

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА В НАНОЧАСТИЦАХ ZnO–Ag НА ИХ ФОТОХИМИЧЕСКУЮ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ

© 2023 г. О. В. Бакина^а, *, В. Р. Чжоу^а, Л. Ю. Иванова^а, С. О. Казанцев^а

^аИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, пр-т Академический, 2/4, Томск, 634021 Россия

*e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru

Поступила в редакцию 01.08.2022 г.

После доработки 08.11.2022 г.

Принята к публикации 15.11.2022 г.

Разработка новых материалов с антибактериальными свойствами является перспективным направлением в области исследования нанодисперсных систем. В настоящей работе наночастицы ZnO–Ag с содержанием серебра 0.1–50 ат. % получены электрическим взрывом проводников. Наночастицы ZnO–Ag поглощают видимый свет и разлагают модельный краситель родамин Б. Введение серебра позволило сместить край основного поглощения до 1.59–2.74 эВ. Определено оптимальное содержание серебра в наночастицах (12 ат. %), позволяющее обеспечить степень обесцвечивания родамина Б 85% в течение 60 мин облучения видимым светом и полностью остановить рост бактерий *Escherichia coli* в концентрации 15.6 мкг/мл. Кроме того, наночастицы, содержащие 12 ат. % серебра, стерилизовали пробу природной воды, загрязненной микроорганизмами. На основании полученных результатов предложен эффективный способ синтеза антибактериальных нанокомпози́тов с гетеропереходами при помощи высокопроизводительного метода получения наночастиц – электрического взрыва проводников.

Ключевые слова: фотокатализаторы, оксид цинка, электрический взрыв проводников, антимикробные наночастицы

DOI: 10.31857/S0044457X22601249, EDN: JJBZGLV

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема распространения нозокомиальных инфекций остается актуальной, несмотря на стремительный прогресс в разработке новых альтернативных антибиотикам антимикробных материалов [1]. Анализ механизмов взаимодействия наночастиц с бактериальной клеткой обеспечивает основные критерии для разработки новых эффективных агентов [2]. Антибактериальные частицы должны обладать положительным зарядом поверхности для улучшения адгезии к бактериальным клеткам, способностью генерировать ионы или активные формы кислорода [3]. Данные минимальных ингибирующих концентраций наночастиц, обобщенные в обзоре [4], позволили выделить ряд наночастиц с высокой антимикробной активностью. Наибольшей доказанной активностью обладают наночастицы серебра, механизм действия которых основан на выделении ионов Ag^+ и их взаимодействии с ДНК клеток, приводящем к неспецифическому ингибированию репликации ДНК и инактивации соответствующих белков [5]. Однако применение частиц серебра в достаточном для подавления

микроорганизмов количестве ограничено его выраженной цито- и генотоксичностью [6].

В связи с этим особый интерес вызывают наночастицы полупроводников, такие как TiO_2 и ZnO, обладающие невысокой токсичностью и генерирующие активные формы кислорода, способные вызывать перекисное окисление мембранных липидов, разрушение или модификацию белков, повреждение молекул РНК, приводящие к гибели клеток микроорганизмов [7]. Оксид цинка ZnO представляет собой полупроводник *n*-типа и характеризуется высокой химической стабильностью, улучшенными фотоэлектронными свойствами, антимикробной активностью, низкой токсичностью и невысокой стоимостью [8]. Кроме того, ZnO имеет высокую подвижность носителей заряда и большее время жизни электронов по сравнению с TiO_2 [9].

Для расширения спектрального диапазона ZnO в видимую область в основном используют метод, связанный с модификацией поверхности ZnO частицами благородных металлов, приводящей к увеличению эффективности разделения носителей заряда и разложению органических

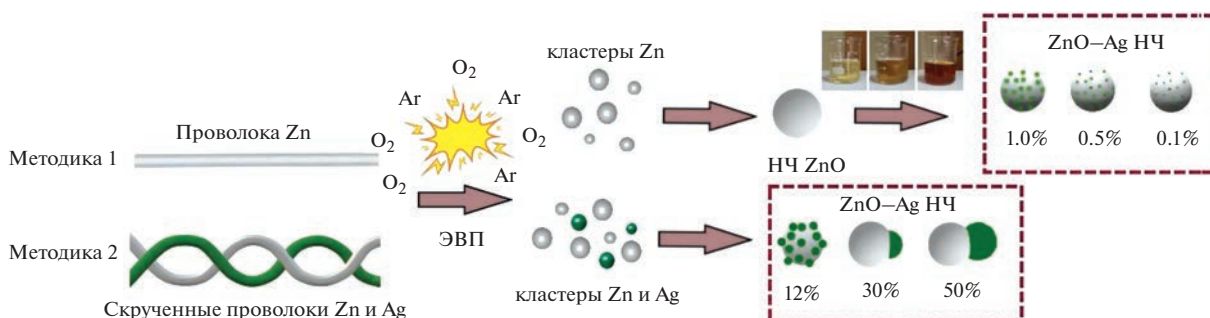


Рис. 1. Схема получения наночастиц ZnO–Ag.

красителей [10] и других загрязняющих веществ и микроорганизмов. Такой эффект возникает в результате формирования барьеров Шоттки на границе раздела фаз Ag и ZnO [11]. Электроны, фотогенерированные ZnO, могут быть захвачены серебром, что позволяет образовавшимся дыркам при взаимодействии с водой формировать гидроксильные радикалы, которые затем могут реагировать с органическими частицами, приводя к их фотодеградации. Серебро обладает собственной фотокаталитической активностью при поглощении видимого света благодаря локализованному поверхностному плазмонному резонансу [12] и доказанной выраженной антибактериальной активностью [13]. При сочетании Ag с ZnO, имеющих различные антибактериальные механизмы действия (выделение ионов Ag^+ и генерация активных форм кислорода), может иметь место синергетический антибактериальный эффект. Подобные эффекты фотоиндуцированной дезинфекции наблюдались в работах [14, 15] для наночастиц Ag–ZnO, полученных химическим осаждением, в том числе методами “зеленой” химии [16–18].

В настоящей работе получены наночастицы ZnO–Ag с содержанием Ag 0.1–50 ат. %. Детально изучено влияние количества серебра на структурные, оптические, антибактериальные свойства и фотокаталитическую активность наночастиц. Полученные данные позволяют направленно регулировать свойства материалов, привести к более эффективному подавлению роста микроорганизмов, снизить концентрацию действующего вещества и, соответственно, его токсичность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе наночастицы (НЧ) ZnO–Ag были синтезированы электрическим взрывом проволок (ЭВП) при помощи двух методик: 1) совместный электрический взрыв двух свитых проволок серебра и цинка (содержание серебра 10–50 ат. %); 2) электрический взрыв цинковой проволоки с последующей модификацией наночастицами коллоидного серебра (содержание серебра 0.1–1.0 ат. %). Схе-

матично получение наночастиц представлено на рис. 1.

Применение методики 2 связано с тем, что совместный ЭВП ограничен диаметром производимых проволок (0.20 мм). Для снижения содержания серебра синтезированные ЭВП наночастицы ZnO погружали в водную дисперсию коллоидного серебра. Для этого подготавливали золи серебра в различных концентрациях в соответствии со следующей методикой: к 100 мл дистиллированной воды добавляли 3 мл 0.05 М раствора тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (pH 9), 2 мл 0.1%-ного раствора танина. Затем отбирали 20 мл полученного раствора и добавляли к нему 400 мкл раствора AgNO_3 с концентрацией 1, 0.5, 0.25 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации серебра приводило к его осаждению. Далее НЧ ZnO заливали 20 мл дисперсии коллоидного серебра и оставляли на 1 ч при постоянном перемешивании. После этого суспензию центрифугировали, отделяли осадок и высушивали в течение суток. Исследование размера и формы НЧ проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью электронного микроскопа JEM 100 CX II (Jeol, Япония). Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония) в CuK_α -излучении с использованием базы данных Crystal Impact. Измерение размера агломератов НЧ проводили седиментацией частиц под действием центробежных сил на дисковой центрифуге CPS DC 24000 (США). Экспериментальные данные обрабатывали с помощью оригинального программного обеспечения Disc Centrifuge Control System (DCCS). Для определения ширины запрещенной зоны синтезированных образцов были сняты UV-Vis-спектры поглощения (СФ-2000, ОКБ “Спектр”, Россия) и перестроены в координаты Тауца [19] с использованием формулы (1):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g), \quad (1)$$

где E_g — ширина запрещенной зоны, 2 — константа, зависящая от типа электронного перехода в материале; A — коэффициент пропорциональности.

Исследование фотокаталитической активности НЧ проводили в реакциях разложения модельного красителя родамина Б, относящегося к гетероциклическим красителям, имеющим широкое промышленное применение. Однако из-за высокой токсичности и накопления в окружающей среде его применение приводит к серьезным экологическим проблемам [20]. Определение концентрации красителя проводили спектрофотометрическим методом (СФ-2000, ОКБ “Спектр”, Россия) при помощи градуировочной зависимости оптической плотности водного раствора родамина Б в максимуме поглощения ($\lambda = 534$ нм) от концентрации красителя без наночастиц, длина оптического пути кюветы составляла 10 мм. В качестве раствора сравнения использовали обратноосмотическую воду.

В свежеприготовленный раствор красителя с концентрацией 10 мг/л помещали НЧ массой 6 мг. Раствор перемешивали и оставляли в темноте на 1 ч для достижения адсорбционно-десорбционного равновесия между НЧ и красителем. Затем пробу облучали при помощи осветителя ОЛКс-150М мощностью 150 Вт (Оптотехника, Россия) на расстоянии 10 см от реактора с суспензией и через каждые 10 мин отбирали 5 мл раствора, центрифугировали при 3500 об/мин для осаждения частиц порошка (в рабочем растворе и растворе сравнения) и измеряли оптическую плотность (A) надосадочной жидкости при длине волны $\lambda = 534$ нм, при которой происходит максимальное поглощение красителя.

Поскольку в ходе реакции непосредственно измеряли не концентрацию красителя C , а оптическую плотность реакционной смеси (A), необходимо было учесть систематическую ошибку, связанную с поглощением света серебром. Для этого проводили дополнительные исследования проб надосадочной жидкости, не содержащих краситель, полученных после экспозиции наночастиц в обратноосмотической воде и центрифугированных по описанной выше методике. В результате было получено значение оптической плотности A_{Ag} .

Определение оптической плотности родамина Б (A_{RB}) проводили по формуле:

$$A_{RB} = A - A_{Ag}. \quad (2)$$

После этого по градуировочной зависимости определяли концентрацию красителя. Степень обесцвечивания (D) красителя в течение времени t рассчитывали по формуле:

$$D = C_0 / C_t, \quad (3)$$

где C_0 — исходная концентрация красителя, мг/л; C_t — концентрация красителя в момент времени t , мг/л.

Для оценки антибактериальной активности НЧ применяли суспензионный метод в вариации методики микроразведений в 96-луночных планшетах согласно [21]. В качестве сред для испытаний использовали бульон Мюллера–Хинтона, агар Мюллера–Хинтона производства НИЦФ (Санкт-Петербург). Исследования проводили в отношении тестового штамма *Escherichia coli* ATCC 25922, предоставленного компанией Биолот (Новосибирск). Выбор бактериальной культуры обусловлен ее использованием в качестве индикаторного показателя фекального загрязнения для оценки безопасности питьевой воды. Бактериальную культуру инокулировали в бульоне и инкубировали в течение 24 ч при 37°C. Концентрацию бактерий измеряли при помощи прибора DensiLaMeter, мутность суспензии составляла 0.5 ед. бариетового стандарта МакФарланда, что соответствовало $\sim 2 \times 10^8$ КОЕ/мл. Суспензию разбавляли при помощи стерильного физиологического раствора (0.9% NaCl) до концентрации 1×10^5 КОЕ/мл.

Суспензию исследуемых НЧ подвергали совместному инкубированию в жидкой питательной среде с бактериями и контролировали степень мутности (оптическую плотность при 490 нм), которая является качественным показателем изменения концентрации бактериальных клеток. Регистрировали минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) наночастиц, при которой не наблюдается изменения мутности бактериальной суспензии. Из суспензии с МИК производили высев бактерий на плотную питательную среду — агар Мюллера–Хинтона. Через 24 ч инкубирования подсчитывали число изолированных колоний и определяли концентрацию жизнеспособных клеток (КОЕ/мл) с учетом фактора разведения суспензий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате совместного электрического взрыва цинковой и серебряной проволоки в кислородсодержащей атмосфере были получены НЧ ZnO–Ag с содержанием серебра 12, 30 и 50 ат. % и обозначены далее ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag соответственно. В результате химической модификации НЧ ZnO путем дисперсии коллоидного серебра были получены НЧ ZnO–Ag с содержанием серебра 0.1, 0.5 и 1.0 ат. %, обозначенные далее ZnO–0.1Ag, ZnO–0.5Ag и ZnO–1.0Ag соответственно.

Морфология и структура всех синтезированных НЧ были исследованы методом ПЭМ. Полученные микрофотографии приведены на рис. 2. На ПЭМ-

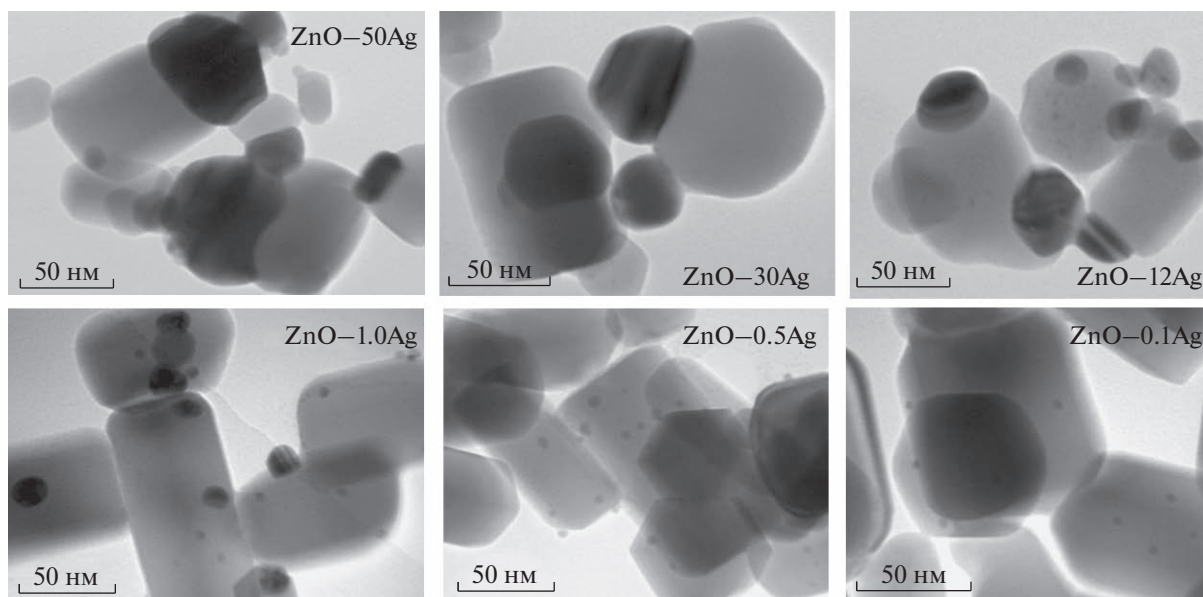


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения наночастиц ZnO–Ag.

изображениях НЧ видно, что все они имеют преимущественно ограниченную форму и размер до 100 нм. НЧ ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag имеют морфологию “янус”-наночастиц с четкой границей раздела фаз внутри частицы. Как показали данные картирования ПЭМ-изображений (рис. 3), серебро представлено мелкими темными округлыми участками, оксид цинка – более крупными светлыми фрагментами угловатой формы.

Распределение НЧ по размерам, полученное, по данным ПЭМ, обработкой 1600 частиц, приведено на рис. 4.

По данным рентгенофазового анализа, в НЧ, содержащих ≥ 12 ат. % Ag, присутствуют только фазы ZnO (JCPDS № 96-900-4179) и Ag (JCPDS № 65-2871), прочие примеси не наблюдаются. При увеличении в образце количества серебра растет интенсивность пиков, соответствующих фазам серебра. При этом заметного сдвига пиков не происходит, что подтверждает описанный выше процесс образования частиц и говорит о том, что атомы серебра не встраиваются в кристаллическую решетку оксида цинка. Для наночастиц с низким содержанием серебра (≤ 1 ат. %) все рентгенограммы образцов идентичны, фазовый состав образцов представлен только оксидом цинка.

Одной из основных характеристик широкозонных полупроводников, таких как ZnO и TiO_2 , является ширина запрещенной зоны. С одной стороны, для эффективного фотокаталитического разложения воды ширина запрещенной зоны полупроводника должна быть близка к 2 эВ, с другой – для поглощения в видимой области спектра ширина запрещенной зоны E должна

быть < 3 эВ. Спектры поглощения в области 200–900 нм при комнатной температуре приведены на рис. 5. Край поглощения исследуемых образцов оценивали по данным спектров поглощения, перестроенных в координатах Тауца по формуле:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E), \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения; h – постоянная Планка, ν – частота.

Для наночастиц ZnO, полученных ЭВП, ширина запрещенной зоны составляла ~ 3.1 эВ [22]. Как видно из спектров поглощения, построенных в координатах Тауца (рис. 5), добавление серебра приводит к смещению края полосы поглощения в видимую область. Все образцы наночастиц ZnO–Ag демонстрируют оптическое поглощение в УФ-видимом диапазоне ($E < 3$ эВ). Таким образом, присутствие фрагментов Ag в НЧ усиливает поглощение энергии по сравнению с НЧ чистого ZnO. Следовательно, можно предположить, что бикомпонентные НЧ становятся фотоактивными как под действием электромагнитного УФ-излучения, так и в области видимого света.

Фотокаталитическую способность полученных НЧ ZnO–Ag исследовали в реакциях разложения модельного красителя родамина Б. Кривые обесцвечивания красителя родамина Б приведены на рис. 6. Под действием видимого света деградации красителя без фотокатализатора не происходит.

Как показано на рис. 6, степень обесцвечивания родамина Б в присутствии НЧ ZnO составляет всего 24% в течение 60 мин, что свидетельствует о низкой активности частиц, не содержащих

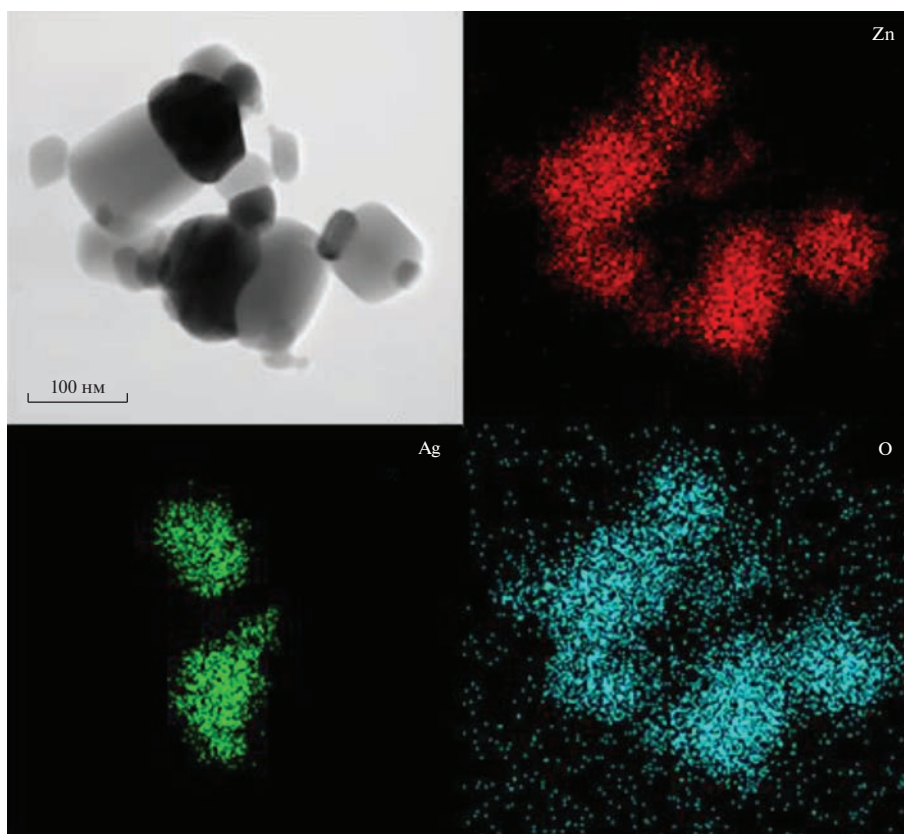


Рис. 3. Картирование ПЭМ-изображения наночастиц ZnO–50Ag.

серебро, под действием облучения видимым светом. Максимальную эффективность демонстрировали НЧ ZnO–12Ag, степень обесцвечивания увеличивалась до 85% в течение 60 мин эксперимента. Фотокаталитическая активность падала как с уменьшением, так и с увеличением содержания серебра в НЧ.

Авторами [15] было показано, что при соосаждении Ag на ZnO в виде наночастиц увеличивается количество активных центров и эффективность разделения заряда. В результате образуется большое количество радикалов $\cdot\text{OH}$, которые являются основными окислителями, подавляющими рост бактерий *E. coli*. В связи с этим были проведены эксперименты по определению антибактериальной активности НЧ в отношении бактерий *E. coli* (штамм ATCC 25922). Антимикробную способность наночастиц ZnO–Ag определяли при комнатном освещении. Полученные данные, выраженные в минимальных концентрациях НЧ, подавляющих рост бактерий (МИК) приведены в табл.1.

Можно заметить, что рост *E. coli* полностью ингибировался в присутствии НЧ ZnO–12Ag даже в концентрации 15.6 мг/л.

Применение ЭВП в качестве метода получения НЧ обусловлено рядом преимуществ. ЭВП

является высокоэнергетическим быстротекущим процессом получения наночастиц, в том числе и бикомпонентных, приводящим к формированию НЧ с достаточной узкой функцией распределения по размерам и большого количества границ раздела фаз внутри частицы. Он обладает достаточной высокой производительностью (~170 г/ч) и

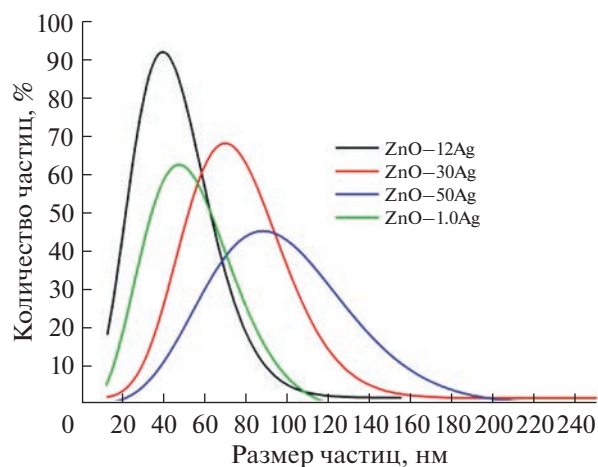


Рис. 4. Распределение наночастиц ZnO–Ag по размерам.

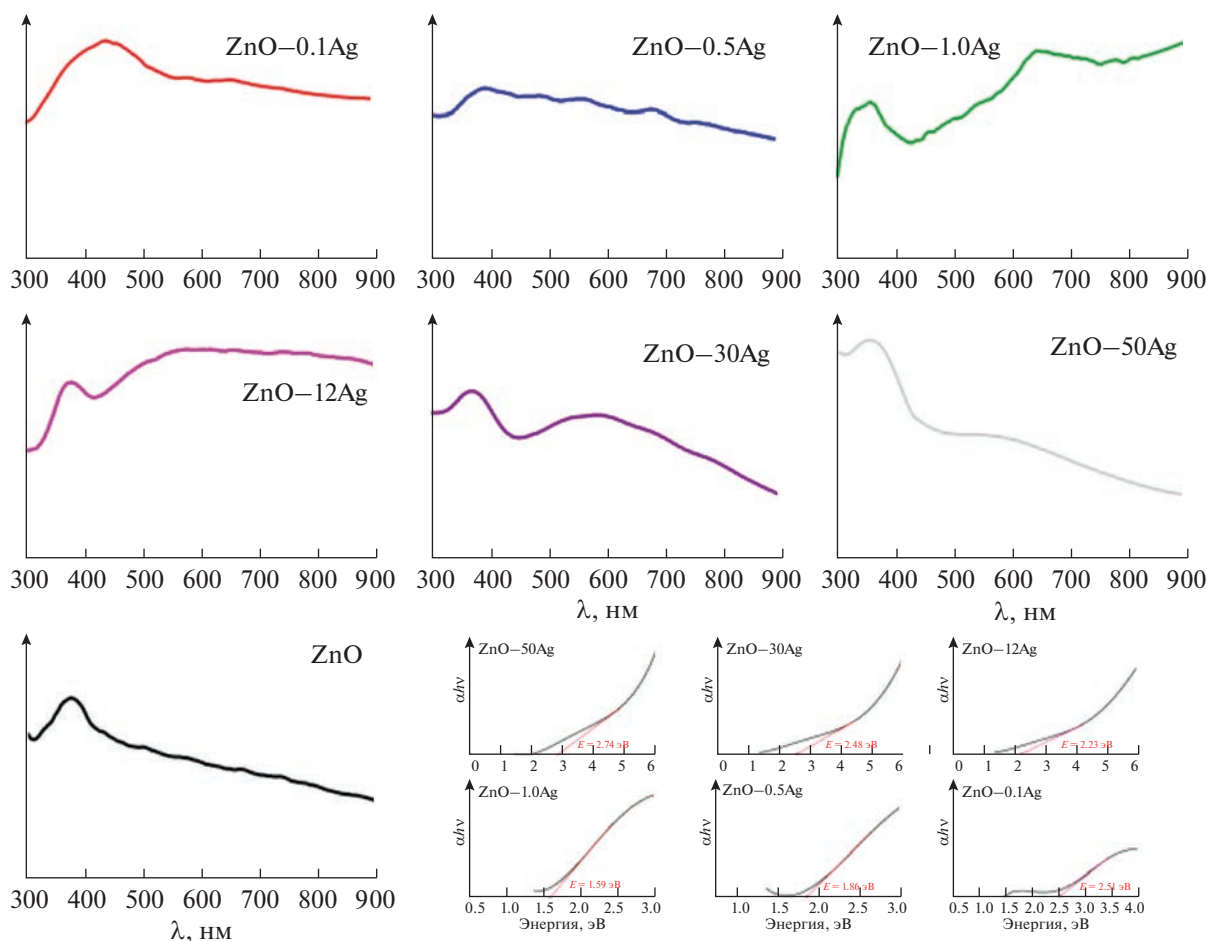


Рис. 5. Спектры поглощения наночастиц ZnO–Ag, построенные в координатах Тауца.

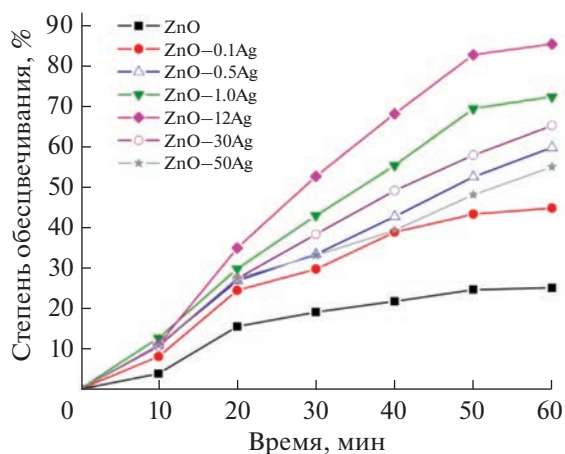


Рис. 6. Кривые обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц ZnO–Ag.

позволяет регулировать химический состав наночастиц варьированием проволок металлов и среды взрыва (аргон, кислород, азот, аммиак и т.д.). Химическая чистота получаемых наночастиц определяется чистотой применяемых металлических

проволок, а условия взрыва исключают присутствие примесей на границах раздела фаз.

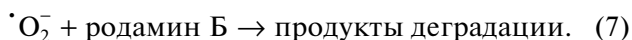
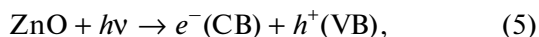
В результате совместного электрического взрыва цинковой и серебряной проволок в кислородсодержащей атмосфере были получены НЧ ZnO–12Ag, ZnO–30Ag и ZnO–50Ag. Ввиду огра-

ничений по диаметру производимых проволок (до 0.1 мм) для снижения количества серебра в наночастицах предварительно получали НЧ коллоидного серебра, которые осаждали на поверхности электровзрывных НЧ ZnO. В результате были получены НЧ ZnO–1.0Ag, ZnO–0.5Ag и ZnO–0.1Ag.

Как показали данные седиментационного анализа, средний размер НЧ зависел от содержания серебра (*W*) только в диапазоне 12–50 ат. %. Снижение содержания серебра не влияло на средний размер частиц, что подтверждает нахождение практически всех частиц на поверхности НЧ ZnO.

С уменьшением количества серебра до 1 ат. % край полосы поглощения смещался в область больших длин волн. Кроме того, для всех синтезированных НЧ ZnO–Ag край полосы поглощения составлял <3 эВ, что позволяет активировать видимым светом все полученные наночастицы [23].

Частицы наименьшего размера ZnO–12Ag также демонстрировали максимальную эффективность при обесцвечивании родамина Б, которая достигала 85% через 60 мин экспозиции. Учитывая, что в разложении данного красителя участвуют только радикалы $\cdot\text{O}_2^-$ [24], механизм разложения красителя можно записать в виде уравнений:



Однако степень обесцвечивания красителя зависит в большей степени от содержания серебра в наночастицах. При облучении НЧ ZnO–Ag видимым светом они способны поглощать большее количество фотонов по сравнению с ZnO благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса серебра. Это приводит к смещению края

Таблица 1. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) наночастиц

Образец	Концентрация НЧ, мг/л					
	250	125	62.5	31.3	15.6	7.8
ZnO	–	+	+	+	+	+
ZnO–0.1Ag	–	–	+	+	+	+
ZnO–0.5Ag	–	–	–	+	+	+
ZnO–1.0Ag	–	–	–	–	+	+
ZnO–12Ag	–	–	–	–	–	+
ZnO–30Ag	–	–	–	–	+	+
ZnO–50Ag	–	–	–	–	+	+

Примечание. Знак + означает рост, знак минус – его отсутствие.

полосы поглощения от 3.1 эВ (ZnO) до 2.2 эВ (ZnO–12Ag), что облегчает поглощение видимого света, а благодаря образованию гетеропереходов Шоттки снижается рекомбинация электронно-дырочных пар. Как показали наши исследования, рост содержания Ag > 12% приводит к увеличению размеров фрагментов серебра на поверхности частиц и смещению края полосы поглощения в область меньших длин волн. Снижение содержания серебра приводит к увеличению размеров фрагментов серебра и, соответственно, их растворимости. Серебро и ионы серебра сами по себе могут образовывать электронно-дырочные пары, что также снижает фотокаталитическую эффективность НЧ [25]. Безусловно, исследование частиц, содержащих серебро в диапазоне >1 и <12 мас. % может выявить еще более эффективные наночастицы, однако получение таких частиц связано с осаждением НЧ Ag в коллоидных дисперсиях при увеличении концентрации и не-

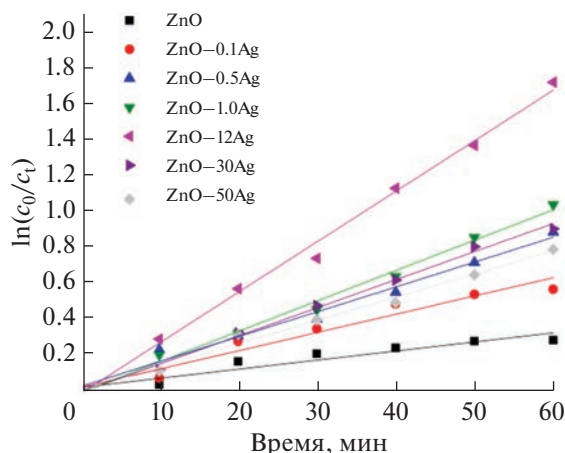


Рис. 7. Кинетические графики обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц ZnO–Ag.

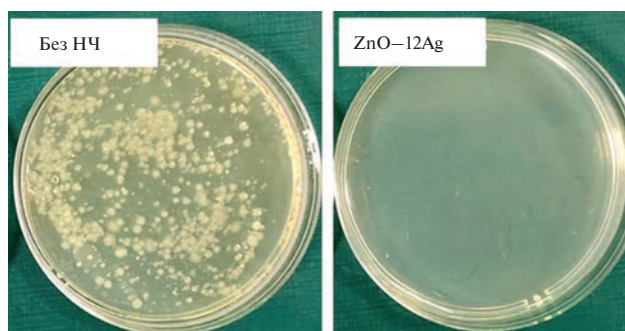


Рис. 8. Фотография чашки Петри, содержащей исследуемую пробу, после 6 ч экспозиции без и с наночастицами ZnO–Ag.

возможностью получения серебряной проволоки меньшего диаметра для совместного ЭВП.

Полученные кривые обесцвечивания (рис. 6) обрабатывали с помощью кинетического уравнения псевдопервого порядка (1):

$$\ln(C_0/C_t) = kt,$$

где C_t и C_0 – концентрации (мг/л) родамина Б в момент времени t и $t = 0$ соответственно, а k – константа скорости реакции (мин^{-1}).

Линейные аппроксимации кривых обесцвечивания приведены на рис. 7. Высокие коэффициенты корреляции ($R^2 > 0.9\%$) подтвердили соответствие кинетики обесцвечивания модельного красителя родамина Б интегральному кинетическому уравнению для необратимой реакции первого порядка. Рассчитанные константы скорости реакции приведены в табл. 2.

Наибольшее значение k характерно для НЧ ZnO–12Ag, полученных электрическим взрывом двух свитых проволок. Константа скорости реакции k уменьшалась при увеличении или снижении содержания Ag. Таким образом, был выбран оптимальный химический состав НЧ с наибольшей фотохимической активностью при разложении родамина Б.

МИК для НЧ ZnO–Ag в отношении *E. coli* составила 15.6 мкг/мл, что значительно меньше, чем для частиц ZnO–Ag, полученных с использованием

экстракта *Thymus vulgaris* (МИК = 50 мкг/мл) [18], последовательным химическим осаждением из нитратов цинка и серебра (МИК = 150 мкг/мл) [26], из гидратированного нитрата цинка и нитрата серебра с дополнительным микроволновым воздействием (МИК = 100 мкг/мл) [15], из ацетата цинка и нитрата серебра, осажденных на поверхности активированного угля (МИК = 200 мкг/мл) [27], и близко к активности НЧ ZnO–Ag, полученных термическим разложением оксалатов (МИК = 32 мкг/мл), детально описанным в работе [28], и осаждением из раствора ZnO–Ag (МИК = 25 мкг/мл) [29]. Возможный антибактериальный механизм НЧ ZnO–Ag основан на окислении бактериальной мембраны радикалами $\cdot\text{OH}$, которые являются основными окислителями для инактивации бактерий *E. coli*.

Высокую активность НЧ ZnO–12Ag можно объяснить плотным контактом на границе раздела фаз ZnO/Ag в условиях совместного ЭВП в атмосфере аргон + кислород. Такие условия, в отличие от химического осаждения, исключают наличие примесей на границе раздела фаз. Поскольку энергия зоны проводимости ZnO выше уровня Ферми, Ag^- -электроны могут переходить от ZnO к наночастицам Ag. Следовательно, наночастицы Ag могут улавливать фотоиндуцированные электроны, препятствуя их рекомбинации с дырками. Электроны, накопленные на серебре, могут переноситься к молекулам кислорода, адсорбированным на поверхности, с образованием радикалов $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{OH}$. Фотоиндуцированные дырки способны реагировать с поверхностно-связанными молекулами H_2O или OH^- с образованием гидроксильных радикалов, являющихся сильными окислителями для органических химических веществ и микроорганизмов.

Таким образом, повышенная антибактериальная активность НЧ ZnO–Ag может быть связана с двумя факторами. Ионы серебра способны высвобождаться с поверхности частицы, проникать через бактериальную мембрану, изменять ее проницаемость и, возможно, повреждать ДНК бактерий и клеточную мембрану. Вместе с этим сереб-

Таблица 2. Параметры реакции обесцвечивания родамина Б в присутствии наночастиц

Наночастицы	k , мин^{-1}	R^2
ZnO	0.0051	0.93
ZnO–0.1Ag	0.010	0.97
ZnO–0.5Ag	0.014	0.98
ZnO–1.0Ag	0.023	0.98
ZnO–12Ag	0.034	0.97
ZnO–30Ag	0.018	0.99
ZnO–50Ag	0.013	0.99

ро повышает активность выделения фотогенируемых электронов, что приводит к образованию активных форм, вызывающих гибель бактериальных клеток. Подход, основанный на совмещении двух антибактериальных механизмов, позволит получать эффективные агенты для широкого применения в различных областях.

Для подтверждения активности НЧ ZnO–12Ag они были использованы для очистки пробы сточной воды, предоставленной ООО “Томскводоканал”, содержащей органические загрязнения. Типичное изображение чашки Петри с выросшими колониями приведено на рис. 8.

Как видно из полученных данных, НЧ ZnO–12Ag обладают высокой антибактериальной активностью и могут применяться для очистки сточных вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов ЭВП была получена серия НЧ ZnO–Ag, содержащая серебро в диапазоне 0.1–50 ат. %. Установлено, что НЧ, содержащие 12 ат. % серебра, проявляют лучшую фотокаталитическую и антибактериальную активность благодаря межфазному контакту между ZnO и Ag, что позволяет значительно расширить диапазон поглощения света. На основании полученных результатов предложен эффективный способ синтеза нанокмппозитов с гетеропереходами с помощью высокопроизводительного метода получения наночастиц — электрического взрыва проводников.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования поддержаны Министерством науки и высшего образования РФ (Соглашение № 075-11-2021-036 от 25.06.2021).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

О.В. Бакина придумала и разработала эксперимент, провела микробиологические исследования, участвовала в написании текста статьи; С.О. Казанцев синтезировал образцы и исследовал их при помощи электронной микроскопии; Л.Б. Иванова провела оптические и структурные исследования, участвовала в написании текста статьи; В.Р. Чжоу провела фотокаталитические исследования. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kollef M.H., Torres A., Shorr A.F. et al. // Crit. Care Med. 2021. V. 49. № 2. P. 169.
<https://doi.org/10.1097/CCM.0000000000004783>
2. Gupta A., Mumtaz S., Li C.H. et al. // Chem. Soc. Rev. 2019. V. 48. P. 415.
<https://doi.org/10.1039/c7cs00748e>
3. Sharmin S., Rahaman M.M., Sarkar C. et al. // Heliyon. 2021. V. 7. № 3. P. e06456.
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06456>
4. Correa M.G., Martínez F.B., Vidalet C.P. et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2020. V. 11. № 1. P. 1450.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.11.129>
5. Jiang W.Y., Ran S.Y. // J. Chem. Phys. 2018. V. 148. № 20. P. 205102.
<https://doi.org/10.1063/1.5025348>
6. Akter M., Sikder M.T., Rahman M.M. et al. // J. Adv. Res. 2018. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.jare.2017.10.008>
7. Li H., Zhou X., Huang Y. et al. // Front. Microbiol. 2021. V. 11. P. 622534.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2020.62253>
8. Borysiewicz M.A. // Crystals. 2019. V. 9. № 10. P. 505.
<https://doi.org/10.3390/cryst9100505>
9. Alharthi F.A., Alghamdi A.A., Al-Zaqri N. et al. // Scie. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-77426-y>
10. Intaphonga P., Phurangranta A., Yeebua H. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 14. P. 2121.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621140047>
11. Deng Q., Duan X., Ng D.H.L. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 6030.
<https://doi.org/10.1021/am301682g>
12. Chomkitichai W., Jansanthea P., Chaneei D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 13. P. 1995.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621130027>
13. Dymnikova N.S., Erokhina E.V., Moryganov A.P. // Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. 91. № 3. P. 564.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221030270>
14. Burlibaşa L., Chifiriuc M.C., Lungu M.V. et al. // Arabian J. Chem. 2020. V. 13. № 2. P. 4180.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.06.015>
15. Li Z., Zhang F., Meng A. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 1. P. 612.
<https://doi.org/10.1039/C4RA12319K>
16. Thatikayala D., Banothu V., Kim J. et al. // J. Mater. Sci. 2020. V. 31. № 7. P. 5324.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-03093-4>
17. El-Nahal I.M., Lee K.M., Hwang S. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-61306-6>
18. Zare M., Namratha K., Alghamdi S. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-44309-w>
19. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. et al. // Phys. Status Solidi. 1966. V. 2. № 15. P. 627.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>
20. Rani S., Aggarwal M., Kumar M. et al. // Water Sci. 2016. V. 30. № 1. P. 51.
<https://doi.org/10.1016/j.wsj.2016.04.001>

21. M07-A9 CLSI 2012 "Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard – Ninth Edition". <https://clsi.org/standards/products/microbiology/documents/m07/>
22. Bakina O.V., Glazkova E.A., Pervikov A.V. et al. // J. Mater. Sci.-Mater. Electron. 2021. V. 32. № 8. P. 10623. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01684-4>
23. Ferreira N.S., Sasaki J.M., Silva Jr R.S. et al. // Inorg. Chem. 2021. V. 60. № 7. P. 4475. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03327>
24. Chiu Y.H., Mark Chang T.F., Chen C.Y. et al. // Catalysts. 2019. V. 9. P. 430. <https://doi.org/10.3390/catal9050430>
25. Yang J., Luo X. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 542. P. 148724. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148724>
26. Panwar A., Yadav K.L. // Mater. Lett. 2022. V. 309. P. 131469. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131469>
27. Kumar T.K.M.P., Mandlimath T.R., Sangeetha P. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 130. P. 108034. <https://doi.org/10.1039/C5RA19945J>
28. Khoshkbejari M., Jafari A., Safari M. // Orient. J. Chem. 2015. V. 31. № 3. P. 1437. <https://doi.org/10.13005/ojc/310322>
29. Adhikari S., Banerjee A., Eswar N.K.R. et al. // RSC Adv. 2015. V. 5. № 63. P. 51067. <https://doi.org/10.1039/C5RA06406F>