

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.92:546.59

СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ Cu/Ag ТИПА  
ЯДРО–ОБОЛОЧКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2022 г. С. Ш. Рашидова<sup>а</sup>, Н. Р. Вохидова<sup>а</sup>, О. В. Алексеева<sup>б</sup>, В. Д. Шибаетова<sup>б</sup>,  
А. В. Евдокимова<sup>б</sup>, А. В. Агафонов<sup>б</sup> \*

<sup>а</sup>Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан, ул. А. Кадыри, 76,  
Ташкент, 100128 Узбекистан

<sup>б</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

\*e-mail: ava@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 29.07.2022 г.

Принята к публикации 30.07.2022 г.

Методом химического восстановления синтезированы биметаллические наночастицы Cu/Ag с регулируемой формой и размерами. На основании данных сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что при соотношении  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль формируются частицы типа ядро–оболочка, в которых на поверхности наночастиц меди образуется серебряное покрытие. Показано, что биметаллические наночастицы Cu/Ag проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с отдельно взятыми монометаллическими наночастицами Cu и Ag. Обнаружено, что биметаллические наночастицы обладают антимикробной активностью по отношению к ряду патогенных микроорганизмов, что представляет интерес для создания препаратов медицинского назначения.

*Ключевые слова:* полимерная матрица, биметаллические наночастицы Cu/Ag, структура ядро–оболочка, термостабильность, ингибирующая зона, антимикробная активность

DOI: 10.31857/S0044457X22601146

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы вырос интерес к синтезу наночастиц (НЧ) типа ядро–оболочка, “янус”, интерметаллидам, легированным наночастицам и др. Наличие двух и более металлических атомов благодаря синергизму в сравнении с монометаллическими наночастицами способствует появлению у этих частиц более высокой механической и каталитической эффективности, биоактивности и других свойств [1–3]. В настоящее время разработаны фундаментальные основы получения биметаллических наночастиц (БНЧ) типа ядро–оболочка физическими, химическими и микробиологическими методами, которые по комбинации внешней и внутренней сфер могут быть разделены на четыре группы: неорганика/органика, неорганика/неорганика, органика/неорганика и органика/органика [4–6]. Особое значение представляет получение гибридных БНЧ в присутствии высокомолекулярных соединений [3, 7–9]. Полимерстабилизированные БНЧ могут быть применены в качестве сорбентов красителей сточных вод, катализаторов и электропроводящих материалов для 2D- и 3D-технологий, а так-

же препаратов медицинского назначения, обладающих биологической активностью [9–12].

В настоящее время внимание исследователей привлекают биметаллические наночастицы, полученные на основе биогенных металлов (Cu, Co, Zn и др.), среди которых можно выделить системы на основе Cu/Ag в связи с созданием биопрепаратов с улучшенными антимикробными свойствами. Существуют различные методы синтеза БНЧ Cu/Ag, такие как электрохимическое осаждение, пиролиз, золь-гель и химическое восстановление [13]. Синтез биметаллических наночастиц методом химического восстановления осуществляется в одном реакторе и обеспечивает формирование бикомпонентных НЧ со структурой ядро–оболочка с регулируемым составом и степенью чистоты, что является важным фактором для создания препаратов медицинского назначения [2, 14]. Анализ литературных данных показывает, что БНЧ Cu/Ag получают в растворах восстановлением ионов меди(II) в присутствии химических восстановительных агентов ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$  и др.), затем в реакционную смесь вводят ионы серебра, и на поверх-

ности НЧ Cu происходит формирование серебряного покрытия. При таком методе получения в составе БНЧ имеются следы оксидных НЧ ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ). Известно, что размер и форму БНЧ можно регулировать в зависимости от соотношения металлических ионов, химической природы и концентрации восстановителей, количества стабилизатора и других факторов [15–18].

Следует отметить, что биологическая активность наноразмерных оксидов в системе медь–серебро зависит от условий синтеза, плотности покрытия поверхности частиц одного металла частицами другого, присутствия оксидных фаз в составе материала, а также от применяемых в процессе синтеза блокирующих органических молекул, препятствующих росту наночастиц и адсорбирующихся на их поверхности.

В связи с этим целью данной работы являлся синтез БНЧ Cu/Ag, а также изучение их структуры и физико-химических и биоактивных свойств.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Все химические вещества применяли без дополнительной очистки. Степень чистоты  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich),  $\text{AgNO}_3$  (Sigma-Aldrich) и поливинилпирролидон (ПВП, MM 55 000, Sigma-Aldrich) составляла 98.0%. В качестве восстановительного агента использовали аскорбиновую кислоту (AA, 99.7%, Sigma-Aldrich), а также этанол для промывания НЧ после центрифугирования.

**Методы исследования.** Морфологию исходных и модифицированных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе QuattroS (Thermo Fisher Scientific, Чехия).

ИК-спектры НЧ регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре VERTEX 80v (Германия).

Структуру порошков исследовали методом дифракции рентгеновских лучей в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  на дифрактометре D2 Phaser ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 0.154$  нм), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состоянии.

Термический анализ выполняли на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA449 F3 (Германия), сопряженном с масс-спектрометром, при следующих условиях: масса образца 10.380 мг, атмосфера Ar (99.998%), скорость потока 30 мл/мин, скорость нагрева 10 град/мин.

Биологически активные свойства растворов моно- и биметаллических наночастиц по отношению к грамположительным и грамотрицательным микроорганизмам исследовали диско-диффузионным методом в питательной среде агар-агар с применением бумажных дисков, пропитанных растворами [19].

**Синтез образцов.** Для синтеза биметаллических наночастиц Cu/Ag ПВП (MM = 55000, [ПВП] =  $(1.4 - 4.55) \times 10^{-4}$  моль/л) и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0.1 М) взвешивали в требуемом количестве и отдельно растворяли в дистиллированной воде, затем полученные растворы перемешивали при  $50^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и по каплям добавляли раствор аскорбиновой кислоты ([AA] =  $7.1 \times 10^{-3}$  моль/л) до образования светло-розового раствора. Далее в реакционную смесь добавляли раствор  $\text{AgNO}_3$  (0.1 М) и наблюдали образование темно-зеленого осадка. Соотношение ионов металлов варьировали в диапазоне  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25 - 0.33$  моль. Температуру в течение синтеза поддерживали на уровне  $50^\circ\text{C}$ . Осадок выделяли центрифугированием, промывали этанолом и высушивали при  $50^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез биметаллических НЧ осуществляли методом химического восстановления в присутствии солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$  и аскорбиновой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) (схема). Формирование НЧ Cu/Ag происходит в два этапа: сначала восстанавливаются ионы меди(II), затем на поверхности этих же частиц растут НЧ серебра. Известно, что окислительно-восстановительный потенциал  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  (0.799 эВ) по сравнению со стандартным водородным электродом выше, чем у  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (0.337 эВ). Вследствие этого при смешивании растворов, содержащих НЧ Cu и ионы Ag, происходят окислительно-восстановительные реакции на поверхности НЧ Cu с образованием серебряной оболочки.

Полученные образцы порошков Cu/Ag были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа XRD и ИК-Фурье-спектроскопии.

На рис. 1 приведены микрофотографии БНЧ Cu/Ag, полученные при различных мольных соотношениях ионов металлов. Видно, что морфология и дисперсность БНЧ Cu/Ag очень чувствительны к исходным соотношениям ионов металлов ( $\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}$ ). Следует отметить, что в обоих случаях наблюдается агрегация мелких частиц и формируются крупные частицы дендритной структуры.

ЭДС-спектр подтверждает присутствие в порошке БНЧ, синтезированном при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль, наночастиц Ag и Cu в количестве 4.18 и 2.02 мас. % соответственно (рис. 2).

Обнаружено, что поверхность частиц покрыта атомами углерода от ПВП и аскорбиновой кислоты, которые были использованы при синтезе и адсорбированы на поверхность частиц (рис. 3)

Отсутствие на поверхности образца атомов Cu и наличие атомов Ag свидетельствуют о том, что

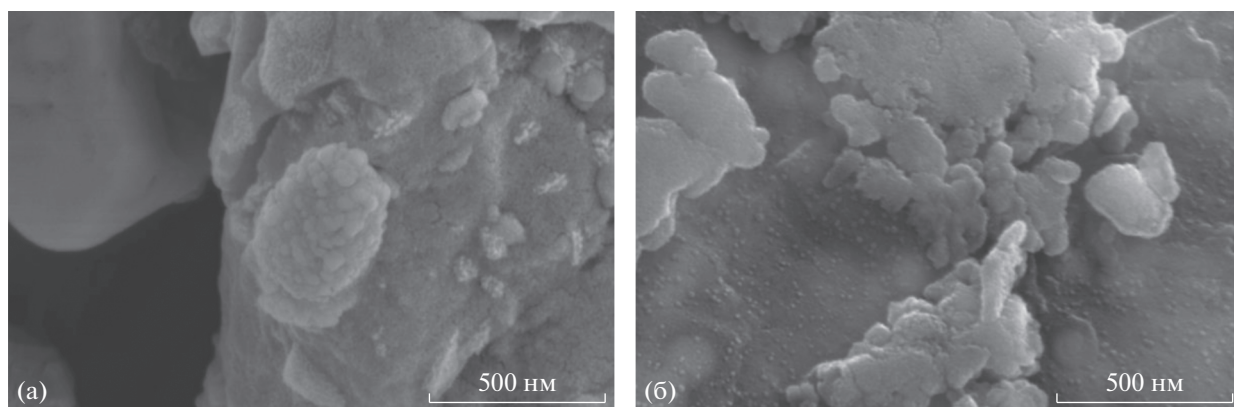


Рис. 1. Микрофотографии БНЧ Cu/Ag, полученных в присутствии ПВП при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25$  моль (а) и 0.33 моль (б);  $\times 240000$ .

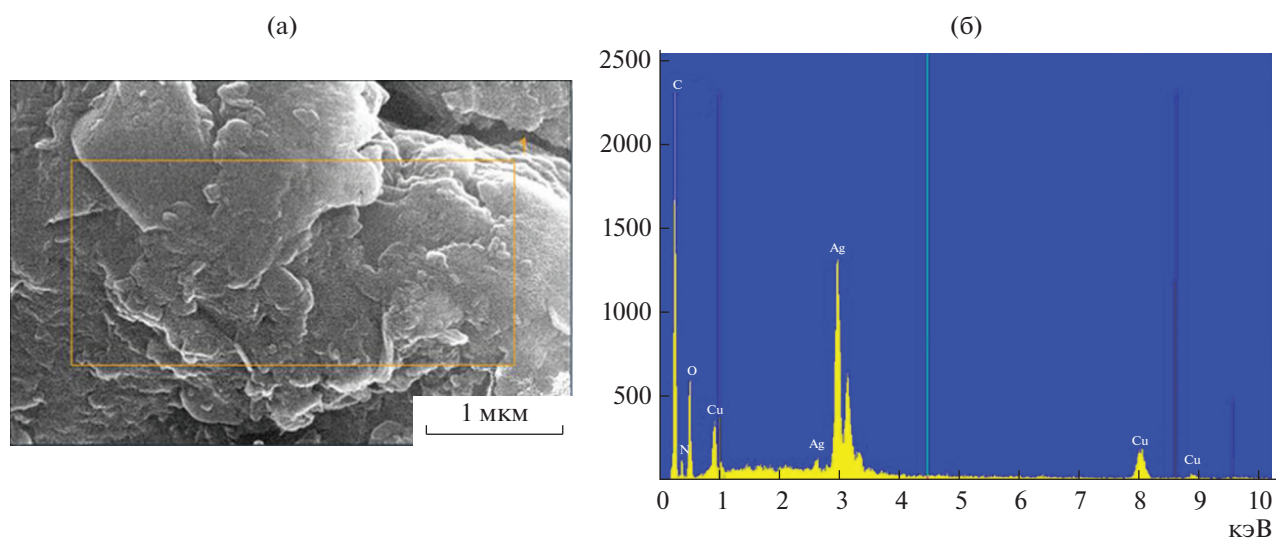


Рис. 2. ЭДС-спектр (а) и профиль (б) наночастиц Cu/Ag.

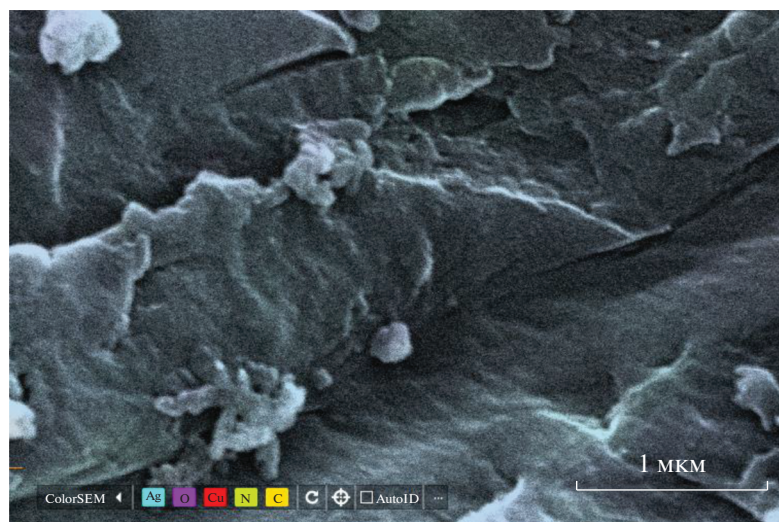


Рис. 3. ЭДС-микрофотография наночастиц Cu/Ag.

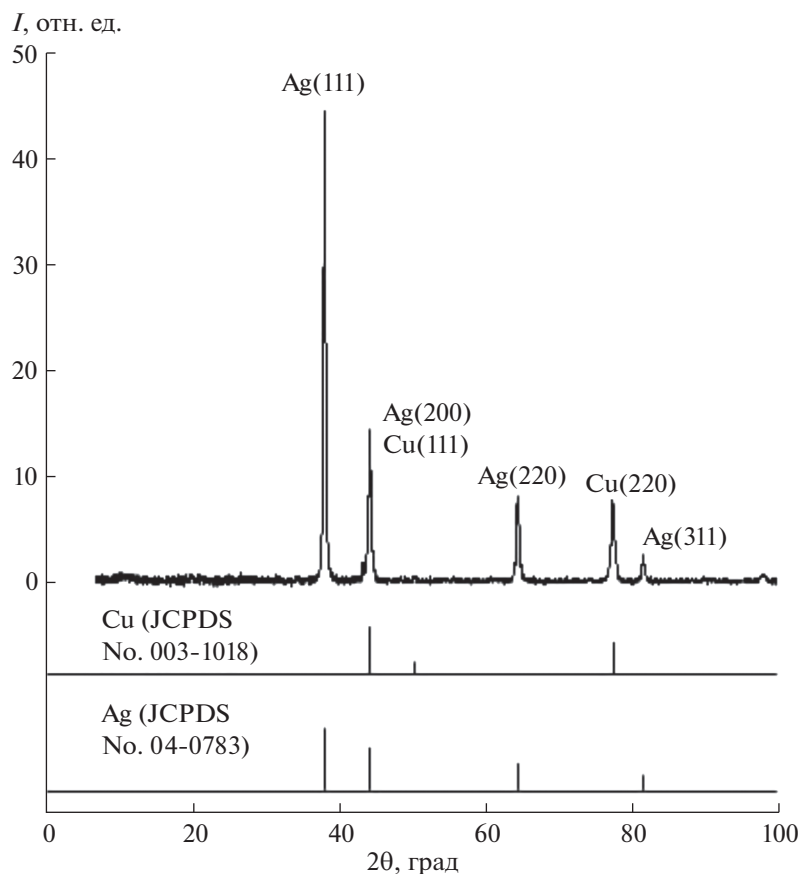


Рис. 4. Рентгенограмма БНЧ Cu/Ag.

метод химического восстановления в выбранных условиях синтеза приводит к получению биметаллических наночастиц со структурой Cu-ядро и Ag-оболочка. Следует отметить, что при получении образцов БНЧ при мольном соотношении  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25$  при ЭДС-анализе не наблюдается образования идентичных микроструктур.

На рентгенограмме представлены рефлексы БНЧ Cu/Ag, полученных при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль. Как видно из рис. 4, характерные пики НЧ Ag и Cu хорошо согласуются с JCPDS № 04-0783 и 003-1018 соответственно [20, 21].

Рефлексы при углах  $2\theta = 38^\circ, 45^\circ, 64.5^\circ, 82^\circ$  характерны для плоскостей (111), (200), (220), (311) и соответствуют наночастицам Ag. Рефлексы для наночастиц меди наблюдаются при углах  $2\theta = 42^\circ, 50.5^\circ$  и  $77.34^\circ$ , которые могут быть отнесены к кристаллическим плоскостям (111), (200) и (220).

Рефлексы при  $2\theta = 42^\circ$  и  $44^\circ$ , характерные для НЧ Cu и Ag соответственно, накладываются, при этом образуется пик с максимумом при  $2\theta = 44.28^\circ$ , обусловленный формированием БНЧ Cu/Ag, что хорошо согласуется с литературными данными [5, 22–25]. Более интенсивный пик при

$2\theta = 38^\circ$  свидетельствует о наличии высокой степени кристалличности наночастиц.

На рис. 5 представлен ИК-спектр синтезированных БНЧ Cu/Ag, полученных при  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.33$  моль.

Широкая полоса поглощения в области  $3600\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  соответствует гидроксильным группам ПВП. Наличие полосы поглощения при  $1640\text{ см}^{-1}$  обусловлено колебанием O–H-групп аскорбиновой кислоты, пик при  $1403\text{ см}^{-1}$  связан с колебаниями O–C–O-групп ПВП и АА. Полоса поглощения, наблюдаемая вблизи  $1260\text{ см}^{-1}$ , соответствует деформационным колебаниям –C–C–H-групп ПВП и АА. Характерные полосы поглощения НЧ Cu/Ag образуются при  $612, 800, 1030\text{ см}^{-1}$  [25].

Термостабильность наночастиц Cu/Ag была изучена методами термогравиметрии и дифференциальной ТГ в интервале температур  $20\text{--}560^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере (рис. 6). Видно, что при увеличении температуры наблюдается потеря массы навески образца. Начало термического разложения происходит в интервале температур от  $53.6$  до  $130^\circ\text{C}$  из-за десорбции адсорбированной влаги на поверхности НЧ и потери кристаллизационной воды, что способствует уменьше-

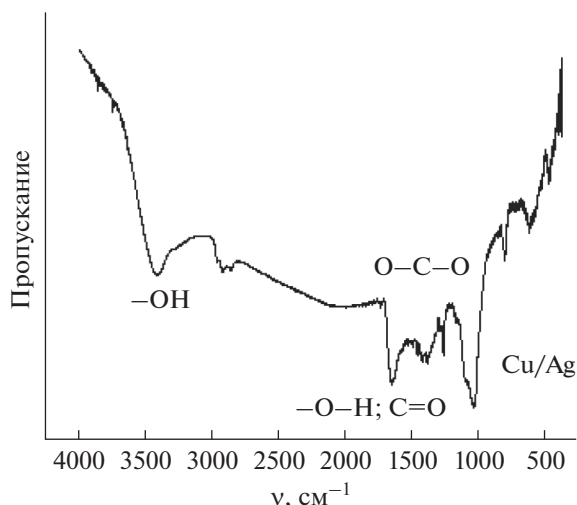


Рис. 5. ИК-Фурье-спектр БНЧ Cu/Ag.

нию веса порошка на 7.06%. В диапазонах температур 169.1–205.2 и 236.5–285.7°C масса наночастиц Cu/Ag уменьшается на 3.22 и 5.99% соответственно из-за разложения хемосорбированной аскорбиновой кислоты, использованной в процессе синтеза. Уменьшение веса на 46.73% при 399.3–452.1°C связано, по-видимому, с разложением ПВП. Интенсивные максимумы ДТГ при 75 и 430.9°C свидетельствуют о том, что испарение влаги и деструкция полимера протекают со скоростью 1.27 и 7.99%/мин соответственно. Следует отметить, что десорбция и разложение органических остатков протекают с очень низкой скоростью (0.52–0.78%/мин).

При нагревании выше 500°C потери массы образца не происходит. При этом общая потеря массы составляет ~63%, что свидетельствует о на-

личии покрытия ПВП на поверхности НЧ Cu/Ag. Согласно [26], температура деструкции для систем Ag/ПВП составляет 430°C, в то время как для синтезированных в настоящей работе порошков БНЧ Cu/Ag – 452.1°C [27].

Таким образом, установлено, что полученные БНЧ Cu/Ag проявляют повышенную термическую стабильность по сравнению с отдельно взятыми монометаллическими НЧ Cu и Ag [28–30].

Антимикробную активность синтезированных моно- и биметаллических частиц Cu/Ag изучали по отношению к ряду грамположительных и грамотрицательных патогенных микроорганизмов, вызывающих внутрибольничные инфекции (табл. 1).

Известно, что наночастицы меди и серебра активно подавляют рост и развитие возбудителей патогенных микроорганизмов. Полученные нами экспериментальные данные также подтверждают, что монометаллические наночастицы меди и серебра предотвращают рост аэробных и анаэробных бактерий с формированием зоны ингибирования в диапазонах  $5.0 \pm 0.1 \dots 15.0 \pm 0.2$  и  $8.0 \pm 0.1 \dots 17.0 \pm 0.2$  мм соответственно. При воздействии на штаммы бактерий *S. aureus* и *E. coli* наибольшей активностью обладают НЧ Ag. Использование биметаллических наночастиц способствует более эффективному подавлению роста этих микроорганизмов примерно в 4–5 раз вследствие синергетического антимикробного эффекта отдельных наночастиц, при этом образуется стерильная зона  $18.0 \pm 0.2$ ,  $19.0 \pm 0.2$  и  $23.0 \pm 0.3$  мм.

Следует отметить, что при воздействии на микроорганизмы рода *Candida albicans* (G+) в выбранной концентрации растворы НЧ меди и серебра не проявляют биологическую активность, однако растворы БНЧ Cu/Ag показали среднюю

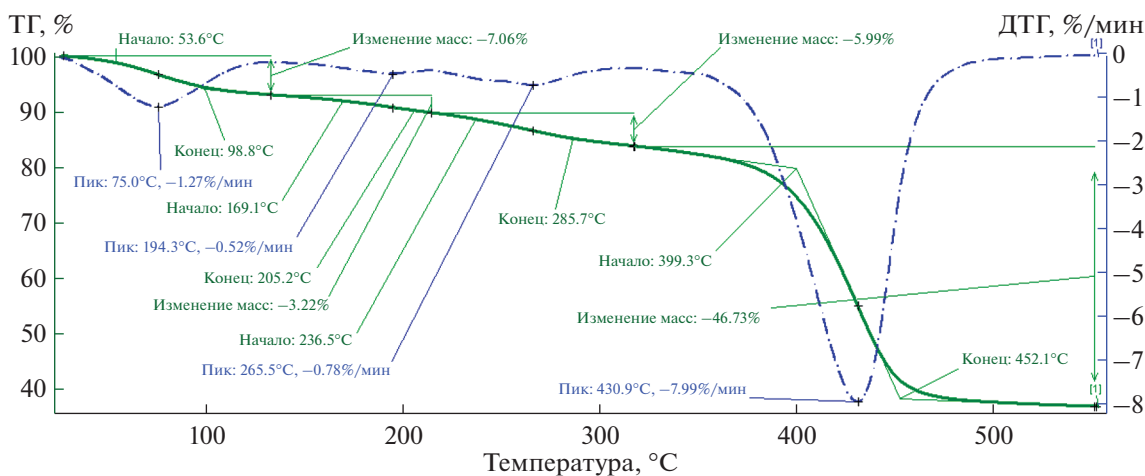


Рис. 6. Термогравиметрический анализ образца БНЧ Cu/Ag.



**Таблица 1.** Характеристика чувствительности микробов к растворам металлических наночастиц в условиях *in vitro* ( $M \pm m$ )

Патогенные микроорганизмы	Стерильная зона, мм		
	Ag	Cu	Cu/Ag
<i>Staph. aureus</i> (G+)	15.0 ± 0.2	7.0 ± 0.2	18.0 ± 0.2
<i>St. epidermidis</i> (G+)	8.0 ± 0.1	5.0 ± 0.1	19.0 ± 0.2
<i>Esch. coli LP</i> (G–)	17.0 ± 0.2	15.0 ± 0.2	23.0 ± 0.3
<i>Candida albicans</i> (G+)	0	0	4.0 ± 0.1

фунгицидность с формированием зоны ингибирования –  $4.0 \pm 0.1$  мм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В присутствии восстановительного агента – аскорбиновой кислоты и полимерной матрицы – ПВП синтезированы биметаллические наночастицы Cu/Ag при различных соотношениях ионов металлов в интервале  $n(\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}) = 0.25–0.33$  моль. Выявлено, что полученный порошок содержит 4.18 мас. % Ag и 2.02 мас. % Cu. Данные рентгеноструктурного анализа и ИК-Фурье-спектроскопии подтверждают факт образования биметаллических наночастиц со структурой яд-

ро-оболочка. Методами ТГ и ДТГ показана высокая термостабильность к окислению порошка БНЧ. На основании сравнительных исследований биологической активности моно- и биметаллических наночастиц обнаружено, что БНЧ Cu/Ag эффективно подавляют рост и развитие возбудителей грамположительных и грамотрицательных патогенов с образованием ингибирующей зоны от  $4.0 \pm 0.1$  до  $23.0 \pm 0.3$  мм благодаря синергетическому эффекту. Полученные результаты могут быть использованы для применения в косметологии и биомедицине в качестве материалов медицинского назначения (мазей, гелей, повязок).

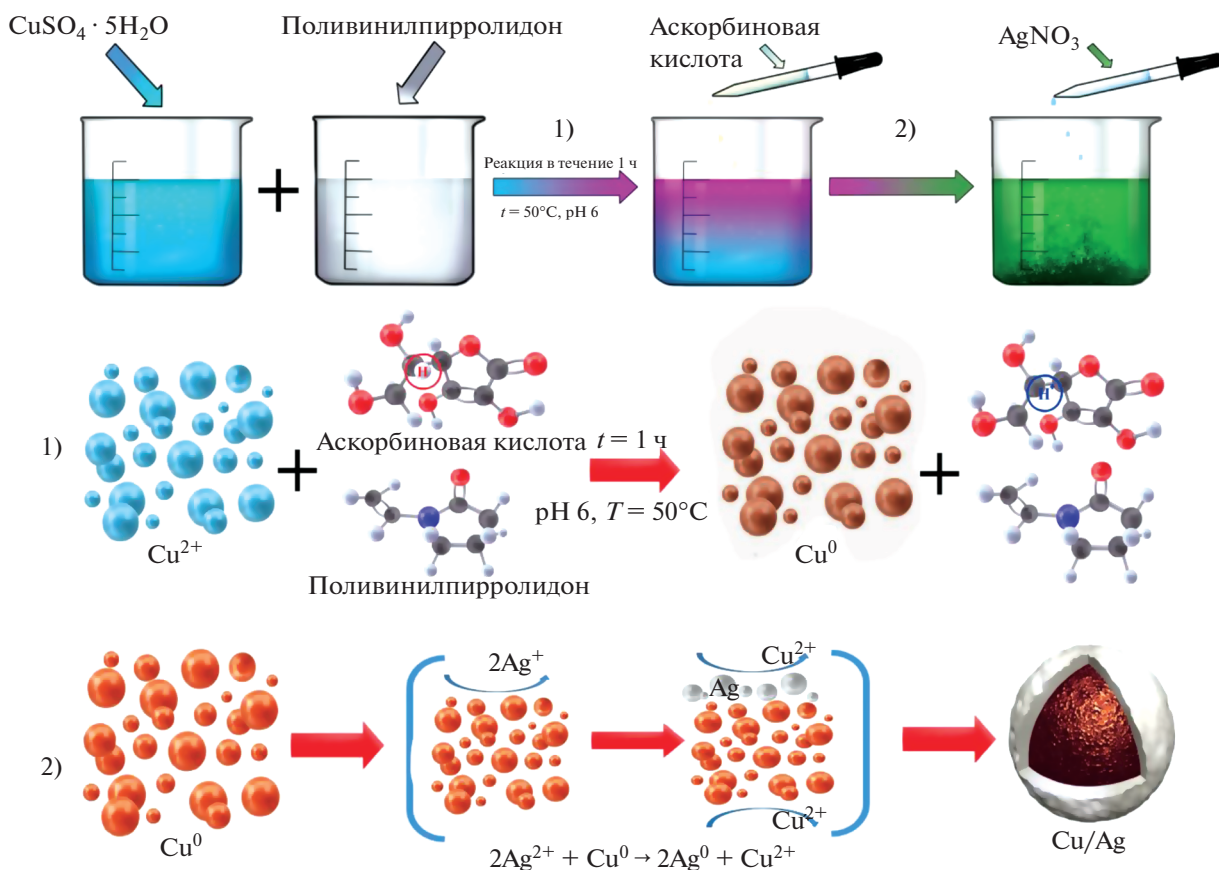


Схема процесса формирования биметаллических наночастиц Cu/Ag методом химического восстановления.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания № 122040500044-4 и договора о научном сотрудничестве между Федеральным государственным бюджетным учреждением науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН и Институт химии и физики полимеров АН РУз.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 845.  
<https://doi.org/10.1021/cr040090g/asset/images/medium/cr040090gf00038.gif>
2. Srinoi P., Chen Y.T., Vittur V. et al. // Appl. Sci. 2018. V. 8. № 7. P. 1106.  
<https://doi.org/10.3390/AP8071106>
3. Zaleska-Medynska A., Marchelek M., Diak M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 229. P. 80.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2015.12.008>
4. Velpula S., Beedu S.R., Rupula K. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. V. 190. P. 159.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.211>
5. Trinh D.C., Dang T.M.D., Huynh K.K. et al. // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2015. V. 6. № 2. P. 025018.  
<https://doi.org/10.1088/2043-6262/6/2/025018>
6. Galogahi F.M., Zhu Y., An H. et al. // J. Sci. Adv. Mater. Devices. 2020. V. 5. № 4. P. 417.  
<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.09.001>
7. Asgari G., Ramavandi B., Farjadfard S. // Sci. World J. 2013. V. 2013.  
<https://doi.org/10.1155/2013/476271>
8. Keshipour S., Mirmasoudi S.S. // Adv. Environ. Technol. 2017. V. 3. № 1. P. 59.  
<https://doi.org/10.22104/AET.2017.501>
9. Li L., Niu R., Zhang Y. // RSC Adv. 2018. V. 8. № 22. P. 12428.  
<https://doi.org/10.1039/C8RA01343H>
10. Pajor-Świerzy A., Szczepanowicz K., Kamysny A. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2022. V. 299. P. 102578.  
<https://doi.org/10.1016/J.CIS.2021.102578>
11. Zhang W., Zhou Y., Ding Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 586. P. 152691.  
<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.152691>
12. Yang G., Zou Q., Wang P. et al. // J. Alloys Compd. 2021. V. 874. P. 159900.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159900>
13. Sakthisabarimoorthi A., Jose M., Martin Britto Dhas S.A. et al. // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2017. V. 28. № 6. P. 4545.  
<https://doi.org/10.1007/S10854-016-6090-0/figures/7>
14. El-Toni A.M., Habila M.A., Labis J.P. et al. // Nanoscale. 2016. V. 8. № 5. P. 2510.  
<https://doi.org/10.1039/C5NR07004J>
15. Sarkar J., Bhattacharyya M., Kumar R. et al. // Adv. Sci. Lett. 2016. V. 22. № 1. P. 193.  
<https://doi.org/10.1166/ASL.2016.6804>
16. Shang S., Kunwar A., Wang Y. et al. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process. 2018. V. 124. № 7. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/S00339-018-1887-8/figures/8>
17. Борисов P.B., Белоусов O.B., Жижаев A.M. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1426.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X20100037>
18. Huang Y., Wu F., Zhou Z. et al. // Nanotechnology. 2020. V. 31. № 17. P. 175601.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB68B9>
19. Ojha A.K., Forster S., Kumar S. et al. // J. Nanobiotechnology. 2013. V. 11. № 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1186/1477-3155-11-42/TABLES/1>
20. Liu A., Shi Z., Reddy R.G. // Ionics (Kiel). 2020. V. 26. № 6. P. 3161.  
<https://doi.org/10.1007/S11581-019-03418-2/FIGURES/15>
21. Han W.S. // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 11. № 4. P. 702.  
<https://doi.org/10.1007/S13391-015-5043-8>
22. Rahman L.U., Shah A., Lunsford S.K. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 55. P. 44427.  
<https://doi.org/10.1039/C5RA03633J>
23. Chitturi K.L., Garimella S., Marapaka A.K. et al. // J. Bionanoscience. 2018. V. 12. № 2. P. 284.  
<https://doi.org/10.1166/JBNS.2018.1520>
24. Magdassi S., Grouchko M., Kamysny A. // Mater. 2010. V. 3. № 9. P. 4626.  
<https://doi.org/10.3390/MA3094626>
25. Alekseeva O.V., Chylovskaya S.A., Bagrovskaya N.A. et al. // J. Balkan Tribological Association. 2011. V. 17. № 1. P. 79.
26. Vokhidova N.R., Rashidova S.S. // Polym. Bull. 2021. V. 79. № 6. P. 3419.  
<https://doi.org/10.1007/S00289-021-03669-Y>
27. Гилевская К.С., Машкин М.Е., Красковский А.Н. et al. // Журн. неорган. химии 2021. Т. 66. № 8. С. 1017.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21080067>
28. Han Wen-Song // Electron. Mater. Lett. 2015. V. 11. P. 702.  
<https://doi.org/10.1007/s13391-015-5043-8>
29. Latha K.Ch., Garimella S., Marapaka A.K. et al. // J. Bionanosc. 2018. V. 12. P. 1.  
<https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1520>
30. Magdassi Sh., Grouchko M., Kamysny A. et al. // Materials. 2010. P. 4626.  
<https://doi.org/10.3390/ma3094626>