Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК: 53.098, 537.636

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО СЕРЕБРЯНОГО ПОКРЫТИЯ НА НАНОПОРОШКЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

М.А. Киселева¹, С.Ю. Соковнин^{1,2}, М.Е. Балезин²

¹ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

²ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения
Российской академии наук»
620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106
vereshhagina1997@mail.ru, sokovnin@iep.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.345

Аннотация: Показана принципиальная возможность получения композитных частиц радиационно-химическим способом. Были получены частицы композитов в наноразмерном диапазоне (60–80 нм) из оксида алюминия, частично покрытого серебром, процент покрытия составил от 2–3% до 16–40%. Установлена достаточно высокая эффективность способа получения композитных НЧ, возможность управления процессом осаждения и видом серебряного покрытия путем изменения времени осаждения.

Ключевые слова: радиационная технология, наночастицы, оксид алюминия, покрытый серебром.

1. Введение

В последние годы к наночастицам (НЧ) серебра проявляется большой интерес благодаря их широкому спектру свойств: противогрибковые [1], противовирусные [2], антимикробные [3], антисептические способности [4], немало важным также является противоопухолевая активность [5].

Существует множество методов получения нанопорошков (НП) серебра. Физические методы используют механическое измельчение вещества или распыление [6], также порошки получают испарением на пикосекундном лазере [7] и облучением на наносекундном ускорителе электронов [8], или синтезируют с помощью светового излучения (инфракрасное, видимое, ультрафиолетовое и симулированный солнечный свет (ксеноновая лампа)) [4] и другими способами. К химическим методам относят восстановление частиц серебра из водных растворов его солей в присутствии различных стабилизаторов [9]. Интерес вызывают биологические методы с использованием яичного желтка или специфического гриба из традиционной китайской медицины [10].

Одним из перспективных применений НЧ серебра в медицине является их комбинация с различными веществами, позволяющими получить комплексное действие композита и экономию серебра, например, такими как антибиотики, при сочетании с которыми увеличивается антимикробная активность [3], что используется в больницах для

дезинфекции; при взаимодействии с другими частицами (Fe_3O_4 , CaP) повышаются антимикробные свойства композита, позволяющие избежать адгезии к импланту, достигается высокая биосовместимость, повышаются минерализационные способности, что применяется для создания зубных имплантов и регенерации костей [11, 12], при симбиозе с противоопухолевыми лекарственными препаратами результатом стало увеличение уровня апоптоза раковых клеток – для лечения рака [5], а также в сочетании с лигандами результатом является увеличение антибактериальных свойств, контролируемое высвобождение биологически активного серебра из НЧ серебра поверхностными лигандами, что использовалось в исследованиях как агент против *Escherichia coli* [2].

Целью работы была разработка основ радиационной технологии создания наноразмерного серебряного покрытия на оксидных НП, в частности, оксида алюминия, исследование свойств полученного композита для определения возможных областей применения.

2. Описание и результаты эксперимента

Для первых экспериментов по покрытию серебром был выбран НП оксида алюминия (амфотерный). За основу была принята радиационная технология получения нанопорошка серебра, при облучении наносекундным пучком электронов [13]. Предварительно был выполнен расчет соотношения компонентов: основы (оксида алюминия) и серебра, который показал, что для получения возможности сплошного покрытия основы диаметром ~ 50 нм соотношение оксида и серебра в ляписе ($AgNO_3$) по массе должно быть $\sim 1:2$.

На основе полученных данных был приготовлен раствор для облучения. Более мелкие частицы серебра получают при облучении растворов на основе многоатомных спиртов [14]. Поэтому в эксперименте использовался раствор на основе сорбита (шестиатомный спирт), 69 г сорбита растворили в 100 мл дистиллированной воды, далее в полученный раствор добавили 0,6 г оксида серебра и 0,7 г оксида алюминия.

Полученный раствор облучался в чашках Петри по 25 мл на наносекундном ускорителе электронов УРТ-0,5 (500 кВ, 200 А, 60 нс, потребляемая мощность 5 кВт) [13], причем толщина слоя жидкости не превышала 1 мм. Поглощенную дозу электронного пучка измеряли пленочным дозиметром СО ПД(Ф)Р-5/50. Она составляла на поверхности 37,4 кГр, для набора дозы подавалось 37 импульсов в однократном режиме работы ускорителя, при ускоряющем напряжении ~ 495 кВ.

После облучения, раствор был разделен на 2 части: в одной осаждение серебра на основу занимало 15 часов, в другом 4 суток. После

выдержки раствор сливали, а полученные порошки ($Ag50c + Al_2O_3$ – порошок при первом режиме осаждения и $Ag + Al_2O_3$ – порошок при втором режиме осаждения) промывали дистиллированной водой (три раза) и сушили.

Структурные свойства и состав порошков аттестовывались на электронном микроскопе LEO 982 с приставкой Oxford instruments X-Max. Результаты микроскопического и EDX-анализов (energy-dispersive X-ray spectroscopy – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) приведены на рис. 1 и в Таблице 1.

Таблица 1. Результаты EDX-анализа

Образец	Элемент	Тип линии	Вес, %	Атом, %
$Ag + Al_2O_3$	O	К серия	31,92 (0,17)*	53,64
	Al	К серия	39,00 (0,17)*	39,04
	Ag	L серия	29,23 (0,25)*	7,32
	Сумма:		100,00	100,00
$Ag50c + Al_2O_3$	O	К серия	42,50 (0,13)*	55,81
	Al	К серия	46,85 (0,14)*	41,25
	Ag	L серия	10,64 (0,17)*	2,95
	Сумма:		100,00	100,00

* – погрешность измерений.

Из данных рис. 1 рассчитан средний размер частиц серебра, усредненный по нескольким десяткам измерений. Размер частиц порошка $Ag + Al_2O_3$ более крупный (80 нм), чем у $Ag50c + Al_2O_3$ (50 нм). Кроме того, видно, что частицы серебра частично покрыли частицы оксида алюминия, что подтверждается и результатами EDX-анализа (см. данные Таблицы 1).

Рис. 1. ТЕМ-фотографии (transmission electron microscopy – трансмиссионная электронная микроскопия) нанопорошков: а – $Ag + Al_2O_3$, б – $Ag50c + Al_2O_3$.

Степень покрытия основы была рассчитана исходя из структурных данных полученных композитов и результатов EDX-анализа. Результаты расчета сведены в Таблицу 2.

Из рис. 1 видно, что на некоторых участках оксида алюминия серебро распределилось плотно и покрывает почти всю поверхность НЧ, на других участках покрытие произошло частично. При этом увеличение времени выдержки увеличивает степень осаждения серебра на основе (см. Таблицу 2). В обоих случаях серебро образует агломераты на поверхности оксида алюминия. Агломераты серебра в свою очередь находятся в двух состояниях: распределены уплощенно, при большем времени осаждения, когда распространены фрагментами, или уплотнены при полном обволакивании поверхности оксида алюминия.

Таблица 2. Результаты расчета степени покрытия

Величина	$Ag + Al_2O_3$	$Ag50c + Al_2O_3$
Отношение массовых долей Al_2O_3 / Ag из EDX-анализа	8,4	2,4
Диаметр частиц Al_2O_3 , нм	600-900	
Толщина слоя Ag , нм	100-200	350-550
Доля серебряного покрытия, %	16-40	2-3

3. Заключение

Таким образом, показана принципиальная возможность получения композитных частиц радиационно-химическим способом. Были получены частицы композитов в наноразмерном диапазоне (60–80 нм) из оксида алюминия, частично покрытого серебром, процент покрытия составил 2–3% для частиц $Ag50c + Al_2O_3$ и 16–40% для частиц $Ag + Al_2O_3$.

Установлена достаточно высокая эффективность способа получения композитных НЧ, а также возможность управления процессом осаждения и видом серебряного покрытия, обволакивающего оксид алюминия, путем изменения времени осаждения.

В дальнейшем планируется продолжить исследование технологии получения и свойств полученного композитного нанопорошка, в том числе его биологической активности.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2015-0026.

Библиографический список:

1. **Rónavári, A.** Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimycotics against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes / A. Rónavári, N. Igaz, M. Gopisetty, et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P. 695-703.

2. **Long, Y.** Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli* / Y. Long, L. Hu, X. Yan, X. Zhao, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 3193-3206.
3. **Salomoni, R.** Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa* / R. Salomoni, P. Léo, A. Montemor, et al. // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – V. 10. – P. 115-121.
4. **Toh, H.** A light-assisted in situ embedment of silver nanoparticles to prepare functionalized fabrics / H. Toh, R. Faure, L. Amin, C. Hay, et al. // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – V. 10. – P. 147-162.
5. **Yuan, Y.** Silver nanoparticles enhance the apoptotic potential of gemcitabine in human ovarian cancer cells: combination therapy for effective cancer treatment / Y. Yuan, Q. Peng, S. Gurunathan // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 6487-6502.
6. **Oates, T.** Evolution of plasmon resonances during plasma deposition of silver nanoparticles / T. Oates, A. Mucklich // *Nanotechnology*. – 2005. – V.16. – I. 11. – P. 2606-2611.
7. **Korshed, P.** Antibacterial mechanisms of a novel type picosecond laser-generated silver-titanium nanoparticles and their toxicity to human cells / P. Korshed, L. Li, Z. Liu, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 13. – P. 89-101.
8. **Соковнин, С.Ю.** Наносекундные ускорители электронов для радиационных технологий. Монография / С.Ю. Соковнин. – Екатеринбург: Уральский ГАУ, 2017. – 348 с.
9. **Вагера, А.В.** Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных желатином / А.В. Вагера, А.Д. Зимон // *Известия Томского политехнического университета. Технические науки*. – 2006. – Т. 309. – № 5. – С. 60-63.
10. **Wen, L.** Symbiosis theory-directed green synthesis of silver nanoparticles and their application in infected wound healing / L. Wen, P. Zeng, L. Zhang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2016. – V. 11. – P. 2757-2767.
11. **Yang, Y.** Safety and efficacy of PLGA(Ag-Fe₃O₄)-coated dental implants in inhibiting bacteria adherence and osteogenic inducement under a magnetic field / Y. Yang, S. Ren, X. Zhang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 3751-3762.
12. **Jin, S.** Electrospun silver ion-loaded calcium phosphate/chitosan antibacterial composite fibrous membranes for guided bone regeneration / S. Jin, J. Li, J. Wang, J. Jiang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 4591-4605.
13. **Kotov, Yu.A.** YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator / Yu.A. Kotov, S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2000. – V. 43. – I. 1. – P. 102-105.
14. **Соковнин, С.Ю.** Using nanosecond electron beam for silver nanopowder producing / С.Ю. Соковнин, М.Е. Балезин // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2016. – Т. 59. – № 9-2. – С. 111-114.

References:

1. **Rónavári, A.** Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimycotics against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes / A. Rónavári, N. Igaz, M. Gopisetty, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 695-703.
2. **Long, Y.** Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli* / Y. Long, L. Hu, X. Yan, X. Zhao, et al. // *International*

Journal of Nanomedicine. – 2017. – V. 12. – P. 3193-3206.

3. **Salomoni, R.** Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa* / R. Salomoni, P. Léo, A. Montemor, et al. // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – V. 10. – P. 115-121.

4. **Toh, H.** A light-assisted in situ embedment of silver nanoparticles to prepare functionalized fabrics / H. Toh, R. Faure, L. Amin, C. Hay, et al. // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – V. 10. – P. 147-162.

5. **Yuan, Y.** Silver nanoparticles enhance the apoptotic potential of gemcitabine in human ovarian cancer cells: combination therapy for effective cancer treatment / Y. Yuan, Q. Peng, S. Gurunathan // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 6487-6502.

6. **Oates, T.** Evolution of plasmon resonances during plasma deposition of silver nanoparticles / T. Oates, A. Mucklich // *Nanotechnology*. – 2005. – V. 16. – I. 11. – P. 2606-2611.

7. **Korshed, P.** Antibacterial mechanisms of a novel type picosecond laser-generated silver-titanium nanoparticles and their toxicity to human cells / P. Korshed, L. Li, Z. Liu, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 13. – P. 89-101.

8. **Sokovnin, S.Yu.** Nanosekundnye uskoriteli elektronov dlya radiacionnyh tekhnologij. Monografiya / S.Yu. Sokovnin. – Ekaterinburg: Ural'skij GAU, 2017. – 348 p.

9. **Vagera, A.V.** Sintez i fiziko-himicheskie svoystva nanochastich serebra, stabilizirovannyh zhelatinom / A.V. Vagera, A.D. Zimon // *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Tekhnicheskie nauki*. – 2006. – V. 309. – no. 5. – P. 60-63.

10. **Wen, L.** Symbiosis theory-directed green synthesis of silver nanoparticles and their application in infected wound healing / L. Wen, P. Zeng, L. Zhang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2016. – V. 11. – P. 2757-2767.

11. **Yang, Y.** Safety and efficacy of PLGA(Ag-Fe₃O₄)-coated dental implants in inhibiting bacteria adherence and osteogenic inducement under a magnetic field / Y. Yang, S. Ren, X. Zhang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 3751-3762.

12. **Jin, S.** Electrospun silver ion-loaded calcium phosphate/chitosan antibacterial composite fibrous membranes for guided bone regeneration / S. Jin, J. Li, J. Wang, J. Jiang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 4591-4605.

13. **Kotov, Yu.A.** YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator / Yu.A. Kotov, S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2000. – V. 43. – I. 1. – P. 102-105.

14. **Sokovnin, S.Yu.** Using nanosecond electron beam for silver nanopowder producing / S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin // *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika*. – 2016. – V. 59. – no. 9-2. – P. 111-114.

PRODUCING NANODIMENSIONAL SILVER COVERING ON ALUMINUM OXIDE NANOPOWDER

M.A. Kiseleva¹, S.Yu. Sokovnin^{1,2}, M.E. Balezin²

¹*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin*

²*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.345

Abstract: The principal possibility of the composite particles production by the radiation-chemical method was shown. The composite particles were obtained in the nanoscale range (60–80 nm) from aluminum oxide partially coated with silver. The coating percentage was

from 2–3% to 16–40%. The high efficiency of the production method was demonstrated. The ability to control the deposition process and the type of silver coating by changing the deposition time had also been established.

Keywords: radiation technology, nanoparticles, silver-coated alumina.

Киселева Мария Анатольевна – студентка кафедры экспериментальной физики ФГАОУ ВО «Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Соковнин Сергей Юрьевич – д.т.н., профессор ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ведущий научный сотрудник, руководитель группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук»

Балезин Михаил Евгеньевич – научный сотрудник группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук»

Marya A. Kiseleva – student of the Experimental Physics Department, Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin

Sergey Yu. Sokovnin – Dr. Sc., Professor, Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Leading Researcher, Head of the Group of Electrophysical Technologies, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS

Michael E. Balezin – Researcher of the Group of Electrophysical Technologies, Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS