

СТРУКТУРА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРА

©2015 В. И. Кукуев, И. А. Попова, А. В. Подопрigора

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394693 Воронеж, Россия
e-mail: cormed@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2015 г.

Аннотация. Методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и электронографии получены данные о структуре наночастиц серебра на поверхности полимера, используемого для базисов съемных протезов. Установлено, что на поверхности полимерных глобул расположены нанокристаллические частицы серебра средним размером 20 нм. Получены изображения кристаллической решетки с межплоскостными расстояниями 0.204 нм и 0.145 нм, характерными для структуры серебра. Наночастицы расположены неупорядоченно друг относительно друга. Их поверхность покрыта тонким слоем оксидной фазы Ag_2O .

Ключевые слова: электронная микроскопия, наночастицы, серебро, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Серебро играет важную роль в различных областях. Велико его значение и в медицине, где в первую очередь известны его бактерицидные свойства [1]. Способность серебра воздействовать на бактерии, кокки, трихомоноллы во многом определяется размером частичек серебра. Особенно эффективным оказывается серебро в виде наночастиц [2] размером от нескольких нанометров до сотен нанометров [3, 4]. Показано, что свойства наносеребра отличаются от свойств массивного материала [5], и антимикробная активность обусловлена с одной стороны высокой концентрацией ионов серебра, поступающих в раствор из наночастиц, с другой — пролонгированным сроком такого рода воздействия [6].

Структуру наночастиц серебра, как правило, определяют, используя методы растровой электронной микроскопии или атомно-силовой микроскопии. И тот, и другой методы дают возможность оценить лишь средние размеры наночастиц и в редких случаях форму. Вместе с тем известно [5], что в зависимости от механизма образования наночастиц, они могут быть как отдельными микрокристаллами, так и представлять собой совокупность мелких микрокристаллов или ассоциатов серебра с разупорядоченной структурой. Во всяком случае, такого рода разброс в строении наночастиц может служить косвенным обоснованием одинаково вы-

сокой антимикробной активности наночастиц, сильно отличающихся по размеру.

В настоящей работе мы поставили целью получить прямые экспериментальные данные о структуре наносеребра на поверхности полимера, применяемого для изготовления базисов съемных протезов (полиметилметакрилат горячего отверждения медицинского назначения). Задача имеет важное практическое значение, так как от состояния внесенного в полимер серебра напрямую зависит срок эксплуатации изделия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимер, содержащий наносеребро, исследовали с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронографии (дифракции электронов высокой энергии — ДЭВЭ). Применяли растровый электронный микроскоп LEO SUPRA-50VP и просвечивающий электронный микроскоп LIBRA 200FE фирмы «Карл Цейс-Йена».

Режим работы растрового микроскопа выбирали из условий минимизации эффектов зарядки диэлектрической поверхности полимера — вторично-электронное изображение, ускоряющее напряжение — 1 кВ, рабочее расстояние — 7 мм.

Просвечивающий микроскоп использовали с максимальным для данной марки прибора ускоряющим напряжением 200 кВ, получая электронно-

микроскопические изображения с амплитудным и фазовым контрастом, или электронограммы — картины дифракции электронов высокой энергии «на просвет».

Для анализа картин дифракции электронов использовали данные для межплоскостных расстояний и интенсивностей из хорошо известного справочника [7]. Эталонном в расчетах служили электронограммы золота.

Наночастицы серебра на поверхности полимера получали восстановлением нитрата серебра мягкими органическими восстановителями в водном растворе [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимер представлен совокупностью глобул средним размером 50—60 мкм и практически идеальной сферической формы (рис. 1а). На поверхности каждой сферы находится довольно большое количество мелких частиц, равномерно распределенных по этой поверхности. Средний размер частиц составляет по данным РЭМ несколько десятков нанометров (рис. 1б). Частицы выглядят более светлыми по сравнению с поверхностью полимера. Такой контраст во вторичных электронах свидетельствует в пользу того, что данные частицы, скорее всего, являются частицами металла.

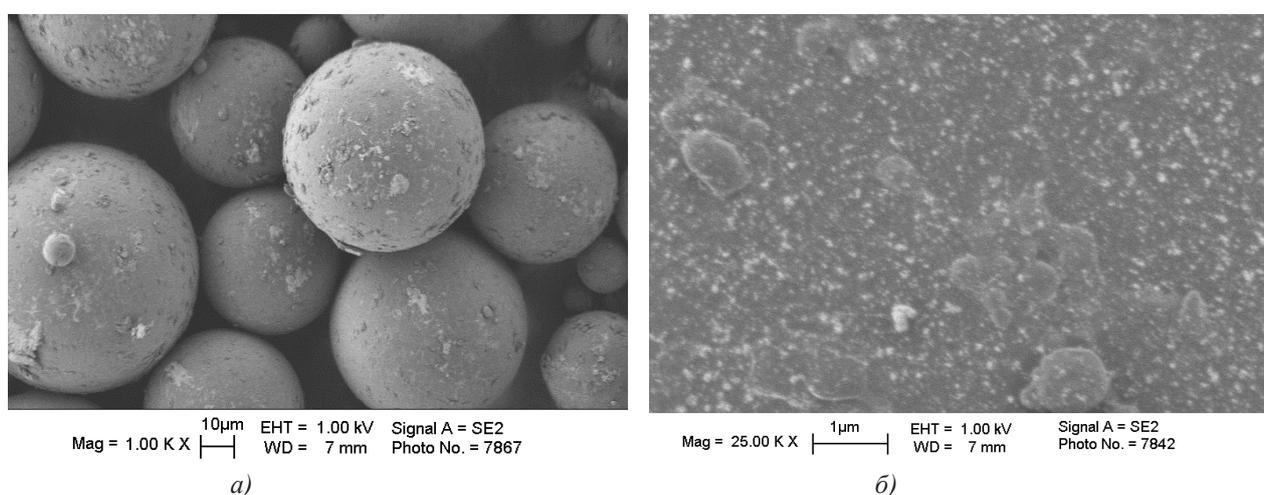


Рис. 1. Растровые микрофотографии поверхности полимера: *а* — общий вид структуры полимера; *б* — поверхность отдельной глобулы с частицами серебра. Вторично-электронное изображение

Точный ответ о природе частиц дают результаты исследования в просвечивающем микроскопе. На рис. 2а представлены микрофотографии участка боковой поверхности одной из глобул. Сразу обращает на себя внимание изображение кристаллической решетки некоторых мелких частиц, попавших в поле зрения. Известно, что полимер упорядоченной кристаллической структурой не обладает. Следовательно, изображение решетки может относиться только к мелким частицам металла, ранее наблюдавшимся в РЭМ на поверхности глобул.

Расчет межплоскостных расстояний показывает, что они практически полностью совпадают с межплоскостными расстояниями в структуре серебра. Например, на рис. 2а идентифицированы межплоскостные расстояния $d = 0.204$ нм, совпадающие с расстоянием между плоскостями с индексами Миллера (200) для серебра, а также расстояния $d = 0.145$ нм, совпадающие с расстоянием между плоскостями с индексами Миллера (220) тоже для

серебра. Можно сравнить эти данные с данными таблицы, где представлены межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий в кристаллической структуре серебра. В этой же таблице представлены результаты расчета картин дифракции электронов высокой энергии (рис. 2б).

При расчете электронограмм выясняется одна немаловажная особенность. Не все дифракционные линии и соответствующие им межплоскостные расстояния могут быть отнесены к структуре серебра. Так в эксперименте обнаружены, например, отражения, соответствующие $d = 0.280$ нм и $d = 0.169$ нм. Их нет среди набора межплоскостных расстояний металлического серебра. Но они вполне удовлетворительно, то есть в пределах погрешностей микродифракции, соответствуют d для оксида серебра Ag_2O . Причем отражение с $d = 0.272$ нм (экспериментально определенное значение 0.280 нм) характеризуется максимальной интенсивностью в структуре Ag_2O .

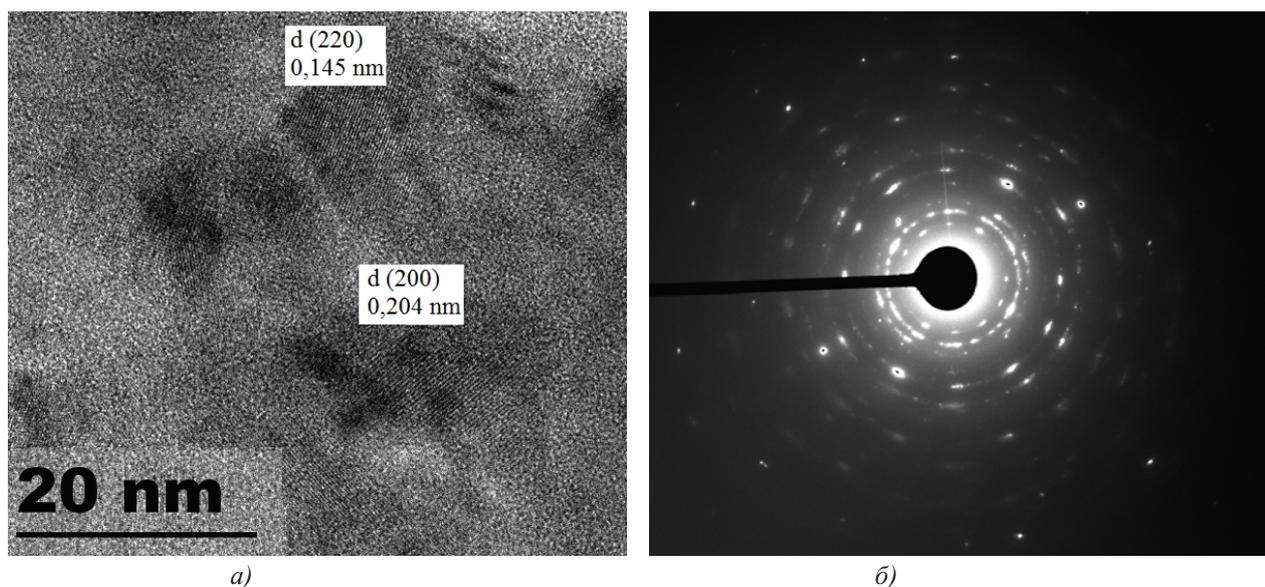


Рис. 2. Структура наночастиц серебра: *a* — изображение кристаллической решетки; *б* — микродифракция от того же участка

Таблица. Межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных линий

Межплоскостные расстояния (d), интенсивности дифракционных линий (I) и индексы Миллера плоскостей (hkl) для структуры серебра Ag [7]			Эксперимент	Межплоскостные расстояния (d) и интенсивности дифракционных линий (I) для структуры оксида серебра Ag ₂ O [7]	
d , нм	I , отн. ед.	(hkl)		d , нм	I , отн. ед.
				0.335	1
			0.280	0.272	100
0.236	100	111	0.236	0.236	40
0.204	53	200	0.203		
			0.169	0.167	24
0.144	27	220	0.144	0.1422	16
				0.1360	3
0.1232	53	311	0.123		
0.1179	5	222		0.1179	1
				0.1082	2
0.1022	1	400	0.104	0.1054	2
0.0938	8	331		0.0960	1
0.0915	5	420		0.0907	1
0.0834	3	422			

Некоторые межплоскостные расстояния и соответствующие им отражения на электронограмме совпадают для серебра и его оксида: например,

$d = 0.236$ нм. Часть экспериментально определенных межплоскостных расстояний может быть отнесена как к набору d для металлического серебра,

так и к аналогичному набору d для Ag_2O . Это линии с соответствующим им $d = 0.144$ нм и $d = 0.104$ нм. Имея, однако, в виду, что наиболее интенсивная линия для фазы Ag_2O ($d = 0.272$ нм) существенно уступает в этом отношении линиям фазы Ag , мы склонны считать, что на электронограммах проявляются дифракционные линии от наночастиц серебра, покрытых оксидом.

Кристаллические частицы серебра имеют размер порядка 10—20 нм и располагаются неупорядоченно друг относительно друга (рис. 1). Эта разориентировка отчетливо прослеживается на изображениях кристалликов, где плоскости ориентированы в различных произвольных направлениях. Средние расстояния между частицами значительно (на порядок) превышают их размеры.

Важнейшей особенностью кристаллического строения наночастиц серебра является отсутствие в них высокоугловых границ. Везде, где наблюдается изображение плоскостей решетки, это изображение охватывает весь нанокристалл. Плоскости не прерываются и не меняют своего направления. Этот факт, безусловно, свидетельствует в пользу того, что нанокристаллы образовывались из отдельных зародышей, которые в дальнейшем могли лишь расти за счет присоединения атомов. Оксид серебра Ag_2O , идентифицированный по данным ДЭВЭ, присутствует на поверхности нанокристаллов и в существенно меньшем количестве по сравнению с металлическим серебром.

Таким образом, мы предполагаем маловероятной возможность реализации механизма образования наночастиц посредством объединения более или менее крупных ассоциатов, предварительно образовавшихся из отдельных атомов.

Открытым на данный момент остается вопрос, каким образом отдельные атомы серебра поступают к растущему зародышу. Здесь возможны разные варианты. Либо эти атомы поступают непосредственно из жидкой фазы, либо они предварительно адсорбируются на поверхности в виде ионов Ag^+ , а затем восстанавливаются до нулевой степени окисления под действием восстановителя. Если этот процесс прервать, вынув, например, полимер из раствора, то на поверхности нанокристаллов серебра как раз и будет присутствовать тонкий оксидный слой в виде фазы Ag_2O .

Возможен также процесс, когда адсорбция серебра в виде восстановленных атомов или ионов осуществляется сначала на поверхности полимера и лишь затем за счет диффузии по этой поверхности атомы присоединяются к растущему нано-

кристаллу. Явная трехмерная форма нанокристаллов, скорее всего, говорит не в пользу данного механизма. Хотя он не может быть исключен, в особенности на начальных стадиях образования нанокристаллов.

Обращает на себя внимание, что в формировании дифракционной картины принимают участие всего несколько отдельных нанокристаллов серебра. Картина является ни моно-, ни поликристаллической дифракционной картиной, а занимает промежуточное положение. Собственно, так и должно быть, ведь нанокристаллы серебра располагаются на значительном удалении друг от друга.

Отметим также, что полимер дает диффузную картину рассеяния электронов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, комплексное исследование (РЭМ, ПЭМ, ДЭВЭ) полимера, модифицированного серебром, показывает, что на поверхности полимерных глобул располагаются частицы нанокристаллического серебра со средним размером 20 нм. Данные наночастицы являются монокристаллическими и образованы за счет присоединения отдельных атомов серебра. Нанокристаллы расположены неупорядоченно друг относительно друга. На их поверхности обнаруживается тонкий слой оксидной фазы Ag_2O .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блажитко Е. М., Бурмистров В. А., Колесников А. П., Михайлов Ю. И., Родионов П. П. *Серебро в медицине*. Новосибирск, Наука-Центр, 2004, 256 с.
2. Одогова Г. В., Бурмистров В. А., Родионов П. П. // *«Применение препаратов серебра в медицине»*, сборник трудов научно-практической конференции «Новые химические системы и процессы в медицине», 7—10 июля 2004 г., Новосибирск, 2004, с. 58—63.
3. Сапронова О. Н. // *Ученые записки Санкт-Петербургского государственного медицинского университета им. акад. И. П. Павлова*, 2010, т. XVII, № 4, с. 5—7.
4. Сергеев Б. М., Кирюхин М. В., Бахов Ф. Н., Сергеев В. Г. // *Вестник Московского университета. Серия. 2 Химия*, 2001, т. 42, № 5, с. 2—7.
5. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. // *Успехи химии*, 2008, т. 11, № 3, с. 242—266.
6. Юркова И. Н., Панов Д. А., Рябушко В. И. // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*, 2009, т. 22 (61), № 1, с. 203—207.
7. *International Centre for Diffraction Data*, 2001, vol. 22.
8. Каливрадджян Э. С., Кукуев В. И., Акимова Н. Д. // *Наноматериалы и нанотехнологии*, 2012, № 4, с. 46—49.

STRUCTURE OF SILVER NANOPARTICLES ON POLYMER SURFACE

© 2015 V. I. Kukuev, I. A. Popova, A. V. Podoprigora

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394693 Voronezh, Russia
e-mail: cormed@mail.ru

Received 25.02.2015

Abstract. By scanning electron microscopy, transmission electron microscopy and electron diffraction data obtained on the structure of silver nanoparticles on the surface of the polymer used for the bases of dentures. Installed on the surface of the polymer globules are crystalline silver particles of an average size of 20 nm. The particle shape is close to spherical form. These nanoparticles are single crystalline and formed, most likely due to the inclusion of individual silver atoms. The obtained image of the lattice interplanar distances 0.204 nm and 0.145 nm, characteristic patterns of silver. Nanoparticles are unordered relative to each other. Apparently, on the particles surface a very thin layer of oxide Ag_2O precipitation phase exists.

Keywords: electron microscopy, nanoparticles, silver, structure.

REFERENCES

1. Blagitko E. M., Burmistrov V. A., Kolesnikov A. P., Mikhailov Yu. I., Rodionov P. P. *Srebro v medicine*. Novosibirsk, Nauka-Centr Publ., 2004, 256 p.
2. Odegova G. V., Burmistrov V. A., Rodionov P. P. «The application of silver precursors in medicine», Proceedings of the Scientific Conference «New chemical systems and processes in medicine», July 7—10, 2004, Novosibirsk, pp. 58—63.
3. Sapronova O. N. *Uchenye zapiski Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo medicinskogo universiteta im. akad. I. P. Pavlova*, 2010, vol. XVII, no. 4, pp. 5—7.
4. Sergeev B. M., Kiryuhin M. V., Bahov F. N., Sergeev V. G. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya. 2 Himiya*, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 2—7.
5. Krutiakov Yu. A., Kudrinskii A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V. *Uspehi himii*, 2008, vol. 11, no. 3, pp. 242—266.
6. Yurkova I. N., Panov D. A., Ryabushko V. I. *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, himiya»*, 2009, vol. 22 (61), no. 1, pp. 203—207.
7. ICDD — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22.
8. Kalivradzhiyan E. S., Kukuev V. I., Akimova N. D. *Nanomateriali i nanotehnologii*, 2012, no. 4, pp. 46—49.

Кукеев Вячеслав Иванович — д. ф.-м. н., профессор, профессор кафедры общей физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208281, e-mail: cormed@mail.ru

Попова Ирина Александровна — к. ф.-м. н., доцент кафедры общей физики, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208281, e-mail: cormed@mail.ru

Подопригора Анна Владимировна — д. м. н., заместитель главного врача по медицинской части стоматологической поликлиники, Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко; тел.: +7 (473) 2644779, e-mail: gora76@mail.ru

Kukuev Viacheslav I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor of the General Physics Department; ph.: +7(473) 2208281, e-mail: cormed@mail.ru

Popova Irina A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Associate Professor of the General Physics Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208281, e-mail: cormed@mail.ru

Podoprigora Anna V. — Dr. Sci. (Med.), Deputy Chief Physician for Medical Dental Clinic, Voronezh State Medical Academy; ph.: +7 (473) 2644779, e-mail: gora76@mail.ru