр Shimadzu RF-6000 использовался для анализа фотокатализа, сканирующий электронный микроскоп Sigma – для изучения морфологии и размера частиц порошка оксида цинка. Сканирующий зондовый микроскоп Solver P47H использовался для исследования поверхности подложки.

### **Глава 3 Результаты.**

В нашей работе мы описываем нанокompозиты, представляющие собой полимеры в качестве подложки, на которых закреплены слои фотокаталитически активного оксида цинка. Такой подход позволяет создавать наноразмерные покрытия, которые можно будет извлекать из воды без мембранных фильтраций. Это должно упростить работу очистных сооружений и дать возможность производству не тратить деньги на мембраны для фильтрации активно вещества, которое очищает воду.

В качестве полимера-носителя был выбран полидиметилсилоксан (ПДМС), производства компании Sylgard 184 DowChemical (США) (рис.10). ПДМС инертен по отношению к воде, нетоксичен. Так как вещество прозрачно, то оно может проводить свет, как ультрафиолетовый, так и видимый и подходит для фотокатализа. Для получения полимерных матриц была разработана методика их создания. Изучив разные зарубежные и

отечественные источники, мы пришли к выводу, что нужно делать образцы с отношением 1 к 10, то есть взять 30 грамм связывающего агента и базовой жидкости:

Базовая жидкость(База)	25,455 грамм
Связывающий агент	4,545 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

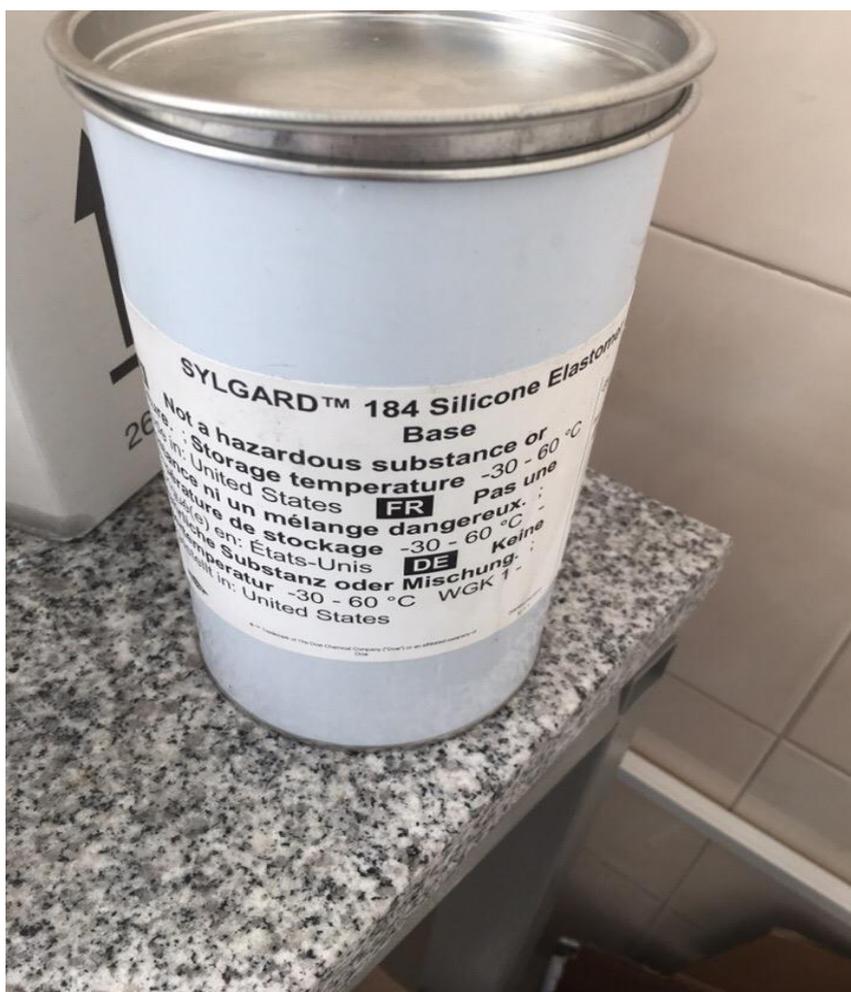


Рисунок 10 - Полидиметилсилоксан производства компании Sylgard 184 DowChemical (США)

Получение полимерной матрицы осуществляется путем смешения базовой жидкости и связывающего агента. Было добавлено 25,455 грамм базовой жидкости и 4,545 грамм связывающего агента производства

компании Sylgard 184 DowChemical (США). После, было произведено перемешивание жидкостей на механической мешалке. Наночастицы ZnO были нанесены равномерным слоем на поверхность стекла путем испарения их спиртовой суспензии в сушильном шкафу. То есть мы брали порошок ZnO производства ГОСТ концентрацией порошка 0,05 г на 50 мл спирта и перед тем как заливать этот раствор в чашку Петри он был разбит на ультразвуковой мешалке (рис.11). Эта концентрация была подобрана экспериментальным методом, которая могла быть использована для полного заполнения чашки Петри спиртовым раствором. Это было сделано для того, чтобы уменьшить количество порошка, использованного в эксперименте. Для основы суспензии был выбран спирт, так как он быстрее всех испаряется в сушильном шкафу, чтобы ускорить процесс создания композита. Далее на полученный слой ZnO был нанесен жидкий ПДМС. Отверждение осуществлялось в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 50 мин.

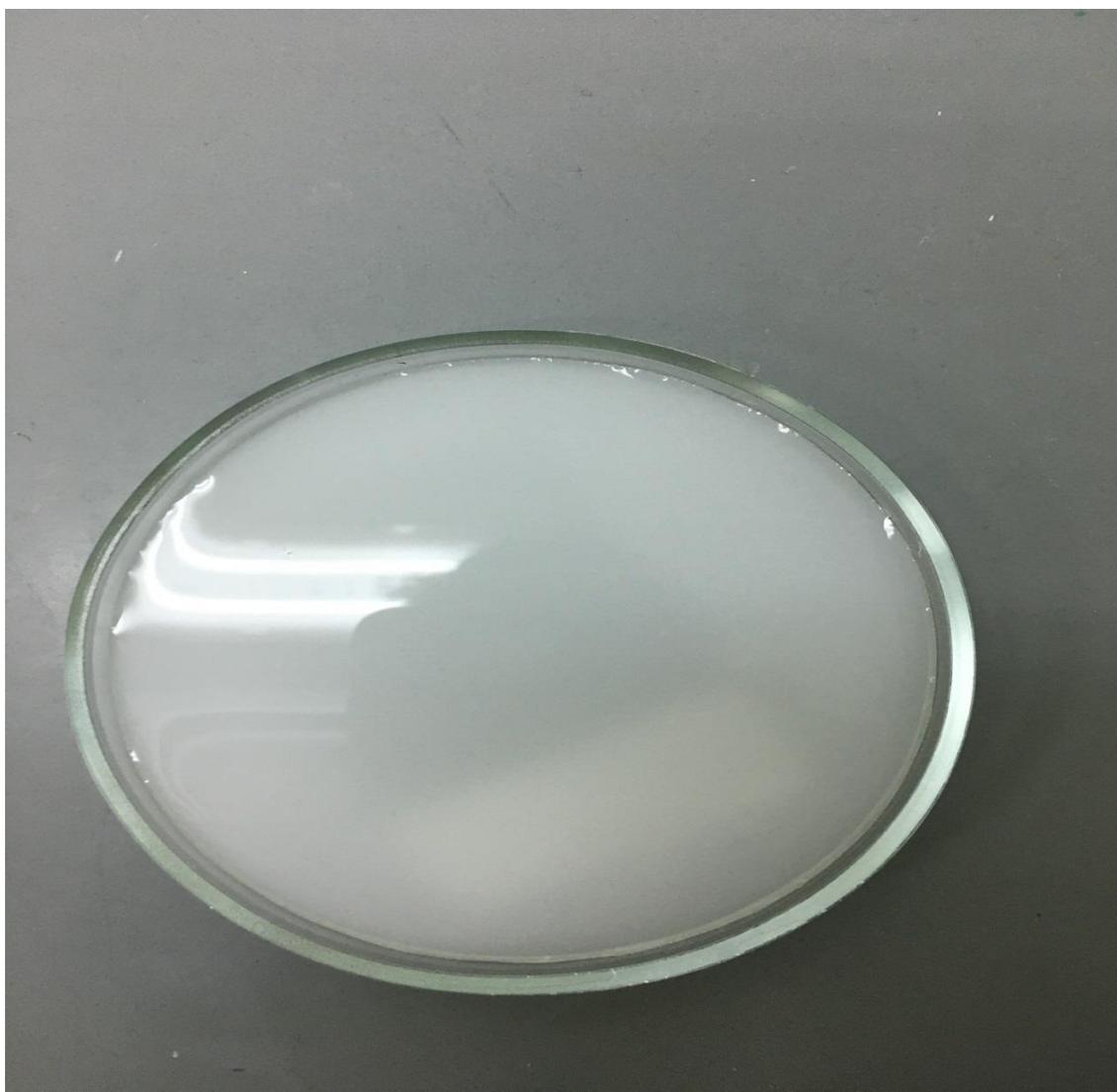


Рисунок 11 - Спиртовая суспензия ZnO

Порошок производство ГОСТ был выбран из-за его хорошей фотокаталитической активности (рис.12). ZnO смог разложить фенол в течение 24 часов в виде суспензии (рис.13). Мы решили изучить частицы на растровом микроскопе, и было выявлено, что на подложке можно увидеть идеальные частицы для фотокатализа (рис.14). Размер частиц 100-200 нм.

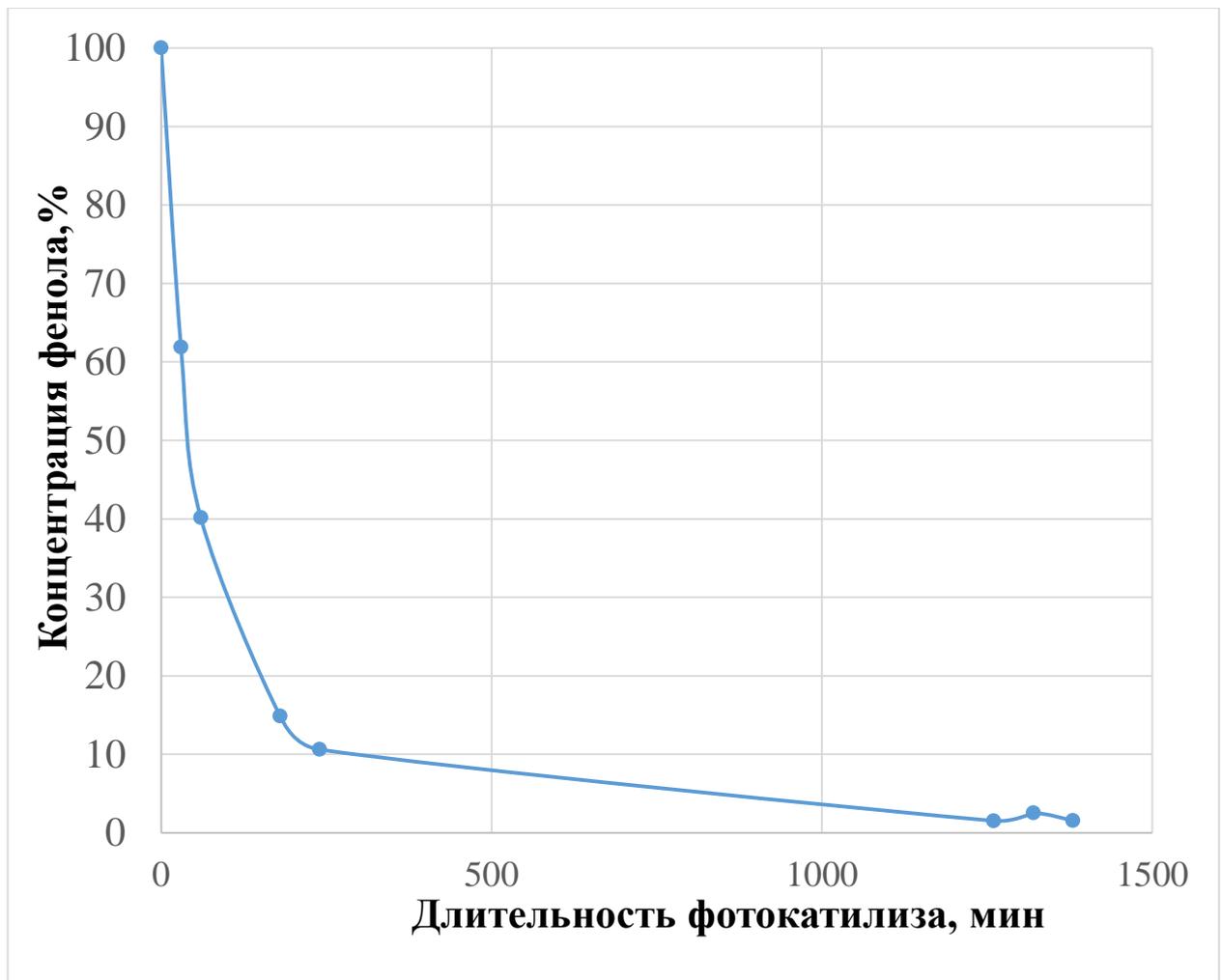


Рисунок 12– Динамика разложение фенола

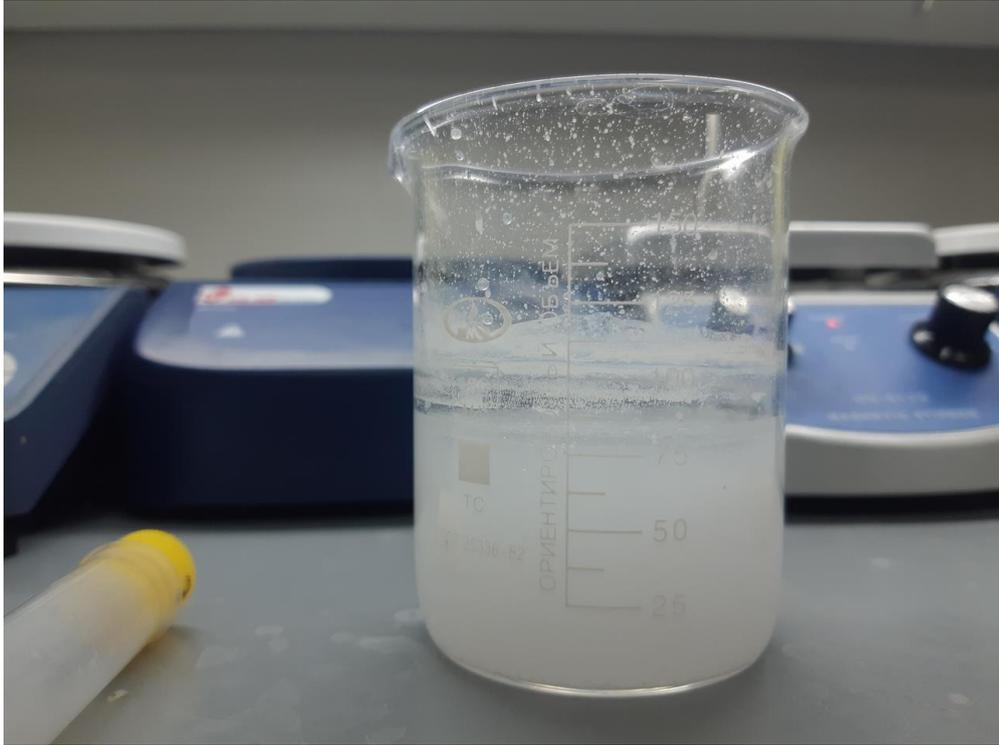
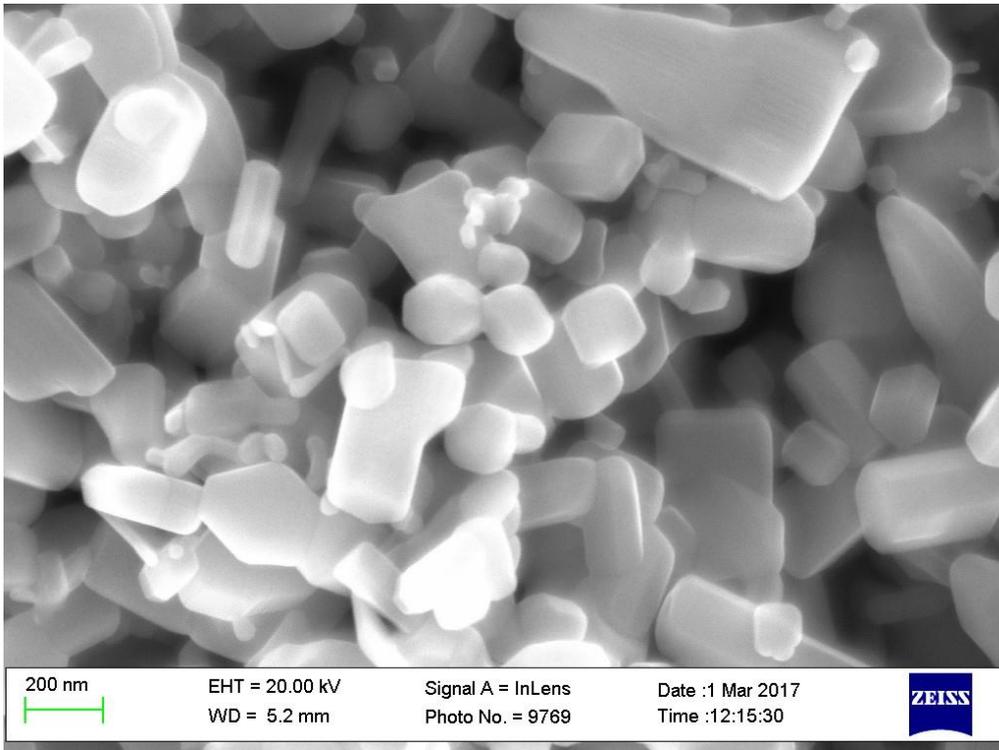


Рисунок 13 - Суспензия ZnO в воде



## Рисунок 14 – Морфология ZnO

Приготовленный образец с соотношением 1:10 был извлечён из чашки Петри. Для того, чтобы производить фотокаталитическую реакцию был вырезан квадрат со сторонами по 3 см. Полученный композит был погружен в стакан с фенольным раствором и подвергался УФ излучению в течение 25 часов (рис.15).

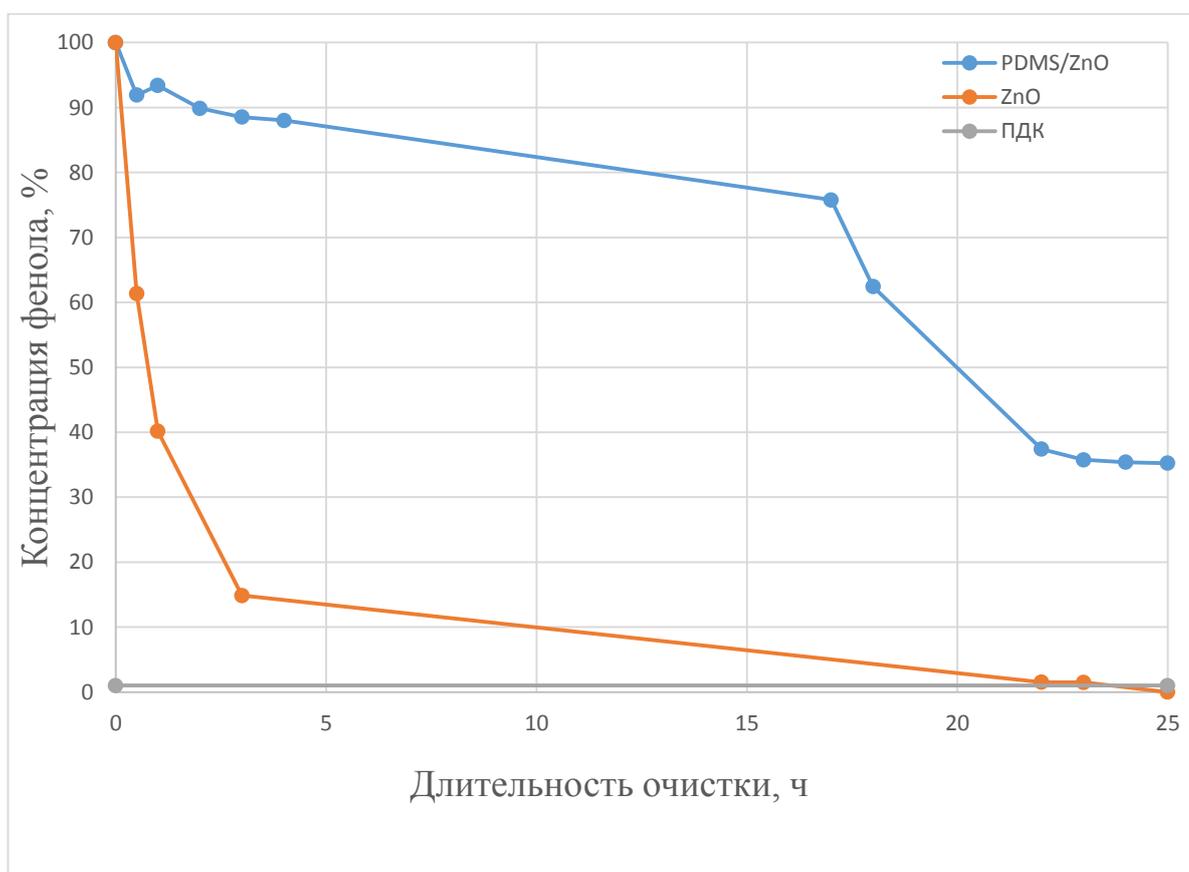


Рисунок 15 - Динамика снижения концентрации фенола под действием УФ-облучением в присутствии композита.

После анализа результата фотокаталитической реакции композита было выявлено, что он не значительно уступает в разложение по сравнению с порошковой суспензией. Поэтому было принято начать делать композиты

сериями, чтобы увидеть будут ли они очищать воду с содержанием фенола до конца.

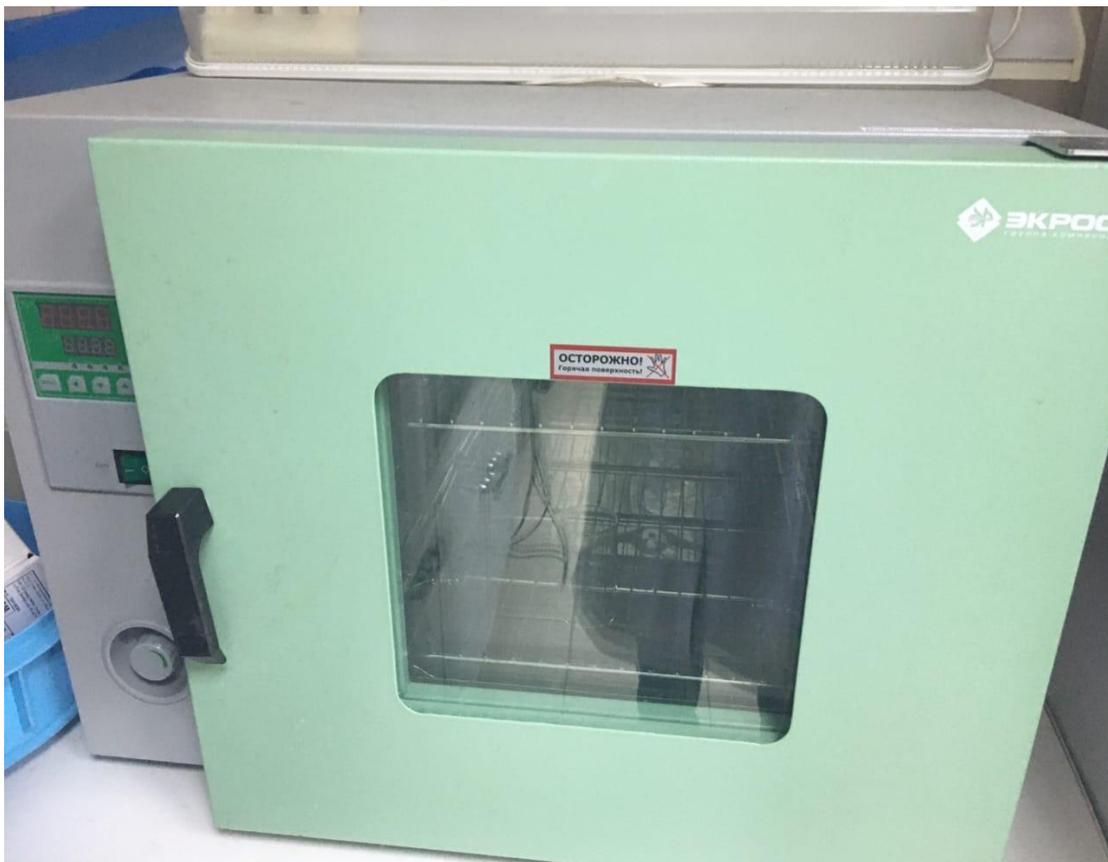


Рисунок 16- Сушильный шкаф

Для того, чтобы проверить полученный результат были приготовлены образцы с разным соотношением связывающего агента и базовой жидкости в соотношениях 1:7,5; 1:10 и 1:15, как это описано нами ранее [28](рис.16). Полученные композиты в виде квадратов со стороной 3 см (рис.17) были погружены в воду, содержащую фенол в концентрации 0,4 мг/л (400 ПДК) (рис.18). Далее вода облучалась люминесцентной лампой с длиной волны 365 нм, мощностью 18 Вт при постоянном перемешивании. Объем облучаемой воды составил 75 мл. Концентрация фенола определялась при помощи спектрофлуориметра фирмы Shimadzu «RF-6000», Япония. На рисунке 19 представлены данные фотокаталитической активности, из которых видно,

что скорость окисления увеличивалась с увеличением количества связывающего агента в полимере, что способствует повышению его прочности за счет увеличения глубины связывания полимера. Вероятно, увеличение активности композита вызвано усилением сорбции фенола на поверхности ПДМС и увеличением времени контакта ZnO, фенола и ультрафиолетовых лучей.



Рисунок 17– Подготовленный образец для фотокатализа

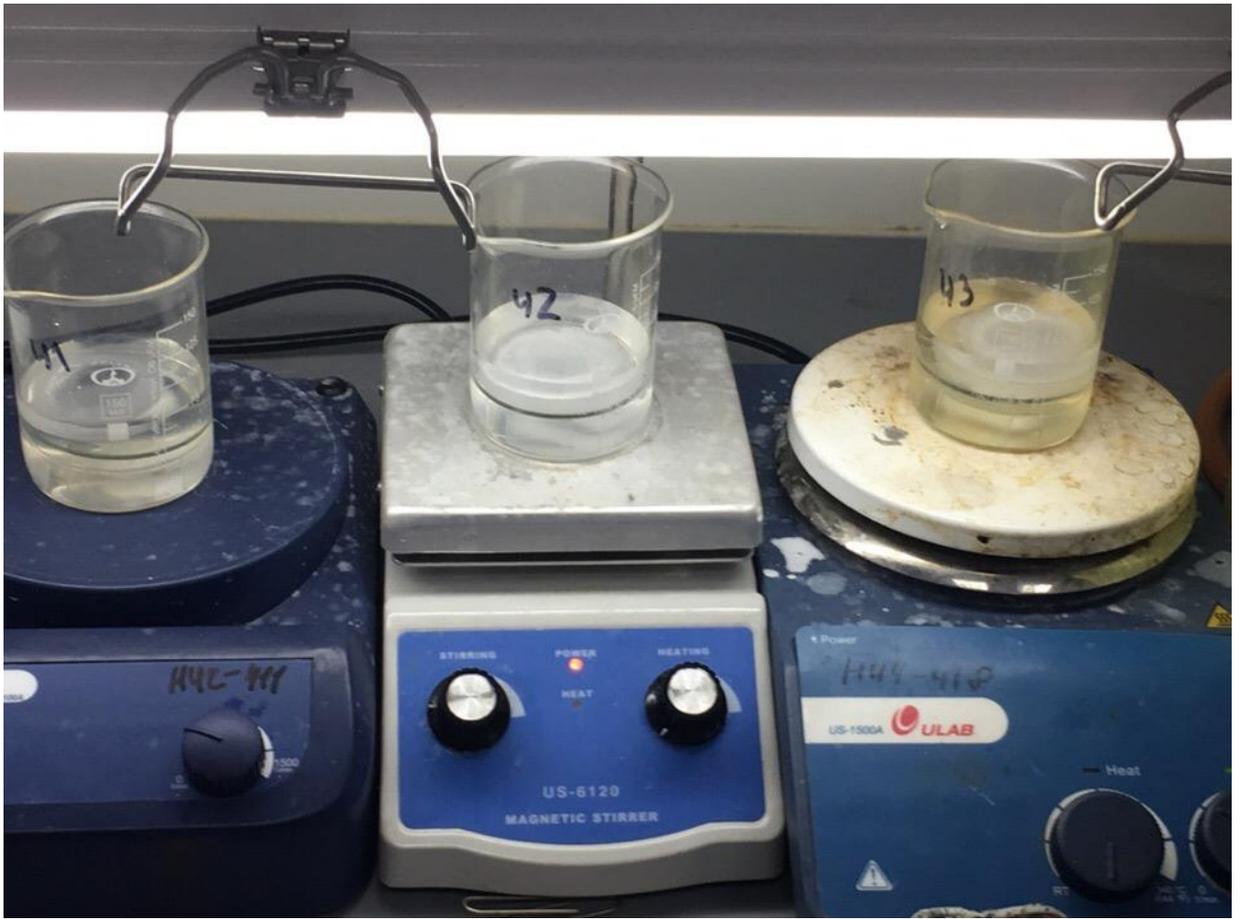


Рисунок 18- Фотокаталитическое окисление фенола в присутствии полученных композиционных материалов

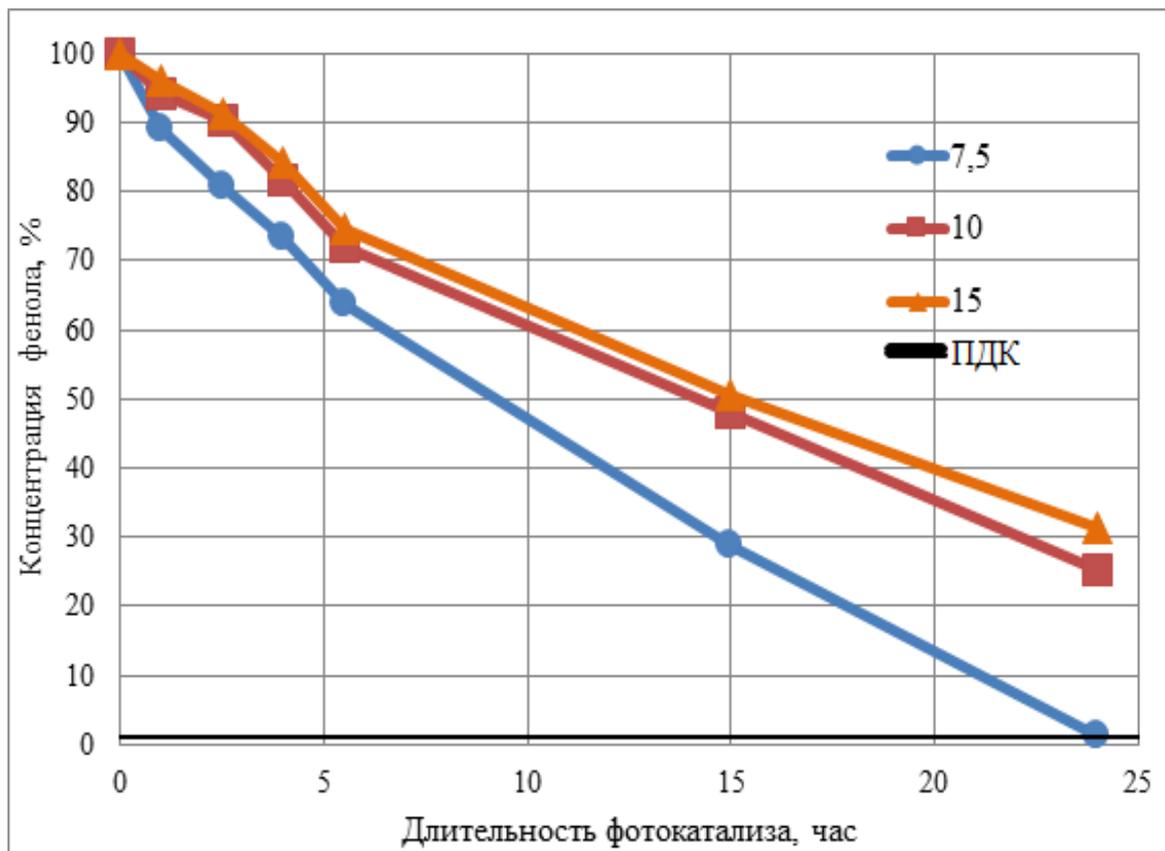


Рисунок 19 - Зависимость концентрации фенола при УФ излучения от соотношения связывающего агента и базовой жидкости в нанокompозите PDMS-ZnO.

Для подтверждение данных было принято сделать серию образцов, чтобы увидеть, на сколько будут отличаться свойства с изменением связывающего агента, то есть как связывание полимера будет отражаться на фотокаталитической активности образцов.

Чтобы понять изменяет ли синтез композитных материалов с изменением компонентов для полимера проводился эксперимент с изменением концентрации связующего вещества. Была сделана серия образцов с разным соотношением: 1:5; 1:10; 1:12,5; 1:15; 1:17,5; 1:20; 1:30; 1:50. Образцы были приготовлены массой 30 грамм. Все 8 композитных материалов были

созданы в один день, чтобы исключить фактор, того что один из образцов неправильно храниться и может повредить свою поверхность, до того, как будет использоваться.

#### Образец 1 к 5

Базовая жидкость(База)	25,500 грамм
Связывающий агент	4,500 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образец 1 к 10

Базовая жидкость(База)	25,455 грамм
Связывающий агент	4,545 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образец 1 к 12,5

Базовая жидкость(База)	25,450 грамм
Связывающий агент	4,550 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образцы 1 к 15

Базовая жидкость(База)	25,430 грамм
Связывающий агент	4,570 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образец 1 к 17,5

Базовая жидкость(База)	25,414 грамм
Связывающий агент	4,585 грамм

Оксид цинка	0,05 грамм
-------------	------------

#### Образец 1 к 20

Базовая жидкость(База)	25,400 грамм
Связывающий агент	4,600 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образец 1 к 25

Базовая жидкость(База)	25,354 грамм
Связывающий агент	4,646 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

#### Образец 1 к 50

Базовая жидкость(База)	25,273 грамм
Связывающий агент	4,727 грамм
Оксид цинка	0,05 грамм

Они показали разные активности под УФ, но 1:12,5 показал лучший результат из всех перечисленных. На рисунке 20 представлены данные фотокаталитической активности образцов, где показано, что соотношение 1:12,5 является лучшим фотокаталитическим композитом(рис.21).

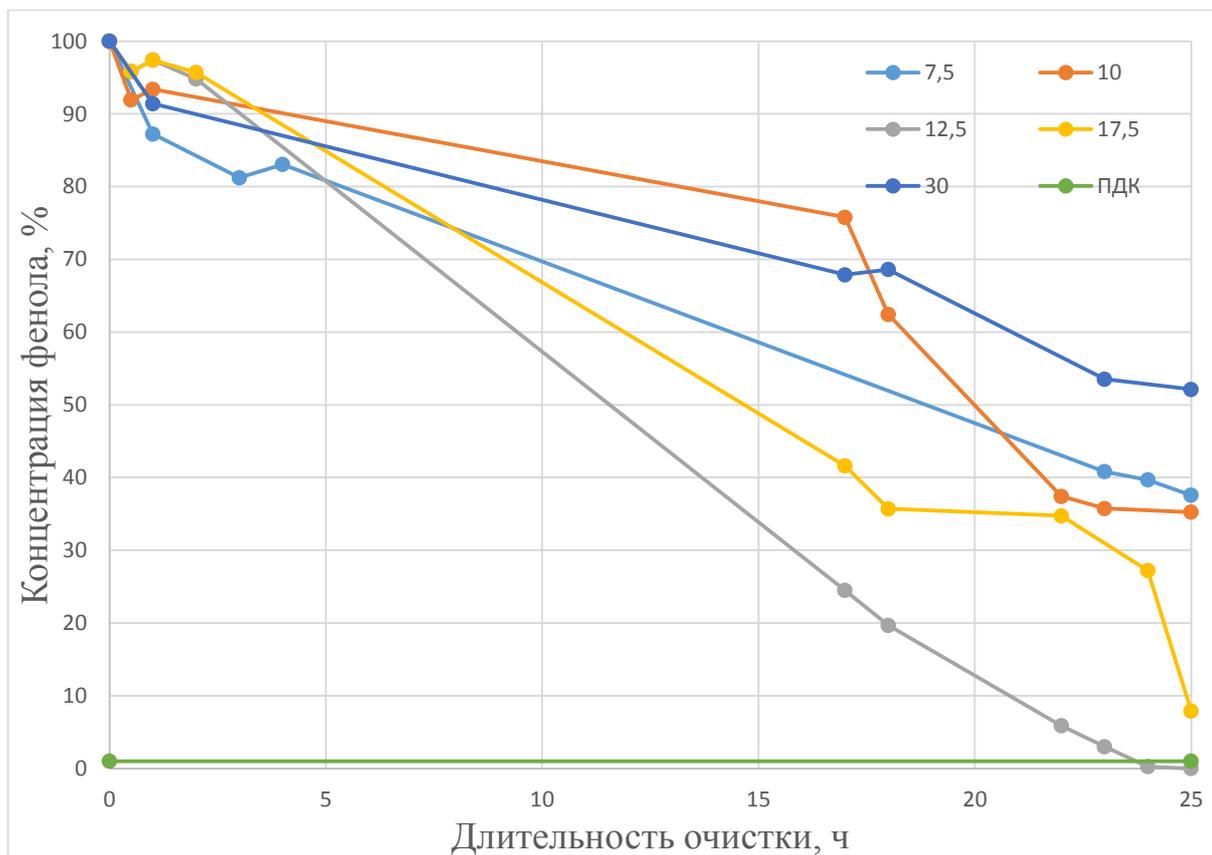


Рисунок 20 - Фотокаталитическая активность образцов при разном соотношении связывающего агента и базовой жидкости.

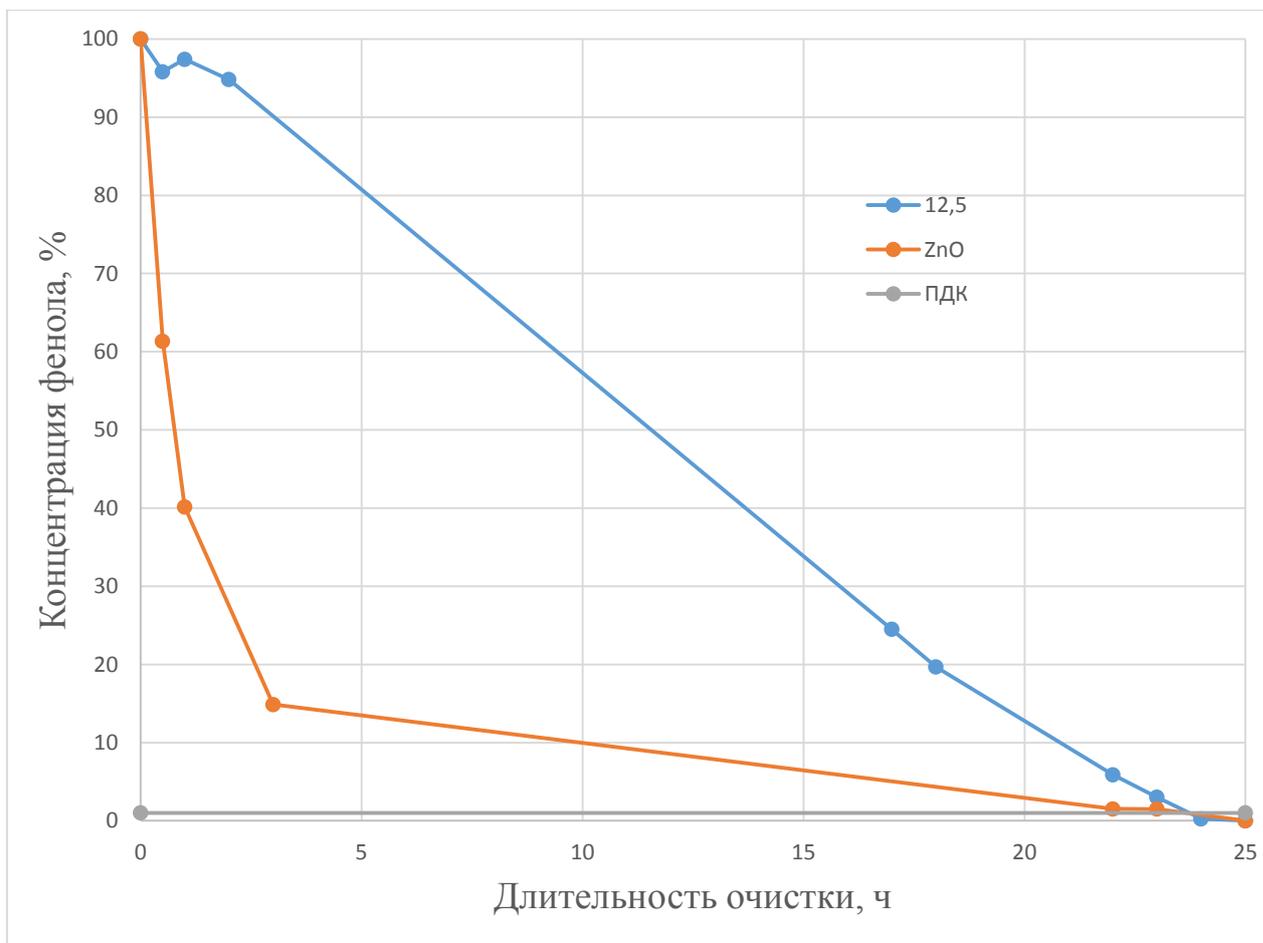


Рисунок 21 – Сравнение фотокаталитической активности композита и порошка оксида цинка

### Вывод к 3 главе

В главе «Результаты» описаны лабораторные способы синтеза носителя-подложки для композиционного материала на основе полидиметилсилоксана. Проведён анализ соотношения связующего агента и базовой жидкости производства компании Sylgard 184 DowChemical (США) в отношении к каталитической реакции с фенолом. Определена фотокаталитическая активность композита в сравнении с порошком оксида цинка.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования фотокаталитических реакций, было выявлено, что композиционные материалы на основе полидиметилсилоксана и оксида цинка работают по-разному, если менять соотношения базовой жидкости к связующему агенту. Из проведенной работы можно сделать следующие выводы:

- 1) Разработан фотокатализатор для очистки сточных вод от фенола в лабораторных условиях.
- 2) Показано, что в случае композиционного материала расход ниже чем в виде порошка, но обеспечивается одинаковая эффективность.
- 3) Наилучший ФК достигается при изготовлении носителя в пропорции 1:12,5 базы к связующему агенту.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Викарчук А.А., Дорогов М.В., Тюрков М.Н. Создание нанопористых покрытий и слоев с развитой поверхностью // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2010.
2. Власов А. И., Елсуков К. А., Панфилов Ю. В. Методы микроскопии. - М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. 280 с
3. Высокоэнергетические методы получения ультрадисперсных наноматериалов. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: конспект лекций / А. Ю. Бабушкин, В. П. Исаков, А. И. Лямкин. – Электрон. дан. (5 Мб).- Красноярск: ИПК СФУ, 2008.
4. Дорогов М.В. Способы и механизмы образования материала с развитой поверхностью на основе икосаэдрических малых частиц электролитического происхождения. Вектор науки ТГУ. 2013. №3
5. Миролюбов В.Р. Органические основания как осадители гидратированных оксидов металлов. Расчет равновесий в системе « $Men^+ - R - H_2O$ » / В.Р. Миролюбов // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. - 2003.- №3С. 54-58.
6. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. – Нижний Новгород: РАН ИФМ, 2004. -114 с.
7. Рашкович Л.Н. Атомно-силовая микроскопия процессов кристаллизации в растворе // Соросовский образовательный журнал, 2001, №10, с. 112
8. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: МГУ, 2003-305.
9. Трошин А.В., Коваленко А.А., Дорофеев С.Г., Баранов А.Н. Сенсбилизация наностержней ZnO квантовыми точками CdSe // Неорганические материалы. 2012. Т.48. №.7. С. 1-8.

10. Флеров Г.Н. Современные химические технологии [Текст] /Б.В. Мчедlishvili // Всесоюзное химическое общество 1987. - №32. – С. 600-605
11. Шарыгин, Л.М. Золь-гель технология получения наноматериалов-. Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
12. Шапорев А.С., Ванецев А.С., Кирюхин Д.П., Соколов М.Н., Бузник В.М. Синтез полимерных композитов на основе золь ZnO, CeO<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т.13. №.3. С. 374-380.
13. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. Стр. 715-722
14. Vlasov S., Dorogin L. M., Sosnin I. M., Akimov E. G., Agenkov V. I. Hydrophilic polydimethylsiloxane-based sponges for dewatering applications. Materials Letters 263:127278
15. Dorogin L. M., Sosnin I. M., Akimov E. G., Agenkov V. I. Adhesion of polydimethylsiloxane during molecular cross-linking. Letters on Materials 9 (1), 2019 pp. 58-63
16. Castellano M., Matijević E. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // Chemistry of Materials. 1989. V.1. N.1. P. 78-82.
17. [http://www.portalnano.ru/read/tezaurus/definitions/metal\\_whiskering](http://www.portalnano.ru/read/tezaurus/definitions/metal_whiskering)
18. H. Chen, C.E. Nanayakkara, V.H. Grassian, Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry, Chem. Rev. 112 (2012) 5919–5948.
19. I.M. Sosnin, S. Vlassov, E.G. Akimov, V.I. Agenkov, and L.M. Dorogin (2020) Transparent ZnO-coated polydimethylsiloxane based material for photocatalytic purification applications. Journal of Coatings Technology and Research, volume 17, pages 573–579
20. Lee S-Y and Park S-J 2013 TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications Journal of Industrial and Engineering Chemistry 19 1761–9

21. Liu B., Zeng H.C. Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures // *Langmuir*. 2004. V.20. P. 4196-4204.

22. Laudise R.A., Ballman A.A. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide and Zinc sulfide // *Journal of Physical Chemistry*. 1960. V.64. P. 688-691.

23. Lin C, He G, Dong C, et al (2008) Effect of Oil Phase Transition on Freeze/Thaw-Induced Demulsification of Water-in-Oil Emulsions. *Langmuir* 24:5291–5298. <https://doi.org/10.1021/la704079s>

24. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.- J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. // *J. Appl. Phys.*, 2005, v. 98, p. 041301 (103 pages). 3. Wriedt H.A. The O-Zn (Oxygen-Zinc) System. // *J. Phase Equilib.*, 1987, v. 8, No. 2

25. She G.W., Zhang X.H., Shi W.S., Fan X., Chang J.C., Lee C.S., Lee S.T., Liu C.H. Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates // *Applied Physics Letters*. 2008. V.92. P. 053111(1)-053111(3).

26. Yu L.G., Zhang G.M., Li S.Q., Xi Z.H., Guo D.Z. Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V.299. P. 184-188.

27. Y.F. Zhu, K.L. Pan, L. Jiang, Y. Dan, Preparation and evaluation of photocatalytic activity of poly (dimethylsiloxane)–titanium dioxide composites, *Plast. Rubber Compos.* 36(2007) 360–364.

19. Xi Y., Song J.H., Xu S., Yang R.S., Gao Z.Y., Hu C.G., Wang Z.L. Growth of ZnO nanotube arrays and nanotube based piezoelectric nanogenerators // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V.19. P. 9260-9264.

28. Zhang S, Guo J, Ma X, et al (2017) Smart PDMS sponge with switchable pH-responsive wetting surface for oil/water separation. *New J Chem* 41:8940–8946. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01067B>

29. Zhao X, Li L, Li B, et al (2014) Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages. *J Mater Chem A* 2:18281–18287. <https://doi.org/10.1039/C4TA04406A>

30. Z. Meng, X. Zhang, J. Qin, A high efficiency microfluidic-based photocatalytic microreactor using electrospun nanofibrous TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst, *Nanoscale* 5 (2013) 4687–4690.