

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи



Тимофеев Сергей Сергеевич

ФОРМИРОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ВОДОЙ НАНОЧАСТИЦ $Al/AlN/Zn$ И $Al/AlN/Cu$

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.4.4 – физическая химия

Томск – 2023

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

Научный руководитель:

Лернер Марат Израильевич

доктор технических наук, заведующий лабораторией физикохимии высокодисперсных материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск

Официальные оппоненты:

Сычёв Максим Максимович

доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой Теоретических основ материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург

Бубенчиков Алексей Михайлович

доктор физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и небесной механики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск

Защита диссертации состоится «24» октября 2023 г. в 16:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 при ФГАОУ ВО Национальном исследовательском Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 43а, ауд. 211.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru.



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

подпись

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, overlapping loops and strokes.

М.В. Киргина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. В настоящее время активно развиваются технологии получения новых гибридных материалов, среди которых особый интерес вызывают органо-неорганические композиты для биомедицинского применения, включающие наночастицы или нановолокна в полимерной матрице. Одним из перспективных материалов в качестве наполнителя органо-неорганических композитов является оксигидроксид алюминия, который получают путем окисления электровзрывных наночастиц алюминия или алюмонитридной композиции в воде. Оксигидроксид алюминия обладает развитой пространственной структурой, высокой удельной поверхностью и положительным электрокинетическим потенциалом. В ряде случаев оксигидроксид алюминия подвергается различной степени модификации для придания дополнительных свойств. Так, например, сами по себе наноструктуры оксигидроксида алюминия не оказывают бактерицидного действия на микроорганизмы, а лишь способствуют бактериостатическому действию. Для придания антибактериальных свойств оксигидроксид алюминия модифицируют коллоидным серебром. Такая процедура подразумевает дополнительную стадию модификации и затраты.

Одним из перспективных решений получения оксигидроксида алюминия с антимикробными агентами может стать окисление водой наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Zn}$ или $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$. Это позволит в одну стадию синтеза получать композитные наноструктурные частицы с антимикробным агентом в виде меди, цинка или их соединений, а также расширить область их применения за счет дополнительных свойств соединений меди или цинка. Применение в качестве прекурсоров наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Zn}$ и $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ для микробиологически активных компонентов гибридных материалов позволит упростить технологию производства за счет исключения дополнительных отдельных стадий модифицирования оксигидроксида алюминия.

Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН 5. ФНМ-4. «Разработка научных основ синтеза антимикробного сорбента с дополнительными функциональными свойствами на основе трехкомпонентных наночастиц состава $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Zn}$, $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Fe}$, $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ », 2012 г.; ГК № 14.527.12.0001 «Разработка технологии и создание производства нового класса антисептических материалов различного назначения на основе кристаллических сорбентов нитридов металлов», 2011–2013 гг. Разработка органо-неорганических композитов выполнена в рамках программы «У.М.Н.И.К.», при поддержке «Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере». Антимикробный гибридный материал разработан в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема

номер FWRW-2022-0002 и Плана НИР Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020-2022 гг., тема Эколан М-1.9.

Цель настоящей работы – определение зависимости физико-химических и антибактериальных свойств наноструктурных композитов от условий окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Определить фазовый и дисперсный состав и морфологию наночастиц-прекурсоров Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu.
2. Исследовать кинетику окисления наночастиц в воде в зависимости от температуры реакции и состава наночастиц.
3. Определить морфологию, состав, текстурные характеристики и антибактериальные свойства продуктов превращения наночастиц в воде – наноструктурных композитов AlOOH-ZnO-Zn-СДГ (СДГ – слоистый двойной гидроксид) и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y.
4. Разработать антибактериальные материалы с наноструктурными композитами AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y.

Научная новизна

1. Установлено, что увеличение температуры от 40 до 90 °С сокращает индукционный период окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu на 28 и 21 минут, соответственно, а также приводит к образованию СДГ алюминия и цинка, и оксидов меди(I-II).

2. Впервые показано, что в результате окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu при температуре 60° С образуются нанокompозиты состава AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y.

3. «Установлено, что наноструктурные композиты AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y подавляют жизнедеятельность бактерий *S. aureus* ATCC 6538 P, *Ps. aeruginosa* 453, *E. coli* ATCC 25922 в течение 24 часов с эффективностью 100 %, в том числе в составе органо-неорганических композитов».

Теоретическая значимость работы заключается в расширении научных знаний об окислении водой металлических наночастиц и установления влияния внешних факторов при проведении реакции на характеристики продуктов превращения. Полученные результаты по окислению наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu соответствуют существующим представлениям об окислении наночастиц в воде. Для окисления наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде установлены зависимости температуры, pH, времени реакции и состава прекурсоров на кинетические особенности окисления наночастиц и физико-химические

свойства продуктов реакции. Получены новые знания о формировании наноструктурных оксигидроксида алюминия, модифицированных соединениями цинка и меди с антибактериальной активностью.

Методология работы

В основе методологии исследования применялся комплексный подход к регулированию процесса формирования структур оксигидроксида алюминия с различными соединениями на основе оксидов цинка, оксидов меди, интерметаллидов, твердых растворов Al_xZn_y и Al_xCu_y . В рамках работы проведен анализ влияния концентрации алюмонитридной композиции в составе прекурсора на процесс синтеза наноструктурных композитов $AlOOH-ZnO-Zn$ -СДГ и $AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y$. Рассмотрено влияние на процесс синтеза наноструктурных композитов таких параметров, как температура реакционной смеси и время реакции. Для понимания поведения $AlOOH-ZnO-Zn$ -СДГ и $AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y$ в составе полимерной матрицы, рассматривались микробиологические свойства органо-неорганических композитов, а также их устойчивость на протяжении длительного времени.

Методы исследования

Для достижения поставленной цели и решения задач применялись современные физико-химические методы исследования, с помощью которых было возможно получить качественную оценку и объективные результаты анализа. Основные методы, используемые в работе, включали химический анализ, рентгенофазовый анализ и электронную микроскопию.

Положения, выносимые на защиту

1. Окисление водой наночастиц $Al/AlN/Zn$ приводит к формированию наноструктурных композитов состава $AlOOH-ZnO-Zn$ -СДГ. Оптимальными условиями реакции является температура 60° C, продолжительность реакции 60 мин, при содержании прекурсора в реакционной среде 1 масс. % и постоянном перемешивании.
2. Зависимости по влиянию состава прекурсора и температуры на кинетику окисления водой наночастиц $Al/AlN/Cu$ и морфологию, удельную поверхность и состав наноструктурных композитов $AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y$.
3. Наноструктурные композиты $AlOOH-ZnO-Zn$ -СДГ самостоятельно и в составе органо-неорганических композитов проявляют антимикробную активность по отношению к бактериям *E. coli*, *S. aureus* и *P. Aeruginosa*.

Личный вклад автора заключается в формировании цели научной работы, определении задач, создания плана исследований и проведении экспериментов. Автор принимал личное участие в обработке и интерпретации экспериментальных данных, установлении закономерностей и обсуждении результатов исследований. Все результаты экспериментов, приведенные в диссертационной работе, получены автором или при его непосредственном участии.

Степень достоверности результатов работы

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, подтверждается использованием широкого комплекса современных физико-химических методов исследования с применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, реализацией результатов на практике.

Реализация результатов работы

Предложенный способ получения органо-неорганических композитов на основе AlOOH-ZnO-Zn-СДГ применяется на производственной базе ООО «Аквелит» для производства ранозаживляющих материалов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы обсуждались на: Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (НИ ТГУ. Томск. 22-24 мая 2012 г.); Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12)» (Институт физики твердого тела РАН Санкт-Петербургский академический университет - научно-образовательный центр нанотехнологий РАН. Санкт-Петербург. 27-29 июня 2012); Международной конференции «Высокоэнергетические материалы: демилитаризация, антитерроризм и гражданское применение (НЕМs-2012 г.)», (Горный Алтай, Россия, 5-7 сентября 2012 г.); Научной конференции «Фундаментальные науки – медицине» (г. Новосибирск, 11-15 сентября 2012 г.); V Всероссийской конференции по наноматериалам. (Звенигород. 23-27 сентября 2013 г.); X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 23–26 апреля 2013 г.); Международной конференции «Иерархически организованные системы живой и неживой природы» (Томск, 9-13 сентября 2013 г.); Школе-конференции молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», посвящённой памяти профессора С.В. Земскова. (г. Новосибирск, 30 сентября - 4 октября 2013 г.); VIII Научно-

практической конференции молодых работников ООО «Газпром трансгаз Томск» (г. Томск, 24-28 апреля 2017 г.), II совместной Научно-практической арктической конференции молодых работников ООО «Газпром добыча Уренгой» и ООО «Газпром добыча Ямбург» (г. Новый Уренгой, 16-19 мая 2018 г.).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 1 патент.

Объем работы.

Работа изложена на 154 стр. машинописного текста, иллюстрируется 56 рисунками и 16 таблицами и состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, защищаемые положения, а также личный вклад автора, степень достоверности результатов, методология и методы исследования

В первой главе представлен литературный обзор по органо-неорганическим гибридным материалам с наполнителями, в составе которых присутствуют наночастицы металлов и их оксидов или гидроксидов. Проведен анализ научных трудов в области синтеза наполнителей гибридных материалов биомедицинского применения в форме мазей и гелей. Обзор показал, что наночастицы металлов, как прекурсоры наполнителей органо-неорганических гибридных материалов, являются перспективными объектами исследования для получения микробиологически активных компонентов. Рассмотрены современные методы получения многокомпонентных металлических наночастиц, в частности получение Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu электрическим взрывом проводников. Для разъяснения механизма окисления в воде наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu рассмотрены теории окисления металлических наночастиц Zn, Cu, Al, AlN и Al/AlN в водных средах. В обзоре показано взаимовлияние металлов друг на друга в водных средах. Рассмотрены материалы биомедицинского применения с наночастицами серебра и оксидов металлов. Описаны постановка цели и задач исследований.

Во второй главе описаны методы исследования фазового и элементного состава, физико-химических свойств наночастиц и продуктов их превращения в воде. Описан способ

получения органо-неорганических гибридных материалов и методы микробиологических исследований.

Количественное содержание нитрида алюминия в наночастицах Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu определяли по методике, основанной на определении суммарного содержания аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера по ГОСТ 33045-2014. Массовую долю активного алюминия определяли косвенным способом, измеряя объем водорода, образовавшегося в результате реакции с гидроокисью натрия по ГОСТ 54848-2011. Размер и форму объектов исследования определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 2100 (JEOL). Морфологию наночастиц и продуктов их превращения в воде исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). В качестве технического оснащения использовали растровый электронный микроскоп LEO EVO 50. Размер отдельных наночастиц и агломератов определяли методом седиментации под действием центробежных сил на дисковой центрифуге CPS DC 24000. Также средний размер частиц определяли статистической обработкой ПЭМ-изображений наночастиц. Для построения диаграммы распределения по размеру учитывались размеры не менее 1500 наночастиц. Подсчет частиц проводили на серии микрофотографий наночастиц при увеличении $\times 50000$. Фазовый состав объектов исследования определяли методами качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА) с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы профильного анализа POWDER CELL 2.4 и программного комплекса Crystallografica. Часть экспериментов проводили на дифрактометре ДРОН-2, результаты обрабатывали с помощью программы Origin 7.5 и базы данных Renex. Текстульные характеристики определяли методом тепловой десорбции азота. В качестве анализатора удельной поверхности использовали прибор «Сорбтометр М» ЗАО «Катакон». Электрокинетический или ζ -потенциал объектов исследования определяли путем измерения их скорости при движении в процессе электрофореза.

В качестве основных параметров, характеризующих закономерности превращения наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде, определяли pH и температуру реакционной смеси. Для количественной оценки процесса превращения использовали графический метод построения интегральной и дифференцированной кривых изменения pH и температуры во времени реакции.

Антибактериальные свойства наноструктурных композитов AlOOH-ZnO-Zn-СДГ (НК-Zn) и $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$ (НК-Cu), полученных реакцией окисления наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде, определяли методом «лунок» и методом диффузии в агар

согласно МУК 4.2 1890-04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам».

Для получения мазей и гелей с нанокompозитами выбирали основы согласно требованиям, предъявляемым к мягким лекарственным формам. В качестве основы были выбраны следующие материалы: поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), вазелин, раствор крахмала в глицерине, композиция полиэтиленгликолей (ПЭГ-400 и ПЭГ-20000), редкосшитый акриловый полимер (РАП) карбопол, аэросил и бентонит.

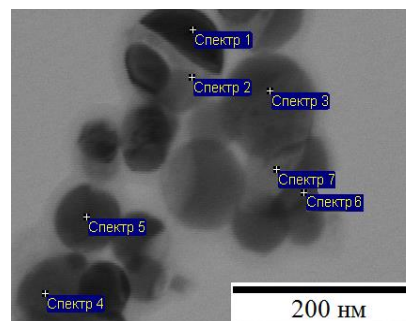
Исследование антимикробного действия антибактериальных материалов с наноструктурными композитами проводили методом диффузии в агар или методом «лунок». Для расширенной оценки микробиологической активности НК-Zn в качестве тест-культуры использовали Γ^+ и Γ^- – микроорганизмы: *St.aureus* 209, *Ps.aeruginosa* 453, *E.coli* ATCC 25922.

Представлена структурно-методологическая схема исследований.

В третьей главе представлены результаты исследований окисления водой наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn. Первостепенно были определены характеристики прекурсоров. По данным ПЭМ-ЭДС анализа, в результате совместного электрического взрыва Al и Zn проволок в атмосфере Ar образуются сферические наночастицы, имеющие четкие границы отдельных фаз, в которых преобладает Al или Zn (рисунок 1). Далее по тексту такие наночастицы обозначены Al/Zn.

Анализ дифрактограммы наночастиц Al/Zn позволил определить в исследуемых образцах наличие фаз индивидуальных металлов Al и Zn и фазу твердого раствора Zn_xAl_y (рисунок 2).

При совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере N_2 формируются сферические наночастицы в которых присутствуют Al и Zn, а также ограниченные частицы, в которых преобладают Al и N (рисунок 3). Далее такие частицы обозначены Al/AlN/Zn.



Спектр	O, % ат.	Al, % ат.	Zn, % ат.
1	7	6	87
2	10	39	51
3	6	29	65
4	3	24	73
5	6	4	90
	6	4	90
7	11	52	37
Среднее	7±4	28±24	63±27

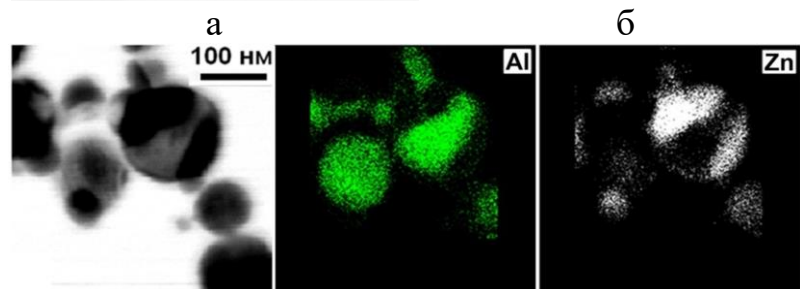


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение (а) распределение элементов в точках (б) и ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования (в) наночастиц Al/Zn

Удельная поверхность ($S_{уд}$) наночастиц Al/Zn составила $5 \text{ м}^2/\text{г}$.

При анализе дифрактограммы наночастиц Al/AlN/Zn были определены фазы отдельных металлов Al и Zn, твердого раствора Zn_xAl_y и нитрида алюминия AlN (рисунок 4). Средний размер наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn составил 84 нм и 68 нм, соответственно. Для наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn был определен ζ -потенциал в воде при pH 7, который составил, +39 и +41 мВ, соответственно. Учитывая это, можно предположить об устойчивости к образованию агрегатов наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в водной суспензии. Удельная поверхность ($S_{уд}$) наночастиц Al/AlN/Zn составила $15 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для того, чтобы детально рассмотреть реакции окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде были произведены расчеты кинетики реакции. Зная значения текущего, начального и конечного объемов выделившегося водорода, можно рассчитать степень превращения реакции по уравнению:

$$\alpha = \frac{V_t - V_x}{V_f - V_0},$$

где α – степень превращения; V_t , V_0 , V_f – текущее, начальное и конечное значение объемов выделившегося водорода, соответственно. В результате расчетов были получены зависимости степени превращения образцов наночастиц от времени (рисунок 5).

Для количественной оценки скорости реакции были обработаны зависимости скорости выделения водорода для наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn при помощи кинетического уравнения Колмогорова–Ерофеева по формуле:

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

где k – константа скорости реакции, n – порядок реакции.

При использовании данного уравнения учитывали приближение, в соответствии с которым вероятность реакции для всех кристаллитов исходной частицы одинакова. При логарифмировании данного уравнения, оно приобретает вид:

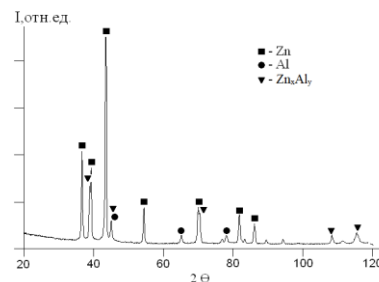


Рисунок 2 – Дифрактограммы наночастиц Al/Zn

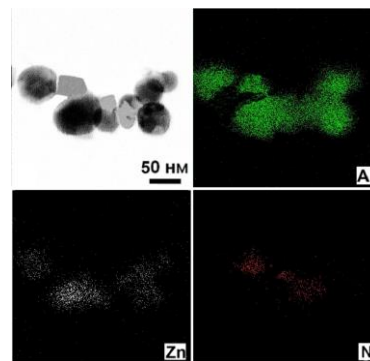


Рисунок 3 – ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования наночастиц Al/AlN/Zn

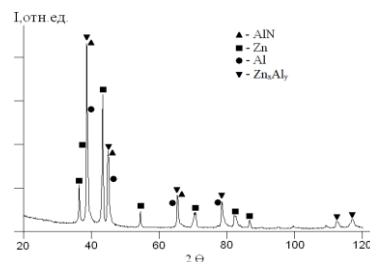


Рисунок 4 – Дифрактограмма наночастиц Al/AlN/Zn

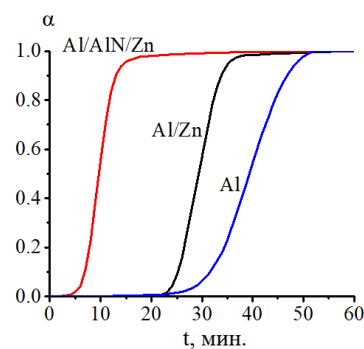


Рисунок 5 – Зависимость α от времени реакции окисления наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn

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

На рисунке 6 приведены кинетические линейные зависимости реакции наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn с водой в координатах Колмогорова–Ерофеева.

При расчётах констант скорости использовали только прямолинейный участок химической реакции. Константа скорости реакции была рассчитана из константы Колмагорова–Ерофеева по уравнению Саковича:

$$K = n \cdot k^{1/n}$$

Были рассчитаны константы скорости, порядок реакции и получены значения K:

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k$$

В условиях эксперимента значения кажущейся константы скорости реакции для окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn составило 7 и 9,2 ч⁻¹, соответственно. Для реакции окисления наночастиц алюминия K составил 10,8 ч⁻¹. При сравнении двух систем Al/Zn и Al/AlN/Zn видно, что кажущаяся константа скорости больше для системы с AlN, что подтверждает большее количество реагирующих веществ в системе Al/AlN/Zn чем в Al/Zn.

Учитывая, что Zn находится ближе к водороду в электрохимическом ряду активности металлов, чем Al, было вынесено предположение, что в первую очередь в реакцию с водой будет вступать Al. Основываясь на этом допущении, для получения частиц с различной глубиной превращения проводили реакцию окисления наночастиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах различной концентрации. Этиловый спирт использовали в качестве ингибитора реакции.

Результаты исследования окисления наночастиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах различной концентрации позволило выявить последовательность стадий окисления металлических наночастиц Al/Zn. При низком содержании воды в растворе первостепенно окисляется Al с образованием на поверхности первичных частиц – нанолепестков AlOOH. При увеличении содержания воды в водно-спиртовой смеси до 20 масс. % и более происходит окисление цинка с образованием ZnO. РФА продуктов окисления наночастиц Al/Zn показал наличие оксида цинка, оксигидроксида алюминия,

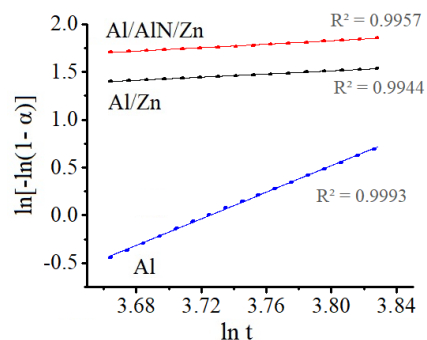


Рисунок 6 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени реакции окисления наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn

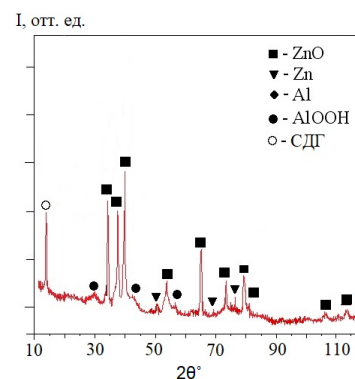


Рисунок 7 – Дифрактограмма продуктов окисления Al/Zn

непрореагировавших частиц цинка и алюминия, а также слоистого двойного гидроксида (СДГ) алюминия и цинка (рисунок 7).

Реакция окисления наночастиц Al/AlN/Zn протекает с сокращением индукционного периода в сравнении с реакцией окисления наночастиц Al/Zn. Максимальное значение pH реакционной смеси Al/AlN/Zn с водой составляет 8,9 и незначительно выше максимального значения pH реакционной смеси с наночастицами Al/Zn, которое составляет 8,7 (рисунок

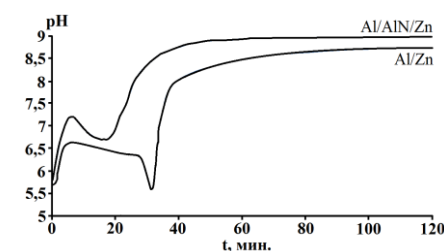


Рисунок 8 – Интегральные кинетические кривые изменения pH при реакции наночастиц с водой

8). На кинетической кривой изменения pH для реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой характерно наличие пика на 4 мин, что не наблюдается при окислении наночастиц Al/Zn. Это может быть обусловлено тем, что в наночастицах Al/AlN/Zn кроме фаз Al и Zn в реакцию с водой вступает фаза AlN, в результате чего образуется AlOOH и выделяется NH_3 . Аммиак, в свою очередь, хорошо растворяется в воде и увеличивает pH среды. Рост pH способствует растворению оксидной пленки и увеличению скорости реакции окисления наночастиц в воде.

В результате окисления наночастиц Al/Zn или Al/AlN/Zn образуются наноструктурные композиты, которые условно можно обозначить НК-Zn. Исследование морфологии НК-Zn показало, что они представляют собой смесь пористых агломератов и гексагональных пластинок. При исследовании НК-Zn, полученных из Al/Zn и Al/AlN/Zn было отмечено их сильное сходство (рисунок 9).

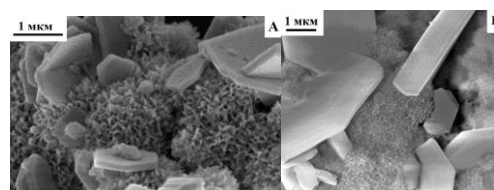


Рисунок 9 – СЭМ-изображения НК, полученных окислением в воде из наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б)

НК-Zn обладают удельной поверхностью равной 229 и 233 $\text{м}^2/\text{г}$ для образцов, полученных окислением в воде наночастиц Al/AlN/Zn и Al/Zn, соответственно.

На рисунке 10 представлены результаты РФА НК-Zn, полученных окислением в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в течение 120 мин. Основными фазами НК-Zn являются фазы AlOOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZnO и СДГ алюминия и цинка. Наличие фазы гидраргиллита обусловлено рекристаллизацией псевдобемита в процессе старения в маточном растворе.

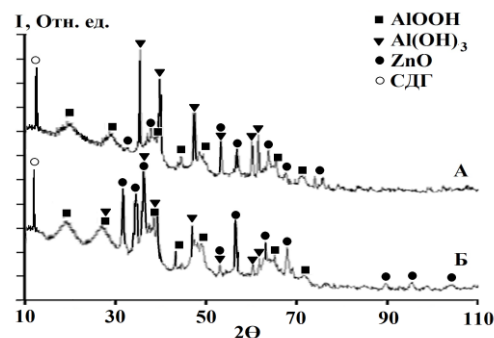


Рисунок 10 – РФА НК-Zn, полученных реакцией окисления наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б) в воде

Проведены исследования влияния температуры реакции на особенности окисления наночастиц и характеристики продуктов реакции. Температура реакционной смеси

существенно оказывает влияние на скорость превращения наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде. С увеличением температуры от 40° до 70° С скорость превращения возрастает, индукционный период при этом сокращается. При температуре выше 80° С реакция протекает без индукционного периода, а при 90° С процессы окисления протекают одновременно в одну макрокинетическую стадию с максимальной скоростью. Стоит отметить, что для реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой характерно увеличение скорости реакции и снижения длительности индукционного периода, по сравнению с реакцией наночастиц Al/Zn с водой.

На рисунке 11 показаны дифрактограммы продуктов окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде, полученных при различной температуре реакционной среды в течение 60 минут. Установлено, что в образцах, полученных при температуре 40° и 60° С присутствовали частицы непрореагировавшего цинка. Количество непрореагировавшего цинка уменьшалось с ростом температуры реакции. При температуре 90° С в продуктах реакции не наблюдалось несвязанного в химические соединения цинка.

При температуре реакции выше 60° С наблюдалось образование кристаллической фазы гидроксида алюминия. При температуре реакции ниже 60° С процесс окисления наночастиц Al/AlN/Zn протекал значительно медленнее, в результате чего по окончании реакции остались непрореагировавшие частицы Al и Zn.

На основании полученных данных оптимальными условиями получения НК-Zn с предполагаемым антибактериальным эффектом являются: температура среды 60° С, время реакции 60 минут, исходное сырье получено в среде азота при соотношении Al и Zn 50 на 50 масс. %.

В четвертой главе представлены результаты исследований процесса окисления водой наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu. По данным ПЭМ-ЭДС анализа, в результате совместного электрического взрыва Al и Cu проволок в атмосфере Ar образуются сферические наночастицы, в которых Al и Cu равномерно распределены по всему объему наночастиц (рисунок 12).

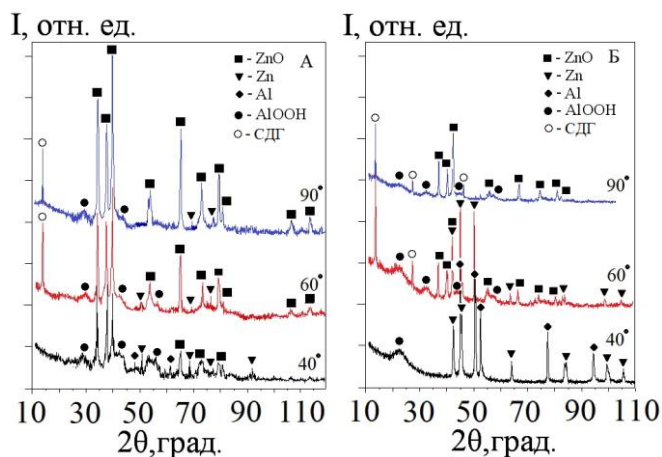


Рисунок 11 – РФА НК-Zn, полученных окислением наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б) в воде при различной температуре реакции

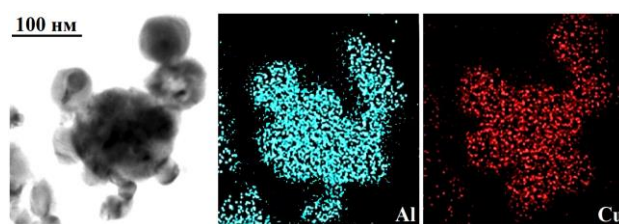


Рисунок 12 –ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования наночастиц Al/Cu

Далее по тексту такие наночастицы обозначены Al/Cu.

С помощью РФА наночастиц Al/Cu были определены фазы металлов Al и Cu, твердых растворов AlCu_3 и Cu_3Al_4 , а также интерметаллидов CuAl_2 , Cu_9Al_4 , CuAl .

При совместном электрическом взрыве Al и Cu проволок в атмосфере N_2 формируются наночастицы Al/AlN/Cu, в которых присутствуют частицы, состоящие из элементов Al, Cu и N (рисунок 13). С помощью РФА наночастиц Al/AlN/Cu были определены фазы индивидуальных металлов Al и Cu, нитрида алюминия (AlN), твердых растворов AlCu_3 и Cu_3Al_4 , а также интерметаллидов CuAl_2 , Cu_9Al_4 , CuAl .

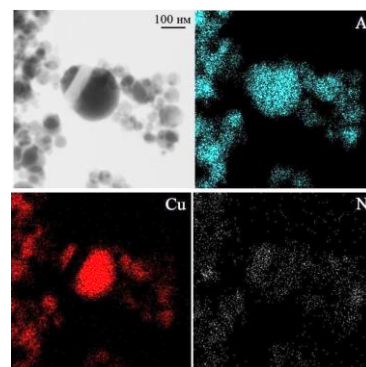


Рисунок 13 – ПЭМ-изображение наночастиц Al/AlN/Cu

Средний размер наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu находится в диапазоне 86 – 90 нм. Электрокинетический потенциал наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu составляет 29 и 33 мВ, соответственно, что также, как для наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn может свидетельствовать об устойчивости к образованию агрегатов наночастиц в водной суспензии.

Для исследования процесса окисления наночастиц Al/Cu определяли макрокинетические параметры реакции взаимодействия с водой образцов наночастиц Al/Cu с различным содержанием меди и алюминия в сравнении с индивидуальными наночастицами Al, полученными в Ar методом ЭВП.

Таблица 1 – Свойства наночастиц Al/Cu

№	Массовая доля компонентов наночастиц Al/Cu, W масс %				Фазовый состав наночастиц Al/Cu
	Al		Cu <i>расч.</i>	S _{уд} , м ² /г	
	<i>расч.</i>	<i>волюм.</i>			
1	10	0	90	3	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , CuAl
2	20	5	80	4	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , CuAl
3	40	23	60	8	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , Al, CuAl, CuAl ₂

Для образца 1 не наблюдалось видимого выделения газообразного водорода при реакции с водой, поскольку практически весь алюминий в нем присутствует в составе твердых растворов или связан в химических соединениях Cu_4Al и Cu_9Al_4 , которые в условиях эксперимента слабо реагируют с водой. На рисунке 14 показаны кривые газовыделения образцов 2 и 3 и наночастиц алюминия.

На кинетических кривых газовыделения образцов 2 и 3 достижение максимума происходит через 30 и 25 мин после начала реакции, соответственно, тогда, как достижение максимума для наночастиц алюминия

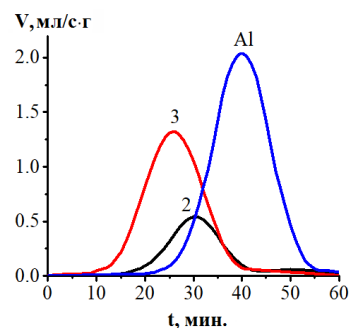


Рисунок 14 – Скорость окисления наночастиц Al/Cu (образцы 2,3) и наночастиц Al

наступает через 40 мин (рисунок 14). Таким образом, время достижения максимальной скорости окисления индивидуальных наночастиц алюминия больше времени достижения максимальной скорости окисления алюминия в наночастицах Al/Cu на 10-15 мин. При этом для наночастиц Al/Cu наблюдается уменьшение времени индукционного периода по сравнению с наночастицами Al. Вероятно, окисление алюминия в наночастицах Al/Cu протекает интенсивнее по сравнению с индивидуальными наночастицами Al из-за механизма электрохимической коррозии (гальванической пары, в которой алюминий является анодом, а медь является катодом).

Степень превращения и значения констант скорости реакции окисления наночастиц Al/Cu рассчитывали по уравнениям также, как и для реакций окисления наночастиц Al/Zn. На рисунке 15 показаны зависимости изменения степени превращения от времени для реакций окисления образцов 2 и 3 в сравнении с реакцией окисления наночастиц алюминия, которые имеют s-образную форму.

На рисунке 16 приведены кинетические линейные зависимости реакции наночастиц Al/Cu с водой в координатах Колмогорова–Ерофеева.

В условиях эксперимента значения K для окисления наночастиц образцов 2 и 3 составило 5,4 и 6,6 ч^{-1} соответственно. Для реакции окисления наночастиц алюминия K составил 10,8 ч^{-1} . При сравнении образцов 2 и 3 видно, что с увеличением концентрации алюминия в системе Al/Cu кажущаяся константа скорости увеличивается, что подтверждает большее количество реагирующих активных центров в системе.

Наноструктурные композиты, полученные реакцией окисления наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде, условно можно обозначить НК-Сu. При расшифровке дифрактограммы НК-Сu, полученных реакцией окисления образца 1 были идентифицированы фазы оксигидроксида алюминия (AlOOH), оксиды меди(I-II) и непрореагировавшие интерметаллические соединения CuAl, Cu₉Al₄ и Cu (рисунок 17). Вероятно, при окислении образца 1 происходит образование AlOOH по

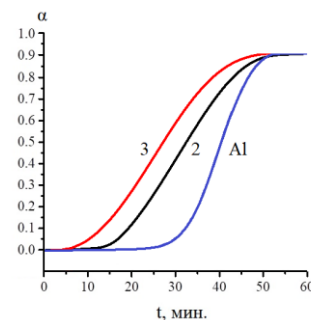


Рисунок 15 – Зависимость α от времени реакции окисления образцов 2 и 3, и наночастиц алюминия

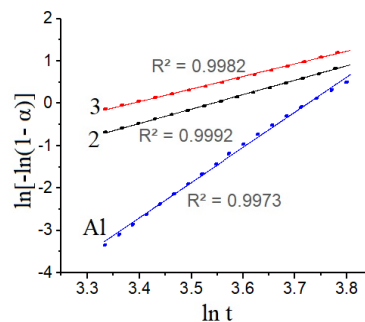


Рисунок 16 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени реакции окисления образцов 2, 3 и Al

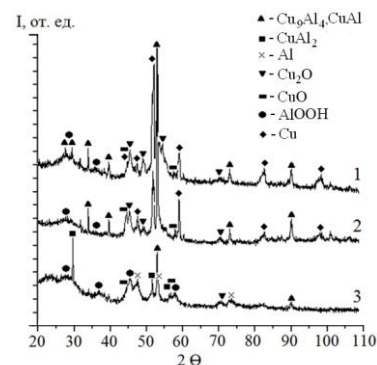


Рисунок 17 – Дифрактограммы НК-Сu, полученных из образцов 1-3

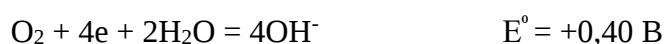
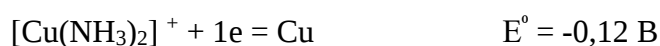
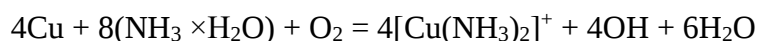
механизму электрохимической коррозии в результате взаимодействия с водой алюминия, находящегося в соединениях с медью.

НК-Cu, полученные из образцов 2 и 3, содержат мелкокристаллический бемит AlOOH , оксиды меди Cu_2O и CuO и непрореагировавшие частицы меди, твердых растворов и интерметаллидов (рисунок 17). Стоит отметить, что интенсивность пиков на дифрактограммах для фаз оксидов меди больше в том случае, где прекурсор содержит большее количество активного алюминия.

Величина удельной поверхности НК-Cu составила: для НК-Cu, полученного из образца 1, $S_{\text{уд.}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$; для НК-Cu, полученного из образца 2, $S_{\text{уд.}} = 31 \text{ м}^2/\text{г}$; для НК-Cu, полученного из образца 3, $S_{\text{уд.}} = 130 \text{ м}^2/\text{г}$.

Поскольку фазы интерметаллического соединения CuAl и твердых растворов Cu_3Al_4 и AlCu_3 присутствуют в исходных наночастицах Al/Cu , а в продуктах окисления не идентифицируются, можно сделать вывод, что интерметаллическое соединение CuAl и твердые растворы Cu_3Al_4 и AlCu_3 в условиях эксперимента ($T=60^\circ\text{C}$, время реакции 60 мин) реагируют с водой с образованием оксидов меди (I-II) и оксигидроксида алюминия. Таким образом, в результате взаимодействия наночастиц Al/Cu с водой в щелочной среде (pH более 8) при температуре 60°C возможно окисление меди в воде с образованием соединений CuO и Cu_2O .

При взаимодействии наночастиц Al/AlN/Cu с водой в реакцию вступает фаза AlN и образуется аммиак. Необходимо учитывать, что медь не устойчива к совместному действию NH_3 , O_2 и H_2O вследствие образования комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ по реакции:



ЭДС = $0,40 - (-0,12) = 0,52 \text{ (В)} > 0$, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях. Кроме того, нормальный потенциал меди имеет положительную величину ($+0,35$ по водородной шкале в среде раствора ионов Cu^+), а в аммиачных растворах потенциал меди отрицательный. Это означает, что в системе $\text{Al/AlN/Cu} + \text{H}_2\text{O}$ медь в присутствии алюминия может реагировать с водой как по механизму электрохимической коррозии, так и по гидридном механизму.

НК-Cu, полученные окислением в воде наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu , представляют собой пористые структуры (рисунок 18). Нанолепестки шириной 30-200 нм и толщиной 5-7

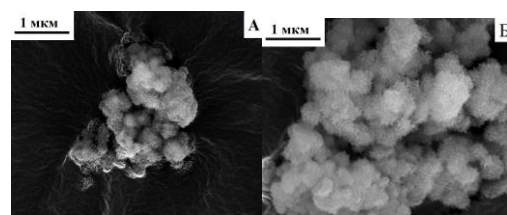


Рисунок 18 – СЭМ-изображения НК-Cu, полученных окислением в воде из наночастиц Al/Cu (А) и Al/AlN/Cu (Б)

нм, полученные окислением наночастиц Al/AlN/Cu схожи с нанолепестками, полученными из наночастиц Al/AlN/Zn в тех же условиях и представляют собой структуры псевдобемита (AlOOH), среди которых находятся медьсодержащие включения (рисунок 19).

Удельная поверхность продуктов окисления наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu составляет 130 и 160 м²/г, соответственно.

Исследование влияния температуры на закономерности протекания реакций Al/Cu и Al/AlN/Cu с водой проводили при различной температуре реактора, регистрируя изменение pH реакционной смеси. Навеску наночастиц добавляли в предварительно нагретую дистиллированную воду, после чего реакцию проводили при постоянном перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 100 об/мин. Температуру начала реакции изменяли в ряду: 40, 50, 60, 70, 80, 90 °С.

При температуре 40 °С в продуктах превращения Al/Cu и Al/AlN/Cu наблюдаются фазы непрореагировавших металлов Al и Cu, а также их химических соединений CuAl₂, Cu₉Al₄, Cu₄Al, CuAl и AlOOH (рисунок 20). В образце НК-Cu, полученном из Al/AlN/Cu при температуре 40 °С обнаруживается CuO.

Вероятно, образование оксида меди(II) связано с реакцией окисления меди в присутствии алюминия по механизму электрохимической коррозии, который упоминается выше. С увеличением температуры до 60 °С наблюдается превращение меди с образованием двух оксидов меди (I) и (II), заметно уширение гало аморфной фазы псевдобемита и снижение интенсивности пиков кристаллических фаз интерметаллидов и твердого раствора для обоих образцов (рисунок 20).

Увеличение температуры реакции окисления Al/Cu и Al/AlN/Cu выше 60 °С показало, что изменение фазового состава продуктов реакции не происходит. Дифракционные картины продуктов реакции при температурах 60 и 90 °С схожи (рисунок 20).

В пятой главе рассмотрено получение антимикробных мазей, гелей и волокнистых материалов на основе

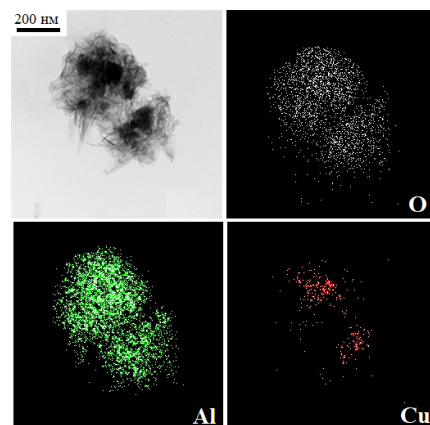


Рисунок 19 – ПЭМ-изображения НК-Cu, полученных из наночастиц Al/AlN/Cu и распределение элементов по объему

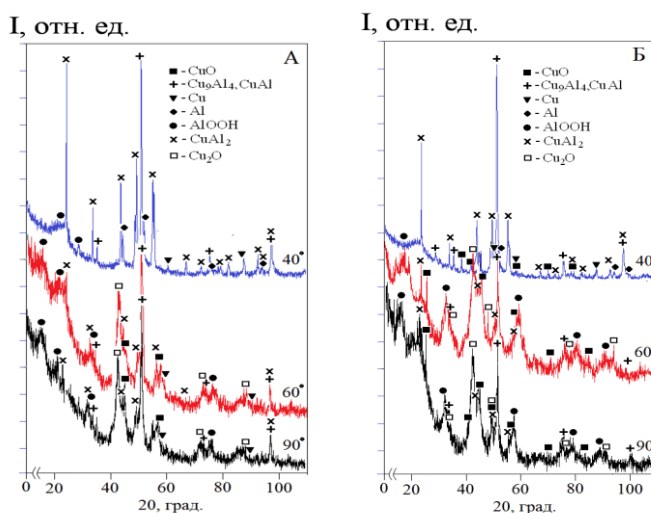


Рисунок 20 – РФА НК-Cu, полученных окислением наночастиц в воде при различной температуре реакции: А - Al/Cu; Б - Al/AlN/Cu

НК-Zn и НК-Cu. Первоначально оценивали влияние НК-Zn и НК-Cu на жизнеспособность бактерий в статических условиях и определяли минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) для НК-Zn и НК-Cu. В результате эксперимента было установлено, что МИК для НК-Zn составляет 1,7 масс. %. Было обнаружено, что НК-Cu образуют комплексные соединения с белками мясопептонного бульона, которые ингибируют антимикробное действие медьсодержащих наночастиц по отношению к микроорганизмам, что вызвало затруднения в определении МИК.

Микробиологическую активность НК-Zn в полимерных основах мазей и гелей исследовали методом диффузии в агар согласно МУК 4.2 1890-04 (метод «лунок»). Выбор полимерных основ осуществляли согласно требованиям, предъявляемым к основам мягких лекарственных форм. Оценку чувствительности микроорганизмов к образцам проводили на бактериях *E. coli* ATCC 25922. Всего подготовлено и испытано 21 образец с различными полимерными основами:

Таблица 2 – Антимикробные свойства образцов с НК-Zn

Основа	Массовая доля НК-Zn, % (масс.)	Диаметр зон задержки роста бактерий <i>E. coli</i> ATCC 25922, мм
Карбопол 1%, NaOH, глицерин	3,4	34,0
Карбопол 1%, NaOH, глицерин	1,7	30,0
Карбопол 1%, NaOH, глицерин*	0	9,5
Карбопол 1%, NaOH, без глицерина	3,4	отсутствует
Карбопол 1%, NaOH, без глицерина	1,7	отсутствует
Карбопол 1%, NaOH, без глицерина*	0	отсутствует
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	3,4	16
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	1,7	14
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО*	0	11
ПВП, глицерин	1,7	11,0
ПВП, глицерин	3,4	16,5
ПВП, глицерин*	0	9,5
Раствор крахмала в глицерине	3,4	12,0
Раствор крахмала в глицерине	1,7	10,0
Раствор крахмала в глицерине*	0	9
Вазелин	1,7	отсутствует
Вазелин	3,4	отсутствует
Вазелин*	0	отсутствует
Раствор поливинилового спирта (ПВС)	1,7	отсутствует
Раствор поливинилового спирта (ПВС)	3,4	отсутствует
Раствор поливинилового спирта (ПВС)*	0	отсутствует

*Контрольные образцы без НК-Zn

Среди образцов с НК-Zn наиболее выраженным антимикробным эффектом по отношению к бактериям *E. coli* ATCC 25922 обладают образцы на основе карбопола, нейтрализованного раствором NaOH, с добавлением глицерина.

Поскольку НК-Cu могут образовывать комплексы с полимерными основами гелей и мазей, для подбора основы, индифферентной по отношению к исследуемому НК-Cu, подготовили ряд следующих экспериментальных составов:

Таблица 3 – Антимикробные свойства образцов с НК- Cu

Полимерная основа	Концентрация НК, % (масс.)	Диаметр зон задержки роста бактерий <i>E. coli</i> ATCC 25922, мм
Поливинилпиролон, глицерин	3,4	16,5
Поливинилпиролон, глицерин	1,7	15,0
Поливинилпиролон, глицерин*	0	8,5
Аэросил, глицерин	1,7	отсутствует
Аэросил, глицерин	3,4	отсутствует
Аэросил, глицерин*	0	отсутствует
Бентонит	1,7	отсутствует
Бентонит	3,4	отсутствует
Бентонит*	0	отсутствует
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	1,7	17,5
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	3,4	18,0
Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО*	0	9,0

*Контрольные образцы без НК-Cu

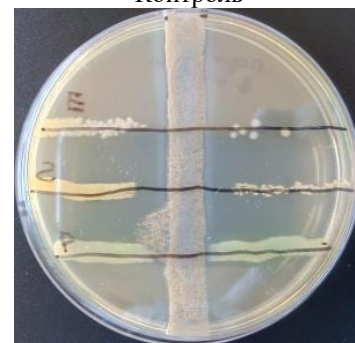
Среди образцов с НК-Cu наиболее выраженным антимикробным эффектом по отношению к бактериям *E. coli* ATCC 25922 обладают образцы на основе сплава полиэтиленгликолей (ПЭГ), с добавлением ДМСО.

Для определения стабильности образцов с НК-Zn и НК-Cu экспериментальные составы мазей и гелей выдерживали в течение 30 суток при комнатной температуре в пластиковых контейнерах в изолированном от освещения месте.

Было установлено, что все образцы, содержащие НК-Cu, не соответствуют требованиям, предъявляемым к мягким лекарственным формам, поскольку НК-Cu проявляют высокую активность по отношению к выбранным основам с последующим нарушением целостности структуры образца. При оценке стабильности образцов с НК-Zn было установлено, что образцы на основе карбопола и на основе смеси ПЭГ сохраняют стабильность структуры при длительном хранении более 90 суток. В дальнейшем целесообразным было использовать только НК-Zn для разработки антимикробных материалов в приемлемой фармацевтической форме. Расширенную оценку антибактериальных свойств НК-Zn проводили на тест-культурах *E. coli*, *S. aureus* и *P. aeruginosa* (рисунок 21).



Контроль



НК-Zn

Рисунок 21 – Антибактериальное действие НК-Zn по отношению к: *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*.

Оценка биодоступности НК-Zn в твердой среде по методу Флеминга на нескольких культурах микроорганизмов показала, что микроорганизмы чувствительны к антимикробному НК-Zn, что подтверждается наличием зоны подавления роста 25, 21 и 13 мм для бактерий *E. coli*, *S. aureus* и *P. aeruginosa*, соответственно.

На основе полученных данных были получены лабораторные образцы мази и геля с антибактериальными свойствами. Характеристика лабораторных образцов на основе карбопола и смеси ПЭГ представлены в таблице:

Таблица 4 – Характеристика лабораторных образцов гелей и мазей

Параметр	Образец № 1 (гель)	Образец № 2 (мазь)
Полимерная основа	Карбопол, NaOH	Смесь ПЭГ 400 и ПЭГ 20 000
Вязкость, Па·с	41	179
Цвет	От серого до светло-серого	От серого до белого
Запах	Нейтральный	Нейтральный
Конц. НК, масс. %	3,4	3,4
Всп. в-во, масс. %	Глицерин, 6,4-17	ДМСО, 15-25
Бактерицидный эффект, через 24 ч, %	100	100
Объем, мл.	30	30

Образцы волокнистых сорбционных материалов готовили путем нанесения 1 масс. % водной суспензии наночастиц Al/AlN/Zn на волокнистую матрицу и последующей реакцией наночастиц с водой при 60 °С.

В качестве волокнистой матрицы использовали ацетатцеллюлозные микроволокна марки ФПА-15-2.0, имеющие средний диаметр волокон 1,5 мкм.

На рисунке 22 представлены СЭМ-изображения полимерных микроволокон ацетата целлюлозы, модифицированные НК-Zn.

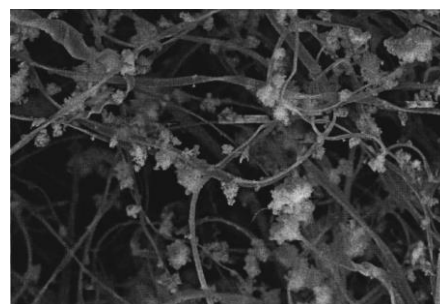


Рисунок 22 – СЭМ-изображения полимерных микроволокон ацетата целлюлозы, модифицированных НК-Zn

Количественную оценку антимикробной активности образцов волокнистых сорбционных материалов, содержащих НК-Zn, проводили на культуре *E. coli* ATCC 25922 in vitro тест-методом ААТСС 100–2004. Результаты представлены в таблице:

Таблица 5 – Антимикробное действие волокнистого материала с НК-Zn

Антибактериальный компонент	Среднее значение, КОЕ/мл	
	время контакта, 1 ч.	время контакта, 24 ч.
НК-Zn	$1,05 \times 10^2$	0
AlOOH	$1,5 \times 10^2$	$5,3 \times 10^2$
Контроль	$3,05 \times 10^2$	$6,4 \times 10^2$

На основании полученных данных следует, что антимикробный эффект наблюдается только у образцов с НК-Zn в сравнении с контрольными образцами.

Заключение

1. Определен фазовый и дисперсный состав и морфология наночастиц-прекурсоров Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu. Удельная поверхность наночастиц существенно не зависит от химического состава и находится в пределах от 3 до 15 м²/г. В составе наночастиц Al/AlN/Zn присутствуют фазы металлов Al и Zn, нитрида алюминия (AlN) и твердого раствора Al_xZn_y. Наночастицы Al/AlN/Cu состоят из фаз индивидуальных металлов Al и Cu, нитрида алюминия (AlN), твердых растворов AlCu₃ и Cu₃Al₄, а также интерметаллидов CuAl₂, Cu₉Al₄, CuAl.
2. Исследована кинетика окисления наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде. Установлено, что металлы в составе наночастиц реагируют с водой при температуре 40 °С и выше с выделением водорода и увеличением pH реакционной среды. Фаза нитрида алюминия в наночастицах Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu при реакции с водой образует аммиак, который способствует растворению оксидной пленки металлов, и, как следствие, увеличению скорости реакции металлических наночастиц. С увеличением температуры реакции скорость окисления наночастиц в воде увеличивается.
3. Определены морфология, состав и текстурные характеристики продуктов превращения наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде – наноструктурных композитов AlOOH-ZnO-Zn-СДГ (НК-Zn) и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y (НК-Cu). НК-Zn имеют удельную поверхность 229 м²/г и состоят из фаз оксигидроксида алюминия, оксида цинка, металлического цинка и СДГ. НК-Cu состоят из оксидов меди, химических соединений Al_xCu_y и частиц Cu, окруженных нанолепестками оксигидроксида алюминия. Удельная поверхность НК-Cu составляет 160 м²/г.
4. Исследованы антимикробные свойства НК-Zn и НК-Cu. Установлено, что МИК для НК-Zn и НК-Cu составляет 1,7 масс. %. Предложен способ получения органо-неорганических композитов с НК-Zn. Показано, что НК-Cu могут взаимодействовать с полимерными основами мазей и гелей, что затрудняет их использование в качестве антимикробного компонента. Предложен способ получения полимерных микроволокон ацетата целлюлозы марки ФПА-15-2.0 с НК-Zn.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных журналов и изданий:

1. М.И. Лернер, Е.А. Глазкова, В.В. Домашенко, С.С. Тимофеев, А.В. Первиков. «Синтез наночастиц состава Al/Zn и Al/AlN/Zn при синхронном электрическом взрыве проводников». Известия вузов. Физика. 2012, т.55, №6/2, С. 209-214.

2. О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, Н.В. Сваровская, А.С. Ложкомоев, М.И. Лернер, Е.Г. Хоробрая, А.В. Первиков, С.С. Тимофеев. «Синтез и исследование антимикробной активности объемных наноструктурных адсорбентов на основе нанолепесткового псевдобемита». *Фундаментальные исследования. Химические науки*. 2013, № 10 (часть 5) – С. 1059-1062.
3. Многокомпонентные наночастицы металлов как прекурсоры новых антибактериальных материалов / М. И. Лернер, Е. А. Глазкова, В. В. Домашенко [и др.] // *Нанотехника*. – 2013. – № 2(34). – С. 23-26. – EDN RFWNPH.
4. Antimicrobial activity of nanostructured composites produced in Al/Zn nanoparticle oxidation in aqueous-alcoholic solutions / A. S. Lozhkomoev, E. A. Glazkova, N. V. Svarovskaya [et al.] // *AIP Conference Proceedings*, Tomsk, 03–05 сентября 2014 года. Vol. 1623. – Tomsk, 2014. – P. 367-370. – DOI 10.1063/1.4898958. – EDN QEJRXN.
5. Синтез, свойства и антимикробная активность наноструктур AlOOH-Zn-ZnO-LDH / С. С. Тимофеев, А. С. Ложкомоев, С. О. Казанцев [и др.] // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95, № 5. – С. 792-799. – DOI 10.31857/S0044453721050277. – EDN KMGYGM.
6. Синтез, свойства и применение композитных наночастиц, полученных при окислении водой электровзрывного нанопорошка Al/AlN/Cu / С. С. Тимофеев, А. С. Ложкомоев, С. О. Казанцев [и др.] // *Физика и химия обработки материалов*. – 2022. – № 1. – С. 45-56. – DOI 10.30791/0015-3214-2022-1-45-56. – EDN FZLFNC.
7. Kazantsev SO, Bakina OV, Pervikov AV, Rodkevich NG, Quang NH, Le Thi LA, Timofeev SS, Lozhkomoev AS. Antimicrobial Activity and Sorption Behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ Nanocomposites Produced with the Water Oxidation of Bimetallic Al/Ag Nanoparticles. *Nanomaterials* (Basel). 2022 Nov 3;12(21):3888. doi: 10.3390/nano12213888. PMID: 36364663; PMCID: PMC9658416.