

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

На правах рукописи



Тимофеев Сергей Сергеевич

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

Специальность

1.4.4 – физическая химия

**Диссертация на соискание ученой степени кандидата
технических наук**

Научный руководитель:
Доктор технических наук
Лернер Марат Израильевич

Томск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	12
1.1 Органо-неорганические гибридные материалы медицинского назначения.....	12
1.2 Методы получения металлических наночастиц.....	15
1.3 Закономерности окисления наночастиц Al, AlN и Al/AlN в водных средах.....	18
1.4 Антибактериальные наночастицы металлов и оксидов металлов.....	22
1.5 Анализ потенциальных свойств наночастиц систем Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu.....	24
1.6 Гибридные материалы с наночастицами оксидов металлов.....	33
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
2.1 Объекты исследования.....	36
2.1.2 Наночастицы-прекурсоры.....	36
2.1.3 Продукты окисления наночастиц Al/AlN, Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде.....	37
2.2 Методы исследования состава и физико-химических свойств прекурсоров и продуктов превращения.....	38
2.2.1 Определение содержания нитрида алюминия в наночастицах	38
2.2.2 Определение содержания алюминия в наночастицах.....	39
2.2.3 Определение морфологии и размера частиц методами электронной микроскопии.....	40
2.2.4 Определение размера наночастиц.....	41
2.2.5 Определение фазового состава наночастиц и продуктов их превращения в воде.....	42

2.2.6	Определение текстурных характеристик наночастиц и продуктов их превращения в воде.....	42
2.2.7	Определение электрокинетического потенциала.....	44
2.3	Исследование закономерностей превращения наночастиц Al/Zn, Al/AlN/Zn, Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде.....	44
2.4	Получение наночастиц с различным содержанием металлов.....	46
2.5	Исследование антибактериальных свойств наноструктурных композитов.....	47
2.6	Получение антибактериальных материалов с наноструктурными композитами.....	50
2.6.1	Выбор основы для получения мазей и гелей с наноструктурными композитами.....	50
2.6.2	Исследования антибактериальных свойств мазей и гелей с наноструктурными композитами.....	51
2.6.3	Получение НК-Zn для расширенной оценки антибактериальных свойств.....	53
2.6.4	Оценка активности НК-Zn по отношению к Г ⁺ и Г ⁻ микроорганизмам.....	54
2.7	Методологическая схема исследования.....	55
ГЛАВА 3. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОЙ НАНОЧАСТИЦ Al/Zn и Al/AlN/Zn.....		57
3.1	Физико-химические свойства наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn.....	57
3.2	Химические реакции наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде.....	62
3.3	Химические реакции наночастиц Al/AlN/Zn в воде.....	70
3.4	Влияние температуры на закономерности окисления водой наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn	80
3.5	Влияние нитрида алюминия на процесс окисления наночастиц Al/AlN/Zn в воде.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3.....		87

ГЛАВА 4. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОЙ НАНОЧАСТИЦ Al/Cu и Al/AlN/Cu.....	89
4.1 Физико-химические свойства наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu.....	89
4.2 Реакции наночастиц Al/Cu с водой.....	93
4.3 Реакции наночастиц Al/AlN/Cu с водой.....	103
4.4 Влияние температуры на закономерности превращения наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде	108
4.5 Влияние AlN на процесс окисления водой наночастиц Al/AlN/Cu.....	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4.....	114
ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НК-Zn и НК-Cu.....	116
5.1 Антибактериальные свойства наноструктурных композитов AlOОН-ZnO-Zn-СДГ и AlOОН-CuO-Cu-AlxCu _y	116
5.2 Получение антибактериальных материалов с НК-Zn и НК-Cu.....	120
5.2.1 Антибактериальные свойства мазей и гелей с НК-Zn.....	120
5.2.2 Антибактериальные свойства мазей и гелей с НК-Cu	123
5.3 Стабильность антибактериальных материалов на полимерной основе с НК-Zn и НК-Cu	125
5.4 Получение лабораторных образцов антибактериальных гелей и мазей с НК-Zn.....	127
5.5 Получение волокнистых материалов с НК-Zn.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 5.....	130
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	132
СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	134
Список литературы	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы 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 [1-4]. 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 многокомпонентных 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.

Степень разработанности темы

Свойства гибридных материалов, содержащих оксигидроксид алюминия, модифицированный оксидами других металлов, определяются степенью превращения прекурсоров, их фазовым составом и физико-химическими особенностями полимерной матрицы. Большой вклад в изучение синтеза оксигидроксида алюминия внесли О. В. Бакина, Е. А. Глазкова, М. И. Лернер, А. С. Ложкомоев, и др. Их работы содержат основы получения оксигидроксида алюминия из электровзрывных нанопорошков на основе Al , в том числе с использованием коллоидного серебра при синтезе непосредственно на поверхности волокнистых нетканых материалов. Кроме того, в этих работах отражены закономерности превращения в воде наночастиц металлического алюминия, нитрида алюминия и алюмонитридной композиции. Однако до сих пор детально не рассматривались процессы синтеза оксигидроксида алюминия из многокомпонентных наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Zn}$ и $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ и свойства органо-неорганических композитов на основе полученных материалов.

Объект исследования – оксигидроксид алюминия, модифицированный оксидами цинка и меди, полученный в результате реакции наночастиц Al/AlN/Zn или Al/AlN/Cu с водой и органо-неорганические композиты на его основе.

Предмет исследования – параметры получения и физико-химические свойства оксигидроксида алюминия, модифицированного соединениями цинка или меди и антимикробные свойства органо-неорганических композитов на их основе.

Цель 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 наноструктурные композиты состава AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y.

3. Установлено, что наноструктурные композиты AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$ 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 оксигидроксидов алюминия, модифицированных соединениями цинка и меди с антибактериальной активностью.

Практическая значимость работы заключается в разработке органо-неорганического композитного материала, представляющего собой микроволокнистую матрицу с закрепленным на ее волокнах дисперсным сорбентом, содержащим высокопористые частицы оксигидроксида алюминия и частицы оксида цинка. Кроме того, предложены способы получения органо-неорганического композитного материала и раневых повязок с дополнительными функциональными свойствами, обеспечивающими возможность поглощения раневого содержимого (экссудата), подавления размножения бактерий внутри повязки и предотвращения вторичного заражения раны.

Так же разработан органо-неорганический композитный материал в мягкой лекарственной форме, содержащий наночастицы AlOOH-ZnO-Zn-СДГ

и $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$. Предложен способ получения гибридных материалов с новыми антибактериальными наноструктурными компонентами.

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 $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$. Также рассмотрено влияние на процесс синтеза композитных наночастиц таких параметров, как температура реакционной смеси и время реакции. Для понимания поведения наноструктурных композитов AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$ 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 $\text{AlOOH-CuO-Cu-Al}_x\text{Cu}_y$.

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

По теме диссертации опубликовано 16 работ, в том числе 6 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.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н. Лернеру Марату Израильевичу за руководство и сотрудникам Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН) к.т.н. Глазковой Елене Алексеевне и д.т.н. Ложкомоеву Александру Сергеевичу за помощь при постановке задач исследований и обсуждении экспериментальных данных на всех этапах выполняемой работы. Автор также благодарит за содействие при проведении экспериментов Тихонову Ирину Николаевну.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Органо-неорганические гибридные материалы медицинского назначения

Гибридными материалами (гибридами) в современном материаловедении называется группа композиционных материалов, включающих матрицу и дисперсный наполнитель. Практически всегда гибриды состоят из неорганических и органических веществ, из которых сформирована пространственная или кристаллическая структура, отличающаяся от структуры прекурсоров. При комбинации компонентов различной химической природы можно получать гибридные материалы с характеристиками, превосходящими показатели отдельно взятых исходных компонентов [4]. Для гибридных материалов существует несколько классификаций, как по природе матрицы, разделяя на органо-неорганические (полимерная матрица и неорганический наполнитель) и неорганоганические (матрица на основе неорганического полимера), так и в зависимости от назначения гибрида [5].

Гибридные материалы находят широкое применение в современной науке и технике [5-9]. При этом компонентами гибридных структур могут являться наночастицы, макромолекулы, нанотрубки, глины, слоистые двойные гидроксиды, некоторые ксерогели. Число органических и неорганических компонентов гибридных материалов велико, поэтому количество возможных комбинаций органо-неорганических и неорганоганических гибридных материалов огромно [8-11].

Кроме гибридных композитов, способных выполнять функции конструкционных материалов, можно выделить гибридные материалы с мягкими полимерными основами и неорганическими наноструктурными наполнителями.

К гибридным материалам также относятся биodeградируемые полиуретаны, представляющие значительный интерес для разработчиков композиционных материалов с целью биомедицинского применения. Одной из характеристик этих полимеров является их способность быть носителями лекарственных средств.

Одним из направлений технологии получения гибридных полимер-неорганических материалов является модификация полимеров оксидами металлов. Так, например, в работе [12] описаны свойства оксидов металлов, применяемых для модификации полимеров, а также свойства полученных с их использованием полимерных композиционных материалов на основе полиолефинов. Использование наночастиц оксидов металлов в композиции с полимерной матрицей позволяет получать гели и мази для лечения ран и ожогов. Известны разработки с применением наночастиц меди, серебра, золота, а также наночастиц оксидов и гидроксидов алюминия, цинка, меди [13-15].

Современные направления по борьбе с бактериальными и вирусными инфекциями требуют новых подходов. В связи с развитием антибиотикоустойчивости, применяемые сегодня препараты становятся неэффективными, а медицина нуждается в переходе на новые материалы, не содержащие антибиотики.

Повсеместное и бесконтрольное применение лекарственных препаратов и снижение иммунологического статуса организма приводят к постоянному росту числа вновь появляющихся резистентных к антибиотикам форм патогенных и условно-патогенных микроорганизмов. Согласно статистическим данным за последние десять лет, часто возникает распространение госпитальных инфекций, среди которых 15 % занимают послеоперационные раневые инфекции. В хирургических и ожоговых стационарах 80-100 % штаммов энтеробактерий и грамотрицательных бактерий, включая синегнойную палочку, проявляют высокую устойчивость к широкому ряду антибиотиков, а 30 % случаев заражения синегнойной

палочкой вообще не поддается лечению имеющимися на рынке препаратами, что подтверждается статистикой. При этом вероятность инфицирования операционной раны остается очень высокой. Так, например, для чистых, условно-чистых, загрязненных и грязных операций вероятность инфицирования раны составляет 1-5 %, 3-11 %, 10-17 % и 27 %, соответственно. При этом почти 75 % больничных палат заражены штаммами золотистого стафилококка, которые проявляют устойчивость к антибиотикам, фурацилину и хлорамину. Кроме того, около 98 % хронических ран обсеменены аэробными организмами. Все эти факторы приводят к гибели почти двух миллионов человек в год от внутрибольничных инфекций [16-24].

Для создания нового класса антибактериальных средств одним из перспективных претендентов выступают гибридные материалы, содержащие биоактивные наночастицы металлов и оксидов металлов. Преимуществом металлических наночастиц является их более низкая токсичность в сравнении с металлами в ионной форме. По разным данным, токсичность наночастиц в 7-50 раз меньше, чем у ионов металлов. Металлические наночастицы способны подавлять рост микроорганизмов, в том числе и резистентных к антибиотикам, а также могут обладать пролонгированным действием. Также высокую активность проявляют наночастицы оксидов металлов.

Доказано, что частицы меди, оксиды меди и оксиды цинка обладают антимикробным эффектом на микронном уровне и увеличивают свою активность с уменьшением размера частиц. Среди отечественных и зарубежных разработок в области антимикробных агентов известны различные полимерные покрытия, мази, гели, перевязочные материалы и другие лекарственные формы с наночастицами металлов и их оксидов. Особый интерес вызывают композиции с соединениями цинка, меди, железа, титана, серебра и прочих тяжелых металлов [25-27].

Исходя из этого, рассмотрение наночастиц металлов, их оксидов и гидроксидов в качестве наполнителей для гибридных полимер-

неорганических материалов биомедицинского направления является весьма перспективным направлением.

В качестве прекурсоров для получения наполнителей гибридных материалов перспективно использование многокомпонентных наночастиц металлов и их оксидов. Многокомпонентные металлические наночастицы могут представлять собой структуры, состоящие из нескольких фаз, как отдельных металлов, так и металлических соединений в виде сплавов, твердых растворов и интерметаллидов. Кроме того, в составе многокомпонентных металлических наноструктур могут присутствовать такие химические соединения как оксиды, бориды, карбиды и нитриды металлов, образование которых зависит от метода получения [28]. Различные фазы, содержащиеся в одной наночастице, могут воздействовать на микроорганизмы по различным механизмам, что может привести к синергетическому эффекту и усилению подавления жизнедеятельности патогенов.

1.2 Методы получения металлических наночастиц

На сегодняшний день существует большое количество методов получения металлических наночастиц и наночастиц оксидов металлов. Одним из первых в истории методом получения наночастиц считается химический метод осаждения из коллоидных растворов [29]. Несмотря на то, что метод осаждения обладает достаточно высокой селективностью и позволяет получать стабилизированные нанокристаллические структуры с достаточно узким распределением частиц по размерам, у данного метода есть свои недостатки. Так, например, возможна агрегация частиц в маточном растворе и так называемое «старение осадка». Также из недостатков можно выделить проблему полного отделения побочных веществ от осадка и образование большого количества токсичных и опасных реагентов [30].

Другим часто используемым методом получения высокодисперсных металлических частиц является плазмохимический синтез. Сущность метода

заключается в протекании реакции вдали от равновесного состояния при высокой скорости образования зародышей новой фазы, но в тоже время при малой скорости их роста. Стоит отметить, что главным недостатком плазмохимического синтеза является широкое распределение частиц по размеру. Существуют примеры, когда были получены монокристаллические структуры, достигающие 1-5 мкм в длину. Другим существенным недостатком плазмохимического синтеза является высокое содержание примесей в продуктах реакции [31-36].

Одним из перспективных методов получения наноматериалов является механосинтез. Основой механосинтеза является механическая обработка смесей твердых веществ, при которой происходит пластическая деформация и ускоряется массоперенос. При механосинтезе осуществляется перемешивание компонентов смеси на атомарном уровне и активируется химическое взаимодействие твердых реагентов. В результате механического истирания и сплавления может происходить полное растворение в твердом состоянии исходных компонентов, взаимная растворимость которых в равновесных условиях очень мала. Из недостатков можно выделить загрязнение материала истирающими телами, затруднения в контроле состава получаемого продукта и трудность получения нанодисперсных порошков с узким распределением частиц по размерам [37-46].

Еще одним видом механического воздействия на материалы с целью получения нанодисперсных частиц является ударная волна. Например, детонация взрывчатых химических соединений используется для осуществления фазовых переходов в исходных веществах. Детонационный синтез является быстропротекающим процессом и позволяет получать тонкодисперсные порошки в динамических условиях тогда, когда важную роль приобретают кинетические процессы реакции [47-49].

Относительно новым высокоэффективным методом производства тугоплавких наноматериалов считается самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Метод СВС представляет собой быстро

распространяющийся процесс горения твердых веществ. Температура протекания СВС обычно находится в пределах от 2500 до 3000 К [50-55]. Методом СВС возможно получение различных систем металлических наночастиц, включающих фазы интерметаллических соединений [56]. Кроме того, существуют способы получения композитов металл/оксид и интерметаллид/оксид методом механохимического синтеза и объединенными методами механической активации и СВС [57].

Другими перспективными методами в области получения наночастиц с высокой активностью являются технологии, основанные на импульсных процессах с высокими скоростями изменения термодинамических параметров системы. Так, например, электрический взрыв проводников (ЭВП) является высокоэффективным методом получения нанодисперсных материалов. ЭВП основан на процессе прохождения через металлическую проволоку импульса тока, в результате чего происходит сильный нагрев проводника до температуры плавления. Затем проволока плавится и происходит взрыв, при котором в газовой атмосфере происходит образование наночастиц. В работах [58-66] показаны варианты получения методом ЭВП наночастиц металлов, сплавов и химических соединений.

ЭВП-технология имеет ряд достоинств по сравнению с другими физическими и химическими методами получения наночастиц. Среди достоинств метода ЭВП можно выделить высокий КПД и гибкое регулирование параметров процесса. С помощью данного метода можно регулировать характеристики получаемых наночастиц со сравнительно небольшим разбросом частиц по размерам. Кроме того, высокая стабильность свойств электровзрывных наночастиц, активность продуктов реакции в химических процессах и невысокая стоимость оборудования существенно выделяет метод ЭВП среди прочих. Однако, кроме ряда достоинств, у данного метода есть и недостаток, заключающийся в использовании металлической проволоки необходимого диаметра, что несколько ограничивает метод ЭВП [67].

Основным достоинством ЭВП является то, что с помощью взрыва нескольких металлических проволок достаточно просто получать би- и многокомпонентные наночастицы металлов [65]. В зависимости от размеров атомов металлов и параметров кристаллических решеток, разности температур фазовых переходов, а также величины перегрева проволок, синтезированные методом ЭВП наночастицы имеют различную микроструктуру и распределение по размерам [68-75]. Так, с помощью электрического взрыва в инертной атмосфере аргона или азота были получены биметаллические и многокомпонентные наночастицы Al/AlN, Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu. Из электровзрывных наночастиц Al/AlN при окислении водой можно получать пористые агломераты оксигидроксида алюминия [76-85], которые обладают тропностью к микроорганизмам вследствие положительного заряда поверхности [86,87]. При разработке наноразмерного антимикробного наполнителя, это свойство оксигидроксида алюминия может быть использовано для усиления бактерицидного действия гибридных материалов.

1.3 Закономерности окисления наночастиц Al, AlN и Al/AlN в водных средах

Все алюминиевые порошки, имеющие контакт с воздухом, покрыты защитной оксидно-гидроксидной пленкой. Так, например, алюминий сферический дисперсный марки АСД-1 состоит из частиц диаметром ~ 30-100 мкм, которые содержат около 0,5 % масс. оксидов. Такая концентрация оксидов свидетельствует о средней толщине пленки более 15 мкм. Оксидная пленка такой толщины может существенно уменьшать скорость диффузии окислителя из реакционной среды к поверхности металла, что значительно будет затормаживать процесс окисления.

Известно, что алюминий в виде наночастиц благодаря наличию плотной оксидно-гидроксидной пленки обладает пониженной реакционной

способностью при комнатной температуре [88]. Оксидно-гидроксидная оболочка представляет собой слой толщиной от 2 до 8 нм при диаметре частиц не более 100 нм [89].

Однако относительно тонкий слой оксида на поверхности алюминиевых наночастиц не является препятствием для окисления наночастиц водой. Процесс взаимодействия алюминия с водой сопровождается выделением тепла. На границе раздела фаз Al и H₂O сначала происходит нагрев самих наночастиц, а затем нагревается реакционная среда [90]. Окисление наночастиц алюминия водой происходит постепенно. Сначала на дефектах оксидной пленки происходит рост нанолепестков оксигидроксида алюминия, который затем покрывает поверхность металлической наночастицы. Таким образом, образуется множество нанолепестков, основной фазой которых является псевдобемит. Наночастица алюминия в процессе окисления полностью покрывается пластинами псевдобемита, а структура оболочки из таких пластин при этом неоднородная и рыхлая. За счет своей неоднородности оболочка из нанопластин псевдобемита не препятствует диффузии воды к алюминиевому ядру и постепенно происходит полное превращение наночастицы. С уменьшением размера частиц будет повышаться интенсивность процесса окисления, так, что максимальная скорость становится пропорциональной поверхности алюминиевого нанопорошка [87, 91].

При электрохимическом описании процесса окисления алюминия участок поверхности частицы алюминия, содержащий примеси (например, Cu), можно рассматривать как короткозамкнутый локальный гальванический элемент, в котором происходит контактная коррозия алюминия. Отметим, что на поверхности даже высокочистого алюминия всегда содержатся микропримеси железа и меди. В простейшем случае анодом в таком элементе является Al, катодом – примесь Cu. Направление окислительно-восстановительного процесса однозначно определяется положением металлов в ряду стандартных электродных потенциалов, причем катодная реакция

протекает преимущественно на дефектных местах поверхности – примесных центрах и по границам зерен (в качестве катода может выступать и алюминий, локализованный в дефектных местах с избыточной электронной плотностью), анодная – по всей поверхности [91].

В отличие от алюминия, AlN взаимодействует с водой значительно быстрее [92-95]. Процесс гидролиза нитрида алюминия можно описать тремя основными стадиями: индукционный период, быстрый гидролиз, медленный гидролиз. Существование индукционного периода объясняется медленным разрушением оксид/оксигидроксидного слоя на поверхности частицы [93]. На стадии быстрого гидролиза высокая реакционная способность AlN приводит к увеличению скорости реакции и сокращению индукционного периода [92,93,96]. Скорость медленного гидролиза значительно ниже из-за постепенного закрытия пор продуктами реакции.

В работе [97] детально рассмотрен механизм гидролиза нитрида алюминия, который осуществляли при комнатной температуре в течение суток. В качестве прекурсора использовали частицы нитрида алюминия размером около 1,2 мкм и удельной поверхностью, равной 6,2 м²/г. Соотношение нитрида алюминия к воде составляло 1:5. В результате эксперимента было установлено, что процесс гидролиза можно разделить на следующие стадии: гидратация поверхностного слоя оксида и начало образования аморфной фазы бемита; растворение и диссоциация аммиака, который образуется в результате реакции; рекристаллизация аморфного бемита в фазу байерита. Другими авторами также был подтвержден данный механизм реакции гидролиза [98-101]. Кроме того, позднее ученые выяснили, что с повышением температуры уменьшается длительность индукционного периода и ускоряется реакция. С увеличением температуры реакции в диапазоне от 25 до 90 °C скорость гидролиза значительно увеличивается. При этом начальное значение pH реакционной среды может отличаться в диапазоне от 5 до 8, что практически не влияет на дальнейшее протекание

реакции. Стоит отметить, что при рН, равном 10, индукционный период будет отсутствовать.

В работе [102] авторы описывают морфологию продуктов реакции гидролиза нитрида алюминия как поликристаллические чешуйки γ -AlOOH толщиной 6 нм и длиной 240 нм. В работе [91] показаны детальные исследования макрокинетики процесса окисления наночастиц Al/AlN водой. Установлено, что скорость реакции зависит от содержания нитрида алюминия в прекурсоре. Наночастицы Al/AlN, содержащие 50–60 % масс. AlN, реагируют с водой в три макрокинетические стадии: индукционный период, гидролиз поверхностного слоя AlN и окисление Al. При содержании AlN 30–50% масс, реакция протекает с выраженным индукционным периодом, а затем реакции гидролиза AlN и окисления Al протекают одновременно. При содержании AlN 60 % масс. и более наночастицы Al/AlN реагируют с водой уже без индукционного периода в две последовательные стадии – гидролиз AlN и окисление Al. Исследования морфологии и фазового состава продуктов реакции окисления наночастиц Al/AlN водой показали, что продукты реакции представляют собой плохо окристаллизованный псевдобемит. Размер частиц псевдобемита составляет 0,5-3 мкм, а форма частиц представлена нанолепестками толщиной 5-10 нм. Продукты реакции склонны к образованию агломератов размером до 300 нм. Было установлено, что с увеличением доли AlN от 30 до 80 % в исходных наночастицах Al/AlN удельная поверхность продуктов увеличивается с 259 до 357 м²/г [91,97-103].

В работах [101-103] показана зависимость физико-химических свойств продуктов окисления наночастиц от условий проведения реакции. Показано, что при повышении температуры реакции от 30 до 80 °С индукционный период сокращается до полного исчезновения и увеличивается скорость реакции. При температуре 30-40 °С в продуктах реакции определяется кристаллический байерит и псевдобемит, при температуре 50-80 °С наблюдается только псевдобемит. Стоит отметить, что в некоторых случаях присутствуют частицы непрореагировавшего металлического алюминия.

Установлено, что при температуре реакционной среды 60 °С достигается максимальная удельная поверхность продуктов. В паровой фазе реакция наночастиц Al/AlN протекает полностью в течение 9 суток. При этом продуктами реакции являются кристаллические байерит и гидраргиллит в форме пластинок размером 200-300 нм с удельной поверхностью 15 м²/г.

Наноструктурный оксигидроксид алюминия, полученный окислением наночастиц Al/N в воде характеризуется положительным дзета-потенциалом, который определяет его адсорбционную активность. Величина дзета-потенциала оксигидроксида алюминия зависит от температуры проведения реакции и достигает 46 мВ при 60–70 °С [87,104]. В других источниках сообщалось о получении оксигидроксидов алюминия волокнистой структуры с положительным дзета-потенциалом от 30 до 500 мВ [105,106]. В работах [81-83] показана роль положительного дзета-потенциала оксигидроксида алюминия при определении сорбционной активности по отношению к различным микроорганизмам. Установлено преимущество применения адсорбентов с положительным дзета-потенциалом для микробиологической очистки воды по сравнению с другими методами [104].

1.4 Антибактериальные наночастицы металлов и оксидов металлов

Известно, что некоторые наночастицы металлов проявляют достаточно высокую бактерицидную активность по отношению к микроорганизмам [25,27,107,108]. При этом, активность наночастиц различных металлов и оксидов металлов может отличаться. Чувствительность бактерий к наночастицам зависит от ряда факторов, таких как структура, форма, размер и способ получения наночастиц. Кроме того, разные бактерии проявляют разную устойчивость к тем или иным металлическим наночастицам в зависимости от структуры бактериальной стенки, особенности метаболизма и других особенностей бактерий. Наиболее токсичными для микроорганизмов являются ртуть и серебро, затем медь, кадмий, свинец, кобальт, никель, хром, цинк, марганец, железо и так далее [109, 110]. Так, например, результаты

работы [111] свидетельствуют о большей цитотоксичности наночастиц Ag_2O по сравнению с наночастицами CuO .

В работах [112,113] показано разрушительное действие наночастиц серебра на биопленки, сформированные клинически значимыми микроорганизмами и перспективы применения наночастиц металлов для целей регенеративной медицины. Другими исследованиями показано антибактериальное действие наноструктур AlOOH-Ag , возникающее за счет комбинированного действия антимикробных наночастиц серебра и сильного адсорбента AlOOH [85,86].

Антимикробное действие меди, оксида цинка и оксида меди по отношению к различным видам микроорганизмов показано в работах [114-116]. Известен патент США [117], в котором раскрыты нанодисперсные частицы оксида цинка, которые возможно применять в качестве бактерицидных компонентов. Наночастицы цинка могут использоваться в качестве добавки к объектам разного назначения, придавая антикоррозионную устойчивость и антимикробный эффект.

Существует достаточное количество примеров противомикробной активности наночастиц CuO и ZnO по отношению к многим бактериям, чтобы рассматривать оксиды меди и цинка в качестве активных антибактериальных компонентов для разработки новых материалов биомедицинского назначения. Ионы меди могут взаимодействовать с молекулами ДНК и интеркалировать с цепями нуклеиновых кислот, а также нарушать биохимические процессы, находясь внутри бактериальных клеток. Механизм антибактериальной активности ZnO также подразумевает высвобождение ионов цинка, которые могут повреждать клеточную мембрану и взаимодействовать с внутренним содержимым клетки. Стоит добавить про ранозаживляющее действие наночастиц CuO . В связи с тем, что дефицит меди в клетке способствует ингибированию процесса регенерации тканей, использование мазей, в составе которых содержалась медь, способствовало процессу стимулирования синтеза коллагена фибробластами. Использование наночастиц цинка, меди и их оксидов является перспективным для разработки противоопухолевых агентов, противогрибковых средств и антимикробных препаратов против патогенных и резистентных микробов [118].

Учитывая вышеизложенное, было предположено, что при совмещении оксигидроксида алюминия с фазами, содержащими Zn или Cu появится возможность усилить антибактериальные свойства дисперсной фазы.

В связи с этим, электровзрывные наночастицы таких систем, как Al/Zn, Al/AlN/Zn и Al/Cu, Al/AlN/Cu могут быть прекурсорами для создания сорбентов с антибактериальным эффектом, поскольку Al и AlN при окислении в воде будут формировать AlOOH, обладающий тропностью к микроорганизмам, а цинксодержащие и медьсодержащие наноструктуры обеспечат антимикробные свойства.

Сорбенты на основе перечисленных наноструктур можно использовать в качестве наполнителя для гибридных материалов биомедицинского назначения, поскольку они способны сохранять свои качества, будучи нанесенными на поверхность нановолокнистой матрицы или в смеси с органическими полимерами.

Описанные выше предпосылки требуют изучения кинетики процесса окисления многокомпонентных наночастиц Al/Zn, Al/AlN/Zn и Al/Cu, Al/AlN/Cu в воде и, параллельно, свойств и состава образующихся при этом продуктов на поверхности металлических частиц, а также тех изменений, которые происходят в самом растворе. Такие исследования помогут глубже изучить механизм окисления многокомпонентных наночастиц металлов в воде, и, следовательно, привести к более рациональным способам их использования. Кроме того, для понимания процесса взаимодействия многокомпонентных наночастиц с водой необходимо знать их фазовый состав, текстурные характеристики и морфологию.

1.5 Анализ потенциальных свойств наночастиц систем Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu

Учитывая особенность многокомпонентных наночастиц, состоящих из алюминия и других металлов, можно предположить, что взаимное влияние друг на друга нескольких компонентов в процессе окисления позволит

получать уникальные структуры, обладающие несколькими разнородными свойствами.

Для того, чтобы оценить влияние каждого компонента друг на друга в многокомпонентных наночастицах, необходимо знать свойства каждого компонента в отдельности.

Одной из важных предпосылок проводимых исследований явилась необходимость изучения связи строения металлических наноразмерных частиц Al/Zn и Al/Cu с характером диаграмм состояния соответствующих систем. В настоящее время данный принципиально важный вопрос практически не изучен [119].

Опираясь на диаграммы состояния Zn-Al и учитывая специфику метода ЭВП, можно предположить, что в электровзрывных порошках Al/Zn, полученных в инертной атмосфере аргона, возможно наличие фаз как отдельных металлов Al и Zn, так и фазы твердого раствора, не «распавшегося» за счет резкого охлаждения наночастиц [120-123]. В случае, если процесс ЭВП проводили в атмосфере азота, в составе наночастиц будет присутствовать фаза нитрида алюминия, а состав многокомпонентных наночастиц можно представить, как Al/AlN/Zn.

Диаграмма состояния системы Cu-Al подробно исследована во всей области концентраций сплавов. Опираясь на данные работ [124, 125], в процессе электрического взрыва двух проводников Cu и Al можно предположить образование фаз твердых растворов с различной степенью растворимости одного металла в другом. Так, например, фаза твердого раствора на основе соединения Cu_3Al содержит 12,44 % масс. Al, а твердый раствор Cu_3Al_4 содержит 16-18,8 % масс. Al и имеет моноклинную решетку со 102 атомами в элементарной ячейке [124,126]. При увеличении содержания Al до 18,8-20,7 % масс. возможно образование соединения $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$. Кроме того, сплав, содержащий до 5,7 % масс. Cu, при соответствующем нагреве и быстром охлаждении можно перевести в состояние твердого раствора замещения меди в алюминии, причем это состояние можно зафиксировать.

Например, если сплав, содержащий 3 % масс. Cu нагреть до температуры 550 °С, а затем резко охладить, то вся медь останется в решетке твердого раствора. Такой твердый раствор неустойчив и необратимо изменяется с выделением интерметаллидного соединения CuAl_2 . Этот процесс в сплавах Al-Cu идет при комнатной температуре и называется «естественным старением».

Стоит отметить, что все сплавы Al-Cu имеют пониженную по сравнению с другими алюминиевыми сплавами коррозионную стойкость и нуждаются в тщательной защите от окисления в воде [127]. Таким образом, присутствие алюминия в составе многокомпонентных наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu может увеличивать реакционную активность меди при взаимодействии с водой и наоборот – активность алюминия будет увеличиваться за счет влияния меди. Тот же эффект может наблюдаться у другой пары металлов – Al и Zn. При окислении в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn возможно взаимовлияние обоих металлов друг на друга с увеличением их реакционной активности. Для детального рассмотрения настоящего вопроса необходимо знать поведение металлов в водных средах в дисперсном состоянии. Поскольку на активность многокомпонентных наночастиц по отношению к воде существенно влияет фазовый состав, особое внимание необходимо уделить изучению реакции индивидуальных частиц цинка, меди, алюминия и нитрида алюминия.

Цинк с водой может реагировать с выделением водорода, причем этот процесс идет параллельно с процессом кислородной деполяризации. Цинковые порошки и порошки, содержащие алюминий, а также цинковые сплавы с присадкой свинца вызывают выделение водорода уже при умеренных температурах [128, 129]. Коррозия цинка в нейтральных растворах солей и в воде происходит вследствие деполяризации растворенным кислородом.

Известно, что соединения алюминия с цинком и медью подвержены межкристаллитной коррозии в проточной воде уже при 50 °С, сопровождающейся увеличением объема вследствие образования продуктов коррозии на границе зерен [127]. Цинк обладает более высокой коррозионной

стойкостью по сравнению с цинковыми сплавами [130]. Межкристаллитная коррозия проявляется при наличии примесей не только алюминия, но и свинца, кадмия, олова, висмута и таллия.

Межкристаллитная коррозия относится к электрохимическим процессам. Процесс электрохимической коррозии в частном случае можно охарактеризовать процессом, при котором твердый раствор может расслаиваться с образованием таких фаз на границах зерен, состав которых преимущественно представлен одним компонентом, и в тоже время другие участки реакционной смеси, находящиеся в непосредственной близости к границам зерен, становятся обедненными этим компонентом. Под действием той или иной агрессивной среды происходит избирательное анодное растворение либо обогащенных, либо соседних с ними обедненных зон. Многие сплавы, имеющие неоднородную структуру и содержащие в своем составе алюминий, часто подвержены межкристаллитной коррозии. В тех случаях, когда избыточные фазы на границах зерен соприкасаются, наблюдается наибольшая склонность к межкристаллитной коррозии, что способствует образованию непрерывных цепочек. В сильноокислых средах можно наблюдать развитие межкристаллитной коррозии, обусловленное избирательным растворением насыщенных фаз. Стоит отметить, что в тех случаях, когда фазы содержат легирующие элементы, легко подвергающиеся вторичной пассивации, такое растворение сильно ускоряется. В частности, к таким элементам относится медь.

Химическая активность меди невелика, она не может растворяться в кислотах с выделением водорода; растворение меди происходит в азотной и хромовой кислотах или в присутствии таких солей, как хлорное железо, двуххромовокислый калий и др. [131-133]. Характерной особенностью меди является нестойкость к аммиачным растворам, в которых потенциал меди изменяется с положительного на отрицательный, что может произойти при окислении меди в составе наночастиц Al/AlN/Cu из-за окисления фазы AlN и выделения аммиака в реакционную среду.

Основным параметром торможения окисления наночастиц в воде является толщина защитной оксидной пленки на поверхности частиц. Например, при исследовании начальных стадий окисления железа в чистой воде и в разбавленных растворах хлорида калия было установлено, что коррозия происходит в порах оксидной пленки, замедляясь при образовании вторичных продуктов. Однако со временем постепенно начинается разрушение и первичной оксидной пленки. Процесс разрушения протекает быстрее с увеличением температуры и концентрации раствора, и, как следствие, коррозия распространяется сильнее на всю освобождающуюся поверхность металла. Отсюда следует, что разрушение пленки происходит по гидратационному механизму и для него существуют некоторые оптимальные значения температуры и концентрации [130].

Удаление защитной пленки с поверхности металла ведет к депассивированию, в результате чего металл переходит в активное состояние. Следует отметить, что металл, способный пассивироваться, переносит эти свойства и на твердые растворы, которые он образует [130]. Кроме того, медь, содержащая Cu_2O , подвержена водородной коррозии. Водород восстанавливает оксид меди с образованием водяного пара при температуре, близкой к кипению воды; выход водяного пара из металла вызывает образование трещин в структуре оксидной плёнки, открывая доступ к металлу.

В аммиаке и растворах аммиачных солей в присутствии воздуха медь энергично растворяется с образованием комплексных соединений фиолетового цвета. Даже в разбавленных растворах аммиака окисление меди велико и превышает $100\text{--}200 \text{ г/м}^2 \text{ час}$.

Медь при комнатной температуре растворяется в алюминии лишь в количестве 0,1 %; при более высоком содержании она выделяется из твердого раствора в виде химического соединения CuAl_2 , со значительно более высоким электродным потенциалом, чем алюминий или твердый раствор AlCu . Включения CuAl_2 выделяются по границам зерен, и эти сплавы склонны к межкристаллитной коррозии.

До недавнего времени к числу сравнительно мало изученных вопросов принадлежали вопросы кинетики окисления металлов в воде и водных растворах различных солей при заданной температуре и доступе кислорода.

Вероятно, образование оксидной и гидроксидной фаз в продуктах окисления наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в воде будет происходить по известным механизмам, описывающим взаимодействие металлов с водой. Например, Колотыркин Я. М. с сотрудниками [134, 135] предложил следующую схему адсорбционно-химического взаимодействия молекул H_2O с атомами металла на поверхности:

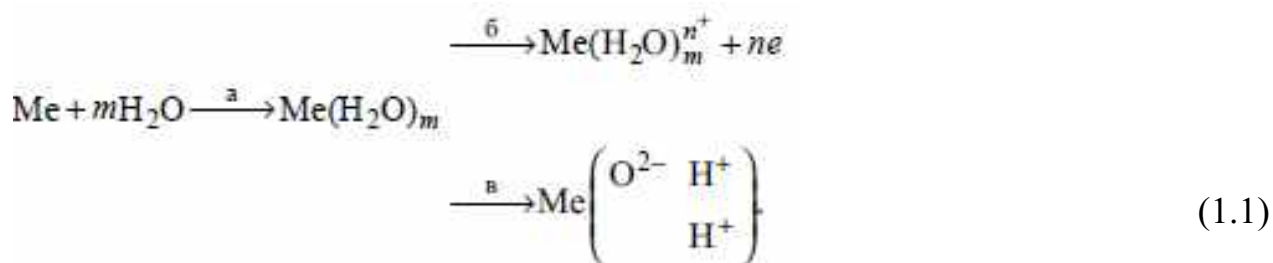


Схема (1.1) демонстрирует механизм окисления, описывающий анодную поляризацию алюминия, для которого характерно значительное снижение растворения при малом общем адсорбционном заполнении. Это объясняется образованием очень прочной связи адсорбера с металлом, наряду с которым связь анионов с раствором утрачивается. При этом с ростом потенциала значительно увеличивается диссоциативная адсорбция воды и блокируются реакционные участки с меньшей активностью. Такой эффект еще называют «эффектом торможения» анодного процесса и уменьшения скорости окисления с точки зрения современной теории пассивности металлов, связанной со специфической адсорбцией ионов кислорода на поверхности металла с повышенной активностью [136, 137]. С увеличением количества адсорбированного кислорода возрастает вероятность образования неустойчивых поверхностных кластеров с упорядоченной структурой, а затем и двумерных зародышей оксида. Большинство «двумерных фаз» существует при заполнении менее плотно упакованного монослоя и количество кислорода, необходимое для их стабильного существования, соответствует

$0,2 < O_{ат} < 0,8$ [138]. Так, для пассивации алюминия и его сплавов достаточно $0,01$ монослоя кислорода на поверхности металла [139]. Термодинамически такой процесс считается выгодным и поэтому образуется сплошной монослой. Таким образом, происходит полная пассивация металла, так как оксидный слой практически всегда затрудняет доступ гидроксид-ионов к металлической поверхности.

Скорость ионизации алюминия зависит от скорости массопереноса воды через слой гидроксида (оксида) и может контролироваться множеством факторов [140,141]. Способ получения образца, состав прекурсора, температура и скорость реакции, свойства реакционной среды – все это влияет на состав и структуру оксидно-гидроксидного слоя, который образуется на металлическом алюминии. В работах [140-144] показано, что оксидно-гидроксидный слой представляет собой фазу бемита ($AlOOH$), расположенную в непосредственной близости от поверхности алюминия, и более толстый наружный слой кристаллического оксида (Al_2O_3) или гидроксида ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$).

В теории единая модель пассивности рассматривает и процесс выхода металла из его собственной решетки в оксидную одновременно с появлением зародышей оксидной фазы, поскольку стабильное существование оксидов выполняется при условиях фазового равновесия на границе с раствором. При этом происходит последующий перенос ионов металла через оксидный слой ($Me^{+}_{ок}$) в раствор. Анионы раствора способны проникать в оксидную пленку и оставаться в ней, потому что пористые оксидные слои на алюминии обладают ионной и электронной проводимостью и являются полупроводниками n-типа [145, 146].

На примере алюминия также рассматривался гидридный механизм взаимодействия металлов с водой [82,87]. Суть механизма в разрыве связей металл-металл и водород-кислород с возникновением новых взаимодействий:



Образование связей по схеме (1.2) было обосновано с помощью метода ИК-спектроскопии поверхностных соединений, формирующихся при адсорбции паров воды на высокодисперсном алюминии. Дальнейшие изменения в системе определяются физико-химическими свойствами исходных веществ. Главными показателями при этом являются растворимость в воде, склонность к ионизации, комплексообразованию и гидролизу.

В работе [147] рассматривались реакции окисления металлических наночастиц Al, Zn, Fe в коллоидном состоянии в их гидрозолях. Особенностью исследования было то, что металлические наночастицы получали видоизмененным методом Сведберга, а осуществление окисления предполагалось без торможения оксидной пленкой. При таком способе поверхность образующихся частиц металла может приходить в непосредственное соприкосновение с изучаемой средой. В результате исследования было установлено, что в интервале температур от 0 до 100 °C процесс взаимодействия высокодисперсного металла с водой подчиняется обобщенному уравнению кинетики гетерогенных реакций. Анализ и вывод уравнения для системы металлы/вода привели к тому, что реакции окисления в таких системах протекают по общему гидриднему механизму для всех элементов, взаимодействующих с водой. В начальной стадии гидридного механизма образуются гидроксид и гидрид металла, термическая устойчивость которых предопределяет дальнейшее течение реакции с металлами. Интересным наблюдением стало сопоставление полученных данных с данными для окисления металлов в массивном состоянии. Установлено, что при благоприятных обстоятельствах образование гидрида и гидроксида металла может наблюдаться при невысокой концентрации электролита и при снижении содержания кислорода. При этом процесс из диффузионной области может перейти в кинетическую, но при условии

отсутствия препятствий в виде образования оксидных пленок или полупродуктов реакции. Переход процесса окисления в кинетическую область гетерогенных реакций подтверждается изменением электродных потенциалов взаимодействующих металлов с водой.

Известно, что на окисление металлов в воде могут влиять различные примеси. К примеру, сплавы алюминия с другими металлами по сравнению с чистым алюминием обладают иной коррозионной устойчивостью, играющей большую роль при окислении [148-151]. Наличие Zn в алюминии может приводить к уменьшению, а при более положительных потенциалах может приводить и к увеличению анодного тока по сравнению с чистым алюминием. Это происходит из-за большей интенсивности процесса общей коррозии при контакте металлов в реакционной среде [151]. В связи с этим, влияние металлов друг на друга при взаимодействии биметаллических наночастиц Al/Zn и Al/Cu с водой предполагается достаточно существенным.

Еще одной предпосылкой проводимых исследований явилась необходимость изучения скорости реакции окисления наночастиц. Исследование скорости окисления и изменения электродного потенциала во времени при различных значениях pH и в различных растворах позволило установить несколько типов основных кинетических кривых. Кривая потенциал/время, где сдвиг потенциала в отрицательную или положительную сторону свидетельствует о развитии или торможении процесса окисления. Кривая скорость окисления/время может отображать результат торможения или ускорения катодного, или анодного процессов, а также может свидетельствовать об изменениях в строении пограничных фаз и их проницаемости для соответствующих ионов [152].

Окисление ультрадисперсных порошков металлов с заметной скоростью начинается при значительно более низких температурах, чем микропорошков. При изучении взаимодействия порошков алюминия с растворами кислот и щелочей было выявлено, что повышение дисперсности приводит к росту тепловых эффектов реакции и увеличению содержания более

высокотемпературных продуктов окисления алюминия. С наноразмерными частицами возможны химические превращения, практически не осуществляемые при использовании грубодисперсных порошков.

1.6 Гибридные материалы с наночастицами оксидов металлов

В работах [153-156] описаны способы модифицирования полимерных волокон для придания им антисептических свойств за счет нанесения металлов, оксидов и их смесей золь-гель методом. В работе [157] предложено синтезировать наноструктурные частицы оксигидроксида алюминия сразу на поверхности микроволокнистого материала. Прекурсором наноструктурных частиц служит порошок наночастиц Al/AlN , который предварительно адсорбирован на поверхности микроволокон. Полимерная матрица из микроволокон, модифицированная частицами оксигидроксида алюминия, обладает сильным сорбционным эффектом и способна удерживать микроорганизмы на поверхности [158]. Однако, частицы оксигидроксида алюминия не оказывают бактерицидного действия. Удержание бактерий на поверхности полимерной матрицы может привести к размножению микроорганизмов в объеме материала и опасности инфекции. Поэтому для придания антибактериальных свойств микробиологическому сорбенту на основе оксигидроксида алюминия применяют добавку в виде коллоидного серебра. Добавку наносят на поверхность наночастиц сорбента. Таким способом получены повязки «ВитаВаллис», которые изготовлены из антимикробного сорбционного полотна, импрегнированного частицами гидроксида алюминия, обработанными коллоидным серебром и имеющие атравматичный сетчатый слой [159].

Из существующих антимикробных средств в мягкой лекарственной форме известна цинковая мазь для лечения кожных заболеваний [160], содержащая окись цинка – 1 часть и вазелин – 9 частей. Известна также паста цинковая, содержащая окись цинка и крахмал – по 1 части и вазелин – 2 части.

Известен гель для антисептической обработки кожи, содержащий в своем составе модифицированную производную целлюлозы, антисептик – мирамистин и воду [161]. Известна также 10 % метилурациловая мазь – препарат, применяемый для лечения ран, ожогов, трофических язв [162]. Существенным недостатком этих мазей является использование в качестве основы вазелина, который замедляет или, в большинстве случаев, препятствует высвобождению антибактериального компонента из основы, нарушает физиологическую функцию кожи, не впитывается кожей и плохо удаляется с нее [163]. Кроме того, данный продукт в качестве дисперсного бактерицидного компонента содержит частицы микронного размера, которые уступают в эффективности наноразмерным частицам [164,165].

Известна антисептическая мазь наружного применения, раскрытая в [166]. Мазь содержит основу и антисептический компонент, представленный дисперсным порошком бентонита, интеркалированным ионами Ag^+ или/и Cu^{2+} , предварительно обогащенным катионами Na^+ . В качестве основы используется вазелин медицинский или смесь медицинского вазелина с ланолином и добавлением эфирного растительного масла. Другим вариантом антисептического агента такой мази является тот же бентонитовый порошок, но только с добавлением ионов Zn^{2+} . Данное изобретение обеспечивает получение мазей наружного применения пролонгированного антисептического воздействия. Недостатком такого способа получения композиций по первому и второму способам является многостадийность процесса. Кроме того, существует необходимость в использовании сырья из одного источника (бентонит одного и того же происхождения), что может вызвать определенные сложности для обеспечения постоянства состава при получении бактерицидного компонента.

Идеальным решением в области создания универсального антимикробного средства для лечения ран, проявляющего бактерицидный эффект в отношении устойчивых к антибиотикам бактерий, будет разработка универсального антибактериального вещества, которое можно применять как

самостоятельно, так и в составе перевязочного материала или в составе мягкой лекарственной формы. В работах [125,167] уже были упомянуты продукты реакции превращения многокомпонентных наночастиц Al/Zn, которые, потенциально, можно использовать как антимикробные вещества, однако до сих пор нет данных об антимикробной активности таких материалов в составе мягких лекарственных форм. В связи с этим, целесообразно исследовать антибактериальные свойства наноструктур с цинком в составе мазей на полимерной основе. Кроме того, в данном направлении перспективным будет исследование системы наночастиц алюминия и меди, поскольку продукты превращения медьсодержащих многокомпонентных наночастиц в воде также являются структурами с антибактериальными свойствами.

Анализ литературных данных показал, что системы на основе наночастиц оксидов металлов перспективны для получения антимикробных материалов биомедицинского применения. Наиболее эффективными антимикробными наночастицами являются наночастицы меди и цинка и их оксидов.

Вместе с тем, особое внимание привлекают системы, которые наряду с антимикробными агентами включают в себя вещество, активно сорбирующее микроорганизмы. Например, таким веществом может выступать гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, синтезированный при окислении электровзрывных наночастиц Al и AlN. Совместное действие сорбирующего и антимикробного агентов может привести к росту антимикробной активности разрабатываемых материалов.

Таким образом, целью настоящего исследования является определение закономерности окисления водой наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu, исследование физико-химических свойств продуктов реакции и разработка гибридных антибактериальных материалов на их основе.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

2.1.1 Наночастицы-прекурсоры

В качестве объектов исследования были использованы наночастицы Al/AlN, Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu. Наночастицы получали методом совместного электрического взрыва металлических проволок в различных средах [63-67]. Для получения наночастиц Al/Zn и Al/Cu атмосферу реактора заполняли аргоном, а для получения наночастиц Al/AlN, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu атмосферу реактора заполняли азотом [58]. Содержание металла в проволоке составляло не менее 99,9 ат. %. Все образцы были получены при давлении рабочего газа (аргон или азот) в реакторе $P = 300$ кПа. Для исключения самовозгорания наночастиц проводили пассивацию медленным притоком воздуха в установку в течение 48 часов. Принципиальная схема установки получения наночастиц показана в работе [123].

Наночастицы Al/Zn и Al/AlN/Zn получали при электрическом взрыве двух свитых между собой проволок из алюминия и цинка, где содержание алюминия составило ~50 масс. % для пары $d_{Zn} = 0.20$ мм, $d_{Al} = 0.35$ мм. Выбор пары металлов Al и Zn обусловлен способностью металлов при реакции с водой образовывать соединения с антимикробными свойствами. Особенностью таких соединений является наличие сорбента с развитой поверхностью и бактерицидного компонента на основе оксида цинка и металлического цинка, объединенных в иерархически организованные структуры. Исследование параметров реакции окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn водой позволит определить взаимное влияние отдельных металлов и нитрида алюминия друг на друга в процессе окисления.

Выбор пары металлов Al и Cu обусловлен способностью металлов взаимодействовать друг с другом в условиях ЭВП, образуя химические

соединения Al_xCu_y . Пара металлов системы Al/Cu при электрическом взрыве в среде аргона или азота образует интерметаллические соединения и твердые растворы, а Al/Zn только твердые растворы, что позволяет их исследовать как две разные системы, рассматриваемые как системы смешивающихся и несмешивающихся металлов [168]. Для оценки влияния соотношения Al и Cu во взрываемых проволочках на состав образующихся соединений Al_xCu_y , были получены наночастицы Al/Cu и Al/AlN/Cu при электрическом взрыве двух свитых между собой проволок, где содержание алюминия составило ~ 10 масс. % ($d_{Cu} = 0.25$ мм, $d_{Al} = 0.16$ мм); ~ 20 масс. % ($d_{Cu} = 0.30$ мм, $d_{Al} = 0.25$ мм); ~ 40 масс. % ($d_{Cu} = 0.25$ мм, $d_{Al} = 0.35$ мм); ~ 50 масс. % ($d_{Cu} = 0.20$ мм, $d_{Al} = 0.35$ мм).

Было предположено, что наночастицы Al/Cu так же, как и Al/Zn, при реакции с водой способны образовывать микробиологически активные соединения, содержащие адсорбент и антимикробный компонент. Действие наночастиц меди на микробную клетку происходит при непосредственном контакте, а микробиологически активный сорбент, который образуется при взаимодействии наночастиц алюминия или нитрида алюминия с водой, будет увеличивать число таких контактов.

2.1.2 Продукты окисления водой наночастиц Al/AlN, Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu

Реакцию наночастиц с водой проводили в термоизолированном сосуде с объемом дистиллированной воды 50 мл, содержащим $0,5 \pm 0,001$ г наночастиц, при постоянном перемешивании суспензии и нагревании от 40 до 90 °C в течение 60 минут. Продукты реакции сначала отфильтровывали, а затем промывали дистиллированной водой. Для того, чтобы не происходило старение в маточном растворе, полученные продукты сушили при температуре 85-95 °C. Время контролировали с помощью секундомера СОСпр-26-2-000 с погрешностью измерения за 10 мин $\pm 0,6\%$.

Для исследования стадий процесса превращения отдельных фаз наночастиц Al/Zn, Al/AlN/Zn, Al/Cu и Al/AlN/Cu необходимо было получить продукты с разной глубиной превращения. Для замедления реакции добавляли этанол в реакционную смесь. Концентрация порошка во всех случаях составляла 1 масс. %, температура реакционной смеси составила 60 °С. При изменении соотношения этанол/вода предполагается изменение скорости и степени превращения наночастиц металлов, поскольку металлические частицы не реагируют с этиловым спиртом, а наоборот, за счет его присутствия в реакционной среде уменьшают свою активность. Это может быть достигнуто по причине пассивации наночастиц в спиртовых растворах.

2.2 Методы исследования состава и физико-химических свойств прекурсоров и продуктов окисления

2.2.1 Определение содержания нитрида алюминия в наночастицах

Содержание AlN в наночастицах Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu определяли по методике, описанной в работе Бакиной О.В. [87]. В основе метода лежит суммарное определение аммиака и ионов аммония с реактивом Несслера по ГОСТ 33045-2014. Поскольку при взаимодействии AlN с водой выделяется аммиак, необходимо рассчитать навеску наночастиц так, чтобы количество выделившегося аммиака не превышало его растворимости в воде. Эксперимент проводили в термоизолированном стеклянном реакторе в дистиллированной воде при температуре 25 °С. В реактор помещали газоотводную трубку, соединяющую реактор с поглотительной склянкой. В качестве поглотительного раствора использовали реактив Несслера в соотношении с водой 1:50.

Реактор нагревали с линейной скоростью нагрева 1,3 град/мин до 60 °С при постоянном перемешивании. Реакцию проводили до установления постоянного значения pH реакционной смеси. После этого надосадочную

жидкость отфильтровывали и определяли оптическую плотность при длине волны 425 нм в оптической кювете толщиной 10 мм. Обработку результатов измерений проводили согласно ГОСТ 33045-2014.

2.2.2 Определение содержания алюминия в наночастицах

Массовую долю активного алюминия определяли косвенным способом, измеряя объем водорода, образовавшегося в результате реакции с гидроокисью натрия по ГОСТ 54848-2011. Для этого использовали газовольюметр [169].

Навеску наночастиц массой 0,05-0,1 г, взвешенную с погрешностью не более 0,001 г, помещали в пробирку, которую устанавливали в реактор наклонно. Затем в реактор наливали 30 см³ раствора NaOH с массовой долей 20%, после чего плотно закрывали резиновой пробкой, через которую проходит трубка, соединяющая реактор с измерительной бюреткой. Перед началом опыта измерительную бюретку заполняли водой с помощью уравнивательной склянки.

Реактор необходимо встряхнуть так, чтобы часть раствора попала в пробирку и произошла реакция с наночастицами. Встряхивание повторяли до тех пор, пока весь алюминий не прореагирует с раствором. Процесс взаимодействия наночастиц алюминия с раствором NaOH сопровождался выделением водорода. После прекращения выделения газа и охлаждения реакционного сосуда до температуры окружающего воздуха объем газа измеряли 2-3 раза через каждые 15 мин с помощью уравнивательной склянки.

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, °C;

M — навеска нанопоршка, г.

За результат принимали округленное до первого десятичного знака среднее арифметическое значение двух последовательных определений, расхождение между которыми не превышает 1% относительно большего значения.

При определении количества выделившегося водорода при реакции наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu с NaOH дополнительно устанавливали поглотительную склянку с реактивом Несслера после реактора до уравнивательной склянки, для поглощения выделившегося аммиака.

2.2.3 Определение морфологии и размера частиц методами электронной микроскопии

Исследование формы и размеров наночастиц и продуктов их превращения в воде осуществляли с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В качестве основного электронного микроскопа использовали модель JEM 2100 (JEOL) [170,171]. Подготовку объекта исследования проводили специальным способом. Для этого навеску образца сначала помещали в водно-спиртовой раствор, содержащий 20 % об. этанола. Затем отбирали из полученной суспензии каплю с помощью микропипетки и помещали на сетку с формваровой пленкой. Параметры микроскопа JEM 2100 (JEOL) позволяли определить размеры и формы частиц, поскольку разрешающая способность данного микроскопа составляет 0,1 нм, а для решения поставленной задачи необходимо >2 нм.

Морфологию прекурсоров 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. Подготовку образцов проводили с помощью вакуумного поста, предварительно поместив объекты исследования на углеродную подложку, после чего напыляли слой серебра толщиной 20 нм.

2.2.4 Определение размера наночастиц

Размер отдельных наночастиц прекурсора и агломератов продуктов реакции определяли с помощью дисковой центрифуги под действием центробежных сил. Для применения метода седиментации использовали дисковую центрифугу CPS DC 24000. Методика основана на измерении распределения частиц по размерам при их осаждении. Внутри вращающегося диска, который заполнен жидкостью, возникают центробежные силы и происходит осаждение. Точность метода обеспечивается измерением размера частиц стандартного образца. Концентрацию частиц каждого размера определяли по величине мутности среды. С помощью вычислений по теории рассеяния и поглощения света Густава Ми пересчитывали мутность на распределение частиц по массе. Калибровку центрифуги осуществляли по стандартному калибровочному раствору с известным размером частиц, равным 0,377 мкм или 0,460 мкм. После калибровки вводили исследуемую пробу в виде водной суспензии в количестве 0,1 мл. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью оригинального ПО Disc Centrifuge Control System (DCCS).

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 $\times 50000$.

2.2.5 Определение фазового состава наночастиц и продуктов их превращения в воде

Фазовый состав объектов исследования определяли методами качественного и количественного рентгенофазового анализа (РФА) [172]. В качестве аналитического прибора использовали рентгеновский дифрактометр Shimadzu модель XRD-6000 на CuK_α -излучении. В качестве основной базы данных для расшифровки рентгенограмм использовали PCPDFWIN, а также специальные программы анализа POWDER CELL 2.4 и комплекс Crystallografica. Кроме того, некоторые исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-2 и ДРОН-7. Полученные результаты обрабатывали с помощью программы Origin 7.5 и базы данных Renex. В аппарате ДРОН использовалась рентгеновская трубка с CoK_α -излучением.

Подготовку пробы проводили тщательным измельчением в ступке до прохождения через сито 10000 отв/см². Для исключения загрязнения пробы использовали агатовую ступку с агатовым пестиком. После этого образцы прессовали на ручном прессе в таблетки необходимого диаметра, позволяющего зафиксировать образец держателем дифрактометра.

2.2.6 Определение текстурных характеристик наночастиц и продуктов их превращения в воде

Для определения текстурных характеристик наночастиц прекурсоров и продуктов их реакции с водой применяли метод тепловой десорбции азота. В качестве основного прибора для определения удельной поверхности частиц использовали «Сорбтометр М» ЗАО «Катакон», Россия.

Удельную поверхность определяли по методу БЭТ [173]. По этому методу при температуре жидкого азота и при различных давлениях исследуемый материал покрывается слоем чистого азота. Таким образом, получают изотерму адсорбции для азота. Исходя из определенного значения

объема адсорбированного азота, можно определить поверхность анализируемой пробы с помощью уравнения БЭТ.

Перед началом анализа навеску образца выдерживали при температуре 100 °С в течение 1 часа и затем остужали в потоке газа-носителя гелия марки А. После этого через исследуемый образец, помещенный в адсорбер, пропускали поток газовой смеси He-N с заданным составом. Расчёт удельной поверхности выполняли на анализаторе в автоматическом режиме. Измерения проводили в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 23401-90. Расчеты проводили следующим способом:

Площадь удельной поверхности рассчитывали по формуле (2.2):

(2.2)

где 4,73 – площадь, которую занимает при нормальных условиях 1 см³ аргона или азота соответственно, адсорбированный мономолекулярным слоем, м²/см³;

$V_{\text{кд}}$ – калиброванная вместимость крана-дозатора, приведенная к нормальным условиям, см³;

$F_{\text{д}}$ – площадь десорбционного пика, см²;

$F_{\text{кд}}$ – площадь проявительного пика, записанного при введении пробы газа-адсорбата краном-дозатором, см²;

m – масса пробы, г;

$P_{\text{ад}}$ – парциальное давление газа-адсорбата, определяемое по формуле

$$P_{\text{ад}} = C_{\text{ад}} \cdot P_{\text{б}},$$

(2.3)

где $C_{\text{ад}}$ – объемная доля газа-адсорбата в рабочей смеси, %;

$P_{\text{б}}$ – барометрическое давление, Па;

P_0 – упругость насыщенного пара газа-адсорбата при температуре жидкого азота переохлажденной жидкости ($3 \cdot 10^4$ Па для аргона и $11 \cdot 10^4$ Па для азота);

C – константа, характеризующая энергию адсорбционного взаимодействия адсорбент-адсорбата, равная 50.

Проводили не менее 3 параллельных определений. Пределы допустимой относительной погрешности измерения не более 6 %.

2.2.7 Определение электрокинетического потенциала

Электрокинетический, или ζ -потенциал объектов исследования определяли путем измерения их скорости при движении в процессе электрофореза [174]. При наложении электрического поля частицы и молекулы, имеющие ζ -потенциал, движутся по направлению к электроду. Скорость движения пропорциональна напряженности поля и ζ -потенциалу наночастиц. Зная напряженность поля, становится возможным измерить скорость движения с помощью лазерного доплеровского электрофореза (анемометрии), а затем применить существующие теории для вычисления ζ -потенциала.

Для обеспечения высокой чувствительности и точности измерений применяли метод фазового анализа рассеянного света M3-PALS с помощью прибора Zetasizer NANO ZSP (Malvern).

2.3 Исследование закономерностей превращения наночастиц Al/Zn, Al/AlN/Zn, Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде

Закономерности превращения наночастиц в воде изучали на оригинальной установке методом контролируемого изменения pH и регистрацией температуры реакционной смеси во времени. Для осуществления эксперимента навеску прекурсора помещали в

термоизолированный стеклянный реактор с дистиллированной водой. Массовое соотношение воды к наночастицам оставалось постоянным и составляло 100:1. Исследование проводили в значительном избытке воды для предотвращения ошибок, связанных с её испарением. Температура начала реакции составляла 25 °С. В реакторе предусмотрен комбинированный стеклянный электрод ЭСК-10601 и датчик температуры ДТУ-4-01. Исследование проводили при нагревании смеси с линейной скоростью нагрева 1,3 град/мин до 60 °С при постоянном перемешивании.

Процесс окисления контролировали до установления постоянного значения рН реакционной среды. Для исследования процесса окисления при различных температурах стеклянный реактор помещали в термостат ТЕРМЕКС. Сигналы датчиков регистрировали с помощью измерительного прибора МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-103.

После завершения окисления продукты превращения отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Затем продукты окисления сушили до постоянной массы.

Для количественной оценки закономерностей превращения наночастиц в воде определяли индукционный период ($t_{\text{инд}}$), по времени, соответствующему одной из точек перегиба на кривой изменения рН реакции (рисунок 2.1 А).

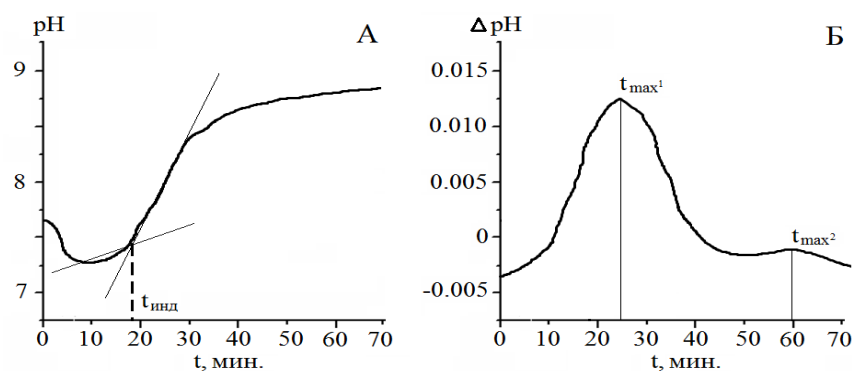


Рисунок 2.1 – Параметры оценки закономерностей превращения наночастиц в воде: изменение рН от времени (А); изменение Δ рН от времени (Б)

Для того, чтобы показать закономерность превращения наночастиц более наглядно, произвели дифференцирование динамической кривой по времени – dpH/dt , где: $t_{\text{макс1}}$ - это время достижения максимального значения pH_1 , соответствующее пику №1; $t_{\text{макс2}}$ - это время достижения максимального значения pH_2 , соответствующее пику №2 (рисунок 2.1 Б).

2.4. Получение наночастиц с различным содержанием металлов

Для получения образцов с различным содержанием цинка или меди использовали смеси наночастиц $Al/AlN/Zn+Al/AlN$ и $Al/AlN/Cu+Al/AlN$. Таким образом, было подготовлено по 8 смесей для систем $Al/AlN/Zn$ и $Al/AlN/Cu$ с содержанием Al/Zn или Al/Cu в ряду: 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10; 25; 35 масс. %, и AlN остальное. После приготовления смесей определяли содержание активного алюминия и нитрида алюминия. Полученные смеси использовали для приготовления антибактериальных наноструктурных композитов (НК) для гибридных материалов по следующей методике:

Навеску смеси массой 5 г опускали в предварительно нагретую дистиллированную воду и проводили окисление при температуре 60 °С, при постоянном перемешивании со скоростью вращения мешалки 100 об/мин, в течение 60 минут. Данные параметры выбраны на основании произведенных выше исследований, чтобы исключить образование соединений, которые могут снизить антимикробную активность НК. После завершения реакции полученные продукты отфильтровывали и сушили при температуре 80 °С.

Полученные НК тестировали на тест-культуре *E.coli ATCC 25922*. Готовили модельные растворы бактериальной суспензии, в которые добавляли полученные НК. Влияние НК на микроорганизмы оценивали при различном времени контакта с бактериальной суспензией.

2.5. Исследование антибактериальных свойств наноструктурных композитов

Для оценки антимикробной активности полученных НК использовали грамотрицательные палочки факультативные анаэробы *E.coli* ATCC 25922 и факультативно-анаэробные грамположительные кокки *S.aureus* ATCC 6538P. Штаммы бактерий были предоставлены НИИ генетики и селекции промышленных микроорганизмов НИЦ «Курчатовский институт» (Россия).

Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) определяли модифицированным методом серийных разведений в бульоне [175, 176]. Для каждого тестируемого штамма бактерий приготовили ряд двойных разведений НК. Рабочую суспензию НК готовили с использованием жидкой питательной среды – бульона Мюллера-Хинтона (МНВ). Таким образом, подготовили по 7 пробирок суспензии НК, концентрации которого отличались в 2 раза с каждым разведением. Одновременно для каждого тестируемого вида бактерий подготовили по одной контрольной пробирке с 1 мл бульона (контроль роста) и по одной пробирке с 2 мл бульона для контроля стерильности питательной среды. Суточные агаровые культуры тестируемых штаммов с помощью стерильной бактериологической петли перенесли в стерильные полимерные пробирки с крышкой, содержащие по 3 мл стерильного 0.9% раствора хлорида натрия и тщательно перемешали на вихревом миксере. Мутность бактериальных суспензий измеряли с помощью оптического прибора Densi-La-Meter и корректировали до значения 0.5 единиц стандарта мутности по McFarland ($1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл) стерильным физраствором. Для приготовления рабочего инокулюма бактериальную суспензию каждого штамма с концентрацией $1,5 \times 10^8$ КОЕ/мл разбавили в 100 раз, добавив по 300 мкл бактериальной суспензии к 29,7 мл стерильного бульона МНВ в два флакона объемом 50 мл и тщательно смешали.

Далее в каждую пробирку, содержащую по 1 мл двойных разведений суспензии НК и одну контрольную пробирку (контроль роста), внесли по 1 мл

бактериальной суспензии концентрацией 10^6 КОЕ/мл. Конечная концентрация бактериальной суспензии в каждой пробирке составила примерно 5×10^5 КОЕ/мл. После инокуляции пробирки с образцами инкубировали в термостате при 37 ± 1 °C в течение суток. На следующий день оценивали мутность суспензий в экспериментальных и контрольных пробирках. Минимальная концентрация НК, при которой подавлялся видимый рост бактерий в пробирке, принимался за МИК. Для оценки состояния тестируемых бактерий без воздействия наночастиц, из пробирок с МИК и соседней с ней более высокой концентрацией НК отобрали пробы по 1 мл и приготовили десятикратные разведения бактерий 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} с помощью МНВ. Далее произвели посев 200 мкл каждого разведения в чашки Петри на плотную питательную среду агар Мюллера-Хинтона (МНА). Посевы инкубировали при 37 ± 1 °C в течение суток, после чего осуществляли визуальный осмотр, и подсчет выросших колоний с учетом разведения. Наличие роста бактерий в посевах указывает на бактериостатическое действие данной концентрации НК, отсутствие – бактерицидное. Поскольку принято считать, что практически МИК не является «рабочей концентрацией» [177], дополнительно провели тест по оценке влияния на бактерии следующих концентраций НК – 1 МИК, 2 МИК, 3 МИК. В пробирки с бульоном МНВ, содержащим бактериальные суспензии *E.coli* ATCC 25922, *S.aureus* ATCC 6538 P с концентрацией 5×10^5 КОЕ/мл внесли навески НК в вышеуказанных концентрациях. Пробирки с контролем роста содержали только бактериальные суспензии соответствующих штаммов в концентрации 5×10^5 КОЕ/мл. После инкубирования образцов в термостате при 37 ± 1 °C в течение суток, проводили визуальный осмотр и посев десятикратных разведений (10^{-1} – 10^{-3}) проб из каждой пробирки на плотную питательную среду МНА. Результаты посевов оценивали через сутки инкубирования в термостате.

Далее определяли биологическую активность НК методом диффузии в агар. Для этого в чашки Петри с ровным и плоским дном и одинаковым диаметром разливают расплавленные среды определенного состава в один или

два слоя. Чашки Петри устанавливают на горизонтальном столике и регулируют его по ватерпасу. Для нижнего слоя используют незасеянные среды, а для верхнего слоя или в случае, когда слой один используют агаровую среду, которую предварительно засевают соответствующей тест-культурой. Если культура представляет собой суспензию вегетативных клеток, температура расплавленной для засева среды не должна превышать 48-50 °С. При использовании суспензии спор необходимо соблюдать стабильность температуры в пределах 65-70 °С. После застывания, засеянного агара на его поверхности с помощью специального прибора (трафарета) под углом 60° друг к другу и на расстоянии около 28 мм от центра чашки с помощью стерильного бора делают лунки диаметром 8 мм.

В созданные лунки каждой чашки одновременно специальной пипеткой вносят по 0,1 мл стандартного раствора и испытуемого раствора препарата поочередно. Возможно использование другого подходящего объема для веществ, помещаемых в лунки. Чашки Петри выдерживают около 120 минут при комнатной температуре. В течение этого времени происходит диффузия антибактериального вещества в агар.

Растворы стандартного и испытуемого веществ готовят в соответствующих стерильных растворителях. Основные растворы стандартов готовят из расчета 1000 ЕД в 1 мл или 1 мг в 1 мл. Основные растворы испытуемых препаратов готовят из расчета 1 мг в 1 мл, а испытуемые растворы готовят разведением основных растворов до нужных концентраций.

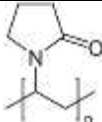
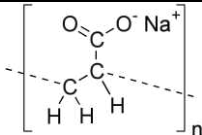
Далее чашки Петри инкубируют при 36-38 °С в течение 16-18 часов. Диаметры зон замедления роста тест-микроорганизмов измеряют с большей точностью при помощи фотоувеличителя или других соответствующих приборов. Интенсивность биологической активности исследуемых объектов наблюдают по диаметру зоны задержки роста.

2.6. Получение антибактериальных материалов с наноструктурными композитами

2.6.1. Выбор основы для получения мазей и гелей с наноструктурными композитами

Мази и гели должны обладать мягкой консистенцией, химической инертностью по отношению к коже и раневой поверхности, легко удаляться и обладать антибактериальным эффектом. Для того чтобы подобрать основу, соответствующую предъявляемым требованиям, на основании литературных данных были проанализированы физико-химические и биологические свойства веществ, широко используемых в биомедицине. В таблице 2.1 представлены полимерные основы, которые выбрали для получения мазей и гелей с НК.

Таблица 2.1 – Полимерные основы для мазей и гелей

Полимерная основа	Формула/элементарное звено	Область применения
Поливинилпирролидон (ПВП)		Является вспомогательным компонентом для приготовления мазей.
Поливиниловый спирт (ПВС)		Применяется в качестве основы водорастворимых мазей.
Полиэтиленгликоль (ПЭГ)		Смеси полиэтиленгликолей различной молекулярной массы применяют в качестве основы для мазей.
Редкосшитый акриловый полимер (РАП) – карбопол		Применяется в биомедицине в качестве основы для гелей.
Коллоидный диоксид кремния (Аэросил)		Применяется для стабилизации суспензий и линиментов, в качестве загустителя мазевых основ, наполнителя таблеток и суппозитория.
Бентонит	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Применяется в фармацевтической промышленности на производстве мазей, таблеток, эмульсий и суспензий.

Продолжение таблицы 2.1 – Полимерные основы для мазей и гелей

Раствор крахмала в глицерине	$(C_6H_{10}O_5)_n \cdot nH_2O$	Применяется как крахмально-глицериновая основа, или глицериновая мазь (7,0 крахмала; 7,0 воды очищенной холодной; 93,0 глицерина, % масс.).
Глицерин		Применяется в фармацевтической практике в качестве основы для приготовления мазей и других лекарственных форм, а также как вспомогательное вещество в биомедицине.
Вазелин	смеси минерального масла и твёрдых парафинов.	Применяется в качестве дерматопротекторной мази, как компонент косметических кремов в косметике.
Диметилсульфоксид (ДМСО)	C_2H_6OS	применяется для увеличения трансдермального переноса действующих веществ

2.6.2. Исследования антибактериальных свойств мазей и гелей с наноструктурными композитами

Исследования антибактериальной активности НК в составе мазей и гелей осуществляли методом диффузии в агар согласно МУК 4.2 1890-04 «Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам».

Для этого готовили образцы мазей и гелей на следующих основах: карбопол, нейтрализованный гидрооксидом натрия; раствор крахмала в глицерине; вазелин; водный раствор поливинилового спирта (ПВС); поливинилпироллидон (ПВП).

Для получения геля, содержащего 3,4 масс. % антимикробного НК, в качестве основы использовали РАП в виде порошка белого цвета (Carbopol), который в количестве 0,3 г помещали в 30 мл дистиллированной воды, перемешивали и выдерживали в течение 60 минут. Затем проводили нейтрализацию полученной суспензии 1 М раствором NaOH в количестве 1 мл или триэтаноламином в количестве 1,5 мл до образования устойчивой

структуры гидрогеля. После чего основу выдерживали в течение суток. Параллельно готовили смесь глицерина и НК. Для этого брали 1,02 г НК и помещали в 2 мл глицерина, затем полученную суспензию тщательно перемешивали и помещали в выдержанную основу, взятую в объеме 30 мл и снова перемешивали. Для удаления пузырьков воздуха антибактериальный материал помещали под вакуум. В результате была получена композиция в следующих пропорциях: НК - 3,4 масс. %, глицерин - 7,0 масс. %, гелеобразная основа – остальное (образец 1). Для сравнения готовили материал в форме геля тем же способом, за исключением того, что НК брали 0,5 г и помещали в 2 мл глицерина, таким образом, чтобы концентрация НК составляла 1,7 масс. % (образец 2). Для оценки влияния глицерина, готовили антибактериальный материал в форме геля тем же способом с содержанием НК - 1,7 и 3,4 масс. % без добавления глицерина (Образцы 3 и 4 соответственно). Образцы 5-6 готовили с использованием в качестве нейтрализующего соединения триэтаноламина вместо NaOH. Получение антибактериального материала в форме геля с использованием в качестве основы раствора поливинилпирролидона (образцы 7 и 8) готовили следующим способом: НК в количестве 1,02 г перемешивали в глицерине в объеме 2 мл; полученную смесь помещали в ПВП (водный раствор по ТУ производителя) в количестве 30 мл. Образцы 9 и 10 на основе раствора крахмала в глицерине готовили с содержанием НК так же в двух концентрациях 1,7 и 3,4 масс. %. Кроме того, готовили образцы с применением в качестве основы вазелина и ПВС. Вазелин предварительно нагревали до жидкого состояния, затем добавляли навески НК в количестве 1,7 и 3,4 масс. % (образцы 11 и 12). Образцы 13 и 14, содержащие ПВС готовили смешиванием навесок НК с основой. Таким образом, было приготовлено всего 14 образцов.

Для проведения исследования антимикробного действия мазей и гелей с НК методом диффузии в агар (методом «лунок») использовали суточную культуру тестируемых микроорганизмов E.coli ATCC 25922, выращенных на скошенном мясопептонном агаре (МПА). Микробную культуру смывали

небольшим количеством (1-2 мл) стерильного фосфатного буфера ($\text{pH}=7,4\pm 0,1$) и использовали для приготовления бактериальной суспензии с концентрацией $1,5\times 10^8$ КОЕ/мл по стандарту мутности МакФарланда.

Ход эксперимента осуществляли следующим образом. На поверхность агара Мюллера-Хинтона в чашках Петри диаметром 90 мм делали посев сплошным газоном 1 мл бактериальной суспензии исследуемой тест-культуры. Для равномерного распределения микроорганизмов по всей поверхности чашки Петри суспензию распределяли шпателем и ставили на 20 минут в термостат для удаления избытка жидкости. Затем стерильной стеклянной трубочкой делали по 3-и лунки диаметром 6 мм на одинаковом расстоянии друг от друга. Лунки заполняли исследуемым антибактериальным материалом и основой без НК. Все чашки ставили в термостат на сутки при температуре 37 ± 1 °С. После проводили учет результатов по диаметру зон задержки роста тест-культуры микроорганизма вокруг лунки, включая диаметр самой лунки.

2.6.3. Получение НК-Zn для расширенной оценки антибактериальных свойств

Синтез антимикробного НК проводили реакцией наночастиц состава Al/AlN/Zn (соотношение компонентов: AlN – 27%, Al – 35%, Zn – 38% масс.) с водой двумя способами. По первому способу брали навеску наночастиц в количестве 5 г и помещали в 0,5 л предварительно нагретой до 60 °С воды. Реакцию окисления проводили в течение 60 минут в термоизолированном реакторе, представляющем собой емкость из полипропилена, погруженную в рабочую жидкость термостата марки TERMEX M01. Реакция сопровождалась изменением температуры от 50 до 57 °С. Рост температуры обусловлен экзотермическим характером реакции. В процессе реакции осуществляли перемешивание с помощью механической мешалки. После завершения процедуры окисления многокомпонентных наночастиц Al/AlN/Zn в воде,

полученные образцы промывали дистиллированной водой, фильтровали с помощью жидкостного вакуум-насоса и фильтровальной бумаги, а затем выдерживали в сушильной камере при температуре 80 °С в течение суток для удаления влаги.

Полученный таким способом антимикробный НК из наночастиц Al/AlN/Zn представляет собой бело-серый порошок, состоящий из смеси пористых агломератов, образованных нанолепестками AlOOH, СДГ и наночастицами Zn в соотношении 7:2:1 (определено по РФА). Полученный антимикробный НК имеет светло-серый цвет.

2.6.4. Оценка активности НК-Zn по отношению к Γ^+ и Γ^- – микроорганизмам

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.

St.aureus 209 - вид шаровидных грамположительных бактерий, до сих пор является одной из четырёх наиболее частых причин внутрибольничных инфекций, часто вызывая послеоперационные раневые инфекции. *Ps.aeruginosa* 453 - вид грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий, условно патогенна для человека, возбудитель нозокомиальных инфекций у человека, лечение затруднительно ввиду высокой устойчивости к антибиотикам. *E.coli* ATCC 25922 - вид грамотрицательных палочковидных бактерий, большинство штаммов *E. coli* являются безвредными, однако серотип O157:H7 может вызывать тяжёлые пищевые отравления у людей.

Для проведения эксперимента в пробирки с питательным бульоном (4,5 мл) добавляли по 0,5 мл бактериальной суспензии, содержащей 10^6 бактериальных клеток в 1 мл. Затем в каждую пробирку добавляли навески НК-Zn в ряду концентраций (масс. %): 0,2; 0,4; 0,85; 1,7; 3,4 и 5,0, 6,0. В качестве контроля служила пробирка с бульоном, с концентрацией бактерий

$0,1 \times 10^5$ КОЕ/мл. Всего было приготовлено две серии бактериальной суспензии по одной для каждого НК-Zn, полученного по способу 1 и по способу 2. Посевы инкубировали при 37 ± 1 °С в течение суток, после чего оценивали результаты эксперимента. Визуальное отсутствие помутнения питательной среды свидетельствовало о подавлении роста тестируемого организма. Концентрация антимикробного компонента, при которой наблюдается отсутствие видимого роста бактерий, считается минимальной подавляющей концентрацией или минимальной ингибирующей концентрацией (МИК).

2.7. Методологическая схема исследования

Проведенные сведения позволяют сделать предположение о перспективности применения наночастиц Al/Zn, Al/Cu, Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu в качестве прекурсоров для синтеза микробиологически активных наполнителей для антибактериальных материалов. Для получения антибактериальных материалов планируется введение в состав полимерной массы или размещение на поверхности нановолокон микробиологически активных наполнителей на основе оксигидроксида алюминия, модифицированного оксидами цинка или меди. Принятая в работе структурно-методологическая схема исследований приведена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Структурно-методологическая схема исследований

ГЛАВА 3. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОЙ НАНОЧАСТИЦ Al/Zn и Al/AlN/Zn

3.1. Физико-химические свойства наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn

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 3.1 а, в). Подобные структуры принято называть «частицы-янусы» [178, 179]. Основной примесью в частицах является кислород, который может присутствовать в виде оксидной фазы, образованной в результате пассивации наночастиц кислородом воздуха [180].

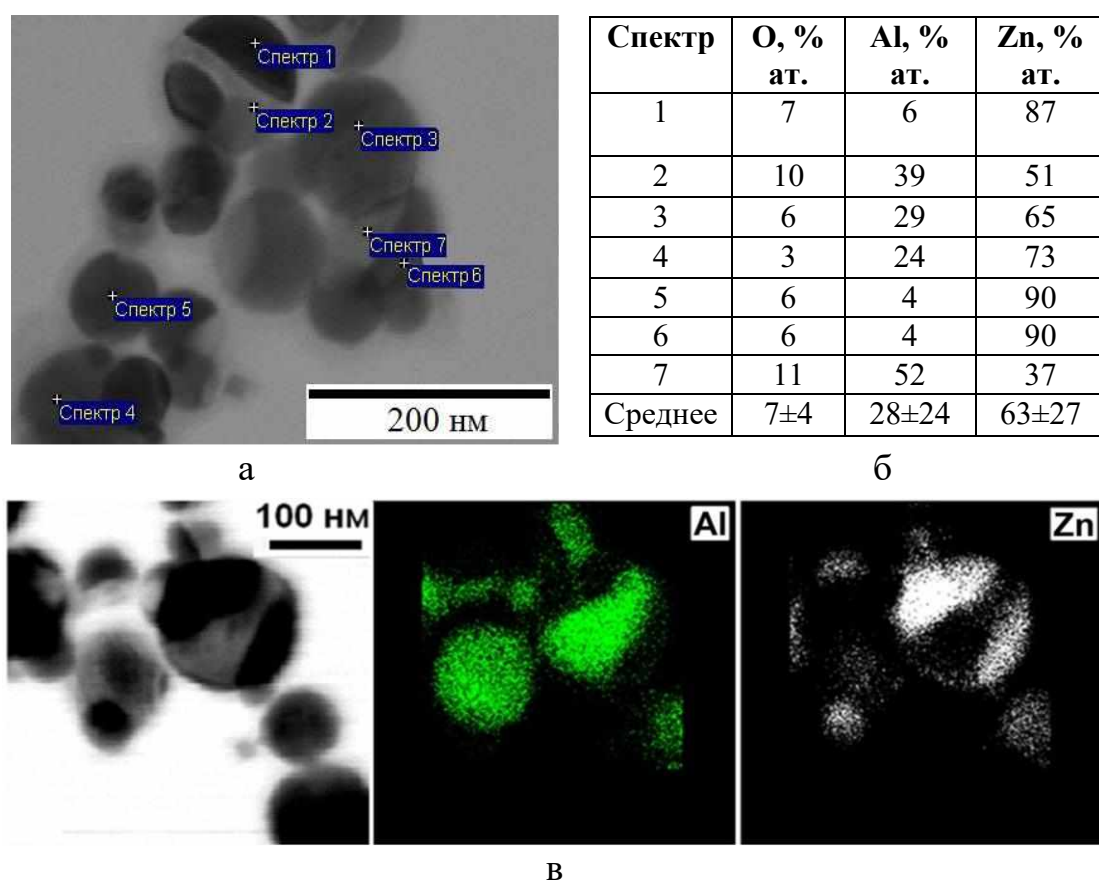


Рисунок 3.1 – ПЭМ-изображение (а) распределение элементов в точках (б) и ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования (в) наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере Ar

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 3.2).

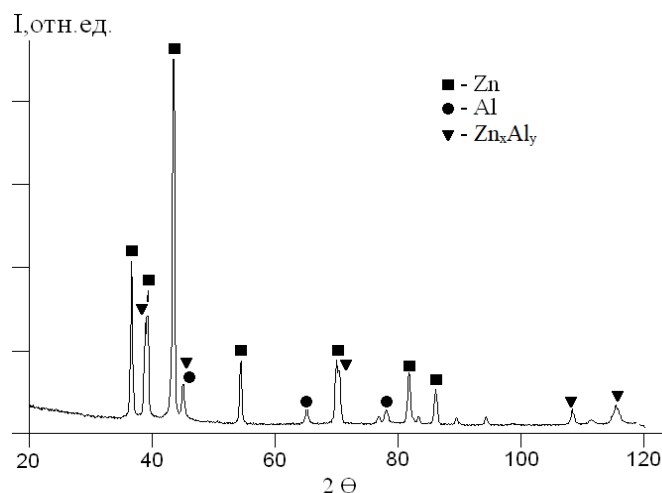


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере Ar

В соответствии с фазовой диаграммой системы Al-Zn (рисунок 3.3) в ней отсутствуют упорядоченные интерметаллические соединения. При температуре 382 °С алюминий имеет эвтектическую точку (Al - 5 масс. % и Zn – 95 масс. %). При эвтектической температуре происходит одновременная кристаллизация твердого раствора алюминия в цинке (α) и твердого раствора на базе химического соединения Zn_xAl_y (β). При охлаждении твердый раствор α становится нестабильным и в конечном итоге распадается на два ГЦК-раствора α_1 и α_2 . При температурах ниже 275 °С α_2 -раствор становится нестабильным, растворимость цинка в α_1 -фазе уменьшается и появляется широкая двухфазная область между α_1 -фазой и раствором на основе цинка. После полного охлаждения остается 96 масс. % твердого раствора на основе цинка и 4 масс. % богатого алюминием твердого раствора, возникшего в результате эвтектоидного распада [121]. Исходя из этого, при электрическом взрыве пары металлов Al и Zn возможно образование твердого раствора, поскольку в процессе ЭВП происходит резкое

охлаждение и фаза твердого раствора может не распадаться. Предполагается, что участки, на которых присутствуют Al и Zn (рисунок 3.1 а, в) будут соответствовать твердому раствору Zn_xAl_y .

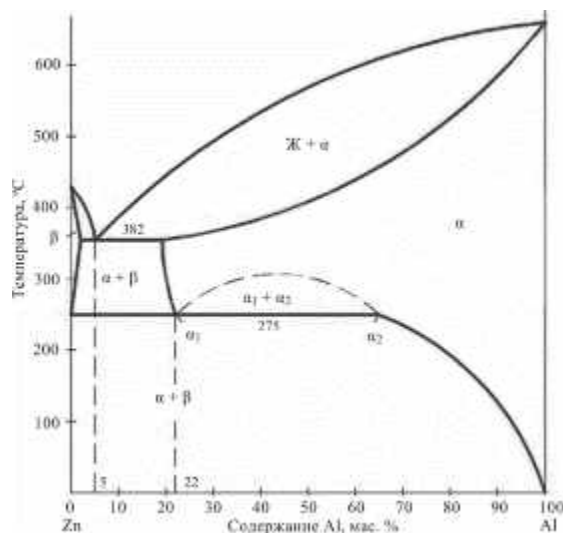


Рисунок 3.3 – Диаграмма состояния системы Al-Zn [121]

При совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере N_2 формируются сферические наночастицы в которых присутствуют Al и Zn, а также ограненные частицы, в которых преобладают Al и N (рисунок 3.4). Как было показано в работе [58], подобные ограненные частицы представлены фазой AlN и образуется при электрическом взрыве алюминиевой проволоки в атмосфере N_2 .

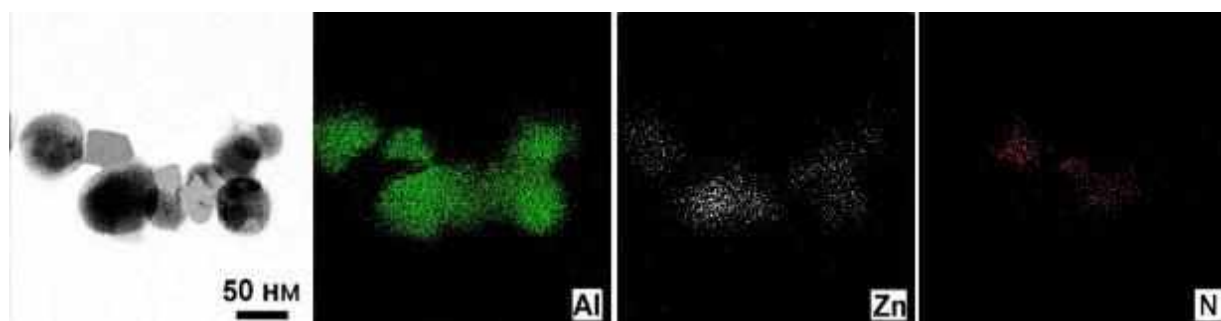


Рисунок 3.4 – ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере N_2

При анализе дифрактограммы наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в атмосфере N_2 , были определены фазы отдельных металлов Al и Zn, твердого раствора Zn_xAl_y и нитрида алюминия AlN (рисунок 3.5).

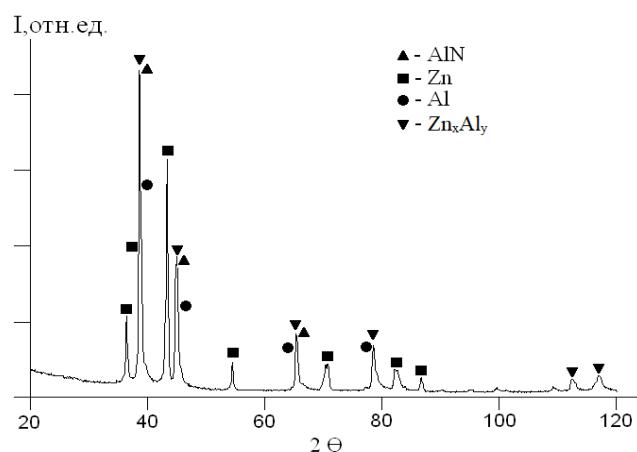


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Zn проволок в N_2

Образцы, полученные в атмосфере Ar (Al/Zn) и N_2 (Al/AlN/Zn), при энергии, переданной проволокам 756 Дж, характеризуются нормально-логарифмическим распределением частиц по размерам. Средний размер наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn составил 84 нм и 68 нм, соответственно (рисунок 3.6). Меньший размер наночастиц Al/AlN/Zn может быть обусловлен присутствием в образцах более мелких частиц AlN. Из [87] известно, что при прочих равных условиях, наночастицы Al/AlN, формирующиеся при взрыве алюминиевой проволоки в атмосфере N_2 имеют меньший размер, по сравнению с наночастицами Al, полученными в среде Ar.

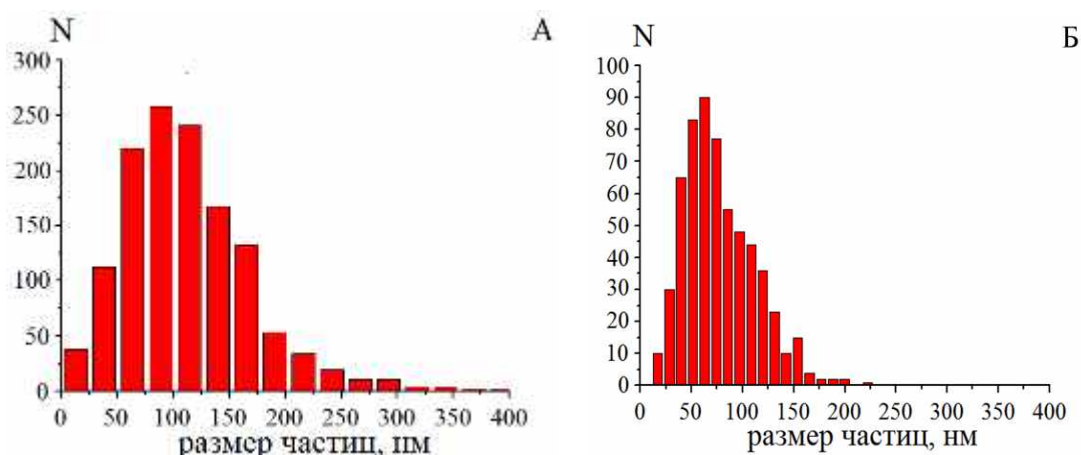


Рисунок 3.6 – Гистограммы распределения по размерам наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б)

Как известно, при окислении водой наночастиц Al образуются пористые структуры бемита [82,87], при этом химическая активность наночастиц будет зависеть от удельной поверхности реагирующих частиц и количества активного алюминия [181]. Удельная поверхность ($S_{уд}$) наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn составила 5 и 15 м²/г, соответственно. Разница в значениях удельной поверхности наночастиц может быть объяснена меньшим размером формирующихся наночастиц Al/AlN/Zn из-за наличия фазы AlN.

Также на химическую активность наночастиц может влиять их склонность к агрегации и агломерации в реакционной среде. Образование агрегатов и агломератов затрудняет доступ реакционной среды к поверхности частиц. Из литературы [182] известно, что при ζ -потенциале наночастиц более +20 мВ или меньше -20 мВ возникает агрегативная устойчивость дисперсной системы. 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 сделать вывод об устойчивости к образованию агрегатов наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в водной суспензии [182].

Массовая доля активного алюминия, определенная волюмометрическим методом, оказалась ниже расчетного содержания на 10% и 22% для наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn, соответственно (таблица 3.1). Такое различие, вероятно, связано с образованием твердого раствора Zn_xAl_y и AlN в

процессе получения наночастиц методом ЭВП. При этом концентрация химически связанного алюминия в образцах волюмометрическим методом не определяется. Также следует отметить, что наночастицы Zn в 20 % растворе NaOH в условиях эксперимента ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) не реагирует с выделением водорода.

В таблицу 3.1 сведены характеристики наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn.

Таблица 3.1 – Состав, размерные и электрокинетические характеристики наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn

Наночастицы	Среда получения	Размер частиц, нм	Массовая доля компонентов наночастиц				$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	ζ -потенциал
			W_{Al} , масс. %		W_{Zn} , масс. %	W_{AlN} , масс. %		
			Расчет	Волюм. метод	Расчет	Эксп-нт		
Al/Zn	аргон	84	50	40	50	-	5	+39
Al/AlN/Zn	азот	68	50	28	50	17	15	+41

Таким образом, в результате совместного электрического взрыва Al и Zn проволок в атмосфере Ar или N_2 формируются наночастицы содержащие Al, Zn и твердый раствор Zn_xAl_y или Al, Zn, твердый раствор Zn_xAl_y и AlN, соответственно. В составе нанопорошков присутствуют частицы с четкой границей разделения фаз, обогащенных Zn или Al – частицы янусы. Основными отличительными особенностями наночастиц Al/AlN/Zn, являются: наличие структур нитрида алюминия, меньший размер наночастиц и меньшая доля активного алюминия, за счет формирования фазы AlN.

3.2. Химические реакции наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде

Ранее [87,125] при исследовании реакционной способности наночастиц алюминия, нитрида алюминия и алюмонитридной композиции в водных средах использовали интервал температур от 40 до 90 $^{\circ}\text{C}$. В работе [183] был исследован механизм окисления наночастиц Al/Ag в воде при 60 $^{\circ}\text{C}$, при

котором происходит формирование нанолистовых структур AlOOH в виде цветка, внутри которых сосредоточены скопления наночастиц Ag. Поскольку, было установлено, что оптимальная температура для наблюдения изменения скорости реакции и глубины превращения алюмосодержащих наночастиц составляет $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ [67,184], а коррозия цинка в массивной форме начинает наблюдаться при $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ [130], исследования параметров реакции алюмоцинковых наночастиц проводили при температуре $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Процесс окисления осуществляли в термостатируемых условиях при нагреве 1 масс. % водной суспензии наночастиц и постоянном перемешивании, регистрируя изменение pH реакционной среды. При исследовании реакции наночастиц Al/Zn с водой, было установлено, что интегральная кривая изменения pH реакционной смеси имеет S-образную форму, а дифференциальная кривая проходит через два пика (рисунок 3.7).

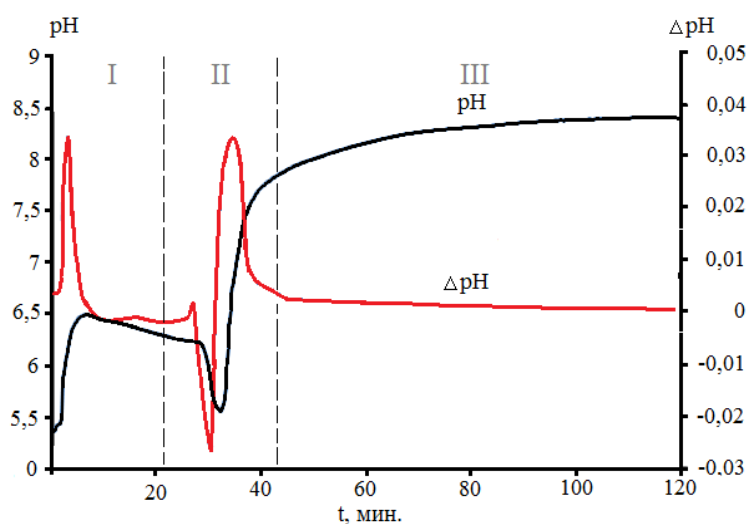


Рисунок 3.7 – Интегральная и дифференциальная зависимости изменения pH от времени реакции окисления наночастиц Al/Zn в воде

Окисление Al водой в присутствии Zn вероятно протекает по электрохимическому механизму, где алюминий выступает в роли анода, а цинк в роли катода, поскольку по сравнению с цинком алюминий имеет отрицательный нормальный электродный потенциал ($-1,67\text{ В}$ против $0,76\text{ В}$

у цинка). На катоде происходит электролиз воды с образованием гидроксид-ионов и выделением водорода (3.1):



В начале реакции в интервале от 0 до 5 мин окисление в воде наночастиц Al/Zn происходит с увеличением pH от 5,4 до 6,5 (рисунок 3.7). Это связано с образованием гидроксильных групп по (3.1). Наличие индукционного периода (рисунок 3.7, стадия I – с 0 до 21 мин) объясняется процессами гидратации и растворения оксидной пленки [181] по (3.2):



где $x = 2 \dots 3$.

В тоже время, под оксидной пленкой возможно протекание электродекристаллизации металла (выхода ионов из решетки) [185]. В течение индукционного периода при взаимодействии ионов металла с ионами окислителя происходит образование оксигидроксида алюминия по (3.3) или оксида алюминия по (3.4):



Учитывая, что в структуре объектов исследования наблюдается четкая граница двух металлов Al и Zn и наличие твердого раствора, стоит предположить, что цинк может окисляться водой за счет явления межкристаллитной коррозии [130] по реакции (3.5):



Через 21 мин после начала реакции происходит интенсивное выделение газообразного водорода до 41 мин (рисунок 3.7, стадия II – ускорение реакции). Предполагается, что несвязанный в химические соединения алюминий в составе наночастиц начинает активно взаимодействовать с водой по (3.2). Это хорошо видно на зависимости изменения объема выделившегося водорода от времени реакции наночастиц Al/Zn с водой (рисунок 3.8).

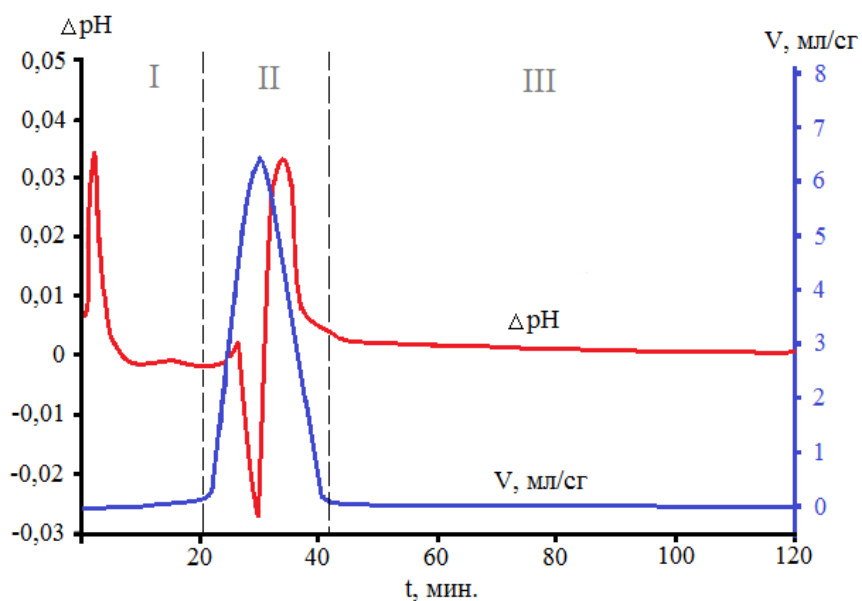
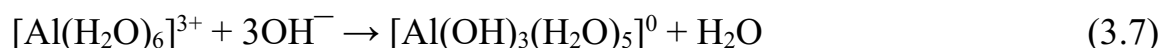


Рисунок 3.8 – Зависимости изменения pH и объема выделившегося водорода от времени реакции наночастиц Al/Zn с водой

В процессе гидратации ионы металла могут переходить в электролит и расходоваться на образование многоядерных гидроксо- и оксокомплексов с координационным числом «шесть» [181] по (3.6):



Кратковременное снижение pH с 29 по 31 мин на кинетической кривой (рисунок 3.7) может быть вызвано преобладанием реакций связывания гидроксид-ионов и реакций при осаждении гидроксокомплекса алюминия в виде гидроксида (3.7) над реакциями с генерацией гидроксид-иона.



Через 31 мин от начала реакции вновь происходит рост pH реакционной смеси, который обусловлен непрерывным процессом окисления металлического алюминия.

Начиная с 45 мин (стадия III, рисунок 3.7) происходит замедление реакции и прекращение выделения газообразного водорода. В течение длительного окисления алюминия (до 120 мин) pH реакционной среды продолжает увеличиваться, но уже в меньшей степени, поскольку количество непрореагировавшего алюминия уменьшается.

Таким образом, реакция окисления наночастиц Al/Zn в воде при 60 °С протекает в три макрокинетические стадии: I – индукционный период (0-21 мин); II – ускорение химической реакции (21-41 мин); III – замедление процесса окисления (41-120 мин).

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. Предполагается, что этанол будет затруднять доступ воды к поверхности наночастиц до тех пор, пока вода в реакционной среде не прореагирует с активными центрами металлов [88]. В работе Бакиной О.В. [186] было показано исследование стадийности окисления наночастиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах с различным содержанием воды (W, % масс.): 7, 15, 20, 35, 65 и 100. Опираясь на эти данные были проведены исследования для сопоставления промежуточных химических реакций со стадиями окисления наночастиц Al/Zn в воде.

Всего было получено 5 образцов в реакционных средах с различным соотношением этанола и воды (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Состав реакционной среды окисления наночастиц Al/Zn и состав продуктов реакции

Образец	Состав реакционной среды (W), % (масс.)		$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав продуктов реакции
	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O		
1	95	5	7	Al, Zn
2	90	10	9	Al, Zn, AlOOH
3	60	40	81	Al, Zn, AlOOH, ZnO
4	30	70	152	Al, Zn, AlOOH, ZnO
5	0	100	182	Zn, AlOOH, ZnO, ZnAl-СДГ

*Исходные наночастицы – AlZn (W_{Zn} масс. 50%), $S_{уд} = 5$ м²/г

ПЭМ-изображения окисленных наночастиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах с различным содержанием этанола представлены на рисунке 3.9.

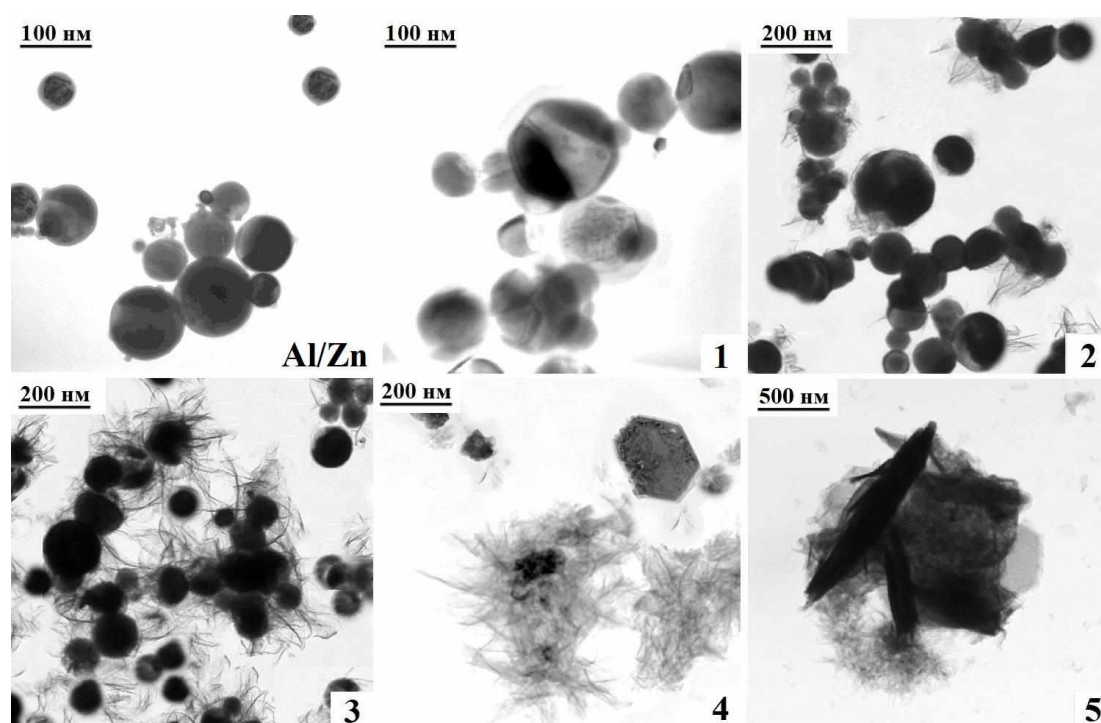


Рисунок 3.9 – ПЭМ изображения исходных наночастиц Al/Zn и продуктов их окисления в водно-спиртовых растворах (образцы 1-5)

Для образца 1 фазовый состав, структура и форма наночастиц не претерпела изменений по сравнению с исходными наночастицами Al/Zn (рисунок 3.9, таблица 3.2).

При получении образца 2 в реакционной смеси содержалось достаточное количество воды для полного окисления прекурсора. Однако, очевидных проявлений химической реакции с выделением водорода и изменением pH не наблюдалось также, как и для образца 1. Микроструктура и удельная поверхность продуктов реакции окисления образца 2 несколько отличались от характеристик исходных наночастиц Al/Zn. По данным ПЭМ и РФА видно, что на поверхности первичных частиц наблюдаются единичные нанопластинки AlOOH (рисунки 3.9 и 3.10). Вероятно, реакция протекает медленно из-за того, что смесь воды и этанола является азеотропной и часть

воды «связана». Поэтому происходит замедление диффузии воды к алюминию.

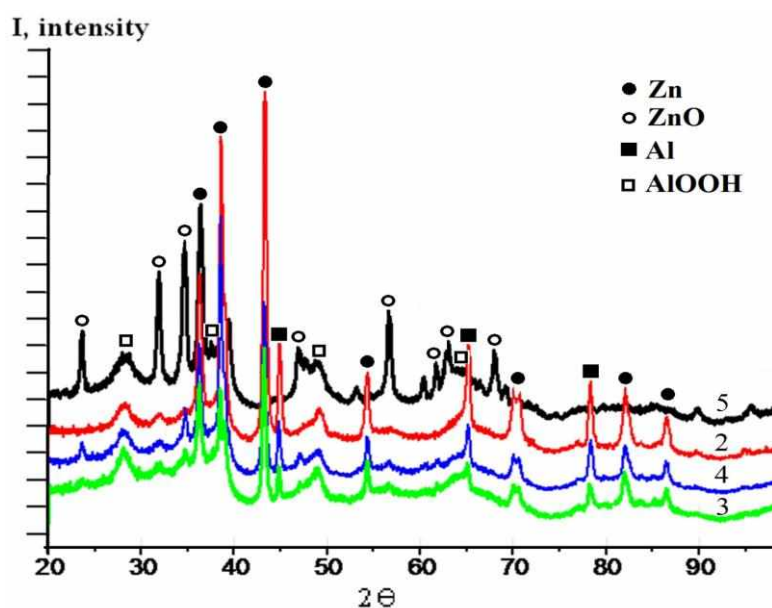


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы продуктов окисления наночастиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах для образцов 2, 3, 4, 5

По данным РФА продуктов превращения наночастиц Al/Zn в водно-спиртовой смеси были определены фазы плохо окристаллизованного бемита с сильно уширенными дифракционными линиями, что характерно для образцов 2-5 (рисунок 3.10). По мере увеличения воды в реакционной смеси заметно уменьшается интенсивность пиков металлов, одновременно с этим наблюдается уширение гало аморфной фазы бемита и увеличение пика кристаллического оксида цинка.

При увеличении содержания воды в реакционной смеси (образец 3) наблюдается рост наноплестков бемита. Удельная поверхность образца, при этом, достигает $81 \text{ м}^2/\text{г}$ (таблица 3.2). Похожие нанопластинки получаются при окислении водой электровзрывных наночастиц Al [82,87].

Для образца 4 характерно уменьшение реагирующих частиц и формирование гексагональных пластинок (рисунок 3.9). По данным РФА увеличивается интенсивность пиков AlOOH, а также появляются пики,

относящиеся к ZnO (рисунок 3.10, образец 4), что свидетельствует о более глубоком протекании реакции. Удельная поверхность образца составила 152 м²/г (таблица 3.2).

По данным ПЭМ, образец 5 состоит из частиц трех видов – электроноплотные сферические частицы размером 5-10 нм, нанолепестки AlOOH и гексагональные пластинки размером до 1 мкм (рисунок 3.9). Удельная поверхность образцов составила 181 м²/г и 100 м²/г, соответственно. Фазовый состав образца 5 представлен AlOOH, ZnO и непрореагировавшим Zn.

По данным ПЭМ-ЭДС анализа (рисунок 3.11) в гексагональных пластинках (образец 6) присутствуют как Zn, так и Al, при этом на дифрактограмме образца сложных оксидов и металлического алюминия не наблюдается.

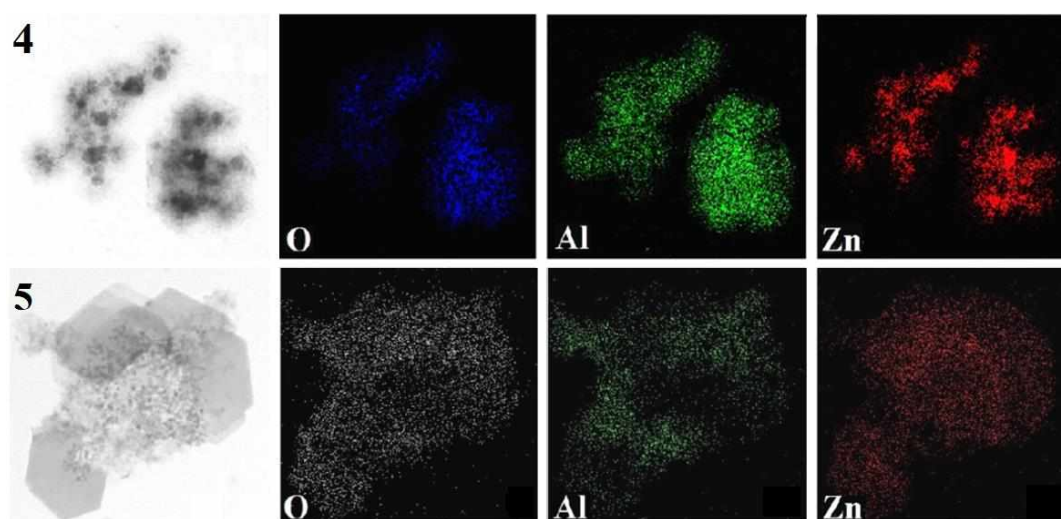


Рисунок 3.11 – ПЭМ-изображение продуктов окисления Al/Zn в водно-спиртовых растворах (образец 4 и 5) в режиме картирования по элементам

Согласно [187] Zn и Al в слабощелочной среде способны формировать слоистые двойные гидроксиды (СДГ). При анализе дифрактограммы образца 5 в диапазоне угла $2\theta^\circ$ от 10° до 120° (рисунок 3.12), был обнаружен пик при $12^\circ 2\theta^\circ$, соответствующий СДГ [186].

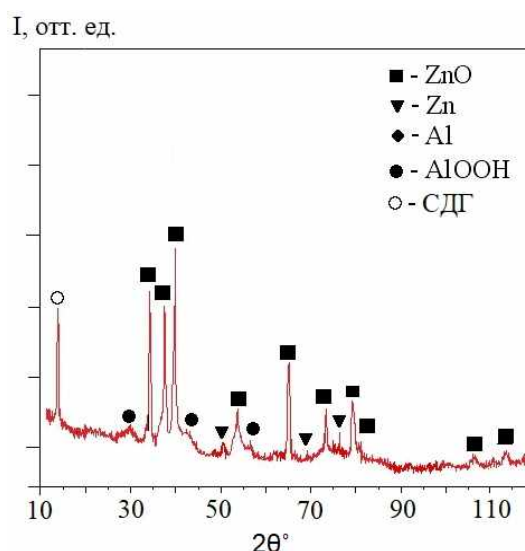


Рисунок 3.12 – Дифрактограмма продуктов окисления Al/Zn
(значение угла $2\theta^\circ$ от 10 до 120)

Сопоставив данные работы [186] с полученными результатами 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. При РФА в диапазоне угла $2\theta^\circ$ от 10° до 120° в продуктах окисления наночастиц Al/Zn определяется СДГ алюминия и цинка.

3.3. Химические реакции наночастиц Al/AlN/Zn в воде

Для исследования кинетики реакции окисления наночастиц Al/AlN/Zn с водой использовали образцы, полученные методом ЭВП в атмосфере N_2 из скрутки проволок Al и Zn в соотношении 50/50 масс. %. Для определения влияния нитрида алюминия на превращение наночастиц Al/AlN/Zn в воде, полученные данные сравнивали с параметрами реакции окисления наночастиц Al/Zn.

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 составляет 8,9 и незначительно выше максимального значения pH реакции наночастиц Al/Zn с водой, которое составляет 8,7 (рисунок 3.13.).

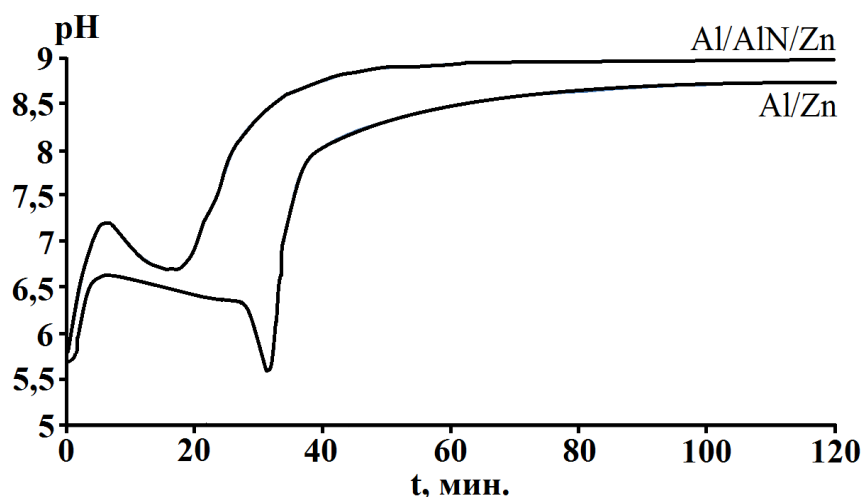


Рисунок 3.13 – Интегральные кинетические кривые изменения pH при реакции наночастиц с водой

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 (рисунок 3.13.). 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 NH₃ по реакции (3.8):

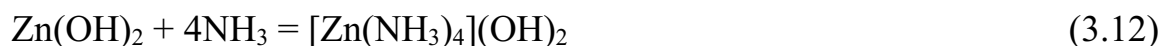
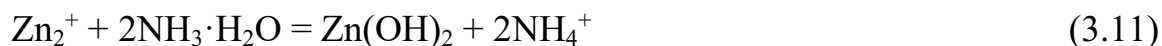
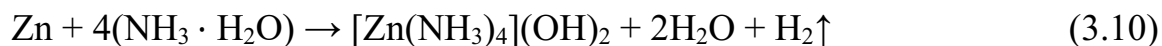


Аммиак, в свою очередь, хорошо растворяется в воде и увеличивает pH среды по реакции (3.9):



Рост pH способствует растворению оксидной пленки [6,7,43,131] и увеличению скорости реакции окисления металлических наночастиц в воде.

Из литературы [188] следует, что часть цинка в реакционной смеси может реагировать с раствором аммиака, образовавшегося по реакции (3.8). При этом происходит образование аммиачного комплекса гидроксида тетраамминцинка(II) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ по (3.10-3.12):



Стоит отметить, что гидроксид тетраамминцинка(II) является сильным основанием, поскольку имеет во внешней сфере гидроксид-ионы [189]. В связи с этим, можно предположить, что гидроксид тетраамминцинка(II) может участвовать в процессе образования слоистого двойного гидроксида цинка и алюминия (СДГ) по механизму водного осаждения в щелочной среде [187,190].

При сравнении зависимостей изменения объема выделившегося водорода и pH реакции окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn видно, что реакция протекает интенсивнее для Al/AlN/Zn (рисунки 3.13 и 3.14).

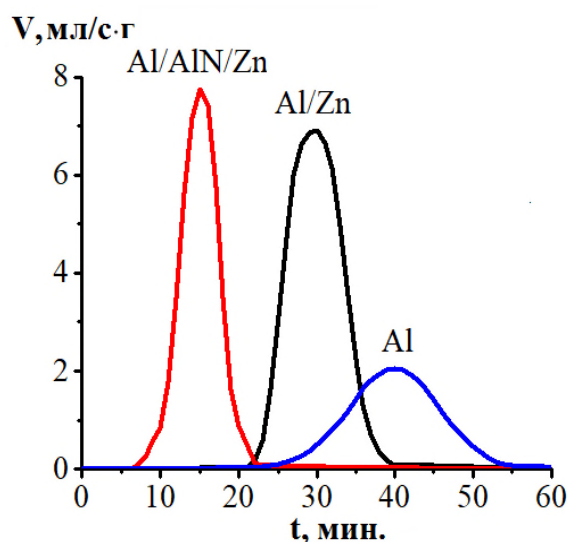


Рисунок 3.14 – Скорость окисления наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn

Индукционный период для реакции наночастиц Al/Zn составляет приблизительно 20-25 мин, а для наночастиц Al/AlN/Zn реакция начинается

уже через 5 мин после добавления прекурсора в воду. Для сравнения производили окисление электровзрывных наночастиц алюминия (размер частиц ~ 80 нм, $w_{Al} = 90,1 \pm 0,05$ масс. %) в тех же условиях (рисунок 3.14).

Учитывая, что реакционная способность Al/AlN/Zn выше, чем у Al/Zn, за счет наличия фазы AlN, определение последовательности превращения Al/AlN/Zn затруднено из-за высокой скорости реакции. Поэтому определение стадий превращения Al/AlN/Zn в воде проводили в условиях с ограниченным содержанием воды, останавливая реакцию в равные промежутки времени.

Для эксперимента готовили водно-спиртовой раствор с содержанием H_2O 10 масс. %. Остановку окисления осуществляли после прохождения 15, 30, 45 и 60 мин после начала реакции. Параметры реакции и фазовый состав образцов, полученных окислением в водно-спиртовом растворе наночастиц Al/AlN/Zn (ЭВП Al и Zn 50/50 масс. % в Ar) представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Условия окисления наночастиц Al/AlN/Zn, удельная поверхность и состав продуктов реакции

№ образца	Время реакции, мин	Фазовый состав продуктов реакции	Удельная поверхность, m^2/g
1	0	Zn_xAl_y , Zn, AlN, Al	15
2	15	Zn_xAl_y , Zn, AlN, Al, AlOOH	18
3	30	Zn_xAl_y , Zn, AlOOH ZnO	42
4	45	Zn, AlOOH, ZnO, СДГ	87
5	60	Zn, AlOOH, ZnO, СДГ	110

ПЭМ-изображения продуктов превращения наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе представлены на рисунке 3.15.

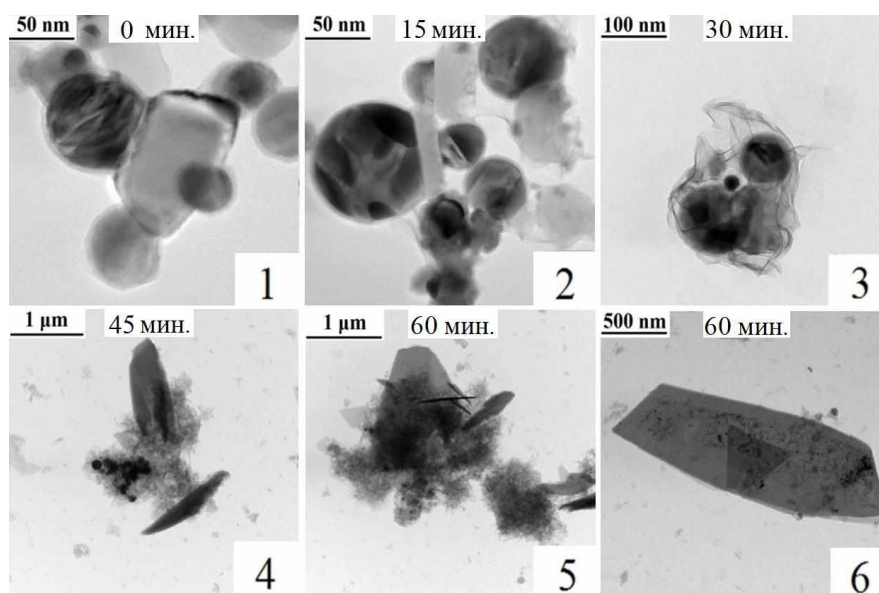


Рисунок 3.15 – ПЭМ изображения продуктов превращения наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовых растворах

Анализ продуктов окисления наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе (H_2O - 10 масс %) методом РФА представлен на рисунке 3.16.

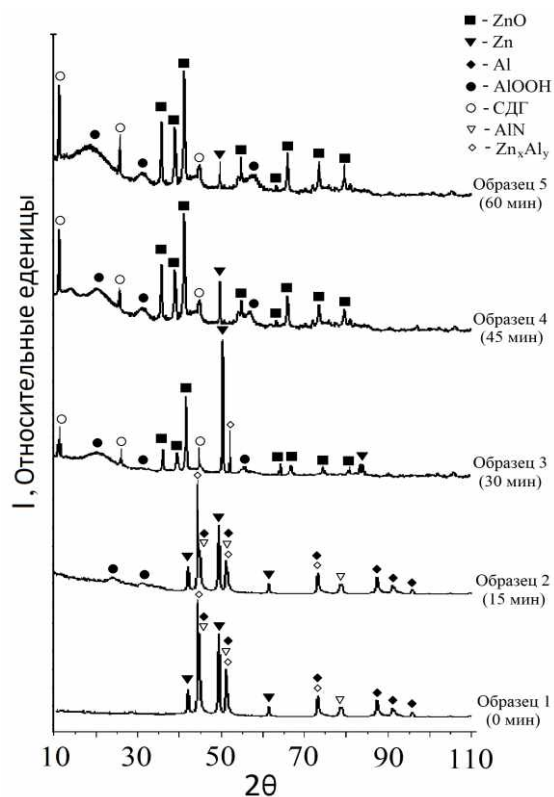


Рисунок 3.16 – РФА продуктов реакции окисления наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе

Опираясь на данные работ [181,186] и результаты, полученные с помощью РФА и ПЭМ, можно сделать вывод, что процесс превращения наночастиц Al/AlN/Zn в водно-спиртовом растворе начинается с гидратации оксидной пленки металлических наночастиц. При сравнении ПЭМ-изображений исходных наночастиц (образец 1) и продуктов превращения через 15 мин (образец 2) видно, что образование нанолепестков AlOOH происходит на поверхности реагирующих наночастиц (рисунок 3.15-1,2). РФА продуктов превращения через 15 мин (образец 2) подтверждает наличие фазы AlOOH. Кроме того, в образце 2 наблюдаются фазы непрореагировавших алюминия, нитрида алюминия, цинка и твердого раствора (рисунок 3.16).

На дифрактограммах продуктов превращения наночастиц в водно-спиртовом растворе после 30 мин от начала реакции (образец 3) наблюдается увеличение гало на малых углах $2\theta^\circ$, характерного для роста нанолепестков AlOOH, которые формируются вокруг непрореагировавших наночастиц (рисунок 3.15-3). Одновременно с этим возможно образование оксида цинка и СДГ алюминия и цинка, что подтверждается данными РФА. Ограниченные пластины на ПЭМ-изображениях продуктов превращения, полученных через 45 и 60 мин, вероятно, представляют собой структуры СДГ (рисунок 3.15-4,5). На рисунке 3.15-6 представлено изображение СДГ алюминия и цинка, полученного в результате реакции Al/AlN/Zn в водно-спиртовой среде при температуре 60°C и времени реакции 60 минут.

Стоит отметить, что по мере увеличения времени реакции наблюдается уменьшение интенсивности пиков, характерных для фаз Zn_xAl_y , Zn, AlN и Al. Так, для образца 3 после 30 мин от начала реакции уже не наблюдаются фазы AlN и Al. При достижении 45 мин (образец 4) не наблюдается фаза Zn_xAl_y . Фаза цинка присутствует во всех образцах, однако по мере увеличении времени реакции хорошо видно уменьшение количества непрореагировавшего Zn, вместе с этим на дифрактограммах продуктов реакции наблюдается рост интенсивности пиков фазы ZnO (рисунок 3.16).

Для образцов, полученных через 45 и 60 мин (образцы 4 и 5) наблюдается агломерация продуктов превращения наночастиц (рисунок 3.15).

Для того, чтобы более 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 (3.13):

$$\alpha = \frac{V_t - V_x}{V_f - V_0}, \quad (3.13)$$

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 3.17).

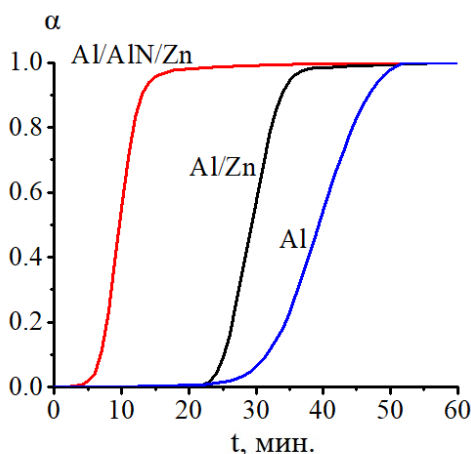


Рисунок 3.17 – Зависимость α от времени реакции окисления наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn

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 (3.14):

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (3.14)$$

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 [185]. При логарифмировании данного уравнения, оно приобретает вид (3.15):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \cdot \ln t + \ln k \quad (3.15)$$

На рисунке 3.18 приведены кинетические линейные зависимости реакции наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn с водой в координатах Колмогорова–Ерофеева.

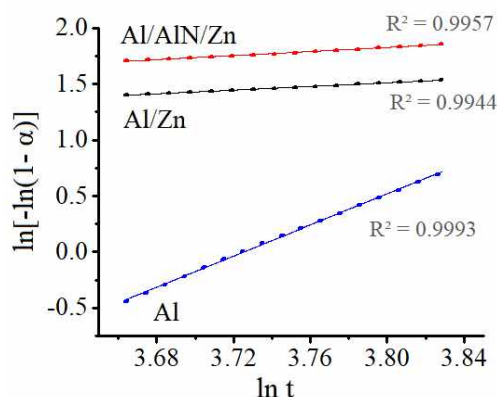


Рисунок 3.18 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени реакции окисления наночастиц Al, Al/Zn и Al/AlN/Zn

При расчётах констант скорости использовали только прямолинейный участок химической реакции. Константа скорости реакции была рассчитана из константы Колмагорова–Ерофеева по уравнению Саковича (3.16):

$$K = n \cdot k^{1/n} \quad (3.16)$$

С использованием программного обеспечения OriginPro были рассчитаны константы скорости, порядок реакции и получены значения K по уравнению (3.17):

$$\ln K = \ln n + (1/n) \ln k \quad (3.17)$$

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 К составил 10,8 ч⁻¹. При сравнении двух систем Al/Zn и Al/AlN/Zn видно, что с увеличением концентрации алюминия и нитрида алюминия в наночастицах, кажущаяся константа скорости увеличивается, что подтверждает большее количество реагирующих веществ в системе Al/AlN/Zn.

При исследовании морфологии наноструктурных композитов, полученных реакцией окисления в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в одинаковых условиях ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, водная суспензия 1 масс. %, $t = 120$ мин), было отмечено их сильное сходство. С помощью электронной микроскопии были получены СЭМ-изображения, на которых видно, что продукты окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn представляют собой схожие между собой смеси пористых агломератов и гексагональных пластинок (рисунок 3.19).

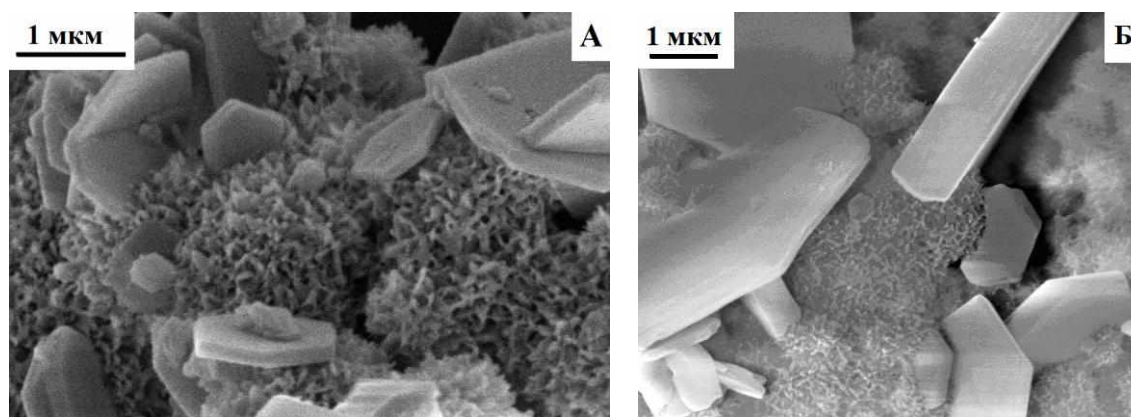


Рисунок 3.19 – СЭМ-изображения наноструктур, полученных окислением в воде из наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б)

Наноструктурные композиты, полученные реакцией окисления наночастиц Al/Zn или Al/AlN/Zn, условно можно обозначить НК-Zn.

Определение элементного состава структур НК-Zn в режиме картирования позволило установить, что элементный состав продуктов окисления Al/Zn и Al/AlN/Zn представлен Al, Zn и O (рисунок 3.20).

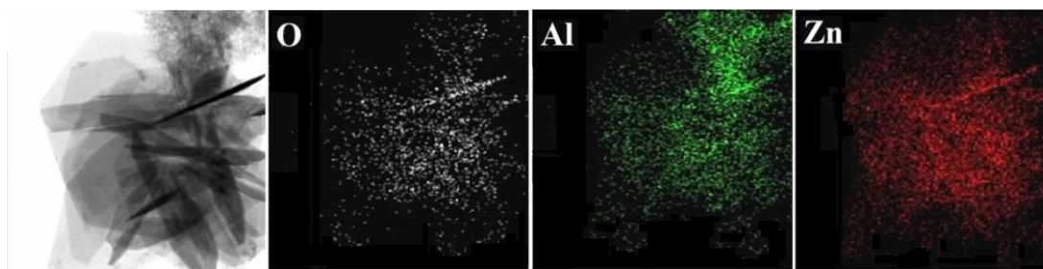


Рисунок 3.20 – ПЭМ-изображение НК-Zn, полученных из наночастиц Al/AlN/Zn в режиме картирования

На рисунке 3.21 представлены результаты РФА продуктов превращения в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в 1 масс. % водной суспензии и времени реакции 120 мин. Основными фазами НК-Zn являются фазы AlOOH, Al(OH)₃, ZnO и СДГ алюминия и цинка. Наличие фазы гидраргиллита обусловлено рекристаллизацией псевдобемита в процессе старения в маточном растворе.

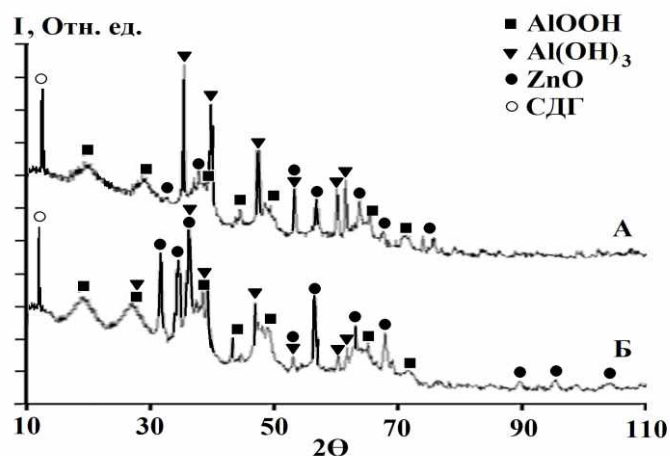


Рисунок 3.21 – РФА НК-Zn, полученных из наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б)

НК-Zn обладают удельной поверхностью равной 229 и 233 м²/г для образцов, полученных окислением в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn, соответственно.

Исследования показали возможность получения оксида цинка прямым окислением водой электровзрывных наночастиц Al/AlN/Zn и Al/Zn. Примечательно, что частицы Zn плохо окисляются в воде при комнатной

температуре [188]. Однако, в составе наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn процесс окисления Zn в воде протекает значительно интенсивнее при температуре реакции 60 °С, что может быть обусловлено эффектом межкристаллитной коррозии [130].

3.4. Влияние температуры реакции на закономерности окисления водой наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn

Ранее, в работах [87,181] было определено влияние температуры внешней среды на взаимодействие Al и AlN с водой. Для систем Al/Zn и Al/AlN/Zn такие исследования ранее не проводились.

Влияние температуры реакции на взаимодействие наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn с водой определяли по изменению pH реакционной смеси при постоянной температуре нагревательного элемента реактора. Одновременно с этим регистрировали изменение температуры реакционной среды. Навеску наночастиц добавляли в предварительно нагретую воду до заданной температуры, 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 начальной температуре реакционных смесей 40-70 °С интегральные кривые изменения pH имеют характерную S-образную форму с выраженным индукционным периодом для обеих систем наночастиц Al/AlN/Zn и Al/Zn (рисунок 3.22).

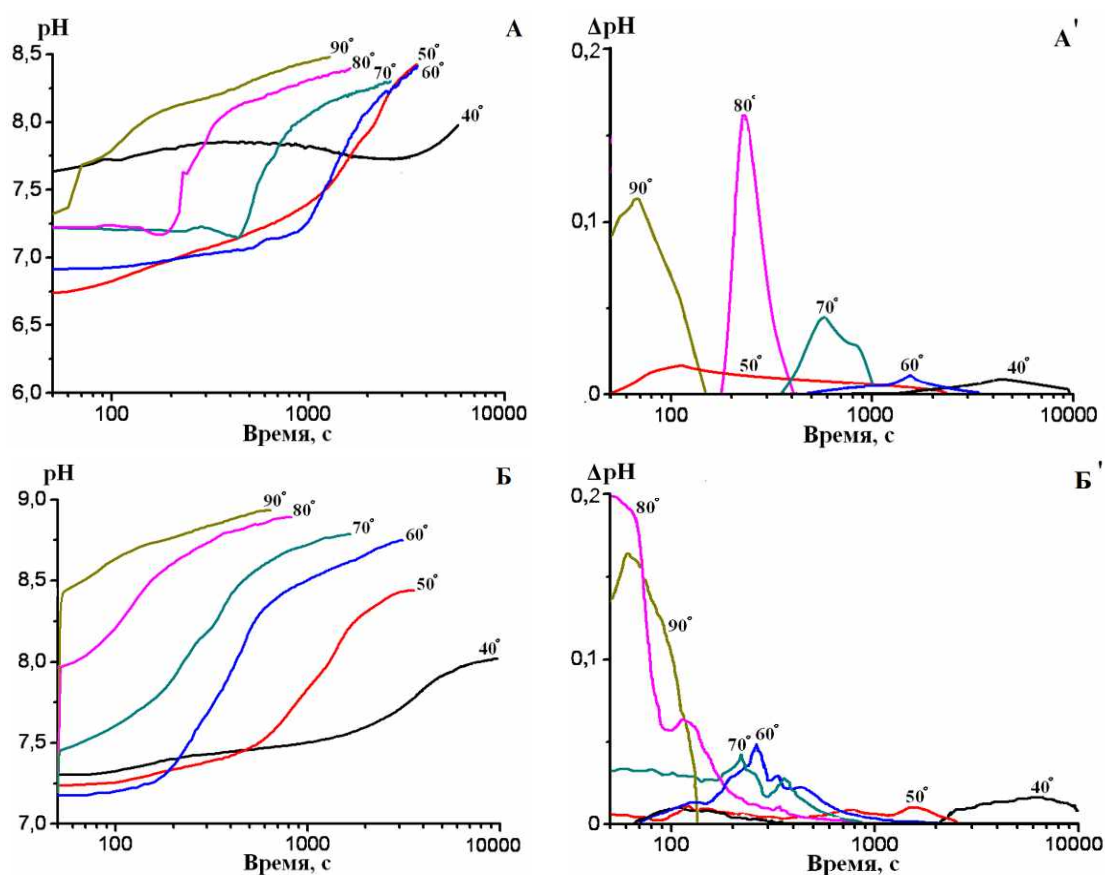


Рисунок 3.22 – Интегральные и дифференциальные кривые изменения pH при реакции с водой наночастиц: А, А' – Al/Zn, Б, Б' – Al/AlN/Zn

Весь процесс окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn при температуре в ряду от 40 до 90 °С протекает в несколько стадий: индукционный период, который сокращается с повышением температуры, затем рост скорости реакции превращения, и затем замедление реакции после установления максимального значения pH (рисунок 3.22 А и Б).

На рисунке 3.22 показано, что с увеличением температуры индукционный период реакции окисления наночастиц Al/Zn сокращается с 32 мин (при $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 30-50 сек (при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Для наночастиц Al/AlN/Zn индукционный период сокращается с 28 мин (при $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$) до 1-5 сек (при $T = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$). Рост температуры способствует более интенсивной гидратации оксидной пленки на поверхности металлических наночастиц, обеспечивая диффузию воды через гидратированную оксидную пленку [91],

что, в свою очередь, ведет к сокращению индукционного периода реакции окисления в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn.

Температура реакционной смеси оказывает существенное влияние на скорость превращения наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде. С увеличением температуры от 40 до 90 °С скорость превращения возрастает, индукционный период при этом сокращается.

При температурах реакции 40-70 °С наблюдается «волнообразный» характер окисления наночастиц Al/AlN/Zn. Вероятно, это связано с замедлением реакционной способности наночастиц Al/AlN/Zn при температуре ниже 80 °С, и, поскольку толщина оксидной пленки металлических наночастиц может составлять от 1 до 10 нм, то процесс окисления в данных условиях происходит порциями – сначала реагируют наночастицы с более тонкой оксидной пленкой, а затем остальные по мере растворения оксидного слоя.

При рассмотрении дифференциальной кривой реакции окисления наночастиц Al/AlN/Zn при температуре 80 °С можно наблюдать два пика изменения pH, что позволяет сделать вывод о двух последовательных стадиях окисления. На дифференциальной кривой реакции окисления наночастиц Al/AlN/Zn при температуре 90 °С наблюдается всего один пик (рисунок 3.22 Б'). Это означает, что реакции окисления фаз нитрида алюминия, алюминия и цинка могут протекать одновременно при температуре реакции 90 °С.

На рисунке 3.23 показаны кривые температурного профиля, на которых видно, что с увеличением температуры реакции происходит смещение максимума в сторону начала реакции.

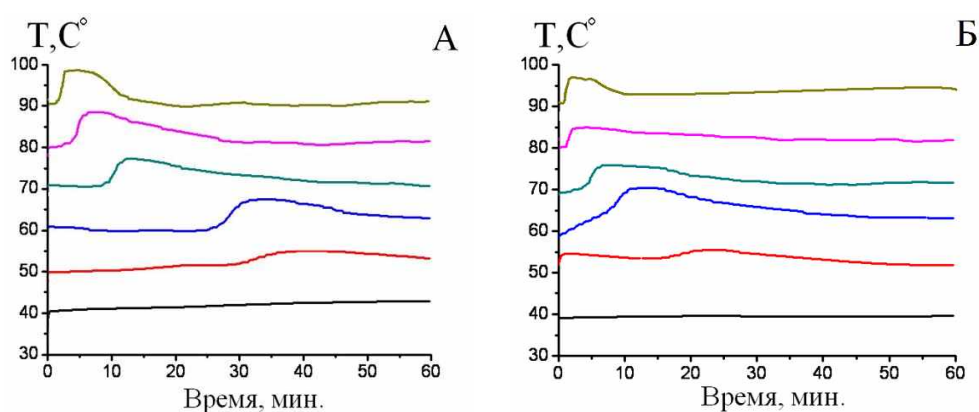


Рисунок 3.23 – Изменение температуры реакции наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б) с водой при различной температуре реактора

Смещение температурного максимума в сторону начала реакции может быть связано с выделением тепла при окислении наночастиц. Рост температуры приводит к ускорению реакции, поскольку чем выше температура, тем быстрее происходит гидратация оксидной пленки и процесс окисления интенсифицируется [91].

На рисунке 3.24 показаны дифрактограммы продуктов окисления наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде, полученных при различной температуре реакционной среды в течение 60 мин. При температуре реакции $40\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается фаза непрореагировавшего алюминия. В образцах, полученных при температуре 40 и $60\text{ }^\circ\text{C}$ присутствует фаза металлического цинка. Вероятно, наличие непрореагировавших металлов связано с тем, что при температуре $60\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже реакция протекает несколько медленнее, чем при более высокой температуре и металлические наночастицы не успевают прореагировать полностью в течение 60 мин. При анализе образцов с помощью РФА была обнаружена фаза слоистого двойного гидроксида алюминия и цинка (СДГ), которая образуется при температуре реакции от 60 до $90\text{ }^\circ\text{C}$ (рисунок 3.24).

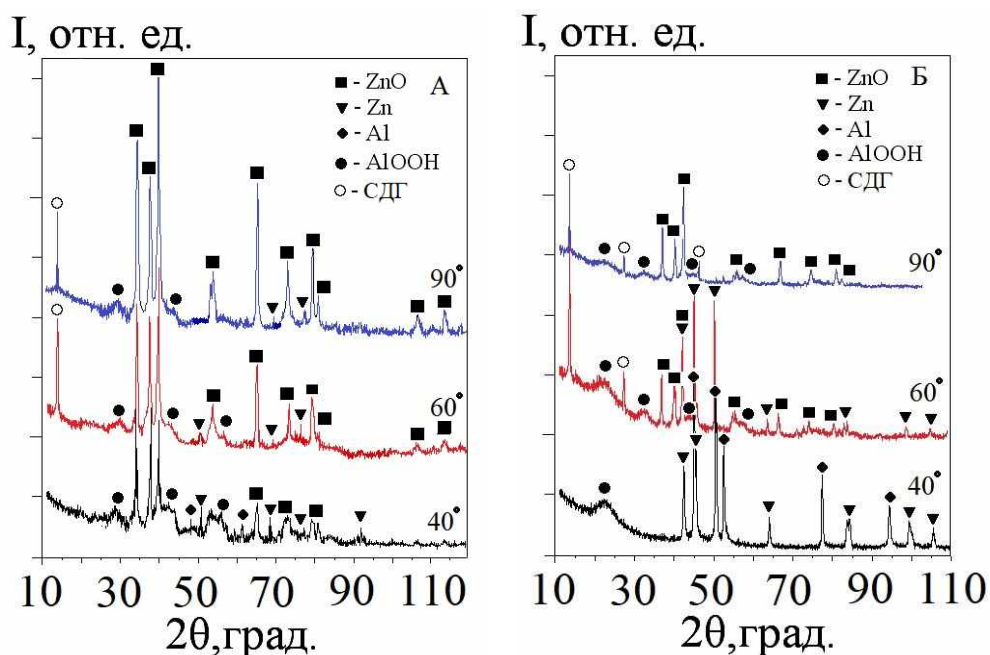


Рисунок 3.24 – РФА НК-Zn, полученных окислением наночастиц Al/Zn (А) и Al/AlN/Zn (Б) в воде при различной температуре реакции

На основании интенсивности пиков дифрактограмм, анализируемых образцов можно сделать вывод, что количество непрореагировавшего цинка уменьшалось с ростом температуры реакции, за счет более интенсивной гидратации оксидной пленки металлических наночастиц. При температуре 90 °С в продуктах реакции не наблюдалось несвязанного цинка.

Из полученных данных определяется явная зависимость превращения металлов в наночастицах от температуры. С увеличением температуры реакционной среды усиливается степень превращения наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn в воде, и, как следствие, образуется большее количество оксида цинка и гидроксида алюминия.

3.5. Влияние нитрида алюминия на процесс окисления наночастиц Al/AlN/Zn в воде

Для того, чтобы определить влияние AlN на процесс окисления в воде наночастиц Al/AlN/Zn необходимо было приготовить образцы с различным содержанием AlN. Поскольку метод ЭВП не позволяет создавать наночастицы

Al/AlN/Zn с точным соотношением фаз AlN, Al и Zn, ввиду сложности процесса получения проволок заданного диаметра, было предложено использовать смеси наночастиц Al/AlN/Zn с наночастицами Al/AlN. Содержание цинка, алюминия, нитрида алюминия и твердого раствора в наночастицах Al/AlN/Zn было определено экспериментальными методами, описанными во второй главе. Состав наночастиц Al/AlN: AlN – 79 масс %, и Al – 21 масс %; Состав наночастиц Al/AlN/Zn: AlN – 27 масс %, Al – 35 масс %, Zn и Zn_xAl_y – 38 масс %. В результате смешивания наночастиц Al/AlN/Zn с наночастицами Al/AlN в разном соотношении было получено 6 образцов с различным содержанием компонентов (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Состав образцов из смеси наночастиц Al/AlN и Al/AlN/Zn

Образец №	Состав прекурсора, масс %			$S_{уд}$ полученных НК-Zn, м ² /г
	Zn и Zn_xAl_y	Al, волюм. метод	AlN, эксп-нт	
1	35	33,9	31,1	140
2	25	30,2	44,8	264
3	10	24,7	65,3	289
4	5	22,8	72,2	291
5	1	21,4	77,6	302
6	0,1	21	78,9	377

Было установлено, что по мере увеличения содержания AlN в образцах происходит смещение максимумов на дифференциальной кривой изменения pH реакционной среды (рисунок 3.25 А).

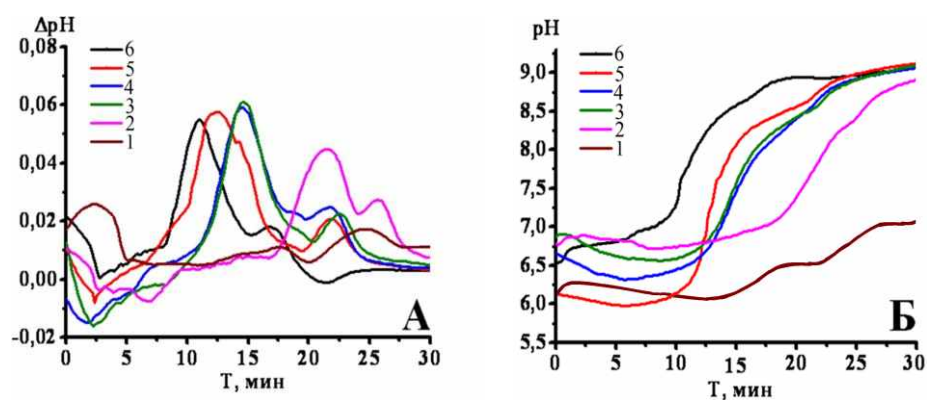


Рисунок 3.25 – Дифференциальные (А) и интегральные (Б) кинетические кривые изменения pH при реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой

Опираясь на результаты работы [82] можно предположить, что на кинетических кривых изменения рН при реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой в первые 5 мин происходит гидратация оксидной пленки и растворение аммиака, выделившегося при гидролизе AlN, с последующим выходом системы в равновесие. На дифференциальных кинетических кривых изменения Δ рН в зависимости от содержания AlN может наблюдаться два пика, характерных для стадий гидролиза нитрида алюминия и окисления алюминия (риунок 3.25 А). Поскольку кривые изменения рН для всех образцов имеют схожую S-образную форму (риунок 3.25 Б) и не изменяются (по форме) в зависимости от содержания Zn и Zn_xAl_y (таблица 3.4), можно сделать вывод, что изменение рН не зависит от реакции Zn с водой.

При увеличении количества AlN в образцах с 31,1 до 78,9 масс. % наблюдается сокращение индукционного периода (риунок 3.25 Б). Таким образом, чем больше AlN вступает в реакцию, тем больше выделяется аммиака и увеличивается рН реакции, что, в свою очередь, приводит к ускорению реакции наночастиц Al/AlN/Zn с водой.

Увеличение скорости реакции в зависимости от содержания AlN в образцах подтверждается сокращением времени достижения постоянных значений рН (риунок 3.25 Б). «Провал» рН на дифференциальных кривых может быть связан с преобладанием реакций связывания гидроксильных групп (OH^-) над реакциями с генерацией OH^- (риунок 3.25 А), как было показано выше.

Установлено, что при увеличении содержания нитрида алюминия в образцах увеличивается удельная поверхность продуктов реакции (таблица 3.4). Вероятно, это связано с ростом пористости структур AlOOH при окислении AlN в воде [181]. Так, при увеличении содержания AlN в образцах с 31,1 до 78,9 масс. % удельная поверхность продуктов реакции увеличивается со $140 \text{ м}^2/\text{г}$ до $377 \text{ м}^2/\text{г}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 3

В результате совместного электрического взрыва Al и Zn проволок в атмосфере Ar формируются наночастицы, содержащие «частицы-янусы», состоящие из фаз обоих металлов на уровне одной наночастицы. При ЭВП проволок Al и Zn в атмосфере N₂ образуются сферические наночастицы в которых присутствуют фазы Al и Zn, и ограненные наночастицы, в которых преобладают Al и N. Установлено, что наночастицы Al/Zn и Al/AlN/Zn имеют удельную поверхность 5 и 15 м²/г, соответственно. Наночастицы Al/Zn состоят из фаз индивидуальных металлов Al и Zn и фазы твердого раствора Zn_xAl_y. Наночастицы Al/AlN/Zn также состоят из фаз металлов Al и Zn, фазы Zn_xAl_y и содержат AlN. Средний размер наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn составляет 84 нм и 68 нм, соответственно.

Показана зависимость полноты превращения металлов в воде от температуры. При реакции наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn с водой наблюдается экзотермический эффект. При этом достижение максимальной температуры реакционной среды сдвигается по времени. При увеличении температуры начала реакции от 40 до 90 °C происходит сдвиг температурного максимума с 30 до 3 мин для реакции с Al/Zn и с 16 до 2 мин для реакции с Al/AlN/Zn. Наночастицы системы Al/AlN/Zn реагируют с водой более энергично по сравнению с наночастицами Al/Zn за счет выделения аммиака в результате гидролиза AlN и протекания реакции при более высоких значениях pH.

В результате окисления частиц Al/Zn в водно-спиртовых растворах было показано, что увеличение этанола в смеси существенно снижает скорость окисления наночастиц металлов. При низком содержании воды в растворе первоначально реагирует Al и AlN с образованием на поверхности первичных частиц нанолепестков AlOOH. При увеличении содержания воды в водно-спиртовой смеси до 20% и более происходит окисление цинка с образованием гексагональных пластин оксида цинка. Благодаря проведению эксперимента в

водно-спиртовом растворе стало возможным наблюдать разделение фаз образования продуктов НК-Zn во времени.

Установлено, что продукты НК-Zn, полученные окислением Al/Zn и Al/AlN/Zn имеют удельную поверхность 229 и 233 м²/г, соответственно. Фазовый состав НК-Zn в зависимости от условий окисления (температура, время реакции, массовая доля Al и AlN в прекурсоре) может быть представлен бемитом, оксидом цинка, гидроксидом алюминия, твердым раствором Zn_xAl_y , непрореагировавшими металлами (алюминием и цинком), а также слоистым двойным гидроксидом Al и Zn (СДГ). Оптимальными условиями получения НК-Zn с высокой удельной поверхностью и отсутствием непрореагировавших металлов для использования в качестве сорбционных антимикробных агентов являются: температура среды 60 °С, время реакции 60 минут, исходное сырье получено в N₂ при соотношении Al и Zn 50 на 50 масс. %.

ГЛАВА 4. ОКИСЛЕНИЕ ВОДОЙ НАНОЧАСТИЦ Al/Cu и Al/AlN/Cu

4.1. Физико-химические свойства 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 4.1).

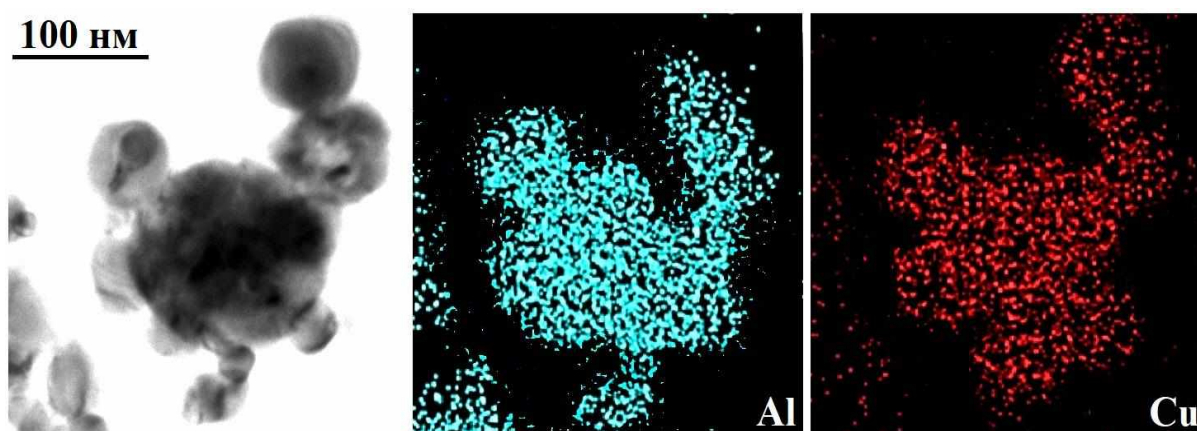


Рисунок 4.1 –ПЭМ-ЭДС анализ в режиме картирования наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Cu проволок в атмосфере Ar

Анализ дифрактограммы наночастиц Al/Cu позволил определить фазы металлов Al и Cu, твердых растворов AlCu_3 и Cu_3Al_4 , интерметаллидов CuAl_2 , Cu_9Al_4 , CuAl (рисунок 4.2).

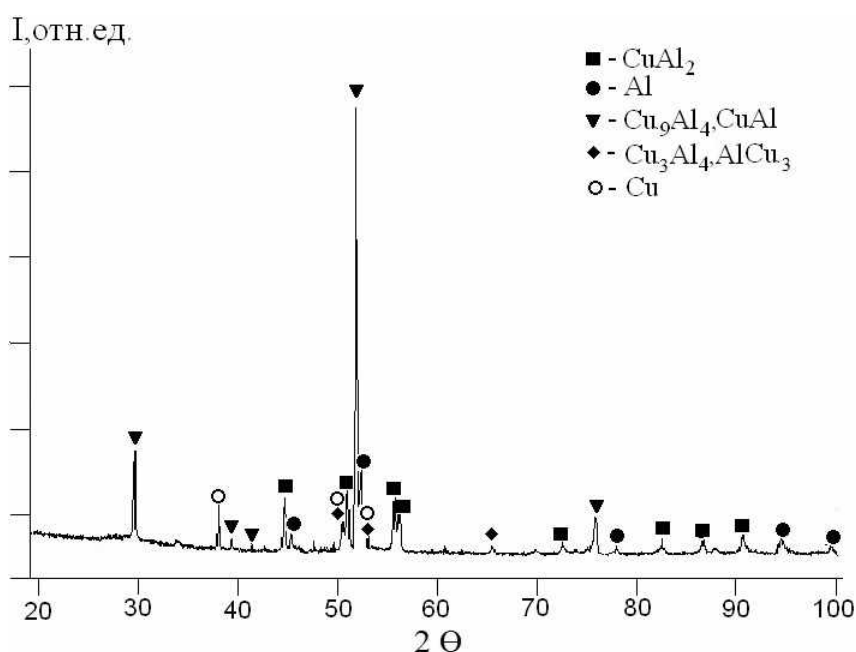


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Cu проволок в атмосфере Ar

Возможность образования интерметаллических соединений и твердых растворов подтверждается данными, представленными на диаграмме системы Al-Cu (рисунок 4.3). Область твердых растворов на основе меди (α -фаза) расположена в пределах до 9 масс % Al. Фаза α имеет аналогичную чистой меди ГЦК решетку. Фаза β (12,44 масс % Al) представляет собой твердый раствор на основе соединения AlCu_3 . В β -области в зависимости от термообработки и условий охлаждения могут наблюдаться две метастабильные промежуточные фазы: β' и β . Фаза γ_1 – твердый раствор на основе соединения Cu_3Al_4 , существующий в интервале концентраций 16,0-18,8 масс % Al. Фаза α_2 имеет решетку, подобную решетке α -фазы. Кроме того, вдоль переходной области Cu из-за несоответствующего разбавления между Al и Cu могут присутствовать интерметаллические соединения CuAl , CuAl_2 и Cu_9Al_4 [191].

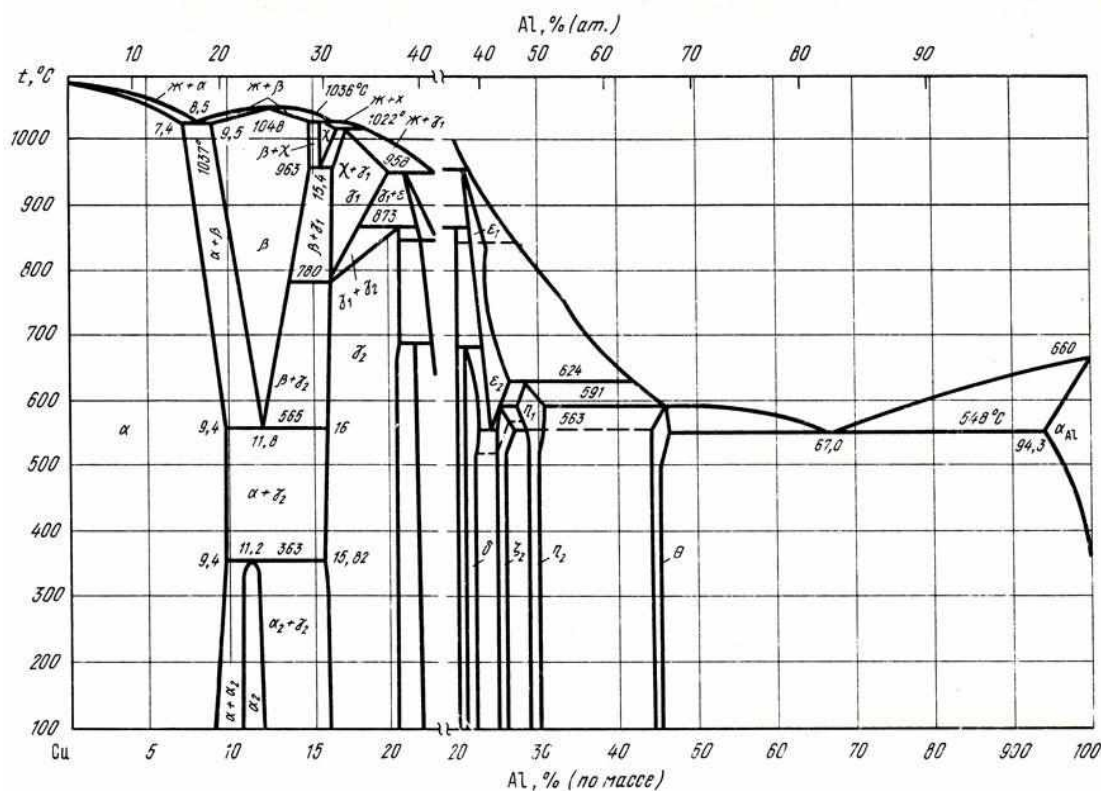


Рисунок 4.3 – Диаграмма состояния системы Al- Cu [121]

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. Отдельные частицы, в которых определяются алюминий и азот, содержат фазу нитрида алюминия (рисунок 4.4).

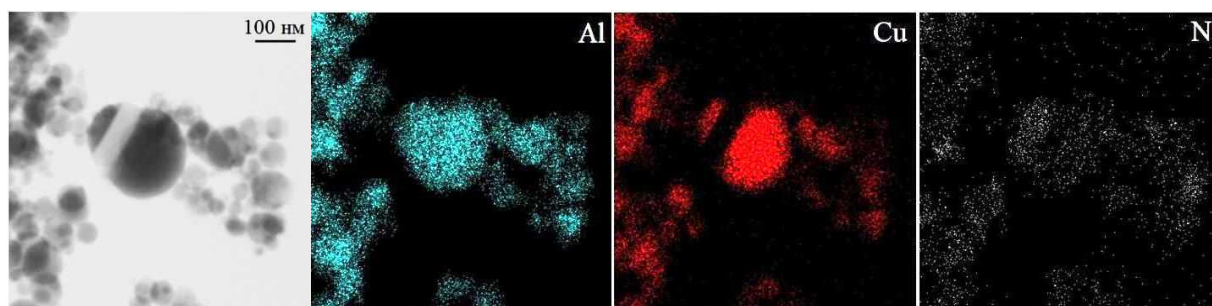


Рисунок 4.4 – ПЭМ-изображение наночастиц Al/AlN/Cu и распределение элементов по объему

Образование нитрида алюминия при совместном электрическом взрыве Al и Cu проволок в атмосфере N_2 подтверждается данными, полученными с помощью РФА (рисунок 4.5).

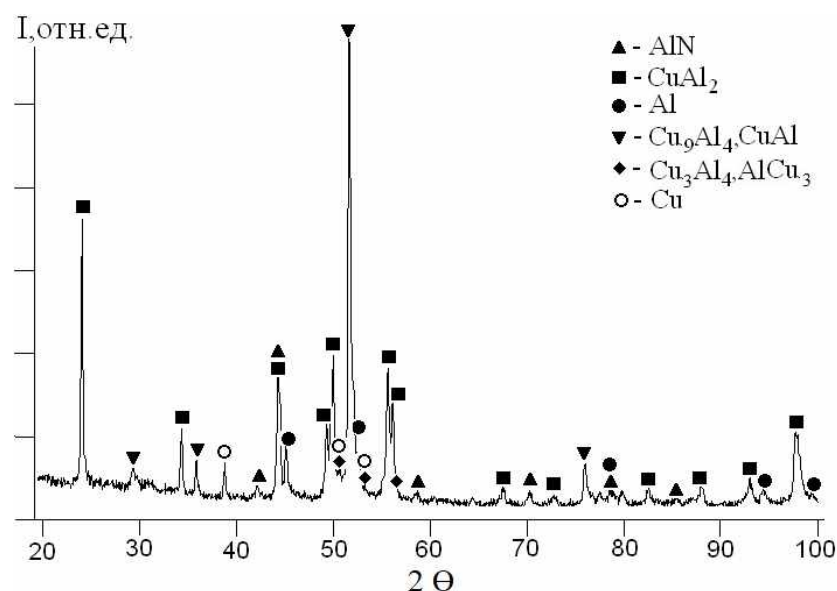


Рисунок 4.5 – Дифрактограмма наночастиц, полученных при совместном электрическом взрыве Al и Cu проволок в атмосфере N_2

При расшифровке дифрактограммы наночастиц Al/AlN/Cu были определены фазы индивидуальных металлов Al и Cu, нитрида алюминия (AlN), твердых растворов $AlCu_3$ и Cu_3Al_4 , интерметаллидов $CuAl_2$, Cu_9Al_4 , $CuAl$ (рисунок 4.5).

Образцы, полученные в атмосфере Ar (Al/Cu) и N_2 (Al/AlN/Cu) характеризуются нормально-логарифмическим распределением частиц по размерам. Средний размер наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu находится в диапазоне 86 – 90 нм (рисунок 4.6).

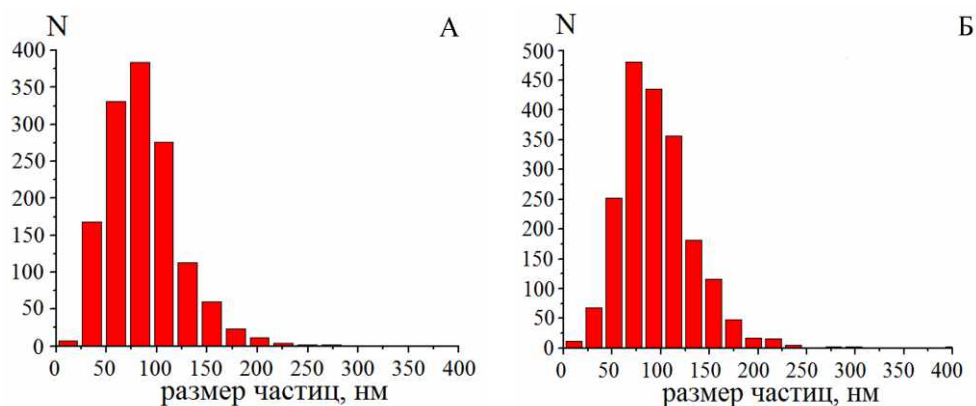


Рисунок 4.6 – Гистограммы распределения по размерам наночастиц Al/Cu (А) и Al/AlN/Cu (Б).

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 [182].

В таблицу 4.1 сведены характеристики наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu.

Таблица 4.1 – Состав, размерные и электрокинетические характеристики наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu

Наночастицы	Среда получения	Размер частиц, нм	Фазовый состав	$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	ζ -потенциал
Al/Cu	аргон	90	Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl, AlCu ₃ , Cu ₃ Al ₄ , Al, AlCu ₂	8	+29
Al/AlN/Cu	азот	86	Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl, AlCu ₃ , Cu ₃ Al ₄ , Al, AlCu ₂ , AlN	12	+33

Поскольку в составе исследуемых наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu присутствует активный алюминий и нитрид алюминия, как и в наночастицах Al/Zn и Al/AlN/Zn, целесообразно исследовать активность данных систем в одинаковых условиях, с целью сравнения их реакционной способности при взаимодействии с водой. Поэтому, выбор диапазона температур и регистрацию изменения параметров реакции при химическом взаимодействии наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu с водой осуществляли также, как и для систем Al/Zn и Al/AlN/Zn.

4.2. Реакции наночастиц Al/Cu с водой

В зависимости от соотношения металлов Al и Cu в скрутке двух проволок при электрическом взрыве можно получать наночастицы различного фазового состава [58]. В результате ЭВП металлов Al и Zn в среде Ar образуются наночастицы, содержащие фазы Al, Zn и твердый раствор Zn_xAl_y , тогда, как в результате ЭВП металлов Al и Cu в среде Ar образуется

целый ряд соединений: Cu, Cu₉Al₄, CuAl, AlCu₃, Cu₃Al₄, Al, AlCu₂. Таким образом, наночастицы Al/Zn и Al/Cu можно рассматривать как системы несмешивающихся и смешивающихся металлов [168].

В работе [186] были рассмотрены некоторые параметры реакции взаимодействия наночастиц Al/Cu с водой. Для более детального исследования определяли макрокинетические параметры реакции взаимодействия наночастиц Al/Cu с водой на примере образцов с различным содержанием меди и алюминия, полученных методом ЭВП в Ar (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Удельная поверхность, фазовый состав и массовая доля компонентов наночастиц Al/Cu

№	Массовая доля компонентов наночастиц Al/Cu, W масс %				Фазовый состав наночастиц Al/Cu
	Al		Cu	S _{уд} , м ² /Г	
	расч.	волюм.			
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

С помощью точечного ПЭМ-ЭДС элементного анализа было определено содержание примеси кислорода в наночастицах Al/Cu, которое составило для образцов 1-2 не более 3 % ат. и для образца 3 в пределах 8-29% ат. (рисунок 4.7).

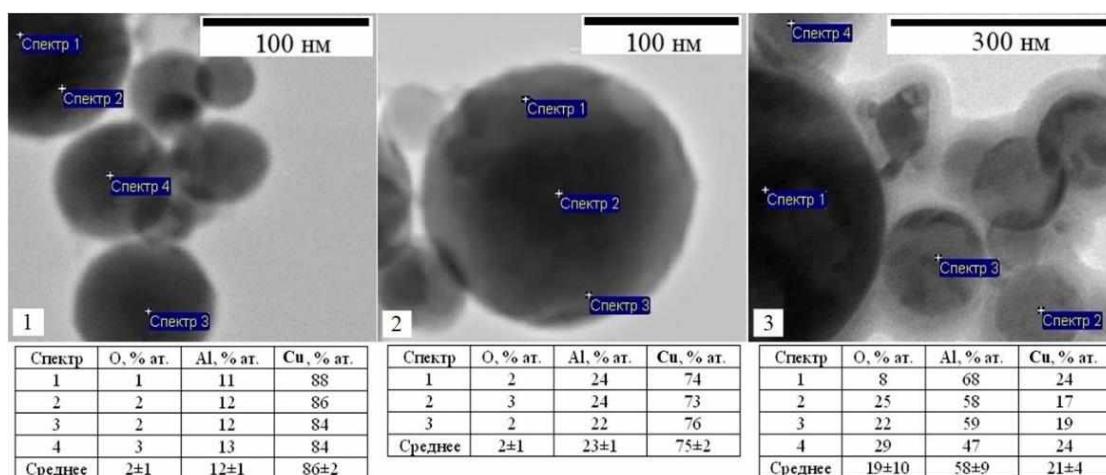


Рисунок 4.7 – ПЭМ-изображение наночастицах Al/Cu и распределение элементов в точках.

На основании полученных данных можно предположить, что с увеличением меди в образцах 1-3 с 60 до 90 масс. % (таблица 4.2) возрастает устойчивость наночастиц Al/Cu к окислению в воздушной среде при пассивации кислородом [180], что уменьшает рост оксидной пленки наночастиц Al/Cu.

На дифрактограмме образца 1 основные рефлексы соответствуют фазам интерметаллических соединений CuAl и Cu_9Al_4 , твердых растворов AlCu_3 и Cu_3Al_4 , а также металлической Cu (рисунок 4.8).

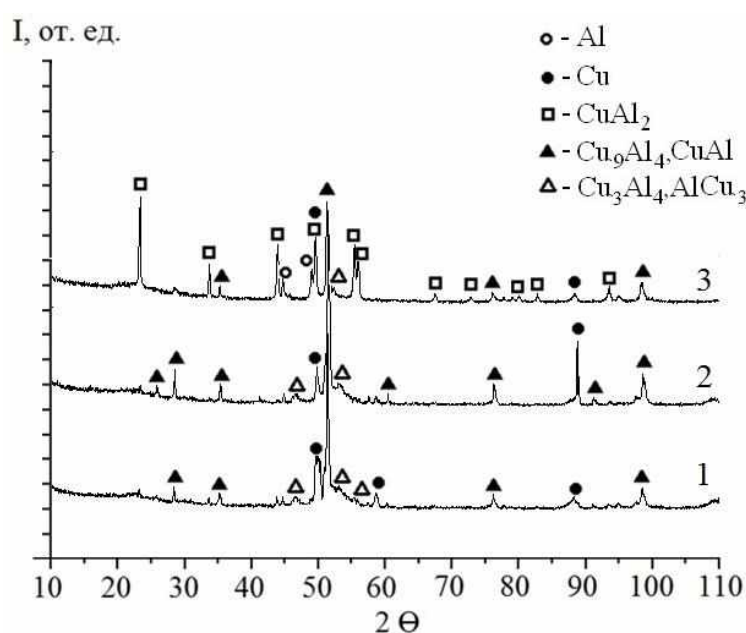


Рисунок 4.8 – Дифрактограмма наночастиц Al/Cu (образцы 1-3)

Индивидуальных частиц Al в образце 1 не наблюдается, поскольку Al находится в химической связи с медью, что также подтверждается отсутствием реакции наночастиц с NaOH. При взаимодействии образца 1 со щелочью, не регистрируется выделение водорода, что свидетельствует об отсутствии активного алюминия в образце.

В образце 2 наблюдаются фазы, что и в образце 1. Кроме того, отмечается более интенсивный пик, характерный для металлической Cu (рисунок 4.8). Доля активного алюминия в образце 2 определяется волюмометрическим методом и составляет 5 масс. %, однако РФА не позволяет определить Al.

В образце 3 по данным РФА присутствуют фазы Al и Cu, интерметаллических соединений CuAl и Cu_9Al_4 , твердых растворов AlCu_3 и Cu_3Al_4 , и, в отличие от образцов 1 и 2, фаза интерметаллического соединения CuAl_2 . Образование CuAl_2 происходит при естественном старении в результате изменения в твердом растворе [124]. Доля активного алюминия в образце 3 экспериментально определяется в количестве 22 масс. %.

Сопоставив интенсивности рефлексов дифрактограмм образцов 1-3, можно сделать вывод, что метод ЭВП позволяет получать наночастицы различного состава, в которых будут преобладать те или иные интерметаллические соединения, твердый раствор или отдельные наночастицы меди и алюминия.

Наноструктурные композиты, полученные реакцией окисления наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде, условно можно обозначить НК-Cu.

Для понимания реакционной способности алюминия, находящегося в составе электровзрывных наночастиц Al/Cu, проводили исследования в сравнении с наночастицами Al, полученными в среде аргона методом ЭВП.

Для образца 1 (таблица 4.2) 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 4.9 показаны кривые газовыделения образцов 2 и 3 (таблица 4.2) и наночастиц алюминия.

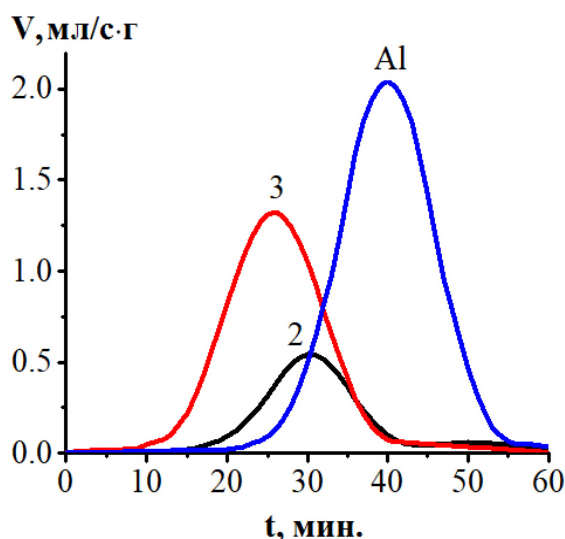


Рисунок 4.9 – Скорость окисления наночастиц Al/Cu (образцы 2 и 3) и наночастиц Al

На кинетических кривых газовыделения образцов 2 и 3 достижение максимума происходит через 30 и 25 мин, соответственно, тогда, как достижение максимума для наночастиц алюминия наступает через 40 мин. (рисунок 4.9). 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). При этом, скорость коррозии может возрастать за счет увеличения областей контактов алюминий/медь [130,192].

Степень превращения и значения констант скорости реакции окисления наночастиц Al/Cu рассчитывали по уравнениям 3.12-3.16 так же, как и для реакций окисления наночастиц Al/Zn. На рисунке 4.10 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.

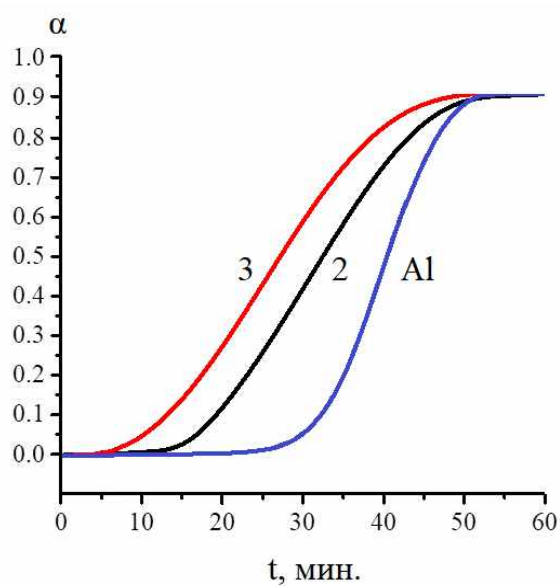


Рисунок 4.10 – Зависимость α от времени реакции окисления образцов 2 и 3, и наночастиц алюминия

На рисунке 4.11 приведены кинетические линейные зависимости реакции наночастиц Al/Cu с водой в координатах Колмогорова–Ерофеева.

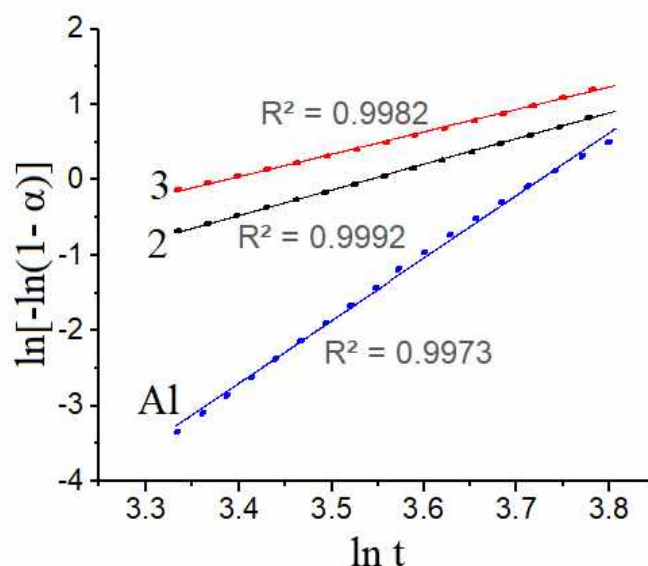


Рисунок 4.11 – Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от времени реакции окисления образцов 2, 3 и Al

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.

При расшифровке дифрактограммы продуктов превращения (НК-Cu), полученных реакцией окисления в воде образца 1 были идентифицированы фазы оксигидроксида алюминия (AlOOH), оксиды меди(I-II) и непрореагировавшие интерметаллические соединения CuAl , Cu_9Al_4 и Cu (рисунок 4.12).

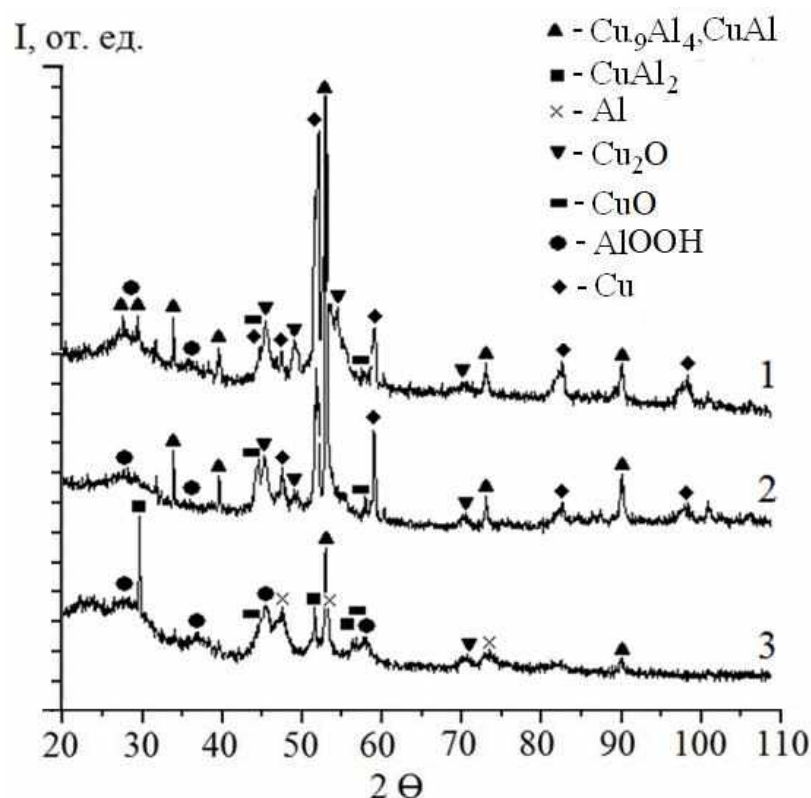


Рисунок 4.12 – Дифрактограммы НК-Сu, полученных из образцов 1-3 при $T=60^{\circ}\text{C}$ и времени реакции 60 мин.

Стоит отметить, что в продуктах превращения (НК-Сu), полученных из образца 1 (рисунок 4.12) не обнаружены фазы твердых растворов Cu_3Al_4 и AlCu_3 в сравнении с исходными наночастицами. Волюмометрическим методом не удалось установить, что образец 1 вступает в реакцию с водой с выделением водорода, однако с помощью РФА в продуктах окисления образца 1 определяется фаза AlOOH . Вероятно, образование AlOOH происходит в результате взаимодействия с водой алюминия, находящегося в соединениях с медью, по механизму электрохимической коррозии [130,192].

Образование оксидов меди Cu_2O и CuO также может происходить по механизму электрохимического окисления, как и для алюминия, поскольку для наноразмерных металлов, в частном случае меди, характерен сдвиг электродного потенциала φ° в отрицательную область, что повышает электрохимическую активность наночастиц металла [147,152].

По данным рентгенофазового анализа НК-Сu, полученные из образцов 2 и 3, содержат плохоокристаллизованный псевдобемит AlOOH , оксиды меди

Cu_2O и CuO и непрореагировавшие частицы меди, твердых растворов и интерметаллидов (рисунок 4.12). Стоит отметить, что интенсивность пиков на дифрактограммах для фаз оксидов меди больше в том случае, где прекурсор содержит большее количество активного алюминия. Вероятно, рост количества оксидов меди связано с окислением по механизму электрохимической коррозии в местах соприкосновения фаз алюминия и меди. При этом сохраняется форма и относительно равномерное распределение продуктов реакции по объему полученных НК-Си (рисунок 4.13).

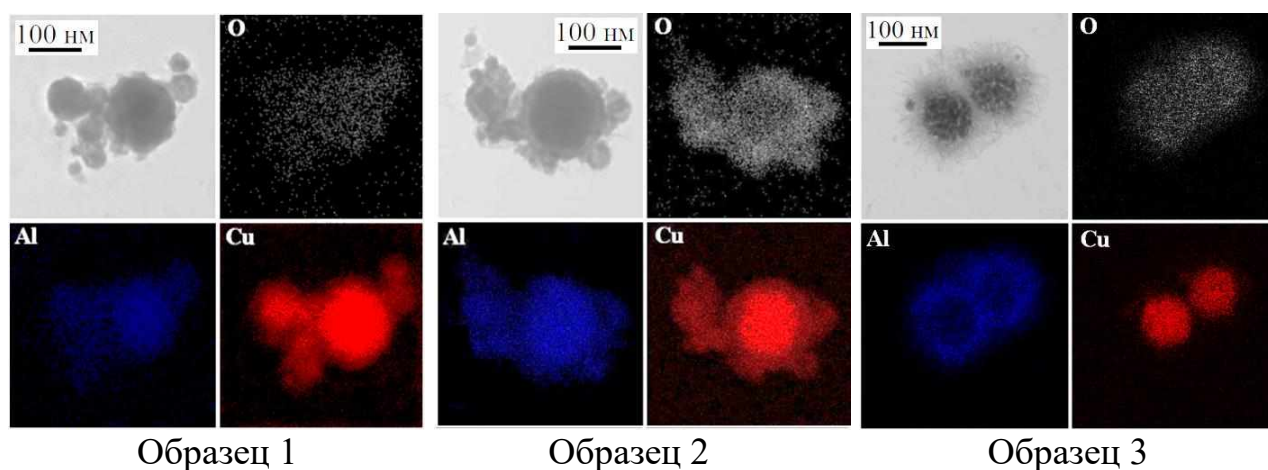


Рисунок 4.13 – ПЭМ-изображения НК-Си, полученных окислением в воде образцов 1-3 и распределение элементов

По данным ПЭМ-ЭДС анализа (рисунок 4.13) НК-Си, полученные из образца 1 имеют схожее с исходными наночастицами Al/Cu распределение элементов в объеме (рисунок 4.1). Для образцов 2 и 3 наблюдается образование НК-Си по форме «ядро-оболочка» [192]. Предполагается, что сферические структуры обогащены Си и представляют собой ядро, которое окружено нанолепестками оксигидроксида алюминия AlOOH (рисунок 4.13 образцы 2 и 3), что согласовывается с данными РФА (таблица 4.3).

При сравнении результатов РФА исходных наночастиц Al/Cu и продуктов окисления НК-Си следует, что в процессе взаимодействия

наночастиц Al/Cu с водой медь реагирует с образованием оксидов меди(I- II) (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Удельная поверхность и фазовый состав исходных наночастиц Al/Cu и продуктов окисления в воде

№	Исходные наночастицы Al/Cu		Продукты реакции (НК-Cu)	
	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г
1	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , CuAl	3	Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl, CuO, Cu ₂ O, AlOOH	8
2	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , CuAl	4	Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl, CuO, Cu ₂ O, AlOOH	31
3	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , Al, CuAl, CuAl ₂	8	Cu, Cu ₉ Al ₄ , CuAl, Al, CuAl ₂ , CuO, Cu ₂ O, AlOOH	130

Величина удельной поверхности НК-Cu составила: для НК-Cu, полученного из образца 1, $S_{уд.} = 8$ м²/г; для НК-Cu, полученного из образца 2, $S_{уд.} = 31$ м²/г; для НК-Cu, полученного из образца 3, $S_{уд.} = 130$ м²/г (таблица 4.3). Это обусловлено тем, что образец 3 содержит больше не активного Al по сравнению с образцами 1 и 2 и, соответственно, образуется большее количество AlOOH с высокой удельной поверхностью.

Поскольку фазы интерметаллического соединения CuAl и твердых растворов Cu₃Al₄ и AlCu₃ присутствуют в исходных наночастицах Al/Cu, а в продуктах окисления не идентифицируются (таблица 4.3), можно сделать вывод, что интерметаллическое соединение CuAl и твердые растворы Cu₃Al₄ и AlCu₃ в условиях эксперимента (T=60 °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 Cu₂O.

4.3 Реакции наночастиц Al/AlN/Cu с водой

Для исследования параметров реакции окисления наночастиц Al/AlN/Cu с водой и определения влияния нитрида алюминия сравнивали два образца, полученные методом ЭВП из скрутки двух металлических проволок Al и Cu в среде Ar и N₂, соответственно. Сравнение фазового состава, массовой доли компонентов и удельной поверхности исходных наночастиц приведено в таблице 4.4.

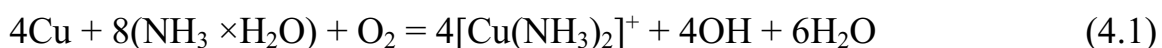
Таблица 4.4 – Свойства исходных наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu

№	Образец	Массовая доля компонентов W, масс. %				$S_{уд},$ м ² /г	Фазовый состав
		Al		Cu	AlN		
		<i>расчет</i>	<i>волюм. метод</i>	<i>расчет</i>	<i>экс-нт</i>		
1	Al/Cu	50	40	50	-	8	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , Al, CuAl ₂
2	Al/AlN/Cu	50	13	50	9	12	Cu, Cu ₉ Al ₄ , Cu ₃ Al ₄ , AlCu ₃ , Al, CuAl ₂ , AlN

При взаимодействии наночастиц Al/AlN/Cu с водой в следствии окисления фазы AlN образуется аммиак по реакции:



Необходимо учитывать, что медь не устойчива к совместному действию NH₃, O₂ и H₂O вследствие образования комплексного иона [Cu(NH₃)₄]⁺ по реакции (4.1):



ЭДС = 0,40 – (- 0,12) = 0,52 (В) > 0, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях [193].

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 $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ медь в присутствии алюминия может реагировать с водой как по механизму электрохимической коррозии, так и по гидридному механизму [82,87].

Максимальное значение pH при температуре реакционной смеси 60 °C для наночастиц Al/Cu достигает 7,5, а для наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ 8.1 (рисунок 4.14).

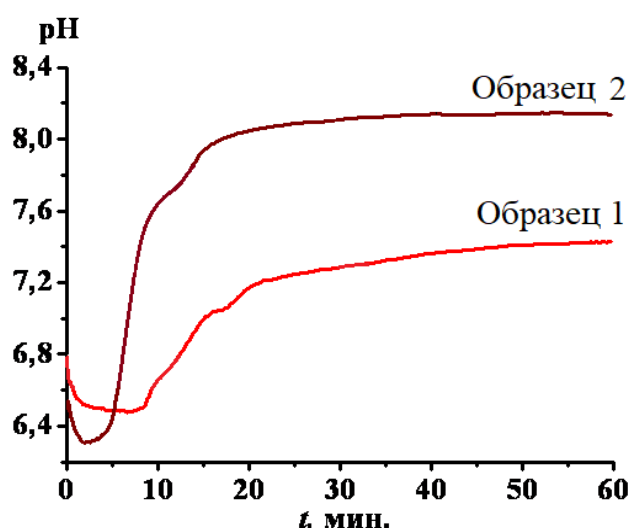


Рисунок 4.14 – Интегральные кинетические кривые изменения pH при реакции наночастиц с водой образцов 1-2

В отличие от Al/Cu , окисление $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ протекает с заметным сокращением индукционного периода. Так, индукционный период реакции Al/Cu (образец 1) с водой составляет около 10 мин, а индукционный период реакции окисления $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ (образец 2) составляет 2 мин (рисунок 4.15).

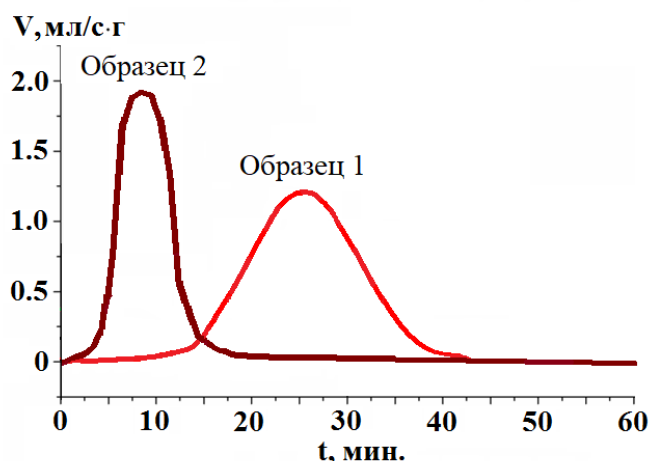


Рисунок 4.15 – Зависимость скорости газовой выделения от времени реакции наночастиц с водой образцов 1 и 2

Более высокое значение pH в реакционных смесях с наночастицами Al/AlN/Cu (образец 2) по сравнению с реакционными смесями с наночастицами Al/Cu (образец 1) объясняется выделением аммиака при гидролизе нитрида алюминия. Смещение pH в щелочную сторону приводит к более интенсивной гидратации оксидной пленки, в результате чего алюминий более энергично вступает в реакцию с водой [87].

По данным рентгенофазового анализа, полученные НК-Cu содержат плохоокристаллизованный псевдобемит AlOOH , металлическую медь Cu, интерметаллические соединения CuAl , CuAl_2 и Cu_9Al_4 , оксид меди CuO и Cu_2O (рисунок 4.16). Поскольку фазы AlN и Al на дифрактограмме не идентифицируются, то можно утверждать, что нитрид алюминия и не связанный в химические соединения с медью алюминий прореагировали полностью.

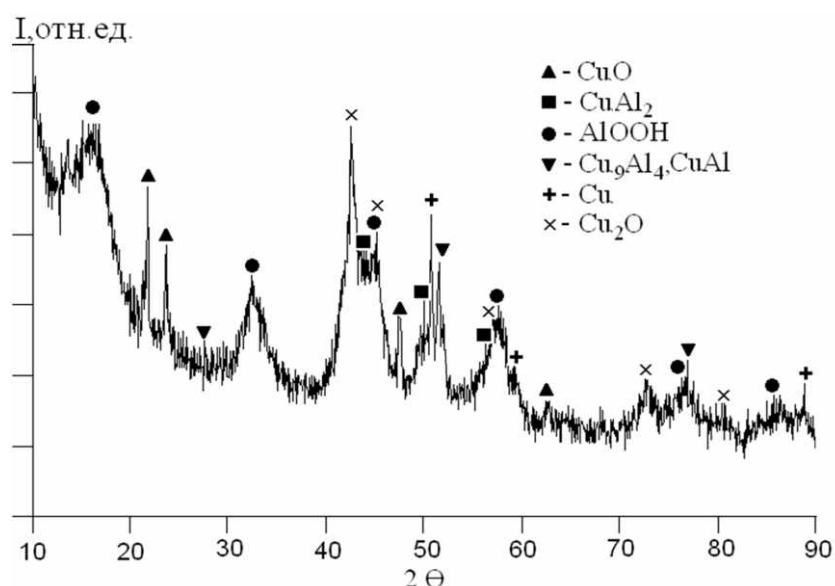


Рисунок 4.16 – РФА НК-Сu, полученных окислением наночастиц Al/AlN/Cu (образец 2) в воде

НК-Сu, полученные окислением в воде наночастиц Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2), представляют собой пористые структуры, что можно увидеть с помощью СЭМ (рисунок 4.17).

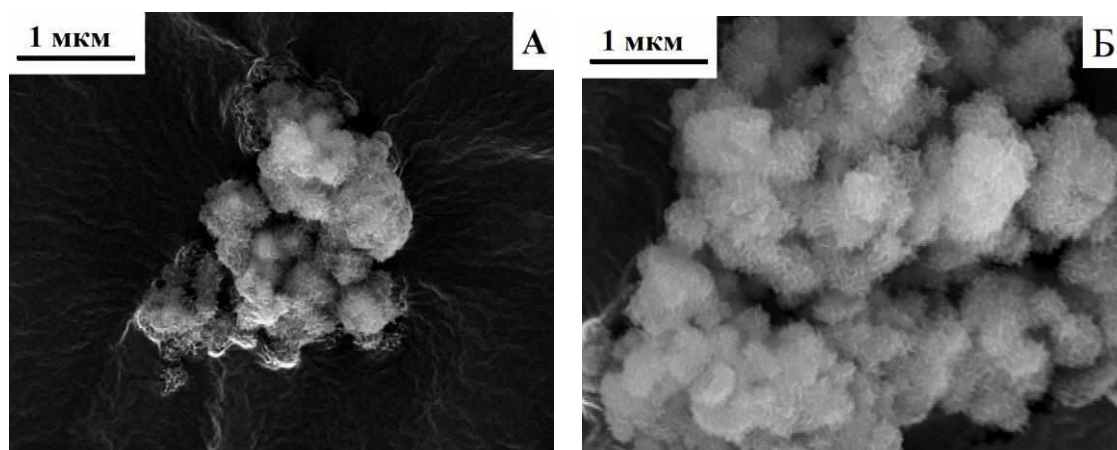


Рисунок 4.17 – СЭМ-изображения наноструктурных композитов, полученных окислением наночастиц Al/Cu (образец 1 - А) и Al/AlN/Cu (образец 2- Б)

Нанолепестки шириной 30-200 нм и толщиной 5-7 нм в НК-Сu, полученные окислением наночастиц Al/AlN/Cu схожи с НК-Zn, полученными из наночастиц Al/AlN/Zn в тех же условиях, и представляют собой структуры

псевдобемита (AlOOH), среди которых находятся медьсодержащие включения (рисунок 4.18).

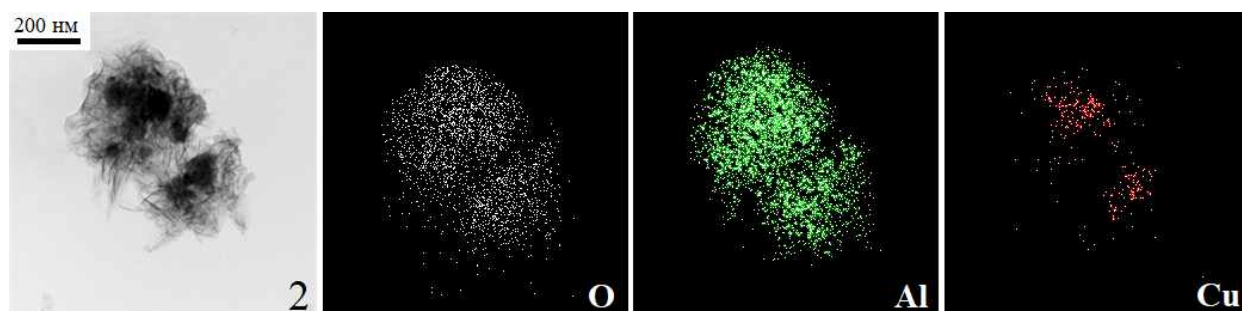


Рисунок 4.18 – ПЭМ-изображения НК-Си, полученных из наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ (образец 2) и распределение элементов по объему

Исследование субструктурных характеристик НК-Си, полученных реакцией окисления наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ в воде, сопоставлением светлопольного и темнопольного ПЭМ-изображений (рисунок 4.19) и элементного состава энерго-дисперсионным анализом (рисунок 4.18) позволило установить, что электронно-плотные включения обогащены медью и состоят из блоков размером менее 10 нм.

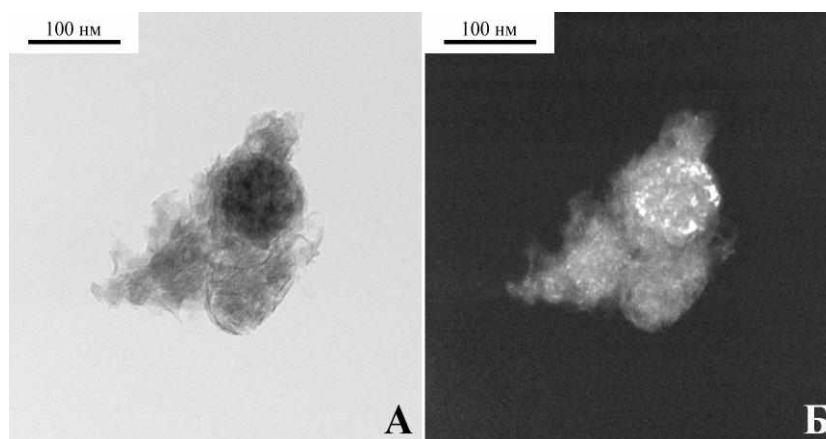


Рисунок 4.19 – ПЭМ-изображения НК-Си, полученных окислением $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ (образец 2) в воде (А - светлопольное, Б - темнопольное)

Как и в процессе окисления наночастиц Al/Cu в воде, по мере превращения наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}$ в НК-Си происходит рост продуктов

реакции вокруг частиц, содержащих медь (рисунок 4.18). Удельная поверхность НК-Cu, полученных окислением наночастиц Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2) водой, достигает 130 и 160 м²/г, соответственно.

4.4. Влияние температуры реакции на закономерности превращения наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде

Исследование влияния температуры на закономерности протекания реакции Al/Cu и Al/AlN/Cu с водой проводили на образцах 1 и 2 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 °C.

При температуре реакционных смесей 40-80 °C интегральные кривые изменения pH имеют характерную S-образную форму с выраженным индукционным периодом для обеих систем наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu (рисунок 4.20).

С увеличением температуры реакции индукционный период для наночастиц Al/Cu (образец 1) сокращается с 25 мин при температуре 40 °C до 10-15 сек при температуре 80 °C. Для наночастиц Al/AlN/Cu индукционный период сокращается с 21 мин при температуре 40 °C до 1-5 сек при температуре 80 °C. При температуре 90 °C окисление наночастиц Al/Cu Al/AlN/Cu протекает практически без индукционного периода (рисунок 4.20).

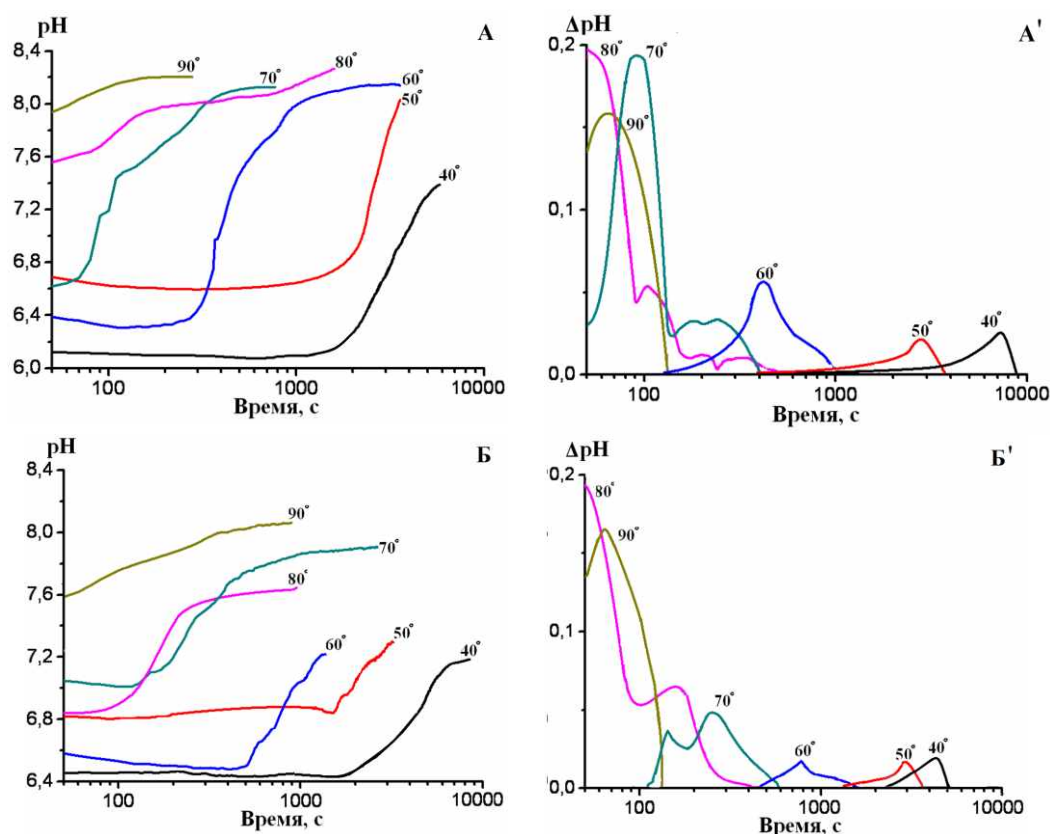


Рисунок 4.20 – Интегральные и дифференциальные кривые изменения рН при реакции с водой наночастиц: А, А' – Al/Cu (образец 1), Б, Б' – Al/AlN/Cu (образец 2)

Электровзрывные наночастицы меди, алюминия, химических соединений меди с алюминием покрыты оксидной пленкой [87,168]. Известно, что окисление меди в теплой воде развивается при температуре выше 60 °С [194]. Таким образом, в условиях увеличения температуры и ускорения диффузии воды через оксидную пленку (в условиях эксперимента - перемешивание в реакторе 100 об/мин.) происходит реакция окисления наночастиц Al/AlN/Cu и Al/Cu. Кроме того, рост температуры способствует более интенсивной гидратации оксидной пленки на поверхности металлических наночастиц, обеспечивая диффузию воды через гидратированную оксидную пленку [91,186], что, в свою очередь, ведет к сокращению индукционного периода реакции окисления в воде наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu (рисунок 4.20).

На рисунке 4.21 показаны кривые температурного профиля, на которых видно, что с увеличением температуры реакции наночастиц Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2) происходит смещение максимума в сторону начала реакции, как и для наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn.

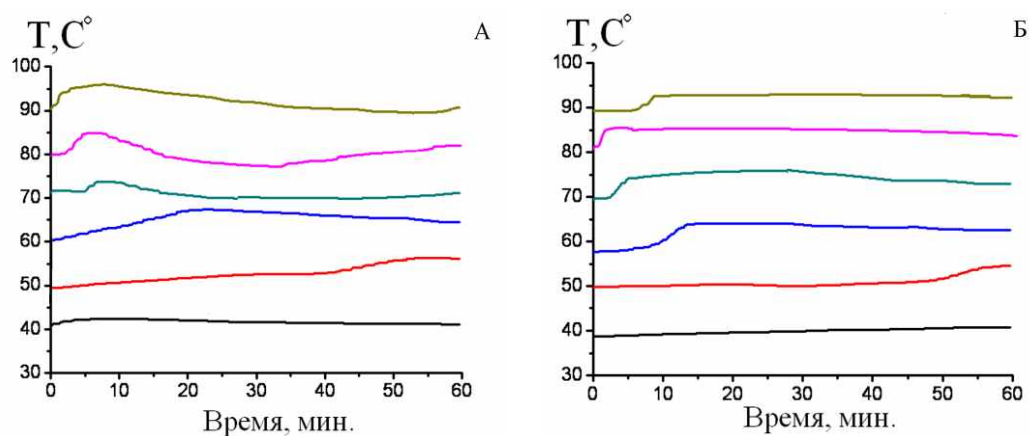


Рисунок 4.21 – Изменение температуры реакции наночастиц Al/ Cu (А) и Al/AlN/Cu (Б) с водой при различной температуре реактора

Методом РФА был исследован состав продуктов превращения наночастиц в воде Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2) при различной температуре реакции (рисунок 4.22).

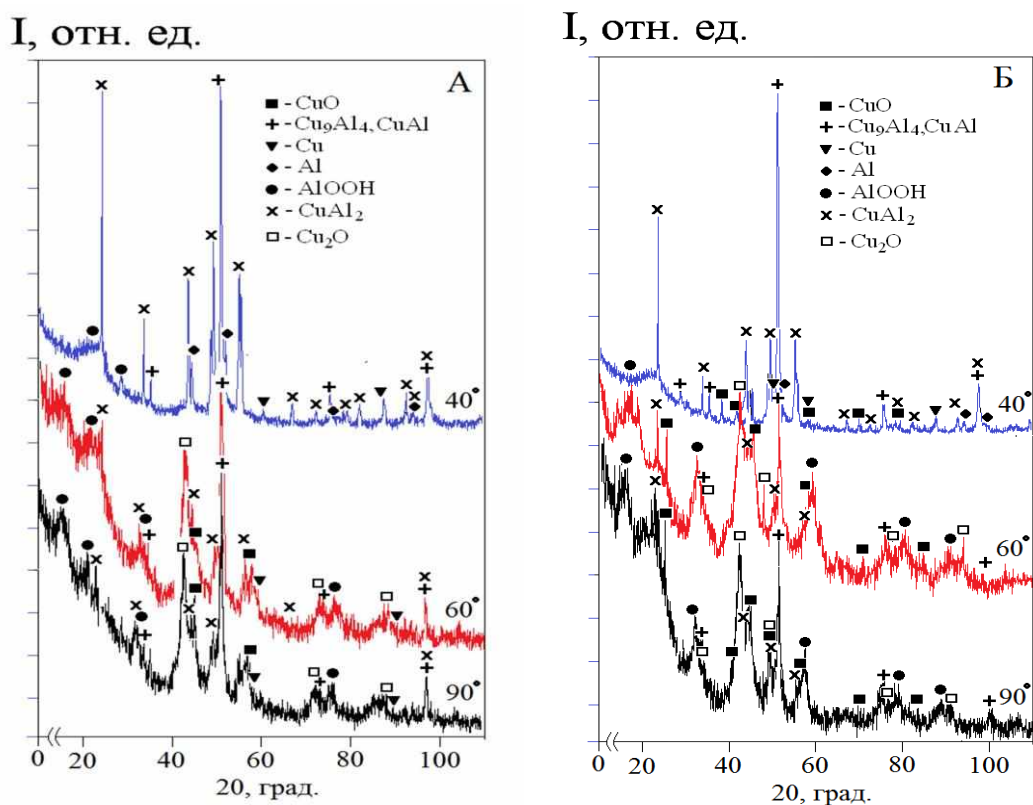


Рисунок 4.22 – РФА НК-Сu, полученных окислением наночастиц в воде при различной температуре реакции: А - Al/Cu (образец 1); Б - Al/AlN/Cu (образец 2)

При температуре 40 °С в продуктах превращения Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2) наблюдаются фазы непрореагировавших металлов Al и Cu, а также их химических соединений CuAl_2 , Cu_9Al_4 , Cu_4Al , CuAl и AlOOH . В образце 2 при температуре 40 °С обнаруживается CuO (рисунок 4.22). Вероятно, образование оксида меди(II) связано с реакцией окисления меди в присутствии алюминия по механизму электрохимической коррозии, который описан 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 4.22).

Увеличение температуры реакции окисления Al/Cu (образец 1) и Al/AlN/Cu (образец 2) выше 60 °С показало, что изменение фазового состава

продуктов реакции не происходит. Дифракционные картины продуктов реакции при температурах 60 и 90 °С схожи (рисунок 4.22).

4.5. Влияние AlN на процесс окисления водой наночастиц Al/AlN/Cu

Для того, чтобы определить влияние нитрида алюминия на процесс окисления наночастиц Al/AlN/Cu в воде, необходимо было приготовить образцы с различным содержанием AlN. Поскольку метод ЭВП не позволяет получать наночастицы Al/AlN/Cu с точным соотношением фаз из-за сложности процесса получения проволочек заданного диаметра, были использованы смеси наночастиц Al/AlN/Cu с наночастицами Al/AlN. Для приготовления смесей использовали две композиции: Al/AlN (AlN – 79 масс. %, и Al – 21 масс. %) и Al/AlN/Cu (AlN – 9 масс. %, Al – 13 масс. %, Cu, CuAl₂, Cu₉Al₄, Cu₄Al, CuAl – 78 масс. %). Состав реакционных смесей наночастиц представлен в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Смеси наночастиц Al/AlN/Cu и Al/AlN и $S_{уд}$ продуктов их окисления в воде

Образец №	Массовая доля компонентов в смеси, масс. %			$S_{уд}$ полученных НК-Cu, м ² /г
	Cu, расчет	Al, расчет	AlN, расчет	
1	50	15,8	34,2	158
2	25	18,4	56,6	261
3	10	20	70	289
4	5	20,5	75,5	270
5	1	20,9	78,1	272
6	0,1	21	78,9	303

Реакцию окисления проводили в термостатируемых условиях при температуре 60 °С. На рисунке 4.23 показаны интегральные и дифференциальные кинетические кривые изменения рН при реакции образцов 1-6 с водой.

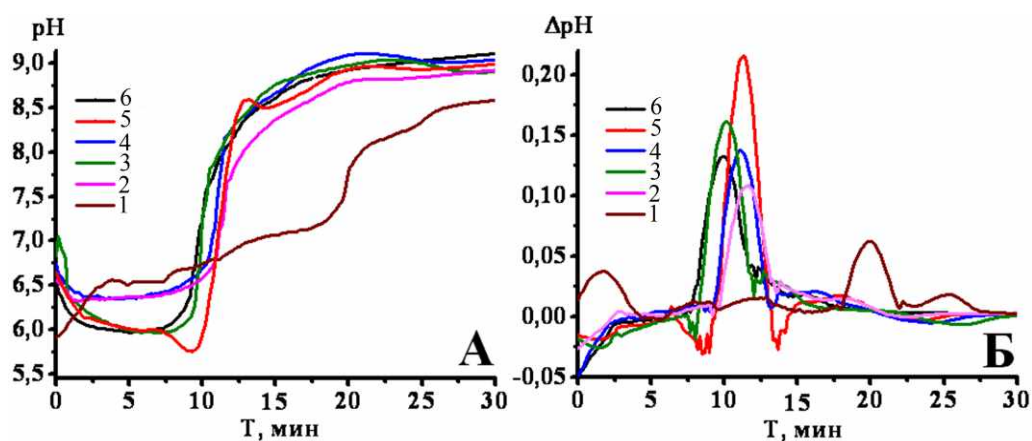


Рисунок 4.23 – Интегральные (А) и дифференциальные (Б) кинетические кривые изменения рН при реакции образцов 1-6 с водой

На дифференциальных кинетических кривых изменения ΔpH в зависимости от содержания AlN может наблюдаться два пика, характерных для стадий гидролиза AlN и Al (рисунок 4.23 А). При увеличении количества AlN в образцах от 34,2 до 78,9 масс. % наблюдается сокращение индукционного периода с 17 до 7 мин (рисунок 4.23). Это связано с тем, что большее количество AlN вступает в реакцию с последующим выделением аммиака и увеличением рН реакции, что, в свою очередь, приводит к ускорению реакции наночастиц Al/AlN/Cu с водой. «Провал» рН на дифференциальных кривых может быть связан с преобладанием реакций связывания гидроксильных групп (OH^-) над реакциями с генерацией OH^- (рисунок 4.23 А), как было показано выше на примере наночастиц Al/AlN/Zn.

Установлено, что при увеличении содержания нитрида алюминия в образцах от 34,2 до 78,9 масс. % увеличивается удельная поверхность продуктов реакции от 156 до 303 м²/г (таблица 4.5). Это связано с ростом пористых структур AlOOH при окислении AlN в воде [181].

Таким образом, закономерности изменения рН реакции зависят от массовой доли нитрида алюминия в наночастицах. Увеличение AlN в композициях Al/AlN/Cu и Al/AlN/Zn приводит к ускорению реакции окисления металлических наночастиц, поскольку при гидролизе AlN происходит увеличение рН реакционной среды, что способствует

растворению оксидной пленки, открывая доступ воды к металлу. Увеличение скорости реакции с ростом pH будет справедливо для алюминия и нитрида алюминия, поскольку медь интенсивнее окисляется в воде при более низких значениях водородного показателя [87].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ К ГЛАВЕ 4

Электрическим взрывом двух свитых между собой проволок из алюминия и меди в среде аргона и азота получены наночастицы Al/Cu и Al/AlN/Cu. При содержании алюминия в скрутке 10-20 масс. % в среде Ar формируются наночастицы с фазовым составом: Cu, Cu₉Al₄, Cu₃Al₄, AlCu₃, Al, CuAl. При увеличении содержания алюминия до 40 масс. % дополнительно образуется фаза AlCu₂. Установлено, что электровзрывные наночастицы Al/Cu имеют величину удельной поверхности 3-8 м²/г и средний размер 86 нм.

При электрическом взрыве алюминия и меди в среде N₂ при содержании в скрутке двух проволок алюминия 50 масс. % получены наночастицы с фазовым составом: Cu, Cu₉Al₄, Cu₃Al₄, AlCu₃, Al, CuAl, AlCu₂, AlN. Наночастицы Al/AlN/Cu имеют величину удельной поверхности 12 м²/г и средний размер 90 нм.

Показаны закономерности изменения pH реакции окисления в воде наночастиц Al/AlN/Cu от массовой доли нитрида алюминия. Увеличение AlN в наночастицах Al/AlN/Cu увеличивает скорость окисления фазы металлического алюминия, поскольку при гидролизе AlN происходит увеличение pH реакционной среды, что способствует растворению оксидной пленки, открывая доступ воды к металлу.

Установлено, что продукты окисления наночастиц Al/Cu и Al/AlN/Cu в воде представляют собой НК-Cu с пористой структурой, состоящие из нанолепестков псевдобемита, объединенных вокруг алюмо-медного агломерата. Нанолепестки шириной 30-200 нм и толщиной 5-7 нм схожи по морфологии с НК-Zn, полученными реакцией наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn с

водой в тех же условиях. По данным рентгенофазового анализа, полученные пористые композиты содержат плохоокристаллизованный псевдобемит, медь, интерметаллиды, твердый раствор, оксид меди. Удельная поверхность композитов может достигать 160 м²/г. Оптимальными условиями получения композитов AlOОН-CuO-Cu-Al_xCu_y являются: температура среды 60 °С, время реакции 60 минут, исходное сырье получено в среде азота при соотношении Al и Cu 50 на 50 масс. %.

ГЛАВА 5. ПОЛУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НК-Zn и НК-Cu

5.1. Антибактериальные свойства наноструктурных композитов

AlOOH-ZnO-Zn-СДГ и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y

Известно, что наноструктуры AlOOH-Ag, полученные реакцией окисления водой наночастиц Al/Ag обладают ярко выраженными антимикробными свойствами за счет мембранотропных свойств AlOOH и антибактериального компонента – Ag [86,181]. Однако серебро является тяжелым металлом, обладает токсическим действием и имеет достаточно высокую стоимость, что способствует поиску альтернативных материалов, способных его заменить, например, на основе оксида цинка или меди, или других соединений этих металлов [125,167,190].

В предыдущих главах было показано, что в результате окисления в воде наночастиц Al/Zn и Al/AlN/Zn или Al/Cu и Al/AlN/Cu образуются пористые наноструктуры, содержащие соединения цинка или меди, которые можно записать общей формулой AlOOH-ZnO-Zn-СДГ (НК-Zn) и AlOOH-CuO-Cu-Al_xCu_y (НК-Cu), соответственно. При этом оптимальными условиями получения наноструктурных композитов являются: температура реактора 60 °С, время реакции 60 мин, реакционная смесь – 1 масс. % водная суспензия наночастиц Al/AlN/Zn или Al/AlN/Cu (прекурсоры получены методом ЭВП в среде N₂ при соотношении металлов Al и Cu 50/50 масс. %). Основным преимуществом при выборе наночастиц, полученных в среде азота было наличие фазы нитрида алюминия. Фаза нитрида алюминия в составе наночастиц Al/AlN/Zn и Al/AlN/Cu способствует более энергичному протеканию реакции окисления в воде по сравнению с реакцией наночастиц Al/Zn и Al/Cu в воде. Это позволяет сократить время нахождения продуктов реакции в маточном растворе, что будет положительно влиять на их активность по отношению к микроорганизмам, поскольку старение в

маточном растворе может привести к рекристаллизации пористых частиц AlOOH в стержневидные частицы байерита с низкой удельной поверхностью [104].

Чтобы определить возможность использования НК-Zn и НК-Cu в качестве антимикробных компонентов для новых материалов биомедицинского применения первоначально оценивали влияние НК-Zn и НК-Cu на жизнеспособность бактерий в статических условиях.

Для создания прекурсоров с различным содержанием Zn или Cu было предложено использовать смеси наночастиц $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Zn}+\text{Al}/\text{AlN}$ и $\text{Al}/\text{AlN}/\text{Cu}+\text{Al}/\text{AlN}$. Всего было приготовлено 12 образцов (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Образцы прекурсоров и $S_{\text{уд}}$ полученных НК

№	Состав прекурсора, масс %			$S_{\text{уд}}$ полученных НК-Zn, $\text{м}^2/\text{г}$	№	Состав прекурсора, масс. %			$S_{\text{уд}}$ полученных НК-Cu, $\text{м}^2/\text{г}$
	Zn	Al	AlN			Cu	Al	AlN	
1	35	33,9	31,1	140	7	50	15,8	34,2	158
2	25	30,2	44,8	264	8	25	18,4	56,6	261
3	10	24,7	65,3	289	9	10	20	70	289
4	5	22,8	72,2	291	10	5	20,5	75,5	270
5	1	21,4	77,6	302	11	1	2,9	78,1	272
6	0,1	21	78,9	377	12	0,1	21	78,9	303

Антимикробные свойства полученных образцов оценивали после 1, 3 и 24 часов контакта с бактериями *E. coli* ATCC 25922. Одновременно оценивали контрольные пробы без НК-Zn и НК-Cu (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Сокращение микроорганизмов от времени контакта с НК

Образец №	Сокращение микроорганизмов <i>E. coli</i> ATCC 25922 от времени контакта с НК-Zn, %			Образец №	Сокращение микроорганизмов <i>E. coli</i> ATCC 25922 от времени контакта с НК-Cu, %		
	1 час	3 часа	24 часа		1 час	3 часа	24 часа
1	96,5	98	100	7	95	97,8	100
2	97,8	99	100	8	95,5	97,9	100
3	98,7	99,7	100	9	98	98,6	100
4	99,1	99,5	100	10	98,7	99,3	100
5	100	99,5	100	11	100	100	100
6	100	100	100	12	100	100	100
Контроль*	650	820	1050	Контроль*	650	820	1050

* для контроля указана концентрация бактерий в 1 мл (КОЕ/мл);

При условии контакта с бактериями в течение часа было установлено, что все образцы проявляют эффективность более 95 %, а через 24 ч. контакта наступает 100% гибель микроорганизмов (таблица 5.2). Поскольку НК-Zn и НК-Cu содержат значительную долю оксигидроксида алюминия, целесообразно было параллельно провести анализ влияния оксигидроксида алюминия на жизнеспособность бактерий *E. coli ATCC 25922* в тех же условиях эксперимента. Для этого использовали оксигидроксид алюминия, который был получен окислением в воде наночастиц Al/AlN (AlN – 79 масс. %, и Al – 21 масс. %). Было установлено, что сам по себе оксигидроксид алюминия незначительно влияет на сокращение микроорганизмов, по сравнению с контрольной пробой (рисунок 5.1).

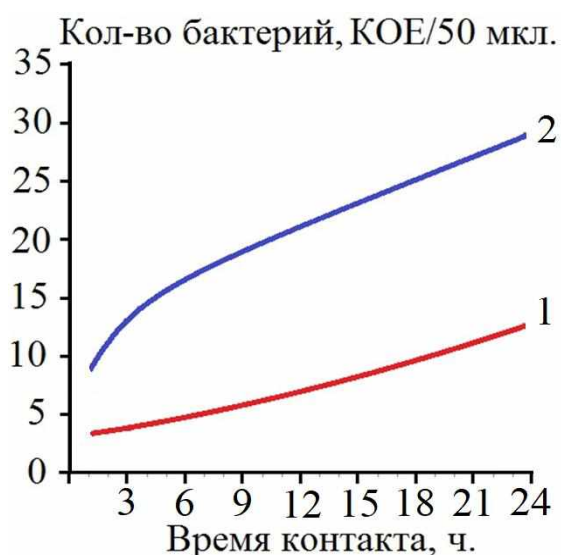


Рисунок 5.1 – Влияние частиц AlOOH на жизнеспособность бактерий *E. coli ATCC 25922*: 1 – контроль, бактериальная суспензия, 2 – бактериальная суспензия с AlOOH

Далее 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. %. На рисунке 5.2 показано, что при концентрации НК-Zn в бактериальной среде менее 1,7 масс. %, происходит рост количества бактерий, что визуально характеризуется сильной мутностью в пробирке.

Концентрация НК-Zn в бульоне (масс. %)

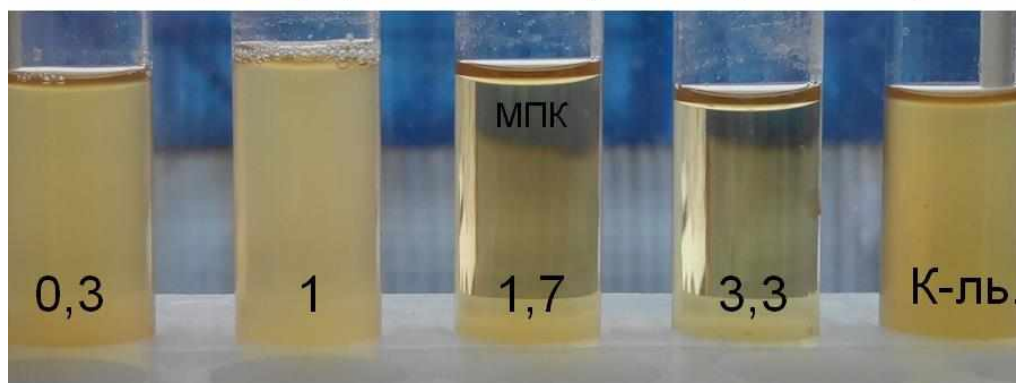


Рисунок 5.2 – Определение чувствительности *E. coli* ATCC 25922 к НК-Zn методом серийных разведений

Определение МИК НК-Cu проводили методом серийных разведений аналогично определению МИК НК-Zn. 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.

Предполагается, что сорбционные свойства оксигидроксида алюминия в составе НК и его положительный заряд поверхности способствует адсорбционному взаимодействию с бактериальными клетками, а химические соединения цинка или меди вызывают гибель микроорганизмов. Таким образом, антибактериальный эффект может достигаться за счет комбинированного действия соединений цинка или меди совместно с мембранотропными свойствами оксигидроксида алюминия.

Для дальнейшего практического применения НК-Zn и НК-Cu исследовали их антибактериальную активность в составе полимерных основ для мазей и гелей и на поверхности волокон полимерного материала.

5.2. Получение антибактериальных материалов с НК-Zn и НК-Cu

5.2.1. Антибактериальные свойства мазей и гелей с НК-Zn

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. Результаты исследования приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Антимикробные свойства образцов с НК-Zn

№	Основа	Массовая доля НК-Zn, % (масс.)	Диаметр зон задержки роста бактерий <i>E. coli</i> ATCC 25922, мм
1	Карбопол 1%, NaOH, глицерин	3,4	34,0
2	Карбопол 1%, NaOH, глицерин	1,7	30,0
3	Карбопол 1%, NaOH, глицерин*	0	9,5
4	Карбопол 1%, NaOH, без глицерина	3,4	отсутствует
5	Карбопол 1%, NaOH, без глицерина	1,7	отсутствует
6	Карбопол 1%, NaOH, без глицерина*	0	отсутствует
7	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	3,4	16
8	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	1,7	14
9	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО*	0	11
10	ПВП, глицерин	1,7	11,0
11	ПВП, глицерин	3,4	16,5
12	ПВП, глицерин*	0	9,5
13	Раствор крахмала в глицерине	3,4	12,0
14	Раствор крахмала в глицерине	1,7	10,0
15	Раствор крахмала в глицерине*	0	9
16	Вазелин	1,7	отсутствует
17	Вазелин	3,4	отсутствует
18	Вазелин*	0	отсутствует
19	Раствор поливинилового спирта (ПВС)	1,7	отсутствует
20	Раствор поливинилового спирта (ПВС)	3,4	отсутствует
21	Раствор поливинилового спирта (ПВС)*	0	отсутствует

*Контрольные образцы без НК-Zn

Из полученных данных (таблица 5.3) видно, что бактерии *E. coli* ATCC 25922 проявляют высокую чувствительность к образцам 1 и 2 на основе глицерина и карбопола при содержании НК-Zn 1,7 и 3,4 масс. %,

выраженную в диаметре задержки роста 34,0 и 30,0 мм, соответственно. По отношению к образцам 4 и 5, не содержащим глицерин, бактерии *E. coli* ATCC 25922 проявляют устойчивость. По всей видимости, чувствительность тест-культуры к образцам на основе карбопола зависит от наличия глицерина, который, вероятно, обеспечивает высвобождение НК-Zn из полимерной основы. При сравнении диаметра зон задержки роста образцов 1-2 и 4-5 с контрольными образцами 3 и 6 можно сделать вывод, что глицерин без НК-Zn не проявляет существенного антибактериального эффекта (таблица 5.3).

При замере диаметров зон задержки роста бактерий *E. coli* ATCC 25922 при контакте с образцами 7 и 8 на основе сплава полиэтиленгликолей (ПЭГ) и ДМСО было установлено, что бактерий *E. coli* ATCC 25922 проявляют умеренную чувствительность к образцам 7 и 8 в сравнении с контрольным образцом 9.

Далее провели оценку антимикробного действия образцов на основе глицерина с другими полимерными основами мазей и гелей. Установлено, что образцы 10 и 11 на основе ПВП с глицерином и образцы 13 и 14 на основе раствора крахмала в глицерине обладают умеренным бактериостатическим эффектом (таблица 5.3). При этом, бактерии *E. coli* ATCC 25922 обладают резистентностью к образцам 16, 17, 19, 20 на основе вазелина и раствора ПВС (таблица 5.3). Вероятно, это объясняется низкой способностью основы высвобождать антимикробные НК-Zn в бактериальную среду, контактирующую с образцами 16-17 и 19-20. Для образца на основе ПВС (образцы 19-21) характерно высыхание с последующим образованием пленки с частицами НК-Zn, что также затрудняет высвобождение антимикробных компонентов в бактериальную среду.

Зоны задержки роста бактерий, характерные для образцов с НК-Zn, к которым проявляется чувствительность *E. coli* ATCC 25922 показаны на рисунке 5.3.

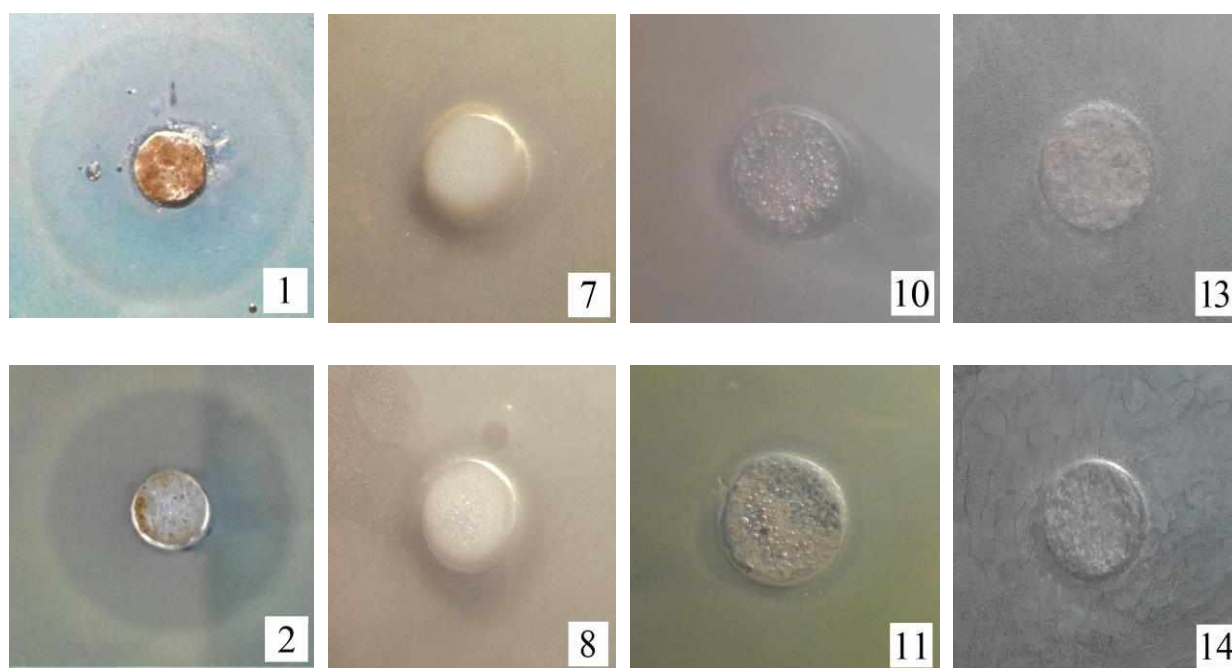


Рисунок 5.3 – Зоны задержки роста *E. coli* ATCC 25922 при контакте с образцами 1, 2, 7, 8, 10, 11, 13 и 14 после 24 ч.

Стоит отметить, что для образцов, к которым проявляется чувствительность микроорганизмов, характерно увеличение диаметров подавления роста бактерий с увеличением содержания НК-Zn с 1,7 до 3,4 масс. % (таблица 5.3). У образцов 13 и 14 на основе раствора крахмала в глицерине наблюдается слабовыраженный бактериостатический эффект. По отношению к образцам, не содержащих НК-Zn, бактерии *E. coli* ATCC 25922 не проявляют чувствительности.

Таким образом, среди образцов с НК-Zn наиболее выраженным антимикробным эффектом по отношению к бактериям *E. coli* ATCC 25922 обладают образцы 1 и 2 на основе карбопола, нейтрализованного раствором NaOH, с добавлением глицерина (таблица 5.3).

5.2.2. Антибактериальные свойства мазей и гелей с НК-Cu

Было обнаружено, что НК-Cu могут образовывать комплексы с полимерными основами гелей и мазей. Исходя из этого, для подбора основы, индифферентной по отношению к исследуемому НК-Cu, подготовили ряд экспериментальных составов с учетом требований, предъявляемым к основам мягких лекарственных форм. Таким образом, на основании литературных данных в качестве основ мазей и гелей использовали следующие вещества: бентонитовая глина, аэросил, поливинилпиролон (ПВП), карбопол, композиции твердого вазелина с вазелиновым маслом и смеси полиэтиленгликолей с разной молекулярной массой (ПЭГ-400 и ПЭГ-20000). В основу добавляли одинаковую навеску НК-Cu и равномерно распределяли по всему объему. Затем образцы оставляли на сутки, после чего их визуально осматривали на предмет характерного окрашивания, появлявшегося при образовании комплексов с ионами Cu. Изменение окраски, произошло только для образца на основе гелеобразователя карбопола (светло-серый цвет геля из-за присутствия НК-Cu сменился на сине-зеленый цвет, характерный для комплексов меди). Поэтому для дальнейшего исследования антимикробной активности образцов мазей и гелей с НК-Cu из списка основ исключили карбопол.

Для эксперимента готовили НК-Cu из наночастиц Al/AlN/Cu с расчетным содержанием меди 50 масс. %. Прекурсоры готовили из смеси наночастиц Al/AlN (AlN – 79 масс. %, и Al – 21 масс. %) и Al/AlN/Cu (AlN – 9 масс. %, Al – 13 масс. %, Cu и Al_xCu_y – 78 масс. %). После реакции окисления в воде продукты превращения Al/AlN/Cu помещали в выбранные основы мазей и гелей. Масса навесок НК-Cu составляла 1,7 и 3,4 масс. %.

Результаты антимикробной активности мазей и гелей с НК-Cu, полученных методом диффузии в агар показаны в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Антимикробные свойства образцов с НК- Cu

№	Полимерная основа	Концентрация НК, % (масс.)	Диаметр зон задержки роста бактерий <i>E. coli</i> ATCC 25922, мм
22	Поливинилпиролidon, глицерин	3,4	16,5
23	Поливинилпиролidon, глицерин	1,7	15,0
24	Поливинилпиролidon, глицерин*	0	8,5
25	Аэросил, глицерин	1,7	отсутствует
26	Аэросил, глицерин	3,4	отсутствует
27	Аэросил, глицерин*	0	отсутствует
28	Бентонит	1,7	отсутствует
29	Бентонит	3,4	отсутствует
30	Бентонит*	0	отсутствует
31	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	1,7	17,5
32	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО	3,4	18,0
33	Сплав полиэтиленгликолей (ПЭГ), ДМСО*	0	9,0

*Контрольные образцы без НК-Си

Зоны умеренной чувствительности бактерий *E. coli* ATCC 25922 визуализируются только на образцах на основах ПВП и сплава ПЭГ (400 и 20 000) при концентрации НК-Си 1,7 и 3,4 масс. % (образцы 22-24 и 31-33). По всей видимости, это обусловлено низкой способностью выбранной полимерной основы к высвобождению НК-Си.

По отношению к образцам на основе аэросила (образцы 25-27) и бентонита (образцы 28-30) бактерии *E. coli* ATCC 25922 проявляют устойчивость (таблица 5.4).

При сравнении образцов с НК-Zn и НК-Си (таблицы 5.3 и 5.4) можно сделать вывод, что НК-Zn будет более перспективным антибактериальным компонентом для создания мазей и гелей, поскольку НК-Си обладает активностью по отношению к полимерным основам, что мешает достичь желаемого антимикробного эффекта. Кроме того, разница чувствительности бактерий к образцам может зависеть от особенности фазового состава НК-Zn и НК-Си и индивидуальной способностью соединений в составе НК высвобождаться из выбранных полимерных основ.

Диаметры задержки роста бактерий, характерные для образцов с НК-Си, к которым проявляется чувствительность *E. coli* ATCC 25922 показаны на рисунке 5.4.

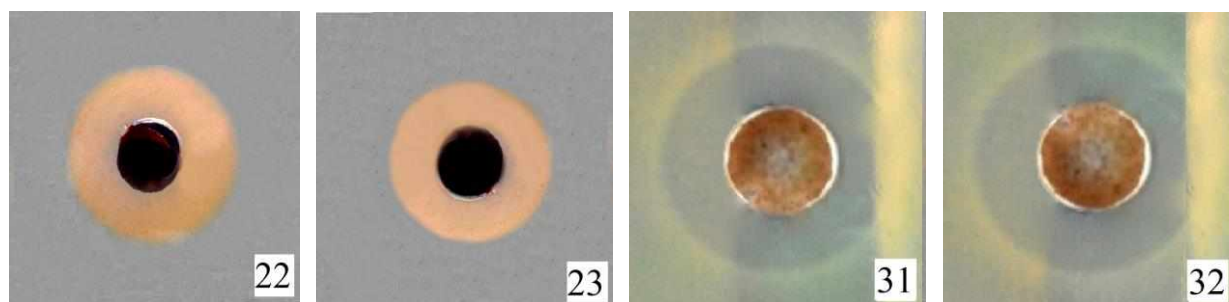


Рисунок 5.4 – Зоны задержки роста *E. coli* ATCC 25922 при контакте с образцами 22, 23, 31, 32 после 24 ч

Таким образом, среди образцов с НК-Cu наиболее выраженным антимикробным эффектом по отношению к бактериям *E. coli* ATCC 25922 обладают образцы 31 и 32 на основе сплава полиэтиленгликолей (ПЭГ), с добавлением ДМСО (таблица 5.4).

5.3. Стабильность антибактериальных материалов на полимерной основе с НК-Zn и НК-Cu

Исследование стабильности проводили для образцов, которые проявляли видимый антимикробный эффект по отношению к микроорганизмам: образцы 1, 2, 7, 8 (таблица 5.3) и образцы 22, 23, 31 и 32 (таблица 5.4). Для определения стабильности образцов с НК экспериментальные образцы выдерживали в течение 30 суток при комнатной температуре в пластиковых контейнерах в изолированном от освещения месте. В результате было установлено, что ни один образец, содержащий НК-Cu, не соответствует требованиям, предъявляемым к мягким лекарственным формам, поскольку соединения меди проявляют высокую активность по отношению к выбранным основам с последующим нарушением целостности ее структуры. При выдерживании образцов с НК-Cu более 30 суток, происходит разрушение структуры образцов. Структура образца теряет свою форму, разлагаясь на жидкую основу с низкой вязкостью и дисперсный компонент, который впоследствии подвергается самопроизвольной

седиментации. Кроме того, возможно образование комплексных соединений меди с полимерной основой, которые изменяют физико-химические свойства образца.

При оценке стабильности образцов с НК-Zn было установлено, что образцы 1 и 2 на основе карбопола и образцы 7 и 8 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. Поскольку реакцией окисления в воде наночастиц Al/AlN/Cu не представляется возможным получить антимикробный компонент, способный не только проявлять антимикробные свойства, но и быть стабильным в течение длительного (более 30 суток) времени в полимерной основе геля или мази, то в дальнейшем расширенную оценку антимикробного действия проводили только на НК-Zn.

Расширенную оценку антибактериальных свойств НК-Zn проводили на тест-культурах *E. coli*, *S. aureus* и *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 (рисунок 5.5).

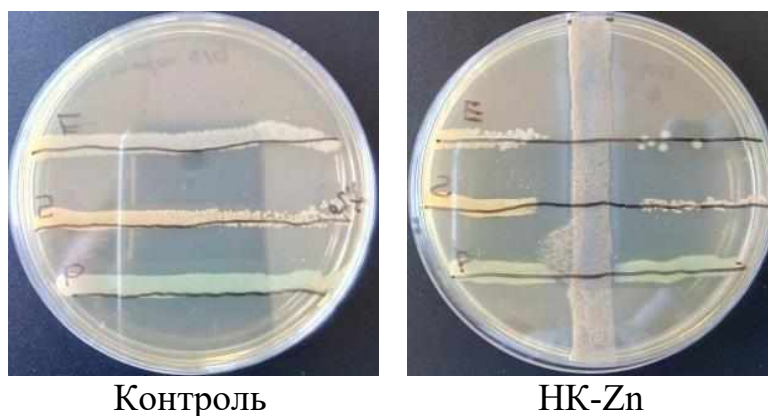


Рисунок 5.5 – Антибактериальное действие НК-Zn по отношению к микроорганизмам: E – *E. coli*, S – *S. aureus*, P – *P. aeruginosa*.

5.4. Получение лабораторных образцов антибактериальных гелей и мазей с НК-Zn

В связи с тем, что наиболее эффективными полимерными основами для получения экспериментальных антибактериальных образцов с НК-Zn является гель (карбопол с глицерином) и мазь (смесь ПЭГ с ДМСО), для разработки лабораторных образцов геля осуществляли гомогенизацию дисперсного НК-Zn с глицерином в весовом соотношении от 1:5 до 1:2 с последующим введением полученной смеси в основу в количестве от 10,2 до 20,4 масс. %, а для получения мази на основе смеси ПЭГ предварительно нагревали основу на водяной бане до получения однородной консистенции, затем добавляли к основе диметилсульфоксид в количестве от 15,0 до 25,0 масс. % и добавляли в основу дисперсный НК-Zn в количестве 3,4 масс. % (удвоенная МИК). Смесь полиэтиленгликолей (ПЭГ 400 и ПЭГ 20 000) готовили в соотношении 1:9. Концентрация НК-Zn в качестве антимикробного компонента выбрана, исходя из определенной ранее МИК. В качестве вспомогательного вещества для высвобождения НК-Zn из основы ПЭГ использовали диметилсульфоксид (ДМСО).

Характеристика лабораторных образцов на основе карбопола и смеси ПЭГ представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Характеристика лабораторных образцов гелей и мазей

Параметр	Лабораторный образец № 1 (гель)	Лабораторный 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

5.5. Получение волокнистых материалов с НК-Zn

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.

Образцы выбранного микроволокнистого полимерного материала размером 50×50 см и толщиной 1 мм, выполненные из ацетата целлюлозы, были модифицированы с целью повышения их адгезионных свойств, определяемых шероховатостью и смачиваемостью. С этой целью образцы помещали между электродами лабораторной установки для атмосферно-плазменной активации и модификации поверхности материалов. Обработку проводили в режиме непрерывной генерации импульсов, при амплитуде выходного напряжения 56 кВ, длительности фронта импульса 10 нс, длительности импульса на полувывсоте 40 нс. Обработку проводили в течение 2-10 мин. После обработки полимерного материала атмосферной плазмой краевой угол смачивания изменяется для полимерного материала из ацетата целлюлозы с 65 до 50 градусов. Полученные образцы сушили при 105 °С, затем проводили паровую стерилизацию при 121 °С в течение 20 мин.

На рисунке 5.6. представлены СЭМ-изображения полимерных микроволокон ацетата целлюлозы, модифицированные НК-Zn.

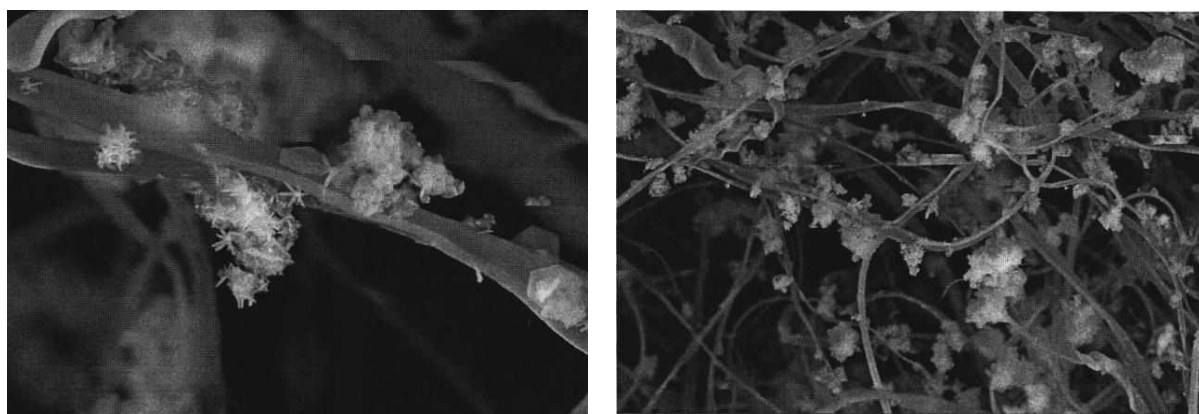


Рисунок 5.6 – СЭМ-изображения полимерных микроволокон ацетата целлюлозы, модифицированных НК-Zn

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 [86]. На образцы волокнистого сорбционного материала диаметром 47 мм наносили 1 мл культуры микроорганизма *E. coli* ATCC 25922 концентрацией $1,0 \times 10^5$ КОЕ/мл до полного поглощения суспензии. Образцы инкубировали при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Затем бактерии с волокнистого материала элюировали встряхиванием во флаконах со 100 мл физиологического раствора (с pH равным 7,2) и высевали 1 мл суспензии на питательный агар (Эндо ГРМ) в чашки Петри. Посевы инкубировали при температуре $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение суток, подсчитывали число выросших колоний. Для сравнения использовали полимерные волокна, модифицированные AlOOH без НК-Zn. В качестве контроля использовали взвесь микроорганизмов в физиологическом растворе. Результаты представлены в таблица 5.6.

Таблица 5.6 – Антимикробное действие волокнистого материала с НК-Zn

	Среднее значение, КОЕ/мл
--	--------------------------

Антибактериальный компонент	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 К ГЛАВЕ 5

Исследованы антимикробные свойства НК-Zn и НК-Cu в воде по отношению к микроорганизмам *S. aureus* ATCC 6538 P, *Ps. aeruginosa* 453, *E. coli* ATCC 25922. Антимикробный эффект, полученных наноструктурных композитов, проявляется уже с первого часа времени контакта образцов с микроорганизмами. Установлено, что МИК НК-Zn составляет 1,7 масс. %. Обнаружено, что НК-Cu образуют комплексы с белками мясopептонного бульона, которые ингибируют антимикробное действие медьсодержащих наночастиц по отношению к микроорганизмам. Показано что экспериментальные составы мазей и гелей на полимерной основе с НК-Zn и НК-Cu оказывают антимикробное действие на микроорганизмы. Соединения с медью показали высокую активность к полимерным основам, приводя к разрушению целостности образцов.

Получены лабораторные образцы на основе карбопола, нейтрализованного NaOH, или сплавов ПЭГ, содержащих НК-Zn 3,4 масс. % (удвоенная МИК). В качестве вспомогательных веществ использовали глицерин или диметилсульфоксид.

Предложен способ получения волокнистых материалов с иммобилизованными антимикробными НК-Zn. Показано, что волокнистые

материалы с НК проявляют 100% бактерицидный эффект после 24 часов контакта с бактериями.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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.

СВС	самораспространяющийся высокотемпературный синтез
ЭВП	электрический взрыв проводника
РФА	рентгенофазовый анализ
БЭТ	метод Брунауэра-Эммета-Тейлора
НК	наструктурные композиты
НК-Zn	наструктурные композиты AlOOH-ZnO-Zn-СДГ
НК-Cu	наструктурные композиты AlOOH-CuO-Cu-Al _x Cu _y
МИК	минимальная ингибирующая концентрация
ПВП	поливинилпирролидон
ПВС	поливиниловый спирт
ПЭГ	полиэтиленгликоль
РАП	редкосшитый акриловый полимер
МПА	мясопептонный агар
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СДГ	слоистый двойной гидроксид
ζ	Дзета-потенциал
<i>pH</i>	водородный показатель

Список литературы

1. Lozhkomoev A., Glazkova E., Bakina O., Lerner M., Gotman I., Gutmanas E., Kazantsev S., Psakhie S. 2016 Synthesis of core-shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water // IOPscience. Nanotechnology. 27 205603
2. Svarovskaya N., Bakina O., Glazkova E., Fomenko A., Lerner M. Glass and cellulose acetate fibers-supported boehmite nanosheets for bacteria adsorption. Progress in Natural Science: Materials International 27 (2017) 268–274.
3. Bakina O., Fomenko A., Korovin S., Glazkova E., Svarovskaya N. Novel of Core-Shell AlOOH/Cu Nanostructures: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity and In Vitro Toxicity in Neuro-2a Cells. AIP Conf. Proc. 020003-2
4. Сипкина Е.И. Гибридные композиты на основе азотсодержащих гетероциклических низко- и высокомолекулярных соединений и диоксида кремния. Дисс. кан. хим. наук – Иркутск, 2017
5. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. /под ред. А.А. Берлина. СПб.: Профессия, 2009. 560 с.
6. Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова, С. К. Ивановский, Л. В. Чупров, А. Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 6-2. С. 196-199.
7. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова, С. К. Ивановский, Л. В. Чупрова, А. Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 4-1. С. 14-18.
8. Бакеева И.В., Морозова И.В. Современные нанокompозитные материалы — органо-неорганические гибридные гели. Учебное пособие. МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2006. — 40 с.
9. Grigoreva M. Polyurethane composites as drug carriers: release patterns // Biotechnologia Acta. 2013. Т. 6. № 5. С. 041-048.

10. Прогресс в получении биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала (обзор) / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко, А. А. Алексеенко, Н. Е. Дробышевская, О. В. Урецкая // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2015. Т. 1. № 2 (61). С. 31-41.
11. Бабкина О. В. Полимерные композиционные материалы на основе полеолефинов, наполненные неорганическими металлооксидными частицами / О. В. Бабкина, М. А. Абулхаирова // Известия высших учебных заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 9 (2). С. 74-78.
12. Rodriguez R., Herrera R., Archer L.A., Giannelis E.P. Nanoscale Ionic Materials, *Advanced Materials*, Vol. 20, 22, (2008), pp. 4353-4358, DOI: 10.1002/adma.200801975.
13. Dennis H.R., Hunter D.L., Chang D., Kim S., White J.L., Cho J.W., Paul D.R.. Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites, *Polymer*,\
14. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. - М.: Наука, 2015. - 494 с.
15. Генералова А.Н. Мультифункциональные полимерсодержащие дисперсные микро- и наноструктуры для биотехнологии и биомедицины. Дисс. доктора. хим. наук — Москва, 2019.
16. The Centers for Disease Control and Prevention (CDC) estimated roughly 1.7 million hospital-associated infections, from all types of bacteria combined, cause or contribute to 99,000 deaths each year 1 - 1. Klevens, R Monina et al. Estimating Health Care-associated Infections and Deaths in U.S. Hospitals, 2002. *Public Health Reports*. 2007; 122(2): 160–166.
17. Weiser T.G. et al. An estimation of the global volume of surgery // *Lancet*. No. 372(9633). 2008. P. 139 144
18. Handbuch der Antiseptik. Berlin: Veb. Verlag Volk und Gesundheit, 1984
19. Кризис антибиотикотерапии, или где искать решение проблемы? // *Фармацевтический вестник*. № 31. 2009

20. Гостищев В.К. Пути и возможности профилактики инфекционных осложнений в хирургии // Метод. реком.: Рациональные подходы и профилактика инфекционных осложнений в хирургии. М., 1997. С. 2-11; Степанов В.Н. Периоперационная профилактика инфекций // Новый мед. журнал № 2. 1998. С. 23-24
21. McCaughey B. Coming Clean // NY Times. June 6th, 2005
22. Handbuch der Antiseptik. Berlin: Veb. Verlag Volk und Gesundheit, 1984
23. Fishman T. An ounce of prevention. Keeps Feet Healthy // Woundcare Newsletter. 2005. No. 2(5). . 55-56
24. Klevens RM et al. Estimating health care-associated infections and deaths in U.S. hospitals // Public Health Reports. V. 122. 2007. P. 160 166
25. Бабушкина И.В. Наночастицы металлов в лечении экспериментальных гнойных ран // Саратовский научно-медицинский журнал. 2011. Т. 7, № 2. С. 530–533.
26. Патент WO 2011/033040 A3, Aleksandrovic V. [RS/DE]; Ruthsweg 10, 22307 Hamburg (DE). Schlundt C.R. [DE/DE]; WeiBenburger Str. 14, 22049 Hamburg (DE). Werner K. [DE/DE]; Hasenwiete 5, 25336 Klein Nordende (DE). Woost M. [FR/DE]; Struckholt 28, 22337 Hamburg (DE), 16.09.2009.
27. Добрейкин Е.А. Экспериментальное обоснование сочетанного применения наночастиц меди и низкоинтенсивного лазерного излучения при хирургическом лечении инфицированных ожоговых ран кожи: дис. канд. мед. наук. — Саратов, 2014.
28. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
29. Faraday M. Experimental relations of gold (and other metals) to light. // Philosoph. Trans. Roy. Soc. (London). 1857. V. 147. P. 145-181.
30. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Российская Академия Наук Уральское Отделение Институт Химии Твердого Тела. Екатеринбург, 1998. — 198 с.

31. Krill C. E., Klein R., Janes S.t Birringer R. Thermodynamic stabilization of grain boundaries in nanocrystalline alloys. // Mater. Sci. Forum. 1995. V. 179—181. P. 443-448.
32. Spassov T.,Koster U. Grain-growth in nanocrystalline zirconium-based alloys. // J. Mater. Sci. 1993. V.28. №10. P. 2789-2794.
33. Kawanishi S., IsonishiK., OkazakiK. Grain growth and its kinetics of nanophase niobium aluminide produced by mechanical alloying. // Mater. Trans. Japan. Inst. Met. 1993. V.34. №1. P. 49-53.
34. LiuK. W., Mucklich F. Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying. // Acta Mater. 2001. V.49. №3. P. 395-403.
35. Андриевский Р. А Термическая стабильность наноматериалов. // Успехи химии. 2002. Т. 71. №10. С. 967-981.
36. Гегузин Я.Е. Физика спекания. - М.: Наука, 1984. - 312с.
37. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. - Новосибирск: Наука, 1988. - 305 с.
38. Механохимический синтез в неорганической химии / Под ред. Е.Г. Аввакумова. - Новосибирск: Наука, 1991. - 264С.
39. Mechanical Alloying // Proc. Intern. Symp. On Mechanical Allouing, (Kyoto, Japan, May 7-10, 1991). Ed. H. Shingu Materials Science Forum. 1991. V. 89-90 - Switzerland: Trans Tech Publications, 1992. - 816p.
40. Бутягин П.Ю. О динамике механохимического синтеза. // ДАН СССР.1991. Т. 319. №2. С. 384-388.
41. Бутягин П. Ю. О критическом состоянии вещества в механохимических превращениях. // Докл. РАН. 1993. Т.331. №3. С.311-314.
42. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031-1043.
43. Бутягин П.Ю. Принудительные реакции в неорганической и органической химии. // Коллоид, журн. 1999. Т.61. №5. С.581-589.
44. Бутягин П.Ю. Физические и химические пути релаксации упругой энергии в твёрдых телах. Механохимические реакции в двухкомпонентных

системах. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Аввакумова. - Новосибирск, Наука, 1991. С.32-52.

45. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / Под ред. Е.Г. Аввакумова. – Москва: Литрес, 2017. - 342 с.

46. Физические методы синтеза наноматериалов. Методические материалы к спецпрактикуму «Методы получения и анализа неорганических материалов». А.С. Вячеславов, А.А. Елисеев. Под редакцией Ю.Д. Третьякова. – Москва, 2011. – 33 с.

47. De Carli P.S., Jamieson J C. Formation of diamond by explosive shock. // Science. 1961. V. 133. №3467. P. 1821-1822.

48. Белошапко А. Г., Букаемский А. А.т Стаеер А.М. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц. // Физ. горения и взрыва. 1990. Т. 26. №4. С. 93-98.

49. Белошапко А. Г., Букаемский А. А., Кузьмин И. Г., Стаеер А.М. Ультрадисперсный порошок стабилизированного диоксида циркония, синтезированный динамическим методом. // Физ. горения и взрыва. 1993. Т.29. №6. С. 111-112.

50. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. — М.: Машиностроение—1, 2007. — ISBN 978-5-94275-360-3

51. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: Учебное пособие для вузов по направлению "Металлургия", специальностям: 070800 - Физико-химические методы исследования процессов и материалов и 110800 — Композиционные и порошковые материалы, покрытия/ , Е. А. Левашов, и др. . — М. : БИНОМ, 1999 . — 176 с. — ISBN 5-7989-0126-2

52. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. / Под ред. Акад. Я. М. Колотыркина. М.: «Химия» 1983. С. 6-44.
53. Merzhanov A.G.; в кн.: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials, ed. by Z. Munir, J. Holt, N.Y. 1990, pp. 1–53.
54. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Gleiter // Acta mater. - 2000. - Vol. 48. - P. 1-29
55. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Успехи химии. - 1994. - Т. 63. - № 5. - С. 431-448.
56. Громов А.А. Закономерности процессов получения нитридов и оксинитридов элементов III-IV групп сжиганием порошков металлов в воздухе. Дисс. докт. техн. наук – Томск, 2007.
57. Curfs C., Turrillas X., Vaughan G.B.M., Terry A.E., Kvick A., Rodriguez M.A. / Al-Ni intermetallics obtained by SHS; A time-resolved X-ray diffraction study // Intermetallics - 2007. - Vol. 15. - N 9. - P. 1163-1171. - ISSN 0966-9795
58. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: Дис. докт. техн. наук – Томск, 2007.
59. Кариорис Ф., Фиш Б., Ройстер Г. Получение аэрозолей с помощью взрыва проволок // Электрический взрыв проводников. Сб. науч. тр.: Пер. с англ. – М.: Мир. 1965. С. 341–355.
60. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Томск. 1982. С. 24.
61. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электро-проводностью: Автореф. дисс. канд. техн. наук. Томск. 1987. С. 24.

62. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследования частиц образующихся при электрическом взрыве проводников // Физ. и хим. обработ. матер. 1978. № 4. С. 24–29.
63. Лернер М.И. Получение ультрадисперсных композиций для алюмооксидной и алюмонитридной металлокерамики / Лернер М.И., Проскуровская Л.Т., Хабас Т.А., Ильин А.П., Яворовский Н.А. // Четвертое Всесоюзное совещание по химии твердого тела: Тез. док. — Свердловск — 1985 — ч. 1 — С. 106.
64. Лернер М.И., Шаманский В.В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журн. структурной химии. 2004, т. 45, с. 112–115.
65. Лернер М. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов. Технология производства, характеристики, области применения. / — Saarbrücken.: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co — 2011 — 323 с.
66. Физико-химические процессы в неорганических материалах / Лернер М. И [и др.] // доклады Девятой международной конференции, посвящённой 50-летию кемеровского государственного университета — 22-25 сентября — 2004 — Т. 2. — Кемерово: «Кузбассвуиздат» — 2004 — С. 157.
67. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Псахье С.Г., Бакина О.В. Технология получения, характеристики и некоторые области применения электровзрывных нанопорошков металлов. Российские нанотехнологии. Обзоры. Т. 4. №9-10. 2009 С. 13
68. Первиков А.В., Лернер М.И., Домашенко В.В. Фазовый состав и формирование наночастиц при электрическом взрыве латунных проводников. Известия вузов. Физика. 2012, т. 55, № 6/2, с. 214-218.
69. Котов Ю.А., Яворовский Н.А. Исследования частиц образующихся при электрическом взрыве проводников // Физ. и хим. обработ. матер. 1978. № 4. С. 24–29.

70. Котов Ю.А. Получение нанопорошков методом ЭВП // IV Всероссийская конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем». Сб. науч. трудов. М. 1999. С. 60–66.
71. Пат. RU 2048278 C1, МПК 6B22F9/14. Установка для получения высокодисперсных порошков неорганических материалов электрическим взрывом и реактор для взрыва металлической заготовки / Яворовский Н.А., Давыдович В.И., Билль Б.А. – 5004107/02; Заявлено 18.07.1991; Оpubл. 20.11.1995.
72. Пат. RU 2093311 C1, МПК 6 B22F9/14. Установка для получения ультрадисперсных порошков металлов, сплавов и химических соединений методом электрического взрыва проволоки / Котов Ю.А., Бекетов Ю.В., Соматов О.М. и др. – 94042588/02; Заявлено 12.01.1994; Оpubл. 20.10.1997.
73. Пат. RU 2149735 C1, МПК B22F9/14. Установка для получения высокодисперсных порошков металлов, сплавов и их химических соединений методом электрического взрыва проволоки / Котов Ю.А., Бекетов И.В., Саматов О.М. – 98118257/02; Заявлено 06.10.1998; Оpubл. 27.05.2000.
74. Пат. RU 2139777 C1, МПК B22F9/14. Установка для получения высокодисперсных порошков / Седой В.С., Котов Ю.А., Саматов О.М.
75. Патент 98115703/02; Заявлено 10.08.1998; Оpubл. 20.10.1999.
76. M.I. Lerner, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, A.S. Lozhkomoev, N.V. Svarovskaya, S.G. Psakhie. Adsorption of Microorganisms and Bacterial Endotoxin on Modified Polymer Fibers // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2011, Vol. 2, No. 5, pp. 488–492.
77. М.И. Лернер, О.В Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, С.Г. Псахье. Адсорбция микроорганизмов и бактериального эндотоксина на модифицированных полимерных волокнах // *Перспективные материалы*. 2011, №3, с.53-58.
78. Лернер М.И., Бакина О.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Серова А.Н., Псахье С.Г. Высокопроизводительный фильтр для очистки воды от

коллоидных и микробиологических загрязнений. //Экология и промышленность России - сентябрь 2010. С.4-7.

79. Ложкомоев А.С., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В., Лернер М.И. Адсорбция отрицательных ионов эозина, молекул танина и латексных сфер на нановолокнах оксигидроксида алюминия. // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 4. С. 588-593.

80. Нанопорошки металлов как активные каталитические компоненты и сорбенты для удаления сернистых соединений из дизельных фракций нефти / Федущак Т.А., Седов В.С., Ермаков А.Е., Уймин М.А., Восмерилов А.В., Канашевич Д.А., Барбашин Я.Е., Мысик А.А., Величкина Л.М., Сваровская Н.В. // Наносист., наноматер., нанотехнол. - 2009. - Т. 7. - N 1. - С. 205-214.

81. Наноструктурированный фильтр для улавливания коллоидных частиц. М.И. Лернер, О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, С.Г. Псахье // Нанотехника. 2009. №4(20). С. 53-56.

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

83. Ложкомоев А.С., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Бакина О.В., Фоменко А.Н., Хоробрая Е.Г., Лернер М.И., Цхе А.А. Закономерности адсорбции микроорганизмов волокнистым сорбционным материалом, включающим частицы псевдобемита // Современные проблемы науки и образования. 2013, № 2; URL: <http://www.science-education.ru/108-8973> (дата обращения: 29.04.2013).

84. Волокнистый оксид алюминия как сорбент при очистке воды / Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Даниленко Н.Б., Сизов С.В., Галанов А.И., Лернер М.И. // 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. 194-197

85. O. Bondarenko, K. Juganson, A. Ivask, K. Kasemets, M. Mortimer, A. Kahru. Toxicity of Ag, CuO and ZnO nanoparticles to selected environmentally relevant test organisms and mammalian cells in vitro: a critical review. Arch Toxicol (2013) 87:1181–1200
86. Бакина О.В., Казанцев С.О., Первиков А.В., Глазкова Е.А., Сваровская Н.В., Ложкомоев А.С., Хоробрая Е.Г. Структура, морфология и антибактериальные свойства мезопористых нанокомпозитов Al(OH)-металл. / Физика и химия обработки материалов 2020, № 4. С. 31-40.
87. Бакина О.В. Закономерности превращения нанопорошков алюминитридной композиции в водных средах. Дисс. канд. хим. наук — Кемерово, 2012.
88. Ахмади Дарякенари Мохаммад Хасан. Разработка технологии получения и компактирования бинарных оксидов алюминия и циркония. Дисс. к. т. н. — Казань, 2016.
89. Проскуровская Л.Т. Физико-химические свойства электровзрывных ультрадисперсных порошков алюминия: Дис. к.х.н. Томск, 1988. - 155 с.
90. А.Ю. Годымчук, А.П. Ильин, А.П. Астанкова. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании. Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 310. № 1. С. 102-105.
91. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства) / Тихов С.В [и др.]. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004 — 205 с.
92. Brown A. L. Oxidation kinetics of AlN powder. / Brown A. L M. G. Norton// Journal of Material science letters — № 4. № 17 — 1998 — С. 1519-1522.
93. Zhang Y. Hydrolysis process of a surface treated aluminum nitride powder / Zhang Y., Binner J. // Journal of Material science letters — № 21 — 2002, С. 803-805.
94. Krnel K. Powder in an Aqueous Environment Reactivity of AlN. / Krnel K., Kosmaè T. // K. Engin. Mat. — 2004.— Vol.264–268.— P.29–32.

95. Krnel K. Aqueous Processing in AlN Powder / Krnel K., Kosmač T. // Mater. Sci. F. — 2007 — Vol. 554 — P.189–196.
96. Li Jinwang. Mechanism and kinetics of aluminum nitride powder degradation in moist air / Li Jinwang, Nakamura Masaru, Shirai Takashi, Matsumaru Koji, Ishizaki Chancel, Ishizaki Kozo // J. Amer. Ceram. Soc. - 2006. - Vol. 89. - N 3. - P. 937-943.
97. Bowen P. Degradation of Aluminum Nitride Powder in an Aqueous Environment /Bowen P., Highfield J.G., Mocellin A., Ring T.A.// J. Am. Ceram. Soc.— 1990,— v. 73—P. 724
98. Krnel K. Degradation of AlN Powder in Aqueous Environments /. Krnel K., Dražič G., Kosmač T.//J. of Mat. Research —2004—№ 19 — P 1157-1163
99. Kocjan A. The influence of temperature and time on the AlN powder hydrolysis reaction products / Kocjan A., Krnel K., Kosmač T.//J. of the Europ. C. Society — V. 28 — 2008 — P. 1003–1008.
100. Kocjan A. The course of the hydrolysis and the reaction kinetics of AlN powder in diluted aqueous suspensions/ Kocjan A., Dakskobler A., Krnel K., Kosmač T.// Journal of the European Ceramic Society — V. 31— 2011— P 815–823
101. Kocjan A. Evolution of Aluminum Hydroxides in Diluted Aqueous Aluminum Nitride Powder Suspensions/Kocjan A., Dakskobler A., Kosmač T.//, Cryst. Growth Des.— 2012, 12 (3), P 1299–1307 111
102. Krnel Kristoffer. A simple method for the preparation of nanostructured aluminate coatings / Krnel Kristoffer, Kocjan Andraz, Kosmac Tomaz // J. Amer. Ceram. Soc. - 2009. - Vol. 92. - N 10. - P. 2451-2454. 121
103. Макрокинетика окисления ультрадисперсного алюминия водой в жидкой фазе/ В.Г.Иванов, М.Н.Сафронов, О.В.Гаврилюк.
104. Ложкомоев А.С. Гибридные адсорбенты на основе наноструктурного бемита: получение, свойства, применение. Дисс. док. тех. наук — Тамбов, 2021.
105. Ostreicher E. A. Cationic charge modified filter media. U. S. Patent №4981591, January 01, 1991.

106. Лисецкий В.Н., Лисецкая Т.А., Меркушева Л.Н., и др. Биологически активный сорбент с модифицированным зарядом. Биотехнология, 2004, № 5, с. 57 – 63.
107. Затолокин В.Д. Влияние водных дисперсий оксидных наноструктур металлов на течение гнойной раны / В.Д. Затолокин, А.С. Мошкин // Вестник клинической и экспериментальной хирургии. 2010. Т. 3, № 1. С. 44–51.
108. Бабушкина И.В. Влияние наночастиц металлов на регенерацию экспериментальных ран / И.В. Бабушкина // Вестник экспериментальной и клинической хирургии. 2013. Т. 6, № 2. С. 217–221.
109. Багаева Т.В., Ионова Н.Э., Надеева Г.В. Микробиологическая ремедиация природных систем от тяжелых металлов: учеб.-метод. пособие / Т.В. Багаева, Н.Э. Ионова, Г.В. Надеева. – Казань: Казанский университет, 2013. – 56 с.
110. Габриелян ЛС, Трчунян АА. Антибактериальные свойства наночастиц серебра и мембранотропные механизмы их действия. Журнал Белорусского государственного университета. Биология. 2020;3:64–71.
111. Андрусишина И.Н., Голуб И.А., Дидикин Г.Г., Литвин С.Е., Громовой Т.Ю., Горчев В.Ф., Мовчан В.А. Структура, свойства и токсичность наночастиц оксидов серебра и меди. БИОТЕХНОЛОГІЯ, Т. 4, №6, Украина, Киев 2011.
112. Sukhina M.A., Shelygin Yu.A., Piyadina A.Yu., Feldman N.B., Ananyan M.A., Lutsenko S.V., Frolov S.A. The inhibitory and destructive action of the silver nanoparticle preparation on biofilms formed by clinically relevant microorganisms. Koloproktologia. 2019; v. 18, № 3(69), pp. 56-70.
113. Шурыгина ИА, Шурыгин МГ. Перспективы применения наночастиц металлов для целей регенеративной медицины. Сибирское медицинское обозрение. 2018; (4):31-37. DOI: 10.20333/2500136-2018-4-31-37.
114. Гарасько Е.В. Шиляев Р.Р. Алексеева О.В. Чуловская С.А. Багровская Н.А. Парфенюк В.И. Антибактериальные свойства полимерных композитов с

наноразмерными частицами меди. Вестник Ивановской медицинской академии т. 14, №2, 2009. С.21-25

115. Шульгина Т.А. Изучение антимикробных свойств дисперсных систем на основе наночастиц серебра и меди и обоснование перспектив их использования. Дисс. канд. биолог. наук — Саратов, 2015.

116. Бабушкина И.В. Чеботарева Е.Г. Эльбубу М. Орлов С.Б. Бородулина Е.В. Бородулин В.Б. Влияние наночастиц цинка на бактериальные клетки. Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Медицина. 2012. С.22-25.

117. Patent US8512467 B2. Zinc oxide nanoparticle dispersions. Опубликовано 20.08.2013

118. Мацакова Е.Г., Симакова Д.И. Наночастицы, проявляющие антибактериальные эффекты: свойства, получение, механизм действия, применение. Нанобиомедицина и нанофармацевтика. Российские нанотехнологии, 2020, том 15, № 2, с. 238–243.

119. Шубин Ю.В. «Формирование и структурно-фазовые превращения наноразмерных биметаллических частиц на основе благородных металлов»

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

121. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в трех томах под общей редакцией академика РАН Н.П. Лякишева. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. БАЙКОВА Российской Академии Наук. «Машиностроение». М. 2000

122. T. K. Sindhu, R. Sarathi1, S. R. Chakravarthy. Understanding nanoparticle formation by a wire explosion process through experimental and modelling studies. Nanotechnology 19 (2008) 025703. С. 11

123. Marat I. Lerner, Alexander V. Pervikov *, Elena A. Glazkova, Natalya V. Svarovskaya, Aleksandr S. Lozhkomoev, Sergey G. Psakhie. Structures of binary

metallic nanoparticles produced by electrical explosion of two wires from immiscible elements. Powder Technology 288 (2016) 1-378 С. 9

124. Дриц М.Е. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди. Справочник. Издательство «НАУКА» М. 1979

125. O.V. Bakina, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, A.S. Lozhkomoev, E.G. Khorobraya, and Sergey G. Psakhie. Synthesis of low-size flower-like AlOOH structures. AIP Conference Proceedings 1623, 35 (2014); doi: 10.1063/1.4901476 p. 35-38.

126. Murray L. // Int. Metals Rev.-1985.-V. 30, № 5.-P. 211-233.

127. Afasumoto // Saito If., Takahashi M. — J. Inst. Metals, Metallurg. Abstrs, 1954, 22, 177.

128. Панин В. Е., Фадип В. Я., Редькин В. П., Игнатюк В. А, — ФММ, 1963, 15, вып. 2, 264—268.

129. Шрайер Л.Л. Коррозия — М.: Металлургия, 1981. — 632 с.

130. Лепинь Л.К. Коррозия металлов в водных солевых растворах. Академик АН Латвийской ССР

131. Осинцев О.Е., Федоров В.Н. Медь и медные сплавы: отечественные и зарубежные марки. Справочник. Машиностроение, 2004.

132. Реставрация металла. Методические рекомендации. ВНИИР. сост. М.С. Шемаханская М., 1989

133. Сучков Д.И. Медь и ее сплавы. М.: Металлургия, 1966. — 248 с.: ил

134. Колотыркин Я. М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов // Успехи химии. 1962. Т. III. С. 322-325.

135. Колотыркин Я. М. Успехи и задачи развития теории коррозии // Защита металлов. 1980. Т. XVI. №6. С. 660-673.

136. Акимов А. Г. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) - среда // Защита металлов. 1986. Т. XXII. №6. С. 879-886.

137. Коррозия: Справочник / Под. ред. Шрайера Л. Л. М.: Металлургия, 1981.

138. Улиг Г.Г., Реми Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л., 1989.
139. Бондарева С.В. Влияние термообработки на состав и электрические свойства анодного оксида алюминия // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1980. Т. XXIII. № 6. С. 736-738.
140. Грызлов В.Н. Получение и свойства анодных оксидных пленок на алюминии, полученных из карбонатных растворов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1987. Т. XXX. № 7. С. 72-74.
141. Кодомской Л.Н. Кинетика формирования и структура анодных оксидных пленок на алюминии в присутствии поверхностно-активного вещества // Журнал прикладной химии. 1988. Т. LXI. №8. С. 1750-1754.
142. Сокол В.А. Особенности формирования анодных оксидных пленок на алюминии, содержащем редкоземельные элементы // Вести АН УССР. Сер. Физика. 1988. №4. С. 106-110
143. Кеше Г. Коррозия металлов М.: Металлургия, 1984.
144. Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас-справочник. М.: Металлургия, 1989.
145. Богоявленский А. Ф., Ишмуратова Ф. С., Сейфуллин Ф. С. Влияние микрогетерогенных включений в структуру на свойства анодного оксида алюминия // Защита металлов. 1977. Т. XIII. №3. С. 366-369.
146. Белогов Т. В. Сорбция анионов и другие процессы при наполнении анодной оксидной пленки на алюминии // Защита металлов. 1968. Т. IV. №5. С. 475-479.
147. Лепинь К. Л. Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых растворах // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1973. № 5. С.556-569.
148. Ганиев И. Н. Влияние некоторых переходных металлов на анодное поведение алюминия в нейтральных средах // Тез. докл. VI Все- союз. конф. по электрохимии, Черновцы, 10-14 окт., 1988. Т. II. С. 250.

149. Петрова Л. М., Красноярский В. В. Исследование дифференциального эффекта на магнии в нейтральных водных растворах // Защита металлов. 1987. Т. 23, №3. С. 469-473.
150. Назаров А. П., Михайловский Ю. Н. Влияние комплексообразования на саморастворение алюминиевого анода // Защита металлов. 1990. Т. 26, №1. С. 13-19.
151. Григорьев В. П., Гонтмахер Н. М., Кравченко В. М. Влияние температуры на дифференц-эффект для алюминия АД-1 // Защита металлов. 1975. Т. 11, №9. С. 324-326.
152. Лепинь К. Л. Кинетика окисления металлов в воде и водных солевых растворах // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1974. Т. 1. С. 18-27.
153. Klevens, R Monina et al. Estimating Health Care-associated Infections and Deaths in U.S. Hospitals, 2002. Public Health Reports. 2007; 122(2): 160–166.
154. Worley, S. D.; Sun, G. Biocidal Polymers. Trends in Polymer Science. 1996; 4: 364-370.
155. Sun, G.; Xu, X. Durable and regenerable antibacterial finishing of fabrics: Biocidal properties. Textile Chemist and Colorist. 1998; 30: 26-30.
156. Qian, L.; Sun, G. Durable and regenerable antimicrobial textiles: Synthesis and applications of 3-methylol-2,2,5,5-tetramethyl-midazolidin-4-one (MTMIO). Journal of Applied Polymer Science. 2003; 89: 2418-2425.
157. Lee J.; Broughton R. M.; Worley S. D.; Huang T. S. Antimicrobial Polymeric Materials; Cellulose and m- Aramid Composite Fibers. Journal of Engineered Fibers and Fabrics. 2007; 2(4): 25-32.
158. Gittard, S. D.; Daisuke, H.; Hyde, G. K.; Giovanna, S.; Narayan, R. J.; Parsons, G. N. Antifungal Textiles Formed Using Silver Deposition in Supercritical Carbon Dioxide // Journal of Materials Engineering and Performance. 2010; 19(3): 368-373.
159. <http://vitavallis.com/ru/for-doctors.html> дата обращения 25.04.2023
160. <http://www.likar.info/lekarstva/Kliran-tsink-gel> дата обращения 25.04.2023

161. Патент RU2247555C1 Гель антибактериальный. Опубликовано 19.12.2003
162. Патент РФ RU2485959. Препарат для регенерации мягких тканей с антибактериальным эффектом. Опубликовано 27.06.2013
163. М.А. Огай, Э.Ф. Степанова, В.Ф. Дзюба, Е.В. Морозова. Использование полимерных основ в мазях для лечения и профилактики патологии «диабетическая стопа». Научные ведомости. Серия медицина. Фармация. 2010. № 22 (93). Выпуск 12/2.
164. И.А. Массалимов; Р.Д. Давлетшин; Р.Р. Гайфуллин; Р.М. Зайнитдинова; Л.Р. Мусавирова. Сравнение биологических свойств наночастиц серы и известных пестицидов. Башкирский химический журнал. Том 20. № 3. С. – 142-144. 2013.
165. Массалимов И.А., Ильясова Р.Р., Мусавирова Л.Р., Самсонов Р.М. Сорбционные свойства нанодисперсного гематита. Башкирский химический журнал. Том 20. № 4. С. – 76-78. 2013.
166. Патент РФ RU2429820. Антисептическая мазь наружного применения. Опубликовано 27.03.2011
167. A.N. Fomenko, I.N. Tikhonova, O.V. Bakina, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, A.S. Lozhkomoev, and S.G. Psakhie. Low-dimensional pseudoboehmite structures for microorganism adsorption. AIP conference proceedings 1623, 159 (2014); doi: 10.1063/1.4898907 p. 159-162.
168. A.V. Pervikov, S.O. Kazantsev, A.S. Lozhkomoev, M.I. Lerner. Bimetallic Al/Ag, Al/Cu and Al/Zn nanoparticles with controllable phase compositions prepared by the electrical explosion of two wires. Powder Technology 372 (2020) 136–147.
169. ГОСТ 5494-95 Пудра алюминиевая. Технические условия.
170. Шиммель Г., Методика электронной микроскопии. М., 1972;
171. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ, пер. с англ., т. 1-2, М., 1984.

172. Ковба Л.М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ (издание 2е, дополненное и переработанное) - М.: МГУ, 1976. - 232 с.
173. Абызов, А.М. Измерение удельной поверхности дисперсных материалов методом низкотемпературной адсорбции газа: Практикум. – СПб: СПбГТИ(ТУ), 2016. – 37 с.
174. А.И. Курбатов, Е.И. Шестаков, З.Р. Токов, О.Г. Усъяров. Определение дзета-потенциала солонцовых почв электрофоретическим методом. Известия ТСХА, вып. 5, 1987.
175. Держинская И. С. Методы выделения, исследования и определения антибиотической активности микроорганизмов, обладающих антагонистическими свойствами: методические указания к практическим работам по дисциплине Антибиотики для студентов специальности 012400 “Микробиология”. Астрахань: АГТУ, 2005. 76 с.
176. Wiegand Irith, Hilpert Kai, Robert E. W. Hancock Agar and broth dilution methods to determine the minimal inhibitory concentration (MIC) of antimicrobial substances Centre for Microbial Diseases and Immunity Research, University of British Columbia, 2259 Lower Mall Research Station, Vancouver, British Columbia, V6T 1Z4, Canada. Published online 17 January 2008.
177. Кулешова СИ. Определение активности антибиотиков методом диффузии в агар. Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения 2015; (3): 13–17.
178. Низамов Т.Р. Синтез и химическое модифицирование поверхности анизотропных наночастиц серебра. Дисс. канд. хим. наук – Москва, 2014.
179. Оленин А.Ю., Низамов Т.Р., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности наночастиц серебра. Получение частиц-янусов. // Российские нанотехнологии, 2014, Т. 9, № 9-10, С. 19-24.
180. Первиков А.В. Структурно–фазовые состояния биметаллических наночастиц, формирующиеся при электрическом взрыве металлов с ограниченной взаимной растворимостью. Дисс. канд. тех. наук – Томск, 2018

181. Низкоразмерные наноструктуры на основе оксидных и гидроксидных фаз алюминия: синтез, структура и биологическая активность / под редакцией А. В. Старченко. — Томск: ТГУ, 2016. — 200 с
182. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. — М.: Химия. - 1988. - 464 с.
183. Kazantsev, S.O.; Bakina, O.V.; Pervikov, A.V.; Rodkevich, N.G.; Quang, N.H.; Le Thi, L.A.; Timofeev, S.S.; Lozhkomoev, A.S. Antimicrobial Activity and Sorption Behavior of Al₂O₃/Ag Nanocomposites Produced with the Water Oxidation of Bimetallic Al/Ag Nanoparticles. *Nanomaterials* 2022, 12, 3888
184. Аверин И.А., Губич И.А. Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия. *Технические науки. Машиностроение и машиноведение*. № 2 (26), 2013 С. 91-100
185. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию/ Е. Е. Аверьянов. — М.: Машиностроение, 1988. — 224 с.
186. Бакина О.В. Физико-химические основы получения высокоэффективных антимикробных материалов на основе бикомпонентных наночастиц металлов и оксидов металлов. Дис. докт. тех. наук — Томск, 2021.
187. Тронов А.П., Толчев А.В., Горбунова А.Ю., Яруллина Н.Р. Слоистые двойные гидроксиды цинка и алюминия. Современные проблемы экологии. Доклады XXVI Всероссийской научно-практической конференции. Тула, 2021 С. 49-53.
188. Кожина Л.Ф. Металлы подгруппы цинка и их соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления подготовки «Педагогическое образование», профиль «Химия». Электронный ресурс. Саратов- 2018. - 49 с.
189. Координационные соединения: учебное пособие / С. Г. Пуховская, Н. А. Фомина; под ред. А. Г. Захарова; ФГБОУ ВПО Иван. гос. хим.—технол. ун.—т. Иваново, 2011. — 112 с.
190. Н.П. Иванов, Э.С. Колодезников, Е.К. Папынов. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами для извлечения U(VI) из водных сред. Сборник научных трудов XIX

Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». Томск, 2022. Т 2., С – 97.

191. Kah, P., Vimalraj, C., Martikainen, J. *et al.* Factors influencing Al-Cu weld properties by intermetallic compound formation. *Int J Mech Mater Eng* **10**, 10 (2015). <https://doi.org/10.1186/s40712-015-0037-8>

192. Томашов Н. Д., Теория коррозии и защиты металлов, М., 1959; Коррозия металлов, сб. ст., пер. с англ., кн. 1—2, Л. —М., 1952.

193. Кожина Л.Ф., Акмаева Т.А. Медь и ее соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование». – Саратов, [Электронный ресурс], 2017. –53 с.

194. Шафлик В.Ш. Современные системы горячего водоснабжения. - К.: ДП ИПЦ «Таісі справи», 2010.