

Фотодеструкция поливинилпирролидона в водных растворах нитратов металлов

© С.К. Евстропьев^{1,2,3}, Н.В. Никоноров², А.С. Саратовский^{2¶}

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия

³ НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
192171 Санкт-Петербург, Россия

¶ e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 20.03.2020 г.

В окончательной редакции 26.06.2020 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Представлены результаты исследования фоторазложения поливинилпирролидона в растворах нитратов металлов. Этот полимер окисляется в нитратных растворах под действием УФ излучения, реагируя с активными формами кислорода и замедляя фоторазложение других органических веществ. УФ облучение наночастиц ZnO, стабилизированных поливинилпирролидоном, приводит к его удалению и росту наночастиц.

Ключевые слова: фотоокисление, нитрат, полимер, наночастица, спектр поглощения, раствор.

DOI: 10.21883/OS.2020.11.50179.174-20

Введение

Растворимые органические полимеры широко используются для стабилизации в растворах различных наночастиц и играют важную роль в формировании структуры и свойств наноматериалов. Поливинилпирролидон (ПВП) часто используется в коллоидно-химических методах синтеза наночастиц, препятствуя их неконтролируемому росту и агрегации [1–8]. Различные наночастицы, стабилизированные ПВП, перспективны в биомедицинских [1,2,6–8] и оптических [3–5] приложениях.

Однако стабилизаторы обычно затрудняют взаимодействие реагентов с частицами катализаторов [9]. Так, применение ПВП для стабилизации фотокаталитических частиц может вести к снижению их активности [10], и разрабатываются различные методы удаления ПВП с поверхности наночастиц [9,11–15]. Однако некоторые химические методы удаления ПВП включают применение агрессивных химических реагентов (например, H₂O₂/H₂SO₄ [12]). Удаление ПВП выжиганием при высоких температурах происходит при высоких температурах [14,15] и может влиять на морфологию каталитических наночастиц [14]. Таким образом, развитие методик удаления ПВП с поверхности наночастиц является актуальной задачей.

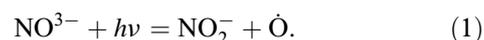
Фотохимические процессы широко используются для ускорения разложения различных органических веществ [16–21]. Гибкость фотохимических процессов является их существенным достоинством для удаления заданных количеств органических веществ.

Довольно подробное исследование фотоокисления ПВП в твердой фазе и в водных растворах было приве-

дено в [19–21]. Установлены различия в фотоокислении ПВП в растворах и в твердой фазе и идентифицированы образующиеся продукты фотохимических реакций [19]. Однако было установлено, что ПВП обладает высокой фотостойкостью, и фотохимические процессы его разложения протекают медленно [19]. Поэтому для эффективного удаления ПВП требуется интенсификация фотохимических процессов.

Фотоокисление органических полимеров являлось объектом многочисленных исследований, описывающих механизмы фотохимических реакций [17–19,21]. Важная роль химически активных форм кислорода (reactive oxygen species, ROS), которые окисляют полимеры, была отмечена в [17,18,22].

Известно, что добавки нитратов металлов значительно ускоряют фотоокисление органических соединений в жидкостях, увеличивая фотогенерацию ROS [23–26]. Фоторазложение нитрат-анионов сопровождается образованием химически активных форм кислорода [25,26]:



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

Целью настоящей работы являлось изучение процессов фоторазложения ПВП в водных растворах нитратов металлов. Кроме того, мы исследовали влияние ПВП на фоторазложение органических загрязнений и спектраль-

Химический состав растворов, использованных для формирования золей ZnO

Золь	Химический состав, wt.%				
	H ₂ O	Пропанол-2	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ OH (10%)	ПВП
1	34.8	60.7	0.3	0.3	3.9
2	34.6	60.5	0.8	0.3	3.8

ные свойства оксидных наночастиц, стабилизированных этим полимером.

1. Методика экспериментов

1.1. Материалы

В работе были исследованы фотохимические процессы в водных растворах высокомолекулярного ПВП ($M_w = 1300000$; Sigma-Aldrich). Водные растворы этого полимера были изготовлены растворением заданных количеств ПВП в дистиллированной воде при непрерывном перемешивании в течение 1 h при комнатной температуре. Для изучения влияния нитратов на фотоокисление ПВП часть этих растворов смешивалась с раствором нитрата цинка (ОАО „Реактив“, Россия) при перемешивании в течение 30 min при комнатной температуре. Полученные смешанные растворы были однородными и прозрачными.

Растворы ПВП, содержащие нитрат цинка, были использованы для формирования наночастиц ZnO путем медленного добавления при интенсивном перемешивании разбавленного раствора гидроксида аммония. Химический состав растворов, использованных для формирования золей ZnO, приведен в таблице.

1.2. Спектральные свойства

Спектры поглощения были измерены в диапазоне длин волн 200–800 nm при использовании спектрофотометра Shimadzu UV-3600. Кварцевые кюветы толщиной 1 cm были использованы для этих измерений и для УФ облучения растворов.

ИК спектры растворов были измерены с использованием спектрофотометра Bruker ALPHA. Анализ пиков поглощения в ИК спектрах был основан на данных [19,21].

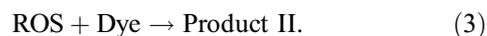
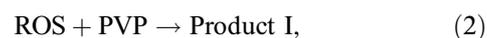
1.3. УФ облучение

Для фоторазложения ПВП в [19,21] применялись различные источники света. В [19] использовался источник света с $\lambda_{em} \geq 300$ nm. Ртутная лампа, излучающая в более коротковолновом спектральном диапазоне, была использована для разложения ПВП в [21].

Нитрат-анионы NO₃⁻ имеют интенсивные полосы поглощения в УФ диапазоне 200 и 305 nm [26]. Нитрит-анионы NO₂⁻, образующиеся на первой стадии фоторазложения анионов NO₃⁻ и принимающие участие в последующих стадиях фотохимических процессов, также имеют полосы поглощения в УФ диапазоне ($\lambda = 205$ и 36 nm) [26]. Поэтому в настоящей работе УФ облучение выполнялось при использовании ртутной лампы высокого давления, излучающей свет в широком спектральном диапазоне (200–580 nm). Плотность мощности излучения составляла 0.25 W/cm².

1.4. Исследование фотоокисления ПВП при использовании органического красителя

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



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

- 1) поглощением света другими органическими молекулами, и
- 2) расходом ROS на окисление всех органических соединений. Это определяет уменьшение доли химического кислорода, реагирующего с каждым из них.

ПВП характеризуется относительно высокой прозрачностью в видимом и ближнем УФ спектральных диапазонах по сравнению с большинством органических. Таким образом, поглощение ПВП мало, и наблюдаемое изменение скорости разложения красителя указывает на конкурирующий фотохимический процесс разложения ПВП.

Концентрация ROS в растворе очень мала по сравнению с концентрациями ПВП и органического красителя, и кинетика процессов (2) и (3) определяется скоростью фоторазложения нитрат-анионов по реакции (1). Химические реакции (2) и (3) являются конкурирующими, и изменение скорости окисления красителя позволяет оценить скорость окисления ПВП.

Диазокраситель Chicago Sky Blue B (CSB) (Sigma Aldrich) был использован нами в качестве модельного органического загрязнителя для исследования кинетики фоторазложения ПВП. Этот краситель использовался в [27–30] для исследования фотокаталитических свойств

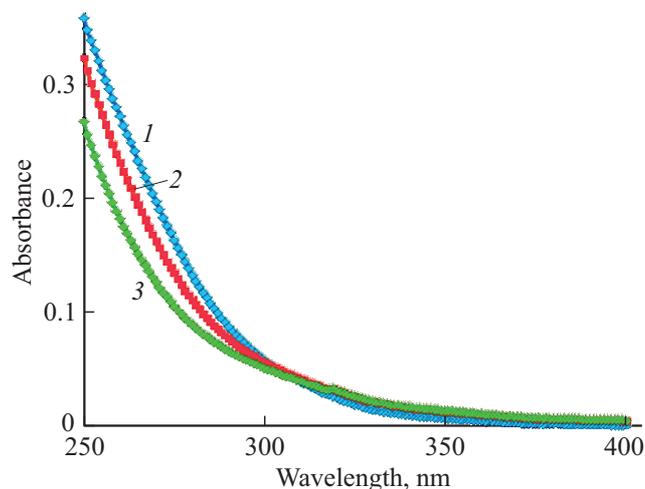


Рис. 1. Влияние УФ облучения в течение 0 (кривая 1), 1 (кривая 2), 3 min (кривая 3) на спектр поглощения раствора ПВП ($3.8 \cdot 10^{-5}$ М).

различных материалов. Структура и спектральные свойства этого красителя были детально описаны в [31]. Раствор CSB был изготовлен растворением порошка красителя в дистиллированной воде.

2. Экспериментальные результаты и обсуждения

2.1. Фотоокисление ПВП в водных растворах под действием УФ излучения

Рис. 1 демонстрирует влияние УФ облучения на спектр поглощения водного раствора ПВП. Исходный раствор ПВП характеризуется высокой прозрачностью в ближней УФ и видимой частях спектра (кривая 1), что согласуется с ранее опубликованными результатами [32]. УФ облучение водных растворов приводит к быстрому окислению молекул полимера и изменению спектральных свойств этих растворов в УФ диапазоне (рис. 1). Существенное уменьшение поглощения наблюдается в диапазоне $\lambda = 250-300$ nm, и небольшое увеличение поглощения при $\lambda > 300$ nm наблюдаются в спектрах растворов после их УФ облучения.

Рис. 2 иллюстрирует некоторые изменения в ИК спектрах растворов ПВП после их УФ облучения. Влияние УФ облучения на форму ИК спектра раствора ПВП, не содержащего нитрат-анионов, незначительно. Добавка нитрата цинка в раствор ПВП приводит к росту полосы поглощения при ~ 1380 cm^{-1} , что связано с анионами NO_3^- [33,34]. Вставка на рис. 2 показывает детали изменения в спектрах растворов ПВП в интервале $1280-1480$ cm^{-1} . Интенсивность пиков поглощения в спектрах уменьшается при УФ облучении, и пики становятся более слабыми (вставка на рис. 2). Характер спектральных изменений в диапазоне $1280-1480$ cm^{-1} аналогичен данным, приведенным в [21].

Рис. 2 показывает, что уменьшаются интенсивности пиков при 1470 и 1420 cm^{-1} , которые связаны, по данным [19], с колебаниями групп CH_2 в различных частях молекулы ПВП. Это может свидетельствовать об обрыве части углеводородных цепей полимера. Сравнение кривых 2 и 3 (рис. 2) показывает, что это явление более отчетливо проявляется в растворе ПВП, содержащем $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, и определяется более интенсивной фотостимулированной генерацией ROS.

Сопоставление кривых 1 и 2 (рис. 2) показывает, что интенсивность пика при $1285-1291$ cm^{-1} , который связан с колебаниями C-N-связи в молекулах ПВП [19,21], не изменяется в растворе, не содержащем добавки нитрата. Уменьшение интенсивности этого пика наблюдается в спектре раствора ПВП, содержащего добавки нитрата цинка, что свидетельствует о заметных изменениях в структуре полимера.

Необходимо отметить, что эти изменения в ИК спектрах наблюдаются после облучения растворов ПВП в течение 10 min. Быстрое разложение ПВП под действием УФ излучения было описано ранее [21]. В отличие от этого фоторазложение ПВП под действием более длинноволнового излучения ($\lambda > 300$ nm) было медленным и заметные результаты этого фотохимического процесса наблюдались только после облучения в течение сотен часов [19]. Это явление может быть связано со слабым поглощением света при $\lambda > 300$ nm молекулами (рис. 1).

На основании полученных экспериментальных данных и результатов [19,21] мы можем прийти к заключению, что именно УФ облучение стимулирует быстрое окисление ПВП в водных растворах, и добавка нитратов

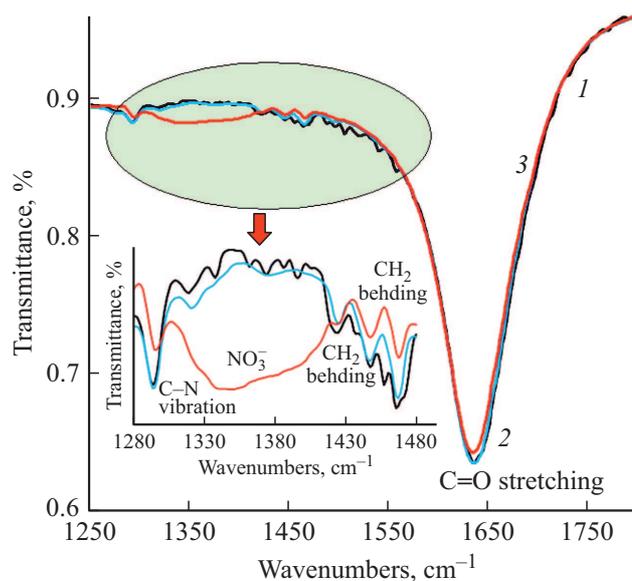


Рис. 2. ИК спектры исходного водного раствора ПВП ($1 \cdot 10^{-6}$ М) (кривая 1); его же после УФ облучения в течение 10 min (кривая 2); водного раствора ПВП ($1 \cdot 10^{-6}$ М), содержащего $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ($1 \cdot 10^{-3}$ М) после УФ облучения в течение 10 min (кривая 3).

дополнительно существенно ускоряет этот фотохимический процесс.

Фотоокисление ПВП

Рис. 3 демонстрирует изменения спектров поглощения растворов красителя при УФ облучении раствора, содержащего краситель и $Zn(NO_3)_2$ (a) и аналогичного раствора, содержащего кроме этих компонентов и добавку ПВП (b). Широкая и интенсивная полоса поглощения красителя наблюдается в области 615–650 нм в спектрах обоих растворов. Уменьшение интенсивности этой полосы поглощения указывает на фоторазложение красителя и позволяет оценить изменение концентрации красителя при воздействии света.

Рис. 4 иллюстрирует влияние ПВП на изменение окраски растворов красителя после УФ облучения в течение 5 мин. Раствор без ПВП обесцвечивается быстро (рис. 4, b), в то время как окраска раствора с добавкой ПВП практически не изменяется (рис. 4, a).

Кинетика фоторазложения органических соединений часто описывается экспоненциальной функцией как фотохимическая реакция первого порядка [35,36]:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}, \quad (4)$$

где C_0 и C — начальная и текущая концентрации органического вещества, t — продолжительность светового облучения и k — константа скорости фотохимической реакции.

Рис. 5 показывает изменение относительной концентрации ПВП в растворе в процессе УФ облучения. Эта зависимость была построена на основе экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, a, b. Видно, зависимость описывается экспоненциальной функцией с константой скорости $k = 0.032 \text{ min}^{-1}$.

На основании полученных экспериментальных данных мы можем прийти к заключению о том, что фотоокисление ПВП быстро протекает в водных растворах, содержащих добавки нитрата цинка. В рассмотренных фотохимических процессах ПВП реагирует с ROS, уменьшая скорость фоторазложения других органических веществ.

Рис. 5 показывает изменение относительной концентрации ПВП в растворе в процессе УФ облучения. Эта зависимость была построена на основе экспериментальных данных, приведенных на рис. 3, a, b. Видно, зависимость описывается экспоненциальной функцией с константой скорости $k = 0.032 \text{ min}^{-1}$.

2.2. Фоторазложение ПВП на поверхности наночастиц ZnO

Рис. 5 демонстрирует влияние УФ облучения на спектр поглощения золя 1. Этот золь был изготовлен, используя добавку малого количества аммиачной воды, и содержание в нем ZnO мало. Прозрачность этого золя в видимом спектральном диапазоне высока и практически не изменяется при УФ облучении.

УФ облучение золь сдвигает край поглощения в длинноволновую часть спектра (рис. 6). Это явление объясняется фотоокислением молекул ПВП и последующим ростом частиц ZnO.

Уравнение Тауца [37] использовалось для определения значений ширины запрещенной зоны наночастиц ZnO. Для прямозонных полупроводников это уравнение может быть записано в виде

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (5)$$

где $h\nu$ — энергия фотона, E_g — ширина запрещенной зоны, A — постоянная, α — коэффициент поглощения.

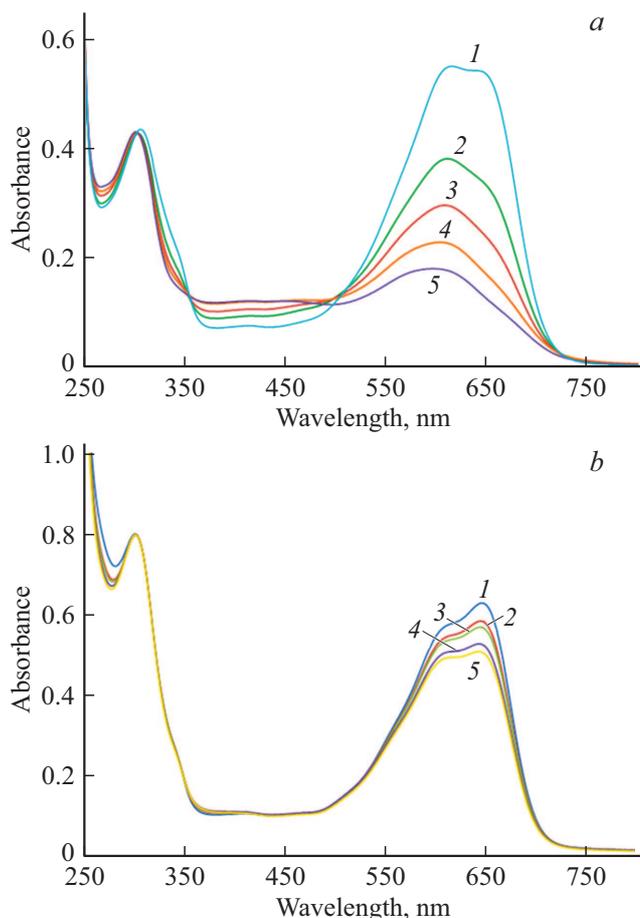


Рис. 3. Изменения спектров поглощения растворов красителя ($1 \cdot 10^{-6}$ М), содержащих $Zn(NO_3)_2$ ($3 \cdot 10^{-3}$ М) (a) и $Zn(NO_3)_2$ ($3 \cdot 10^{-3}$ М) и PVP ($2.8 \cdot 10^{-6}$ М) (b) при УФ облучении в течение: 0 (1), 2 (2), 3.5 (3), 5 (4), 6.5 min (5).

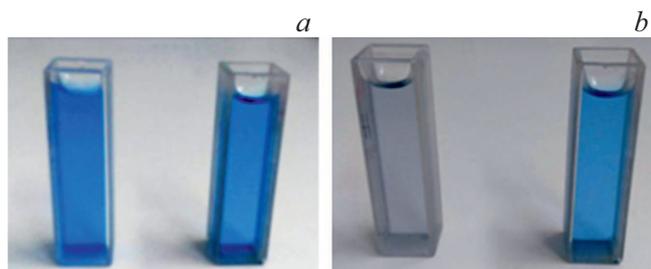


Рис. 4. Влияние ПВП на окраску растворов красителя после УФ облучения. Растворы красителя до облучения — правые кюветы на фото; растворы после облучения в течение 5 min — левые кюветы. Растворы без ПВП (a), растворы с добавкой ПВП (b).

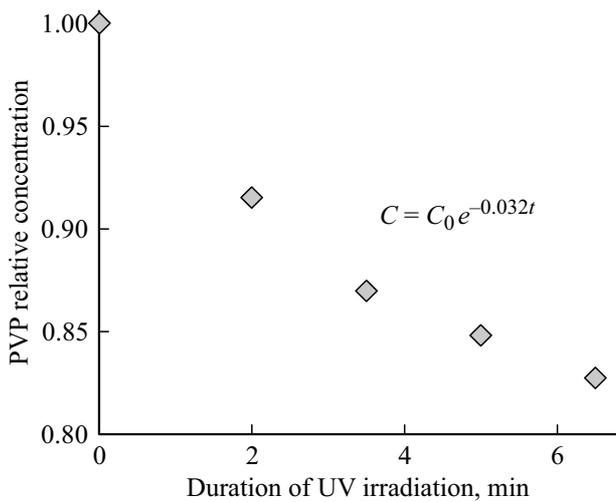


Рис. 5. Кинетика разложения ПВП в процессе УФ облучения.

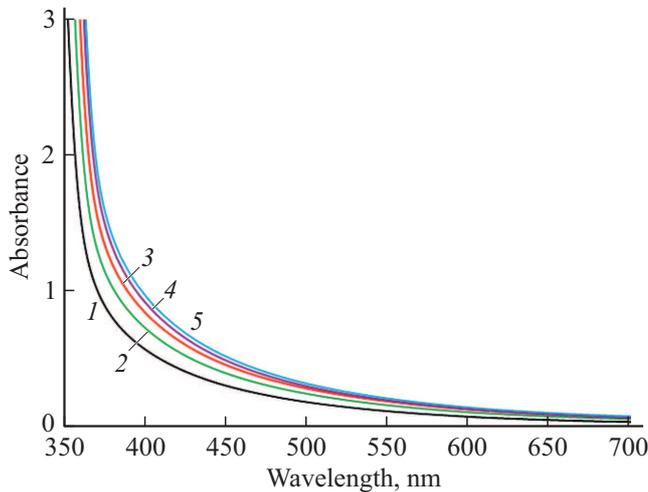


Рис. 6. Влияние УФ облучения на спектр поглощения золя 1 с низкой концентрацией ионов цинка (таблица). Продолжительность УФ облучения: 0 (исходный золь, кривая 1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 min (5).

Построение графиков в координатах $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ использовалось для определения значений E_g (рис. 7, а).

Полученные значения ширины запрещенной зоны выше значения E_g макроскопических кристаллов ZnO (3.3 eV [38]). Это явление определяется квантово-размерным эффектом и связано с малым размером нанокристаллов ZnO, формирующихся в присутствии ПВП. Данные, представленные на рис. 7, b, показывают, что фотостимулированное окисление молекул ПВП ведет к росту наночастиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. Значение ширины запрещенной зоны ZnO наночастиц значительно уменьшается при УФ облучении и приближается к значению E_g макроскопических кристаллов.

Увеличение содержания $Zn(NO_3)_2$ в исходной жидкой смеси (золь 2; таблица) приводит к увеличению коли-

чества частиц ZnO и соответствующему значительному росту поглощения света в УФ диапазоне (рис. 8). Полоса поглощения при 300 nm, которая наблюдается в спектре свежеприготовленного золя 2 (кривая 1, рис. 8), позволяет предположить переналожение в спектре полосы поглощения нитрат анионов и экситонной полосы поглощения наночастиц ZnO. УФ облучение в течение 10 min сдвигает эту полосу до $\lambda \sim 345$ nm, что определяется ростом наночастиц ZnO, связанным с окислением части молекул ПВП.

Размер нанокристаллов ZnO в изготовленных растворах был оценен, используя положение в спектре максимума экситонной полосы поглощения по уравнению, приведенному в [39]:

$$r \text{ (nm)} = \frac{-0.3049 + \sqrt{-26.23 + 10240.72/\lambda_{\max}}}{-6.3829 + 2483.2/\lambda_{\max}}, \quad (6)$$

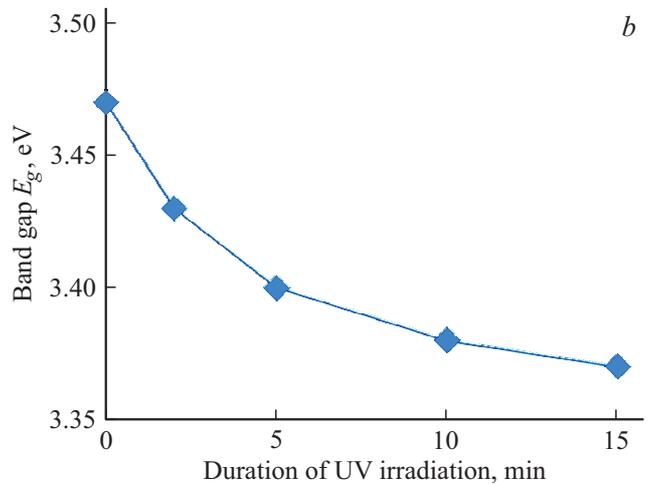
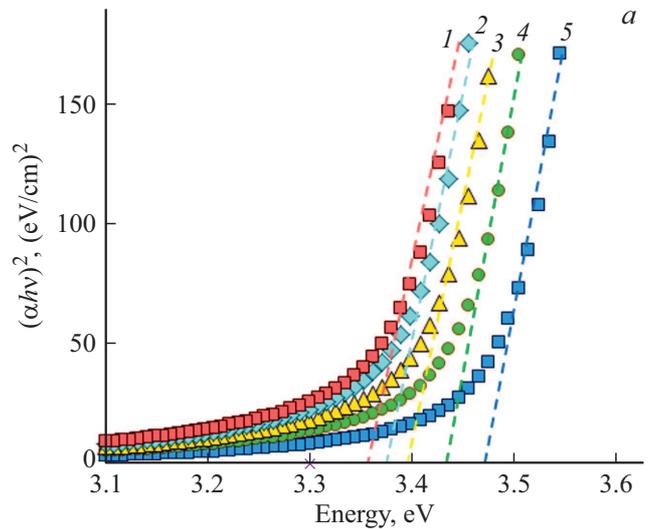


Рис. 7. (а) Графики $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ для ZnO золя 1, подвергнутого УФ облучению в течение: 0 (исходный золь, кривая 1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 15 min (5); (b) Зависимость ширины запрещенной зоны E_g наночастиц ZnO от продолжительности УФ облучения.

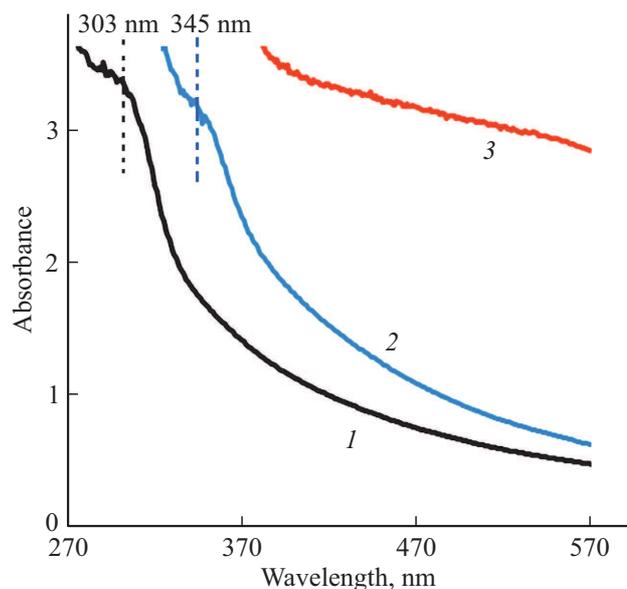


Рис. 8. Влияние УФ облучения на спектр поглощения ZnO золя 2 с высокой концентрацией ионов цинка (таблица). Продолжительность УФ облучения: 0 (исходный золь, кривая 1), 10 (2), 15 min (3).

где λ_{\max} — длина волны пика поглощения в nm. Расчеты показали, что размер частиц ZnO увеличивается с 1.3 до 1.9 nm после УФ облучения в течение 10 min.

Увеличение продолжительности облучения до 15 min приводит к помутнению раствора (кривая 3, рис. 8), что определяется разложением дополнительной части молекул ПВП, ростом и агрегацией частиц ZnO.

Заключение

Поливинилпирролидон быстро окисляется под действием УФ излучения в водных растворах нитратов, взаимодействуя с образующимися активными формами кислорода и уменьшая скорость фоторазложения других органических соединений, присутствующих в растворах. УФ облучение зольей ZnO/ПВП ослабляет стабилизирующий эффект молекул ПВП, что приводит к росту частиц ZnO и соответствующему уменьшению ширины запрещенной зоны. УФ облучение наночастиц, покрытых молекулами ПВП, является эффективным путем удаления этого полимера с их поверхности.

Благодарности

Работа была частично (Евстропьев С.К.) поддержана Российским научным фондом (грант № 19-19-00596).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Liu H., Zhang B., Shi H., Tang Y., Jiao K., Fu X. // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 2573–2580.
- [2] Kockur K.M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S.E. // *Dalton Transactions.* 2015. V. 44. № 41. P. 17883–17905.
- [3] Evstropiev S.K., Kislyakov I.M., Bagrov I.V., Belousova I.M. // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V. 27. P. 314–317. doi 10.1002/pat.3642.
- [4] Lin Guo, Shihe Yang, Chulei Yang, Ping Yu, Jiannong Wang, Weikun Ge, Wong G.K.L. // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 76. № 20. P. 2901–2903.
- [5] Кулагина А.С., Евстропьев С.К., Розанов Н.Н., Власов В.В. // *ФТП.* 2018. Т. 52. В. 8. С. 865–871; Kulagina A.S., Evstrop'ev S.K., Rosanov N.N., Vlasov V.V. // *Semiconductors.* 2018. V. 52. № 8. P. 997–1003.
- [6] Евстропьев К.С., Гатчин Ю.А., Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Кисляков И.М., Пегасова Н.А., Багров И.В. // *Опт. и спектр.* 2016. Т. 120. № 3. С. 434–441; Evstrop'ev K.S., Gatchin Yu.A., Evstrop'ev S.K., Dukelskii K.V., Kislyakov I.M., Pegasova N.A., Bagrov I.V. // *Opt. Spectr.* 2016, V. 120. № 3. P. 415–422. doi 10.7868/S0030403416030065.
- [7] Hariharan R., Siganthi A., Sethilkumar S., Rajarajan M. // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2013. V. 252. P. 107–115.
- [8] Evstropiev S.K., Dukelskii K.V., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Kolobkova E.V., Nikonov N.V., Evstrop'ev K.S. // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2017. V. 28. № 7. Article 102. doi 10.1007/s10856-017-5909-4.
- [9] Niu Z., Li Y. // *Chem. Mater.* 2014. V. 26. № 1. P. 72–83.
- [10] Sudha M., Rajarajan M. // *IOSR J. Appl. Chem.* 2013. V. 3. N 3. P. 45–53.
- [11] Nguyen Viet Long, M. Ohaki, M. Nogami, Tong Duy Hien // *Colloid Polym. Sci.* 2011. V. 289. № 12. P. 1373–1386.
- [12] Monzó J., Koper M.T.M., Rodriguez P. // *Chem. Phys. Chem.* 2012. V. 13. № 3. P. 709–715.
- [13] Muhua Luo, Yuanchen Hong, Weifeng Yao, Cunping Huang, Qunjie Xu, Qiang Wu // *J. Mater. Chem.* 2015. V. 3. № 6. P. 2770–2775.
- [14] Long N.V., Ohtaki M., Nogami M., Hien T.D. // *Colloid Polymer Sci.* 2011. V. 89. № 12. P. 1373–1386.
- [15] Du Y., Yang P., Mou Z.G., Hua N.P., Jiang L. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 99. № 61. P. 23–26. doi 10.1002/app.21886.
- [16] Horikoshi S., Serpone N., Hisamatsu Y., Hidaka H.H. // *Environmental Sci. Technol.*, 1998. V. 32. № 24. P. 4010–4016. doi 10.1021/es9710464.
- [17] Yousif E., Haddad R. // *SpringerPlus.* 2013. V. 2. P. 398.
- [18] Larch?é J.-F., Bussi?re P.-O., Th?rias S., Gardette J.-L. // *Polymer Degradation and Stability.* 2012. V. 97. № 1. P. 25–34.
- [19] Hassouna F., Therias S., Mailhot G., Gardette J.-L. // *Polymer Degradation and Stability.* 2009. V. 94. P. 2257–2266.
- [20] Louie S.M., Gorham J.M., Tan J., Hackley V.A. // *Environmental Sci.: Nano.* 2017. V. 4. P. 1866–1875.
- [21] Xingfeng Zhu, Ping Lu, Wei Chen, Jian Dong // *Polymer.* 2010. V. 51. P. 3054–3063.
- [22] Lipovsky B., Tzitrinovich Z., Friedmann H., Applerot G., Gedanken A., Lubart R. // *J. Phys. Chem. C.* 2009. V. 36. P. 15997–16001.
- [23] Hu W., Wu F., Liu W., Liu J. // *J. Adv. Oxidation Technol.* 2018. V. 21. № 1. Article ID-20170110.

- [24] Calza P., Vione D., Novelli A., Peliatti E., Minero C. // *Sci. Total Environ.* 2012. V. 439. P. 67–75.
- [25] Warneck P., Wurzinger C. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. № 22. P. 6278–6283.
- [26] Mark J., Bolton J.R. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 1999. V. 128. P. 1–13.
- [27] Zulkarnain Zainal, Lee Kong Hui, Mohd Zobir Hussein, Yun Hin Taufiq-Yap, Abdul Halim Abdullah, Irmati Ramli // *J. Hazard. Mater. B.* 2005. V. 125. P. 113–120.
- [28] El-Bahy Z.M., Ismail A.A., Mohamed R.M. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 166. № 1. P. 138–143.
- [29] Boltenkov I.S., Kolobkova E.V., Evstropiev S.K. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* 2018. V. 367. P. 458–464. doi 10.106/j.photochem.2018.09.016.
- [30] Волкова Н.А., Евстропьев С.К., Истомина О.В., Колобкова Е.В. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 124. В. 4. С. 472–476; Volkova N.A., Evstropiev S.K., Istomina O.V., Kolobkova E.V. // *Opt. Spectr.* 2018. V. 124. № 4. P. 489–493.
- [31] Abbott L.C., Batchelor S.N., Oakes J., Lindsay Smith J.R., Moore J.N. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 13786–13735.
- [32] Vempati S., Ertas Y., Uyar T. // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 21609–21618.
- [33] Miller F.A., Wilkins C.H. // *Analytic Chem.* 1952. V. 24. № 8. P. 1253–1294.
- [34] Goebbert D.J., Garand E., Wende T., Bergmann R., Meijer G., Asmis K.R., Newmark D.M. // *J. Phys. Chem.* 2009. V. 113. P. 7584–7592.
- [35] Majeed I.A., Murray W.J., Newton D.W., Othman S., A-Turk W.A. // *J. Pharm. Pharmacol.* 1987. V. 39. № 12. P. 1044–1046.
- [36] Venkata V.V., Sadashivaiah P.H. // *Europ. J. Chem.* 2012. V. 3. № 2. P. 191–195.
- [37] Tauc J. // *Mater. Res. Bull.* 1968. V. 3. P. 37–46.
- [38] Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y. // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. P. 2466.
- [39] Talam S., Karumuri S.R., Gunnam N. // *ISRN Nanotechnology.* 2012 (2012) Article ID 372505, 6 pages. doi 10.5402/2012/372505.