

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

КАЗАНЦЕВ СЕРГЕЙ ОЛЕГОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ АНТИМИКРОБНЫХ
НАНОСТРУКТУР $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОЙ
ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОЧАСТИЦ Al/Ag**

Специальность

1.4.4 – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Ложкомоев Александр Сергеевич

Томск – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОРБЦИОННО-БАКТЕРИЦИДНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)	12
1.1 Современные решения для инаktivации бактериальных штаммов	12
1.2 Основные подходы к синтезу сорбционно-бактерицидных серебросодержащих наноструктур.....	14
1.3 Наноструктуры на основе оксида кремния	16
1.4 Наноструктуры на основе оксидов железа.....	19
1.5 Наноструктуры на основе графена.....	21
1.6 Наноструктуры на основе оксидов алюминия	26
1.6.1 Гидротермальный синтез оксидов алюминия.....	28
1.6.1.1 Источники алюминия	29
1.6.1.2 Осадители гидроксида алюминия	30
1.6.1.3 Режимы гидротермального синтеза	30
1.6.2 Окисление порошкообразного и компактного алюминия.....	31
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	35
2.1 Условия получения наночастиц совместным электрическим взрывом Al и Ag проволок.....	35
2.2 Определение содержания алюминия в нанопорошках	36
2.3 Получение наноструктур Ag/Al ₂ O ₃ окислением водой НЧ Al/Ag	38
2.3.1 Окисление в избытке воды при 60 °С	38
2.3.2 Окисление НЧ в гидротермальных условиях	38
2.3.3 Окисление НЧ парами воды	39

2.4 Определение степени превращения наночастиц по объему выделившегося водорода	39
2.5 Термический анализ объектов исследования.....	40
2.6 Подготовка образцов для электронной микроскопии	40
2.7 Определение размера наночастиц	41
2.8 Определение ζ -потенциала наночастиц.....	41
2.9 Определение текстурных характеристик.....	42
2.10 Исследование фазового состава	42
2.11 Исследование адсорбции модельных красителей	45
2.12 Исследование кислотно-основных свойств поверхности при помощи индикаторов Гаммета	46
2.13 Определение серебра в водных вытяжках.....	49
2.14 Исследование антимикробных свойств	49
2.14.1 Методики хранения и расконсервации бактериальной культуры ..	50
2.14.2 Определение минимальной ингибирующей концентрации	50
2.14.3 Адсорбция бактерий	51
2.15 Обработка результатов	52
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР Al/Ag И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ОКСИД АЛЮМИНИЯ-СЕРЕБРО	53
3.1 Особенности структуры и физико-химические свойства НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и Al/Ag, полученных методом ЭВП.....	53
3.2 Окисление водой НЧ Al/Ag при 60 °C	56
3.3 Окисление НЧ Al/Ag в гидротермальных условиях.....	63
3.4 Окисление НЧ Al/Ag во влажном воздухе	65
3.5 Физико-химические свойства НС.....	71

3.5.1 Текстуальные характеристики НС	71
3.5.2 рН ТНЗ и ζ -потенциала НС	73
3.5.3 Кислотно-основные центры на поверхности НС	75
3.5.4 Сорбционные свойства НС	76
Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НС	81
4.1 Особенности терморазложения наноструктур	81
4.2 Изменение морфологии, фазового состава и поведения наночастиц серебра при термообработке НС	83
4.3 Влияние термической обработки НС на текстурные характеристики ...	86
4.4 Влияния термической обработки НС на дзета-потенциал и рН _{ТНЗ}	90
4.5 Влияние термической обработки НС на распределение кислотно-основных центров	91
Глава 5. АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУР	94
ВЫВОДЫ	100
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	102
СПИСОК ИСПОЛЪЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	103
Приложение А Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы ООО «Аквелит»	131

ВВЕДЕНИЕ

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 агломерации, токсичность. Одним из перспективных направлений получения нетоксичных материалов с антимикробными свойствами является разработка сорбционно-антимикробных серебросодержащих материалов, представляющих собой пористый носитель с закрепленным антимикробным 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-антимикробных 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 адсорбентов 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 биметаллических наночастиц Al/Ag. При окислении формируется пористый материал, модифицированный частицами серебра. При этом, варьируя условия окисления и режимы постобработки можно контролировать морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики, электрокинетические свойства.

Степень разработанности темы. В настоящее время активно ведутся работы, посвященные разработке технологии получения антимикробных 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, Kurtysz 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 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 из 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 нет работ, посвященных исследованию влияния условий окисления водой бикомпонентных наночастиц Al/Ag и термообработки продуктов реакции на электрокинетические, текстурные, сорбционные и антимикробные свойства наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, что представляет научный и практический интерес.

Цель настоящей работы – установить влияние Ag на закономерности превращения электровзрывных биметаллических наночастиц Al/Ag в воде, а также зависимость сорбционных и антимикробных свойств наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ 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 состав бикомпонентных наночастиц Al/Ag и $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ на их морфологию, текстурные характеристики, кислотно-основные свойства поверхности, дзета-потенциал и локализацию серебра.
5. Оценить антибактериальную активность наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и установить взаимосвязь между физико-химическими и антимикробными свойствами наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Впервые совместным электрическим взрывом серебряного и алюминиевого проводников в среде аргон/кислород получены наночастицы γ -

Al_2O_3 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ при 500 °C сопровождается миграцией наночастиц Ag на их поверхность, при этом первичная морфология наноструктур не изменяется.

4. Показано, что локализации серебра на поверхности наноструктур оказывает значительное влияние на антимикробную активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, обусловленное действием ионов Ag^+ в растворе и непосредственным контактом наночастиц Ag с мембраной адсорбированных бактериальных клеток.

Теоретическая значимость

Результаты диссертационной работы расширяют знания в области создания сорбционных-антимикробных материалов. Полученные результаты позволяют спрогнозировать структуру, физико-химические свойства 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ 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 электро-кинетических характеристик наноструктур по электрофоретической подвижности частиц. Величину МИК определяли методом серийных разведений в бульоне. Адсорбцию бактерий НС 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 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ от состава рабочего газа при совместном электрическом взрыве алюминиевой и серебряной проволок.
2. Закономерности формирования гидратированных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ 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 $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ от термической обработки при 500 °С.
4. Зависимость антимикробной активности наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$ 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 статей в зарубежных изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus, и 2 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК: «Журнал физической химии», «Физика и химия обработки материалов», 5 материалов конференций и тезисов докладов. Подана заявка на патент № 2022107930 (дата подачи заявки 25.03.2022).

Благодарности.

Автор выражает искреннюю благодарность коллективам лабораторий нанобиоинженерии и физикохимии высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН, в частности д.т.н. Лернеру М. И. за возможность синтезировать многокомпонентные нанопорошки совместным электрическим взрывом двух проволок; к.т.н. Глазковой Е. А. за постоянную научную поддержку и обсуждение полученных результатов; д.т.н. Бакиной О. В. за помощь при постановке и интерпретации результатов микробиологических экспериментов; к.т.н. Первикову А. В. за помощь при получении электровзрывных нанопорошков и описании их рентгеноструктурных характеристик.

ГЛАВА 1. СОРБЦИОННО-БАКТЕРИЦИДНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

1.1 Современные решения для инактивации бактериальных штаммов

По данным Всемирной организации здравоохранения проблема, связанная с появлением и распространением новых резистентных штаммов микроорганизмов, является одной из основных глобальных угроз здоровью населения [1].

Эта проблема обусловлена неправильным и избыточным применением противомикробных препаратов, недоступностью качественного водоснабжения, средств санитарии, ненадлежащим качеством мероприятий по профилактике инфекций и инфекционному контролю [2]. В связи с этим существует острая потребность в создании новых, альтернативных антибиотикам, средств и подходов для борьбы с патогенными микроорганизмами [3,4].

При разработке новых антимикробных средств большое значение имеет их способность локально убивать бактерии или в значительной степени замедлять их рост. Однако из-за токсичности большого количества органических антимикробных агентов и формирования к ним микробной устойчивости возникает вопрос о целесообразности их использования. Вследствие этого особый интерес вызывают неорганические материалы, а именно металлы и оксиды металлов [5]. Применение наночастиц (НЧ) металлов и оксидов металлов не вызывает образование устойчивых штаммов, так как НЧ способны одновременно проявлять несколько механизмов антибактериального действия. Тот факт, что активность металлов и их соединений увеличивается по мере уменьшения их размера [6], позволяет использовать наноразмерные и наноструктурные материалы для создания нового поколения антимикробных средств.

Ввиду доказанных бактерицидных свойств НЧ серебра считаются на сегодняшний день наилучшими антибактериальными наночастицами [7]. Нет клинически одобренных других наночастиц металлов и оксидов металлов для

лечения бактериальных инфекций [8]. Как правило, НЧ серебра используют в качестве добавок к антибиотикам [9], в раневых повязках [10], в воздушных фильтрах [11] и в фильтрах для очистки воды [12], в текстильной промышленности [13] и др. Они включаются в состав перевязочных материалов [14], стекол [15], керамических покрытий [16], покрытий на имплантатах [17], фильтровальных мембран [18] и необрастающих покрытий [19]. Следует отметить, что, в отличие от антибиотиков, НЧ серебра эффективны по отношению к бактериальным штаммам с множественной лекарственной устойчивостью [20]. Механизм действия НЧ серебра основан на способности ионов серебра легко диффундировать в клетку, а затем прикрепляться к молекулам ДНК, нарушая водородную связь в парах оснований пурин-пиримидин и пространственную структуру молекул [21]. Ионы серебра также могут вызывать окислительный стресс и повреждение белков. При этом в ряде работ указано, что уменьшение размера НЧ серебра приводит к увеличению их антимикробной активности [22,23]. Этот факт в сочетании с контролируемым растворением НЧ и выделением ионов Ag^+ , позволяет использовать довольно низкие концентрации металла для обеспечения значительного антибактериального эффекта [24-27].

Несмотря на то, что НЧ серебра являются наиболее исследованным перспективными антимикробными агентами в отношении широкого спектра микроорганизмов – бактерий, грибов, вирусов – существует ряд важных проблем, ограничивающих его использование:

1. токсичность в действующих концентрациях [28, 29];
2. многостадийность синтеза, требующая точного контроля параметров процесса;
3. наличие стабилизаторов для предотвращения агрегации, снижающее эффективность действия наночастиц серебра;
4. отрицательный дзета-потенциал НЧ серебра, что не способствует бактериальной адгезии.

Кроме того, в работе [29] описан механизм ферментативной коагуляции бактериями *Escherichia coli* НЧ серебра, вызывающий значительное снижение их антибактериальной активности.

Для решения перечисленных проблем активно синтезируются сорбционно-бактерицидные наноструктуры, которые содержат НЧ серебра и биологически инертные пористые наноструктуры (НС) с мембранотропными свойствами. Пористые НС позволяют стабилизировать НЧ серебра на их поверхности или в их объеме, что позволяет предотвратить их агломерацию. Мембранотропные свойства инертных наноструктур увеличивают эффективность действия благодаря усилению адгезии микроорганизмов к поверхности. В комплексе это позволяет повысить эффективность антибактериального действия НЧ серебра и снизить его действующую концентрацию и, соответственно, токсичность. В связи с этим разработка новых высокоэффективных сорбционно-бактерицидных НС является актуальной задачей.

1.2 Основные подходы к синтезу сорбционно-бактерицидных серебросодержащих наноструктур

В течение последнего десятилетия наблюдается стремительный рост количества новых серебросодержащих наноматериалов с антибактериальными свойствами, разрабатываемых для фармакологических и биологических применений. Микро/наноструктура этих материалов широко используется во многих приложениях, таких как катализ, очистка воды, разработка сенсоров и т.д. Что касается антибактериального применения, то пористость дает возможность иммобилизовать НЧ серебра, а затем высвободить его с контролируемой скоростью [31].

Таблица 1.1 – Механизмы взаимодействия пористых НЧ с бактериальными клетками

Структуры	Размер, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Механизмы взаимодействия	Ссылка
α -Al ₂ O ₃ несферической формы	8,6	—	На примере бактерий <i>E.coli</i> отмечена решающая роль физической адгезии к поверхности, зависимость от ζ -потенциала не установлена	[33]
графен- γ -Al ₂ O ₃	12	—	электростатическое взаимодействие подтверждено увеличением адсорбции бактерий с композите графен- γ -Al ₂ O ₃ по сравнению с графеном	[34]
SiO ₂	35	225	образование водородных связей между сорбентом и бактериями	[35]
Al ₂ O ₃	1363	1,11	электростатическое взаимодействие между сорбентом и бактериями.	
γ -Al ₂ O ₃	шероховатость 0,031		силы Ван-дер-Ваальса, влияния поверхностного заряда не обнаружено	[36]
SiO ₂	шероховатость 0,016		силы Ван-дер-Ваальса, адсорбция белков не обнаружена	
SiO ₂	4–7	—	адсорбция белков–адгезинов фимбрий	[37]
SiO ₂	до 10	—	адсорбция белков	[38]
Fe ₃ O ₄	до 15	—	электростатическое взаимодействие между сорбентом и бактериями. Изменение дзета-потенциала с 52 мВ до -37 мВ приводило к снижению адсорбции бактерий	[39]

Основным фактором, определяющим эффективность сорбционно-бактерицидных НС, является их способность моделировать скорость диффузии НЧ серебра из пористой матрицы. Скорость диффузии зависит от физико-химических характеристик пористых НС и должна изучаться в каждом конкретном случае [32]. Как показал обзор современной литературы, в качестве сорбционных наноструктур для иммобилизации серебра могут выступать

пористые частицы оксида кремния, оксидов металлов и углеродные материалы. Возможные механизмы взаимодействия пористых НС, применяемых для модифицирования НЧ серебра, с бактериальными клетками обобщены в таблице 1.1.

1.3 Наноструктуры на основе оксида кремния

Пористый оксид кремния (IV) – биологически безопасный материал, широко применяющийся в медицине в качестве энтеросорбентов, для лечения гнойных ран и для депротонизации жидкостей [40]. Взаимодействие бактериальной клетки с SiO_2 обусловлено комплексом его свойств, таких как гидрофильность, способность адсорбировать белки–адгезины фимбрий и химических связывать активные центры мембранных фосфолипидов и белков силанольными группами поверхности кремнезема [41-43].

Для получения композитных НС SiO_2/Ag были опробованы различные методики синтеза, включая последовательное химическое осаждение и восстановление из растворов, метод микроэмульсии, термическое осаждение и др. [44-46]. В связи со сложностями технического оснащения физических методов получения композитов SiO_2/Ag , основные подходы к синтезу НС основаны на последовательных химических взаимодействиях. Типичный синтез включает получение матрицы SiO_2 при помощи золь-гель метода с использованием в качестве прекурсоров тетраэтоксисилана или тераметоксисилана с последующим поверхностным декорированием пористого каркаса НС Ag, восстановленными из солей, в основном из нитрата серебра (рисунок 1.1).

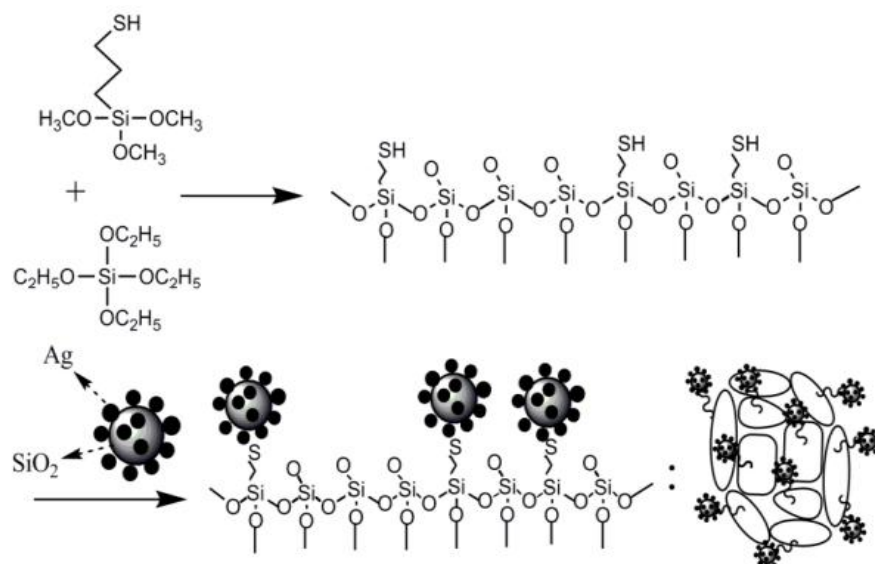


Рисунок 1.1 – Типичная схема получения наноструктур $\text{SiO}_2\text{-Ag}$ [47]

Такое размещение НЧ Ag на поверхности SiO_2 и встраивание его в матрицу приводит к равномерному распределению НЧ в объеме пористого материала и способствует увеличению его антибактериальных свойств [47]. Диаметры зоны задержки роста бактерий *E.coli* для НС Ag/SiO_2 увеличивается до 15,6 мм по сравнению с наночастицами Ag (11 мм). Для сравнения зоны задержки роста *E.coli* антибиотиками должны превышать 20 мм [48]. В работе [49] мезопористые НС SiO_2/Ag обладали 100 % антибактериальной активностью в отношении бактерий *E. coli* только в концентрации 1 мг/мл. Как видно из приведенных данных, активность НС невелика.

В связи с этим ведется активный поиск способов увеличения антибактериальной активности НС SiO_2/Ag . Основным направлением является регулирование размера НЧ Ag . Значительное влияние размера НЧ Ag на их антибактериальную активность доказано в большом количестве работ, например в [50,51]. Однако для НС SiO_2/Ag полученные данные неоднозначны. Снижение размера НЧ серебра на поверхности сфер SiO_2 варьированием концентрации нитрата серебра и времени прокаливании наноструктур с 27 нм до 6 нм приводит к незначительному влиянию на антибактериальную активность НС SiO_2/Ag [52]. На примере *E.coli* зона задержки роста бактерий со снижением размера Ag

увеличивалась 12 мм до 13 мм. Увеличение зоны задержки роста можно связать с большим количеством ионов серебра, выделяющегося в реакционную среду. Авторами [53] установлено, что увеличение температуры термической обработки НС SiO_2/Ag от 300 °С до 800 °С в течение 75 мин. способствует увеличению размера НЧ серебра и снижению количества ионов серебра, выделяющихся в раствор при экспозиции структур в деионизированной воде при комнатной температуре в течение 1–7 дней. В тоже время МИК увеличивается с 25 до 50 мкг/мл, то есть антибактериальная активность снижается [52].

Второй подход основан на улучшении биосовместимости НС SiO_2/Ag путем их поверхностной модификации биомолекулами. Обработка белковым экстрактом в концентрации (6 мг/мл) способствует не только восстановлению серебра в структурах NSAg (nanosilica Ag) и его стабилизации, но и усилению противомикробных и противообрастающих свойств НС [54]. Однако антибактериальная активность образцов в работе определяется по снижению оптической плотности суспензии в присутствии 2 мг/мл наноструктур, и при данной концентрации полного подавления роста бактерий *E.coli* и *S.aureus* не наблюдается. Это позволяет утверждать, что значение МИК >2 мг/мл. В работе [55] поверхность композитных НС SiO_2/Ag модифицируют биомолекулами α -липоевой кислоты. Однако такая модификация приводит к снижению выделения ионов серебра и увеличению минимальной ингибирующей концентрации частиц с 78 мкг/мл до 160 мкг/мл. Кроме того, находят применение методики, основанные на комплексном воздействии наноструктур SiO_2/Ag , например, с γ -излучением [56].

Таким образом, применение НС SiO_2/Ag ограничено высокой кислотностью их поверхности и невысокой антибактериальной активностью, что требует дополнительной модификации. Кроме того, при применении химических методов получения НС необходим тщательный контроль чистоты реактивов, посуды и параметров каждой стадии процесса.

1.4 Наноструктуры на основе оксидов железа

Магнитные НС оксидов железа, таких как магнетит (Fe_3O_4) и маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), привлекают значительное внимание благодаря развитой поверхности, магнитным свойствам и низкой токсичности [57]. НС оксидов железа помимо собственной антибактериальной активности, основанной на способности повреждать ДНК, липиды и белки посредством реакции Фентона, обладают особыми свойствами, которые обуславливают возможности их применения в качестве антимикробных материалов, например для обнаружения бактерий с помощью ядерного магнитного резонанса [58], магнитной сепарации патогенов [59], очистки крови при лечении сепсиса [60]. Способность НС оксидов железа генерировать тепло при воздействии магнитного поля (магнитная гипертермия) также может быть использована для уничтожения бактерий и разрушения биопленок. Однако, учитывая устойчивость бактерий к температуре и локальный характер магнитного нагрева, применение магнитной гипертермии как метода антибактериальной защиты ограничено применением систем с высокой концентрацией наночастиц оксида железа, которые способны повышать температуру бактериальной суспензии до 80 °C [61].

Перспективным подходом к повышению антибактериальной активности НС оксидов железа является их комбинация с НЧ серебра [62-64]. В основном синтезируются структуры типа «ядро-оболочка». Для получения НС «ядро-оболочка» наиболее часто применяются химическое восстановление из растворов солей. Метод является относительно легким и наиболее распространенным способом получения композитных НС. НС формируются при последовательном многоступенчатом химическом восстановлении растворенных солей металлов. Первая ступень заключается в получении ядра из оксидов железа, например золь-гель методом, вокруг которого на второй ступени синтезируется оболочка из НЧ серебра. В работе [65] частицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ были получены одностадийным процессом при низких температурах с использованием в качестве прекурсора солей железа и серебра. В результате формируются структуры в которых средний

размер ядра $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и серебра в качестве оболочки составляет 26 нм и 13,5 нм, соответственно. Полученные НС проявляют хорошие электрические и магнитные свойства, что может способствовать их применению в различных областях промышленности, в том числе и в медицине.

Авторы [66] показали возможность гидротермального синтеза НС в форме микросфер $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с диаметром 200-300 нм из растворов соответствующих солей в смеси этиленгликоля, формамида и поливинилпирролидона. Однако применение НС для подавления роста бактерий *E.coli* требует его предварительной нейтрализации в растворе Na_2CO_3 и тщательной промывки дистиллированной водой. Стоит отметить, что композиты не стабильны при хранении и это значительно ограничивает их применение. Сравнительная оценка антимикробных свойств НС частиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и (5 нм $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 20–40 нм Ag) и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (70 нм Fe_3O_4 , 5 нм Ag) проведена авторами [67]. НС приготовлены *in situ* восстановлением ионов серебра мальтозой на поверхности НС оксидов железа. Вне зависимости от размера частиц оба композита проявляют одинаково высокую антимикробную и противогрибковую активность по отношению к 10 протестированным штаммам микроорганизмов. Восстановлением серебра из солей при помощи экстракта алое вера на поверхности сфер Fe_2O_3 (40–50 нм) получают композит $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, с равномерно распределенными по поверхности НЧ серебра [68]. Благодаря фотохимической активности (деколоризация метиленового синего достигала 88,2 %) композиты подавляют бактерии *S.aureus*. Диаметр зон задержки роста бактерий в присутствии композита $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (50 мкг/мл) составляет $8,21 \pm 0,45$ мм, в то время как для контроля гентамицина (10 мкг/мл) – $23,36 \pm 0,40$ мм. Помимо химических восстановителей для НЧ серебра можно использовать УФ-излучение аммонийного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+_{(\text{aq})}$ в течение 12 часов светом с длиной волны 365 нм, мощностью 35 Вт [69, 70]. Полученные НС $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ обладают выраженной антимикробной активностью по сравнению с НС оксида железа без модификации. Кроме того, авторами [71] впервые показана возможность синтеза НС «ядро-оболочка» оксид железа/Ag, не требующего применения дополнительных восстановителей. Синтез композитов происходит за

счет термического разложения ацетата серебра в присутствии микросфер оксида железа в дифениловом эфире. Изменяя время термического разложения и концентрацию соли серебра можно варьировать качество покрытия и размер НЧ Ag на поверхности оксида железа. Данный метод обеспечивает равномерное распределение НЧ серебра по поверхности сфер оксида железа. Однако возможность биологического применения синтезированных НС пока не проводилась, что может быть связано с высокой токсичностью дифенилового эфира.

Таким образом, НС оксид железа/Ag в основном получают химическими методами, которые являются наиболее универсальными и позволяют регулировать размер и морфологию частиц. К недостаткам этих методов можно отнести то, что они занимают много времени, чувствительны к условиям синтеза, требуют применения большого количества химреактивов, имеют лабораторный масштаб. С увеличением производительности большинства химических методов возникают проблемы образования большого количества отходов. Кроме того, применение композитов оксид железо/AgO в качестве сорбционно-бактерицидных материалов ограничено тем, что высокая неспецифическая адсорбция белков и клеток непокрытыми и нестабилизированными частицами оксида железа приводит к их сильной агрегации. Чтобы избежать этих недостатков, проводят модификацию поверхности нанесением покрытия, прививкой и/или инкапсуляцией различными полимерами (полиметилметакрилатом, поливиниловым спиртом, полиэтиленгликолем) или диоксидом кремния, применяют дополнительную стабилизацию на подложке или пористом носителе [12].

1.5 Наноструктуры на основе графена

Графен – это углеродный материал, обладающий особой двумерной (2D) структурой, большой удельной поверхностью, хорошей электропроводностью, высокой термической и химической стабильностью и хорошими сорбционными

свойствами. Все это делает его привлекательным для использования в качестве пористого компонента серебросодержащих сорбционно-бактерицидных НС для применения в области биомедицины.

Основной стратегией для получения НС графен/Ag является последовательное химическое осаждение. В типичной процедуре (рисунок 1.2) сначала осаждаются НЧ Ag, которыми модифицируются листовые НС графена за счет физической адсорбции, электростатического взаимодействия или взаимодействия с переносом заряда[72].

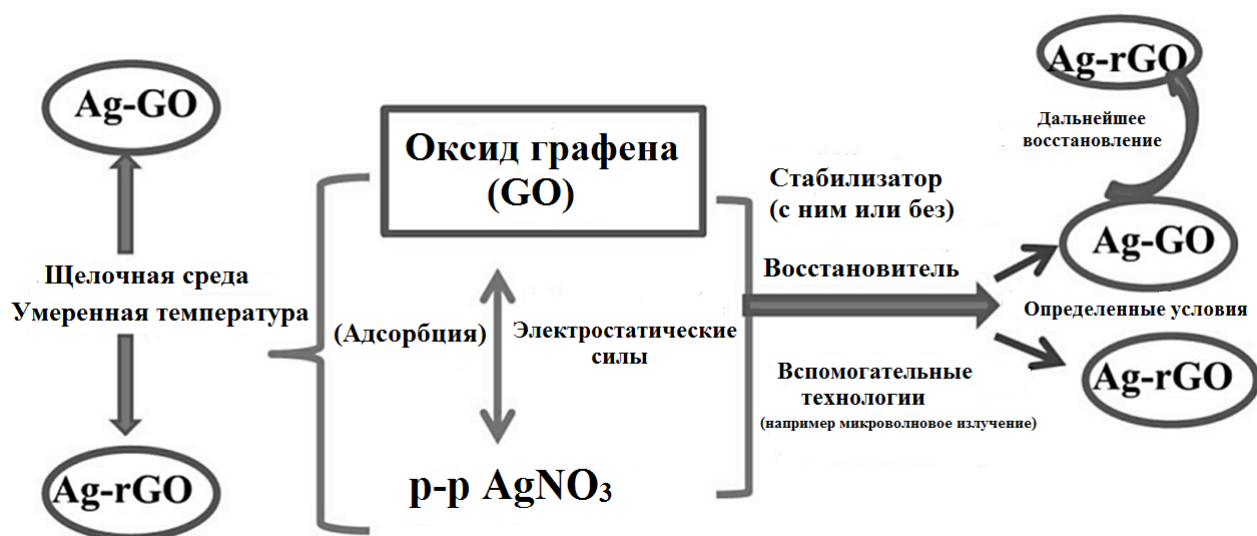


Рисунок 1.2 – Типичная процедура синтеза композита Ag/графен

Так, авторы [73] для получения композита Ag/графен с небольшой удельной поверхностью ($98 \text{ м}^2/\text{г}$) используют оксид графена, полученный из очищенного природного графита, на котором осаждают наночастицы коллоидного серебра из AgNO_3 с размером около 10 нм. Как и для всех химических методов получения НЧ, авторы отмечают значительное влияние на стабильность и дисперсность НС значения pH и температуры реакционной среды. НС полностью подавляют рост *E. coli* в концентрации 20 мкг/мл. Высокая антибактериальная активность НС, по мнению большого количества авторов, обусловлена уникальной пластинчатой структурой графена, способствующей выделению большого количества ионов серебра в суспензию (рисунок 1.3).

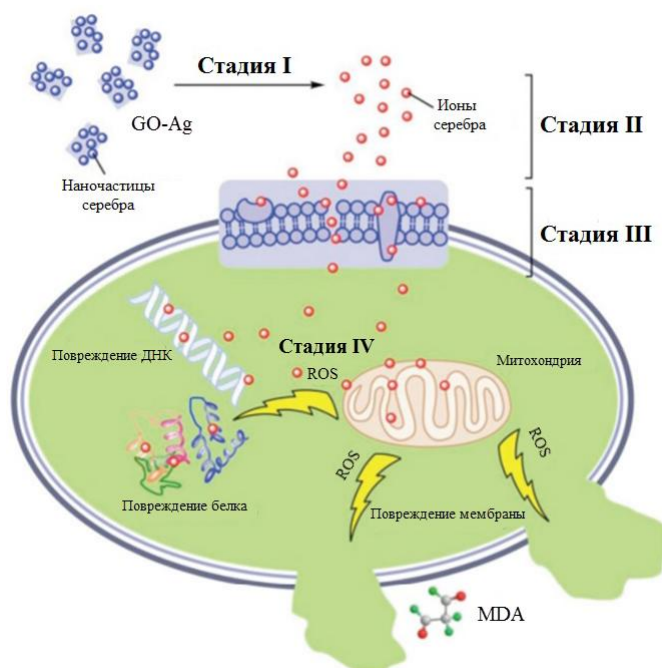


Рисунок 1.3 – Механизм антибактериальной активности композита Ag/графен

Листовые НС графена, модифицированные НЧ серебра, проявляют высокую антибактериальную активность в отношении *E.coli* (МИК=0,7 мкг/мл) [74]. Активность структур в условиях эксперимента была сравнима и даже превышала активность ампицилина (МИК=5,6 мкг/мл) и канамицина (МИК=5,6 мкг/мл), что открывает новые возможности для борьбы с постоянно растущей устойчивостью к антибиотикам. Описанные выше листовые структуры графена без НЧ Ag сами по себе обладали

незначительной антибактериальной активностью (МИК=125 мкг/мл) [75]. Синергетический антибактериальный эффект листовой структуры графена и ионов серебра в НС графен/Ag рассмотрен в работе [76]. Предварительно НС получают восстановлением гидразином серебра из нитрата по методике [77] на листах графена, полученного по методике [78]. Размер НЧ серебра варьируют в диапазоне 10–80 нм концентрацией нитрата серебра, используемого в качестве прекурсора. НС графен/Ag по отношению к *C. albicans*, *L. acidophilus*, *St. mutans* и *A. actinomycetemcomitans* показали повышенную антимикробную активность в сравнение с НЧ серебра и листами графена, полученными по аналогичным методикам. Об исключительной антимикробной активности НС графен/Ag, связанной с взаимным влиянием компонентов, сообщается в большом количестве исследований. Например, С. Баруа с соавт. [79] получают НС оксид графена-серебро, обозначенный как rGO-Ag, и обнаруживают, что МИК и зоны задержки роста микроорганизмов в присутствии НС значительно превосходят значения величин для серебра и графена и составляют для *E. coli* (20 мкг/мл, 18,8 мм), *S.*

aureus (12,5 мкг/мл, 23,8 мм), *C. albicans* (6 мкг/мл, 21,7 мм), соответственно. Группа профессора Р. Гита Бай сообщают, что НС rGO-Ag проявляют антибактериальную активность, сравнимую с хлорамфениколом [80]. Цзян с савт. [81] обнаружили, что диаметр зон задержки роста *E.coli* в присутствии нанокompозита Ag/графен с хорошо диспергированными наночастицами Ag (45–50 нм) составляет 18,7 мм и более. Трубочатые НС Ag/графен диаметром 100 нм, декорированные НЧ серебра размером 4–10 нм, в течение 3 дней экспозиции подавляют жизнедеятельность *E.coli* на 99,99 % [82].

Однако моделирующие исследования безопасности однократных и повторных доз графена и НС на его основе в испытаниях на клеточных линиях, животных, растениях и микроорганизмах выявили значительную токсичность графена. Влияние размера структур, функционализации поверхности, и путей введения на токсичность требует дальнейшего изучения [83]. В настоящее время ведется активный поиск идеальных биосовместимых поверхностных функциональных покрытий для наноструктур графена. В связи с большим количеством работ по НС на основе SiO₂, графена и оксидами железа, сравнительная оценка их антибактериальной активности приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Сравнительная оценка антибактериальной активности серебросодержащих сорбционно-бактерицидные материалов

Наноструктуры	Метод получения	Физико-химические характеристики	Биологическое действие	Ссылка
<i>Наноструктуры на основе SiO₂</i>				
мезопористые сферические наночастицы SiO ₂ /Ag	химическое осаждение SiO ₂ с последующей импрегнацией Ag	средний размер сфер SiO ₂ 120 нм, наночастиц Ag – 5–15 нм	МИК для бактерий <i>E. coli</i> 1 мг/мл.	[84]
нановолокна Ag/SiO ₂	совместное химическое осаждение	средний диаметр волокна 120,93±38,58 нм	зона задержки роста <i>S. mutans</i> 3,0 мм±0,29 мм	[85]
мезопористые сферические наночастицы SiO ₂ /Ag	золь-гель метод	сферы со средним размером ≈200 нм	зоны задержки роста <i>E. coli</i> и <i>S. aureus</i> около 5 мм	[86]

Продолжение таблицы 1.2				
наноструктуры Ag/SiO ₂ /Ag	химическое восстановление из растворов	средний размер структур 100 нм: диаметр ядра Ag 20–80 нм, диаметр оболочки SiO ₂ 15 нм, наночастицы Ag на поверхности 10–15 нм.	IC ₅₀ для клеток HaCaT и HDF 12,41 мкг/мл и 27,53 мкг/мл соответственно	[87]
Ag/SiO ₂ со структурой ядро-оболочка	Метод Штобера	средний размер частиц 20 ± 1,6 нм	зона задержки роста <i>E.coli</i> сост. 12, 14, 14 и 16 мм для концентрации НЧ 250,500,750 и 1000 мкг/мл соответственно	[88]
<i>Наноструктуры на основе оксидов железа</i>				
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /Ag со структурой ядро-оболочка	совместное химическое осаждение	мезопористые наноструктуры ≈200 нм с удельной поверхностью 113 м ² /г	снижение концентрации <i>E. coli</i> снизилась на 7 порядков через 17 минут контакта.	[89]
сферы Fe ₃ O ₄ /Ag	метод химического восстановления серебра на поверхности сфер Fe ₃ O ₄	средний размер 33,2 нм; дзета-потенциал ≈3 мВ.	МИК для бактерий <i>E. coli</i> и <i>S. aureus</i> 10 мкг/мл	[90]
Fe ₃ O ₄ /Ag на поверхности целлюлозных микросфер	окислительно-восстановительная реакция между Fe(OH) ₂ и Ag ₂ O	микросферы размером 5 мкм, удельная поверхность 231 м ² /г	зона задержки роста <i>E. coli</i> до 10 мм	[91]
Ag/Fe ₂ O ₃ нанокомпозит	восстановление серебра водным экстрактом листьев <i>Adathoda vasica</i>	Сферические частицы со средним размером зерна 4 нм	МИК для бактерий <i>E. coli</i> и <i>S. aureus</i> 15 мкг/мл и 13 мкг/мл, соответственно	[92]
<i>Наноструктуры на основе графена</i>				
листовые структуры графена, модифицированные НЧ Ag	химическое осаждение	размер наночастиц Ag 45–50 нм	зона задержки роста <i>E. coli</i> составила 18,65мм для концентрации НЧ 100 мкг/мл.	[93]

Продолжение таблицы 1.2				
листовые структуры графена, модифицированные Ag	химическое осаждение	средний размер наночастиц Ag 10 нм	МИК для бактерий <i>P. aeruginosai</i> 5 мкг/мл.	[94]
листовые структуры графена, модифицированные НЧ Ag	химическое осаждение	средний размер наночастиц Ag 45 нм	МИК для бактерий <i>E.coli</i> . 4 мкг/мл; для <i>S.aureus</i> – 14 мкг/мл	[95]
листовые структуры графена, модифицированные НЧ Ag	химическое осаждение	средний размер наночастиц Ag 9,4 нм	МИК для бактерий для <i>S.aureus</i> – 30 мкг/мл	[96]
листовые структуры графена, модифицированные НЧ Ag	химическое осаждение	размер наночастиц Ag 15–20 нм	МИК для <i>E.coli</i> . 20 мкг/мл; для <i>S.aureus</i> – 12,5 мкг/мл зона задержки роста <i>E. coli</i> составила 14 мм, <i>S.aureus</i> – 24 мм.	[97]
листовые структуры графена, модифицированные НЧ Ag	химическое осаждение	размер наночастиц Ag 6 нм	МИК для <i>E.coli</i> . и <i>S.aureus</i> <62,5 мкг/мл; зона задержки роста <i>E. coli</i> составила 14 мм, <i>S.aureus</i> – 13 мм.	[97]

1.6 Наноструктуры на основе оксидов алюминия

НС оксидов алюминия являются одними из наиболее перспективных для использования в качестве основы сорбционно-бактерицидных материалов. Они обладают положительным зарядом поверхности при физиологических значения рН, термической и химической стабильностью, развитой пористой структурой и доказанной низкой токсичностью. Оксиды алюминия также обладают регулируемой концентрацией кислотных и основных центров на поверхности и способны образовывать частицы с широким набором морфологий и фазового

состава. Это является их основным преимуществом перед описанными выше НС. Пористые структуры оксидов и гидроксидов алюминия обладают избирательной адгезией к клеточным мембранам и способны адсорбировать бактерии, вирусы, грибы и бактериальный эндотоксин [98]. Однако количество работ по получению серебросодержащих НС на основе Al_2O_3 с антибактериальной активностью ограничено, что связано с трудностями их получения.

Для получения наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ в основном используются многоступенчатые методики, основанные на сложном синтезе оксида алюминия, который импрегнируют серебром, полученным восстановлением из солей [99–110]. В качестве восстановителей серебра используют 2-диметиламиноэтанол и цитрат натрия [100], боргидрид натрия NaBH_4 [102, 104], мочевины [101], электронный пучок наносекундной длительности [102] и различные растения, например, экстракт листьев *Bryonia alba* [105]. В работах [106–110] рассмотрена возможность применения наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ для инактивации *E.coli*. Рассмотренная в работах процедура синтеза состоит из последовательности химических реакций: 1) взаимодействие между смесью металл-органических соединений алюминия (триэтилалюминий – Et_3Al) и алюмооксана (алюминий изопропоксид) в пропанол-2. 2) окисление продуктов на воздухе; 3) добавление бензоата серебра; 4) высушивание полученной смеси; 5) термическое разложение на воздухе при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. 6) восстановление в атмосфере водорода при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. В работе [110] по изменению дзета-потенциала наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ag}$, бактерий *E.coli*, и наноструктур с бактериями было показано, что после адсорбции изменяется заряд бактерий. При этом присутствие на поверхности Ag позволяет сорбенту быть менее чувствительным к изменению состава водной среды при адсорбции бактерий. Исследование антимикробной активности наноструктур показало, что для полного подавления роста бактерий *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. aureus* и грибов *C. albicans* в образцах необходимое содержание серебра должно составлять от 12 до 55 масс. %, а количество нанопорошка добавляемого к биоматериалу должно быть не менее 90 мг/мл [108]. Данные композиты не являются токсичными для клеток

млекопитающих при концентрации до 200 мг/мл. Таким образом, в настоящее время ведется поиск простых, одноступенчатых и масштабируемых способов получения НС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Учитывая, что основные сложности получения НС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ связаны с получением НС Al_2O_3 , ниже проведен литературный обзор основных подходов к получению наноструктурных оксидов алюминия.

К настоящему времени синтезировано большое количество иерархических микро/наноструктурных адсорбентов на основе Al_2O_3 имеющие морфологию полых сфер, наночетов, морских ежей, пучков, иерархических покрытий жестких темплатов в форме микросфер, микроволокон и пластинок. Иерархическими блоками (единицами) являются в основном нанопластинки толщиной 2–50 нм либо нанопроволоки диаметром 2–20 нм. Форма блоков определяется уровнем pH при синтезе: в слабощелочной среде формируются пластинки (лепестки, листы, листья, хлопья), в слабокислой – проволоки (стержни, волокна).

Способы синтеза Al_2O_3 по условиям проведения и источнику алюминия можно разделить на две группы. Первый, хорошо известный способ основан на фазовом превращении свежесозданного гидроксида алюминия в Al_2O_3 в гидротермальных условиях [111–124]. Второй способ развивается в последнее десятилетие и основан на реакциях алюминия и нитрида алюминия с водой. Ниже каждый подход будет рассмотрен отдельно.

1.6.1 Гидротермальный синтез оксидов алюминия

Общая схема гидротермального синтеза НС Al_2O_3 состоит в следующем: раствор источника алюминия (Al^{3+}) смешивают с осадителем для изменения pH и получения НЧ аморфного гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$. В полученный раствор может быть добавлен ПАВ или другой структурообразователь (шаблон). Затем смесь подвергают ГТО, при этом наночастицы гидроксида алюминия дегидратируются с образованием фазы Al_2O_3 в основном в форме нанопластинок или нанопроволок и в результате самосборки образуют НС (рисунок 1.4)

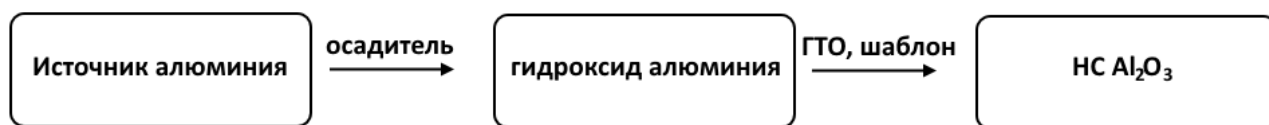


Рисунок 1.4 – Схема получения НС Al_2O_3 при ГТС

Фазовый состав НС варьируют прокаливанием при температуре полученных НС, при этом морфологии предшественника наследуется. Морфология и текстурные характеристики получаемых при ГТО НС зависят от использованного источника алюминия, осадителя (регулятора pH), температуры и продолжительности ГТО, наличия и концентрации ПАВ или других регулирующих структуру добавок – шаблонов.

1.6.1.1 Источники алюминия

В методах, не предусматривающих применение шаблонов, источник алюминия в значительной мере определяет морфологию продуктов. В качестве источника алюминия чаще всего используют соли алюминия – нитрат [118, 119, 123,125], сульфат[126-128], хлорид [122, 124] и их смесь (хлорид, нитрат, сульфат, гидроксид) [121]. Анионы солей регулируют морфологию за счет специфической адсорбции на определенных гранях растущих кристаллов Al_2O_3 . Положительный эффект на формирование морфологии в виде цветка иона Cl^- показан в работе [129]. Метод конкурирующих ионов для контроля морфологии бемита, заключающийся в добавке определенного количества $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ к $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ или AlCl_3 , предложен авторами [130]. Как правило, свежееосажденный гидроксид алюминия не выделяют из реакционной среды перед ГТО, и синтез проводят одноступенчато. Наличие аниона не является обязательным условием формирования иерархической структуры в бестемплатных способах. Иерархические структуры получают, используя в качестве источника алюминия алюминат натрия [131,132], который может быть получен выщелачиванием из отходов производства, например из сланцевой золы или красного шлама.

1.6.1.2 Осадители гидроксида алюминия

Для осаждения гидроксида алюминия из растворов его солей изменяют уровень pH раствора добавками осадителей. Чаще всего используют мочевины, которая при нагревании постепенно гидролизует, обеспечивая равномерно высокий уровень pH и, кроме того, регулирует морфологию продуктов [118, 133-135] и др. В некоторых работах мочевины использовали в сочетании с едким натром и оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В темплатных способах, в которых на осадителе не лежит функция регулирования структуры, в качестве источников гидроксид-ионов использовали едкий натр и аммиак.

В большинстве работ описаны иерархические микро/наноструктуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, состоящие из пластинок различной толщины и размера. Иерархические микро/наноструктуры из цилиндрических частиц (наностержней, нанопроволок) встречаются реже. Образование пластинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, типичного слоистого материала, происходит в нейтральной и слабощелочной среде. Для формирования стержней требуется кислая среда. Полагают, что в кислой среде избыточные протоны разрушают водородные связи между ламелями бемита, отдельные ламели сворачиваются в свиток для снижения свободной поверхностной энергии и формируются частицы в виде стержней.

1.6.1.3 Режимы гидротермального синтеза

Интервалы температуры и продолжительности ГТО составляют 120–200 °C и 1–120 ч, чаще 6–24 часа, соответственно. С ростом температуры скорость формирования гидроксида алюминия и самосборки его в НС Al_2O_3 возрастает. Время-зависимые эксперименты показали, что с ростом температуры и/или длительности ГТО увеличиваются размеры структурных единиц [136] и самих иерархических микро/наноструктур [137], а также возрастает кристалличность бемита. При 175 °C в гидротермальных условиях трансформация байерита в тонкие лепестки бемита начиналась спустя 2 часа, заканчивалась через 6 часов, и в последующие 6 часов увеличивалась кристалличность образовавшегося бемита

без изменения морфологии частиц [138]. После прокаливания синтезированного таким способом бемита были получены наноцветы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $S_{\text{уд}}=281 \text{ м}^2/\text{г}$, состоящие из удлиненных нанолистов толщиной 2 нм. Удельная поверхность НС в зависимости от условий их получения может различаться почти на порядок. Относительно невысокой величиной площади удельной поверхности – $31,64 \text{ м}^2/\text{г}$ обладали наноцветы полученные при ГТО (160°C , 16 часов) смеси нитрата алюминия и мочевины [139]. Наноцветы бемита с $S_{\text{уд}}=47,521 \text{ м}^2/\text{г}$ были получены при близких режимах ГТО (160°C , 24 часа) из хлорида алюминия в присутствии ЦТАБ [140]. Удельная поверхность $273,302 \text{ м}^2/\text{г}$ была достигнута за 24 часа ГТО при 150°C [141]. ГТО при 180°C синтезировали наноцветы с $S_{\text{уд}}=210,2 \text{ м}^2/\text{г}$ за 4 часа [142], и $216 \text{ м}^2/\text{г}$ – за 10 часов [143]. Преимуществом метода является возможность регулирования структуры продуктов выбором источника алюминия, осадителя, темплата и режимов ГТО.

1.6.2 Окисление порошкообразного и компактного алюминия

Менее известным, по сравнению с ГТО, способом получения НС Al_2O_3 является реакция алюминия или нитрида алюминия с водой. Обычно используют нанопорошки алюминия/нитрида алюминия, но может быть использована алюминиевая фольга [144].

Реакции алюминия и нитрида алюминия с водой представлены реакциями (1.1) и (1.2):



Скорость реакции и степень конверсии определяются дисперсностью порошка. Порошки с размером частиц более 5 мкм реагируют с водой не полностью [145, 146], в связи с чем требуется дополнительная активация, щелочная среда для протекания реакции [147] и температура 100°C и выше [148, 149].

НЧ алюминия или нитрида алюминия реагируют с водой при умеренном нагреве (до 100°C) и атмосферном давлении [150]. Продуктом реакции является

мелкокристаллический плохо окристаллизованный γ -AlOOH с высокой удельной поверхностью в виде цветка или полый сферы из нанолистов [151–160]. Перспективным методом синтеза НЧ алюминия является электрический взрыв проволоки (ЭВП) в азоте или аргоне [161, 162]. Электрический взрыв проводников является одним из высокопроизводительных методов получения наночастиц металлов и их химических соединений [163–166], сплавов [167–171], а также биметаллических наночастиц с разделенными фазами типа янус-частиц [172]. При ЭВП на металлическую проволоку подается импульс тока плотностью около 10^7 А/см². Металл проводника нагревается до температуры плавления, плавится, а затем взрывообразно разрушается [173, 174]. Нанопорошки, полученные при ЭВП, окисляются водой даже при комнатной температуре со степенью конверсии $\alpha \geq 86$ % [175], а при окислении НЧ во влажном воздухе α достигает 94 % [176]. При окислении НЧ Al в воде при 60 °C наблюдается формирование пористых нанолистных структур, агломерированных в форме цветка. Продукт окисления представлен плохо окристаллизованным бемитом, который имеет высокую удельную поверхность порядка 280 м²/г и обладает высокими сорбционными характеристиками, такими как удельная поверхность, пористость, величина адсорбции модельных адсорбатов: красителей, бактерий и вирусов [151–155, 157–160]. Применение в качестве прекурсора НЧ AlN/Al позволяет увеличить α до 100 %.

Недавние исследования [177] показали возможность применения ЭВП для получения бикомпонентных НЧ металлов. Применение таких НЧ позволяет получить пористые композитные НС, в которых иерархический γ -AlOOH или γ -Al₂O₃ является одним из компонентов. Такие системы разрабатываются с целью получения материалов с улучшенными свойствами. Наноструктуры AlOOH/ZnO [178], AlOOH/Cu [179], AlOOH/AlFe [180] получали в одну стадию окислением водой при 60 °C бикомпонентных НЧ Al/Zn, Al/Cu, Al/Fe, соответственно. Авторами показано, что НС AlOOH/ZnO и AlOOH/Cu обладают высокой антибактериальной активностью (сокращение количества бактерий до 99,999 %). Микроволокна ацетата целлюлозы с антибактериальными свойствами получали

путем модифицирования их поверхности иерархическими нанокомпозитными структурами AlOOH/Cu [181]. Синтез проводили в мягких условиях в одну стадию. Нанолепестки AlOOH обеспечивали прикрепление структур к поверхности микроволокон, а медь оказывала антибактериальное действие. Иерархическое покрытие из частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ на микроволокнах ацетата целлюлозы получали, проводя в их присутствии гидролиз нанопорошка Al/Zn [182]. Материал используется в качестве раневой повязки с антисептическими и сорбционными свойствами.

Электрический взрыв алюминиевого и серебряного проводников в атмосфере аргона позволяет получить НЧ Al/Ag . Учитывая положение серебра и алюминия в ряду напряжений металлов можно ожидать большей скорости и глубины превращения алюминия, при его окислении водой в составе биметаллических наночастиц. Варьирование условий получения и применение ГТО позволит получить продукты с различной морфологией, текстурными и адсорбционными характеристиками. Как показал анализ литературных данных, несмотря на имеющиеся данные о свойствах и методах получения наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, понимание процессов, обуславливающих взаимосвязь адсорбционных и антибактериальных характеристики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, в настоящее время не достигнуто.

Заключение по главе 1

В настоящее время в основе традиционных подходов модификации различных материалов серебром лежат механическое смешивание или поверхностная импрегнация носителя предварительно полученными наночастицами коллоидного серебра. Однако такие подходы имеют ряд существенных недостатков, таких как: доказанная генотоксичность наночастиц серебра, легкое удаление несвязанных частиц серебра из материала-носителя во время эксплуатации, ограничение медицинского применения наличием стабилизаторов, отрицательный дзета-потенциал наночастиц серебра и естественная способность наночастиц серебра к агломерации, что приводит к потере их биологической активности. В связи с этим материалы, полученные

такими способами, не находят широкого применения в медицинской практике и существует огромная потребность в разработке новых серебросодержащих антибактериальных агентов, что подтверждает актуальность настоящей работы.

Перспективным адсорбционным материалом для импрегнации серебром являются НС Al_2O_3 . В настоящее время накоплен большой объем данных по способам синтеза иерархических микро/наноструктур на основе оксигидроксида алюминия с контролируемой морфологией. Основными трендами для развития в этой области являются:

- использование новых источников алюминия, например, порошков алюминия;
- отказ от органических темплатов (развитие бестемплатных методов);
- проведение синтеза в мягких условиях, при атмосферном давлении и температуре, разработка более экологичных и экономичных способов синтеза;
- синтез нанокомпозитов, содержащих пористый Al_2O_3 .

Обзор современной литературы позволили сформулировать цель и задачи настоящего диссертационного исследования.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Условия получения наночастиц совместным электрическим взрывом Al и Ag проволок

Наночастицы Al/Ag и Ag/Al₂O₃ получали совместным электрическим взрывом проволочек (ЭВП) соответствующих металлов в атмосфере аргона и смеси газов аргон+кислород (20 %) при давлении 3×10^5 Па. Внешний вид установки для реализации ЭВП приведен на рисунке 2.1.

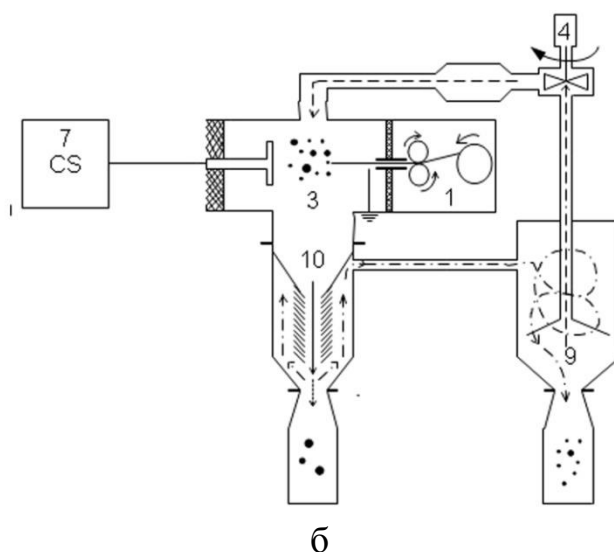


Рисунок 2.1 – Внешний вид установки (а) и схема циркуляции
буферного газа (б)

Установка содержит следующие блоки: 1 – механизм подачи проволоки, 2 – электродвигатель, приводящий в движение механизм подачи проволоки, 3 – взрывную камеру, в объеме которой происходит взрыв, 4 – электродвигатель, приводящий в движение вентилятор, осуществляющий принудительную циркуляцию буферного газа, 5 – камеру с воздушным разрядником (электроды Роговского), 6 – пульт управления, 7 – емкостной накопитель энергии, состоящий из параллельно включенных конденсаторов марки ИК-100 – 0,4. (100 – максимальное зарядное напряжение (кВ), 0,4 – электрическая емкость в мкФ), 8 – зарядное устройство

(с максимальной мощностью 3 кВт), 9 и 10 – циклоны с бункерами для улавливания и сбора наночастиц. Принцип работы установки более подробно описан в работе [183].

Для получения биметаллических наночастиц Al/Ag алюминиевую и серебряную проволоки предварительно скручивали между собой с помощью специального устройства. Параметры совместного ЭВП для получения наночастиц Al/Ag и Ag/Al₂O₃ приведены в таблице 1.

Таблица 2.1 – Параметры получения порошков методом ЭВП

Образец	Геометрические параметры проволоки			Электрофизические параметры взрыва				Параметры буферной среды	
	d, мм		l, мм	C, мкФ	U ₀ , кВ	L, мкГн	R, мОм	Газ	Р, МПа
	Al	Ag							
AlAg	2×0,35	0,15	80	3,2	33	0,71	0,88	Ar	0,3
Ag/Al ₂ O ₃	0,35	0,15	90	3,2	23	0,71	0,88	Ar + 20 % O ₂	0,3

2.2 Определение содержания алюминия в нанопорошках

Массовую долю активного алюминия в образце определяли по методике, описанной в [184], косвенным способом, измеряя объем водорода, образовавшегося в результате реакции алюминия с гидроксидом натрия, с помощью установки, изображенной на рисунке 2.2.

Навеску порошка массой 0,100±0,001 г помещали в пробирку, которую устанавливали в реакционном сосуде наклонно. Реакционный сосуд плотно закрывали резиновой пробкой с проходящей через нее трубкой, соединяющей реакционный сосуд через трехходовой кран с атмосферой и через двухходовой кран с измерительной бюреткой. Реакционный сосуд встряхивали, чтобы раствор попал в пробирку с порошком. Реакцию проводили до полного растворения алюминия. После прекращения выделения водорода и охлаждения реакционного

сосуда до температуры окружающего воздуха измеряли объем выделившегося газа с помощью уравнильной склянки.

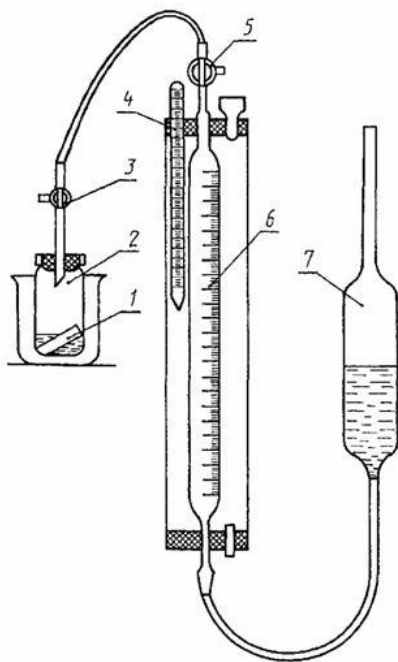


Рисунок 2.2 – Газометрическая установка: 1 – стеклянная пробирка; 2 – сосуд; 3, 5 – соединительные краны; 4 – термометр; 6 – бюретка; 7 – уравнильная склянка

Массовую долю алюминия X_3 , %, вычисляли по формуле: (2.1)

$$X_3 = \frac{(P - P_1) \cdot 0,000216 \cdot V}{(273 + t) \cdot m} \quad (2.1)$$

где P — атмосферное давление, Па;

P_1 — упругость водяных паров при температуре анализа, Па;

0,000216 — коэффициент пересчета водорода на алюминий;

V — объем выделившегося газа, см³;

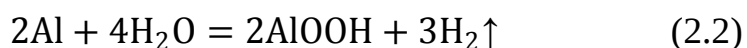
t — температура в кожухе измерительной бюретки, °С;

m — навеска нанопорошка, г.

2.3 Получение наноструктур Ag/Al₂O₃ окислением водой НЧ Al/Ag

2.3.1 Окисление в избытке воды при 60 °С

Навеску порошка Al/Ag смешивали с дистиллированной водой, предварительно нагретой до 60 °С в соотношении 1 : 100 (НЧ : вода) и помещали в термоизолированный реактор, снабженный стеклянным электродом ЭСК-10601 и датчиком температуры ДТУ-4-01. Регистрация сигналов производилась при постоянном перемешивании потенциометром МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-103. При этом в системе протекала следующая реакция (2.2):



Контроль за ходом реакции осуществляли по изменению температуры, интенсивности выделения водорода, цвета суспензии и pH реакционной смеси. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, не подвергая старению в маточном растворе, после чего сушили на воздухе при температуре 120 °С до постоянной массы.

После анализа кинетической кривой изменения pH проводили отбор промежуточных продуктов реакции на стадиях окисления, соответствующих экстремумам на кривой. Реакцию останавливали путем добавления холодного этанола с соотношением этанол: суспензия НЧ 3:1. После этого продукты отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 120 °С в течение 2 часов до постоянной массы.

2.3.2 Окисление НЧ в гидротермальных условиях

Для ГТО суспензию НЧ в дистиллированной воде, содержащую 1 % масс. НЧ, и помещали в автоклав с тефлоновым вкладышем, герметично закрывали, нагревали до 200 °С и выдерживали в течение 1, 3 и 6 часов. После окисления пробы остужали до комнатной температуры. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при 120 °С до постоянной массы.

2.3.3 Окисление НЧ парами воды

Окисление проводили в климатической камере ТХВ-60. Известно, что при влажности воздуха менее 70 % реакция окисления алюминия практически не идет. Вследствие этого, окисление образцов проводили в камере при относительной влажности воздуха 80 % и температуре 60 °С. Глубину превращения нанопорошков Al/Ag во влажном воздухе оценивали гравиметрическим методом. Окончанием реакции считали отсутствие изменения массы и цвета порошка. После чего продукты реакции извлекали из климатической камеры и сушили при 120 °С в течение 2 ч. Для исследования закономерностей превращения отбирали промежуточные продукты реакции через 12, 24, 48 и 72 ч после начала реакции.

2.4 Определение степени превращения наночастиц по объему выделившегося водорода

Определения объема выделившегося водорода в процессе окисления биметаллических наночастиц Al/Ag в воде при 60 °С проводили при помощи установки представленной на рисунке 2.3.

Навеску порошка помещали в термоизолированный реактор с дистиллированной водой предварительно нагретой до 60 °С. После чего плотно закрывали и фиксировали объём выделившегося газа. При этом для исследования влияния испарения воды в процессе реакции проводили холостой эксперимент. Расчет степени превращения рассчитывали по уравнению (2.3) :

$$\alpha = \frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0} \quad (2.3)$$

где V_1 – объем в момент времени t ; V_0 – исходный объем; V_2 – конечный объем.

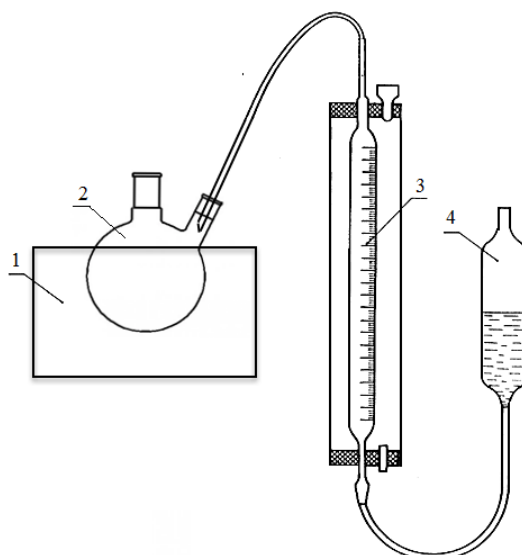


Рисунок 2.3 – Установка для определения количества выделившегося водорода: 1 – термостат; 2 – реакционный сосуд; 3 – бюретка; 4 – уравнильная склянка

2.5 Термический анализ объектов исследования

Изучение терморазложения НС, полученных при окислении водой НЧ Al/Ag проводили методом синхронного термического анализа в режиме термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термический анализ продуктов реакции проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter® при нагревании образцов до 1200 °С со скоростью 10°С/мин. Для оценки зависимости морфологии и фазового состава наноструктур от температуры прокаливания исходные образцы прокаливали в муфельной печи SNOL 7,2/1300 в интервале температур от 300 до 1200 °С в течение 2 ч.

2.6 Подготовка образцов для электронной микроскопии

Исследование размера и формы продуктов окисления проводили методами просвечивающей электронной микроскопии. Образцы для просвечивающей электронной микроскопии помещали в водно-спиртовую смесь (80 об. % воды и

20 об. % этанола), диспергировали в ультразвуковой ванне в течение 3-5 минут. Из полученной суспензии микропипеткой отбирали каплю и помещали ее на сеточку для электронной микроскопии. Образцы исследовали с помощью микроскопа JEM-2100, JEOL, Япония. Элементный состав образцов определяли с использованием энергодисперсионного анализа (ЭДС) при помощи приставки X-Max (Великобритания), которой оснащен микроскоп JEM-2100.

2.7 Определение размера наночастиц

Для определения среднего размера наночастиц, по данным электронной микроскопии строились гистограммы распределения частиц по размерам. Для построения каждой гистограммы измерялись размеры не менее 1500 частиц. Средний размер частиц определялся по выражению (2.4):

$$a_n = \sum n_i a_i / \sum n_i, \quad (2.4)$$

где n_i – количество частиц, попавших в выбранный интервал размеров, a_i – средний диаметр частиц в выбранном интервале.

2.8 Определение ζ -потенциала наночастиц

Определения ζ -потенциала наночастиц проводили на приборе ZetaSizer Nano ZSP, Malvern. Электрофоретическую подвижность наночастиц измеряли методом динамического светорассеяния. Для измерения готовили образцы следующим образом: 20 мг образца помещали в 10 мл дистиллированной воды и обрабатывали суспензию ультразвуком в течение 2-3 минут в ультразвуковой ванне ВУ-09Я-ФП-03 (50 ГЦ, 250 ВА). Затем заполняли U-образную кювету суспензией (порядка 1 мл) и производили измерение. Расчет ζ -потенциала производился при помощи встроенного программного обеспечения анализатора Zetasizer Software.

Зависимость ζ -потенциала от pH среды и величину pH изоэлектрической точки определяли по результатам титрования с использованием автоматического

модуля MPT-2 фирмы Malvern. В качестве титрантов использовались растворы NaOH и HCl с концентрацией 0,01 М.

2.9 Определение текстурных характеристик

Для определения текстурных характеристик исходных порошков, продуктов реакции с водой и продуктов терморазложения использовали метод тепловой десорбции азота. В качестве средства измерения использовали анализатор текстурных характеристик материалов «Сорбтометр-М» (ЗАО «Катакон», Россия).

Удельную поверхность образцов рассчитывали методом БЭТ в интервале относительных парциальных давлений газа-адсорбата (P/P_0) 0,05 – 0,35. Методом Баррета–Джойнера–Халенда рассчитывали объем пор и распределение пор по размерам. Расчёт удельной поверхности, объема пор и их распределение по размеру выполнялись с использованием программного обеспечения прибора.

Проводили не менее 5 параллельных измерений. Пределы допустимой относительной погрешности измерения объёма адсорбированного газа составляли не более 6 %.

2.10 Исследование фазового состава

Фазовый состав образцов определяли по данным рентгеноструктурного анализа, полученного на рентгеновских дифрактометрах ДРОН 7 (Буревестник, Россия) на CoK_α -излучении и XRD-6000 (Shimadzu, Japan) на CuK_α -излучении.

Для определения параметров решетки a сформировавшихся твердых растворов использовали формулу Вульфа-Брэгга [185] (2.5):

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (2.5)$$

В квадратичной форме для твердых растворов с кубической решеткой выражение имеет вид [185] (2.6):

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2) \quad (2.6)$$

Отсюда находим параметр решетки a (2.7):

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} * \sqrt{H^2 + K^2 + L^2} \quad (2.7)$$

где λ – длина волны используемого излучения; H , K , L – индексы интерференции.

Так как в качестве окончательной величины a следует принимать либо значение для линии с максимальным углом θ , либо среднее из значений для последних линий с углами $\theta > 70^\circ$, то для разложения использовали пик в области улов 2θ порядка $75-80^\circ$ [185]. Для математического разложения рефлекса на составляющие, соответствующие плоскостям (311) ГЦК решеток Al и Ag, использовали программное обеспечение OriginPro 8.1. На рисунке 2.4 на примере наночетов AlOON/Ag приведен пример разложения пика на составляющие.

По результатам разложения рефлекса (рисунка 2.4) определяли $2\theta = 78,2^\circ$, отсюда $\theta = 39,1^\circ$. Величина $\lambda = 1,540598$. Индексы H , K , L равны 3, 1, 1, соответственно. После чего подставляли полученные данные в уравнение 2.5.

Параметр решетки a для плоскости (311), соответствующей твердому раствору на основе алюминия составляет 4,051.

Затем по уравнению Вегадра (2.8) [186]:

$$a_{AlAg} = xa_{Al} + (1 - x)a_{Ag} \quad (2.8)$$

где a_{Al} – стандартный параметр решетки растворителя (Al), a_{Ag} – стандартный параметр решетки растворенного металла (Ag), x – искомая концентрация растворенного металла (в ат. %), a_{AlAg} – параметр решетки твердого раствора, определяемый с использованием выражения (2.5).

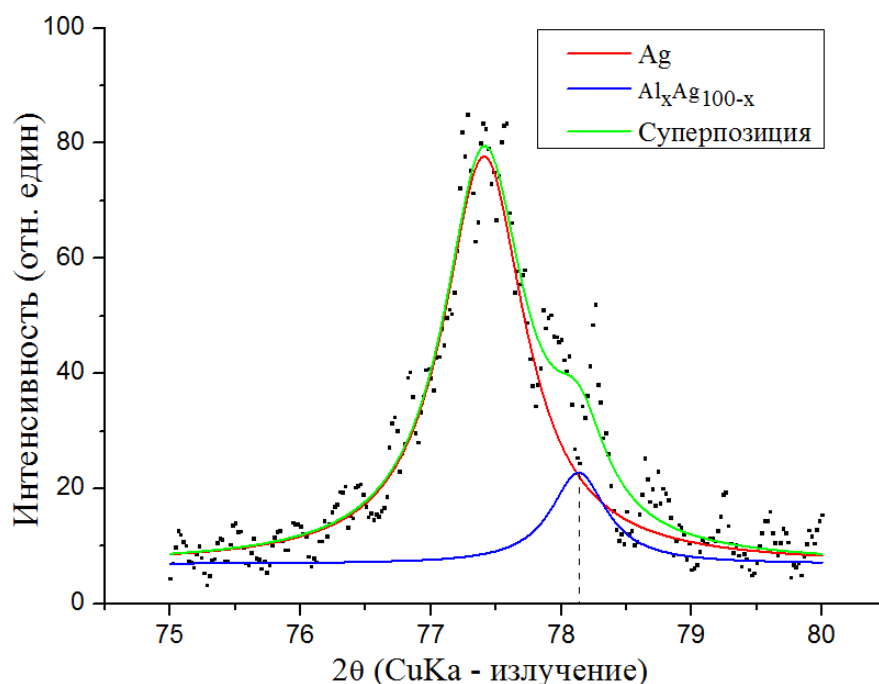


Рисунок 2.4 – Разложения пика на составляющие для наночветов AlOON/Ag

Для определения содержания Ag в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ag}_{1-x}$ исходные данные подставляли в выражение (2.9):

$$4,051 = 4,049x + (1 - x) * 4,086 \quad (2.9)$$

Результаты расчетов (2.8) показали, что значение x равно 5, отсюда следует, что в полученном образце присутствует кристаллическая структура, соответствующая твердому раствору с составом $\text{Al}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}$. Аналогичные расчеты были проведены для образцов, данные РСА которых приведены на рисунках 3.8, 3.13 и 4.2.

Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) (размеры нанокристаллитов) определяли с использованием классической формулы Шеррера (2.10):

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.10)$$

где: d – средний размер кристаллов; K – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ – длина волны рентгеновского излучения; β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Анализ рентгенограмм проводили при помощи программного обеспечения XPowder Ver.2004.04.70 Pro.

2.11 Исследование адсорбции модельных красителей

Адсорбционную способность синтезированных наноструктур оценивали по адсорбции в статических условиях модельных красителей: анионного красителя эозина и катионного красителя метиленового голубого.

Для проведения исследования навеску адсорбента помещали в сухую пробирку, заливали растворами эозина и метиленового голубого объемом 10 мл определенной концентрации и выдерживали в течение 40 мин при комнатной температуре и постоянном перемешивании. После этого суспензию центрифугировали со скоростью вращения 3500 об/мин в течение 10 мин. Надосадочную жидкость переносили в кювету с длиной оптического пути 10 мм и определяли оптическую плотность раствора (спектрофотометр СФ-2000, НКБ Спектр, Россия). Величину адсорбции эозина определяли по снижению его концентрации в растворе в максимуме полосы поглощения $\lambda=490$ нм, для метиленового голубого – при 660 нм.

Для математического описания процесса адсорбции эозина использовали три наиболее распространенные модели: модели Лэнгмюра, Фрейндлиха, Сипса.

Уравнение мономолекулярной адсорбции основано на законе Генри и предполагает, что на поверхности сорбента образуется монослой сорбата и энергия сорбции постоянна для всех сорбционных центров, взаимодействие между молекулами сорбата отсутствует. Изотерма Лэнгмюра описывается уравнением [187-190] (2.11):

$$q_e = q_{max} \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.11)$$

где K – константа равновесия (L/mg), характеризующая тенденцию сорбции вещества на поверхности сорбента.

Изотерма Фрейндлиха является эмпирической моделью сорбции, характеризующая возможность многослойной адсорбции [187-190].

Предполагается, что поверхность сорбента энергетически неоднородна, и энергия сорбции различных сорбционных центров распределяется экспоненциально. При сорбции в первую очередь заполняются более энергетически выгодные центры, по мере заполнения их, заполняются менее энергетически выгодные центры. Изотерма Фрейндлиха описывается уравнением (2.12):

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.12)$$

где K – константа адсорбции и представляет собой относительную сорбционную емкость. Параметр $\frac{1}{n}$ характеризует интенсивность адсорбции.

Модель Сипса представляет собой комбинированную форму уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха. Модель подходит для описания гетерогенных сорбционных систем и определения максимальной сорбционной емкости [187-190]. При высоких концентрациях она переходит в модель Ленгмюра, а при низких концентрациях начинает соответствовать уравнению Фрейндлиха. Изотерма Сипса описывается уравнением (2.13):

$$q_e = q_{max} \frac{K C_e^n}{1 + C_e^n} \quad (2.13)$$

Параметр n часто определяется как фактор гетерогенности.

2.12 Исследование кислотно-основных свойств поверхности при помощи индикаторов Гаммета

Индикаторный метод, используемый для определения свойств поверхности исследуемых образцов, основан на представлениях Гаммета и Танабе [191] о функции кислотности для водных растворов и использовании набора кислотно-основных индикаторов, которые характеризуют равновесие между кислотной и основной формами уравнением (2.14):



Взаимный переход между кислотной и основной формами сопровождается изменением окраски, которая происходит в очень узком интервале значений pH исследуемого раствора. Точке перехода окраски, т.е. равенства концентраций кислотной и основной форм индикатора $[HInd] = [Ind^-]$, соответствует

собственное значение pKa_{HInd} данного индикатора. Характеристики используемых в настоящей работе кислотно-основных индикаторов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики кислотно-основных индикаторов

Название	pKa	λ_{max} , нм
Бриллиантовый зеленый	+1,3	610
Фуксин основной	+2,1	540
Метиловый оранжевый	+3,5	464
Метиловый красный	+5,2	530
Хризоидин	+5,5	440
Нейтральный красный	+7,0	430
Бромтимоловый синий	+7,4	540
Тимоловый синий	+8,8	440
Ализариновый красный	+10,5	425
Индигокармин	+12,8	610

При взаимодействии с поверхностью происходит частичная адсорбция индикатора на определенных активных центрах (которым соответствует определенное значение pKa), приводящая к изменению интенсивности окраски, которая фиксируется спектрофотометрически, что позволяет количественно охарактеризовать содержание активных центров адсорбции данного типа на поверхности. Индикаторы с наиболее низкими значениями pKa селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа. По мере увеличения величины pKa индикаторов, их селективная адсорбция происходит: на бренстедовских кислотных центрах (с $pKa = \sim 0,7$, поверхностные ОН группы с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных центрах (7~14, поверхностные ОН группы с тенденцией к отщеплению всего гидроксила) и льюисовских кислотных центрах (≥ 14 , атомы со свободной орбиталью, способные к захвату гидроксила с диссоциативной адсорбцией воды).

В ходе эксперимента проводили спектрофотометрическое измерение оптической плотности (D_0) исходного водного раствора индикатора заданной концентрации; аналогичного раствора, содержащего навеску заданной массы исследуемого вещества, взаимодействующего с растворителем и адсорбирующего индикатор (D_1), и раствора индикатора, добавленного к растворителю, декантированному после контакта с навеской вещества, что исключает процесс непосредственной сорбции индикатора (D_2). Анализ позволяет определить содержание на поверхности исследуемого образца активных центров с данным значением pK_a , уравнение [192-194] (2.15):

$$g = \frac{C_{ind} * V_{ind}}{D_0} * \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \quad (2.15)$$

где C_{ind} – концентрация индикатора в растворе, V_{ind} – объем раствора индикатора, взятый для анализа, m_1 и m_2 – массы соответствующих навесок; знак “ $\pm$ ” соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 . Оптическая плотность определяется как $D = \lg(100/T)$, где T – коэффициент пропускания.

Использование большого количества индикаторов с различными значениями pK_a позволяет получить полный спектр распределения центров адсорбции.

Методика эксперимента:

1) Готовили навески образца массой $m_1 \sim 0,1$ г, помещали их в сухие пробирки емкостью 15 мл, заливали 3 мл раствора индикатора с определенным значением pK_a , перемешивали и оставляли до установления адсорбционного равновесия на 24 часа. После этого раствор центрифугировали при 3500 об/мин в течение 10 мин. Затем декантировали надосадочную жидкость в сухую пробирку, разбавляли 2 мл дистиллированной воды, выдерживали в течение 5-10 минут и измеряли значение оптической плотности (D_1) при длине волны (λ_{max}), соответствующей каждому индикатору. В этом опыте учитывается процесс адсорбции индикатора на поверхности образца и взаимодействие образца с растворителем.

2) Готовили навески образца массой $m_2 \sim 0,1$ г, помещали их в сухие пробирки емкостью 15 мл, заливали 2 мл дистиллированной воды и перемешивали. Через 24 часа раствор центрифугировали при 3500 об/мин в течение 10 мин. Затем декантировали надосадочную жидкость в сухую пробирку, добавляли 3 мл раствора соответствующего индикатора, выдерживали в течение 5-10 минут и измеряли значение оптической плотности (D_2). В этом опыте исключается процесс сорбции индикатора.

3) В пробирки емкостью 15 мл заливали 3 мл индикатора, разбавляли 2 мл дистиллированной воды, перемешивали в течение 5-10 минут и затем измеряли значение оптической плотности (D_0).

Приготовленные растворы фотометрировали в кюветах с $l=1$ см относительно растворителя на спектрофотометре СФ-2000 при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}).

2.13 Определение серебра в водных вытяжках

Для определения выхода ионов серебра навеску порошка в количестве $\approx 0,1$ г помещали в 10 мл физраствора и выдерживали в течение 1, 3, 6 и 12 ч. После чего растворы центрифугировали при 3500 об/мин в течение 5 минут. Отбор пробы для анализа производили через мембрану 0,22 мкм для удаления наночастиц размером менее 0,22 мкм. Затем определяли концентрацию ионов серебра по методике, описанной в методических указаниях [195].

2.14 Исследование антимикробных свойств

Для проведения исследований были выбраны бактериальные культуры: грамположительные *Escherichia coli* (*E.coli*) и грамотрицательные *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) и Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA), наиболее часто встречающийся мультирезистентный возбудитель внутрибольничных инфекций в медицинской практике. Этот золотистый стафилококк устойчив к антибиотикам: метициллину, диклоксациллину и оксациллину. Согласно данным

Европейского центра по контролю за инфекциями (ECDC), 170 000 *MRSA*-инфекций в год, из которых около 5 тысяч заканчиваются летально, обуславливают более 1 миллиона дополнительных койко-дней и обходятся европейской системе здравоохранения в сумму около 380 миллионов евро. Механизм резистентности *MRSA* основан на выработке им ферментов β -лактамаз, которые инактивируют пенициллины, разрушая β -лактамное кольцо.

2.14.1 Методики хранения и расконсервации бактериальной культуры

Бактериальные культуры хранились под минеральным маслом на питательной среде агар Rapid staph (Thermo). Для пересева клетки из-под масла отбирали петлей и, удалив излишек масла проведением петли по стенке пробирки, переносили на свежую питательную среду агар Rapid staph, на которой культуру хранили. Для исследований применяли третий пассаж, потому что многие микроорганизмы в первом пассаже после хранения под маслом развиваются медленнее, однако при последующих перeseвах скорость роста их восстанавливается.

2.14.2 Определение минимальной ингибирующей концентрации

Главным показателем чувствительности микроорганизмов к любому воздействию химио-терапевтических препаратов, независимо от метода определения, является величина минимальной ингибирующей концентрации - МИК (мкг/мл), т. е. минимальная концентрация препарата, задерживающая видимый рост испытуемого штамма микроорганизма в стандартном опыте. Величину МИК определяли методом серийных разведений в бульоне. Методом серийных разведений МИК определяют по минимальной концентрации антибиотика, задерживающей видимый рост микроорганизма в лунках планшета с питательной средой, содержащих убывающие концентрации препаратов (микрометод). Метод серийных разведений считается наиболее точным, хотя и относительно трудоемким, дорогим.

Минимальную ингибирующую концентрацию определяли с использованием 96-луночных планшетов (объем одной лунки 300 мкл). Для приготовления инокулюма смывали подготовленную культуру со скошенного агара 5–10 мл стерильным раствором натрия хлористого 0,9 % масс. Определяли плотность микробной взвеси при помощи денситометра DensiLaMeterII. Для этого микробную суспензию переносили в стерильные измерительные пробирки прибора и помещали в измерительное гнездо денситометра. Минимальный объем суспензии – 2 мл. Прибор автоматически рассчитывал мутность суспензии при помощи встроенной внутренней калибровки. Плотность суспензии доводили до 0,5 ед. по стандарту мутности МакФарланда, путем добавления в суспензию микробной массы или разбавления ее стерильным раствором натрия хлористого 0,9 % масс. Окончательная концентрация бактериальных клеток составляла 1×10^5 КОЕ/мл. Суспензию использовали не более 30 минут после разведения для сохранения жизнеспособности клеток. Культуры микроорганизмов в концентрации 10^5 КОЕ/мл помещали в жидкую питательную среду, содержащую НС в концентрации 0,1–10 мг/мл. За минимальную ингибирующую концентрацию принимали количество агента, приводящее к остановке роста микроорганизмов.

2.14.3 Адсорбция бактерий

Адсорбцию бактерий НС исследовали в статических условиях. В качестве среды для подготовки бактериальной суспензии использовали 0,9 масс. % раствор NaCl (физиологический раствор). Концентрация бактерий в физиологическом растворе составила 1×10^5 КОЕ/мл. Образцы массой $0,100 \pm 0,001$ г вносили в 0,010 л суспензии бактерий. Смесь перемешивали при 200 об/мин и 25 °С в течение 10–60 мин. Для отделения не адсорбировавшихся бактерий в суспензию вносили 3 мл плотного раствора сахарозы (60 масс.%). Полученную смесь центрифугировали в течение 10 мин со скоростью 3500 об/мин. После этого 100 мкл надосадочной жидкости высевали на чашки Петри с плотной питательной средой агар Мюллера-Хинтона (НИЦФ, Россия). Чашки Петри инкубировали в течение 18 ± 3 ч при 37 ± 1 °С. Количество бактерий, адсорбированных образцами

(A , КОЕ/мл⁻¹) рассчитывали по разнице между количеством бактерий в суспензии до (C_1) и после (C_2) адсорбции по уравнению (2.16):

$$A = \frac{(C_1 - C_2)}{m} \quad (2.16)$$

где m – масса наноструктур.

В данном исследовании делается допущение, что любое снижение концентрации бактерий вызвано только адсорбцией бактерий наноструктурами.

2.15 Обработка результатов

Все эксперименты повторяли не менее 5 раз, математическую обработку результатов анализа проводили по схеме, приведённой в [196] по формулам (2.17) и (2.18):

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.17)$$

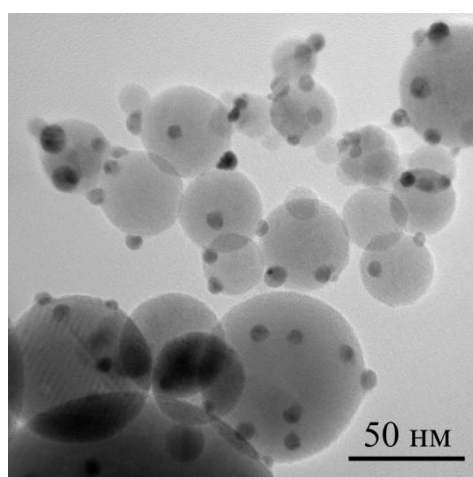
$$X = \bar{x} \pm \frac{S_r}{\sqrt{n}} t_p \quad (2.18)$$

где X – определяемая величина, $\bar{x}$ – среднее значение определяемой величины в серии опытов; S_r – стандартное отклонение, n – число опытов; t_p – коэффициент Стьюдента (для $n=5$ и доверительной вероятности $P=0,95$ $t_p=2,57$).

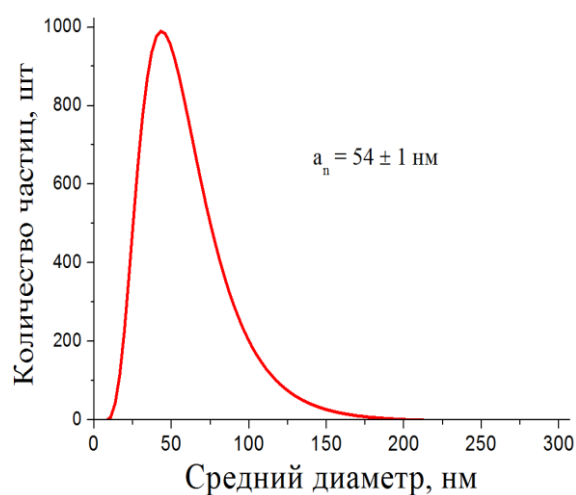
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУР Al/Ag И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ОКСИД АЛЮМИНИЯ-СЕРЕБРО

3.1 Особенности структуры и физико-химические свойства НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и Al/Ag, полученных методом ЭВП

По данным просвечивающей электронной микроскопии, при электрическом взрыве скрутки Al и Ag проволок в смеси газов аргона (80%) и кислорода (20%) происходит формирование сферических НЧ Al_2O_3 со средневероятностным размером 54 ± 1 нм, декорированных наночастицами Ag размером менее 20 нм (рисунок 3.1). Такая структура частиц может быть обусловлена разницей теплофизических свойств оксида алюминия и серебра: температура плавления серебра ниже температуры плавления оксида алюминия, что при остывании и кристаллизации продуктов ЭВП приводит к вытеснению серебра на поверхность наночастиц Al_2O_3 .



а



б

Рисунок 3.1 – ПЭМ изображение (а) и распределение по размерам (б) НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Фазовый состав НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ представлен фазами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и серебра со стандартным параметром решетки, $a=4,086 \text{ \AA}$ (рисунок 3.2).

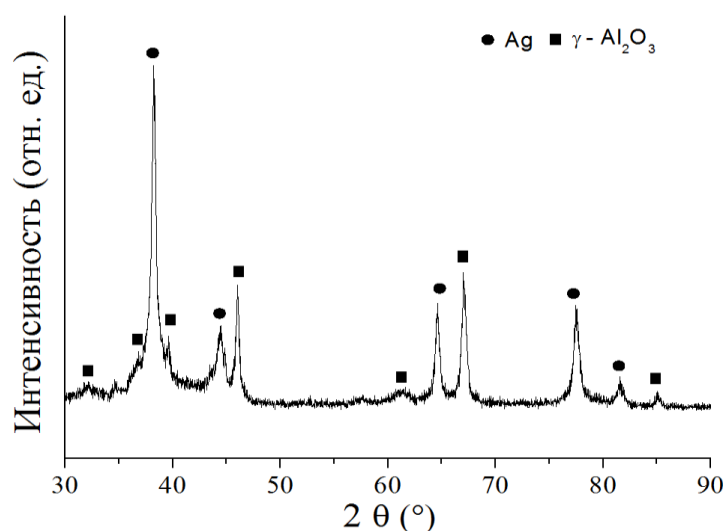


Рисунок 3.2 – Дифрактограмма композита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Величина удельной поверхности наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ составила $17 \text{ м}^2/\text{г}$, что свидетельствует об отсутствии развитой пористой системы в образце.

При взрыве скрутки из двух проволок в атмосфере аргона образуются сферические биметаллические наночастицы, содержащие Al и Ag (рисунок 3.3). По данным ПЭМ-ЭДС анализа весовое соотношение металлов в наночастицах соответствует соотношению металлов во взрываемых проволочках.

НЧ Al/Ag характеризуются нормально-логарифмическим распределением частиц по размерам, средневероятностный размер составил $98 \pm 1 \text{ нм}$ (рисунок 3.4 а).

По данным рентгенофазового анализа на дифрактограмме НЧ Al/Ag присутствуют пики, характерные для алюминия (рисунок 3.4 б). Параметры кристаллической решетки стандартные для алюминия и составляют $4,049 \text{ Å}$. Отсутствие пиков Ag на дифрактограмме обусловлено его распределением в НЧ в виде рентгеноаморфных кластеров, называемых зонами Гинье-Престона [197-199]. Это явление связано со структурно-фазовым состоянием, при котором в алюминиевой матрице формируются выделения серебра в виде рентгеноаморфных кластеров с кристаллической решеткой, когерентной матрице [199] и характеризуется чрезвычайно малым размером кластеров Ag [201-205].

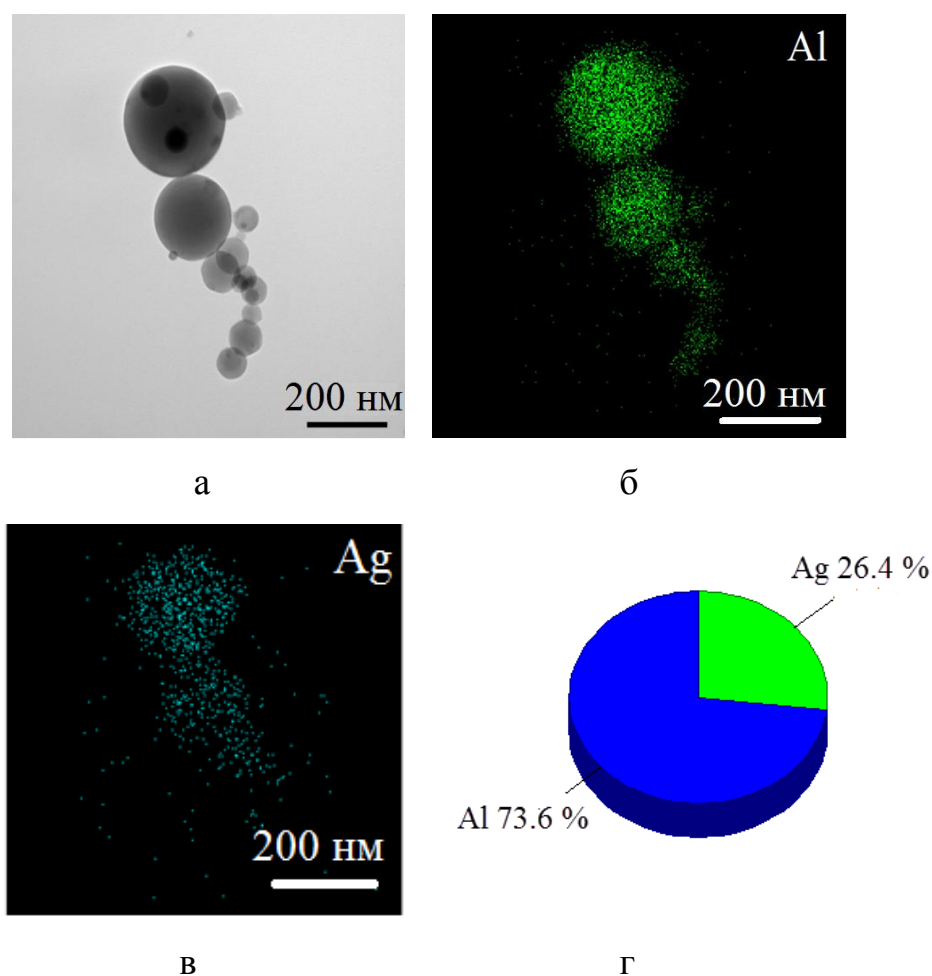


Рисунок 3.3 – ПЭМ изображение (а), элементный анализ в режиме картирования (б, в) и весовое распределение элементов (г) наночастиц Al/Ag, полученных в атмосфере аргона

Следует отметить, что наночастицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ значительно меньше по размеру, чем биметаллические наночастицы Al/Ag. Это связано с тем, что формирование оксида алюминия при ЭВП, имеющего высокую температуру плавления, препятствует коагуляции первичных частиц при охлаждении продуктов взрыва [206].

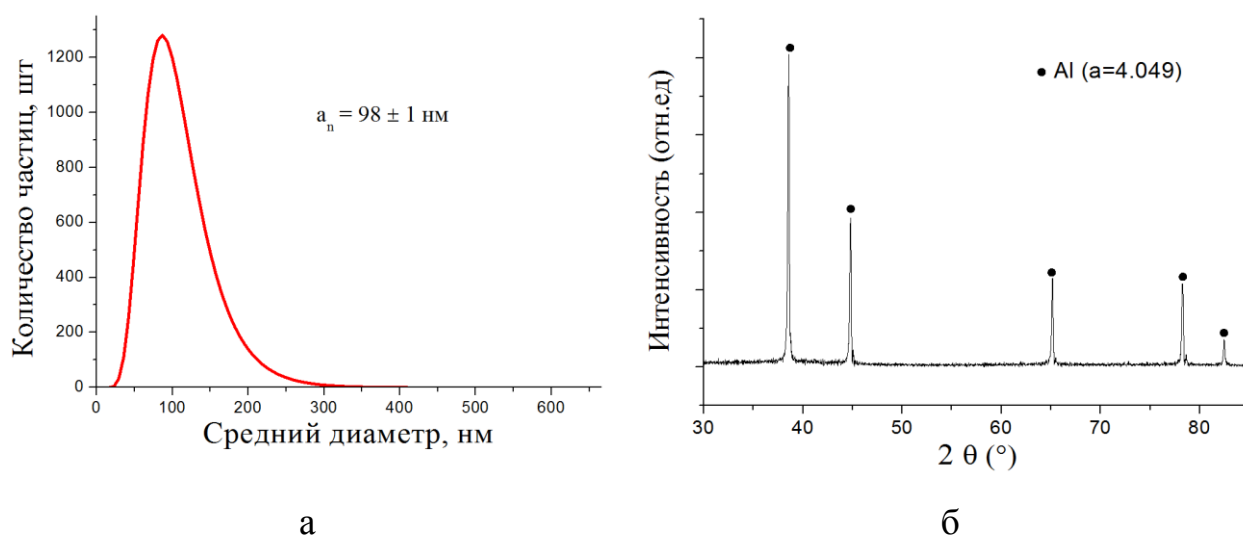


Рисунок 3.4 – Распределение по размеру (а) и дифрактограмма (б) биметаллических наночастиц Al/Ag

Следует отметить, что наночастицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ значительно меньше по размеру, чем биметаллические наночастицы Al/Ag. Это связано с тем, что формирование оксида алюминия при ЭВП, имеющего высокую температуру плавления, препятствует коагуляции первичных частиц при охлаждении продуктов взрыва [206].

Таким образом, наличие окислительной атмосферы ($\text{Ar}+20 \text{ об. } \% \text{ O}_2$) в условиях совместного электрического взрыва двух проволок Al и Ag приводит к формированию НЧ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. В инертной атмосфере (Ar) формируются биметаллические НЧ Al/Ag, которые могут выступать прекурсорами для получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$.

3.2 Окисление водой НЧ Al/Ag при 60 °С

Зависимость степени превращения α наночастиц Al/Ag в воде (в избытке реагента) при постоянной температуре 60 °С от времени приведена на рисунке 3.5. Для сравнения на рисунке 3.5 приведена зависимость степени превращения электровзрывных наночастиц Al от времени при окислении водой в тех же условиях. Степень превращения на каждой стадии рассчитывали по изменению объема выделившегося водорода в процессе реакции (2.3).

Интегральные кривые газовыделения, имеют S-образную форму, характерную для топохимических процессов. При этом в процессе окисления как Al (рисунок 3.5), так и биметаллических наночастиц Al/Ag можно выделить 3 стадии – индукционный период, ускорение реакции и замедление реакции.

Окисление биметаллических наночастиц Al/Ag характеризуется меньшим временем индукционного периода, по сравнению с алюминием, приблизительно на 5 минут. Длительность индукционного периода связана со скоростью гидратации и проницаемостью оксидной пленки. По даны ПЭМ изображения (рисунок 3.6) на поверхности как наночастиц Al/Ag, так и на Al присутствует оксидная пленка одинаковой толщины, которая составляет 4-6 нм. При этом содержание активного алюминия в биметаллических НЧ Al/Ag и НЧ Al приблизительно одинаковое и составляет 86-88 % и 90-92 %, соответственно. Известно, что при увеличении дисперсности частиц увеличивается их реакционная способность [207], однако дисперсность биметаллических наночастиц Al/Ag и Al приблизительно одинаковые.

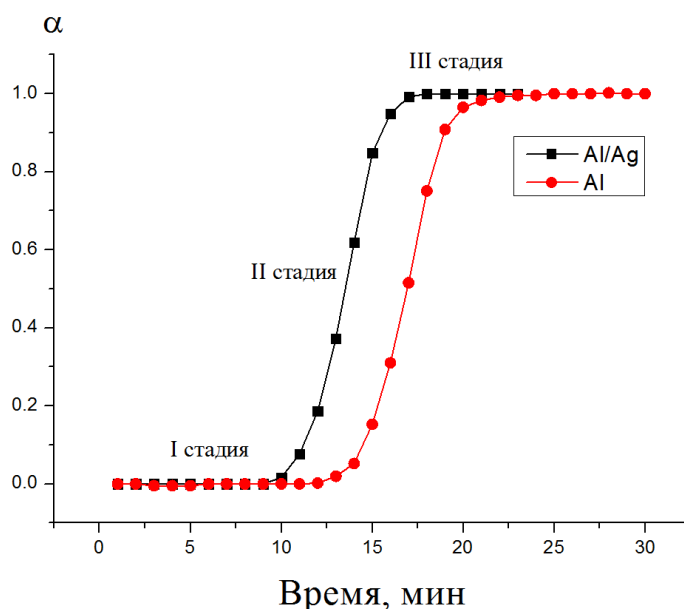


Рисунок 3.5 – Кинетические кривые окисления наночастиц Al и Al/Ag в воде при 60 °С, построенные по данным газовыделения

Сокращение индукционного периода при окислении наночастиц Al/Ag может быть обусловлено такими факторами как: большая дефектность оксидной

пленки, меньший размер кристаллитов (56 нм) по сравнению с Al (78 нм), а так же влияние Ag в составе наночастиц на скорость гидратации оксидной пленки.

На стадии индукционного периода происходит гидратация оксидной пленки НЧ Al/Ag и диффузия воды через оксидную пленку (рисунок 3.6), как и при окислении НЧ Al. В ходе индукционного периода на поверхности биметаллических наночастиц наблюдается формирование нанолистовых структур размером 5-30 нм (рисунок 3.7 а). По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.7 б) в продуктах I стадии реакции Al/Ag с водой присутствует алюминий со стандартным параметром решетки 4,049 Å.

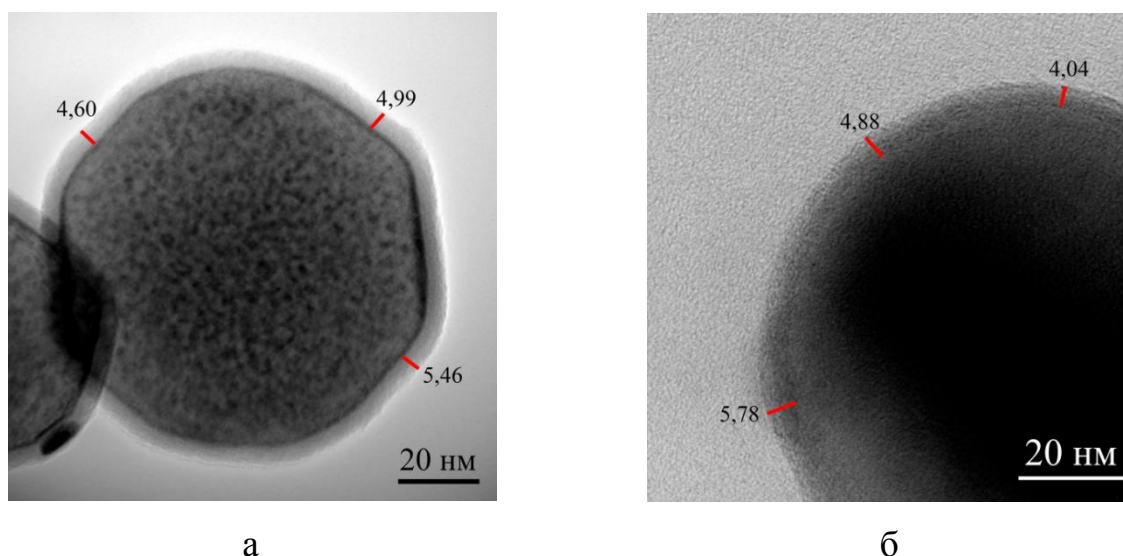
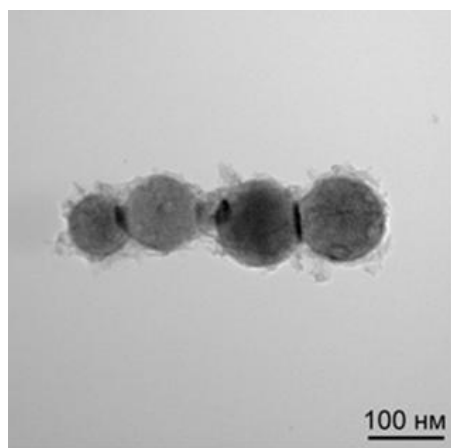
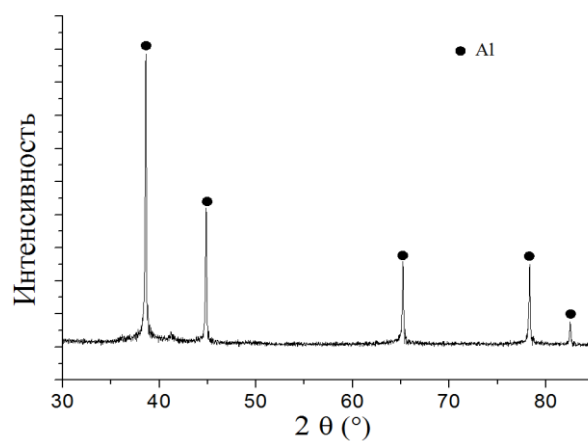


Рисунок 3.6 – ПЭМ изображение биметаллических наночастиц Al/Ag (а) и наночастиц Al(б)

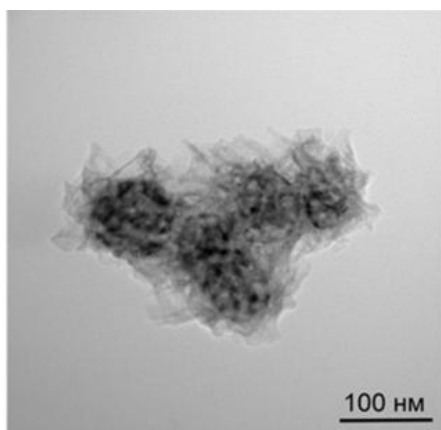
На II стадии наблюдается интенсивное окисление биметаллических наночастиц, сопровождающееся активным выделением водорода (рисунок 3.5). Происходит растворение алюминиевого ядра и кристаллизация бемита в виде листовых наноструктур на поверхности реагирующих частиц (рисунок 3.7 в).



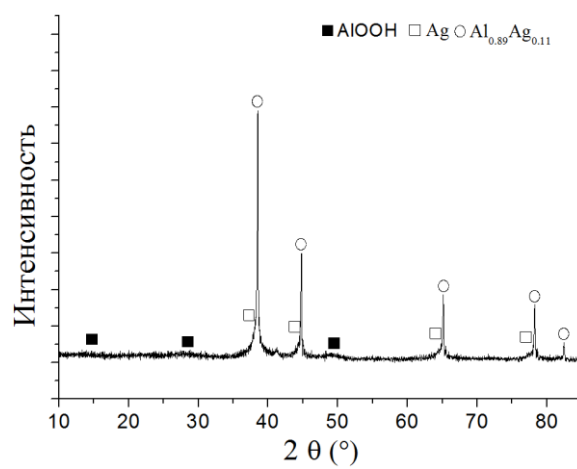
а



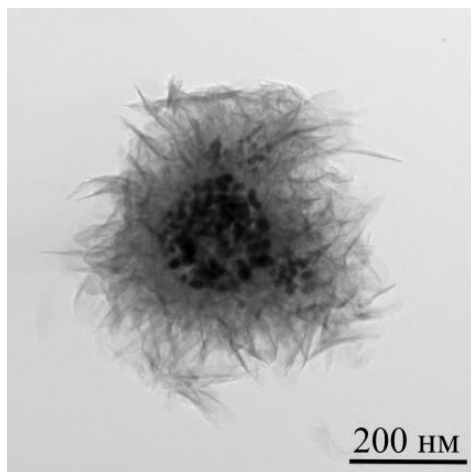
б



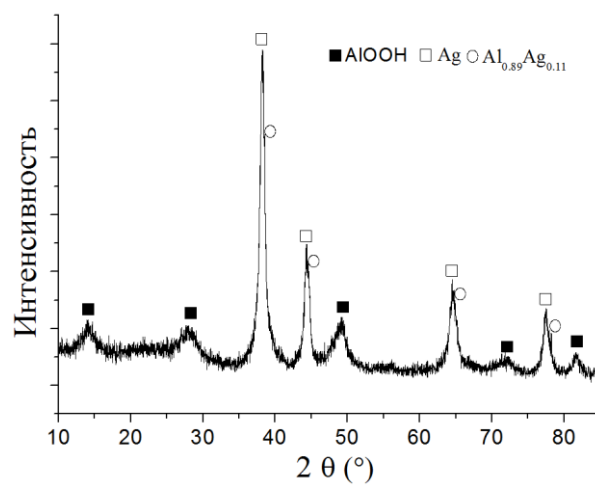
в



г



д



е

Рисунок 3.7 – ПЭМ-изображения (а, в, д) и рентгенограммы (б, г, е) промежуточных продуктов окисления биметаллических наночастиц Al/Ag в воде при 60°C: а, б – на I стадии; в, г – на II стадии; д, е – на III стадии

При этом на ПЭМ-изображении реагирующих частиц (рисунок 3.7 в) наблюдаются контрастные включения размером 5-10 нм. На дифрактограмме образца (рисунок 3.7 г) наблюдается появление уширенных пиков, характерных для бемита (AlOOH).

Основные пики соответствуют твердому раствору на основе алюминия состава $\text{Al}_{0.89}\text{Ag}_{0.11}$ с параметрами решетки 4,052 Å и незначительные пики характерные для Ag. Формирование твердого раствора может быть обусловлено тем, что по мере растворения алюминиевого ядра серебро из-за близких параметров решетки встраивается в решетку алюминия, образуя твердый раствор. Для определения константы скорости реакции, кинетические кривые обрабатывали с помощью уравнения Колмогорова-Ерофеева [207]:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3.2)$$

где α – степень превращения; k – константа скорости; t – время; n – кинетический параметр.

Данное уравнение основывается на допущении, что вероятность реакции для всех частиц одинакова. В логарифмической форме данное уравнение имеет вид:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln t + \ln k \quad (3.3)$$

Графическая зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$ представляет собой прямую линию. Угол наклона прямой дает коэффициент n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат равен $\ln k$. На рисунке 3.8 приведены зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$ для биметаллических наночастиц Al/Ag и Al для прямолинейных участков.

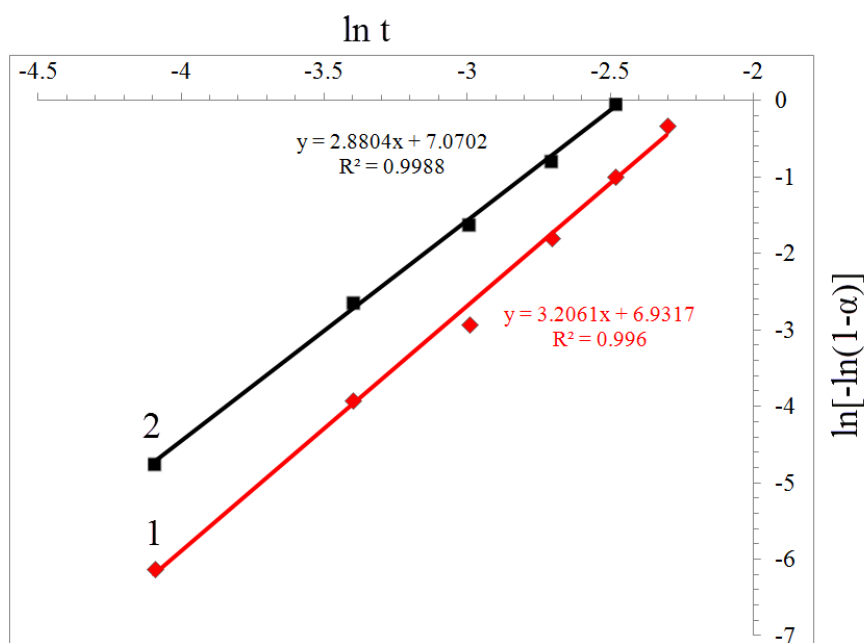


Рисунок 3.8 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$ для: 1 – Al; 2 – Al/Ag

Экспериментальные данные (рисунок 3.8) удовлетворительно описываются линейной функцией. По полученным данным определяли k и n . Для Al $n = 3.2061$ и $k = 8.68 \text{ ч}^{-1}$, а для Al/Ag $n = 2.8804$ и $k = 11.64 \text{ ч}^{-1}$. Так как параметр n в обоих случаях больше 1, то реакция протекает в кинетической области. Для расчета константы скорости реакции использовалось уравнение Саковича [208], которое связывает константу скорости с константой уравнения Ерофеева-Колмогорова:

$$K = n * k^{1/n} \quad (3.4)$$

По полученным данным было показано, что кажущаяся константа скорости реакции для Al составляет $6,29 \text{ ч}^{-1}$, а для наночастиц Al/Ag составляет $6,11 \text{ ч}^{-1}$. Таким образом, наличие серебра в составе наночастиц не приводит к увеличению скорости реакции окисления наночастиц. Однако наличие Ag приводит к сокращению индукционного периода, что обусловлено эффектом гальванической коррозии, при котором Al выступает анодом по отношению к Ag.

На III стадии наблюдается замедление процессов окисления и формирование конечных продуктов, сопровождающееся кристаллизацией AlOOH и ростом наночастиц. Продукты реакции представляют собой агломераты в виде

цветка (далее цветы AlOOH/Ag) размером до 1,5 мкм, состоящие из наноллистов мелкокристаллического бемита толщиной 2-5 нм и шириной 15-300 нм, в центре которых сосредоточены частицы со средним размером 17 ± 1 нм (рисунок 3.9 кривая 1), состоящие из серебра и твердого раствора состава $\text{Al}_{0.95}\text{Ag}_{0.05}$ с параметром решетки 4,051 Å (рисунок 3.7 е). Толщина наноллистов бемита, определенная по ПЭМ изображениям соответствует толщине наноллистов бемита, полученных при окислении наночастиц Al в аналогичных условиях, определенной методом малоуглового рентгеновского рассеяния [209].

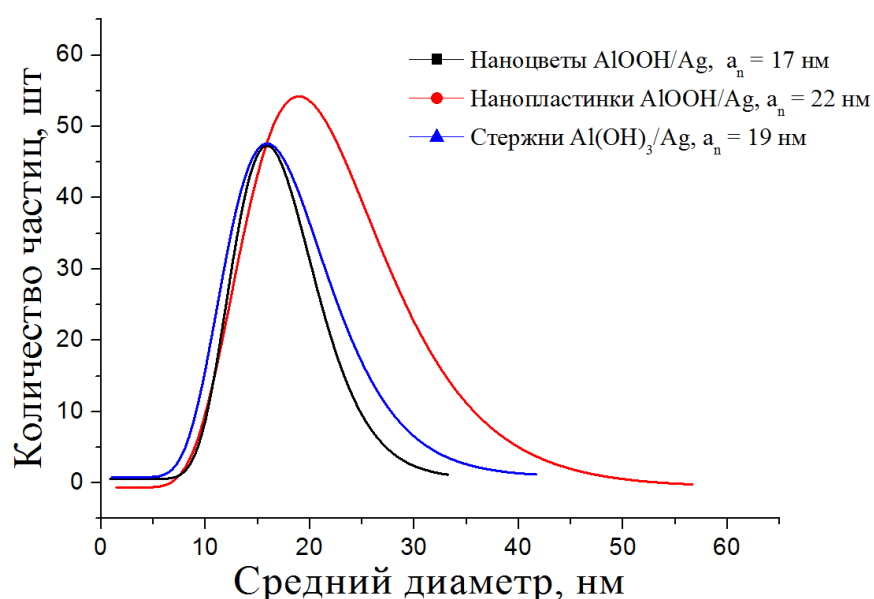
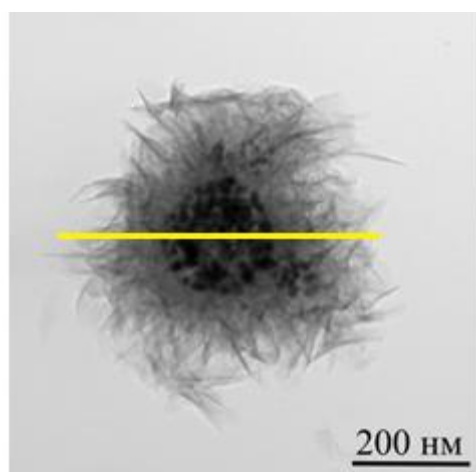
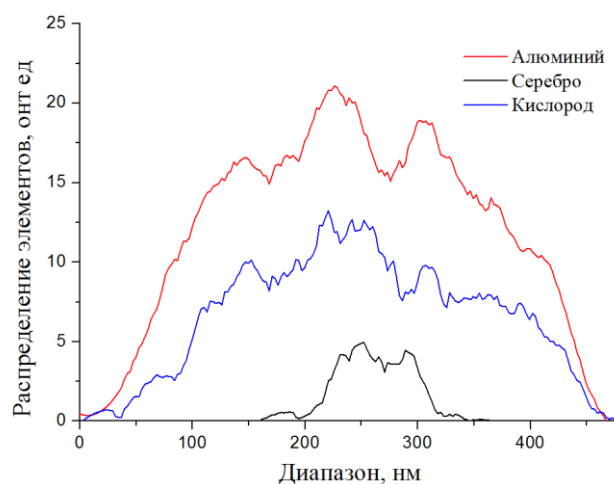


Рисунок 3.9 – Распределение наночастиц серебра в исходных структурах

Ранее было показано, что при окислении водой электровзрывного нанопорошка Al формируются агломераты наноллистовых структур бемита AlOOH с полостью внутри агломерата, сопоставимой с размером исходных наночастиц [210]. В случае окисления биметаллических наночастиц Al/Ag после растворения алюминия наночастицы серебра преимущественно остаются в полости внутри агломерата (рисунок 3.10).



а



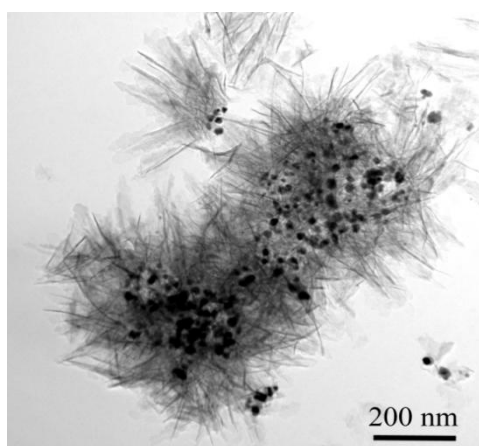
б

Рисунок 3.10 – ПЭМ изображение (а) и элементный анализ в режиме картирования по линии (б) наночастиц AlOOH/Ag

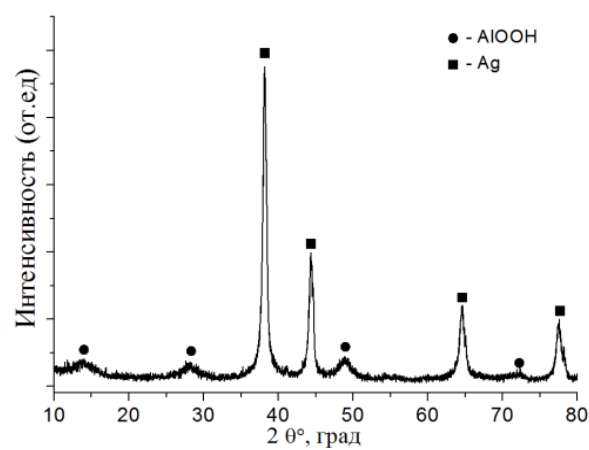
3.3 Окисление НЧ Al/Ag в гидротермальных условиях

Как известно, при окислении как нано-, так и микрочастиц алюминия в гидротермальных условиях наблюдается формирование пластинчатых НС бемита [207, 211-213]. При этом время превращения частиц алюминия в пластинчатые структуры напрямую зависит от температуры и времени выдержки. Ранее было показано [214, 215], что при окислении электровзрывных наночастиц Al и Al/AlN при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ полное превращение первичных листовых структур бемита в пластинчатые наблюдается через 6 часов.

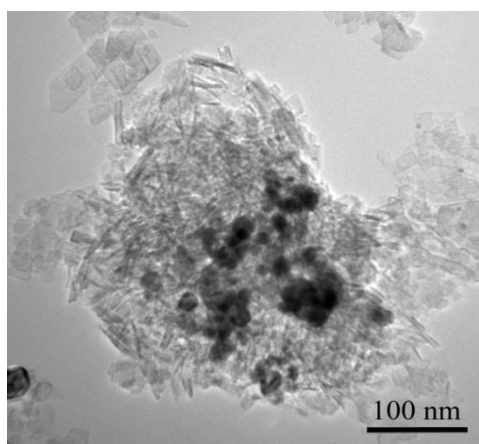
При окислении биметаллических наночастиц Al/Ag в гидротермальных условиях при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ через 1 ч происходит формирование агломератов нанолитовых структур (рисунок 3.11 а), центре которых стабилизируются наночастицы серебра со средневероятностным размером $22\pm 1\text{ нм}$ (рисунок 3.9 кривая 2). Морфология образца схожа с морфологией НС, полученных в воде при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. По данным рентгенофазового анализа, пики соответствуют мелкокристаллическому бемиту и серебру (рисунок 3.11 б).



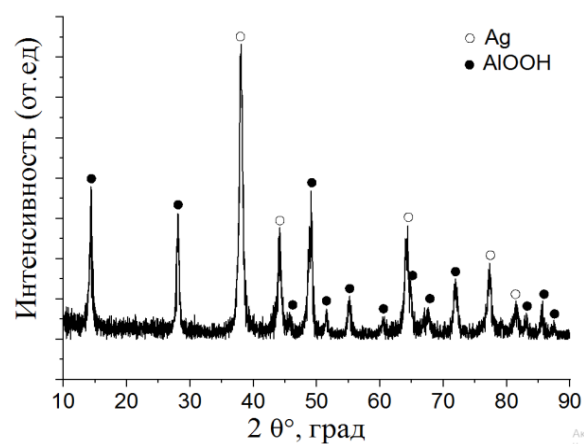
а



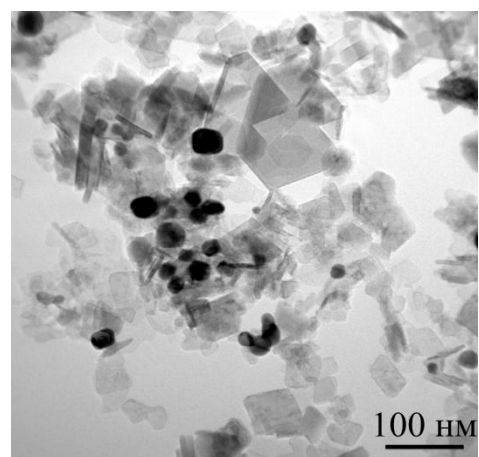
б



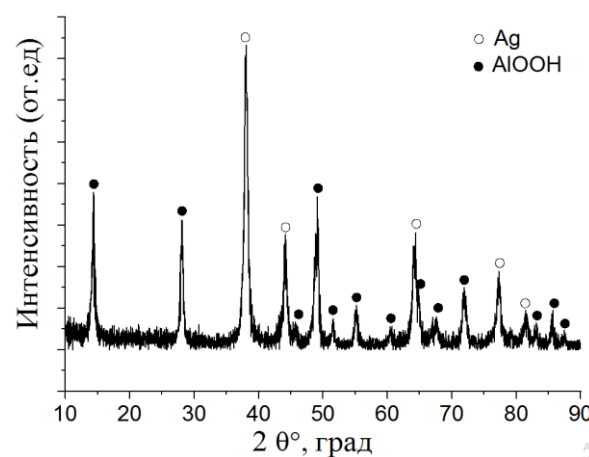
в



г



д



е

Рисунок 3.11 – ПЭМ изображения (а, в, д) и дифрактограммы (б, г, е) продуктов окисления наночастиц Al/Ag в гидротермальных условиях при 200 °С в течение 1 ч (а, б); в течении 3 ч (в, г); в течение 6 ч (д, е).

В отличие от наночастиц AlOOH/Ag , полученных при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, в гидротермальных условиях твердый раствор не образуется, что обусловлено более жесткими условиями реакции, приводящими к полному разложению твердого раствора. При увеличении времени реакции до 3 ч происходит трансформация наночастиц AlOOH в пластинки (рисунок 3.11 в). На дифрактограммах образцов присутствуют пики серебра со стандартными параметрами решетки $4.086\text{ \AA}$ и узкие пики, характерные для хорошо окристаллизованного бемита (рисунок 3.11 г, е). Через 6 ч в условиях ГТО происходит рост нанопластинок AlOOH до $100\text{--}150\text{ нм}$ и укрупнение наночастиц серебра до среднего размера $22\pm 1\text{ нм}$ (рисунок 3.11 д).

3.4 Окисление НЧ Al/Ag во влажном воздухе воды

Окисление наночастиц Al/Ag во влажном воздухе характеризуется низкой скоростью реакции за счет недостатка и медленного подвода реагента. Расчет степени превращения производили по изменению массы образца в процессе окисления. Для расчета использовали формулу:

$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \quad (3.5)$$

где m_1 – масса в момент времени t ; m_0 – исходная масса; m_2 – конечная масса.

При сравнении кинетики окисления электровзрывного нанопорошка Al и биметаллических наночастиц Al/Ag по изменению массы установлено, что степень превращения наночастиц Al за 140 часов составляет 83 %, в то время как для наночастиц Al/Ag степень превращения составляет 98 % (рисунок 3.12). Наличие серебра при окислении наночастиц в условиях ограниченной диффузии в парах воды способствует более глубокому превращению биметаллических наночастиц Al/Ag по сравнению с наночастицами Al , вероятно, обусловленное гальванической коррозией на границе Al-Ag .

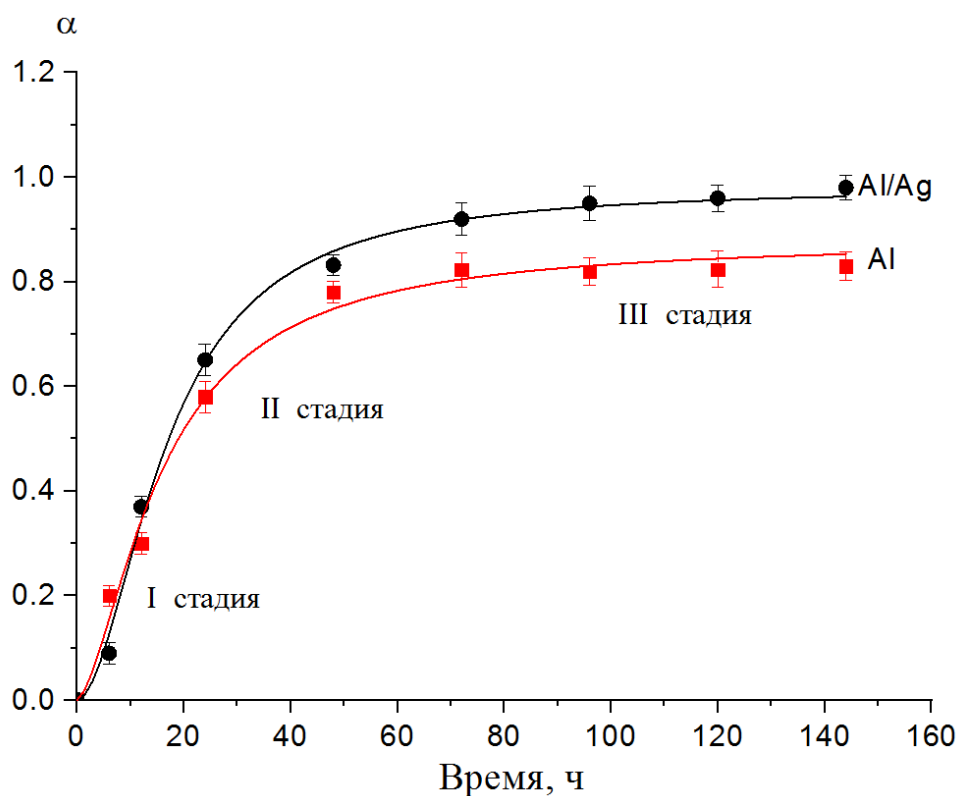


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые окисления биметаллических наночастиц Al/Ag и наночастиц Al, построенные по данным изменения массы образцов

Для количественной оценки скорости реакции результаты были обработаны с помощью уравнений (3.2) и (3.3). На рисунке 3.13 приведены кинетические линейные зависимости окисления НЧ Al и биметаллических НЧ Al/Ag во влажном воздухе в координатах Колмогорова-Ерофеева. Из полученных данных определяли k и n . При окислении НЧ Al/Ag коэффициент $n = 0,8893$ и $k = 0,0554 \text{ ч}^{-1}$, а при окислении Al коэффициент $n = 0,8805$ и $k = 0,0455 \text{ ч}^{-1}$. Для расчета кажущейся константы скорости использовали уравнение (3.4). Полученные данные показали, что кажущаяся константа скорости при окислении Al составляет $0,026 \text{ ч}^{-1}$, для Al/Ag – $0,034 \text{ ч}^{-1}$. Близкие скорости реакции говорят о том, что основным фактором, влияющим на скорость окисления является внешнедиффузионные процессы – недостаток реагента. Таким образом, лимитирующей стадией при окислении во влажном воздухе является диффузия реагента. При этом гальваническая коррозия на

границе Al – Ag не оказывает влияние на скорость окисления, ввиду недостатка реагента. Однако она способствует более полному окислению биметаллических наночастиц.

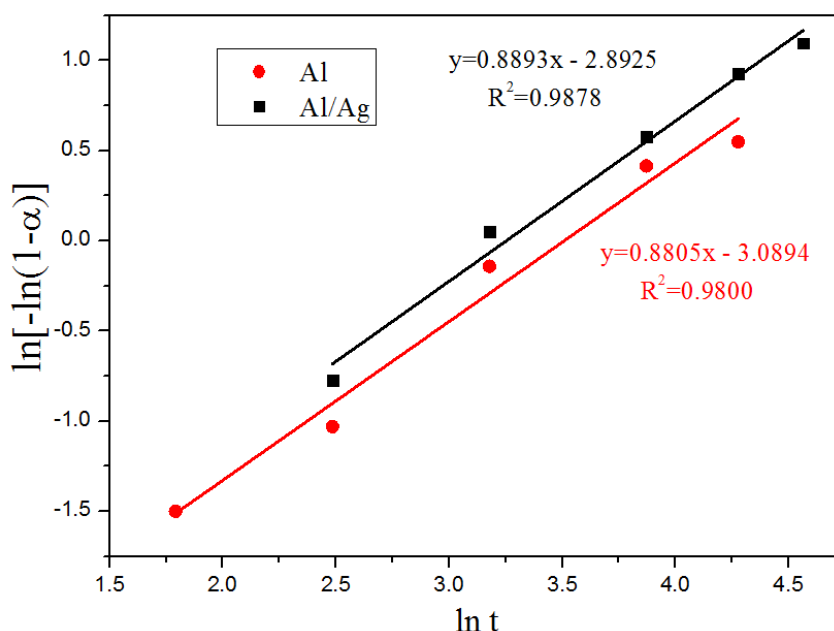
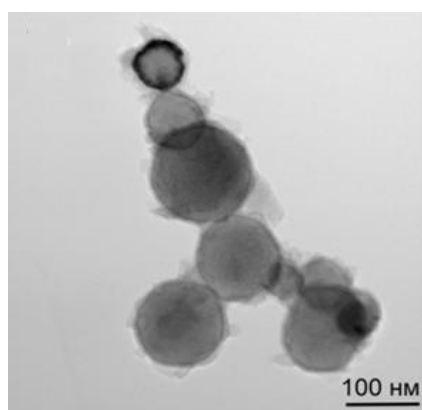
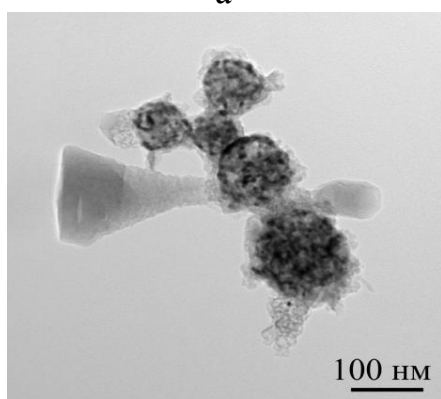


Рисунок 3.13 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $\ln t$

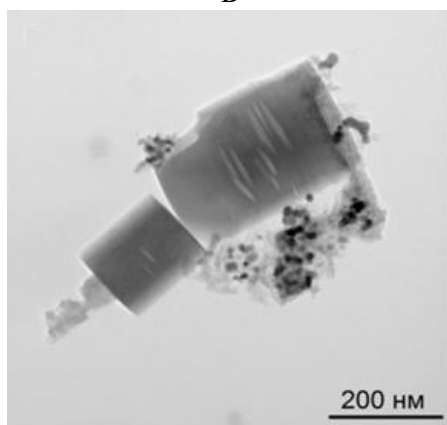
Для исследования особенностей формирования НС при окислении наночастиц Al/Ag во влажном воздухе были отобраны и исследованы промежуточные продукты реакции через 12, 24 и 72 ч от начала окисления (рисунок 3.12). После 12 ч окисления продукты реакции представляют собой частицы сферической формы, на поверхности которых наблюдается появление наночастиц гидроксида алюминия (рисунок 3.14 а). На дифрактограммах присутствуют пики, характерные для серебра со стандартными параметрами решетки 4.086 Å и появляется фаза байерита (рисунок 3.14 б). Также наблюдается формирование твердого раствора на основе алюминия состава $\text{Al}_{0.84}\text{Ag}_{0.16}$ с параметрами решетки 4,055 Å. В связи с тем, что параметры решетки алюминия и серебра близки, в процессе окисления серебро встраивается в решетку алюминия, что приводит к формированию твердого раствора на основе алюминия.



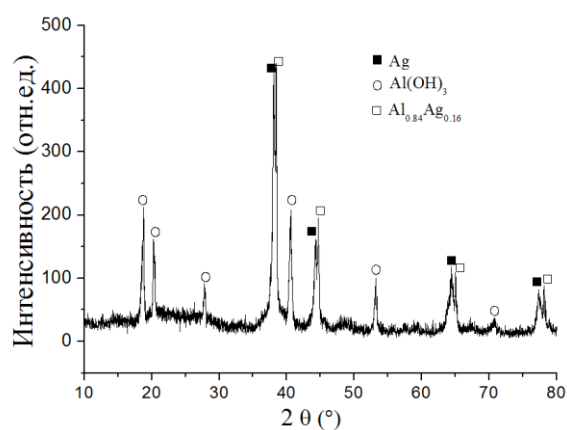
а



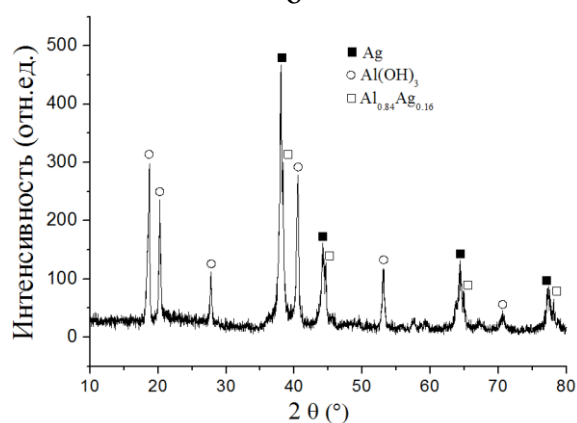
в



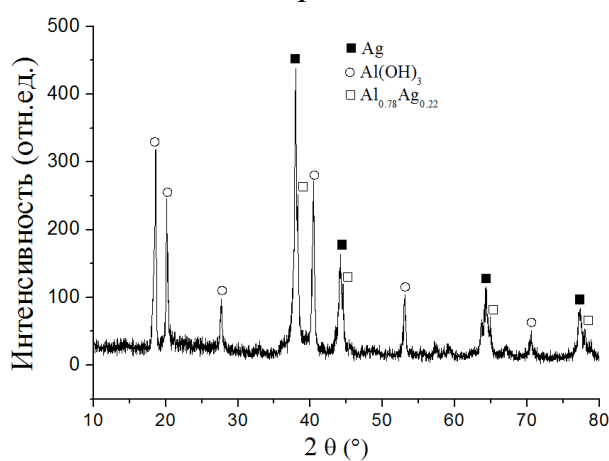
д



б



г



е

Рисунок 3.14 – ПЭМ изображения (а, в, д) и дифрактограммы (б, г, е) продуктов окисления наночастиц Al/Ag во влажном воздухе в течение 12 ч (а, б); в течение 24 ч (в, г); в течение 72 ч (д, е).

С увеличением времени реакции до 24 часов, по мере окисления алюминия, находящегося в составе твердого раствора $\text{Al}_{0.84}\text{Ag}_{0.16}$, на поверхности первичных наночастиц формируются стержневидные частицы байерита. Уменьшение

алюминия в составе твердого раствора при окислении приводит к выделению частиц серебра в границах реагирующих частиц (рисунок 3.14 в).

По данным РФА в продуктах реакции наблюдается увеличение интенсивности пиков байерита, также сохраняются пики серебра и твердого раствора на основе алюминия состава $\text{Al}_{0.84}\text{Ag}_{0.16}$ (рисунок 3.14 г). При этом наблюдается уменьшение интенсивности пиков, характерных для твердого раствора, что свидетельствует о дальнейшем окислении алюминия в твердом растворе.

После 72 часов реакции происходит формирование стержневидных НС байерита (стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$) размером до 800 нм (рисунок 3.14 д) и сферических наночастиц серебра со средним размером 19 ± 1 нм (рисунок 3.9 кривая 3). Наночастицы серебра стабилизированы фазой байерита и преимущественно сосредоточены в агломератах, размер которых сравним с размером исходных наночастиц Al/Ag .

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 3.14 е) во влажном воздухе образуются частицы байерита $\text{Al}(\text{OH})_3$, частицы серебра со стандартным параметром решетки $4,086 \text{ \AA}$ и твердого раствора на основе алюминия состава $\text{Al}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}$ с параметрами решетки $4,057 \text{ \AA}$. Недостаток реагента (воды) приводит к протеканию реакции во внешнедиффузионном режиме по топохимическому механизму. Растворение алюминия из твердого раствора в процессе реакции приводит к формированию твердого раствора с бóльшим содержанием серебра. Пиков чистого алюминия также не наблюдается.

Таким образом, условия окисления оказывают решающее влияние на морфологию наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. В условиях ЭВП в кислородсодержащем рабочем газе образуются сферические частицы Al_2O_3 , декорированные наночастицами серебра. При окислении водой электровзрывных наночастиц Al/Ag могут быть реализованы различные пути формирования НС: окисление в избытке реагента при 60°C приводит к формированию наноцветов AlOOH/Ag ; окисление в ГТО – нанопластин AlOOH/Ag , а при окислении в недостатке

реагента (отн. вл. 80 %) при 60 °С формируются стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ (рисунок 3.15).

Наличие серебра в составе биметаллических наночастиц Al/Ag не приводит к увеличению скорости реакции при окислении НЧ в избытке воды. Однако наблюдается сокращение индукционного периода. При недостатке воды увеличение скорости реакции также не наблюдается, при этом увеличивается степень превращения НЧ.

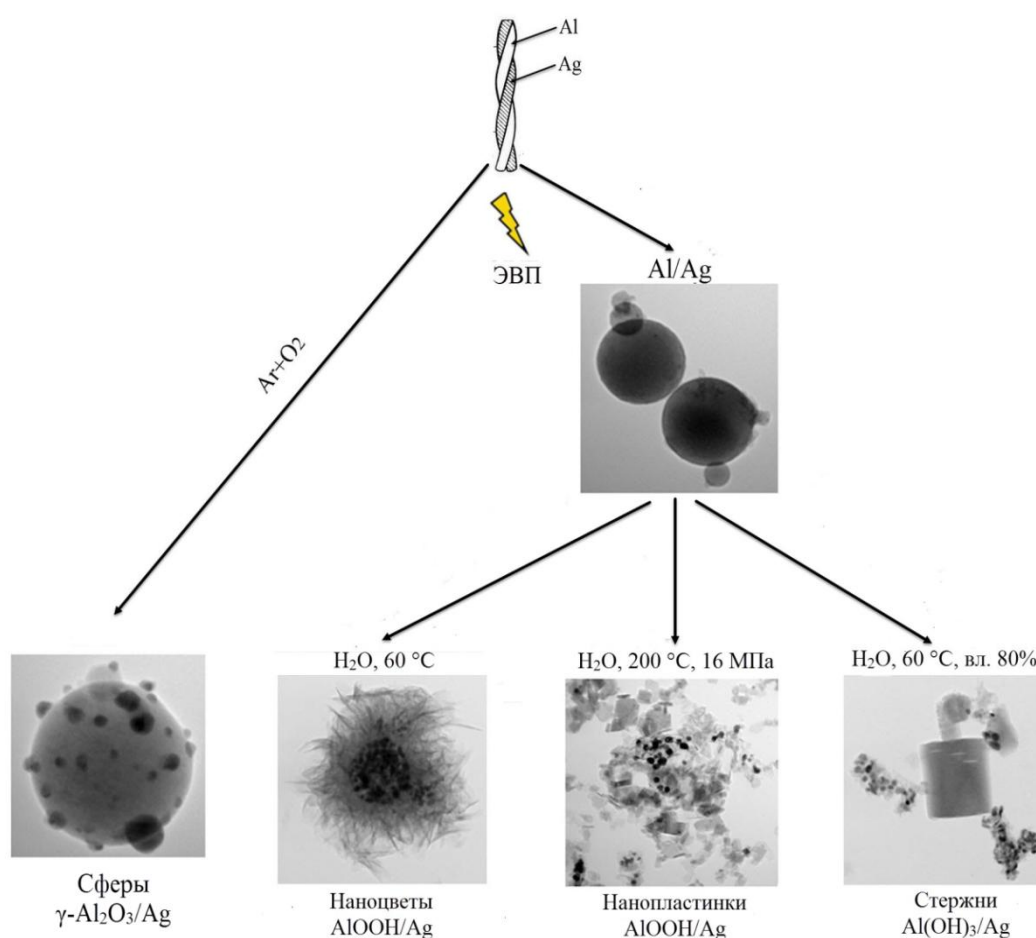


Рисунок 3.15 – Схема получения наноструктур

На рисунке 3.15 представлена схема получения НС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с морфологией сфер, наноцветов, нанопластинок и стержней, согласно которой в качестве прекурсора использовали порошок Al/Ag , полученный совместным электрическим взрывом Al и Ag проволок.

3.5 Физико-химические свойства НС

3.5.1 Текстульные характеристики НС

Изотерма адсорбции-десорбции азота для наночетов AlOOH/Ag относится к IV типу (IUPAC), на кривых наблюдается отчетливый гистерезис в области капиллярной конденсации, что свидетельствует о мезопористой структуре образца (рисунок 3.16 а). Для наночетов AlOOH/Ag характерно узкое распределение пор по размерам с максимумом при 4 нм (рисунок 3.16 б). Величина удельной поверхности образца составляет $250 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,665 \text{ см}^3/\text{г}$.

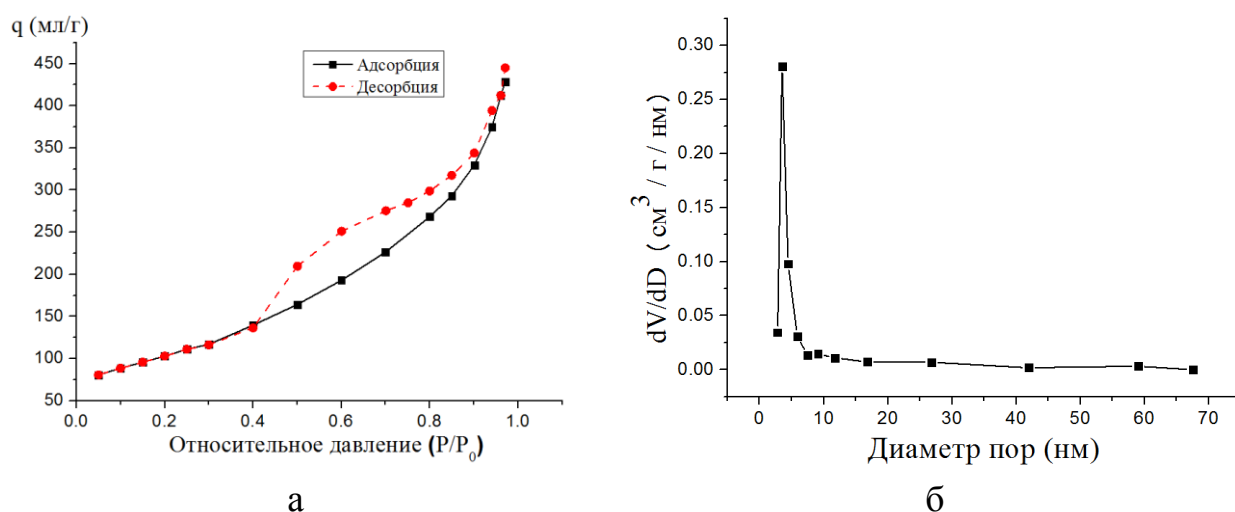


Рисунок 3.16 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для наночетов AlOOH/Ag

Изотермы адсорбции-десорбции азота для нанопластинок AlOOH/Ag также относятся к IV типу, наблюдается слабый гистерезис в области капиллярной конденсации (рисунок 3.17 а). Величина удельной поверхности составила $100 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,235 \text{ см}^3/\text{г}$. Образец характеризуется широким распределением мезопор по размерам с максимумом при 5 нм (рисунок 3.17 б).

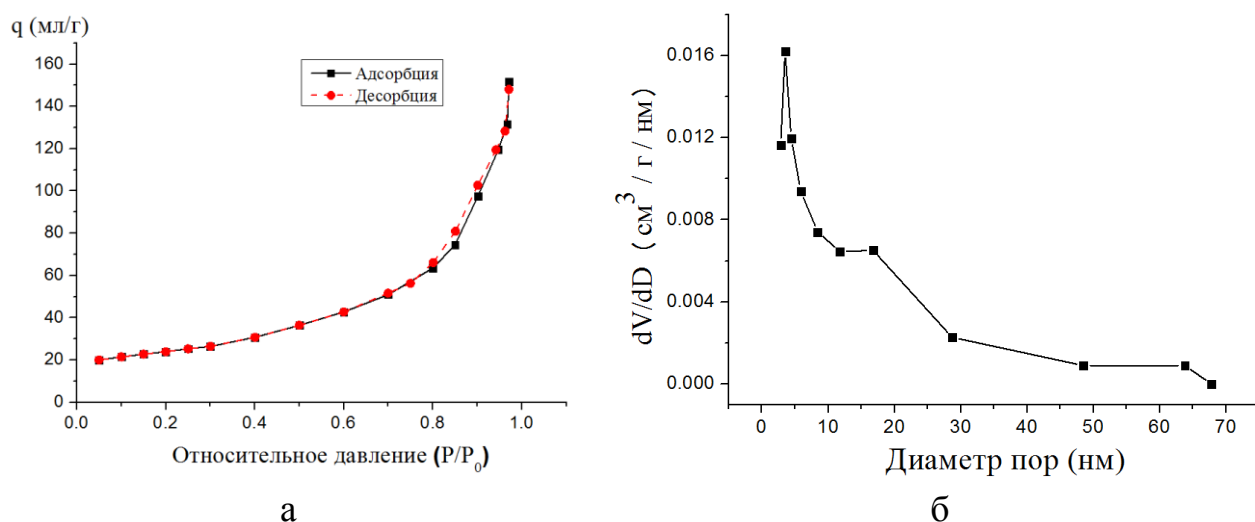


Рисунок 3.17 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для нанопластинок AlOOH/Ag

Изотерма адсорбции-десорбции азота для стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ относится к IV типу и имеет узкий гистерезис в области капиллярной конденсации (рисунок 3.18 а). Для данного образца характерно широкое распределение пор по размерам по сравнению с нанопластинками с максимумом при 5 нм (рисунок 3.18 б). Величина удельной поверхности составила $80 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,115 \text{ см}^3/\text{г}$.

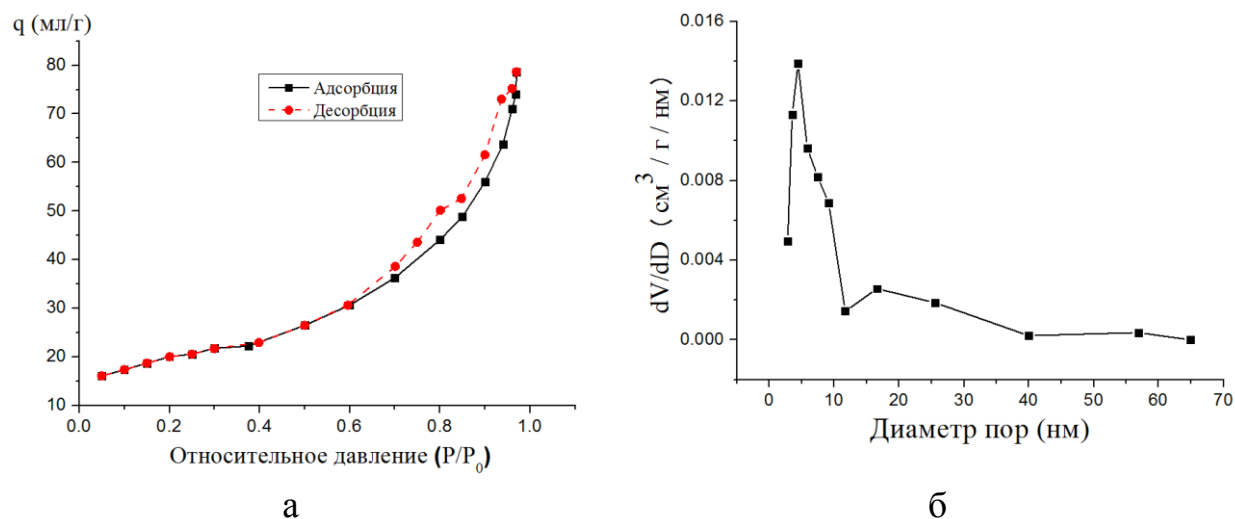


Рисунок 3.18 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$

Таким образом, в ряду цветы – пластинки – стержни наблюдается снижение удельной поверхности и объема пор (таблица 3.1). Пористая структура наночветов однородна, характерно узкое распределение пор по размерам. В указанном ряду наблюдается уширение распределения пор по размерам, при этом

максимум распределения сохраняется 4-5 нм. Величина удельной поверхности непористых сферических наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, полученных в кислородсодержащей среде, составляет $17 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таблица 3.1 Текстульные характеристики синтезированных образцов

Образцы	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Максимум распределения по размерам, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Наноцветов AlOOH/Ag	250	4	0,665
Нанопластинок AlOOH/Ag	100	5	0,255
Стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$	80	5	0,115
Сферы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	17	-	-

3.5.2 рН ТНЗ и ζ -потенциала НС

Знания об электрокинетических характеристиках наночастиц важны как для получения устойчивых суспензий и коллоидных растворов, так и для прогнозирования эффективности удаления различных примесей из воды за счет электрокинетических взаимодействий адсорбент/адсорбат, в том числе бактериальных клеток, имеющих отрицательный заряд поверхности в воде.

Так как величина ζ -потенциала сильно зависит от рН среды, проводили измерения в диапазоне рН от 3 до 11. Полученные зависимости ζ -потенциала от рН среды свидетельствуют о том, что все образцы имеют положительный ζ -потенциал в интервале рН от 3 до ~9 (рисунок 3.19) и схожий характер изменения кривых.

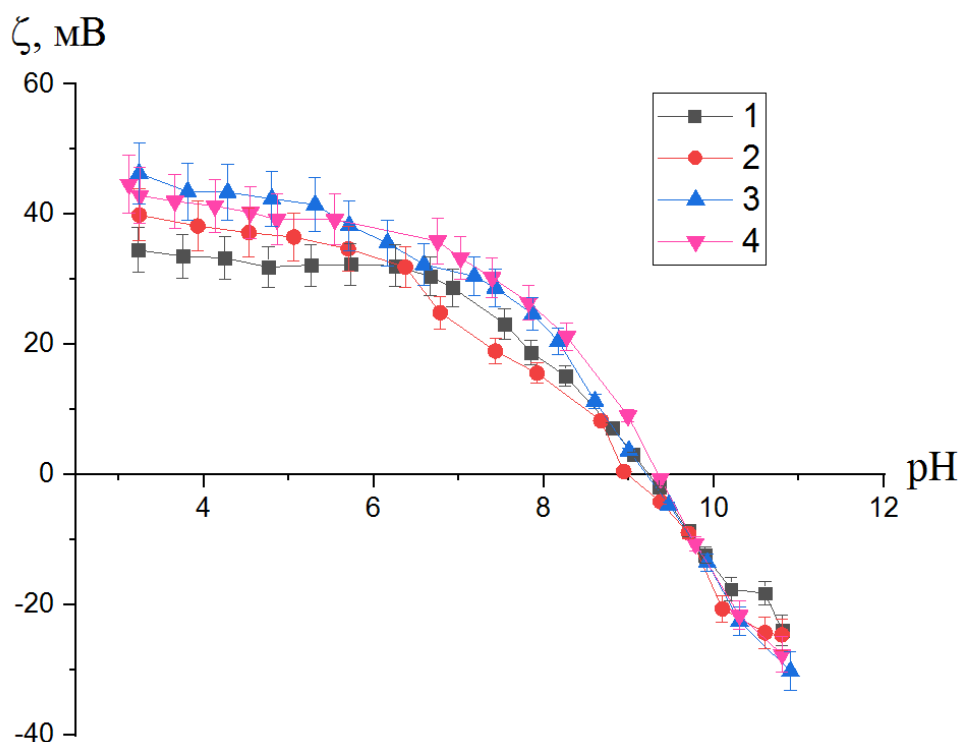


Рисунок 3.19 – Зависимость дзета-потенциала наноструктур от pH среды:

1 – цветы AlOOH/Ag ; 2 – нанопластинки AlOOH/Ag ; 3 – стержни

$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$; 4 – сферы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

В таблице 3.2 представлены значения pH точки нулевого заряда и ζ -потенциал при $\text{pH} = 7$ для наноструктур с серебром и наноструктур, полученных при окислении НЧ Al той же морфологии. Наличие серебра в составе НС приводит к снижению ζ -потенциала при $\text{pH} = 7$ и смещению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в область меньших значений pH. При этом, для нанопластинок и стержней характерно более выраженной изменение ζ -потенциала, что может быть связано с присутствием частиц Ag на поверхности НС, в то время как Ag в наноцветах сосредоточено внутри НС и не оказывает существенного влияния на формирование двойного электрического слоя (ДЭС).

Согласно литературным данным, наночастицы оксида алюминия имеют положительный ζ -потенциал [216-218], а наночастицы серебра имеют отрицательный ζ -потенциал [219-221].

Таблица 3.2 – $pH_{ТНЗ}$ и ζ -потенциал НС, полученных при окислении Al и Al/Ag

Образец	ζ -потенциал при $pH\ 7$, мВ	$pH_{ТНЗ}$
Цветы AlOOH	$30,6 \pm 0,5$	9,60
Цветы AlOOH/Ag	28 ± 1	9,25
Нанопластинки AlOOH	$33,0 \pm 0,8$	9,30
Нанопластинки AlOOH/Ag	$23,5 \pm 0,5$	8,97
Стержни Al(OH) ₃	$37,1 \pm 0,6$	9,50
Стержни Al(OH) ₃ /Ag	30 ± 1	9,30
Сферы Al ₂ O ₃ /Ag	33 ± 1	9,35

Таким образом, частицы Ag, находящиеся на поверхности НС, способны частично экранировать положительный заряд поверхности, что приводит к снижению ζ -потенциала. Тем не менее, ζ -потенциал синтезированных НС положительный, что может способствовать электрокинетическому взаимодействию с отрицательно заряженными поверхностными центрами бактериальной мембраны в виде карбоксильных групп сиаловых и тейхоевых кислот.

3.5.3 Кислотно-основные центры на поверхности НС

На рисунке 3.20 представлены результаты исследования кислотно-основных свойств поверхности НС индикаторным методом. На поверхности НС преимущественно находятся бренстедовские основные с $pK_a=8.8$ и $pK_a=10.5$, а также слабокислотные центры с $pK_a=5.5$. Основные центры различной силы зависят от типа и окружения OH^- групп на поверхности НС. Слабые кислотные центры бренстедовского типа могут быть образованы молекулами воды, которые адсорбируются на катионах металла или же на кислородных вакансиях на поверхности оксида алюминия. Широкий спектр кислотных и основных центров говорит об амфотерном состоянии поверхности НС.

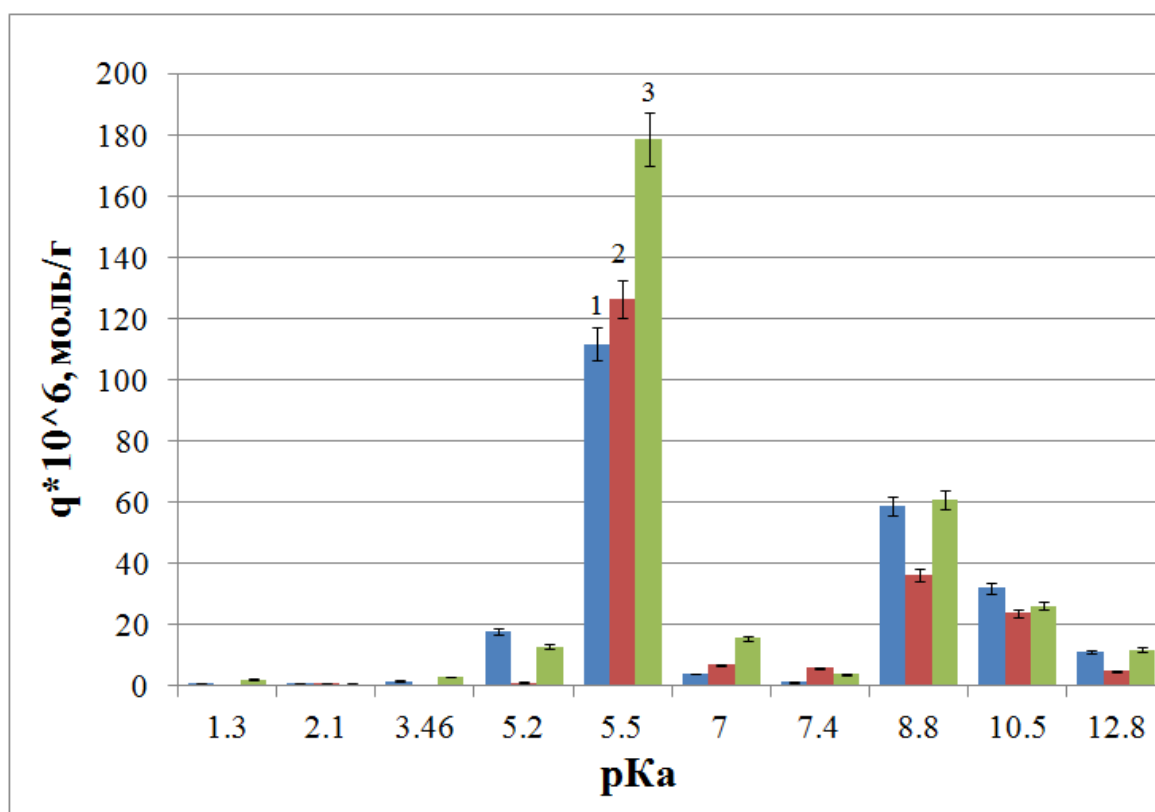


Рисунок 3.20 – Концентрация активных центров на поверхности НС:

1 – цветы AlOOH/Ag; 2 – нанопластинки AlOOH/Ag;

3 – стержни Al(OH)₃/Ag

Наличие на поверхности синтезированных образцов кислотно-основных центров с рКа 5.5 и 8.8 будет способствовать их сорбционному (адгезионному) взаимодействию с карбоксильными группами и аминогруппами на поверхности бактериальной клетки.

3.5.4 Сорбционные свойства НС

Для исследования сорбционных характеристик НС использовали модельные красители эозин (кислотный краситель) и метиленовый голубой (основной краситель). Адсорбция модельных красителей также характеризует поверхность НС и предсказывает поведение заряженных частиц при адсорбции. При преимущественной адсорбции кислотных красителей на поверхности будут преобладать основные центры, а при адсорбции основных красителей – кислотные центры.

На рисунке 3.21 представлены экспериментальные изотермы адсорбции эозина и метиленового голубого. Результаты показывают, что на поверхности НС хорошо адсорбируется кислотный краситель эозин (рисунок 3.21 а), в то время как основной краситель метиленовый голубой адсорбируется слабо (рисунок 3.21 б). Это свидетельствует о преобладании основных центров на поверхности НС.

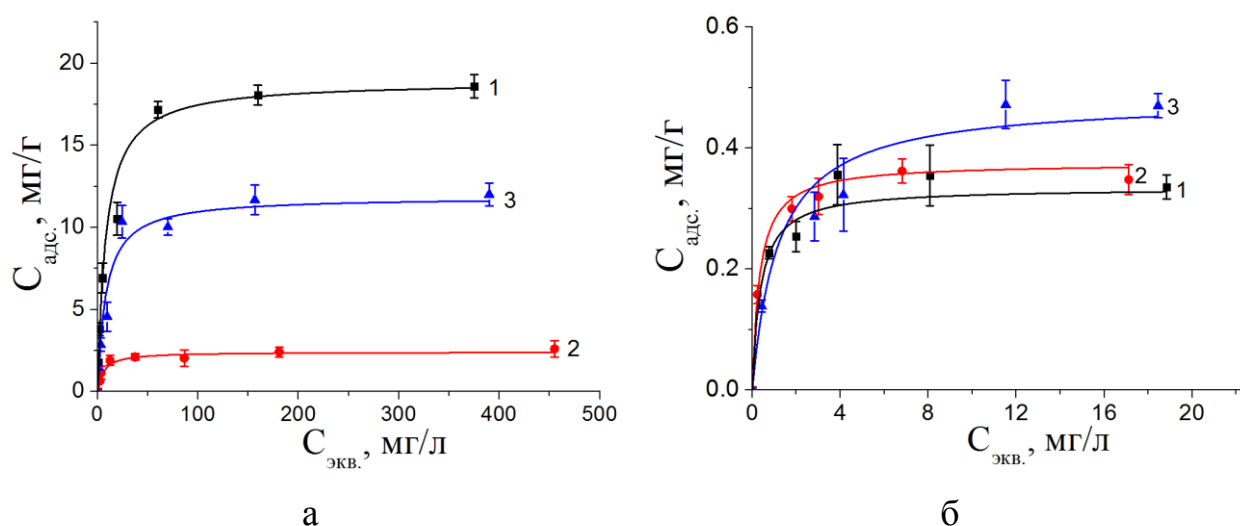


Рисунок 3.21 – Изотермы адсорбции эозина (а) и метиленового голубого (б) для наноструктур: 1 – цветы AlOOH/Ag ; 2 – нанопластинки AlOOH/Ag ; 3 – стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$

Экспериментальные результаты адсорбции эозина показывают, что при начальной концентрации эозина до 50 мг/л величина адсорбции линейно возрастает за счет сильного взаимодействия между адсорбатом и адсорбентами. При дальнейшем увеличении исходной концентрации красителя наступает насыщение, и изотермы выходят на плато. Максимальная адсорбция эозина наблюдается для наночетов AlOOH/Ag и составляет 18 мг/г. Для нанопластинок AlOOH/Ag максимальная сорбционная емкость составила 2 мг/г, для стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ – 12 мг/г (Рисунок 3.21 а).

В таблицах 3.3 приведены величины математического описания процесса адсорбции с использованием трех наиболее распространенных моделей: модели Лэнгмюра, Фрейндлиха, Сипса.

Таблица 3.3 – Параметры сорбции эозина рассчитанные с использованием различных моделей

Модель	$q_{\max}$	K	Показатель степени	R^2
цветы AlOOH/Ag				
Лэнгмюр	17,724	0,1345	-	0,9997
Фрейндлих	-	2,5257	2,637	0,9983
Сипс	19,480	0,1274	1,163	0,9998
нанопластины AlOOH/Ag				
Лэнгмюр	2,447	0,1881	-	0,9781
Фрейндлих	-	0,6817	4,108	0,8964
Сипс	2,261	0,1174	0,621	0,9865
стержни Al(OH) ₃ /Ag				
Лэнгмюр	11,755	0,1042	-	0,9987
Фрейндлих	-	1,7597	2,764	0,9965
Сипс	13,595	0,1092	1,282	0,9992

Исходя из величины коэффициента R^2 , наиболее адекватно адсорбция эозина наночастицами AlOOH/Ag описывается уравнением Ленгмюра и Сипса (таблица 3.3). При адсорбции эозина параметры модели Сипса и Ленгмюра близки по величине, и можно заключить, что в этом случае поверхность наночастиц AlOOH/Ag энергетически однородна, возможна монослойная адсорбция.

В случае нанопластинок AlOOH/Ag, исходя из величин коэффициента R^2 , наиболее адекватно адсорбция красителя описывается уравнением Сипса (таблица 3.2). Поверхность сорбента также энергетически однородна, возможна монослойная адсорбция эозина.

Адсорбция эозина на стержнях Al(OH)₃/Ag более точно описывается моделями Ленгмюра и Сипса (Таблица 3.3). Монослойная адсорбция эозина предпочтительна, поверхность энергетически однородна.

Выводы по третьей главе

Показано, что в зависимости от условий электрического взрыва можно получать сферические НС Al₂O₃/Ag, а также биметаллических НЧ Al/Ag,

являющиеся прекурсором для получения НС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Несмотря на высокий положительный ζ -потенциал сферических НС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, основным недостатком данных структур являются низкая удельная поверхность, что препятствует их применению в качестве сорбционных антимикробных агентов.

Варьируя условия окисления биметаллических наночастиц Al/Ag можно получить НС с различной морфологией, фазовым составом, текстурными и сорбционными характеристиками и положительным ζ -потенциалом в воде при pH 7.

Показано, что при окислении водой наночастиц Al/Ag при 60°C , формируются агломераты размером до 1,5 мкм в виде цветка, состоящие из наноллистов мелкокристаллического бемита толщиной 2-5 нм и шириной 15-300 нм. В центре агломератов сосредоточены наночастицы серебра размером 17 ± 1 нм. Цветы AlOOH/Ag обладают высокой удельной поверхностью ($250 \text{ м}^2/\text{г}$) и характеризуются высокой сорбционной емкостью по отношению к анионному красителю эозину ($18 \text{ мг}/\text{г}$).

В гидротермальных условиях формируются ограниченные нанопластинки кристаллического бемита с размером до 100 нм, на поверхности которых содержатся сферические наночастицы серебра размером 22 ± 1 нм. Величина удельной поверхности нанопластинок AlOOH/Ag составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$, сорбционная емкость по эозину не превышает $2 \text{ мг}/\text{г}$.

Во влажном воздухе образуются стержни $\text{Al}(\text{OH})_3$ размером до 800 нм и сферические наночастицы Ag со средневероятностным размером 19 ± 1 нм. Наночастицы серебра стабилизированы фазой байерита и преимущественно сосредоточены в агломератах, которые сформировались из исходных наночастиц после растворения и окисления алюминия. Стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ имеют сорбционную емкость по отношению к эозину равную $12 \text{ мг}/\text{г}$ и величину удельной поверхности $80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Показано, что наличие серебра в составе биметаллических наночастиц Al/Ag водой приводит к сокращению индукционного периода при избытке

реагента или более полному окислению алюминия при недостатке реагента. При этом увеличения скорости реакции не наблюдалось.

Серебро в составе НС влияет на формирование ДЭС. При этом для наночетов AlOOH/Ag это влияние наименее выражено, поскольку наночастицы Ag сосредоточены внутри агломерата НС.

Глава 4. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НС

Как известно, гидратированные формы оксидов алюминия в результате термической обработки претерпевают структурные изменения, что также влияет на их текстурные характеристики, фазовый состав, морфологию, зарядовые, кислотно-основные и сорбционные свойства поверхности. Поведение наночастиц серебра в синтезированных наноструктурах при нагревании и влияние морфологии на поведение наночастиц серебра ранее не рассматривалось. В связи с этим исследовали влияние термической обработки на физико-химические свойства наноструктур.

4.1 Особенности терморазложения наноструктур

На кривой терморазложения наноцветов AlOOH/Ag (рисунок 4.1, кривая 1) наблюдается 2 ступени потери массы. Первая потеря массы на 5,25 % произошла при температуре 150 °С, что объясняется потерей физически адсорбированной воды. Вторая ступень при температурах 150-510 °С связана с удалением кристаллизационной воды и формированием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общая потеря массы составила 20,0 %, что соответствует структурной формуле исходных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,82 \text{ H}_2\text{O}/\text{Ag}$.

Для нанопластин AlOOH/Ag (рисунок 4.1, кривая 2) также можно выделить 2 ступени потери массы. Первая ступень характеризуется потерей массы 2,7 % до 300 °С, свидетельствующая об удалении сорбционной и межслоевой воды. Основная потеря массы (13 %), связанная с удалением кристаллизационной воды, завершается при нагреве до 530 °С и отвечает фазовому переходу в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общая потеря массы составила 14,4 %, что соответствует структурной формуле $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,24 \text{ H}_2\text{O}/\text{Ag}$.

Для стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ (рисунок 4.1, кривая 3) можно выделить 3 стадии потери массы. На первой ступени до 150 °С происходит потеря адсорбционной

воды. На второй и третьей стадии при 300-510 °С наблюдается потеря межслоевой и кристаллизационной воды и фазовые переходы в ряду: $\text{Al}(\text{OH})_3$ – AlOOH – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Общая потеря массы составляет 27,2 % от общей массы, следовательно, структурную формулу можно представить как $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,65\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$.

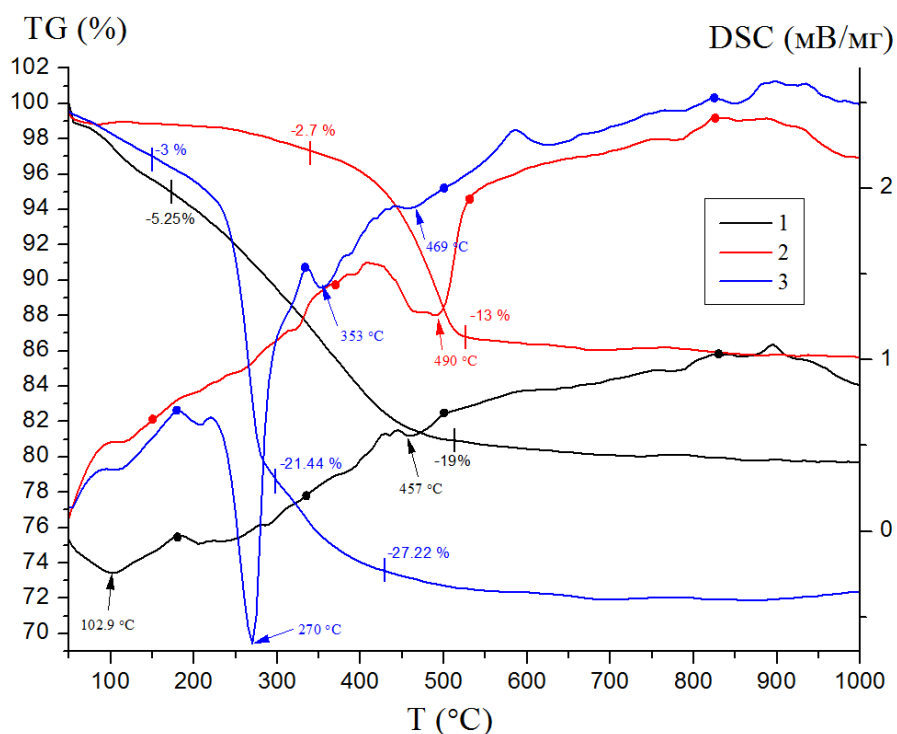


Рисунок 4.1 – Результаты ТГ/ДСК анализа наноструктур: 1 – цветы AlOOH/Ag ; 2 – нанопластины AlOOH/Ag ; 3 – стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$

Кривые терморазложения наночетов AlOOH , нанопластинок AlOOH и стержней $\text{Al}(\text{OH})_3$, полученные при окислении в аналогичных условиях [215] имеют схожие закономерности, что и ТГ-ДСК кривые для наночетов AlOOH/Ag , нанопластинок AlOOH/Ag и стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$. По данным таблицы 4.1 в наноструктурах, содержащих серебро, незначительно увеличивается максимальная температура потери воды и уменьшение количества связанной воды.

Таблица 4.1 – Сравнение данных кривых терморазложения НС с серебром и без серебра

Морфология	Ступени потери массы	Температура тах потери массы, °С	Потеря массы, %	Структурная формула
Цветы AlOOH/Ag	2	510	20,0	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,82\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$
Цветы AlOOH	3	500	28,3	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,14\text{H}_2\text{O}$
Нанопластинки AlOOH/Ag	2	530	14,0	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,24\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$
Нанопластинки AlOOH	2	500	16,6	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 1,36\text{H}_2\text{O}$
Стержни Al(OH) ₃ /Ag	3	510	28,0	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,65\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$
Стержни Al(OH) ₃	2	500	35,9	$\text{Al}_2\text{O}_3 \times 2,77\text{H}_2\text{O}$

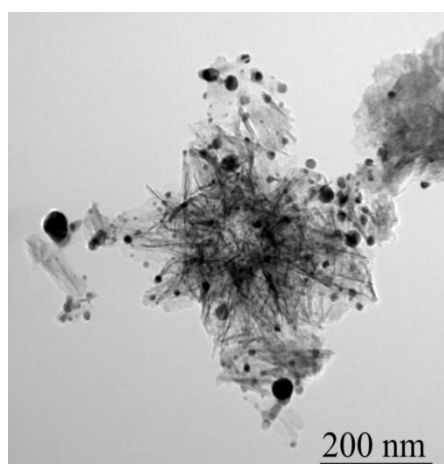
Влияние термической обработки на физико-химические свойства наноструктур исследовали для образцов, прокаленных при 500 °С. При этой температуре завершается дегидратация образцов и происходит формирование γ - Al_2O_3 , который применяется в качестве носителя катализаторов, сырья для производства смешанных катализаторов, осушителя в различных процессах химических, нефтехимических производств, сорбентов и обладает свойством многократной регенерации с полноценным восстановлением свойств и характеристик при термической обработке.

4.2 Изменение морфологии, фазового состава и поведения наночастиц серебра при термообработке НС

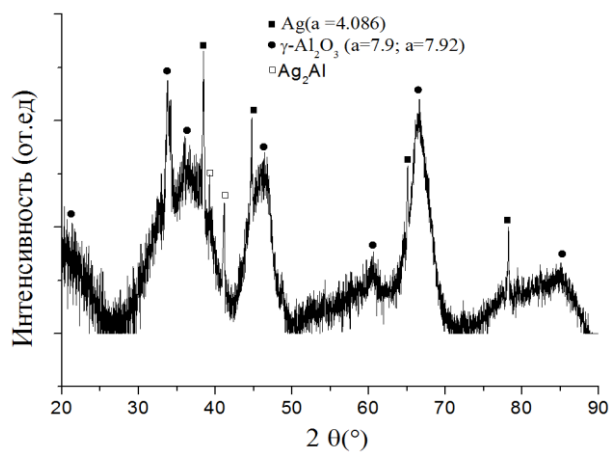
Согласно результатам ПЭМ, термическая обработка наночветов AlOOH/Ag, нанопластинок AlOOH/Ag и стержней Al(OH)₃/Ag при 500 °С не приводит к существенному изменению их морфологии (рисунок 4.2 а, в, д). При этом наблюдается миграция частиц серебра от центра к периферии НС. Термическая обработка всех НС приводит к образованию γ - Al_2O_3 и серебра со стандартным параметром решетки 4,086 Å (рисунок 4.2 б, г, е). При этом для наночветов γ -

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ характерно присутствие интерметаллида Ag_2Al , который мог образоваться из твердого раствора в процессе нагрева (рисунок 4.2 б, е). Также в составе стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ определяется твердый раствор на основе серебра $\text{Ag}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$ (рисунок 4.2 е), который мог образоваться в процессе разложения твердого раствора на основе алюминия состава $\text{Al}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}$ в составе исходных НС. Прокаливание твердого раствора с большим содержанием серебра $\text{Al}_{0.78}\text{Ag}_{0.22}$ приводит к формированию интерметаллида Ag_2Al и твердого раствора на основе серебра $\text{Ag}_{0.88}\text{Al}_{0.12}$.

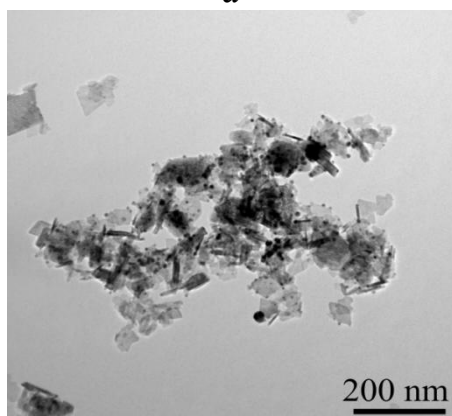
Миграция наночастиц серебра в наноцветках $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ происходит из центра агломерата на периферию нанолистов, в результате освобождается полость в центре агломератов, образованная при растворении Al в реагирующих частицах. Такая полость также наблюдалась в частицах, полученных при окислении наночастиц Al в аналогичных условиях [210]. Миграция наночастиц серебра в наноструктурах при прокаливании может быть обусловлена: 1) дегидратацией и фазовыми переходами в процессе нагрева образцов, и вследствие достаточно высокой температуры частицы серебра вытесняются на периферию наноструктур оксидов алюминия; 2) термоиндуцированной подвижностью серебра. В работе [222] было показано, что при нагревании тонких пленок серебра их поверхность становится жидкой и распадается на кластеры серебра. В зависимости от толщины пленок температура распада может изменяться. При толщине 130 нм температура распада составляет $\approx 790^\circ\text{C}$. С уменьшением толщины пленки, температура образования кластеров резко падает, и для пленок толщиной 6 нм температура составляет $50\text{-}100^\circ\text{C}$ [223].



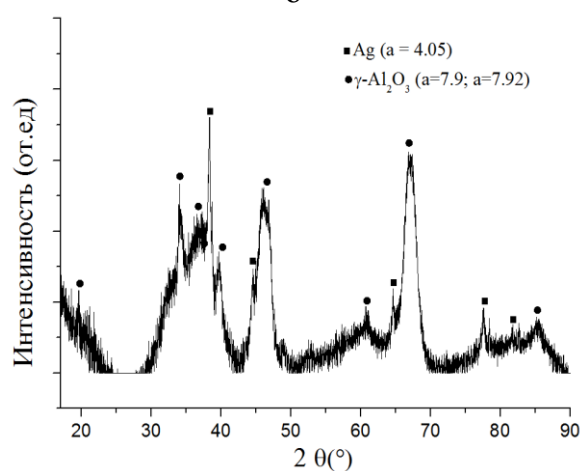
а



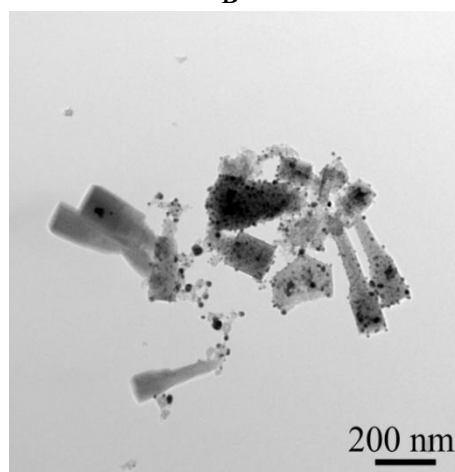
б



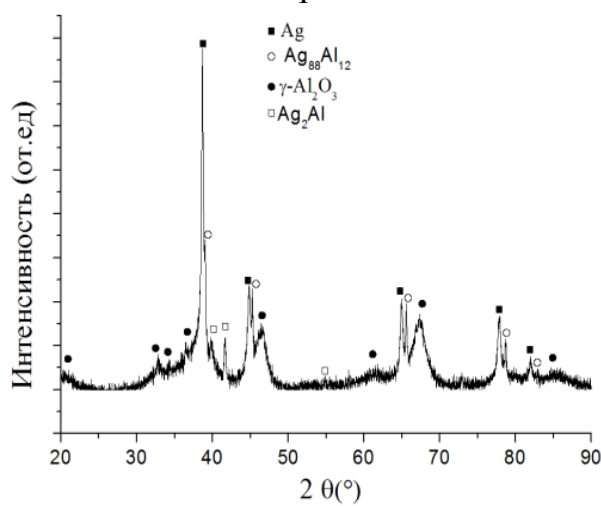
в



г



д



е

Рисунок 4.2 – ПЭМ изображения (а,в,д) и дифрактограммы (б,г,е) наноструктур: (а,б) – наночетов γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$; (в,г) – нанопластинок γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$; (д,е) – стержней γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

При прокаливании стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ НЧ Ag также мигрируют и распределяются по поверхности стержней. При прокаливании нанопластинок

$\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ происходит существенное уменьшение среднего размера НЧ Ag от 22 до 10 нм (рисунок 4.3). Уменьшение размера частиц серебра также характерно для остальных НС (рисунок 4.3). Уменьшение размеров НЧ Ag может быть обусловлено разрушением крупных агломератов наночастиц серебра при нагревании и последующей миграции наночастиц по поверхности НС.

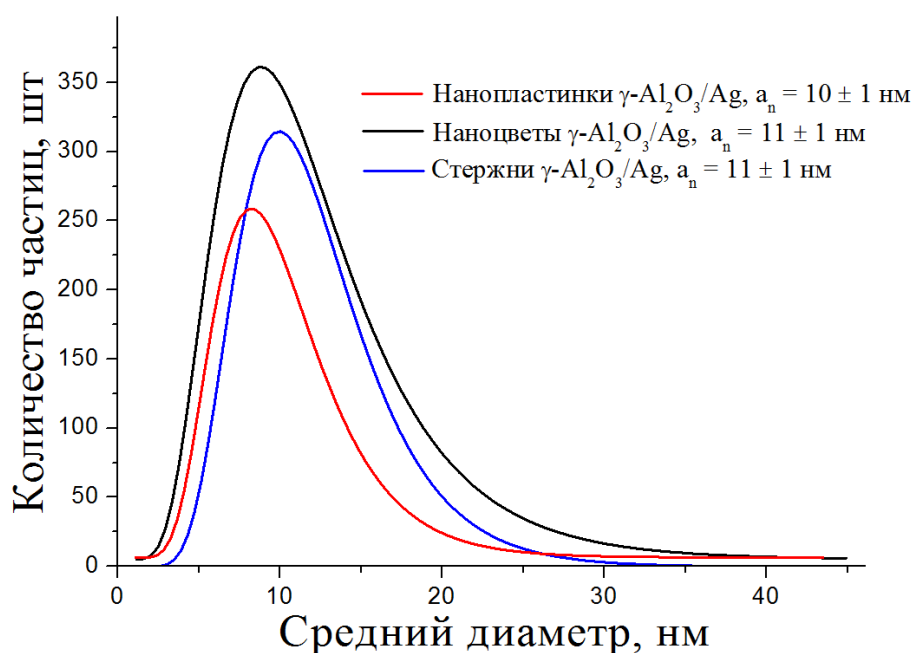


Рисунок 4.3 – Распределение по размерам наночастиц серебра после прокаливания образцов при 500 °С: 1 – цветы AlOOH/Ag ; 2 – нанопластинки AlOOH/Ag ; 3 – стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$

4.3 Влияние термической обработки НС на текстурные характеристики

В результате термической обработки наноцветов AlOOH/Ag при 500 °С (рисунок 4.4 а) происходит снижение удельной поверхности образца с 250 м²/г до 214 м²/г. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 800 °С приводит к существенному уменьшению удельной поверхности до 140 м²/г, что объясняется спеканием образцов. Для нанопластин AlOOH/Ag (рисунок 4.4 а) и стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ (рисунок 4.4 а) с увеличением температуры прокаливания происходит незначительное снижение величины удельной поверхности в интервале

температур 100–330 °С, после чего происходит её резкое увеличение до 220 м²/г и 200 м²/г, соответственно, с максимумом при 500 °С. Средний размер НС (цветов и стержней) монотонно снижается (рисунок 4.4 б) при прокаливании в интервале температур 25 – 800 °С без изменения морфологии, тогда как размер нанопластинок увеличивается за счет спекания выше 500 °С.

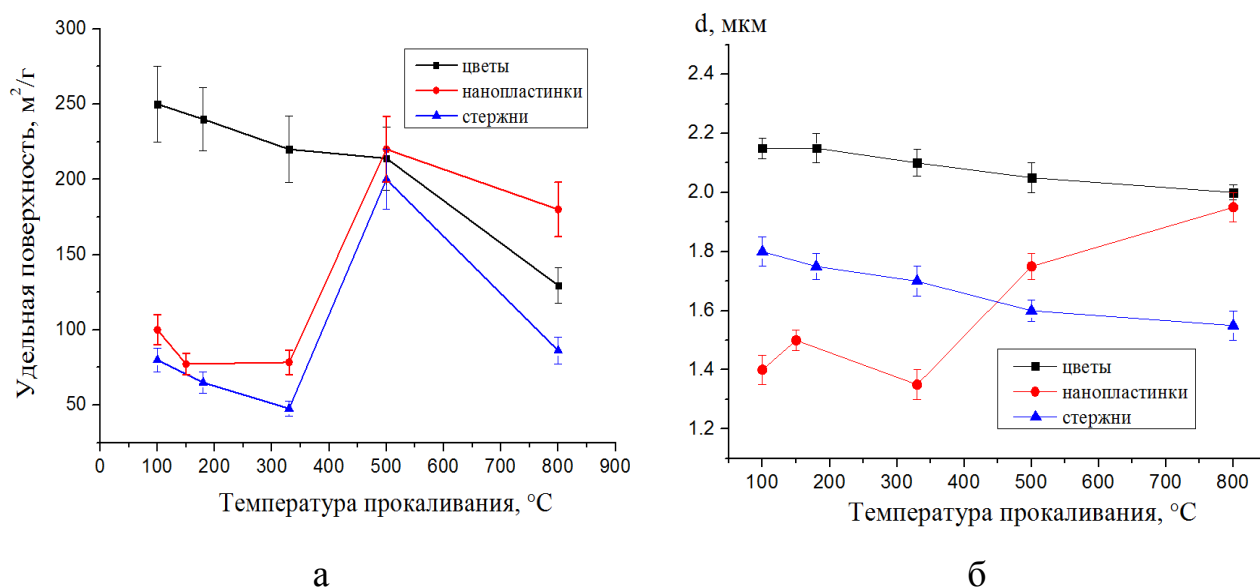


Рисунок 4.4 – Зависимости удельной поверхности (а), среднего размера (б) НС $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ от температуры прокаливания

Пористая система прокаленных НС также претерпевает существенные изменения. При термической обработке наночетов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ до 500 °С появляются мезопоры размером от 5 до 30 нм, что приводит к уширению пика с максимумом около 5 нм (рисунок 4.5). При этом образец сохраняет высокую величину удельной поверхности около 214 м²/г. Появление крупных мезопор может быть обусловлено освобождением полостей в результате выхода наночастиц серебра на поверхность наночетов из полости, образованной при растворении алюминия.

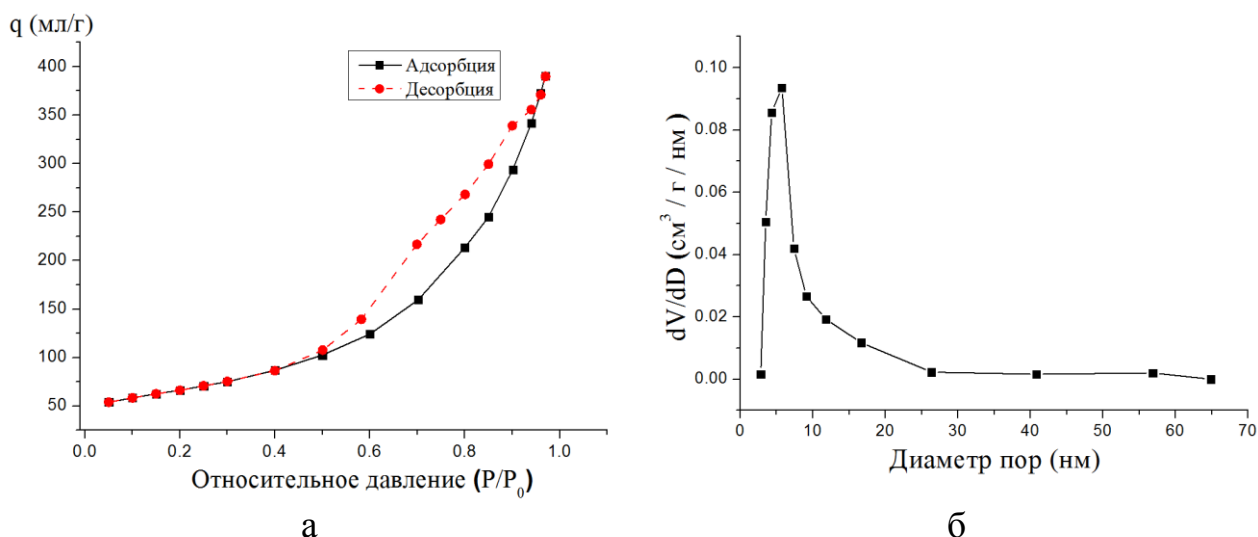


Рисунок 4.5 – Изотермы адсорбции-десорбции (а) и распределение пор по размеру (б) наночветов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Изотермы адсорбции-десорбции N_2 для нанопластинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, имеют слабый гистерезис в области капиллярной конденсации (рисунок 4.6 а). Величина удельной поверхности составляет $220 \text{ м}^2/\text{г}$, с размером пор 5-25 нм с максимумом при 5 и 17 нм, объем пор составляет – $0,241 \text{ см}^3/\text{г}$. (Рисунок 4.6 б).

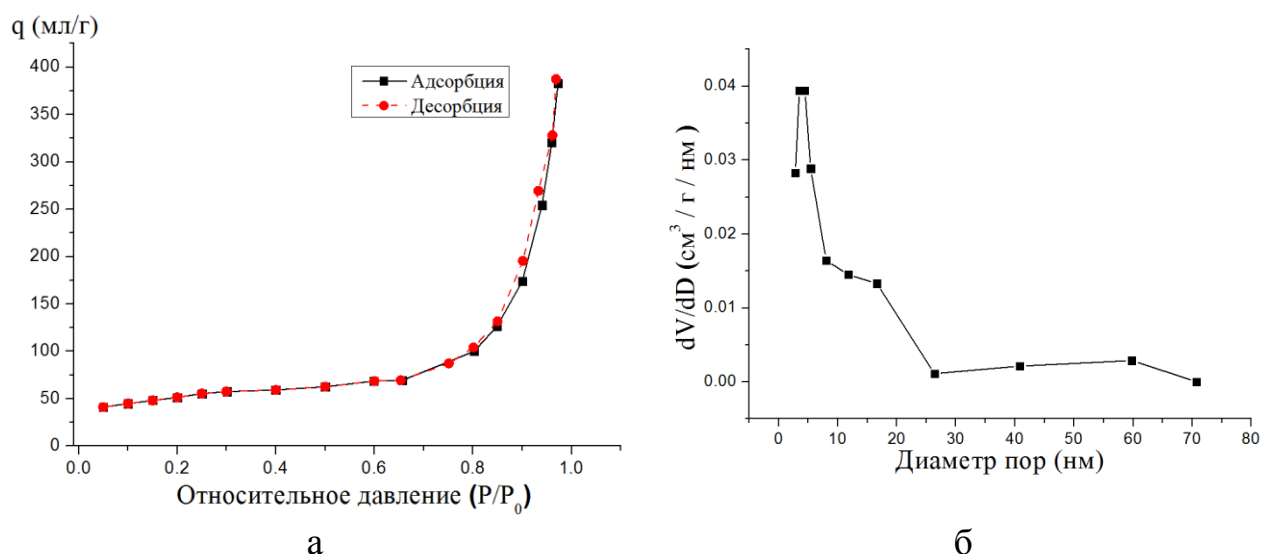


Рисунок 4.6 – Изотермы адсорбции-десорбции N_2 (а) и распределение пор по размерам (б) нанопластин $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

На изотерме адсорбции-десорбции N_2 стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ в области относительных давлений 0,1–0,9 кривые имеют близкую к прямолинейной форму (рисунок 4.7 а) с узким гистерезисом в области капиллярной конденсации N_2 . Наблюдается узкое распределением пор по размерам с максимумом при 5 нм

(рисунок 4.7 б), объем пор составляет $0,593 \text{ см}^3/\text{г}$, величина удельной поверхности – $200 \text{ м}^2/\text{г}$.

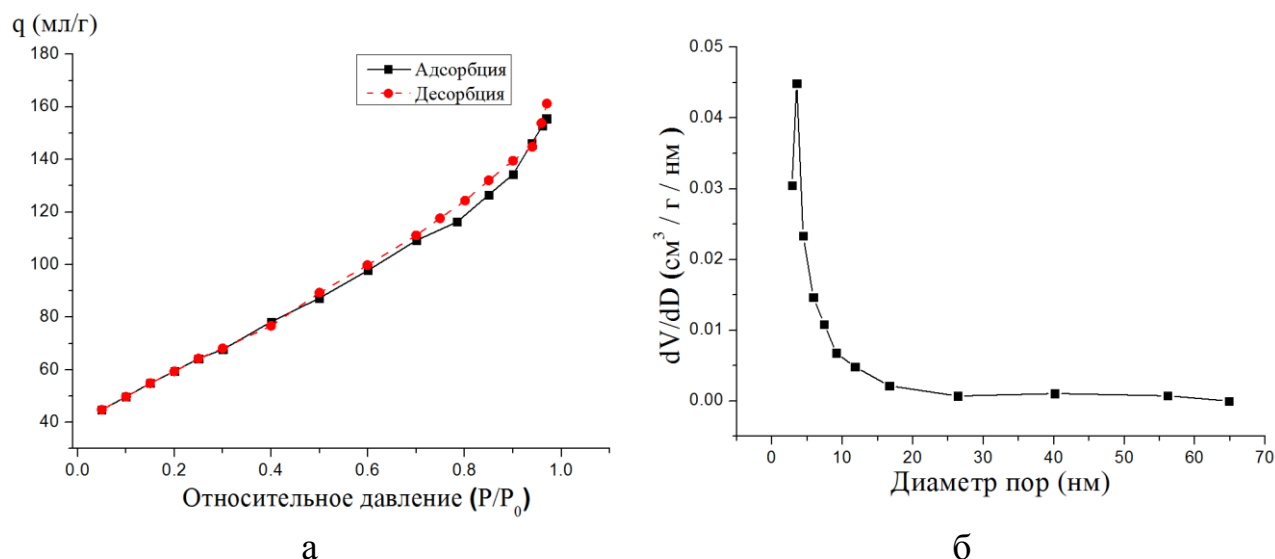


Рисунок 4.7 – Изотермы адсорбции-десорбции (а) и распределение пор по размеру (б) стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

В таблице 4.2 приведены текстурные характеристики НС до и после прокаливания.

Таблица 4.2 – Текстурные характеристики образцов наноструктур до и после прокаливания при 500°C

Образцы	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Размер пор, нм	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
Цветы AlOOH/Ag	250	4-6	0,665
Цветы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	214	5-30	0,605
Нанопластинки AlOOH/Ag	100	5-30	0,235
Нанопластинки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	220	5-25	0,593
Стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$	80	5-40	0,115
Стержни $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	200	5-30	0,241

При переходе наноцветов AlOOH/Ag в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ после прокаливания наблюдается незначительное уменьшение объема пор, вызванное фазовым переходом, выходом серебра на поверхность и снижением величины удельной

поверхности. Прокаливание нанопластинок AlOOH/Ag и стержней $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ при $500\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается увеличением объема пор приблизительно в 2 раза в результате трансформации бемита и байерита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это приводит к наблюдаемому увеличению величины удельной поверхности приблизительно в 2 раза.

4.4 Влияния термической обработки НС на дзета-потенциал и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$

Как было показано выше, термическая обработка способствует выходу серебра на поверхность НС. Это приводит к смещению $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ в область меньших значений pH и существенному снижению ζ -потенциала образцов в диапазоне pH 4-7 (рисунок 3,14, рисунок 4.8).

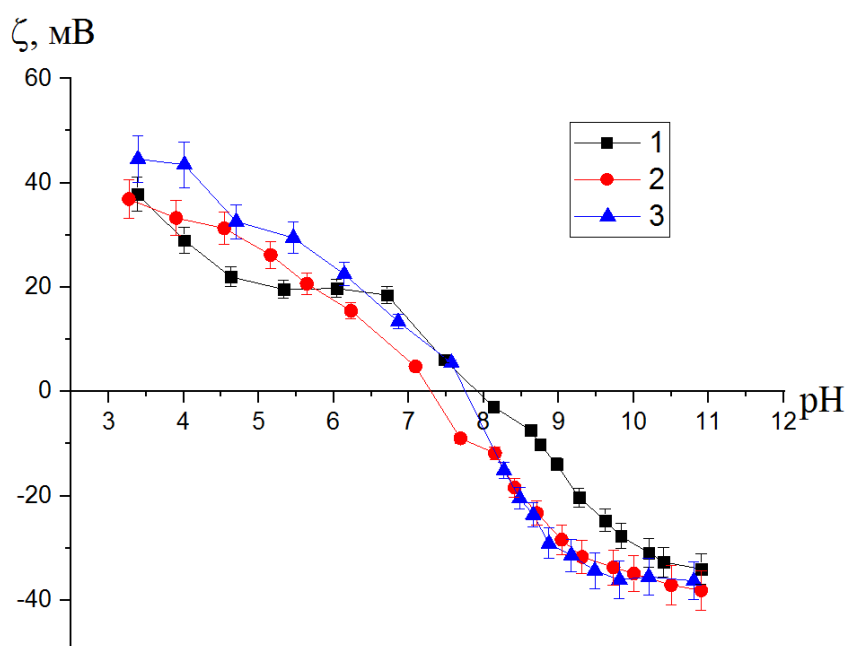


Рисунок 4.8 – Влияние pH среды на величину ζ -потенциала:

1 – цветы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$; 2 – нанопластины $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$;
3 – стержни $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

По данным таблицы 4.3, для синтезированных наноструктур наблюдается уменьшение величины ζ -потенциал при pH 7 и $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$. Такое уменьшение вызвано

изменением ДЭС вследствие миграции наночастиц серебра на поверхность наноструктур (рисунок 3.19). Увеличение количества серебра на поверхности наночастиц приводит к значительному вкладу серебра в формирование адсорбционного слоя на поверхности наночастиц. Это в свою очередь приводит к изменению характера кривых влияния pH среды на ζ -потенциал, уменьшается его величина и происходит смещение $pH_{ТНЗ}$ в области меньших pH.

Таблица 4.3 – $pH_{ТНЗ}$ и ζ -потенциал наноструктур до и после прокаливания

Образец	ζ -потенциал при pH 7, мВ	$pH_{ТНЗ}$
Цветы $AlOOH/Ag$	28 ± 1	9,25
Цветы $\gamma-Al_2O_3/Ag$	$13,2 \pm 0,4$	7,90
Нанопластинки $AlOOH/Ag$	$23,5 \pm 0,5$	8,97
Нанопластинки $\gamma-Al_2O_3/Ag$	$4,9 \pm 0,3$	7,30
Стержни $Al(OH)_3/Ag$	30 ± 1	9,30
Стержни $\gamma-Al_2O_3/Ag$	$10,0 \pm 0,4$	7,75

Таким образом, серебро на поверхности наноструктур оказывает влияние на формирование двойного электрического слоя частиц и может привести к ослаблению электрокинетического улавливания из воды бактерий, имеющих отрицательный ζ -потенциал. К тому же данный факт косвенно свидетельствует о том, что в процессе термической обработки количество частиц серебра на поверхности наноструктур увеличивается.

4.5 Влияние термической обработки НС на распределение кислотно-основных центров

На рисунке 4.9 представлены результаты кислотно-основного титрования поверхностных центров наноструктур после прокаливания индикаторным методом. Как видно из рисунка 4.9 на поверхности наноструктур сохраняется идентичный набор кислотно-основных центров. На поверхности прокаленных

наноструктур преобладают бренстедовские основные центры с $pK_a=8.8$ и слабокислотные центры с $pK_a=5.5$.

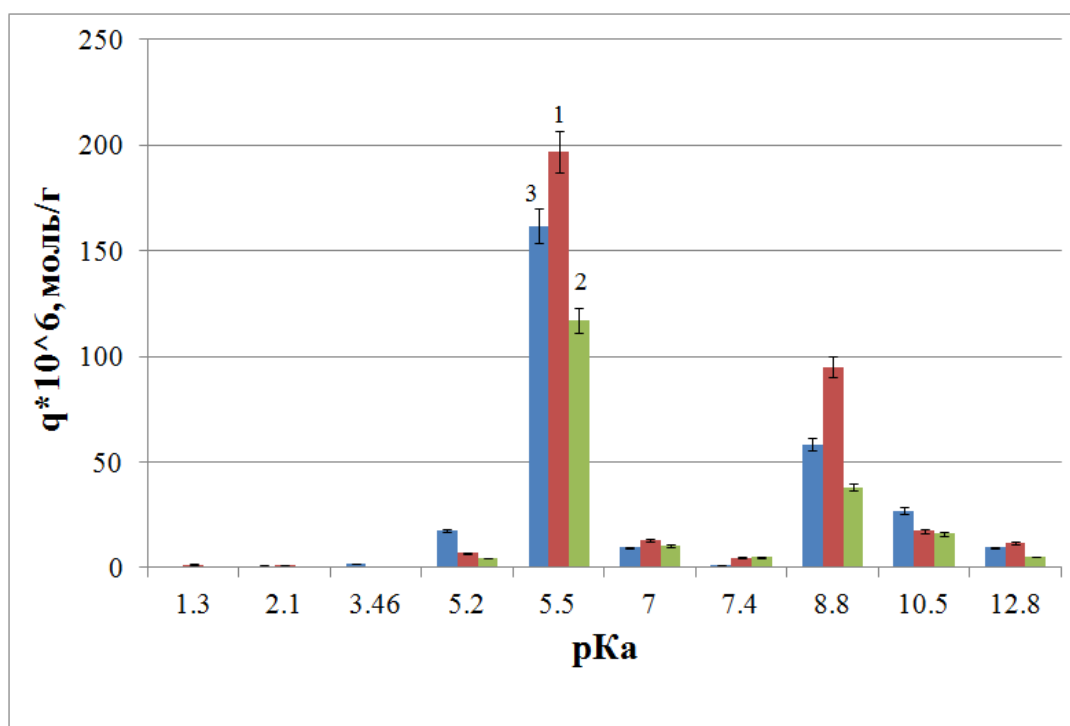


Рисунок 4.9 – Концентрация активных центров на поверхности: наночастиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$; 2 – нанопластинок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$; 3 – стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Вследствие удаления воды, фазового перехода и миграции частиц серебра при прокаливании наноструктур происходит перераспределение количества центров по силе.

Для наночастиц наблюдается увеличение концентрации центров $pK_a 5,5$ с $111,81 \times 10^6$ до $196,96 \times 10^6$ моль/г и для центров с $pK_a 8,8$ – с $58,98 \times 10^6$ до $95,08 \times 10^6$ моль/г. Концентрации остальных центров изменяется незначительно.

Для нанопластинок также наблюдается незначительное перераспределение центров по силе. Для центров с $pK_a 5,5$ наблюдается незначительное уменьшение с $126,37 \times 10^6$ до $117,22 \times 10^6$ моль/г, а для центров с $pK_a 8,8$ наблюдается незначительное увеличение концентрации с $36,31 \times 10^6$ до $38,12 \times 10^6$ моль/г.

Для ГС также наблюдается незначительное перераспределение центров по силе. Для центров с pK_a 5,5 и 8,8 наблюдается незначительное уменьшение с $178,66 \times 10^6$ до $161,89 \times 10^6$ моль/г и с $60,73 \times 10^6$ до $58,34 \times 10^6$ соответственно.

Сохранение поверхностных кислотно-основных центров с $pK_a \approx 5,5$ и $\approx 8,8$ прокаленных наноструктур, на которых сорбируются бактерии с карбоксильными и аминогруппами на поверхности, способствует сохранению мембранотропных свойств наноструктур.

Выводы по четвертой главе

Термическая обработка НС при 500°C приводит к миграции наночастиц серебра на их поверхности.

Синтезированные наноструктуры – цветы, нанопластинки, стержни – при прокаливании (500°C) претерпевают фазовый переход в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с сохранением первичной морфологии частиц. Твердые растворы $\text{Al}_{0,89}\text{Ag}_{0,11}$ и $\text{Al}_{0,78}\text{Ag}_{0,22}$ в составе наночетов и стержней в результате нагрева трансформируется в интерметаллид Ag_2Al и твердый раствор на основе серебра состава $\text{Ag}_{0,88}\text{Al}_{0,12}$, соответственно.

Термическая обработка нанопластинок и стержней позволяет в 2,2 - 2,5 раза увеличить величину удельной поверхности до 220 и 200 $\text{м}^2/\text{г}$, соответственно, за счет увеличения объема пор в результате трансформации структуры бемита и байерита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Миграция и распределение наночастиц серебра по поверхности НС влияет на формирование двойного электрического слоя частиц и приводит к смещению $pH_{\text{ТНЗ}}$ в область меньших значений pH и снижению ζ -потенциала частиц в диапазон pH 4-7.

После термической обработки наноструктур наблюдается сохранение кислотно-основных центров поверхности, ответственных за адсорбцию карбоксильным и аминогруппам на поверхности бактерий.

Выход наночастиц серебра на поверхность НС может способствовать усилению антибактериального действия благодаря непосредственному контакту с бактериальной клеткой.

Глава 5. АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОСТРУКТУР

Основным показателем, определяющим антибактериальную активность веществ, является минимальная ингибирующая концентрация (МИК), т.е. минимальная концентрация вещества, подавляющая рост тестируемых микроорганизмов. Величины МИК для всех наноструктур были определены на основании изменения оптической плотности бактериальной суспензии в присутствии объектов исследования. В качестве тест-микроорганизмов использовали грамотрицательные (*E.coli*) и грамположительные (*S.aureus*, *MRSA*) бактерии. Значения МИК для наноструктур приведены в таблице 5.1. Ранее нами было установлено, что МИК наноструктуры без Ag составлял более $5,00 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$.

Таблица 5.1 – Величины МИК наноструктур

Образец	МИК ($\text{мг} \times \text{мл}^{-1}$)		
	<i>E.coli</i> ATCC 25922	<i>S.aureus</i> ATCC 6538P	<i>MRSA</i> ATCC 43300
Цветы AlOOH/Ag	1,30	0,64	1,02
Стержни $\text{Al(OH)}_3/\text{Ag}$	2,50	5,00	5,00
Нанопластинки AlOOH/Ag	2,50	2,50	5,00
Цветы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	0,16	0,32	0,51
Стержни $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	0,32	0,32	0,51
Нанопластинки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	0,32	0,64	1,02
Сферы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	0,16	0,16	0,51

Самые низкие значения МИК в отношении *E.coli* были получены для наночетов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и сфер $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ($0,16 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$), самые высокие – для стержней $\text{Al(OH)}_3/\text{Ag}$ и нанопластинок AlOOH/Ag ($2,50 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$).

В отношении *S.aureus* самые низкие значения МИК были получены для наночетов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ($0,32 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$) и сфер $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ($0,16 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$), самые высокие – для стержней $\text{Al(OH)}_3/\text{Ag}$ ($5,00 \text{ мг} \times \text{мл}^{-1}$).

Низкие значения МИК по отношению к *MRSA* характерны для наноцветов γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, стержней γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и сфер γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ ($0,51 \text{ мг/}\times\text{мл}^{-1}$). Высокие значения МИК продемонстрировали стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$ и нанопластинки AlOOH/Ag ($5,00 \text{ мг/}\times\text{мл}^{-1}$). Следует отметить, что сферические частицы γ - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, содержат 15 % ат. серебра, что в 2 раза больше, чем в остальных наноструктурах.

Согласно значениям МИК термическая обработка всех наноструктур привела к увеличению антибактериальной активности в отношении *E.coli* почти в 8 раз. По отношению к *MRSA* антибактериальный эффект после термообработки для наноцветов увеличился в 2 раза, стержней – в 10 раз, нанопластинок – в 5 раз. Кроме того, обработка стержней увеличила их активность в отношении *S.aureus* в 17 раз. Увеличение антибактериальной активности наноструктур после термической обработки может быть обусловлено двумя факторами: 1) миграцией наночастиц Ag на периферию наноструктур, приводящей к увеличению вероятности непосредственного контакта Ag с мембраной бактериальных клеток; 2) снижением размера серебросодержащих фрагментов до 10-11 нм.

Стоит отметить, что суспензионный метод определения МИК в питательной среде разработан для химиотерапевтических препаратов, находящихся в суспензии в ионной форме. Невысокие значения МИК для наноструктур можно объяснить небольшим количеством ионов, выделяющихся при экспозиции. Для оценки эффективности сорбционных материалов в качестве среды для экспозиции использовали физиологический раствор 0,9 % NaCl (Гротекс, Россия). В результате были получены зависимости снижения количества бактерий в надосадочной жидкости от времени (рисунок 5.1 а). Для сравнения получили зависимости для наноструктур без серебра, синтезированных в аналогичных условиях (рисунок 5.1 б).

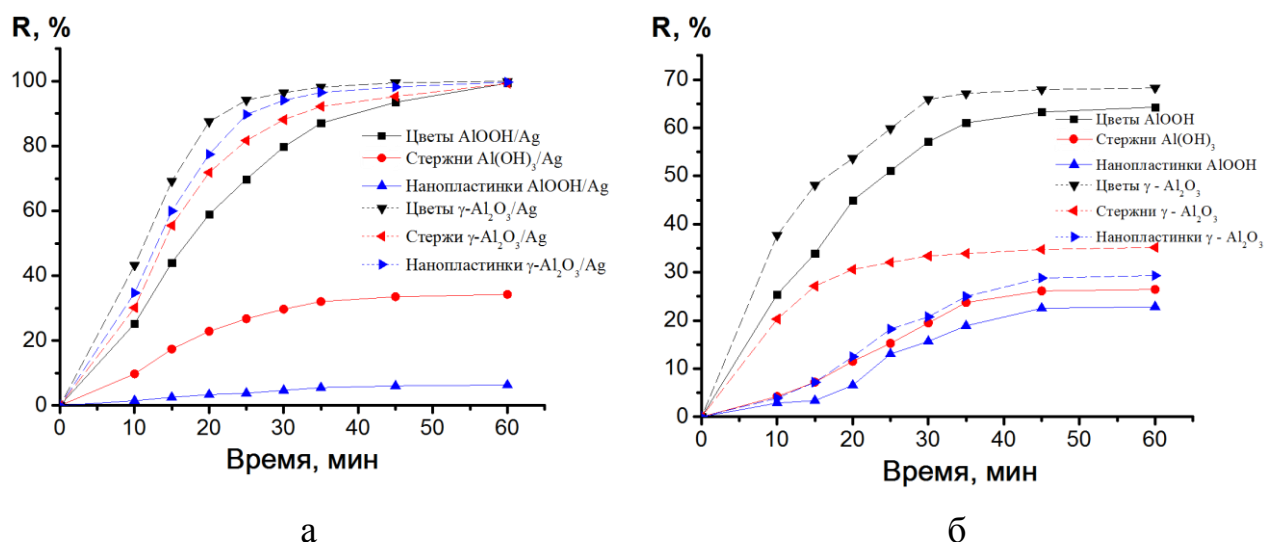


Рисунок 5.1 – Зависимости эффективности снижения количества бактерий в надосадочной жидкости (R) от времени инкубирования с наноструктурами, содержащими серебро (а) и без серебра (б)

Полученные кривые (рисунок 5.1) свидетельствуют о неоднозначном влиянии серебра в зависимости от вида наноструктур. Для нанопластинок вклад адсорбции бактерий, приводящий к снижению количества бактерий в надосадочной жидкости, более выражен, чем действие серебра (рисунок 5.1 а, б), что может быть обусловлено более низким ζ -потенциалом наноструктур, содержащих Ag ($\zeta=24$ мВ, pH=7), по сравнению с ζ -потенциалом наноструктур без серебра ($\zeta=33$ мВ, pH=7) и с более крупным размером частиц Ag в составе нанопластинок (средний размер частиц 22 нм, более широкое распределение частиц по размеру) по сравнению с другими образцами. Низкий ζ -потенциал препятствует эффективному взаимодействию с отрицательно заряженными бактериальными клетками, а крупный размер частиц Ag обеспечивает слабое выделение ионов Ag^+ в среду, что также согласуется с данными по выделению ионов Ag^+ из наноструктур (рисунок 5.2). Термическая обработка наноструктур приводит к увеличению количества выделяющихся ионов серебра в 4–6 раз.

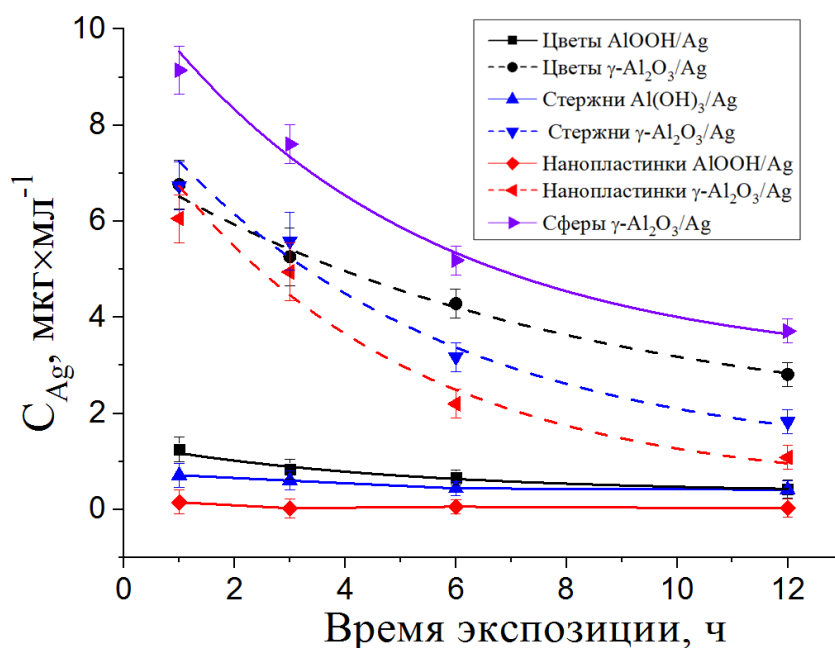


Рисунок 5.2 – Кинетические кривые миграции ионов серебра из наноструктур

Высокая антибактериальная активность сферических частиц обусловлена наибольшим выделением ионов серебра (≈ 10 мкг/мл) уже через 60 мин экспозиции. Для пластинок и стержней увеличение концентрации серебра при дополнительном увеличении площади поверхности способствует увеличению антибактериальной активности с 31 % и 0 % до 99 %. Для наночетов увеличение количества выделившегося серебра практически не оказывало влияния на их антибактериальную активность. Прокаленные наноструктуры демонстрируют более эффективное снижение количества бактерий и достигают 100% эффективности через 60 минут экспозиции. Миграция наночастиц серебра на поверхность наноструктур способствует прямому контакту благородного металла с бактериальной мембраной. А уменьшение размера наночастиц серебра приводит к более интенсивному выделению ионов Ag^+ .

Известно, что антибактериальная активность серебра основана на способности ионов серебра высвобождаться с поверхности частиц, проникать через бактериальную мембрану, изменять её проницаемость, повреждать ДНК бактерий и клеточную мембрану [224]. Для оценки вклада Ag^+ , выделяющегося из наноструктур при экспозиции с бактериальными клетками была исследована

антибактериальная активность экстрактов в течение 60 минут экспозиции (таблица 5.2), выраженная в сокращении количества бактерий после контакта с экстрактами. Стоит отметить, что экстракты наноструктур, содержащие ионы серебра (за исключением сферических наночастиц) не обладали высокой антибактериальной активностью.

Таблица 5.2 – Результаты исследования антибактериальной активности экстрактов наноструктур в отношении *MRSA*, выраженные в КОЕ/мл $\pm$ стандартное отклонение и снижении количества бактерий R

Образец	КОЕ/мл	R, %
Цветы AlOOH/Ag	$2,3 \times 10^5 \pm 0,7 \times 10^5$	11,52
Стержни $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Ag}$	$2,5 \times 10^5 \pm 0,4 \times 10^5$	0,00
Нанопластинки AlOOH/Ag	$2,4 \times 10^5 \pm 0,5 \times 10^5$	7,20
Цветы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	$1,1 \times 10^5 \pm 0,8 \times 10^5$	57,12
Стержни $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	$1,4 \times 10^5 \pm 0,4 \times 10^5$	48,14
Нанопластинки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	$1,4 \times 10^5 \pm 0,1 \times 10^5$	44,92
Сферы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	$1,7 \times 10^4 \pm 0,2 \times 10^4$	93,45

Полученные результаты позволяют оценить характер взаимного влияния компонентов на антибактериальную активность наноструктур. В литературе МИК наночастиц серебра колеблется от $0,25 \text{ мкг} \times \text{мл}^{-1}$ [225] до $550 \text{ мкг} \times \text{мл}^{-1}$ [226] и зависит от способа получения наночастиц, их размера и сопутствующих примесей. Близкие по характеристикам наночастицы серебра, полученные в работе [227] проявляли антимикробную активность при концентрации $250 \text{ мкг} \times \text{мл}^{-1}$. С учетом данной концентрации, для синтезированных наноструктур была построена изоболограмма (рисунок 5.3), позволяющая оценить характер взаимного влияния компонентов на антибактериальную активность образцов. Видно, что синергетический эффект по отношению к *E.coli* и *S.aureus* проявляется для всех наноструктур, полученных в результате термической обработки (рисунок 5.3). По отношению к *MRSA* синергетический антимикробный эффект наблюдается для наночетов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ и стержней $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Следует

отметить, что синергетический эффект для наночветов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ по отношению к *E.coli* будет сохраняться даже при уменьшении МИК серебра до 50 мкг/мл.

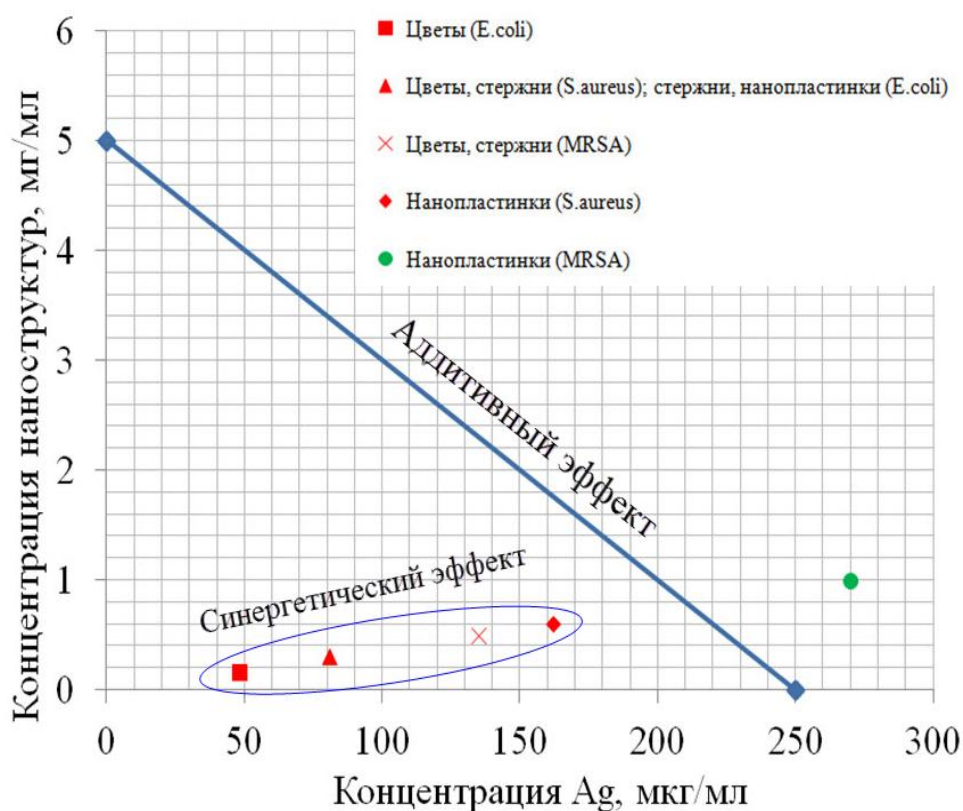


Рисунок 5.3 – Изоболограмма действия наноструктур $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и частиц Ag.

Концентрация серебра принималась с учетом содержания металла в наноструктурах в количестве 9 ат. %

В результате проведенных исследований установлена решающая роль адсорбционных свойств Al_2O_3 в антибактериальной активности сорбционно-бактерицидных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Термообработка при 500 °С не приводила к значительному изменению удельной поверхности, адсорбционных свойств и антибактериальной активности цветков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Термическая обработка нанопластин и стержней способствовала увеличению их удельной поверхности от 100 до 220 м²/г и от 80 до 200 м²/г; сохранении активных центров, отвечающих за взаимодействие с бактериальной стенкой и антибактериальной активности от 0 до 99,9 % и от 30 до 99,8 %, соответственно.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при электрическом взрыве скрутки из Al и Ag проволок в Ar атмосфере образуются сферические наночастицы Al/Ag со средним размером 98 нм; в Ar/O₂ атмосфере – непористые сферические наночастицы Al₂O₃/Ag со средним размером 54 нм.

2. Установлено влияние серебра в составе бикомпонентных НЧ Al/Ag на скорость их окисления водой. В избытке реагента наблюдается сокращение индукционного периода на 5 минут, а в недостатке реагента наблюдается увеличение степени превращения до 98 %, что обусловлено дефектностью оксидной пленки на поверхности наночастиц из-за выхода серебра на поверхность и гальванической коррозией на границе Al-Ag.

3. Показано, что при окислении наночастиц Al/Ag в избытке воды при 60 °С образуются гидратированные наноструктуры агломератов листов бемита в виде цветка с наночастицами серебра со средним размером 17 нм, преимущественно расплавленными в полости, формирующейся после растворения Al. В 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 НС увеличивается в ряду стержни – пластинки – цветы и составляет от 70 до 250 м²/г; дзета-потенциал составляет 21 – 30 мВ; концентрация кислотных центров при рКа 5,5 и 8,8, способствующих адгезионному взаимодействию бактериальных клеток с поверхностью НС составляет 111–178 и 36–60 мкмоль/г в зависимости от морфологии НС, соответственно.

4. Установлено, что термообработка при 500 °С не приводит к изменению первичной морфологии наноструктур, однако при термоиндуцированной миграции наночастиц серебра и их локализации на поверхности НС цветов – стержней – пластинок происходит уменьшение размеров НЧ Ag до 10 – 11 нм, удельная поверхность НС достигает максимума и составляет 200 – 220 м²/г, дзета-

потенциал в результате миграции серебра на поверхность НС снижается до 5 – 14 мВ, 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 НС

5. Показано, что локализация НЧ Ag на поверхности НС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ приводит к увеличению антибактериальной активности НС до 99 – 100 %. Показано, что антибактериальная активность экстрактов гидратированных НС $\text{Al}_2\text{O}_3 \times n\text{H}_2\text{O}/\text{Ag}$, содержащие Ag^+ , в отношении бактерий MRSA составила 0 – 11%, а для прокаленных НС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ – 45 – 57% в зависимости от морфологии НС. Показано, что синергетический антимикробный эффект НС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ по отношению к MRSA, *E.coli* и *S.aureus* обусловлен действием ионов Ag^+ в растворе и воздействием НЧ Ag при непосредственном контакте НС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ с мембраной адсорбированных бактериальных клеток.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей диссертационной работе применяются следующие обозначения и сокращения:

E.coli - *Escherichia coli* (кишечная палочка);

MRSA - Methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (Метициллин-резистентный золотистый стафилококк);

S.aureus - *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк);

БЭТ – Метод Брунауэра-Эммета-Теллера;

ГТО – гидротермальное окисление;

ГЦК – гранецентрированная кубическая решетка;

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия;

ДЭС – двойной электрический слой

МИК – минимальная ингибирующая концентрации;

НС – наноструктуры;

НЧ – наночастицы;

ОКР – области когерентного рассеяния;

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ТГА – термогравиметрия;

ТНЗ – точка нулевого заряда;

ЦТАБ – цетилтриметиламмоний бромид;

ЭВП – электрический взрыв проволоки;

ЭДС – энергодисперсионный анализ;

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Health Organization. (2019). 2019 antibacterial agents in clinical development: an analysis of the antibacterial clinical development pipeline.
2. World Health Organization. (2022). 2021 antibacterial agents in clinical and preclinical development: an overview and analysis.
3. Allafchian A. R. Synthesis and characterization of Ag/SiO₂ nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity / A. R. Allafchian, S. S. Banifatemi, S. A. H. Jalali // *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 33-40.
4. Cioffi N. Nano-antimicrobials: Progress and prospects / N. Cioffi, M. Rai // *Springer Science & Business Media*. – 2012. – P.555.
5. Hajipour M.J. Antibacterial properties of nanoparticles. / M.J. Hajipour, K.M. Fromm, A.A. Ashkarran, D.J. de Aberasturi, I.R. de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W.J. Parak, M. Mahmoudi // *Trends in Biotechnology*. – 2012. – Vol. 30. – № 10. – P. 499-511.
6. Szczepanowicz K. Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity. / K. Szczepanowicz, J. Stefanska, R.P. Socha, P. Warszynski // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2010. – Vol. 45. – № 2010. – P. 85-98.
7. Natsuki J. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications / J. Natsuki, T. Natsuki, Y. Hashimoto // *International Journal of Materials Science and Applications* – 2015. – Vol. 4. – № 5. – P. 325-332.
8. Zingg R. The consolidation of nanomedicine / R. Zingg, M. Fischer // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2019. – Vol. 11. – № 6. – P. e1569.
9. Cao H. Silver nanoparticles-modified films versus biomedical device-associated infections / H. Cao, X. Liu // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2010. – Vol. 2. – № 6. – P. 670-684.

10. Nguyen T.H. Nano Ag loaded PVA nano-fibrous mats for skin applications. / T.H. Nguyen, Y.H. Kim, H.Y. Song, B.T. Lee // *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. – 2011. – Vol. 96. – № 2. – P. 225-233.
11. Yoon K.Y. Antimicrobial effect of silver particles on bacterial contamination of activated carbon fibers. / K.Y. Yoon, J.H. Byeon, C.W. Park, J. Hwang // *Environ Science Technology*. – 2008. – Vol. 42. – № 4. – P. 1251-1255.
12. Lv Y. Silver nanoparticle-decorated porous ceramic composite for water treatment. / Y. Lv, H. Liu, Z. Wang, S. Liu, L. Hao, Y. Sang, D. Liu, J. Wang, R.I. Boughton // *Journal of Membrane Science*. – 2009. – Vol. 331. – № 1-2. – P. 50-56.
13. Tang B. Application of anisotropic silver nanoparticles: multifunctionalization of wool fabric. / B. Tang, J. Wang, S. Xu, T. Afrin, W. Xu, L. Sun, X. Wang // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 356. – № 2. – P. 513-518.
14. Woodmansey E. J. Appropriate use of dressings containing nanocrystalline silver to support antimicrobial stewardship in wounds / E. J. Woodmansey, C. D. Roberts // *International Wound Journal*. – 2018. – Vol. 15. – № 6. – P. 1025-1032.
15. Wilkinson H. N. A novel silver bioactive glass elicits antimicrobial efficacy against *Pseudomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* in an ex vivo skin wound biofilm model / H. N. Wilkinson, S. Iveson, P. Catherall, M.J. Hardman // *Frontiers in Microbiology*. – 2018. – Vol. 9. – P. 1450.
16. Reinoso J. J. The challenge of antimicrobial glazed ceramic surfaces / J. J. Reinoso, E. Enriquez, V. Fuertes, S. Liu, J. Menendez, J.F. Fernandez // *Ceramics International*. – 2021.
17. Ishihama H. An antibacterial coated polymer prevents biofilm formation and implant-associated infection / H. Ishihama, K. Ishii, S. Nagai, H. Kakinuma, A. Sasaki, K. Yoshioka, T. Kuramoto, Y. Shiono, H. Funao, N. Isogai, T. Tsuji, Y. Okada, S. Koyasu, Y. Toyama, M. Nakamura, M. Aizawa, M. Matsumoto // *Scientific Reports*. – 2021. – Vol. 11. – № 1. – P. 1-12.

18. Zhu J. Antibacterial ultrafiltration membrane with silver nanoparticle impregnation by interfacial polymerization for ballast water / J. Zhu, A. C. Lua // *Journal of Polymer Science*. – 2021. – Vol. 59. – №. 20. – P. 2295-2308
19. Zhu Y. A self-healing nanocomposite coating with antibacterial, biocompatibility and self-cleaning properties / Y. Zhu, J. Zhang, Y. Quan, L. Wei, L. Zang, Z. Wang, L. Wang, L. Wang, F. Che // *Materials and Design*. – 2021. – Vol. 206. – P. 109799.
20. Lara H.H. Bactericidal effect of silver nanoparticles against multidrug-resistant bacteria. / H.H. Lara, N.V. Ayala-Núñez, L.D.C. Ixtepan Turrent, C. Rodríguez Padilla // *World Journal of Microbiol Biotechnology*. – 2010. – Vol. 26. – № 4. – P. 615-621.
21. Kedziora A. Comparison of Antibacterial Mode of Action of Silver Ions and Silver Nanoformulations With Different Physico-Chemical Properties: Experimental and Computational Studies / A. Kedziora, R. Wieczorek, M. Speruda, I. Matolinova, T.M. Goszczynski, I. Litwin, V.M. Bugla-Ploskonska, G. Bugla-Ploskonska // *Frontiers in Microbiology*. – 2021. – Vol. 12. – P. 1707.
22. Tilocca A. Molecular dynamics simulations of a bioactive glass nanoparticle // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21. – № 34. – P. 12660-12667.
23. Ghaffari-Moghaddam M. Synthesis, characterization and antibacterial properties of a novel nanocomposite based on polyaniline/polyvinyl alcohol / Ag. / M. Ghaffari-Moghaddam, H. Eslahi // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol. 7. – № 5. – P. 846-855.
24. Lok C.N. Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles. / C.N. Lok, C.M. Ho, R. Chen, Q.Y. He, W.Y. Yu, H. Sun, P.K. Tam, J.F. Chiu, C.M. Che // *Journal of Proteome Research*. – 2006. – Vol. 5. – № 4. – P. 916-924.
25. Yamanaka M. Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic

analysis. / M. Yamanaka, K. Hara, J. Kudo // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2005. – Vol. 71. – № 11. – P. 7589-7593.

26. Sondi I. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. / I. Sondi, B. Salopek-Sondi // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 275. – № 1. – P. 177-182.

27. Feng Q.L. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. / Q.L. Feng, J. Wu, G.Q. Chen, F.Z. Cui, T.N. Kim, J.O. Kim // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2000. – Vol. 52. – № 4. – P. 662-668.

28. Długosz M. Hybrid calcium carbonate/polymer microparticles containing silver nanoparticles as antibacterial agents / M. Długosz, M. Bulwan, G. Kania, M. Nowakowska, S. Zapotoczny // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – Vol. 14. – № 12. – P. 1-8.

29. Nešporová K. Effects of wound dressings containing silver on skin and immune cells / K. Nešporová, V. Pavlik, B. Šafránková, H. Vágnerová, P. Odráška, O. Židek, N. Cisařová, S. Skoroplyas, L. Kubala, V. Velebny // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 1-14.

30. Panáček A. Bacterial resistance to silver nanoparticles and how to overcome it / A. Panáček, M. Smékalová, R. Večeřová, M. Kolář, M. Röderová, F. Dyčka, M. Šebela, R. Prucek, O. Tomanec, R. Zbořil // *Nature Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 13. – № 1. – P. 65-71.

31. Wan Y. Microporous Frameworks as Promising Platforms for Antibacterial Strategies Against Oral Diseases / Y. Wan, W. Xu, X. Ren, Y. Wang, B. Dong, L. Wang // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2020. – Vol. 8. – P. 628.

32. Wang L. The antimicrobial activity of silver nanoparticles biocomposite films depends on the silver ions release behavior / L. Wang, G. Periyasami, A. Aldalbahi, V. Fogliano // *Food Chemistry*. – 2021. – Vol. 359. – P. 129859.

33. Borthakur P. Adhesion of gram-negative bacteria onto α - Al_2O_3 nanoparticles: A study of surface behaviour and interaction mechanism / P. Borthakur, N. Hussain, G. Darabdhara, P. K. Boruah, B. Sharma, P. Borthakur, M. R. Das //

Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2018. – Vol. 6. – № 4. – P. 3933-3941.

34. Jastrzębska A. M. Bacterial adsorption with graphene family materials compared to nano-alumina / A. M. Jastrzębska, E. Karwowska, M. Kostecki, A. R. Olszyna // Main Group Chemistry. – 2017. – Vol. 16. – № 3. – P. 175-190.

35. El-Taboni F. Fluorescence Spectroscopy Analysis of the Bacteria–Mineral Interface: Adsorption of Lipopolysaccharides to Silica and Alumina / F. El-Taboni, E. Caseley, M. Katsikogianni, L. Swanson, T. Swift, M. E. Romero–González // Langmuir. – 2020. – Vol. 36. – № 7. – P. 1623-1632.

36. Spriano S. How do wettability, zeta potential and hydroxylation degree affect the biological response of biomaterials? / S. Spriano, V. S. Chandra, A. Cochis, F. Uberti, L. Rimondini, E. Bertone, S. Ferraris // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Vol.74. – P. 542-555.

37. Gerashchenko B. I. Short note: Heterogeneous response of red blood cells to colloidal silica as a criterion for study of their membrane alterations: flow cytometric approach // Medical Hypotheses. – 1998. – Vol. 51. – № 4. – P. 355-357.

38. Палий Г. К. Исследование взаимодействия микроорганизмов с дисперсным кремнеземом / А. А. Чеснокова // Кремнеземы в медицине и биологии / Под ред. АА Чуйко.–Киев–Ставрополь. – 1993. – С. 206-212.

39. Darabdhara G. Magnetic nanoparticles towards efficient adsorption of gram positive and gram negative bacteria: an investigation of adsorption parameters and interaction mechanism / G. Darabdhara, P. K. Boruah, N. Hussain, P. Borthakur, B. Sharma, P. Sengupta, M. R. Das // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Vol. 516. – P. 161-170.

40. Fine D. Silicon micro-and nanofabrication for medicine / D. Fine, A. Grattoni, R. Goodall, S.S. Basal, C. Chiappini, S. Hosali, A.L. van de Ven, S. Srinivasan, X. Liu, B. Godin, L. Brousseau III, I.K. Yazdi, J. Fernandez-Voure, E. Tasciotti, H.J. Wu, Y. Hu, S. Klemm, M. Ferrari // Advanced Healthcare Materials. – 2013. – Vol.2. – № 5. – P. 632-666.

41. Gerashchenko B. I. Short note: Heterogeneous response of red blood cells to colloidal silica as a criterion for study of their membrane alterations: flow cytometric approach // *Medical Hypotheses*. – 1998. – Vol. 51. – № 4. – P. 355-357.
42. Палий Г. К. Исследование взаимодействия микроорганизмов с дисперсным кремнеземом / Г. К. Палий, А. А. Чеснокова // *Кремнеземы в медицине и биологии*/Под ред. АА Чуйко.–Киев–Ставрополь. – 1993. – С. 206-212.
43. Геращенко, И. И. "Мембранотропные свойства наноразмерного кремнезема // *Поверхность*. – 2009. – Вып. 1(16). – С. 288-306.
44. Liu T. An improved seed-mediated growth method to coat complete silver shells onto silica spheres for surface-enhanced Raman scattering. / T. Liu, D. Li, D. Yang, M. Jiang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – Vol. 387. – № 1-3. P. 17-22.
45. Tian Y. Facile, one-pot synthesis, and antibacterial activity of mesoporous silica nanoparticles decorated with well-dispersed silver nanoparticles. / Y. Tian, J. Qi, W. Zhang, Q. Cai, X. Jiang // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – № 15. – P. 12038-12045.
46. Wu Z.G. Core-shell SiO₂/Ag composite spheres: synthesis, characterization and photocatalytic properties. / Z.G. Wu, Y.R. Jia, J. Wang, Y. Guo, J.F. Gao // *Materials Science-Poland*. – 2016. –Vol. 34. –№ 4. – P. 806-810.
47. Allafchian A. R. Synthesis and characterization of Ag/SiO₂ nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity / A. R. Allafchian, S. S. Banifatemi, S. A. H. Jalali // *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 33-40.
48. МУК 4.2.1890-04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам.
49. Gankhuyag S. One-pot synthesis of SiO₂@ Ag mesoporous nanoparticle coating for inhibition of escherichia coli bacteria on various surfaces / S. Gankhuyag, D.S. Bae, K. Lee, S. Lee // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – №. 2. – P. 549.

50. Agnihotri S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. / S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji // RSC Advanced. – 2014. – Vol. 4. – № 8. – P. 3974-3983.
51. Skomorokhova E. A. Size-dependent bioactivity of silver nanoparticles: antibacterial properties, influence on copper status in mice, and whole-body turnover / E. A. Skomorokhova, T.P. Sankova, I.A. Orloy, A.N. Savelev, D.N. Magazenkova, M.G. Pliss, A.N. Skvortsov, I.M. Sosnin, D.A. Kirilenko, I.V. Grishchuk, E.I. Sakhenberg, E.V. Polishchuk, P.N. Brunkov, A.E. Romanov, L.V. Puchkova, E.Y. Ilyechova // Nanotechnology, Science and Applications. – 2020. – Vol. 13. – P. 137.
52. Qin R. Preparation of SiO₂@ Ag composite nanoparticles and their antimicrobial activity / R. Qin, G. Li, L. Pan, Q. Han, Y. Sun, Q. He // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2017. – Vol. 17. – № 4. – P. 2305-2311.
53. Granbohm H. Control of the size of silver nanoparticles and release of silver in heat treated SiO₂-Ag composite powders / H. Granbohm, J. Larismaa, S. Ali, L.S. Johansson, S.P. Hannula // Materials. – 2018. – Vol. 11. – № 1. – P. 80.
54. Das S. K. Nano-silica fabricated with silver nanoparticles: antifouling adsorbent for efficient dye removal, effective water disinfection and biofouling control. / S. K. Das, M.M.R. Khan, T. Parandhaman, F. Laffir, A.K. Guha, G. Sekaran, A.B. Mandal // Nanoscale. – 2013. – Vol. 5. – № 12. – P. 5549-5560.
55. Tudose M. Lipoic acid functionalized SiO₂@Ag nanoparticles. Synthesis, characterization and evaluation of biological activity / M. Tudose, D.C. Culita, A.M. Musuc, S. Somacescu, C. Ghica, M.C. Chifiriuc, C. Bleotu // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – Vol. 79. – P. 499-506.
56. Zaki A. G. Novel fabrication of SiO₂/Ag nanocomposite by gamma irradiated *Fusarium oxysporum* to combat *Ralstonia solanacearum* / A. G. Zaki, Y. A. Hasanien, G. S. El-Sayyad // AMB Express. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-18.
57. Shatan A. B. Antibacterial silver-conjugated magnetic nanoparticles: design, synthesis and bactericidal effect / A.B. Shatan, K. Venclikova, B.A. Zasonska, V. Patsula, O. Pop-Georgievski, E. Petrovsky, D. Horak // Pharmaceutical Research. – 2019. – Vol. 36. – № 10. – P. 1-12.

58. Lee H. Ultrasensitive detection of bacteria using core-shell nanoparticles and an NMR-filter system / H. Lee, T.-J. Yoon, R. Weissleder // *Angewandte Chemie*. – 2009. – Vol. 121. – № 31. – P. 5657-5660.
59. Niemirowicz K. Growth arrest and rapid capture of select pathogens following magnetic nanoparticle treatment / K. Niemirowicz, I. Swiecicka, A.Z. Wilczewska, K.H. Markiewicz, U. Surel, A. Kułakowska, Z. Namiot, B. Szynaka, R. Bucki, H. Car // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – Vol. 131. – P. 29-38.
60. Kang J.H. An extracorporeal blood-cleansing device for sepsis therapy / J.H. Kang, M. Super, C.W. Yung, R.M. Cooper, K. Domansky, A.R. Graveline, T. Mammoto, J.B. Berthet, H. Tobin, M.J. Cartwright, A.L. Watters, M. Rottman, A. Waterhouse, A. Mammoto, N. Gamini, M.J. Rodas, A. Kole, A. Jiang, T.M. Valentin, A. Diaz, K. Takahashi, D.E. Ingber // *Nature Medicine*. – 2014. – Vol. 20. – № 10. – P. 1211-1216.
61. Luengo Y. Combining Ag and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ properties to produce effective antibacterial nanocomposites / Y. Luengo, B. Sot, G. Salas // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2020. – Vol. 194. – P. 111178.
62. Yong C. Recyclable magnetite-silver heterodimer nanocomposites with durable antibacterial performance / C. Yong, X. Chen, Q. Xiang, Q. Li, X. Xing // *Bioactive Materials*. – 2018. – Vol. 3. – № 1. – P. 80-86.
63. Ghaseminezhad S. M. Evaluation of antimicrobial property of Ag/Fe₃O₄ nanocomposites synthesized with starch / S. M. Ghaseminezhad, S. Hamefi, S. A. Shojaosadati // *Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran*. – 2021.
64. Ghaseminezhad S. M. Ag/Fe₃O₄ nanocomposites penetrate and eradicate *S. aureus* biofilm in an in vitro chronic wound model / S. M. Ghaseminezhad, S. A. Shojaosadati, R. L. Meyer // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2018. – Vol. 163. – P. 192-200.
65. Sun Y. One-step fabrication of Fe₂O₃/Ag core-shell composite nanoparticles at low temperature / Y. Sun, G. Guo, B. Yang, X. Zhou, Y. Liu, G. Zhao // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – Vol. 357. – № 3. – P. 1085-1089.

66. Liu X. M. Structural and physical properties of antibacterial Ag-Doped magnetic microspheres / X. M. Liu, X. Y. Yang, D. G. Du // *Advanced Materials Research*. – 2014. – Vol. 864. – P. 131-135.
67. Prucek R. The targeted antibacterial and antifungal properties of magnetic nanocomposite of iron oxide and silver nanoparticles / R. Prucek, J. Tucek, M. Kilianova, A. Panacek, L. Kvitek, J. Filip, M. Kolar, K. Tomankova, R. Zboril // *Biomaterials*. – 2011. – Vol. 32. – P. 4704-4713.
68. Saranya A. Facile one pot microwave-assisted green synthesis of Fe₂O₃/Ag nanocomposites by phytoreduction: potential application as sunlight-driven photocatalyst, antibacterial and anticancer agent / A. Saranya, T. Alomayri, K. Ramar, A. Priyadharsan, V. Raj, K. Murugan, M. Alsawalha // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2020. – Vol. 207. – P. 111885.
69. Tung L. M. Synthesis, characterizations of superparamagnetic Fe₃O₄–Ag hybrid nanoparticles and their application for highly effective bacteria inactivation / L.M. Tung, N.X. Cong, L.T. Huy, N.T. Lan, V.N. Phan, N.Q. Hoa, L.K. Vinh, N.V. Thinh, L.T. Tai, D.T. Ngo, K. Molhave, T.Q. Huy, A.T. Lee // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 16. – № 6. – P. 5902-5912.
70. Lan N. T. Influences of cobalt substitution and size effects on magnetic properties of coprecipitated Co–Fe ferrite nanoparticles / N. T. Lan, N. P. Duong, T. D. Hien // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – № 19. – P. 5919-5925.
71. Sharma G. A facile synthesis of multifunctional iron oxide@ Ag core-shell nanoparticles and their catalytic applications / G. Sharma, P. Jeevanandam // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013. – P. 6126-6136.
72. He K. Advancement of Ag–graphene based nanocomposites: an overview of synthesis and its applications / K. He, Z. Zeng, A. Chen, G. Zeng, R. Xiao, P. Xu, Z. Huang, J. Shi, L. Hu, G. Chen // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – № 32. – P. 1800871.
73. Zhou Y. Highly stable and dispersive silver nanoparticle–graphene composites by a simple and low-energy-consuming approach and their antimicrobial activity / Y. Zhou, J. Yang, T. He, H. Shi, X. Cheng, Y. Lu // *Small*. – 2013. – Vol. 9. – № 20. – P. 3445-3454.

74. Kellici S. Calixarene assisted rapid synthesis of silver-graphene nanocomposites with enhanced antibacterial activity / S. Kellici, J. Acord, A. Vaughn, N. P. Power, D.J. Morgan, T. Heil, S.P. Facq, G. I. Lampronti // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2016. – Vol. 8. – № 29. – P. 19038-19046.
75. Kellici S. Single rapid route for the synthesis of reduced graphene oxide with antibacterial activities / S. Kellici, J. Acord, J. Ball, H. S. Reehal, D. Morgan, B. A. Saha // *RSC Advances* – 2014. – Vol. 4. – № 29. – P. 14858-14861.
76. Peng J.M. Enhanced antimicrobial activities of silver-nanoparticle-decorated reduced graphene nanocomposites against oral pathogens / J.M. Peng, J.C. Lin, Z.Y. Chen, M. C. Wei, Y. X. Fu, S. S. Lu, D. S. Yu, W. Zhao // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – Vol. 71. – P. 10-16.
77. Guzman M. Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria / M. Guzman, J. Dille, S. Godet // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2012. – Vol. 8. – № 1. – P. 37-45.
78. Fu Y. X. Production of monolayer, trilayer, and multi-layer graphene sheets by a re-expansion and exfoliation method / Y.X. Fu, X.M. Wang, D.C. Mo, S.S. Lu // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 49. – № 5. – P. 2315-2323.
79. Barua S. Graphene-based nanomaterials for healthcare applications / S. Barua, X. Geng, B. Chen // *Photonanotechnology for Therapeutics and Imaging*. Elsevier. – 2020. – P. 45-81.
80. Bai R.G. The biogenic synthesis of a reduced graphene oxide–silver (RGO–Ag) nanocomposite and its dual applications as an antibacterial agent and cancer biomarker sensor / R.G. Bai, K. Muthoosamy, F.N. Shipton, A. Pandikumar, P. Rameshkumar, N.M. Huang, S. Manickam // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – № 43. – P. 36576-36587.
81. Jiang B. A novel Ag/Graphen composite: facile fabrication and enhanced antibacterial properties / B. Jiang, C. Tian, G. Song, W. Chang, G. Wang, Q. Wu, H. Fu // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – № 5. – P. 1980-1985.

82. Li X. Silver nanoparticles/graphene oxide nanoscroll composites synthesized by one step / X. Li, J. Natsuki, T. Natsuki // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2020. – Vol. 124. – P. 1142419.
83. Devasena T. Toxicity of Graphene: An Update / T. Devasena, A. P. Francis, S. Ramaprabhu // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* Volume 259. – 2021. – C. 51-76.
84. Gankhuyag S. One-pot synthesis of SiO₂@ Ag mesoporous nanoparticle coating for inhibition of escherichia coli bacteria on various surfaces / S. Gankhuyag, D.S. Bae, K. Lee, S. Lee // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 549.
85. Ardestani S. S. Effect of the incorporation of silica blow spun nanofibers containing silver nanoparticles (SiO₂/Ag) on the mechanical, physicochemical, and biological properties of a low-viscosity bulk-fill composite resin / S.S Ardestani, R.F. Bonan, M.F. Mota, R.M.C. Farias, R.R. Menezes, P.R.F. Bonan, P.P. Maciel, F.M.M. Ramos-Perez, A.U.D. Batista, D.E. da Cruz Perez // *Dental Materials*. – 2021. – Vol. 37. – № 10. – P. 1615-1629.
86. Cheng Y. Variability and improvement of optical and antimicrobial performances for CQDs/mesoporous SiO₂/Ag NPs composites via in situ synthesis / Y. Cheng, M. Wang, C. Fang, Y. Wei, J. Chen, J. Zhang // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – № 1. – P. 403-411.
87. Adamska E. Characterization and cytotoxicity comparison of silver-and silica-based nanostructures / E. Adamska, K. Niska, A. Wcislo, B. Grobelna // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 17. – P. 4987.
88. Alimunnisa J. Synthesis and characterization of Ag@SiO₂ core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications / J. Alimunnisa, K. Ravichandran, K.S. Meena // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 231. – P. 281-287.
89. Wang X. Mesoporous silica-protected silver nanoparticle disinfectant with controlled Ag⁺ ion release, efficient magnetic separation, and effective antibacterial activity / X. Wang, W. Sun, W. Yang, S. Gao, C. Sun, Q. Li // *Nanoscale Advances*. – 2019. – Vol. 1. – № 2. – P. 840-848.

90. Mehrabi F. Silver-coated magnetic nanoparticles as an efficient delivery system for the antibiotics trimethoprim and sulfamethoxazole against *E. Coli* and *S. aureus*: release kinetics and antimicrobial activity / F. Mehrabi, T. Shamspur, H. Sheibani, A. Mostafavi, M. Mohamadi, H. Hakimi, R. Bahramabadi, E. Salari // *Biometals*. – 2021. – Vol. 34. – № 6. – P. 1237-1246.
91. Peng S. Synthesis of Ag-Fe₃O₄ nanoparticles supported on polydopamine-functionalized porous cellulose acetate microspheres: catalytic and antibacterial applications / S. Peng, F. Gao, D. Zeng, C. Peng, Y. Chen, M. Li // *Cellulose*. – 2018. – Vol. 25. – № 8. – P. 4771-4782.
92. Kulkarni S. Green synthesized multifunctional Ag@ Fe₂O₃ nanocomposites for effective antibacterial, antifungal and anticancer properties / S. Kulkarni, M. Jadhav, P. Raikar, D.A. Barretto, S.K. Vootla, U.S. Raikar // *New Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 41. – № 17. – P. 9513-9520.
93. Jiang B. A novel Ag/graphene composite: facile fabrication and enhanced antibacterial properties / B. Jiang, C. Tian, G. Song, W. Chang, G. Wang, Q. Wu, H. Fu // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48. – № 5. – P. 1980-1985.
94. He T. Antibacterial effect and proteomic analysis of graphene-based silver nanoparticles on a pathogenic bacterium *Pseudomonas aeruginosa* / T. He, H. Liu, Y. Zhou, J. Yang, X. Cheng, H. Shi // *Biometals*. – 2014. – Vol. 27. – № 4. – P. 673-682.
95. Tang J. Graphene oxide-silver nanocomposite as a highly effective antibacterial agent with species-specific mechanisms / J. Tang, Q. Chen, L. Xu, S. Zhang, L. Feng, L. Cheng, H. Xu, Z. Liu, R. Peng // *ACS Applied Materials and Interfaces*. – 2013. – Vol. 5. – № 9. – P. 3867-3874.
96. de Moraes A. C. M. Graphene oxide-silver nanocomposite as a promising biocidal agent against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* / A.C.M. de Moraes, B.A. Lima, A.F. de Faria, M. Brocchi, O.L. Alves // *International Journal of Nanomedicine*. – 2015. – Vol. 10. – P. 6847.
97. He K. Advancement of Ag-graphene based nanocomposites: an overview of synthesis and its applications / K. He, Z. Zeng, A. Chen, G. Zeng, R. Xiao, P. Xu, Z. Huang, J. Shi, L. Hu, G. Chen // *Small*. – 2018. – Vol. 14. – № 32. – P. 1800871.

98. Svarovskaya N. V. Glass and cellulose acetate fibers-supported boehmite nanosheets for bacteria adsorption / N.V. Svarovskaya, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.N. Fomenko, M.I. Lerner // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2017. – Vol. 27. – № 2. – P. 268-274.
99. Zhou J. Ag/Al₂O₃ for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol: activity, selectivity and deactivation / J. Zhou, J. Zhang, X. Guo, J. Mao, S. Zhang // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. – № 1. – P. 156-163.
100. Aparna Z. Thermal conductivity of aqueous Al₂O₃/Ag hybrid nanofluid at different temperatures and volume concentrations: an experimental investigation and development of new correlation function / Z. Aparna, M. Michael, S.K. Pabi, S. Ghosh // *Powder Technology*. – 2019. – Vol. 343. – P. 714-722.
101. Syarif D. G. Synthesis of Al₂O₃-Ag nanocomposite for nanofluids / D.G. Syarif, D.H. Prajitno, J. Usman, Y.I. Partiwi, M. Yamin // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2021. – Vol. 2382. – № 1. – P. 080003.
102. Kiseleva M. A. Synthesis and characterization of Al₂O₃+Ag composite nanopowders / M.A. Kiseleva, S.Y. Sokovnin, M.E. Balezin // *AIP Conference Proceedings*. – AIP Publishing LLC, 2019. – Vol. 2174. – № 1. –P. 020031.
103. Pan G. Effective synthesis of Al₂O₃-silver nanoparticles hybrids / G. Pan, X. Zeng, R. Sun, J.B. Xu, C.P. Wong // *2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. – IEEE, 2017. – P. 244-248.
104. Ren L. Preparation and Characterization of Al₂O₃-AgNP hybrids for Application in Thermally Conductive Polymer Composites / L. Ren, J. Xu, X. Zeng, C.P. Wong, R. Sun // *2018 19th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. – IEEE, 2018. – P. 1205-1208.
105. Nasrollahzadeh M. Green synthesis of the Ag/Al₂O₃ nanoparticles using Bryonia alba leaf extract and their catalytic application for the degradation of organic pollutants / M. Nasrollahzadeh, Z. Issaabadi, S. M. Sajadi // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – № 4. – P. 3847-3859.
106. Kurtycz P. Biodegradable polylactide (PLA) fiber mats containing Al₂O₃-Ag nanopowder prepared by electrospinning technique—Antibacterial properties / P.

Kurtycz, E. Karwowska, T. Ciach, A. Olszyna, A. Kunicki // *Fibers and Polymers*. – 2013. – Vol. 14. – № 8. – P. 1248-1253.

107. Jastrzębska A. M. Al_2O_3 –Ag nanopowders: new method of synthesis, characterisation and biocidal activity / A.M. Jastrzebska, A.R. Kunicki, A.R. Olszyna, E. Karwowska // *Advances in Applied Ceramics*. – 2011. – Vol. 110. – № 2. – P. 108-113.

108. Jastrzębska A. M. In vitro assessment of antibacterial properties and cytotoxicity of Al_2O_3 –Ag nanopowders / A.M. Jastrzebska, E. Radziun, M. Roslon, A.R. kunicki, A.R. Olszyna, J. Dudkiewicz-Wilczynska, E. Anuszevska, E. Karwowska // *Advances in Applied Ceramics*. – 2011. – Vol. 110. – № 6. – P. 353-359.

109. Jastrzębska A. M. Synthesis and bioactivity of reduced graphene oxide/alumina-noble metal nanocomposite flakes / A.M. Jastrzebska, J. Karcz, E. Karwowska, A. Fiedorczuk, A. Olszyna // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2016. – Vol. 13. – № 5. – P. 856-870.

110. Jastrzębska A. M. Influence of bacteria adsorption on zeta potential of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ nanoparticles in electrolyte and drinking water environment studied by means of zeta potential / A.M. Jastrzebska, E. Karwowska, A.R. Olszyna, A. Kunicki // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 271. – P. 225-233.

111. Wakihara T. A new method for the synthesis of alumina nanotubes from polymer composite materials / T. Wakihara, T. Hirasaki, M. Shinoda, T. Meguro, J. Tatami, K. Komeya. S. Inagaki, Y. Kubota // *Crystal Growth and Design*. – 2009. – Vol. 9. – № 3. – P. 1260-1263.

112. Li G. Synthesis of flower-like Boehmite (AlOOH) via a simple solvothermal process without surfactant / G. Li, Y. Liu, D. Liu, L. Liu, C. Liu. // *Materials Research Bulletin*. – 2010. – Vol. 45. – № 10. – P. 1487-1491.

113. Zanganeh S. Self-assembly of boehmite nanopetals to form 3D high surface area nanoarchitectures. / S. Zanganeh, A. Kajbafvala, N. Zanganeh, M. S. Mohajerani, A. Lak, M.R. Bayati, H.R. Zargar, S.K. Sadrnezhaad // *Applied Physics A*. – 2010. – Vol. 99. – № 1. – P. 317-321.

114. Tang Z. Synthesis of flower-like Boehmite (γ -AlOOH) via a one-step ionic liquid-assisted hydrothermal route / Z. Tang, J. Liang, X. Li, J. Li, H. Guo, Y. Liu, C. Liu. // Journal of Solid State Chemistry. – 2013. – Vol. 202. – P. 305-314.

115. Xu M.F. Synthesis of Monodisperse Rod-Like Nano-AlOOH and Anti-Ultraviolet Finishing on Silk-Cotton Fabrics / M.F. Xu, M. Zheng, Z.S. Wang, L.P. Zhu // Advanced Materials Research. – Trans Tech Publication Ltd. – 2013. – Vol. 796. – P. 103-106.

116. Li J. Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution / J. Li, W. Li, X. Nai, S. Bian, X. Liu, M. Wei // Journal of Materials Science. – 2010. – Vol. 45. – № 1. – P. 177-181.

117. Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. – М.: Радио и связь. – 1989. – 200 с.

118. Е.Е. Петюшик. Гидротермальный синтез – перспективный метод получения пористых проницаемых материалов из дисперсного алюминия / Е.Е. Петюшик, В.Е. Романенков, Н.А. Афанасьева, Д.И. Клечен, С.Ф. Тихов, Ю.Н. Беспалко, Н.А. Пахомов, Е.И. Немыкина, В.А. Садыков // 50 лет порошковой металлургии Беларуси. История, достижения, перспективы : монография – Минск. – 2010. – 632 с.

119. Marsih I.N. γ -Alumina nanotubes prepared by hydrothermal method as support of iron, cobalt and nickel for fischer-tropsch catalysts / I.N. Marsih, I. Makertihartha, P. Prasertdam, J. Panpranot // Chemistry and Materials Research. – 2012. – Vol. 2. – № 3. – P. 31-39.

120. Альмяшева О.В. Получение нанокристаллов алюминия в гидротермальных условиях / О.В. Альмяшева, Э.Н. Корыткова, А.В. Маслов, В.В. Гусаров // Неорганические материалы. – 2005. – Т. 41, – № 5. – С. 1-8.

121. Пат. RU 2424186 С1. Способ получения нанокристаллов оксида алюминия / Панасюк Г. П., Козерожец И. В., Азарова Л.А., Ворошилов И. Л., Белан В. Н., Першиков А. В. – 2010102110/05; Заявлено 26.01.2010; Опубл. 20.07.2011.

122. Liu Y. Hydrothermal synthesis of microscale boehmite and gamma nanoleaves alumina / Y. Liu, D. Ma, X. Han, X. Bao, W. Frandsen, D. Wang, D. Su // *Materials Letters*. – 2008. – Vol.62 – № 8-9. – P.1297-1301.
123. Yang L. Synthesis of Morphology Controller Aluminum Oxide by hydrothermal Reaction / L. Yang, S. Yin, T. Sato // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. – 2011. – Vol. 18. – № 3. – P.1-5.
124. Yang Q. Synthesis of γ - Al_2O_3 nanowires through a boehmite precursor route // *Bulletin of Materials Science*. – 2011. – Vol. 34. – № 2. – P. 239-244.
125. Xua N. Template-free synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable structural properties / N. Xua, Z. Liu, S. Bian, Y. Dong, W. Li // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 3. – P. 4072-4079.
126. Dong H. A hierarchical flower-like hollow alumina supported bimetallic AuPd nanoparticle catalyst for enhanced solvent-free ethylbenzene oxidation / H. Dong, R. Xie, L. Yang, F. Li // *Dalton Transaction*. – 2018. – Vol. 47. – № 23. – P. 7776-7786.
127. Dong Y. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization / Y. Dong, Y. Xu, Y. Zhang, X. Lian, X. Yi, Y. Zhou, W. Fang // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 559. – P. 30-39.
128. Dong Y. Template-free synthesis of hierarchical meso-macroporous γ - Al_2O_3 support: Superior hydrodemetallization performance / Y. Dong, Z. Chen, Y. Xu, L. Yang, W. Fang, X. Yi // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 168. – P. 65-73.
129. Zanganeh S. Self-assembly of Boehmite Nanopetals to Form 3D high surface area nanoarchitectures / S. Zanganeh, A. Kajbafvala, N. Zanganeh, M. S. Mohajerani, A. Lak, M.R. Bayati, H.R. Zargar, S.K. Sadrnezhad // *Applied Physics A*. – 2010. – Vol. 99. – № 1. – P. 317-321.
130. Wu X. Morphology-controlled hydrothermal synthesis of boehmite via an anions competition method / X. Wu, B. Zhang, Z. Hu // *Powder Technology*. – 2013. – Vol. 239. – P. 272-276.

131. Ji W. Hydrothermal synthesis of boehmite on alumina membranes for superhydrophobic surfaces / W. Ji, Z. Wang, J. Ma, J. Gong // *Surface Engineering*. – 2016. – Vol. 32. – № 2. – P. 102-107.
132. Li Z. Hierarchical $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ fiber membrane with reversible wettability for on-demand oil/water separation / Z. Li, T. Shi, T. Zhang, Q. Guo, F. Qiu, X. Yue, D. Yang // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – Vol. 36. – № 1. – P. 92-100.
133. Dong H. A hierarchical flower-like hollow alumina supported bimetallic AuPd nanoparticle catalyst for enhanced solvent-free ethylbenzene oxidation / H. Dong, R. Xie, L. Yang, F. Li // *Dalton Transactions*. – 2018. – Vol. 47. – № 23. – P. 7776-7786.
134. Dong Y. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization / Y. Dong, Y. Xu, Y. Zhang, X. Lian, X. Yi, Y. Zhou, W. Fang // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 559. – P. 30-39.
135. Dong Y. Template-free synthesis of hierarchical meso-macroporous γ - Al_2O_3 support: Superior hydrodemetallization performance / Y. Dong, Z. Chen, Y. Xu, L. Yang, W. Fang, X. Yi // *Fuel Processing Technology*. – 2017. – Vol. 168. – P. 65-73.
136. Zhang T. Fabrication of biomorphic Al_2O_3 ceramics with hierarchical architectures by templating of cotton fibers / T. Zhang, Y. Zhoun, X. Bu, Y. Wang, M. Zhang, J. Hu // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – № 8. – P. 13703-13707.
137. Tian J. Fabrication synthesis of porous Al_2O_3 hollow microspheres and its superior adsorption performance for organic dye / J. Tian, P. Tian, H. Pang, G. Ning, R. F. Bogale, H. Cheng, S. Shen // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 223. – P. 27-34.
138. Shi Z. Clean synthesis of hierarchically structured boehmite and γ -alumina with a flower-like morphology / Z. Shi, W. Jiao, L. Chen, P. Wu, Y. Wang, M. He // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 224. – P. 253-261.

139. Roy S. Effects of various morphologies on the optical and electrical properties of boehmite nanostructures / S. Roy, A. Maity, P. Mandal, D. K. Chanda, K. Pal, S. Bardhana, S. Das // *CrystEngComm*. – 2018. – Vol. 20. – № 40. – P. 6338-6350.
140. Mikhaylov V.I. Hydrothermal synthesis, characterization and sorption properties of Al/Fe oxide–oxyhydroxide composite powders / V.I. Mikhaylov, T.P. Maslennikova, V.L. Ugolkov, P.V. Krivoschapkin // *Advanced Powder Technology*. – 2016. – Vol. 27. – № 2. – P. 756-764.
141. Xu N. Template-free synthesis of mesoporous γ -alumina with tunable structural properties / N. Xu, Z. Liu, S. Bian, Y. Dong, W. Li. // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 3. – P. 4072-4079.
142. Liang Q. P123 assisted synthesis and characterization of urchin-like γ -Al₂O₃ hollow microspheres / Q. Liang, X. Guo, T. Quan, F. Meng. // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2016. – Vol. 5. – № 3. – P. 225-231.
143. Dong Y. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation towards efficient hydrodesulfurization / Y. Dong, Y. Xu, Y. Zhang, X. Lian, X. Yi, Y. Zhou, W. Fang // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – Vol. 559. – P. 30-39.
144. Руководство по неорганическому синтезу: в 6-ти томах. Т. 3. Пер. с нем. / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир. – 1985. – 392 с.
145. Пат. RU 2363659 С1. Способ получения бемита и водорода / А.В. Берш, Ю.Л. Иванов, Ю.А. Мазалов, С.И. Корманова, А.В.Лисицын – 2007146570/15; Заявлено 18.12.2007; Оpubл. 10.08.2009.
146. Markova E. B. Alumina Nanofibrous Structural Self Organization in Hollow Nanotubes Caused by Hydrogen Treatment / E. B. Markova, O. K. Krasil'nikova, Yu. M. Serov, V. V. Kurilkin, V. N. Simonova // *Nanotechnologies in Russia*. – 2014. – Vol. 9. – № 7. – P. 441-447.
147. Лисецкий В.Н. Биологически активный сорбент с модифицированным зарядом / В.Н. Лисецкий, Т.А. Лисецкая, Л.Н. Меркушева, В.Г. Пугачев, О.Д. Тотменина, О.С. Таранов, В.Е. Репин // *Биотехнология*. – 2004. – № 5. – P. 57-63.

148. Яворовский Н.А. Получение нановолокон оксигидроксидов алюминия из порошков металлического алюминия / Н.А. Яворовский, Г.Г. Савельев, А.И. Галанов, Л.Н. Шиян, Т. А. Юрмазова, Г.Л. Лобанова // Перспективные материалы. – 2008. – № 4. – Р. 74-80.

149. А.А. Востриков. Образование наночастиц Al_2O_3 при окислении алюминия водой при суб- и сверхкритических параметрах / А.А. Востриков, О.Н. Федяева, И.И. Фадеева, М.Я. Сокол // Сверхкритические флюиды: теория и практика. – 2010. – Т. 5. – № 1. – С.12-25.

150. В.Ф. Комаров. Электровзрывной наноразмерный алюминий в составах высокоэнергетических материалах / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер, М.В. Тильзо // Ползуновский вестник – № 3 – С. 82-86.

151. Лернер М.И. Гидролиз нанопорошка алюминия, полученного электрическим взрывом проволоки в атмосфере азота / М.И. Лернер, В.И. Давыдович, С.П. Журавков, Н.Г. Родкевич, Н.В. Сваровская // 9 Международная конференция "Физико-химические процессы в неорганических материалах" и Школа молодых ученых, проводившаяся в рамках конференции, Кемерово, 22-25 сент., 2004. – Кемерово: Кузбассвуиздат. – 2004. – Т. 2. – С. 159.

152. Бакина О.В. Закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах / О.В. Бакина, Н.В. Сваровская, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Е.Г. Хоробрая, М.И. Лернер // Фундаментальные исследования – 2013. – № 4. – С.862-867.

153. Патент РФ № 2328447. Способ получения нановолокон оксидно-гидроксидных фаз алюминия / Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А.

154. Бакина О.В. Закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах . Дисс. канд. хим. Наук – Томск, 2012.

155. Ложкомоев А.С. Адсорбционная способность наноструктурного оксигидроксида алюминия, иммобилизованного на ацетилцеллюлозных микроволокнах. Дисс. канд. хим. Наук – Томск, 2009.

156. Лернер М. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов. Технология производства, характеристики, области применения. – Saarbrücken.: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co – 2011. – 323 с.

157. Kazantsev S. O. Preparation of aluminum hydroxide and oxide nanostructures with controllable morphology by wet oxidation of AlN/Al nanoparticles / S.O Kazantsev, A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, M.I. Lerner, S.G. Psakhie // Materials Research Bulletin. – 2018. – Vol. 104. – P. 97-103.

158. Lozhkomoev A. S. Acid-base and adsorption properties of the AlOOH 2D nanostructures as factors for regulating parameters of model biological solutions / A.S. Lozhkomoev, S.O. Kazantsev, M.I. Lerner, S.G. Psakhie // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – Vol. 11. – № 7. – P. 506-511.

159. Lozhkomoev A. S. Synthesis of core-shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water / A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, O.V. Bakina, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, S.O. Kazantsev, S.G. Psakhie // Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – № 20. – P. 205603.

160. Kazantsev S. O. Investigation of phase transitions and properties of aluminum oxides prepared by oxidation of Al/AlN nanopowder / S. O. Kazantsev, A. S. Lozhkomoev // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Vol. 1783. – № 1. – P. 020085.

161. Волкова Г. И. Структура и текстура оксигидроксидов, полученных окислением нанодисперсного алюминия водой / Г. И. Волкова, В. С. Седой // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – № 5. – С. 721-725.

162. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. – 2003. –Т. 306. – № 1. – С. 133–139.

163. Lerner M.I. Synthesis of Al nanoparticles and Al/AlN composite nanoparticles by electrical explosion of aluminum wires in argon and nitrogen / M.I. Lerner, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, N.V. Svarovskaya, O.V. Bakina, A.V. Pervikov, S.G. Psakhie // Powder Technology. – 2016. – Vol. 295. – P. 307-314.

164. Pervikov A. V. Structural and phase transformations in zinc and brass wires under heating with high-density current pulse // *Physics of Plasmas*. – Vol. 23. – № 6. – P. 060701.
165. Lozhkomoev A.S. Synthesis of core-shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water / A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, O.V. Bakina, M.I. Lerner, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, S.O. Kazantsev, S.G. Psakhie // *Nanotechnology*. – 2016. Vol. 27. – № 20. – P. 205603.
166. Lee G.J. Facile synthesis of surface oxide free copper nanoparticles by in-situ coating with oleic acid / G.J. Lee, C.K. Kim, M.K. Lee, C.K. Rhee // *Powder Technology*. – 2014. – Vol. 261. – P. 143-146.
167. Svarovskaya N.V. Chemical behavior of Al/Cu nanoparticles in water / N.V. Svarovskaya, A.V. Berenda, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, E.G. Khorobraya, V.V. Domashenko, M.I. Lerner, A.N. Fomenko // *Progress in Natural Science*. – 2015. – Vol. 25. – P. 1-5.
168. Vorozhtsov A.B. Production and characterization of Al-Cu and Al-Ni nanoparticles / A.B. Vorozhtsov, M.I. Lerner N. Radkevich, S. Bondarchuk, D. Wen // *MRS Online Proceeding Library*. – 2015. – Vol. 1758.
169. Noor F. Exothermic characteristics of aluminum based nanomaterials / F. Noor, A. Vorozhtsov, M. Lerner, D. Wen // *Powder Technology*. – 2015. – Vol. 282. – P. 19-24.
170. Noor F. Thermal-chemical characteristics of Al-Cu alloy nanoparticles / F. Noor, A. Vorozhtsov, M. Lerner, E. Pedone, B. Filho, D. Wen. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. Vol. 119. – № 25. – P. 14001-14009.
171. Ishihara S. Synthesis of intermetallic NiAl compound nanoparticles by pulsed wire discharge of twisted Ni and Al wires / S. Ishihara, T. Koishi, T. Orikawa, H. Suematsu, T. Nakayama, T. Suzuki, K. Niihara // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 23. – P. 134-142.
172. Lozhkomoev A.S. Antimicrobial activity of nanostructured composites produced in Al/Zn nanoparticle oxidation in aqueous-alcoholic solution / A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, O.V. Bakina, E.G. Khorobraya, S.S.

Timofeev, V.V. Domashenko, S.G. Psakhie. // AIP Conference Proceedings. – American institute of Physics. – 2014. – Vol. 1623. – P. 367-370.

173. Лернер М.И. Образование наноразмерной фазы при электрическом взрыве проводников // Изв. ВУЗов. Физика. – 2006. – Т. 49. – № 6. – С. 91-95.

174. Лернер М.И., Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности / М.И. Лернер, В.В. Шаманский // Журнал Структурной Химии. – 2004. – Т. 45. – С. 112-115.

175. Комаров В.Ф. Электровзрывной наноразмерный алюминий в составах высокоэнергетических материалах / В.Ф. Комаров, М.В. Комарова, А.Б. Ворожцов, М.И. Лернер, М.В. Тильзо // Ползуновский вестник – № 3. – С. 82-86.

176. Мутас И.Ю. Взаимодействие нанопорошков алюминия различной дисперсности с газообразной водой / И.Ю. Мутас, А.П. Ильин // Известия Томского Политехнического Университета – 2004. – Т.307. – № 4. – С. 89-92.

177. Pervikov A. V. Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires // Nanobiotechnology Reports. – 2021. – Vol. 16. – № 4. – P. 401-420.

178. Lozhkomoev A. S. Patterns of the formation of antimicrobial micro/nanocomposites during the oxidation of bimetallic Al/Zn nanoparticles / A.S. Lozhkomoev, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, M.I. Lerner // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92. – № 12. – P. 2530-2534.

179. Svarovskaya N.V. Chemical behaviour of Al/Cu nanoparticles in water / N.V. Svarovskaya, A.V. Berenda, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, E.G. Khorobraya, V.V. Domashenko, M.I. Lerner, A.N. Fomenko // Progress in Natural Science: Materials International. – 2015. – Vol. 25. – № 1. – P. 1-5.

180. Svarovskaya N. Synthesis of novel hierarchical micro/nanostructures AlOOH/AlFe and their application for As (V) removal / N. Svarovskaya, O. Bakina, E. Glazkova, N. Rodkevich, M. Lerner, E. Vornakova, V. Chzhou, L. Naumova // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29. – № 1. – P. 1246-1258.

181. Bakina O. V. Cellulose acetate fibres surface modified with AlOOH/Cu particles: synthesis, characterization and antimicrobial activity / O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, M.I. Lerner, N.V. Svarovskaya // *Cellulose*. – 2018. – Vol. 25. – № 8. – P. 4487-4497.

182. Патент RU 2546014. Антисептический сорбционный материал, способ его получения и повязка для лечения ран на его основе / Лернер М. И., Глазкова Е. А., Псахье С. Г., Бакина О. В., Тимофеев С. С. Опубликовано: 10.04.2015. Бюл. № 10.

183. Lozhkomoev A. S. Synthesis of $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ core-shell nanoparticles by electrical explosion of the iron wire in an oxygen-containing atmosphere / A. S. Lozhkomoev, A. V. Pervikov, S. O. Kazantsev, A. F. Sharipova, N. G. Rodkevich, N. E. Toropkov, K.V. Suliz, N.V. Svarovskaya, A.M. Kondranova, Lerner M. I. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2021. – Vol. 23. – № 3. – P. 1-12.

184. ГОСТ 5494-95 Пудра алюминиевая. Технические условия

185. Горелик С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л. Н. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

186. Denton A. R. Vegard's law / A. R. Denton, N. W. Ashcroft // *Physical review A*. – 1991. – Vol. 43. – № 6. – P. 3161.

187. Nagy B. Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus macrofungus* / B. Nagy, C. Mânzatu, A. Măicăneanu, C. Indolean, L. Barbu-Tudoran, C. Majdik // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. – P. S3569-S3579.

188. Ayawei N. Modelling and interpretation of adsorption isotherms / N. Ayawei, A. N. Ebelegi, D. Wankasi // *Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017.

189. Amrhar O. Application of nonlinear regression analysis to select the optimum absorption isotherm for Methylene Blue adsorption onto Natural Illitic Clay. / O. Amrhar, H. Nassali, M. S. Elyoubi // *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*. – 2015.

190. Elmorsi T. M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent // *Journal of Environmental Protection*. – 2011. – Vol. 2. – № 06. – P. 817.
191. Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир. – 1973. – 184 с.
192. Сорочкина Е. А. Кислотно-основные свойства поверхности сферически гранулированных сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия / Е. А. Сорочкина, Р.В. Смотряев, Ю.В. Калашников, Е.В. Груздева // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2013. – № 6. – С. 102-104.
193. Кравцов А. А. Исследование кислотно-основных свойств поверхности наночастиц CeO_2 , синтезированных золь-гель методом./ А. А. Кравцов, Н. С. Семенова, А. В. Блинов, М. А. Ясная, Д. Г. Селеменова, // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2015. – № 4-3(64). – С. 237-244.
194. Антошкина Е. Г. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России / Антошкина Е. Г. Смолко В. А. // *Вестник Южно-уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика*. – 2008. – № 7. – С. 65-68.
195. МУ 08-47/161. Воды питьевые, природные, минеральные. Инверсионно-вольтамперометрический метод измерения массовой концентрации серебра.
196. Марьянов Б.М. Математические методы обработки информации в аналитической химии: Учебное пособие. / Б.М. Марьянов, О.В. Чашина, Э.А. Захарова. – Томск: Изд-во ТГУ, 1988. – 149 с.
197. Marquis E. A. A reassessment of the metastable miscibility gap in Al-Ag alloys by atom probe tomography // *Microscopy and Microanalysis*. – 2007. – Vol. 13. № 6. – P. 484-492.
198. Senouci S. Effect of the supersaturation on the precipitation kinetics of the Guinier-Preston zones in Al-rich Ag alloys. / S. Senouci, A. A. Raho // *AIMS Materials Science*. – 2017. – Vol. 4. – № 1. – P.137-146.

199. Erni R. On the internal structure of Guinier-Preston zones in Al-3 at.% Ag. / R. Erni, H. Heinrich, G. Kostorz // Philosophical magazine letters. – 2003. – Vol. 83. – № 10. – P. 599-609.
200. Lubarda V.A. On the effective lattice parameter of binary alloys. / V.A. Lubarda // Mechanics of Materials. – 2003. – Vol. 35. – № 1-2. – P. 53-68.
201. Geisler A. H. Analyses and interpretations of X-ray diffraction effects in patterns of aged alloys / A. H. Geisler, J. K. Hill. // Acta Crystallographica. – 1948. – Vol. 1. – № 5. – P. 238-252.
202. Marquis E.A. A Reassessment of the metastable miscibility gap in al-Ag alloys by atom probe tomography // Microscopy and Microanalysis. – 2007. – Vol. 13. – № 6. – P. 484-492.
203. Cheng X. Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides. / X.Cheng, X. Huang, X. Wang, B. Zhao, A. Chen, D. Sun. // Journal of Hazardous Materials. –2009. – Vol. 169. – № 1-3. – P. 958-964.
204. Wang D. Y. Preparation and burning behaviors of flame retarding biodegradable poly (lactic acid) nanocomposite based on zinc aluminum layered double hydroxide. / D. Y. Wang, A. Leuteritz, Y. Z. Wang, U. Wagenknecht, G. Heinrich. // Polymer Degradation and Stability. –2010 – Vol. 95 – № 12. – P. 2474-2480.
205. Zhou J. Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water. / J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu //Journal of hazardous material. – 2011. – Vol. 192. – № 3. – P. 1114-1121.
206. Lerner M.I. Synthesis of Al nanoparticles and Al/AlN composite nanoparticles by electrical explosion of aluminum wires in argon and nitrogen / M.I. Lerner, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, N.V. Svarovskay, O.V. Bakina, A.V. Pervikov, S.G. Psakhie // Powder Technology. – 2016. – Vol. 295. – P. 307-314.
207. Тихонов С.Ф. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов / С.Ф. тихонов, В.Е. Романенков, В.А Садыков, В.Н. Пармон, А.И. Ратько – Новосибирск: Издательство СО РАН Филиал «Гео», 2004. – 202 с.

208. Аюшиева Б. С. Кинетические особенности процесса спекания гюбнеритового концентрата с сульфатом натрия. / Б.С. Аюшиева, Е.В. Золтоев, // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 1. – С. 125-129.

209. Ложкомоев А.С. Гибридные адсорбенты на основе наноструктурного бемита: получение, свойства, применение.: дис. ... док.тех.наук:05.16.08. – Тамб.гос.университет, Тамбов, 2021 – 228 с.

210. Lozhkomoev A.S. Formation of micro/manostructured AlOOH hollow spheres from aluminum nanoparticles / A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, S.O. Kazantsev, I.A. Gorbikov, O.V. Bakina, N.V. Svarovskaya, A. A. Miller, M. I. Lerner, and S. G. Psakhie. // Nanotechnologies in Russia – 2015. – Vol. 10. – № 11-12. – P. 858-864.

211. Shkolnikov E. I. Structural properties of boehmite produced by hydrothermal oxidation of aluminum / E. I. Shkolnikov, N. S. Shaitura, M. S. Vlaskin // The Journal of Supercritical Fluids. – 2013. – Vol.73. – P. 10-17.

212. Vlaskin M. Hydrothermal oxidation of aluminum for hydrogen and aluminum oxide/hydroxide production / M. Vlaskin, A. Zhuk, E. Shkolnikov. // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies. – 2015. – Vol. 9. – P. 368-377.

213. Zyкова А. Aluminium oxide-hydroxides obtained by hydrothermal synthesis: influence of thermal treatment on phase composition and textural characteristics / A. Zyкова, A. Livanova, N. Kosova, A. Godymchuk, G. Mamontov. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering – 2015. – Vol. 98. – № 1. – P.012032.

214. Казанцев С.О. Особенности окисления водой наночастиц алюминия в различных условиях / С.О. Казанцев, И.А. Горбиков // Успехи современного естествознания – 2015. – № 10. – С. 27-31.

215. Kazantsev S.O. Preparation of aluminum hydroxide and oxide nanostructures with controllable morphology by wet oxidation of AlN/Al nanoparticles

/ S.O. Kazantsev, A.S. Lozhkomoev, E.A. Glazkova, I. Gotman, E.Y. Gutmanas, M.I. Lerner, S.G. Psakhie // *Materials Research Bulletin*. – 2018. – Vol. 104. – P. 97-103.

216. Darmawan D. Synthesize and characterization of aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticle from aluminum waste for nano fluid application / D. Darmawan, D.G. Syarif, D.I. Rudyardjo // *Indonesian Applied Physics Letters*. – 2020. – Vol. 1. – № 1. – P. 1-6.

217. Kaledin L. A. Pristine point of zero charge (ppzc) and zeta potentials of boehmite's nanolayer and nanofiber surfaces / L.A. Kaledin, F. Tepper, T. G. Kaledin // *International Journal of Smart and Nano Materials*. – 2016. – Vol. 7. – № 1. – P. 1-21.

218. Kazantsev S.O. Study of surface acid-base characteristics of aluminum hydroxide nanostructures // *In AIP Conference Proceeding LLC, 2017*. – Vol. 1915. – № 1. – P. 030008.

219. Saeb A. Production of silver nanoparticles with strong and stable antimicrobial activity against highly pathogenic and multidrug resistant bacteria. / A. Saeb, A. S. Alshammari, H. Al-Brahim, K. A. Al-Rubeaan // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 2014.

220. Erdogan O. Green synthesis of silver nanoparticles via *Cynara scolymus* leaf extracts: The characterization, anticancer potential with photodynamic therapy in MCF7 cells / O. Erdogan, M. Abbak, G. M. Demirbolat, F. Birtekocak, M. Aksel, S. Pasa, O. Cevik // *PloS one*. – 2019. – Vol. 14. – № 6. – P. e0216496.

221. Raja S. Green biosynthesis of silver nanoparticles using *Calliandra haematocephala* leaf extract, their antibacterial activity and hydrogen peroxide sensing capability / S. Raja, V. Ramesh, V. Thivaharan // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 10. – № 2. – P. 253-261.

222. Громов Д. Кинетика формирования кластеров серебра на аморфном углероде при вакуумно-термическом испарении / Д. Громов, А. Козлитин, А. Савицкий, А. Трифонов // *Электроника: Наука, технология, бизнес*. – 2014. № S. – С. 116-121.

223. Gromov D. G. Specific features of the formation of arrays of silver clusters from a thin film on a SiO_2 surface. / D.G. Gromov, O.V. Pyatilova, S.V. Bulyarskii,

A.N. Belov, A.A. Raskin // *Physics of the Solid State*. – 2013. – Vol. 55. – № 3. – P. 619-623.

224. Ahmad S. A. Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review. / S. A. Ahmad, S. S. Das, A. Khatoon, M. T. Ansari, M. Afzal, M. S. Hasnain, A. K. Nayak // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2020. – Vol. 3. – P.756-769.

225. Paredes D. Synthesis, characterization, and evaluation of antibacterial effect of Ag nanoparticles against *Escherichia coli* O157:H7 and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA) / D. Paredes, C. Ortiz, R. Torres, // *International Journal of Nanomedicine*. – 2014. – Vol. 9. – P. 1717-1729.

226. Matai I. Antibacterial activity and mechanism of Ag–ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli*. / I. Matai, A. Sachdev, P. Dubey, S.U. Kumar, B. Bhushan, P. Gopinath // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2014. – Vol. 115. – P. 359-367.

227. Chumpol J. Simple green production of silver nanoparticles facilitated by bacterial genomic DNA and their antibacterial activity / J. Chumpol, S. Siri // *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology*. – 2018. – Vol. 46. – № 3. – P. 619-625.

Приложение А

Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы ООО «Аквелит»

**ООО «Аквелит»**

Адрес: пр. Академический, 8/8
г. Томск, Россия
Тел.: 8 (913) 813 8312
E-mail: n.kirilova@vitavallis.com
www.vitavallis.com

Исх. № 36/22 от 01 декабря 2022 г.
[использование результатов на производстве]

АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы
Казанцева С.О.

На предприятии ООО «Аквелит» в соответствии с ТУ 9393-002-73745952-2012 осуществляется выпуск промышленных партий высокотехнологичной медицинской продукции – сорбционно-бактерицидного перевязочного материала VitaVallis и фильтрующих элементы AquaVallis в соответствии с ТУ 3697-016-01538612-2006.

Результаты диссертационной работы Казанцева Сергея Олеговича «Формирование сорбционных антимикробных наноструктур $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, при окислении водой электровзрывных наночастиц Al/Ag » внедрены в производство.

Использование электровзрывных наночастиц Al/Ag на производстве позволило сократить технологические операции и повысить сорбционную активность выпускаемых материалов.

С уважением,

директор ООО «Аквелит»



Кирилова Н. В.