



МРНТИ 31.15.35

А.В. Хачковский<sup>1</sup>, Ю.Г. Слизов<sup>2</sup>, А.С. Гага<sup>3</sup>, Р.С. Казачек<sup>4</sup>,  
Т.Н. Волгина<sup>5</sup>, М.А. Гавриленко<sup>6\*</sup>

<sup>1,3,4,5</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Томск, Российская Федерация

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Российская Федерация

(e-mail: \*dce@mail.ru, <sup>1</sup>mrunderhill@mail.ru, <sup>2</sup>commerce@mail.tsu.ru, <sup>3</sup>sleeping71@mail.ru,  
<sup>4</sup>glenke.taval@mail.ru, <sup>5</sup>glenke@tpu.ru)

## Формирование антимикробных наночастиц серебра на кремнеземе

**Аннотация.** Синтезирован новый антимикробный материал на основе кремнезема с иммобилизованными на поверхности наночастицами серебра  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  различного размера. Нанесение катионов  $\text{Ag}^+$  из раствора на поверхность носителя  $\text{SiO}_2$  и встраивание восстановленных наночастиц серебра  $\text{Ag}^0$  в структуру кремнезема Силохром С-80 приводит к равномерному распределению наночастиц вокруг мезопор, а также способствует появлению антибактериальных свойств. Морфология, структура и кислотно-основные свойства поверхности нанокompозита определяют активность сорбционно-антимикробных материалов. Положительный заряд  $\text{Ag}^+$  в составе полученного нанокompозита способствует взаимодействию с отрицательно заряженной оболочкой бактерий, что является дополнительным эффектом повышения активности наноструктур. Установлена преобладающая роль кислотно-основных центров  $\text{SiO}_2$  в антибактериальной активности наноструктур  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  и определены условия ее путем изменения размера и локализации наночастиц  $\text{Ag}^0$  в результате термической обработки при 500 °С, которая приводит к снижению минимальной ингибирующей концентрации в 6-7 раз. Полученные результаты позволяют оценить характер влияния как наночастиц серебра, так и поверхности кремнезема на антибактериальную способность наноструктур. Величина антибактериальной активности по отношению к *E.coli* и *S.aureus* зависит от размера наночастиц, которая определяется термической обработкой после нанесения на поверхности.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, кремнезем, силохром, антимикробный материал, сорбция, здоровье, кинетика сорбции, термодинамика сорбции, нанокompозит.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-145-4-10-24>

### Введение

Распространение и бесконтрольное использование антибиотиков привело к проблеме образования резистентных штаммов бактерий [1, 2]. Наиболее перспективными

антимикробными агентами, способными частично заменить антибиотики, считаются препараты на основе наночастиц серебра [3-5]. Однако сопутствующие им недостатки, например, токсичность, нестабильный заряд поверхности, склонность к агломерации, ограничивают их применение [6]. Одним из перспективных направлений улучшения антимикробных серебросодержащих материалов является разработка сорбционной основы, представляющей собой пористый носитель с закрепленным антимикробным агентом. Положительный заряд поверхности таких нанокомпозитов способствует эффективному взаимодействию с отрицательно заряженными бактериями, обеспечивая как их сорбцию, так и контакт с частицами  $Ag^0$  [7].

Активность антимикробных нанокомпозитов определяются морфологией, структурой и кислотно-основными свойствами поверхности адсорбента. В качестве носителей наночастиц серебра могут быть использованы разнообразные модификации оксида кремния  $SiO_2$ , которые обладают низкой токсичностью и свойством сорбировать бактерии и вирусы [8, 9]. Поскольку поверхность  $SiO_2$  обладает регулируемой структурой кислотных и основных центров, то способна адсорбировать модифицирующие частицы с широким набором морфологий и фазового состава [10]. В настоящее время активно ведутся работы, посвященные разработке технологии получения нового поколения антимикробных материалов  $SiO_2/Ag^0$ , что свидетельствует о перспективности данного направления исследований [11-15]. Взаимодействие бактериальной клетки с  $SiO_2$  обусловлено комплексом его свойств, таких, как гидрофильность, способность адсорбировать белки и химически стабилизировать антимикробные структуры через силанольные группы поверхности кремнезема [16, 17].

В основе традиционных подходов модификации различных форм  $SiO_2$  (силикагели, кремнеземы, аморфные оксиды и подобное) лежит поверхностная импрегнация предварительно полученными частицами коллоидного серебра. Типичный синтез композитов  $SiO_2/Ag^0$  включает получение матрицы  $SiO_2$  при помощи золь-гель метода с использованием в качестве прекурсоров тетраэтоксисилана или тетраметоксисилана с последующей иммобилизацией наночастиц  $Ag^0$  на поверхности пористого каркаса  $SiO_2$ , восстановленных из солей, в основном из нитрата серебра [13, 16, 18]. Однако обработка адсорбентов коллоидным серебром приводит к появлению дополнительных органических примесей в его составе и снижает сорбционные характеристики материала вследствие слабой воспроизводимости структуры модифицированной поверхности, разброса размеров как наночастиц, так и их кластеров. Полученные такими способами композиты не находят широкого применения, поэтому существует потребность в разработке серебросодержащих антимикробных агентов, не использующих коллоидное серебро.

Перспективным методом получения материалов с антимикробными свойствами является химическое восстановление катионов серебра  $Ag^+$  до наночастиц серебра  $Ag^0$  непосредственно на поверхности  $SiO_2$  [19, 20]. При восстановлении формируется пористый материал, модифицированный конгломератами наночастиц серебра. С изменением условий окисления и термической обработки прогнозируют морфологию, текстурные характеристики и, как следствие, антимикробные свойства. Основным фактором, определяющим эффективность использования кремнезёмов в качестве носителя, является их способность стабилизировать наночастицы (НЧ)  $Ag^0$  на собственной поверхности. Нанесение катионов  $Ag^+$  из истинного раствора на поверхность  $SiO_2$  и восстановление НЧ  $Ag^0$  приводит к их равномерному распределению НЧ на поверхности материала и способствует увеличению его антибактериальных свойств [21].

*Постановка проблемы.* Значительное влияние размера НЧ  $Ag$  на их антибактериальную активность доказано для разнообразных носителей [22-24], однако для  $SiO_2/Ag^0$  полученные данные противоречивы. Снижение размера НЧ  $Ag^0$  на поверхности  $SiO_2$  варьированием концентрации нитрата серебра и времени прокалывания наноструктур с 27 нм до 6 нм предположительно минимально влияет на антибактериальную активность [23]. Авторами [24] установлено, что увеличение температуры термической обработки  $SiO_2/Ag^0$  от 300 °С

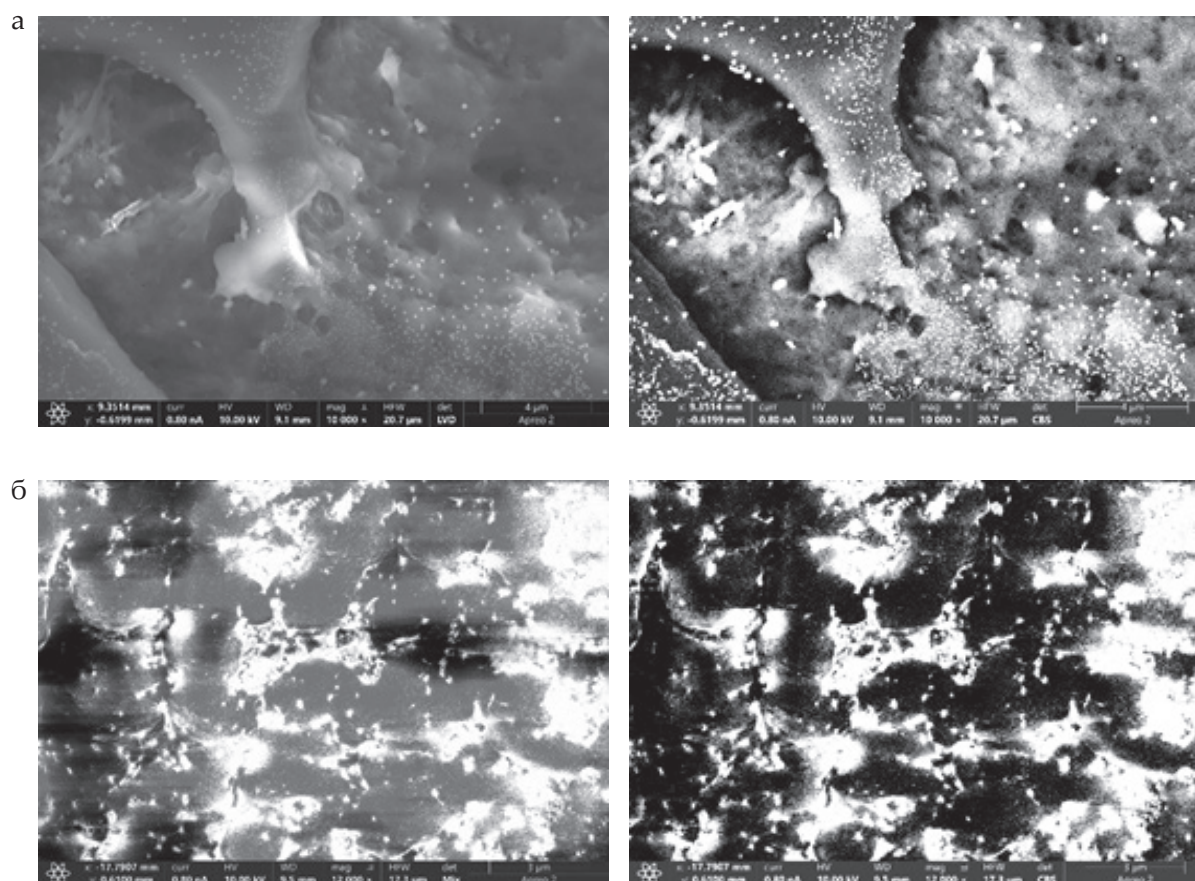
до 800 °С в течение 75 мин. способствует увеличению размера НЧ серебра и снижению количества выделяющихся катионов серебра. Однако уменьшение размера наночастиц и кластеров  $\text{Ag}^0$  связано с увеличением минимальной ингибирующей концентрации (МИК) с 25 до 50 мкг/мл, то есть антибактериальная активность снижается [25].

Целью настоящей работы является исследование зависимости сорбционных и антимикробных свойств наноструктур  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  от условий получения и локализации наночастиц серебра.

## 2. Методы исследования

### 2.1 Синтез антимикробного материала

В качестве основы использовали кремнезем марки Силохром С-80, который относится к классу синтетических макропористых кремнезёмов и представляет собой белые частицы неправильной формы с геометрически однородной поверхностью, обладает высокой механической прочностью, термостойкостью до 600 °С и характеризуется низким содержанием каталитически активных оксидов железа и других примесей. Для подготовки поверхности исходного Силохрома С-80, содержащего гидроксильные группы, в 150 мл разбавленной азотной кислоты, вносили 50 г Силохрома С-80 и кипятили в течение 2 ч. После этого порошок отфильтровывали и высушивали в течение 6 ч при температуре 200 °



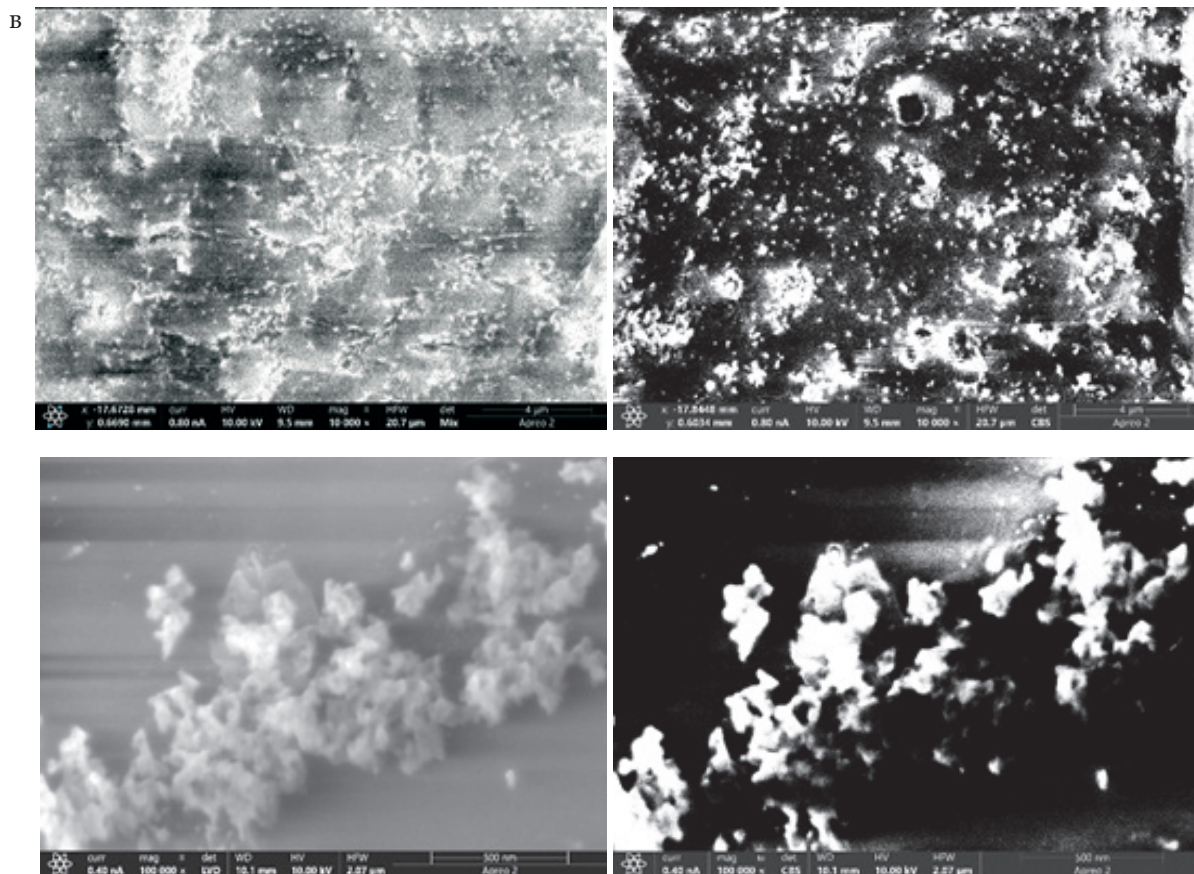


Рисунок 1. Микрофотография и распределение НЧ в образцах  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$ , полученных химическим восстановлением тетраборатом натрия (а), аскорбиновой кислотой до (б) и после (в) термической обработки.

Поверхность  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  в результате термической обработки претерпевает структурные изменения, что влияет на их текстурные характеристики, кислотно-основные и сорбционные свойства поверхности. На кривой термодеструкции  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  (рисунок 2, кривая 1) наблюдали 2 ступени с общей потерей 3,0 % массы. Первая потеря массы на 1 % при температуре 150 °С соответствует удалению адсорбированной воды. Вторая ступень, представленная широким максимумом при температурах 150-500 °С связана с удалением кристаллизационной воды и формированием новой текстуры поверхности, связанной с изменением размера НЧ  $\text{Ag}^0$ .

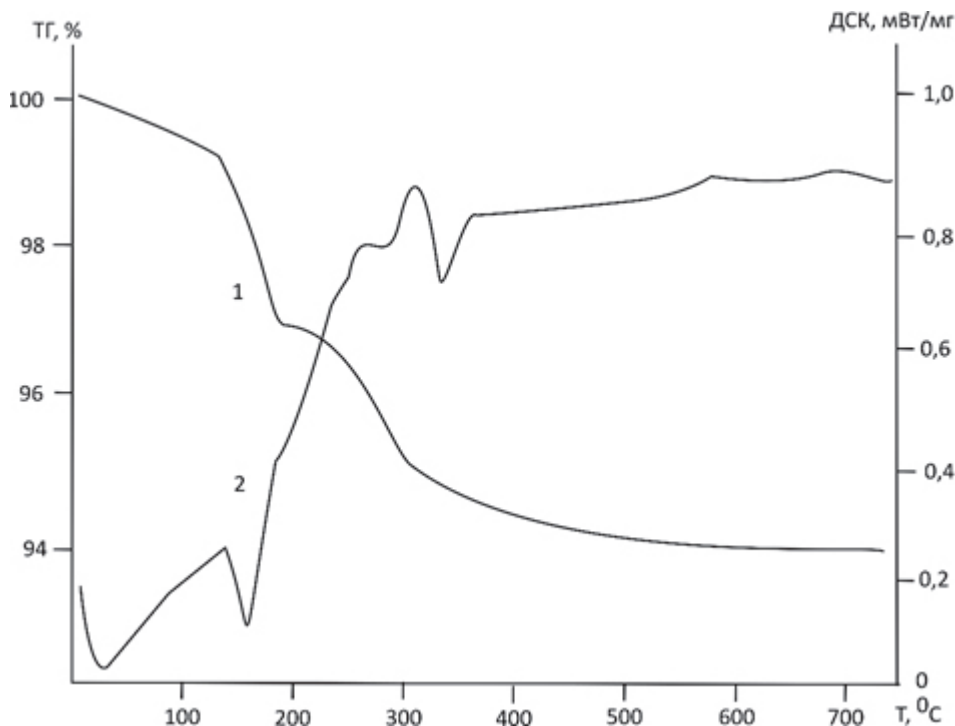


Рисунок 2 – Результаты ТГ(1)/ДСК(2) анализа  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$

Согласно результатам ПЭМ, термическая обработка  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  при 500 °С не приводит к существенному изменению текстуры поверхности Силохрома С-80 (рисунок 1в). Основным эффектом является уменьшение размера и миграция наночастиц серебра из центра конгломерата на периферию. Такая закономерность отмечена ранее в частицах оксида кремния с нанесенными коллоидными НЧ  $\text{Ag}^0$  в аналогичных условиях [26]. Миграция НЧ  $\text{Ag}^0$  в силикатных структурах при прокаливании обусловлена дегидратацией в процессе нагрева, и вследствие достаточно высокой температуры возникает подвижность серебра от устьев пор и дефектов поверхности к более равномерному распределению по поверхности Силохрома С-80 с одновременным уменьшением размера кластеров до 36-42 нм и индивидуальных НЧ до  $12 \pm 2$  нм. В работе [27] было показано, что при нагревании тонких пленок серебра их поверхность становится жидкой и распадается на кластеры серебра. Уменьшение размеров НЧ  $\text{Ag}^0$  обусловлено разрушением крупных конгломератов и последующей миграции индивидуальных наночастиц по поверхности Силохрома С-80.

Изотерма адсорбции-десорбции азота для  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  относится к IV типу (IUPAC), на кривых наблюдается слабый гистерезис в области капиллярной конденсации (рисунок 3а). Величина удельной поверхности составила 82 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,23 см<sup>3</sup>/г. Образец характеризуется широким распределением мезопор по размерам с максимумом при 15-25 нм (рисунок 3б).

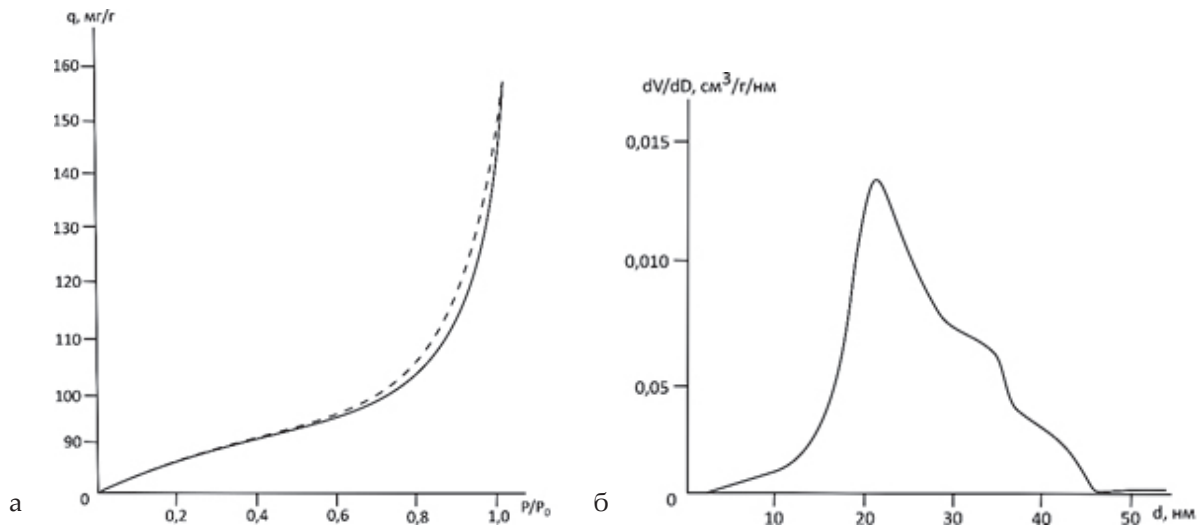


Рисунок 3 – Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$

Для исследования сорбционных характеристик использовали модельные красители фуксин (кислотный краситель) и Основной синий (основной краситель). На рисунке 4 представлены экспериментальные изотермы адсорбции фуксина и Основного синего. Результаты показывают, что на поверхности преимущественно адсорбируется кислотный краситель фуксин (рисунок 4а), в то время как основной краситель Основной синий адсорбируется слабо (рисунок 4б). Это свидетельствует о преобладании основных центров на поверхности (рисунок 5). Концентрационные изотермы показывают, что при начальной концентрации фуксина до 50 мг/л величина адсорбции линейно возрастает за счет сильного взаимодействия между красителем и поверхностью сорбента. При дальнейшем увеличении концентрации изотерма выходит на плато с величиной максимальной адсорбции фуксина 17 мг/г.

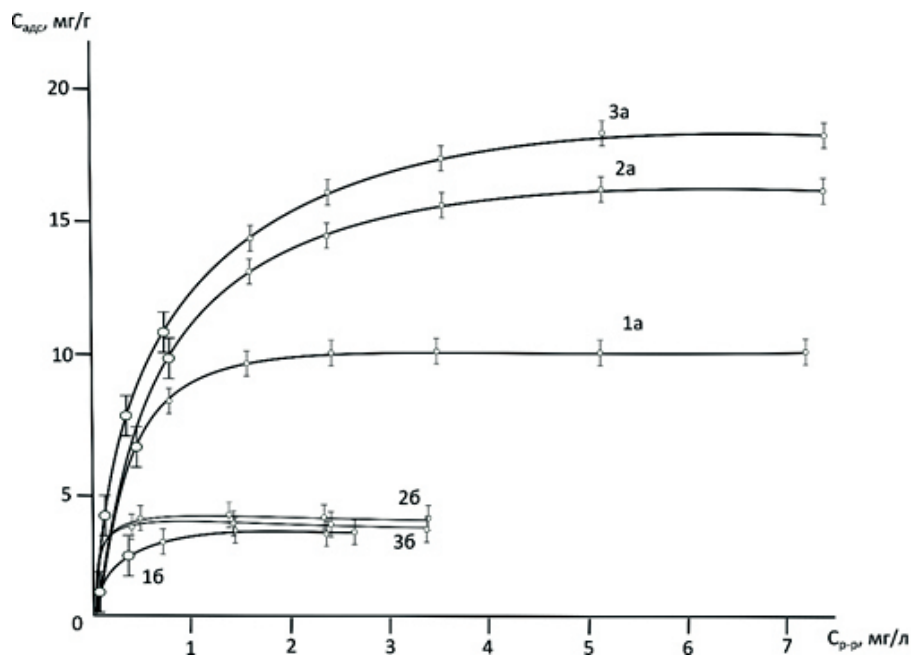


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции фуксина (а) и Основного синего (б) для исходного (1)  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  (2) после термообработки (3).

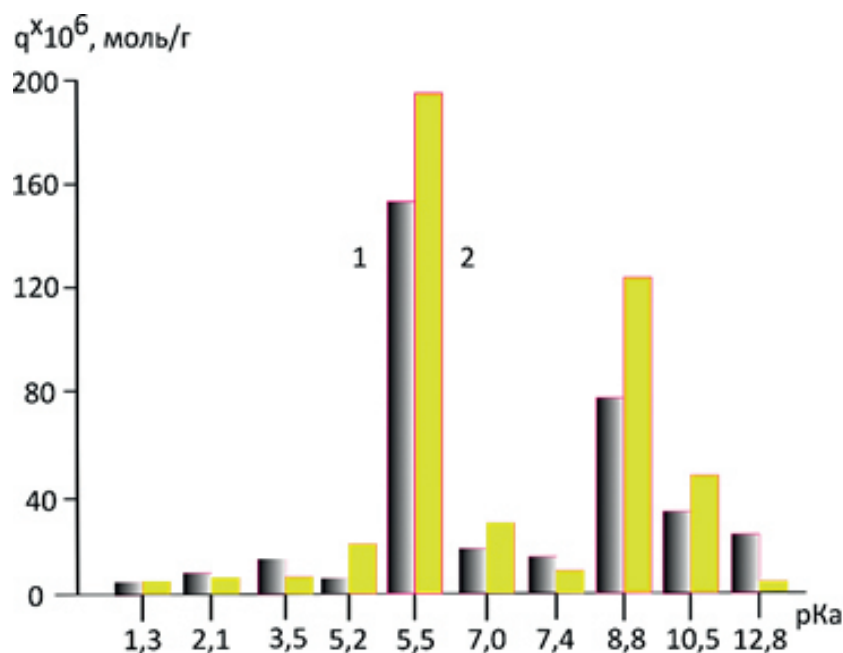


Рисунок 5 – Концентрация кислотно-основных центров на поверхности SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> до (1) и после (2) прокаливания при 500 °С.

На поверхности SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> преимущественно находятся бренстедовские основные с pKa=8,8 и pKa=10,5, а также слабокислотные центры с pKa=5,5. Основные центры различной силы зависят от типа и окружения OH<sup>-</sup> групп. Слабые кислотные центры бренстедовского типа могут быть образованы молекулами воды, которые адсорбируются на катионах серебра или же на кислородных вакансиях на поверхности оксида кремния. Широкий спектр кислотных и основных центров говорит об амфотерном состоянии поверхности исходного Силохрома С-80. Наличие на поверхности модифицированных SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> сорбентов кислотно-основных центров с pKa 5,5 и 8,8 будет способствовать их адгезионному взаимодействию с карбоксильными группами и аминоклупами на поверхности бактериальных клеток.

На поверхности термообработанного SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> сохраняется исходный набор кислотно-основных центров, где преобладают бренстедовские основные центры с pKa=8,8 и слабокислотные центры с pKa=5,5. Вследствие удаления воды и миграции НЧ Ag<sup>0</sup> происходит перераспределение количества центров по силе и наблюдается увеличение концентрации центров pKa 5,5 с 98·10<sup>-6</sup> до 152·10<sup>-6</sup> моль/г и для центров с pKa 8,8 с 48·10<sup>-6</sup> до 85·10<sup>-6</sup> моль/г. Концентрация остальных центров изменяется незначительно. Сохранение поверхностных кислотно-основных центров с pKa ≈5,5 и ≈8,8, на которых сорбируются бактерии с карбоксильными и аминоклупами в оболочке, способствует сохранению антимикробной активности SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup>.

### 3.2 Антибактериальная активность SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup>

Согласно значениям МИК (таблица 1), термическая обработка SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> привела к увеличению антибактериальной активности в 6-7 раз, что обусловлено снижением размера НЧ Ag<sup>0</sup> до 12±2 нм, приводящему к увеличению вероятности непосредственного контакта Ag<sup>0</sup> с мембраной бактериальных клеток.

Таблица 1 – Антибактериальная активность некоторых материалов SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup>

Наноструктуры	Метод получения	Размер, нм	Активность	Источник
мезопористый SiO <sub>2</sub> сферические НЧ Ag <sup>0</sup>	Импregnирование коллоидных НЧ Ag <sup>0</sup> на SiO <sub>2</sub>	кластер 120, НЧ Ag <sup>0</sup> 5–15	МИК для бактерий <i>E. coli</i> 1,0 мг/мл	[28]
нановолокна Ag/SiO <sub>2</sub>	совместное химическое осаждение	волокна 120±38	зона задержки роста <i>S. Mutans</i> 3,0 мм±0,3 мм	[29]
мезопористый SiO <sub>2</sub> сферические конгломераты Ag <sup>0</sup>	золь-гель метод	сферы 200	зоны задержки роста <i>E. coli</i> и <i>S.aureus</i> около 5 мм	[30]
мезопористый SiO <sub>2</sub> сферические НЧ Ag <sup>0</sup>	химическое восстановление	кластер 100, НЧ Ag <sup>0</sup> 10–15	IC <sub>50</sub> для клеток HaCaT и HDF 12,41 мкг/мл и 27,53 мкг/мл	[31]
Ag/SiO <sub>2</sub> со структурой ядро- оболочка	Метод Штобера	НЧ Ag <sup>0</sup> 20 ± 1,6	зона задержки роста <i>E.coli</i> 12 мм для концентрации НЧ 250 мкг/мл	[32]
мезопористый SiO <sub>2</sub> сферические НЧ Ag <sup>0</sup>	химическое восстановление	конгломерат 80-100, НЧ Ag <sup>0</sup> 15–16	МИК <i>E.coli</i> 1,30; <i>S.aureus</i> 0,64	Эта работа
	химическое восстановление с термообработкой	конгломерат 40-60, НЧ Ag <sup>0</sup> 12±2	МИК <i>E.coli</i> 0,18; <i>S.aureus</i> 0,33	

Невысокие значения МИК для исходного SiO<sub>2</sub>/Ag<sup>0</sup> можно объяснить небольшим количеством контактирующих с бактериями серебросодержащих частиц. Кроме небольшой площади непосредственного контакта с бактериями, крупный размер НЧ Ag<sup>0</sup> обеспечивает слабое выделение катионов Ag<sup>+</sup> в среду (рисунок 6). Термическая обработка приводит к увеличению количества выделяющихся катионов серебра, что дополнительно стимулирует антибактериальный эффект.



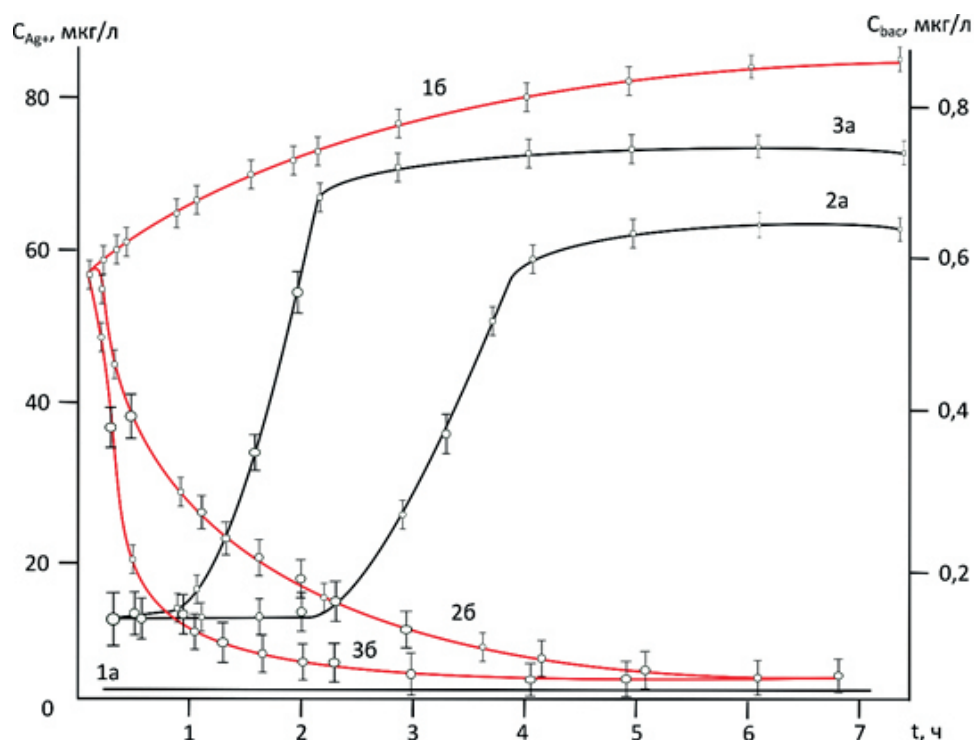


Рисунок 6 – Зависимость миграции катионов серебра (а) в бактериальную среду и роста бактерий (б) от времени от из исходного  $SiO_2$  (1),  $SiO_2/Ag^0$ (2) после термообработки (3).

Таким образом, антибактериальная активность  $SiO_2/Ag^0$  основана как на механизме повреждать клеточную мембрану при непосредственном контакте, так и на способности катионов серебра растворяться с поверхности наночастиц [33]. Термообработанный  $SiO_2/Ag^0$  демонстрирует снижение количества бактерий до их полного отсутствия через 60 мин. Дополнительно, уменьшение размера НЧ  $Ag^0$  приводит не только к увеличению площади контакта наночастиц с бактериями, но и к более интенсивному выделению катионов  $Ag^+$  в бактериальную среду.

#### 4. Заключение

При химическом восстановлении катиона  $Ag^+$  на поверхности  $SiO_2$  образуются сферические наночастицы  $Ag^0$  со средним размером 15 нм. Концентрация кислотно-основных центров Силохрома С-80 при рКа 5,5 и 8,8, способствующих адгезионной сорбции бактерий, позволяет решить задачу контакта грамположительных и грамотрицательных бактерий с наночастицами  $Ag^0$ . Термообработка  $SiO_2/Ag^0$  при 500 °С приводит к миграции НЧ  $Ag^0$  на поверхности, также происходит уменьшение их размеров до  $12 \pm 2$  нм, что приводит к увеличению антибактериальной активности в 6-7 раз по МИК *E.coli* 0.18 и *S.aureus* 0.33.

Исследование поддержано Министерством образования и науки Российской Федерации, грант 0721-2020-0037.

## Список литературы

1. World Health Organization. (2022). 2021 antibacterial agents in clinical and preclinical development: an overview and analysis.
2. Allafchian A.R., Banifatemi S.S., Jalali S.A.H. Synthesis and characterization of Ag/SiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity // *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 33-40.
3. Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A., de Aberasturi D.J., de Larramendi I.R., Rojo T., Serpooshan V., Parak W.J., Mahmoudi M. Antibacterial properties of nanoparticles // *Trends in Biotechnology*. – 2012. – Vol. 30. – № 10. – P. 499-511.
4. Szczepanowicz K., Stefanska J., Socha R.P., Warszynski P. Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity // *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. – 2010. – Vol. 45. – № 2010. – P. 85-98.
5. Lok C.N., Ho C.M., R. Chen, Q.Y. He, W.Y. Yu, H. Sun, P.K. Tam, J.F. Chiu, C.M. Che Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles // *Journal of Proteome Research*. – 2006. – Vol. 5. – № 4. – P. 916-924.
6. Yamanaka M., Hara K., Kudo J. Bactericidal actions of a silver ion solution on Escherichia coli, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis // *Applied and Environmental Microbiology*. – 2005. – Vol. 71. – № 11. – P. 7589-7593.
7. Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 275. – № 1. – P. 177-182.
8. Borthakur P., Hussain N., Darabdhara G., Boruah P. K., Sharma B., Borthakur P., Das M. R. Adhesion of gram-negative bacteria onto  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> nanoparticles: A study of surface behaviour and interaction mechanism // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2018. – Vol. 6. – № 4. – P. 3933-3941.
9. Тарасевич И.Ю., Бондаренко В.С., Жукова И.А., Иванова Г.З. Структура модифицирующих слоев и идентификация остаточных гидрофильных групп на поверхности модифицированного кремнезема по данным адсорбционных и хроматографических измерений // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 2. – С. 244-250.
10. Слижов Ю.Г., Гавриленко М.А. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии // *Координационная химия*. – 2002. – Т. 28. – № 10. – С. 783-800.
11. Darabdhara G., Boruah P.K., Hussain N., Borthakur P., Sharma B., Sengupta P., Das M.R. Magnetic nanoparticles towards efficient adsorption of gram positive and gram negative bacteria: an investigation of adsorption parameters and interaction mechanism // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 516. – P. 161-170.
12. Tian Y., Qi J., Zhang W., Cai Q., Jiang X. Facile, one-pot synthesis, and antibacterial activity of mesoporous silica nanoparticles decorated with well-dispersed silver nanoparticles // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – № 3. – P. 12038-12045.
13. Allafchian A.R., Banifatemi S.S., Jalali S.A.H. Synthesis and characterization of Ag/SiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity // *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 33-40.
14. Wu Z.G., Jia Y.R., Wang J., Guo Y., Gao J.F. Core-shell SiO<sub>2</sub>/Ag composite spheres: synthesis, characterization and photocatalytic properties // *Materials Science-Poland*. – 2016. – Vol. 34. – № 4. – P. 806-810.
15. Cheng Y., Wang M., Fang C., Wei Y., Chen J., Zhang J. Variability and improvement of optical and antimicrobial performances for CQDs/mesoporous SiO<sub>2</sub>/Ag NPs composites via in situ synthesis // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – № 1. – P. 403-411.
16. Adamska E., Niska K., Wcislo A., Grobelna B. Characterization and cytotoxicity comparison of silver- and silica-based nanostructures // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 17. – P. 4987.
17. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 231. – P. 281-287.

18. Wang X., Sun W., Yang W., Gao S., Sun C., Li Q. Mesoporous silica-protected silver nanoparticle disinfectant with controlled Ag<sup>+</sup> ion release, efficient magnetic separation, and effective antibacterial activity // *Nanoscale Advances*. – 2019. – Vol. 1. – № 2. – P. 840–848.
19. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // *Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 2017. – P. 1–11.
20. Elmorsi T.M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent // *Journal of Environmental Protection*. – 2011. – Vol. 2. – № 06. – P. 817–827.
21. Saeb A., Alshammari A.S., Al-Brahim H., Al-Rubeaan K.A. Production of silver nanoparticles with strong and stable antimicrobial activity against highly pathogenic and multidrug resistant bacteria // *The Scientific World Journal*. – 2014. – Vol. 2014. – P. 704–708.
22. Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* // *Journal of Biomedical Materials Research*. – 2000. – Vol. 52. – № 4. – P. 662–668.
23. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy // *RSC Advanced*. – 2014. – Vol. 4. – № 8. – P. 3974–3983.
24. Skomorokhova E.A., Sankova T.P., Orloy I.A., Savelev A.N., Magazenkova D.N., Pliss M.G., Skvortsov A.N., Sosnin I.M., Kirilenko D.A., Grishchuk I.V., Sakhenberg E.I., Polishchuk E.V., Brunkov P.N., Romanov A.E., Puchkova L.V., Ilyechova E.Y. Size-dependent bioactivity of silver nanoparticles: antibacterial properties, influence on copper status in mice, and whole-body turnover // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2020. – Vol. 13. – P. 137–157.
25. Qin R., Li G., Pan L., Han Q., Sun Y., He Q. Preparation of SiO<sub>2</sub>@ Ag composite nanoparticles and their antimicrobial activity // *Journal of nanoscience and nanotechnology*. – 2017. – Vol. 17. – № 4. – P. 2305–2311.
26. Granbohm H., Larismaa J., Ali S., Johansson L.S., Hannula S.P. Control of the size of silver nanoparticles and release of silver in heat treated SiO<sub>2</sub>-Ag composite powders // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – № 1. – P. 80.
27. Громов Д., Козлитин А., Савицкий А., Трифонов А. Кинетика формирования кластеров серебра на аморфном углероде при вакуумно-термическом испарении // *Электроника: Наука, технология, бизнес*. – 2014. – № 5. – С. 116–121.
28. Gankhuyag S., Bae D.S., Lee K., Lee S. One-pot synthesis of SiO<sub>2</sub>@ Ag mesoporous nanoparticle coating for inhibition of *Escherichia coli* bacteria on various surfaces // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 549.
29. Ardestani S.S., Bonan R.F., Mota M.F., Farias R.M.C., Menezes R.R., Bonan P.R.F., Maciel P.P., Ramos-Perez F.M.M., Batista A.U.D., da Cruz Perez D.E. Effect of the incorporation of silica blow spun nanofibers containing silver nanoparticles (SiO<sub>2</sub>/Ag) on the mechanical, physicochemical, and biological properties of a low-viscosity bulk-fill composite resin // *Dental Materials*. – 2021. – Vol. – № 10. – P. 1615–1629.
30. Cheng Y., M. Wang, C. Fang, Y. Wei, J. Chen, J. Zhang Variability and improvement of optical and antimicrobial performances for CQDs/mesoporous SiO<sub>2</sub>/Ag NPs composites via in situ synthesis // *Green Processing and Synthesis*. – 2021. – Vol. 10. – № 1. – P. 403–411.
31. Adamska E., Niska K., Wcislo A., Grobelna B. Characterization and cytotoxicity comparison of silver-and silica-based nanostructures // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – № 17. – P. 4987.
32. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 231. – P. 281–287.
33. Ahmad S.A., Das S.S., Khatoon A., Ansari M.T., Afzal M., Hasnain M.S., Nayak A.K. Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review // *Materials Science for Energy Technologies*. – 2020. – Vol. 3. – P.756–769.

А.В. Хачковский<sup>1</sup>, Ю.Г. Слизов<sup>2</sup>, А.С. Гага<sup>1</sup>, Р.С. Казачек<sup>1</sup>, Т.Н. Волгина<sup>1</sup>,  
М.А. Гавриленко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ұлттық зерттеу Томск политехникалық университеті, Томск, Ресей Федерациясы

<sup>2</sup>Ұлттық зерттеу Томск мемлекеттік университеті, Томск, Ресей Федерациясы

### Кремнеземде антимикробты күміс нанобөлшектерінің түзілуі

**Аңдатпа.** Бетінде әртүрлі өлшемді  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  күміс нанобөлшектері бар кремний диоксиді негізіндегі жаңа микробқа қарсы материал синтезделді. Ерітіндіден  $\text{Ag}^+$  катиондарын  $\text{SiO}_2$  тасымалдаушысының бетіне отырғызу және тотықсызданған  $\text{Ag}^0$  күміс нанобөлшектерін силохром С-80 кремний диоксиді құрылымына енгізу нанобөлшектердің мезопоралардың айналасында біркелкі таралуына әкелді, сонымен қатар антибактериялық қасиеттердің пайда болуына ықпал етті.  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  наноқұрылымдарының антибактериялық белсенділігінде  $\text{SiO}_2$  қышқылды-негізді орталықтарының шешуші рөлі анықталып, оның  $500^\circ\text{C}$  температурада термиялық өңдеу нәтижесінде  $\text{Ag}^0$  нанобөлшектерінің мөлшері мен локализациясын өзгерту арқылы өзгерту шарттары анықталды, бұл минималды ингибируші концентрацияның 6-7 есе төмендеуіне әкелетіні көрсетілді.

**Түйін сөздер:** күміс нанобөлшектері, кремний диоксиді, силохром, антимикробты материал, сорбция, денсаулық, сорбция кинетикасы, сорбция термодинамикасы, микроскопия, нанокөмір

A.V. Khachkovsky<sup>1</sup>, Yu.G. Slizhov<sup>2</sup>, A.S. Gaga<sup>1</sup>, R.S. Kazachek<sup>1</sup>, T.N. Volgina<sup>1</sup>,  
M.A. Gavrilenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

<sup>2</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

### Formation of antimicrobial silver nanoparticles on silica

**Abstract.** A new antimicrobial material based on silica with  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  silver nanoparticles of various sizes immobilized on the surface has been synthesized. The application of  $\text{Ag}^+$  cations from the solution to the surface of the  $\text{SiO}_2$  carrier and the embedding of reduced  $\text{Ag}^0$  silver nanoparticles into the Silochrome C-80 silica structure leads to a uniform distribution of nanoparticles around mesopores, and also contributes to the appearance of antibacterial properties. The decisive role of acid-base  $\text{SiO}_2$  centers in the antibacterial activity of  $\text{SiO}_2/\text{Ag}^0$  nanostructures has been established and its conditions have been determined by changing the size and localization of  $\text{Ag}^0$  nanoparticles as a result of heat treatment at  $500^\circ\text{C}$ , which leads to a decrease in the minimum inhibitory concentration by 6-7 times.

**Keywords:** silver nanoparticles, silica, silochrome, antimicrobial material, sorption, health, sorption kinetics, sorption thermodynamics, microscopy, nanocomposite

### References

1. World Health Organization. (2022). 2021 antibacterial agents in clinical and preclinical development: an overview and analysis.
2. Allafchian A.R., Banifatemi S.S., Jalali S.A.H. Synthesis and characterization of  $\text{Ag}/\text{SiO}_2$  nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity, *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*, 8, 1, 33-40(2018).
3. Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A., de Aberasturi D.J., de Larramendi I.R., Rojo T., Serpooshan V., Parak W.J., Mahmoudi M. Antibacterial properties of nanoparticles, *Trends in Biotechnology*, 30, 10, 499-511(2012).
4. Szczepanowicz K., Stefanska J., Socha R.P., Warszynski P. Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2010, 85-98(2010).

5. Lok C.N., Ho C.M., R. Chen, Q.Y. He, W.Y. Yu, H. Sun, P.K. Tam, J.F. Chiu, C.M. Che Proteomic analysis of the mode of antibacterial action of silver nanoparticles, *Journal of Proteome Research*, 5, 4, 916–924(2006).
6. Yamanaka M., Hara K., Kudo J. Bactericidal actions of a silver ion solution on *Escherichia coli*, studied by energy-filtering transmission electron microscopy and proteomic analysis, *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 11, 7589-7593(2005).
7. Sondi I., Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 1, 177-182(2004).
8. Borthakur P., Hussain N., Darabdharma G., Boruah P. K., Sharma B., Borthakur P., Das M. R. Adhesion of gram-negative bacteria onto  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> nanoparticles: A study of surface behaviour and interaction mechanism, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4, 3933-3941(2018).
9. Tarasevich I.YU., Bondarenko V.C., Zhukova I.A., Ivanova G.Z. Структура модифицирующих слоев и идентификация остаточных гидрофильных групп на поверхности модифицированного кремнезема по данным адсорбционных и хроматографических измерений [Structure of modifying layers and identification of residual hydrophilic groups on the surface of modified silica according to adsorption and chromatographic measurements], *Кolloидный журнал [Colloidal Journal]*. 69(2). 244–250(2007). [in Russian]
10. Slizhov Yu.G., Gavrilenko M.A. Комплексообразование с участием хелатов металлов на границе раздела фаз в газовой хроматографии [Complexation involving metal chelates at the phase interface in gas chromatography], *Координационная химия [Coordination chemistry]*. 28(10)783–800(2001). [in Russian]
11. Darabdharma G., Boruah P.K., Hussain N., Borthakur P., Sharma B., Sengupta P., Das M.R. Magnetic nanoparticles towards efficient adsorption of gram positive and gram negative bacteria: an investigation of adsorption parameters and interaction mechanism, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 161–170(2017).
12. Tian Y., Qi J., Zhang W., Cai Q., Jiang X. Facile, one-pot synthesis, and antibacterial activity of mesoporous silica nanoparticles decorated with well-dispersed silver nanoparticles, *ACS Applied Materials Interfaces*, 6, 3, 12038-12045(2014).
13. Allafchian A.R., Banifatemi S.S., Jalali S.A.H. Synthesis and characterization of Ag/SiO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in TPS and TEOS sol-gel matrix with excellent antibacterial activity, *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*, 8, 1, 33–40(2018).
14. Wu Z.G., Jia Y.R., Wang J., Guo Y., Gao J.F. Core-shell SiO<sub>2</sub>/Ag composite spheres: synthesis, characterization and photocatalytic properties, *Materials Science-Poland*, 34, 4, 806-810(2016).
15. Cheng Y., Wang M., Fang C., Wei Y., Chen J., Zhang J. Variability and improvement of optical and antimicrobial performances for QCDs/mesoporous SiO<sub>2</sub>/Ag NPs composites via in situ synthesis, *Green Processing and Synthesis*, 10, 1, 403–411(2021).
16. Adamska E., Niska K., Wcislo A., Grobelna B. Characterization and cytotoxicity comparison of silver- and silica-based nanostructures, *Materials*, 14, 17, 4987(2021).
17. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications, *Journal of Molecular Liquids*, 231, 281–287 (2017).
18. Wang X., Sun W., Yang W., Gao S., Sun C., Li Q. Mesoporous silica-protected silver nanoparticle disinfectant with controlled Ag<sup>+</sup> ion release, efficient magnetic separation, and effective antibacterial activity, *Nanoscale Advances*, 1, 2, 840–848(2019).
19. Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry*, 2017, 1–11(2017).
20. Elmorsi T.M. Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent, *Journal of Environmental Protection*, 2, 817–827(2011).
21. Saeb A., Alshammari A.S., Al-Brahim H., Al-Rubeaan K.A. Production of silver nanoparticles with strong and stable antimicrobial activity against highly pathogenic and multidrug resistant bacteria, *The Scientific World Journal*, 2014, 704–708(2014).
22. Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O. A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *Journal of Biomedical Materials Research*, 52, 4, 662–668(2000).
23. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy, *RSC Advanced*, 4, 8, 3974–3983(2014).

24. Skomorokhova E.A., Sankova T.P., Orloy I.A., Savelev A.N., Magazenkova D.N., Pliss M.G., Skvortsov A.N., Sosnin I.M., Kirilenko D.A., Grishchuk I.V., Sakhenberg E.I., Polishchuk E.V., Brunkov P.N., Romanov A.E., Puchkova L.V., Ilyechova E.Y. Size-dependent bioactivity of silver nanoparticles: antibacterial properties, influence on copper status in mice, and whole-body turnover, *Nanotechnology, Science and Applications*, 13, 137–157(2020).
25. Qin R., Li G., Pan L., Han Q., Sun Y., He Q. Preparation of SiO<sub>2</sub>@ Ag composite nanoparticles and their antimicrobial activity, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 17, 4, 2305–2311(2017).
26. Granbohm H., Larismaa J., Ali S., Johansson L.S., Hannula S.P. Control of the size of silver nanoparticles and release of silver in heat treated SiO<sub>2</sub>-Ag composite powders, *Materials*, 11, 1, 80(2018).
27. Gromov D., Kozlitin A., Savickij A., Trifonov A. Kinetika formirovaniya klasterov serebra na amorfnom ugle rode pri vakuumno-termicheskom isparenii [Kinetics of the formation of silver clusters on amorphous carbon during vacuum-thermal evaporation], *Elektronika: Nauka, tekhnologiya, biznes* [Electronics: Science, Technology, Business]. (5) 116–121(2014). [in Russian]
28. Gankhuyag S., Bae D.S., Lee K., Lee S. One-pot synthesis of SiO<sub>2</sub>@ Ag mesoporous nanoparticle coating for inhibition of escherichia coli bacteria on various surfaces, *Nanomaterials*, 11, 2, 549(2021).
29. Ardestani S.S., Bonan R.F., Mota M.F., Farias R.M.C., Menezes R.R., Bonan P.R.F., Maciel P.P., Ramos-Perez F.M.M., Batista A.U.D., da Cruz Perez D.E. Effect of the incorporation of silica blow spun nanofibers containing silver nanoparticles (SiO<sub>2</sub>/Ag) on the mechanical, physicochemical, and biological properties of a low-viscosity bulk-fill composite resin, *Dental Materials*, 10, 1615–1629(2021).
30. Cheng Y., M. Wang, C. Fang, Y. Wei, J. Chen, J. Zhang Variability and improvement of optical and antimicrobial performances for CQDs/mesoporous SiO<sub>2</sub>/Ag NPs composites via in situ synthesis, *Green Processing and Synthesis*, 10, 1, 403–411(2021).
31. Adamska E., Niska K., Wcislo A., Grobelna B. Characterization and cytotoxicity comparison of silver-and silica-based nanostructures, *Materials*, 14, 17, 4987(2021).
32. Alimunnisa J., Ravichandran K., Meena K.S. Synthesis and characterization of Ag@SiO<sub>2</sub> core-shell nanoparticles for antibacterial and environmental applications, *Journal of Molecular Liquids*, 231, 281–287(2017).
33. Ahmad S.A, Das S.S., Khatoon A., Ansari M.T., Afzal M., Hasnain M.S., Nayak A.K. Bactericidal activity of silver nanoparticles: A mechanistic review, *Materials Science for Energy Technologies*, 3, 756–769(2020).

### Сведения об авторах:

**Хачковский Антон Викторович** – аспирант отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Слизов Юрий Геннадьевич** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Гага Анастасия Сергеевна** – аспирант отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Казачек Роман Сергеевич** – аспирант отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Волгина Татьяна Николаевна** – кандидат химических наук, доцент отделения химической инженерии, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Гавриленко Михаил Алексеевич** – автор для корреспонденции, доктор химических наук, профессор кафедры органической химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, проспект Ленина 30, Томск, Российская Федерация.

**Khachkovsky Anton Viktorovich** – Postgraduate Student, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Slizhov Yuri Gennadievich**– Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Anastasia Sergeevna Gaga** – Postgraduate Student, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Kazachek Roman Sergeevich** – Postgraduate Student, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Volgina Tatiana Nikolaevna** – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.

**Gavrilenko Mikhail Alekseevich** – corresponding author, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, National Research Tomsk State University, 30, Lenin, Tomsk, Russian Federation.



**Copyright:** © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).