

Қорыта келгенде, Үшқатын III кенішінің жалпы 13 үйіндісі бар, соның біз тек төртеуіне ғана тоқталдық. Олар: «Южный» (жыныстық үйінді) биіктігі 50 м ұзындығы 1400 м, ені 1000, көлемі 165 га; №1 (марганец кендерімен байланстырылған) биіктігі 15 м ұзындығы 260 м, ені 150, көлемі 3,7 га; №2 (темір марганец кендерімен қышқылданған) биіктігі 15 м ұзындығы 300 м, ені 120, көлемі 4,7 га; №3 (біріншілік марганец кендер) биіктігі 8 м ұзындығы 250 м, ені 45, көлемі 1,3 га алып жатқан үйінділер.

2006 жылға қарағанда 2013 жылы үйінділердегі шаңдану төмендеген, шаң басу үшін арнайы ешқандай әдіс қолданылмаған, тек үйінділердегі жұмыс уақыты қысқарған. Мысалы, 2006 жылы «Оңтүстік» үйіндідегі самосвалдардың жазғы жұмыс уақыты 4380 сағат болған және секундына бөлінген шаң 5,936 г, ал жылына 93,600 тоннаны құраған. Ал, 2013 жылы «Оңтүстік» үйіндідегі самосвалдардың жазғы жұмыс уақыты 182 сағат және секундына бөлінген шаң 2,842 г құраған. Яғни, жұмыс уақытының қысқаруына қарамастан үйінділерде әлі де шаңдануда.

#### Әдебиеттер:

1. «Қазақстан Республикасының қоршаған ортаны қорғау саласындағы Стратегиясы» // ҚР Қоршаған ортаны қорғау министрлігінің баспасөз қызметі: Экологиялық жаршы. –Алматы, -2010. -№ 6 (225) -2 б.
2. Инвентаризация источников выбрасываемых веществ АО «Жайрем ГОК». // Экологиялық реттеу және бақылау комитетінің Нұра-Сарысу департаменті. -Қарағанды. 2006.
3. Система стандартов безопасности труда // Воздух рудничный /Метод анализа ГОСТ 12.4.053-78-ГОСТ 12.4.056-78. -Издательство стандартов, -1985
4. Инвентаризация источников выбрасываемых веществ в атмосферных объектах АО «Жайрем ГОК». // Экологиялық реттеу және бақылау комитетінің Нұра-Сарысу департаменті. -Қарағанды. -2006.

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КРАСИТЕЛЕЙ НА ИХ СОРБЦИЮ В ПОРИСТЫЕ ПЛЕНКИ $TiO_2$ и $Ag/TiO_2$

Афанасьев Д.А., доктор PhD; Эпп А.А., химик;  
Жапабаев К.А., студент; Алихайдарова Э.Ж., студент  
Институт молекулярной нанофотоники,  
Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
г. Караганда, Республика Казахстан

В работе приведены результаты исследований влияния химической природы красителей на сорбционную способность пористых полупроводниковых пленок изготовленных из наночастиц  $TiO_2$  и  $Ag/TiO_2$ . Установлено, что анионный краситель эозин Y лучше сорбируется на поверхность  $TiO_2$  и  $Ag/TiO_2$  по сравнению с катионным красителем родамин 6Ж и нейтральным Z907. Установлено, что пленки на основе НЧ  $TiO_2$  обладают более высокими абсорбционными свойствами по сравнению с пленками  $Ag/TiO_2$ .

*Ключевые слова:* наночастицы серебра, плазмонный резонанс, диоксид титана, краситель, физическая сорбция, спектры поглощения, флуоресценция

До 90 годов прошлого века научный интерес к наночастицам (НЧ) серебра прежде всего был обусловлен возможностью их использования в качестве материала для усиления комбинационного рассеяния света. Дальнейшие фундаментальные исследования показали, что наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом (ППР), высокоразвитой поверхностью и каталитической активностью [1]. В настоящее время, широкое применение серебряных наночастиц ограничено их высокой реакционной способностью. Не стабилизированные должным образом наночастицы окисляются и агрегируют. Этим обусловлен повышенный интерес исследователей к многочисленным методам получения наночастиц и защиты их от внешнего воздействия. Одним из возможных методов является создание защитной нанометровой оболочки вокруг наночастиц серебра [2, 3]. Такой способ позволяет увеличивать устойчивость плазмонных наночастиц к внешнему воздействию при этом нанометровая оболочка не значительно влияет на спектры поглощения НЧ серебра [4].

Одним из перспективных видов преобразователей световой энергии в электрическую являются сенсibilизированные красителем солнечные ячейки (dye-sensitized solar cell - DSSC).

DSSC можно отнести к классу фотоэлектрохимических преобразователей солнечной энергии, так как в их работе используется электролит [5, 6]. Исторически работы над фотоэлектрохимическими

преобразователями солнечной энергии ведутся с начала 70-х годов 20-го столетия [7]. С другой стороны, DSSC принято выделять в отдельный класс солнечных ячеек, так как в них использован эффект сенсбилизации красителем пленки широкозонного полупроводника, когда поглощенная молекулой красителя солнечная энергия вместе с электроном переходит в зону проводимости полупроводника. Пленка широкозонного полупроводника имеет пористую структуру, что позволяет увеличить концентрацию молекул красителя на поверхности пленки. Это позволяет увеличить концентрацию генерируемых фотоэлектронов. Впервые такое техническое решение было предложено группой под руководством Михаэля Гретцеля (Michael Grätzel) в 1991 г. [6] из Федеральной политехнической школы Лозанны (Ecole Polytechnique Federale de Lausanne). В честь него этот тип солнечных ячеек назван ячейкой Гретцеля. Этой же группой получен максимально достижимый коэффициент для этого типа ячеек [8].

Одним из перспективных направлений увеличения эффективности работы солнечных элементов является использование ППР. Использование НЧ металлов в DSSC может увеличить их КПД преобразования световой энергии, а наличие полупроводниковой оболочки позволяет защитить серебрянную НЧ от окисления электролитом. Как показывают исследования, проведенные в работах [9-10] ППР, возникающий на наночастицах серебра и золота, сложным образом влияет на поглощательную и флуоресцентную способность молекул красителя. Наличие защитной оболочки вокруг плазмонной наночастицы так же усложняет характер физико-химического взаимодействия молекул красителя с наночастицами структуры ядро-оболочка.

В солнечных элементах, сенсбилизированных красителем, краситель является одним из ключевых компонентов. От эффективности сорбции пористой полупроводниковой пленкой молекул красителя будет зависеть эффективность преобразования световой энергии в электрическую в DSSC. Поэтому важным является разработка методики допирования красителя в пористые пленки на основе структур  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  и исследование влияния химической природы красителя на эффективность сорбции в пористую полупроводниковую пленки.

В сорбции молекул красителя важную роль играют поверхность и ее характеристики. Для сорбции красителя были получены пористые пленки на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ . Методика синтеза наночастиц  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  описана в работе [11]. Перед сорбцией красителя измерялась толщина пленок и их удельная поверхность. Измерение толщины пористых пленок производилось при помощи сканирующего электронного микроскопа TESCAN Mira 3. Толщина изготовленных пленок составила 6 мкм.

Удельная поверхность пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  была измерена методом адсорбции газа (метод БЭТ) на измерительном комплексе «Sorbi MS». Удельная поверхность составила  $50 \text{ м}^2/\text{гр}$  и  $127 \text{ м}^2/\text{гр}$  для  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  соответственно. Расчет сорбционной способности пленок производился с учетом измеренных площади и толщины пористых пленок, а так же их удельной поверхности. Допирование красителями происходит при помощи физической сорбции молекул красителя из раствора на поверхность пористых пленок.

Адсорбция молекул красителей в пористые пленки проводилась из растворов этанола с известной концентрацией следующим способом: известное количество люминофора растворяли в определенном объеме растворителя, затем в готовый раствор помещали пленку. При этом необходимо учесть, чтобы объем был постоянный и полностью покрывал поверхность пленки. После этого пленка выдерживалась в растворе люминофора с известной концентрацией в течении определенного времени. Сорбент извлекался из раствора и высушивался в сушильном шкафу ( $T = 70^\circ\text{C}$ ) в течение 3 часов. Контроль сорбции красителя в поры и определение концентрации красителя в порах производились методами флуоресцентной и абсорбционной спектроскопии. В этом случае количество адсорбированных молекул люминофора определяли по изменению оптической плотности раствора до и после сорбции с помощью уравнения:

$$C = \frac{N_A C'' V}{S} (1 - D_1 / D_2) \quad (1)$$

где  $V$  – объём раствора,  $C''$  – концентрация раствора красителя,  $D_1$  и  $D_2$  – оптическая плотность раствора до и после сорбции. Измерения спектров поглощения растворов и флуоресценции молекул красителей в пленке проводились на спектрометре CM2203 (SOLAR, Белоруссия).

Обработка методики сорбции производилась на основе различных красителей. Исследования проводились при использовании красителей родамин 6Ж, эозин Y и рутениевого красителя Z907.

Структурные формулы красителей приведены на рисунке 1. Выбор красителей родамин 6Ж, эозин Y связан с тем, что хромофорная часть красителя и противоион заряжены противоположным образом. Таким образом, родамин 6Ж является катионным, а эозин Y является анионным красителем.

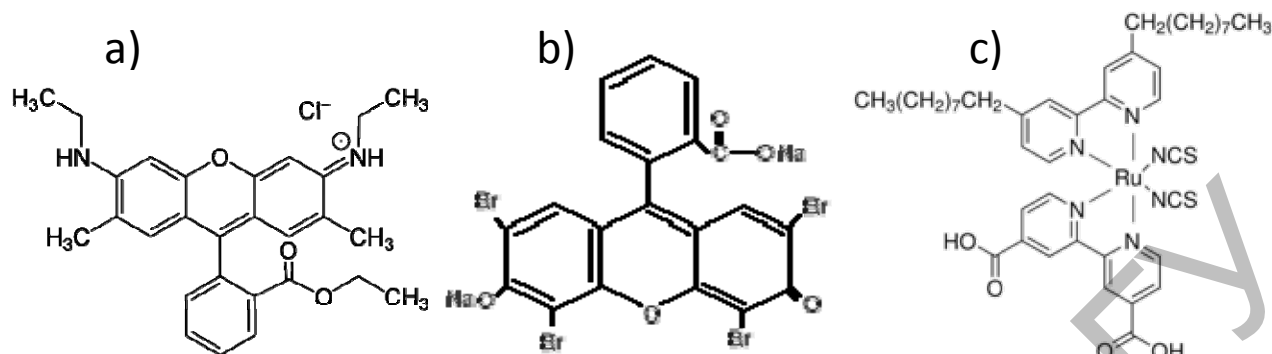


Рисунок 1 – Структурная формула красителей родамин 6Ж (а), эозин Y (б) и рутениевый краситель Z907 (с)

Первоначально проводилась сорбция родамина 6Ж в поры полупроводниковых пленок. Измерялись спектры поглощения растворов с красителем до и после сорбции и спектры флуоресценции красителя в пленках. Концентрация красителя в растворе составляла  $10^{-6}$  моль/л. Использование данной концентрации позволяет в полной мере использовать чувствительность спектральных приборов для регистрации изменения концентрации красителя в растворе. Изменение значения оптической плотности раствора в спектре поглощения раствора красителя до после сорбции пленкой представлено на рисунке 2.

Снижение оптической плотности раствора красителя связано с уменьшением количества молекул в растворе и внедрением их в поры пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$ . Расчет количества молекул, убывших из раствора, проводили для оптической плотности на длине волны максимума поглощения (535 нм). Используя формулу 1, была проведена оценка количества молекул, сорбированных на единицу поверхности пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$ . Для расчетов было выбрано время сорбции, при котором производились измерения спектров поглощения растворов всех красителей (3 часа). Данные по количеству сорбированных молекул приведены в таблице 1. Установлено, что качественно сорбция красителя в пленки на основе  $\text{Ag/TiO}_2$  происходит аналогично сорбции в  $\text{TiO}_2$  и незначительно отличается только в количественных показателях.

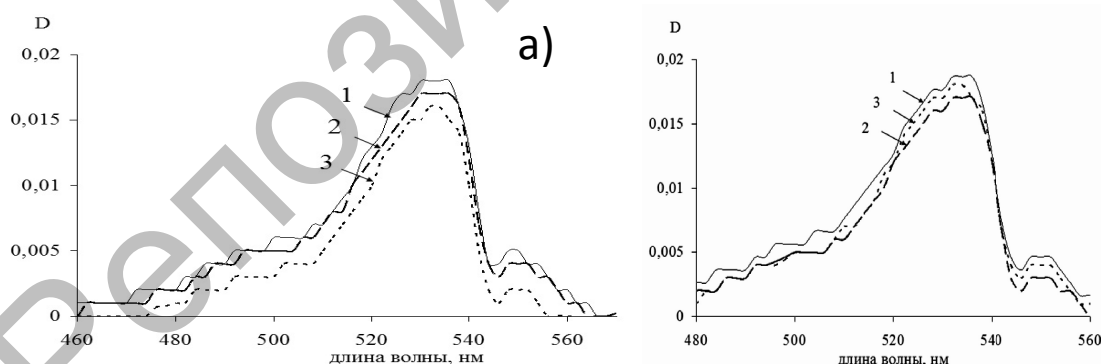


Рисунок 2 – Спектры поглощения раствора родамин Р6Ж до сорбции (1) и после сорбции в течение 3 часов (2) 9 часов (3) для пленок  $\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{Ag/TiO}_2$  (б)

Так же были измерены спектры флуоресценции молекул родамина 6Ж в пористой полупроводниковой пленке  $\text{Ag/TiO}_2$ . Фотовозбуждение молекул люминофоров в порах осуществлялось при длине волны 520 нм. Спектр флуоресценции красителя уширен и имеет максимум на длине волны, равной 565 нм (рисунок 3). Как видно из рисунка 2 увеличение времени сорбции приводит к увеличению количества адсорбированных молекул в пленке. Однако, в случае флуоресценции обнаружено, что с ростом времени сорбции происходит уменьшение интенсивности флуоресценции красителя, что связано с агрегацией красителя в порах пленок. Поэтому в

дальнейшем анализ сорбционной способности пористых пленок проводился по спектрам поглощения растворов до и после сорбции.

Для исследований влияния ионности красителя на сорбционную способность пленок на основе  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  был использован краситель эозин Y. Заряд хромофорной части красителя эозин Y является отрицательным в отличие от положительного заряда хромофорной части красителя родамин бЖ, это может повлиять на сорбционные свойства пористых полупроводниковых пленок. Концентрация красителя в растворе составляла  $10^{-4}$  моль/л.

Как видно из рисунка 4, сорбционная способность пленок  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  незначительно уступает сорбционной способности чистого диоксида титана.

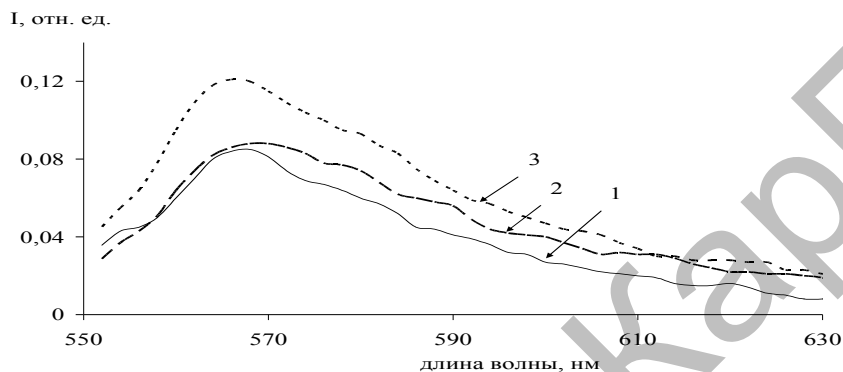


Рисунок 3 – Спектры флуоресценции красителя родамин РбЖ на поверхности пленки  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  в зависимости от времени сорбции: 1 – 1 час; 2 – 3 часа; 3 – 6 часов

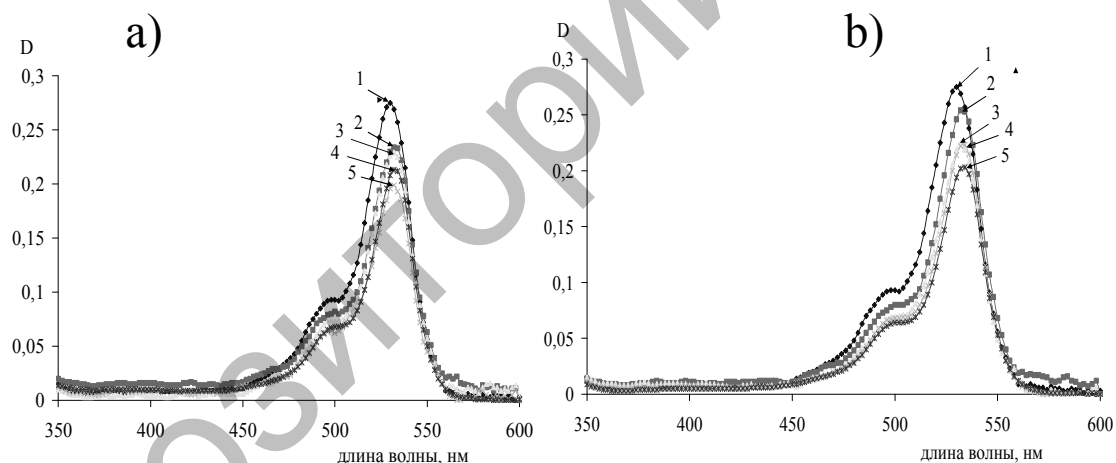


Рисунок 4 – Спектры поглощения красителя эозин Y при сорбции красителя в пленки  $\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  (б): 1 – до сорбции, 2 – после 2 ч сорбции, 3 – 3 ч сорбции, 4 – 4 ч сорбции, 5 – 20 часов

Также была исследована сорбция фотовольтаического красителя Z907 в пористые полупроводниковые пленки. Концентрация красителя в растворе составляла  $10^{-5}$  моль/л.

Как видно из рисунка 5, сорбционная способность системы ядро оболочка по отношению к красителю Z907 меньше, чем для пленок на основе диоксида титана.

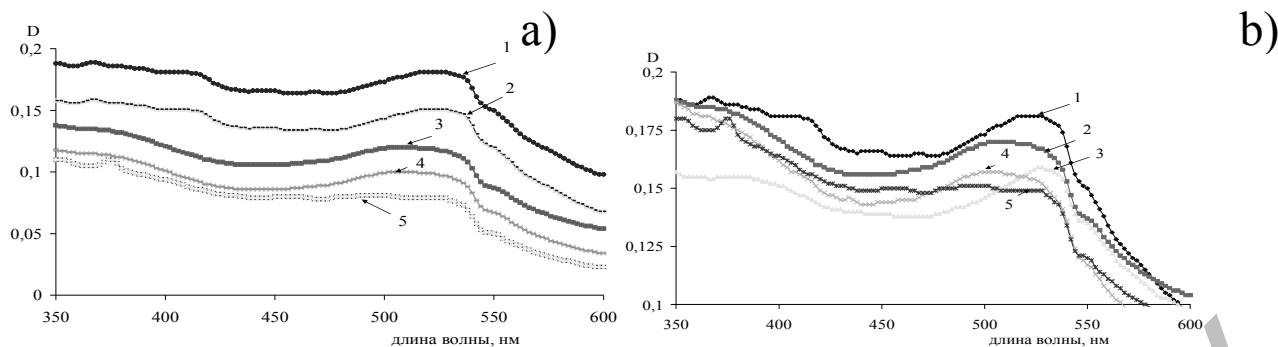


Рисунок 5 – Спектры поглощения красителя Z-907 при сорбции красителя в пленки  $\text{TiO}_2$  (а) и  $\text{Ag/TiO}_2$  (б): 1 – до сорбции, 2 – после 2 ч сорбции, 3 – 3 ч сорбции, 4 – 4 ч сорбции, 5 – 20 часов

Таблица 1 – Количества адсорбированных молекул различных красителей в пористые пленки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$

Краситель – пленка	Количество адсорбированных молекул, ед./м <sup>2</sup>
Родамин 6Ж – $\text{TiO}_2$	$5,0 \cdot 10^{19}$
Родамин 6Ж – $\text{Ag/TiO}_2$	$3,6 \cdot 10^{19}$
Эозин Н – $\text{TiO}_2$	$8,4 \cdot 10^{20}$
Эозин Н – $\text{Ag/TiO}_2$	$5,2 \cdot 10^{20}$
Z907 – $\text{TiO}_2$	$3,8 \cdot 10^{19}$
Z907 – $\text{Ag/TiO}_2$	$5,3 \cdot 10^{18}$

Из результатов сорбции красителей, приведенных в таблице 1, видно, что наилучшим образом сорбируется краситель эозин Y. Наибольшее различие в сорбционной способности пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$  наблюдается для красителя Z907, который является с одной стороны нейтральным по заряду красителем, с другой стороны имеет наибольшие геометрические размеры. Поэтому возможно существуют стерические затруднения при сорбции красителя Z907. Тем более что, исходя из величины удельной поверхности пленок  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag/TiO}_2$ , можно говорить, что пленка на основе  $\text{Ag/TiO}_2$  имеет более развитую поверхность и малые размеры пор [12].

#### Литература:

1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, №3. – С.242 - 269.
2. Pastoriza-Santos I., Koktysh D.S., Mamedov A.A., Giersig M., Kotov N.A., Liz-Marzan L.M. One pot syntesis of Ag-TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their layers-by- layer assembly // Langmuir - 2000. - Vol.16. - P.2731-2735.
3. Zhang D, Song X, Zhang R, Zhang M, Liu F. Eur J Inorg Nanoscale effects of silica particle supports on the formation and properties of TiO<sub>2</sub>nanocatalysts // Chem. - 2005. - P.1643-1650.
4. P. Calandra, A. Ruggirello A. Pistone, V. T. Liveri Structural and Optical Properties of Novel Surfactant Coated TiO<sub>2</sub>-Ag Based Nanoparticles// J Clust Sci – 2010. – V.21. – P.767-778.
5. Pileni M.P. Fabrication and physical properties of self-organized silver nanocrystals // Pure Appl. Chem. – 2000. – V.72, №1-2. – P.53-65.
6. Jin R., Cao Y., Mirkin C.A., Kelly K L., Schatz G.C., Zheng J.G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // Science. – 2001. – V.294. – P.1901-1903.
7. Gaddy G.A., Korchev A.S., McLain J.L., Slaten B.L., Steigerwalt E.S., Mills G. Light-induced formation of silver particles and clusters in crosslinked PVA/PAA films // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – P.14850-14857.
8. Porel S., Singh S., Harsha S.S., Rao D.N., Radhakrishnan T.P. Nanoparticle-embedded polymer: in situ synthesis, free-standing films with highly monodisperse silver nanoparticles and optical limiting // Chem. Mater. – 2005. – V. 17. – P.9-12.
9. Geddes C.D., Lakowicz J.R. Metal-Enhanced Fluorescence// Journal of Fluorescence, – 2002. V. 12, N.2, – P.121-129.
10. H. Chen, T. Ming, L. Zhao, F. Wang, L.-D. Sun, J. Wang, Ch.-H. Yan Plasmon-molecule interactions //Nanotoday. -2010. V.5, I.5, 2010, – P.494-505.
11. Ибраев Н.Х., Афанасьев Д.А., Зейниденов А.К. Исследование оптических свойств наночастиц ядро-оболочка Ag-TiO<sub>2</sub>// Материалы XII международной научной конференции «Физика твердого тела». – Астана, 2014. – С.25-27.
12. Зимон А.Д., Павлов А.Н. Коллоидная химия НЧ. М.: Научный мир, 2012, – 224 с.