

УДК: 66.097.3

## **СИНТЕЗ НАНОМАТЕРИАЛА «CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>» И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

**Саломатина А.И.**

ДГТУ – Донской государственный технический университет, Россия, Ростов-на-Дону,  
e-mail: [salomatina-a97@mail.ru](mailto:salomatina-a97@mail.ru)

**В работе изучены современные методы синтеза фотокаталитически активных материалов, оптимизирован метод синтеза фотокаталитически активного материала на основе оксида меди (II) с модифицированной поверхностью, определены основные факторы, влияющие на состав и свойства синтезированных материалов. Изучены фотокаталитические свойства, фитотоксичность, фазовый состав, размерные характеристики частиц и выполнен расчет ширины запрещенной зоны материала.**

Ключевые слова: наночастицы, модификация поверхности, оксид меди (II), фотокатализатор, фитотоксичность.

## **SYNTHESIS OF “CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>” NANOMATERIAL AND RESEARCH OF ITS PHOTOCATALYTIC AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES**

**Salomatina A.I.**

DSTU - Don State Technical University, Russia, Rostov-on-Don, e-mail: [salomatina-a97@mail.ru](mailto:salomatina-a97@mail.ru)

The work studied modern methods for the synthesis of photally active materials, optimized the method of synthesis of photocatalytically active material based on copper (II) oxide with a modified surface, identified the main factors affecting the composition and properties of the synthesized materials. The photocatalytic properties, phytotoxicity, phase composition, particle size characteristics were studied, and the band gap of the material was calculated.

Key words: nanoparticles, surface modification, copper (II) oxide, photocatalyst, phytotoxicity.

В течение последних десятилетий из-за высокого промышленного роста большая часть загрязняющих веществ из отраслей промышленности, главным образом текстильных, красящих, пищевых, полиграфических и химических, поступали в водоемы без какой-либо обработки. Среди различных загрязнителей красители являются основным источником загрязнения воды. Большинство промышленных красителей являются токсичными, канцерогенными, мутагенными и имеют низкую биоразлагаемость. Выброс загрязнителей делает воду токсичной и представляет угрозу для жизни водных организмов и человеческой жизни [1].

Поскольку фотокатализаторы способны к генерации высокоокислительных реакций в воде при солнечном облучении и, следовательно, к минерализации органических загрязнителей посредством реакций окисления, то фотокатализ был

признан одним из наиболее перспективных решений этих водных кризисов [2]. Очистка загрязненной воды с использованием оксидов полупроводниковых металлов в качестве фотокатализатора оказалась эффективным средством для деградации красителей и в последние годы вызывает большой интерес, поскольку метод является высокоэффективным и экономически выгодным. Среди наночастиц полупроводниковых оксидов металлов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{ZnO}$  действуют как эффективные фотокатализаторы при деградации красителей при УФ или солнечном облучении [3-4].

В настоящее время материалы с узкой запрещенной зоной (особенно оксиды на основе  $\text{Bi}$ ) привлекают все большее внимание за счет способности к поглощению видимого света.  $\text{BiFeO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{BiWO}_6$ ,  $\text{BiVO}_4$  и  $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$  выступают как потенциальные фотокатализаторы при воздействии видимым светом [5]. Известно об успешном разложении органических загрязнителей, таких как ацетон, фенол, водный аммиак, метиленовый синий и родамин В при использовании фотокаталитически активных материалов. Несмотря на значительные успехи, однофазные фотокатализаторы с узкой запрещенной зоной при видимом свете обладают слабо выраженной фотокаталитической активностью, что объясняется высокой скоростью рекомбинацией электронно-дырочных пар [5].

В настоящее время существует огромный интерес к разработке полупроводниковых наноструктурных металлических оксидов p-типа благодаря разнообразным технологическим применениям наноструктур. Среди оксидов переходных металлов  $\text{CuO}$  привлек большое внимание благодаря своим уникальным свойствам, таким как: доступность исходных материалов, нетоксичность, стабильность, низкая себестоимость, активные оптические и электрохимические свойства [6]. В последние годы изучение наноструктурированного  $\text{CuO}$  представляет интерес из-за возможности его применения в катализе, солнечных батареях, датчиках, полевых эмиттерах и т. д. [7-8]. Разработаны различные методы синтеза, влияющие на размер получаемой наноструктуры, такие как микроэмульсия, золь-гель, гидротермальная, сольвотермическая, химическое осаждение из паровой фазы [8]. Однако, использование оксида меди (II), как фотокатализатора, затруднительно. Поэтому, перспективным представляется модификация поверхности наночастиц  $\text{CuO}$  благородными металлами с целью усиления фотокаталитических свойств материала за счет уменьшения скорости рекомбинации электронно-дырочных пар.

Целью данной работы является оптимизация метода получения наночастиц оксида меди (II) с модифицированной поверхностью наночастицами серебра и исследование фотокаталитических свойств, токсичности полученных материалов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: разработать оптимальный метод модификации поверхности оксида меди (II); установить структурные и морфологические характеристики наночастиц CuO и модифицированного материала; исследовать их фотокаталитическую активность и токсичность полученных материалов.

Для выполнения поставленных задач использованы современные физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ, спектрофотометрический метод, атомно-силовая микроскопия.

## **1 МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ**

### **1.1 Получение оксида меди (II) с модифицированной поверхностью**

Оксид меди (II) получали прокаливанием его прекурсора – брошантита, при температуре от 700° С до 750° С [58]. Затем, в коническую колбу помещали 40 мл заранее приготовленного раствора SnCl<sub>2</sub> с концентрацией 0,05 М. Далее к раствору SnCl<sub>2</sub> добавляли ранее полученный CuO, закрепив колбу в штативе, подвергали раствор ультразвуковой обработке. Полученный раствор переносили в колбу со стеклянной мешалкой, добавляя раствор AgNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,0075 М и перемешивали в течении 2 ч. Полученный раствор центрифугировали, многократно промывая изопропанолом. Полученный осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 60° С.

### **1.2 Методы исследования полученных продуктов**

Для анализа фазового состава прекурсора и продуктов его прокаливания применяли метод рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL`Xtra, Cu-Kα, длина волны – 1,5406 Å). Морфологию полученных веществ определяли с помощью атомно-силовой микроскопии (Phywe). Определение токсичности полученных наночастиц осуществляли методом экстракции хлорофилла из *Ceratophyllum demersum*. Фотокаталитические свойства и токсичность веществ определяли с помощью спектрофотометра ПЭ – 5400 УФ (начальная длина волны 300 нм, конечная длина волны 800 нм, шаг 1 нм).

### **1.3 Методика определения фотокаталитических свойств**

Оценку фотокаталитических свойств выполняли изучением выцветания красителя метилового оранжевого под действием комбинированного (естественный и искусственный) света. К подготовленному раствору метилового оранжевого, объемом 30 мл с концентрацией 20 мг/л, добавляли навеску порошка оксида меди и 0,5 мл H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После смешения раствор с катализатором при непрерывном перемешивании выдерживали в темноте в течение 30 минут для установления сорбционного равновесия красителя на поверхности фотокатализатора. Затем, продолжая перемешивание, раствор подвергали воздействию света. В ходе эксперимента, через определённый промежуток времени, отбирали пробу, которую фильтровали, помещали в кварцевую кювету. За изменением концентрации красителя следили по изменению интенсивности пика поглощения красителя с помощью спектрофотометра (длина волны максимума поглощения для метилового оранжевого равна 464 нм). Для сравнения в аналогичных условиях был

проведен эксперимент с раствором красителя без добавления фотокатализатора, а также с добавкой полученного порошка CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> и раствора Ag.

#### 1.4 Методика определения фитотоксичности полученных материалов

Для определения токсичности исследовали влияние полученных наночастиц на *Ceratophyllum demersum* (Роголистник темно-зеленый) [59]. В качестве среды обитания использовалась дистиллированная вода. Образцы *Ceratophyllum demersum* помещали в пробирки с приготовленными растворами с концентрациями 0,002 М, 0,005 М и 0,008 М.

В качестве контрольных образцов для сравнения использовались 4 образца, помещенных в дистиллированную воду без добавления полученных материалов. В пробирки с приготовленными растворами помещали образцы по 7 см в длину. Полученные частицы оседали на листьях исследуемых образцов.

Тестовые пробирки помещали на свет и оставляли на 10 дней. По истечении заданного времени образцы вынимали из раствора и высушивали при температуре 110° С в течении 30 минут. Затем образцы измельчали в ступке. Масса навески измельченных водорослей составляет 0,001 г, далее обрабатывали холодным этанолом (95%, -1° С) (20 мл) и фильтровали через складчатый фильтр. Полученный фильтрат исследовали методом спектрофотометрического анализа.

Расчет концентрации хлорофилла в испытуемых образцах, без поправки на присутствие феофитина *a*, определяли по формуле в соответствии с ГОСТ 17.1.4.02 – 90:

$$c'_{ха} = (11,85D_{664} - 1,54D_{647} - 0,08D_{630}) \cdot \frac{V_э}{V_{пр} \cdot l}, \quad (1)$$

где  $V_э$  – объем экстракта, см<sup>3</sup>;

$V_{пр}$  – объем пробы, мл;

$l$  – длина кюветы, см.

Доверительный интервал (погрешность) измерений рассчитывали по формуле в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005 (ИСО 2602:1980):

$$D = A \pm \frac{t_{\alpha} \times S}{\sqrt{n}}. \quad (2)$$

где  $A$  – среднее значение;

$\alpha$  – доверительная вероятность;

$t$  – критерий Стьюдента;

$S$  – стандартное отклонение;

$n$  – число определений.

## 2 РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1 Фазовый состав и морфология прекурсора

С помощью рентгенофазового анализа исследовали полученный прекурсор –  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ , полученный методом осаждения растворов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Проанализировав полученные данные установили, что данная рентгенограмма соответствует карточке базы данных PDF #01-087-454.

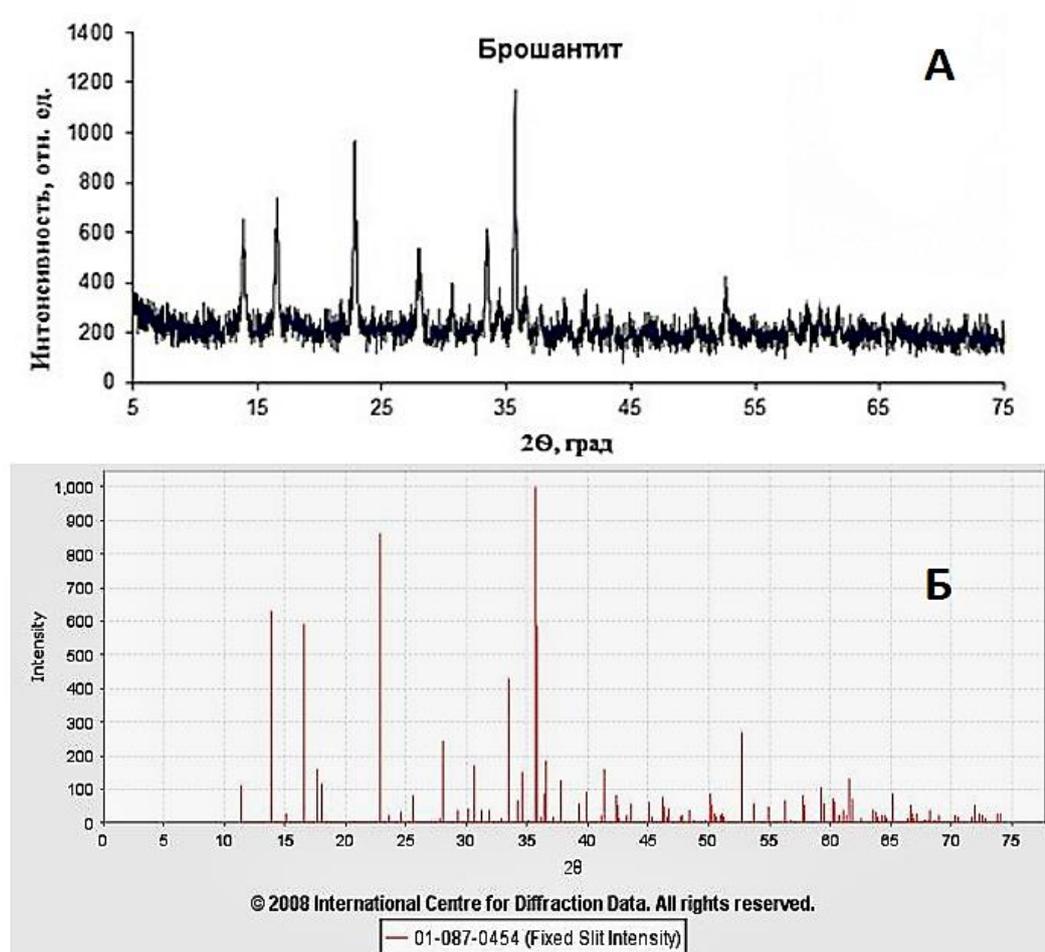


Рис. 3.1.1 Рентгенофазовый анализ основного сульфата меди (II) (А), карточка базы данных PDF #01-087-454 (Б)

В ходе прокаливании основного сульфата меди (II) со структурой брошантита при температуре 750 °С получен чистый  $\text{CuO}$ :



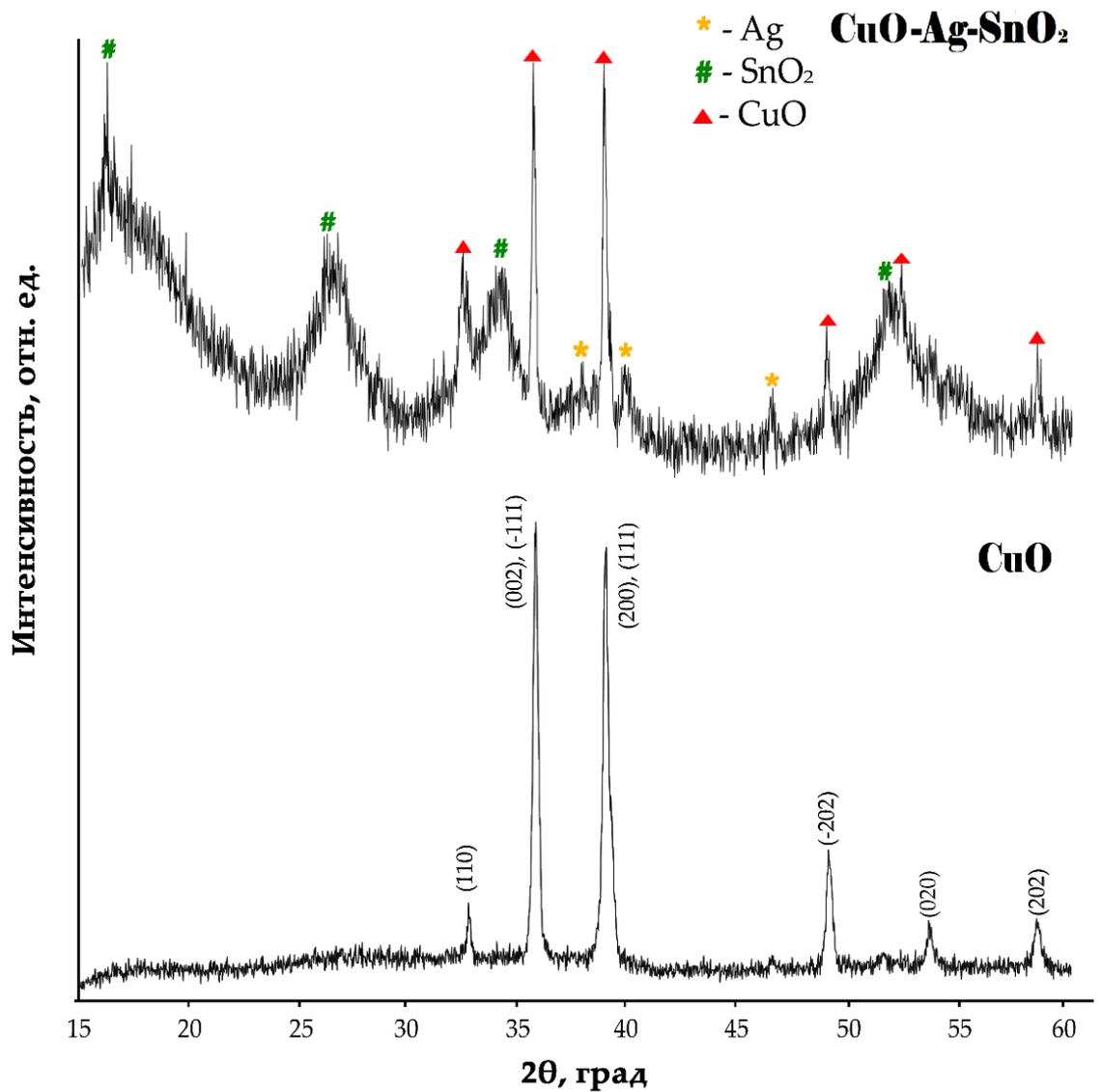


Рис. 3.1.2 Результаты рентгенофазового анализа чистого CuO и продукта синтеза

На данной рентгенограмме наблюдаются явно выраженные пики, характерные только для оксида меди (II) (рис.3.1.2. (CuO)).

Расчет диаметра кристаллитов по методу Дебая - Шеррера выполнялся по формуле (1):

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

где D – диаметр частиц, нм;

$\lambda$  – длина волны, нм;

$\beta$  – ширина пика на полувысоте, град.

Таблица 3.1 – Результаты расчета диаметра частиц по методу Дебая – Шеррера при длине волны 1,5406 нм

2θ, град	Плоскость отражения	Ширина пика на полувысоте β, град	Диаметр кристаллитов оксида меди (II), нм
32,9	(110)	0,4	4
35,72	(-111)	0,26	6
38,9	(111)	0,41	4
49,1	(-202)	0,26	6

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что диаметр кристаллитов оксида меди (II) практически одинаков и составляет 6 нм, что подтверждается незначительной шириной пиков на рентгенограмме, представленной на рисунке 3.1.2. (CuO).

В ходе работы установили, что после синтеза на поверхности наночастиц оксида меди (II) стабилизируются фазы, характерные для серебра и оксида олова (IV) (рисунок 3.1.2 (CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>)). Модификация наночастиц CuO связана с протеканием на их поверхности следующих химических реакций:



На рентгенограмме наблюдается уширение пиков фазы SnO<sub>2</sub>, что связано с образованием гидрата оксида.

## 2.2 Определение размерных характеристик полученных материалов

С помощью методов атомно-силовой спектроскопии исследовали размерные характеристики полученного «модифицированного» композита и чистого CuO. Согласно данным АСМ полученные частицы оксида меди (II) в чистом виде представляют собой наночастицы с шириной от 10 до 150 нм. После обработки наночастиц оксида меди (II) данный композит существенно изменил размерные характеристики. На рисунке 3.6 представлены результаты АСМ и трехмерные визуализации частиц, построенные в программе Gwyddion (Рис.3.2.1).

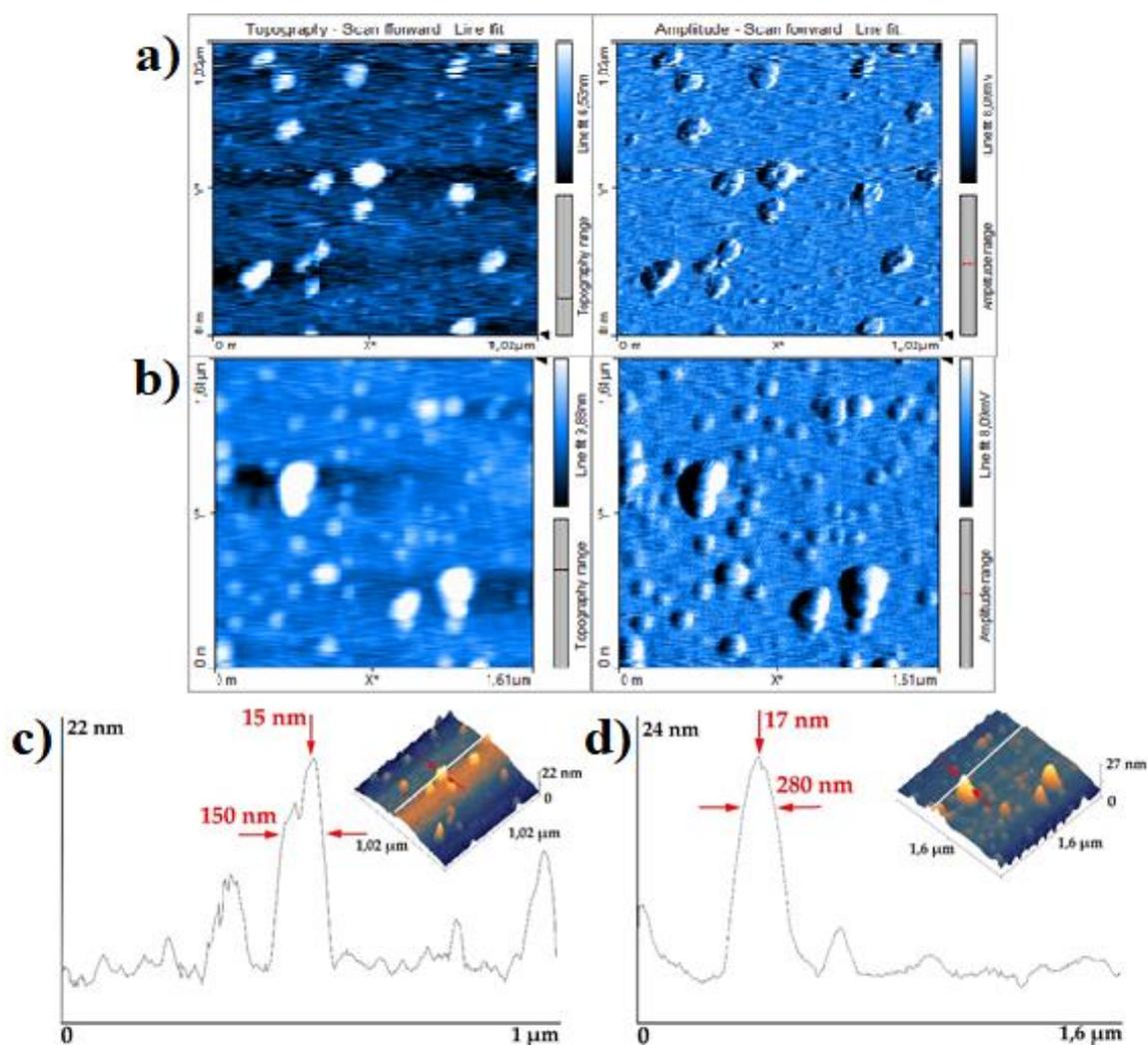


Рисунок 3.2.1 Топография поверхности и фазовый контраст поверхности оксид меди (а) и полученного композита (б); Трехмерные визуализации и оценка шероховатости поверхности CuO (с) и CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> (д)

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о форме полученных частиц CuO и CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>: наночастицы оксида меди (II) представляют собой пластинчатые частицы до 150 нм в ширину и до 20 нм в высоту; используя методы модификации полученный композит на основе CuO – CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> увеличил размерные характеристики. Увеличение размера, вероятно, связано с фиксацией наночастиц серебра на поверхности наночастиц оксида меди (II).

### 2.3 Исследование фотокаталитической активности

По результатам исследования фотокаталитических свойств получены данные, которые позволяют рассчитать эффективность фотокатализаторов под действием комбинированного света. Полученные данные представлены на рис. 3.3.1 (b-d):

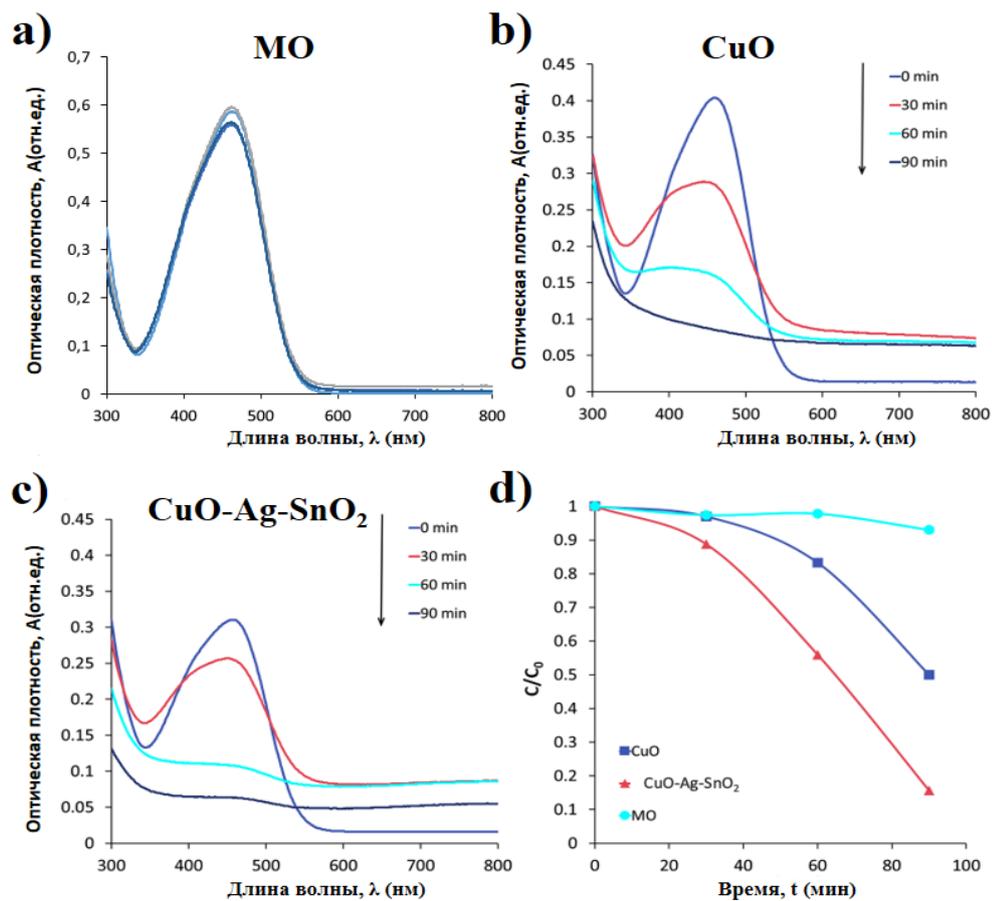


Рисунок 3.3.1 Фотокаталитическое выцветание метилового оранжевого (МО) при различных катализаторах под действием комбинированного света

Полученные спектры поглощения дисперсий чистого раствора красителя метилового оранжевого представлены на рисунке 3.3.1 (а). Из данных видно, что спектры явно не различаются положением пика максимума поглощения. В течение 90 минут под действием комбинированного света (с добавлением 0,5 мл 30 % перекиси водорода) без катализатора выцветания красителя не происходит.

Также проведено исследование спектров оптического поглощения метилового оранжевого при добавлении наночастиц серебра:

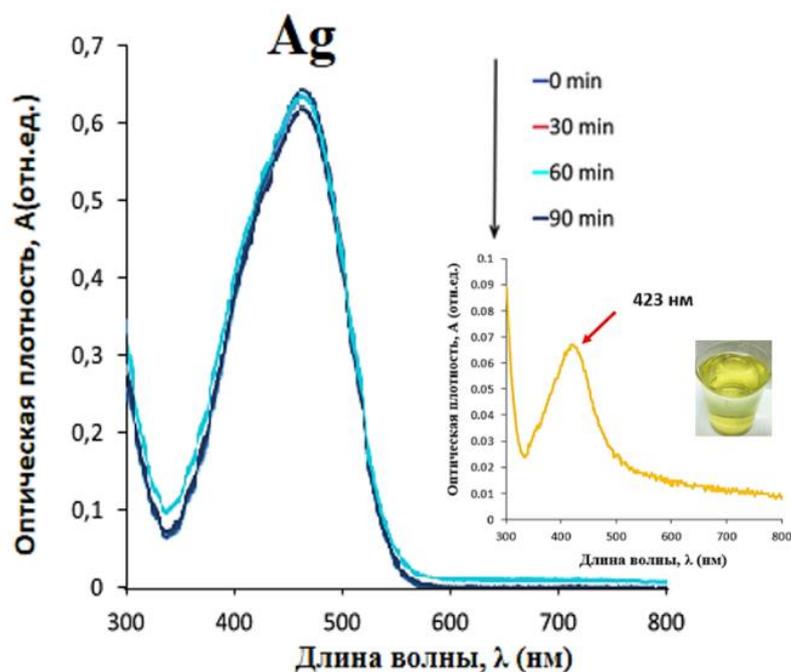
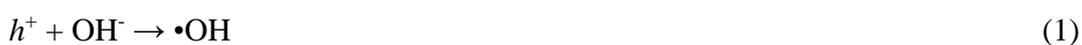
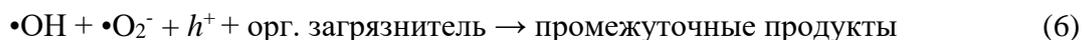


Рисунок 3.3.2. Спектры оптического погращения МО в присутствии наночастиц Ag, синтезированных цитратным методом

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что наночастицы серебра не обладают фотокаталитической активностью, что подтверждается спектрами оптического поглощения метилового оранжевого.

Выцветание метилового оранжевого в растворе инициируется образованием электронно-дырочной пары на поверхности фотокатализаторов состава: CuO, CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>. Реактивные гидроксильные радикалы могут быть образованы разложением воды. Гидроксильный радикал является очень сильным окислителем и играет важную роль в фотокаталитическом разложении красителя. Когда фотокатализатор поглощает фотон с энергией, равной или большей, чем энергия запрещенной зоны, электроны ( $\bar{e}$ ) из валентной зоны могут быть перенесены в зону проводимости с образованием соответствующего количества дырок ( $h^+$ ) в валентной зоне. Образовавшиеся пары электрон – дырка (экситон) могут быть захвачены молекулами пероксида водорода, что приводит к образованию радикалов-окислителей ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{OON}$  и  $\bullet\text{O}_2^-$ ). Эти частицы вступают в реакцию с органическим соединением (R), и через образование большого числа промежуточных продуктов, полностью окисляются с образованием углекислого газа, воды или других неорганических ионов [60]. Схема реакций окисления органических загрязнителей при действии фотокатализатора выглядит следующим образом [61]:





На рисунке 3.3.3 показаны молекулярная формула метилового оранжевого и промежуточных продуктов окисления [62].

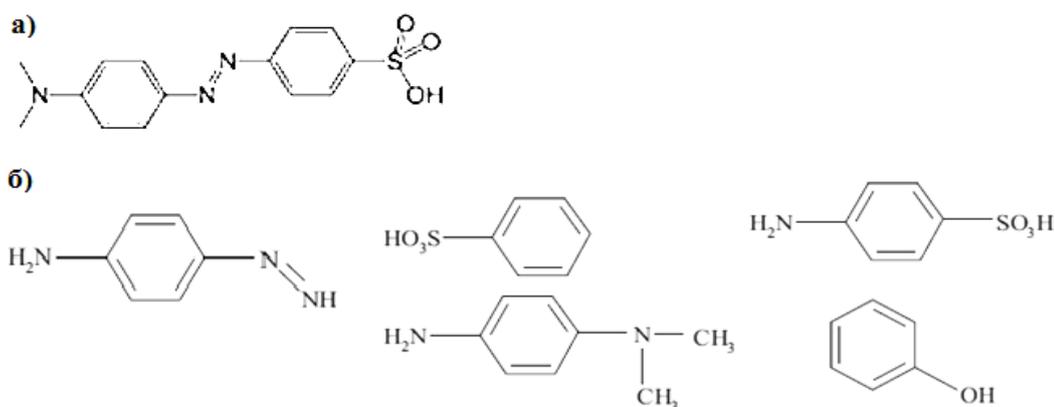


Рисунок 3.3.3 Молекулярная формула метилового оранжевого (а) и промежуточные продукты его окисления (б) [62]

Судя по изменению окраски метилового оранжевого и спектрам оптического поглощения следует, что материал состава CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> является более эффективным фотокатализатором, чем CuO, о чём свидетельствует количество времени, необходимого для выцветания красителя. По истечению заданного времени (90 минут) органический загрязнитель (краситель) полностью разлагается под действием света при добавлении CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>. При модификации поверхности с помощью расчетов по методу Тауца установлено, что ширина запрещенной зоны смещается. Полученные результаты представлены на рисунке:

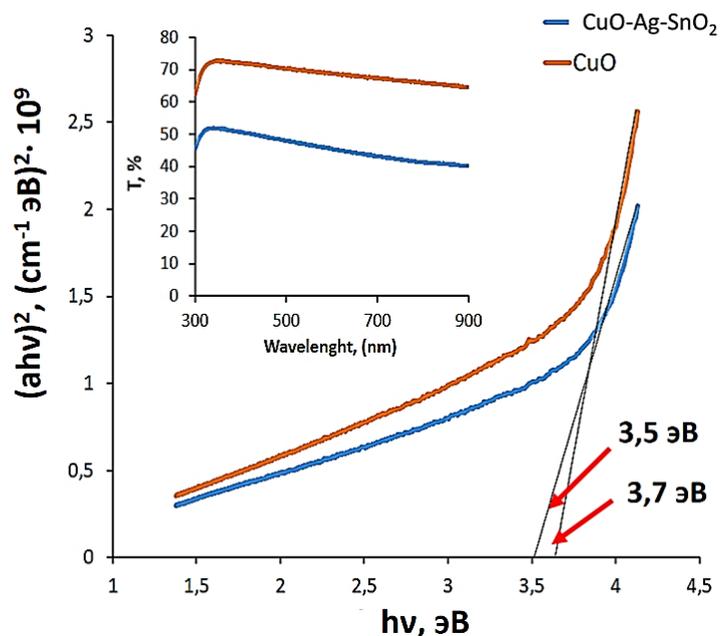


Рисунок 3.3.4 Расчет ширины запрещенной зоны полученных материалов по методу Тауца

Фотоиндуцированные заряды захватываются адсорбированными молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  для генерации активных радикалов ( $\bullet\text{OH}$  и  $\bullet\text{O}_2^-$ ). При облучении видимым светом  $\text{CuO}$  является менее эффективным фотокатализатором за счет большой ширины запрещенной зоны (3,7 эВ). Наночастицы серебра способствуют возбуждению электронов, которые переходят в зону проводимости  $\text{CuO-Ag-SnO}_2$  (3,5 эВ). Эти электроны могут захватываться кислородом и образовывать на поверхности фотокатализатора активные радикалы  $\bullet\text{O}_2^-$ . Положительно заряженные частицы  $\text{Ag}$  рекомбинируют с фотоиндуцированными электронами  $\text{CuO}$  и усиливают эффективное разделение зарядов (электрон/дырка) в оксиде меди (II). Учитывая, что  $\bullet\text{O}_2^-$  является одним из основных активных компонентов, фотогенерированные электроны наночастиц  $\text{Ag}$  могут переноситься в зону проводимости  $\text{CuO-Ag-SnO}_2$  и реагировать с молекулярным кислородом с образованием  $\bullet\text{O}_2^-$  [63].

При воздействии светом на раствор с «модифицированным» оксидом меди в течение 90 минут наблюдается обесцвечивание красителя на 99 % и при, в то время как раствор с добавлением чистого оксида обесцвечивается всего на 68 %. Важно учитывать, что фотокаталитическая активность полупроводникового материала зависит от его способности генерировать достаточное количество фотоиндуцированных носителей заряда и от эффективности разделения фотоэлектронов и дырок [64]. Можно предположить, что модификация поверхности оксида меди наночастицами серебра способствует увеличению фотокаталитической активности за счет уменьшения скорости

рекомбинации электронно-дырочных пар [65]. Известно, что модификация поверхности оксидов благородными металлами (серебром) способствует не только увеличению фотокаталитической активности, но и проявлению антибактериальных свойств [66].

## 2.4 Исследование фитотоксичности полученных наночастиц

Из литературных данных известно, что используемое растение подходит для любого биотопа, а [свет](#) играет важную роль в его содержании, главным образом это влияет на окраску. Очень важно следить за тем, чтобы роголистник находился полностью в воде, так как при недостатке влаги быстро засыхает даже в палюдариуме. Само по себе растение является неприхотливым и не требует специального ухода, не нуждается в дополнительной минеральной подкормке, вполне хватает веществ, поступающих с водой. При недостаточном освещении растении опускается на дно, и как будто «пропадает» [67]. В данном эксперименте все образцы подвергались равномерному распределению света.

Наночастицы способны проникать в биологические клетки, нарушая клеточные функции, и разлагаться на токсичные ионы металлов. Отрицательный эффект наноматериалов зависит от испытуемого образца и химического состава [68]. Результаты расчета концентрации хлорофилла в испытуемых образцах, без поправки на присутствие феофитина *a*, представлены на графике с расчетом погрешности в соответствии с ГОСТ Р 50779.22-2005:

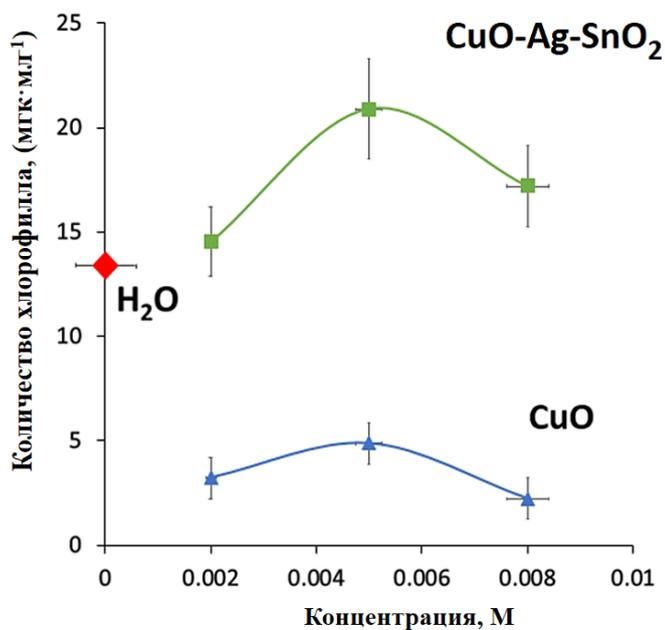


Рисунок 3.4.1 Количество хлорофилла при различных концентрациях приготовленных растворов: CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> и CuO

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее благоприятной средой обитания для *Ceratophyllum demersum* является раствор с добавлением наночастиц CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> даже при максимальных концентрациях, что подтверждается снижением количества хлорофилла в растениях при обитании в воде и в растворе оксида меди. На графике (рис. 3.4.2) представлены спектры оптического поглощения хлорофилла в растворах CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>, CuO и H<sub>2</sub>O:

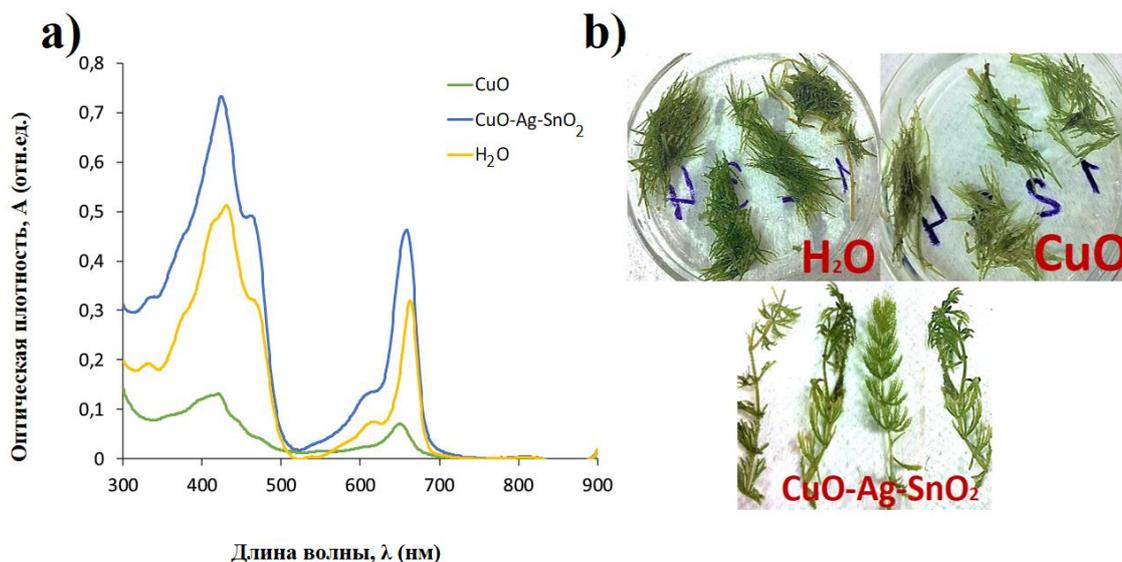


Рисунок 3.4.2 Спектры оптического поглощения хлорофилла при обитании водоросли в растворах с концентрацией полученных материалов = 0,008 М и в водной среде (а); изображения растения после извлечения из растворов (b)

Активное губительное действие на растение оказывает присутствие наночастиц оксида меди (II). Образцы в данных растворах «погибают» и оседают на дно пробирки. Можно предположить, что наночастицы серебра могут связываться с белками, ферментами и другими биомолекулами, не позволяя им нормально функционировать. Когда наночастица окисляется и выделяет ионы Ag<sup>+</sup>, катионы могут вызывать окислительную реакцию внутри клетки [68]. Даже до гибели растения нахождение в этих условиях может способствовать уменьшению количества хлорофилла, которое выделяет растение. Это приводит к изменению окраски растения с зеленого на коричневые или бледно-зеленые листья.

Важно заметить, что при воздействии на растение наночастицами CuO внешний вид *Ceratophyllum demersum* меняется: растение приобретает желто-зелёный цвет и разлагается.

На состояние растений пагубное влияние оказывают гнилостные бактерии (*Pseudomonas fluorescens*, *Bacterium prodigiosum*), что проявляется в помутнении воды, образовании прозрачной плёнки на поверхности и присутствие затхлого запаха [68]. Известно, что в загрязнённых водных экосистемах макрофиты действуют как биофильтры ксенобиотиков. Сообщается, что они накапливают следовые металлы, которые токсичны для биоты, присутствующие в легкодоступной форме в интерстициальных водах [68]. Из литературных данных известно, что пагубное влияние на жизнь пресноводных растений оказывают элементы трассировки: As, Cd, Co, Cu, Cr, Hg, Mn, Ni, Pb, Se и Zn. Данные элементы также являются основными загрязнителями окружающей среды, потенциально считающиеся цитотоксическими, мутагенными и канцерогенными, хотя некоторые из них необходимы для жизненно важных метаболических процессов. Известно, что они повреждают клеточные мембраны путем связывания с сульфидрильными группами мембранных белков и путем индуцирования перекисного окисления липидов [69].

В ходе проведения эксперимента очень важно тщательное измельчение листьев растения, так как большая площадь поверхности листа увеличивает количество извлекаемого хлорофилла. Высокая концентрация хлорофилла в растворе CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> может быть обусловлена наличием сразу двух антибактериальных веществ: SnO<sub>2</sub> и Ag [70].

Известно, что свободном виде раствор серебра оказывает губительное влияние на жизнь растений [69]. Важно заметить, сочетание таких компонентов, как CuO, SnO<sub>2</sub>, Ag оказывает положительное влияние на генерацию хлорофилла, а, следовательно, является нетоксичным нанокompозитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы получены данные о оптимальных условиях метода модификации поверхности нанопорошка оксида меди (II), а также о влиянии его на трудно выцветающий краситель и исследована токсичность полученных материалов.

Полученный композиционный материал является экономически выгодным, нетоксичным материалом, способным разлагать трудновыцветающие красители. Может найти активное применение в качестве добавочного компонента в фильтры для очистки сточных вод, воздуха, самоочищающихся лакокрасочных покрытий.

По результатам проделанной работы можно сформулировать следующие выводы:

- 1 В ходе синтеза получен композиционный материал состава CuO-Ag-SnO<sub>2</sub>, фазовый состав и морфология которого подтверждены методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Согласно АСМ

композиционный материал представляет собой пластинчатые частицы размером до 20 нм в высоту и до 280 нм в ширину.

- 2 Доказано, что синтезированные данным методом наночастицы оксида меди с модифицированной поверхностью состава CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> обладают лучшей фотокаталитической активностью чем CuO за счет уменьшения скорости рекомбинации электронно-дырочных пар и уменьшения ширины запрещенной зоны. Эффективность CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> при разложении красителя достигает 99 %, а оксида меди (II) 68 %.
- 3 Композит состава CuO-Ag-SnO<sub>2</sub> обладает лучшими антитоксичными свойствами, способствуя уничтожению гнилостных бактерий, что благоприятно влияет на жизнеспособность *Ceratophyllum demersum*.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ashjari, H. R. Starch-based polyurethane / CuO nanocomposite foam: Antibacterial effects for infection control / H. R. Ashjari, M. S. S. Dorraji, V. Fakhrzadeh, H. Eslami, M. H. Rasoulifard, M. Rastgouy-Houjaghan //International journal of biological macromolecules. – 2018. – Т. 111. – С. 1076-1082.
- 2 Marien, C. B. D. TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: influence of tube length on the photocatalytic degradation of paraquat / T. Cottineau, D. Robert, P. Drogui //Applied Catalysis B: Environmental. – 2016. – Т. 194. – С. 1-6.
- 3 Zhao, C. Growth of linear carbon chains inside thin double-wall carbon nanotubes / R. Kitaura, H. Hara, S. Irie, H. Shinohara //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Т. 115. – №. 27. – С. 13166-13170.
- 4 Meshram, S. P. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties / P. V. Adhyapak, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar //Chemical engineering journal. – 2012. – Т. 204. – С. 158-168.
- 5 Merghni, A. Evaluation of the probiotic properties of Bacillus spp. strains isolated from Tunisian hypersaline environments / N. Leban, A. Behi, A. Bakhrouf //African journal of microbiology research. – 2014. – Т. 8. – №. 4. – С. 398-405.
- 6 Tamuly, C. Reduction of aromatic nitro compounds catalyzed by biogenic CuO nanoparticles / C. Tamuly, I. Saikia, M. Hazarika, M. R. Das //RSC Advances. – 2014. – Т. 4. – №. 95. – С. 53229-53236.

- 7 Jang, J. P-type CuO and Cu<sub>2</sub>O transistors derived from a sol-gel copper (II) acetate monohydrate precursor / J. Jang, S. Chung, H. Kang, V. Subramanian // *Thin Solid Films*. – 2016. – T. 600. – C. 157-161.
- 8 Sharma, J. K. Green synthesis of CuO nanoparticles with leaf extract of *Calotropis gigantea* and its dye-sensitized solar cells applications / J. K. Sharma, M. S. Akhtar, S. Ameen, P. Srivastava, G. Singh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – T. 632. – C. 321-325.
- 9 Novikova, A. A. Facile preparation photocatalytically active CuO plate-like nanoparticles from brochantite / A. A. Novikova, D. Y. Moiseeva, E. V. Karyukov, A. A. Kalinichenko // *Materials Letters*. – 2016. – T. 167. – C. 165-169.
- 10 Winkelmann, K. Measurement of Chlorophyll Loss Due to Phytoremediation of Ag Nanoparticles in the First-Year Laboratory / K. Winkelmann, L. Bernas, B. Swiger, S. Brown // *Journal of Chemical Education*. – 2017. – T. 94. – №. 6. – C. 751-757.
- 11 Sun, S. Surfactant-free CuO mesocrystals with controllable dimensions: green ordered-aggregation-driven synthesis, formation mechanism and their photochemical performances / S. Sun, X. Zhang, J. Zhang, L. Wang, X. Song, Z. Yang // *CrystEngComm*. – 2013. – T. 15. – №. 5. – C. 867-877.
- 12 Saravanan, R. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination / R. Saravanan, S. Karthikeyan, V. K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. J. M. S. Stephen // *Materials Science and Engineering: C*. – 2013. – T. 33. – №. 1. – C. 91-98.
- 13 Nezamzadeh-Ejhieh, A. Comparison of photocatalytic efficiency of supported CuO onto micro and nano particles of zeolite X in photodecolorization of Methylene blue and Methyl orange aqueous mixture / A. Nezamzadeh-Ejhieh, M. Karimi-Shamsabadi // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – T. 477. – C. 83-92.
- 14 Yang, S. In-situ synthesis of a plasmonic Ag/AgCl/Ag<sub>2</sub>O heterostructures for degradation of ciprofloxacin / S. Yang, D. Xu, B. Chen, B. Luo, W. Shi // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – T. 204. – C. 602-610.
- 15 Katal, R. Nanocrystal-engineered thin CuO film photocatalyst for visible-light-driven photocatalytic degradation of organic pollutant in aqueous solution / R. Katal, S. Masudy-panah, E. Y. J. Kong, N. D. Khiavi, M. H. D. A. Farahani, X. Gong // *Catalysis Today*. – 2018.
- 16 de Brito, J. F. Role of CuO in the modification of the photocatalytic water splitting behavior of TiO<sub>2</sub> nanotube thin films / J. F. de Brito, F. Tavella, C. Genovese, C.

- Ampelli, M. V. B. Zanoni, G. Centi, S. Perathoner // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Т. 224. – С. 136-145.
- 17 Khan, S. T. Countering drug resistance, infectious diseases, and sepsis using metal and metal oxides nanoparticles: Current status / S. T. Khan, J. Musarrat, A. A. Al-Khedhairi // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2016. – Т. 146. – С. 70-83.
- 18 Probakterii [Электронный ресурс] URL: <https://probakterii.ru/prokaryotes/vital-functions/bakterii-v-akvariume.html> (дата обращения: 19.05.2019).
- 19 Devi, S. R. Copper toxicity in *Ceratophyllum demersum* L. (Coontail), a free floating macrophyte: response of antioxidant enzymes and antioxidants / S. R. Devi, M. N. V. Prasad // *Plant science*. – 1998. – Т. 138. – №. 2. – С. 157-165.
- 20 Li, G. Formation and effects of CuO nanoparticles on Ag/SnO<sub>2</sub> electrical contact materials / G. Li, H. Cui, J. Chen, X. Fang, W. Feng, J. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Т. 696. – С. 1228-1234.
- 21 Журнал аквариума [Электронный ресурс] URL: <http://journalaquarium.com/Blog/BlogDetails/58> (дата обращения: 15.04.2019).