

ФИЗИЧЕСКИЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МЕДИ

PHYSICAL AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES OF COPPER ULTRAFINE POWDERS

В.Н. Шут^{1*}, С.Е. Мозжаров¹, В.В. Янченко²

¹ Институт технической акустики
НАН Беларуси, Витебский государственный
технологический университет

² Витебский государственный медицинский
университет

УДК 621.762.274:534-8

V.N. Shut^{1*}, S.E. Mozzharov¹, V.V. Yanchenko²

¹ Institute of Technical Acoustics of NAS of Belarus,
Vitebsk State Technological University

² Vitebsk State Medical University

РЕФЕРАТ

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ПОРОШКИ, ПОРОШОК
МЕДИ, УЛЬТРАЗВУК, АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АК-
ТИВНОСТЬ, СОНОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД

В статье описана методика получения порошковых материалов, в частности порошка меди, при электролитическом осаждении из раствора с наложением ультразвука (соноэлектрохимический метод). Проанализированы факторы, влияющие на дисперсность порошков. Показано, что размером частиц порошка можно управлять изменением параметров реакции, при этом наиболее существенное влияние на дисперсность порошка оказывают плотность катодного тока и длительность включения импульса тока. Результаты исследований показывают, что метод позволяет получать медные порошки со средним размером частиц ~ 100 нм, которые обладают высокой антибактериальной активностью и подавляют развитие ряда болезнетворных бактерий.

ABSTRACT

SUPERDISPERSED POWDER, COPPER, UL-
TRASOUND, SONOCHEMISTRY, BIOMEDICAL
APPLICATIONS

The method for producing powder materials, in particular copper powder, by electrolytic deposition from solution with superimposed ultrasound (sonoelectrochemical method) is represented. The factors affecting the dispersion of powders have been analyzed. It is shown that the particle size of the powder can be controlled by changing the reaction parameters. In this case, the most significant impact on the dispersion of the powder have a cathode current density and cycle time of the current pulse. Sonoelectrochemical method allows to produce the copper powder with an average particle size of about 100 nm. The obtained copper fine powders have high antibacterial activity. In a medium containing such powders the growth of *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* is inhibited.

Среди интенсивно развивающихся направлений современных исследований особое место уделяется созданию новых материалов на основе ультрадисперсных и наноразмерных металлических порошков, в том числе порошков меди. Особенности микрогеометрии, высокая удельная поверхность, энергонасыщенность ультрадисперсных металлических порошков придает

им ряд новых свойств по сравнению с обычными материалами и открывает широкие возможности для создания новых материалов на их основе. Интерес к разработке методов синтеза и изучению свойств наночастиц меди обусловлен ее специфическими физическими и химическими свойствами, находящими применение в катализе, оптических, сенсорных и электронных

* E-mail: shut@vitebsk.by (V.N. Shut)

устройствах. Кроме того, медь обладает бактерицидными и антимикробными свойствами, что позволяет использовать материалы на ее основе в медицине [1–6].

В связи с этим актуальной задачей является разработка и изучение закономерностей синтеза ультрадисперсных и наноразмерных медных и многокомпонентных порошков, а также исследование их физико-химических свойств и биологической активности. На сегодня существует большое количество методов, позволяющих получить ультрадисперсные порошки металлов: химические, физические, механические. Химические методы получения нанопорошков включают, как правило, различные процессы: осаждение, термическое разложение, пиролиз, газофазные химические реакции (восстановление, гидролиз), электроосаждение [7]. Физические методы синтеза нанопорошков основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией [7]. Механические методы основаны на измельчении материалов в мельницах, гироскопических устройствах и атриторах [8]. Несмотря на многообразие этих методов поиск простых, экономичных и экологически безопасных способов синтеза ультрадисперсных материалов остается актуальным. Использование ультразвука при электрохимическом осаждении порошков металлов может служить одним из возможных подходов к решению данной задачи [3]. Аппаратно это можно реализовать, используя излучатель ультразвука в качестве катода, на который осаждается металл при электролизе [9]. В процессе получения порошка сначала подается импульс тока на катод – в это время идет электролитическое осаждение порошка, затем следует импульс ультразвука – в это время происходит удаление порошка с катода. Метод получил название «соноэлектрохимический».

В настоящей статье приводятся результаты исследований влияния параметров соноэлектрохимического процесса на дисперсность порошков меди, изучена их антимикробная активность.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения медных порошков использовалась система, подобная описанной Reisse [9]. В ней имеется два электрода, один из которых

служит одновременно и катодом и источником ультразвука. Анод изготовлен из пластинчатого медного анода АМФ толщиной 4 мм.

Алгоритм работы системы заключался в следующем:

- подается короткий импульс тока на катод – в это время идет электролитическое осаждение порошка;
- после выключения электрохимического импульса включается ультразвук – за это время происходит удаление порошка с катода;
- все выключается – происходит стабилизация системы.

Временные интервалы задавались микропроцессорной системой управления. На рисунке 1 приведена диаграмма, поясняющая алгоритм работы системы.

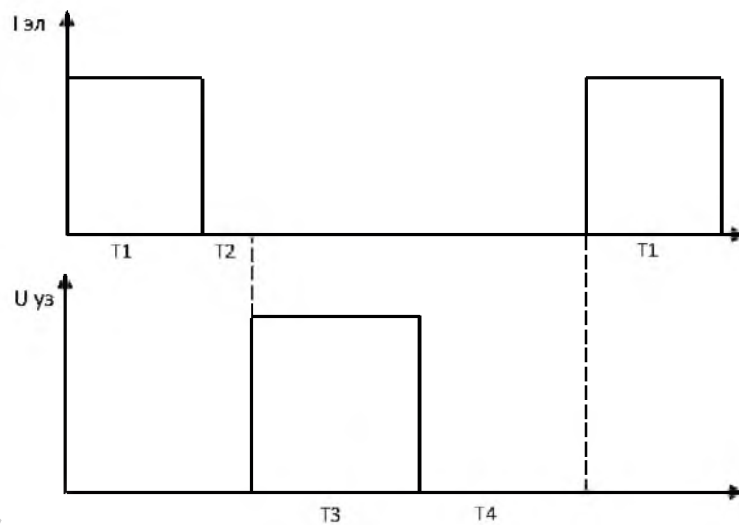
Ультразвуковая часть установки разработана на базе генератора УЗГ1.1 с рабочей частотой 22 кГц. В качестве электросонотрода используется титановый концентратор с площадью рабочего торца 1,3 см². Погруженная в раствор цилиндрическая часть концентратора была изолирована. Ванна, в которой происходит процесс, термостатировалась.

На рисунке 2 приведена схема установки.

Для электрохимического осаждения меди разработано большое количество электролитов различного состава, которые обычно делят на две группы – простые и комплексные. Из простых наибольшее распространение получили сернокислые электролиты, основными компонентами которых являются сернокислая медь ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и серная кислота (H_2SO_4). Такой электролит использовался в наших экспериментах. Объем электролита составлял 100 мл. В качестве органического стабилизатора применялся поливинилпирролидон медицинский (ФС 42-1194-98) с молекулярной массой 8000-35000; соотношение поливинилпирролидон/электролит составляло 5/95.

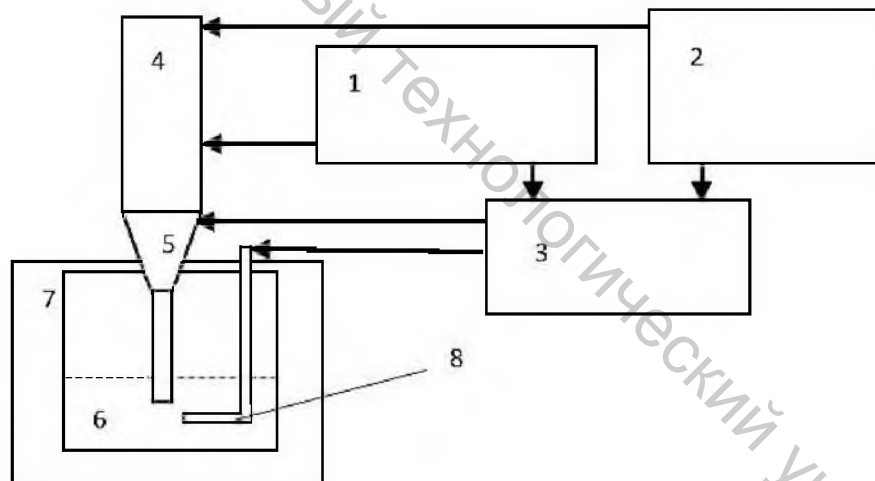
Для осаждения и промывки порошков использовалась центрифуга с фактором разделения $F = 350$.

Микроскопические исследования полученных порошков проводились на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Анализ размеров частиц порошка проводился с помощью



T1 – время, в течение которого включен ток; T2 – пауза между выключением тока и включением ультразвука; T3 – время, в течение которого включен ультразвук; T4 – время стабилизации системы

Рисунок 1 – Временная диаграмма работы системы



1 – ультразвуковой генератор; 2 – источник тока; 3 – система управления; 4 – ультразвуковой преобразователь; 5 – соноэлектрод; 6 – электролитическая ванна; 7 – термостат; 8 – анод

Рисунок 2 – Блок-схема экспериментальной установки

прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH».

Антибактериальную активность частиц меди тестировали на двух видах микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* (золотистый стафило-

кокк-St); *Pseudomonas aeruginosa* (синегнойная палочка-Ps). Готовили по две пробирки со взвесью микробов на растворе хлорида натрия. В опытную добавляли суспензию частиц меди. Пробирки инкубировали 1 час при комнатной

температуре. Затем содержимое пробирок выливали на чашку с Мюллер Хилтон агаром и инкубировались 18 часов при температуре 35 °С. Затем оценивали количество выросших колоний микроорганизмов – в опыте и контроле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале следует отметить некоторые морфологические особенности получаемых порошков. Как известно, медь осаждается на катод в виде дендритов [5]. Это подтверждается присутствием дендритных частиц в некоторых образцах полученного продукта (рисунок 3). Однако большая часть дендритов при воздействии ультразвука ломается на более мелкие фрагменты; одновременно имеет место агломерация частиц.

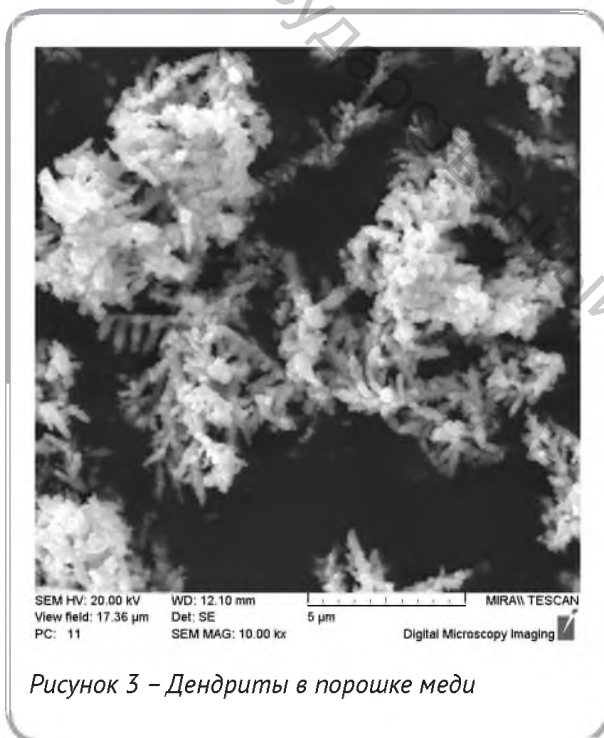


Рисунок 3 – Дендриты в порошке меди

Другой особенностью является то, что на фоне мелкодисперсной фракции иногда наблюдаются отдельные включения крупных частиц с размерами несколько микрон. По-видимому, это связано с тем, что при наличии шероховатостей и микроцарапин на поверхности сонотрода не все частицы удаляются во время одного цикла работы ультразвукового генератора. Они продолжают свой рост в течение последующих циклов. В результате конечный продукт может иметь достаточно большой разброс по размерам частиц (рисунок 4).

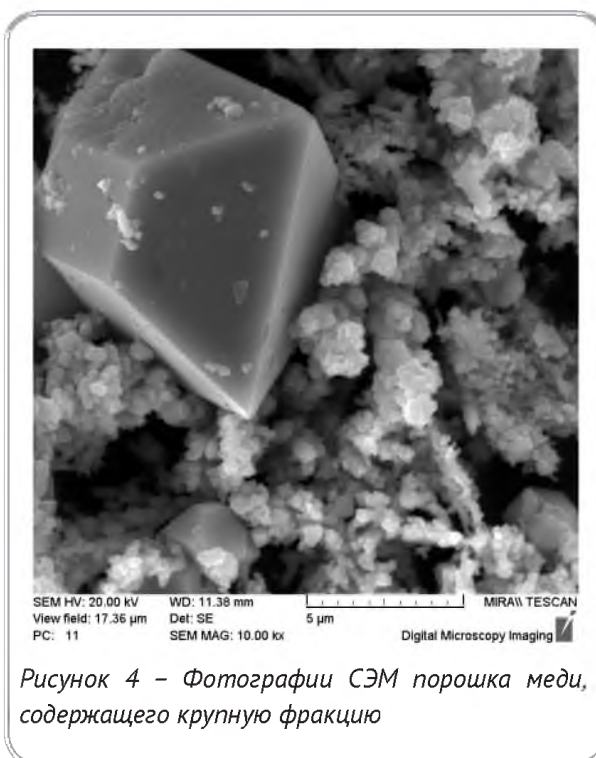
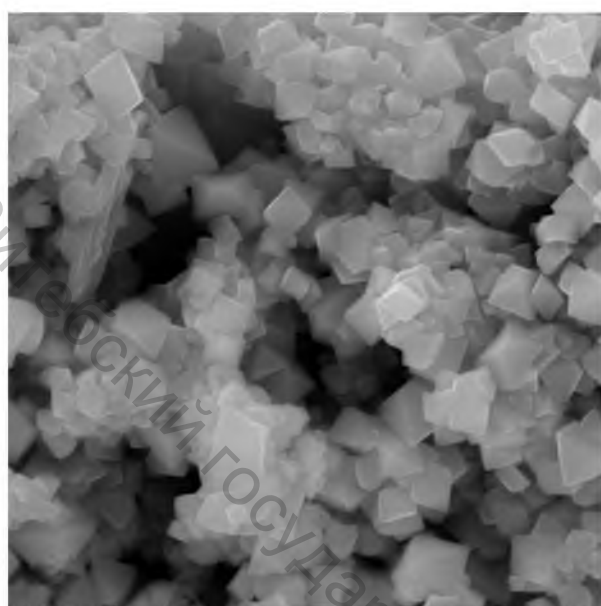


Рисунок 4 – Фотографии СЭМ порошка меди, содержащего крупную фракцию

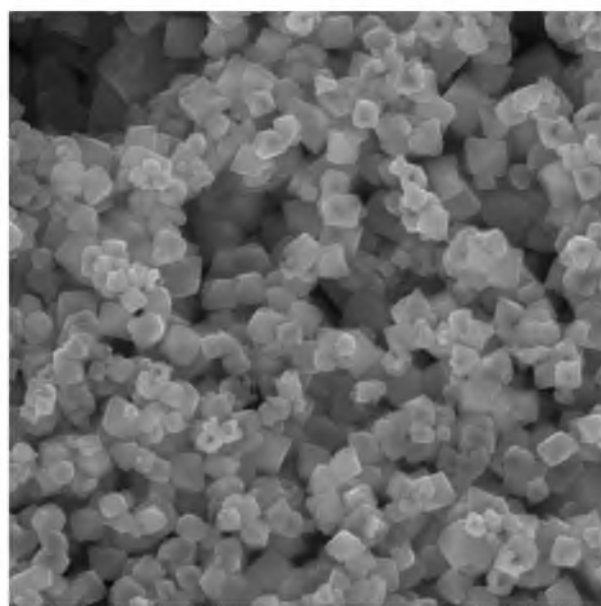
При использовании соноэлектрохимического метода наиболее существенное влияние на свойства получаемых порошков оказывает плотность катодного тока и временные параметры импульсов [1]. При этом изменение плотности тока может влиять на размер частиц в двух противоположных направлениях [10]. При более низких токах можно ожидать уменьшения размера за счет уменьшения общего количества материала, выделившегося на катоде. В то же время более низкие токи увеличивают время для диффузионных процессов, что может привести к увеличению размеров кристаллитов. Большинство авторов указывают, что увеличение плотности тока приводит к уменьшению размеров частиц [11, 12].

На рисунке 5 приведены данные по дисперсности порошков меди, полученных при различных плотностях тока (Fritsch-анализ).

Время, в течение которого ток был включен, составляло 600 мс. При плотности тока 1,07 А/см² среднеарифметический размер частиц равен 2,64 мкм, при плотности тока 750 мА/см² – 820 нм, при плотности тока 460 мА/см² – 600 нм. Метод лазерного сканирования не дает представления о морфологии частиц, поэтому образовавшиеся конгломераты считаются за ча-



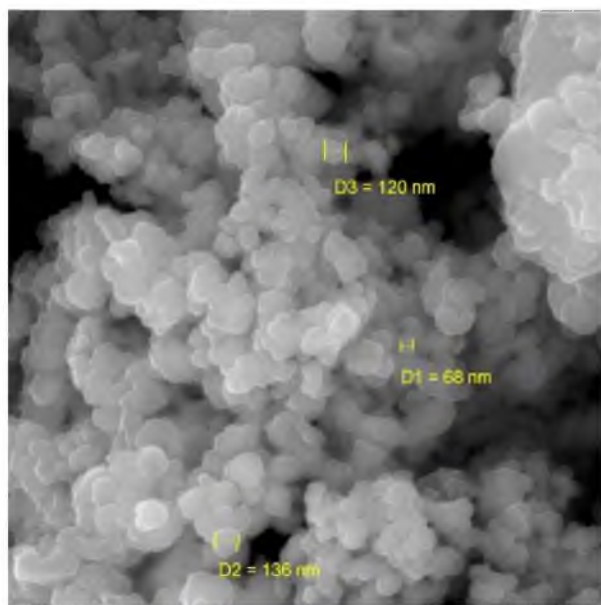
а



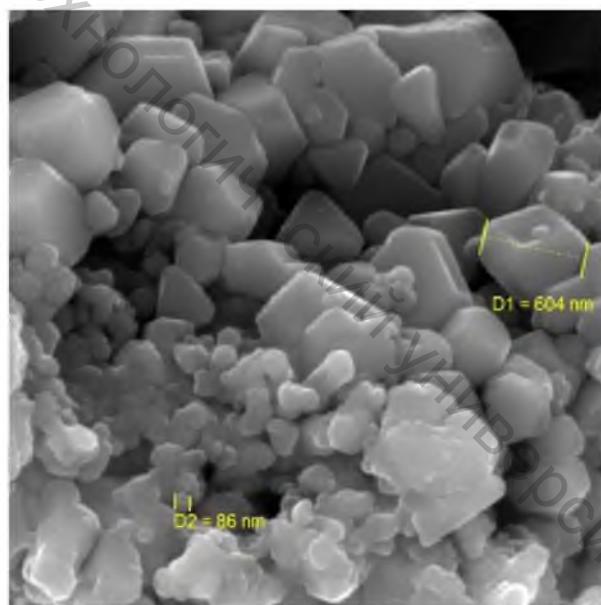
б

а – 1,07 А/см²; б – 460 мА/см²

Рисунок 6 – Фотографии СЭМ порошка меди, полученного при различной плотности тока



а



б

а – 400 мс; б – 800 мс

Рисунок 7 – Фотографии СЭМ порошков меди, полученных при различной длительности включения тока

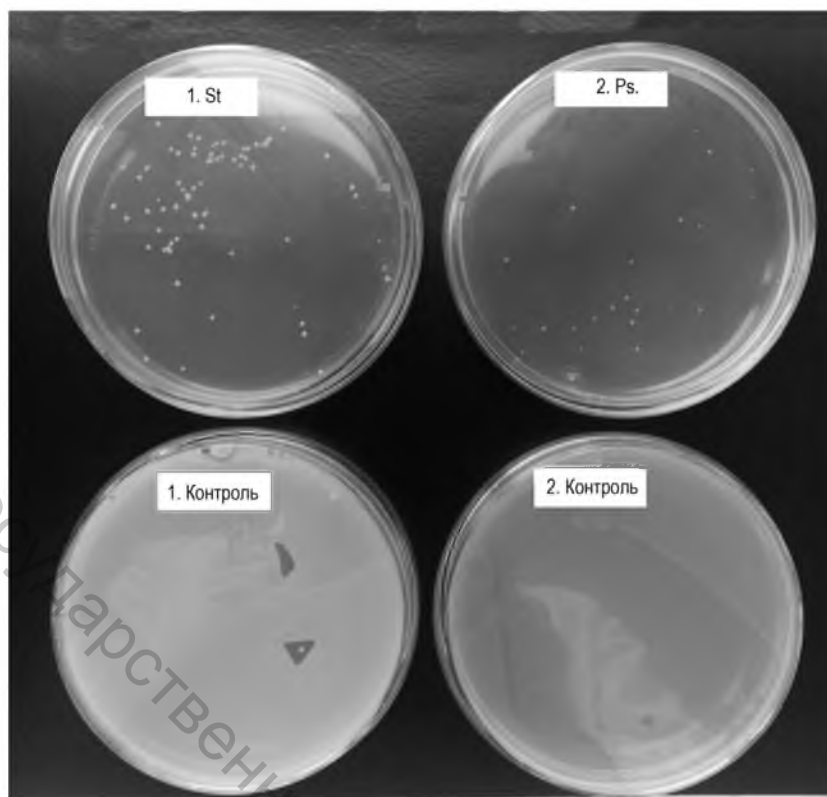


Рисунок 8 – Чашки с развившимися колониями золотистого стафилококка (слева) и синегнойной палочки (справа)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы дисперсность, морфология и антибактериальная активность порошков меди, полученных соноэлектрохимическим методом. Показано, что наиболее существенное влияние на характеристики получаемых порошков оказывает плотность катодного тока. Уменьшение плотности тока приводит к уменьшению размера частиц порошка меди. При плотности тока $1,07 \text{ A}/\text{cm}^2$ средний размер частиц составляет $400\text{--}600 \text{ нм}$, а при плотности тока $460 \text{ mA}/\text{cm}^2$ – $200\text{--}400 \text{ нм}$. При уменьшении длительности воздействия тока с 800 мс до 400 мс средний размер частиц меди уменьшается более чем в два раза. Описанный в настоящей статье метод позволяет получать медные порошки со средним размером частиц $\sim 100 \text{ нм}$. Полученные мелкодисперсные порошки меди показали высокую антибактериальную активность. В среде, содержащей такие порошки, подавляется рост золотистого стафилококка и синегнойной палочки.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Авчинникова, Е.А., Воробьева, С.А. (2013), Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем, *Вестник БГУ*, Сер. 2, 2013, № 3, С. 12-16.
2. Денисов, Н.М., Баглов, А.В., Борисенко, В.Е., Дроздова, Е.В. (2016), Формирование и антибактериальные свойства композиционных наноструктур из оксидов титана и меди, *Неорганические материалы*, 2016, том 52, № 5, С. 570–575.
3. Sáez V., Mason T.J. (2009), Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles, *Molecules* 2009, 14, 4284-4299.
4. Haas I., Shanmugam S., and Gedanken A. (2006), Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone), *J. Phys. Chem.*, 2006, 110, 16947-16952.
5. Haas I., Shanmugam S., and Gedanken A. (2008) Synthesis of Copper Dendrite Nanostructures by a Sonoelectrochemical Method, *Chem. Eur J.*, 2008, 14, 4696 – 4703.
6. Ржеусский, С.Э., Авчинникова, Е.А., Воробьева С.А. (2014), Нанодиагностика и антимикробные свойства наночастиц меди, *Вестник фармации*, 2014, №3 (65), С. 62-68.
7. Андрусишина, И.Н. (2011), Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности, *Сучасні проблеми токсикології*, 2011, № 3, С. 5-14.
8. Нанопорошки и методы их получения [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.portalnano.ru/read_prop/pro/materials/functional/4cosmos/nanoporoshki – Дата доступа: 15.06.2016

REFERENCES

1. Avchinnikova, E.A., Vorob'yova, S.A. (2013), Syntheses and characteristic nanoparticles of coppers, stabilized polyethylene glycol [Sintez i svojstva nanochastic medi, stabilizirovannyh poliehtilenglikolem], *Belluten of BSU [Vestnik BGU]*, Ser. 2, 2013, № 3, pp. 12-16.
2. Denisov, N.M., Baglov, A.V., Borisenko, V.E., Drozdova, E.V. (2016), Preparation and Antibacterial Properties of Composite Nanostructures from Titanium and Copper Oxides [Formirovanie i antibakterial'nye svojstva kompozicionnyh nanostruktur iz oksidov titana i medi], *Inorganic Materials [Neorganicheskie materialy]*, 2016, Vol 52, № 5, pp. 570–575.
3. Sáez V., Mason T.J. (2009), Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles, *Molecules*, 14, 4284-4299.
4. Haas, I., Shanmugam, S., and Gedanken, A. (2006), Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone), *J. Phys. Chem.*, 2006, 110, 16947-16952.
5. Haas I., Shanmugam S., and Gedanken A. (2008) Synthesis of Copper Dendrite Nanostructures by a Sonoelectrochemical Method, *Chem. Eur J.*, 2008, 14, 4696 – 4703.
6. Rzhеussky, S.E., Auchynnikava, A.A., Vorobyova, S.A. (2014), Nanodiagnosics and antimicrobial properties of copper nanoparticles [Nanodiagnostika i antimikrobnnye svojstva nanochastic medi], *Belluten of pharmacies [Vestnik farmacii]*, 2014, № 3 (65), pp. 62-68.
7. Andrusishina, I.N. (2011), Nanoparticles of metals: ways of reception, physicist-chemical characteristics, methods of study and evaluation of toxicity [Nanoporoshki metallovo: sposobi polucheniya, fiziko-himicheskie harakteristiki, metidi issledovaniya i jcenka toksichnosti],

9. Reisse, J.; Caulier, T.; Deckerkheer, C.; Fabre, O.; Vandercammen, J.; Delplancke, J.L.; Winand R. (1996), Quantitative sonochemistry, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, 3, S147–S151.
10. Zhu J. et al. (2000), Novel method for the preparation of lead selenide: Pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2000, Vol. 12, № 1, pp. 143–147.
11. Qiu X.-F. et al. (2003), Controllable synthesis of palladium nanoparticles via a simple sonoelectrochemical method, *J. Mater Res*, 2003, Vol. 18, Is. 6, pp. 1399–1404.
12. Q. Shen-tal. (2008), Three-dimensional dendritic Pt nanostructures: Sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, Vol. 112, № 42, pp. 16385–16392.
8. Nanopowders and methods for producing [Electronic resource]. Mode of access: <http://www.portalnano.ru/read/prop/pro/materials/functional/4cosmos/nanoporoshki> – Date of access : 15.06.2016.
9. Reisse, J.; Caulier, T.; Deckerkheer, C.; Fabre, O.; Vandercammen, J.; Delplancke, J.L.; Winand R. (1996), Quantitative sonochemistry, *Ultrason. Sonochem.*, 1996, 3, S147–S151.
10. J. Zhu et al. (2000), Novel method for the preparation of lead selenide: Pulse sonoelectrochemical synthesis of lead selenide nanoparticles, *Chem. Mater.*, 2000, Vol. 12, № 1, pp. 143–147.
11. X.-F. Qiu et al. (2003), Controllable synthesis of palladium nanoparticles via a simple sonoelectrochemical method, *J. Mater Res*, 2003, Vol. 18, Is. 6, pp. 1399–1404.
12. Q. Shen-tal. (2008), Three-dimensional dendritic Pt nanostructures: Sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, Vol. 112, № 42, pp. 16385–16392.

Статья поступила в редакцию 10. 11. 2016 г.