

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Df, 61.80.Fe, 68.37.Lp, 81.07.Pr, 81.40.Wx, 87.85.Rs

Структурні дослідження наночастинок срібла в гідрогелевих композитах

О. С. Суханевич*, І. В. Ольховик*, А. В. Котко***, М. В. Юрженко**,
В. Л. Демченко**, Д. В. Куніцький**, В. Б. Неймаш****,
Г. Є. Монастирський*

*Навчально-науковий фізико-технічний інститут,
НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Берестейський, 37, корп. 1,
03056 Київ, Україна

**Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України,
вул. Казимира Малевича, 11,
03150 Київ, Україна

***Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Омеляна Пріцака, 3,
03142 Київ, Україна

****Інститут фізики НАН України,
просп. Науки, 46,
03028 Київ, Україна

Corresponding author: Oleksandra Serhiyivna Sukhanevych
E-mail: Sukhanevych.oleksandra@lil.kpi.ua

Institute of Physics and Technology, Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute,
37 Beresteys'kyi Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
E. O. Paton Electric Welding Institute of the N.A.S. of Ukraine,
11 Kazimir Malevich Str., UA-03150 Kyiv, Ukraine
I. M. Frantsevych Institute for Materials Science of the N.A.S. of Ukraine,
3 Omeljan Pritsak Str., UA-03142 Kyiv, Ukraine
Institute of Physics of the NAS of Ukraine,
46 Nauky Ave., UA-03028 Kyiv, Ukraine

Citation: O. S. Sukhanevych, I. V. Olkhovyk, A. V. Kotko, M. V. Iurzhenko, V. L. Demchenko, D. V. Kuniyskyi, V. B. Neimash, and G. E. Monastyrskiy, Structural Studies of Silver Nanoparticles in Hydrogel Composites, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 47, No. 12: 1257–1268 (2025), DOI: [10.15407/mfint.47.12.1257](https://doi.org/10.15407/mfint.47.12.1257)

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2025. This is an open access article under the CC BY-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0>)

Представлено результати дослідження структури наночастинок срібла, що утворюються внаслідок опромінення високоенергетичними електронами розчину нітрату Аргентуму в суміші полівінілового спирту та поліетиленгліколю. Методом рентгеноструктурної аналізи підтверджено відновлення нітрату Ag до металевого срібла внаслідок опромінення. Методом динамічного розсіювання світла встановлено, що у опроміненіх рідких розчинах, що містили AgNO_3 , розподіл частинок за розмірами є бімодальним. Методом просвітлювальної електронної мікроскопії встановлено наявність наночастинок срібла переважно сферичної форми та наночастинок Ag_2O .

Ключові слова: наночастинки срібла, гідрогель, опромінювання високоенергетичними електронами.

The article is concerned with the study of the structure of silver nanoparticles formed in a hydrogel as a result of irradiation of a solution of silver nitrate in a mixture of polyvinyl alcohol and polyethylene glycol by high-energy electrons. The reduction of Ag nitrate to metallic silver as a result of irradiation is confirmed by x-ray diffraction analysis. The dynamic light-scattering method confirms that, in irradiated liquid solutions of AgNO_3 , the nanoparticles' size distribution is bimodal. The presence of predominantly spherical silver nanoparticles and Ag_2O ones is revealed by transmission electron-microscopy method.

Key words: silver nanoparticles, hydrogel, high-energy electron irradiation.

(Отримано 18 березня 2025 р.; остаточн. варіант — 15 жовтня 2025 р.)

1. ВСТУП

Застосування «високоєфективних» засобів ураження під час воєнних дій в Україні спричинило зростаючий попит на засоби оброблення та лікування шкірних пошкоджень. Гідрогелеві пов'язки та гідробінти є сучасними ефективними засобами лікування й загоєння опікових та інших ран, що використовуються в медичних закладах, польових госпіталях і навіть у домашніх умовах. Полімерні гідрогелі, створені шляхом радіаційного зшивання полівінілового спирту (ПВС) і поліетиленгліколю (ПЕГ) із консистенцією, схожою на пружні драглі, можуть містити до 95% мас. води у 3D-сітці, складеній з полімерних ланцюгів, сполучених між собою ковалентними зв'язками [1]. На жаль, лікарські речовини, якими обробляється гідрогель, руйнуються під дією опромінення високоенергетичними електронами. Тому найперспективнішим антисептичним засобом, стійким до впливу таких електронів, є наносрібло, ефективне проти 650 видів бактерій і багатьох мікробів [2].

Авторами роботи [1] було підтверджено антибактеріальну дію створених пов'язок і можливість формування із нітрату Аргентуму наночастинок срібла у композиті ПВС–ПЕГ, опроміненому високоенергетичними електронами: за допомогою сканівної електронної

мікроскопії у досліджуваних зразках було виявлено наночастинки срібла розмірами у 40–70 нм і, ймовірно, їхні агрегати розмірами порядку декількох сотень нанометрів; оптична спектроскопія показала наявність піку плазмонного резонансу на довжині хвилі в діапазоні 402–417 нм, що є характерним для срібла. Проте детального дослідження структури одержаних наночастинок і підтвердження конверсії нітрату Аргентуму у валентне срібло наведено не було.

Метою даної роботи було дослідження структури наночастинок срібла в гідрогелевих композитах ПВС–ПЕГ.

2. МЕТОДОЛОГІЯ

Для приготування розчину гідрогелю використовувався полімер ПВС марки 17-99, ПЕГ марки 6000, дистильована вода та нітрат Аргентуму марки ЧДА. У роботі досліджували гідрогелеві нанокмполіти з масовими частками компонентів: ПВС — 12%, ПЕГ — 1,5%, нітрату Аргентуму марки ЧДА — 0,01%, 0,1% й 1,0%, дистильованої води — 86,49%, 86,4% й 85,5% залежно від вмісту AgNO_3 у суміші. Електронно-мікроскопічні дослідження виконували на рідких розчинах, що містили наночастинки срібла.

Для приготування гідрогелевого композиту у розчин солі Аргентуму в дистильованій воді додавався полівініловий спирт і поліетиленгліколь, після чого суміш нагрівалася на паровій бані (рис. 1) до 90°C за постійного помішування механічною мішалкою, що обертається двигуном із кутовою швидкістю $\omega \approx 0,5$ об/сек.

Після розчинення полімерів посудина, в якій готувався розчин, накривалася кришкою для зменшення втрат на випаровування води та запобіження фотокаталітичній дії світла на AgNO_3 . Суміш охолоджувалася до $\approx 50^\circ\text{C}$ для завершення гідратації полімерів, після чого розчин фасувався по 50 мл у поліетиленові zip-lock-пакети розміром 10×12 см. Зразки надалі поміщалися в холодильник між двома скляними поверхнями для забезпечення рівномірного шару гідрогелю товщиною у 3 мм вздовж площини пакету. Зазначимо, що синтезовані пов'язки (зразки у zip-lock-пакетах) змінювали колір залежно від вмісту нітрату Аргентуму в них (рис. 2).

Для приготування рідких зразків використовувалася дистильована вода, ПВС марки 17-99 і нітрат Аргентуму. Процес виготовлення рідин на паровій бані — аналогічний виготовленню гідрогелевих зразків. Після охолодження зразки фасувалися у мікропробірки з кришкою типу «Еппендорф» загальним об'ємом у 1,5 мл і зберігалися за кімнатної температури у темному місці для запобіження фотокаталітичній дії світла на нітрат Аргентуму.

Гідрогелеві пов'язки та рідкі розчини було опромінено високоенергетичними електронами з дозами у 33–198 кГр залежно від вмісту солі Ag в них (це детально описано в роботі [3]). Охолоджені в хо-

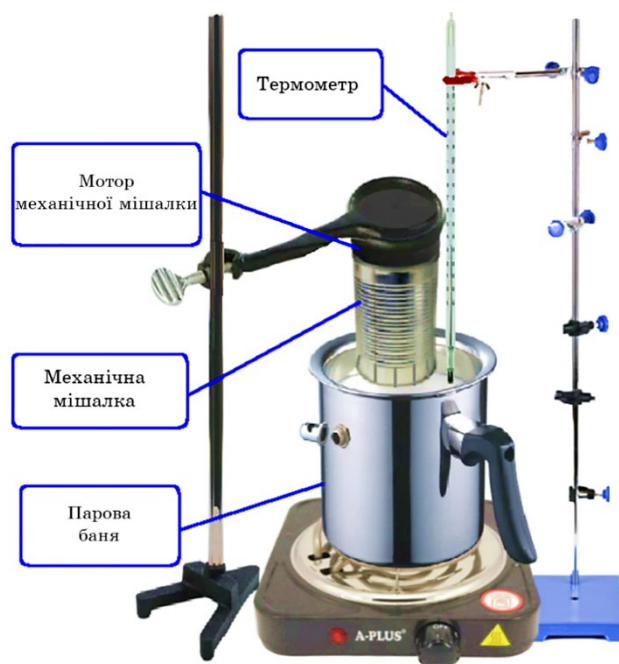


Рис. 1. Схема установки для приготовления гидрогелевого раствора та рідких зразків.

Fig. 1. Scheme of the setup for preparing hydrogel solution and liquid samples.

лодильнику запаковані гідрогелеві зразки поміщалися у плоский металевий каркас, що забезпечує підтримку у гнучкому поліетиленовому zip-lock-пакеті рівномірного шару гідрогелю товщиною у 3 мм. Площина пов'язки була перпендикулярна до потоку електронів, що генеруються лінійним пришвидшувачем електронів «Електроніка ЛПЕ-4» в імпульсному режимі з номінальною енергією у 4 МеВ.

Структуру зразків досліджували методом ширококутного розсіювання Рентгенових променів на дифрактометрі XRD-7000 (Shimadzu, Японія), рентгенооптичну схему якого виконували шляхом пропускання первинного пучка через зразок, з використанням $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) і графітового монохроматора за температури $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$. Аналіза структури рідких зразків виконувалася методом просвітлювальної електронної мікроскопії з використанням мікроскопа JEM-100CX (Jeol, Японія). Оброблення зображень виконувалося за допомогою програмного забезпечення ImageJ. Розміри частинок у рідких зразках встановлювалися методом динамічного розсіювання світла із використанням приладу LiteSizer 500 виробництва компанії Anton Paar (Австрія).

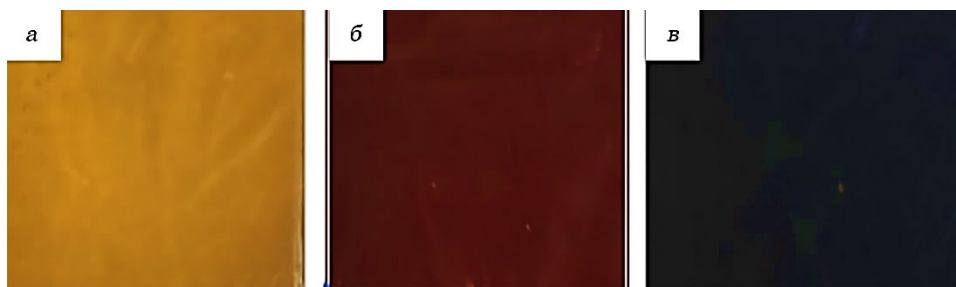


Рис. 2. Синтезовані гідрогелеві суміші з масовими частками нітрату Аргентуму: а) 0,01%, б) 0,1%, в) 1,0%.

Fig. 2. Synthesized hydrogel mixtures with mass fractions of silver nitrate: а) 0.01%, б) 0.1%, в) 1.0%.

3. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Було проведено рентгеноструктурну аналізу синтезованих композитів з нітратом Аргентуму та металічними наночастинками срібла у зразках після їх опромінення. Було встановлено, що полімерні матеріали ПВС і ПЕГ характеризуються напівкристалічною структурою (рис. 3).

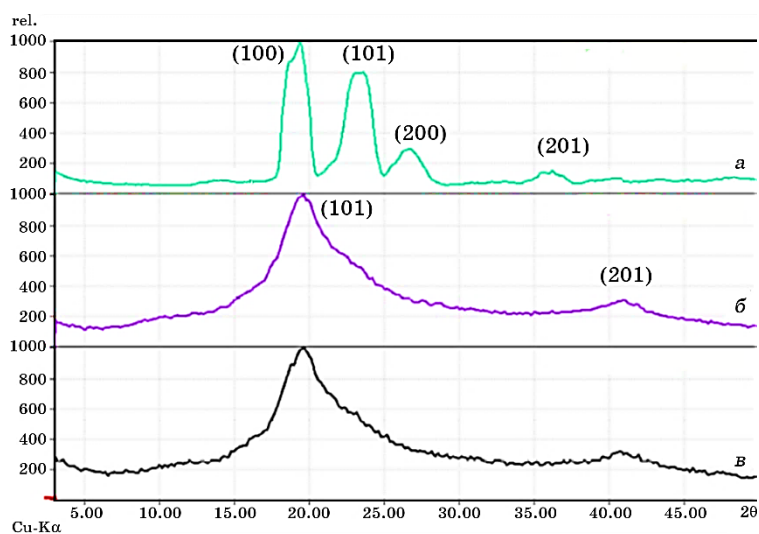


Рис. 3. Порівняння дифрактограм плівок на основі: а) ПЕГ, б) ПВС, в) ПЕГ+ПВС.

Fig. 3. Comparison of diffraction patterns of films based on: а) PEG, б) PVA, в) PEG+PVA.

Аналіза рентгенівських дифрактограм зразків досліджуваних полімерів показала, що введення 12,5% ПЕГ-6000 до складу ПВС не впливає на структуру ПВС; водночас, відсутня зміна кутового положення та відношення інтенсивностей дифракційних максимумів на дифрактограмі ПВС–ПЕГ (рис. 3). Зокрема, зареєстровано практично однаковий відносний рівень кристалічності ПВС і його суміші з ПЕГ — 46% і 47% відповідно; а ступінь кристалічності ПЕГ становить 88%.

Аналіза рентгенівських дифрактограм зразка ПВС–ПЕГ до та після опромінення високоенергетичними електронами показала, що у зразка, опроміненого дозою у 33 кГр, спостерігається інтенсивний дифракційний пік $(101)_{\text{ПЕГ}}$ на куті $23,4^\circ$, на відміну від неопроміненого зразка. Це вказує на збільшення кристалічності зразка ПВС–ПЕГ після опромінення (рис. 4).

На дифрактограмі неопроміненої плівки, наповненої нітратом Аргентуму не спостерігаються піки, характерні для валентного срібла. Це свідчить про те, що процес синтези гідрогелевої суміші на паровій бані не впливає на відновлення частинок срібла із солі Ag (рис. 5). Проте, на цих дифрактограмах спостерігається пік на куті у $9,2^\circ$, який відповідає піку $(100)\text{AgNO}_3$, забороненому із міркувань кристалографічної симетрії. Аналогічний результат було одержано у роботі [4], де припускається, що цей пік може виникати внаслідок

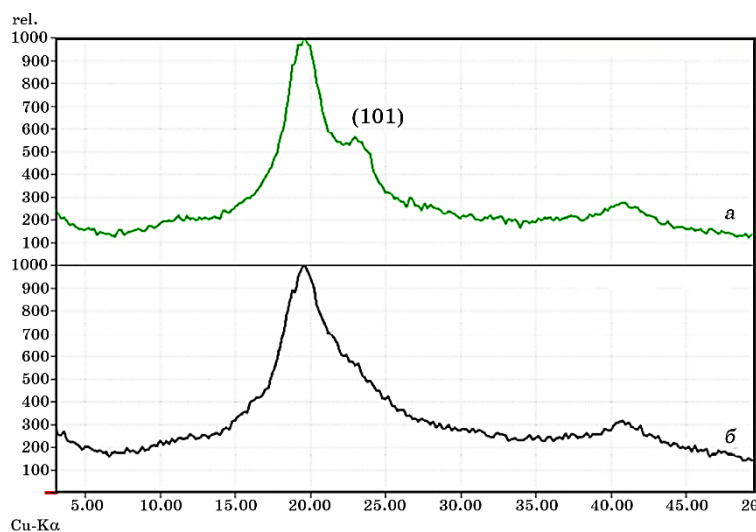


Рис. 4. Порівняння дифрактограм плівки ПВС–ПЕГ без додавання нітрату Аргентуму: а) опроміненої дозою у 33 кГр, б) неопроміненої.

Fig. 4. Comparison of diffraction patterns of PVA–PEG film without the addition of silver nitrate: a) irradiated with a dose of 33 kGy, b) and unirradiated.

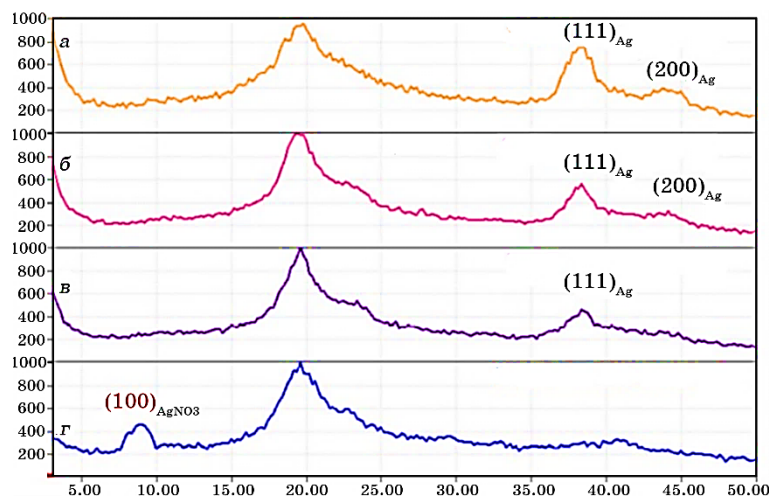


Рис. 5. Порівняння дифрактограм плівок з додаванням нітрату Аргентуму, опромінених дозами у: а) 132 кГр, б) 66 кГр, в) 33 кГр, г) 0 кГр.

Fig. 5. Comparison of diffraction patterns of films with the addition of silver nitrate irradiated with doses of: a) 132 kGy, b) 66 kGy, c) 33 kGy, d) 0 kGy.

розсіювання на атомних площинах деяких полімер-кристалічних комплексів PVC-Ag^+ , і підтверджується відсутністю таких піків для опромінених зразків.

Не було виявлено піків, характерних для металічного срібла, і на дифрактограмах зразків, які містили Ag в розрахунку на масову частку нітрату Аргентуму у 0,01% і 0,1%, ймовірно, через низьку концентрацію валентного срібла, відновленого з нітрату Аргентуму.

На дифрактограмі плівки, наповненої нітратом Аргентуму з масовою часткою у 1,0% та опроміненої дозою у 33 кГр, можна побачити один дифракційний максимум при куті у $38,2^\circ$ з індексами (111), характерний для Ag^0 (рис. 5). Зі збільшенням дози опромінення вдвічі з'явився другий максимум при куті у $44,3^\circ$ з індексами (200), який також характеризує структуру металічного срібла. Це свідчить про утворення більшої кількості валентного срібла, що відновилося з солі. За максимальної застосованої в дослідженні дози опромінення відновилася найбільша кількість Ag^0 з AgNO_3 , оскільки обидва піки при кутах у $38,2^\circ$ і $44,3^\circ$ стали більш інтенсивними.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ РІДКИХ РОЗЧИНІВ МЕТОДОЮ ДИНАМІЧНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА

Методом динамічного розсіювання світла одержано розподіл нано-

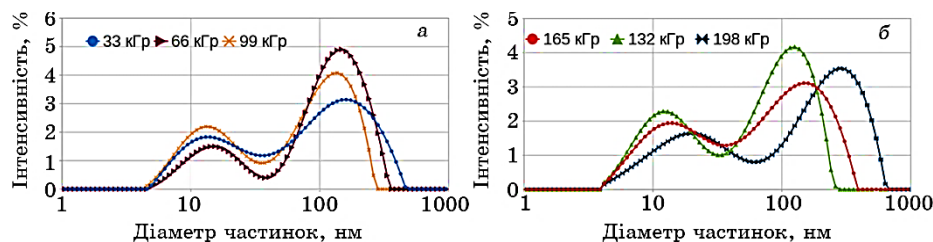


Рис. 6. Розподіл розмірів наночастинок за інтенсивністю.

Fig. 6. Nanoparticles' size distribution by intensity.

частинок за розмірами у опромінених рідких розчинах.

Розподіл частинок за інтенсивністю (рис. 6) характеризується двома піками з максимумами при 15 нм–20 нм і 140 нм–240 нм, залежно від дози опромінення. Можна припустити, що перший пік відповідає поодиноким наночастинкам срібла, другий — їхнім агрегатам. Останнє припущення підтверджується тим, що положення другого піку має істотний розкид, на що істотно впливають параметри приготування розчинів (час змішування, час витримки перед міряннями тощо).

5. СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІДКИХ РОЗЧИНІВ

Атомовий склад, структура та розміри утворених в процесі опромінення частинок (для співставлення із виміряними методом динамічного розсіювання світла) досліджувалися методом просвітлювальної електронної мікроскопії в рідких зразках, опромінених дозами у 33 кГр і 198 кГр.

На рисунку 7, а показано окрему сферичну частинку у розчині, опромінену дозою у 33 кГр. Діаметр частинки становить 83 нм, що лежить в межах розподілу, одержаного методами динамічного розсіювання світла. На електронограмі на рис. 7, б від частинки спостерігаються концентричні кільця від вуглецевої плівки, а рефлекси, розташовані на паралельних прямих, відповідають осі зони (111) ГЦК-структури на рис. 7, в. Параметри ґратниці $d = 2,29\text{--}2,43$ Å, обраховані за віддалями між сусідніми максимумами, симетричними відносно центра дифракційної картини, в межах 3% відповідають параметру ґратниці срібла $d_{111} = 2,36$ Å.

На рисунку 8, а показано агрегат із двох частинок в оболонці, утворений у розчині за опромінення дозою у 198 кГр. На електронограмі від агрегату на рис. 8, б спостерігається система рефлексів від Ag_2O та двох частинок срібла, позначених як AgI і AgII на рис. 8, в. Визначені значення міжплощинної віддалі для двох найбільш інтенсивних рефлексів відповідають $d_{111} = 2,72 (\pm 3\%)$ Å у оксиді Ар-

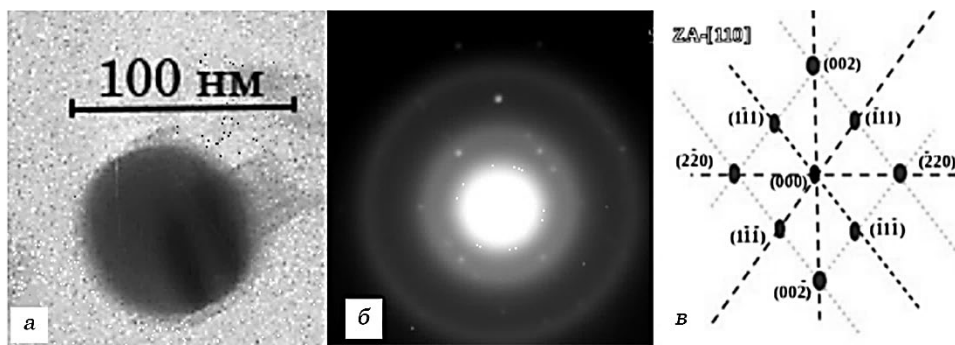


Рис. 7. Сферична частинка срібла у розчині, опромінену дозою у 33 кГр: а) світлопільне зображення, б) електронограма, в) інтерпретація електронограми.

Fig. 7. A spherical particle in a solution irradiated with a dose of 33 kGy: a) bright-field image, b) electron-diffraction pattern, c) interpretation of the electron-diffraction pattern.

гентуму. Ще один, менш інтенсивний рефлекс в межах похибки у 3% відповідає $d_{200} = 2,1 \text{ \AA}$ у валентному сріблі. Отже, досліджуваний агломерат — це кластер, який складається зі сферичної та еліпсоїдної частинки срібла в оксидній оболонці.

Значення міжплощинної віддалі для декількох частинок в оболонці (рис. 9) у розчині, опромінену дозою у 33 кГр, в межах похибки мікродифракції (3%) відповідає $d = 3,35 + 0,03 \cdot 3,35 = 3,45 \text{ \AA}$ для (110) оксиду Аргентуму.

Довжина утвореного кластера становить 54 нм, а ширина — 29

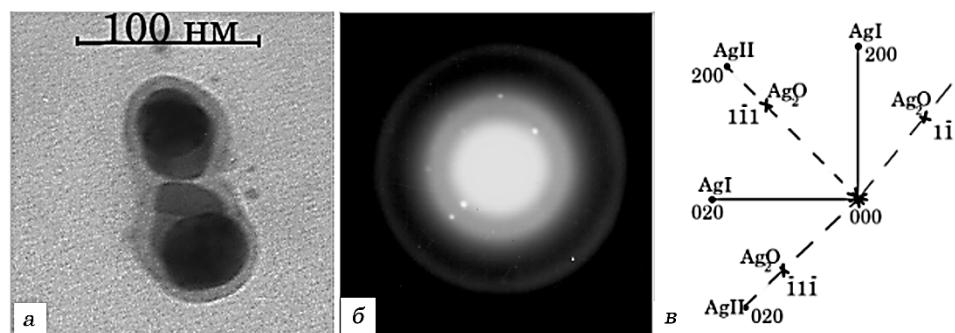


Рис. 8. Агломерат у розчині, опромінену дозою у 198 кГр: а) світлопільне зображення, б) електронограма, в) інтерпретація електронограми.

Fig. 8. Agglomerate in a solution irradiated with a dose of 198 kGy: a) bright-field image, b) electron-diffraction pattern, c) interpretation of the electron-diffraction pattern.

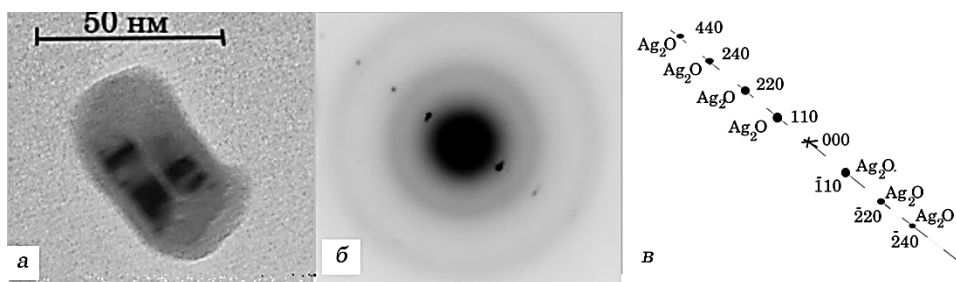


Рис. 9. Частинки у оболонці в розчині, опромінені дозою у 33 кГр: а) світлопільне зображення, б) електронограма, в) інтерпретація електронограми.

Fig. 9. Particles within the shell in a solution irradiated with a dose of 33 kGy: a) bright-field image, b) electron diffraction pattern, c) interpretation of the electron diffraction pattern.

нм. Розміри включень Ag_2O становлять $27 \text{ нм} \times 9,6 \text{ нм}$ і $17 \text{ нм} \times 6,4 \text{ нм}$ відповідно. Одержані значення узгоджуються із результатами, визначеними методами динамічного розсіювання світла.

Довжина та ширина пентагон-додекаедричного кластера (рис. 10), утвореного в розчині, опромінені дозою у 33 кГр, становлять $78,2 \text{ нм}$ і $75,5 \text{ нм}$ відповідно. Значення міжплощинних віддалей лежать у межах $3,25\text{--}3,45 \text{ нм}$; тому відповідають значенню $d = 3,35$ для (110) оксиду Аргентуму. Найбільш темна область, ймовірно, є сріблом розмірами $22,6 \text{ нм} \times 18,6 \text{ нм}$.

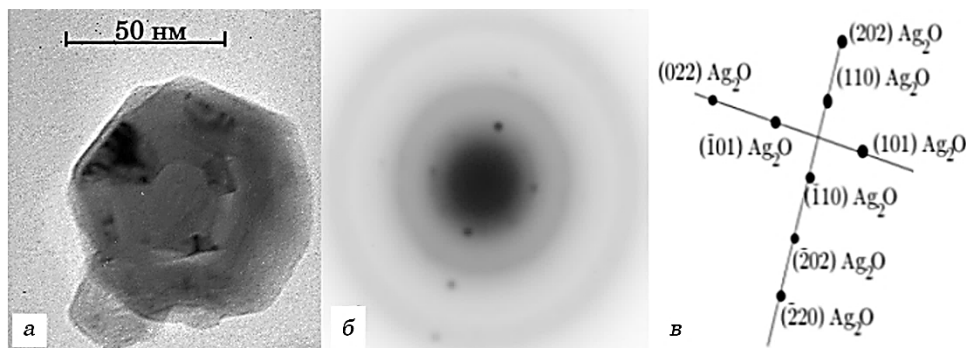
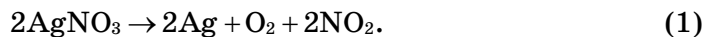


Рис. 10. Пентагон-додекаедричний кластер у розчині, опромінені дозою у 33 кГр: а) світлопільне зображення, б) електронограма, в) інтерпретація електронограми.

Fig. 10. Agglomerate in a solution irradiated with a dose of 198 kGy: a) bright-field image, b) electron-diffraction pattern, c) interpretation of the electron-diffraction pattern.

У досліджуваних опромінених рідких розчинах спостерігається два типи частинок — поодинокі, переважно сферичні наночастинки срібла та частинки в оксидній оболонці різної форми. Оксидна оболонка деяких із них є набагато більшою за розміри наночастинки срібла, навколо якої оболонка була утворена.

Слід зазначити, що оксид Аргентуму не міг бути утворений в процесі приготування розчину навіть під дією світла або під час нагрівання. В реакції, що відбувається водночас, утворюється молекулярний Оксиген:



Ag легко окиснюється атомарним або йонізованим Оксигеном, але не молекулярним [5]. У дослідженні [6] показано, що окиснення срібла може бути ініційовано йонізованим Оксигеном, дисоційованим опроміненням електронним променем, а в роботі [7] показали оборотне окиснення та відновлення, яким можна керувати, змінюючи потужність дози електронного пучка.

Хоча оксид Аргентуму також проявляє антибактеріальну активність [8, 9], однак наночастинки срібла більш активні [10, 11]. Тому критично важливо вибрати оптимальну дозу опромінення, що з одного боку мінімізує кількість наночастинок Ag_2O , а з другого є достатньо високою, щоб процес утворення атомарного Аргентуму був швидким.

6. ВИСНОВКИ

Методами рентгеноструктурної аналізи та просвітлювальної електронної мікроскопії було встановлено, що опромінення зразків пучком високоенергетичних електронів спричиняє відновлення Ag із його солі AgNO_3 . Методом динамічного розсіювання світла у опромінених рідких розчинах, які містили AgNO_3 , підтверджено наявність наночастинок срібла розмірами від 15 до 240 нм. Водночас розподіл частинок за розмірами є бімодальним, що вказує на утворення агломератів частинок. Методом просвітлювальної електронної мікроскопії встановлено наявність у рідких опромінених розчинах наночастинок срібла переважно сферичної форми й окиснених частинок Аргентуму — Ag_2O . Хоча наявність оксиду Аргентуму безпосередньо в гідрогелях не досліджувалася, результати одержані для розчинів вказують на необхідність підбору оптимальної дози опромінення, яка мінімізує кількість наночастинок Ag_2O , і водночас є достатньо високою, щоб процес утворення атомарного Аргентуму був якомога більш повним.

Роботу частково виконано в рамках проєкту Національного фонду досліджень України «Розробка біополімерних нанокompозитних

матеріалів для стимуляції регенерації живих тканин і загоєння ран» (реєстраційний номер проєкту 2023.05/0009).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. V. B. Neimash, H. D. Kupianskyi, I. V. Olkhovyk, V. I. Styopkin, P. M. Lytvychuk, V. Yu. Povarchuk, I. S. Roguts'kyi, Yu. A. Furmanov, and S. M. Titrenko, *Ukr. J. Phys.*, **64**, No. 1: 41 (2019).
2. Д. С. Савченко, *Запорізький медичний журнал*, **4**: 73 (2012); D. S. Savchenko, *Zaporizhzhia Medical Journal*, **4**: 73 (2012) (in Ukrainian).
3. О. С. Суханевич, М. В. Юрженко, І. В. Ольховик, В. Л. Демченко, Г. Є. Монастирський, *Матеріали XXI Науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики» (11–12 травня 2023 р., Київ, Україна)*; O. S. Sukhanevych, M. V. Yurzhenko, I. V. Olkhovyk, V. L. Demchenko, and G. E. Monastyrsky, *Materialy XXI Naukovo-Praktychnoyi Konferentsiyi Studentiv, Aspirantiv ta Molodykh Vchenykh 'Teoretychni i Prykladni Problemy Fyziky, Matematyky ta Informatyky'* [Materials of the XXI Scientific and Practical Conference of Students, Postgraduate Students and Young Scientists 'Theoretical and Applied Problems of Physics, Mathematics and Informatics'] (May 11–12, 2023, Kyiv, Ukraine) (in Ukrainian).
4. H. M. Zidan, *Polymer Testing*, **18**, Iss. 6: 449 (1999).
5. W. M. Moore and P. J. Codella, *J. Phys. Chem.*, **92**, Iss. 15: 4421 (1988).
6. L. Sun, K. W. Noh, J.-G. Wen, and S. J. Dillon, *Langmuir*, **27**, Iss. 3: 14201 (2011).
7. H. Sheng, H. Zheng, S. Jia, M. K. Y. Chan, T. Rajh, J. Wang, and J. Wen, *Nanoscale*, **11**, Iss. 22: 10756 (2019).
8. A. Roy, S. K. Srivastava, S. L. Shrivastava, and A. K. Mandal, *ACS Omega*, **5**, Iss. 50: 32617 (2020).
9. S. Sajjad, F. Arshad, B. Uzair, S. A. K. Leghari, S. Noor, and M. Maaza, *ChemistrySelect*, **4**, Iss. 35: 10365 (2019).
10. S. Hamdiani and Y.-F. Shih, *Modern Phys. Lett. B*, **36**, No. 6: 2150598 (2022).
11. V. L. Demchenko, S. M. Kobylinskyi, S. V. Riabov, V. I. Shtompel, M. V. Iurzhenko, and N. P. Rybalchenko, *Appl. Nanosci.*, **10**, No. 12: 5409 (2020).