

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ 0D–2D НАНОКОМПОЗИТА Ag(0)–ZnFeOH И ЕГО БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

© А. А. Мелешко¹, А. Г. Афиногенова², Г. Е. Афиногенов¹, В. В. Галушка^{1,2},
Л. Б. Гулина¹, В. П. Толстой¹

¹ Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26

² Санкт-Петербургский научно-исследовательский институт эпидемиологии и микробиологии
им. Пастера,
197101, г. Санкт-Петербург, ул. Мира, д. 14
E-mail: a.meleshko@spbu.ru

Поступила в Редакцию 19 ноября 2023 г.
После доработки 8 декабря 2023 г.
Принята к публикации 25 декабря 2023 г.

*Показано, что методом ионного наслаивания на поверхности титана может быть получен 0D–2D наноккомпозит Ag(0)–ZnFeOH, состоящий из наночастиц серебра размером 10–20 нм, находящихся на поверхности 2D нанокристаллов ZnFeOH с морфологией ультратонких нанолистов. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенодифракционного фазового анализа изучены морфология, состав и кристаллическая структура синтезированного соединения. Методом диффузии в агар определено, что наноккомпозит обладает повышенной антибактериальной активностью и пролонгированным действием в отношении штаммов бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* по сравнению с исходными наноккомпонентами.*

Ключевые слова: наночастицы Ag(0); нанолисты ZnFeOH; ионное наслаивание; 0D–2D наноккомпозит; бактерицидные свойства

DOI: 10.31857/S0044461823060038; EDN: SZNUMN

Наночастицы металлов и оксидов металлов (Ag, Au, ZnO, CuO, Fe₂O₃ и др.) обладают широкой антибактериальной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, вирусов и грибков. При этом многокомпонентные системы (например, двойные или тройные оксиды, наноккомпозиты с различными металлами/неметаллами) обладают более выраженным антимикробным действием по сравнению с индивидуальными наночастицами за счет синергического эффекта [1].

Гибридные наноматериалы, представляющие собой комбинацию материалов различной размерности (0D, 1D, 2D или 3D), как правило, проявляют аддитивные свойства отдельных компонентов, а в некоторых случаях и ряд новых свойств, в том числе и таких, которые представляют большой интерес для инновационных методов медицины и фармации. Например, нанотрубки и нанолисты различных сое-

динений с нанесенными на их поверхность наночастицами металлов или оксидов металлов применяются для решения задач таргетной доставки лекарств или создания пролонгированного антимикробного действия покрытий [2, 3].

Гибридизация антимикробных наночастиц серебра и 2D нанокристаллов с морфологией нанолистов, в том числе и на основе оксидов и гидроксидов металлов, привлекает большое внимание благодаря усиленному бактерицидному эффекту получаемого наноккомпозита по сравнению с исходными наноккомпонентами [4]. Этот эффект может быть обусловлен чрезвычайно большой удельной площадью поверхности нанолистов и особенностью состояния атомов на их поверхности, при котором они могут служить высокоактивными центрами для многих реакций [5]. Одновременно с усилением бактерицидного эффекта комбинация наночастиц серебра с 2D наноматериала-

ми может способствовать снижению возможных нежелательных явлений, связанных, например, с токсичностью наночастиц серебра [6], за счет того, что при обработке различных тканей организма такие наночастицы оказываются нанесенными не на мембраны живых клеток, а именно на поверхность наноллистов.

Бактерицидные наноконкомпозиты, обладающие 0D–2D структурой, получают, например, методами гидротермального синтеза [7] или химического осаждения [8]. Однако эти методы не позволяют прецизионно контролировать структурно-химические параметры таких наноконкомпозитов в отличие от методов так называемой химической сборки с использованием методологии послойного синтеза [9].

Цель работы — послойный синтез методом ионного наслаивания на поверхности кремния и титана нанослоев 0D–2D наноконкомпозита Ag(0)–ZnFeOH, изучение его структурно-химических особенностей, а также оценка его антибактериальных свойств.

Экспериментальная часть

В качестве реагентов в работе использовали $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (ч., АО «Вектон»), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (ч., АО «ЛенРеактив»), NH_4NO_3 (ч., ООО «НеваРеактив»), NH_4OH (25%, х.ч., ООО «НеваРеактив»), AgNO_3 (х.ч., АО «ЛенРеактив»), NaBH_4 (х.ч., АО «Вектон»), этиловый спирт (ос.ч., АО «ЭКОС-1»), H_2SO_4 (х.ч., АО «Вектон»), H_2O_2 (ос.ч., 30%, АО «ЛенРеактив»). Дистиллированную воду получали с использованием установки УПВА-5 (ООО ПФ «Ливам») и использовали для промывания пластин кремния и титана и синтезированных образцов от избытка реагентов. Деионизованную воду (с удельным сопротивлением 18 МОм·см) получали на мембранном деионизаторе ДМЭ-1Б (ООО «БМТ») и использовали при приготовлении растворов реагентов, а также на последнем этапе синтеза для промывания синтезированных образцов.

Получение 0D–2D наноконкомпозита Ag(0)–ZnFeOH осуществляли в два этапа — первый из них включал синтез на поверхности подложек из кремния и титана слоистого двойного гидроксида цинка и железа(III), второй — синтез наночастиц серебра на поверхности предварительно нанесенных на подложку наноллистов ZnFeOH.

В качестве подложек для синтеза использовали пластины из монокристаллического кремния марки КЭФ-4.5 (ОАО «ПХМЗ») с ориентацией $\langle 111 \rangle$ (используемые для исследования методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенодифракционно-

го фазового анализа) и титановой фольги марки 2В (99.9%, ООО «АНЭП-Металл») (для антибактериальных экспериментов) размером $10 \times 5 \times 0.3$ мм. Перед синтезом пластины очищали от органических загрязнений путем ультразвуковой обработки этиловым спиртом, затем подложки из титановой фольги подвергали травлению в растворе смеси 36 М H_2SO_4 и 30% H_2O_2 (объемное соотношение 7:3) в течение 1 ч, промывали дистиллированной водой и сушили в воздушной атмосфере при температуре 60°C.

В качестве реагентов для синтеза 2D нанокристаллов ZnFeOH использовали водные растворы $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ концентрацией 0.015 М и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, приготовленного из 0.01 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и 0.15 М NH_4NO_3 в присутствии NH_4OH для поддержания значения pH реакционной среды на уровне 9.5. При приготовлении растворов навески реагентов растворяли в деионизованной воде и перемешивали на магнитной мешалке не менее 30 мин.

На первом этапе цикла ионного наслаивания предварительно подготовленные подложки закрепляли в держателях автоматизированной установки и обрабатывали путем погружения в раствор $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и затем промывали от избытка реагента дистиллированной водой. На втором этапе пластины погружали в раствор $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и снова промывали в дистиллированной воде. Данная последовательность обработок представляла один цикл ионного наслаивания, который для получения слоя большей толщины многократно повторяли. Всего в данной работе было приготовлено 3 серии подобных образцов, полученных в результате 5, 10 и 15 циклов ионного наслаивания.

Для синтеза наночастиц серебра на поверхности подложек использовали водные растворы AgNO_3 и NaBH_4 с концентрациями 0.01 и 0.1 М соответственно. На первом этапе синтеза подложки погружали в раствор AgNO_3 , а на втором — в раствор NaBH_4 и после каждой из таких обработок проводили промывку образцов дистиллированной водой для удаления избытка реагентов и продуктов реакций. Такую последовательность обработок повторяли 5, 10 и 15 раз для получения нескольких серий образцов. Подложками при таком синтезе служили как исходные пластины титана, так и со слоем ZnFeOH, синтезированным в результате 10 циклов ионного наслаивания. Время обработки в растворах реагентов и промывки в дистиллированной воде составляло 30 с. После завершения синтеза образцы высушивали в воздушной атмосфере при температуре 60°C.

Для проведения сравнительного анализа антибактериальных свойств непосредственно на поверхности

титановой фольги были синтезированы наночастицы серебра и нанослой ZnFeOH в результате 5, 10 и 15 циклов ионного наплаивания.

Электронные микрофотографии получали с использованием микроскопов Zeiss Merlin и Zeiss EVO40EP (Carl Zeiss NTS) при ускоряющем напряжении 4 и 20 кВ соответственно. Состав синтезированных соединений определяли с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа с использованием микронзонда Oxford INCA-350 (Oxford Instruments), входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO40EP. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex II (Rigaku Corporation) ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, 30 кВ, 10 мА).

Антибактериальную активность образцов оценивали методом диффузии в агар.* Для этого на чашки Петри, содержащие среду Мюллера–Хинтона, был выполнен посев чистой суточной культуры клинического штамма *Staphylococcus aureus* № 80, полученный из коллекции ФБУН НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера, и *Escherichia coli* штамма ATCC 8739 из коллекции компании Oxoid. В чашку Петри с нанесенным посевным материалом методом аппликации вносили исследуемые образцы. Культивирование проводили в термостате при $t = 37.7^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Затем измеряли видимую зону задержки роста культуры и повторяли подобные измерения по истечении 2 и 3 сут.

Обсуждение результатов

После обработки поверхности подложек растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ на их поверхности образуются нанослой, состоящие, как это следует из результатов исследования методом сканирующей электронной микроскопии, из совокупности хаотично ориентированных наноллистов ZnFeOH. Сравнение морфологии таких нанослоев, полученных в результате 5, 10 и 15 циклов ионного наплаивания, указывает на то, что после 5 циклов ионного наплаивания на поверхности образуются наноллисты, которые сложно идентифицировать, и наиболее удобными объектами для исследования и с минимальной толщиной нанесенного слоя являются образцы, полученные после 10 циклов ионного наплаивания (рис. 1, а). Размеры наноллистов в этом слое составляют 100–200 нм. При обработке растворами AgNO_3 и NaBH_4 на поверхности таких наноллистов

формируются наночастицы Ag(0) размером несколько нанометров, количество и размер которых увеличивается с ростом числа циклов ионного наплаивания (рис. 1, б–г).

Состав полученных соединений был определен методом рентгеноспектрального микроанализа (рис. 2) и установлено, что в слое, синтезированном после 10 циклов ионного наплаивания с использованием растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и 10 циклов с использованием растворов AgNO_3 и NaBH_4 , присутствуют атомы серебра, цинка, железа и кислорода.

На дифрактограмме образца (рис. 3), синтезированного на поверхности кремния после 10 циклов ионного наплаивания с использованием растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и 10 циклов ионного наплаивания с использованием растворов AgNO_3 и NaBH_4 , присутствуют пики с максимумами при $2\theta = 44.5^\circ$, 52.0° и 76.7° , которые подтверждают кристаллическую структуру синтезированных наночастиц серебра (JCPDS 04-0783) [10]. Из-за небольшой интенсивности дифракционных пиков, относящихся к кристаллической структуре нанокристаллов ZnFeOH, их сложно наблюдать на данной дифрактограмме.

Наибольшая зона задержки роста культуры *S. aureus* (диаметрами до 8 мм) и *E. coli* (диаметрами до 17 мм) регистрируется на образцах, на поверхности которых синтезирован композит Ag(0)–ZnFeOH. Образцы, на которых были отдельно синтезированы наночастицы серебра, проявили меньшую антибактериальную активность в отношении *E. coli* (диаметры зон ингибирования бактерий составили по 7 мм) и не показали антимикробной активности в отношении тест-штамма *S. aureus* (см. таблицу). В чашках Петри с образцами, содержащими слой ZnFeOH, наблюдали сплошной рост культур *S. aureus* и *E. coli* без видимых признаков антимикробной активности. Бактерицидная активность всех образцов была выражена стабильно, без изменений в течение 3 сут измерений.

В условиях синтеза методом ионного наплаивания при последовательной обработке подложки растворами $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ с последующей обработкой растворами AgNO_3 и NaBH_4 с промежуточными отмывками от их избытка водой на поверхности образуется слой хаотично ориентированных 2D нанокристаллов ZnFeOH с морфологией ультратонких наноллистов, равномерно покрытых наночастицами серебра. По нашему мнению, выраженный пролонгированный антибактериальный эффект обусловлен, с одной стороны, большой площадью

* МУК 4.2.1890-04. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам.

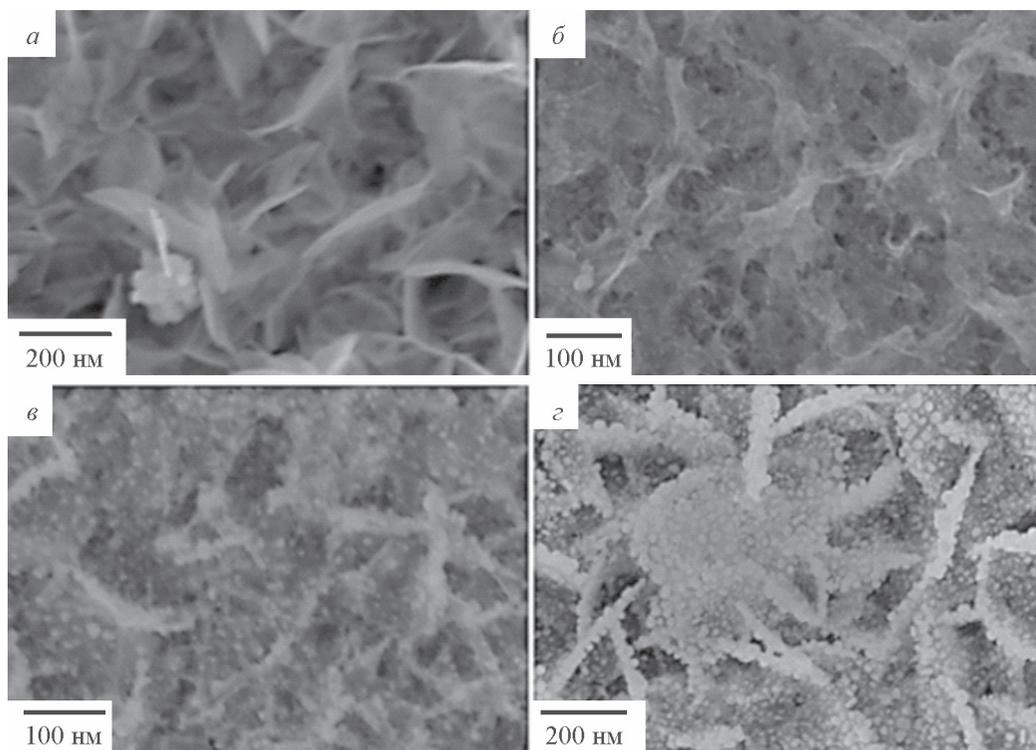


Рис. 1. Электронные микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, поверхности образцов: *а* — до нанесения наночастиц серебра на поверхность нанолистов ZnFeOH, *б* — после нанесения наночастиц серебра в результате 5 циклов ионного наслаивания, *в* — после нанесения наночастиц серебра в результате 10 циклов ионного наслаивания, *з* — после нанесения наночастиц серебра в результате 15 циклов ионного наслаивания.

высокоактивной поверхности 2D нанокристаллов ZnFeOH, обладающих морфологией нанолистов, которые обеспечивают высокую загрузку и длительное высвобождение катионов серебра [11].

С другой стороны, усиленный бактерицидный эффект нанокompозита может быть связан с повы-

шенным образованием активных форм кислорода и высвобождением катионов, проявляющих бактерицидные свойства (Ag^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+}), по сравнению с исходными нанокompонентами за счет синергиче-

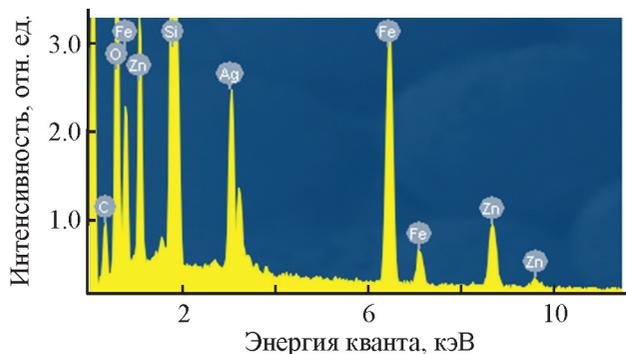


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр слоя нанокompозита, полученного на поверхности кремния после 10 циклов ионного наслаивания с использованием растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и 10 циклов ионного наслаивания с использованием растворов AgNO_3 и NaBH_4 .

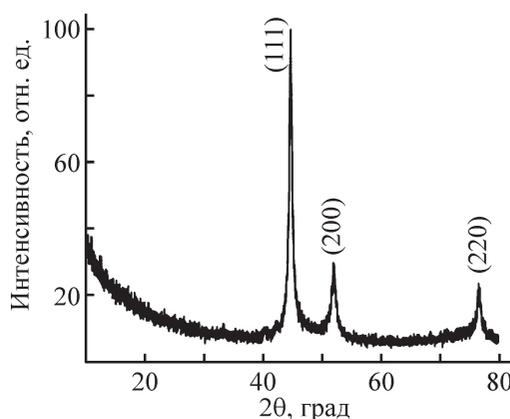


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма слоя, синтезированного на поверхности кремния в результате 10 циклов ионного наслаивания с использованием растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и 10 циклов ионного наслаивания с использованием растворов AgNO_3 и NaBH_4 .

Диаметры видимых зон задержки роста культуры *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*

Образец	Число циклов ионного наплаивания Ag(0)	Зоны задержки роста, мм					
		<i>Staphylococcus aureus</i>			<i>Escherichia coli</i>		
		1 сут	2 сут	3 сут	1 сут	2 сут	3 сут
Ag(0)–ZnFeOH	5	3	3	3	10	10	10
	10	8	8	8	17	17	17
	15	5	5	5	14	14	14
Ag(0)	5	0	0	0	7	7	7
	10	0	0	0	7	7	7
	15	0	0	0	7	7	7
ZnFeOH	5	0	0	0	0	0	0
	10	0	0	0	0	0	0
	15	0	0	0	0	0	0

ского эффекта [12]. Высокая способность наночастиц оксидов и гидроксидов металлов образовывать активные формы кислорода, такие как пероксид водорода (H_2O_2), супероксид-анион (O_2^-) и свободные радикалы, например гидроксильный радикал (OH^\bullet), вызывает окислительный стресс и препятствует бактериальному метаболизму. При взаимодействии катионов металлов с клеточными структурами бактерий, а также при непосредственном контакте с наночастицей происходит повреждение и дестабилизация клеточной мембраны и последующая гибель бактерии [13].

При обсуждении результатов работы следует отметить возможности метода ионного наплаивания для получения высокоэффективных антибактериальных покрытий, а именно синтеза гибридных композитных покрытий оптимальной толщины на поверхности сложных объемных объектов (например, имплантатов, медицинских инструментов, катетеров и др.). Кроме того, удаление на каждом цикле ионного наплаивания продуктов реакций, которые протекают на поверхности подложки при синтезе, позволяет избежать на финальной стадии высокотемпературного прогрева образцов и проводить синтез фактически при комнатной температуре. Таким образом, использование данного метода открывает новые возможности для получения наноматериалов, востребованных при решении ряда задач в современной медицине.

Выводы

Методом ионного наплаивания на поверхности титана может быть получен 0D–2D нанокompозит Ag(0)–ZnFeOH, состоящий из 2D нанокристаллов ZnFeOH с морфологией ультратонких наночастиц и

наночастиц серебра на их поверхности и обладающий выраженной антибактериальной активностью в отношении штаммов бактерий *S. aureus* и *E. coli* с пролонгированным эффектом в течение 72 ч. Варьированием числа циклов ионного наплаивания можно регулировать размер и количество наночастиц серебра и, как следствие, антибактериальную активность нанокompозита. Оказалось, что образцы, синтезированные в результате 10 циклов ионного наплаивания нанослоев ZnFeOH и 10 циклов ионного наплаивания нанослоев nAg , характеризуются наивысшими значениями размеров зон задержек роста бактерий *S. aureus* и *E. coli*. Полученные результаты свидетельствуют о возможности получения методом ионного наплаивания высокоэффективных антибактериальных покрытий с пролонгированным действием.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследования» и «Физических методов исследования поверхности» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00060.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. А. Мелешко — синтез нанослоев и подготовка текста статьи; Л. Б. Гулина — анализ и оптимизация методик синтеза нанокристаллов серебра; В. П. Толстой — анализ условий синтеза наноконпозитов и определение его оптимальных маршрутов, определение состава и морфологии полученных образцов, формулировка основных выводов работы; А. Г. Афиногенова — выбор и обоснование методики антибактериальных испытаний образцов, интерпретация полученных результатов; В. В. Галушка — проведение антибактериальных испытаний образцов и написание текста статьи в части описания методики антибактериальных испытаний и полученных результатов; Г. Е. Афиногенов — постановка задач исследования и оценка практического значения выполненной работы.

Информация об авторах

Мелешко Александра Александровна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7010-5209>

Афиногенова Анна Геннадьевна, д.б.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8175-0708>

Афиногенов Геннадий Евгеньевич, д.м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1273-7651>

Галушка Владислав Вячеславович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-4668-1613>

Гулина Лариса Борисовна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1622-4311>

Толстой Валерий Павлович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3857-7238>

Список литературы

- [1] *Shabatina T., Vernaya O., Shumilkin A., Semenov A., Melnikov M.* Nanoparticles of bioactive metals/metal oxides and their nanocomposites with antibacterial drugs for biomedical applications // *Materials*. 2022. V. 15. N 10. P. 3602–3622. <https://doi.org/10.3390/ma15103602>
- [2] *Поволоцкая А. В., Поволоцкий А. В., Маньшина А. А.* Гибридные наноструктуры: синтез, морфология, функциональные свойства // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 6. С. 579–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4487> [*Povolotskaya A. V., Povolotskiy A. V., Manshina A. A.* // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 6. P. 579–600. <https://doi.org/10.1070/RCR4487>].
- [3] *Cao J., Gao M., Wang J., Liu Y., Zhang X., Ping Y., Liu J., Chen J., Xu D., Huang X., Liu G.* Construction of nano slow-release systems for antibacterial active

- substances and its applications: A comprehensive review // *Front. Nutr.* 2023. V. 10. ID 109204. <https://doi.org/10.3389/fnut.2023.1109204>
- [4] *Ni Z., Wan M., Tang G., Sun L.* Synthesis of CuO and PAA-regulated silver-carried CuO nanosheet composites and their antibacterial properties // *Polymers*. 2022. V. 14. N 24. P. 5422–5434. <https://doi.org/10.3390/polym14245422>
 - [5] *Толстой В. П., Гулина Л. Б., Мелешко А. А.* 2D-Нанокристаллы оксидов и гидроксидов металлов с морфологией наноллистов в биомедицине, энергетике и химии // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 3. С. 1–40. <https://doi.org/10.57634/RCR5071> [*Tolstoy V. P., Gulina L. B., Meleshko A. A.* 2D nanocrystals of metal oxides and hydroxides with nanosheet/nanoflake morphology in biomedicine, energy and chemistry // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. N 3. P. 1–40. <https://doi.org/10.57634/RCR5071>].
 - [6] *Hu X.-L., Shang Y., Yan K.-C., Sedgwick A.C., Gan H.-Q., Chen G.-R., He X.-P., James T.D., Chen D.* Low-dimensional nanomaterials for antibacterial applications // *J. Mater. Chem. B*. 2021. V.9. P. 3640–3661. <https://doi.org/10.1039/D1TB00033K>
 - [7] *Joe A., Park S.-H., Kim D.-J., Lee Y.-J., Jhee K.-H., Sohn Y., Jang E.-S.* Antimicrobial activity of ZnO nanoplates and its Ag nanocomposites: Insight into an ROS-mediated antibacterial mechanism under UV light // *J. Solid State Chem.* 2018. V. 267. P. 124–133. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.003>
 - [8] *Yang Z., Hao X., Chen S., Ma Z., Wang W., Wang C., Yue L., Sun H., Shao Q., Murugadoss V., Guo Z.* Long-term antibacterial stable reduced graphene oxide nanocomposites loaded with cuprous oxide nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 533. P. 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.053>
 - [9] *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Нанотехнология молекулярного наслаивания в производстве неорганических и гибридных материалов различного функционального назначения (обзор). I. История создания и развития метода молекулярного наслаивания // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 8. С. 967–985. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080028> [*Sosnov E. A., Malkov A. A., Malygin A. A.* Nanotechnology of molecular layering in production of inorganic and hybrid materials for various functional purposes (a review): I. History of the development of the molecular layering method // *Russ J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1022–1037. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080024>].
 - [10] *Naskar A., Khan H., Sarkar R., Kumar S., Halder D., Jana S.* Anti-biofilm activity and food packaging application of room temperature solution process based polyethylene glycol capped Ag-ZnO-graphene nanocomposite // *Mater. Sci. Eng. C*. 2018. V. 91. P. 743–753. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.009>

- [11] Cao N., Chen Y., Jiang J. Ag@Fe₂O₃-GO nanocomposites prepared by a phase transfer method with long-term antibacterial property // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. N 21. P. 11307–11314. <https://doi.org/10.1021/am403538j>
- [12] Matai I., Sachdev A., Dubey P., Kumar S. U., Bhushan B., Gopinath P. Antibacterial activity and mechanism of Ag–ZnO nanocomposite on *S. aureus* and GFP-expressing antibiotic resistant *E. coli* // Colloids Surf. B. Biointerfaces. 2014. V. 115. N 1. P. 359–367. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.12.005>
- [13] Mei L., Zhu S., Yin W., Chen C., Nie G., Gu Z., Zhao Y. Two-dimensional nanomaterials beyond graphene for antibacterial applications: Current progress and future perspectives // Theranostics. 2020. V. 10. N 2. P. 757–781. <https://doi.org/10.7150/thno.39701>
-