

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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной  
университет, 2019

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПОРОШКОВ $Al_2O_3 + Ag$**

М.А. Киселева<sup>1</sup>, С.Ю. Соковнин<sup>1,2</sup>, М.Е. Балезин<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделения  
Российской академии наук»

620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106  
vereshhagina1997@mail.ru, sokovnin@ier.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.161

**Аннотация.** Наночастицы из оксида алюминия, частично покрытого серебром, были получены радиационно-химическим методом в размере 50 и 80 нм, причем площадь покрытия составляла 2-3% и 16-40% соответственно. Изучена стабильность суспензии перед облучением с использованием разных стабилизаторов. Определена причина изменения окраски суспензий после обработки ультразвуком. Антибактериальная активность композиционного нанопорошка исследована на винных дрожжах.

*Ключевые слова:* нанопорошок, наночастицы, наносекундный электронный пучок, оксид алюминия, покрытый серебром, антибактериальные свойства.

### **1. Введение**

Антимикробные [1], противоопухолевые [2], противовирусные [3], противогрибковые [4], а также фотокаталитические [5] и другие свойства серебра обуславливают широкий интерес ученых к данному металлу.

Особый интерес представляет взаимодействие серебра с другими веществами: начиная с наночастиц и заканчивая антибиотиками и противоопухолевыми лекарственными препаратами. Благодаря такому сочетанию, достигается синергетический эффект, который позволяет улучшить результативность раковой терапии, за счет увеличения уровня апоптоза раковых клеток [2]; помогает избежать адгезии к импланту, а также способствует увеличению биосовместимости и улучшению минерализационных свойств, что используется в зубной трансплантологии и для регенерации костной ткани [6, 7].

Целью работы были получение и изучение свойств оксида алюминия, покрытого серебром, а также оценка перспектив использования данной системы в медико-фармацевтической сфере.

### **2. Материалы и методы**

Для первых экспериментов по покрытию серебром был выбран нанопорошок (НП) оксида алюминия. За основу была принята радиационно-химическая технология получения нанопорошка серебра, при облучении наносекундным пучком электронов (НЭП) [8]. При использовании растворов на основе многоатомных спиртов получают

более мелкие частицы серебра [9]. Исходя из этого, в эксперименте использовалась суспензия на основе сорбита (шестиатомный спирт): 69 г сорбита растворили в 100 мл дистиллированной воды, далее в полученный раствор добавили 0,6 г нитрата серебра (ООО «ОРМЕТ», ч.д.а.) и 0,7 г оксида алюминия (ООО «НаноКорунд»). Полученная суспензия облучалась в чашках Петри партиями по 25 мл (толщина слоя суспензии не более 1 мм) на наносекундном ускорителе электронов УРТ-0,5 (500 кВ, 200 А, 60 нс) [8], поглощенная доза составляла 37,4 кГр.

Структурные свойства и состав порошков аттестовывались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 982 с приставкой Oxfordinstruments X-Max. Оценка стабильности суспензий проводилась спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Экрос ПЭ-5400УФ. В качестве стабилизаторов были использованы полиэтиленгликоль (ПЭГ) и цитрат натрия в соотношении 1:1 с серебром, содержащимся в нитрате серебра. Предварительно каждая суспензия была подвержена обработке ультразвуком (УЗ) на ультразвуковой ванне ПСБ-Галс в течение 40 минут, а оценка седиментационной устойчивости проводилась сразу после воздействия УЗ, через 60 минут и через 24 часа.

Для определения химического состава суспензию центрифугировали на центрифуге High-speedcentrifugeCN-10001 в течение 15 минут при 2000 об/мин и отбирали аликвоту 2 мл каждого раствора. Ко всем растворам добавляли 1 мл насыщенного раствора железоаммонийных квасцов в качестве индикатора и титровали приготовленным раствором роданида калия ( $KSCN$ , молярная концентрация 4,3 ммоль) до появления неизменяющейся красноватой окраски.

Для исследования антибактериальных свойств композитного НП в качестве клеточных культур использовали винные дрожжи (Bulldog Wine Yeast & Nutr). Суспензию клеток распределяли в 5 чашек, одна из которых была контрольной группой, в остальные добавляли по 1 мг и 2 мг НП исходного оксида алюминия, серебра, полученного методом [8] и двух видов полученного композита. Таким образом, количество НЧ на дне каждой чашки составляло 100 мкг/см<sup>2</sup> для первой серии экспериментов и 200 мкг/см<sup>2</sup> для второй серии. Оценка антибактериальной способности проводилась путем подсчета с помощью камеры Горяева и световой микроскопии живых (неокрашенных) и погибших (окрашенных) винных дрожжей через 24, 48 и 72 часа после добавления НП.

### 3. Результаты

После облучения НЭП суспензия была разделена на 2 части, при этом в одной время осаждения НЧ серебра на основу занимало 15 часов, в другой 4 суток. После выдержки раствор сливали, а полученные порошки

( $Ag1+Al_2O_3$  – порошок при первом режиме осаждения и  $Ag2+Al_2O_3$  – при втором) промывали дистиллированной водой (три раза) и сушили.

Результаты микроскопического и EDX-анализов (energy-dispersive X-ray spectroscopy – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) приведены на рис. 1 и в Таблице 1.

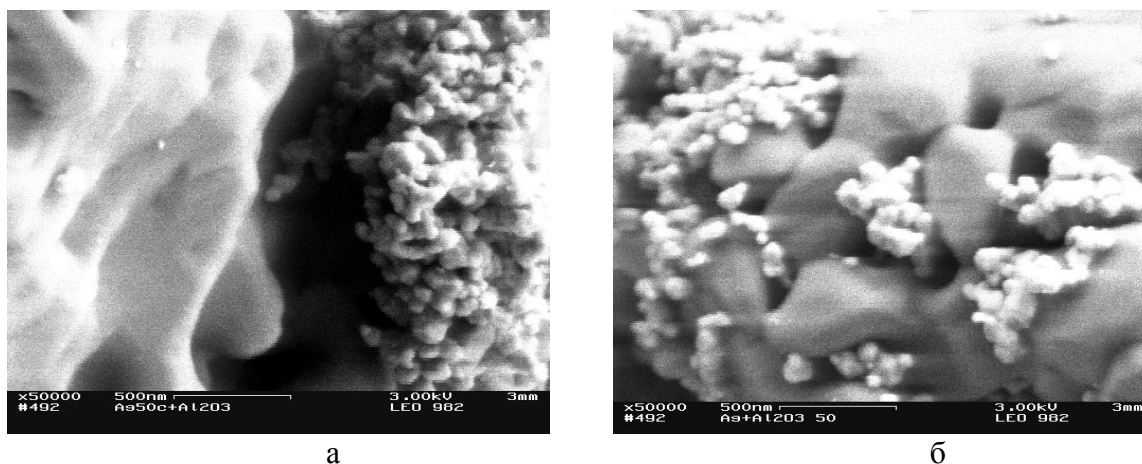


Рис. 1. РЭМ фотографии нанопорошков: а –  $Ag1+Al_2O_3$ , б –  $Ag2+Al_2O_3$ .

Таблица 1. Результаты EDX анализа

Образец	Элемент	Тип линии	Вес, %	Атом, %
$Ag1+Al_2O_3$	O	K серия	42,50 (0,13)*	55,81
	Al	K серия	46,85 (0,14)*	41,25
	Ag	K серия	10,64 (0,17)*	2,95
	Сумма:		100,00	100,00
$Ag2+Al_2O_3$	O	K серия	31,92 (0,17)*	53,64
	Al	K серия	39,00 (0,17)*	39,04
	Ag	L серия	29,23 (0,25)*	7,32
	Сумма:		100,00	100,00

\* – в скобках указана погрешность измерений.

Из рис. 1 видно, что средний размер частиц для порошка  $Ag2+Al_2O_3$  составил 80 нм, для  $Ag1+Al_2O_3$  – 50 нм. Также видно, что на некоторых участках серебро покрывает почти всю поверхность НЧ оксида алюминия (для  $Ag2+Al_2O_3$  доля серебряного покрытия составила от 16 до 40%), на других участках покрытие произошло частично (для  $Ag1+Al_2O_3$  – 2–3%).

Стабильность суспензии характеризуется седиментационной устойчивостью (способность сохранять равномерное распределение частиц в объеме), которая прямо пропорционально связана с оптической плотностью. Анализ зависимости относительной оптической плотности от времени (см. рис. 2) показал, что за сутки оседание порошка составило 76%, 86% и почти 100% для контрольной пробы, суспензии с ПЭГ и с цитратом натрия соответственно.

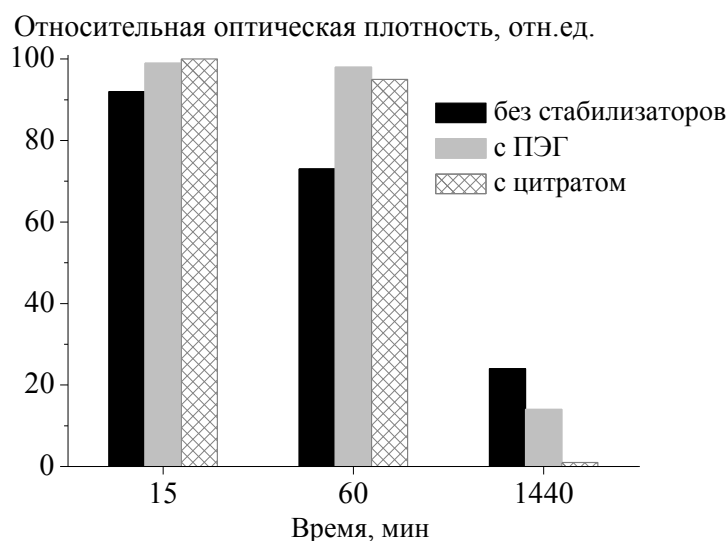
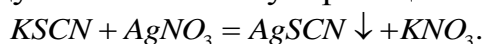


Рис. 2. Оседание нанопорошков в суспензии после обработки УЗ.

Таким образом, данная суспензия обладает низкой седиментационной устойчивостью (стабильностью) во всех образцах. Следовательно, необходимо продолжить поиск стабилизатора для достижения высокой стабильности суспензии, чтобы получить возможность более равномерного покрытия.

При обработке УЗ каждая суспензия изменила цвет: контрольная проба и суспензия с добавлением ПЭГ стали серо-коричневыми, а суспензия с цитратом натрия – горчичного цвета. Для определения ионов серебра  $Ag^+$  был использован метод роданометрии [10], в котором использовали следующую аналитическую реакцию:



После титрования каждый раствор приобретал красноватый оттенок.

Анализируя полученные данные, установили, что при добавлении цитрат натрия, больше половины  $Ag^+$  при озвучивании выпало в осадок в виде металлического серебра. Однако в контрольной суспензии и суспензии с ПЭГ образовалось менее 6% и 10% металлизированного серебра соответственно (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Химический состав

Суспензия	Объем титранта, мл	Концентрация ионов серебра, моль/л	Доля не металлизированного серебра, %
Контроль без УЗ	14,0	29,9	100,0
Контроль с УЗ	13,2	28,2	94,3
Цитрат натрия и УЗ	5,8	12,4	41,4
ПЭГ и УЗ	12,8	27,4	91,5

Таким образом, из-за воздействия УЗ суспензии меняют окраску, а приобретение разного цвета объясняется разным размером металлических частиц, образовавшихся в процессе реакции.

Оценка биологической активности полученных композитов при концентрации  $100 \text{ мкг/см}^2$  показала высокую антибактериальную способность, которая превышает свойства оксида алюминия и серебра при отдельном воздействии на дрожжи, причем крупный композит ( $\text{Ag}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) обладает большей биологической активностью в сравнении с мелким ( $\text{Ag}_1 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Установлено, что крупный НП в течение всего времени поддерживает одинаковый антибактериальный эффект, а эффективность мелкого композита уменьшается с течением времени, что можно объяснить большим содержанием серебра в крупном композите, в отличие от мелкого (см. рис. 3 и 4).

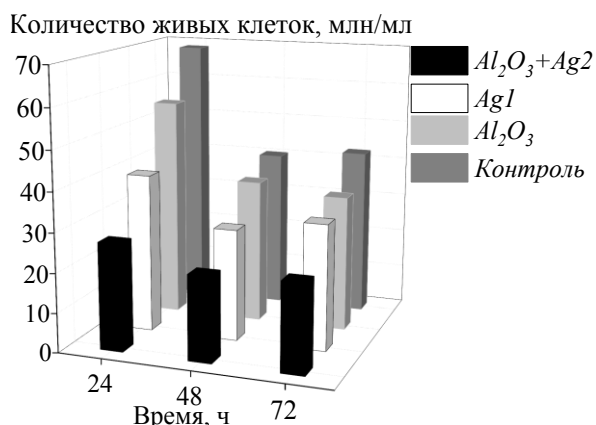


Рис. 3. Сравнение антибактериальных свойств композита  $\text{Ag}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ag}_1$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



Рис. 4. Антибактериальные свойства композита  $\text{Ag}_1 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

При концентрации  $200 \text{ мкг/см}^2$  НЧ крупного композита также проявили высокую биологическую эффективность к дрожжам, как и при концентрации  $100 \text{ мкг/см}^2$ .

Сравнивая биологическую эффективность НП при разных концентрациях (см. рис. 5) установили, что антибактериальный эффект при концентрациях  $100 \text{ мкг/см}^2$  и  $200 \text{ мкг/см}^2$  сложным образом зависит от концентрации используемого композита: при концентрации  $100 \text{ мкг/см}^2$  биологическая эффективность снижалась с увеличением времени воздействия, а при концентрации  $200 \text{ мкг/см}^2$  наоборот – происходило увеличение антибактериального эффекта при увеличении длительности воздействия каждого НП. Погрешность использованного метода составляет 3 %.

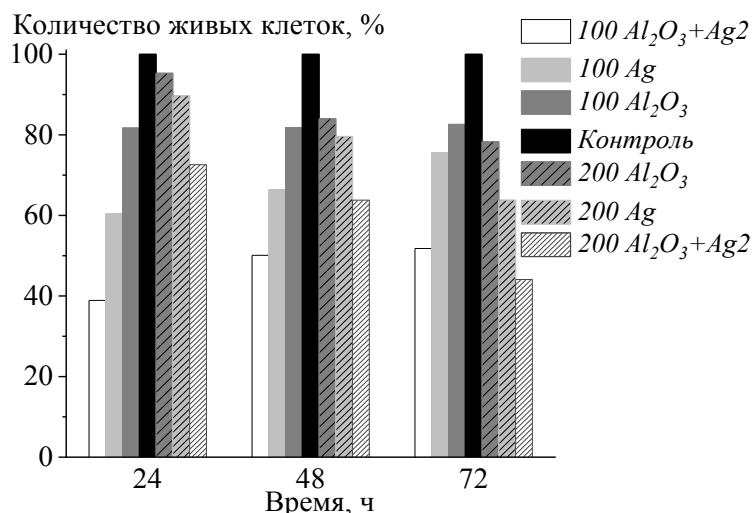


Рис. 5. Сравнение антибактериальной активности композиционных НП при разных концентрациях.

#### 4. Заключение

Установлена достаточно высокая эффективность способа получения композиционных НП, а также возможность управления процессом осаждения и типом серебряного покрытия на НП оксида алюминия путем изменения времени осаждения. При исследовании стабилизационных свойств НП перед облучением установили неактуальность использования таких стабилизаторов как цитрат натрия и ПЭГ, что предполагает дальнейший поиск стабилизирующего вещества.

Также выявлена высокая антибактериальная способность НП, исследованная на дрожжах. Дальнейшие исследования биологической активности и оценка цитотоксичности позволят определить область применения композитных НП.

Получение данным методом композитов на основе других оксидов позволит подобрать подходящие материалы для нескольких областей применения, таких как зубная трансплантология, доставка лекарств [11] и обеззараживание воды.

#### Библиографический список

1. **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.
2. **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.
3. **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.



4. **Rónavári, A.** Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimicrobials against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes / A. Rónavári, N. Igaz, M. Gopisetty, et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P. 695-703.
5. **Кофман, В.Я.** Новые окислительные технологии очистки воды и сточных вод (часть 1) / В.Я. Кофман // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – Вып. 10. – С. 68-78.
6. **Yang, Y.** Safety and efficacy of PLGA( $Ag - Fe_3O_4$ )-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.
7. **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, Y. Zuo, Y. Li, F. Yang // International Journal of Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P. 4591-4605.
8. **Балезин, М.Е.** Использование наносекундного электронного пучка для получения нанопорошков серебра / М.Е. Балезин, В.В. Базарный, Е.А. Карбовнича, С.Ю. Соковнин // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 11-12. – С. 84-88.
9. **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.
10. **Коростелев, П.П.** Реактивы и растворы в металлургическом анализе / П.П. Коростелев. – Москва: Металлургия, 1977. – 400 с.
11. **Злыгостева, О.А.** Применение нанопорошка  $SiO_2 - MnO_2$  для направленной доставки лекарств / О.А. Злыгостева, С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 262-269.

#### References:

1. **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.
2. **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.
3. **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.
4. **Rónavári, A.** Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimicrobials against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes / A. Rónavári, N. Igaz, M. Gopisetty, et al. // International Journal of Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P. 695-703.
5. **Kofman, V. Ya.** New oxidative technologies for water and wastewater treatment (part 1) / V. Ya. Kofman // Vodosnabzhenie i sanitarnaya tekhnika. – 2013. – I. 10. – P. 68-78. (In Russian).
6. **Yang, Y.** Safety and efficacy of PLGA( $Ag - Fe_3O_4$ )-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.
7. **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, Y. Zuo,

- Y. Li, F. Yang // International Journal of Nanomedicine. – 2018. – V. 13. – P. 4591–4605.
8. **Balezin, M.E.** Application of nanosecond electron beam for production of silver nanopowders / M.E. Balezin, S.Y. Sokovnin, V.V. Bazarnyi, E.A. Karbovnichaya Nanotechnologies in Russia. – 2011. – V. 6. – I. 11-12. – P. 757-762.
9. **Sokovnin, S.Yu.** Using nanosecond electron beam for silver nanopowder producing / S.Yu. Sokovnin, M.E. Balezin // Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Fizika. – 2016. – T. 59. – № 9-2. – P. 111-114.
10. **Korostelev, P.P.** Reagents and solutions in metallurgical analysis / P.P. Korostelev. – Moskva: Metallurgiya, 1977. – 400 p. (In Russian).
11. **Zlygosteva, O.A.** The use of  $SiO_2 - MnO_2$  nanopowders for targeted drug delivery / O.A. Zlygosteva, S.Yu. Sokovnin, V.G. Il'ves // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 262-269. (In Russian).

*Original paper*

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF  $Al_2O_3 + Ag$  COMPOSITE NANOPOWDERS**

M.A. Kiseleva<sup>1</sup>, S.Yu. Sokovnin<sup>1,2</sup>, M.E. Balezin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.161

**Abstract:** Nanoparticles of aluminum oxide partially coated with silver were obtained by the radiation-chemical method in size 50 and 80 nm, and the coating area was 2–3% and 16–40%, respectively. The stability of the suspension before irradiation using different stabilizers was studied. The reason for the color change of suspensions after sonication is determined. The antibacterial activity of the composite nanopowder was investigated on wine yeast.

**Keywords:** *nanopowders, nanoparticles, nanosecond electron beam, silver-coated alumina, antibacterial properties.*

*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 отделение Российской академии наук»*

*Балезин Михаил Евгеньевич – научный сотрудник группы электрофизических технологий ФГБУН «Институт электрофизики Уральского отделение 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*

Поступила в редакцию/received: 16.08.2019; после рецензирования/ revised: 03.10.2019; принята/accepted 07.11.2019.