

УДК 677.17

DOI 10.47367/0021-3497_2022_5_5

**САМООЧИЩАЮЩИЕСЯ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ
НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ****SELF-CLEANING NANOSCALE COATINGS ON TEXTILE MATERIALS***К.А. ЕРЗУНОВ, О.И. ОДИНЦОВА, А.В. ТРЕГУБОВ, М.Д. ИЛЬИЧЕВА**K.A. ERZUNOV, O.I. ODINTSOVA, A.V. TREGUBOV, M.D. ILYICHEVA***(Ивановский государственный химико-технологический университет)****(Ivanovo State University of Chemistry and Technology)**

E-mail: erzunovk@mail.ru

На сегодняшний день остро встает вопрос обеспечения безопасности человека от различных внешних воздействий: защита от вирусов и бактерий, блокирование вредного УФ-излучения, защита от загрязняющих и токсичных веществ. Большое внимание уделяется созданию специального функционального текстиля с самоочищающимися свойствами. Перспективными препаратами для отделки текстильных материалов являются препараты на основе наночастиц оксидов металлов и оксида графена. В работе изложены общие принципы использования различных модификаторов для придания волокнистым материалам самоочищающихся свойств, методики их синтеза, а также особенности нанесения на текстильную основу. Широкое применение при создании самоочищающегося текстиля находят наночастицы на основе оксида цинка и оксида титана, обладающие высокими фотокаталитическими свойствами. Покрытия на их основе под действием ультрафиолетового излучения способствуют быстрому разложению органических загрязнителей на поверхности текстильного материала. Принцип действия оксида графена основан на взаимодействии электронного облака молекулы оксида графена с электронной системой молекулы загрязнителя, что приводит к ее разложению. Рассмотрено влияние методов синтеза на свойства полученных покрытий. Описаны особенности формирования покрытий на синтетических и природных волокнистых материалах. Показана необходимость использования предварительной активации текстильной поверхности, а также допирования наночастиц другими металлами для увеличения самоочищающихся свойств покрытий.

Today, the issue of ensuring human safety from various external influences is sharply raised: protection from viruses and bacteria, blocking harmful UV radiation, protection from pollutants and toxic substances. Great attention is paid to the

creation of special functional textiles with self-cleaning properties. Promising preparations for finishing textile materials are preparations based on nanoparticles of metal oxides and graphene oxide. The paper outlines the general principles of using various modifiers to impart self-cleaning properties to fibrous materials, the methods of their synthesis, as well as the features of application to a textile base. Nanoparticles based on zinc oxide and titanium oxide, which have high photocatalytic properties, are widely used in the creation of self-cleaning textiles. Coatings based on these particles under the action of ultraviolet radiation contribute to the rapid decomposition of organic pollutants on the surface of the textile material. The principle of operation of graphene oxide is based on the interaction of the electron cloud of the graphene oxide molecule with the electronic system of the pollutant molecule, which leads to its decomposition. The effect of synthesis methods on the properties of the resulting coatings is considered. The features of the coating formation on synthetic and natural fibrous materials are described. The necessity of using preliminary activation of the textile surface, as well as doping of nanoparticles with other metals to increase the self-cleaning properties of coatings, is shown.

Ключевые слова: самоочищающийся текстиль, наночастицы, фотокаталитическая активность, частицы оксида титана, наночастицы оксида цинка.

Keywords: self-cleaning textiles, nanoparticles, photocatalytic activity, titanium oxide particles, zinc oxide nanoparticles.

Введение

В современном мире возникает потребность защиты человека от целого ряда негативных факторов окружающей среды, для чего могут быть использованы материалы, улучшенные различными модификаторами. В связи с этим одной из важнейших задач современного материаловедения является получение функциональных материалов с заданными свойствами [1]. Большой упор при этом делается на создание самоочищающихся покрытий на различных материалах: стекле, пластике, а также самоочищающийся текстиль специального назначения. К подобному текстилю можно отнести костюмы работников атомных электростанций, специальных военных частей, космических станций.

Рассматривают несколько механизмов придания текстильным материалам свойств самоочистки от различных загрязнителей [2], [3]. Первый предполагает создание на поверхности области с пониженной поверхностной энергией, в результате чего материал приобретает гидрофобные свойства. При этом частицы загрязнителя не мо-

гут удержаться на ткани и легко вымываются с поверхности.

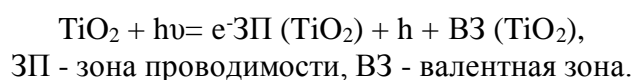
Вторым подходом к самоочищению текстиля от попадающих на него загрязнений является нанесение покрытий, проявляющих фотокаталитическую активность [4], [5]. Для создания подобных текстильных материалов могут быть использованы модификаторы на основе оксидов металлов, таких как TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 и других, обладающих свойствами фотокатализаторов. Подобные вещества при переходе в возбужденное состояние генерируют радикалы и активные частицы, способные взаимодействовать с хромофорными частями органических загрязнителей с последующим их разрушением. Однако нанесение их на ткань может оказывать негативное влияние на волокнообразующий полимер и быть вредным при контакте с кожей человека.

Неустойчивость текстильных полотен к различным физико-химическим воздействиям известна со времен их появления. Помимо того, что ткань под воздействием внешних факторов теряет показатели как в разрывной нагрузке, так и во внешнем виде

(выцветание, выгорание, гниение), полученные свойства являются недолговечными и слабовыраженными. В настоящее время эта проблема частично решена, но и по сей день разрабатываются новые способы отделки для предотвращения этих изъянов. В данном направлении наиболее эффективна отделка наночастицами (НЧ) различных соединений. При этом наносится ультратонкое равномерное покрытие с минимальной концентрацией модификатора. Такое небольшое количество не оказывает воздействия на организм человека и является достаточным для активного проявления функциональных свойств.

Покрyтия на основе наночастиц TiO₂

Наиболее простой метод придания волокнистым материалам фотохимической активности основан на формировании на их поверхности покрытий на основе наноразмерного TiO₂, который является эффективным фотокатализатором.



Полученные электронно-дырочные пары способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях разложения органических веществ, адсорбированных на поверхности материала, модифицированного диоксидом титана [8].

На рис. 1 показан принцип фотокаталитического действия наноразмерного TiO₂ [7], [8].

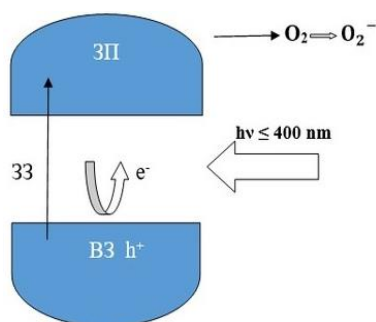


Рис. 1

На сегодняшний день разработано множество методов синтеза диоксида титана. Самыми распространенными методиками являются золь-гель метод, основанный на

Среди многих достоинств диоксида титана обычно отмечают его инертность в химически активных средах, высокую фотохимическую активность и долгосрочную фотостабильность. Кроме того, диоксид титана дешевле большинства других фотокатализаторов.

Кристаллический диоксид титана может находиться в различных аллотропных модификациях: анатаз, рутил и брукит [6]. Анатаз является наиболее стабильной формой TiO₂, обладающей большей фотокаталитической активностью.

Диоксид титана обладает полупроводниковой структурой и для инициирования фотокаталитических реакций необходимо поглощение энергии света, превышающей ширину запрещенной зоны TiO₂, которая составляет от 3 до 3,2 эВ [7]. Облучение диоксида титана квантами света приводит к появлению электронно-дырочных пар (e⁻/h⁺), как в уравнении:

получении диоксида титана путем гидролиза содержащих титан прекурсоров, метод прямых и обратных мицелл, гидротермальный метод [9].

Золь-гель синтез является наиболее перспективным и хорошо изученным методом синтеза наночастиц TiO₂, поскольку имеет ряд преимуществ: низкую температуру проведения, универсальность рабочих характеристик и однородность продуктов на молекулярном уровне. Золь-гель синтез [10], [11] осуществляют гидролизом предшественника титана, обычно хлорида титана (IV) [12] или титантетраизопрпроксида в смеси воды и спирта, в кислой среде. Он включает реакцию гидролиза соответствующего предшественника Ti и последующую реакции полимеризации, приводящую к образованию жидкой зольной фазы. На продукты этих реакций влияют: скорость гидролиза, количество воды, отношение TiO₂ / вода, температура и время реакции. Показано, что скорость укрупнения частиц увеличивается с повышением температуры, поскольку вязкость раствора и

растворимость TiO_2 зависят от температуры. Средний радиус наночастицы TiO_2 линейно увеличивается в течение всей реакции. Полная полимеризация и потеря растворителя приводят к образованию геля.

1. $\equiv\text{M-OR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{M-OH} + \text{ROH}$ - гидролиз
2. $\equiv\text{M-OH} + \text{HO-M}\equiv \rightarrow \equiv\text{M-O-M}\equiv + \text{H}_2\text{O}$ - полимеризация
3. $\equiv\text{M-OH} + \text{RO-M}\equiv \rightarrow \equiv\text{M-O-M}\equiv + \text{ROH}$

Получение наночастиц TiO_2 золь-гель синтезом при низких температурах имеет первостепенное значение для текстильных изделий. Различные типы аминов, действующих в качестве поверхностно-активных веществ, могут быть использованы в качестве регуляторов формы, образующихся наночастиц при золь-гель синтезе. Наиболее часто используемыми для этой цели аминами являются триэтаноламин, диэтилентриамин, этилендиамин, триметилендиамин и триэтилентетрамин [13].

Некоторые исследовательские группы разработали методы получения наночастиц TiO_2 при температурах ниже 100°C без последующей термообработки. Такие реакции всегда выполняются в кислых средах, в присутствии уксусной, азотной или хлорной кислоты [14].

Гидротермальный и сольватометрический методы синтеза реализуют в стальных сосудах, автоклавами, под давлением, с тефлоновыми вкладышами или без них, при контролируемой температуре и / или давлении в водных растворах [15]. Недостатком гидротермального метода является дороговизна оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста. Для сольватометрического метода используется аналогичная технология проведения синтеза наночастиц, однако вместо водных растворов применяются неводные растворители. Основным недостатком такого метода состоит в отсутствии эффективного контроля за формой и размером синтезированных наночастиц, поэтому полученные частицы имеют широкое распределение по размерам [16].

В настоящее время уже выпускается большое количество самоочищающихся

Золь-гель-метод обычно дает аморфные наночастицы, которые превращаются в кристаллический TiO_2 путем нагревания при температурах выше 400°C .

стекол и строительных материалов с фотокаталитическими свойствами [17]. Несомненно, существует также потребность в самоочищающихся текстильных материалах специального назначения, причем указанные свойства особенно важны для синтетических тканей. Однако ткани, обладающие такими свойствами, до сих пор не производятся, хотя исследования по созданию научных основ технологии их отделки ведутся достаточно интенсивно.

До настоящего времени основные исследования по применению НЧ TiO_2 в текстильных материалах проводятся на хлопчатобумажных тканях [18], [19]. Во многих работах используются наночастицы диоксида титана, полученные золь-гель методом с использованием тетраизопропоксида и хлорида титана в качестве прекурсоров.

Наночастицы TiO_2 , нанесенные на хлопчатобумажную ткань, обеспечивают максимальный рейтинг UPF 50+ с полной блокировкой УФ-излучения от 332 до 280 нм наряду с высокими фотокаталитическими свойствами. Такой высокий рейтинг UPF иллюстрирует значительный вклад НЧ TiO_2 в защитные свойства от УФ-излучения, принимая во внимание, что необработанная ткань не обладает УФ-защитными свойствами.

Несмотря на небольшое увеличение УФ-пропускания, максимальный показатель UPF сохраняется даже после более 30 стирок в домашних условиях [18], [19]. Предполагается, что это обусловлено образованием ковалентной связи между гидроксильными группами TiO_2 и гидроксильными группами хлопка [18], [19]. Устойчивость к мокрым обработкам является одним из важных требований, предъявляемых к

функциональным текстильным материалам.

Отмечено, что хлопчатобумажные ткани, покрытые наночастицами TiO_2 , проявляют бактерицидные свойства против грамотрицательных бактерий *Klebsiella pneumoniae* и грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus*. Кроме того, прочность тканей на разрыв увеличивается по сравнению с необработанными образцами.

Для повышения степени фиксации наночастиц оксида титана на поверхности ткани проведены исследования по улучшению связывания молекул целлюлозы с наночастицами [20]. С этой целью используют в качестве химических спейсеров янтарную кислоту, 1,2,3-пропантрикарбовую кислоту и 1,2,3,4-бутантетракарбовую кислоту, которые могут быть связаны как с TiO_2 , так и с волокном. Таким образом, спейсеры должны иметь не менее двух карбоксильных групп. Эфирная связь устанавливается между одной карбоксильной группой спейсера и гидроксильной группой целлюлозы, что подтверждается ИК-спектроскопией. Другие карбоксильные группы спейсера могут закреплять TiO_2 за счет электростатического взаимодействия.

Химическая и различные виды плазменной активации могут привести к лучшей адгезии наночастиц на хлопчатобумажном волокне [21]. Обработка коронным разрядом при атмосферном давлении и обработка ВЧ-плазмой воздуха при низком давлении приводит к хорошей фиксации и увеличению фотокаталитических свойств для наночастиц диоксида титана.

Проведено исследование по приданию шерстяным тканям самоочищающихся свойств с использованием наноразмерного TiO_2 [22]. Фотокаталитическая активность полученных тканей была проверена на каплях вина (рис. 2 – разрушение пятен от красного вина на чистом шерстяном волокне, шерстяном волокне, покрытом наночастицами TiO_2 , и сукцинированных шерстяных волокнах, покрытых наночастицами TiO_2 , через 0, 8 и 20 ч светового облучения [22]).

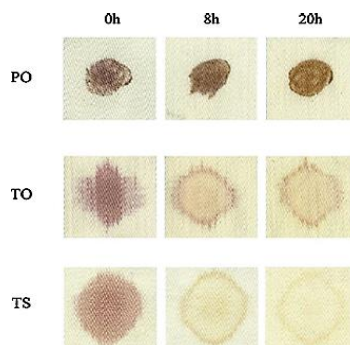


Рис. 2

Образцы облучались ультрафиолетовым излучением в течение 20 ч. Ткани, модифицированные диоксидом титана, с пятнами органического загрязнителя, практически полностью обесцвечиваются после длительного воздействия света. При этом сам материал практически не теряет своей прочности.

Методы синтеза и свойства ZnO

Наряду с диоксидом титана эффективным фотокаталитическим агентом может служить наноразмерный оксид цинка. В последние годы оксид цинка зарекомендовал себя как перспективный материал из-за его уникальных физических и химических свойств, таких как высокая химическая и механическая стабильность, широкий диапазон поглощения излучения, высокая каталитическая активность, нетоксичность и т. д. [22...25].

Оксид цинка, как и оксид титана, обладает полупроводниковой природой [26]. ZnO обладает уникальными оптическими, химическими, полупроводниковыми, электропроводными и пьезоэлектрическими свойствами [27]. Он характеризуется широкой запрещенной зоной (3,3 эВ) в ближнем УФ-спектре, высокой энергией связи (60 мэВ) при комнатной температуре [28...30] и естественной электропроводностью [31]. Широкая запрещенная зона ZnO существенно влияет на его свойства, такие как электропроводность и оптическое поглощение, притом проводимость увеличивается при допировании ZnO другими металлами [32].

На рис. 3 показан механизм фотокаталитического действия наноразмерного ZnO [23].

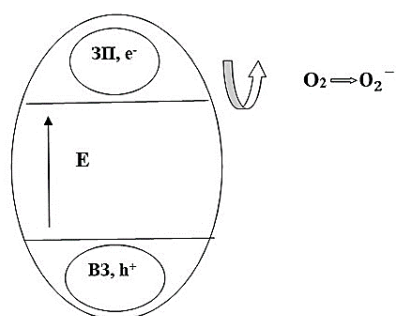


Рис. 3

Оксид цинка может иметь множество структур. Он может находиться в одномерном (1D), двумерном (2D) и трехмерном (3D) виде [33]. Одномерные структуры составляют самую большую группу, включающую иглы, спирали, наностержни, ленты, ремни и гребни. Оксид цинка может иметь двумерную структуру, такую как нанопеллеты и нанопластины [33]. Примерами трехмерных структур оксида цинка служат снежинки, одуванчик, и цветок [34]. Каждая наноструктура обладает определенными свойствами [35].

Оксид цинка может быть синтезирован с использованием множества различных методов, включая синтез микроэмульсии, золь-гель метод, пиролиз, контролируемое осаждение, синтез растворов и многие другие [36...38]. Свойства оксида цинка могут быть различны в зависимости от формы и размера частиц, что позволяет использовать определенные методы синтеза для конкретной области применения. На форму и размер оказывают влияние химические и физические параметры синтеза, тип растворителя, прекурсоры, pH и температура, однако химические методы позволяют лучше контролировать размер и морфологию частиц [40].

Ведутся всесторонние исследования влияния метода синтеза на структуру, морфологию, текстуру, химический состав и фотокаталитические характеристики наночастиц. Так, наночастицы оксида цинка, полученные полиоловым методом, являются более стабильными и обладают большей фотокаталитической активностью на ткани по сравнению с частицами, полученными

методом осаждения. Результаты показывают образование наночастиц ZnO со средним размером от 25 до 33 нм при изменении метода синтеза. Кинетическое исследование установило высокую скорость фотодegradации ализаринового красного S (ARS). Наночастицы, синтезированные методом полиолов, показали фотокаталитическую деструкцию, достигающую 99,5%.

Текстильные материалы с нанесенным ZnO

Для создания текстильных материалов с функциональными покрытиями на основе наночастиц ZnO используются различные методы нанесения. Среди них технологии нанесения покрытий такие, как окунание, золь-гель синтез, печать, электроосаждение и химическое осаждение.

Самоочищающие свойства наночастиц ZnO в основном изучались на хлопчатобумажных [40...42], полиэфирных (ПЭФ) [43], [44] и хлопкополиэфирных тканях [45]. Во многих исследованиях в качестве волокнистой основы для формирования покрытия используют именно полиэфирные и хлопкополиэфирные ткани из-за высокой упорядоченности и химической инертности волокон.

Важной характеристикой наноразмерных покрытий является степень их фиксации и распределение на поверхности волокон. На рис. 4 представлены СЭМ изображения ПЭФ ткани с нанесенным покрытием наночастиц ZnO (а) – до нанесения наночастиц; б) – после формирования наноразмерного покрытия) [46].

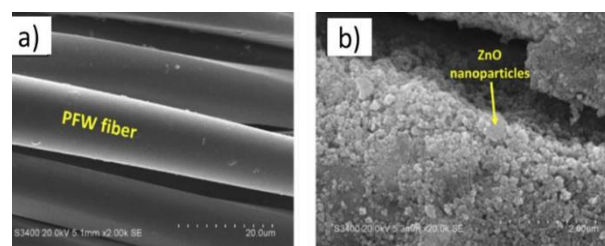


Рис. 4

После нанесения покрытия поверхность ПЭФ ткани полностью покрывается наночастицами ZnO, является гладкой и чистой. Однако на некоторых участках наблюдается агрегация наночастиц (рис. 4). Тем не

менее, в целом, покрытие наносится равномерно. Между волокнами не образуется пленки, как это обычно наблюдается при использовании препаратов с крупными частицами.

Свойства самоочищения зависят от содержания наночастиц на поверхности. Оценено влияние УФ-излучения различной интенсивности на такие органические загрязнители, как кофе, чай, вино, а также красители метиленовый синий и родамин Б [40...45]. Пятна наносили на поверхность текстильного материала, на которую воздействовали в разные промежутки времени. Показано, что более высокая концентрация ZnO приводила к усилению фотокаталитической деградаци. Также фотокаталитическая активность зависит от степени фиксации покрытия на ткани. Например, предварительная активация полиэфира гидроксидом натрия усиливала адсорбцию наночастиц ZnO и, следовательно, самоочищающуюся деграцию метиленового синего [43].

Значительное увеличение фотокаталитической активности наблюдается при допировании наночастиц цинка атомами металлов. Фотоактивность наночастиц ZnO, допированных металлами, существенно зависит от способа получения, природы легирующего иона и его концентрации. В последнее время широкое распространение получили присадки таких металлов, как Cu [47], Fe [48], Se [49], Ce [50] и Mn [51].

Подходящим допирующим агентом для улучшения фотокаталитической активности является алюминий, который является избыточным, недорогим и обладает исключительными физическими свойствами [52]. При допировании наблюдается деграция метилового оранжевого. В частицах, синтезируемых методом осаждения, максимальная фотокаталитическая активность проявляются при концентрации Al 3%. При получения подобной системы [52] методом сжигания показано, что концентрация алюминия 4% является оптимальной для улучшения фотокаталитической активности.

Разработан экологичный и ресурсосберегающий метод создания функционального полиэфирного материала с наночасти-

цами цинка. Наночастицы ZnO, полученные из отходов цинковых материалов, были успешно нанесены на отходы полиэфирной ткани (ПЭФ) методом погружения в горячий раствор с образованием новой фотоактивной системы ZnO/ПЭФ без добавления защитных слоев на поверхность, связующего или любых других химических вспомогательных веществ [53]. Пленка ZnO формируется непосредственно на поверхности волокна и поэтому не подвержена растрескиванию. ZnO/ПЭФ проявляет значительную фотокаталитическую активность в отношении разложения метиленового синего под действием УФ-света.

Фотокаталитическая активность ZnO/ПЭФ в основном объясняется высокой кристалличностью наночастиц ZnO и способностью наночастиц ZnO образовывать 'электронно-дырочные пары валентной зоны и активные гидроксильные радикалы.

Фотокаталитическая активность ZnO/ПЭФ может сохраняться в течение нескольких циклов. Все эти результаты являются убедительным свидетельством потенциального использования ZnO/ПЭФ в качестве стабильного, эффективного и подходящего фотокатализатора для разложения стойких органических загрязнителей.

Покрывтия на основе наноразмерного оксида графена

Еще одним перспективным материалом для создания самоочищающихся покрытий может выступать оксид графена (GO). За последнее десятилетие графен стал объектом обширных исследований из-за высокого потенциала его использования в качестве функционализирующего материала во многих областях.

В связи с быстрым развитием нанотехнологий в течение последних нескольких лет исследователи сосредоточили свое внимание на синтезированных «зеленых» наночастицах для удаления загрязняющих веществ.

Графен – одна из углеродных наноструктур, состоящая из гексагональных двумерных слоев атомов углерода, связанных sp^2 -связями [54]. В отличие от графена, в нем присутствуют поры, а на границах решетки к атомам углерода присоединены

кислородсодержащие группы (в первую очередь это гидрокси-, эпокси- и карбоксильные группы). По своим механическим свойствам оксид графена довольно близок к самому графену, однако его химические и электронные свойства несколько отличаются. Способность оксида графена разрушать органические загрязнители обусловлена π - π -взаимодействием между ароматическими кольцами красителя и графитовым каркасом, а также электростатическим взаимодействием катионного центра красителя с π -электронными облаками и отрицательно заряженными концевыми кислородсодержащими функциональными группами. Вероятная схема реализации процесса представлена на рис. 5 (схематическое изображение вероятного взаимодействия между молекулой красителя и наноразмерным GO: а) взаимодействие молекулы красителя с функциональными группами молекулы GO; б) π - π -взаимодействие между молекулой красителя и наноразмерным GO [55]).

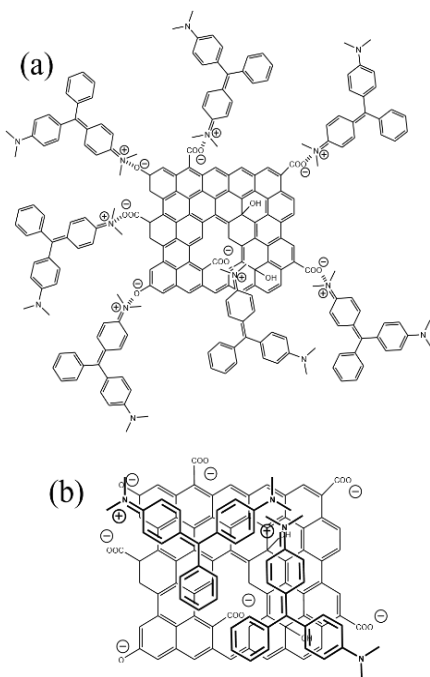


Рис. 5

Оксид графена может быть получен с использованием различных методов, включая восстановление оксида графена [56], эпитаксиальный рост [57] и химическое осаждение из газовой фазы [58].

Химическое восстановление – один из наиболее благоприятных методов получения оксида графена, поскольку он отличается простотой процесса, возможностью массового производства продукта, низкой стоимостью и низкой потребностью в оборудовании. Этот метод подразумевает окисление, при котором графит окисляется до оксида графена, и процесс восстановления, при котором синтезированный оксид графена восстанавливается с использованием сильного восстанавливающего агента [59]. В процессе восстановления используют несколько восстанавливающих агентов, таких как гидрохинон, гидрид натрия [60] и гидразин [61], которые очень токсичны, опасны и оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду [62].

Наиболее экологичным является применение для восстановления оксида графена экстрактов, полученных из листьев растений [63]. В растениях присутствуют несколько фитохимических веществ, включая флавоноиды, стероиды, углеводы, сапонины и т.д., которые способны снижать токсичность синтезированного оксида графена. Экстракт листьев эвкалипта также играет роль восстанавливающих и укупоривающих стабилизаторов, синтезированных наночастиц, поскольку показали хорошую стабильность и высокие электрохимические свойства полученного продукта.

Оксид графена может быть использован на текстильном материале как фотокатализатор для разложения красителей [64]. Такие материалы особенно подходят для удаления катионных красителей из-за наличия большего количества кислородсодержащих функциональных групп, имеющих отрицательный заряд и достаточное количество активных центров для осуществления адсорбции.

Проведено исследование по получению самоочищающихся текстильных материалов на основе оксида графена, а также оксида графена с дополнительным включением полимерного нитрида углерода (CN) на различных тканях [65]. Эффективность самоочищения этих гибридных текстильных материалов оценивалась при фотоката-

литическом разложении кофеина и родамина В в водных растворах с использованием облучения светом видимого диапазона. Продемонстрировано, что оксид графена, даже при его низкой концентрации на поверхности ткани (0,1%), придает текстильному материалу более высокую фотокаталитическую эффективность разложения обоих органических загрязнителей.

На рис. 6 показаны графики фотокаталитического разложения кофеина (а) и родамина В (b) с использованием тканей с покрытием CN и GO / CN [65].

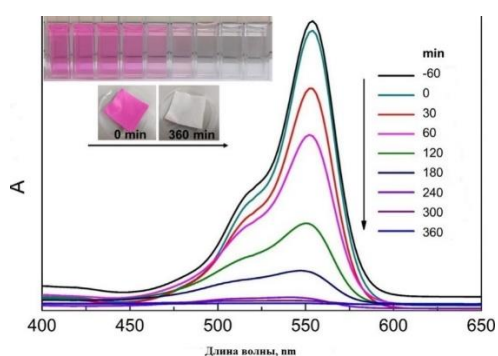


Рис. 6

Оксид графена может применяться в сочетании с другими фотоактивными препаратами на основе оксидов металлов для значительного увеличения их фотокаталитической активности. Данный эффект достигается за счет уменьшения ширины запрещенной зоны агента [65]. При этом графеновый фотокатализатор снижает агрегацию наночастиц и обладает большим количеством реакционноспособных участков для реакции фотодegradации. Так, путем химического восстановления получен материал CuS/GO [66]. С помощью микроволнового излучения получены частицы GO с оксидом цинка. Один из наиболее популярных модификаторов для получения фотокаталитических покрытий, TiO₂ также может быть использован вместе с оксидом графена. Низкотемпературным гидротермальным методом синтезирована структура с сочетанием оксида железа и оксида цинка Fe₃O₄/ZnO-GO.

Недавние исследования сосредоточены на разработке нанокompозитов нового поколения путем объединения двух различ-

ных функциональных наномодификаторов на одном материале для различного применения. В этой концепции оксид графена является отличным кандидатом в качестве материала-носителя для металлических наночастиц, благодаря наличию функциональных групп, содержащих кислород, которые играют ключевую роль в стабилизации металлических наночастиц и препятствуют их агрегации. Помимо наличия гидроксильных, карбонильных, эпоксидных и карбоксильных групп, листы GO образуют в чистой воде коллоидную стабильную суспензию, что позволяет получать различные нанокompозиты.

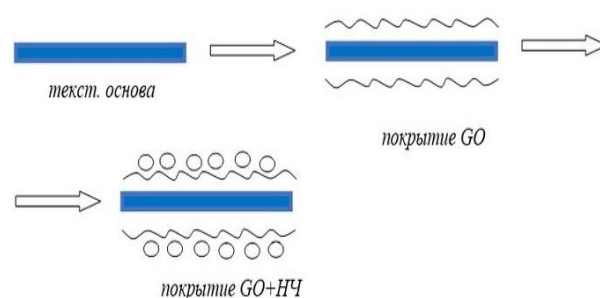


Рис. 7

На рис. 7 представлена возможная схема образования нанокompозита оксида графена с включением частиц серебра. Металлические частицы образуют устойчивую систему за счет связи с концевыми функциональными группами оксида графена [67]. Подобные композиты могут быть использованы не только в текстильной промышленности, а также в фармацевтике, катализе, энергетике и т.д.

ВЫВОДЫ

Возможность придания текстильным материалам самоочищающихся свойств является одной из актуальных и широко освещаемых задач в современном материаловедении.

Большой интерес представляют наноразмерные покрытия, обладающие высокими фотокаталитическими свойствами, на основе диоксида титана и оксида титана. Подобные покрытия успешно наносятся на целлюлозные, полиэфирные и шерстяные текстильные материалы. Эффективность

проявляемых свойств зависит от метода синтеза наночастиц, от их размера, формы, природы текстильной основы, интенсивности облучения покрытия, а также введением дополнительных связывающих и допирующих агентов. Полученный функциональный текстиль приобретает способность разлагать органические загрязнители на своей поверхности и в некоторых случаях даже подавлять рост патогенных микроорганизмов. Достигнутые эффекты характеризуются высокой устойчивостью к сухим и мокрым обработкам.

Перспективным модификатором для отделки текстильных материалов является оксид графена. Активно разрабатываются методы синтеза наночастиц оксида графена путем восстановления графена экстрактами различных растений. Покрытия на основе наночастиц оксида графена проявляют высокие самоочищающиеся свойства. Нанесение наночастиц оксида графена в сочетании с другими наноразмерными модификаторами позволяет добиться усиления проявляемого эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Khairutdinov R.F.* Chemistry of semiconductor nanoparticles // *Russ. Chem. Rev.* – 1998. V. 67. № 2. P. 109...122.
2. *Tiwari J. N., Tiwari R.N., Kim K.S.* Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. V.57. P. 724...803.
3. *Pokropivny V. V., Skorokhod V.V.* Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science // *Mater. Sci. Eng., C.* – 2007. V.27. P. 990...993.
4. *Hochella M. F. Jr., Spencer M.G., Jones K.L.* Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild // *Environ. Sci.: Nano.* – 2015. V. 2. P. 114...119.
5. *Sharma V. K. Filip R. Zboril R.S. Varma* Natural inorganic nanoparticles – formation, fate, and toxicity in the environment // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. V. 44. P.8410...8423.
6. *Mo Di S., Ching W. Y.* Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite // *Phys. Rev. B.* – 1995. V. 51. №19. P. 13023...13032.
7. *Linsebigler A.L. Lu G., Yates J.T.* Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.* – 1995. V. 95. P. 735...758.
8. *Cho M. H. Chung W. Choi J. Yoon.* Linear correlation between inactivation of *E. coli* and OH radical

concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection // *Water Res.* – 2004. V. 38. №. 4. P. 1069...1077.

9. *Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А. и др.* Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO₂ // *Вестник КемГУ.* – 2013, № 2(54). Т. 1. С. 249...255.

10. *Yurkova L. L., Ivanov V. K., Lermontov A. S.* Hydrothermal Synthesis and Catalytic Properties of Superacid Sulfated Titania // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2010. V. 55. №5. P. 661...664.

11. *Agafonov A.V., Vinogradov A.V.* Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment // *J. Sol-Gel Science and Technology.* – 2009. V. 49. P. 180...185.

12. *Nam H.D., Lee B. H., Kim S. J., Jung C. H., Lee J. H., Park S.* Preparation of ultrafine crystalline TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution by precipitation // *Japanese J. Appl. Phys. Part 1-Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 1998, V. 37. №8. P. 4603...4608.

13. *Daoud W.A., Xin J.H.* Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania Coating // *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* – 2009. V. 29. P. 25...29.

14. *Galkina O.L., Sycheva A., Blagodatskiy A., Kaptay G., Katanaev V.L., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Agafonov A.V.* The sol-gel synthesis of cotton/TiO₂ composites and their antibacterial properties // *Surface & Coatings Technology.* – 2014. V. 253. P.171...179.

15. *Yurkova L.L., Ivanov V. K., Lermontov A. S., Shaporev A. S., Lermontov S. A.* Hydrothermal synthesis and catalytic properties of superacid sulfated titania // *Russ. J.Inorg. Chem.* – 2010. V.55. №5. P. 661...664.

16. *Chen X. Mao S. S.* Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // *Chem. Rev.* – 2007. V.107. №7. P.2891...2959.

17. *Пророкова Н.П.* Научные основы придания полиэфирным текстильным материалам фотокаталитической активности // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы SMARTEX-2016 / Сб. мат. XIX Междунар. науч.-прак. форум 23-27 мая 2016 г. Иваново: ИВГПУ.* – 2016. Ч.2. С. 19...25.

18. *Daoud W. A., Xin J. H., Zhang Y.-H.* Surface functionalization of cellulose fibres with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities // *Surface Science.* – 2005. V. 599. №1...3. P.69...75.

19. *Daoud W.A., Xin J.H.* Low temperature sol-gel processed photocatalytic titania coating // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* – 2004. V.29. P.25...29.

20. *Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J.* Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by tio₂-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* – 2005. V. 172. №1. P. 27...34.

21. *Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Агафонов А.В., Иванов В.К.* Модифицирование полиэфирной ткани наноразмерным диоксидом титана с целью придания фотоактивности // *Перспективные материалы.* – 2017, №1. С. 19...29.

22. *Devi R. R., Maji T. K.* Effect of nano-ZnO on thermal, mechanical, UV stability, and other physical properties of wood polymer composites // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2012. №10. V.51. P.3870...3880.
23. *Ozgur U.A., Alivov Y.I., Liu C. et al.* Comprehensive review of ZnO materials and devices // *Journal of Applied Physics*. – 2005, №4. V.98. P.041301...041404.
24. *Lee S.* Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers // *Fibers and Polymers*. – 2009, №3. V.10. P.295...301.
25. *Buşilă M., Muşat V., Textor T., Mahltig B.* Synthesis and characterization of antimicrobial textile finishing based on Ag: ZnO nanoparticles/chitosan biocomposites // *RSC Advances*. – 2015. №28. V.5. P.21562...21571.
26. *Gertrude Y.G., Neumark I., Kuskovsky.* Handbook of Electronic and Photonic Materials: Doping Aspects of Zn-Based Wide-Band-Gap Semiconductors // Springer ed. by P.C. Safa Kasap. – 2007. P. 843...854.
27. *Fan Z., Lu J.G.* Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // *J. Nanosci. Nanotechnol.* – 2005. V.5. №10. P. 1561...1573.
28. *Wang Z.L.* Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2005. V. 16. №25. P. 829...858.
29. *Wang Z.L., J. Song.* Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays // *Science*. – 2006. V. 312. N 5771. P. 242...246.
30. *Janotti A., Van de Walle C.G.* Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Rep. Prog. Phys.* – 2009. V. 72. №12.
31. *Zhang Y., Ram M.K., Stefanakos E.K., Goswami D.Y.* Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires // *J. Nanomater.* – 2012. P. 1...22.
32. *Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L.* ZnO-nanostructures, defects, and devices // *Mater. Today*. – 2007. V. 10. №5. P. 40...48.
33. *Yahya N., Daud H., Tajuddin N.A., Daud H.M., Shafie A., Puspitasari P.* Application of ZnO nanoparticles EM wave detector prepared by sol-gel and self-combustion techniques // *J. Nano Res.* – 2010. V. 11. P.25...34.
34. *Ramirez-Vick J.E.* Nanostructured ZnO for electrochemical biosensors // *J. Biosens. Bioelectron.* – 2012.
35. *Becheri A., Dürr M., Nostro P. Lo, Baglioni P.* Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2008, №4. V. 10. P.679...689.
36. *Shafei A. et al.* ZnO/carboxymethyl chitosan biocomposite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. №2. V. 83. P.920...925.
37. *Wang Z. L., Kong X. Y., Ding Y. et al.* Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces // *Advanced Functional Materials*. – 2004, №10. V.14. P. 943...956.
38. *Karami H., Fakoori E.* Synthesis and characterization of ZnO nanorods based on a new gel pyrolysis method // *J. Nanomater.* – 2011.
39. *Xu Z., Hwang J.-Y., Li B., Huang X., Wang H.* The characterization of various ZnO nanostructures using field-emission SEM // *JOM*. – 2008. V. 60. №4. P.29...32.
40. *Wang M., Zhang M., Zhang M., Aizezi M., Zhang Y., Hu J., Wu G.* In-situ mineralized robust polysiloxane-AgZnO on cotton for enhanced photocatalytic and antibacterial activities // *Carbohydr. Polym.* – 2019. V. 217. P.15...25.
41. *Mirjalili M., Mohammadi M., Karimi L.* Effect of zinc oxide nanoparticles and sodium hydroxide on the self-cleaning and antibacterial properties of polyethylene terephthalate // *Tekstiles*. – 2017, №60. P.269...274.
42. *Kumbhakar P., Pramanik A., Biswas S., Kole A.K., Sarkar R., Kumbhakar P.* In-situ synthesis of rGO-ZnO nanocomposite for demonstration of sunlight driven enhanced photocatalytic and self-cleaning of organic dyes and tea stains of cotton fabrics // *J. Hazard. Mater.* – 2018, №360. P.193...203.
43. *Nourbakhsh S., Montazer M., Khandaghabadi Z.* Zinc oxide nano particles coating on polyester fabric functionalized through alkali treatment // *J. Ind. Text.* – 2018, №47. P.1006...1023.
44. *Vigneshwaran N., Prasad V., Arputharaj A., Bharimalla A.K., Patil P.G.* Nano-zinc oxide: Prospects in the textile industry. In *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* // NJ, USA. – 2018. V.1. P.113...134.
45. *Rastgoo M., Montazer M., Harifi T., Mahmoudi Rad M.* Dual metal oxide loaded cotton/polyester fabric with photo, bio and magnetic properties // *J. Ind. Text.* – 2019.
46. *Gorjanc M., Simončič B.* Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances // *Coatings*. – 2019. V. 9. P.550.
47. *Ghotbi M.Y., Bagheri N., Sadrnezhaad S.K.* Nanocrystalline copper doped zinc oxide produced from copper doped zinc hydroxide nitrate as a layered precursor // *Adv. Powder Technol.* – 2012, №23. P.279...283.
48. *Kumara Kh., Chitkarra M., Sandhua I.S., Mehtab D., Kumarc S.* Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route // *J. Alloy Compd.* – 2014. №588. P.681...689.
49. *Nenavathua, B.P.Raob A.V.R. Krishna, Goyalc A., Kapoorc A., Duttaa R.K.* Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye // *Appl. Catal. A Gen.* – 2013, №459. P.106...113.
50. *Chang, Ch.J. Lin Ch.Y., Hsu M.H.* Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light // *J. Taiwan Inst. Chem.* – 2014, №45. P.1954...1963.
51. *Gao Q., Dai Y., Li Ch., Yang L., Li X., Cui Ch.* Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique // *J. Alloys Compd.* – 2016, №684. P.669...676.
52. *Reza Mahdavi S., Siamak A. T.* Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance

of Al doped ZnO nanoparticles // *Advanced Powder Technology*. – 2017, №28. P.1418...1425.

53. *Sudrajat H.* Superior photocatalytic activity of polyester fabrics coated with zinc oxide from waste hot dipping zinc // *J. Clean. Prod.* – 2018. V.172. P.1722...1729.

54. *Allen M. J.* Honeycomb carbon: a review of graphene // *Chem. Rev.* – 2010. №110. P 132...45.

55. *Gupta K., Khatri O.P.* Reduced Graphene Oxide as an Effective Adsorbent for Removal of Malachite Green dye: Plausible Adsorption Pathways // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2017.

56. *Geim A.K., Novoselov K.S.* The rise of graphene // *Nat. Mater.* – 2007. V. 6. P.183...191.

57. *Wang H., Cui L.F., Yang Y., Casalongue H. Sanchez, Robinson J.T., Liang Y., Cui Y., Dai H.* Mn₃O₄ graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010, V.132. P.13978...13980.

58. *Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J.* Graphene-based composite materials // *Nature*. – 2006. № 442. ... P.282...286.

59. *Kamat P.V.* Graphene-based nanoassemblies for energy conversion // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. V.2. P.242...251.

60. *Gilje S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B.* A chemical route to graphene for device applications // *Nano Lett.* – 2007. V.7. P.3394...3398.

61. *Yeh T.-F. Cihl J., Chang C.-Y., Cheng C., Teng H.* Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting // *Mater. Today*. – 2013. V.16. P.78...84.

62. *Higginbotham A.L., Lomeda J.R., Morgan A.B., Tour J.M.* Graphite oxide flame retardant polymer nanocomposites // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2009. V.1. P.2256...2261.

63. *Li C.A., Zhuang Z., Jin X., Chen Z.* Facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. V. 422. P.469...474.

64. *Zhao J., Ren W., Cheng H.-M.* Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations // *J. Mater. Chem.* – 2012. V. 22. P.20197...20202.

65. *Pedrosaa M., Sampaioa M.J., Horvata T., Nunesb O.C. et al.* Visible-light-induced self-cleaning functional fabrics using graphene oxide/ carbon nitride materials // *Applied Surface Science*. – 2019. V. 5.

66. *Lee Ho Sung, Song H. W., Kang B. S., Kwak M. K.* Remora-Inspired Reversible Adhesive for Underwater Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019 V. 11. №50. P.47571...47576.

67. *Farouk,ab A., Saeed S. El-Sayed, Sharafa S. and M. El-Hady M. Abd* Photocatalytic activity and antibacterial properties of linen fabric using reduced graphene oxide/silver nanocomposite // *RSC Adv.* – 2020. V. 10. P.41600...41611.

REFERENCES

1. *Khairutdinov R.F.* Chemistry of semiconductor nanoparticles // *Russ. Chem. Rev.* – 1998. V. 67. № 2. P. 109...122.

2. *Tiwari J. N., Tiwari R.N., Kim K.S.* Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices // *Prog. Mater. Sci.* – 2012. V.57. P. 724...803.

3. *Pokropivny V. V., Skorokhod V.V.* Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science // *Mater. Sci. Eng., C*. – 2007. V.27. P. 990...993.

4. *Hochella M. F. Jr., Spencer M.G., Jones K.L.* Nanotechnology: nature's gift or scientists' brainchild // *Environ. Sci.: Nano*. – 2015. V. 2. P. 114...119.

5. *Sharma V. K. Filip R. Zboril R.S. Varma* Natural inorganic nanoparticles – formation, fate, and toxicity in the environment // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. V. 44. P.8410...8423.

6. *Mo Di S., Ching W. Y.* Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite // *Phys. Rev. B*. – 1995. V. 51. №19. P. 13023...13032.

7. *Linsebigler A.L. Lu G., Yates J.T.* Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // *Chem. Rev.* – 1995. V. 95. P. 735...758.

8. *Cho M. H. Chung W. Choi J. Yoon.* Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection // *Water Res.* – 2004. V. 38. №. 4. P. 1069...1077.

9. *Stepanov A. Yu., Sotnikova L. V., Vladimirov A. A. et al.* Synthesis and study of photocatalytic properties of materials based on TiO₂ // *Vestnik KemGU*. - 2013, № 2. (54). T. 1. S. 249...255.

10. *Yurkova L. L., Ivanovb V. K., Lermontovb A. S.* Hydrothermal Synthesis and Catalytic Properties of Superacid Sulfated Titania // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. V. 55. №5. P. 661...664.

11. *Agafonov A.V., Vinogradov A.V.* Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment // *J. Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. V. 49. P. 180...185.

12. *Nam H.D., Lee B. H., Kim S. J., Jung C. H., Lee J. H., Park S.* Preparation of ultrafine crystalline TiO₂ powders from aqueous TiCl₄ solution by precipitation // *Japanese J. Appl. Phys. Part 1-Regular Pap. Short Notes Rev. Pap.* – 1998, V. 37. №8. P. 4603...4608.

13. *Daoud W.A., Xin J.H.* Low Temperature Sol-Gel Processed Photocatalytic Titania Coating // *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* – 2009. V. 29. P. 25...29.

14. *Galkina O.L., Sycheva A., Blagodatskiy A., Kaptay G., Katanaev V.L., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Agafonov A.V.* The sol-gel synthesis of cotton/TiO₂ composites and their antibacterial properties // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. V. 253. P.171...179.

15. *Yurkova L.L., Ivanov V. K., Lermontov A. S., Shaporev A. S., Lermontov S. A.* Hydrothermal synthesis and catalytic properties of superacid sulfated titania // *Russ. J.Inorg. Chem.* – 2010. V.55. №5. P. 661...664.

16. *Chen X. Mao S. S.* Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications // *Chem. Rev.* – 2007. V.107. №7. P.2891...2959.

17. Prorokova N.P. Scientific basis for imparting photocatalytic activity to polyester textile materials // *Physics of fibrous materials: structure, properties, high technologies and materials - (SMARTeX-2016): coll. Materials of the XIX Intern. scientific-practical Forum May 23-27, 2016 Ivanovo, IVGPU. – 2016. Part 2. S. 19...25.*
18. Daoud W. A., Xin J. H., Zhang Y.-H. Surface functionalization of cellulose fibres with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities // *Surface Science. – 2005, V. 599. N 1-3. P.69...75.*
19. Daoud W.A., Xin J.H. Low temperature sol-gel processed photocatalytic titania coating // *Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2004, V. 29, P.25...29.*
20. Bozzi A., Yuranova T., Kiwi J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO_2 -rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2005, V. 172. N 1. P. 27...34.*
21. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Agafonov A.V., Ivanov V.K. Modification of polyester fabric with nanoscale titanium dioxide in order to impart photoactivity // *Perspektivnye materialy. – 2017, №1. P. 19...29.*
22. Devi R. R., Maji T. K. Effect of nano-ZnO on thermal, mechanical, UV stability, and other physical properties of wood polymer composites // *Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2012. №10 V.51. P.3870...3880.*
23. Ozgur U.A., Alivov Y.I., Liu C. et al. Comprehensive review of ZnO materials and devices // *Journal of Applied Physics. – 2005, №4. V.98. P.041301...041404.*
24. Lee S. Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers // *Fibers and Polymers. – 2009, №3. V.10. P 295...301.*
25. Buşilă M., Muşat V., Textor T., Mahltig B. Synthesis and characterization of antimicrobial textile finishing based on Ag: ZnO nanoparticles/chitosan biocomposites // *RSC Advances. – 2015. №28. V.5. P.21562...21571.*
26. Gertrude Y.G., Neumark I., Kuskovsky. Handbook of Electronic and Photonic Materials: Doping Aspects of Zn-Based Wide-Band-Gap Semiconductors // Springer ed. by P.C. Safa Kasap. – 2007. P. 843...854.
27. Fan Z., Lu J.G. Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties // *J. Nanosci. Nanotechnol. – 2005. V.5. №10. P. 1561...1573.*
28. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *J. Phys.: Condens. Matter. – 2005. V. 16. №25. P. 829...858.*
29. Wang Z.L., J. Song. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays // *Science. – 2006. V. 312. N 5771. P. 242...246.*
30. Janotti A., Van de Walle C.G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // *Rep. Prog. Phys. – 2009. V. 72. №12.*
31. Zhang Y. Ram M.K., Stefanakos E.K., Goswami D.Y. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires // *J. Nanomater. – 2012. P. 1...22.*
32. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. ZnO-nanostructures, defects, and devices // *Mater. Today. – 2007. V. 10. №5. P. 40...48.*
33. Yahya N., Daud H., Tajuddin N.A., Daud H.M., Shafie A., Puspitasari P. Application of ZnO nanoparticles EM wave detector prepared by sol-gel and self-combustion techniques // *J. Nano Res. – 2010. V. 11. P.25...34.*
34. Ramirez-Vick J.E. Nanostructured ZnO for electrochemical biosensors // *J. Biosens. Bioelectron. – 2012.*
35. Becheri A., Dürr M., Nostro P. Lo, Baglioni P. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers // *Journal of Nanoparticle Research. – 2008, №4. V. 10. P.679...689.*
36. Shafei A. et al. ZnO/carboxymethyl chitosan biocomposite to impart antibacterial and UV protection for cotton fabric // *Carbohydrate Polymers. – 2011. №2. V. 83. P.920...925.*
37. Wang Z. L., Kong X. Y., Ding Y. et al. Semiconducting and piezoelectric oxide nanostructures induced by polar surfaces // *Advanced Functional Materials. – 2004, №10. V.14. P. 943...956.*
38. Karami H., Fakoori E. Synthesis and characterization of ZnO nanorods based on a new gel pyrolysis method // *J. Nanomater. – 2011.*
39. Xu Z., Hwang J.-Y., Li B., Huang X., Wang H. The characterization of various ZnO nanostructures using field-emission SEM // *JOM. – 2008. V. 60. №4. P.29...32.*
40. Wang M., Zhang M., Zhang M., Aizezi M., Zhang Y., Hu J., Wu G. In-situ mineralized robust polysiloxane-AgZnO on cotton for enhanced photocatalytic and antibacterial activities // *Carbohydr. Polym. – 2019. V. 217. P.15...25.*
41. Mirjalili M., Mohammadi M., Karimi L. Effect of zinc oxide nanoparticles and sodium hydroxide on the self-cleaning and antibacterial properties of polyethylene terephthalate // *Tekstilec. – 2017, №60. P.269...274.*
42. Kumbhakar P., Pramanik A., Biswas S., Kole A.K., Sarkar R., Kumbhakar P. In-situ synthesis of rGO-ZnO nanocomposite for demonstration of sunlight driven enhanced photocatalytic and self-cleaning of organic dyes and tea stains of cotton fabrics // *J. Hazard. Mater. – 2018, №360. P.193...203.*
43. Nourbakhsh S., Montazer M., Khandaghabadi Z. Zinc oxide nano particles coating on polyester fabric functionalized through alkali treatment // *J. Ind. Text. – 2018, №47. P.1006...1023.*
44. Vigneshwaran N., Prasad V., Arputharaj A., Bharimalla A.K., Patil P.G. Nano-zinc oxide: Prospects in the textile industry. In *Nanomaterials in the Wet Processing of Textiles* // NJ, USA. – 2018. V.1. P.113...134.
45. Rastgoo M., Montazer M., Harifi T., Mahmoudi Rad M. Dual metal oxide loaded cotton/polyester fabric with photo, bio and magnetic properties // *J. Ind. Text. – 2019.*
46. Gorjanc M., Simončič B. Zinc Oxide for Functional Textile Coatings: Recent Advances // *Coatings. – 2019. V. 9. P.550.*
47. Ghotbi M.Y., Bagheri N., Sadrnezhad S.K. Nanocrystalline copper doped zinc oxide produced from

copper doped zinc hydroxide nitrate as a layered precursor // *Adv. Powder Technol.* – 2012, №23. P.279...283.

48. Kumara Kh., Chitkara M., Sandhua I.S., Mehtab D., Kumarc S. Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route // *J. Alloy Compd.* – 2014. №588. P.681...689.

49. Nenavathua, B.P.Raob A.V.R. Krishna, Goyal A., Kapoorc A., Duttaa R.K. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye // *Appl. Catal. A – Gen.* – 2013, №459. P.106...113.

50. Chang, Ch.J. Lin Ch.Y., Hsu M.H. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped ZnO nanorods under UV and visible light // *J. Taiwan Inst. Chem.* – 2014, №45. P.1954...1963.

51. Gao Q., Dai Y., Li Ch., Yang L., Li X., Cui Ch. Correlation between oxygen vacancies and dopant concentration in Mn-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation technique // *J. Alloys Compd.* – 2016, №684. P.669...676.

52. Reza Mahdavi S., Siamak A. T. Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles // *Advanced Powder Technology.* – 2017, №28. P.1418...1425.

53. Sudrajat H. Superior photocatalytic activity of polyester fabrics coated with zinc oxide from waste hot dipping zinc // *J. Clean. Prod.* – 2018. V.172. P.1722...1729.

54. Allen M. J. Honeycomb carbon: a review of graphene // *Chem. Rev.* – 2010. №110. P 132...45.

55. Gupta K., Khatri O.P.Reduced Graphene Oxide as an Effective Adsorbent for Removal of Malachite Green dye: Plausible Adsorption Pathways // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2017.

56. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // *Nat. Mater.* – 2007. V. 6. P.183...191.

57. Wang H., Cui L.F., Yang Y., Casalongue H. Sanchez, Robinson J.T., Liang Y., Cui Y., Dai H. Mn₃O₄ graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. V.132. P.13978...13980.

58. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J. Graphene-based composite materials // *Nature.* – 2006. №442. P.282...286.

59. Kamat P.V. Graphene-based nanoassemblies for energy conversion // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. V.2. P.242...251.

60. Gilje S., Han S., Wang M., Wang K.L., Kaner R.B. A chemical route to graphene for device applications // *Nano Lett.* – 2007. V.7. P.3394...3398.

61. Yeh T.-F. Cihl J., Chang C.-Y., Cheng C., Teng H. Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting // *Mater. Today.* – 2013. V.16. P.78...84.

62. Higginbotham A.L., Lomeda J.R., Morgan A.B., Tour J.M. Graphite oxide flame retardant polymer nanocomposites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2009. V.1. P.2256...2261.

63. Li C. A., Zhuang Z., Jin X., Chen Z. Facile and green preparation of reduced graphene oxide using Eucalyptus leaf extract // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. V. 422. P.469...474.

64. Zhao J., Ren W., Cheng H.-M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations // *J. Mater. Chem.* – 2012. V. 22. P.20197...20202.

65. Pedrosaa M., Sampaioa M. J., Horvata T., Nunesb O. C. at el. Visible-light-induced self-cleaning functional fabrics using graphene oxide/ carbon nitride materials // *Applied Surface Science.* – 2019. V. 5.

66. Lee Ho Sung, Song H. W., Kang B. S., Kwak M. K. Remora-Inspired Reversible Adhesive for Underwater Applications // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2019 V. 11. №50. P.47571...47576.

67/ Farouk,ab A., Saeed S. El-Sayed, Sharafa S.and M. El-Hady M. Abd Photocatalytic activity and antibacterial properties of linen fabric using reduced graphene oxide/silver nanocomposite // *RSC Adv.* – 2020. V. 10. P.41600...41611.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 04.10.22.