



**HAL**  
open science

**Исследование фотокаталитической антимикробной активности нанокompозитов на основе TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии светодиодного излучения (405 nm) на стафилококки**

A.B. Светлакова, M. Sanchez Mendez, E.C. Тучина, A.H. Ходан, M. Traore, R. Azouani, A. Kanaev, B.B. Тучин, Mendez M Sanchez

► **To cite this version:**

A.B. Светлакова, M. Sanchez Mendez, E.C. Тучина, A.H. Ходан, M. Traore, et al.. Исследование фотокаталитической антимикробной активности нанокompозитов на основе TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при воздействии светодиодного излучения (405 nm) на стафилококки. *Оптика и спектроскопия*, 2021, 129 (6), pp.736-740. <10.21883/OS.2021.06.50984.9k-21>. <hal-03412176>

**HAL Id: hal-03412176**

**<https://hal.science/hal-03412176>**

Submitted on 6 Nov 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire HAL, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

УДК 577.344.3; 579.61; 666.1.056

**Исследование фотокаталитической антимикробной активности нанокompозитов на основе  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  при воздействии светодиодного излучения (405 nm) на стафилококки**

Светлакова А.В.<sup>1\*</sup>, Sanchez Mendez M.<sup>3</sup>, Тучина Е.С.<sup>1</sup>, Ходан А.Н.<sup>2</sup>, Traore M.<sup>3</sup>, Azouani R.<sup>4</sup>, Канаев А.<sup>3</sup>, Тучин В.В.<sup>1,5,6</sup>

<sup>1</sup>*Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Россия, 410012 Саратов, ул. Астраханская, 83*

<sup>2</sup>*ФБГУН Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН*

<sup>3</sup>*Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux, CNRS, Université Sorbonne Paris 8 Nord, F-93430, Villetaneuse, France*

<sup>4</sup>*EBInnov, École de Biologie Industrielle, F-95000, Cergy, France*

<sup>5</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050 Томск, просп. Ленина, 36*

<sup>6</sup>*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая, 24*

\*e-mail: [anna5vetlakova@yandex.ru](mailto:anna5vetlakova@yandex.ru)

**Аннотация**

Фотокатализ с использованием оксидов металлов все чаще применяется в антибактериальной терапии, поэтому поиск новых перспективных нанокompозитов (NC) является актуальной проблемой современной науки. Данная работа посвящена исследованию фотокаталитической активности NC на основе  $\theta$ -модификации оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{TiO}_2$  для гетерогенного фотокатализа и биодеструкции патогенных микроорганизмов при воздействии светодиодного излучения длиной волны 405 nm. Было установлено, что все исследованные NC обладают фотокаталитической активностью, и их состав может быть оптимизирован для достижения необходимой антибактериальной эффективности. Максимальный подавляющий эффект был получен для композитов с содержанием  $\text{TiO}_2$  8 wt% (снижение CFU *Staphylococcus aureus* 209 P до 86 %), что позволяет рекомендовать этот наноматериал в качестве перспективного антимикробного покрытия.

**Ключевые слова:** фотокаталитическое воздействие,  $\theta$ -модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , СИД излучение (405 nm), антибактериальная эффективность, *Staphylococcus aureus* 209 P.

## Abstract

Photocatalysis using metal oxides is increasingly used in antibacterial therapy; therefore, the search for new promising nanocomposites (NC) is an urgent problem of modern science. This work is devoted to the study of the photocatalytic activity of NCs based on the  $\theta$ -modification of aluminum oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different  $\text{TiO}_2$  contents for heterogeneous photocatalysis and biodegradation of pathogenic microorganisms, when exposed to Light Emitting Diode (LED) radiation with a wavelength of 405 nm. It was found that all investigated NCs have photocatalytic activity, and their composition can be optimized to achieve the required antibacterial effectiveness. The maximum suppressive effect was found for composites with a  $\text{TiO}_2$  content of 8 wt% (reduction of CFU of *Staphylococcus aureus* 209 P to 86%), which allows us to recommend this nanomaterial as a promising antimicrobial coating.

**Keywords:** photocatalytic effect,  $\theta$ -modification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , LED radiation (405 nm), antibacterial effects, *Staphylococcus aureus* 209 P.

## Введение

Нецелевое применение антибиотиков, принявшее угрожающие масштабы в ходе пандемии COVID-19, признается мировым медицинским сообществом и может иметь комплексное долгосрочное влияние на устойчивость бактериальных возбудителей инфекционных заболеваний к противомикробным препаратам [1]. Различные современные наноматериалы обеспечивают реализацию совершенно иных антибактериальных механизмов, при этом лишая бактериальные клетки возможности сформировать резистентность к ним [2].

Одним из таких методов является фотодинамическое (ФДАВ) или фотокаталитическое антимикробное воздействие (ФКАВ) [3-9]. Метод ФДАВ основан на способности различных эндогенных или экзогенных красителей (фотосенсибилизаторов) под действием света продуцировать в биологической среде свободные радикалы (активные формы кислорода, АФК – ROS), которые вызывают перекисное окисление липидов, повреждение мембран, нарушение структуры ДНК и органелл микроорганизмов [3,4]. Метод ФКАВ ассоциирован с переходом под действием света валентного электрона в зону проводимости фотокаталитического материала, в результате чего также образуются АФК, преимущественно гидроксильные радикалы ( $\bullet\text{OH}$ ), в водной среде играющие роль дырок и приводящие к окислению биологических молекул [5-10].

Оксид алюминия существует в нескольких модификациях, самыми распространенными из которых являются  $\alpha$ -,  $\gamma$ - и  $\theta$ -модификации, которые отличаются друг от друга плотностью и шириной запрещённой зоны [11-19]. В фотокатализе чаще всего используется  $\gamma$ -модификация [7, 11, 13], тогда как свойства и эффективность применения других модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучены недостаточно.  $\text{TiO}_2$ , напротив, применяется во многих отраслях промышленности и в медицине и его фотокаталитические свойства достаточно хорошо изучены [10, 20-28]. Сравнение антибактериальной активности чистой  $\theta$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и NC с различным количеством нанодисперсного  $\text{TiO}_2$  позволит определить оптимальный состав и морфологию композитов для их дальнейшего применения.

## **Материалы и методы**

### *Нанокompозиты*

Композиты  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (NC-1, NC-2, NC-3, табл. 1) были изготовлены по методике, описанной ранее [29, 30]. На первом этапе, при комнатной температуре во влажной атмосфере, выращивались образцы исходных монолитных высокопористых 3D наноструктур, состоящих из оксигидроксидов алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$ ), путем окисления алюминия на поверхности жидкометаллического слоя ртути, нанесённого на пластины металлического алюминия высокой чистоты. Затем все полученные образцы проходили термическую обработку в воздушной среде при 1150 °C в течение 4 h для достижения необходимого структурно-фазового состояния  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  [31, 32]. На втором этапе формировались нанокompозиты  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . С этой целью использовался золь-гель реактор со сверхбыстрым микромиксером при 20 °C для синтеза наночастиц титана-оксоалкокси (ТОА) с заданным размером  $5.2 \pm 0.5$  nm. Реактивная среда содержала тетраизопропоксид титана (ТТИП)  $C_{Ti} = 0.146$  M и воду, соответствующую степени гидролиза  $H = C_w / C_{Ti} = 2.2$ . Фотокатализаторы получали путём повторяющихся циклов «коллоидная пропитка – сушка» 3D матриц  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что позволило контролировать на каждом цикле общую осаждённую массу наночастиц  $\text{TiO}_2$ . На завершающем этапе NC проходили термическую обработку при 550 °C в течение 4 h с целью кристаллизации доменов анатаза  $\text{TiO}_2$ . Ранее нами было показано, что одиночные наночастицы  $\text{TiO}_2$  размером 5 nm, осаждённые на поверхность оксида алюминия, начинают кристаллизоваться в фазе анатаза при повышении температуры до 550 °C, в то время как фаза рутила появляется только при температурах около 1100 °C [33]. Не исключено присутствие в образцах некоторого количества наночастиц аморфного  $\text{TiO}_2$ . Отмечено,

что прочные ковалентные связи образуются на стадии пропитки между гидроксильными центрами диоксида титана и оксида алюминия. В соответствии с нашими более ранними результатами [29, 30], удельная площадь материала 115 м<sup>2</sup>/г не зависит от степени импрегнирования наночастицами. Массу осаждённых наночастиц TiO<sub>2</sub> измеряли методом разложения сульфата аммония NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub> до H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, для сравнения использовался не импрегнированный оксидом титана образец θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Таблица 1 – Состав образцов нанокомпозитов, использованных в работе

Обозначения	θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NC-1	NC-2	NC-3
Средняя концентрация одиночных наночастиц TiO <sub>2</sub> , wt. %	0	8	16	24

#### *Бактериальная культура и методика фотовоздействия*

Объектом исследования служил музейный штамм *S. aureus* 209 P, полученный из коллекции культур ГИСК им. Л.А. Тарасевич (Москва, Россия). Использовали 24-ч культуры, выращенные на универсальной платформе питательной среде ГРМ-агар (Оболенск, Россия) при 37 °С.

Экспериментальная установка на основе непрерывного светоизлучающего диода (СИД) с длиной волны 405 nm и полушириной линии излучения 10 nm была использована в качестве источника излучения. Плотность мощности на объекте устанавливалась, равной 17 mW/cm<sup>2</sup> а экспозиция составляла 5, 10, 15 и 30 min (плотность дозы облучения 5.1, 10.2, 15.3, 30.6 J/cm<sup>2</sup> соответственно).

Схема проведения эксперимента, описанная ранее [19], была адаптирована для работы с нанокомпозитами. Суспензию бактерий объёмом 1 ml добавляли в лунку полистирольного планшета со средним диаметром 10 mm, в которую уже были помещены исследуемые материалы в виде пластинок диаметром 8 mm и толщиной 2 mm. Полученную смесь оставляли в темноте на 30 min. Затем суспензию облучали в течение 5, 10, 15 или 30 min. После воздействия света культуру объёмом 0.2 ml распределяли по чашкам Петри с плотной питательной средой.

Учёт результатов осуществляли путём подсчета колониеобразующих единиц (КОЕ-CFU) через 24-48 h после инкубации при 37 °С. В качестве контроля принимали значения колониеобразующей способности бактерий, не подвергавшихся облучению и не обработанных нанокомпозитами. Эксперимент проводился в десятикратной повторности.

#### **Результаты и обсуждение**

На первом этапе тестировали токсичность NC в темноте в зависимости от длительности инкубации (рис. 1). Установлено, что взаимодействие образцов  $Al_2O_3$ , не содержащих  $TiO_2$  с бактериальными клетками в течение 30-120 min приводит к незначительному уменьшению числа CFU (не более чем на 17%). Пролонгированная до 150 min инкубация суспензии *S. aureus* 209 P в присутствии данного образца вызывала немногим более выраженное (до 34 %) сокращение численности данных микроорганизмов.

Сходная динамика изменения численности бактерий отмечена при использовании образцов, содержащих 8 и 24 wt%  $TiO_2$ . Самым ярким токсическим эффектом в отношении культуры *S. aureus* 209 P обладал образец NC, содержащий 16 wt%  $TiO_2$ : снижение числа CFU при инкубации в течение 30 min достигало 58 %, при инкубации в течение 180 min – 84 %.

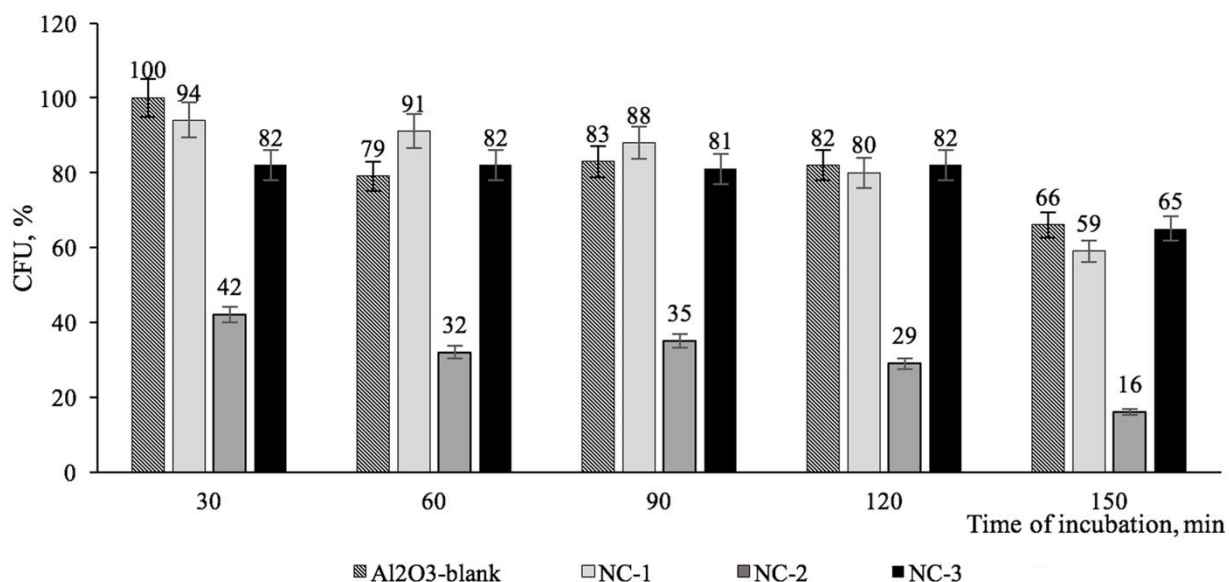


Рисунок 1 - Изменение численности (CFU, %) *S. aureus* 209 P в присутствии нанокompозитов  $Al_2O_3$  в зависимости от длительности инкубации ( $Al_2O_3$ -blank – нанокompозиты, содержащие  $\theta-Al_2O_3$ ; NC-1 – нанокompозиты, содержащие  $\theta-Al_2O_3$  и 8 wt% наночастиц  $TiO_2$ ; NC-2 – нанокompозиты, содержащие  $\theta-Al_2O_3$  и 16 wt% наночастиц  $TiO_2$ ; NC-3 – нанокompозиты, содержащие  $\theta-Al_2O_3$  и 24 wt% наночастиц  $TiO_2$ ).

Для достоверной оценки фотокаталитической активности NC требовалось проверить чувствительность исследуемых микроорганизмов к действию только СИД излучения (405 nm). Было показано, что сокращение числа CFU *S. aureus* 209 P после 15 min облучения составляет 25 %, после 30 min – 31 %. Чувствительность бактериальной культуры к действию СИД 405 nm связана с наличием в клетках стафилококков

эндогенных порфиринов [3, 34, 35], имеющих максимум поглощения в фиолетовой части видимого спектра (400-415 nm). Фиолетовое излучение с плотностью мощности около  $100 \text{ mW/cm}^2$  обеспечивает бактерицидное действие [35], в то время как излучение с плотностью мощности  $30\text{-}70 \text{ mW/cm}^2$  обеспечивает уровень подавления численности бактерий не более чем на 30%, что отмечено и в предыдущих наших работах [20, 21, 28]. Снижение плотности мощности излучения позволяет селективно воздействовать на клетки-мишени, связанные с NC, активируя фотокаталитические процессы и не оказывая существенного прямого светового повреждающего эффекта на микроорганизмы.

В ходе исследования фотокаталитических свойств NC установлено, что они обладают высокой антибактериальной активностью в отношении *S. aureus* 209 P (рис. 2).

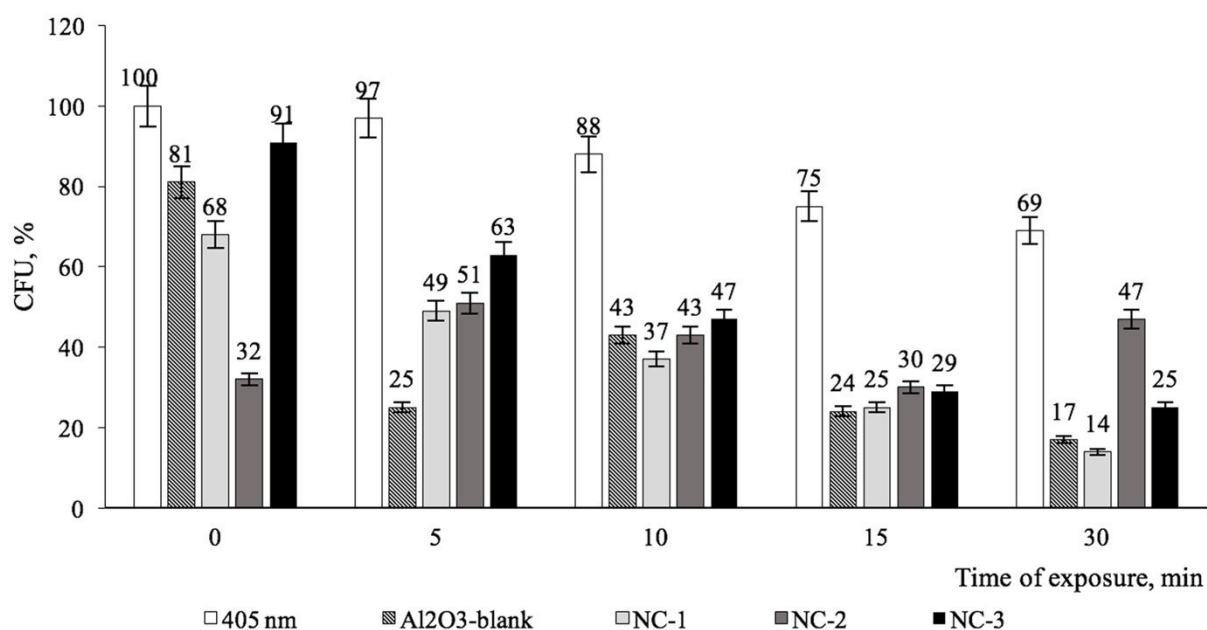


Рисунок 2 - Изменение численности (CFU, %) *S. aureus* 209 P при фотокаталитическом действии нанокompозитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (405 nm – светодиодное фиолетовое излучение; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-blank – светодиодное фиолетовое излучение и нанокompозиты, содержащие  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NC-1 – светодиодное фиолетовое излучение и нанокompозиты, содержащие  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 8 wt% наночастиц TiO<sub>2</sub>; NC-2 – светодиодное фиолетовое излучение и нанокompозиты, содержащие  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 16 wt% наночастиц TiO<sub>2</sub>; NC-3 – светодиодное фиолетовое излучение и нанокompозиты, содержащие  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 24 wt% наночастиц TiO<sub>2</sub>).

Фотокаталитическая активность образцов также зависела от присутствия  $\text{TiO}_2$ . Облучение в течение 30 min в сочетании воздействием NC  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не содержащих  $\text{TiO}_2$ , обуславливало снижение численности на 83%, тогда как при содержании  $\text{TiO}_2$  16 и 24 wt% подавление роста бактерий достигло 53% и 75%. Наибольшее подавление роста бактериальных популяций (на 86%) показано для образца NC, содержащего 8 wt%  $\text{TiO}_2$ . Во всех случаях сокращение числа CFU *S. aureus* 209 P носило зависимый от дозы излучения характер.

Несмотря на то, что фотокаталитические свойства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало изучены, у данного материала выявлен ряд преимуществ перед другими оксидами металлов. Чистый  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает низкой цитотоксичностью, по сравнению с такими материалами как  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ . Так, при сравнении темновой токсичности на клетках человека было выявлено, что  $\text{ZnO}$  является наиболее токсичным, тогда как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оказался нетоксичным даже при длительном воздействии [11]. Однако при проверке композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  было выявлено, что такие NC обладают повышенной токсичностью по сравнению с каждым образцом по отдельности [12].

Исследования показывают, что чистые наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладают также невысокой фотокаталитической активностью при облучении. Так, при изучении наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{ZnO}$  на семи штаммах микроорганизмов было показано, что из предложенных образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладал наименьшей антибактериальной активностью [13].

Для повышения фотокаталитической активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  легируют другими материалами, что помогает добиться оптимальной ширины запрещенной зоны и минимизировать потери рекомбинации фотоиндуцированных зарядов. Одними из наиболее фотокаталитически активных являются композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Несмотря на то, что оптимальное соотношение данных оксидов в образцах пока не установлено, многие исследования четко доказывают повышение фотокаталитической активности [14, 29, 30]. Так, при исследовании антимикробной фотокаталитической активности композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  отмечена биодеструкция микроорганизмов *Escherichia coli*, а также высокая продукция АФК [15] по сравнению с монообразцами. Помимо диоксида титана  $\text{Al}_2\text{O}_3$  допируют и другими элементами, такими как серебро, никель, кремний, азот. Рядом исследователей показана антимикробная фотокаталитическая активность таких материалов в отношении некоторых энтеропатогенных бактерий и вирусов [16-19].

Наше исследование показало, что  $\theta$ -модификация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является перспективным материалом для антимикробного фотокаталитического воздействия. Чистые NC  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладали низкой темновой токсичностью и достаточно высокой фотокаталитической



активностью, что делает их пригодными для целевой деструкции микроорганизмов под действием света.

В ряде исследований показано, что легирование наночастиц  $\text{TiO}_2$  различными металлами и их оксидами, допирование наноматериалов водородом или азотом смещает спектр их поглощения в сторону видимой области [21, 22, 36-38]. Это позволяет активировать фотокаталитические процессы, используя не УФ-излучение, негативно влияющее на все живые клетки, а излучение длиной волны 390-470 nm, в таком случае действующее селективно только в системе «бактериальная клетка – наночастица».

Другими факторами, вносящими вклад в каталитическую способность наночастиц, являются размер, ширина запрещенной зоны и диффузия света в материале [38, 39]. В нашем исследовании самыми фотоактивными оказались композиты с наименьшим содержанием наночастиц  $\text{TiO}_2$  (8 wt%). Присутствие 5-nm наночастиц  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза среди разветвленной сети ~140-nm проволок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет увеличить общую реакционную способность материала за счет рассеяния света. Можно предположить, что такая концентрация наночастиц  $\text{TiO}_2$  способствует этому процессу. Кроме того, излишняя концентрация наночастиц  $\text{TiO}_2$  также может приводить к тушению генерируемых радикалов (ROS) [10].

Сравнивая полученные данные с предыдущими исследованиями [28, 29], можно утверждать, что меньший размер наночастиц  $\text{TiO}_2$  (5 nm против 25-100 nm) обеспечивает более выраженное угнетающее действие на численность клеток стафилококка. Также необходимо отметить, что прокаливание наночастиц  $\text{TiO}_2$  при температурах  $> 900$  °C (в случае использованных нами NC – до 1115 °C) сужает ширину запрещенной зоны с 3.43 до 3.14 eV [38], что усиливает фотокаталитические свойства материалов для видимого излучения.

Полученные в ходе исследования данные представляют научный и практический интерес, поскольку открывают возможность использования фиолетового СИД излучения для контролируемого снижения численности бактериальных популяций, при этом фотокаталитическая активность созданных нанокомпозитов зависит от ряда параметров и характеристик наночастиц, входящих в их состав, что открывает возможность управления их фотокаталитическими свойствами.

**Заявление о конфликте интересов:** авторы заявляют, что исследование проводилось при отсутствии каких-либо коммерческих или финансовых отношений, которые могли бы быть истолкованы как потенциальный конфликт интересов.

## Благодарности

Работа В.В. Тучина поддержана грантом Правительства Российской Федерации (регистрационный номер 2020-220-08-2389) для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых.

## Список литературы

1. Rawson T.M., Ming, D., Ahmad, R., Moore L.S., Alison H. Holmes A.H. // *Nat Rev Microbiol.* 2020. V 18. P. 409–410. doi 10.1038/s41579-020-0395-y.
2. Gao W., Zhang L. // *Nat Rev Microbiol.* 2021. V. 19. P. 5. <https://doi.org/10.1038/s41579-020-00469-5>.
3. Hamblin M.R. // *Current Opinion in Microbiology/* 2016. V. 33. P. 67. doi:10.1016/j.mib.2016.06.008.
4. Wei G, Yang G, Wang Y, Jiang H, Fu Y, Yue G, Ju R. // *Theranostics.* 2020. V. 10. N. 26. P. 12241. doi 10.7150/thno.52729.
5. Jia Z., Nadtochenko V., Radzig M. A., Khmel I. A., Zavilgelsky G., Azouani R., Kanaev A. // *Mechanics & Industry.* 2016. V. 17, N. 5. P. 1. doi 10.1051/meca/2015108
6. Wang, L., Hu, C., Shao, L.// *Int. J. Nanomed.* 2017. V. 12. P. 1227. doi 10.2147/IJN.S121956
7. Ganguly P, Byrne C., Breen A., Pillai S.C. // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2018. V. 225. P. 51. doi 10.1016/j.apcatb.2017.11.018.
8. Regmi C., Joshi B., Ray S.K., Gyawali G., Pandey R.P. // *Front. Chem.* 2018. V. 6. P.1. doi 10.3389/fchem.2018.00033.
9. Lad V.N., Murthy Z.V.P. // *Handbook of Smart Photocatalytic Materials.* 2020. V. 1. P. 3-8. doi 10.1016/B978-0-12-819051-7.00001-4.
10. Nosaka Y., Nosaka A. Y. // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N. 17. P. 11302–11336. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00161>
11. Kim, I.-S., Baek M., Choi S.-J. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology.* 2010. V. 10, N. 5. P. 3453. doi 10.1166/jnn.2010.2340.
12. Li F., Zhao Y., Hao Y., Wang X. Liu R., Zhao D., Chen D // *Journal of Hazardous Materials.* 2010. V. 239. N. 15. P. 7058. doi 10.1016/j.jhazmat.2012.08.016.
13. Ansari M. A., Khan H. M., Alzohairy M. A., Jalal M., Ali S. G., Pal R., Mussarat J. // *World J. Microbiol. Biotechnol.* 2014. V. 31. P. 153. doi 10.1007/s11274-014-1757-2
14. Li B., Yuan H., Yi B., Zhang Y. // *Ceramics International.* 2016. V. 42. N. 15. P. 17405. doi 10.1016/j.ceramint.2016.08.040.
15. P. Sikora, Adrian Augustyniak A., Cendrowski K., Nawrotek P., Mijowska E. // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. N. 4. P. 212–220. doi 10.3390/nano8040212.
16. Jie L., Changcheng L., Aizeng M., Zhijian D., Huidong Z. // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology.* 2018. V. 20. N. 4. P. 1.
17. Parham S., Wicaksono D., Nur Y. // *The Journal of The Textile Institute.* 2018. V. 110. N. 5. P. 791. doi 10.3390/ma13092153.
18. Lozhkomoiev A.S., Kazantsev S.O., Pervikov V., Fomenko N., Gotman I. // *Materials Research Bulletin.* 2019. V. 2019. P. 1. doi 10.1016/j.materresbull.2019.110545.
19. Köerich J.S., Diego José Nogueira D.J., Vaz V.P., Carmen Simioni C., Da Silva M.L.N., Ouriques L.C., Vicentini D.S., Matias W. G. // *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A.* 2020. P. 1. doi 10.1080/15287394.2020.1761496
20. Tuchina E.S., Tuchin V.V. // *Laser Phys. Lett.,* 2010. V. 1. N. 6. P. 23. doi 10.1002/lapl.201010030.

21. Sarkar A., Shchukarev A., Leino A.-R., Kordas K., Mikkola J.-P., Petrov P. O., Tuchina E.S., Popov A.P., Darvin M.E., Meinke M., Lademann J., Tuchin V.V. // *Nanotechnology*. 2012. V. 23. P. 1. doi 10.1088/0957-4484/23/47/475711
22. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E.S., Petrov P.O., Bibikova O.A., Skovorodkin I., Popov A.P., Rautio A.-R., Sarkar A., Mikkola J.-P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R.L., Prilepsky A., Kukovecz A., Konya Z., Tuchin V.V., Kordas K. // *Journal of Materials Chemistry B*. 2014. V. 2. P. 1307.
23. Laxma Reddy P. V., Kavitha B., Kumar Reddy P. A., and Kim K. H. // *Environ. Res.* 2017. V. 154. P. 296. doi 10.1016/j.envres.2017.01.018
24. Shayegan Z, Lee C.-S., Haghghat F. // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 334. P. 2408. doi 10.1016/j.cej.2017.09.153
25. Nagay B.E., Dini C., Cordeiro J.M., Ricomini-Filho A.P., de Avila E.D., Rangel E.C., da Cruz N.C., Barão V.A. // *Applied Materials & Interfaces*. 2019. V. 11. N. 20. P. 18186. doi 10.1021/acsami.9b03311
26. Bilal M., Ambreen B., Ali J., Hassan S., Khan A.U. // *Chemistry and Chemical Engineering*. 2019. V. 38. N. 96. P. 261.
27. Rahmati A.M., Shayesteh, S.F., Shayesteh H.F. // *Phys. Solid State*. 2020. V. 62. P. 120. doi 10.1134/S1063783420010023
28. Тучина Е.С., Корченова М. В., Светлакова А. В., Кордас К., Тучин В. В // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20. № 3. С.324.
29. Bouslama M., Amamra M.C., Tieng S., Brinza O., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev A. // *Appl. Catal. A/* 2011. V. 402. N. 3. P. 156. doi 10.1016/j.apcata.2011.05.042
30. Bouslama M., Amamra M.C., Jia Z., Amar M.B., Brinza O., Chhor K., Abderrabba M., Vignes J.-L., Kanaev // *A. ACS Catal.* 2012. V.2. N. 9. P. 1884. doi 10.1021/cs300033y
31. Vignes, J.-L., Frappart, C., Di Costanzo, T., Rouchaud, J.-C., Mazerolles, L., Michel, D // *Mater Sci*. 2008. V. 43. P. 1234. doi 10.1007/s10853-007-2260-z.
32. Khodan, A., Nguyen, T.H.N, Esaulkov, M., Kiselev, M.R., Amamra, M., Vignes, J-L., Kanaev, A. // *Journal of Nanoparticle Research*. 2020. V. 20. P. 194. doi 10.1007/s11051-018-4285-4.
33. Khatim O., Amamra M., Chhor K, Bell T., Novikov D., Vrel D., Kanaev A. // *Chemical Physics Letters*. 2013. V. 558. P. 53–56. doi 10.1016/j.cplett.2012.12.019.
34. Maclean M., MacGregor S.J., Anderson J.G., Woolsey G.A. // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2008. V. 92. P. 180-184. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2008.06.006.
35. Tomb R.M., Maclean M., Coia J.E. // *Antimicrob. Resist. Infect. Control*. 2017. V. 6, P. 100. doi.org/10.1186/s13756-017-0261-5.
36. Vorontsov A.V., Tsybulya S.V. // *Chemistry Research*. 2018. V. 57. N. 7. P.2526. doi 10.1021/acs.iecr.7b04480
37. Евстропьев С.К., Никоноров Н.В., Киселев В.М., Саратовский А.С., Колобкова Е.В. // *Оптика и спектроскопия*. 2019. Т. 127. № 9. С. 292-299.
38. Селиверстова Е.В, Ибраев Н.Х., Жумабеков А.Ж // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. № 9 С. 373.
39. Kumar S., Verma N.K., Singla M.L. // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2012. V. 7. N. 2. P. 607 – 619.
40. Ko K.C., Bromley S., Lee J., Illas F. // *The journal of physical chemistry letters*. 2017. V. 8. N. 22. P. 5593-5598. doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b02474.