

Генерация синглетного кислорода в микрокапиллярных оптических элементах с фотоактивными покрытиями

© И.В. Багров¹, В.М. Киселев¹, С.К. Евстропьев^{2,3}, А.С. Саратовский³,
В.В. Демидов⁴, А.С. Матросова^{3,4}

¹ „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

⁴ АО „НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
199052 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 17.10.2019 г.

В окончательной редакции 17.10.2019 г.

Принята к публикации 28.10.2019 г.

Приведены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств оксидных нанопокровов, содержащих наночастицы ZnO и Ag, и процессов генерации в них синглетного кислорода. На основе полученных экспериментальных данных была разработана микроканальная фотоактивная кювета для систем очистки воды и воздуха. Разработанная микроканальная фотоактивная кювета представляет собой оптический элемент, изготовленный из кварцевого стекла с каналами заданной формы, размера и пространственного расположения, содержащими нанокристаллы оксидов цинка и магния, а также наночастицы серебра. Показана высокая эффективность генерации синглетного кислорода покрытиями ZnO и ZnO–MgO–Ag и микроканальными кюветами под действием УФ излучения (370 nm) и фиолетового света (405 nm).

Ключевые слова: синглетный кислород, микроканальная мембрана, люминесценция, фотоактивная кювета, Ag-наночастицы.

DOI: 10.21883/OS.2020.02.48963.281-19

Введение

В настоящее время фотокаталитические и бактерицидные оксидные полупроводниковые материалы являются объектом интенсивных исследований и уже широко применяются на практике [1–5].

Использование наноструктурированных композитов обеспечивает усиление антибактериальной активности материалов, улучшает фотокаталитические характеристики материалов. Во многих работах [1–14] исследованы различные фотоактивные композиты и механизмы, определяющие их фотокаталитические и бактерицидные свойства. Установлено [5–14], что композиционные материалы на основе оксида цинка являются одними из наиболее перспективных для использования в качестве фотокатализаторов и обладают высокими антибактериальными свойствами. Так, в [10,13,14] было установлено, что добавки серебра существенно усиливают фотокаталитические и антибактериальные свойства оксида цинка.

Химические активные соединения кислорода (reactive oxygen species, ROS) играют важную роль в фотокаталитических процессах и антибактериальной активности материалов [2,6–8,15–19], и разрабатываются устройства, обеспечивающие формирование этих соединений кислорода в газовых потоках [20,21]. Высокоэффективные

мембраны, содержащие наночастицы, разрабатываются для систем очистки воды [22,23]. Использование трубчатых 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.

Целью настоящей работы является исследование процессов генерации синглетного кислорода в микрокапиллярных структурах, содержащих наночастицы ZnO, MgO и Ag.

Материалы и методы

Для формирования покрытий, содержащих эти наночастицы, был использован полимерно-солевой метод, подробно описанный в [7,8,11]. Образование наночастиц серебра в растворе происходило в результате восстановления ионов Ag^+ поливинилпирролидоном (ПВП) [24–26]. Химические составы пленкообразующих растворов представлены в таблице.

Нанесение покрытий на поверхность плоских пластин из щелочно-силикатного стекла осуществлялось путем

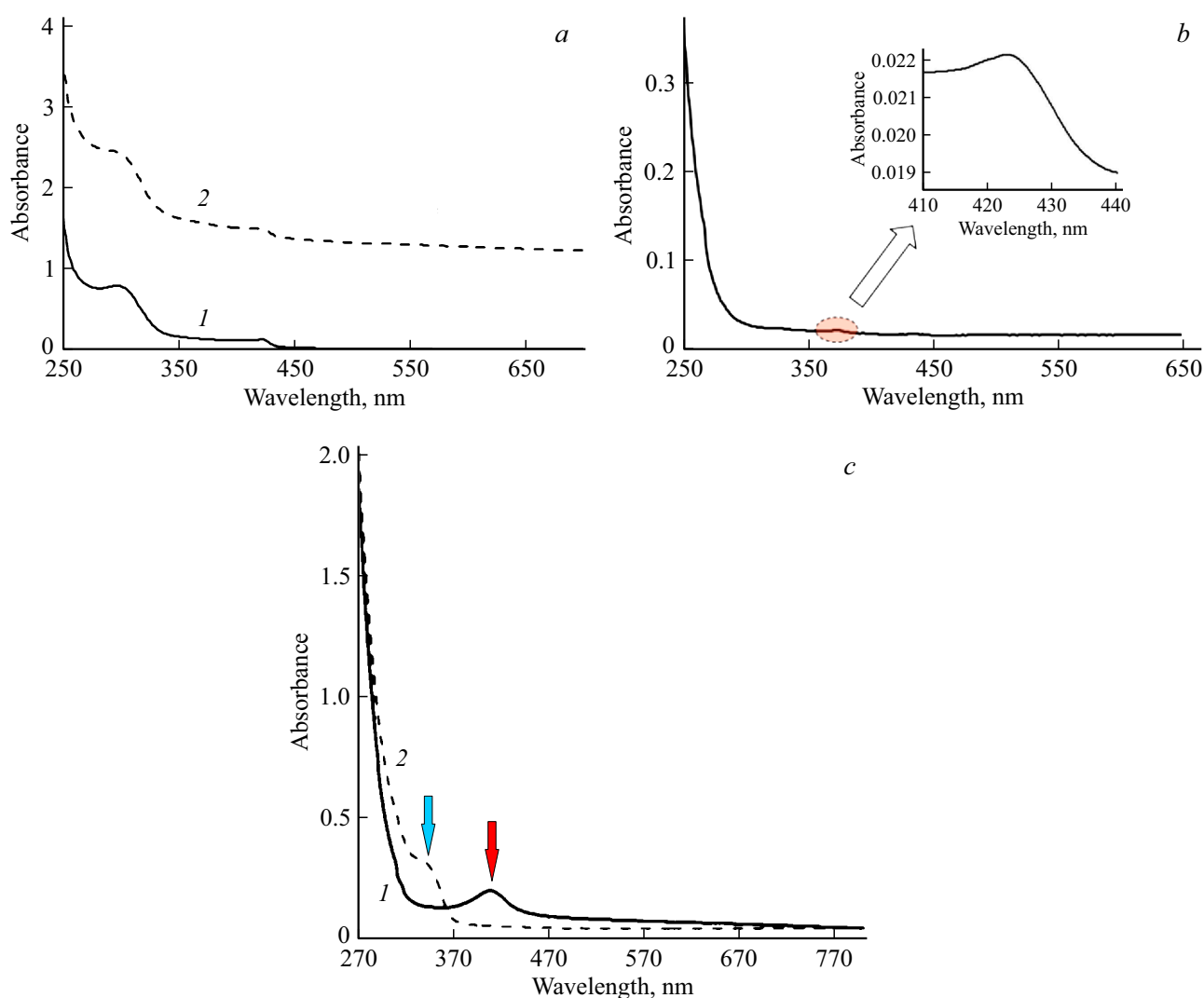


Рис. 1. (а) спектры поглощения раствора **1**. Временная выдержка после смешения компонентов: 15 min (кривая **1**); 24 h (**2**); (б) спектр поглощения стеклянной пластины с композиционным покрытием, изготовленным из раствора **1**; (с) спектры поглощения стеклянных пластин с оксидными покрытиями, полученными из растворов **1** (кривая **1**) и **2** (**2**).

Химический состав пленкообразующих растворов

Раствор	Содержание компонентов, масс. %					
	Вода	Пропа- нол-2	ПВП	Zn(NO ₃) ₂	Mg(NO ₃) ₂	AgNO ₃
1	50.24	46.60	2.37	0.69	0.06	0.04
2	96.80	0	2.90	0.30	0	0

их окунания в пленкообразующие растворы с последующим извлечением. Сушка образцов проводилась при комнатной температуре в течение 24 h. Высушенные образцы подвергались термообработке в электропечи при 550°C в течение 2 h. Используемый режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и ПВП и удаление газообразных продуктов [7].

В работе использовались микроструктурированные мембраны из кварцевого стекла, изготовленные по методике, подробно описанной в [27]. Внешний диаметр мембран составлял 3 mm, а длина 70 mm. Диаметр воздушных каналов составлял 0.07–0.25 mm. Измерение спектров поглощения плоских образцов с покрытиями осуществлялось на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 900 в спектральном диапазоне 200–900 nm.

Определение способности синтезированных оксидных покрытий к генерации синглетного кислорода осуществлялось путем измерения спектров фотолюминесценции покрытий в ближней ИК области спектра по методике, подробно описанной в [15–17]. Для возбуждения фотолюминесценции материала использовалось излучение светодиода HPR40E-50UV (максимум полосы генерации 370 nm). Спектры люминесценции исследовались на спектрометре SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь).

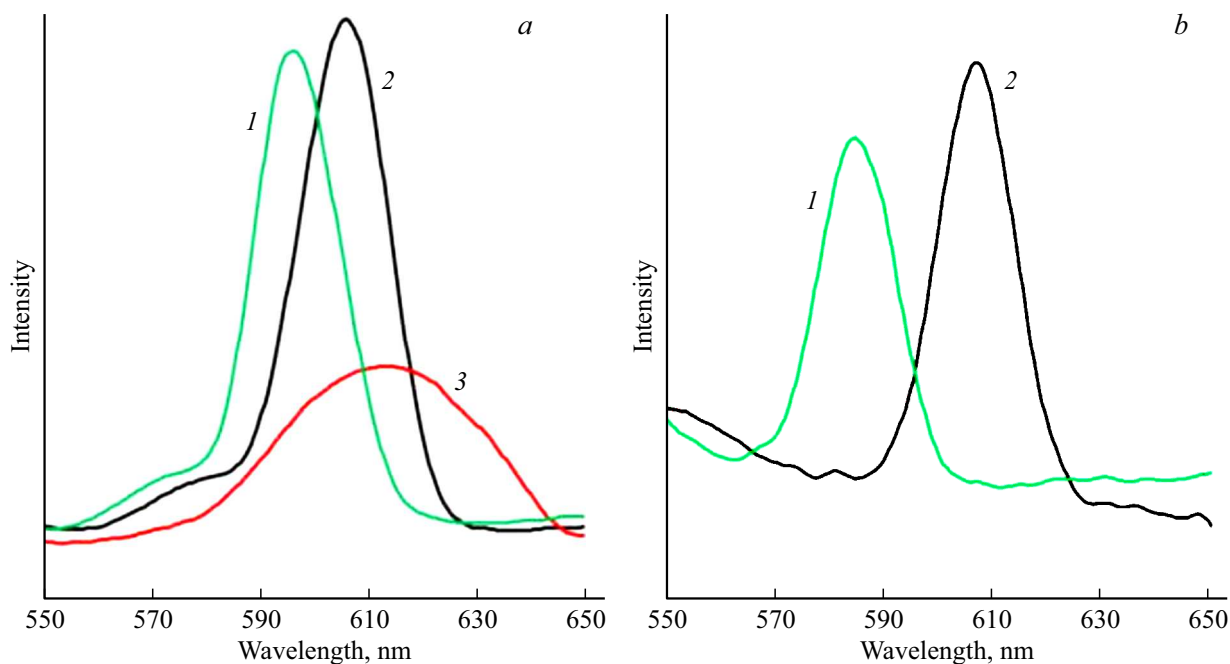


Рис. 2. (а) Спектры фотолюминесценции в видимой области спектра пластины с покрытием, изготовленным из раствора **1**. Длина волны возбуждения люминесценции 400 (кривая 1), 405 (2), 425 nm (3); (б) спектры фотолюминесценции в видимой области спектра микроканальной заготовки с покрытием, изготовленным из раствора **1**. Длина волны возбуждения люминесценции 400 (кривая 1), 405 nm (2).

Результаты и обсуждения

На рис. 1, а приведены спектры поглощения пленкообразующего раствора **1**, измеренные через 15 min (кривая 1) и 24 h (2) после смешения компонентов. Из рисунка видно, что в спектрах растворов наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 305 и 425 nm. Полоса поглощения с максимумом при 305 nm обусловлена наличием в растворе нитратов серебра и других металлов [28,29]. Более длинноволновая полоса поглощения с максимумом ~ 425 nm определяется плазмонным поверхностным резонансом [25,26,30–35] наночастиц Ag, формирующихся в растворе. Образование наночастиц Ag происходит при восстановлении ионов серебра поливинилпирролидоном [24,26]. Временная выдержка раствора приводит к снижению его прозрачности, что может объясняться формированием в нем агрегатов наночастиц. Изменения в спектральных свойствах раствора (рис. 1, а) при временной выдержке аналогичны изменениям, протекающим в композиционных пленках AgNO₃/ПВП и описанным ранее в [26].

Полученные нами тонкие композиционные покрытия Zn(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂/AgNO₃/ПВП характеризуются высокой прозрачностью в видимой части спектра. В спектре наблюдается небольшая полоса плазмонного поглощения наночастиц Ag. Сопоставление положения пиков плазмонного поглощения в растворе (рис. 1, а) и в композиционном покрытии (рис. 1, б) показывает, что удаление растворителя в процессе сушки компо-

зиционных 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 h (рис. 1, с), наблюдается плазмонная полоса поглощения Ag-наночастиц при ~ 415 nm (кривая 1).

Экситонная полоса поглощения наночастиц ZnO с максимумом при ~ 350 nm проявляется в спектре поглощения образца с покрытием, изготовленным из раствора **2**. В макроскопических кристаллах ZnO максимум экситонной полосы поглощения наблюдается при ~ 370 nm. 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 [36]:

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

где λ_{\max} — длина волны пика поглощения, nm. Расчет показал, что размер нанокристаллов ZnO в покрытии составляет 4–4.5 nm. Аналогичный размер кристаллов ZnO наблюдался при синтезе наночастиц в растворах, содержащих ПВП [37], и золях оксида цинка, синтезированных в [38]. Малый размер кристаллов покрытия ZnO, полученного из раствора **2** (таблица), определяет его высокую прозрачность в видимой части спектра.

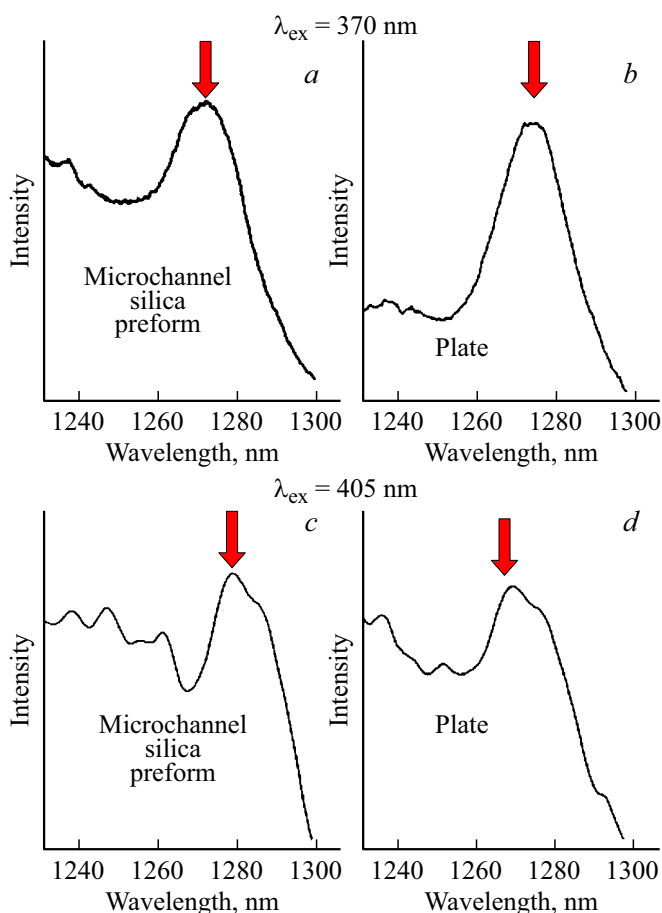


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при возбуждении светом с длиной волны 370 (*a, b*) и 405 nm (*c, d*) плоских образцов (*b, d*) и микроканальных заготовок (*a, c*) с покрытиями ZnO, изготовленными при использовании раствора **2**.

Кроме того, большая удельная площадь поверхности этих нанокристаллов определяет эффективный контакт покрытия с окружающей средой и его высокие фотокаталитические и бактерицидные свойства.

Известно (например, [39–43]), 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. На рис. 2 приведены спектры фотолюминесценции в видимой области спектра в полученных нами композиционных (*a*) и оксидных (*b*) покрытиях. В спектрах покрытий, содержащих Ag, наблюдается довольно интенсивная полоса люминесценции с максимумом ~ 600 nm. Видно, что интенсивность полосы и положение ее максимума существенно изменяются при варьировании длины волны возбуждающего излучения. Аналогичное явление наблюдалось ранее в [43] в Ag-содержащих пленках полиметилметакрилата.

На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции в ближней ИК области спектра плоских образцов и

микроканальных заготовок с покрытиями ZnO, изготовленными при использовании раствора **2** (таблица). Видно, что в спектрах наблюдается полоса люминесценции с максимумом $\lambda \sim 1270$ nm, характеристическая для синглетного кислорода [12–16]. Сопоставление спектров люминесценции, полученных для плоских образцов и микроканальных заготовок, показывает отсутствие какого-либо влияния формы изделия, на которое наносилось покрытие, на генерацию синглетного кислорода.

На рис. 4 представлены спектры фотолюминесценции микроканальных мембран с покрытиями ZnO и ZnO–MgO–Ag на поверхности воздушных каналов (кривые *1* и *2* соответственно). Сопоставление спектров показывает, что интенсивность фотолюминесценции в мембране с композиционным покрытием ZnO–MgO–Ag выше. Эти экспериментальные данные иллюстрируют роль добавок наночастиц Ag в усилении генерации ROS [42] материалов и увеличении их фотокаталитических [6,31] и бактерицидных свойств.

Для сравнения на этом же рисунке приведены спектр фотолюминесценции традиционного макроскопического порошка ZnO (кривая *3*) и спектр покрытия из фуллера C₆₀, приведенный в работе [43] 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 фуллера объясняется наличием в структуре спектра кооперативно-вибронных переходов комплекса молекулы O₂ с фуллереном, возникающих под воздействием фоновых колебаний решетки фуллера [43–48]. В спектре излучения с поверхности оксидов этого эффекта не наблюдается, хотя в спектре фоновых

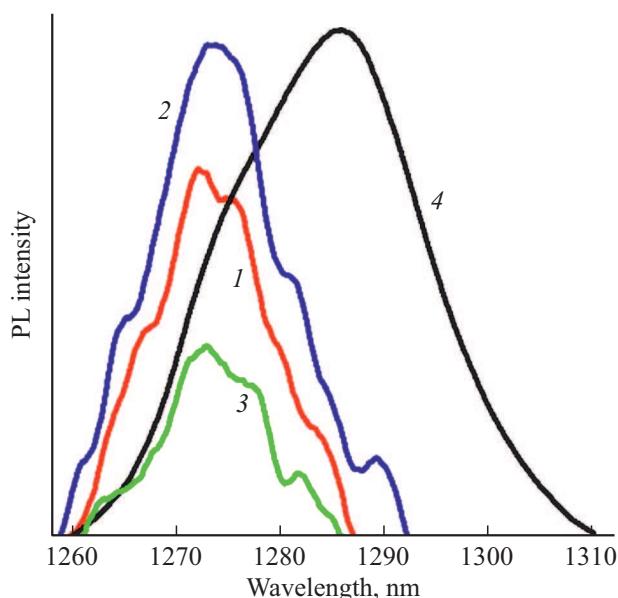


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции микроканальной заготовки с покрытиями ZnO и ZnO–MgO–Ag на поверхности воздушных каналов (кривые *1* и *2* соответственно), порошка оксида цинка (*3*) и покрытия из фуллера C₆₀ (*4*).

колебаний этого оксида присутствуют частоты в районе 100 и 150 cm^{-1} [49,50], которые всего в 2–3 раза выше соответствующих частот кристалла фуллерена (41 cm^{-1}) 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} [51], а в случае синтезированных нами покрытий на основе порошка ZnO только лишь поверхностная сорбция кислорода, что и определяет это различие. Кстати, в работе [17] отмечается практически одинаковое положение максимума профиля люминесценции синглетного кислорода с поверхности оксидов металлов ($\lambda_m \approx 1274 \text{ nm}$) для всех исследованных оксидов.

Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что мембрана с ZnO -нанопокрываем обеспечивает более интенсивную генерацию синглетного кислорода по сравнению с традиционным макроскопическим порошком оксида цинка. Это явление полностью согласуется с экспериментальными данными [12] о повышении антибактериальной активности оксида цинка при уменьшении размеров частиц материала.

Заключение

Нанокондитные покрытия ZnO-MgO-Ag сформированы на поверхности воздушных каналов прозрачных микроканальных мембран из кварцевого стекла. Для синтеза были использованы растворы, содержащие нитраты металлов и ПВП, что обеспечивало формирование прозрачных и однородных покрытий, содержащих наночастицы Ag . Экспериментально показана высокая эффективность генерации синглетного кислорода покрытиями и микроканальными мембранами под действием УФ излучения (370 nm) и фиолетового света (405 nm).

Финансирование работы

Работа была частично (Евстропьев С.К., Демидов В.В., Матросова А.С.) поддержана грантом Российского научного фонда № 19-19-00596.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wang L., Hu C., Shao L. // *Int. J. Nanomed.* 2017. V. 2. P. 1227.
- [2] Vatansever F., de Melo W.C.M.A., Avci P., Vecchio D., Sadasivam M., Gupta A., Chandran R., Karimi M., Parizotto N.A., Yin R., Tegos G.P., Hamblinn M.R. // *FEMS Microbiology Rev.* 2013. V. 37. N 6. P. 955.
- [3] Rai M., Ingle A.P., Gaikwad S., Gupta I., Gade A., de Silva S.S. // *J. Appl. Microbiol.* 2015. V. 120. P. 527.
- [4] Gaya U.I., Abdullah A.N. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2008. V. 9. P. 1.
- [5] Johar M.A., Afzal R.A., Alazba A.A., Manzoor U. // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015. V. 2015. Article ID 934587. 22 p. <http://doi.org/10.1155/2015/934587>.
- [6] Fageria P., Gangopadhyay S., Pande S. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 24962. doi 10.1039/c4ra03158j
- [7] Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiev K.S., Nikonov N.V., Kolobkova E.V. // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 14504–14510.
- [8] Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonov N.V., Evstropiev K.S. // *J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine*. 2017. V. 28. N 7. Article 102. doi 10.1007/s10856-017-5909-4
- [9] Thongrom B., Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Baltusatis J. // *Korean J. Chem. Eng.* 2014. V. 31. N 4. P. 587.
- [10] Cheng Z., Zhao S., Han L. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 6892.
- [11] Boltentkov I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2018. V. 367. P. 458.
- [12] Padmavathy N., Vijayaraghavan R. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. N 3. 035004. doi 10.1088/1468-6996/9/3/035004
- [13] Ravishankar T.N., Manjunatha K., Ramakrishnappa T., Nagaraju G., Kumar D., Sarakar S., Anandakumar B.S., Chandrappa G.T., Reddy V., Dupont J. // *Mater. Sci. in Semicond. Proc.* 2014. V. 26. P. 7.
- [14] Pyne S., Sahoo G.P., Bhui D.K., Bar H., Sarkar P., Samanta S., Maity A., Misra A. // *Spectrochim. Acta A: Molec. Biomolec. Spectr.* 2012. V. 93. P. 100.
- [15] Krasnovsky A.A. jr., Ambartzumian R.V. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 400. P. 531.
- [16] Toshihiro D., Yoshio N. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 4420–4424.
- [17] Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 4. С. 520; Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Burchinov A.N. // *Opt. Spectrosc.* 2016. V. 120. N 4. P. 520.
- [18] Santiago-Gonzalez B., Monguzzi A., Caputo M., Villa C., Prato M., Santambrogio C., Torrente Y., Meinardi F., Brovelli S. // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. Article number 5976.2017.
- [19] Киселев В.М., Евстропьев С.К., Стародубцев А.М. // *Опт. и спектр.* 2017. Т. 123. № 5. С. 798; Kiselev V.M., Evstropiev S.K., Starodubtsev A.M. // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 123. N 5. P. 809.
- [20] Багров И.В., Белоусова И.М., Киселев В.М., Кисляков И.М. // *Оптический журнал.* 2019. Т. 86. № 2. С. 3; Bagrov I.V., Belousova I.M., Kiselev V.M., Kislyakov I.M. // *J. Opt. Technology.* 2019. V. 68. N 2. P. 66.
- [21] Багров И.В., Белоусова И.М., Гренишин А.С., Киселев В.М., Кисляков И.М., Соснов Е.Н. // *Опт. и спектр.* 2012. Т. 112. № 6. С. 1009; Bagrov I.V., Belousova I.M., Grenishin A.S., Kiselev V.M., Kislyakov I.M., Sosnov E.N. // *Opt. Spectrosc.* 2012. V. 112. N 6. P. 935.
- [22] Chung Y.T., Ba-Abbad M.M., Mohammad A.W., Benamor A. // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. N 17. P. 7801.
- [23] Jhaveri J.H., Murthy Z.V.P. // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. N 55. P. 26803. doi 10.1080/19443994.2015.1120687
- [24] Wang H., Qiao X., Chen J., Wang X., Ding S. // *Mater. Chem. Phys.* 2005. V. 94. P. 449.
- [25] Jia K., Wang P., Yuan L., Zhou X., Chen W., Liu X. // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. P. 3522.

- [26] Kan C., Cai W., Li C., Zhang L. // J. Mater. Res. 2005. V. 20. N 4. P. 320.
- [27] Демидов В.В., Дукельский К.В., Шевандин В.С. // Оптический журнал. 2010. Т. 77. № 6. С. 51; Demidov V.V., Dukel'skii K.V., Shevand'in V.S. // J. Optical Technology. 2010. V. 77(6). P. 394.
- [28] Mack J., Bolton J.R. // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 1999. V. 128. P. 1.
- [29] Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Истомина О.В., Колобкова Е.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 124. № 4. С. 472; Volkova N.A., Evstropiev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 124. N 4. P. 489.
- [30] Bohren C.F., Huffman D.R. // Absorption and Scattering of Light by Small Particles / Ed. by Bohren C.F., Huffman D.R. NY.: Wiley, 1983. P. 373.
- [31] Zhang X.-F., Liu Z.-G., Shen W., Gurunathan S. // Int. J. Mol. Sci. 2016. V. 17. N 9. P. 1534. doi 10.3390/ijms17091534
- [32] He R., Qian X., Yin J., Zhu Z. // J. Mater. Chem. 2002. N 12. P. 3783. doi 10.1039/B205214H
- [33] Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. N 3. P. 668. doi 10.1021/jp026731y
- [34] Paramelle D., Sadavoy A., Gorelik S., Free P., Hobbey J., Fernig D.G. // Analyst. 2014. V. 139. P. 4855. doi 10.1039/C4AN00978A
- [35] Huang T., Xu X.-H.N. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 9867.
- [36] Talam S., Karumuri S.R., Gunnam N. // ISRN Nanotechnology. 2012. V. 2012. Art. ID 372505, 6 pages. doi 10.5402/2012/372505
- [37] Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A. // Chemical Engineer. and Proc.: Proc. Intensification. 2018. V. 134. P. 45. doi 10.1016/j.cer.2018.10.020
- [38] Шапорев А.С., Ванецев А.С., Кирюхин Д.П., Соколов М.Н., Бузник В.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 3. С. 374.
- [39] Zhang A., Zhang J., Fang Y. // J. Luminescence. 2008. V. 128. N 10. P. 1635.
- [40] Guidelli E.J., Baffa O., Clarke D.R. // Sci. Reports. 2015. V. 5. Art. nr 14004.
- [41] Basak D., Karan S., Mallik B. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 420. P. 115.
- [42] Wan C., Tai J., Zhang J., Guo Y., Zhu Q., Ling D., Gu F., Zhu C., Wang Y., Liu S., Wei F., Cai Q. // Cell Death and Disease. 2019. V. 10. Art. nr 392.
- [43] Kiselev V.M., Bagrov I.V. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 4. P. 543.
- [44] Nissen M.K., Wilson S.M., Thewalt M.L.W. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69 (16). P. 2423.
- [45] Минаев Б.Ф. // Успехи химии. 2007. Т. 76. N 11. С. 1059.
- [46] Wang J., Leng J., Yang H., Sha G., Zhang C. // Langmuir. 2013. V. 29. N 29. P. 9051–9056.
- [47] Minaev B. // Chem. and Chem. Technology. 2016. V. 10. N 4(s). P. 519.
- [48] Bregnhøj M., Westberg M., Minaev B.F., Ogilby P.R. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 1920.
- [49] Мельницук С.В., Соколов В.И., Суркова Т.П., Чернов В.М. // ФГТ. 1991. Т. 33. № 11. С. 3247.
- [50] Silambarasan M., Saravanan S., Soga T. // Int. J. ChemTech Res. 2014–2015. V. 7(3). P. 1644.
- [51] Assink R.A., Schirber J.E., Loy D.A., Morosin B., Carlson G.A. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. N 8. P. 2136.