

УДК 546.05

ОСОБЕННОСТИ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫМ СИНТЕЗОМ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

© 2024 г. Гаврилова М. А.^{1, *}, Гаврилова Д. А.¹, Шелеманов А. А.², Евстропьев С. К.^{1, 2, 3}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет),

Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

*e-mail: amonrud@yandex.ru

²Национальный государственный исследовательский университет ИТМО,
Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, лит. А

³АО «НПО ГОИ им. С. И. Вавилова»,

Россия, 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

Поступила в редакцию 13.02.2023

В работе исследованы особенности морфологии и свойств дисперсных порошков ZnO, полученных полимерно-солевым синтезом при использовании поливинилпирролидона. Процессы термической эволюции материалов при синтезе порошков были исследованы методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Кристаллическая структура, морфология, люминесцентные и адсорбционные свойства синтезированных нанопорошков были изучены методами рентгенофазового и электронно-микроскопического анализов, оптической и люминесцентной спектроскопии. Установлено, что добавки поливинилпирролидона уменьшают размер формирующихся кристаллов ZnO и оказывают существенное влияние на морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства материалов.

Ключевые слова: ZnO, поливинилпирролидон, нанокристаллы, адсорбция

DOI: 10.31857/S0132665124010117, **EDN:** SHQUXW

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсный оксид цинка находит широкое применение в оптоэлектронике, сенсорике, различных экологических и медицинских приложениях. Исследованию различных методов синтеза этого материала и его свойствам посвящено большое число работ [1–22].

Оксидные материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных фотокатализаторов. Оксид цинка является широкозонным полупроводником ($E_g = 3.37$ eV) [23, 24], и для возбуждения этого фотокатализатора обычно используется УФ-излучение [16, 25]. Для модификации структуры, спектральных и фотокаталитических свойств ZnO часто используются добавки других оксидов: MgO [9, 16, 17], Al₂O₃ [5, 26, 27], SnO₂ [28] и другие. Изменение свойств материалов при введении добавок определяется совокупным действием нескольких факторов: изменениями размеров кристаллов [1, 28, 29], электронной структуры

материала [1, 30], формированием структурных дефектов в кристаллической решетке [9, 23]. Наличие в кристаллах оксида цинка структурных дефектов приводит к модификации электронной структуры материала, расширяет спектральный диапазон фоточувствительности материала и изменяет его фотокаталитические и люминесцентные свойства [9, 11, 31–33]. Многочисленными исследованиями [1, 9, 30, 32, 43–45] установлено, что люминесценция кристаллов ZnO в видимой области спектра связана с различными дефектами в их структуре и зависит от их зарядового состояния и морфологии материала.

Хорошо известно, что процессы адсорбции и гетерогенного фотокатализа протекают на поверхности материалов. Поэтому фотокаталитические и адсорбционные свойства фотокатализаторов, в том числе оксида цинка, существенно зависят от величины их удельной поверхности и морфологии.

Разработке методов синтеза высокодисперсных фотокаталитических материалов на основе оксида цинка, обладающих развитой поверхностью, посвящено много работ, например [11, 14, 15, 18, 19, 33, 34]. Для получения наноструктур на основе ZnO часто используют различные жидкостные методы: осаждение из растворов [19, 20], золь-гель [9, 19, 20, 35], полимерно-солевой синтез [4–6], методы твердотельного или растворного горения [13, 36] и другие [11].

Жидкостной полимерно-солевой метод, основанный на использовании растворов солей металлов и растворимых органических полимеров, является простым и универсальным способом получения высокодисперсных материалов и однородных покрытий различного химического состава [4–6, 27, 28].

ПВП является водорастворимым органическим полимером, часто применяемым в полимерно-солевом синтезе оксидных материалов [4–6] и широко используемым для стабилизации в растворах различных наночастиц [1, 4, 6, 20, 37]. Молекулы поливинилпирролидона способны образовывать в растворах комплексы с ионами цинка [20, 37] и способствуют повышению однородности структуры синтезируемых наноматериалов [6, 20].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния добавок поливинилпирролидона при синтезе дисперсных порошков ZnO на их морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навески нитрата цинка растворялись в дистиллированной воде при комнатной температуре и смешивались с водным раствором поливинилпирролидона (ПВП) (К30; $M_w = 25000\text{--}35000$). Полученную смесь упаривали до состояния геля с последующей термообработкой при 550°C в течение 2 ч. Используемый температурно-временной режим термообработки обеспечивал полное разложение

Таблица 1. Количества исходных компонентов, использованных для синтеза

Образец	Zn1	Zn2	Zn3	Zn4
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, г	2.501	2.501	2.501	2.501
ПВП, г	2.500	2.501	—	—
H_2O , мл	50	50	50	50
Разбавленный р-р NH_3 ($6 \cdot 10^{-6}$ М)	—	18 капель	—	18 капель

ПВП и солей металлов и образование кристаллов ZnO [28, 38]. Два других образца ZnO были синтезированы термическим разложением нитрата в тех же условиях. Массы и объемы компонентов, использованных для синтеза ZnO, приведены в табл. 1.

Известно, что изменение pH раствора нитрата цинка за счет добавления раствора аммиака приводит к ступенчатому образованию $\text{Zn}(\text{OH})\text{NO}_3$ и коллоидных частиц $\text{Zn}(\text{OH})_2$ [39], которые могут выступать в качестве центров кристаллизации при термообработке гелеобразной смеси. Это может привести к формированию пространственных структур с различной морфологией и свойствами. Так, например, в работе [40] полимерно-солевым синтезом были получены структуры оксида цинка в форме «цветов» в системе $\text{ZnO}-\text{SnO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$, что связано с гетерогенной кристаллизацией ZnO на других оксидных наночастицах, формирующихся при более низкой температуре термообработки. Поэтому в работе при синтезе образцов Zn2 и Zn4 был добавлен раствор аммиака с целью оценки возможности варьирования морфологии и свойств порошка ZnO за счет изменения условий кристаллизации в процессе термообработки.

Последовательность фазовых и химических превращений, протекающих при термообработке полученных после сушки гелей, предшествующих образцам Zn1 и Zn2, была исследована методом дифференциального термического анализа с помощью прибора Shimadzu DTG-60, работающего в режиме DTA/TGA в воздушной атмосфере и температурном диапазоне 24–600°C со скоростью нагрева 10 град/мин.

Полученные порошкообразные образцы ZnO были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Rigaku SmartLab 3 ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 44 mA) с использованием пакета программ Rigaku SmartLab Studio II. Идентификацию фаз проводили с использованием порошковой базы данных ICDD PDF-2, параметры элементарной ячейки были рассчитаны по методу Ритвельда. Средний размер кристаллов ZnO был рассчитан на основании полученных данных по формуле Шеррера.

Исследование морфологии полученных порошков осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа TescanVega 3 SBH. Измерение спектров фотолюминесценции синтезированных порошков в спектральном диапазоне 300–800 нм осуществлялось на спектрофлюориметре Perkin Elmer LS50B.

Адсорбционные свойства порошков исследовали в их суспензиях, приготовленных добавлением 0.01 г ZnO к 3 мл раствора красителя Chicago Sky Blue (CSB) концентрации 0.01 г/л. Этот краситель применялся ранее в [9, 28] для оценки фотокаталитических свойств материалов. В водных растворах красителя наблюдается интенсивная полоса поглощения с максимумом $\lambda_{\text{max}} = 612$ нм. Экспериментально определенная зависимость оптической плотности водных растворов CSB на этой длине волны от концентрации красителя была использована для определения концентрации красителя в исследуемых растворах. Изменение концентрации CSB в ходе адсорбции на порошках ZnO определяли с помощью спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 650 UV/VIS. Процесс адсорбции осуществляли в темноте при комнатной температуре. Измерения проводили каждые 5 мин в течение первых 15 мин, далее каждые 10 мин в течение последующих 45 мин, затем временной интервал между измерениями был увеличен и последнее измерение проводили спустя 7200 мин после начала эксперимента.

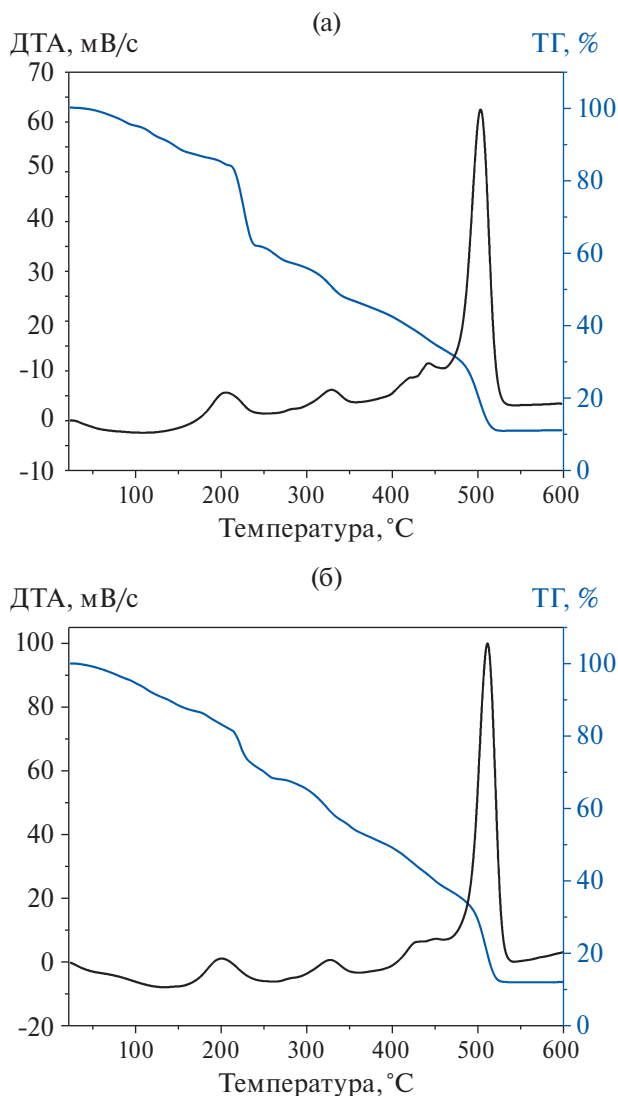


Рис. 1. Данные ДТА-ТГ анализа хода термической эволюции материалов при синтезе порошков Zn1 (а) и Zn2 (б), проведенном с использованием добавок ПВП.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Термическая эволюция материалов в процессе синтеза

На кривых ДТА-ТГ анализа хода термической эволюции материалов при синтезе порошков Zn1 и Zn2, полученных с использованием добавок ПВП, потери веса материалов и небольшой эндотермический эффект, наблюдаемые на начальных стадиях термообработки (24–200°C), связаны с удалением воды (рис. 1).

Потери веса и термические эффекты, наблюдаемые в температурном диапазоне 200–500°C, отражают процессы постепенного разложения ПВП и нитрата

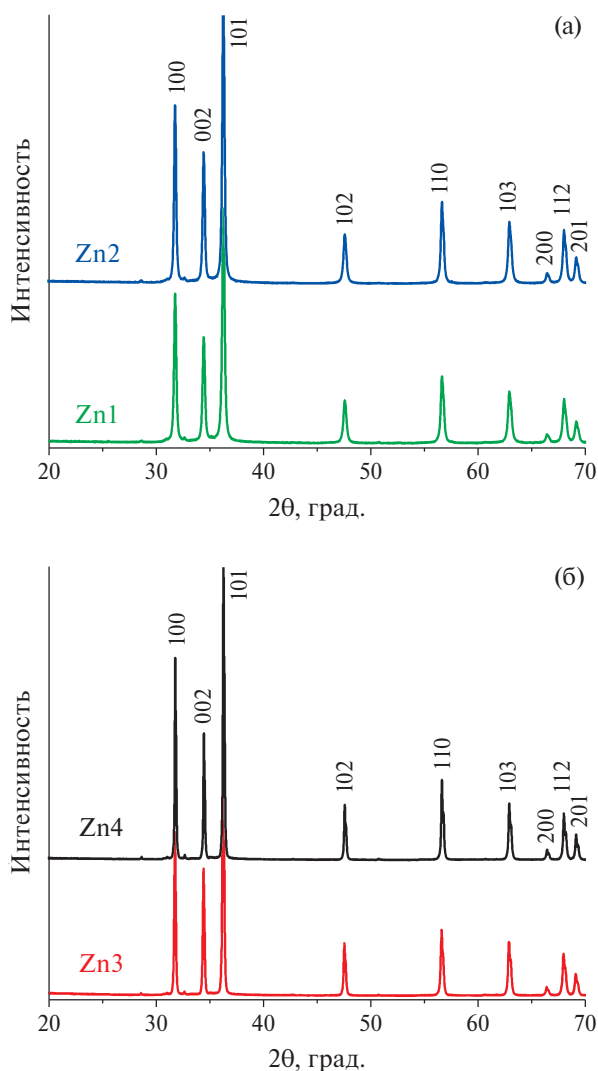


Рис. 2. Рентгенограммы порошков, полученных с применением (а) и без применения (б) добавок ПВП.

цинка [41, 42]. Так, по данным [42], в температурном диапазоне 200–300°C ПВП трансформируется в «полиамид-полиэтилен»-подобный композиционный органический материал, который, в свою очередь, превращается в частицы аморфного углерода при температурах $T > 300^\circ\text{C}$. Интенсивный пик экзотермического эффекта, наблюдаемый при $\sim 500^\circ\text{C}$, определяется окислительно-восстановительной реакцией органических остатков с нитратом цинка. Из рисунка видно, что добавление к исходной смеси небольших количеств раствора аммиака практически не оказывает влияния на ход эволюции материалов в процессе их термообработки. Рис. 1 свидетельствует о том, что полное разложение исходных соединений достигается при температурах термообработки, превышающих $\sim 530\text{--}540^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ

На рентгенограммах синтезированных порошков все наблюдаемые пики принадлежат гексагональным кристаллам ZnO со структурой вюрцита (рис. 2). Соотношения интенсивностей различных пиков на дифрактограммах одинаково для образцов Zn1, Zn3 и близко к стандартным значениям (PDF card 01-070-8072), что свидетельствует об отсутствии текстуры в полученных порошках. Средние размеры кристаллов в образцах Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4 составили 26 ± 3 ; 30 ± 4 ; 48 ± 8 и 58 ± 12 нм соответственно. Полученные данные свидетельствуют о существенном влиянии добавок ПВП на размер формирующихся кристаллов оксида цинка.

Известно [1], что добавки ПВП способствуют уменьшению размера формирующихся наночастиц ZnO при их получении методом осаждения из раствора ацетата цинка. При этом механизм влияния ПВП на размер частиц ZnO определяется взаимодействием молекул полимера с поверхностью формирующихся наночастиц и препятствием их росту и агрегации в жидкой фазе.

При получении наноматериалов полимерно-солевым методом образование оксидных кристаллов происходит на стадии термообработки органо-неорганических композитов при повышенных температурах [28, 38]. Наблюдаемое уменьшение размеров кристаллов ZnO при введении ПВП в исходные растворы связано с обильным газовыделением на стадии термообработки материалов, что обеспечивает пространственное разделение формирующихся оксидных частиц [43].

На основании данных, представленных в табл. 2, можно сделать вывод, что различия в параметрах кристаллической решетки синтезированных нами кристаллов ZnO невелико и рассчитанные величины близки к параметрам решетки кристаллов, полученных другими методами [21, 44].

Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопические снимки полученных порошков ZnO иллюстрируют влияние добавки ПВП на их морфологию (рис. 3). Электронно-микроскопические снимки показали, что порошки Zn3 и Zn4, полученные путем термического разложения нитрата цинка, состоят из плотных частиц, формирующих агрегаты микронного размера. Образцы Zn1 и Zn2, синтезированные с применением полимерно-солевого метода, обладают развитой губчатой структурой поверхности, которая формируется за счет обильного выделения газов на стадии термообработки исходных материалов.

Следует отметить значительное различие между морфологией порошков, полученных с добавками ПВП в настоящей работе (рис. 3), и тонких и прозрачных высокооднородных покрытий, синтезированных ранее в присутствии ПВП в [4].

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки гексагональных кристаллов оксида цинка, полученных различными методами

Параметр	Полимерно-солевой синтез		Термическое разложение нитрата		Гидротермальный синтез* ([21])	Электро-разрядный (дуговой) метод ([42])	PDF card 01-070-8072
	Zn1	Zn2	Zn3	Zn4			
a=b, Å	3.2504	3.2502	3.2495	3.2498	3.2500	3.2565	3.2465
c, Å	5.2066	5.2058	5.2043	5.2054	5.2070	5.2189	5.2030
V, Å	47.639	47.625	47.591	47.610	47.640	47.929	47.491

*Данные приведены для температуры синтеза 180°C и его продолжительности 24 ч.

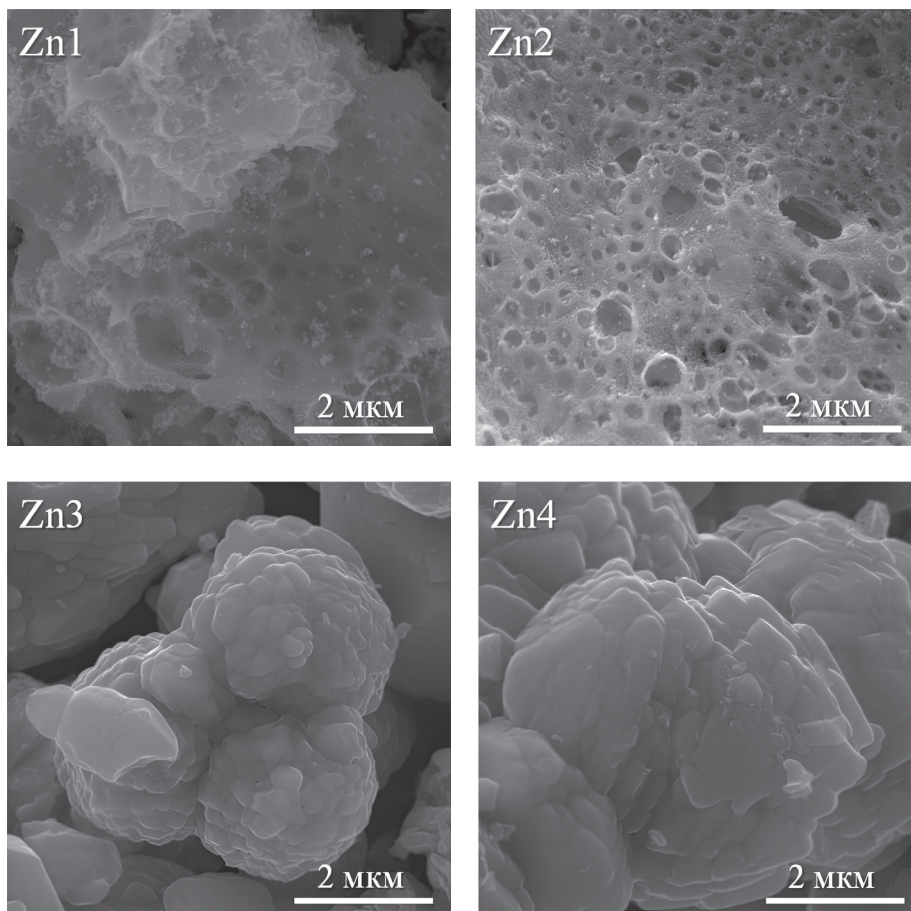


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки порошков Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4.

Покрyтия из оксида цинка, сформированные на поверхности стекол в [4], состояли из плотно упакованных, одинаковых по размеру сферических частиц, полностью покрывающих поверхность подложек. Различие в морфологии тонких покрытий и порошков может объясняться различием в пространственных условиях газовой выделения при их получении [43], а также влиянием взаимодействия формирующихся нанокристаллов оксида цинка с поверхностью стеклянных подложек при получении тонких покрытий [22].

Однако в представленной работе на основании данных электронно-микроскопического анализа можно сделать вывод о существенном изменении морфологии порошков ZnO за счет добавления в состав исходных материалов ПВП, что выражается в формировании более мелких частиц и развитой пористой морфологии поверхности по сравнению с образцами, полученными без добавления этого полимера.

Спектры фотолюминесценции нанопорошков

На спектрах фотолюминесценции ($\lambda_{\text{ex.}} = 356 \text{ нм}$) порошков оксида цинка (рис. 4) в синей части спектра наблюдаются полосы люминесценции, связанные с наличием в кристаллах ZnO различных структурных дефектов — вакансий Zn

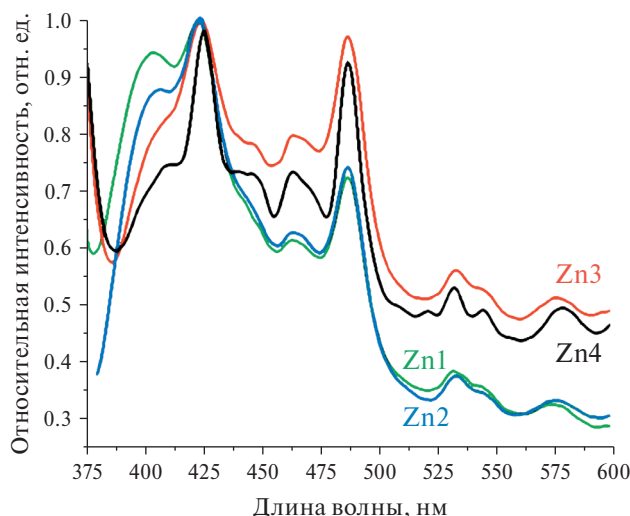


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4 при длине волны возбуждения люминесценции 356 нм.

($\lambda_{\text{max}} \sim 407$ нм) [44], межузельных ионов цинка ($\lambda_{\text{max}} = 425; 440; 460; 488$ нм) [45]. В более длинноволновом спектральном диапазоне видны полосы люминесценции ($\lambda_{\text{max}} = 530; 575$ нм), связанные с кислородными вакансиями в кристаллах оксида цинка [30, 31, 46].

Из рис. 5 видно, что условия синтеза порошков оказывают заметное влияние на интенсивность полос люминесценции различных структурных дефектов. Так, более высокая интенсивность полос люминесценции, связанных с кислородными вакансиями, наблюдается в спектрах порошков Zn3 и Zn4, синтезированных без добавок ПВП, интенсивности полос эмиссии с максимумом $\lambda_{\text{max}} \sim 407$ нм, приписываемых вакансиям Zn, выше в спектрах пористых порошков Zn1 и Zn2, полученных с использованием ПВП.

Кинетика адсорбции диазокрасителя

Изучение кинетики процессов адсорбции органических веществ из растворов на поверхности твердых материалов, в том числе оксида цинка [9, 17, 23], является предметом интенсивных исследований. Зависимости относительной концентрации красителя в растворах от продолжительности процесса адсорбции порошками ZnO демонстрируют, что быстрое изменение концентрации CSB во всех растворах происходит в течение первых 120 мин процесса адсорбции и в дальнейшем скорость процесса существенно уменьшается (рис. 5).

Из рис. 5 видна существенная разница в кинетике адсорбции порошками, полученными с добавками ПВП в исходные растворы, и порошками, синтезированными без добавок полимера. Изменение концентрации красителя в растворах, содержащих порошки Zn3 и Zn4, практически прекращается при продолжительности процесса адсорбции более 120 мин. Это может объясняться малой адсорбционной емкостью этих порошков, состоящих, по данным электронно-микроскопического анализа (рис. 3), из плотных частиц микронного размера.

Кинетика адсорбции красителя порошками, имеющими пористую структуру (Zn1 и Zn2), состоит из двух участков: быстрое уменьшение концентрации красителя в течение первых 120 мин процесса и медленная адсорбция CSB, наблюдаемая в течение 7200 мин. Также нужно отметить значительно большую адсорбционную емкость этих пористых материалов по сравнению с порошками Zn3 и Zn4. Медленная, но существенная по количеству удаляемого из растворов красителя адсорбция CSB пористыми порошками, протекающая при продолжительности процесса более 120 мин, может определяться диффузией красителя внутрь пористых частиц ZnO.

Среди кинетических моделей адсорбции органических соединений из растворов на поверхность оксида цинка можно выделить модель псевдо-первого порядка. Кинетическое уравнение псевдо-первого порядка, предложенное Лагергреном [47], имеет вид:

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

где q_t (ммоль/г) — количество красителя, адсорбированного 1 г сорбента к моменту времени t , q_e — равновесная адсорбционная емкость сорбента, k_f (мин⁻¹) — константа скорости адсорбции, t — продолжительность процесса адсорбции (мин).

На вставке рис. 5 показаны зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ для первого и быстрого этапа адсорбции CSB продолжительностью 120 мин, которые рассчитаны в предположении, что для адсорбции на внешней поверхности частиц ZnO за это время достигается адсорбционное равновесие и $q_e = q_{120}$. Видно, что все зависимости близки к линейным, а полученные значения коэффициентов детерминации $R^2 > 0.9$ позволяют сделать вывод о том, что скорость адсорбции диазокрасителя на внешней поверхности частиц ZnO хорошо описывается кинетическим уравнением (1).

Определенные с помощью графика $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ (рис. 5а), значения констант скорости адсорбции k_f довольно велики ($k_f > 0.035$ мин⁻¹). Величины k_f , полученные ранее в [23], для скорости адсорбции красителя метиленового синего на наночастицах ZnO (размеры 20–50 нм), синтезированных золь-гель методом,

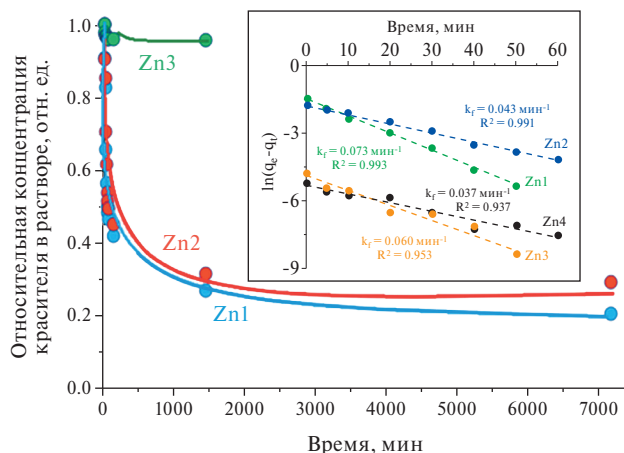


Рис. 5. Изменение относительной концентрации красителя в растворе при его адсорбции на поверхности порошков Zn1, Zn2, Zn3 и зависимости $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, построенные на основании экспериментальных данных по адсорбции красителя на поверхности порошков Zn1, Zn2, Zn3 и Zn4.

составляли $0.019\text{--}0.027\text{ мин}^{-1}$. Относительно небольшая разница в скоростях адсорбции обусловлена как схожестью структуры красителей, так и близостью размеров наночастиц ZnO.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлен полимерно-солевой синтез дисперсных порошков ZnO с применением поливинилпирролидона и проведено исследование их структуры, люминесцентных и адсорбционных свойств. Показано, что процессы разложения нитрата цинка, ПВП и формирования кристаллов ZnO протекают в ходе термообработки исходных материалов в температурном диапазоне $250\text{--}530^\circ\text{C}$.

Установлено, что добавки поливинилпирролидона изменяют размер формирующихся кристаллов ZnO, оказывают существенное влияние на морфологию, люминесцентные и адсорбционные свойства материалов. Порошки, полученные с применением ПВП, обладают развитой пористой структурой и состоят из нанокристаллов меньшего размера по сравнению с аналогами, синтезированными без использования этого полимера. Показано, что добавление аммиачной воды в исходные растворы не оказывает существенного воздействия на формирование нанокристаллов ZnO.

Влияние добавок ПВП в исходные растворы проявляется и в спектрах фотолюминесценции синтезированных порошков ZnO, определяя изменение соотношения интенсивностей различных полос люминесценции в видимой части спектра, связанных с разными структурными дефектами оксида цинка.

Добавки ПВП оказывают сильное влияние на адсорбционные свойства полученных порошков ZnO. Материалы, полученные с применением добавок ПВП, демонстрируют существенно большую адсорбционную емкость при удалении из растворов диазокрасителя Chicago Sky Blue. Скорость адсорбции диазокрасителя на внешней поверхности синтезированных частиц ZnO хорошо описывается кинетическим уравнением псевдо-первого порядка.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данное исследование было частично поддержано Российским научным фондом (грант № 20-19-00559).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo L., Yang S., Yang C., Yu P., Wang J., Ge W., Wong G. K.L. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties // *Applied Physics Letters*. 2020. V. 76. № 20. P. 2901–2903.
2. Chiu W.S., Khiew P.S., Cloke M., Isa D., Tan T.K., Radiman S., Abd-Shukor R., Abd. Hamid M.A., Huang N.M., Lim H.N., Chia C.H. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue // *Chemical Engineering Journal*. 2010. V. 158. P. 345–352.

3. Singh A.K., Pal P., Gupta V., Yadav T.P., Gupta V., Singh S.P. Green synthesis, characterization and antimicrobial activity of zinc oxide quantum dots using *Eclipta alba* // Materials Chemistry and Physics. 2018. V. 203. P. 40–48.
4. Евстропьев С.К., Сошников И.П., Хребтов А.И. Формирование покрытий на основе ZnO с использованием растворов, содержащих высокомолекулярный поливинилпирролидон // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 9. С. 49–55. [Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Khrebtov A.I. The formation of ZnO-based coatings from solutions containing high-molecular polyvinylpyrrolidone // Technical Physics Letters. 2016. V. 42. № 5. P. 468–470.]
5. Evstropiev S.K., Gatchin Yu.A., Evstropiev K.S., Romanova E.B. Spectral properties of ZnO and ZnO-Al₂O₃ coatings prepared by polymer-salt method // Optical Engineering. 2016. V. 55. № 4. 047108.
6. Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonov N.V., Evstropiev K.S. Transparent bactericidal ZnO nanocoatings // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2017. V. 28. № 7. P. 102.
7. 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. № 1. P. 1–14.
8. Gaya V.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. № 1. P. 1–12.
9. Булыга Д.В., Евстропьев С.К. Кинетика адсорбции и фотокаталитического разложения диазокрасителя нанокомпозитом ZnO-MgO // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 9. С. 1455–1463.
10. Vimonses V., Chong M.N., Jin B. Evaluation of the physical properties and Photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 132. № 1–2. P. 201–209.
11. Morkoç J., Özgür Ü. Zinc oxide: Fundamentals Materials and Device Technology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009. 76 p.
12. 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. № 1. P. 536–551.
13. Amosov A.P., Novikov V.A., Kachkin E.M., Kryukov N.A., Titov A.A., Sosnin I.M., Merson D.L. The solution combustion synthesis of ZnO powder for the Photodegradation of phenol // Ceramics. 2022. V. 5. № 4. P. 928–946.
14. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Журнал Сибирского федерального университета. 2010. Т. 2. С. 153–173.
15. Bhattia S., Verma N. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles with optimization of defects // Materials Research Bulletin. 2017. V. 95. P. 468–476.
16. Uribe-López M.C., Hidalgo-López M.C., López-González R., Frías-Márquez D.M., Núñez-Nagueira G., Hernández-Castillo D., Alvarez-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. 112866.
17. Priyadarshini B., Behera S.S., Rath P.P., Sahoo T.R., Parhi P.K. Adsorption of xylenol orange dye on nano ZnO: kinetics, thermodynamics and isotherm study // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1832. 050043.
18. Sun Y., Chen L., Bao Y., Zhang Y., Wang J., Fu M., Wu J., Ye D. The applications of morphology controlled ZnO in catalysis // Catalysts. 2016. V. 6. № 12. P. 188.
19. Xu S., Wang Z.L. One-dimensional nanostructures: solution growth and functional properties // Nano Research. 2011. V. 4. P. 1013–1098.

20. Gutul T., Rusu E., Condur N., Ursaki V., Goncareenco E., Vlazan P. Preparation of poly(N-vinylpyrrolidone)-stabilized ZnO colloid nanoparticles // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2014. V. 5. P. 402–406.
21. Júnior E.A.A., Nobre F.X., da Silva Sousa G., Cavalcante L.S., de Moraes Chaves Santos M.R., Souza F.L., de Matos J.M.E. Synthesis, growth mechanism, optical properties and catalytic activity of ZnO microcrystals obtained via hydrothermal processing // *RSC Advances*. 2017. V. 7. 24263.
22. Evstropiev S.K., Nikonorov N.V. Role of the interaction between forming nanocrystals and glass surface on the structure and properties of ZnO-based films // *Materials Today Chemistry*. 2020. V. 17. 100291.
23. Irani M., Mohammadi T., Mohebbi S. Photocatalytic degradation of Methylene Blue with ZnO nanoparticles; a joint experimental and theoretical study // *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2016. V. 60. № 4. P. 218–225.
24. Srinivasa Rao L., Venkatappa Rao T., Naheed Sd., Venkateswara Rao 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.
25. 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. P. 143.
26. Hou Q., Meng F., Sun J. Electrical and optical properties of Al-doped ZnO and ZnAl_2O_4 films prepared by atomic layer deposition // *Nanoscale Research Letters*. 2013. V. 8. P. 144.
27. Maslennikov S.Yu., Evstropiev S.K., Gridchin V.O., Soshnikov I.P. Photoactive ZnO- Al_2O_3 transparent coatings and nanocomposites prepared by a simple polymer-salt synthesis // *Semiconductors*. 2019. V. 53. № 16. P. 38–40.
28. Evstropiev S.K., Lesnykh L.V., Karavaeva A.V., Nikonorov N.V., Oreshkina K.V., Mironov L.Yu., Maslennikov S.Yu., Kolobkova E.V., 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. 107587.
29. Balta A.K., Ertek Ö., Eker N., Okur İ. MgO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses // *Materials Sciences and Applications*. 2015. V. 6. P. 40–47.
30. Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S.M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2005. V. 81. P. 759–762.
31. Rodnyi P.A., Chernenko K.A., Venevtsev I.D. Mechanisms of ZnO Luminescence in the Visible Spectral Region // *Optics and Spectroscopy*. 2018. V. 125. P. 372–378.
32. Zeng X., Duan G., Li Y., Yang S., Xu X., Cai W. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls // *Advanced Functional Materials*. 2010. V. 20. № 4. P. 561–572.
33. Ye J.D., Gu S.L., Qin F., Zhu S.M., Liu S. M., Zhou X., Liu W., Hu L.Q., Zhang R., Shi Y., Zheng Y.D. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2005. V. 81. P. 759–762.
34. Wang X., Ahmad M., Sun H. Three-dimensional ZnO hierarchical nanostructures: solution phase synthesis and applications // *Materials*. 2017. V. 10. 1304.
35. Spanhel L., Anderson M.A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids // *Journal of the American Chemical Society*. 1991. V. 113. P. 2826–2833.
36. Vahdat Vasei H., Masoudpanah S.M. Structure, optical and photocatalytic properties of cuboid ZnO particles // *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. V. 11. P. 112–120.
37. Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Никонов Н.В., Евстропьев К.С. Особенности взаимодействия в водных растворах молекул поливинилпирролидона с ионами цинка и серебра по данным ИК-спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. № 4.

- C. 687–690. [Volkova N.A., Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Evstropiev K.S. Features of interactions of polyvinylpyrrolidone molecules with zinc and silver ions in aqueous solutions according to IR spectroscopy data // *Optics and Spectroscopy*. 2019. V. 127. № 4. P. 738–741.]
38. *Evstropiev S.K., Soshnikov I.P., Kolobkova E.V., Evstropiev K.S., Nikonorov N.V., Khrebtov A.I., Dukelskii K.V., Kotlyar K.P., Oreshkina K.V., Nashekin A.V.* Polymer-salt synthesis and characterization of MgO-ZnO ceramic coatings with the high transparency in UV spectral range // *Optical Materials*. 2018. V. 82. P. 81–87.
39. *Evstropiev S.K., Vasiliev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenkov I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification of organics contaminations decomposition // *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*. 2018. V. 134. P. 45–50.
40. *Khomutinnikova L.L., Evstropiev S.K., Danilovich D.P., Meshkovskii I.K., Bulyga D.V.* Structural engineering of photocatalytic ZnO-SnO₂-Fe₂O₃ composites // *Journal of Composites Science*. 2022. V. 6. P. 331.
41. *Maneva M., Petrov N.* On the thermal decomposition of Zn(NO₃)₂·6H₂O and its deuterated analogue // *Journal of Thermal Analysis*. 1989. V. 35. P. 2297–2303.
42. *Borodko Y., Lee H. S., Joo S.H., Zhang Y., Somorjai G.* Spectroscopic study of the thermal degradation of PVP-capped Rh and Pt nanoparticles in H₂ and O₂ environments // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V. 114. № 2. P. 1117–1126.
43. *Шелеманов А.А., Нурьев Р.К., Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Киселев В.М.* Влияние поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO-MgO нанокомпозитов, полученных полимерно-солевым методом // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Т. 129. № 9. С. 1176–1181. [*Shelemanov A.A., Nuryev R.K., Evstropiev S.K., Kiselev V.M., Nikonorov N.V.* The influence of polyvinylpyrrolidone on the structure and optical properties of ZnO-MgO nanocomposites synthesized by the polymer-salt method // *Optics and Spectroscopy*. 2021. V. 129. № 9. P. 1176–1181.]
44. *Jeong S.-H., Kim B.-S., Lee B.-T.* Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient // *Applied Physics Letters*. 2003. V. 82. № 16. P. 2625.
45. *Das D., Mondal P.* Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering // *RSC Advances*. 2014. V. 4. P. 35735–35743.
46. *Бураков В.С., Тарасенко Н.В., Невар Е.А., Неделько М.И.* Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления // *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. № 2. С. 89–97.
47. *Lagergren S.* Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe // *Kungliga Svenska Vetenskapakademiens Handlingar*. 1898. V. 24. № 4. P. 1–39.