

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-199-211

УДК 535.372: 539.196: 539.349

Синтез и исследование структуры и свойств фотокаталитических нанокompозитов системы $\text{Cu/ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$

Сергей Константинович Евстропьев¹, Андрей Александрович Шелеманов²✉,
Николай Валентинович Никоноров³, Анна Владимировна Караваева⁴,
Константин Владимирович Дукельский⁵, Григорий Сергеевич Полищук⁶,
Марианна Александровна Гаврилова⁷, Ксения Александровна Портнова⁸,
Игорь Викторович Багров⁹

^{1,5,6,9} Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация

^{1,7} Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация

^{1,2,3,8} Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

⁴ Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² Shelemanov@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-5854-9475>

³ nikonorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

⁴ anna.karavaeva@pharminnotech.com, <https://orcid.org/0000-0001-8231-6364>

⁵ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁶ g.polishchuk@optrotech.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>

⁷ amonrud@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6163-9316>

⁸ ksiu.san@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-3825-1291>

⁹ i.bagrov2@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-2174-6412>

Аннотация

Введение. В настоящее время разработка новых нанокompозитных материалов с улучшенными фотокаталитическими и антибактериальными свойствами представляет собой актуальную задачу для экологически чистых технологий очистки воды и воздуха. В работе приведены результаты исследования порошковых нанокompозитов $\text{ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ и $\text{Cu/ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$, полученных полимерно-солевым методом. **Метод.** Для синтеза нанокompозитов использовали растворы нитратов цинка и хрома с добавлением поливинилпирролидона в качестве растворимого органического полимера. Структура и морфология нанокompозитов исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, оптические и люминесцентные свойства — с использованием спектроскопических методов. **Основные результаты.** В результате термообработки при 550 °C получены дисперсные порошки нанокompозитов, состоящие из частиц размером несколько микрон, включающих гексагональные нанокристаллы оксида цинка со средним размером около 16 нм и кристаллы шпинели ZnCr_2O_4 . В спектре люминесценции композита $\text{Cu/ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ в видимой области наблюдаются полосы флуоресценции, характерные для кристаллов ZnCr_2O_4 и структурных дефектов кристаллов оксида цинка. Установлено, что интенсивность фотогенерации синглетного кислорода нанокompозитом $\text{Cu/ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ линейно зависит от плотности мощности возбуждающего излучения (длина волны 405 нм). Выявлена антибактериальная активность нанокompозита $\text{Cu/ZnO-ZnCr}_2\text{O}_4$ в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. **Обсуждение.** Полученные нанокompозитные порошки могут быть использованы в системах очистки и обеззараживания воды и воздуха.

Ключевые слова

фотокатализ, нанокompозит, ZnO, бактерия

Ссылка для цитирования: Евстропьев С.К., Шелеманов А.А., Никоноров Н.В., Караваева А.В., Дукельский К.В., Полищук Г.С., Гаврилова М.А., Портнова К.А., Багров И.В. Синтез и исследование структуры и свойств фотокаталитических нанокompозитов системы Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 2. С. 199–211. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-199-211

Synthesis and study of the structure and properties of photocatalytic nanocomposites of the Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ system

Sergey K. Evstropiev¹, Andrey A. Shelemanov²✉, Nikolay V. Nikonorov³, Anna V. Karavaeva⁴, Konstantin V. Dukelskii⁵, Grigori S. Polischuk⁶, Marianna A. Gavrilova⁷, Ksenia A. Portnova⁸, Igor V. Bagrov⁹

^{1,5,6,9} JSC S.I. Vavilov State Optical Institute (SOI), Saint Petersburg, 192171, Russian Federation

^{1,7} Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation

^{1,2,3,8} ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

⁴ Saint Petersburg Chemical-Pharmaceutical University, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation

¹ evstropiev@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>

² Shelemanov@mail.ru✉, <https://orcid.org/0000-0001-5854-9475>

³ nikonorov@oi.ifmo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>

⁴ anna.karavaeva@pharminnotech.com, <https://orcid.org/0000-0001-8231-6364>

⁵ kdukel@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>

⁶ g.polishchuk@optrotech.ru, <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>

⁷ amonrud@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6163-9316>

⁸ ksiu.san@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0004-3825-1291>

⁹ i.bagrov2@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0005-2174-6412>

Abstract

Currently, the development of new nanocomposite materials with improved photocatalytic and antibacterial properties is a topical task for environmentally friendly technologies for water and air purification. This paper presents the results of a study of ZnO-ZnCr₂O₄ and Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ powder nanocomposites obtained by the polymer-salt method. For the synthesis of nanocomposites, zinc and chromium nitrate solutions with the addition of polyvinylpyrrolidone as a soluble organic polymer were used. The structure and morphology of the nanocomposites were studied by XRD analysis and electron microscopy, optical and luminescent properties - using spectroscopic methods. As a result of heat treatment at 550 °C, dispersed powders of nanocomposites were obtained, consisting of particles several micrometers in size, including hexagonal ZnO nanocrystals with an average size about 16 nm and ZnCr₂O₄ spinel crystals. In the luminescence spectrum of the Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ composite in the visible region, fluorescence bands are observed characteristic of ZnCr₂O₄ crystals and structural defects of ZnO crystals. It was found that the intensity of singlet oxygen photogeneration by the Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ nanocomposite linearly depends on the power density of the exciting radiation (the wavelength is 405 nm). Antibacterial activity of the Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ nanocomposite against *Staphylococcus aureus* ATCC 209P bacteria was also revealed. The obtained nanocomposite powders can be used in water and air purification and disinfection systems.

Keywords

photocatalysis, nanocomposites, ZnO, bacteria

For citation: Evstropiev S.K., Shelemanov A.A., Nikonorov N.V., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Polischuk G.S., Gavrilova M.A., Portnova K.A., Bagrov I.V. Synthesis and study of the structure and properties of photocatalytic nanocomposites of the Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ system. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 199–211 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-199-211

Введение

Все более широкое использование фотокаталитических процессов в различных современных практических приложениях (солнечная энергетика, сенсорика, медицина, экология) определяет актуальность разработки и исследования свойств новых материалов [1–4]. Оксидные полупроводниковые материалы являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов и отличаются высокой стабильностью, химической устойчивостью и технологической простотой их получения [5].

Фотокаталитические процессы происходят на поверхности материалов, и их морфология и величина удельной поверхности оказывают сильное влияние на скорость фотокаталитической реакции [6–9]. Процессы

адсорбции органических соединений и микроорганизмов на поверхности материалов играют важную роль в фотокатализе и являются предметом интенсивных исследований [6, 10, 11].

Одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов являются материалы на основе оксида цинка (ZnO) [4, 6, 12, 13]. ZnO представляет собой широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 3,37 эВ при 300 К [12, 14], и для инициирования фотокаталитических процессов на поверхности ZnO обычно используется ультрафиолетовое (УФ) излучение [3, 15, 16].

Одними из эффективных фотокатализаторов являются композиционные материалы системы ZnO-ZnCr₂O₄ [17]. Нужно отметить, что кристаллы шпинели ZnCr₂O₄, так же, как и ZnO, проявляют высокие

фотокаталитические свойства [17–20]. Для расширения спектрального диапазона возбуждающего излучения, необходимого для фотокаталитической реакции, а также для повышения фотокаталитических и бактерицидных свойств материалов на основе ZnO, в их состав вводятся соединения серебра [10, 21, 22] или меди (Cu) [23, 24], а также используются добавки других полупроводниковых оксидов [16, 24, 25]. Введение в состав фотокаталитического материала соединений меди приводит к изменению его электронной структуры и обеспечивает возможность применения для возбуждения фотокатализатора излучения видимого спектрального диапазона [26].

Актуальной задачей является исследование структуры и свойств фотокаталитических и бактерицидных композитов системы Cu/ZnO-ZnCr₂O₄, а также оптимизация методов их формирования. Несмотря на наличие работ, посвященных фотокаталитическим свойствам подобных материалов [17–20, 25], остаются недостаточно изученными взаимосвязи между морфологическими особенностями, фазовым составом и эффективностью фотокаталитических и бактерицидных процессов. Кроме того, актуальной остается задача расширения спектрального диапазона возбуждающего излучения до видимого диапазона.

Для получения фотокаталитических композитов широко применяются низкотемпературные жидкостные методы синтеза: полимерный золь-гель метод [6, 16, 22, 24], осаждение из растворов [12], распылительный пиролиз [17, 27] и другие. Выбор метода синтеза и условия его проведения могут оказывать сильное влияние на структуру и фотокаталитические свойства материалов [3, 28].

Полимерно-солевой метод синтеза наноматериалов является технологически простым, экономичным и широко используется для получения различных наноматериалов [22, 29, 30]. В настоящей работе данный метод выбран для синтеза порошковых нанокompозитов, поскольку он обеспечивает высокую однородность распределения ионов металлов на молекулярном уровне за счет равномерного смешивания растворов солей металлов и растворимых органических полимеров. Такая особенность способствует получению материалов с контролируемым размером частиц, высокой удельной поверхностью и равномерным фазовым распределением, что является критически важным для оптимизации их фотокаталитических и бактерицидных свойств.

Цель работы — разработка методики синтеза Cu-содержащего порошкового нанокompозита системы ZnO-ZnCr₂O₄ и изучение его структуры, люминесцентных, адсорбционных и фотокаталитических свойств.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов нанокompозита были использованы два водных раствора: нитратов цинка и хрома, органического полимера поливинилпирролидона (ПВП) в пропанол-2. ПВП широко используется в жидкостных методах формирования различных наночастиц, в том числе ZnO [6, 16] и ZnCr₂O₄ [31]. После смешения двух растворов в заданных объемах полученные композиционные растворы подвергались сушке при 70 °С. Химические составы композиционных растворов, из которых были получены образец 1 и образец 2, приведены в табл. 1.

Полученные в результате сушки полимерно-солевые гели подвергали термообработке на воздухе в электрической лабораторной печи LH 30/12 (Nabertherm, Германия) при температуре 550 °С. В процессе термообработки происходило полное разложение солей металлов и органического полимера, удаление газообразных продуктов [30].

Изучение кристаллической структуры синтезированных нанокompозитов ZnO-ZnCr₂O₄ и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ выполнено методом рентгенофазового анализа, используя дифрактометр Rigaku Ultima IV (Rigaku Corporation, Япония). Средний размер *d* кристаллов ZnO был рассчитан по формуле Шеррера [32] на основании полученных дифрактограмм.

Морфология и химический состав порошковых образцов нанокompозитов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа на микроскопе TESCAN VEGA3 (TESCAN, Чехия), оснащенного приставкой рентгеноспектрального микроанализа Oxford INCA x-act (Oxford Instruments Analytical, Великобритания). При проведении исследований аналитического химического состава материала измерения выполнялись в трех различных точках каждого образца. В каждой точке проводилось не менее трех повторных измерений для повышения точности и надежности полученных данных. Результаты измерений усреднялись для каждой точки, после чего рассчитывалось среднее значение по всему образцу. Такой подход позволяет минимизировать влияние локальных неоднородностей материала и повысить достоверность результатов анализа.

Измерение спектров фотолюминесценции синтезированных композитов в спектральном диапазоне 230–650 нм выполнено на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS50B (PerkinElmer, Inc., США). Спектры люминесценции в ближней ИК области спектра были измерены с использованием спектрометра SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Беларусь) при возбуждении излучением

Таблица 1. Химический состав исходного раствора

Table 1. Chemical composition of the initial solution

Образец	Химический состав раствора, масс. %					
	H ₂ O	Пропанол-2	ПВП	Zn(NO ₃) ₂	Cr(NO ₃) ₃	CuSO ₄
1	53,48	40,70	2,58	2,75	0,46	0,03
2	53,51	40,70	2,58	2,75	0,46	—

светодиода HPR40E (Huey Jann Electronic, Китай) с максимальной длиной волны равной 405 нм.

Для исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств полученных композитов использовались водные растворы органического диазокрасителя Chicago Sky Blue (CSB) (Sigma Aldrich, США). Выбор этого красителя обусловлен его хорошо изученной химической структурой, стабильностью в водных растворах и выраженной окраской, что позволяет легко отслеживать изменения его концентрации с помощью спектрофотометрических методов. Кроме того, CSB ранее использовался в качестве модельного органического загрязнителя в ряде работ [6, 10, 16, 24], что обеспечивает возможность сопоставления полученных результатов с данными исследований и позволяет более объективно оценить эффективность фотокаталитической активности исследуемых композитов.

Молекулы CSB, находящиеся в водных растворах, интенсивно поглощают свет в красной области спектра с максимумом полосы поглощения при длине волны равной 611 нм. Измерения поглощения растворов на этой длине волны позволяли определять концентрацию красителя в растворах в процессе исследования адсорбционных и фотокаталитических свойств композитов. При проведении этих экспериментов навеска композита массой 0,02 г помещалась в 6 мл водного раствора красителя, находящегося в кювете из кварцевого стекла.

При исследованиях адсорбционных и фотокаталитических свойств композита проводились периодические измерения спектров поглощения растворов с целью определения изменения концентрации красителя CSB.

Адсорбционные свойства определялись как способность материала удерживать молекулы красителя на своей поверхности. Для их оценки проводились эксперименты в темноте, что исключало влияние фотокаталитических процессов. Навеска композита помещалась в раствор красителя, изменения концентрации красителя во времени фиксировались с помощью абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Экрос, Россия). Концентрация рассчитывалась на основе оптической плотности раствора при максимуме поглощения ($\lambda_{\text{max}} = 611$ нм). Снижение концентрации в этих условиях отражало исключительно вклад адсорбционного процесса.

Фотокаталитические свойства характеризовались способностью композита инициировать разложение красителя под воздействием УФ излучения. Для оценки этих свойств использовалась ртутная лампа ДРТ-230 (НИИИС имени А.Н. Лодыгина, Россия) $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм. В ходе эксперимента водный раствор красителя с композитом подвергалась УФ облучению, изменения концентрации красителя также фиксировались на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Экрос, Россия). Проведено исследование фотокаталитических свойств композитов под воздействием излучения на границе мягкого УФ-А и видимого диапазонов. Источником был выбран светодиод HP-3003 (Litlight, Китай) с $\lambda = 390\text{--}400$ нм.

Для оценки антибактериальной активности полученных композитов применен метод, подробно описанный в работе [8]. В качестве тест-организма использовалась бактерия *Staphylococcus aureus* ATCC 209P,

выбранная в связи с ее клинической значимостью как одного из наиболее распространенных возбудителей инфекций, а также высокой устойчивостью к неблагоприятным условиям окружающей среды и антибиотикам [8].

Антибактериальная активность композитов оценивалась путем измерения диаметра зоны ингибирования роста бактерий — участка вокруг образца композита, свободного от бактериальной колонии. Для повышения точности измерений диаметр зоны ингибирования определялся в двух взаимно перпендикулярных направлениях, после чего рассчитывалось среднее значение для каждого образца.

В эксперименте использовались по три образца порошковых нанокompозитов систем ZnO-ZnCr₂O₄ и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄. Для каждого образца проводились три независимых измерения (итого 9 на каждый из порошковых нанокompозитов). Затем результаты усреднялись, чтобы получить итоговую оценку антибактериальной активности.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных композитов, на которых хорошо видны интенсивные пики гексагональных кристаллов ZnO и кубических кристаллов шпинели ZnCr₂O₄. Положение пиков кристаллов ZnO на дифрактограмме соответствуют стандартным значениям 2θ для кристаллов ZnO (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) карточка № 01-074-9939).

На приведенной дифрактограмме (рис. 1) нанокompозита Cu/Zn-ZnCr₂O₄ отсутствуют дифракционные пики, соответствующие соединениям меди. Это может быть связано с тем, что ионы Cu²⁺ (0,057 нм) имеют меньший ионный радиус по сравнению с ионами Zn²⁺ (0,072 нм) и Cr³⁺ (0,064 нм) [33], что позволяет им замещать ионы цинка в кристаллической решетке ZnO. Такое замещение приводит к формированию нанокompозитов на основе ZnO без образования отдельной фазы Cu.

В табл. 2 приведены данные сопоставления положения некоторых пиков ZnO на дифрактограммах, приведенных на рис. 1, со стандартными значениями (карточка JCPDS № 01-074-9939), параметры элементарной ячейки кристаллов (a , c) и объем элементарной ячейки (V). Из табл. 2, видно, что введение Cu в состав композита приводит к небольшому сдвигу положения пиков ZnO в сторону больших значений 2θ , относительно их положения на дифрактограмме нанокompозита ZnO-ZnCr₂O₄. Это связано со сжатием элементарной ячейки кристаллов ZnO при замещении ионов Zn²⁺ меньшими по размеру ионами Cu²⁺.

В табл. 3 приведены данные сопоставления положения пиков ZnCr₂O₄ на дифрактограммах (рис. 1), со стандартными значениями (карточка JCPDS № 01-075-4058) и параметры элементарной ячейки кристаллов.

Из данных табл. 2 видно, что на рентгенограмме нанокompозита Cu/Zn-ZnCr₂O₄ наблюдается сдвиг пиков кристаллов ZnCr₂O₄ в сторону больших значе-

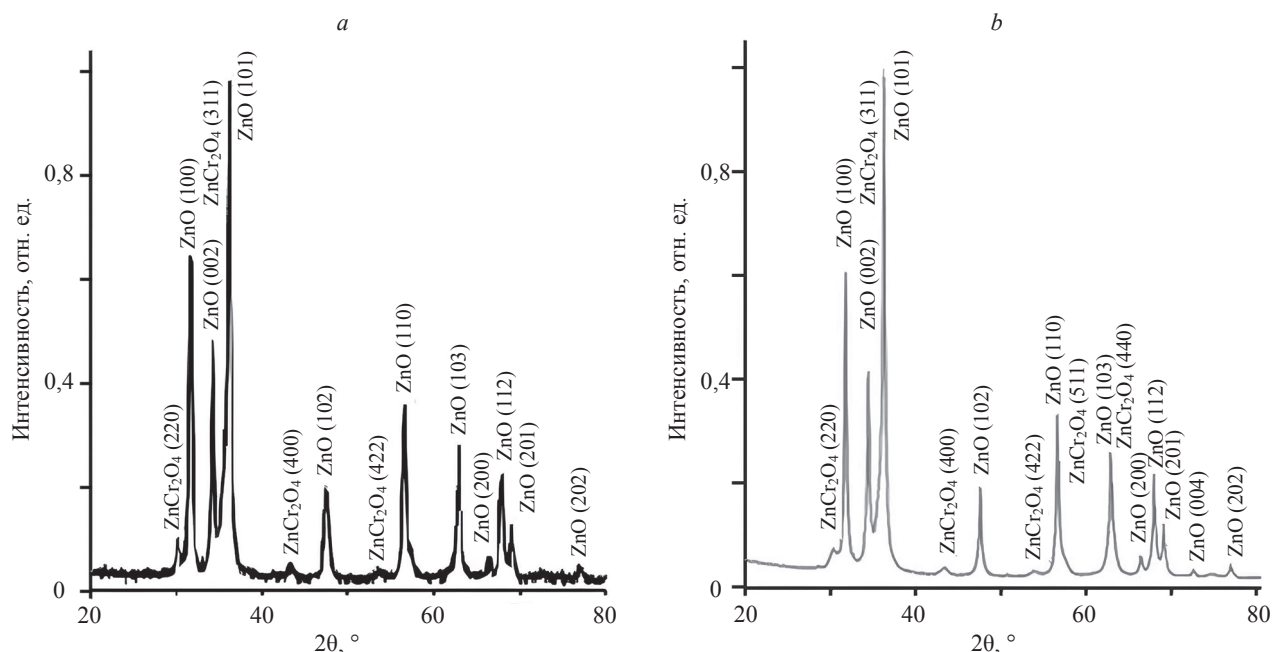
Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозитов Cu/Zn-ZnCr₂O₄ (a) и Zn-ZnCr₂O₄ (b)Fig. 1. XRD patterns of Cu/Zn-ZnCr₂O₄ (a) and Zn-ZnCr₂O₄ (b) nanocomposites

Таблица 2. Сопоставление положения пиков ZnO на дифрактограммах (рис. 1) со стандартными значениями (карточка JCPDS № 01-074-9939) и параметрами элементарной ячейки кристаллов

Table 2. Comparison of the positions of ZnO peaks in the diffraction patterns shown in Fig. 1 with standard values (JCPDS card No. 01-074-9939) and parameters of the unit cell of crystals

Плоскость (hkl)	Положение пиков на дифрактограмме 2θ, град		
	карточка № 01-074-9939	Cu/Zn-ZnCr ₂ O ₄	Zn-ZnCr ₂ O ₄
(100)	31,77	31,77	31,70
(002)	34,43	34,45	34,40
(101)	36,26	36,26	36,20
(102)	47,55	47,55	47,45
(110)	56,60	56,60	56,55
(103)	62,87	62,85	62,80
Параметры элементарной ячейки	$a = 0,3249$ нм; $c = 0,5205$ нм; $V = 0,0476$ нм ³	$a = 0,3245$ нм; $c = 0,5200$ нм; $V = 0,0474$ нм ³	$a = 0,3251$ нм; $c = 0,5208$ нм; $V = 0,0477$ нм ³

Таблица 3. Сопоставление положения пиков ZnCr₂O₄, приведенных на рис. 1 дифрактограммах, со стандартными значениями (карточка JCPDS № 01-075-4058) и параметрами элементарной ячейки кристалловTable 3. Comparison of the positions of ZnCr₂O₄ peaks in the diffraction patterns shown in Fig. 1 with standard values (JCPDS card No. 01-075-4058) and parameters of the unit cell of crystals

Плоскость (hkl)	Положение пиков на дифрактограмме 2θ, град		
	карточка № 01-075-4058	Cu/Zn-ZnCr ₂ O ₄	Zn-ZnCr ₂ O ₄
(220)	30,13	30,35	30,29
(400)	43,13	43,30	43,36
(422)	53,50	53,92	53,81
Параметры элементарной ячейки	$a = 0,8383$ нм; $V = 0,5892$ нм ³	$a = 0,8372$ нм; $V = 0,5868$ нм ³	$a = 0,8340$ нм; $V = 0,5802$ нм ³

ний 2 θ , что свидетельствует о сжатии элементарной ячейки кристаллов. Видно также, что несколько меньшие, по сравнению со стандартными (карточка JCPDS № 01-075-4058) значениями, величины объема элементарной ячейки кристаллов ZnCr₂O₄ наблюдаются в обоих синтезированных композитах.

Расчеты, проведенные по формуле Шеррера, показали, что размер кристаллов ZnO в композитах составляет 13–17 нм. Такие небольшие размеры кристаллов определяют развитую поверхность материала и возможность эффективного контакта частиц материала с окружающей средой.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки синтезированных композитов. Видно, что оба композита состоят из агрегатов микронного размера неправильной формы и частиц, имеющих субмикронные размеры. Высокая дисперсность материала на основании данных о размере кристаллов обеспечивает эффективный контакт частиц композита с окружающей средой, что является важным для фотокаталитической и антибактериальной активностей материала, повышая их на несколько порядков [6, 11, 34].

В табл. 4 приведен аналитический элементный состав ионов металлов в композитах системы ZnO-

ZnCr₂O₄ по данным энергодисперсионного анализа. Полученные значения свидетельствуют о полном соответствии номинального (расчетного) и аналитического химического состава полученных материалов.

На рис. 3 показаны спектры фотолюминесценции композита ZnO-ZnCr₂O₄ при его возбуждении излучением УФ диапазона. В спектрах наблюдаются многочисленные полосы излучения, преимущественно расположенные в синей части видимой области спектра. На основании результатов работ [35–38], наблюдаемые в спектрах полосы люминесценции в основном связаны с люминесценцией структурных дефектов кристаллов ZnO (межрешеточные ионы цинка, кислородные вакансии). Например, заметная в спектрах полоса с максимумом при 490 нм определяется эмиссией кислородных вакансий V_O [35, 36]. Относительно слабая по интенсивности полоса зеленой люминесценции (λ_{max} около 530 нм), наблюдавшаяся в [14, 37] в спектрах люминесценции нанокристаллов ZnO, связана с эмиссией вакансий цинка в структуре материалов [36, 37]. На основании экспериментальных данных, приведенных в [14], можно предположить, что эти дефектные центры расположены на поверхности нанокристаллов ZnO.

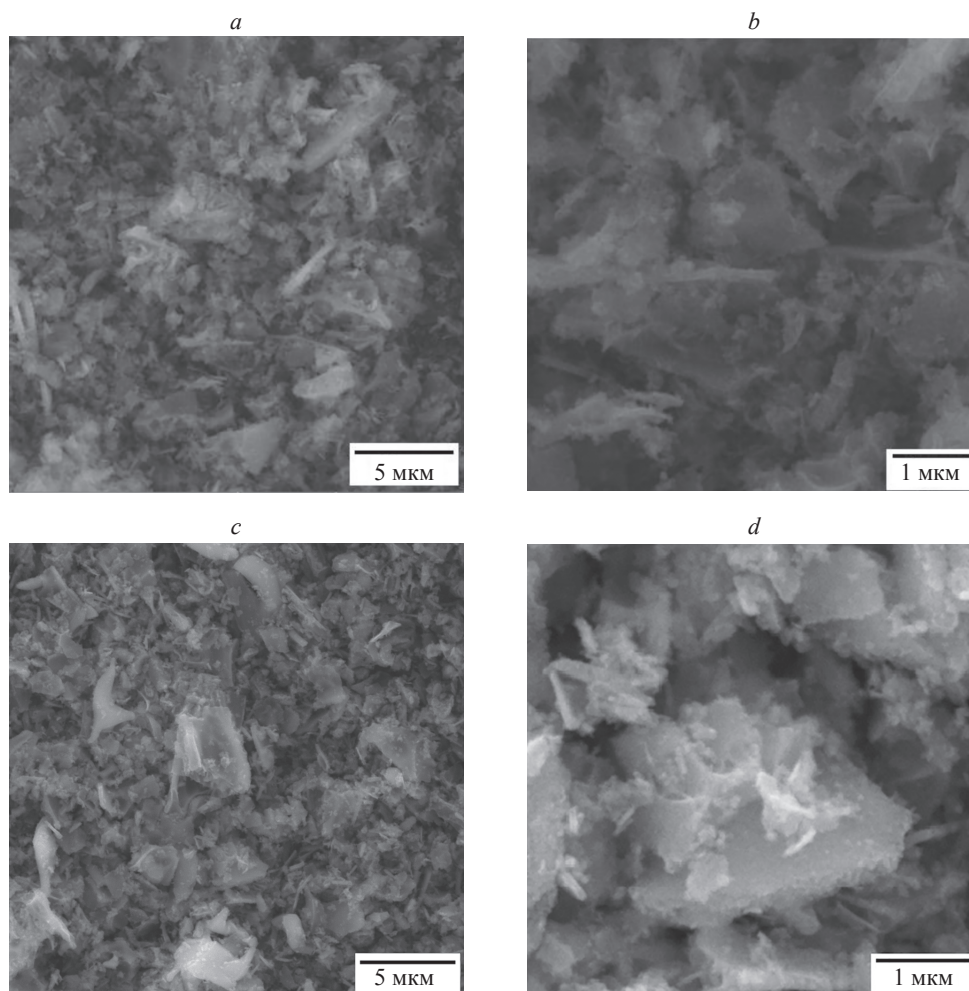


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки при различных увеличениях композитов ZnO-ZnCr₂O₄ (a, b) и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ (c, d)

Fig. 2. SEM images at different magnifications of ZnO-ZnCr₂O₄ (a, b) and Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ (c, d) composites

Таблица 4. Аналитический элементный состав ионов металлов в композитах

Table 4. Analytical elemental composition of metal ions in composites

Элементный состав	Композиты				
	ZnO-ZnCr ₂ O ₄		Cu/ZnO-ZnCr ₂ O ₄		
Элемент	Zn	Cr	Zn	Cr	Cu
Содержание, %	86,62	13,15	86,34	12,47	1,19
Среднеквадратичное отклонение, %	0,23	0,23	0,21	0,18	0,03

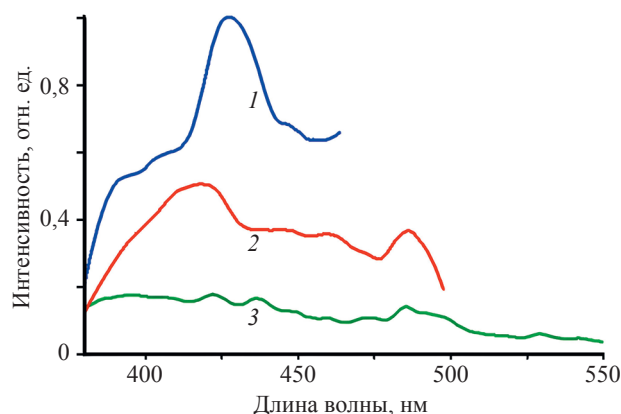


Рис. 3. Спектры люминесценции композита системы ZnO-ZnCr₂O₄. Длина волны возбуждения люминесценции: 230 нм (кривая 1); 280 нм (кривая 2); 380 нм (кривая 3)

Fig. 3. Luminescence spectra of the ZnO-ZnCr₂O₄ system composite. Luminescence excitation wavelength: 230 nm (curve 1); 280 nm (curve 2); 380 nm (curve 3)

Полосы люминесценции в синей части спектра с максимумами на 420 и 440 нм могут быть связаны по данным [38] с присутствием в структуре ZnO различных структурных дефектов междоузельных ионов цинка Zn_i, вакансий цинка и кислорода. Кроме того, нанокристаллы ZnCr₂O₄ демонстрируют интенсивную синюю ($\lambda_{\text{max}} = 410$ нм) люминесценцию под действием коротковолнового УФ излучения ($\lambda = 260$ нм) [39].

Таким образом, данные спектров люминесценции свидетельствуют о присутствии в структуре синтезированного композита различных структурных дефектов. Следует отметить, что по данным работы [13] присутствие таких дефектов оказывает заметное влияние на фотокаталитическую активность материалов.

На рис. 4, а приведен спектр люминесценции композита ZnO-ZnCr₂O₄ под действием излучения с длиной волны $\lambda = 405$ нм. В спектре наблюдается полоса люминесценции, характерная для синглетного кислорода (электронный переход $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g$ [40]). Отметим, что генерация химически активного синглетного кислорода наблюдается под действием синего света ($\lambda = 405$ нм), энергия квантов которого (3,06 эВ) меньше значений ширины запрещенной зоны кристаллов ZnO и ZnCr₂O₄, входящих в структуру композита (3,37 эВ [12, 14] и 2,90–3,35 эВ [18, 41, 42] соответственно). Относительная интенсивность пика на рис. 4, а рассчитывалась на основе значения максимума интенсивности люминесценции на длине 1270 нм при возбуждении излучением с плотностью мощности 1700 мВт/см².

Увеличение плотности мощности возбуждающего излучения существенно повышает интенсивность люминесценции синглетного кислорода (рис. 4, б), что согласуется с результатами, полученными в работе [43]. Зависимость интенсивности люминесценции от плотности мощности излучения в диапазоне 1000–1700 мВт/см² носит линейный характер, что указывает на отсутствие насыщения процессов генерации

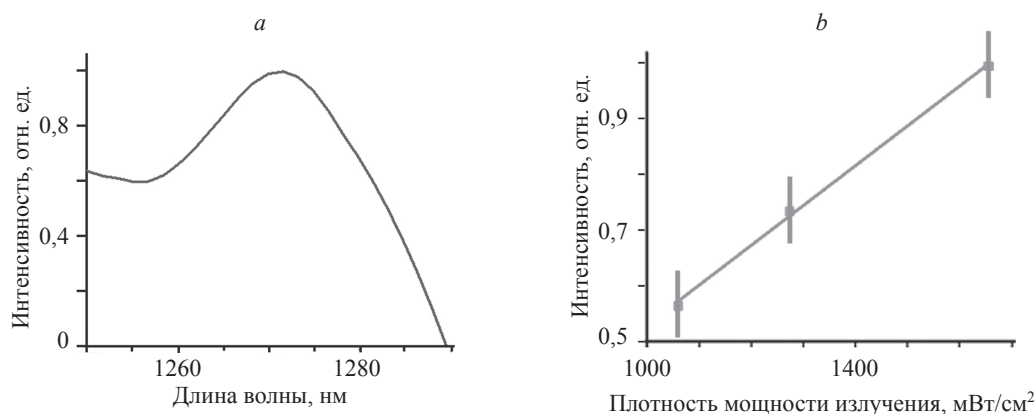


Рис. 4. Спектр люминесценции композита ZnO-ZnCr₂O₄ в ближней инфракрасной области спектра. Длина волны возбуждения 405 нм (а). Зависимость интенсивности люминесценции ($\lambda = 1270$ нм) синглетного кислорода от плотности мощности возбуждающего излучения (б)

Fig. 4. Luminescence spectrum of the ZnO-ZnCr₂O₄ composite in the near infrared region of the spectrum. Excitation wavelength is 405 nm (a). Dependence of the luminescence intensity ($\lambda = 1270$ nm) of singlet oxygen on the power density of the exciting radiation (b)

синглетного кислорода в данном интервале параметров облучения.

Интенсивность люминесценции синглетного кислорода на длине волны 1270 нм напрямую связана с его концентрацией [44]. Таким образом, увеличение интенсивности люминесценции свидетельствует о росте концентрации синглетного кислорода, а значит, о повышении скорости его генерации фотокатализатором. Полученные результаты демонстрируют, что синтезированный композит ZnO-ZnCr₂O₄ генерирует синглетный кислород под воздействием видимого излучения с длиной волны $\lambda = 405$ нм, а увеличение плотности мощности возбуждающего излучения видимого спектрального диапазона позволяет повышать скорость его генерации.

На рис. 5, а приведены кинетические зависимости адсорбции красителя CSB на поверхности композита ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 1) и фотокаталитического раз-

ложения красителя под действием УФ излучения (кривая 2). Расчет относительной концентрации рассчитывался как отношение оптических плотностей растворов на длине волны 611 нм. Видно, что при адсорбции за 30 мин из раствора на композите осаждается около 20 % молекул красителя.

Для описания кинетики адсорбции органических красителей на поверхности оксидных материалов часто применяют кинетическую модель первого порядка, в которой скорость процесса адсорбции описывается уравнением [10, 24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_f(q_e - q_t), \quad (1)$$

где q_t — масса красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t ; q_e — равновесная адсорбционная емкость сорбента; k_f — константа ско-

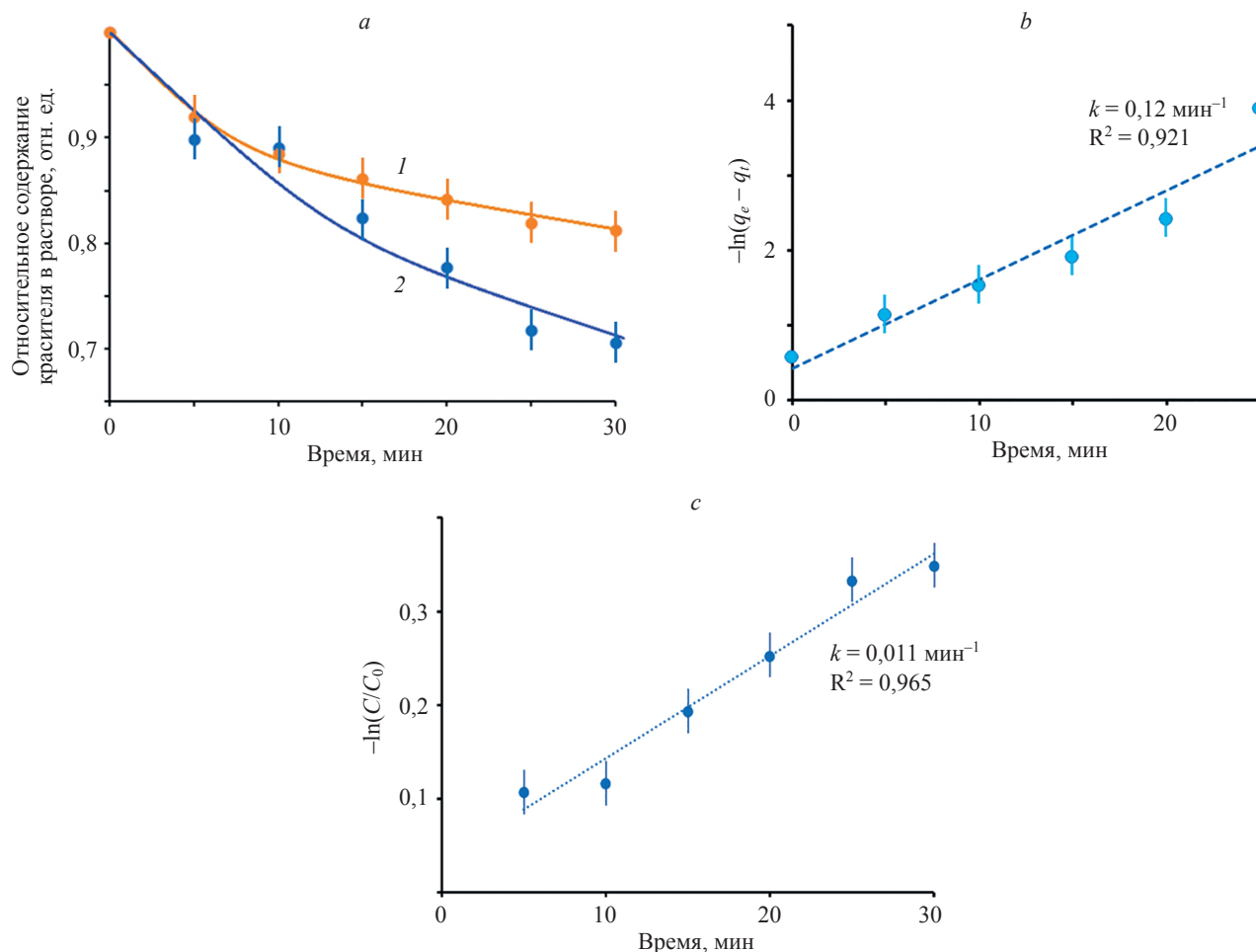


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции красителя CSB на поверхности композита ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 1) и фотокаталитического разложения красителя в присутствии композита под действием ультрафиолетового излучения (кривая 2) (а). Зависимости, рассчитанные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя на поверхности композита $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (b) и по фотокаталитическому разложению красителя в растворе в присутствии композита $-\ln(C/C_0) = f(t)$ (c)

Fig. 5. Kinetic dependences of CSB dye adsorption on the surface of ZnO-ZnCr₂O₄ composite (curve 1) and photocatalytic decomposition of the dye in the presence of the composite under the action of UV radiation (curve 2) (a).

Dependence $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$ calculated on the basis of experimental data on dye adsorption on the surface of the composite (b).

Dependence $-\ln(C/C_0) = f(t)$ calculated on the basis of experimental data on photocatalytic decomposition of the dye in solution in the presence of the composite (c)

рости адсорбции; t — продолжительность процесса адсорбции.

Зависимость $-\ln(q_e - q_t) = f(t)$, рассчитанная на основании экспериментальных данных, приведена на рис. 5, *b*. Полученные в настоящей работе экспериментальные данные по кинетике адсорбции удовлетворительно описываются линейной зависимостью (1) с коэффициентом детерминации R^2 более 0,9. Можно отметить, что данный результат соответствует полученным ранее результатам [6, 10, 24] по исследованию кинетики адсорбции красителя CSB на поверхности наноматериалов на основе ZnO.

Процесс фотокаталитического разложения красителя протекает существенно быстрее процесса адсорбции (рис. 5, *a*). Это может быть связано с тем, что в процессе катализа разложению подвергаются не только молекулы CSB, адсорбированные на поверхности композита, но и находящиеся в растворе [10, 24].

Модель Лангмюра–Хиншельвуда [10, 24, 45] применяется для описания кинетики фотокаталитического разложения органических красителей в растворах. В рамках этой модели кинетика их разложения в разбавленных растворах (концентрация $C \ll 10^{-3}$ М) соответствует уравнению псевдо-первого порядка:

$$-\ln(C/C_0) = kt, \quad (2)$$

где C и C_0 — текущая и начальная концентрации красителя в растворе; t — время; k — константа скорости фотокаталитического разложения красителя псевдо-первого порядка. На рис. 5, *c* приведена зависимость $-\ln(C/C_0) = f(t)$, рассчитанная на основании экспериментальных данных (кривая 1, рис. 5, *a*). Видно, что приведенная зависимость носит линейный характер и хорошо (R^2 более 0,9) описывается уравнением (2).

На рис. 6 приведены кинетические зависимости фотолиза CSB в растворе, происходящего под воздействием излучения без катализатора, а также его фотокаталитического разложения в присутствии композитов ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 2) и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 3) при облучении светодиодом HP-3003 (Litlight, Китай) с длиной волны в интервале 390–400 нм. Выбор спектрального состава излучения диода обусловлен тем, что он соответствует границе УФ-А и видимого диапазона, что позволяет оценить скорость фотокаталитической реакции под воздействием мягкого УФ и видимого света.

Из представленных данных (рис. 6) видно, что скорость фотолиза красителя более чем в два раза ниже, чем скорость его фотокаталитического разложения в присутствии нанокompозита Cu/ZnO-ZnCr₂O₄. Это подтверждает, что каталитическая активность композитов способствует ускоренной деградации CSB под воздействием излучения мягкого УФ-А излучения и видимого света.

Исследования антибактериальной активности нанокompозита показали, что он обладает высокими бактерицидными свойствами в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. На рис. 7 приведена фотография чашки Петри, содержащей агар и бактерии,

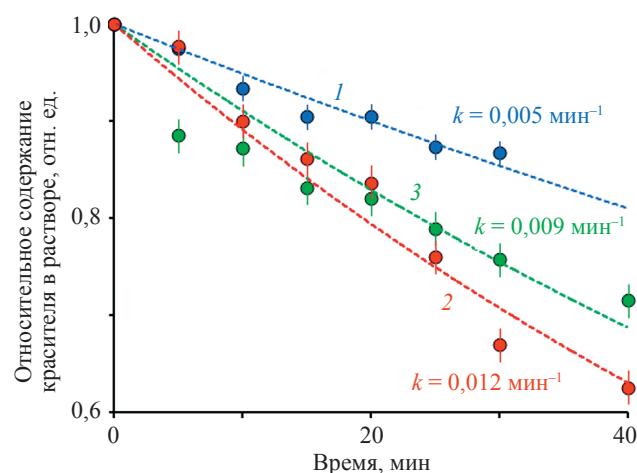


Рис. 6. Кинетические зависимости фотолиза красителя в растворе под действием излучения (кривая 1) и фотокаталитического разложения красителя в растворе в присутствии композитов ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 2) и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ (кривая 3). Длина волны излучения 395 нм

Fig. 6. Kinetic dependences of dye photolysis in solution under the action of radiation (curve 1) and photocatalytic decomposition of the dye in solution in the presence of ZnO-ZnCr₂O₄ (curve 2) and Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ (curve 3) composites. Radiation wavelength 395 nm

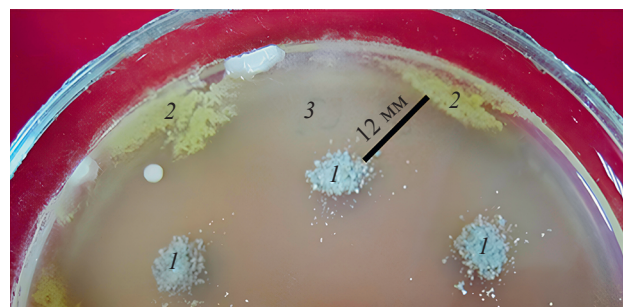


Рис. 7. Антибактериальная активность нанокompозита ZnO-ZnCr₂O₄.

1 — порошкообразные образцы нанокompозита; 2 — агар с бактериями *Staphylococcus aureus* ATCC 209P; 3 — зона, свободная от бактерий

Fig. 7. Antibacterial activity of ZnO-ZnCr₂O₄ nanocomposite.

1 — powdered nanocomposite samples; 2 — agar with bacteria *Staphylococcus aureus* ATCC 209P; 3 — bacteria-free zone

в которой размещены три порошкообразных образца нанокompозита. Величина зоны свободной от бактерий, окружающей каждый образец, превосходит 12 мм. Приведенный результат (рис. 7) свидетельствует об антибактериальной активности композита.

Закключение

Синтезированные полимерно-солевым методом композиты ZnO-ZnCr₂O₄ и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ состоят из дисперсных частиц микронного размера. Эти частицы сформированы из гексагональных нанокристаллов ZnO со средним размером около 16 нм и нанокристаллов

шпинели ZnCr₂O₄. Кристаллическая решетка ZnCr₂O₄ в композите Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ деформирована из-за внедрения в нее ионов меди. Данные исследования фотолуминесценции в видимой части спектра свидетельствуют о присутствии в структуре нанокристаллов ZnO и ZnCr₂O₄ различных дефектов (кислородные вакансии, междоузельные ионы цинка и др.).

Полученный нанокompозит демонстрирует способность к генерации синглетного кислорода под действием излучения видимого диапазона (длина волны равна 405 нм), при этом энергия фотона меньше значений ширины запрещенной зоны кристаллов ZnO и ZnCr₂O₄, входящих в структуру композита.

Скорость фотокаталитического разложения диазокрасителя Chicago Sky Blue (CSB) в присутствии композита ZnO-ZnCr₂O₄ в водном растворе под воздействием ультрафиолетового излучения выше скорости адсорбции CSB на этом композите. Что свидетельствует о наличии фотокаталитических свойств нанокompозита ZnO-ZnCr₂O₄.

Нанокompозиты ZnO-ZnCr₂O₄ и Cu/ZnO-ZnCr₂O₄ демонстрируют фотокаталитическую активность при разложении органического диазокрасителя CSB в водных растворах. Скорость фотокаталитического разложения этого красителя под воздействием излучения с диапазоном длин волн 390–400 нм описывается кинетическим уравнением псевдо-первого порядка ($k = 0,009 \text{ мин}^{-1}$ и $k = 0,012 \text{ мин}^{-1}$) и в два раза превышает скорость фотолиза CSB в отсутствии навески композита в аналогичных условиях ($k = 0,005 \text{ мин}^{-1}$).

Изучение бактерицидных свойств нанокompозита ZnO-ZnCr₂O₄ методом дисковой диффузии показало, что он обладает антибактериальной активностью в отношении бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P. Размер ингибированной зоны составил более 12 мм.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности применения разработанных нанокompозитов в фотокаталитических системах очистки воды и воздуха.

Литература

1. Хомутинникова Л.Л., Мешковский И.К., Евстропьев С.К., Литвинов М.Ю., Быков Е.П., Плясов С.А. Методика оптического детектирования метана волоконно-оптическим сенсором при применении фотокаталитического нанокompозита ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. № 3. С. 427–432. <https://doi.org/10.21883/os.2023.03.55395.4525-23>
2. Gaya U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2008. V. 9. N 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
3. Uribe-López M.C., Hidalgo-López M.C., López-González R., Frías-Márquez D.M., Núñez-Nogueira G., Hernández-Castillo D., Álvarez-Lemus M.A. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2021. V. 404. P. 112866. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
4. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 81. Part 1. P. 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
5. Gusain R., Gupta K., Joshi P., Khatri O.P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review // Advances in Colloid and Interface Science. 2019. V. 272. P. 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
6. Gavrilova M., Gavrilova D., Evstropiev S., Shelemanov A., Bagrov I. Porous ceramic ZnO nanopowders: features of photoluminescence, adsorption and photocatalytic properties // Ceramics. 2023. V. 6. N 3. P. 1667–1681. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030103>
7. Li R., Zhang L., Wang P. Rational design of nanomaterials for water treatment // Nanoscale. 2015. V. 7. N 41. P. 17167–17194. <https://doi.org/10.1039/C5NR04870B>
8. Raghupathi K.R., Koodali R.T., Manna A.C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles // Langmuir. 2011. V. 27. N 7. P. 4020–4028. <https://doi.org/10.1021/la104825u>
9. Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 727. P. 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
10. Saratovskii A.S., Bulyga D.V., Evstrop'ev S.K., Antropova T.V. Adsorption and photocatalytic activity of the porous glass–ZnO–Ag

References

1. Khomutinnikova L.L., Meshkovskii I.K., Evstropiev S.K., Litvinov M.Y., Bykov E.P., Plyastov S.A. Method of methane detection by a fiber-optic sensor using a photocatalytic nanocomposite ZnO-SnO₂-Fe₂O₃. *Optics and Spectroscopy*, 2023, vol. 131, no. 3, pp. 399–404. (in Russian). <https://doi.org/10.61011/EOS.2023.03.56193.4525-23>
2. Gaya U.I., Abdullah A.H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, vol. 9, no. 1, pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>
3. Uribe-López M.C., Hidalgo-López M.C., López-González R., Frías-Márquez D.M., Núñez-Nogueira G., Hernández-Castillo D., Álvarez-Lemus M.A. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles and the role of the synthesis method on their physical and chemical properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, vol. 404, pp. 112866. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112866>
4. Ong C.B., Ng L.Y., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, vol. 81, part 1, pp. 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>
5. Gusain R., Gupta K., Joshi P., Khatri O.P. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, vol. 272, pp. 102009. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.102009>
6. Gavrilova M., Gavrilova D., Evstropiev S., Shelemanov A., Bagrov I. Porous ceramic ZnO nanopowders: features of photoluminescence, adsorption and photocatalytic properties. *Ceramics*, 2023, vol. 6, no. 3, pp. 1667–1681. <https://doi.org/10.3390/ceramics6030103>
7. Li R., Zhang L., Wang P. Rational design of nanomaterials for water treatment. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 41, pp. 17167–17194. <https://doi.org/10.1039/C5NR04870B>
8. Raghupathi K.R., Koodali R.T., Manna A.C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir*, 2011, vol. 27, no. 7, pp. 4020–4028. <https://doi.org/10.1021/la104825u>
9. Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 727, pp. 792–820. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.142>
10. Saratovskii A.S., Bulyga D.V., Evstrop'ev S.K., Antropova T.V. Adsorption and photocatalytic activity of the porous glass–ZnO–Ag

- composite and ZnO–Ag nanopowder // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. V. 48. N 1. P. 10–17. <https://doi.org/10.1134/S1087659622010126>
11. Wang T., Tian B., Han B., Ma D., Sun M., Hanif A., Xia D., Shang J. Recent advances on porous materials for synergetic adsorption and photocatalysis // *Energy & Environmental Materials*. 2022. V. 5. N 3. P. 711–730. <https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
 12. Rao L.S., Rao T.V., Naheed Sd., Rao P.V. Structural and optical properties of zinc magnesium oxide nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 203. P. 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.048>
 13. Bhatia S., Verma N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects // *Materials Research Bulletin*. 2017. V. 95. P. 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>
 14. Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge, p W., Wong G.K.L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties // *Applied Physics Letters*. 2000. V. 76. N 20. P. 2901–2903. <https://doi.org/10.1063/1.126511>
 15. Chen X., Wu Z., Liu D., Gao Z. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes // *Nanoscale Research Letters*. 2017. V. 12. N 1. P. 143. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
 16. Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Y., Maslennikov S.Y., Kolobkova E.V., Vasilyev V.N., Bagrov I.V. Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO–SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2019. V. 142. P. 107587. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107587>
 17. Mimouni R., Askri B., Larbi T., Amlouk M., Meftah A. Photocatalytic degradation and photo-generated hydrophilicity of Methylene Blue over ZnO/ZnCr₂O₄ nanocomposite under stimulated UV light irradiation // *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. V. 115. P. 107889. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107889>
 18. Mousavi Z., Soofivand F., Esmaili-Zare M., Salavati-Niasari M., Bagheri S. ZnCr₂O₄ nanoparticles: facile synthesis, characterization and photocatalytic properties // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 20071. <https://doi.org/10.1038/srep20071>
 19. Benrighi Y., Nasrallah N., Chaabane T., Sivasankar V., Darchen A., Baaloudj O. Photocatalytic performances of ZnCr₂O₄ nanoparticles for cephalosporins removal: Structural, optical and electrochemical properties // *Optical Materials*. 2021. V. 115. P. 111035. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111035>
 20. Peng C., Gao L. Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal route // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. V. 91. N 7. P. 2388–2390. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02417.x>
 21. Das S., Misra A.J., Rahman A.P.H., Das B., Jayabalan R., Tamhankar A.J., Mishra A., Lundborg C.S., Tripathy S.K. Ag@SnO₂@ZnO core-shell nanocomposites assisted solar-photocatalysis downregulates multidrug resistance in *Bacillus* sp.: a catalytic approach to impede antibiotic resistance // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2019. V. 259. P. 118065. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118065>
 22. Lu Y.H., Xu M., Xu L.X. Zhang C.L., Zhang Q.P., Xu X.N., Xu S., Ostrikov K. Enhanced ultraviolet photocatalytic activity of Ag/ZnO nanoparticles synthesized by modified polymer-network gel method // *Journal of Nanoparticle Research*. 2015. V. 17. N 9. P. 350. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3150-y>
 23. Lavin A., Sivasamy R., Mosquera E., Morel M.J. High proportion ZnO/CuO nanocomposites: Synthesis, structural and optical properties, and their photocatalytic behavior // *Surfaces and Interfaces*. 2019. V. 17. P. 100367. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.100367>
 24. Shelemanov A., Tincu A., Evstropiev S., Nikonorov N., Vasilyev V. Cu-doped porous ZnO–ZnAl₂O₄ nanocomposites synthesized by polymer-salt method for photocatalytic water purification // *Journal of Composites Science*. 2023. V. 7. N 7. P. 263. <https://doi.org/10.3390/jcs7070263>
 25. Wang C., Wang X., Xu B.Q., Zhao J.C., Mai B.X., Peng P., Sheng G.Y., Fu H.M. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004. V. 168. N 1-2. P. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.014>
 11. Wang T., Tian B., Han B., Ma D., Sun M., Hanif A., Xia D., Shang J. Recent advances on porous materials for synergetic adsorption and photocatalysis. *Energy & Environmental Materials*, 2022, vol. 5, no. 3, pp. 711–730. <https://doi.org/10.1002/eem2.12229>
 12. Rao L.S., Rao T.V., Naheed Sd., Rao P.V. Structural and optical properties of zinc magnesium oxide nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 203, pp. 133–140. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.048>
 13. Bhatia S., Verma N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects. *Materials Research Bulletin*, 2017, vol. 95, pp. 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.019>
 14. Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge, p W., Wong G.K.L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: Preparation and optical properties. *Applied Physics Letters*, 2000, vol. 76, no. 20, pp. 2901–2903. <https://doi.org/10.1063/1.126511>
 15. Chen X., Wu Z., Liu D., Gao Z. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale Research Letters*, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 43. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1904-4>
 16. Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Y., Maslennikov S.Y., Kolobkova E.V., Vasilyev V.N., Bagrov I.V. Intensification of photodecomposition of organics contaminations by nanostructured ZnO–SnO₂ coatings prepared by polymer-salt method. *Chemical Engineering and Processing — Process Intensification*, 2019, vol. 142, pp. 107587. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107587>
 17. Mimouni R., Askri B., Larbi T., Amlouk M., Meftah A. Photocatalytic degradation and photo-generated hydrophilicity of Methylene Blue over ZnO/ZnCr₂O₄ nanocomposite under stimulated UV light irradiation. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, vol. 115, pp. 107889. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107889>
 18. Mousavi Z., Soofivand F., Esmaili-Zare M., Salavati-Niasari M., Bagheri S. ZnCr₂O₄ nanoparticles: facile synthesis, characterization and photocatalytic properties. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 20071. <https://doi.org/10.1038/srep20071>
 19. Benrighi Y., Nasrallah N., Chaabane T., Sivasankar V., Darchen A., Baaloudj O. Photocatalytic performances of ZnCr₂O₄ nanoparticles for cephalosporins removal: Structural, optical and electrochemical properties. *Optical Materials*, 2021, vol. 115, pp. 111035. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111035>
 20. Peng C., Gao L. Optical and photocatalytic properties of spinel ZnCr₂O₄ nanoparticles synthesized by a hydrothermal route. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, vol. 91, no. 7, pp. 2388–2390. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02417.x>
 21. Das S., Misra A.J., Rahman A.P.H., Das B., Jayabalan R., Tamhankar A.J., Mishra A., Lundborg C.S., Tripathy S.K. Ag@SnO₂@ZnO core-shell nanocomposites assisted solar-photocatalysis downregulates multidrug resistance in *Bacillus* sp.: a catalytic approach to impede antibiotic resistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, vol. 259, pp. 118065. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118065>
 22. Lu Y.H., Xu M., Xu L.X. Zhang C.L., Zhang Q.P., Xu X.N., Xu S., Ostrikov K. Enhanced ultraviolet photocatalytic activity of Ag/ZnO nanoparticles synthesized by modified polymer-network gel method. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, vol. 17, no. 9, pp. 350. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-3150-y>
 23. Lavin A., Sivasamy R., Mosquera E., Morel M.J. High proportion ZnO/CuO nanocomposites: Synthesis, structural and optical properties, and their photocatalytic behavior. *Surfaces and Interfaces*, 2019, vol. 17, pp. 100367. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.100367>
 24. Shelemanov A., Tincu A., Evstropiev S., Nikonorov N., Vasilyev V. Cu-doped porous ZnO–ZnAl₂O₄ nanocomposites synthesized by polymer-salt method for photocatalytic water purification. *Journal of Composites Science*, 2023, vol. 7, no. 7, pp. 263. <https://doi.org/10.3390/jcs7070263>
 25. Wang C., Wang X., Xu B.Q., Zhao J.C., Mai B.X., Peng P., Sheng G.Y., Fu H.M. Enhanced photocatalytic performance of nanosized coupled ZnO/SnO₂ photocatalysts for methyl orange degradation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, vol. 168, no. 1-2, pp. 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.05.014>

26. Li B., Wang Y.F. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite // *Superlattices and Microstructures*. 2010. V. 47. N 5. P. 615–623. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.02.005>
27. Liu Y., Huang J., Feng X., Li H. Thermal-sprayed photocatalytic coatings for biocidal applications: a review // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2021. V. 30. N 1-2. P. 1–24. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01118-2>
28. Riaz N., Hassan M., Siddique M. Mahmood Q., Farooq U., Sarwar R., Khan M.S. Photocatalytic degradation and kinetic modeling of azo dye using bimetallic photocatalysts: effect of synthesis and operational parameters // *Environmental Science and Pollution Research*. 2020. V. 27. N 3. P. 2992–3006. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06727-1>
29. Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone // *Polymers for Advanced Technologies*. 2016. V. 27. N 3. P. 314–317. <https://doi.org/10.1002/pat.3642>
30. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование защитных наноразмерных покрытий на основе Al₂O₃ (Al₂O₃-AlF₃) на поверхности стекол // *Оптический журнал*. 2011. Т. 78. № 2. С. 71–81.
31. Gene S.A., Saion E., Shaari A.H., Kamarudin M.A., Al-Hada N.M., Kharazmi A. Structural, optical, and magnetic characterization of spinel zinc chromite nanocrystallines synthesised by thermal treatment method // *Journal of Nanomaterials*. 2014. V. 2014. P. 416765. <https://doi.org/10.1155/2014/416765>
32. Bokunjaeva A.O., Vorokh A.S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. V. 1410. N 1. P. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>
33. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. 1976. V. 32. N 5. P. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
34. Wang X., Ahmad M., Sun H. Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: solution phase synthesis and applications // *Materials*. 2017. V. 10. N 11. P. 1304. <https://doi.org/10.3390/ma10111304>
35. Børseth T.M., Svensson B.G., Kuznetsov A.Yu., Klason P., Zhao Q.X., Willander M. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 89. N 26. P. 262112. <https://doi.org/10.1063/1.2424641>
36. Родный П.А., Черненко К.А., Вевцев И.Д. Механизмы люминесценции ZnO в видимой области спектра // *Журнал технической физики*. 2018. Т. 125. № 3. С. 357–363. <https://doi.org/10.21883/OS.2018.09.46551.141-18>
37. Cao B.Q., Cai W.P., Zeng H.B. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 88. N 16. P. 161101. <https://doi.org/10.1063/1.2195694>
38. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore // *Nanoscale Research Letters*. 2012. V. 7. P. 470. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>
39. Ghosh D., Dutta U., Haque A., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Pal K., Gayen A., Seikh M.M., Mahata P. Ultra-high sensitivity of luminescent ZnCr₂O₄ nanoparticles toward nitroaromatic explosives sensing // *Dalton Transactions*. 2018. V. 47. N 14. P. 5011–5018. <https://doi.org/10.1039/C8DT00047F>
40. Nosaka Y., Daimon T., Nosaka A.Y., Murakami Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2004. V. 6. N 11. P. 2917–2918. <https://doi.org/10.1039/b405084c>
41. Abbasi A., Hamadani M., Salavati-Niasari M., Mortazavi-Derazkola S. Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active ZnCr₂O₄ and ZnCr₂O₄/Ag nanostructures for removal of organic contaminants // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. V. 500. P. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.003>
42. Dumitru R., Manea F., Păcurariu C., Lupa L., Pop A., Cioabla A., Surdu A., Ianculescu A. Synthesis, characterization of nanosized ZnCr₂O₄ and its photocatalytic performance in the degradation of humic acid from drinking water // *Catalysts*. 2018. V. 8. N 5. P. 210. <https://doi.org/10.3390/catal8050210>
43. Khomutinnikova L., Evstropiev S., Meshkovskii I., Bagrov I., Kiselev V. Ceramic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ powders and coatings -effective photogenerators of reactive oxygen species // *Ceramics*. 2023. V. 6. N 2. P. 886–897. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020051>
26. Li B., Wang Y.F. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO–CuO nanocomposite. *Superlattices and Microstructures*, 2010, vol. 47, no. 5, pp. 615–623. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2010.02.005>
27. Liu Y., Huang J., Feng X., Li H. Thermal-sprayed photocatalytic coatings for biocidal applications: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2021, vol. 30, no. 1-2, pp. 1–24. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01118-2>
28. Riaz N., Hassan M., Siddique M. Mahmood Q., Farooq U., Sarwar R., Khan M.S. Photocatalytic degradation and kinetic modeling of azo dye using bimetallic photocatalysts: effect of synthesis and operational parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, no. 3, pp. 2992–3006. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06727-1>
29. Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. Stabilization of PbS quantum dots by high molecular polyvinylpyrrolidone. *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, vol. 27, no. 3, pp. 314–317. <https://doi.org/10.1002/pat.3642>
30. Dukel'skii K.V., Evstrop'ev S.K. Forming protective nanoscale coatings based on Al₂O₃ (Al₂O₃-AlF₃) on a glass surface. *Journal of Optical Technology*, 2011, vol. 78, no. 2, pp. 137–144. <https://doi.org/10.1364/JOT.78.000137>
31. Gene S.A., Saion E., Shaari A.H., Kamarudin M.A., Al-Hada N.M., Kharazmi A. Structural, optical, and magnetic characterization of spinel zinc chromite nanocrystallines synthesised by thermal treatment method // *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, pp. 416765. <https://doi.org/10.1155/2014/416765>
32. Bokunjaeva A.O., Vorokh A.S. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1410, no. 1, pp. 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>
33. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, vol. 32, no. 5, pp. 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
34. Wang X., Ahmad M., Sun H. Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: solution phase synthesis and applications. *Materials*, 2017, vol. 10, no. 11, pp. 1304. <https://doi.org/10.3390/ma10111304>
35. Børseth T.M., Svensson B.G., Kuznetsov A.Yu., Klason P., Zhao Q.X., Willander M. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 89, no. 26, pp. 262112. <https://doi.org/10.1063/1.2424641>
36. Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevsev I.D. Mechanisms of ZnO Luminescence in the Visible Spectral Region. *Optics and Spectroscopy*, 2018, vol. 125, no. 3, pp. 372–378. <https://doi.org/10.1134/S0030400X18090205>
37. Cao B.Q., Cai W.P., Zeng H.B. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, 2006, vol. 88, no. 16, pp. 161101. <https://doi.org/10.1063/1.2195694>
38. Vempati S., Mitra J., Dawson P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. *Nanoscale Research Letters*, 2012, vol. 7, pp. 470. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-470>
39. Ghosh D., Dutta U., Haque A., Mordvinova N.E., Lebedev O.I., Pal K., Gayen A., Seikh M.M., Mahata P. Ultra-high sensitivity of luminescent ZnCr₂O₄ nanoparticles toward nitroaromatic explosives sensing. *Dalton Transactions*, 2018, vol. 47, no. 14, pp. 5011–5018. <https://doi.org/10.1039/C8DT00047F>
40. Nosaka Y., Daimon T., Nosaka A.Y., Murakami Y. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO₂ aqueous suspension. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, no. 11, pp. 2917–2918. <https://doi.org/10.1039/b405084c>
41. Abbasi A., Hamadani M., Salavati-Niasari M., Mortazavi-Derazkola S. Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active ZnCr₂O₄ and ZnCr₂O₄/Ag nanostructures for removal of organic contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, vol. 500, pp. 276–284. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.003>
42. Dumitru R., Manea F., Păcurariu C., Lupa L., Pop A., Cioabla A., Surdu A., Ianculescu A. Synthesis, characterization of nanosized ZnCr₂O₄ and its photocatalytic performance in the degradation of humic acid from drinking water. *Catalysts*, 2018, vol. 8, no. 5, pp. 210. <https://doi.org/10.3390/catal8050210>
43. Khomutinnikova L., Evstropiev S., Meshkovskii I., Bagrov I., Kiselev V. Ceramic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ powders and coatings -effective photogenerators of reactive oxygen species. *Ceramics*, 2023, vol. 6, no. 2, pp. 886–897. <https://doi.org/10.3390/ceramics6020051>

44. Schweitzer C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // *Chemical Reviews*. 2003. V. 103. N 5. P. 1685–1758. <https://doi.org/10.1021/cr010371d>
45. Konstantinou I.K., Albanis T.A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. V. 49. N 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>

Авторы

Евстропьев Сергей Константинович — доктор химических наук, профессор, начальник отдела, Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация; профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация; ведущий инженер, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Шелеманов Андрей Александрович — ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57292759900](https://orcid.org/0000-0001-5854-9475), <https://orcid.org/0000-0001-5854-9475>, Shelemanov@mail.ru

Никоноров Николай Валентинович — доктор физико-математических наук, профессор, директор научно-исследовательского центра оптического материаловедения, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 7003772604](https://orcid.org/0000-0002-1341-067X), <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>, nikonorov@oi.ifmo.ru

Караваяева Анна Владимировна — кандидат биологических наук, доцент, старший научный сотрудник, Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, Санкт-Петербург, 197022, Российская Федерация, [sc 6602806968](https://orcid.org/0000-0001-8231-6364), <https://orcid.org/0000-0001-8231-6364>, anna.karavaeva@pharminnotech.com

Дукельский Константин Владимирович — доктор технических наук, доцент, первый заместитель генерального директора, Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru

Полищук Григорий Сергеевич — кандидат технических наук, генеральный директор, Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 25926044900](https://orcid.org/0009-0005-9358-6040), <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>, g.polishchuk@optrotech.ru

Гаврилова Марианна Александровна — инженер, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013, Российская Федерация, [sc 57983736200](https://orcid.org/0000-0001-6163-9316), <https://orcid.org/0000-0001-6163-9316>, amonrud@yandex.ru

Портнова Ксения Александровна — ассистент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, [sc 57983736200](https://orcid.org/0009-0004-3825-1291), <https://orcid.org/0009-0004-3825-1291>, ksiu.san@gmail.com

Багров Игорь Викторович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Научно-производственное объединение Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург, 192171, Российская Федерация, [sc 57983736200](https://orcid.org/0009-0005-2174-6412), <https://orcid.org/0009-0005-2174-6412>, i.bagrov2@gmail.com

Статья поступила в редакцию 27.01.2025
Одобрена после рецензирования 17.02.2025
Принята к печати 26.03.2025

Authors

Sergey K. Evstropiev — D.Sc. (Chemistry), Professor, Chief of Department, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute (SOI), Saint Petersburg, 192171, Russian Federation; Professor, Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation; Leading Engineer, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 6507317768](https://orcid.org/0000-0002-0160-8443), <https://orcid.org/0000-0002-0160-8443>, evstropiev@bk.ru

Andrey A. Shelemanov — Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57292759900](https://orcid.org/0000-0001-5854-9475), <https://orcid.org/0000-0001-5854-9475>, Shelemanov@mail.ru

Nikolay V. Nikonorov — D.Sc. (Physics & Mathematics), Professor, Head of the Research Center for Optical Material Engineering, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 7003772604](https://orcid.org/0000-0002-1341-067X), <https://orcid.org/0000-0002-1341-067X>, nikonorov@oi.ifmo.ru

Anna V. Karavaeva — PhD (Biology), Associate Professor, Senior Researcher, Saint Petersburg Chemical-Pharmaceutical University, Saint Petersburg, 197022, Russian Federation, [sc 6602806968](https://orcid.org/0000-0001-8231-6364), <https://orcid.org/0000-0001-8231-6364>, anna.karavaeva@pharminnotech.com

Konstantin V. Dukelskii — D.Sc., Associate Professor, First Deputy General Director, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute (SOI), Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 6602633236](https://orcid.org/0000-0002-1627-7499), <https://orcid.org/0000-0002-1627-7499>, kdukel@mail.ru

Grigori S. Polishchuk — PhD, CEO, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute (SOI), Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 25926044900](https://orcid.org/0009-0005-9358-6040), <https://orcid.org/0009-0005-9358-6040>, g.polishchuk@optrotech.ru

Marianna A. Gavrilova — Engineer, Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, 190013, Russian Federation, [sc 57983736200](https://orcid.org/0000-0001-6163-9316), <https://orcid.org/0000-0001-6163-9316>, amonrud@yandex.ru

Ksenia A. Portnova — Assistant, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, [sc 57983736200](https://orcid.org/0009-0004-3825-1291), <https://orcid.org/0009-0004-3825-1291>, ksiu.san@gmail.com

Igor V. Bagrov — PhD, Senior Researcher, JSC S.I. Vavilov State Optical Institute (SOI), Saint Petersburg, 192171, Russian Federation, [sc 57983736200](https://orcid.org/0009-0005-2174-6412), <https://orcid.org/0009-0005-2174-6412>, i.bagrov2@gmail.com

Received 27.01.2025
Approved after reviewing 17.02.2025
Accepted 26.03.2025



Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»