Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет)»

На правах рукописи

Саратовский Артем Сергеевич

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

2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель доктор химических наук, Евстропьев Сергей Константинович

Санкт-Петербург – 2024

### Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5			
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР 13				
1.1 Фотокатализ и фотокаталитические процессы	13			
1.2 Актуальные проблемы фотокаталитических материалов	16			
1.3 Виды фотокаталитических материалов и их особенности	17			
1.4 Методика получения фотокаталитических материалов	18			
1.5 Применение фотокаталитических материалов	22			
1.6 Очистка водных и воздушных сред от органических загрязнителей при помощи фотокаталитических материалов	23			
1.7 Фотолиз воды	24			
1.8 Бактерицидные свойства фотокаталитических материалов	24			
1.9 Влияние добавки серебра на фотокаталитические свойства оксида цинка	25			
1.10 Поливинилпирролидон и его влияние на фотоакталитические	•			
свойства оксида цинка	26			
Выводы по аналитическому обзору	27			
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	28			
2.1 Характеристика исходных материалов	28			
2.2 Материалы и химические реактивы	28			
2.3 Изготовление и нанесение пленкообразующих растворов	29			
2.4 Термообработка материалов	30			
2.5 Исследование структуры покрытий	31			
2.6 Определение оптической плотности и люминесцентных				
свойств растворов, покрытий на их основе и порошков	31			
2.7 Определение антибактериальной активности полученных				
материалов	33			
2.8 Определение способности полученных материалов к	<b>.</b> .			
выработке активынх форм кислорода				
2.9 УФ облучение материалов	34			

2.10 Методика исследования фотокатализа	35			
2.11 Методика пропитки пористых стекол	36			
Выводы по методической части	37			
З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	38			
3.1 Создание материалов на основе нитратов Zn, Mg и Ag				
3.2 Влияние введения магния на свойства прозрачных				
фотоактивных ZnO–Ag <sub>2</sub> O покрытий на стеклах	38			
3.3 Влияние органического высокомолекулярного полимера				
Поливинилпирролидон на рост наночастиц ZnO, Ag и	48			
молекулярных кластеров серебра				
3.3.1 Фотоокисление поливинилпирролидона	51			
3.3.2 Фоторазложение поливинилпирролидона на поверхности				
наночастиц ZnO	56			
3.4 Формирование и стабилизация молекулярных кластеров				
серебра в растворах, композиционных и оксидных покрытиях и	60			
влияние на них УФ облучения				
3.5 Фотостимулированная эволюция различных структурных				
форм серебра в растворах, композитных и оксидных покрытиях	67			
3.5.1 УФ облучение Ag – содержащих растворов	67			
3.5.2 Композитные пленки, содержащие Ag	73			
3.5.3 Оксидные пленки, содержащие Ag	77			
3.5.4 Морфология Ag – содержащих оксидных пленок	81			
3.5.5 Антибактериальный эффект	82			
3.5.6 Эволюция структурных форм серебра	83			
Выводы по главе 3	86			
4 МОДИФИКАЦИЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	~ -			
НАНОПОРОШКАМИ ZnO – Ag	87			
4.1 Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита	<b>. -</b>			
"Пористое стекло – ZnO – Ag" и нанопорошка ZnO – Ag 87				
4.1.1 Кинетика адсорбции	91			

4.1.2 Механизм взаимодействия CSB с поверхностью	
нанопорошка ZnO–Ag	95
4.2 Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных	
оптических элементах с фотоактивными покрытиями	98
Выводы по главе 4	106
СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZnO, SnCl <sub>2</sub> И	100
Ag(AgCl)	107
5.1 Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных	
ZnO-SnO <sub>2</sub> -Ag(AgCl) наноматериалов <sup>]</sup>	107
5.2 Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных	
нанопорошков ZnO–Ag и ZnO–SnO <sub>2</sub> –Ag, исследование их свойств	118
и структуры	
Выводы по главе 5	122
. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Ag/AgBr – СОДЕРЖАЩИХ	
ИАТЕРИАЛОВ	123
6.1. Исследование структуры и спектральных свойств растворов	
и композиционных Ag/AgBr – содержащих покрытий на стеклах	123
Выводы по главе 6	133
аключение	134
Список сокращений и условных обозначений	137
Список литературы	138

#### введение

#### Актуальность темы исследования:

В последние десятилетия созданию и улучшению новых фотоактивных материалов посвящено множество научных исследований [1-12]. Ведется разработка новых прозрачных фотоактивных покрытий, которые могут быть использованы в различных областях, чему посвящено значительное число исследований [1-3, 5, 7-10]. Существует большое количество фотоактивных материалов, среди которых особенно выделяются материалы и покрытия на основе оксидов титана, цинка и магния. Эти материалы характеризуются повышенной устойчивостью, термической механической прочностью, неизменностью структуры сформированных покрытий, фотокаталитическими и бактерицидными свойствами, что делает ИХ применение полезным для направлений, находят свое практическое применение фотокаталитические материалы и покрытия на их основе.

Важным направлением развития фотокаталитических материалов является расширение диапазона фоточувствительности спектрального ИХ В длинноволновую область, что обеспечивает повышение их эффективности при использовании солнечного света в качестве источника излучения. Такое смещение фоточувствительности фотокатализаторов может быть достигнуто за счет использования гетероструктурных композиций, содержащих, наряду с относительно широкозонными полупроводниками (ZnO и/или TiO<sub>2</sub>), связанные с ними полупроводниковые частицы с меньшей шириной запрещенной зоны [12,13]. Также развиваются исследования, в которых используется подход, заключающийся во введении в структуру фотокатализаторов тонких пленок или наночастиц металлов [10-17].

Основным механизмом, определяющим фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материалов, является фотогенерация ими синглетного кислорода и других химически активных кислородных соединений под действием света и окисление ими органических соединений [18,19]. Поэтому

исследование процессов фотостимулированной генерации химически активных форм кислорода является важным этапом разработки новых фотоактивных материалов.

Известно, что структура и оптические свойства оксидных покрытий в большой степени зависят от методов и условий их получения. Для изготовления фотоактивных покрытий прозрачных оксидных используются различные способы: золь-гель процессы [1,4,7,10,11], распылительный пиролиз [16], полимерно-солевой метод [5,20,21] и другие. Жидкостной полимерно-солевой метод получения оксидных покрытий основан на использовании пленкообразующих растворов, содержащих соли металлов и растворимый органический полимер, обеспечивающий высокую адгезию растворов поверхности подложки и высокую однородность формируемых оксидных покрытий. Данный метод получения отличается простотой и экономичностью, он не требует сложного технического оборудования.

Материалы на основе оксида цинка являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов и демонстрируют способность генерировать химически активные формы кислорода под действием светового излучения, обладают фотокаталитическими и бактерицидными свойствами и перспективны для применения в медицине и экологии [4,5,19,22–26]. Бактерицидные свойства оксида цинка и его способность к генерации химически активных форм кислорода существенно возрастают при введении в состав материала модифицирующих добавок [5,25]. Так, высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства материалов на основе ZnO, модифицированных соединениями серебра были отмечены в [15-17]. Органо-неорганические композиты, содержащие AgNO<sub>3</sub> и частицы ZnO, диспергированные в полимерной матрице, характеризуются высокими фотокаталическими [22] и бактерицидными свойствами [27] и перспективны для практических приложений.

Разработка новых фотокаталитических и бактерицидных материалов на основе оксида цинка, модифицированных соединениями серебра, при использовании полимерно-солевого метода их получения, является актуальной

6

проблемой, а эти материалы могут быть перспективны для медицинских и экологических приложений.

#### Степень разработанности темы исследования:

Полимерно-солевой метод синтеза наноматериалов применяется при создании фотокаталитических материалов. Альтернативой полимерно-солевому методу получения фотокаталитических материалов яявляется золь-гель синтез. Задача совершенствования методов получения фотокаталитических материалов, используемых в качестве покрытий для предания существующим материалам определенных определяет целесообразность выполнения научных работ в области получения и модификации фотоактивных нанокристаллических материалов.

В настоящее время ведутся активные исследования в области создания новых фотоактивных и нанокристаллических материалов и разработки методов их синтеза. С каждым годом увеличивается количество публикаций, посвященных данной тематике. Разработкой новых фотоактивных материалов занимаются российские Санкт-Петербургский следующие научные организации: государственный технологический институт (технический университет), Университет ИТМО, Санкт-Петербургский государственный университет, АО «НПО ГОИ им. С.И. Вавилова», Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова и другие.

#### Цели и задачи:

**Целью** настоящей работы являлась разработка и модификация полимерносолевого метода получения и химического состава фотоактивных материалов на основе оксида цинка и наноструктур серебра.

Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

- 1. Разработка полимерно-солевого метода формирования фотоактивных материалов на основе оксида цинка и наноструктур серебра.
- Изучение структуры, спектральных люминесцентных и бактерицидных свойств фотоактивных материалов, систем: ZnO-Ag; ZnO-MgO-Ag, ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag;

7

- Исследование влияния структуры и морфологии наноматериалов на основе оксида цинка и серебра, на способность к фотогенерации химически активного кислорода, фотокаталитические и бактерицидные свойства.
- 4. Разработка коллоидно-химических методов получения органо-неорганических композиционных материалов на основе ПВП и наночастиц AgBr, и изучение их структуры и спектрально-люминесцентных свойств.

#### Научная новизна:

- Впервые показана возможность контролируемого формирования наночастиц оксида цинка в растворе при фотохимическом разложении органического полимерного стабилизатора;
- 2. Двойная стабилизация растворимым органическим полимером и оксидными наночастицами позволяет сформировать и поддерживать устойчивость люминесцирующих молекулярных кластеров серебра Ag<sub>n</sub> (n<5) в растворах, композиционных органо-неорганических и оксидных покрытиях;
- 3. Впервые показано, что вхождение ионов серебра в кристаллическую структуру нанокомпозита ZnO-SnO<sub>2</sub> сопровождается деформацией решеток этих кристаллов, увеличением объема элементарных ячеек и возрастанием дефектности кристаллов при образовании межрешеточных ионов Zn<sup>2+</sup>, кислородных вакансий, и других собственных дефектов.
- Впервые показано, что фотогенерация кислорода в водных растворах, содержащих фотокаталитические нанокомпозиты ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag и ZnO-Ag, позволяет существенно увеличивать содержание кислорода в водных средах;
- 5. Впервые показано, что модификация микропористого силикатного стекла нанокомпозитами ZnO/Ag способствует существенному повышению адсорбционной активности микропористого стекла.
- 6. Впервые создан фотоактивный элемент в виде трубчатой структуры из кварцевого стекла, образованной сквозными каналами капиллярного типа, на поверхность которых нанесен фотоактивный слой, для очистки воздушных и водных сред.

#### <u>Теоретическая и практическая значимость работы:</u>

- Разработан полимерно-солевой метод получения высокоэффективных фотокаталитических и бактерицидных материалов и покрытий систем ZnO-Ag, ZnO-MgO-Ag, ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag. Полученные материалы могут быть использованы для очистки и обеззараживания воздуха и водных сред.
- 2. Впервые разработан метод фотохимической оксигенации воды при применении нанокомпозитов ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag и ZnO-Ag(AgCl).
- 3. Разработаны капиллярные фотоактивные элементы, содержащие наночастицы ZnO-MgO-Ag, для систем очистки воздуха,
- 4. Разработаны органо-неорганические покрытия на основе высокомолекулярного поливинилпирролидона и наночастиц солей металлов (AgBr; Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) 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 качестве исходных компонентов для получения пленкообразующих покрытий, оксидных покрытий, порошков использовались водные растворы солей цинка, магния, олова, калия, брома и серебра. В качестве растворимого органического полимера при полимерно-солевом синтезе использовался высокомолекулярный ПВП. После сушки при 20°C полученные материалы подвергались термообработке при 550°C в течение 2 часов, что обеспечивало полное разложение ПВП и солей металлов и формирование оксидных покрытий и порошков.

Измерения спектров поглощения материалов выполнялись на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 900 в диапазоне 200–800 нм. Измерения фотолюминесценции порошков выполнялись на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer LS-50B в диапазоне 400–650 нм при возбуждении светом с  $\lambda_{возб} = 370$  нм.

Известно, что химически активный синглетный кислород под действием внешнего излучения демонстрирует характерную люминесценцию в ближней ИК области спектра ( $\lambda_{\text{макс.}} = 1270$  нм) [28, 29]. Для изучения фотогенерации синтезированными материалами синглетного кислорода была использована экспериментальная установка, подробно описанная ранее в [29]. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением светодиодов серии HPR40E-50UV ( $\lambda_{\text{макс}} = 370$  нм; мощность 0.35 W/cm<sup>2</sup>) и ( $\lambda_{\text{макс}} = 405$  нм; мощность 0.90 W/cm<sup>2</sup>).

Для изучения структуры и морфологии полученных материалов применялся рентгенофазовый метод и сканирующая электронная микроскопия. Морфология и химический состав полученных порошков была исследована при использовании сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с приставкой для энергодисперсионного анализа EssenceTM EDS. Рентгенофазовый анализ материалов проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV. Оценка размера нанокристаллов проводилась при использовании уравнения Шеррера.

Исследование бактерицидных свойств материалов осуществлялось методом диффузии в агар [30] при комнатной температуре в условиях естественного освещения. В работе была изучена антибактериальная активность материалов как против грамположительных (Staphylococcus aureus ATCC 209P), так и грамотрицательных (Escherichia coli ATCC 25922).

Исследование насыщения водных раствором кислородом проводилось на экспериментальной установке описанной в [23,31]. Содержание кислорода в воде при ее оксигенации с использованием фотокаталитических порошков и температуру воды измеряли с помощью кислородного датчика и полученные данные выводили на экран регистрирующего прибора.

#### Положения выносимые на защиту:

- Впервые разработан полимерно-солевой метод синтеза фотокаталитических и бактерицидных покрытий и нанокомпозитов систем ZnO-MgO-Ag и ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl).
- 2. Двойная стабилизация растворимым органическим полимером и оксидными наночастицами позволяет сформировать и поддерживать устойчивость

люминесцирующих молекулярных кластеров серебра Ag<sub>n</sub> (n<5) в растворах, композиционных органо-неорганических и неорганических ZnO-Ag покрытиях.

- 3. Исследовано влияние химического состава нанокомпозитов ZnO-MgO-Ag и ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl) на их морфологию и кристаллическую структуру, спектрально-люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства, способность к фотогенерации химически активных форм кислорода.
- Коллоидно-химический синтез наночастиц AgBr в водных растворах сопровождается формированием различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub>, в значительной мере определяющих люминесцентные свойства полученных материалов.
- 5. Исследованы процессы адсорбции и фотокатализа диазокрасителя CSB на нанокомпозитах «микропористое стекло наночастицы ZnO-Ag». Определены кинетические характеристики процессов адсорбции и фотокатализа.

<u>Степень достоверности</u> результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивается использованием комплекса современных физикохимических методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментов, использованием методов компьютеризированной обработки полученных данных, обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в журналах.

### Степень достоверности и апробация полученных результатов:

Достоверность результатов, полученных в ходе выполнения диссертационной работы, базируется на использовании стандартного оборудования, а также на использовании традиционных методов исследования.

По теме диссертации опубликовано 12 научных работ, из них – 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в сборниках, 2 патента РФ. Результаты работы доложены на 22 Международных и Российских конференциях. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: XIX Всероссийская молодежная конференция «Функциональные научная материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения д.х.н., профессора А.А. Аппена: (1-3 декабря 2020, г. Санкт-Петербург), «Стекло: наука и практика» GlasSP2021: Третья Российская конференция с международным участием (г. Санкт-Петербург, 13–17 сентября 2021), «Прикладная оптика – 2020» (г. Санкт-"Неделя Петербург, 15 - 18декабря 2020), Конференция науки 2018". Конференция "Неделя науки 2021", Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021 г., XVII Молодежная научная конференция, школа молодых ученых, 2019, Х научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых в рамках мероприятий XV Всероссийского фестиваля науки «NAUKA 0+» «НЕДЕЛЯ НАУКИ-2020» (с международным участием). 1-3 апреля 2020 г., IX Конгресс молодых ученых, 2020, XIII Научная конференция «Традиции и инновации», посвященной 194-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) в рамках мероприятий 2022 года по проведению в Российской Федерации Десятилетия науки и технологий. Санкт-Петербургского государственный технологический институт (технический университет). 2022. Материалы XII Международной конференции по фотонике и информационной оптике (1-3 февраля 2023г., г. Москва), Материалы всероссийской конференции «XXIV Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям» посвященной 75-летию Института химии силикатов (5-9 июня 2023г., г. Санкт-Петербург).

Диссертация состоит из введения, 6 глав, основных результатов и выводов, а также приложений на 0 страницах. Список цитированной литературы состоит из 225 наименований. Объем диссертации составляет 165 страниц. Диссертация содержит 16 таблиц и 61 рисунок.



## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

#### 1.1 Фотокатализ и фотокаталитические процессы

Фотокаталитический процесс – это процесс ускорения протекания химических реакций под воздействием света, в присутствии катализаторов (фотокатализатора) [32,33]. В результате поглощения света, фотокатализаторы генерируют активные формы кислорода, которые могут участвововать в химических реакциях с другими веществами, например, окисляя органические соединения.

Фотокаталитические (ФК) свойства материалов зависят от их электронной структуры. Большое число полупроводниковых оксидов (TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, и др.) демонстрируют высокие фотокаталитические свойства. При УФ-облучении этих материалов образуется химически активные вещества (синглетный кислород, пероксидные и гидроксидные радикалы и др.), которые способны разлагать органические соединения.

Физический смысл ФК процесса заключается в том, что под действием УФ облучения в объеме полупроводникового материала образуются электрон – дырочные пары, которые при выходе на поверхность фотокатализатора вступают в окислительно-восстановительные реакции с молекулами, находящимися на поверхности. Для ZnO процесс представлен формулой 1:

$$(Ox_1)_{adc} + (Red_1)_{adc} \xrightarrow{ZnO} Ox_2 + Red_2.$$
<sup>(1)</sup>

Чтобы произошел переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, энергия фотона должна быть больше ширины запрещенной зоны фотокатализатора. Электрон в результате светового возбуждения переходит из валентной зоны в зону проводимости (рисунок 1). Чем больше ширина запрещенной зоны, тем менее вероятен этот переход.



Рисунок 1 – Схема образование частиц ОН<sup>•</sup>, О<sup>2-</sup> на поверхности ZnO под действием света [32].

При этом часть электронов и дырок может рекомбинировать в объеме или на поверхности фотокатализатора. Механизм окисления органических веществ представлен на рисунке 2. Учитывая возможность рекомбинации, необходимо, чтобы окислительно-восстановительные реакции с участием пары электрон-дырка были более эффективными, чем процессы рекомбинации.



Рисунок 2 – Механизм окисления органических веществ, протекающий на фотокатализаторе под воздействием УФ

На фотокатализаторе, при поглощении кванта света, осуществляются следующие процессы:

- 1 Генерация пары электрон-дырка.
- 2-4 Окисление донора и восстановление акцептора.
- 3-5 Рекомбинация электронов и дырок на поверхности и в объеме.



Рисунок 3 – Схема гетерогенного перехода для системы ZnO – SnO<sub>2</sub>.

Известным негативным эффектом в фотокаталитических материалах является рекомбинация. Рекомбинация – это исчезновение свободных электронов и дырок, которое происходит за счет перехода электронов из зоны проводимости в валентную зону. Рекомбинация определяет скорости и квантовые выходы большинства гетерогенных фотокаталитических реакций. Одним из наиболее часто применяемых методов уменьшения интенсивности рекомбинационных процессов является использование гетерогенных систем в фотокатализе.

Гетерогенные фотокаталитические материалы состоят из двух или более различных связанных оксидных полупроводниковых наночастиц демонстрируют значительно более высокие фотокаталитические свойства по сравнению с однокомпонентными аналогами, что объясняется пространственным разделением в этих гетероструктурах фотогенерируемых электронов и дырок, что предотвращает их рекомбинацию. Также, за счет введения дополнительного компонента в систему, происходит контролируемый рост наночастиц меньшего размера, чем в однокомпонентной системе, что приводит к увеличению удельной поверхности и улучшению фотокаталитических свойств соответственно.

#### 1.2 Актуальные проблемы фотокаталитических материалов

Существует ряд актуальных задач, стоящих перед исследователями, решение которых позволит использовать фотокаталитические материалы наиболее эффективно. Известно, что большая часть процессов, протекающих при работе фотокатализатора, происходит на поверхности самого фотокатализатора. Одной из важнейших задач, в таком случае, становится увеличение удельной площади поверхности фотокаталитического материала, что может быть достигнуто сразу несколькими путями:

- Механическое измельчение фотокаталитических материалов
- Введение модифицирующих добавок в исходные смеси, используемые при получении фотокатализаторв
- Использование пористых матриц

Применение подобных методов приводит к значительному увеличению удельной площади поверхности, что было показано в [34].

Для получения максимальных показателей фотокаталитической активности для некоторых материалов необходимо использование высокоэнергетичного УФ излучения, что осложняет использование фотокаталитических материалов в ряде областей, например, таких как медицина, где нельзя использовать жесткое УФ излучение, которое может навредить человеческому организму. Также, известно применение фотокаталитических материалов в дорожном покрытии при строительстве туннелей [35], что было сделано для очищения воздуха от автомобильных выбросов в замкнутом пространстве. Однако данные покрытия требовали установки специальных УФ ламп, что повышало их эффективность. Использование специального оборудования усложняет и делает работу фотокаталитических материалов более ресурсозатратной и менее экономически выгодной. Увеличение спектрального диапазона работы фотокаталитических материалов является актуальной задачей, и может привести к существенному упрощению и удешевлению использования уже существующих приборов и материалов, основанных на фотокатализе. Одним из путей решения данной задачи является использование различных гетерофазных фотокаталитических систем. Данные системы интенсивно исследуются и некоторые полученнные к настоящему времени результаты описаны в [2,32].

Существует ряд негативных факторов, влияющих на эффективность применения фотокаталитических материалов, одним из основных таких факторов является рекомбинация электронно-дырочных пар. Для устранения этого негативного эффекта применяют фотокаталитические полупроводниковые гетероструктуры [32].

Ширина запрещенной зоны является важной характеристикой для фотокаталитических материалов, так как ее значение напрямую влияет на их фотокаталитическую активность. Актуальной задачей для исследователей становится ее уменьшение, что позволит использовать световое излучение видимого спектрального диапазона. Одним из возможных путей решения этой задачи становится формирование полупроводниковых гетероструктур [1,3,5]. Другим возможным путем расширения спектральной области работы фотокаталитических элементов является применение композитов «металлоксидная частица – наночастица металла». Примером таких композитов являются материалы системы ZnO-Ag.

#### 1.3 Виды фотокаталитических материалов и их особенности

Фотокаталитические материалы используются в различных областях жизнедеятельности человека. Часто фотокаталитические материалы используются в виде покрытий или порошков. Материалы в виде порошков применяются в тех областях, где не важна их способность к пропусканию света, например, при строительстве дорог, однако в приборостроении важна способность прозрачность фотокаталитических материалов в видимой части спектра (например, при нанесении фотокаталитических покрытий на поверхность дисплеев), в таком случае используют тонкопленочные фотокаталитические покрытия.

18

Основной задачей покрытий ДЛЯ тонкопленочных на основе фотокаталитических материалов, в настоящее время, можно назвать увеличение диапазона варьирования оптических свойств композиционных покрытий при помощи созданных материалов с заданными химическим составом И микроструктурой.

В настоящее время самыми часто применяемыми прозрачными фотокаталитическими покрытиями являются покрытия, полученные на основе металлооксидов (MeO). Это бинарные соединения (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, MnO, ZnO и CdO и др.). Существенное значение имеет формирование структурных дефектов. Энергия образования вакансий и атомов в междоузлии некоторых оксидов низка, поэтому данные дефекты могут быть легко сформированны, что объясняет относительно низкое сопротивление нестехиометрических металлооксидов [35].

#### 1.4 Методика получения фотокаталитических материалов

В настоящее время существует множество разных методов, которые позволяют получить тонкопленочные фотокаталитические материалы, эти методы можно разделить на три крупные группы:

- 1) Физические методы.
- 2) Химические методы.
- 3) Электрохимические.

При выборе метода получения пленки, необходимо учитывать назначение полученного покрытия, а также из какого материала она будет формироваться. Обязательно должны быть соблюдены следующие требования: непосредственно на подложке должны формироваться пленки контролируемого состава и структуры и однородно наращиваться с достаточно высокой скоростью [36].

В основе физических методов получения тонких пленок лежит процесс испарения наносимого вещества, и его последующее осаждение на подложку. Этот процесс включает в себя следующие основные стадии:

1) Получение газовой фазы.

2) Направленный массоперенос частиц вещества от источника к подложке.

3) Конденсация частиц на поверхности подложки и образование пленочного покрытия.

Для получения тонких пленок методом физического осаждения необходимым условием является создание и поддержание в рабочей камере высокого вакуума. Это необходимо для исключения возможности взаимодействия атомов с частицами газовой фазы во время их транспортировки к подложке. Поэтому физические методы получения пленок называют также вакуумными. Несомненным плюсом этого метода является отсутствие химических примесей на поверхности полученных покрытий.

Разновидности этого метода:

- 1) Катодное напыление.
- 2) Испарение лазерным лучом.
- 3) Электронно-лучевое испарение.
- 4) Плазменное напыление.
- 5) Магнетронное напыление.
- 6) Реактивное напыление.

При нанесении покрытий в вакууме необходимо учитывать следующие параметры:

- Давления остаточных газов в вакуумной камере.
- Плотность потока атомов, напыляемых на поверхность.
- Температура поверхности подложки.
- Степени ионизации и энергии падающих атомов.

Хотя химические методы осаждения пленок известны давно, они стали активно развиваться в последние десятилетия. Эти методы, в отличии от физических, являются безвакуумными, что в свою очередь позволяет удешевить и значительно упростить процесс получения пленок. С помощью химических технологий можно относительно легко получать пленки сложного состава с высокой степенью гомогенности, а также контролировать их состав и морфологию.

Химические методы получения пленок классифицируют на две группы: одна основана на осаждении из газообразных прекурсоров, а другая – на осаждении из жидких растворов прекурсоров.

В процессе химических реакций, происходящих в газовой фазе в приповерхностных подложке областях, происходит осаждение пленки. За счет того, что в процессе формирования пленки, подложка нагрета выше, чем окружающее пространство, протекание химических реакций происходит на ее поверхности. Такие реакции проходят в химическом реакторе в потоке нейтрального газа и летучих соединений.

#### Метод распылительного пиролиза

Данный метод заключается в распылении на разогретые подложки аэрозолей, включающих термически разлагающиеся соли соответствующих компонентов сложных или простых оксидов.

#### Жидкофазная эпитаксия

Жидкофазная эпитаксия является значимым методом получения пленок и полупроводниковых кристаллов. Этот метод заключается в предварительном нагреве смеси оксидов до температуры, выше температуры насыщения и выдерживается в течение длительного промежутка времени для достижения максимальной гомогенности расплава. Далее температура понижается так, чтобы смесь была некоторое время в состоянии перенасыщения, и после этого, подложка погружается в расплав.

#### Золь-гель метод

Первая стадия - образование коллоидного раствора — золя, размер коллоидных частиц в котором не превышает несколько десятков нм. Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (pH, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку.

При получении толстых (толщина более 1 мкм) покрытий и монолитных изделий наиболее технологически сложной стадией является сушка. Удаление растворителя из таких материалов часто сопровождается их растрескиванием.

#### Полимерно-солевой метод

Полимерно-солевой метод позволяет получить сложные оксиды в виде покрытий или порошков. Главная особенность полимерно-солевых растворов – способность к пленкообразованию. Для повышения вязкости раствора можно использовать высокомолекулярные вещества природного происхождения (крахмал), либо синтетического (полимерные кислоты, спирты, ПВП и др.).

В основном используются неорганические соли (нитраты, сульфаты) при синтезе сложнооксидных материалов, которые способны к термическому разложению. В качестве органической основы раствора используются различные полимерные компоненты, такие как ПВП и полиэтиленоксид. Схема получения покрытий полимерно-солевым методом представлена на рисунке 4.



## Рисунок 4 – Схема полимерно-солевой синтез фотокаталитических материалов

Использование полимерно-солевых композиций дает возможность получения сложнооксидных материалов в различном состоянии.

Пленкообразующие растворы, полученные полимерно-солевым методом, имеют ряд преимуществ, а именно: снижение температурного режима синтеза, формирование продуктов с высокой удельной поверхностью и варьирование химического состава и т.д.

Получение материалов с содержанием нескольких оксидов на основе термически разлагающихся солей уже было ранее использовано для синтеза ферритов со структурой шпинели и граната.

В ходе выбора метода получения пленок для тех или иных применений следует детально анализировать не только свойства и структуру получаемых материалов, но также параметры процессов и возможности их варьирования, энергоемкость процессов и их стоимость, поэтому был выбран оптимальный способ получения оксидных покрытий – полимерно-солевой метод.

Такой способ позволяет наносить фотокаталитические покрытия на поверхность различных материалов, а также изделия разных размеров и форм.

Полимерно-солевой метод обеспечивает простоту технологического процесса и низкую себестоимость фотокаталитических покрытий, что является основополагающими факторами в промышленном изготовлении.

#### 1.5. Применение фотокаталитических материалов

Фотокаталитические материалы стали активно исследоваться в середине прошлого столетия, за несколько десятков лет было найдено множество применений различным фотокаталитическим материалам [34]. Их активно используют в строительстве [35], большие перспективы открываются перед ними в областях, связанных с медициной [31] и «зеленой» энергетикой [37]. Их используют при производстве различных оптоэлектронных приборов и устройств: органических светодиодов, жидкокристаллических дисплеев, сенсорных экранов, электрохромных панелей, элементов гибкой электроники и др. Материалы, обладающие высокой фотокаталитической активностью, используются при изготовлении самоочищающихся стекол. На таких стеклах посредством фотокатализа расщепляются органические соединения, что позволяет их использовать как бактерицидные покрытия.

# 1.6 Очистка водных и воздушных сред от органических загрязнителей при помощи фотокаталитических материалов

В последнее время значительное внимание уделяется использованию фотокатализа для окисления органических загрязнителей в сточных водах, в частности, из-за его способности окислять практически любые токсичные органические вещества до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [38,39]. Суть ФК процесса окисления органических соединений состоит в следующем: под действием световой энергии в частицах ZnO или TiO<sub>2</sub> образуются элекрон-дырочные пары. Дырки, при выходе на поверхность частицы, вступают во взаимодействие с донором электронов в растворе или с гидроксил ионами с образованием сильных окислителей таких, как гидроксильные или супероксидные радикалы. В свою очередь, электроны проводимости, выходя на поверхность ZnO, взаимодействуют с кислородом [32], что приводит к образованию супероксид-анион-радикала O<sup>2</sup> · , электрон может взаимодействовать с органическими веществ, которые могут выступать как акцепторы электронов. Образование такого рода частиц делает поверхность ZnO очень сильным окислителем, что позволяет проводить минерализацию вредных веществ путем их фотокаталитического окисления до H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. На рисунке 1 была показана схема образования таких окислителей на поверхности ZnO под действием световой энергии. Фотокаталитические системы очистки воды и воздуха, с искусственным УФ излучением, уже нескольких лет являются доступными коммерческими продуктами, тогда как солнечные ФК очистные сооружения находятся на стадии демонстрационных и экспериментальных проектов. Кроме того, сочетание фотокатализа и мембранной очистки позволяет снизить загрязнение фильтрующей мембраны и тем самым значительно повысить эффективность очистки воды. Содержание оксидов азота в тоннелях является серьезной проблемой в летние месяцы, особенно в плотных и больших городах с высоким уровнем дорожного трафика. В Японии и ряде европейских стран активно используют цемент с добавками ZnO для строительства тоннелей. Установка ультрафиолетовых ламп в таких тоннелях позволяет контролировать выбросы выхлопных газов, главным образом NO и NO<sub>2</sub> [35].

#### 1.7 Фотолиз воды

Водород является экологически чистым источником энергии. В настоящее время водород производится из различных первичных источников, таких как природный газ, мазут, метанол, биомасса и уголь [40]. Среди этих источников, фотолиз воды, с использованием солнечной энергии, привлекает наибольшее внимание из-за своего потенциала. Прямое ФК использование солнечного света является наиболее эффективным способом производства водорода. Интерес к этому процессу обострился после работ японских ученых Honda и Fujishima в 1972 году [41], которые смогли получить водород, облучая УФ – светом водную суспензию TiO<sub>2</sub>. С термодинамической точки зрения реакция фотолиза воды протекает со значительным положительным изменением свободной энергии Гиббса ( $\Delta$ Go = 237,2 кДж/моль, 1,23 эВ на один электрон) [42]. С электрохимической точки зрения, процесс разложения воды на водород и кислород является поэтапным и в его участии принимают два электрона.

#### 1.8 Бактерицидные свойства фотокаталитических материалов

Бактерицидные свойства материалов или бактерицидность – это способность материалов к уничтожению бактерий. У различных материалов существует ряд факторов, за счет которых проявляется их способность к уничтожению бактерий. Известным дезинфицирующим средством являются тяжелые металлы, в число которых входит и серебро. Оно является весьма токсичным для бактерий. Известны работы, в которых было показано, что наночастицы серебра могут уничтожать бактерии. В этой работе было показано, что бактерицидные свойства материалов сильно зависят от размера частиц, из которых он состоит [43]. Среди антибактериальных материалов особый интерес вызывают прозрачные антибактериальные покрытия. Эти материалы способны предотвращать рост и размножение микроорганизмов на своей поверхности.

## 1.9 Влияние добавления серебра на фотокаталитические свойства оксида цинка

Одно из важных для практики направлений развития фотокаталитических материалов расширение спектрального является диапазона ИХ фоточувствительности в длинноволновую область. Это может обеспечить повышение их эффективности при использовании солнечного света в качестве излучения. Одним источника ИЗ подходов, позволяющих увеличить чувствительность фотокатализатора к видимому свету, состоит во введении в его структуру тонких пленок или наночастиц металлов, например серебра. Наличие серебра в составе различных материалов (стекол, порошков, покрытий) оказывает существенное влияние на их структуру и спектрально-люминесцентные, фотокаталитические и бактерицидные свойства.

Хорошо известна фоточувствительность соединений серебра, и эта особенность используется для контролируемого синтеза молекулярных кластеров и наночастиц серебра.

Формируемые в работе материалы модифицировались несколькими формами серебра, такими как молекулярные кластеры серебра, наночастицы серебра, реже атомарное серебро. Молекулярные кластеры серебра являются промежуточной стадией формирования наночастиц серебра из атомарного серебра. Они состоят из нескольких атомов или ионов серебра. Их структура и оптические свойства отличны от аналогичных свойств наночастиц серебра. Основное отличие заключается в способности молекулярных кластеров серебра люминесцировать, в то время как наночастицы серебра не люминесцируют, что позволяет их использовать в различных сенсорных приложениях.

Однако молекулярные кластеры серебра, ввиду взаимодействия друг с другом и окружающей средой, стремятся соедениться в наночастицы серебра,

поэтому актуальна задача по их стабилизации. Существует ряд подходов, позволяющих стабилизировать молекулярные кластеры, такие как стабилизация в среде инертных газов, использование различных сера-содержащих органических лигандов, формирование молекулярных кластеров внутри различных матриц. Все эти методы имеют свои особенности и ограничения, поэтому работы по стабилизации молекулярных кластеров серебра продолжаются в настоящее время.

### 1.10 Поливинилпирролидон (ПВП) и его влияние на фотоакталитические свойства оксида цинка

Органические полимеры, растворимые в водных растворах, активно применяются для стабилизации в растворах различных наночастиц и играют важную роль в формировании структуры и свойств наноматериалов. ПВП часто используется в коллоидно-химических методах синтеза наночастиц, препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации. Вместе с тем, использование ПВП с целью контролируемого синтеза и последующей стабилизации наночастиц оксида уменьшению активности фотокаталитических цинка может приводить К процессов, в связи с чем в последнее время активно разрабатываются различные методы удаления полимера с поверхности сформировавшихся наночастиц. Для этого применяется ряд химических методов или термическое разложение полимера. Однако такое удаление может вызывать изменения в морфологии наночастиц. Могут быть применены методы фотохимического разложения органического полимера, однако развитие методик удаления стаблизирующих полимеров с поверхности наночастиц остается актуальной задачей.

#### Выводы по главе 1

Фотокаталитические оксидные материалы находят широкое применение на Способность практике. разлагать органические загрязнения за счет фотокаталитического процесса, повышать эффективность фотолиза воды делают их дальнейшее развитие и изучение перспективным. Существенное влияние на фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материалов оказывают их химический состав, дисперсность и морфология материалов, в значительной мере определяющиеся методом их получения. Одним из самых технологически способов простых экономически выгодных получения И оксидных фотокаталитических и бактерицидных материалов является полимерно-солевой обеспечивающий метод формирование синтеза, как высокодисперсных материалов различного химического состава, так и прозрачных и однородных покрытий.

Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются наноматериалы на основе оксида цинка. Дальнейшее совершенствование фотокаталитических и бактерицидных материалов на основе оксида цинка является актульной проблемой.

Применение ПВП для стабилизации фотокаталитических наночастиц оксида цинка имеет ряд особенностей, тщательное изучение которых поможет формировать наночастицы оксида цинка заданного размера с большей точностью.

Добавки серебра позволяют существенно повысить фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материлов. Изучение структурного состояния серебра в фотокалитических композитах является актуальной задачей. Исследования наноструктурированных материалов содержащих наночастицы оксида цинка и различные формы серебра, а также другие модифицирующие компоненты, требуют проведения комплексных исследований, включающих оптические, спектрально-люмиенсцентные, рентгенофазовые и другие методы исследований.

#### 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1 Характеристика исходных материалов

При выборе исходных реагентов учитывались такие факторы как: их доступность, экологичность и стоимость. При синтезе фотокаталитических материалов использовались соли металлов и ПВП пленкообразующих растворов использовались нитраты металлов (цинка, магния, олова и серебра). Используемые нитраты металлов при термообработке полностью разлагаются с образованием оксидов, что использовалось для формирования покрытий на стеклах. В качестве растворителя вода

#### 2.2 Материалы и химические реактивы

Нитраты металлов смешивались в заданных объемах с раствором высокомолекулярного ПВП (M<sub>w</sub>=1300000; Sigma-Aldrich) в пропаноле-2. В таблице 1 приведены использованные в работе химические реактивы.

N⁰	Наименование	Формула	Примечание
1	Вода дистиллированная	H <sub>2</sub> O	-
2	Пропанол-2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	ХЧ
3	Цинк азотнокислый, 6-водный	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	ЧДА
4	Магний азотнокислый, 6- водный	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ЧДА
5	Серебро азотнокислое	AgNO <sub>3</sub>	ЧДА
6	Олово хлорид (II)	SnCl <sub>2</sub>	ЧДА
7	Поливинилпирролидон высокомолекулярный	$(C_6H_9NO)_n$	М <sub>w</sub> =1300000 г/моль

Таблица 1 – Используемые реактивы и материалы

Поливинилпирролидон высокомолекулярный – представляет из себя порошок белого цвета, растворимый в воде полимер [44]. Свойства

поливинлпирролидона приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Свойства поливинилпирролидона

Молекулярный вес, г/моль	2500-2500000
Температура плавления, °С	86.4
Температура кипения, °С	80.1
Растворимость по массе при 20°С, %	27.2

## 2.3 Изготовление и нанесение пленкообразующих растворов, синтез порошков

Получаемые пленкообразующие растворы должны обладать высокой адгезией к поверхностям, на которые они будут наноситься, поэтому в растворы были введены компоненты, позволяющие снизить поверхностное натяжение раствора, такие как пропанол-2, а также, были добавлены полимерные вещества, увеличившие его адгезию к стеклу, такие как ПВП [44].

Для изготовления пленкообразующих композиций водные растворы Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и AgNO<sub>3</sub> смешивались в заданных объемах с раствором высокомолекулярного ПВП (M<sub>w</sub>=1300000; Sigma-Aldrich) в пропаноле-2. Полученная смесь тщательно перемешивалась в течение 30 минут на магнитной мешалке [45].

Нанесение покрытий на поверхность плоских пластин из щелочносиликатного стекла осуществлялась двумя способами:

• Путем их окунания в растворы с последующим извлечением и сушкой при комнатной температуре

• Методом полива или пульверизацией пленкообразующего раствора на поверхность стекол и их последующей сушкой при комнатной температуре.

В результате сушки на поверхности стекол были сформированы композиционные покрытия, состоящие из ПВП матрицы, содержащей частицы нитратов металлов.

Высушенные образцы подвергались термообработке при 550°С. Использованный режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [46].

Исследуемые в работе порошки были получены путем высушивания пленкообразующего раствора на песчаной бане, с последующей термообработкой при 550°С.

Было проведено несколько серий экспериментов, в которых менялось количество исходных реагентов.

#### 2.4 Термообработка материалов

После завершения сушки, стекла с покрытиями и выпаренные на песчаной бане пленкообразующие растворы, помещались в электрическую муфельную печь «Nabertherm» (рисунок 4) и подвергались термообработке при температуре 550°С в течение 2 часов. Использованный температурно-временной режим термообработки композиционных покрытий, состоящих из ПВП и нитратов металлов, обеспечивал полное разложение нитратов и полимера и формирование однородных оксидных покрытий.



Рисунок 4 – Муфельная печь «Nabertherm»

#### 2.5 Исследование структуры покрытий

Исследование кристаллической структуры полученного материала осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на приборе Rigaku Ultima IV. Оценка размера нанокристаллов проводилась при использовании уравнения Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta\cos\Theta} , \qquad (2)$$

где d — средний размер кристаллов;

К — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера);

λ — длина волны рентгеновского излучения;

β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2θ);

θ — угол дифракции (брэгговский угол).

На основании экспериментальных данных нами были также рассчитаны параметры кристаллической ячейки **a** и **c** для гексагональной структуры кристаллов ZnO в полученных покрытиях [45].

Для изучения морфологии полученных материалов был использован метод сканирующей электронной микроскопии. Измерения проводились на приборе VEGA3 TESCAN.

## 2.6 Определение оптической плотности и люминесцентных свойств растворов, порошков и покрытий на их основе

Измерения спектров поглощения материалов выполнялись на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 650 в диапазоне 170÷900 нм (рисунок 5).



Рисунок 5 – Спектрофотометр Perkin Elmer Lambda 650

Измерения спектров люминесценции материалов выполнялись на спектрофотометре Perkin Elmer LS50B в диапазоне 200÷800 нм (рисунок 6).



Рисунок 6 – Спектрофотометр Perkin Elmer LS50B

#### 2.7 Определение антибактериальной активности полученных материалов

Исследование бактерицидных свойств материалов осуществлялось методом ди положительных (Staphylococcus aureus ATCC 209P), так и грам-отрицательных (Escherichia coli ATCC 25922).

На рисунке 7 приведена схема эксперимента с использованием чашки Петри, заполненной агаром с бактериями Escherichia coli ATCC 25922. В чашку помещено покровное стекло с оксидным покрытием. По величине свободных от бактерий зон, окружающие каждый образец, можно оценить, антибактериальную активность материалов.\*



Рисунок 7 – Определение и оценка антибактериальной активности полученных материалов

\*Эксперименты проводились в Санкт-Петербургском государственном химикофармацевтическом университете к.б.н. Караваевой А.В.

# 2.8 Определение способности полученных материалов к выработке активных форм кислорода

Для изучения процесса фотогенерации кислорода водой и водной суспензией синтезированного порошка была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 8. 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 8 – 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 [23].

#### 2.9 УФ облучение материалов

Полученные покрытия на стеклах или пленкообразующий раствор заливался в кварцевую кювету и подвергался УФ-облучению с помощью ртутной лампы (рисунок 9) высокого давления ДРТ-240. Время облучения варьировалось от 1 до 60 минут, в зависимости от условий эксперимента. Плотность энергии излучения составляла 0,25 Вт / см<sup>2</sup>. После облучения с растворов или покрытий снимались спектры.

Лампа ДРТ 240, представляет из себя источник УФ излучения и нашла применение в промышленности, медицине, в ветеринарии, в сельском хозяйстве, в биологии и т.д.

Лампа состоит из трубки-колбы, выполненной из кварцевого стекла, по концам которой находятся электродные контакты. В колбе лампы находится газ, смесь аргона и ртути, в парах которой и происходит дуговой разряд.



Рисунок 9 – Внешний вид ртутно-кварцевого облучателя и ртутной лампы высокого давления ДРТ-240

#### 2.10 Методика исследования фотокатализа

Оценка фотокаталитической активности материалов в работе проводилась при помощи красителя. В качестве модельного органического загрязнения использовался диазокраситель Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich). Раствор CSB был изготовлен растворением порошка красителя в дистиллированной воде. Более подробно эти процессы будут описаны в главах 3, 4 и 5.
#### 2.11 Методика пропитки пористых стекол

Использовалось пористое стекло типа МАП, характеризующееся общей пористостью 59%, удельной поверхностью пор 73 м<sup>2</sup> /гр и имеющее средний размер пор 25 нм. Для синтеза нанопорошков ZnO-Ag, использованных для модификации пористого стекла, применялся полимерно-солевой метод. В качестве исходных материалов для синтеза применялся водный раствор, содержащий Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> и высокомолекулярный (Mw = 1300000) поливинилпирролидон (ПВП). Пористое стекло (образцы в виде пластин толщиной 1 мм) пропитывали этим раствором в течение 48 часов при 20 °C. После извлечения из раствора образцы подвергали двухстадийной термообработке в электрической печи. Был произведен нагрев образца до 200°C, после чего образец выдерживался при этой температуре 2 часа, затем температура была увеличена с 200 до 550 °C с выходом на данную температуру в течение 3 часов и последующей выдержкой в течение 2 часов. Такой режим термообработки позволяет избежать разрушения образца и обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов.

#### Выводы по главе 2

Применяемые в работе методы исследования образцов позволяют получить комплексную информацию о химических и физических свойствах получаемых растворов, покрытий и порошков. Используемые способы нанесения растворов на поверхность стекол позволяют получать однородные, прозрачные покрытия с хорошей адгезией к поверхности. Подобранная методика пропитки пористых стекол позволяет успешно модифицировать пористые стекла. Экспериментальные установки показали высокую воспроизводимость результатов.

#### З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1 Создание материалов на основе нитратов Zn, Mg и Ag

Как было показано в литературном обзоре свойства фотокаталитических материалов зависят ОТ получения. Улучшение сильно метода ИХ фотокаталитических свойств таких материалов может быть достигнуто за счет увеличения их удельной площади поверхности, что также положительно сказывается на способности к выработке активных форм кислорода. В данной главе исследовано влияние введения в исходные растворы добавок магния и серебра на фотокаталитические свойства оксида цинка. Показано, какое влияние оказывают добавки на рост наночастиц оксида цинка, их морфологию и спектрально-люминесцентные свойства. Установлена возможность получения различных форм серебра, таких как атомарное серебро и молекулярные кластеры, показаны методы их стабилизация.

## 3.2 Влияние введения магния на свойства прозрачных фотоактивных ZnO-Ag<sub>2</sub>O-покрытий на стеклах

Оксид цинка обладает термостойкостью, механической прочностью, бактерицидными фотокаталитическими свойствами, И что делает его привлекательными для практического применения. Увеличение спектрального диапазона его фоточувствительности в длинноволновую область является актуальной проблемой, решение которой позволит повысить его эффективность, так как это позволяет использовать солнечный свет в качестве источника Добиться излучения. такого расширения можно за счет применения гетероструктурных композиций, которые содержат кроме ZnO связанные с ним полупроводниковые частицы с меньшей шириной запрещенной зоны [15,16]. Также увеличить фоточувствительность к видимому свету можно при введении в структуру фотокатализатора тонких пленок или наночастиц металлов [13-20]. Параметры кристаллической решетки приведен в таблице 3. Химический состав пленкообразующих растворов и полученных покрытий приведен в таблице 4 [47].

Таблица 3 – Текстурные коэффициенты TC<sub>(hkl)</sub> и параметры кристаллической решетки кристаллов оксида цинка [47].

Плоскость	Гексагональные кристаллы				Кристаллы ZnO в ZnO-MgO-Ag2O				
	ZnO (JCPDS card No. 36-				ZnO в покрытии 3				
	1451)								
	I <sub>0(hkl)</sub>	a, Å	c, Å	c/a	I <sub>(hkl)</sub>	TC <sub>(hkl)</sub>	a, Å	c, Å	c/a
100	57.6	3.250	5.207	1.602	128	0.55	3.247	5.182	1.596
002	41.5				468	2.02			
101	100				100	0.43			

Таблица 4 – Химический состав пленкообразующих растворов и полученных покрытий [47].

N⁰	Химический состав растворов, мол. %							Химический состав покрытий, мол. %		
	вода	Пропанол-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Ag(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ПВП	ZnO	MgO	Ag <sub>2</sub> O	
1	54.53	38.96	1.55	-	-	4.96	100	_	_	
2	54.52	38.96	1.55	0.01	-	4.96	98.8	1.2	_	
3	54.52	38.95	1.55	0.01	0.01	4.96	98.5	1.2	0.3	
4	54.51	38.95	1.55	0.01	0.02	4.96	98.1	1.2	0.7	
5	54.50	38.94	1.55	0.01	0.05	4.95	97.1	1.2	1.7	
6	54.49	38.93	1.55	0.01	0.07	4.95	96.4	1.2	2.4	
7	54.47	38.92	1.55	0.01	0.10	4.95	95.4	1.2	3.4	

На рисунке 10 приведены спектры поглощения образцов стекол с композиционными покрытиями типа "ПВП/нитраты металлов". Из рисунка

видно, что в спектрах образцов не проявляется полоса в области 450-500 нм, характерная для плазмонного поглощения наночастиц Ag [17,48], что согласуется с данными, приведенными в работе [22], где было показано, что данная полоса поглощения появляется В спектрах композиционных покрытий ПВП/Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub> только после их облучения УФ светом. Полученные в данной работе образцы характеризуются высокой прозрачностью в видимой и ближней УФ частях спектра, что свидетельствует об отсутствии в структуре покрытий крупных оптических неоднородностей. Это соответствует результатам, полученным при электронно-микроскопическом исследовании композиционных покрытий "ПВП / нитрат магния" [21]. Термообработка образцов привела к формированию на поверхности стекла оксидных покрытий [47].



Рисунок 10 – Спектры поглощения исходного покровного стекла(кривая 1), стекла с композиционным покрытием, содержащим 75.8% ПВП, 23.7% Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.3% Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.2% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (кривая 2) и стекла с композиционным покрытием содержащим 74.8% ПВП, 23.5% Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

1.5% Ag(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.2% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (кривая 3) [47].

На рисунке 11 представлены данные рентгенофазового анализа ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>O-покрытия, сформированного на поверхности стекла после термообработки при 550°C в течение 2 часов. На дифрактограмме покрытия видны пики гексагональных кристаллов ZnO, имеющих структуру вюрцита. Расчеты по формуле (2) показали, что размер ZnO-кристаллов составляет 37 нм. Пространственная ориентация преимущественного направления роста ZnO-кристаллов была оценена при использовании значения коэффициента текстуры TC<sub>(hkl)</sub>, определяемого по формуле [26,47,49,50]:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\frac{1}{n}\sum I_{hkl}/I_{0(hkl)}},$$
(3)

где  $I_{(hkl)}$  — экспериментально измеренная относительная интенсивность пика, соответствующая отражению от плоскости (hkl),  $I_{0(hkl)}$  — стандартная относительная интенсивность пика от этой плоскости, взятая из данных карты JCPDS для этого кристалла, и n — число дифракционных пиков. Значения  $I_{(hkl)}$  и  $I_{0(hkl)}$ , а также рассчитанные величины  $TC_{(hkl)}$  приведены в таблице 3. Значительное отклонение величины текстуры  $TC_{(002)}$  кристаллов ZnO в покрытии от единицы ( $TC_{(002)} > 1$ ) указывает на их преимущественную ориентацию вдоль плоскости (002) в направлении, перпендикулярном поверхности стекла.

Такой вид дифрактограмм кристаллов оксида цинка часто наблюдается при их росте на предварительно осажденных затравочных кристаллах при диффузии компонентов в направлении, перпендикулярном поверхности, из жидкой или газовой фазы [50–52] или при формировании тонких слоев ZnO-кристаллов при тесном контакте с поверхностью стеклянной подложки [53]. Сопоставление параметров кристаллической решетки ZnO в покрытии с данными традиционных объемных образцов ZnO (JCPDS card No. 36-1451) показывает (табл. 3), что размеры кристаллической ячейки кристаллов, сформировавшихся на поверхности стекла, несколько меньше стандартных значений. Некоторые отклонения от стандартных значений величин **a** и **c** наблюдались ранее в тонких пленках ZnO с

добавками In [26] и Al [54] и приписывались действующим в этих пленках структурным напряжениям [47].



Рисунок 11 – Дифрактограмма покрытия 3 (таблица 7), сформированного на поверхности покровного стекла [47].

На рисунке 12 представлен электронно-микроскопический снимок поверхности ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>O-покрытия, сформированного на поверхности стекла при использовании раствора 7 (табл. 4). Видно, что покрытие содержит многочисленные трещины субмикронного размера, однако оно полностью покрывает поверхность стекла. При большем увеличении (рис. 12, б) видно, что материал покрытия состоит из наночастиц размером 30-40 нм. Эти результаты соответствуют данными расчета по формуле (2) размера нанокристаллов на основании данных рентгеноструктурного анализа [47].



Рисунок 12 – Электронно-микроскопические снимки при различном увеличении участков поверхности покрытия ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>O, сформированного на поверхности стекла из раствора 7 (таблица 4) (б) [47].

На рисунке 13 приведены спектры поглощения образцов стекол с оксидными ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>O-покрытиями, полученными после термообработки. Стекла с покрытиями характеризуются довольно высокой прозрачностью в видимой части спектра. В УФ области в спектрах покрытий наблюдается характерная для кристаллов ZnO экситонная полоса поглощения с максимумом λ ~ 370 нм [55]. Интенсивность этой полосы поглощения существенно возрастает при увеличении содержания серебра в покрытиях [47].



Рисунок 13 – Спектры поглощения стекла без покрытия (кривая 1), стекла с покрытием 5 (кривая 2), стекла с покрытием 7 (кривая 3) [47].

Для расчета величин ширины запрещенной зоны в полученных полупроводниковых оксидных нанокристаллах использовалось уравнение Таука [56], которое для прямозонных полупроводниковых может быть записано в следующем виде [47]:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \tag{4}$$

где hv — энергия фотона,  $E_g$  — ширина запрещенной зоны полупроводниковой частицы, A — постоянная,  $\alpha$  — коэффициент поглощения. Графики в координатах  $(\alpha hv)^2 = f$  (hv) позволяли определить  $E_g$  путем линейной экстраполяции полученных зависимостей на ось х (рис. 14). Полученные значения  $E_g$  для покрытий 1 и 2, не содержащих серебра, были близки и составляли 4.51 эВ, что заметно превосходит величину  $E_g$  макроскопических кристаллов оксида цинка (~ 3.37 эВ [57]). Это может быть связано как с небольшим изменением химического состава покрытий при введении в их состав MgO, так и с незавершенностью процессов структурообразования материалов покрытий [47,58].



Рисунок 14 – (а) Зависимости  $(\alpha hv)^2$  от энергии кванта hv для оксидных покрытий ZnO–MgO–Ag<sub>2</sub>O с содержанием Ag<sub>2</sub>O 0.7, 1.7, 2.4, 3.4% (слева направо). (б) Зависимости ширины запрещенной зоны материала покрытий от содержания Ag<sub>2</sub>O: результаты обработки экспериментальных данных по уравнению Tayka (3) (кривая 1), по уравнению (6) при  $E_g^{Ag2O} = 1.3$  эВ [49] (кривая 2) и при  $E_g^{Ag2O} = 2.25$  эВ [27] (кривая 3) [47].

Ширина запрещенной зоны Ag<sub>2</sub>O значительно меньше, чем у оксидов цинка и магния. Значения Eg<sup>Ag2O</sup>, приведенные в [59–62], существенно различаются для кристаллов, имеющих различные морфологию и размер и полученных различными методами. В [60] приведено значение E<sub>g</sub> Ag2O= 1.3 ± 0.3 эB, полученное для тонких (толщина несколько десятков нанометров) пленок Ag<sub>2</sub>O, металлического серебра. В кристаллах окислением  $Ag_2O$ , полученных сформированных с электроосаждением, значения Eg Ag2O составляли 1.46 эВ [61]. Близкое значение E<sub>g</sub><sup>Ag2O</sup> (1.45 эВ) было получено в [62] для нанокристаллов, полученных осаждением из растворов. Величина Е<sub>д</sub>Ад2О в тонких пленках, полученных в [59] осаждением из растворов и имеющих толщину 50-100 нм, составила 2.25 эВ [47].

Для оценки характера изменения E<sub>g</sub> при варьировании химического состава в двухкомпонентных полупроводниковых материалах, состоящих из полупроводников A и B, в предположении выполнимости закона Вергарда [63], может быть использовано уравнение [47]:

$$E_g^{AB} = x E_g^A + (1 - x) E_g^B - bx(1 - x)$$
5

где Е<sup>A</sup><sub>g</sub> и Е<sup>B</sup><sub>g</sub> — значения ширины запрещенной зоны полупроводников А и В соответственно; х — мольная доля полупроводника А в двухкомпонентном композите; b — фактор нелинейности. При этом, чем больше разница в значениях Е<sup>A</sup><sub>g</sub> и Е<sup>B</sup><sub>g</sub>, в тем большей степени величина b отклоняется от 1. В [58,64,65] уравнение (5) было применено для описания характера изменения Eg в композиционных материалах ZnO-MgO. В [58,65] двухкомпонентных использовалась линейная аппроксимация зависимости Eg от мольной доли MgO (b = 0 в уравнении (5)), несмотря на существенное различие в величинах  $E_g^{ZnO}$  и Е<sub>g</sub><sup>MgO</sup>. Учитывая, что формальное изменение химического состава материала покрытий невелико (табл. 4), оценим изменение Eg материала покрытия при увеличении содержания в нем Ag<sub>2</sub>O, используя уравнение (5). Если материал синтезированных нами покрытий условно рассматривать как двухкомпонентный (ZnO-MgO) (компонент 1) и Ag<sub>2</sub>O (компонент 2), то уравнение (5) можно записать в виде [47]:

$$E_g^{(\text{Zno/MgO})-\text{Ag}_2\text{O}} = x_{\text{Ag}_2\text{O}} E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} + (1 - x_{\text{Ag}_2\text{O}}) E_g^{(\text{Zno/MgO})} - bx_{\text{Ag}_2\text{O}}(1 - x_{\text{Ag}_2\text{O}}),$$

6

где E<sub>g</sub><sup>(ZnO/MgO)-Ag2O</sup> — ширина запрещенной зоны материала покрытий; E<sub>g</sub> <sup>(ZnO/MgO)</sup> и E<sub>g</sub><sup>Ag2O</sup> — значения ширины запрещенной зоны его компонентов; xAg<sub>2</sub>O — мольная доля Ag<sub>2</sub>O в покрытиях. Учитывая, что величина xAg<sub>2</sub>O мала и полагая, что значение b невелико, изменение ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub> <sup>(ZnO/MgO)-Ag2O</sup>

материала покрытия при увеличении мольной доли Ag<sub>2</sub>O выражается линейной зависимостью от xAg<sub>2</sub>O [47]:

$$E_g^{(\text{ZnO/MgO})-\text{Ag}_2\text{O}} = E_g^{(\text{ZnO/MgO})} + (E_g^{\text{Ag}_2\text{O}} - E_g^{\text{ZnO/MgO}}) x_{\text{Ag}_2\text{O}}$$
7

Для сопоставления с экспериментальными данными, приведенными на 13, были 14) зависимости, рассчитанные рисунке построены (рис. С использованием уравнения (7) различные значения  $E_g^{Ag2O} = 1.3 \text{ эB} [61]$  (кривая 2) и 2.25 эВ [59] (кривая 3). Сопоставление экспериментальных данных (кривая 1) с результатами расчетов (кривые 2, 3) показывает, что расчетные кривые правильно отражают тенденцию изменения Eg материала покрытия с увеличением  $Ag_2O$ . Однако при содержаниях  $Ag_2O$ содержания В нем высоких экспериментально определенные значения Eg<sup>(ZnO/MgO)-Ag2O</sup> существенно меньше Таким образом, наблюдаемое в настоящей работе расчетных значений. существенное уменьшение ширины запрещенной зоны материала покрытий при увеличении содержания в них Ag<sub>2</sub>O может быть связано как с изменением их химического состава, так и с изменением структуры покрытий [47].

На рисунке 15 приведены спектры фотолюминесценции полученных покрытий в ближней ИК области спектра при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda_{возб}$ . = 370 и 405 нм. Видно, что в спектрах всех покрытий наблюдается полоса люминесценции с максимумом  $\lambda$  = 1270 нм, характерная для синглетного кислорода [24]. Наблюдаемая относительно небольшая интенсивность этой полосы определяется малой толщиной полученных нами покрытий. Полученные результаты согласуются с данными работы [1], в которой было показано, что тонкие прозрачные бактерицидные покрытия на основе оксида цинка обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения. Сочетание высокой прозрачности полученных покрытий в видимой части спектра с их способностью генерировать химически активный синглетный кислород под действием УФ излучения определяет перспективность их использования для формирования фотоактивных компонентов медицинской техники [10,47].



Рисунок 15 – Спектры фотолюминесценции в ближней ИК области образцов стекол с покрытиями 1 и 7 при возбуждении  $\lambda_{возб} = 370$  и 405 нм [47].

Исследования показали, что полимерно-солевым методом, можно сформировать на поверхности стекол фотоактивные ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>O-покрытия, способные генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения. По результатам исследований было принято решение, о проведении дополнительных исследований эволюции структурных форм серебра на разных стадиях синтеза.

# 3.3. Влияние органического высокомолекулярного полимера ПВП на рост наночастиц ZnO, Ag и молекулярные кластеры серебра

Органические полимеры, растворимые в водных растворах, активно применяются для стабилизации в растворах различных наночастиц и играют важную роль в формировании структуры и свойств наноматериалов. ПВП часто используется в коллоидно-химических методах синтеза наночастиц, препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации [55,66–73].

Вместе с тем, применение ПВП для стабилизации фотокаталитических частиц может вести к снижению их активности [74], и разрабатываются

49

различные методы удаления ПВП с поверхности наночастиц [73,75–78]. Удаление ПВП может быть достигнуто путем применения химических методов удаления, выжиганием при высоких температурах [75,79], однако это может влиять на морфологию каталитических наночастиц [75]. Поэтому, развитие методов удаления ПВП с поверхности наночастиц является актуальной задачей [79].

Фотохимические процессы широко используются для ускорения разложения различных органических веществ [80–85]. Гибкость фотохимических процессов является их существенным достоинством для удаления заданных количеств органических веществ. Довольно подробное исследование фотоокисления ПВП в твердой фазе и в водных растворах было приведено в [83-85]. В [83] были продемонстрированы различия в фотоокислении ПВП в растворах и в твердой фазе и идентифицированы образующиеся продукты фотохимических реакций. Однако, было установлено, что ПВП обладает высокой фотостойкостью, и фотохимические процессы его разложения протекают [83]. медленно Поэтому для эффективного удаления ПВП требуется интенсификация фотохимических процессов [79].

Фотоокисление органических полимеров являлось объектом многочисленных исследований, описывающих механизмы фотохимических реакций [81–83,85]. Важная роль химически активных форм кислорода (reactive oxygen species, ROS), которые окисляют полимеры, была отмечена в [81,82,86,87]. Известно, что добавки нитратов металлов значительно ускоряют фотоокисление органических соединений в жидкостях, увеличивая фотогенерацию ROS [88–91]. Фоторазложение нитрат-анионов сопровождается образованием химически активных форм кислорода [89,90] [79]:

$$NO_3^- + hv = NO_2^- + O$$
 (8)

Образующиеся химически активные формы кислорода быстро окисляют органические соединения. Эти данные позволяют предположить, что нитраты могут рассматриваться как эффективные добавки, которые могут ускорить фотохимическое разложение молекул ПВП и их удаление с поверхности наночастиц [79].

50

Для исследования кинетики фотоокисления ПВП в нитратных растворах использовался косвенный метод, состоящий в изучении фоторазложения индикаторного органического красителя, который был добавлен в раствор ПВП. Использованный нами подход был основан на том, что образующиеся под действием УФ излучения ROS очень химически активны и окисляют оба органических соединения (ПВП и органический краситель) [79]:

$$ROS + PVP \rightarrow Product I \tag{9}$$

$$ROS + Dye \rightarrow Product II$$
 (10)

В присутствии в растворе нескольких органических соединений процессы их взаимодействия с химически активными формами кислорода являются конкурентными, что снижает скорость фоторазложения каждого из этих органических соединений, что определяется следующими факторами [79]:

1) поглощением света другими органическими молекулами,

2) расходованием ROS на окисление всех органических соединений.

Это определяет уменьшение доли химического кислорода, реагирующего с каждым из них. ПВП характеризуется относительно высокой прозрачностью в видимом и ближнем УФ спектральных диапазонах по сравнению с большинством органических полимеров. Таким образом, поглощение ПВП мало, и наблюдаемое изменение скорости разложения красителя указывает на конкурирующий фотохимический процесс разложения ПВП. Концентрация ROS в растворе очень мала по сравнению с концентрациями ПВП и органического красителя, и кинетика процессов (9) и (10) определяется скоростью фоторазложения нитрат-(8). Химические реакции (9) (10)анионов по реакции И являются конкурирующими, и изменение скорости окисления красителя позволяет оценить скорость окисления ПВП [80]. Диазокраситель Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich) был использован в качестве модельного органического загрязнения для исследования кинетики фоторазложения ПВП. Этот краситель использовался в [91–94] для исследования фотокаталитических свойств различных материалов.

Структура и спектральные свойства этого красителя были детально описаны в [95]. Раствор CSB был изготовлен растворением порошка красителя в дистиллированной воде [79].

#### 3.3.1 Фотоокисление поливинилпирролидона

На рисунке 16 показано влияние УФ облучения на спектр поглощения водного раствора ПВП. Исходный раствор ПВП характеризуется высокой прозрачностью в ближней УФ и видимой частях спектра (кривая 1), что согласуется с ранее опубликованными результатами [96]. УФ облучение водных растворов приводит к быстрому окислению молекул полимера и изменению спектральных свойств этих растворов в УФ диапазоне (рис. 16). Существенное уменьшение поглощения наблюдается в диапазоне  $\lambda = 250-300$  нм, и небольшое увеличение поглощения при  $\lambda > 300$  нм наблюдаются в спектрах растворов после их УФ облучения [79].



Рисунок 16 – Влияние УФ облучения в течение 0 (кривая 1), 1 (кривая 2), 3 (кривая 3) минут на спектр поглощения раствора ПВП (3.8 \*10<sup>-5</sup> M) [79].

Изменения в ИК спектрах растворов ПВП после их УФ облучения продемонстрировано на рисунке 17. Влияние УФ облучения на форму ИК спектра раствора ПВП, не содержащего нитрат-анионов, незначительно. Добавка нитрата цинка в раствор ПВП приводит к росту полосы поглощения при ~ 1380 см<sup>-1</sup>, что связано с введением в раствор анионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [97,98]. Вставка на рисунке 17 показывает детали изменения в спектрах растворов ПВП в интервале 1280–1480 см<sup>-1</sup>. Интенсивность пиков поглощения в спектрах уменьшается при УФ облучении, и пики становятся более слабыми (вставка на рис. 17). Характер спектральных изменений в диапазоне 1280–1480 см<sup>-1</sup> аналогичен данным, приведенным в [79,85].

Рисунок 17 показывает, что после УФ облучения наблюдается уменьшение интенсивности пиков при 1470 и 1420 см<sup>-1</sup>, которые связаны, по данным [83], с колебаниями групп CH<sub>2</sub> в различных частях молекулы ПВП. Это может свидетельствовать об обрыве части углеводородных цепей полимера. Сравнение кривых 2 и 3 (рис. 17) показывает, что это явление более отчетливо проявляется в растворе ПВП, содержащем Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, и определяется более интенсивной фотостимулированной генерацией ROS [79].

Сопоставление кривых 1 и 2 (рис. 17) показывает, что интенсивность пика при 1285–1291 см<sup>-1</sup>, который связан с колебаниями С-N-связи в молекулах ПВП [84,86], не изменяется в растворе, не содержащем добавки нитрата. Уменьшение интенсивности этого пика наблюдается в спектре раствора ПВП, содержащего добавки нитрата цинка, что свидетельствует о заметных изменениях в структуре полимера. Необходимо отметить, что эти изменения в ИК спектрах наблюдаются после облучения растворов ПВП в течение 10 мин. Быстрое разложение ПВП под действием УФ излучения было описано ранее [85]. В отличие от этого фоторазложение ПВП под действием более длинноволнового излучения ( $\lambda > 300$ нм) было медленным и заметные результаты этого фотохимического процесса наблюдались только после облучения в течение сотен часов [84]. Это явление может быть связано со слабым поглощением света молекулами ПВП при  $\lambda > 300$ нм (рис. 16). На основании полученных экспериментальных данных и результатов [18,20] можно заключить, что именно УФ облучение стимулирует быстрое окисление ПВП в водных растворах, и добавка нитратов дополнительно существенно ускоряет этот фотохимический процесс [79].





На рисунке 18 продемонстрировано изменение спектров поглощения растворов красителя при УФ облучении раствора, содержащего краситель и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (а) и аналогичного раствора, содержащего, кроме этих компонентов, и добавку ПВП (б). Широкая и интенсивная полоса поглощения красителя наблюдается в области 615–650 нм в спектрах обоих растворов. Уменьшение интенсивности этой полосы поглощения указывает на фоторазложение красителя и позволяет оценить изменение концентрации красителя при воздействии света [79].



Рисунок 18 – а) Изменения спектров поглощения растворов красителя (1 10<sup>-6</sup> M), содержащих Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3 10<sup>-3</sup> M) (а) и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (3 10<sup>-3</sup> M) и ПВП (2.8 10<sup>-6</sup> M) (б) при УФ облучении в течение: 0 (1), 2 (2), 3.5 (3), 5 (4), 6.5 минут (5) [79].

На рисунке 19 продемонстрированно влияние ПВП на изменение окраски растворов красителя после УФ облучения в течение 5 минут. Раствор без ПВП обесцвечивается быстро (рис. 19, б), в то время как окраска раствора с добавкой ПВП практически не изменяется (рис. 19, а). Кинетика фоторазложения органических соединений часто описывается экспоненциальной функцией как фотохимическая реакция первого порядка [79,99,100]:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}$$
 11

где C<sub>0</sub> и C — начальная и текущая концентрации органического вещества, t — продолжительность светового облучения и k — константа скорости фотохимической реакции [79].



Рисунок 19 — Влияние ПВП на окраску растворов красителя после УФ облучения. Растворы красителя до облучения — правые кюветы на фото; растворы после облучения в течение 5 минут — левые кюветы. Растворы без ПВП (а), растворы с добавкой ПВП (б) [79].

Рис. 20 показывает изменение относительной концентрации ПВП в растворе в процессе УФ облучения. Эта зависимость была построена на основе экспериментальных данных, приведенных на рисунке 18, а и б. Видно, что зависимость описывается экспоненциальной функцией с константой скорости k =0.032 мин<sup>-1</sup>. На основании полученных экспериментальных данных мы можем прийти к заключению о том, что фотоокисление ПВП быстро протекает в водных растворах, содержащих добавки цинка. В нитрата рассмотренных фотохимических процессах ПВП реагирует с ROS, уменьшая скорость фоторазложения других органических веществ [79].



### 3.3.2 Фоторазложение поливинилпирролидона на поверхности наночастиц ZnO

На рисунке 21 продемонстрировано влияние УФ облучения на спектр поглощения золя 1. Этот золь был изготовлен, используя добавку малого количества аммиачной воды, и содержание в нем ZnO мало. Прозрачность этого золя в видимом спектральном диапазоне высока и практически не изменяется при УФ облучении [79].

УФ облучение золей сдвигает край поглощения в длинноволновую часть спектра (рис. 21). Это явление объясняется фотоокислением молекул ПВП и последующим ростом частиц ZnO. Уравнение Таука [56] использовалось для определения значений ширины запрещенной зоны наночастиц ZnO [79].



Рисунок 21 — Влияние УФ облучения на спектр поглощения золя 1 с низкой концентрацией ионов цинка. Продолжительность УФ облучения: 0

(исходный золь, кривая 1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 мин (5) [79].

Построение графиков в координатах  $(\alpha hv)^2 = f(hv)$  использовалось для определения значений Eg (рис. 22, а). Полученные значения ширины запрещенной зоны выше значения Eg макроскопических кристаллов ZnO (3.37 эВ [66]). Это явление определяется квантоворазмерным эффектом и связано с малым размером нанокристаллов ZnO, формирующихся присутствии ΠΒΠ. В Данные, представленные на рисунке 22, б, показывают, что фотостимулированное окисление молекул ПВП ведет к росту наночастиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. Значение ширины запрещенной зоны ZnO наночастиц значительно уменьшается при УФ облучении и приближается к значению Е<sub>g</sub> макроскопических кристаллов [79].



Рисунок 22 — (a) Графики (αhv)<sup>2</sup> = f (hv) для ZnO золя 1, подвергнутого УΦ облучению в течение: 0 (исходный золь, кривая 1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 мин (5); (б) Зависимость ширины запрещенной зоны E<sub>g</sub> наночастиц ZnO от продолжительности УФ облучения [79].

Таблица 5 Химический состав растворов, использованных для формирования золей ZnO [79].

Золь	Химический состав, Мол.%							
	H <sub>2</sub> O	Пропалнол-2	$Zn(NO_3)_2$	NH <sub>4</sub> OH(10%)	ПВП			
1	34.8	60.7	0.3	0.3	3.9			
2	34.6	60.5	0.8	0.3	3.8			

Увеличение содержания Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в исходной жидкой смеси (золь 2; таблица 5) приводит к увеличению количества частиц ZnO и соответствующему

59

значительному росту поглощения света в УФ диапазоне (рис. 23). Форма полосы поглощения при 300 нм, которая наблюдается в спектре свежеприготовленного золя 2 (кривая 1, рис. 23), позволяет предположить переналожение в спектре полосы поглощения нитрат анионов и экситонной полосы поглощения наночастиц ZnO. УФ облучение в течение 10 мин сдвигает эту полосу до  $\lambda \sim 345$  нм, что определяется ростом наночастиц ZnO, связанным с окислением части молекул ПВП [79].



Рисунок 23 — Влияние УФ облучения на спектр поглощения ZnO золя 2 с высокой концентрацией ионов цинка. Продолжительность УФ облучения: 0 (исходный золь, кривая 1), 10 (2), 15 мин (3) [79].

Размер нанокристаллов ZnO в изготовленных растворах был оценен, используя положение в спектре максимума экситонной полосы поглощения по уравнению, приведенному в [79,101]:

$$r(\text{nm}) = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23 + 10240.72/\lambda_{\text{max}}}}{-6.3829 + 2483.2/\lambda_{\text{max}}},$$

где  $\lambda_{\text{макс}}$  — длина волны пика поглощения в нм. Расчеты показали, что размер частиц ZnO увеличивается с 1.3 до 1.9 нм после УФ облучения в течение 10 мин.

Увеличение продолжительности облучения до 15 мин приводит к помутнению раствора (кривая 3, рис. 23), что определяется разложением дополнительной части молекул ПВП, ростом и агрегацией частиц ZnO [79].

Таким образом, было показано, что поливинилпирролидон быстро окисляется при УФ облучении в растворах нитратов металлов. УФ облучение поливинилпирролидона приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта в системах ZnO/ПВП.

# 3.4 Формирование и стабилизация молекулярных кластеров серебра в растворах, композиционных и оксидных покрытиях и влияние на них УФ облучения

В пунктах 3.2 и 3.3 приводилось описание процессов взаимодействия высокомолекулярного органического полимера с нитратами металлов, а также взаимодействие нитратов металлов друг с другом. При введении серебра в исходные растворы, в полученных оксидных покрытиях формируются различные формы серебра, такие как атомарное серебро, молекулярные кластеры и наночастицы серебра. Они вносят определенный вклад в полученные свойства композиционного материала. Формирование и эволюция этих форм будет подробнее описана в данном пункте.

Молекулярные кластеры серебра, состоящие из небольшого количества атомов и ионов, являются промежуточным продуктом при образовании наночастиц Ag из атомов и ионов серебра [102—105]. Структура и оптические свойства молекулярных кластеров серебра существенно отличаются от структуры и свойств наночастиц Ag [106]. Молекулярные кластеры небольших размеров поглощают свет в УФ диапазоне и проявляют высокие люминесцентные свойства [105,106], что позволяет их использовать в различных сенсорных приложениях [107].

Поскольку молекулярные кластеры серебра взаимодействуют друг с другом и с окружающей средой, актуальной становится задача по их стабилизации

61

[108,109]. Кластеры могут быть стабильны в среде инертных газов [109–111] или сохраняться после их формирования внутри матрицы стекла [112–114]. В работах [115–119] стабилизация молекулярных кластеров серебра в растворах достигается за счет применения различных, сера-содержащих органических лигандов, однако проблема стабилизации молекулярных кластеров серебра является актуальной и на данный момент [107].

Небольшие добавки серебра могут значительно улучшить различные характеристики материалов [107]. В работах [120,121] было показано, что материалы на основе наночастиц оксида цинка, содержащие различные структурные формы серебра (ионы, молекулярные кластеры, наночастицы) перспективны для использования в качестве фотокатализаторов и обладают высокими антибактериальными свойствами. При взаимодействии с наночастицами серебра наблюдается заметное усиление люминесцентных свойств ZnO [122], увеличивается способность материала к фотогенерации синглетного кислорода [107,122].

Фоточувствительность соединений серебра также хорошо известна, и эта особенность используется для контролируемого синтеза молекулярных кластеров [123] и наночастиц [106,124] серебра. При УФ облучении в растворах происходит восстановление ионов Ag<sup>+</sup> с последующим образованием и ростом наночастиц серебра. Этот процесс сопровождается появлением в спектрах поглощения плазмонной поглощения серебра, полосы наночастиц увеличением ee интенсивности и постепенным сдвигом в длинноволновую область спектра [102]. Наночастицы серебра, формирующиеся при фотовосстановлении ионов Ag<sup>+</sup>, имеют сферическую форму, а их размер может изменяться в широких пределах (5-70 нм) [107,125].

Было исследовано влияние УФ облучения на формирование молекулярных кластеров и наночастиц серебра. УФ облучению были подвергнуты водные растворы нитратов цинка, магния, серебра, а также ПВП, композиционные и оксидные покрытия, полученные на основе этих растворов [107].

В спектрах поглощения всех изготовленных растворов до их УФ облучения наблюдается полоса с максимумом λ<sub>макс.</sub> = 300-305 нм (рис. 24). В свежеприготовленных растворах (рис. 24, кривая 1) поглощение в этой области спектра может связано только с поглощением света присутствующими в растворах нитрат-анионами, имеющими характерную полосу поглощения с  $\lambda_{\text{макс.}} =$ 305 нм [103]. 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<sup>+</sup>, которые приводят к формированию наночастиц серебра в растворах [125,126]. При этом промежуточными продуктами в этом фотохимическом процессе являются нейтральные молекулярные серебра. атомы И различные кластеры Формирующиеся в растворе маленькие молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub> (n<5) имеют полосы поглощения в спектральном интервале 270–405 нм [110,111,126]. Поэтому в исследованных растворах поглощение света в УФ области спектра ( $\lambda = 250-350$ нм) может складываться из поглощения света нитрат-анионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, имеющими полосу поглощения с  $\lambda_{\text{макс.}} \sim 305$  нм [107], и поглощения света различными молекулярными кластерами серебра  $Ag_n$  (n<5) [109–111,126] (рис. 24, кривая 2). При УФ облучении нитратных растворов интенсивность полосы поглощения нитрат-анионов с  $\lambda_{\text{макс.}} = 305$  нм должна уменьшаться вследствие фоторазложения этих анионов [126,127]. Вместе с тем, из данных рисунка 24 (кривая 3) видно, что экспериментально наблюдается увеличение поглощения растворов в этом спектральном диапазоне. При этом увеличение продолжительности УΦ облучения приводит к росту интенсивности поглощения света. Об образовании наночастиц серебра в растворе при УФ облучении свидетельствует появление широкой плазмонной полосы поглощения с λ<sub>макс.</sub> = 420 нм [128] и постепенный рост ее интенсивности с увеличением продолжительности УФ облучения. Аналогичные изменения в спектральных свойствах Ag-содержащих растворов описаны ранее в [22,102,103,107,128].



Рисунок 24 – Спектры поглощения раствора 2: свежеприготовленного (кривая 1), выдержанного в течение 14 дней без облучения (2) и с УФ облучением в течение 10 мин (3) [107].

УΦ Рисунок 25 демонстрирует влияние облучения на спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{ex}$  = 405 нм) раствора 1. Существенные различия наблюдаются как в спектрах эмиссии (рис. 25, а), так и возбуждения люминесценции (рис. 25, б). Фотолюминесценция раствора в спектральном диапазоне 450-650 нм связана с формированием в них маленьких молекулярных кластеров серебра [110,111,126]. Большая интенсивность полос эмиссии и возбуждения люминесценции в спектрах раствора, подвергнутого УФ облучению, свидетельствует 0 большей концентрации В нем сформировавшихся молекулярных кластеров серебра [107].



Рисунок 25 – Спектры фотолюминесценции (λ<sub>ex</sub> = 405 нм, а) и возбуждения люминесценции (λ<sub>em</sub> = 605 нм, б) раствора 1, выдержанного после смешения компонентов в течение 15 мин. без УФ облучения (1) и при УФ облучении

(2) [107].

Влияние УФ облучения на пленкообразующие растворы проявляется и в спектрах фотолюминесценции сформированных из них композиционных покрытий (рисунок 26). Из рисунка видно, что в спектрах люминесценции композиционных покрытий, сформированных из предварительно облученного раствора, полосы люминесценции в спектральном диапазоне 470–550 нм имеют существенно более высокую интенсивность (рисунок 26, а), при этом спектры возбуждения люминесценци покрытиях в спектральном диапазоне 330–400 нм аналогичны (рисунок 26, б) [107].



Рисунок 26 – Спектры фотолюминесценции (λ<sub>ex</sub> = 380 нм, а) и возбуждения люминесценции (λ<sub>em</sub> = 570 нм, б) композиционного покрытия, полученного из необлученного раствора 2 (кривая 1) и из раствора, экспонированного в течение 15 мин. УФ излучением сразу после смешения исходных компонентов (кривая 2) [107].

При термообработке образцов с этими композиционными покрытиями на поверхности стекол формируется тонкое Ад-содержащее оксидное покрытие. На рисунке 27 а приведены спектры фотолюминесценции образца с оксидным покрытием, полученным из предварительно облученного раствора. Видно, что форма спектров, а также положение и интенсивность полос люминесценции зависят от длины волны возбуждающего излучения. Наличие наблюдаемых люминесценции, многочисленных полос а также зависимость спектров люминесценции от длины волны возбуждающего излучения свидетельствуют о присутствии различных молекулярных кластеров серебра в структуре полученных покрытий. Влияние предварительной обработки растворов оксидных на люминесцентные свойства полученных оксидных покрытий иллюстрируется 27 б. интенсивность рисунок Видно, что люминесценции покрытий, сформированных из пленкообразующих растворов, прошедших предварительную УФ обработку, значительно ниже, чем у покрытий, полученных из растворов без предварительного УФ облучения [107].



Рисунок 27 – Спектры фотолюминесценции: а) оксидного покрытия, изготовленного из раствора 2, подвергнутого предварительному УΦ облучению в течение 30 мин: λ<sub>ex</sub> = 380 нм (кривая 1), λ<sub>ex</sub> = 405 нм (кривая 2) и б) композиционного покрытия, полученного из необлученного раствора 2

(кривая 1) и из раствора, экспонированного в течение 30 мин. УФ излучением сразу после смешения исходных компонентов (кривая 2) [107].

Ha 28 представлены электронно-микроскопические рисунке снимки поверхности покрытий, сформированных оксидных ИЗ исходного пленкообразующего раствора (рисунок 28, а), и раствора, подвергнутого предварительному УФ облучению (рисунок 28, б). На обоих рисунках видны неоднородности, имеющие размер 15-30 нм. На фотографии покрытия, полученного из предварительно облученного раствора, присутствуют также довольно крупные агрегаты, имеющие размер до 150-200 нм. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что предварительное УФ облучение пленкообразующего раствора приводит к формированию оксидных покрытий, содержащих более крупные неоднородности [107].



Рисунок 28 – Электронно-микроскопические снимки поверхности оксидных покрытий, сформированных из пленкообразующего раствора 2: исходного (а) и подвергнутого предварительному УФ облучению в течение 30 мин.(б) [107].

Таким образом, на основании проведенных исследований было показано, что УФ облучение оказывает сильное влияние на эволюцию различных структурных форм серебра, значительно изменяет их спектральнолюминесцентный свойства.

# 3.5 Фотостимулированная эволюция различных структурных форм серебра в растворах, композитных и оксидных покрытиях

#### 3.5.1 УФ облучение Ад-содержащих растворов

Ионы Ag<sup>+</sup> восстанавливаются молекулами ПВП даже при отсутствии ультрафиолетового облучения [129–131]. Этот процесс восстановления приводит к образованию наночастиц Ag (наночастицы Ag) в растворах. Очевидно, что промежуточными продуктами, образующимися в процессе восстановления, являются нейтральные атомы серебра и небольшие молекулярные кластеры серебра [132]:

$$Ag^+ \rightarrow Ag_0 \rightarrow AgMCs \rightarrow AgNPs$$
 12

Образующие различные молекулярные кластеры Ag имеют полосы поглощения в УФ-спектральном диапазоне 300-405 нм [133]. Присутствие малых молекулярных кластеров Ag в исходных растворах было подтверждено их фотолюминесценции ( $\lambda_{ex}$ . =405 нм) (рисунок 29). Полоса спектрами люминесценции с λ<sub>макс.</sub> = 605 нм, связанная с малыми молекулярными кластерами Ад [113,133], наблюдается в спектрах всех приготовленных растворов.Сравнение спектра люминесценции растворов 6 (рисунок 29, 1 а) и 5 (рисунок 29, 1 г), содержащих разное количество серебра, показывает некоторую разницу в спектральном диапазоне 450- 590 нм. Несколько более высокая интенсивность люминесценции раствора 6 предполагает наличие в этом растворе очень маленьких молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> (n<5), полосы люминесценции которых расположены в более коротком спектральном диапазоне [132,133].

Раствор	Химический состав, масс%							
	H <sub>2</sub> O	Пропанол-2	ПВП	$Zn(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$	AgNO <sub>3</sub>		
1	53.03	37.90	1.45	7.54	0.07	0.01		
2	53.01	37.88	1.45	7.54	0.07	0.05		
3	52.99	37.86	1.45	7.53	0.07	0.10		
4	54.27	42.61	2.26	0.65	0.06	0.15		
5	59.61	37.44	1.99	0.58	0.05	0.33		
6	54.32	42.62	2.26	0.66	0.06	0.04		
7	54.30	42.62	2.26	0.65	0.06	0.11		

Таблица 6 химический состав пленкообразующих растворов [132].



70

(в), 5 (г) [132].

Полоса поглощения около 305 нм наблюдается в спектрах приготовленных растворов перед УФ-облучением (рис. 30, а-г). В свежих смешанных растворах поглощение в этом спектральном диапазоне следует относить только к полосе поглощения нитрат-анионов [125]. Спектры поглощения всех растворов после УФ-облучения показывают (рис. 30, а-б) некоторые их различия В УФ-спектральной части (250-330 нм), которые можно отнести к начальным стадиям восстановления Ag<sup>+</sup>, сопровождающимся образованием небольших молекулярных кластеров Ад. Ультрафиолетовое облучение растворов 2 и 3 с более высоким содержанием Ад (таблица 6) изменило цвет этих растворов. В спектре появилась широкая полоса поглощения ( $\lambda_{\text{макс.}} = 420$  нм), связанная с поверхностным плазмонным резонансом (SPR) [128] (рис. 30, б, в). Эта полоса поглощения наблюдается [103,128] в коллоидных растворах, содержащих наночастицы Ад. Рисунок 30 г иллюстрирует влияние продолжительности УФоблучения на спектры поглощения раствора 5. Ультрафиолетовое облучение увеличивает поглощение света как в ультрафиолетовом диапазоне  $\lambda = 250-310$  нм, так и в видимом спектральном диапазоне (400-550 нм). Вставка на рисунок 30 г

показывает спектральную зависимость дополнительных потерь света в растворе 5 после УФ-облучения. Наблюдаемое увеличение интенсивности плазмонной полосы поглощения при УФ-облучении указывает на увеличение количества наночастиц Ag в растворе и их рост. В целом, увеличение потерь света в растворе в этом спектральном диапазоне связано как с увеличением поглощения света из-за образования наночастиц Ag, так и с ростом рассеяния света из-за роста наночастиц Ag и их агрегации. Полоса поглощения при 305 нм, связанная с нитратными анионами NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, должна уменьшаться при ультрафиолетовом облучении из-за фоторазложения этих анионов [103,113,127]. Об уменьшении этой полосы поглощения после УФ-облучения концентрированного раствора AgNO<sub>3</sub>, содержащего ПВП и глюкозу, сообщалось в [134]. Наблюдаемое значительное увеличение поглощения света в этом спектральном диапазоне на рисунке 30 г при увеличении продолжительности УФ-облучения кластеров Ag, имеющих полосы поглощения в этом спектральном диапазоне f различных малых молекулярных кластеров Ag, имеющих полосы поглощения в этом спектральном диапазоне [110,123,132,133].



Рисунок 30 – Влияние УФ-излучения на спектры поглощения растворов 1 (а), 2 (б), 3 (в). Продолжительность УФ-облучения: исходные растворы (кривые 1); 5 мин (кривые 2); 15 мин.

((кривые 3); 30 мин (кривые 4); 60 мин (кривые 5). г) Влияние

продолжительности УФ-облучения на спектры поглощения раствора 2 (г).

Продолжительность УФ-обработки:

исходный раствор (кривая 1); 15 мин. (кривая 2); 30 мин. (кривая 3) [132].

Рисунок 31 демонстрирует влияние УФ-облучения готового раствора на его спектр фотолюминесценции (ФЛ) ( $\lambda_{ex.} = 405$  нм). Сравнение спектров ФЛ необлученного раствора (кривая 1) и раствора, подвергнутого УФ-облучению (кривая 2), показывает некоторую разницу в форме спектров и интенсивности люминесценции. Люминесценция приготовленных растворов в спектральном диапазоне 450–650 нм связана с образованием небольших молекулярных кластеров Ад [133]. Возможность стабилизации небольших молекулярных

72
кластеров Ag, таких как Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>, в растворе была продемонстрирована в [104]. Данные на рисунок 31 а указывают на то, что ультрафиолетовое облучение раствора стимулирует образование молекулярных кластеров Ag. В спектре облученного раствора наблюдается пик (λ<sub>макс</sub>. = 605 нм), который может быть связан с присутствием кластеров Ag<sub>2</sub>, Ag<sub>4</sub>, Ag<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ag<sub>5</sub> [110,133]. Измерения спектров возбуждения ФЛ подтвердили значительное влияние УФ-обработки на люминесцентные свойства растворов. На рисунок 31 б показано влияние ультрафиолетового облучения на спектры их возбуждения. Можно видеть, что интенсивности полос возбуждения ФЛ выше в спектральном растворе, подвергнутом ультрафиолетовому облучению. Наночастицы Аg, образованные в растворах, облученных ультрафиолетовым излучением, демонстрируют значительное поглощение в видимом диапазоне спектра (рисунок 30), но они не проявляют люминесцентных свойств [132].



Рисунок 31 – а) Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{ex.}$  =405 нм) приготовленных растворов. Раствор 1, который не подвергали

ультрафиолетовому облучению (кривая 1), раствор 1 подвергали ультрафиолетовому облучению в течение 15 мин. (кривая 2). б) Спектры возбуждения фотолюминесценции (λ<sub>em.</sub> =605 нм) из готовых растворов. Раствор 1, который не подвергался ультрафиолетовому облучению (кривая 1), раствор 1 подвергают ультрафиолетовому облучению в течение 15 мин. (кривая 2) [132].

### 3.5.2 Композитные пленки, содержащие Ад

На рисунке 32 а показано влияние УФ-облучения на спектры поглощения композитного покрытия, полученного из раствора 2. После УФ-обработки пленка стала слегка желтоватой. Значительный рост плазмонной полосы поглощения с максимумом при  $\lambda \sim 420$  нм указывает на образование наночастиц серебра в композитном покрытии. Наблюдается некоторая разница между изменениями в видимой части спектров поглощения раствора (рис. 30 б-г) и композитного покрытия (рис. 32 а) после их ультрафиолетового облучения. Увеличение световых потерь наблюдается во всем видимом спектральном диапазоне (350-650 нм) в спектрах растворов, облученных УФ-излучением (рис. 30 б-г). Напротив, увеличение поглощения света наблюдается в спектрах облученных покрытий только в синей части видимого диапазона (350-480 нм) (рис. 32 а). Жесткая полимерная матрица, которая может препятствовать росту и агрегации образующихся наночастиц серебра, отсутствует в растворе. Эти процессы эволюции наночастиц серебра протекают в растворе легко и определяют наблюдаемое увеличение рассеяния света в видимом спектральном диапазоне. Пространственно связанная полимерная композитного сетка покрытия предотвращает агрегацию наночастиц серебра, а дополнительное рассеяние света в видимом диапазоне спектра отсутствует (рис. 32 а). Ультрафиолетовое облучение композитных покрытий увеличивает их светопоглощение (рисунок 32 б). Наиболее сильные изменения наблюдаются в УФ-спектральном диапазоне (300÷400 нм). Можно предположить, что это явление связано с образованием

небольших молекулярных кластеров серебра. Сравнение данных, показанных на рисунках 3 б–г и 32 б демонстрирует значительную разницу во влиянии УФоблучения на растворы и композитные покрытия. Ультрафиолетовое облучение растворов приводит к образованию наночастиц серебра, на что указывает образование плазмонной полосы поглощения с максимумом при  $\lambda \sim 420$  нм (рис. 30 б–г) и общее увеличение потерь света в видимом диапазоне спектра из-за рассеяния света (рис. 30 а–г). ПВП-матрица предотвращает диффузию структурных единиц Ag, а также препятствует образованию и последующему росту наночастиц серебра [132].



Рисунок 32 – а) Влияние УФ-облучения на спектры поглощения образца стекла с композитным покрытием, приготовленного из раствора 2. Образец перед УФ-облучением (кривая 1); УФ-облучение в течение 15 мин. (кривая

2); УФ облучение в течение 30 мин. (кривая 3). б) Влияние УФ-облучения на спектры поглощения композитных покрытий, полученных из раствора 1.

Первоначальное покрытие (кривая 1); покрытие, подвергнутое

ультрафиолетовому облучению в течение 1 ч (кривая 2) [132].

На рисунке 33 а и б показано влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора на спектры ФЛ полученных композитных покрытий. Можно видеть, что интенсивности спектров как возбуждения (рис. 33 б), так и излучения (рис. 33 а) высоки В композитном покрытии, приготовленном ИЗ предварительно облученного УФ-излучением раствора. Это указывает на то, что количество серебра молекулярных кластеров покрытии мелких В ЭТОМ выше. Ультрафиолетовое облучение композитных покрытий существенно изменяет их люминесцентные свойства. Рисунок 35 демонстрирует влияние УФ-облучения на спектры фотолюминесценции композитного покрытия, полученного из раствора 4. Два пика люминесценции, расположенные при 480 нм и 540 нм, отчетливо УФ-облучением. видны спектре исходного покрытия перед После В ультрафиолетового облучения эти пики почти исчезли, а форма спектров люминесценции сильно изменилась. Аналогичные изменения наблюдались и в спектрах люминесценции других композитных покрытий (рис. 33 г). Заметно, что наиболее значительные изменения в спектрах люминесценции наблюдаются в диапазоне 430-550 нм. Этот факт говорит о том, что ультрафиолетовое облучение композитных покрытий сильно влияет на молекулярные кластеры серебра малых размеров, имеющие полосы поглощения в УФ-диапазоне спектра [132].



Рисунок 33 – а) Спектры ФЛ (λ<sub>ex</sub>. =405 нм) композитных пленок, полученных из исходного раствора 4 (кривая 1) и из раствора 4, предварительно подвергнутого УФ-облучению в течение 15 мин. (кривая

2). б) Возбуждение Спектры ФЛ ( $\lambda_{em}$  =605 нм) композитных пленок,

полученных из исходного раствора 4 (кривая 1) и из раствора 4, предварительно подвергнутого ультрафиолетовому облучению в течение 15 мин. (кривая 2). в) Влияние УФ облучения на спектры ФЛ ((λ<sub>ex</sub> =405 нм) композитного покрытия, полученного из раствора 4. Продолжительность УФ-облучения: начальное нанесение покрытия (кривая 1); 15 мин (кривая

2);

60 мин (кривая 3). г) Влияние УФ-облучения на спектры ФЛ ((λ<sub>ex</sub> =380 нм) композитного покрытия, полученного из раствора 5. Продолжительность УФ-облучения: начальное нанесение покрытия (кривая 1); 15 мин (кривая 2) [132].

77

### 3.5.3 Оксидные пленки, содержащие Ад

Ультрафиолетовое облучение растворов влияет на люминесцентные свойства полученных оксидных покрытий. На рисунке 34 а и б показаны спектры излучения покрытий, полученных из необлученного раствора (рис. 34 а) и из предварительно облученного УФ-излучением раствора (рис. 34 б). В спектрах излучения прокаленных покрытий, полученных из предварительно облученного пленкообразующего состава (рис. 34 б), полосы люминесценции отсутствуют в спектральном диапазоне 450÷550 нм. Это явление может быть связано с низкой концентрацией малых молекулярных кластеров серебра, которые определяют люминесценцию в этом спектральном диапазоне. Рисунок 34в иллюстрирует влияние продолжительности термической обработки (550°С) на спектры излучения тонкого покрытия, полученного из раствора 1. Интенсивность излучения резко снижается при увеличении продолжительности термической обработки. Полосы люминесценции, расположенные в спектральном диапазоне λ<sub>ет</sub> = 460÷560 нм, исчезли при увеличении продолжительности термической обработки. Поскольку термическая обработка протекает в атмосфере воздуха, наблюдаемое явление может быть связано как с образованием неэмиссионных наночастиц серебра, так и с частичным окислением молекулярных кластеров Ag. Ультрафиолетовое облучение пленкообразующих композиций сильно влияет на спектры поглощения оксидных пленок, полученных из этих растворов [132].



Рисунок 34 – а) Спектры излучения пленки, полученной из раствора 4 и прокаленной при 550 °C в течение 2 ч. Длины волн возбуждения: 380 нм (кривая 1); 390 нм (кривая 2); 405 нм (кривая 3). б) Спектры излучения пленки, полученной из предварительно облученного УФ-излучением раствора 4. Пленку прокаливали при 550°C в течение 2 ч. Длина волны возбуждения: 380 нм (кривая1); 390 нм (кривая 2); 405 нм (кривая 3). в) Влияние термической обработки (550 °C) длительности в спектрах излучения (λ<sub>ex</sub> =405 нм) пленок, полученных из раствора 1. Продолжительность термической обработки: 2 ч (кривая 1); 4 ч (кривая 2); 8 ч (кривая 3) [132].

На рисунке 35 а показаны спектры поглощения оксидных пленок, полученных из исходного и из предварительно облученных растворов. Покрытие,

79

полученное из исходного раствора, обладает высокой прозрачностью в видимом спектральном диапазоне. В спектре пленки, полученной из предварительно облученного раствора, наблюдается плазмонная полоса поглощения Ад с максимумом при λ ~ 420 нм. Высокий уровень потерь света во всем видимом спектральном диапазоне свидетельствует 0 формировании больших неоднородностей рассеяния света в структуре этой пленки. Вставка на рисунке 35 а демонстрирует фотографию образца стекла с Ад-содержащей пленкой ZnO-MgO, полученной из раствора 4 после термической обработки при 550°C в течение 2 ч. Покрытие незаметно благодаря своей небольшой толщине и высокой однородности. Нанесение таких пленок не изменяет прозрачности стеклянных подложек. Рисунок 35 б иллюстрирует влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора 1 на спектры ФЛ ( $\lambda_{ex}$  =405 нм) оксидных покрытий. Пленка, полученная из предварительно облученного УФ-излучением раствора, демонстрирует значительно более низкие люминесцентные свойства (рис. 35 б кривая 2). Это явление связано с более низкой концентрацией молекулярных кластеров серебра и большим количеством наночастиц в этом покрытии [132].



Рисунок 35 – а) Влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора 1 на спектр поглощения оксидных покрытий, полученных термической обработкой при 550°С в течение 2 ч. Покрытия получали из: исходного раствора без УФ-облучения (кривая 1); из раствора, подвергнутого УФ-облучению в течение 60 мин (кривая 2). Вставка: Фотография образца стекла с Аg-содержащей пленкой ZnO-MgO после термической обработки при 550 °С в течение 2 ч. б) Влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора 1 на спектры PL ( $\lambda_{ex}$  =405 нм) оксидных покрытий, полученных термическая обработка при 550 °С в течение 2 ч (кривая 2); 4 ч (кривая 2);

8ч (кривая 3).Покрытия, полученные из раствора без УФ-облучения (кривая 1); из раствора, предварительно подвергнутого УЗ-облучению в

### течение 30 мин [132].

### 3.5.4 Морфология Ад-содержащих оксидных пленок

На рисунке 36 показано влияние УФ-облучения пленкообразующего раствора 4 на морфологию Аg-содержащих оксидных покрытий. Данные СЭМ (рисунок 36 а) показывают, что обе пленки содержат несколько наночастиц размером 20-30 мкм. Основную часть этих частиц составляют мелкие нанокристаллы ZnO. На рисунке видно, что покрытие однородное и полностью покрывает поверхность стекла. СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия (рисунок 36 б) показывает, что подготовленная пленка имеет толщину около 100-150 нм [132].



Рисунок 36 – СЭМ-изображения Аg-содержащего оксидного покрытия, полученного из раствора 4 и подвергают термической обработке при 550 °C в течение 2 ч. а) Вид поверхности покрытия спереди; б) Поперечное сечение покрытия [132].

### 3.5.5 Антибактериальный эффект

Полученные Ag-содержащие оксидные пленки демонстрируют высокий антибактериальный эффект грамположительных бактерий В отношении Staphylococcus aureus ATCC 209P. Рисунок 37 демонстрирует фотографию образцов стекла с покрытиями, приготовленными из исходного раствора 1 (рисунок 37 а) и предварительно облученного раствора 1 (рисунок 37 б) в чашках Петри с агаром, содержащим эти бактерии. Толщина зон ингибирования, свободных от бактерий (белые слои вокруг образцов), составляет около 2,0÷2,2 Покрытие, полученное ИЗ раствора, облученного УФ-излучением, MM. демонстрирует несколько более высокий антибактериальный эффект, но разница в размере зон ингибирования невелика, вероятно, из-за небольшой толщины обоих покрытий и небольшого содержания Ад в их составе. Сравнение этих результатов с данными об антибактериальной активности различных покрытий на основе ZnO без Ag ([135, 136]) показывает, что добавки Ag повышают бактерицидные свойства покрытий на основе ZnO (+10÷15 %) [132].



Рисунок 37 – Фотография образцов стекла с покрытиями, приготовленными из исходного раствора 4 (а) и из предварительно облученного УФ-излучением раствора 4 (б) в чашках Петри с агаром, содержащим бактерии *Staphylococcus aureus ATCC 209P* [132].

## 3.5.6 Эволюция структурных форм серебра

Экспериментальные данные показывают, что ультрафиолетовое облучение значительно ускоряет эволюцию различных структурных форм серебра при получении композиционных и оксидных покрытий из водных растворов. Этот эффект можно проиллюстрировать схемой, приведенной на рисунке 38. 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 подготовки покрытия основная часть серебра находится в виде ионов Ag+ или нейтральных атомов Ag в пленкообразующих растворах без УФ-облучения. Нанесение композитного покрытия с последующим испарением растворителя и значительным увеличением объемной серебра образованию концентрации приводит К различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> и относительно небольшого количества наночастиц Ag. При термической обработке количество молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> увеличивается, но некоторая часть молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> остается в оксидных покрытиях, что подтверждается люминесцентными свойствами этих покрытий. Ультрафиолетовое облучение стимулирует образование множества различных мелких молекулярных кластеров Ag в пленкообразующих растворах. Количество молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> увеличивается, и при ультрафиолетовом облучении в композитных покрытиях образуется много наночастиц. Оценки, сделанные на основе наших спектральных измерений, показывают, что ультрафиолетовое облучение может ускорить (до 2 раз и более) трансформацию структурных форм Ag в растворах. Термическая обработка таких композитных покрытий приводит к образованию и росту многочисленных наночастиц серебра. Прозрачность покрытий уменьшается, и они не проявляют люминесцентных свойств. УФ облучение пленкообразующих растворов стимулирует образование различных молекулярных кластеров Ag и наночастиц, что определяет изменения спектральных и люминесцентных свойств растворов. Композитные и оксидные пленки, полученные из растворов, облученных ультрафиолетовым излучением, содержат больше молекулярных кластеров Ад и наночастиц [132].



Рисунок 38 – Схема, иллюстрирующая влияние ультрафиолетового облучения на эволюцию различных структурных форм Ag [132].

Полимерно-солевым методом были получены тонкие, однородные пленки ZnO-MgO, легированные серебром. Установлено, что УФ облучение значительно ускоряет формирование и рост молекулярных кластеров серебра и наночастиц серебра. При УФ облучении формируется множество наночастиц серебра. Добавление серебра усиливает бактерицидные свойства покрытий на основе ZnO.

### Выводы по главе 3

- Полимерно-солевой метод, основанный на использовании пленкообразующих растворов, содержащих соли металлов и растворимый органический полимер, позволяет сформировать на поверхности стекол фотоактивные ZnO-MgO-Ag<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O в материале покрытия.
- 2. УФ излучение позволяет быстро эффективно И удалять частицы поливинилпирролидона в водных растворах нитратов, взаимодействуя с образующимися активными формами кислорода и уменьшая скорость фоторазложения органических соединений, присутствующих других в растворах. УФ облучение золей ZnO/ПВП ослабляет стабилизирующий эффект молекул ПВП, что приводит к росту частиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны.
- 3. УФ облучение значительно ускоряет процессы эволюции различных структурных форм серебра в водных растворах, композиционных цинксодержащих органо-неорганических и оксидных покрытиях, существенно изменяя спектрально-люминесцентные свойства материалов. Установлено, что ультрафиолетовое облучение значительно (до 2 раз и более) ускоряет образование и рост малых молекулярных кластеров и наночастиц Ag в Agсодержащих пленкообразующих растворах, оксидных композитных И покрытиях. Было обнаружено, что добавки Ад усиливают бактерицидные свойства ZnO-MgO покрытий на основе, и полученные пленки демонстрируют высокую антибактериальную активность в отношении бактерий *Staphylococcus* aureus ATCC 209P.

### 4. Модификация пористых материалов нанопорошками ZnO-Ag

# 4.1 Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита "Пористое стекло–ZnO–Ag" и нанопорошка ZnO–Ag

Как показывалось ранее, удельная поверхность является критически важным показателем для фотокаталитических материалов. Увеличение удельной поверхности материалов приводит улучшению фотокаталитических характеристик, а также приводит к усилению адсорбционных свойств. Была исследована фотокаталитическая и адсорбционная активность микропористого стекла после его модифицирования нанокристаллами ZnO–Ag.

В качестве основы для композита использовали пористое стекло МИП, описанное в [137]. Это стекло характеризуется общей пористостью 29%, удельной поверхностью 164 м<sup>2</sup> /г и имеет средний размер поперечного сечения пор 3 нм. Ширина канала поры может достигать размеров от 20 до 40 нм. Несмотря на малые размеры пор, крупные органические молекулы способны проникать в поровое пространство стекла [34,137].

Для изучения процессов адсорбции органических красителей синтезированными материалами был использован водный раствор органического красителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich). Этот краситель широко применяют на практике и использовали ранее [93,94,138] в качестве модельного органического соединения для оценки фотокаталических свойств различных материалов. Структура молекулы красителя приведена в [95] и показана на рисунке 36. Молекулярный вес этого красителя составляет  $M_w = 992.8$  г/моль. Спектральные свойства водных растворов CSB и процессы агрегации в них молекул красителя подробно исследованы в [34,95].

Компоненты раствора, мас. %							
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	AgNO <sub>3</sub>	ПВП	$H_2O$				
0.26	0.10	2.14	97.50				

Таблица 7 - Химический состав раствора [34].



Рисунок 36 – Структура молекулы красителя Chicago Sky Blue, длина молекулы около 20 нм. [34].

На рисунке 37 а приведен спектр поглощения водного раствора, содержащего 1.1 × 10<sup>-5</sup> моль/л CSB (кривая 1). В красной области спектра красителя наблюдается характерная интенсивная полоса поглощения с максимумом  $\lambda_{\text{макс.}} = 618$  нм. Вид спектра поглощения полностью соответствует спектру, описанному ранее в [95]. По результатам измерений растворов с различной концентрацией красителя была построена калибровочная зависимость поглощения на длине волны 618 нм от мольной концентрации CSB (рисунок 37 б). Полученная зависимость линейна, что полностью соответствует закону Бугера-Ламберта-Бера. На основании изменений в спектрах поглощения (рисунок 37 а) по калибровочной прямой (рисунок 37 б) определяли изменение концентрации CSB в растворах и оценивали адсорбционные свойства материалов. При адсорбции красителя на поверхности сорбентов его концентрация в растворах уменьшается, что отражается в спектрах поглощения растворов (рисунок 37 а). На рисунке 37 а приведены спектры поглощения исходного раствора CSB (кривая 1), и растворов красителя после взаимодействия с необработанным (кривая 2) и модифицированным ПС (кривая 3). Видно, что

изменение спектральных свойств раствора в результате его контакта с модифицированным ПС проявляется сильнее, что свидетельствует о большей адсорбции им красителя. Этот результат согласуется с данными работы [139], в которой о показано, что модифицирование цеолита наночастицами ZnO в порах обеспечивает значительное увеличение эффективности очистки воды от красителя метиленового синего [34].



Рисунок 37 – Спектры поглощения растворов, содержащих краситель Chicago Sky Blue. Исходный раствор (1.1 × 10<sup>-6</sup> M) (кривая 1); раствор после контакта с необработанным ПС (кривая 2); раствор после контакта с модифицированным ПС (кривая 3) (а). Зависимость оптической плотности растворов (λ = 618 нм) от мольной концентрации CSB (б) [34].

На рисунке 38 представлены изотермы адсорбции красителя CSB исходным пористым стеклом (кривая 1), пористым стеклом, модифицированным соединениями цинка и серебра (кривая 2), и порошком ZnO–Ag (кривая 3). Видно, что изотермы адсорбции красителя CSB исходным и модифицированным пористыми стеклами носят немонотонный характер (рисунок 38, кривые 1 и 2). При увеличении содержания красителя в растворе до ~5× 10<sup>-6</sup> М его адсорбция возрастает. Дальнейшее увеличение содержания CSB в растворе приводит к уменьшению сорбции красителя пористыми стеклами [34].



Рисунок 38 – Изотермы адсорбции красителя на порошках исходного ПС (кривая 1); модифицированного ПС (кривая 2); порошка ZnO–Ag (кривая 3) [34].

Значительно более высокие адсорбционные свойства проявляет порошок ZnO–Ag (рисунок 38, кривая 3). Эксперименты показали, что адсорбционная емкость этого порошка составляет не менее 5.5 × 10<sup>-6</sup> моль/г. Сопоставление кривых 1 и 2 (рисунок 38) показывает, что введение наноразмерного модификатора несколько увеличивает адсорбционную емкость ПС, однако этот эффект невелик, что может быть связано с малым содержанием модифицирующей добавки в порах стекла. Немонотонный характер изотерм адсорбции красителя пористыми стеклами описан в [140] и связан с различными процессами с участием адсорбата, протекающими в растворах при увеличении его содержания.

CSB Для процессом таким является агрегация его молекул, сильно проявляющаяся В водных растворах даже при относительно низких концентрациях красителя [95]. Равновесие между мономерами и димерами молекул красителя можно описать уравнением (13) [95]: размеры молекулы CSB сопоставим по размеру с молекулой красителя метиленового синего и составляет около 20 нм. [34].

$$CSB + CSB \leftrightarrow CSB_2, \tag{13}$$
$$K_{dim} = \frac{[CSB_2]}{[CSB]^2}.$$

В [95] было установлено, что значение константы равновесия К<sub>dim</sub> реакции димеризации CSB (1) в водных растворах составляет 55 × 10<sup>3</sup> л/моль, а изменение свободной энергии Гиббса в процессе димеризации составляют --28 ± 2 кДж/моль для растворов с относительно небольшой ионной силой (I=0.01). Эти данные свидетельствуют о высокой склонности молекул CSB к агрегации в водных растворах. Оценочные расчеты, проведенные на основании полученной изотермы сорбции CSB порошком ZnO-Ag, показали, что изменение свободной энергии Гиббса при адсорбции составляет -26 кДж/моль. Это позволяет сделать вывод о том, что адсорбция носит физический характер и определяется силами межмолекулярного взаимодействия. На основании данных [95] и полученных экспериментальных результатов (рисунок 37) можно заключить, что в водных растворах с концентрацией CSB более 10<sup>-7</sup> М процессы адсорбции конкурируют с агрегацией молекул этого красителя. Последний процесс становится превалирующим по мере увеличения концентрации красителя в растворе [34].

### 4.1.1 Кинетика адсорбции

Рассмотрим кинетику адсорбции красителя более подробно на примере нанопорошка ZnO–Ag. Для описания кинетики адсорбции различных веществ из растворов на поверхности твердых тел предложены и используются различные модели [141–144]. Кинетическое уравнение первого порядка, описывающее

процесс адсорбции на поверхности твердых тел, может быть записано в виде [34, 141, 142]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f \left( q_e - q_t \right)$$

где q<sub>t</sub> (ммоль/г) – количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t; q<sub>e</sub> – равновесная адсорбционная емкость сорбента; k<sub>f</sub> (мин<sup>-1</sup>) – константа скорости адсорбции; t – продолжительность процесса адсорбции (мин). При начальных условиях q<sub>t</sub> = 0 при t = 0 интегрирование (14) приводит к уравнению (15) [34, 142]:

$$\lg q_e - \lg (q_e - q_l) = k_f t/2.303.$$

На рисунке 39 а, кривая 1 приведена зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции нанопорошком ZnO-Ag. Видно, что наиболее сильное изменение концентрации происходит в течение первых 30-40 мин процесса и в дальнейшем сорбционная активность существенно уменьшается. На рисунке 39 б приведена зависимость  $lg(q_e - q_t) = f(t)$ , построенная на основании данных, представленных на рисунке 39 а. Полученные данные удовлетворительно описываются линейной зависимостью. На рисунке 39 а, кривые 2 и 3 приведены зависимости относительной концентрации красителя от продолжительности УФ облучения раствора, не добавки порошка ZnO-Ag (кривая 2). содержащего Физико-химические процессы, протекающие при фотообработке суспензии порошка ZnO-Ag, можно проиллюстрировать схемами, приведенными на рисунке 40. При отсутствии УФ излучения удаление молекул красителя из раствора определяется их адсорбцией на поверхности порошка (рисунок 40 а) [34]:

$$CSB \rightarrow CSB_{ad}$$
 16

УФ облучение водного раствора CSB, не содержащего добавок порошка ZnO–Ag, приводит к медленному фоторазложению молекул красителя в объеме раствора (рисунок 39 а, кривая 2) [34]:

$$CSB+hv \rightarrow Products$$
 17

что соответствует схеме, показанной на рисунке 40 б. УФ облучение водной суспензии порошка ZnO-Ag, содержащей CSB, приводит к быстрому удалению красителя из раствора (рисунок 39 а, кривая 3). Процесс удаления молекул УΦ облучении красителя ИЗ раствора при иллюстрируется схемой, представленной на рисунке 40 в. Часть молекул красителя, находящихся в растворе, может подвергаться фоторазложению по реакции (5). Из данных рисунка 39 а видно, что доля этих молекул мала. Другая часть молекул CSB при контакте раствора с поверхностью порошка может адсорбироваться на поверхности (уравнение (16) и рисунок 40 б). Адсорбированные молекулы подвергаются окислению химически активными формами кислорода (ROS), образующимися на поверхности порошка ZnO-Ag под действием УФ облучения [34]:

$$CSB_{ad} + ROS \rightarrow Products$$
 18

Адсорбция красителя и разложение его молекул в объеме раствора, описываемые уравнениями (16) и (17), протекают параллельно, одновременно уменьшая концентрацию CSB в растворе. Процессы адсорбции красителя (16) и последующего его окисления активными формами кислорода (6) являются последовательными. Поэтому скорость удаления красителя при последовательном протекании процессов (16) и (18) не может превышать скорости его адсорбции на поверхности порошка. Сопоставление кривых 1 и 3 (рисунок 39 а) показывает, что фотокаталитическое удаление красителя из суспензии порошка (кривая 3) ZnO-Ад протекает значительно быстрее, чем адсорбция красителя (кривая 1). Удаление молекул CSB из объема раствора при прямом воздействии на них света по реакции (16) незначительно (кривая 2). Это позволяет предположить, что фоторазложению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе, что может быть описано схемой, представленной на рисунке 40 в [34].



Рисунок 39 – Зависимость относительной концентрации красителя в растворе от продолжительности процесса адсорбции порошком ZnO–Ag (кривая 1); от продолжительности УФ облучения (кривая 2) и от продолжительности фотокаталитического разложения красителя порошком ZnO–Ag под действием УФ облучения (кривая 3) (а).

Зависимость  $lg(q_e - q_t) = f(t)$  (б) [34].



Рисунок 40 – Схемы, иллюстрирующие физико-химические процессы, протекающие при удалении красителя из раствора при его адсорбции на поверхности порошка ZnO–Ag (а); при УФ облучении водного раствора красителя (б); при УФ облучении водной суспензии порошка ZnO–Ag, содержащей краситель, где ROS-активные формы кислорода (в) [34].

### 4.1.2 Механизм взаимодействия CSB с поверхностью нанопорошка ZnO-Ag.

Хорошо известно, что на поверхности многих сорбентов присутствуют ОНгруппы, которые могут являться бренстедовскими кислотными центрами, способными передавать протон адсорбирующейся молекуле основания [145]. Взаимодействие находящихся сорбента OH поверхности групп на С адсорбированными молекулами находит отражение В свое изменении интенсивности и сдвиге полос поглощения ОН групп в ИК спектрах в области 3500-3800 см<sup>-1</sup> [145, 146]. На рисунке 41 а приведены ИК спектры поглощения в области 3400-3800 см<sup>-1</sup> высушенных порошков: красителя (кривая 1), исходного порошка ZnO-Ag (кривая 2) и порошка ZnO-Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10<sup>-6</sup> М) (кривая 3). В спектре исходного порошка практически не наблюдается полос поглощения ОН групп (кривая 2), а адсорбция CSB на его поверхности приводит лишь к появлению слабых полос поглощения красителя (кривые 1 и 3). Взаимодействие молекул красителя с поверхностью нанопорошка ZnO-Ag проявляется в изменениях ИК спектров, наблюдаемых в области 800-1800 см<sup>-1</sup> (рисунок 41 б). В этой области спектра наблюдаются многочисленные интенсивные полосы поглощения различных структурных групп красителя (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, -N=N-, S=O и других) [147]. Некоторые из них (например, -

N=N-, NH<sub>2</sub>) могут выступать донорами электронов при взаимодействии с ионами переходных металлов. В [148] взаимодействие молекул CSB с поверхностью сорбента осуществлялось посредством этих структурных групп молекул красителя. Из рисунка 41 б видно, что при адсорбции красителя в спектрах наблюдаются существенные изменения интенсивности спектрального И положения полос поглощения, свидетельствующие о взаимодействии его молекул с поверхностью порошка. Сильное взаимное перекрытие полос поглощения, колебаниями CSB. определяемых различных групп не позволяет идентифицировать структурные элементы молекул красителя, взаимодействующих с поверхностью порошка. Наличие в структуре молекул красителя этих групп позволяет CSB, при взаимодействии с ионами  $Zn^{2+}$  на поверхности нанопорошка, играть роль льюисовского основания [34].

Из сопоставления кривых 2–4 (рисунок 41 б) видно также, что интенсивность полос поглощения в спектрах порошков ZnO–Ag снижается с уменьшением содержания красителя в растворах, с которыми порошки находились в контакте. Это является закономерным отражением уменьшения содержания CSB, адсорбировавшегося на поверхности порошков в соответствии с изотермой адсорбции (рисунок 40, кривая 3). Спектральное положение полос поглощения и общий вид спектров одинаковы для порошков с различным содержанием красителя на поверхности порошков (рисунок 41 б, кривые 3 и 4). Это позволяет предположить единый механизм взаимодействия поверхности порошков с молекулами красителя [34].

97



Рисунок 41 – ИК-спектры поглощения в области 3400–3800 см<sup>-1</sup> высушенных порошков: красителя (кривая 1), исходного порошка ZnO–Ag (кривая 2) и порошка ZnO–Ag, после взаимодействия с раствором CSB (концентрация 10<sup>-6</sup> M) (кривая 3) (а). ИК спектры поглощения в области 850–1700 см<sup>-1</sup> порошков: красителя (кривая 1), порошков ZnO–Ag, после взаимодействия с растворами CSB различной концентрации: 10<sup>-6</sup> M (кривая 2); 10<sup>-7</sup> M (кривая 3); 10<sup>-8</sup> M (кривая 4) (б) [34].

Таким образом, в работе показана возможность формирования нанопорошков ZnO–Ag в пористых стеклах. Композиты на основе этих наночастиц и пористого стекла адсорбируют молекулы красителя из водных растворов. Показано, что активные формы кислорода разлагают молекулы красителя как на поверхности порошка, так и в растворе. Водная суспензия модифицированного нанопорошка обладает высокими фотокаталитическими свойствами.

# 4.2 Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями

Генерация синглетного кислорода была исследована также в Использование трубчатых микрокапиллярных элементах. оптических капиллярных мембран из прозрачного кварцевого стекла может обеспечить 1) высокую прозрачность такого элемента для эффективной генерации ROS под действием света, 2) большую площадь контакта газового потока со стенками каналов, покрытых фотоактивным покрытием [149].

В работе использовались микроструктурированные мембраны из кварцевого стекла. Внешний диаметр мембран составлял 3 мм, а длина 70 мм. Диаметр воздушных каналов составлял 0.07–0.25 мм. [149,150].

На рисунке 42 а приведены спектры поглощения пленкообразующего раствора 1, измеренные через 15 минут (кривая 1) и 24 часа (2) после смешения компонентов. Из рисунка видно, что в спектрах растворов наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 305 и 425 нм. Полоса поглощения с максимумом при 305 нм обусловлена наличием в растворе нитратов серебра и других металлов [94,125]. Более длинноволновая полоса поглощения с максимумом ~ 425 нм определяется плазмонным поверхностным резонансом [103,130,131,151–155] наночастиц Ag, формирующихся в растворе. Образование наночастиц Ag серебра поливинилпирролидоном происходит при восстановлении ионов [130,156]. Временная выдержка раствора приводит к снижению его прозрачности, что может объясняться формированием в нем агрегатов наночастиц. Изменения в спектральных свойствах раствора (рисунок 42 а) при временной выдержке аналогичны изменениям, протекающим в композиционных пленках AgNO<sub>3</sub>/ПВП и описанным ранее в [156]. Полученные нами тонкие композиционные покрытия

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/AgNO<sub>3</sub>/ПВП характеризуются высокой прозрачностью в видимой части спектра [149].

Раствор	Содержание компонентов, масс. %							
	Вода	Пропанол – 2	ПВП	$Zn(NO_3)_2$	$Mg(NO_3)_2$	AgNO <sub>3</sub>		
1	50.24	46.60	2.37	0.69	0.06	0.04		
2	96.80	0	2.90	0.30	0	0		

Таблица 8 – Химический состав пленкообразующих растворов [149].

В спектре наблюдается небольшая полоса плазмонного поглощения наночастиц Ag. Сопоставление положения пиков плазмонного поглощения в растворе (рисунок 42 a) и в композиционном покрытии (рисунок 42 б) показывает, что удаление растворителя в процессе сушки композиционных покрытий практически не изменяет размер наночастиц Ag. В спектре поглощения образца с покрытием, полученным из раствора 1 с последующей термообработкой при 550 °C в течение 2 часов (рисунок 42 в), наблюдается плазмонная полоса поглощения Ag-наночастиц при ~ 415 нм (кривая 1) [149].



Рисунок 42 – (а) спектры поглощения раствора 1. Временная выдержка после смешения компонентов: 15 мин (кривая 1); 24 часа (2); (б) спектр

поглощения стеклянной пластины с композиционным покрытием, изготовленным из раствора 1; (в) спектры поглощения стеклянных пластин с оксидными покрытиями, полученными из растворов 1 (кривая 1) и 2 (2)

[149].

Экситонная полоса поглощения наночастиц ZnO с максимумом при ~ 350 нм проявляется в спектре поглощения образца с покрытием, изготовленным из раствора 2. В макроскопических кристаллах ZnO максимум экситонной полосы поглощения наблюдается при ~ 370 нм. Сдвиг максимума в коротковолновую часть спектра обусловлен проявлением квантоворазмерного эффекта в наночастицах ZnO. Радиус r нанокристаллов ZnO может быть оценен по положению максимума экситонной полосы поглощения по формуле, приведенной в [101, 149]:

$$r(\text{nm}) = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23 + 10240.72/\lambda_{\text{max}}}}{-6.3829 + 2483.2/\lambda_{\text{max}}},$$
(19)

где  $\lambda_{\text{макс.}}$  — длина волны пика поглощения, нм. Расчет показал, что размер нанокристаллов ZnO в покрытии составляет 4-4.5 нм. Аналогичный размер кристаллов ZnO наблюдался при синтезе наночастиц в растворах, содержащих ПВП [157], и в золях оксида цинка, синтезированных в [158]. Малый размер кристаллов покрытия ZnO, полученного из раствора 2 (таблица 9), определяет его высокую прозрачность в видимой части спектра. Кроме того, большая удельная площадь поверхности этих нанокристаллов определяет эффективный контакт покрытия с окружающей средой и его высокие фотокаталитические И свойства. бактерицидные Известно (например, [121, 159–163]), что люминесцентные свойства в видимой части спектра Ag-содержащих материалов существенно зависят от структурного состояния серебра (ионы, молекулярные кластеры, наночастицы), его концентрации и свойств окружающей их среды [149].

На рисунке 43 приведены спектры фотолюминесценции в видимой области спектра в полученных нами композиционных (а) и оксидных (б) покрытиях. В спектрах покрытий, содержащих Ag, наблюдается довольно интенсивная полоса люминесценции с максимумом ~ 600 нм. Видно, что интенсивность полосы и положение ее максимума существенно изменяются при варьировании длины волны возбуждающего излучения. Аналогичное явление наблюдалось ранее в [164] в Ag-содержащих пленках полиметилметакрилата [149].



Рисунок 43 – (а) Спектры фотолюминесценции в видимой области спектра пластины с покрытием, изготовленным из раствора 1. Длина волны возбуждения люминесценции 400 (кривая 1), 405 (2), 425 нм (3); (б) спектры фотолюминесценции в видимой области спектра микроканальной заготовки с покрытием, изготовленным из раствора 1. Длина волны возбуждения люминесценции 400 (кривая 1), 405 нм (2) [149].

На рисунке 44 приведены спектры фотолюминесценции в ближней ИК области спектра плоских образцов и капиллярных заготовок с покрытиями ZnO, изготовленными при использовании раствора 2 (таблица 8). Видно, что в спектрах люминесценции наблюдается полоса с максимумом λ 1270 HM,  $\sim$ характеристическая для синглетного кислорода [23,28,163–165]. Сопоставление спектров люминесценции, полученных для плоских образцов и капиллярных заготовок, показывает отсутствие какого-либо влияния формы изделия, на которое наносилось покрытие, на генерацию синглетного кислорода [149].



Рисунок 44 – Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны 370 (а, б) и 405 нм (в, г) плоских образцов (б, г) и капиллярных заготовок (а, в) с покрытиями ZnO, изготовленными при использовании раствора 2 [149].

Ha 45 фотолюминесценции рисунке представлены спектры микрокапиллярных элементов с покрытиями ZnO и ZnO-MgO-Ag на поверхности воздушных каналов (кривые 1 и 2 соответственно). Сопоставление спектров интенсивность фотолюминесценции капилляре с показывает, что В композиционным покрытием ZnO-MgO-Ag выше. Эти экспериментальные данные иллюстрируют роль добавок наночастиц Ag в усилении генерации ROS

104

[161] материалов и увеличении их фотокаталитических [17,153] и бактерицидных свойств. Для сравнения на этом же рисунке приведены спектр фотолюминесценции традиционного макроскопического порошка ZnO (кривая 3) и спектр покрытия из фуллерена С<sub>60</sub>, приведенный в работе [162] и уменьшенный по интенсивности в 100 раз для удобства сравнения (кривая 4). Сдвиг максимума люминесценции синглетного кислорода и его более широкий профиль в случае кристаллов фуллерена объясняется наличием в структуре спектра кооперативновибронных переходов комплекса молекулы О2 с фуллереном, возникающих под воздействием фононных колебаний решетки фуллерена [151,162, 166–170].



Рисунок 45 – Спектры фотолюминесценции микрокапиллярного элемента с покрытиями ZnO и ZnO–MgO–Ag на поверхности воздушных каналов (кривые 1 и 2 соответственно), порошка оксида цинка (3) и покрытия из фуллерена C<sub>60</sub> (4) [149].

В спектре излучения с поверхности оксидов этого эффекта не наблюдается, хотя в спектре фононных колебаний этого оксида присутствуют частоты в районе 100 и 150 см<sup>-1</sup> [171,172], которые всего в 2–3 раза выше соответствующих частот кристалла фуллерена (41 см<sup>-1</sup>) и могли бы давать заметное уширение спектра люминесценции комплекса кислорода с оксидом цинка. Можно предположить, что в случае с фуллереном наряду с поверхностной сорбцией имеет место

значительная объемная сорбция  $O_2$  в матрице  $C_{60}$  [173], а в случае синтезированных нами покрытий на основе порошка ZnO только лишь поверхностная сорбция кислорода, что и определяет это различие. Кстати, в работе [24] отмечается практически одинаковое положение максимума профиля люминесценции синглетного кислорода с поверхности оксидов металлов ( $\lambda_{\text{макс.}} \approx 1274$  нм) для всех исследованных оксидов [149].

Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что капилляры с ZnO-нанопокрытием обеспечивают более интенсивную генерацию синглетного кислорода по сравнению с традиционным макроскопическим порошком оксида цинка. Это явление полностью согласуется с экспериментальными данными [163] о повышении антибактериальной активности оксида цинка при уменьшении размеров частиц материала [149].

Полимерно-солевым методом были сформированы нанокомпозитные покрытия ZnO–MgO–Ag на поверхности воздушных каналов прозрачных микроканальных мембран из кварцевого стекла. Показана высокая эффективность генерации синглетного кислорода покрытиями и микроканальными мембранами под действием УФ излучения и фиолетового света [149].

#### Выводы по главе 4

- 1. Наночастицы нанопорошка ZnO–Ag активно адсорбируют из водных растворов молекулы диазокрасителя Chicago Sky Blue.
- 2. Создание композитов на основе этих наночастиц и пористого стекла увеличивает его адсорбционные свойства.
- ZnO–Ag обладает 3. Водная суспензия нанопорошка высокими фотокаталитическими свойствами, при этом фоторазложению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе. Данные ИК спектроскопии позволяют предположить, что при взаимодействии с поверхностью порошка ZnO-Ag, этот краситель играет роль льюисовского основания.
- 4. Были сформированы прозрачные и однородные нанокомпозитные покрытия ZnO-MgO-Ag содержащие наночастицы Ag на поверхности воздушных каналов прозрачных микрокапиллярных элементов из кварцевого стекла.
- 5. Полимерно-солевой метод позволяет сформировать нанокомпозитные покрытия ZnO-MgO-Ag на поверхности воздушных каналов прозрачных микрокапилляров ИЗ кварцевого стекла. Сформированные покрытия отличаются прозрачностью и однородностью, содержат наночастицы Ag и обладают люминесцентными свойствами. Экспериментально показана высокая эффективность генерации синглетного кислорода покрытиями И микроканальными мембранами под действием УФ излучения (370 нм) и фиолетового света (405 нм).

### 5. Создание материалов на основе ZnO, SnCl<sub>2</sub> и Ag(AgCl)

В работ настоящее время множество посвящено разработке фотокаталитических материалов, направленных на решение проблем в области медицины и экологии [72,89,174]. Хорошо известно, что фотокаталитические и свойства бактерицидные оксидных материалов значительной В мере определяются фотогенерацией различных химически активных форм кислорода, исследованиям и разработке материалов, способных, под действием внешнего активно выделять химически активный синглетный кислород, излучения, посвящено большое число работ [1,18,19,24,28,29,175–177]. Гетероструктурные нанокомпозиты, состоящие из двух или более различных связанных оксидных полупроводниковых наночастиц демонстрируют значительно более высокие бактерицидные фотокаталитические свойства сравнению И ПО c [1,178,179]. Это объясняется однокомпонентными аналогами явление пространственным разделением в этих гетероструктурах фотогенерируемых электронов и дырок, что предотвращает их рекомбинацию, существенно снижающую эффективность фотовозбуждения материалов и снижающую их фотокаталитические и бактерицидные характеристик [31].

Композиционные наноматериалы на основе ZnO, содержащие добавки SnO<sub>2</sub> или серебра, демонстрируют высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства, а также могут быть использованы в онкологии [1,176,178–182]. Известно [181], что добавки Ag значительно увеличивают фотокаталитические и бактерицидные свойства оксида цинка и оказывают существенное влияние на его люминесцентные свойства [176,183–188]. Плазмон-экситонное взаимодействие в ZnO–Ag нанокомпозитах определяет существенное усиление, по сравнению с чистым ZnO, люминесценции в ближней УФ области спектра [31,185,187,188].

# 5.1 Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO-SnO2-Ag(AgCl) наноматериалов
На рисунке 46 приведены спектры поглощения свежеприготовленных растворов *1-4*. В спектре раствора *1*, не содержащего добавок нитрата серебра, наблюдается перегиб при  $\lambda = 300 \div 305$  нм, обусловленный полосой поглощения нитрат-анионов [31,89].

Ионы Ag<sup>+</sup> восстанавливаются молекулами ПВП в растворах [129,130], что приводит к формированию нейтральных атомов и небольших молекулярных кластеров серебра [110,126], имеющих полосы поглощения в ближней УФ и синей частях спектра [31,108,110,116,119,126,189–192].

Из рисунка 46 видно, что введение в раствор даже небольших добавок AgNO<sub>3</sub> приводит к значительному увеличению поглощения света в УФ области спектра и сдвигу края поглощения в длинноволновую часть спектра. На основании приведенных спектров можно предположить, что столь сильное влияние небольшой добавки AgNO<sub>3</sub> в раствор на его поглощение в УФ области спектра связано с быстрым формированием в нем небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> (n<5) [31].

Образец	Химический состав растворов, масс.%				Хим	лический с	состав	
						пор	ошков, ма	acc.%
	H <sub>2</sub> O	ПВП	$Zn(NO_3)_2$	SnCl <sub>2</sub>	AgNO <sub>3</sub>	ZnO	SnO <sub>2</sub>	Ag*
1	95.91	2.38	1.51	0.20	_	80.25	19.75	-
2	95.90	2.38	1.51	0.20	0.01	79.66	19.60	0.74
3	95.90	2.37	1.51	0.20	0.02	79.07	19.46	1.47
4	95.89	2.37	1.51	0.20	0.03	78.49	19.32	2.19
5	95.83	2.37	1.51	0.20	0.09	74.55	18.81	6.64
6	95.47	2.36	1.50	0.20	0.47	58.42	14.38	27.20
7	95.01	2.35	1.50	0.20	0.94	45.92	11.30	42.78
8	94.56	2.34	1.49	0.20	1.41	37.83	9.31	52.86
9	94.13	2.33	1.48	0.20	1.86	32.15	7.92	59.93

Таблица 9 Химический состав материалов [31].

\*Все содержание серебра учтено в форме металлических частиц

Отметим отсутствие в спектрах этих растворов характерной плазмонной полосы поглощения наночастиц Ag с максимумом в области ~ 420 нм. Хорошо известно, что эта плазмонная полоса поглощения связана с массовым

восстановлением ионов Ag<sup>+</sup> и часто наблюдается в концентрированных растворах солей серебра и растворах, не содержащих стабилизаторов или подвергнутых световому воздействию [22,31,154,189,190,193–195].



Рисунок 46 – Спектры поглощения свежеприготовленных растворов 1,2,4 [31].

Исследования спектров фотолюминесценции свежеприготовленных растворов в видимой части спектра подтвердило быстрое формирование в них молекулярных кластеров серебра. На рисунке 47 представлены спектры фотолюминесценции раствора 5. На приведенных спектрах видны полосы люминесценции молекулярных кластеров серебра при ~ 490 и ~ 605 нм, описанные ранее в [110,126,189,190].



Рисунок 47 – Спектры фотолюминесценции раствора 5. Длина волны

возбуждения люминесценции 400 и 405 нм. [31].

На основании проведенных экспериментов по измерению люминесцентных свойств растворов, содержащих Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, AgNO<sub>3</sub> и ПВП, можно сделать вывод о том, что характер эволюции структурных форм серебра в целом аналогичен описанным ранее изменениям, протекающим в водных растворах нитратов цинка, магния и серебра в присутствии ПВП [31].

На рисунке 48 приведены электронно-микроскопические снимки (при различных увеличениях) поверхности порошков 1 и 3 (таблица 9). Из данных рисунка 48 а и рисунка 48 в можно заключить, что порошок состоит из зерен различной формы и размера, варьирующегося от 5 до 20 мкм. При использовании большего увеличения (рисунок 48 б) видно, что зерна состоят из небольших, довольно однородных по размеру (50÷60 нм) частиц. Аналогичные снимки были получены для всех синтезированных нами порошков. При этом существенного изменения морфологии порошков и размера частиц при изменении содержания нами не наблюдалось [31].



Рисунок 48 – Электронно-микроскопические снимки порошков 1 (а, б) и 3 (в, г) (табл. 9) [31].

На рисунке 49 приведены данные по определению химического состава порошка 5 методом энергодисперсионного анализа. На диаграмме хорошо видны пики Zn, Sn, O, Ag, входящих в состав основных компонентов этого порошка (таблица 10). Экспериментальные данные, полученные методом EDS, показали хорошее соответствие аналитического и расчетного химических составов синтезированных порошков [31].



Рисунок 49 – Данные EDS анализа химического состава порошка 5(табл.9) [31].

Дифрактограммы нанопорошков с различным содержанием серебра (порошки 4 и 8 (таблица 9)) показаны на рисунке 50. На обеих дифрактограммах видны многочисленные пики, соответствующие гексагональным кристаллам ZnO, имеющим структуру вюрцита (JCPDS 36–1451), тетрагональным кристаллам кассетерита (SnO<sub>2</sub>) (JCPDS 41-1445), кристаллам [31], AgCl (JCPDS 31-1238) и металлического Ag (JCPDS 04-0783). При увеличении содержания в порошках серебра наблюдается значительное увеличение интенсивности пиков AgCl и металлического Ag [31].



Рисунок 50 – Дифрактограммы нанопорошков 4 (а) и 8 (б) с различным содержанием серебра [31].

Анализ полученных дифрактограмм показал существенное смещение пиков, соответствующих фазам ZnO и SnO<sub>2</sub>, в сторону меньших углов при увеличении содержания серебра в растворах. Данное смещение соответствует возрастанию параметров и объема элементарных ячеек кристаллов. Изменение размера элементарной ячейки может быть объяснено ограниченным вхождением ионов серебра в структуру кристаллов ZnO и SnO<sub>2</sub> в качестве примесей внедрения или замещения [187,188,195–197]. Ограниченность вхождения ионов серебра при замещении ими ионов Zn<sup>2+</sup> в структуре кристаллов ZnO в значительной мере связана с существенным различием в ионных радиусах ( $R_{Ag+} = 1.22$  Å;  $R_{Zn2+} = 0.74$  Å) [31,188].

Порошки	Параметры кристаллической решетки				
	a, Å	c, Å	c/a	V, Å <sup>3</sup>	
1	3.2507(4)	5.2069(8)	1.6018	47.65(1)	
2	3.2507(3)	5.2091(12)	1.6021	47.67(2)	
3	3.2516(4)	5.2085(9)	1.6018	47.69(2)	

Таблица 10 Параметры кристаллической решетки кристаллов ZnO в порошках ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl) [31].

4	3.2523(6)	5.2105(12)	1.6021	47.73(2)
6	3.2516(5)	5.2095(12)	1.6021	47.70(1)
7	3.2543(8)	5.2118(16)	1.6015	47.80(2)
8	3.2542(16)	5.2187(32)	1.6037	47.86(5)
9	3.2557 (11)	5.2170(23)	1.6024	47.89(3)
JCPDS	3,2500	5,2070	1,6020	47,63
Нанокристаллы ZnO,	3,2547	5,2158	1,6025	47,85
полученные методом				
осаждения из растворов				
в [198]				

Продолжение таблицы 10

Таблица 11 Параметры кристаллической решетки кристаллов SnO<sub>2</sub> в порошках ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl) [31].

Порошки	Параметры кристаллической решетки					
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>		
1	4.7370(9)	4.7370(9)	3.1855(7)	71.48(3)		
2	4.7399(11)	4.7399(11)	3.1858(9)	71.58(2)		
3	4.7412(3)	4.7412(3)	3.1868(2)	71.64(1)		
4	4.7459(7)	4.7459(7)	3.1866(6)	71.77(2)		
6	4.7412(13)	4.7412(13)	3.1872(12)	71.64(4)		
7	4.7433(9)	4.7433(9)	3.2045(12)	72.10(4)		
8	4.7466(23)	4.7466(23)	3.2058(20)	72.23(7)		
9	4.7479(22)	4.7479(22)	3.2049(22)	72.25(9)		
Кристаллы SnO2,	4.7456	4.7456	3.193	71.909		
[199]						

На рисунке 51 представлены результаты исследования фотолюминесценции изготовленных порошков в видимой части спектра. Аналогичный вид спектров люминесценции в этой области спектра наблюдался ранее в [188,194,195]. Наиболее интенсивные пики при 450 и 485 нм связаны со структурными дефектами кристаллов ZnO [38,39,197]. Отметим, что даже небольшие добавки серебра существенно изменяют интенсивность люминесценции в видимой части спектра, спектров, соотношение интенсивностей различных полос вид люминесценции, ЧТО согласуется С данными, приведенными В [188]. Существенное увеличение содержания серебра приводит к сильному (более, чем в

20 раз) падению интенсивности практически всех полос люминесценции в видимой части спектра [31].



Рисунок 51 – Спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{exc} = 370$  нм) порошков 1, 3, 4, 6 [31].

Эксперименты показали, что синтезированные порошки эффективно генерируют химически активный синглетный кислород под действием УФ (370 (405 На рисунке 52 И синего нм) света. приведены спектры нм) фотолюминесценции порошков 1 и 5 в ближней ИК области спектра. Видно, что в полоса люминесценции спектрах наблюдается синглетного кислорода с максимумом  $\lambda_{\text{макс.}} = 1270$  нм, связанная с электронным переходом  ${}^{1}\Delta_{\text{g}}$  -  ${}^{3}\Sigma_{\text{g}}$ [24,28,29,31].



Рисунке 52 – Спектры фотолюминесценции порошков 1 (а) и 5 (б, в) при возбуждении на длине волны λ<sub>exc</sub> = 370 нм (а, б) и 405 нм (в) [31].

На рисунке 53 приведена фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Escherichia coli ATCC 25922*. В чашку помещены по три порошка *3* (образцы 1 на фотографии) и *4* (образцы 2 на фотографии). На фотографии хорошо видны свободные от бактерий зоны, окружающие каждый образец. По ширине этих зон производится оценка антибактериальной активности материалов. В таблице 12 приведены усредненные данные по антибактериальной активности

различных ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl) порошков против грам-положительных и грамотрицательных бактерий. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об усилении антибактериальной активности материалов при возрастании содержания в них серебра [31].



Рисунок 53 – Фотография чашки Петри, наполненной агаром с бактериями Escherichia coli ATCC 25922 с помещенными в нее образцами 3 и 4 (табл. 9) [31].

Таблица 12 Антибактериальная активность Z	ZnO-SnO <sub>2</sub> -Ag(AgCl) материалов [	[31].
---	---	-------

Образец	Ширина зоны, свободной от бактерий, мм.						
	Staphylococcus aureus ATCC	Escherichia coli ATCC 25922					
	209P						
2	6.8	5.2					
3	5.3	5.0					
4	7.0	5.8					
6	7.5	6.5					

## 5.2 Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag и ZnO–SnO<sub>2</sub>–Ag, исследование их свойств и структуры

Фотохимическое разложение воды и получение в качестве продуктов водорода и кислорода является хорошо известным процессом, однако его эффективность низка [200–202]. Использование фотокаталитических оксидных материалов может увеличить эффективность фотохимического разложения воды, что позволит производить более эффективное насыщение воды кислородом.

Для изучения процесса фотогенерации кислорода водой и водной суспензией синтезированного порошка была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рисунке 8. 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% [23].

Рентгенофазовый анализ полученных порошков с небольшим содержанием серебра показал, что их основной кристаллической фазой являются гексагональные кристаллы ZnO (рисунок 54), размер которых не превышает 30 нм. Соотношение между интенсивностями пиков на рентгенограммах порошков близко к стандартному соотношению (JCPDS No. 36–1451), что свидетельствует об отсутствии в них текстуры. Аналогичные результаты были получены ранее для нанокомпозитов ZnO–SnO<sub>2</sub> [23,200].



Рисунок 54 – Рентгенограмма порошка 4 (табл. 13) [23].

Таблица 13 – Химический состав порошке	ов [23].
--	----------

Образец	Химический состав порошков, мол. %					
	ZnO	SnO <sub>2</sub>	Ag*			
1	99.5	-	0.5			
2	99.0	-	1.0			
3	98.5	-	1.5			
4	98.0	-	2.0			
5	62.0	7.6	30.4			

\*Содержание серебра учтено в форме металлических частиц.

На рисунке 55 приведен электронно-микроскопический снимок порошка 4 (таблицы 13). Видно, что порошок состоит из отдельных, однородных по размеру (~30–40 нм) частиц. Такая морфология материала обеспечивает высокую эффективность контакта каждой частицы с окружающей средой, что способствует фотокаталитическим процессам и обеспечивает высокую антибактериальную активность материала [23].



Рисунок 55 – Электронно-микроскопический снимок порошка 4 [23].

Проведенные нами исследования показали, что небольшие добавки в воду нанопорошков ZnO и ZnO–MgO, модифицированные соединениями серебра, позволяют значительно увеличить эффективность фотолиза воды. В таблице 14 представлены данные по содержанию кислорода в дистиллированной воде и водной суспензии на основе порошка 5 в условиях естественного освещения и под действием УФ излучения.

Таблица 14 – Сравнение содержания кислорода в дистиллированной воде и образце суспензии на основе порошка при УФ облучении и без него [23].

Продолжительнос	Дистиллированн	Дистиллированн	Суспензи	Суспензия
ть обработки, мин.	ая вода	ая вода с УФ	я	порошка 5
		облучением	порошка	с УФ
			5	облучение
				Μ
1	8.42	8.51	8.66	8.71
2	8.43	8.51	8.69	8.74

5	8.49	8.53	8.71	8.76
10	8.51	8.59	8.73	8.85
20	8.55	8.62	8.84	9.06

На рисунке 56 приведена фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями Staphylococcus aureus ATCC 209P, и образцы порошков 1 и 2. На фотографии хорошо видны темные зоны вокруг каждого образца, свободные от бактерий.



Рисунке 56 – Фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями Staphylococcus aureus ATCC 209P, и образцы порошков 1 и 2 [23].

Эксперименты показали, что с увеличением содержания серебра в порошках их антибактериальная активность, как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий, возрастает.

Была показана возможность формирования полимерно-солевым методом фотоактивных ZnO–SnO<sub>2</sub>–Ag(AgCl) наноматериалов, способных генерировать химически активный синглетный кислород, под действием УФ излучения и синего света. Полученные материалы обладают бактерицидными свойствами против как грам-положительных, так и грамотрицательных бактерий.

Продолжение таблицы 14

#### Выводы по главе 5

- Водные суспензии с нанопорошками ZnO–Ag и ZnO–SnO<sub>2</sub>–Ag, синтезированные жидкостным полимерно-солевым методом, интенсивно выделяют кислород под действием УФ излучения.
- 2. Вхождение ионов серебра в структуру кристаллов ZnO приводит к формированию структурных дефектов в этих кристаллах.
- 3. Наблюдаемые высокие фотокаталитические и антибактериальные свойства нанокомпозитов ZnO–SnO<sub>2</sub>–Ag определяются как плазмон-экситонным взаимодействием в структуре нанокомпозита, так и формированием дефектных центров в кристаллах ZnO, что приводит к изменению электронную структуру материала и улучшает его фотокаталитические свойства.

### 6. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Аg/AgBr-СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Композиционные материалы и покрытия на основе водорастворимых органических полимеров, содержащие частицы AgBr, используются в оптике, фотографии и фотокатализе. Так, органо-неорганические композиты на основе поливинилпирролидона (ПВП), содержащие частицы AgBr или наноструктуры Ag/AgBr. обладают высокими фотокаталитическими бактерицидными И свойствами [203-213]. Применение ПВП в качестве стабилизирующего агента позволяет формировать высокоэффективные фотокаталитические наноструктуры заданной морфологии. Добавки серебра широко используются для усиления фотокаталитических и бактерицидных свойств оксидных полупроводниковых [22,45,210,214–216]. Наноструктуры Ag/AgBr материалов И композиты, содержащие Ag/AgBr, также демонстрируют высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства [211-213]. Структурное состояние серебра оказывает существенное влияние на электронную структуру Ag/AgBr нанокомпозитов и их фотокаталитические свойства [217,218]. Исследование процессов формирования композиционных AgBr-содержащих покрытий и эволюции их спектральнолюминесцентных свойств является актуальным для оптимизации структуры покрытий и условий получения [218].

# 6.1. Исследование структуры и спектральных свойств растворов и композиционных Ag/AgBr-содержащих покрытий на стеклах

В качестве исходных материалов в настоящей работе были использованы водные растворы  $Zn(NO_3)_2$ , AgNO<sub>3</sub>, KBr и ПВП (Mw = 1300000; Sigma Aldrich). На первом этапе синтеза растворы  $Zn(NO_3)_2$ , AgNO<sub>3</sub> и ПВП смешивали при комнатной температуре до образования однородной жидкой смеси. Затем к полученному раствору при перемешивании медленно добавлялся раствор KBr [218].

$$AgNO_3 + KBr = AgBr \downarrow + KNO_3$$
 20

Химические составы растворов и полученных композиционных покрытий приведены в таблицах 15 и 16.

Раствор	Химический состав растворов, мас. %					
	H <sub>2</sub> O	$Zn(NO_3)_2$	AgNO <sub>3</sub>	ПВП	AgBr*	KNO <sub>3</sub> *
1	91.774	5.840	0.092	2.294	-	-
2	91.779	5.835	0.089	2.292	0.003	0.002
3	91.805	5.812	0.078	2.283	0.014	0.008
4	91.836	5.784	0.065	2.272	0.028	0.015
5	92.014	5.625	-	2.210	0.098	0.053

Таблица 15. Химические составы растворов [218].

\* Содержание AgBr и KNO<sub>3</sub> рассчитано на основании химической реакции 20

Таблица 16. Химические составы покрытий [218].

Покрытие	Химический состав покрытий, мас. %					
	ПВП	$Zn(NO_3)_2$	AgNO <sub>3</sub> *	KNO <sub>3</sub> *	AgBr*	
1	27.890	70.984	1.116	-	-	
2	27.884	70.978	1.084	0.019	0.035	
3	27.858	70.915	0.957	0.095	0.175	
4	27.828	70.836	0.798	0.189	0.349	
5	27.669	70.432	-	0.668	1.231	

\* Содержание AgBr и KNO3 рассчитано на основании химической реакции 20

Или в ионной форме:

$$Ag^{+} + Br^{-} = AgBr\downarrow$$
 (21)

Нужно отметить, что химическая реакция (20) отражает взаимодействие бромид-анинов Br<sup>-</sup> и катионов Ag<sup>+</sup>. Вместе с тем, ПВП в растворе

восстанавливает ионы серебра с образованием молекулярных кластеров и металлических наночастиц [156,189,190,219]. Можно предположить, что при введении в раствор бромид-анионов могут протекать процессы их взаимодействия с уже сформированными в растворе заряженными молекулярными кластерами с образованием комплексов Ag<sub>n</sub>–Br [218]:

$$Ag_n^{+} + Br^{-} = Ag_n - Br \tag{22}$$

Из таблицы 16 видно, что содержание нитрата серебра в составе покрытий значительно превосходит содержание бромида калия. Поэтому, большая часть серебра будет находиться в ионной форме даже при полном протекании химической реакции (20). Кроме того, в результате восстановления ПВП ионов Ag<sup>+</sup>, часть серебра может формировать в растворах и покрытиях различные молекулярные кластеры или наночастицы [190,218].

На рисунке 57 приведены спектры поглощения синтезированных растворов и композиционных покрытий. В спектрах поглощения растворов наблюдается интенсивная полоса поглощения нитрат-анионов ( $\lambda_{\text{макс.}} = 300$  нм). Кроме того, УФ излучение интенсивно поглощает различные структурные формы серебра (ионы, различные молекулярные кластеры). При взаимодействии ПВП с ионами Ag<sup>+</sup> в формируются молекулярные кластеры и наночастицы серебра растворе [156,189,190,218]. При введении же в раствор бромид-анионов и образовании частиц AgBr возможно образование небольших молекулярных кластеров серебра в структуре и на поверхности этих формирующихся частиц [205,206,218]. Из рисунка видно, что добавки KBr в пленкообразующие растворы, несмотря на присутствие в них ПВП, приводят к существенному возрастанию светоослабления растворов (рисунок 58, а) и покрытий (рисунок 58, б), что связано с формированием в них крупных неоднородностей. Во всех спектрах покрытий при  $\lambda = 375$  нм наблюдаются небольшие максимумы, связанные с поглощением света частицами AgBr. Более интенсивные полосы поглощения AgBr в этой же области спектра ранее наблюдались в [220] в спектрах композиционных покрытий, содержащих большие количества AgBr, а также добавки Ag и ПВП [218,219].



Рисунок 57 – Спектры светоослабления растворов (а) и композиционных покрытий (б). Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 5 (кривая 3) (а). Покрытия: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б) [218].

Рентгенофазовый анализ композиционных покрытий показал присутствие в их структуре гидроксонитратов цинка, частиц AgBr и Ag (рисунок 58). Гидроксонитраты промежуточными цинка являются соединениями, образующимися при синтезе ZnO из нитрата цинка [221,222]. Интенсивность пиков AgBr и Ag на рентгенограмме невелика, что связано с низким содержанием нитрата серебра и бромида калия в исходных растворах (таблица 16). Спектры люминесценции раствора 5 при возбуждении эмиссии излучением с различными длинами волн приведены на рисунке 60а (кривые 1-4). Широкие полосы люминесценции наблюдаются в области  $\lambda = 400-420$  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 молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub> (n<5) [126,189,190]. При возбуждении люминесценции синим светом в спектре наблюдается полоса эмиссии с максимумом λ<sub>макс.</sub> ~ 560 нм. [218].



Рисунок 58 – Рентгенограмма покрытия 5К [218].

фотолюминесценции Ha рисунке 59 Β, представлены спектры И возбуждения Наиболее люминесценции покрытий. интенсивные полосы наблюдаются в синей и оранжево-красной областях спектра. Можно полагать, что широкая полоса люминесценции, наблюдаемая в оранжево-красной области спектра ( $\lambda = 580-620$  нм), является результатом перекрытия нескольких полос эмиссии различных люминесцентных центров. При возбуждении синим светом  $(\lambda_{BO36})$ = 420 нм) в этом спектральном интервале наблюдаются полосы наблюдавшиеся AgBr, люминесценции, ранее для частиц окруженных молекулами поливинилового спирта и помещенных в матрицу пористого стекла [221]. Желтое свечение ( $\lambda_{\text{макс.}} = 560$  нм) эмульсионных микрокристаллов AgBr с примесью иода при их облучении синим светом (λ ~ 460 нм) наблюдалось также в [223]. В спектре фотолюминесценции частиц AgBr, синтезированных в [190] наблюдалась широкая полоса люминесценция ( $\lambda = 300-600$  нм) с несколькими максимумами. Общий вид этой широкой полосы в целом подобен полосе, приведенной на рисунке 59, в (кривые 1, 2). Следует отметить, что в этой же области спектра в Ад-содержащих композиционных покрытиях на основе ПВП наблюдается эмиссия молекулярных кластеров серебра различного размера [126,189,190]. Сопоставление спектров люминесценции AgBr-содержащих покрытий, показанных на рисунке 59, в, и спектров аналогичных покрытий, люминесцентные свойства которых определяются небольшими молекулярными кластерами Ag<sub>n</sub> (n<5) и приведенных в [189,190] позволило выявить между ними заметные различия. Соотношение интенсивности I<sub> $\lambda$ </sub> полос люминесценции, наблюдаемых в желтой ( $\lambda \sim 560$  нм) и красной ( $\lambda \sim 610$  нм) областях спектра в покрытиях, описанных в [189,190], составляет I<sub>610</sub>/I<sub>560</sub> = 3–7, в зависимости от длины волны возбуждающего излучения [218].

Видно, что В присутствии AgBr В интенсивности этих полос люминесценции примерно одинаковы. В спектре возбуждения полосы желтой (λ ~ 560 нм) люминесценции композиционного покрытия (кривая 3, рисунок 59, в) наблюдаются слабые полосы поглощения в УФ области спектра и довольно интенсивные полосы в синей части спектра (400 и 420 нм). Наблюдается перекрытие полос люминесценции небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub>, возбуждаемых УФ излучением и полос поглощения частиц AgBr и несколько более крупных молекулярных кластеров Agn, имеющих полосы поглощения в синей части спектра. Учитывая литературные данные [205,207] о близости пространственного расположения молекулярных кластеров серебра и частиц AgBr и экспериментальные результаты, приведенные на рисунке 59, в, можно предположить возможность процессов переноса энергии от молекулярных кластеров частицам бромида серебра с последующей эмиссией в желто-красном спектральном диапазоне. Следует отметить, что возможность протекания этих процессов нуждается в дополнительном исследовании [218].



Рисунок 59 – Спектры люминесценции (кривые 1–4) и возбуждения люминесценции раствора 5. Длина волны люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 240 (кривая 2); 280 (кривая 3); 400 (кривая 4). Длина волны эмиссии, нм: 420 (кривая 5); 610 (кривая 6) (а). Спектры фотолюминесценции (λ<sub>возб</sub>. = 420 нм) растворов с различной концентрацией AgBr. Растворы: 2 (кривая 1); 3 (кривая 2); 4 (кривая 3); 5 (кривая 4) (б). Спектры фотолюминесценции

(кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривые 5, 6) композиционного покрытия 4К. Длины волн возбуждения люминесценции, нм: 220 (кривая 1); 350 (кривая 2); 410 (кривая 3). Длина волны эмиссии 410 нм (кривая 4), 560 (кривая 5) (в) [218].

На рисунке 60 приведены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции ZnO–AgBr–Ag покрытия на поверхности стекла. При УФ облучении в спектрах видны полосы люминесценции с максимумами 420, 490 и

520 нм. Хорошо известно, что при облучении оксида цинка УФ излучением наблюдается люминесценция, интенсивность и спектральный состав которой зависит от морфологии материала, наличия примесей и структурных дефектов [224,225]. Полоса люминесценция ZnO в области 377-390 нм наблюдалась при УФ облучении нанокомпозитов ZnO-AgBr-Ag [214] и ZnO-Ag [216]. В спектрах синтезированных нами покрытий эта полоса явно не проявляется (рисунок 60). При облучении синим светом в спектре проявляются полосы эмиссии, наиболее интенсивные из которых находятся в области 570-610 нм (рисунок 60, кривая 3). Относительная интенсивность этих полос заметно выше интенсивности полос люминесценции, наблюдаемой под действием УФ излучения. Сопоставление и относительной интенсивности полос положения эмиссии В спектрах полученных ZnO–AgBr–Ag покрытий (рисунок 60) с данными, приведенными на рисунке 60,(а, в), позволяет предположить, что люминесцентными центрами в ZnO–AgBr–Ag покрытиях являются как сохранившиеся процессе В небольшие термообработки молекулярные кластеры Ag<sub>n</sub>, так И сформировавшиеся кристаллы AgBr. В спектре возбуждения люминесценции в УФ диапазоне наблюдается несколько полос поглощения с максимумами 220, 276 и 350 нм. Наличие в спектрах всех этих полос эмиссии и возбуждения люминесценции свидетельствует о присутствии в материале покрытий небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub>. Возможность сохранения этих молекулярных Ag-содержащих кластеров материале оксидных покрытий при В ИХ термообработке при 550°С была показана ранее в [190,218].



Рисунок 60 – Спектры люминесценции (кривые 1–3) и возбуждения люминесценции (кривая 4) ZnO–AgBr–Ag покрытия, изготовленного из раствора 5, на поверхности стекла. Длина волны возбуждения люминесценции, нм: 300 (кривая 1); 350 (кривая 2); 400 (кривая 3). Длина волны эмиссии 420 нм (кривая 4) [218].

Рисунок 61 а показывает рентгенограмму покрытия 10, подвергнутого термообработке в течение 2 ч при 550°С. Такой температурно-временной режим термообработки обеспечивает полное разложение ПВП и нитрата цинка и образование гексагональных ZnO. На рисунке 61, б представлен электронномикроскопический снимок поверхности этого покрытия. Видно, что покрытие состоит из гексагональных кристаллов оксида цинка, кубических кристаллов AgBr и кристаллов KNO<sub>3</sub> и AgNO<sub>3</sub>. Покрытие состоит из небольших кристаллов, имеющих размер менее 100 нм. Можно отметить также отсутствие крупных частиц или агрегатов частиц в структуре покрытия. Размеры молекулярных кластеров серебра малы и невидны на снимке [218].



Рисунок 61 – Рентгенограмма (а) и электронно-микроскопический снимок (б) покрытия 10, подвергнутого термообработке при 550°С в течение 2 часа [218].

Таким образом, В результате экспериментов было показано, что люминесцентные свойства композиционных покрытий определяются структуре небольших молекулярных кластеров серебра. присутствием В Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> при введении бромид-анионов в состав материалов.

#### Выводы по главе 6

- 1. Люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/Zn(NO)<sub>3</sub>/ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> (n<5).
- Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в синей части спектра (λ<sub>возб</sub>. = 400–420 нм) при возбуждении УФ излучением.
- 3. Формирование частиц AgBr сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> при введении бромид-анионов в состав материалов.

#### Заключение

1) На основании литературных данных видно, что фотокаталитические оксидные материалы получили широкое применение на практике. Способность разлагать органические загрязнения за счет фотокаталитического процесса, повышать эффективность фотолиза воды делают их дальнейшее развитие и изучение перспективным. Показано, что на фотокаталитические и бактерицидные свойства данных материалов существенное влияние оказывают их химический состав, дисперсность и морфология материалов. Наиболее выгодным и технологически простым способом получения данных материалов является полимерно-солевой метод синтеза.

2) Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются наноматериалы на основе оксида цинка. Существенное влияние на фотокаталитические и бактерицидные свойства оксида цинка играют различные добавки, которые имеют свои особенности. Добавки серебра и олова позволяют существенно повысить фотокаталитические и бактерицидные свойства оксидных материлов. Применение пористых матриц в качестве подложки, также позволяет улучшать фотокаталитические свойства оксида цинка.

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 позволяет успешно их модифицировать.

4) Полимерно-солевой метод, позволил сформировать на поверхности стекол фотоактивные ZnO–MgO–Ag<sub>2</sub>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<sub>2</sub>O в материале покрытия.

5) УФ излучение позволяет быстро и эффективно удалять частицы ПВП в водных растворах нитратов, взаимодействуя с образующимися активными формами кислорода и уменьшая скорость фоторазложения других органических соединений, присутствующих в растворах. УФ облучение золей ZnO/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 серебра в водных растворах, композиционных цинк-содержащих органонеорганических и оксидных покрытиях, существенно изменяя спектральнолюминесцентные свойства материалов.

6) Установлено, что ультрафиолетовое облучение значительно (до 2 раз и более) ускоряет образование и рост малых молекулярных кластеров и наночастиц Ag в Ag-содержащих пленкообразующих растворах, композитных и оксидных покрытиях. Количество молекулярных кластеров серебра увеличивается, и при ультрафиолетовом облучении в композитных покрытиях образуется много наночастиц серебра. 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*.

7) Наночастицы нанопорошка ZnO–Ag активно адсорбируют из водных растворов молекулы диазокрасителя Chicago Sky Blue. Создание композитов на основе этих наночастиц и пористого стекла увеличивает его адсорбционные свойства. Водная суспензия нанопорошка ZnO–Ag обладает высокими фотокаталитическими свойствами, при этом фоторазложению под действием химически активных форм кислорода подвергаются не только адсорбированные на поверхности порошка молекулы CSB, но и молекулы, находящиеся в растворе.

8) Сформированы нанокомпозитные покрытия ZnO-MgO-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 с нанопорошками ZnO-Ag и ZnO-SnO<sub>2</sub>–Ag, синтезированные жидкостным полимерно-солевым методом, УΦ интенсивно выделяют кислород действием излучения. под Полупроводниковые нанокомпозиты ZnO-SnO<sub>2</sub>, состоят из нанокристаллов мелких оксидов размером 50-90 нм и демонстрируют способность генерировать синглетный кислород при облучении ультрафиолетовым и синим светом. Вхождение ионов серебра в структуру кристаллов ZnO приводит к формированию дефектов Наблюдаемые структурных В этих кристаллах. высокие фотокаталитические и антибактериальные свойства нанокомпозитов ZnO-SnO<sub>2</sub>определяются как плазмон-экситонным взаимодействием в структуре Ag нанокомпозита, так и формированием дефектных центров в кристаллах ZnO, что приводит к изменению электронную структуру материала и улучшает его фотокаталитические свойства.

10) Установлено, что люминесцентные свойства водных растворов и сформированных из них композиционных покрытий Ag/AgBr/Zn(NO)<sub>3</sub>/ПВП в значительной мере определяются присутствием в структуре материалов различных небольших молекулярных кластеров  $Ag_n$  (n < 5). Наиболее интенсивная люминесценция наблюдается в синей части спектра (λ<sub>возб</sub>. = 400–420 возбуждении УΦ излучением. Формирование частиц AgBr HM) при сопровождается изменением формы спектров люминесценции, что свидетельствует об эволюции размеров и концентрации различных молекулярных кластеров Ag<sub>n</sub> при введении бромид-анионов в состав материалов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ПВП поливинилпирролидон;
- РФА рентгенофазовый анализ;
- СЭМ сканирующая электронная микроскопия;
- УФ ультрафиолет;
- ROS активные формы кислорода;
- ИК инфракрасная (область спектра);

#### Список литературы

1 Евстропьев, С.К. Фотокаталитические прозрачные покрытия на поверхности наконечников волоконно-оптических жгутов медицинского назначения / С.К. Евстропьев, В.М. Волынкин, В.М. Киселев, К.В. Дукельский, К.С. Евстропьев, В.В. Демидов, Ю.А. Гатчин // Квантовая электроника. – 2017. – Т. 47. – №12. – С.1125-1127.

2 Евстропьев, С.К. Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя / С.К. Евстропьев, В.М. Киселев, А.М. Стародубцев // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – №5. – С.798-805.

3 Евстропьев, С.К. Формирование наноразмерных MgO-покрытий на поверхности стекла / С.К. Евстропьев, К.В. Дукельский // Оптический журнал. – 2010. – Т.77. – №1. – С.58–64.

4 Torres Martinez, D.Y. Structural, morphological, optical and photocatalytic characterization of  $ZnO-SnO_2$  thin films prepared by the sol-gel technique / D.Y. Torres Martinez, R. Castanedo Perez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 2012. – V. 235. – PP. 49-55.

5 Evstropiev, S.K. Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides / S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, K.V. Dukelskii, V.M. Kiselev, K.S. Evstropyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – №16 – P. 14504-14510.

6 Zhang, J. The progress of TiO<sub>2</sub> / J. Zhang, S. Li, L. Chen, Y. Pan, S. Yang // IOSR J. of Engineering. – 2012. – V. 2. – PP. 50-53.

7 Barton, I. Photocatalytic activity of nanostructured  $TiO_2$  coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation / I. Barton, V. Matejec, J. Matousek // J. Photochem. Photobiol.: Chem. – 2016. – V. 317. – PP. 72-80. 8 Xiao, G. The behavior of bactericidal and antifunctial coating under visible
light irradiation / G. Xiao, X. Zhang, Y. Zhao, H Su., T. Tan // Applied Surface Science.
- 2014. - V. 292. - PP. 756-763.

9 Hoshimoto, K. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future
Prospects / K. Hoshimoto, H. Irie, A. Fujishima // Japanese Journal of Applied Physics.
- 2005. - V. 44. - N 12. - P. 8269.

10 Poongodi, G. Studies on visible light photocatalytic and antibacterial activities of nanostructured cobalt doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating method / G. Poongodi, P. Anandan, R. Mohan Kumar, Jayavel R. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – V. 148. – PP. 237-243.

11 Leyland, N.S. Highly Efficient F, Cu doped TiO<sub>2</sub> antibacterial visible light active photocatalytic coatings to combat hospital-acquired infections / N.S. Leyland, J. Podporska-Carroll, J. Browne, S.J. Hinder, B. Quilty, S.C. Pillai // Scientific Reports. – 2016. – V. 6. – Article number: 24770.

12 Rehman, S. Strategies of making  $TiO_2$  and ZnO visible light active / S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 170. – N 2–3. – PP. 560-569.

13 Tian, Q. Zinc Oxide Coating Effect for the Dye Removal and Photocatalytic Mechanisms of Flower-Like  $MoS_2$  Nanoparticles / Q. Tian, W. Wu, S. Yang, J. Liu, W. Yao, F. Ren, C. Jiang // Nanoscale Research Letter. – 2017. – V. 12 – N 221. – 10 p.

14 Belver, C. Ag-Coated Heterostructures of ZnO-TiO<sub>2</sub>/Delaminated Montmorillonite as Solar Photocatalysts / C. Belver, M. Hinojosa, J. Bedia, M. Tobajas, M.A. Alvarez, V. Rodrguez-Gonzalez, J.J. Rodriguez // Materials. – 2017. – V. 10. – P. 960.

15 Thongrom, B. Photocatalytic degradation of dye by Ag/ZnO prepared by reduction of Tollen's reagent and the ecotoxicity of degraded products / B Thongrom, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, J. Baltrusaitis // Korean Journal of Chemical Engineering. -2014. - V. 31. - N 4. - PP. 587-592.

Sutanto, H. Deposition of Ag 2~6 mol%-Doped ZnO Photocatalyst Thin
Films by Thermal Spray Coating Method for E.coli Bacteria Degradation / H. Sutanto,
I. Nurhasanah, E. Hidayanto // Materials Science Forum. – 2015. – V. 827. – PP. 3-6.

17 Fageria, P. Synthesis of ZnO/Au and ZnO/Ag nanoparticles and their photocatalytic application using UV and visible light+ / P. Fageria, S. Gangopadhyay, S. Pande // RSC Advances. -2014. - V. 4. - PP. 24962-24972.

18 Li, Y. Mechanism of Photogenerated Reactive Oxygen Species and Correlation with the Antibacterial Properties of Engineered Metal-Oxide Nanoparticles / Y. Li, W. Zhang, J. Niu, Y. Chen // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – PP. 5164-5173.

19 Киселев, В.М. Фотокаталитическая деградация и сорбция метиленового синего на поверхности оксидов металлов в водном растворе красителя / В.М. Киселев, С.К. Евстропьев, А.М. Стародубцев // Оптика и спектроскопия. – 2017. – Т. 123. – № 5. – С. 798-805.

20 Evstropiev, S.K. Spectral properties of ZnO and ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings prepared by polymer-salt metod / S.K. Evstropiev, Yu.A. Gatchin, K.S. Evstropyev, E.B. Romanova // Optical Engineering. -2016. - V. 55. - N 4. - P. 047108.

21 Дукельский, К.В. Формирование наноразмерных MgO покрытий на поверхности стекол / К.В. Дукельский, С.К. Евстропьев // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77. – № 1. – С. 58–64.

Истомина, О.В. Фотолиз диазокрасителя в растворах и покрытиях, содержащих оксидные соединения цинка и серебра / О.В. Истомина, С.К. Евстропьев, Е.В. Колобкова, А.О. Трофимов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124. – № 6. – С. 742–746.

23 Сенчик, К. Ю. Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag И ZnO–SnO2–Ag и исследование их структуры и свойств / К.Ю. Сенчик, А.В. Караваева, А.С. Саратовский, В.Э. Агбемех, Г.В. Точильников, Ю.Г. Змитриченко, С.К. Евстропьев, К.В. Дукельский // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 1. – С. 107–111.

24 Киселев, В.М. Генерация синглетного кислорода на поверхности оксидов металлов / В.М. Киселев, И.М. Кисляков, А.Н. Бурчинов // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. – № 4. – С. 545-555.

25 Martinez Julca, M.A. Li-doped ZnO nanoparticles as novel direct generator of singlet oxygen for potential photodynamic therapy applications. / M.A. Martinez Julca, Rivera I., O. Perales-Perez, S. Bailon, M. Perez // Materials research society symposia proceedings. – 2015. – V. 1784

26 Manoharan, C. Effect of In doping on the properties and antibacterial activity of ZnO films prepared by spray pyrolysis / C. Manoharan, G. Pavithra, S. Dhanapandian, P. Dhamodharan // Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectr. – 2015. – V. 149. – PP. 793-799.

27 Yalcinkaya, F. Quantitative evaluation of antibacterial activities of nanoparticles (ZnO, TiO<sub>2</sub>, ZnO/TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, CuO, ZrO<sub>2</sub>, and AgNO<sub>3</sub>) incorporated into polyvinyl butyral nanofibers / F. Yalcinkaya, D. Lubasova // Polymers for Advanced Technologies. -2017. - V. 28. - N 1. - PP. 137-140.

28 Toshihiro, D. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO2 photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence / D. Toshihiro, N. Yoshio // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – 4420 – 4424.

29 Krasnovsky, A.A. Tetracene oxygenation caused by infared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions: the photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the  $1_{\Delta G}$   $3_{\Sigma G}$  - transition in oxygen molecules / A.A. Krasnovsky, R.V. Ambartzumian // Chemical Physics Letters. – 2004. – V. 400. – PP. 531-535.

30 Huang, Z. Toxicological Effect of ZnO Nanoparticles Based on Bacteria / Z. Huang, X. Zheng, D. Yan, G. Yin, X. Liao, Y. Kang, Y. Yao, D. Huang, B. Hao // Langmuir. – 2008. – V. 24. – PP. 4140-4144.

31 Волынкин, В. М. Синтез и исследование структуры и свойств фотоактивных ZnO-SnO<sub>2</sub>-Ag(AgCl) наноматериалов для медицины и экологических приложений / В.М. Волынкин, Д.П. Данилович, С.К. Евстропьев, К.В. Дукельский, К.Ю. Сенчик, Р.В. Садовничий, В.М. Киселев, И.В. Багров, А.С.

Саратовский, Н.В. Никоноров, П.В. Безбородкин // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129. – № 5. С. 642–649.

32 Артемьев, Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук. – СПб.: Издательство Санкт-Петербургского государственного университета, 1999. – 304 с.

Kian, M.L. Mechanism and Kinetics Study for Photocatalytic Oxidation
Degradation: A Case Study for Phenoxyacetic Acid Organic Pollutant / M.L. Kian, B.
A. H. Sharifah, W.L. Chin // Journal of Nanomaterials. – 2015. – P. 10.

34 Саратовский, А.С. Адсорбционная и фотокаталитическая активность композита "Пористое стекло-ZnO-Ag" и нанопорошка ZnO-Ag / A.C. Саратовский, Д.В. Булыга, С.К. Евстропьев, Т.В. Антропова // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. – № 1. – С. 16–26.

35 Ohama, Y. Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Material / Y. Ohama, V.D. Gemert // London: Springer. – 2011. – P. 48.

36 Хасс, Г. Физика тонких пленок / Г. Хасс, Р.Э. Туна. // М: Мир, 1972. – T.5. – 111 с.

37 Evstropiev, S.K. Photodestruction of Polyvinylpyrrolidone in Aqueous Solutions of Metal Nitrates / S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii // Optics and Spectroscopy. – 2020. – T.128 (11). PP. 1873-1879.

38 Akira, F. Photocatalysis review / F. Akira, T. Rao, D. Tryk // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2000. – V.1. – PP. 1-21.

39 Daneshvar, N. Photocatalytic disinfection of water polluted with Pseudomonas aeruginosa / N. Daneshvar, A. Niaei, S. Akbari, S. Aber, N. Kazemian // Global nest: The international journal. – 2007. – V.9. – P. 132-136.

40 Кузык, Б.Н. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. / Б.Н. Кузык, Ю.В. Яковец. – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.

41 Fujishima, A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda. // Nature. – 1972. – V.238. – PP. 37-38.

42 Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович,
3.Я. Хавин – Л.: Химия, 1997. – 376 с.

43 Моронес, Х.Р. Бактерицидное действие наночастиц серебра / Х.Р.
Моронес, Х. Л. Элечигерра, А. Камачо, К. Холт, Х. Б. Коури, Х. Т. Рамирес, М. Х.
Якаман // Нанотехнологии. – 2005. – Т. 10 – С. 2346–2353.

44 Сидельковская, Φ.Π. Химия N-винилпирролидона и его полимеров /
 Φ.Π. Сидельковская – М.: Наука, 1970. – 150 с.

Евстропьев, С.К. Влияние 45 УΦ облучения на формирование серебра стабилизация молекулярных кластеров И ИХ В растворах, композиционных и оксидных покрытиях / С.К. Евстропьев, Н.В. Никоноров, А.С. Саратовский // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. – № 6. – С.701–706.

46 Nowotny, H. Structure refinement of lead nitrate / H. Nowotny, G. Heger // X-ray crystallographic data – 1986. – P. 133–135.

47 Евстропьев, С. К. Прозрачные фотоактивные ZnO–MgO–Ag<sub>2</sub>O покрытия на стеклах / С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров, В. М. Киселев, А. С. Саратовский, Е. В. Колобкова // Оптика и спектроскопия. – 2019. – Т. 127. – № 2. С. 292–299.

48 Образцов, П.А. Формирование наночастиц серебра на поверхности силикатных стекол после ионного обмена / П.А. Образцов, А.В. Нащекин, Н.В. Никоноров, А.И. Сидоров, А.В. Панфилова, П.Н. Брунков // Физика Твердого Тела. – 2013. – Т. 55. (6). – С. 1180-1186.

49 Znaidi, L. AZO Thin Films by Sol-Gel Process for Integrated Optics / L. Znaidi, T. Touam, D. Vrel, N. Souded, S.B. Yahia, O. Brinza, A. Fischer, A. Boudrioua // Coatings. – 2013. – V. 3. – PP. 126-139.

50 Zhao, J.L. Highly (002)-oriented ZnO film grown by ultrasonic spray pyrolysis on ZnO-seeded Si (100) substrate / J.L. Zhao, X.M. Li, S. Zhang, C. Yang, X.D. Gao, W.D. Yu // Journal of Materials Research. – 2006. – V. 21. (9). – PP. 2185-2190.

51 Larcheri, S. X-Ray studies on optical and structural properties of ZnO nanostructured thin films / S. Larcheri, C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba, R. Graziola, J. Purans, D. Pailharey, F. Jandard // Superlattices and Microstructures. – 2006. – V. 39. – PP. 267-274.
52 Plakhova, T.V. Effect of textured seeds on the morphology and optical properties of solution- and vapor-grown ZnO nanorad arrays / T.V. Plakhova, M.V. Shestakov, A.N. Baranov // Inorganic Materials. – 2012. – V. 48. (5) – PP. 469-475.

53 Kolobkova, E.V. Transparent nanocrystalline ZnO and ZnO:Al coatings obtained through ZnS sols / E.V. Kolobkova, S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, V.N. Vasilyev, K.S. Evstropyev // Opt. Mater. – 2017. – V. 73. – PP. 712-717.

54 Zhang, J. Preparation and characterization of sol-gel Al-doped ZnO thin films and ZnO nanowire arrays grown on Al-doped ZnO seed layer by hydrothermal method / J. Zhang, W. Que // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2010. – V. 94. (12). – PP. 2181-2186.

55 Guo, L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties / L. Guo, S. Yang, C. Yang, P. Yu, J. Wang, W. Ge, G.K.L. Wong // Applied Physics Letters. – 2000. – V. 76. – PP. 2901-2903.

56 Tauc, J. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Ge and Si. / J. Tauc, // Materials Research Bulletin– 1968. – V. 3. – PP. 37-46.

57 Znaidi, L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review / L. Znaidi // Materials Science and Engineering: B. – 2010. – V. 174. (1-3). – PP. 18-30.

58 Estropiev, S.K. Polymer-salt synthesis and characterization of MgO-ZnO ceramic coatings with the high transparency in UV spectral range / S.K. Estropiev, I.P. Soshnikov, E.V. Kolobkova, K.S. Evstropyev, N.V. Nikonorov, A.I. Khrebtov, K.V. Dukelskii, K.P. Kotlyar, K.V. Oreshkina, A.V. Nashekin // Optical Materials. – 2018. – V. 82. – PP. 81-87.

59 Varkey, A.J. Some optical properties of silver peroxide (AgO) and silver oxide (Ag2O) films produced by chemical-bath deposition / A.J. Varkey, A.F. Fort // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1993. – V. 29. (3). – PP. 253-259.

Tjeng, L.H. Electronic structure of Ag<sub>2</sub>O / L.H. Tjeng, M.B.J. Meinders, J. van Elp, J. Ghijsen, G.A. Sawatzky, R.L. Johnson // Physical Reviev B. – 1990. – V. 41.
(5). – PP. 3190-3199.

61 Ida, Y. Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenerated Acid / Y. Ida, S. Watase, T. Shinagawa, M.

Watanabe, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki // Chemistry of Materials. – 2008. – V. 20. – PP. 1254-1256.

62 Lyu L.M., Synthesis of Ag<sub>2</sub>O Nanocrystals with Systematic Shape Evolution from Cubic to Hexapod Structures and Their Surface Properties / Lyu L.M., Wang W.C., Huang M.H. // Chemistry - A European Journal. – 2010. – V. 16. (47). – PP. 14167-14174.

63 Denton, A.R. Vegard's law / A.R. Denton, N.W. Ashcroft // Physical Reviev A. – 1991. – V. 43. – PP. 3161-3164.

64 Koike, K. Molecular beam epitaxial growth of wide bandgap ZnMgO alloy films on (1 1 1)-oriented Si substrate toward UV-detector applications / K. Koike, K. Hama, I. Nakashima, G. Takada, K. Ogata, S. Sasa, M. Inue, M. Yano // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V. 278. – PP. 288-292.

Ohtomo, A. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub> O as a II–VI widegap semiconductor alloy / A.
Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida,
T. Yasuda, Y. Segawa // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 72. – PP. 2466-2468.

66 Liu, H. Hydrothermal synthesis of monodisperse Ag<sub>2</sub>Se nanoparticles in the presence of PVP and KI and their application as oligonucleotide labels / H. Liu, B. Zhang, H. Shi, Y. Tang, K. Jiao, X. Fu // Journal of Materials Chemistry. – 2008. – V. 18. – PP. 2573–2580.

67 Kockur, K.M. Polyvinilpyrrolidone (PVP) in nanoparticle / K.M Kockur, S.
Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak // Dalton Transactions. – 2015. – V. 44.
(41). – PP. 17883–17905.

68 Evstropiev, S.K. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone / S.K. Evstropiev, I.M. Kislyakov, I.V. Bagrov, I.M. Belousova // Polymers Advanced Technologies. – 2016. – V. 27. – PP. 314–317.

69 Кулагина, А.С. Нелинейно-оптические свойства квантовых точек CdSe/ZnS в матрице из высокомолекулярного поливинилпирролидона / А.С. Кулагина, С.К. Евстропьев, Н.Н. Розанов, В.В. Власов // Физика и Техника Полупроводников. – 2018. – Т. 52. (8). – С. 865–871.

70 Евстропьев, К.С. Спектрально-люминесцентные свойства золей и покрытий, содержащих квантовые точки CdSe/ZnS и поливинилпирролидон / К.С. Евстропьев, Ю.А. Гатчин, С.К. Евстропьев, К.В. Дукельский, И.М. Кисляков, Н.А. Пегасова, И.В. Багров // Оптика и спектроскопия. – 2016. – Т. 120. (3). – С. 434–441.

71 Hariharan, R. Synthesis and characterization of daunorubicin modified ZnO/PVP nanorods and its photodynamic action / R. Hariharan, A. Siganthi, S. Sethilkumar, M. Rajarajan // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2013. – V. 252. – PP. 107–115.

72 Evstropiev, S.K. Transparent bactericidal ZnO nanocoatings / S.K. Evstropiev, K.V. Dukelskii, A.V. Karavaeva, V.N. Vasilyev, E.V. Kolobkova, N.V. Nikonorov, K.S. Evstropyev // Journal Mater. Sci.: Mater. Med. – 2017. – V. 28. (7). Article 102.

Niu, Z. Removal and Utilization of Capping Agents in Nanocatalysis / Z.
Niu, Y. Li // Chemistry of Materials. – 2014. – V. 26. (1). – PP. 72–83.

74 Sudha, M. Deactivation of photocatalytically active ZnO nanoparticle by surface capping with polyvinylpyrrolidone / M. Sudha, M. Rajarajan // IOSR Journal Applied Chemistry. – 2013. – V. 3. (3). – PP. 45–53.

75 Nguyen, V. L. Effects of heat treatment and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) polymer on electrocatalytic activity of polyhedral Pt nanoparticles towards their methanol oxidation / V. L. Nguyen, M. Ohaki, M. Nogami, D. H. Tong // Colloid and Polymer Science. – 2011. – V. 289. (12). – PP. 1373–1386.

76 Monzo, J. Removing Polyvinylpyrrolidone from Catalytic Pt Nanoparticles without Modification of Superficial Order / J. Monzo, M.T.M. Koper, P. Rodriguez // Chem. Phys. Chem. -2012. - V. 13. (3). - PP. 709-715.

Muhua, L. Facile removal of polyvinylpyrrolidone (PVP) adsorbates from
Pt alloy nanoparticles / L. Muhua, H. Yuanchen, Y. Weifeng, H. Cunping, X. Qunjie,
W. Qiang // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. (6). – PP. 2770–2775.

78 Du, Y. Thermal Decomposition Behaviors of PVP Coated on platinum Nanoparticles / Y. Du, P. Yang, Z.G. Mou, N.P. Hua, L. Jiang // J. Appl. Polym. Sci. – 2006. – V. 99. (61). – PP. 23–26.

79 Евстропьев, С. К. Фотодестркция поливинипирролидона в водных растворах нитратов металлов / С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров, А. С. Саратовский, // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. (11). С. 1740–1746.

80 Horikoshi, S. Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. 3. Photooxidation of a solid polymer TiO<sub>2</sub>-blended poly(vinylchloride) film / S. Horikoshi, N. Serpone, Y. Hisamatsu, H.H. Hidaka // Environmental Sci. Technol. – 1998. – V. 32. (24). – PP. 4010-4016.

81 Yousif, E. Photodegradation and photostabilisation of polymers, especially polystyrene: review / E. Yousif, R. Haddad // SpringerPlus. – 2013. – V. 2. – P. 398.

82 Larche, J.-F. Photooxidation of polymers: Relating material properties to chemical changes / J.-F. Larche, P.-O. Bussiere, S. Therias, J.-L. Gardette // Polymer Degradation and Stability. – 2012. – V. 97. (1). – PP. 25– 34.

83 Hassouna, F. Photooxidation of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) in the solid state and in aqueous solution / F. Hassouna, S. Therias, G. Mailhot, J.-L. Gardette // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – V. 94. (12) – PP. 2257–2266.

84 Louie, S.M. Ultraviolet photo-oxidation of polyvinylpyrrolidone (PVP) coatings on gold nanoparticles / S.M. Louie, J.M. Gorham, J. Tan, V.A. Hackley // Environmental Sci.: Nano. – 2017. – V. 4. – PP. 1866–1875.

85 Xingfeng, Z. Studies of UV crosslinked poly(N-vinylpyrrolidone) hydrogels by FTIR, Raman and solid-state NMR spectroscopies / Z. Xingfeng, L. Ping, C. Wei, D. Jian // Polymer. – 2010. – V. 51. (14) – PP. 3054–3063.

86 Lipovsky, A. EPR Study of Visible Light-Induced ROS Generation by Nanoparticles of ZnO / A. Lipovsky, Z. Tzitrinovich, H. Friedmann, G. Applerot, A. Gedanken, R. Lubart // Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 36. – PP. 15997– 16001. 87 Hu, W. Nitrate-induced photodegradation of colorants and the corresponding mechanisms study / W. Hu, F. Wu, W. Liu, J. Liu // J. Adv. Oxidation Technol. -2018. - V. 21. (1). - Article ID-20170110.

88 Calza, P. The role of nitrite and nitrate ions as photosensitizers in the phototransformation of phenolic compounds in seawater / P. Calza, D. Vione, A. Novelli, E. Pelietti, C. Minero // Science of the Total Environment. – 2012. – V. 439. – PP. 67–75.

Warneck, P. Product quantum yields for the 305-nm photodissociation of
NO3- in aqueous solution / P. Warneck, C. Wurzinger // J. Phys. Chem. – 1988. – V.
92. (22). – PP. 6278–6283.

90 Mark, J. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review / J. Mark, J.R. Bolton // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 1999. – V. 128. – PP. 1–13.

91 Zulkarnain, Z. Removal of dyes using immobilized titanium dioxide illuminated by fluorescent lamps / Z. Zulkarnain, K. H. Lee, Z. H. Mohd, H. T.-Y. Yun, H. A. Abdul, R. Irmati // J. Hazard. Mater. B. – 2005. – V. 125. – PP. 113–120.

92 El-Bahy, Z.M. Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue) / Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed // J. Hazard. Mater. B. – 2009. – V. 166. (1). – PP. 138–143.

93 Boltenkov, I.S. Synthesis and characterization of transparent photocatalytic  $ZnO-Sm_2O_3$  and  $ZnO-Er_2O_3$  coatings / I.S. Boltenkov, E.V. Kolobkova, S.K. Evstropiev // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. – 2018. – V. 367. – PP. 458– 464.

94 Волкова, Н.А. Фотолиз диазокрасителя в водных растворах нитратов металлов / Н.А. Волкова, С.К. Евстропьев, О.В. Истомина, Е.В. Колобкова // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124. (4). – С. 472–476.

95 Abbott, L.C. Spectroscopic studies of the intermolecular interactions of a Bis–Azo Dye, Direct Blue 1, on Di and Trimerization in aqueous solution and in cellulose / L.C. Abbott, S.N. Batchelor, J. Oakes, J.R. Lindsay Smith, J.N. Moore // Journal Physics Chemistry B. 2004. – V. 108. – PP. 13786–13735.

96 Vempati, S. Sensitive Surface States and their Passivation Mechanism in CdS Quantum Dots / S. Vempati, Y. Ertas, T. Uyar // J. Phys. Chem. C. – 2013. – V. 117. (41). – PP. 21609–21618.

97 Miller, F.A. Infrared spectra and characteristic requencies of Inorganic ions / F.A. Miller, C.H. Wilkins // Analytic Chemistry. – 1952. – V. 24. (8). – PP. 1253– 1294.

98 Goebbert, D.J. Infrared Spectroscopy of the Microhydrated Nitrate Ions  $NO_3^{-}(H_2O)_{1-6}$  / D.J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K.R. Asmis, D.M. Newmark // J. Phys. Chem. – 2009. – V. 113. – PP. 7584-7592.

99 Majeed, I.A. Spectrophotometric study of the photodecomposition kinetics of nifedipine / I.A. Majeed, W.J. Murray, D.W. Newton, S. Othman, W.A. Al-Turk // Journal of Pharmacy and Pharmacology. – 1987. – V. 39. (12). – PP. 1044–1046.

100 Venkatesham, V. Photocatalytic degradation of methylene blue using a zinc oxide-cerium oxide catalyst / V. Venkatesham, G.M. Madhu, S.V. Satyanarayana, H.S. Preetham // European Journal of Chemistry. – 2012. – V. 3. (2). – PP. 191–195.

101 Talam, S. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles / S. Talam, S.R. Karumuri, N. Gunnam // ISRN Nanotehnology. – 2012. Article ID 372505.

102 Silvert, P.-Y. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 1—Synthesis and characterization / P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, N. Duvaauchelle, V. Vijayakrishnan, K.J. Tekaia-Elhsissen // J. Mater. Chem. – 1996. – V. 6. – PP. 573-577.

103 Huang, T. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and spectroscopy / T. Huang, X.-H. N. Xu // J. Mater. Chem. – 2010. – V. 20. – PP. 9867-9876.

Petit, C. In situ synthesis of silver nanoclusters in AOT reverse micelles /
C. Petit, P. Lixon, M.-P. Pileni // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – PP. 12974-12983.

105 Pelton, M. Long-lived charge-separated states in ligand-stabilized silver clusters / M. Pelton, Y. Tang, O.M. Bakr, F. Stellacci // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. (29). – PP. 11856-11859.

106 Zaarour, M. Photochemical preparation of silver nanoparticles supported on zeolite crystals / M. Zaarour, M. El Roz, B. Dong, R. Retoux, R. Aad, J. Cardin, C. Dufour, F. Gourbilleau, J.-P. Gison, S. Mintova // Langmuir. – 2014. – V. 30. (921). – PP. 6250-6256.

Евстропьев, С. К. Влияние УΦ облучения 107 на формирование молекулярных кластеров серебра стабилизацию растворах, И ИХ В композиционных и оксидных покрытиях / С. К. Евстропьев, Н. В. Никоноров, А. С. Саратовский, Д. П. Данилович // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. (6). C. 1740-1746.

108 Ramsay, H.S. Light activated synthesis of the atomically precise fluorescent silver cluster Ag 18(Capt)14 / H.S. Ramsay, M.M. Silverman, D. Simon, R.D. Oleschuk, K.G. Stamplecoskie // Nanoscale. – 2019. – V. 11 – PP. 20522-20526.

109 Fedrigo, S. Media effects on the optical absorption spectra of silver clusters embedded in rare gas matrices / S. Fedrigo, W. Harbich, J. Buttet // Int. J. Modern Phys. - 1992. – V. 6 (23–24). – PP. 3767-3771.

110 Lecoultre, S. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon: Ag<sub>n</sub> (n = 1–9) / S. Lecoultre, A. Rydlo, J. Buttet, C. Felix, S. Gilb, W. Harbich // J. Chem. Phys. -2011. - V. 134. - P. 184504.

111 Harbich, W. Deposition of mass selected silver clusters in rare gas matrices/ W. Harbich, S. Fedrigo, F. Meyer // J. Chem. Phys. – 1990. – V. 93. – P. 8535.

112 Dubrovin, V.D. Luminescence of silver molecular clusters in photothermo-refractive glasses / V.D. Dubrovin, A.I. Ignatiev, N.V. Nikonorov, A.I. Sidorov, T.A. Shakhverdov, D.S. Agafonova // Optical Materials. – 2014. – V. 36. (4). – PP. 753-759.

113 Agafonova, D.S. Luminescent glass fiber sensors for ultraviolet radiation detection by the spectral conversion / D.S. Agafonova, E.V. Kolobkova, A.I. Ignatiev,

N.V. Nikonorov, T.A. Shakhverdov, P.S. Shirshnev, A.I. Sidorov, V.N. Vasiliev // Opt. Engineering. – 2015. – V. 54. (11). – PP. 117107.

114 Nedyalkov, N. Luminescence properties of laser-induced silver clusters in borosilicate glass / N. Nedyalkov, A. Dikovska, M. Koleva, N. Stankova, R. Nikov, E. Borisova, Ts. Genova, L. Aleksandrov, R. Iordanova, M. Terakawa // Opt. Mater. – 2020. – V. 100. – P. 109618.

115 Cathcart, N. Chiral thiol-stabilized silver nanoclusters with well resolved optical transitions synthesized by a facile etching procedure in aqueous solutionsn / N. Cathcart, P. Mistry, C. Makra, B. Pietrobon, N. Coombs, M. Jelokhani-Niaraki, V. Kitaev // Langmuir. – 2009. – V. 25 (10). – PP. 5840-5846.

116 Gueve, X.L. Highly fluorescent silver nanoclusters stabilized by glutathione: a promising fluorescent label for bioimaging / X.L. Gueve, C. Spies, N. Schneider-Daum, G. Jung, M. Schneider // Nano Research. – 2012. – V. 5. (6). – PP. 379-387.

117 Yang, T. Mechanism of photoluminescence in Ag nanoclusters: metalcentered emission versus synergistic effect in ligand-centered emission / T. Yang, S. Dai, H. Tan, Y. Zong, Y. Liu, J. Chen, K. Zhang, P. Wu, S. Zhang, J. Xu, Y. Tian // J. Phys. Chem. C. – 2019. – V. 123 (30). – PP. 18638-18645.

118 Sahu, D.K. Protein-activated transformation of silver nanoparticles into blue and red-emitting nanoclusters / D.K. Sahu, P. Sarkar, D. Singha, K. Sahu // RSC Adv. – 2019. – V. 9. – PP. 39405–39409.

119 Van der Linden, M. Characterisation, degradation and regeneration of luminescent  $Ag_{29}$  clusters in solution / M. Van der Linden, A. Barendregt, J. Van Bunningen, P.T.K. Chin, D. Thies-Weesie, F.M.F. De Groot, A. Meijerink // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – PP. 19901-19909.

120 Cheng, Z. A novel preparation method for  $ZnO/\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers with enhanced absorbability and improved photocatalytic water-treatment performance by Ag nanoparticles / Z. Cheng, S. Zhao, L. Han // Nanoscale. – 2018. – V. 10. – PP. 6892-6899. 121 Guidelli, E.J. Enhanced UV emission from silver/ZnO and gold/ZnO coreshell nanoparticles: photoluminescence radioluminescence, and optically stimulated luminescence / E.J. Guidelli, O. Baffa, D.R. Clarke // Sci. Rep. – 2015. – V. 5. – PP. 14004-14015.

122 Багров, И.В. Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями / И.В. Багров, В.М. Киселев, С.К. Евстропьев, А.С. Саратовский, В.В. Демидов, А.В. Матросова // Опт. и спектр. – 2020. – Т. 128. (2). – С. 218.

123 Ozin, G.A. Cryophotoclustering techniques for synthesizing very small, naked silver clusters Agn of known size (where n = 2-5). The molecular metal clusterbulk metal particle interface / G.A. Ozin, H. Huber // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17. (1). — PP. 35-163.

124 Kshirsagar, P. Synthesis of highly stable silver nanoparticles by photoreduction and their size fractionation by phase transfer method / Kshirsagar, P. S.S. Sangaru, M.A. Malvindi, L. Martiradonna, R. Gingolani, P.P. Pompa // Colloid and Surfaces A.: Physicochem. and Engineering Aspects. – 2011. – V. 392. (1). – PP. 264-270.

Mack, J. Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review
/ J. Mack, J.R. Bolton // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. – 1999. – V. 128. – PP. 113.

126 Столярчук, М.В. Электронные спектры поглощения нейтральных и заряженных молекулярных кластеров серебра / М.В. Столярчук, А.И. Сидоров // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. (3). – С. 291-296.

127 Sharpless, C.M. UV photolysis of nitrate: effects of natural organic matter and dissolved Inorganic carbon and Implications for UV water disinfection / C.M. Sharpless, K.G. Linden // Environ. Sci. Technol. – 2001. – V. 35. (14). – PP. 2949-2955.

128 Schasfoort, R.B.M. Handbook of Surface Plasmon Resonance / R.B.M. Schasfoort, A.J. Tudos – RSC Publishing, 2008. – P. 404.

129 Hongshui, W. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles / W. Hongshui, Q. Xueliang, C. Jianguo, W. Xiaojian, D. Shiyuan // Mater. Chem. Phys. – 2005. – V. 94. – PP. 449–453.

130 Kan, C. Optical studies of polyvinylpyrrolidone reduction effect on free and complex metal ions / C. Kan, W. Cai, C. Li, L. Zhang // J. Mater. Res. – 2005. – V. 20. (2). – PP. 320-324.

131 Rong, H. Preparation of polychrome silver nanoparticles in different solvents / H. Rong, Q. Xuefeng, Y. Jie, Z. Zikang // J. Mater. Chem. – 2002. – V. 12. – PP. 3783–3786.

132 Evstropiev, S. K. Photo-stimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings / S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii, K.V. Dukelskii, V.N. Vasilyev, A. V. Karavaeva, I.P. Soshnikov // Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. – 2020. – V. 403 (2020) – P.112858.

133 Stolyarchuk, M.V. Electronic absorption spectra of neutral and charged silver molecular clusters / M.V. Stolyarchuk, A.I. Sidorov // Opt. Spectr. 2018. – V. 125. (3). – PP. 305–310.

134 Pastoriza-Santoz, I. Formation of PVP-protected metal nanoparticles in DMF / I. Pastoriza-Santoz, L.M. Liz-Marzan // Langmuir. – 2002. – V. 18. (7). – PP. 2888–2894.

135 Evstropiev, S.K. Transparent ZnO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings: bactericidal effect in the lighting and in the darkness / S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, K.V. Dukelskii, K.S. Evstropyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova // Ceram. Int. — 2018. – V. 44. (8). – PP. 9091–9096.

136 Evstropiev, S.K. Transparent bactericidal ZnO nanocoatings / S.K. Evstropiev, K.V. Dukelskii, A.V. Karavaeva, V.N. Vasilyev, E.V. Kolobkova, N. V. Nikonorov, K.S. Evstropyev // J. Mater. Sci.: Mater. Med. — 2017. — 28. (7). — P. 102.

137 Rysiakiewicz–Pasek, E. New Insight into Phase Transitions of Porous Glass–Based Ferroelectric Nanocomposites / E. Rysiakiewicz–Pasek, T. Antropova, A.

Cizman, O. Pshenko, I. Polyakova // Materials. — 2020. — V. 13. (17). — PP. 3698/1-3698/10.

138 Mohamed R.M. Nano Cu metal doped on  $TiO_2$ -SiO<sub>2</sub> nanoparticle catalysts in photocatalytic degradation of direct blue dye / R.M. Mohamed, I.A. Mkhalid, Al-S.A. Thabaiti, M. Mohamed // J. Nanosci. Nanotechnol. — 2013. — V. 13. (7). — PP. 4975–4980.

139 Elfeky, A.S. Adsorption of dye from wastewater onto ZnO nanoparticles–
loaded zeolite: kinetic, thermodynamic and isotherm studies / A.S. Elfeky, H.F. Yousef,
A.S. Elzaref // De Gruyter. Zaitschrift für Physikalishe Chemie. — 2020. — V. 234. (2).
— PP. 255–278.

140 Giles, C.H. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of sorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakwa, D. Smith // J. Chemical Soc. — 1960. — PP. 3973–3993.

141 Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe,
Kungliga Sevenska Vetenskapasakademiens / S. Lagergren // Handlingar. — 1898. —
V. 24. — PP. 1–39.

142 Kaur, S. Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo Red by biowaste materials as adsorbents / S. Kaur, S. Rani, R.K. Mahajan // J. Chem. — 2013. — V. 2013. — PP. 1–13.

143 Weber, M.J. Kinetic of adsorption on carbon from solution / M.J. Weber, J.
Morris // ASCE J. Saint Engineering Division. — 1963. — V. 89. — PP. 31–59.

144 Ho, Y.S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat / Y.S. Ho, G. McKay // Water Research. – 2000. – V. 34. (3). – PP. 735-742.

145 Паукштис, Е.А. Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе. Применение ИК спектроскопии / Е.А. Паукштис – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2010. – 55 с.

146 Litefti, K. Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aquous solutions
by pine bark / K. Litefti, M.S. Freire, M. Stitou, J. González-Álvarez // Sci. Rep. –
2019. – V. 9. – P. 16530.

147 Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. / G. Socrates, // Tables and Charts. Third Edition, John Wiley and Sons, Ltd, 2001, Chichester, N.Y., Toronto. P. 362.

148 Dey, D. Effect of temperature and ionic concentration on self–assembled films of Chicago Sky Blue / D. Dey, M.N. Islam, S.A. Hussain, D. Bhattacharjee // Chin. Phys. Lett. – 2008. – V. 25. (10). – PP. 3732-3734.

149 Багров, И. В. Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями / И.В. Багров, В.М. Киселев, С.К. Евстропьев, А.С. Саратовский, В.В. Демидов, А.С. Матросова // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128. (2). – С. 218-223.

150 Демидов, В.В. Модовый состав излучения в микроструктурированных световодах со смещенной сердцевиной / В.В. Демидов, К.В. Дукельский, В.С. Шевандин // Оптический журнал. – 2010. – Т. 77. (6). – С. 55-60.

151 Jia, K. Facile synthesis of luminescent silver nanoparticles and fluorescence interactions with blue-emitting polyarylene ether nitrile / K. Jia, P. Wang, L. Yuan, X. Zhou, W. Chen, X. Liu // J. Mater. Chem. C.– 2015. – V. 3. – PP. 3522-3529.

152 Bohren, C.F. Absorption and scattering of light by small particles / C.F. Bohren, D.R. Huffman – NY.: Wiley, 1983. 373 P.

153 Zhang, X.-F. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches / X.-F. Zhang, Z.-G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan // International Journal of Molecular Sciences. – 2016. – V. 17. (9). – PP. 1534-1568.

154 Kelly, K.L. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. (3). – PP. 668-677.

155 Paramelle, D. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra / D. Paramelle, A. Sadavoy, S. Gorelik, P. Free, J. Hobley, D.G. Fernig // Analyst. – 2014. – V. 139. – P. 4855-4861.

156 Wang, H. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles /
H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding // Materials Chemistry and Physics. –
2005. – V. 94. (2-3). – PP. 449-452.

157 Evstropiev, S.K. Photoactive ZnO nanosuspension for intensification of organic contaminations decomposition / S.K. Evstropiev, V.N. Vasilyev, N.V. Nikonorov, E.V. Kolobkova, N.A. Volkova, I.A. Boltenkov// Chemical Engineer. and Proc.: Proc. Intensification. – 2018. – V. 134. – PP. 45-50.

158 Шапорев, А.С. Синтез полимерных композитов на основе золей ZnO, Co<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / А.С. Шапорев, А.С. Ванецев, Д.П. Кирюхин, М.Н. Соколов, В.М. Бузник // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. (3). – С. 374-380.

159 Zhang, A. Photoluminescence from colloidal silver nanoparticles / A. Zhang, J. Zhang, Y. Fang // J. Luminescence. – 2008. – V. 128. (10). – PP. 1635-1640.

160 Basak, D. Size selective photoluminescence in poly(methyl methacrylate) thin solid films with dispersed silver nanoparticles synthesized by a novel method / D. Basak, S. Karan, B. Mallik // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 420. – PP. 115-119.

161 Wan, C. Silver nanoparticles selectively induce human oncogenic  $\gamma$ -herpesvirus-related cancer cell death through reactivating viral lytic replication / C. Wan, J. Tai, J. Zhang, Y. Guo, Q. Zhu, D. Ling, F. Gu, C. Zhu, Y. Wang, S. Liu, F. Wei, Q. Cai // Cell Death and Disease. – 2019. – V. 10. – Art. nr 392. – PP. 1-16.

162 Kiselev, V.M. Spectral properties of singlet-oxygen luminescence in the IR Region at the  ${}^{1}\Delta_{g} \rightarrow {}^{3}\Sigma_{g}$  transition in the presence of fullerene as a photosensitizer/ V.M. Kiselev, I.V. Bagrov // Opt. Spectrosc. – 2017. – V. 123. (4). – PP. 559-568.

163 Padmavathy, N. Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles-an antimicrobial study / N. Padmavathy, R. Vijayaraghavan // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2008. – V. 9. (3). – 035004.

164 Ravishankar, T.N. Comparison of the photocatalytic degradation of trypan blue by undoped and silver-doped zinc oxide nanoparticles / T.N. Ravishankar, K. Manjunatha, T. Ramakrishnappa, G. Nagaraju, D. Kumar, S. Sarakar B.S., Anandakumar, G.T. Chandrappa, V. Reddy, J. Dupont // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2014. – V. 26. – PP. 7-17.

165 Krasnovsky jr., A.A. Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions: the photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the  ${}^{1}\Delta_{g} \rightarrow {}^{3}\Sigma_{g}$  transition in oxygen molecules / A.A. Krasnovsky jr., R.V. Ambartzumian // Chem. Phys. Lett. – 2004. – V. 400. – PP. 531-535.

166 Nissen, M.K. Highly structured singlet oxygen photoluminescence from crystalline  $C_{60}$  / M.K. Nissen, S.M. Wilson, M.L.W. Thewalt // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. 69 (16). – PP. 2423-2426.

167 Минаев, Б.Ф. Электронные механизмы активации молекулярного кислорода / Б.Ф. Минаев // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. (11). – С. 1059-1083.

168 Wang, J. Long-lifetime and asymmetric singlet oxygen photoluminescence from aqueous fullerene suspensions / J. Wang, J. Leng, H. Yang, G. Sha, C. Zhang //J. Langmuir. – 2013. – V. 29. (29). – PP. 9051–9056.

169 Minaev, B. Photochemistry and spectroscopy of singlet oxygen in solvents. Recent advances which support the old theory / B. Minaev // Chem. and Chem. Technology. -2016. - V. 10. (4(s)). - P. 519.

170 Bregnhøj, M. Singlet oxygen photophysics in liquid solvents: converging on a unified picture / M. Bregnhøj, M. Westberg, B.F. Minaev, P.R. Ogilby // Acc. Chem. Res. – 2017. – V. 50. – PP. 1920-1927.

171 Мельничук, С.В. Колебательный спектр окиси цинка / С.В.
Мельничук, В.И. Соколов, Т.П. Суркова, В.М. Чернов // ФТТ. – 1991. – Т. 33. (11).
– С. 3247-3254.

172 Silambarasan, M. Raman and photoluminescence studies of Ag and Fedoped ZnO nanoparticle / M. Silambarasan, S. Saravanan, T. Soga // Int. J. ChemTech Res. -2014-2015. -V. 7(3). -P. 1644-1650.

173 Assink, R.A. Intercalation of molecular species into the interstitial sites of fullerene / R.A. Assink, J.E. Schirber, D.A. Loy, B. Morosin, G.A. Carlson // J. Mater. Res. – 1992. – V. 7. (8). – PP. 2136-2143.

174 Chatterjee, D. Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants / D. Chatterjee, S. Dasgupta // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Reviews. – 2005. – V. 6. (2). – PP. 186-205.

175 Vatansever, F. Antimicrobial strategy centered around reactive oxygen species — bactericidal antibiotics, photodynamic therapy, and beyond. / F. Vatansever, W.C.M.A. de Melo, P. Avci, D. Vecchio, M. Sadasivam, A. Gupta, R. Chandran, M. Karimi, N.A. Parizotto, R. Yin, G.P. Tegos, M.R. Hamblin // FEMS Microbiol. Rev. – 2013. – V. 37. – PP. 955–989.

176 Akram, N. Synergistic catalysis of Co(OH)<sub>2</sub>/CuO for the degradation of jrganic pollutant under visible light irradiation / N. Akram, J. Guo, W. Ma, Y. Guo, A. Hassan, J. Wang // Sci. Rep. – 2020. V. 10. – PP. 1019–1031.

177 Das, S. Ag-SnO<sub>2</sub>-ZnO core-shell nanocomposites assisted solarphotocatalysis down regulates multidrug resistance in Bacillus sp.: A catalytic approach to impede antibiotic resistance / S. Das, A.J. Misra, A.P.H. Rahman, B. Das, R. Jayabalan, A.J. Tamhankar, A. Mishra, C.S. Lundborg, S.K. Tripathy // Appl. Catalysis B: Environmental. – 2019. – V. 259. – P. 118065.

178 Lin, F. Photocatalytic activity and selectivity of ZnO materials in the composition of organic compounds / F. Lin, B. Cojocaru, C.-L. Chou, C.A. Cadigan, Y. Ji, D. Nordlund, T.-C. Weng, Z. Zheng, V.I. Parvulescu, R.M. Richards // ChemCatChem. – 2013. – V. 5. (12). – PP. 3841-3846.

179 Wang, S. ZnO hierarchical microspheres for enhanced photocatalytic activity / S. Wang, P. Kuang, B. Cheng, J. Yu, C. Jiang // J. Alloys Comp. – 2018. – V. 741. – PP. 622-632.

180 Wang, Y. One-step solution synthesis and formation mechanism of flowerlike ZnO and its structural and optical characterization / Y. Wang, Q. Ma, H. Jia, Z. Wang // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. (9). – PP. 10751-10757.

Vela, N. Photocatalytic oxidation of six endocrine disruptor chemicals in wastewater using ZnO at pilot plant scale under natural sunlight / N. Vela, M. Calin, M.J. Yanez-Gascon, Garrido I., G. Perez- Lucas, J. Fenoll, S. Navarro // Environ. Sci. and Pollution Research. – 2018. – V. 35. – P. 34995-35007.

182 Evstropiev, S.K. Intensification of photodecomposition of organic contaminations by nanostructured ZnO-SnO<sub>2</sub> coatings prepared by polymer-salt method / S.K. Evstropiev, L.V. Lesnykh, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonorov, K.V. Oreshkina, L. Yu. Mironov, S.Yu. Maslennikov, E.V. Kolobkova, I.V. Bagrov // Chemical Engineering and Processing — Process Intensification. – 2019. – V. 142. – P 107587.

183 Lamba, R. ZnO doped  $SnO_2$  nanoparticles heterojunction photocatalyst for environmental remediation / R. Lamba, A. Umar, S.K. Mehta, S.K. Kansal // J. Alloys Comp. – 2015. – V. 653. – PP. 327-333.

184 Evstropiev, S.K. Antibacterial effect of nanostructured ZnO-SnO<sub>2</sub> coatings: The role of microstructure / S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, M.A. Petrova, N.V. Nikonorov, V.N. Vasilyev, L.L. Lesnykh, K.V. Dukelskii // Mater. Today Comm. – 2019. – V. 21. – P. 100628.

185 Pascariu, P. Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye using ZnO– SnO<sub>2</sub> electrospun ceramic nanofibers / P. Pascariu, A. Airinei, N. Olaru, L. Olaru, V. Nica // Ceram. Int. – 2016. – V. 42. (6). – PP. 6775-6781.

186 Arooj, S. Novel ZnO:Ag nanocomposites induce significant oxidative stress in human fibroblast malignant melanoma (Ht144) cells / S. Arooj, S. Nasir, A. Nadman, N. Ahmad, B. Muhammad, I. Ahmad, K. Mazhar, R. Abbasi // Beilstein J. Nanotechnol. – 2015. – V. 6. – PP. 570-582.

187 Michael, R.J.V. Spectroscopic dimensions of silver nanoparticles and clusters in ZnO matrix and their role in bioinspired antifouling and photocatalysis / R.J.V. Michael, B. Sambandam, T. Muthukumar, M.J. Umapathy, P.T. Manoharan // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – PP. 8541-8555.

188 Sanchez, Z. R. Photoluminescence and raman scattering in Ag-doped ZnO nanoparticles / Z. R. Sanchez, F. M. Barboza, U. Pal // J. Appl. Phys. – 2011. – V. 109. – 014308.

189 Evstropiev, S.K. Double stabilization of silver molecular clusters in thin films / S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii // Research on Chemical Intermediates. – 2020. – V. 46. (9). – PP. 4033–4046.

190 Evstropiev, S.K. Photostimulated evolution of different structural forms of silver in solutions, composite and oxide coatings / S.K. Evstropiev, N.V. Nikonorov, A.S. Saratovskii, K.V. Dukelskii, V.N. Vasiliev, A.V. Karavaeva, I.P. Soshnikov // Journal Photochemistry and Photobiology A: Photochem. – 2020. – V. 403. – P.112858.

Ashenfelter, B.A. Fluorescence from molecular silver nanoparticles / B.A.
Ashenfelter, A. Desireddy, H. Y. Sung, III T. Goodson, T.P. Bigioni // J. Phys. Chem.
C. - 2015. - V. 119. - PP. 20728-20734.

192 Ershov, B.G. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag<sup>+</sup> ions/ B.G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, A. Fojtik // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. (18). – PP. 4589-4594.

193 Silvert, P.-Y. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process. Part 2. Mechanism of particle formation / Y. Silvert P.- Y, R. Herrera-Urbina, K. Tekaia-Elhsissen // Journal of Materials Chemistry. – 1997. – V. 7. (2). – PP. 293–299.

194 Nakamura, T. Fabrication of silver nanoparticles by highly intense laser irradiation of aqueous solution/ T. Nakamura, H. Magara, Y. Herbani, S. Sato // Appl. Phys. A. – 2011. – V. 104. (4). – PP. 1021-1024.

195 Chitradevi, T. Structure, morphology and luminescence properties of solgel method synthesized pure and Ag-doped ZnO nanoparticles/ T. Chitradevi, L. A. Jestin, J. N. Victor // Mater. Research Express. – 2020. – V. 1. – 015011.

Bhattacharyya, S. Microwave-assisted insertion of silver nanoparticles into
3-D mesoporous zinc oxide nanocomposites and nanorods / S. Bhattacharyya, A. Gedanken // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112. (3) – PP. 659–665.

197 Rodnyi, P.A. Mechanisms of ZnO luminescence in the visible spectral region / P.A. Rodnyi, K.A. Chernenko, I.D. Venevtsev // Opt. Spectrosc. – 2018. – V. 125. (3). – PP. 372-378.

198 Raoufi, D. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles/ D. Raoufi // J. Luminescence. – 2013. – V. 134. – PP. 213-219.

199 Seki, H. High Temperature structures of the rutile-type oxides,  $TiO_2$  and  $SnO_2$  / H. Seki, N. Ishizawa, N. Mizutani, M.J. Kato // Ceramic Association. Japan. – 1984. – V. 92. (1064). – PP. 219-223.

200 Evstropiev, S.K. Bactericidal properties of  $ZnO-SnO_2$  nanocomposites prepared by polymer-salt method / S.K. Evstropiev, A.V. Karavaeva, V.N. Vasilyev, N.V. Nikonorov, V.A. Aseev, K.V. Dukelskii, L.L. Lesnykh // Journal. Materials Science and Engineering B. – 2021. – V. 264. – P. 114877.

201 Chu, S. Roadmap on solar water splitting: current status and future prospects / S. Chu, W. Li, Y. Yan, T. Hamann, I. Shih, D. Wang, Z. Mi // Nano Futures. – 2017. – V. 1. – P. 022001.

202 Jia, J.Y. Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-tohydrogen efficiency over 30% / J.Y. Jia, L.C. Seitz, J.D. Benck, Y.J. Huo, Y.S. Chen, J.W.D. Ng, T. Bilir, J.S. Harris, T.F. Jaramillo // Nature Commun. – 2016. – V. 7. – P. 13277.

203 Tóth, Z.-R. Shape tailoring of AgBr microstructures: effect of the cations of different bromide sources and applied surfactants / Z.-R. Tóth, Z. Pap, J. Kiss, L. Baia, T. Gyulavári, Z. Czekes, M. Todea, K. Magyari, G. Kovács, K. Hernadi // RSC Advances. – 2021. V. 11. – PP. 9709–9720.

204 Bai, J. Simple approach to fabricate AgBr nanoparticles/polyvinylpyrrolidone microspheres / J. Bai, W.-b. Li // Micro & Nano Letters. – 2010. – V. 5. (4). – PP. 234–236.

205 Chi, Y. Effects of subnanometer silver clusters on AgBr (110) photocatalyst surface: a theoretical investigation / Y. Chi, L. Zhao, X. Lu, C. An, W. Guo, Y. Liu, C.-M. Wu // Catalysis Science and Technology. – 2015. – V. 5. – PP. 4821–4829.

206 Wang, H. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties / H. Wang, J. Gao, T. Guo, R. Wang, L. Guo, Y. Liu, J. Li // Chemical Communucations. – 2012. – V. 48. – PP. 275–277.

207 Li, B. Facile synthesis of one dimensional AgBr/Ag nanostructures and their visible light photocatalytic properties / B. Li, H. Wang, B. Zhang, P. Hu, C. Chen, L. Guo // ACS Appl. Mater. Interface. – 2013. – V. 5. (23). – PP. 12283–12287.

208 Sambhy, V. Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials / V. Sambhy, M.M. MacBride, B.R. Peterson, A. Sen // Journal of American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – PP. 9798-9808.

209 Мейкляр, П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения / П.В. Мейкляр – М.: Наука, 1972. – 400 с.

210 Lei, S. Improved photocatalytic performance over AgBr/ZnO under visible
light / S. Lei, L. Lin, M. Jun, S. Jianmi // Superlattices and Microstructures. 2013. – V.
62. – PP. 128–139.

211 Qingsong, T. Study of the factors influencing the photo-stability of Ag/AgBr plasmonic photocatalyst / T. Qingsong, Y. Fan, T. Fei, W. Peiyi, T. Baozhu,
Z. Jinlong // Research on Chemical Intermediates. – 2015. – V. 45. – PP. 7285–7297.

212 Chun, H. Ag/AgBr/TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria / H. Chun, L. Yongqing, Q. Jinhui, H. Xuexiang, W. Aimi // Journal Physics Chemistry B. -2006. - V. 110. (9). - PP. 4066-4072.

213 Wang, P. Highly efficient visible light plasmonic photocatalyst Ag/AgBr /
P. Wang, B. Huang, X. Zhang, X. Qin, H. Jin, Y. Dai, Z. Wang, J. Wei, J. Zhan, S.
Wang, J. Wang, M.-H. Whangbo // Chemistry. A European Journal. – 2009. – V. 15.
(8). – PP. 1821–1824.

214 Liu, S. One-pot synthesis of an AgBr/ZnO hierarchical structure with enhanced photocatalytic capacity / S. Liu, M. Zheng, R. Chen, Z. Wang // RSC Adv. – 2017. – V. 7. – PP. 31230–31238.

215 Xu, L. Flower-like ZnO-Ag<sub>2</sub>O composites: precipitation synthesis and photocatalytic activity / L. Xu, B. Wei, W. Liu, H. Zhang, C. Su, J. Che // Nanoscale Research Letters. – 2013. – V. 8. – P. 536.

216 Pyne, S. Enhanced photocatalytic activity of metal coated ZnO nanowires /S. Pyne, G.P. Sahoo, D.K. Bhui, H. Bar, P. Sarkar, S. Samanta, A. Maity, A. Misra //

Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – V. 93. – PP. 100–105.

217 Chen, D. Freezedried PVP-Ag+ precursors to novel AgBr/AgCl-Ag hybrid nanocrystals for visible-light-driven photodegradation of organic pollutants / D. Chen, Q. Chen, W. Zhang, L. Ge, G. Shao, B. Fan, H. Lu, R. Zhang, D. Yang, G. Shao // Superlattices and Microstructures. – 2015. – V. 80. – PP. 136–150.

218 Евстропьев, С. К. Полимерно-солевой синтез фотоактивных бактерицидных нанопорошков ZnO–Ag И ZnO–SnO2–Ag и исследование их структуры и свойств / С.К. Евстропьев, А.С. Саратовский, В.М. Волынкин // Физика и химия стекла. – 2022. – Т. 48. (4). С. 1–10.

219 Matsunaga, K. Electronic mechanism of Ag-cluster formation in AgBr and AgI / K. Matsunaga, I. Tanaka, H. Adachi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1998. – V. 67. – P. 2027–2036.

220 Rui, Y. Understanding the effects of NaCl, NaBr and their mixtures on silver nanowire nucleation and growth in terms of the distribution of electron traps in silver halide crystals. / Y. Rui, W. Zhao, D. Zhu, H. Wang, G. Song, M.T. Swihart, N. Wan, D. Gu, X. Tang, Y. Yang, T. Zhang // Nanomaterials. – 2018. – V. 8. – P. 161.

221 Doycho, I.K. Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrices / I.K. Doycho, S.A. Gevelyuk, O.O. Ptashchenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, N.V. Tolmachova, O.V. Tyurin, S.O. Zhukov // Optica Applicata. - 2010. – V. XL(2). – PP. 323–332.

222 Ramesh, T.N. Thermal decomposition studies of layered metal hydroxynitrates (Metal: Cu, Zn, Cu/Co, and Zn/Co) / T.N. Ramesh, T.L. Madhu // International Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 2015 – P.11.

223 Тюрин, А.В. Структура центров излучательной туннельной рекомбинации в эмульсионных микрокристаллах AgBr(I) / А.В. Тюрин, С.А. Жуков // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 124. (2). – С. 178–183.

224 Mirsalari, S.A. The catalytic activity of the coupled CdS-AgBr nanoparticles: a brief study on characterization and its photo-decolorization activity

towards methylene blue / S.A. Mirsalari, A. Nezamzadeh-Ejhieh // Desalination and Water Treatment. – 2020. – V. 175. – PP. 263–272.

225 Родный, П.А. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра / П.А. Родный, К.А. Черненко, И.Д. Веневцев // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125 (3). – С. 357–363.