

 На правах рукописи

Саратовский Артем Сергеевич

ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВОЙ СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ZnO , МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЕБРА

2.6.17. Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Научный руководитель	доктор химических наук Евстропьев Сергей Константинович
Официальные оппоненты:	Ермакова Людмила Эдуардовна , доктор химических наук, старший научный сотрудник, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор Ероньян Михаил Артемьевич , доктор технических наук, старший научный сотрудник, Акционерное общество «Концерн «Центральный научно-исследовательский институт «Электронприбор», главный научный сотрудник
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования « Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ »

Защита состоится 26 марта 2025 года в 14.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/505>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время одной из важнейших проблем является создание фотокаталитических материалов (ФКМ), перспективных для различных практических приложений в области экологии, медицины и приборостроения. В связи с этим модификация методов получения и разработка новых ФК материалов является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время разработка технологии получения ФК является предметом интенсивных исследований, описанных в большом числе публикаций. Тем не менее, поиск технологически простых и экономичных методов формирования ФК и оптимизация их состава и структуры остаются актуальными проблемами.

Жидкостной полимерно-солевой метод является одним из наиболее эффективных способов получения ФКМ на основе ZnO. Однако оптимизация состава и структуры этих ФКМ путем введения наноструктур серебра и разработка методик их получения на основе полимерно-солевого метода требовали проведения дополнительных комплексных исследований.

Цели и задачи

Целью диссертационной работы является разработка и модификация полимерно-солевого метода получения и состава ФКМ на основе ZnO и наноструктур Ag.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие задачи:

- Разработка полимерно-солевого метода формирования наноматериалов на основе ZnO и наноструктур Ag.

- Изучение структуры, спектральных люминесцентных и бактерицидных свойств ФКМ систем: ZnO-Ag; ZnO-MgO-Ag, ZnO-SnO₂-Ag;

- Исследование влияния структуры и морфологии наноматериалов на основе ZnO и Ag, на способность к фотогенерации (ФГ) химически активного кислорода, ФК и бактерицидные свойства.

- Разработка коллоидно-химических методов получения органо-неорганических композитов на основе поливинилпирролидона (ПВП) и наночастиц (НЧ) AgBr и изучение их структуры и свойств.

Научная новизна

1. Впервые показана возможность контролируемого формирования НЧ ZnO в растворе при фотохимическом разложении органического полимерного стабилизатора;

2. Впервые продемонстрирована возможность двойной стабилизации молекулярных кластеров серебра (МКС) Ag_n (n<5), достигнутой путем введения в исходный раствор органического полимера и формирующимися, в процессе термообработки, оксидными НЧ.

3. Впервые установлено, что вхождение ионов Ag в кристаллическую структуру нанокompозита (НК) ZnO-SnO₂ сопровождается деформацией решеток этих кристаллов, увеличением объема элементарных ячеек и возрастанием дефектности кристаллов при образовании междоузельных ионов Zn²⁺, кислородных вакансий, и других собственных дефектов.

4. Впервые показано, что ФГ кислорода в водных растворах, содержащих ФК НК $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag}$ и ZnO-Ag , позволяет существенно увеличивать содержание кислорода в водных средах;
5. Впервые показано, что модификация микропористого силикатного стекла НК ZnO/Ag способствует существенному повышению адсорбционной активности микропористого стекла.
6. Впервые создан ФА элемент в виде емкости трубчатой структуры из кварцевого стекла, образованной сквозными каналами капиллярного типа, на поверхность которых нанесен ФА слой, для очистки воздушных и водных сред.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, имеют прикладное и фундаментальное значение. Была разработана и оптимизирована методика полимерно-солевого синтеза нанопорошков (НП) на основе ZnO . Исследовано влияние введения различных добавок, в широких диапазонах концентраций, на фотокаталитические и люминесцентные свойства, структуру и морфологию материалов, их способность к выработке активных форм кислорода (АФК), бактерицидные свойства.

1. Разработан полимерно-солевой метод получения высокоэффективных ФК и бактерицидных материалов и покрытий систем ZnO-Ag , ZnO-MgO-Ag , $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag}$. Полученные материалы могут быть использованы для очистки и обеззараживания воздуха и водных сред.
2. Впервые разработан метод повышения эффективности фотохимической оксигенации H_2O при применении НК $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag}$ и ZnO-Ag(AgCl) .
3. Разработаны капиллярные ФА элементы, содержащие НЧ ZnO-MgO-Ag , для систем очистки воздуха.
4. Разработаны органо-неорганические покрытия на основе высокомолекулярного ПВП и НЧ солей металлов (AgBr ; $\text{Zn(NO}_3)_2$) для применения в качестве люминесцентных покрытий, иммерсионных композитов для контроля качества оптических материалов, а также для формирования нелинейно-оптического ограничителей мощного лазерного излучения.

Методология и методы исследования

В ходе работы были использованы следующие методы получения наноматериалов: полимерно-солевой метод, метод осаждения из раствора. Полученные материалы были исследованы спектрально-люминесцентными методами, методом рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии. Расчет среднего размера нанокристаллов (НКР) осуществлялся по формуле Шеррера.

Оценка антибактериальной активности материалов проводилась путем погружения образцов в питательную среду с бактериями, через определенный промежуток времени проводилась оценка размеров зоны свободной от бактерий.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые разработан полимерно-солевой метод синтеза фотокаталитических и бактерицидных покрытий и нанокомпозитов систем ZnO-MgO-Ag и $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag(AgCl)}$.
2. Впервые продемонстрирована эффективность двойной стабилизации растворимым органическим полимером и оксидными наночастицами молекулярных кластеров Ag . Была показана возможность формирования и поддержания устойчивости люминесцирующих молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$)

в растворах, композиционных материалах органо-неорганических и ZnO-Ag неорганических покрытиях.

3. Было продемонстрировано влияние химического состава нанокompозитов ZnO-MgO-Ag и ZnO-SnO₂-Ag(AgCl) на их морфологию и кристаллическую структуру, спектрально-люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства, способность к фотогенерации химически АФК. Показано, что введение небольших (до 1%) добавок Ag существенно изменяют интенсивность люминесценции, вид спектров, соотношение интенсивностей различных полос люминесценции, усиливают бактерицидные свойства полученных нанокompозитов.

4. Установлено, что коллоидно-химический синтез наночастицы AgBr в водных растворах сопровождается формированием различных молекулярных кластеров Ag_n, в значительной мере определяющих люминесцентные свойства полученных материалов.

5. Установлено, что композиты, на основе пористого стекла, модифицированные наночастицами ZnO-Ag, обладают высокими фотокаталитическими и адсорбционными свойствами. Композит под действием УФ облучения выделяет химически АФК, которые разлагают не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы органического красителя, но и молекулы, находящиеся в растворе.

Степень достоверности и апробация полученных результатов

Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на различных Российских, Российских с международным участием и международных конференциях: XIX Всероссийская молодежная научная конференция «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А. Аппена, «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Третья Российская конференция с международным участием, «Прикладная оптика – 2020» (г. Санкт-Петербург, 15–18 декабря 2020), Конференция “Неделя науки 2018, 2020, 2021, ”, Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова, XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых, 2019, X научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «NAUKA 0+», IX Конгресс молодых ученых, 2020, XIII Научная конференция «Традиции и инновации», посвященной 194-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Публикации: по теме диссертационной работы опубликованы 12 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, из них 12 – в журналах, индексируемых в международных базах Scopus, WoS, а также зарегистрированы 3 патента РФ. Результаты работы были представлены в 18 докладах на конференциях.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 165 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц и 61 рисунок. Список литературы включает 224 работы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении охарактеризовано общее состояние проблемы и обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведены цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы положения, выносимые на защиту. Предоставлена апробация результатов работ.

В первой главе приведены общие сведения о ФК материалах, рассмотрены виды и особенности этих материалов, основные методы их получения, показаны области их применения, а также рассмотрено влияние различных добавок на свойства получаемого ФКМ. Приведены современные представления о механизмах ФК процессов, включая процессы ФГ полупроводниковыми материалами химически АФК.

На основании литературных данных сделан вывод о перспективности разработки оксидных ФК материалов на основе ZnO.

Ширина запрещенной зоны ZnO довольно велика (3.37 эВ) и этот материал проявляет высокие ФК свойства в основном под действием УФ излучения. Поэтому для материалов на основе ZnO является актуальным расширение спектрального диапазона их фоточувствительности.

На свойства однокомпонентных ФКМ негативное влияние оказывают процессы рекомбинации фотогенерированных электронно-дырочных пар, снижающих эффективность ФК процессов. Гетероструктурные НК, состоящие из двух или более различных связанных оксидных полупроводниковых НЧ демонстрируют более высокие ФК и бактерицидные свойства по сравнению с однокомпонентными аналогами. Это явление объясняется пространственным разделением в гетероструктурах фотогенерируемых электронов и дырок.

Увеличить фоточувствительность к видимому свету можно также при введении в структуру ФКМ тонких пленок или НЧ металлов. Известно, что добавки Ag к оксидным материалам способны усилить их ФК свойства и антибактериальную активность.

Одним из методов повышения ФК свойств материалов является увеличение их удельной площади поверхности, что обеспечивает большую площадь контакта с окружающей средой и усиливает способность к выработке АФК. Поэтому для создания высокоэффективных ФКМ целесообразно использование наноразмерных материалов, обладающих большой удельной поверхностью.

Свойства ФК материалов зависят от метода их получения. Жидкостные методы получения ФК материалов (золь-гель, осаждение из растворов, методы растворного горения и другие) хорошо известны, технологически просты и универсальны, что обеспечивает их применение на практике.

Одним из наиболее простых и экономичных способов формирования различных наноматериалов является полимерно-солевой метод, основанный на использовании растворов, содержащих соли металлов и растворимые органические полимеры. На основании ранее опубликованных результатов был сделан вывод об актуальности исследований по применению этого метода для синтеза ФК материалов на основе ZnO, модифицированных добавками Ag.

Вторая глава посвящена описанию объектов исследования и методов исследований, анализу результатов. В качестве исходных материалов были использованы нитраты металлов и высокомолекулярный полимер ПВП ($M_w = 1300000$; Sigma Aldrich). На первом этапе синтеза растворы нитратов металлов и ПВП смешивали при комнатной температуре до образования однородной жидкой смеси, затем эти растворы наносились на поверхность стекол. Для получения оксидных порошков растворы солей металлов и ПВП смешивались, а затем подвергались сушке с последующей термообработкой при 550°C . Используемый режим термообработки обеспечивает полное разложение солей металлов и органического полимера.

В работе были использованы традиционные методики исследования материалов: методы спектрально-люминесцентного анализа, рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), оптическая спектроскопия.

Исследование морфологии материалов выполнялось электронно-микроскопическим методом на микроскопе VEGA3 TESCAN. Изучение кристаллической структуры материалов проводилось методами рентгенофазового анализа на приборе Rigaku Ultima IV.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения люминесценции были исследованы на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS50B. Для исследования процессов ФГ химически АФК материалами в работе был использован люминесцентный метод исследования.

Измерения спектров поглощения материалов выполнялось на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650. На основании спектральных данных с помощью уравнения Таука оценивались величины ширин запрещенных зон полученных материалов.

В ходе выполнения работы были применены методы исследования бактерицидной активности материалов и изучения процессов ФК разложения воды.

Для изучения процесса ФК разложения воды и генерации кислорода водной суспензией синтезированных ФК материалов была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 1. Жидкость, циркулирующая с заданной скоростью по замкнутому контуру, протекая сквозь трубку из кварцевого стекла, подвергалась УФ облучению. Содержание кислорода в жидкости и ее температуру измеряли с помощью кислородного датчика и полученные данные выводили на экран регистрирующего прибора. Погрешность этих измерений не превышала 5%.

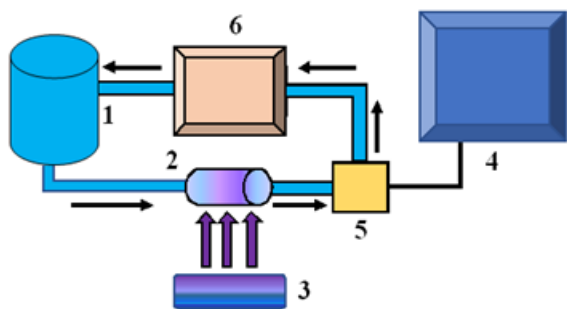


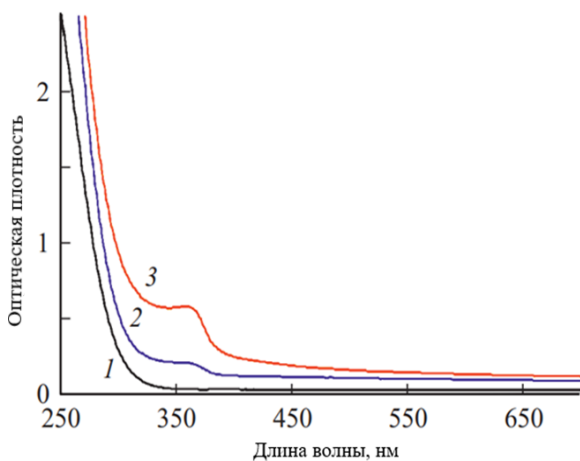
Рисунок 1–Схема экспериментальной установки. 1 – емкость с раствором; 2– трубка из кварцевого стекла; 3–ртутная лампа; 4–регистрирующий прибор МАРК-409; 5–датчик кислорода ДК-409; 6–насос

В третьей главе исследовано влияние введение модифицирующих добавок Mg, Sn и Ag на ФК активность полученных композитов, их бактерицидные свойства, а также способность к генерации АФК. Была

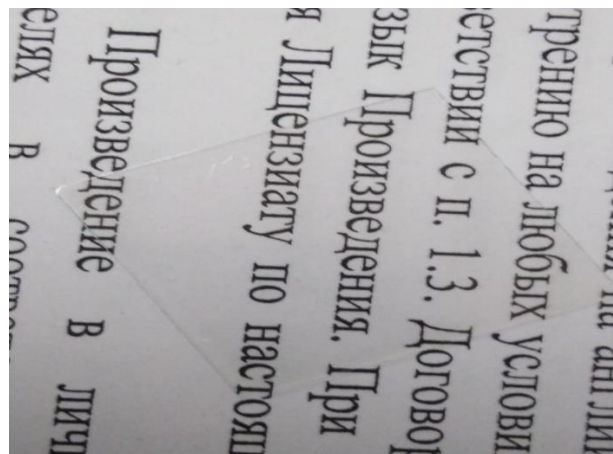
исследована эволюция различных форм Ag, а также возможность стабилизации МКС. Исследован процесс разложения органического полимера на поверхности НЧ ZnO.

В разделе 3.1 приведены результаты разработки полимерно-солевого метода получения прозрачных Ag-содержащих покрытий ZnO-MgO. РФА показал, что при увеличении содержания MgO до 10 мас. % наблюдается уменьшение размеров кристаллов ZnO. В спектрах поглощения материалов при введении Ag наблюдается полоса плазмонного поглощения НЧ Ag, а в спектрах люминесценции появляются полосы, связанные с образованием МКС. Установлена возможность получения различных форм Ag, таких как атомарное Ag и МКС, показаны методы их стабилизации.

Нанесение Ag-содержащих покрытий на поверхность стекла сохраняет довольно высокую прозрачность материала в видимой части спектра. На рисунке 2 приведены спектры поглощения образцов стекол с покрытиями, полученными после термообработки. В УФ области в спектрах покрытий наблюдается характерная для кристаллов ZnO экситонная полоса поглощения с максимумом $\lambda \sim 370$ нм. Интенсивность полосы поглощения возрастает при увеличении содержания Ag в покрытиях.



а)



б)

Рисунок 2 – а) спектры поглощения стекла без покрытия (кривая 1), стекла с покрытием с малым содержанием Ag (кривая 2), стекла с покрытием с большим содержанием Ag (кривая 3), б) покровное стекло с прозрачным оксидным покрытием

Было установлено, что с увеличением содержания Ag наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны КМ материала.

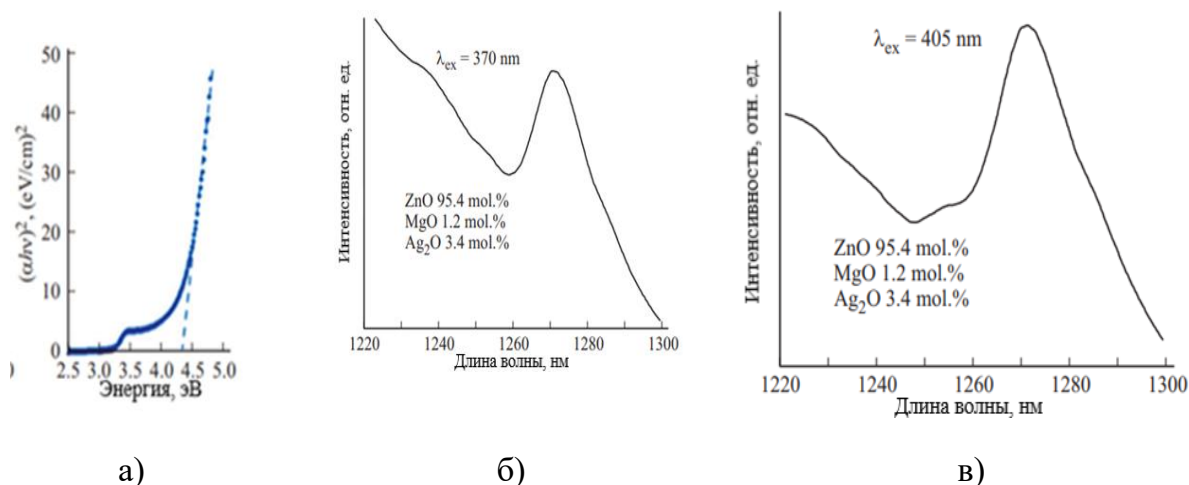


Рисунок 3 – (а) Зависимости $(\alpha h\nu)^2$ от энергии кванта $h\nu$ для оксидных покрытий ZnO–MgO–Ag₂O с содержанием Ag₂O 3.4 мол.%. Спектры фотолюминесценции в ближней ИК области образцов стекол с покрытием при возбуждении $\lambda_{\text{возб}} = 370$ б) и 405 нм в)

Исследования показали, что покрытия способны генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения (рис.3 б, 370нм) и синего света (рис.3 в, 405нм). В спектрах покрытий наблюдается полоса фосфоресценции с максимумом $\lambda = 1270 \text{ nm}$, характерная для синглетного кислорода.

Установлено, что полимерно-солевой метод обеспечивает формирование на поверхности стекол прозрачных Ag-содержащих покрытий, способных генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения.

В разделе 3.2 представлены результаты исследований по удалению молекул органического полимера из раствора и контролируемому формированию НЧ ZnO при фотохимическом разложении нитрата цинка.

Добавки ПВП, стабилизирующие различные НЧ в растворе, негативно влияют на их ФК активность. В настоящей работе была исследована возможность удаления ПВП с помощью фотохимического разложения нитрат –анионов в растворе нитрата цинка.

Фоторазложение (ФР) нитрат-анионов сопровождается образованием (АФК):



Установлено, что образующиеся АФК быстро окисляют органические соединения в растворах и нитраты могут рассматриваться как эффективные добавки, ускоряющие фотохимическое разложение молекул ПВП и их удаление с поверхности НЧ.

При ФР нитрата цинка в растворе образуются НЧ ZnO, концентрация и размер которых возрастают при увеличении продолжительности УФ облучения раствора. УФ облучение золь сдвигает край поглощения растворов и характерную экситонную полосу поглощения формирующихся НКР ZnO в длинноволновую часть спектра. Это явление объясняется фотоокислением молекул ПВП и ростом НЧ ZnO.

С увеличением продолжительности УФ облучения ширина запрещенной зоны НКР увеличивается, достигая значений, характерных для макроскопических

кристаллов (3.37 эВ), что обусловлено постепенным ростом НКР ZnO. Расчеты показали, что размер частиц ZnO увеличивается с 1.3 до 1.9 нм после УФ облучения в течение 10 мин.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ФР нитрата цинка и выделение АФК приводит к быстрому окислению органических соединений в жидкостях. Процессы ФР нитрата цинка в растворах могут быть использованы для контролируемого синтеза НЧ ZnO.

В разделе 3.3 приведены результаты исследований структурного состояния Ag в водных растворах, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 и ПВП, и полученных из них КМ ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3/\text{ПВП}$) и оксидных (ZnO/Ag) покрытиях.

В материалах, формируемых низкотемпературными методами, Ag может находиться в форме ионов, МКС и НЧ. МКС, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании НЧ Ag из атомов и ионов Ag. Структура и оптические свойства МКС существенно отличаются от структуры и свойств НЧ Ag. МКС небольших размеров поглощают свет в УФ диапазоне и проявляют высокие люминесцентные свойства, что позволяет их использовать в различных практических приложениях, и их стабилизация является актуальной задачей.

После смешения растворов нитратов металлов с раствором ПВП и временной выдержке полученной смеси даже в отсутствие внешнего УФ облучения начинают протекать процессы восстановления ионов Ag^+ , которые приводят к формированию НЧ Ag в растворах (уравнение 2):



При этом промежуточными продуктами в этом фотохимическом процессе являются нейтральные атомы и различные МКС Ag_n ($n < 5$), которые имеют полосы поглощения в спектральном интервале 270–405 нм. Из данных рисунка 4 (кривая 3) видно, что в спектральном диапазоне (350 – 650 нм) наблюдается увеличение поглощения растворов, интенсивность которого увеличивается при возрастании продолжительности УФ облучения, что связано с образованием НЧ Ag.

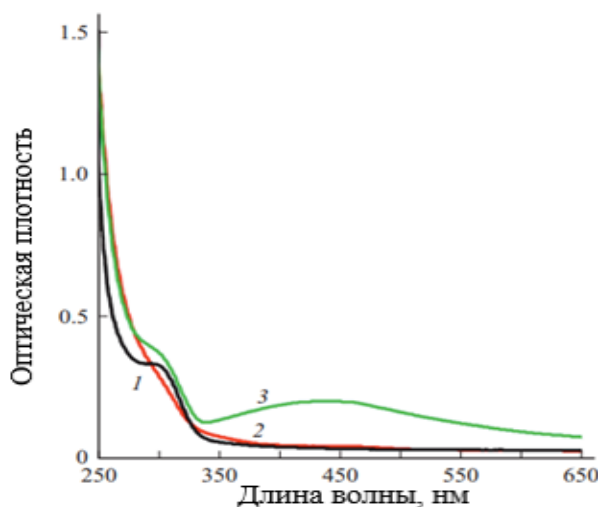


Рисунок 4 – Спектры поглощения свежеприготовленного (кривая 1) и выдержанного в течение 14 дней без облучения (2) и после УФ облучения в течение 10 мин (3) раствора, содержащего нитрат цинка, органический полимер и Ag.

Исследовано влияние УФ-облучения на спектры поглощения композитного покрытия. Рост плазмонной полосы поглощения с максимумом при

$\lambda \sim 420$ нм указывает на образование НЧ Ag в композитном покрытии (рис. 5). Увеличение поглощения света наблюдается в спектрах облученных покрытий только в синей части видимого диапазона (350–480 нм) (рис. 5). Полимерная сетка композитного покрытия предотвращает агрегацию НЧ Ag, а дополнительное рассеяние света в видимом диапазоне спектра отсутствует. Сравнение данных показало значительную разницу во влиянии УФ-облучения на растворы и композитные покрытия. УФ облучение растворов приводит к образованию НЧ Ag, на что указывает образование плазмонной полосы поглощения с максимумом при $\lambda \sim 420$ нм и общее увеличение потерь света в видимом диапазоне спектра из-за рассеяния света. ПВП-матрица предотвращает диффузию структурных единиц Ag, а также препятствует образованию и последующему росту НЧ Ag.

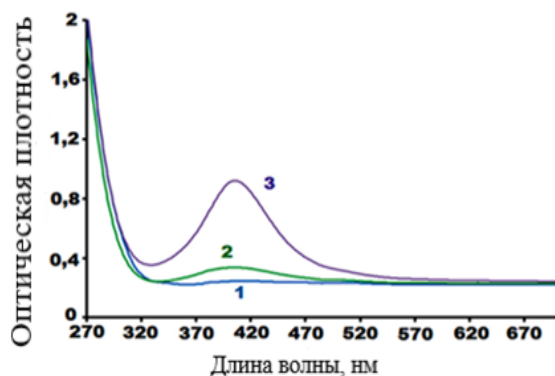


Рисунок 5 – Влияние УФ-облучения на спектры поглощения образца стекла с композитным покрытием. Образец перед УФ-облучением (кривая 1); УФ-облучение в течение 15 мин. (кривая 2); УФ облучение в течение 30 мин. (кривая 3).

Предварительное УФ облучение пленкообразующих растворов оказывает заметное влияние на спектральные свойства Ag-содержащих оксидных покрытий. Покрытие, полученное из исходного раствора, обладает высокой прозрачностью в видимом спектральном диапазоне.

На рисунке 6 показано влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора на морфологию Ag-содержащих оксидных покрытий. По данным СЭМ размер НЧ составил 20-30 нм. Основную часть этих частиц составляют НКР ZnO. Полученные покрытия однородны и полностью покрывают поверхность стекол. Согласно СЭМ толщина пленок варьируется в диапазоне 100-150 нм.

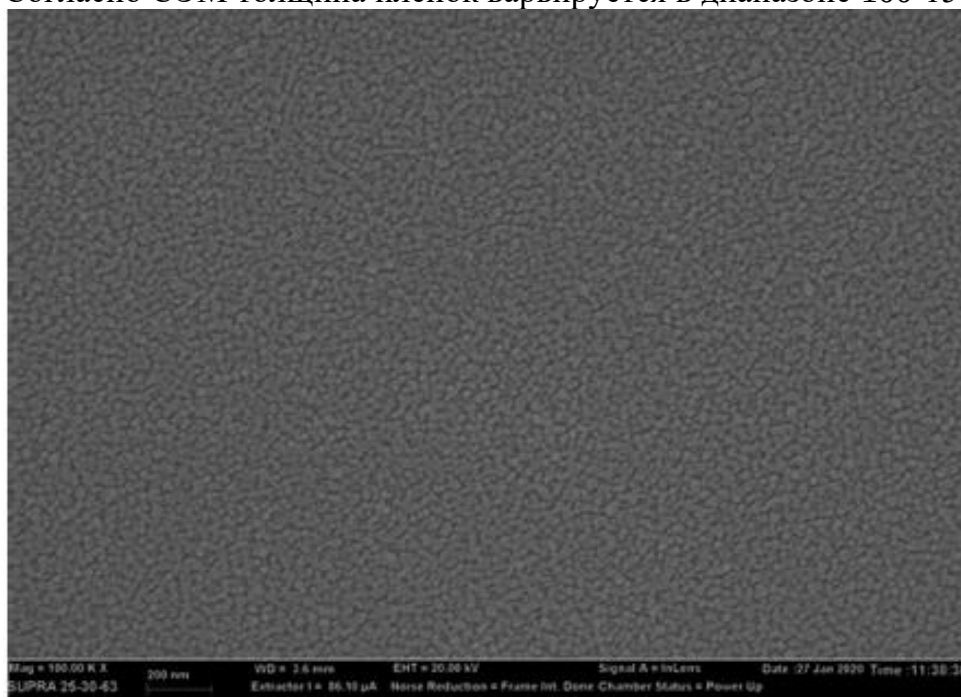


Рисунок 6 – СЭМ-изображение Ag-содержащего оксидного покрытия, после термической обработки при 550 °C в течение 2 ч.

Ag-содержащие оксидные пленки демонстрируют высокий антибактериальный эффект в отношении грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. Рисунок 7 демонстрирует фотографию образца стекла с покрытием, приготовленным из предварительно облученного раствора, в чашке Петри с агаром, содержащим эти бактерии. Толщина зон ингибирования, свободных от бактерий (белые слои вокруг образцов), составляет около $2,0 \div 2,2$ мм.



Рисунок 7 – Фотография стекла с покрытием, приготовленным из предварительно облученного УФ-излучением раствора, в чашке Петри с агаром, содержащим бактерии *Staphylococcus aureus* ATCC 209P

Эволюция структурных форм Ag может быть проиллюстрирована схемой, представленной на рисунке 8. Цветными стрелками условно показаны пути эволюции структурных форм Ag на разных этапах получения покрытий с УФ-облучением (фиолетовая стрелка) и без облучения (зеленая стрелка).

На первом этапе синтеза покрытия основная часть Ag находится в виде ионов Ag^+ или нейтральных атомов Ag в пленкообразующих растворах без УФ-облучения. Нанесение композитного покрытия с последующим испарением растворителя и увеличением объемной концентрации Ag приводит к образованию различных МКС и относительно небольшого количества НЧ Ag. При термической обработке количество НЧ Ag увеличивается, но некоторая часть МКС остается в оксидных покрытиях, что подтверждается люминесцентными свойствами покрытий. УФ облучение стимулирует образование множества различных МКС в пленкообразующих растворах. Количество МКС увеличивается, и при УФ в композитных покрытиях образуется много НЧ Ag. УФ облучение может ускорить (до 2 раз и более) трансформацию структурных форм Ag в растворах. Термическая обработка композитных покрытий приводит к образованию и росту многочисленных НЧ Ag. УФ облучение пленкообразующих растворов стимулирует образование МКС и НЧ, что определяет изменения спектральных и люминесцентных свойств растворов.

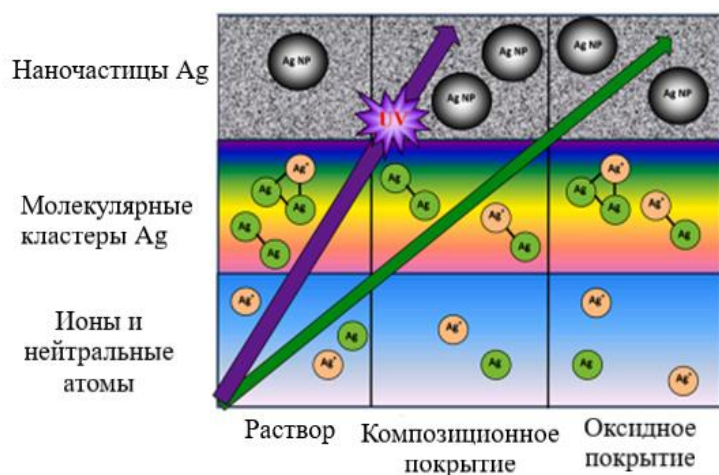


Рисунок 8 – Схема, иллюстрирующая влияние ультрафиолетового облучения на эволюцию различных структурных форм Ag

Таким образом, полимерно-солевым методом были получены однородные пленки ZnO и ZnO-MgO, легированные Ag. Установлено, что УФ облучение значительно ускоряет формирование и рост МКС Ag и НЧ Ag. При УФ облучении формируется множество НЧ Ag. Добавление Ag усиливает бактерицидные свойства покрытий на основе ZnO.

В четвертой главе показано, какое влияние на свойства нанопористых материалов оказывает их модификация НЧ ZnO.

В разделе 4.1. была исследована ФК и адсорбционная активность микропористого стекла после его модифицирования НКР ZnO–Ag. Для изучения процессов адсорбции органических красителей синтезированными материалами был использован водный раствор органического красителя Chicago Sky Blue (CSB). Изменение концентрации красителя в растворе контролировали спектрофотометрическим методом.

Исследованы изотермы адсорбции красителя CSB с исходным пористым стеклом, пористым стеклом, модифицированным соединениями цинка и Ag, и порошком ZnO–Ag. На рисунке 9 кривая 1 приведена зависимости относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции материалами.

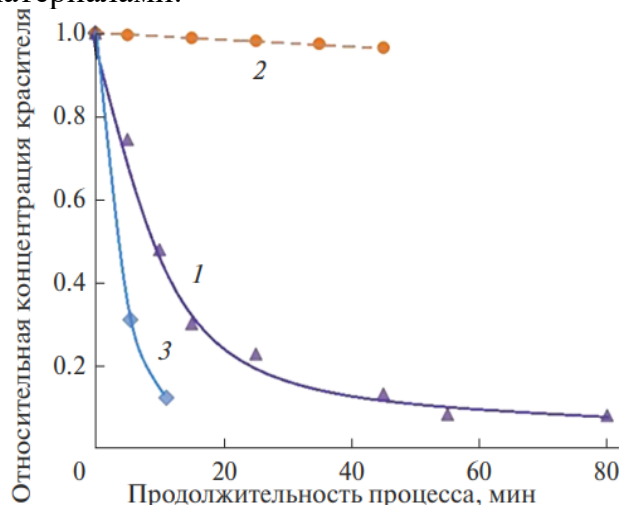


Рисунок 9 – Зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности адсорбции порошком ZnO–Ag (кривая 1); от продолжительности УФ облучения (кривая 2) и продолжительности ФК разложения красителя порошком ZnO–Ag под действием УФ облучения (кривая 3)

Из сопоставления кривых 1 и 3 видно, что ФК разложение красителя протекает гораздо быстрее его адсорбции. Учитывая, что процесс разложения

красителя в растворе в отсутствие фотокатализатора протекает незначительно (кривая 2 рис. 9), можно сделать вывод о том, что АФК, генерируемые фотокатализатором, разлагают молекулы красителя не только адсорбируемые на поверхности, но и находящиеся в растворе.

В разделе 4.2. была исследована генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах, модифицированных ZnO–Ag. Использование трубчатых капиллярных мембран из прозрачного кварцевого стекла позволяет обеспечить 1) высокую прозрачность такого элемента для эффективной генерации АФК под действием света, 2) большую площадь контакта газового потока со стенками каналов, покрытых ФА покрытием.

Проведенные исследования показали высокую эффективность генерации синглетного кислорода ФК капиллярными элементами и их перспективностью для создания проточных систем очистки водных и воздушных сред.

Было показано, что частицы ZnO–Ag активно адсорбируют из водных растворов молекулы красителя. Водная суспензия НП обладает высокими ФК свойствами, при этом разложению под действием АФК подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе.

В пятой главе показано, что создание гетероструктурных материалов позволяет увеличить их ФК и бактерицидные свойства.

Полимерно-солевым методом были получены НП системы ZnO–SnO₂–Ag(AgCl) и исследована их морфология. Данные РФА показали, существенное влияние добавок Ag на кристаллическую структуру ZnO–SnO₂. Анализ дифрактограмм показал существенное смещение пиков, соответствующих фазам ZnO и SnO₂, в сторону меньших углов при увеличении содержания Ag в материалах. Данное смещение соответствует возрастанию параметров и объема элементарных ячеек кристаллов. Изменение размера элементарной ячейки может быть объяснено вхождением ионов Ag в структуру кристаллов ZnO и SnO₂ в качестве примесей внедрения или замещения. Ограниченность вхождения ионов Ag при замещении ими ионов Zn²⁺ в структуре кристаллов ZnO в значительной мере связана с существенным различием в ионных радиусах ($R_{Ag^+} = 1.22 \text{ \AA}$; $R_{Zn^{2+}} = 0.74 \text{ \AA}$).

Показано, что небольшие добавки в воду порошков ZnO и ZnO–MgO, модифицированные соединениями Ag, позволяют значительно увеличить эффективность фотолиза воды. Полученные результаты позволяют сделать вывод о высокой эффективности полученных порошков для оксигенации воды.

Исследование бактерицидных свойств НП ZnO–Ag и ZnO–SnO₂–Ag показало, что ФКМ демонстрируют высокую антибактериальную активность в отношении грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P и грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922.

В шестой главе показано, что полимерно-солевым методом можно создавать ФКМ, содержащие AgBr или наноструктуры Ag/AgBr, для их дальнейшего применения в области приборостроения.

Электронно-микроскопический анализ поверхности покрытия показал, что оно состоит из гексагональных кристаллов ZnO, кубических кристаллов AgBr и кристаллов KNO₃ и AgNO₃. Покрытие состоит из небольших кристаллов, имеющих размер менее 100 нм.

В спектрах поглощения растворов, содержащих $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , KBr и ПВП и полученных из них КМ покрытий наблюдались при $\lambda = 375$ нм максимумы, связанные с поглощением света частицами AgBr .

В спектрах люминесценции наблюдались полосы в области $\lambda = 400\text{--}420$ нм, при этом их интенсивность уменьшается с увеличением длины волны возбуждающего излучения. При возбуждении УФ излучением широкие полосы люминесценции являются результатом перекрытия нескольких полос различных центров эмиссии, таких, как небольшие МКС Ag_n ($n < 5$). При возбуждении люминесценции синим светом в спектре наблюдается полоса эмиссии с максимумом $\lambda_{\text{макс.}} \sim 560$ нм.

В спектре возбуждения полосы желтой ($\lambda \sim 560$ нм) люминесценции КМ покрытия проявлялись полосы поглощения в УФ области спектра и интенсивные полосы в синей части спектра (400 и 420 нм). Наблюдалось перекрытие полос люминесценции небольших МКС Ag_n , возбуждаемых УФ излучением и полос поглощения частиц AgBr и несколько более крупных МК Ag_n , имеющих полосы поглощения в синей части спектра. Учитывая литературные данные о близости пространственного расположения МКС Ag и частиц AgBr и экспериментальные результаты, можно предположить возможность процессов переноса энергии от мелких МКС более крупным МКС и частицам AgBr и с последующей эмиссией в желто-красном спектральном диапазоне.

При УФ облучении в спектрах люминесценции ZnO-AgBr-Ag покрытия на поверхности стекла спектрах наблюдались полосы эмиссии с максимумами 420, 490 и 520 нм. Сопоставление положения и относительной интенсивности полос эмиссии в спектрах полученных покрытий ZnO-AgBr-Ag , позволило предположить, что люминесцентными центрами в них являются как сохранившиеся в процессе термообработки небольшие МКС Ag_n , так и сформировавшиеся кристаллы AgBr . В спектре возбуждения люминесценции в УФ диапазоне наблюдались несколько полос поглощения с максимумами 220, 276 и 350 нм. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии МКС на спектральные и люминесцентные свойства Ag/AgBr .

Заключение

1) Показано, что полимерно-солевой метод является технологически простым и экономичным способом формирования материалов на основе оксида цинка, модифицированных соединениями Ag .

2) Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются наноматериалы на основе оксида цинка. Существенное влияние на ФК и бактерицидные свойства оксида цинка оказывают добавки Ag и Sn .

3) Примененные в работе методы исследования образцов позволили получить комплексную информацию о химических и физических свойствах полученных растворов, покрытий и порошков. Разработанная методика пропитки пористых стекол и микрокапилляров из растворов нитрата цинка с последующим термолизом, позволяет успешно модифицировать ZnO .

4) Применение полимерно-солевого метода позволило сформировать на поверхности стекол ФА $\text{ZnO-MgO-Ag}_2\text{O}$ -покрытия. Покрытия характеризуются прозрачностью в видимой части спектра, обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения и состоят из оксидных наночастиц, имеющих размер около 30 нм. Ширина запрещенной зоны материала

покрытий существенно уменьшается при увеличении содержания Ag_2O в материале покрытия.

5) УФ излучение водных растворах нитратов позволяет быстро и эффективно удалять частицы ПВП, при их взаимодействии с образующимися активными формами кислорода. УФ облучение золь $\text{ZnO}/\text{ПВП}$ ослабляет стабилизирующий эффект молекул ПВП, что приводит к росту частиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. УФ облучение значительно ускоряет процессы эволюции различных структурных форм Ag в водных растворах, Zn -содержащих органо-неорганических и оксидных покрытиях, изменяя спектрально-люминесцентные свойства материалов.

6) Установлено, что УФ облучение значительно (до 2 раз и более) ускоряет образование и рост малых молекулярных кластеров и наночастиц Ag в Ag -содержащих растворах, композитных и оксидных покрытиях. Было обнаружено, что добавки Ag усиливают бактерицидные свойства покрытий на основе ZnO , и полученные пленки демонстрируют высокую антибактериальную активность в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P и грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922.

7) Нанопорошки $\text{ZnO}-\text{Ag}$ адсорбируют из водных растворов молекулы диазокрасителя Chicago Sky Blue. Создание композитов на основе этих наночастиц и пористого стекла увеличивает его адсорбционные свойства. Водная суспензия порошка $\text{ZnO}-\text{Ag}$ обладает высокими ФК свойствами, при этом разложению под действием АФК подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе.

8) Сформированы нанопокрyтия $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Ag}$, содержащие наночастицы Ag , на поверхности воздушных каналов прозрачных микрокапиллярных элементов из кварцевого стекла. Покрытия обладают высокой эффективностью генерации синглетного кислорода под действием УФ излучения (370 нм) и фиолетового света (405 нм).

9) Показано, что водные суспензии нанопорошков $\text{ZnO}-\text{Ag}$ и $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{Ag}$, синтезированные полимерно-солевым методом, интенсивно выделяют кислород под действием УФ излучения. Композиты $\text{ZnO}-\text{SnO}_2$, состоят из кристаллов оксидов размером 50-90 нм и демонстрируют способность генерировать синглетный кислород при облучении УФ и синим светом. Вхождение ионов Ag в структуру кристаллов ZnO приводит к формированию в них структурных дефектов. Наблюдаемые высокие ФК и антибактериальные свойства НК $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{Ag}$ определяются как плазмон-экситонным взаимодействием в структуре НК, так и формированием дефектных центров в кристаллах ZnO , что приводит к изменению электронной структуры материала и улучшает его ФК свойства.

10) Установлено, что люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них покрытий $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{Zn}(\text{NO})_3/\text{ПВП}$ определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров Ag_n ($n < 5$). Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag_n при введении бромид-анионов в состав материалов.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

Статьи

1. Саратовский А.С., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Антропова Т.В. Формирование молекулярных кластеров серебра полимерно-солевым методом в пористых стеклах // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. Вып. 1. С. 92–94.
2. Saratovskii A.S., Girsova M.A., Anfimova I.N., Moskalev A.V., Motailo E. S., Antropova T.V. Influence of Modification of Porous Glass with Zinc Oxide on its Photocatalytic Properties // Glass Physics and Chemistry, 2023, Vol. 49, Suppl. 1, pp. S48–S53.
3. Саратовский А.С., Булыга Д.В., Евстропьев С.К., Антропова Т.В. Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита “пористое стекло– ZnO-Ag ” и нанопорошка ZnO-Ag // Физика и химия стекла -2022. - Т. 48. - № 1. - С. 16-26.
4. Saratovskii A.S., Senchik K., Karavaeva A.V., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. Photo-oxygenation of water media using photoactive plasmonic nanocomposites//Journal of Chemical Physics, 2022, Vol. 156, No. 20, pp. 201103.
5. Багров И.В., Киселев В.М., Евстропьев С.К., Саратовский А.С., Демидов В.В., Матросова А.С. Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями // Оптика и спектроскопия -2020. - Т. 128. - № 2. - С. 218-223.
6. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С. Фотодеструкция поливинилпирролидона в растворах нитратов металлов // Оптика и спектроскопия - 2020. - Т. 128. - № 11. - С. 1740-1746.
7. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Саратовский А.С., Данилович Д.П. Влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров серебра и их стабилизация в растворах, композиционных и оксидных покрытиях // Оптика и спектроскопия -2020. - Т. 128. - № 6. - С. 701-706.
8. Сенчик К.Ю., Караваева А.В., Саратовский А.С., Агбемех В.Э., Точильников Г.В., Змитриченко Ю.Г., Евстропьев С.К., Дукельский К.В. Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO-Ag и $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag}$ и исследование их структуры и свойств // Физика и химия стекла -2022. - Т. 48. - № 1. - С. 107-111.
9. Евстропьев С.К., Саратовский А.С., Волынкин В.М. Исследование структуры и спектральных свойств растворов и композиционных Ag/AgBr -содержащих покрытий на стеклах // Физика и химия стекла -2022. - Т. 48. - № 4. - С. 411-420.
10. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S., Dukelskii K.V., Vasilyev V.N., Karavaeva A.V., Soshnikov I.P. Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings//Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2020, Vol. 403, pp. 112858.
11. Волынкин В.М., Данилович Д.П., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Сенчик К.Ю., Садовничий Р.В., Киселев В.М., Багров И.А., Саратовский А.С., Никоноров Н.В., Безбородкин П.В. Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных $\text{ZnO-SnO}_2\text{-Ag(AgCl)}$ наноматериалов для медицины и экологических приложений // Оптика и спектроскопия -2021. - Т. 129. - № 5. - С. 642-649.

12. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Saratovskii A.S. Double stabilization of silver molecular clusters in thin films//Research on Chemical Intermediates, 2020, Vol. 46, No. 9, pp. 4033-4046.

Патенты

1. **Пат. 2729264 Российская федерация, МПК C09K 3/00.** Органо-неорганическая композиция [Текст]/Евстропьев С.К.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью “Зенит Фотоникс”. - № 2020100804; заявл. 09.01.2020; опубл. 2020.09.16, Бюл №26. 11 с.: ил. 6

2. **Пат. 2747332 Российская федерация, МПК C02F 1/32, C02F 9/12.** Фотоактивная кювета [Текст]/Евстропьев С.К.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество “Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”. - № 2020117372; заявл. 14.05.2020; опубл. 2021.05.04, Бюл №13. 10 с.: ил. 3

3. **Пат. 2815703 Российская федерация, МПК C04B 35/14, C04B 41/84.** Способ получения кварцевой керамики [Текст]/Евстропьев С.К.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество "Научно-производственное объединение АО "НПО ГОИ им. С.И. Вавилова", Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова" (АО "НПО ГОИ им. С.И. Вавилова). - № 2023103421; заявл. 14.02.2023; опубл. 20.03.2024, Бюл №8. 13 с.: ил. 4