

УДК 535.372, 535.343.2, 544.225.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ
ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИТОВ ZnO-MgO**

Шелеманов А.А. (Университет ИТМО)

Научный руководитель – д.х.н., доцент Евстропьев С.К. (Университет ИТМО)

В работе приведены результаты исследований влияния поливинилпирролидона на структуру и оптические свойства ZnO-MgO наноконпозитов, полученных полимерно-солевым методом. Синтезированные наноконпозиты исследованы методами оптической и люминесцентной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Увеличение содержания этого полимера в растворах приводит к уменьшению размеров формирующихся кристаллов ZnO, увеличению интенсивности люминесценции ZnO-MgO наноконпозитов в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Эффективность фотогенерации синглетного кислорода ZnO-MgO наноконпозитами, полученными полимерно-солевым методом, возрастает при повышении содержания поливинилпирролидона в исходных растворах.

Введение. При формировании наноконпозитов полимерно-солевым методом, органический стабилизатор оказывает существенное влияние на процесс формирования структуры кристаллов. Что в свою очередь ведет к изменению люминесцентных, бактерицидных и фотокаталитических свойств.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания ПВП на структуру, оптические свойства MgO-ZnO наноматериалов, полученных жидкостным полимерно-солевым методом, и их способность к фотогенерации химически активного кислорода.

Основная часть. В качестве исходных компонентов использовали водные растворы $Zn(NO_3)_2$ и $Mg(NO_3)_2$, а также поливинилпирролидона (ПВП) ($M_w=1300000$; Sigma-Aldrich). После смешивания при комнатной температуре растворы использовались для нанесения покрытий на образцы щелочносиликатных стекол, а также для формирования при их высыхании композиционных материалов «ПВП-нитраты металлов».

После сушки при $70^\circ C$ полученные материалы подвергались термообработке при $550^\circ C$ в течение 2 часов, что обеспечивало полное разложение ПВП и солей металлов и формирование оксидных покрытий на стеклах или дисперсных оксидных порошков.

Рентгенофазовый анализ материалов проводился при применении дифрактометра Rigaku Ultima IV. Спектры поглощения материалов были определены с помощью спектрофотометра Perkin Elmer LAMBDA 650. Для определения ширины запрещенной зоны материала покрытий нами было использовано уравнение Тауца. Измерения фотолюминесценции порошков выполнялись на флуоресцентном спектрофотометре Perkin Elmer LS-50B в диапазоне 400–650 nm при возбуждении светом с $\lambda_{возб} = 370$ nm. Известно, что химически активный синглетный кислород под действием внешнего излучения демонстрирует характерную люминесценцию в ближней ИК области спектра ($\lambda_{max}=1270$ nm). Для возбуждения люминесценции использовались светодиоды серии HPR40E-50UV ($\lambda_{max}=370$ nm; плотность мощности 0.35 W/cm²) и ($\lambda_{max}=405$ nm; плотность мощности 0.90 W/cm²).

На дифрактограммах хорошо видны многочисленные пики гексагональных кристаллов ZnO со структурой вюрцита (JCPDS 36–1451) и небольшие по интенсивности пики кубических кристаллов MgO (периклаз) (JCPDS 45–0946). Соотношения интенсивностей различных пиков ZnO близки стандартным значениям (JCPDS 36–1451).

На основании полученных данных было определено, что увеличение содержания ПВП в исходных смесях обеспечивает уменьшение размеров кристаллов ZnO в композитах ZnO-MgO. Наиболее сильно это явление проявляется при введении первых порций добавок полимера. Наблюдаемая низкая интенсивность пиков MgO на дифрактограммах свидетельствует о том, что содержание кристаллов периклаза в композитах невелико. Размеры

кристаллических ячеек ZnO в композитах заметно меньше стандартных значений (JCPDS 36–1451). Ионный радиус Mg^{2+} меньше радиуса иона Zn^{2+} . Поэтому замещение ионов Zn^{2+} ионами Mg^{2+} в узлах кристаллической решетки оксида цинка может сопровождаться некоторой деформацией и уменьшением размеров элементарной ячейки ZnO. Можно предположить, что некоторое количество ионов Mg^{2+} изоморфно замещает ионы Zn^{2+} в кристаллической решетке оксида цинка. Можно также отметить некоторую тенденцию к возрастанию значений V_{ZnO} при увеличении содержания ПВП в исходных смесях.

Эксперименты показали, что изменение содержания ПВП в исходных растворах практически не оказало влияние на форму спектров поглощения стекол с ZnO-MgO покрытиями. В спектрах поглощения стекол с ZnO-MgO покрытиями наблюдаются перегибы в области $\sim 340\div 350$ nm, связанные с экситонной полосой поглощения наночастиц оксида цинка.

В спектрах люминесценции наблюдаются полосы, характерные для различных дефектных центров ZnO. Видно, что добавки ПВП в исходные растворы оказывают сильное влияние на соотношение интенсивностей различных полос люминесценции. Введение ПВП в состав растворов приводит к увеличению интенсивности люминесценции в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Увеличение содержания ПВП в растворах приводит к уменьшению интенсивности люминесценции во всем видимом спектральном диапазоне.

На спектрах фотолюминесценции в диапазоне 1250–1290 нм наблюдается полоса люминесценции синглетного кислорода с максимумом $\lambda_{max} = 1270$ nm, характерная для электронного перехода $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$. Добавки ПВП в исходные растворы приводят к заметному увеличению интенсивности этой полосы. Известно, что генерация химически активного кислорода происходит на поверхности материалов. Уменьшение размеров кристаллов ZnO в порошках при введении ПВП в исходные растворы сопровождается возрастанием их удельной поверхности и в значительной мере определяет наблюдаемое увеличение эффективности генерации синглетного кислорода.

Выводы. Введение поливинилпирролидона в состав исходных растворов при полимерно-солевом синтезе ZnO-MgO нанокompозитов оказывает существенное влияние на их кристаллическую структуру и оптические свойства. Увеличение содержания этого полимера в растворах приводит к уменьшению размеров формирующихся кристаллов ZnO, увеличению интенсивности люминесценции ZnO-MgO нанокompозитов в синей части спектра и к ее подавлению в длинноволновой части. Эффективность фотогенерации синглетного кислорода ZnO-MgO нанокompозитами, полученными полимерно-солевым методом, возрастает при повышении содержания поливинилпирролидона в исходных растворах.

Шелеманов А.А.

Подпись

Евстропьев С.К.

Подпись