

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВОЙ СИНТЕЗ ФОТОАКТИВНЫХ БАКТЕРИЦИДНЫХ
НАНОПОРОШКОВ ZnO–Ag И ZnO–SnO₂–Ag И ИССЛЕДОВАНИЕ
ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

© 2022 г. К. Ю. Сенчик¹, А. В. Караваева², А. С. Саратовский^{3, 4, *}, В. Э. Агбемех⁴,
Г. В. Точильников¹, Ю. Г. Змитриченко¹, С. К. Евстропьев^{4, 5, 6}, К. В. Дукельский^{5, 6, 7}

¹ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Петрова» Минздрава России,
пос. Песочный, Ленинградская ул., 68, Санкт-Петербург, 197758 Россия

²Санкт-Петербургский государственный Химико-фармацевтический университет,
ул. Профессора Попова, 14, Санкт-Петербург, 197022 Россия

³ИХС РАН им. И.В. Гребенищикова, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
Московский просп., 24–26/49, Санкт-Петербург, 190013 Россия

⁵Университет ИТМО, Кронверкский просп., д. 49, Санкт-Петербург, 197101 Россия

⁶НПО ГОИ им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

⁷Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций
им. проф. А.А. Бонч-Бруевича, просп. Большевиков, 22, корп. 1, Санкт-Петербург, 193232 Россия

*e-mail: saratovskija@inbox.ru

Поступила в редакцию 30.07.2021 г.

После доработки 04.10.2021 г.

Принята к публикации 08.10.2021 г.

В работе описан низкотемпературный полимерно-солевой синтез нанопорошков ZnO–Ag и приведены результаты исследования их структуры, морфологии и свойств. Для изучения структуры и морфологии материалов были использованы методы рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что полученные нанопорошки состоят из наночастиц, имеющих размер около 30 нм. Эксперименты показали, что полученные нанопорошки обладают антибактериальной активностью как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий.

Ключевые слова: наночастица, оксид цинка, бактерия, кислород

DOI: 10.31857/S0132665122010139

ВВЕДЕНИЕ

Исследования и разработка фотокаталитических и бактерицидных оксидных материалов являются очень актуальными для экологических и медицинских приложений.

Материалы на основе ZnO являются одними из наиболее эффективных оксидных фотокатализаторов и твердых бактерицидных материалов [1–6]. Модификация наночастиц оксида цинка соединениями серебра усиливает фотокаталитические свойства материалов. Разработке таких материалов посвящено в последнее время значительное число работ.

Структура и свойства материалов на основе ZnO существенно зависят от способа их получения. Для получения этих материалов широко используются различных жидкостные методы, такие как осаждение из растворов и золь-гель синтез.

Полимерно-солевой метод, основанный на применении растворов, содержащих термически разлагаемые соли металлов и растворимых полимеров, является простым и эффективным методом получения наноматериалов различного химического состава [1–3, 7].

Цель настоящей работы – изучение особенностей полимерно-солевого синтеза наноматериалов систем ZnO–Ag и ZnO–SnO₂–Ag и изучение их структуры, бактерицидных свойств и способности к фотогенерации кислорода в водных средах.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных материалов в работе использовали водные растворы нитратов цинка и серебра, а также водный раствор высокомолекулярного поливинилпирролидона (ПВП) ($M_w = 1\,300\,000$; Sigma Aldrich). Известно [1, 3, 5], что добавки ПВП обеспечивают формирование небольших и однородных по размеру оксидных наночастиц при последующей сушке и термообработке материалов. В настоящей работе содержание ПВП в исходных жидких смесях составляло 2,4 мас. %.

Растворы подвергали сушке при температуре 70°C. Полученные однородные органико-неорганические композиты были подвергнуты термообработке при температуре 550°C в течение 2 ч. Такой режим термообработки обеспечивает полное разложение нитратов металлов и поливинилпирролидона и удаление газообразных продуктов [3]. Химический состав синтезированных порошков приведен в табл. 1.

Для изучения структуры полученных порошков использовали рентгенофазовый анализ. Измерения рентгенограмм выполняли на приборе Rigaku Ultima IV. Оценка размеров кристаллов проводили при использовании уравнения Дебая–Шеррера [8].

Морфология синтезированных материалов была изучена с помощью электронного микроскопа MIRA3 TESCAN.

Для изучения процесса фотогенерации кислорода водой и водной суспензией синтезированного порошка была использована экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Жидкость, циркулирующая с заданной скоростью по замкнутому контуру, протекая сквозь трубку из кварцевого стекла, подвергалась УФ облучению. Содержание кислорода в жидкости и ее температуру измеряли с помощью кислородного датчика и полученные данные выводили на экран регистрирующего прибора. Погрешность этих измерений не превышала 5%.

Изучение антибактериальной активности полученных порошков против грамположительных и грамотрицательных бактерий осуществляли методом диффузии в агар, подробно описанным в [4, 5]. Оценка антибактериальной активности материалов осуществляли по толщине зоны, сформированной вокруг испытуемых образцов и свободных от бактерий. В качестве грамположительных бактерий в работе использовали *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, а в качестве грамотрицательных бактерий – *Escherichia coli* ATCC 25922. Исследования бактерицидных свойств проводили в условиях естественного освещения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных порошков с небольшим содержанием серебра показал, что их основной кристаллической фазой являются гексагональные кристаллы ZnO (рис. 2), размер которых не превышает 30 нм. Соотношение между интенсивностями пиков на рентгенограммах порошков близко к стандартному соотношению (JCPDS No. 36–1451), что свидетельствует об отсутствии в них текстуры. Аналогичные результаты были получены ранее для нанокompозитов ZnO–SnO₂ [6].

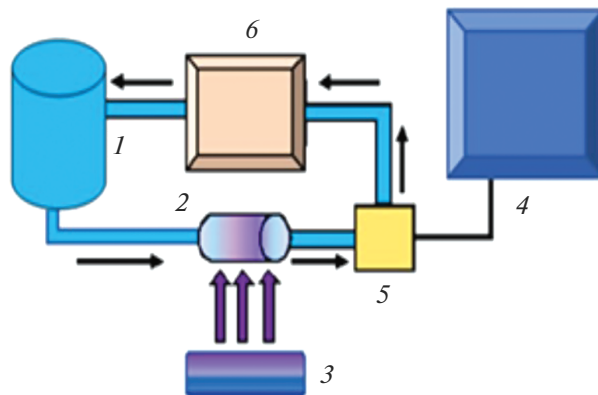


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – емкость с раствором; 2 – трубка из кварцевого стекла; 3 – ртутная лампа; 4 – регистрирующий прибор МАРК-409; 5 – датчик кислорода ДК-409; 6 – насос.

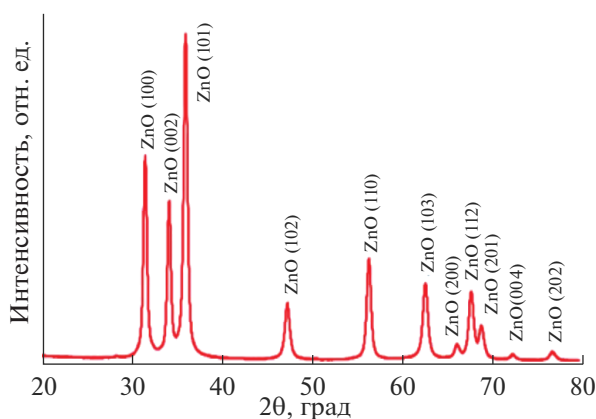


Рис. 2. Рентгенограмма порошка 4 (см. табл. 1).

На рис. 3 приведен электронно-микроскопический снимок порошка 4 (табл. 1). Видно, что порошок состоит из отдельных, однородных по размеру (~30–40 нм) частиц. Такая морфология материала обеспечивает высокую эффективность контакта каждой частицы с окружающей средой, что способствует фотокаталитическим процессам и обеспечивает высокую антибактериальную активность материала.

Фотохимическое разложение воды и получение в качестве продуктов водорода и кислорода является хорошо известным процессом, однако его эффективность низкая [9, 10]. Проведенные нами исследования показали, что небольшие добавки в воду нанопорошков ZnO и ZnO–MgO, модифицированные соединениями серебра, позволяют значительно увеличить эффективность фотолиза воды. В табл. 2 представлены дан-

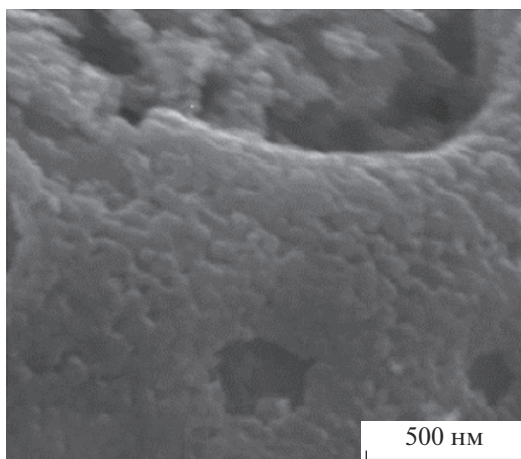


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок порошка 4.

ные по содержанию кислорода в дистиллированной воде и водной суспензии на основе порошка 5 в условиях естественного освещения и под действием УФ излучения.

На рис. 4 приведена фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, и образцы порошков 1 и 2. На фотографии хорошо видны темные зоны вокруг каждого образца, свободные от бактерий.

Таблица 1. Химический состав порошков

Образец	Химический состав порошков, мол. %		
	ZnO	SnO ₂	Ag*
1	99.5	—	0.5
2	99	—	1.0
3	98.5	—	1.5
4	98	—	2
5	62.0	7.6	30.4

* Содержание серебра учтено в форме металлических частиц.

Таблица 2. Сравнение содержания кислорода в дистиллированной воде и образце суспензии на основе порошка при УФ облучении и без него

Продолжительность обработки, мин	Дистиллированная вода	Дистиллированная вода с УФ облучением	Суспензия порошка 5	Суспензия порошка 5 с УФ облучением
1	8.42	8.51	8.66	8.71
2	8.43	8.51	8.69	8.74
5	8.49	8.53	8.71	8.76
10	8.51	8.59	8.73	8.85
20	8.55	8.62	8.84	9.06

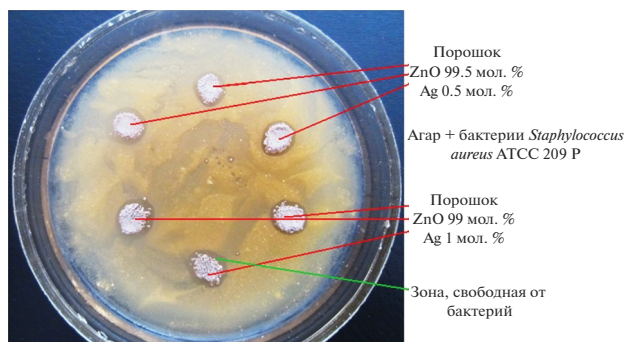


Рис. 4. Фотография чашки Петри, заполненной агаром с бактериями *Staphylococcus aureus* ATCC 209P, и образцы порошков 1 и 2.

Эксперименты показали, что с увеличением содержания серебра в порошках их антибактериальная активность, как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий, возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанопорошки ZnO–Ag и ZnO–SnO₂–Ag, синтезированные жидкостным полимерно-солевым методом, состоят из отдельных, однородных по размеру наночастиц, обладающих высокой антибактериальной активностью как против грам-положительных, так и грам-отрицательных бактерий. Исследования показали, что водные суспензии полученных наночастиц интенсивно выделяют кислород под действием УФ излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evstropiev S.K., Nikonorov N.V., Kiselev V.M., Saratovskii A.S., Kolobkova E.V.* Transparent photoactive ZnO–MgO–Ag₂O films on glasses // *Opt. Spectrosc.* 2019. V. 127. № 2. P. 314–321.
2. *Istomina O.V., Evstropiev S.K., Kolobkova E.V., Trofimov A.O.* Photolysis of diazo dye in solutions and films containing zinc and silver oxides // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 124. № 6. P. 774–778.
3. *Evstropiev S.K., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Volkova N.A., Boltenev I.A.* Photoactive ZnO nanosuspension for intensification organics contaminations decomposition // *Chem. Engineering and Processing: Process Intensification.* 2018. V. 134. P. 45–50.
4. *Huang Z., Zheng X., Yan D., Yin G., Liao X., Kang Y., Yao Y., Huang D., Hao B.* Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4140–4144.
5. *Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Dukelskii K.V., Kiselev V.M., Evstropiyev K.S., Nikonorov N.V., Kolobkova E.V.* Transparent bactericidal coatings based on zinc and cerium oxides // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 14504–14510.
6. *Evstropiev S.K., Karavaeva A.V., Vasilyev V.N., Nikonorov N.V., Aseev V.A., Dukelskii K.V., Lesnykh L.L.* Bactericidal properties of ZnO–SnO₂ nanocomposites prepared by polymer-salt method // *J. Materials Science and Engineering B.* 2021. V. 264. P. 114877.
7. *Kan C., Cai W., Li C., Zhang L.* Optical studies of polyvinylpyrrolidone reduction effect on free and complex metal ions // *J. Mater. Res.* 2005. V. 20. № 4. P. 320–324.
8. *Klug P., Alexander L.E.* X-ray Diffraction Procedure. Wiley, N.Y., 1954.
9. *Chu S., Li W., Yan Y., Hamann T., Shih I., Wang D., Mi Z.* Roadmap on solar water splitting: current status and future prospects // *Nano Futures.* 2017. V. 1. P. 022001.
10. *Jia J.Y., Seitz L.C., Benck J.D., Huo Y.J., Chen Y.S., Ng J.W.D., Bilir T., Harris J.S., Jaramillo T.F.* Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30% // *Nature Commun.* 2016. V. 7. P. 13277.