

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

*Казанцев*

Казанцев Сергей Олегович

**ФОРМИРОВАНИЕ СОРЕЦИОННЫХ АНТИМИКРОБНЫХ НАНОСТРУКТУР  $Al_2O_3/Ag$  ПРИ  
ОКИСЛЕНИИ ВОДОЙ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОЧАСТИЦ  $Al/Ag$**

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

1.4.4 – Физическая химия

Томск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук

**Научный руководитель:**

**Ложкомоев Александр Сергеевич**

Доктор технических наук, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией нанобиоинженерии.

**Официальные оппоненты:**

**Курзина Ирина Александровна**

Доктор физико-математических наук, доцент, Химический факультет Национального исследовательского Томского государственного университета, г. Томск, заведующая кафедрой Природных соединений, фармацевтической и медицинской химии.

**Конькова Татьяна Владимировна**

Доктор технических наук, доцент, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, профессор кафедры Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Защита состоится «23» мая 2023 г в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте [dis.tpu.ru](http://dis.tpu.ru) при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета ДС.ТПУ.30  
Кандидат технических наук, доцент ИШПР

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text identifying the secretary. The signature appears to be 'M.V. Kirgina'.

М.В. Киргина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность исследования.** Нерациональное использование антибиотиков привело к тому, что проблема образования резистентных штаммов бактерий вышла на мировой уровень. В настоящее время научное сообщество активно ведет разработки новых антимикробных агентов, способных заменить антибиотики. Наиболее перспективными антимикробными агентами, способными частично заменить антибиотики, считаются препараты на основе наночастиц серебра, однако они имеют свои недостатки: отрицательный заряд поверхности, склонность к агрегации, токсичность. Одним из перспективных направлений получения нетоксичных материалов с антимикробными свойствами является разработка сорбционно-антимикробных серебросодержащих материалов, представляющих собой пористый носитель с закрепленным антибактериальным агентом. Положительный заряд таких нанокомпозитов способствует более эффективному взаимодействию с отрицательно заряженными бактериями, обеспечивая транспортировку серебра как к поверхности бактериальных клеток, так и в цитоплазму клеток.

Морфология, структура и кислотно-основные свойства поверхности адсорбента в значительной степени определяют активность сорбционно-бактерицидных материалов. В качестве наночастиц или наноструктур – носителей серебра могут быть использованы оксиды или гидроксиды алюминия, которые обладают мембранотропными свойствами, низкой токсичностью и являются хорошими адсорбентами отрицательно заряженных частиц, в том числе бактерий и вирусов. Оксиды алюминия также обладают регулируемой концентрацией кислотных и основных центров на поверхности и способны образовывать частицы с широким набором морфологий и фазового состава.

В основе традиционных подходов модификации различных материалов серебром лежат механическое смешивание или поверхностная импрегнация предварительно полученными частицами коллоидного серебра. Обработка адсорбента коллоидным серебром приводит не только к появлению дополнительных органических примесей в его составе, но и снижает сорбционные характеристики материала. В связи с этим материалы, полученные такими способами, не находят широкого применения в медицинской практике и существует огромная потребность в разработке серебросодержащих антимикробных агентов, лишенных вышеперечисленных недостатков, что подтверждает актуальность настоящей работы.

Перспективным методом получения материалов с антимикробными свойствами является окисление электровзрывных бикомпонентных наночастиц Al/Ag. При окислении формируется пористый материал, модифицированный частицами серебра. Варьируя условия окисления и режимы постобработки можно контролировать морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики, электрокинетические свойства.

В настоящее время активно ведутся работы, посвященные разработке технологии получения бактерицидных материалов  $Al_2O_3/Ag$  как зарубежными, так и российскими учеными, что свидетельствует о перспективности данного направления исследований. В опубликованных работах научных групп Chang, Jastrzebska, Kurtycz и др. такие материалы получают многоступенчатыми методами, включающими химическое осаждение коллоидных частиц Ag на поверхность  $Al_2O_3$ , что неизбежно приводит к появлению побочных примесей в их составе. В работах А.П. Ильина, А.В. Коршунова, Г.И. Волковой было показано, что окислением водой электровзрывных порошков алюминия в зависимости от условий реакции могут быть получены гидроксиды и оксигидроксиды алюминия с различной морфологией, фазовым составом и физико-химическими характеристиками. Сотрудниками ИФПМ СО РАН под руководством Лернера М.И. показана перспективность использования нанолитовых структур бемита, полученных окислением электровзрывного порошка Al, для адсорбции бактерий и вирусов из воды. При этом для придания таким наноструктурам антимикробных свойств было использовано коллоидное серебро, стабилизированное таниновой кислотой. Недавние исследования Бакиной О.В. показали, что наночастицы Al/Ag, благодаря наличию наногальванических пар в объеме прекурсора, способны окисляться водой со степенью превращения 100 %. Однако на данный момент отсутствуют работы, посвященные исследованию влияния условий окисления водой бикомпонентных наночастиц Al/Ag и термообработки продуктов реакции на электрокинетические, текстурные, сорбционные и антимикробные свойства наноструктур  $Al_2O_3/Ag$ , что представляет научный и практический интерес.

**Цель настоящей работы** – установить влияние Ag на закономерности превращения электровзрывных бикомпонентных наночастиц Al/Ag в воде, а также зависимости сорбционных и антимикробных свойств наноструктур  $Al_2O_3/Ag$  от условий получения, структуры, морфологии, зарядовых характеристик, локализации наночастиц серебра.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Исследовать морфологию, структуру, дисперсный и фазовый составы бикомпонентных наночастиц Al/Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag, полученных совместным электрическим взрывом алюминиевого и серебряного проводников.
2. Оценить влияние Ag в составе бикомпонентных наночастиц Al/Ag на кинетику окисления в воде, влажном воздухе и при гидротермальной обработке.
3. Определить морфологию, текстурные, кислотно-основные и зарядовые характеристики гидратированных наноструктур – продуктов реакции наночастиц Al/Ag с водой.
4. Определить влияние термообработки гидратированных наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag на их морфологию, текстурные характеристики, кислотно-основные свойства поверхности, дзета-потенциал и локализацию серебра.
5. Оценить антибактериальную активность наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag и установить взаимосвязь между физико-химическими и антимикробными свойствами наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag.

#### **Научная новизна диссертационной работы:**

1. Впервые совместным электрическим взрывом серебряного и алюминиевого проводников в среде аргон/кислород получены наночастицы  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со средним размером 54 нм, декорированные сферическими наночастицами Ag размером 5–20 нм. В инертной атмосфере (аргон) впервые получены и охарактеризованы бикомпонентные металлические наночастицы Al/Ag со средним размером 98 нм. Установлено, что в наночастицах Al/Ag, содержащих 91% ат. Al, Ag распределено в решетке алюминия в виде рентгеноаморфных кластеров – зон Гинье-Престона.
2. Определены условия получения наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag с морфологией в виде цветка, нанопластинок и стержней. Установлено влияние условий окисления наночастиц Al/Ag на локализацию наночастиц Ag в наноструктурах.
3. Впервые показано, что термическая обработка наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag при 500 °С сопровождается миграцией наночастиц Ag на их поверхность, при этом первичная морфология наноструктур не изменяется.
4. Показано, что локализация серебра на поверхности наноструктур оказывает значительное влияние на антимикробную активность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag, обусловленное действием ионов Ag<sup>+</sup> в растворе и непосредственным контактом наночастиц Ag с мембраной адсорбированных бактериальных клеток.

#### **Теоретическая значимость**

Результаты диссертационной работы расширяют знания в области создания сорбционно-антимикробных материалов. Полученные результаты позволяют спрогнозировать структуру, физико-химические и антимикробные свойства материалов в зависимости от условий реакции наночастиц с водой. Информация о локализации наночастиц Ag позволяет выбирать условия получения наноструктур, обладающих максимальной величиной адсорбции микроорганизмов и низким значением минимальной ингибирующей концентрации.

### **Практическая значимость**

Разработан способ получения сорбционно-антимикробных наноструктур оксида алюминия, модифицированных наночастицами серебра, окислением водой электровзрывных бикомпонентных наночастиц Al/Ag. Установлены оптимальные условия окисления бикомпонентных наночастиц Al/Ag в воде для получения сорбционно-антимикробных материалов с высокой сорбционной емкостью и выраженной антимикробной активностью, которые могут использоваться для создания ранозаживляющих повязок и фильтров для очистки питьевой и технической воды.

Определены условия повышения антибактериальной активности наноструктур  $Al_2O_3 \times nH_2O/Ag$  путем изменения локализации наночастиц серебра и их размера в результате термической обработки, которая приводит к снижению минимальной ингибирующей концентрации в 6-8 раз.

Практическая значимость работы подтверждена заявкой на патент № 2022107930. Результаты диссертационной работы использованы компанией ООО «Аквелит» для получения сорбционно-антимикробного материала, что подтверждается актом внедрения.

### **Методология и методы исследования.**

Методологическая основа исследований при выполнении диссертационной работы заключается в систематическом анализе современной научной литературы, планировании экспериментальных исследований и их реализации с использованием современных методов, сопоставлении экспериментальных результатов с литературными данными.

В диссертационной работе использованы современные экспериментальные методы исследования фазового состава, структуры и физико-химических свойств синтезированных наноструктур. Основными методами исследования в диссертационной работе являются просвечивающая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, кислотно-основное титрование, методы

определения электрокинетических характеристик наноструктур по электрофоретической подвижности частиц. Величину минимальной ингибирующей концентрации определяли методом серийных разведений. Адсорбцию бактерий наноструктурами исследовали в статических условиях, путем разделения и высевания надосадочной жидкости на чашки Петри с плотной питательной средой.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Зависимость структуры, фазового состава и дисперсности бикомпонентных наночастиц Al/Ag и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag от состава рабочего газа при совместном электрическом взрыве алюминиевой и серебряной проволок.

2. Закономерности формирования гидратированных наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag и локализации Ag при окислении водой наночастиц Al/Ag в зависимости от соотношения реагентов, температуры, давления, времени синтеза.

3. Зависимость морфологии, локализации наночастиц Ag, текстурных, электрокинетических и сорбционных характеристик гидратированных наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag от термической обработки при 500 °С.

4. Зависимость антимикробной активности наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>×nH<sub>2</sub>O/Ag от локализации наночастиц Ag, структуры, кислотно-основных и зарядовых свойств поверхности.

**Личный вклад автора** состоит в получении экспериментальных образцов, их подготовки для проведения исследований, в проведении исследований физико-химических характеристик образцов, обработке и интерпретации полученных результатов и их опубликовании в ведущих российских и зарубежных изданиях. Совместно с научным руководителем проводилась постановка цели и задач исследования, формулировались основные научные положения и выводы.

**Степень достоверности результатов исследования** обеспечивается корректностью постановки решаемых задач, их обоснованностью, большим объемом экспериментальных данных, полученных с помощью современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, корректной статистической обработкой результатов исследований.

**Апробация результатов исследования.** Результаты диссертационной работы были представлены на российских и международных конференциях, таких как XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых имени Л.П. Кулёва "Химия и химическая технология в XXI" (Томск, Россия, 2021), Международная конференция "Перспективные материалы с иерархической структурой

для новых технологий и надежных конструкций" (Томск, Россия, 2016, 2017); International conference «Materials science of the future: research, development, scientific training (MSF'2019)» (12-14 february, 2019, Nizhny Novgorod); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Томск, Россия, 2021).

**Публикации.** По результатам выполненных исследований опубликованы 7 научных публикаций, входящих в базу данных Scopus / Web of Science, из них 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК. Оформлена заявка на патент № 2022107930 (дата подачи заявки 25.03.2022).

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы из 224 наименований. Объем диссертации составляет 131 страницу, включая 41 рисунок и 12 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, определена цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна результатов, отражена практическая значимость работы.

**Первая глава** носит обзорный характер. Проанализированы методы получения и физико-химические свойства композитных наночастиц  $Al_2O_3/Ag$ . Несмотря на имеющиеся данные о свойствах и методах получения наночастиц и наноструктур  $Al_2O_3/Ag$ , понимание процессов, обуславливающих взаимосвязь адсорбционных и антимикробных характеристик в системе  $Al_2O_3/Ag$ , в настоящее время не достигнуто. Показана перспективность получения наноструктур  $Al_2O_3/Ag$  из бикомпонентных наночастиц  $Al/Ag$ , сформулированы основные требования к наноструктурам  $Al_2O_3/Ag$ , как к сорбционно-антимикробным материалам, и определены параметры получения наноструктур  $Al_2O_3/Ag$  с заданной морфологией, фазовым составом, кислотно-основными, зарядовыми и адсорбционными характеристиками. Сформулированы цель и задачи диссертационной работы, обоснованы актуальность и степень разработанности тематики исследования.

**Во второй главе** описаны методики получения наночастиц  $Al/Ag$ , наноструктур  $Al_2O_3 \times nH_2O/Ag$  и  $Al_2O_3/Ag$ , методы исследования их физико-химических характеристик, антимикробной активности. Наноструктуры  $Al_2O_3/Ag$  получали



электрическим взрывом Ag и Al проводников в атмосфере Ar/O<sub>2</sub> 80/20 % об. В атмосфере Ar получали наночастицы Al/Ag, которые использовали в качестве прекурсоров для получения гидратированных наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O/Ag окислением водой бикомпонентных наночастиц Al/Ag (Ar) при атмосферном давлении в воде и во влажном воздухе (60 °С), а также в гидротермальных условиях. Для анализа физико-химических свойств объектов исследования использовали комплекс современных методов, включающий просвечивающую электронную микроскопию с интегрированной системой энергодисперсионного анализа, рентгеновский дифракционный анализ, термогравиметрический анализ, адсорбцию модельных адсорбатов, микроэлектрофорез. Антибактериальные свойства образцов исследовали при помощи стандартных микробиологических тестов.

**В третьей главе** представлены результаты исследования фазового состава и микроструктуры частиц, формирующихся при совместном электрическом взрыве Al и Ag проводников.

В Ar/O<sub>2</sub> атмосфере формируются сферические частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, декорированные наночастицами Ag (рисунок 1). Частицы представлены метастабильной фазой γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеют средний размер 54 нм, на поверхности распределены сферические наночастицы Ag размером 5-20 нм. Вытеснению серебра на поверхность сферических наноструктур γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag способствует различие теплофизических свойств γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и серебра.

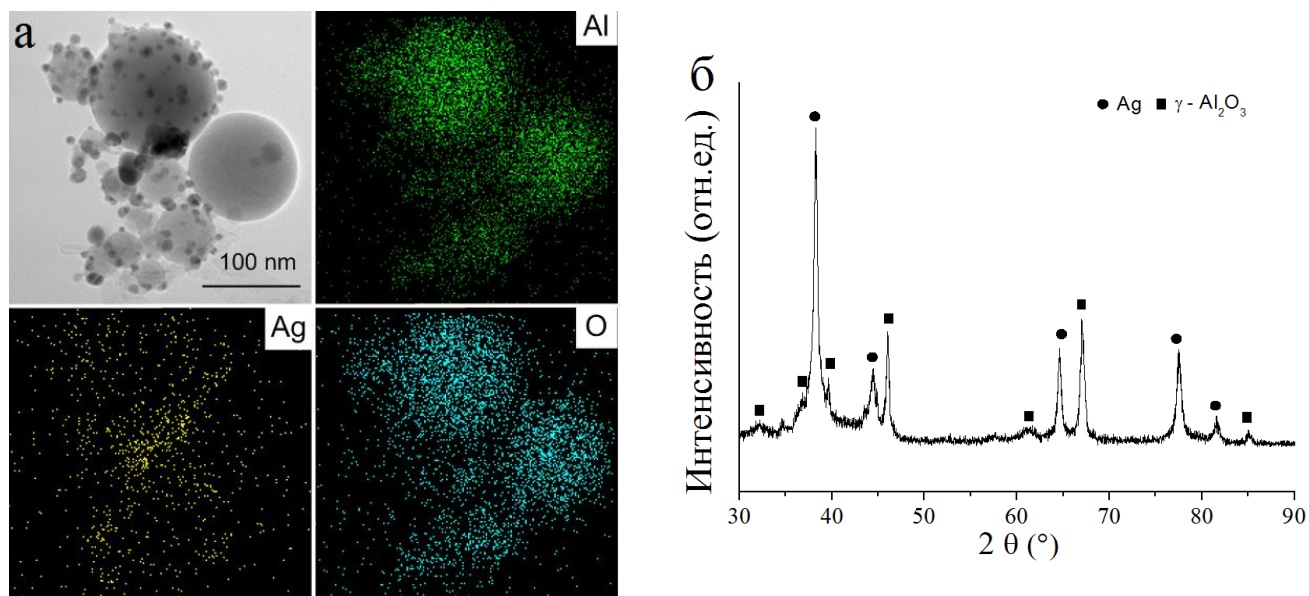


Рисунок 1 – ПЭМ изображение (а) и дифрактограмма (б) наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag (Ar/O<sub>2</sub>)

В аргоне формируются сферические наночастицы Al/Ag (Ar) со средним размером 98 нм и содержанием серебра 9 % ат. Серебро и алюминий равномерно распределены по объему частиц (рисунок 2).

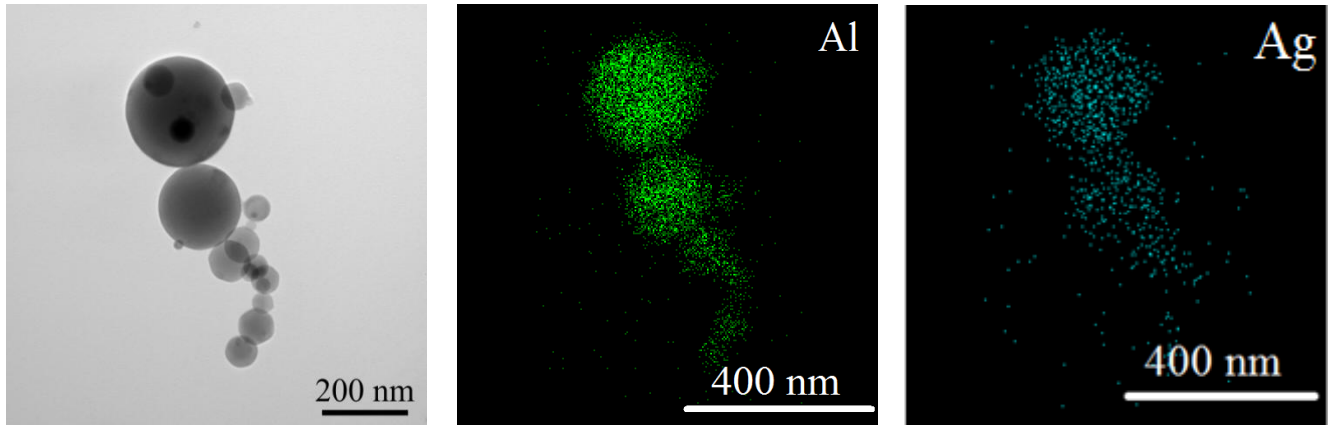


Рисунок 2 – ПЭМ изображение и ЭДС анализ наночастиц Al/Ag

На дифрактограмме наночастиц Al/Ag, пиков, характерных для серебра и его соединений с Al, не наблюдается (рисунок 3).

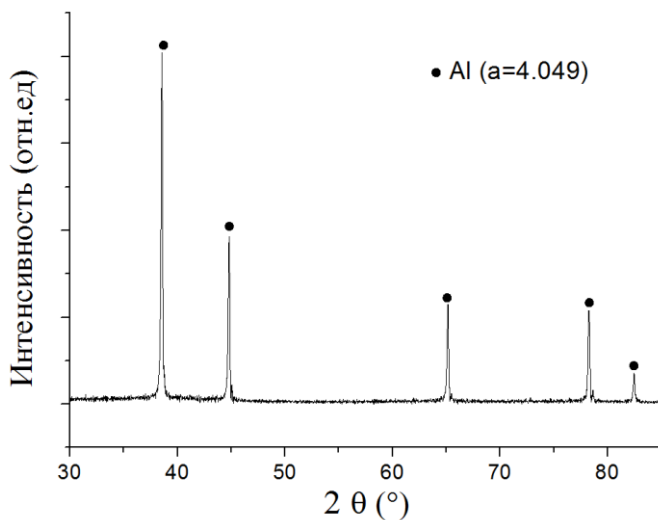


Рисунок 3 – Дифрактограмма наночастиц Al/Ag, полученных в атмосфере аргона

электрическим взрывом серебряного и алюминиевого проводников в атмосфере аргона, формирование зон Гинье-Престона отмечено впервые.

На кинетических кривых окисления наночастиц Al/Ag как в избытке (в воде), так и недостатке реагента (во влажном воздухе) отмечено 3 стадии процесса (рисунок 4). В

Параметр кристаллической решетки 4,049 Å соответствует алюминию. Согласно литературным данным, данная дифракционная картина характерна для структурно-фазовых состояний, при которых в алюминиевой матрице формируются выделения серебра в виде рентгеноаморфных кластеров с кристаллической решеткой, когерентной решетке матрицы (Зоны Гинье-Престона). Для бикомпонентных наночастиц Al/Ag, полученных

избытке реагента на I стадии (индукционный период) происходит гидратация оксидной пленки и образование на поверхности реагирующих наночастиц островков рентгеноаморфного оксида алюминия размером 5-30 нм. На II стадии наблюдается интенсивное окисление наночастиц Al/Ag, сопровождающееся активным выделением водорода (рисунок 4 а), растворением алюминиевого ядра и кристаллизацией бемита на поверхности реагирующих частиц. Наночастицы Ag в виде контрастных включений размером 5-10 нм выделяются внутри реагирующих частиц Al/Ag.

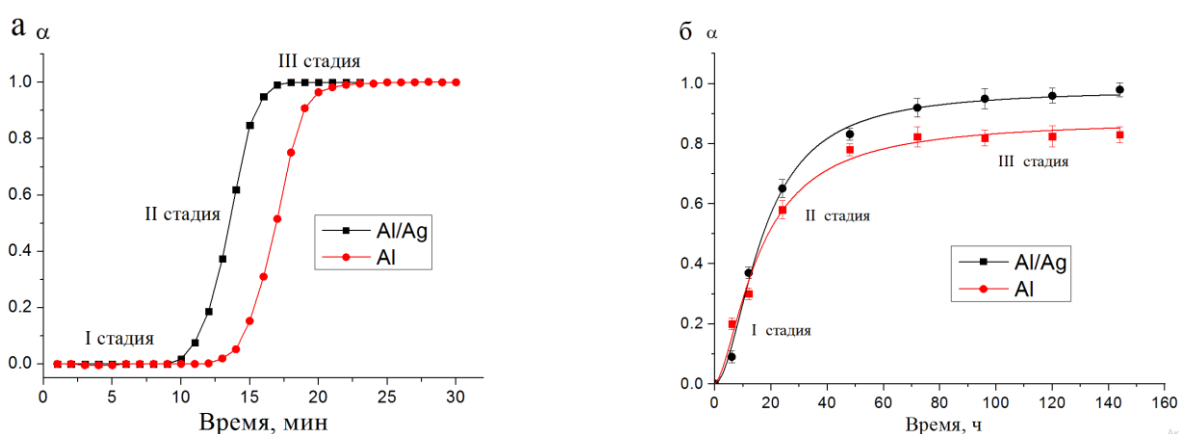


Рисунок 4 – Кинетические кривые окисления наночастиц Al/Ag и Al, построенные по данным газовыделения в результате реакции Al с водой (а) и изменения массы образцов при окислении Al во влажном воздухе (б)

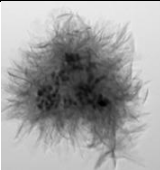
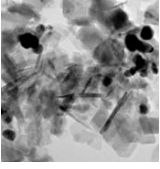

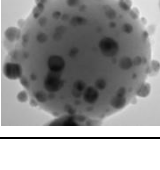
На III стадии наблюдается замедление процессов окисления, рост наночастиц и кристаллизация AlOOH. Наночастицы Ag со средним размером 17 нм стабилизированы в центре агломерата. В результате формируются пористые наноструктуры AlOOH/Ag с морфологией цветка размером 0,5-1,5 мкм. Цветы образованы наночастицами с планарным размером до 500 нм и толщиной 2-5 нм. Наноструктуры AlOOH/Ag представлены фазами бемита, серебра и твердого раствора на основе алюминия  $Al_{0.89}Ag_{0.11}$  (таблица 1).

На I стадии окисления наночастиц Al/Ag во влажном воздухе (недостаток реагента) на поверхности реагирующих частиц начинают формироваться частицы байерита. В отдельную фазу выделяется серебро со стандартными параметрами решетки 4,086 Å и твердый раствор на основе алюминия состава  $Al_{0.84}Ag_{0.16}$  с параметрами решетки 4,055 Å.

На II стадии на поверхности наночастиц Al/Ag продолжается рост частиц байерита в виде стержней с наночастицами серебра в границах реагирующих частиц. На

III стадии при недостатке реагента формируются наноструктуры  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$  в виде стержней длиной 50-800 нм и диаметром 50-200 нм, представленные фазами байерита, серебра и твердого раствора на основе алюминия состава  $\text{Al}_{0,78}\text{Ag}_{0,22}$  (таблица 1). Наночастицы Ag со средним размером 19 нм стабилизированы фазой байерита и расположены в виде скоплений на поверхности стержней байерита.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$

Морфология	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	$\zeta$ (рН 7,2), мВ	Концентрация активных центров адсорбции, мкмоль/г		
						pK <sub>a</sub> 3,5	pK <sub>a</sub> 5,5	pK <sub>a</sub> 8,8
цветы	 Ag AlOOH $\text{Al}_{0,89}\text{Ag}_{0,11}$	250±4	~10	0,665	27±3	1,8±0,2	112±2	59,0±0,9
пластинки	 Ag AlOOH	100±6	~5	0,235	21±2	0,7±0,1	126±1	36,3±0,2
стержни	 Ag Al(OH) <sub>3</sub> $\text{Al}_{0,78}\text{Ag}_{0,22}$	80±2	<3	0,115	30±1	3,0±0,1	179±1	60,7±0,2
сферы	 Ag $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17±1	–	–	32±2	124±1	161±1	30,7±0,1

Особенностью окисления наночастиц Al/Ag, по сравнению с наночастицами Al в избытке воды, является сокращение индукционного периода (рисунок 4а), вероятно, обусловленное влиянием серебра на скорость гидратации оксидной пленки реагирующих частиц. При окислении наночастиц Al/Ag во влажном воздухе наблюдается более глубокое превращение по сравнению с наночастицами Al (рисунок 4б), что может быть обусловлено гальванической коррозией на границе Al-Ag.

Для описания кинетической модели окисления наночастиц Al/Ag и Al были построены зависимости в координатах  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  от  $\ln t$  (рисунок 5). Установлено, что окисление наночастиц в избытке реагента протекает в кинетической области (рисунок

5а). Кажущаяся константа скорости реакции, рассчитанная по уравнению Саковича, для Al составляет  $6,29 \text{ ч}^{-1}$ , а для наночастиц Al/Ag составляет  $6,11 \text{ ч}^{-1}$ .

Лимитирующей стадией при окислении наночастиц Al/Ag и Al во влажном воздухе является диффузия реагента (рисунок 5б). Кажущаяся константа скорости окисления наночастиц Al составляет  $0,026 \text{ ч}^{-1}$ , для Al/Ag –  $0,034 \text{ ч}^{-1}$ . Близкие скорости реакции говорят о том, что гальваническая коррозия на границе Al–Ag не оказывает существенного влияния на скорость реакции, однако она способствует более полному окислению Al в составе бикомпонентных наночастиц Al/Ag, лимитирующей стадией реакции является диффузия реагента.

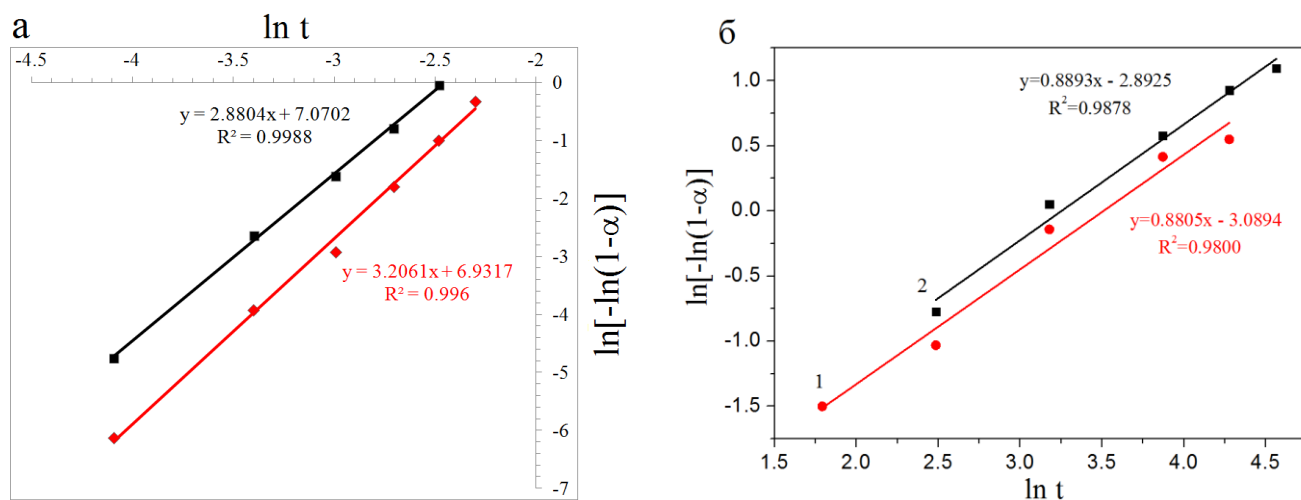


Рисунок 5 – Зависимость  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  от  $\ln t$  в избытке (а) и недостатке реагента (б): 1 – Al; 2 – Al/Ag

Гидротермальное окисление наночастиц (ГТО) Al/Ag идет через формирование агломератов нанопластинок в виде цветка, в центре которых стабилизируются наночастицы серебра. Затем нанопластины трансформируются в пластинки бемита. Продуктами окисления наночастиц Al/Ag в условиях ГТО являются наноструктуры AlOOH/Ag, представляющие собой агломераты пластинок AlOOH размером 100-150 нм и наночастицы серебра со средним размером 22 нм (таблица 1).

Таким образом, варьируя условия окисления водой наночастиц Al/Ag, получены гидратированные наноструктуры оксида алюминия с морфологией в виде цветка, стержней, пластинок, декорированных наночастицами серебра, различающиеся фазовым составом, текстурными характеристиками, дзета-потенциалом и концентрацией активных центров на поверхности наноструктур (таблица 1).

**Четвертая глава** посвящена исследованию влияния термической обработки наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$  на их физико-химические свойства. Показано, что серебро

не оказывает влияния на температуру и последовательность фазовых переходов оксида алюминия (рисунок 6). Потеря массы образцов завершается при  $\sim 500$  °С, что соответствует полному удалению воды и фазовому переходу в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

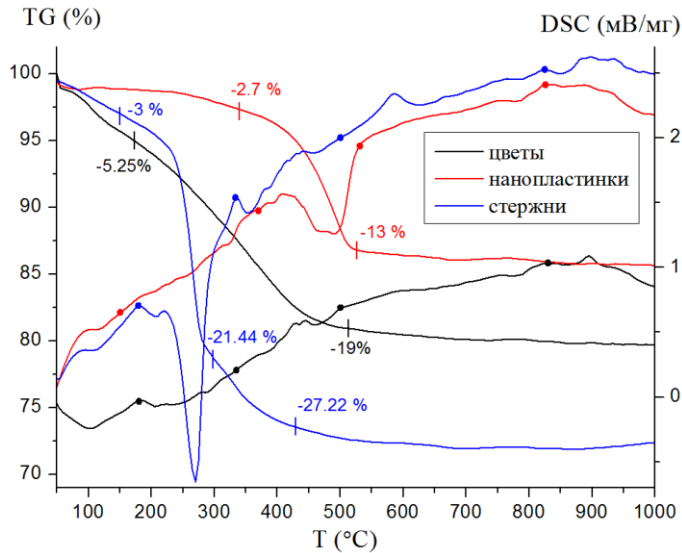


Рисунок 6 – Результаты ТГ/ДСК анализа наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Общая потеря массы для наноструктур в виде цветка составила порядка 20 %, что соответствует структурной формуле  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,82\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ . Для пластинок общая потеря массы составила 14 %, а структурную формулу можно записать как  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,24\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ . Стержни при прокаливании теряют 28 %, структурная формула имеет вид –  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,65\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ . Средний размер наноструктур в виде цветка и стержней монотонно снижается при прокаливании в интервале температур

25-800 °С без изменения морфологии, тогда как размер наноструктур в виде пластинок увеличивается за счет спекания выше 500 °С (рисунок 7 а, таблица 2).

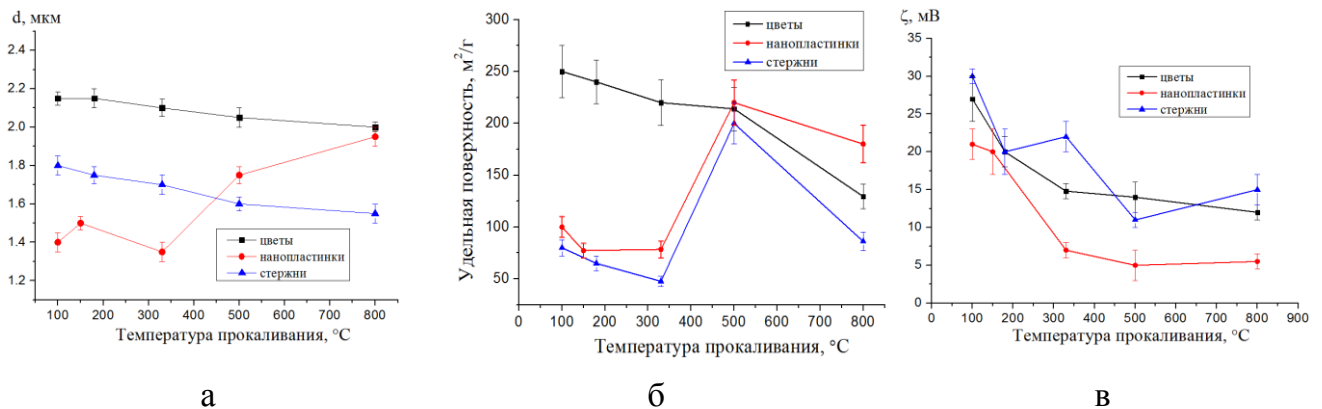


Рисунок 7 – Зависимости среднего размера (а), удельной поверхности (б) и дзета-потенциала (в) наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  от температуры прокаливания


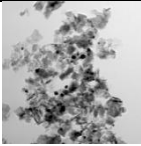
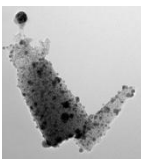
Удельная поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) цветов несущественно снижается, а стержней и пластинок достигает максимума после термообработки при 500 °С (рисунок 7б, таблица 2). Дзета-потенциал ( $\zeta$ ) всех наноструктур существенно снижается с увеличением

температуры прокаливания до 500 °С (рисунок 7в, таблица 2), и не изменяется при дальнейшем повышении температуры прокаливания.

Согласно результатам ПЭМ, термическая обработка наноструктур при 500 °С не приводит к изменению первичной морфологии частиц, однако наблюдается миграция наночастиц серебра на периферию наноструктур и снижение их размера с 17-22 нм до 10-11 нм.

Миграция Ag может быть связана как с фазовыми переходами AlOOH и Al(OH)<sub>3</sub> в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и с термоиндуцированной подвижностью наноразмерного серебра при нагревании выше 200 °С.

Таблица 2 – Физико-химические характеристики наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag (500 °С)

Морфология	Фазовый состав	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер пор, нм	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	$\zeta$ (рН 7,2), мВ	Концентрация активных центров адсорбции, мкмоль/г		
						pK <sub>a</sub> 3,5	pK <sub>a</sub> 5,5	pK <sub>a</sub> 8,8
цветы		Ag	~12	0,605	14±2	0,5±0,1	197±5	95±2
		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>2</sub> Al						
пластинки		Ag	~4	0,241	5±2	0,7±0,2	117±3	38,1±0,6
		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
стержни		Ag	~5	0,241	11±1	1,8±0,1	162±1	58,3±0,2
		$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ag <sub>0,88</sub> Al <sub>0,12</sub> Ag <sub>2</sub> Al						

Выход серебра на поверхность наноструктур приводит к наблюдаемому снижению дзета-потенциала (рисунок 7в) и рН точки нулевого заряда примерно на 1,5 единицы (с 9,0-9,3 до 7,3-7,8).

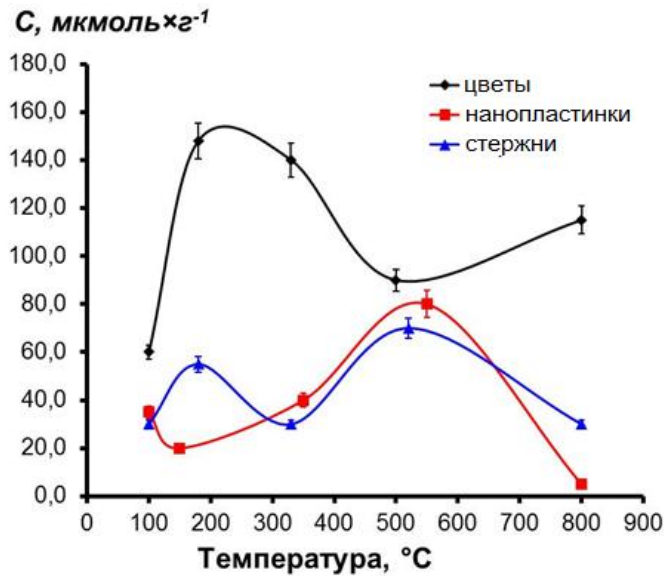


Рисунок 8 – Изменение концентрации активных центров с  $pK_a=8,8$  при прокаливании

антибактериальной активности.

В пятой главе приведены результаты исследования эффективности адсорбции бактерий и антибактериальных свойств наноструктур  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ , а также результаты исследования кинетики выщелачивания серебра в зависимости от морфологии и фазового состава наноструктур.

Термическая обработка приводит к увеличению антибактериальной активности наноструктур в отношении кишечной палочки (*E.coli*) почти в 8 раз; по отношению к метициллин-резистентному золотистому стафилококку (MRSA) – в 2-10 раз, а к золотистому стафилококку (*S.aureus*) – в 2-17 раз в зависимости от морфологии наноструктур (таблица 3). При инкубировании наноструктур в суспензии бактериальных клеток установлено (рисунок 9 а,б), что в ряду гидратированные пластинки – стержни – цветы эффективность сокращения бактерий в надосадочной жидкости увеличивается, как в образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$  (рисунок 9а), так и в образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}$  (рисунок 9б). При прокаливании гидратированных наноструктур  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$  морфология не изменяется, однако наночастицы Ag локализуются на поверхности наноструктур и их размер уменьшается в 2 раза.

При инкубировании наноструктур  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$  сокращение бактерий достигает ~100 % за 60 мин (рисунок 9а). В наноструктурах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  без Ag морфология также не изменяется, однако эффективность сорбции бактерий увеличивается на 5-10 % по сравнению с гидратированной формой и составляет ~30-70 % в ряду пластинки –

Количество активных центров, ответственных за взаимодействие с фосфатными группами бактериальной стенки ( $pK_a=8,8$ ) для пластинок и стержней  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ , прокаленных при 500 °С, незначительно увеличивается (рисунок 8).

Кроме того, ожидается, что локализация наночастиц серебра на поверхности прокаленных наноструктур и снижение размера наночастиц серебра будут способствовать увеличению их



стержни – цветы (рисунок 9б). Таким образом, наночастицы Ag, локализованные на поверхности, повышают антимикробную активность наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag любой морфологии до 100 % (рисунок 9а).

Таблица 3 – Величины минимальной ингибирующей концентрации наноструктур

Наноструктуры	МИК (мг×мл <sup>-1</sup> )		
	<i>E.coli</i> ATCC 25922	<i>S.aureus</i> ATCC 6538P	MRSA ATCC 43300
Цветы AlOOH/Ag	1,30	0,64	1,02
Стержни Al(OH) <sub>3</sub> /Ag	2,50	5,00	5,00
Нанопластинки AlOOH/Ag	2,50	2,50	5,00
Цветы $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	0,16	0,32	0,51
Стержни $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	0,32	0,32	0,51
Нанопластинки $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	0,32	0,64	1,02
Сферы $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ag	0,16	0,16	0,51

Усиление антибактериального эффекта наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag может быть обусловлено: 1) снижением размера наночастиц Ag до 10-11 нм (в зависимости от морфологии  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), увеличением растворимости и выщелачиванием Ag<sup>+</sup> в раствор; 2) увеличением вероятности непосредственного контакта наночастиц Ag на поверхности наноструктур с мембраной адсорбированных бактериальных клеток.

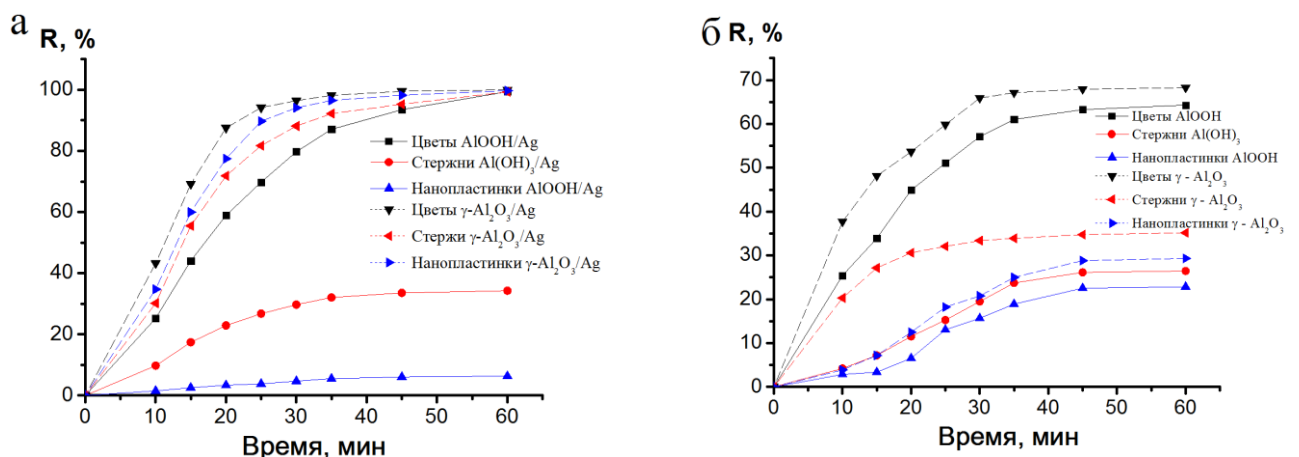


Рисунок 9 – Зависимости эффективности снижения количества бактерий в надсадочной жидкости (R) от времени инкубирования с наноструктурами, содержащими Ag (а) и без Ag (б)

Выщелачивание  $Ag^+$  в раствор из образцов наноструктур  $\gamma-Al_2O_3/Ag$  в 4-6 раз выше, чем из гидратированных образцов (рисунок 10а). Однако экстракты наноструктур, содержащие  $Ag^+$  (за исключением сферических наночастиц) не обладали высокой антибактериальной активностью, сокращение концентрации бактерий MRSA для гидратированных наноструктур составило 0-11%, для прокаленных наноструктур 45-57%. И только экстракт сферических наноструктур показал сокращение бактерий MRSA >93%.

Построение изоболограммы позволило оценить взаимное влияние  $\gamma-Al_2O_3$  и Ag на антибактериальную активность наноструктур (рисунок 10б).

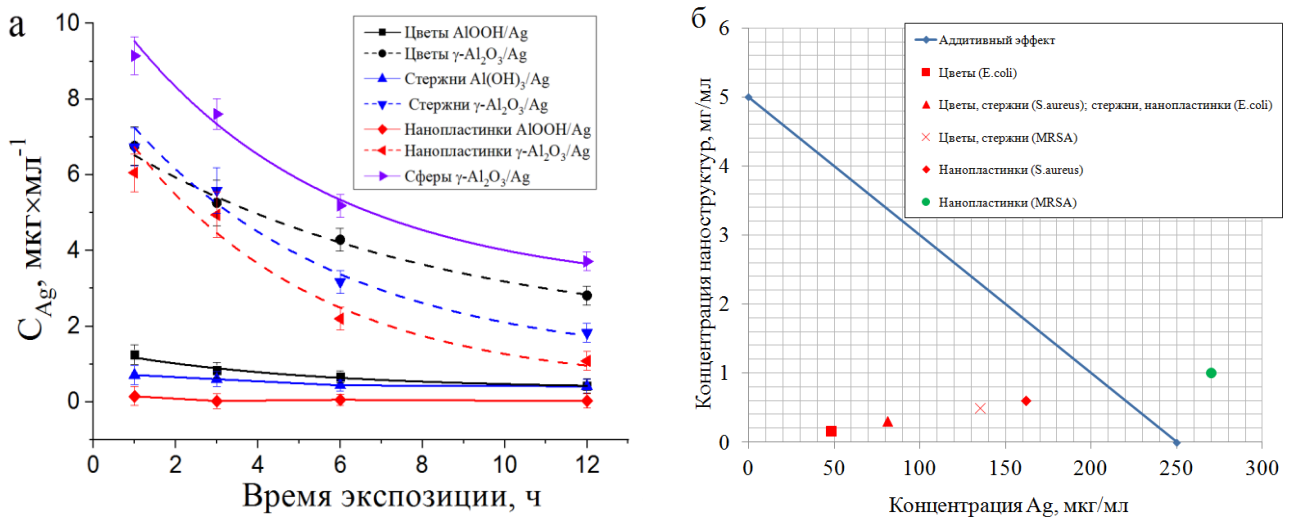


Рисунок 10 – Кинетические кривые миграции ионов серебра из наноструктур (а) и изоболограмма (б) действия наноструктур  $\gamma-Al_2O_3$  и Ag.

С учетом того, что наночастицы Ag проявляют антимицробную активность при концентрации  $250 мкг \times мл^{-1}$ , а наноструктуры  $\gamma-Al_2O_3$  в концентрации  $5 мг/мл$  сорбируют 100% бактерий, не приводя к их гибели, синергетический эффект по отношению к *E.coli* и *S.aureus* проявляется для всех наноструктур  $\gamma-Al_2O_3/Ag$  независимо от морфологии (рисунок 10б). По отношению к MRSA синергетический антимицробный эффект наблюдается для наноструктур  $\gamma-Al_2O_3/Ag$  в виде цветка и стержней.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при электрическом взрыве скрутки из Al и Ag проволок в атмосфере Ar образуются сферические наночастицы Al/Ag со средним размером 98 нм; в атмосфере Ar/O<sub>2</sub> – непористые сферические наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag со средним размером 54 нм.

2. Установлено влияние серебра в составе бикомпонентных наночастиц Al/Ag на скорость их окисления водой. В избытке воды наблюдается сокращение индукционного периода на 5 минут, а в недостатке реагента наблюдается увеличение степени превращения до 98 %, что может быть обусловлено ускоренной гидратацией оксидной пленки за счет серебра в составе наночастиц Al/Ag и гальванической коррозией на границе Al-Ag.

3. Показано, что при окислении наночастиц Al/Ag в избытке воды при 60 °C образуются гидратированные наноструктуры агломератов листов бемита в виде цветка с наночастицами серебра со средним размером 17 нм, преимущественно расположенными в полости, формирующейся после растворения Al. Во влажном воздухе формируются гексагональные стержни байерита и стабилизированные гидроксидом алюминия наночастицы серебра со средним размером 19 нм. При гидротермальном окислении наночастиц Al/Ag образуются нанопластинки кристаллического бемита с иммобилизованными наночастицами серебра со средним размером 22 нм. Удельная поверхность наноструктур увеличивается в ряду стержни – пластинки – цветы и составляет от 70 до 250 м<sup>2</sup>/г; дзета-потенциал составляет 21-30 мВ; концентрация кислотных центров при рКа 5,5 и 8,8, способствующих адгезионному взаимодействию бактериальных клеток с поверхностью наноструктур, составляет 111-178 и 36-60 мкмоль/г в зависимости от морфологии наноструктур, соответственно.

4. Установлено, что термообработка наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O/Ag при 500 °C не приводит к изменению первичной морфологии наноструктур, при этом удельная поверхность нанопластинок и стержней достигает максимума и составляет 200-220 м<sup>2</sup>/г, концентрация кислотных центров при рКа 5,5 и 8,8 незначительно возрастает до 117-197 и 38-95 мкмоль/г, соответственно, в зависимости от морфологии наноструктур. Термоиндуцированная миграция наночастиц серебра и их локализация на поверхности наноструктур в виде цветов – стержней – пластинок приводит к уменьшению размеров наночастиц Ag до 10-11 нм и снижению дзета-потенциала наноструктур до 5-14 мВ.

5. Локализация наночастиц Ag на поверхности наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag приводит к увеличению антибактериальной активности до 99-100 %. Антибактериальная активность экстрактов гидратированных наноструктур Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O/Ag, содержащих Ag<sup>+</sup>, в отношении бактерий MRSA составила 0-11%, а для прокаленных наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag – 45-57% в зависимости от морфологии наноструктур. Показано, что синергетический антимикробный эффект наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag по отношению к MRSA, *E.coli* и *S.aureus* обусловлен действием ионов Ag<sup>+</sup> в растворе и воздействием наночастиц Ag при непосредственном контакте наноструктур  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag с мембраной адсорбированных бактериальных клеток.

#### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях**

1. Kazantsev S.O. Antimicrobial activity and sorption behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag nanocomposites produced with the water oxidation of bimetallic Al/Ag nanoparticles / S.O. Kazantsev, O.V. Bakina, A.V. Pervikov, N.G. Rodkevich, N.H. Quang, L.A. Le Thi, S.S. Timofeev, A.S. Lozhkomoev // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol.12. – №21. – P. 3888.
2. Pervikov A.V. Bimetallic AlAg, AlCu and AlZn nanoparticles with controllable phase compositions prepared by the electrical explosion of two wires / A.V. Pervikov, S.O. Kazantsev, A.S. Lozhkomoev, M.I. Lerner // *Powder Technology*. – 2020. – Vol. – 372. – P. 136-147.
3. Lozhkomoev A.S. New approach to production of antimicrobial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag nanocomposites by electrical explosion of two wires / A.S. Lozhkomoev, S.O. Kazantsev, A.V. Pervikov, A.N. Fomenko, I. Gotman // *Materials Research Bulletin*. –2019. – Vol.119. – P. 110545.
4. Lozhkomoev A.S. AlOOH-Ag nanostructure formation in water oxidation of Al/Ag binary nanoparticles / A.S. Lozhkomoev, S.O. Kazantsev, A.V. Pervikov // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2018. – Vol. 2051. – №.1. – P. 020176.
5. Bakina O.V. Structure, morphology, and antibacterial properties of mesoporous AlOOH–metal nanocomposites. / O.V. Bakina, S.O. Kazantsev, A.V. Pervikov, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, A.S. Lozhkomoev, E.G. Khorobraya // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2021. – Vol.12. – №.3. – P. 767-775.
6. Kazantsev S.O. Effect of the morphology of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanosized particles on their adsorption properties. / S.O. Kazantsev, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, O.V. Bakina, E.G.

Khorobraya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol.94. – №.4. – P. 806-809.

7. Fomenko A. Influence of Morphology and Textural Characteristics of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures on the Potentiation of Doxorubicin. / A. Fomenko, S. Kazantsev, A. S. Lozhkomev, N.G. Rodkevich, A.A. Miller // Journal of Cluster Science. – 2021. – Vol.33. – №.3. – P. 1-7.

8. Заявка на патент № 2022107930 (дата подачи заявки 25.03.2022). Способ получения антимикробной композитной наноструктуры бемит – серебро или байерит – серебро и способ получения антимикробной композитной наноструктуры  $\gamma$ -оксид алюминия – серебро / Ложкомоев А.С., Казанцев С.О., Бакина О.В., Сулиз К.В.