

УДК 577.332.23: 539.199

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ
СИСТЕМ ИНДИКАЦИИ ФЕНОЛА****Н. О. Ронжин^{1,*}, Е. Д. Посохина^{1,2}, Е. В. Михлина³, М. М. Симунин²,
И. В. Немцев⁴, И. И. Рыжков^{2,3}, В. С. Бондарь¹**

Представлено академиком РАН А.Г. Дегерменджи 15.07.2019 г.

Поступило 22.07.2019 г.

Композит из нановолокон оксида алюминия (НВОА) и модифицированных наноалмазов (МНА) взрывного синтеза получен смешиванием водных суспензий компонентов при весовом соотношении 5:1 и инкубацией смеси 15 мин при 32 °С. Предполагается, что образование композита обеспечивается разницей дзета-потенциалов компонентов — отрицательного у МНА и положительного у НВОА. Вакуумной фильтрацией смеси через фторопластовый фильтр (диаметр пор 0,6 мкм) сформированы диски диаметром 40 мм с последующей их термообработкой при 300 °С для придания композиту структурной стабильности. Методом сканирующей электронной микроскопии выявлено, что полученный композит имеет сетчатую структуру, в которой частицы МНА распределены по поверхности НВОА. Установлено, что МНА в составе композита катализируют реакцию азосочетания (фенол — 4-аминоантипирин — H₂O₂) с образованием цветного продукта (хинонимин). Продемонстрирована применимость композита для многократного определения фенола в водных образцах.

Ключевые слова: наноалмазы, нановолокна оксида алюминия, композит, система индикации, фенол.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-5652489144-48>

Одно из активно развивающихся в мире в последнее десятилетие научных направлений связано с изучением применимости наноматериалов разной физико-химической природы в разработке новых эффективных средств биомедицинской аналитики [1–6]. Перспективным материалом для этих целей являются модифицированные наноалмазы (МНА) взрывного синтеза, обладающие коллоидной стабильностью в дисперсионных средах [7]. Химически полиморфная поверхность МНА (наличие широкого спектра химически активных групп и микропримесей металлов [8]) и возможности её химической модификации позволяют использовать данные наночастицы в создании аналитических систем биомедицинского назначения. Продемонстрирована применимость МНА в качестве катализатора и но-

сителя биомаркеров (ферменты) при конструировании многоцветных индикаторных и диагностических тест-систем для медицинской и экологической аналитики [9, 10]. В частности, в исследованиях *in vitro* показана эффективность использования МНА для многократного выявления фенола в водных образцах [10].

Следует сказать, что конструируемые на основе МНА аналитические системы, в которых сенсорный элемент (МНА или МНА-биомаркер(ы)) зафиксирован на/в твёрдой матрице, более предпочтительны при практическом применении. Структурная устойчивость матрицы открывает возможности создания систем индикации в виде прочных 2D- и 3D-конструкций (пластинки, диски, стержни и т.д.), которые более удобны для тестирования образцов и упрощают процедуры отмывок системы при её многократном применении. В качестве матрицы для фиксации МНА интерес могут представлять нановолокна оксида алюминия (НВОА), позволяющие получать сетчатые конструкции, которые обладают структурной стабильностью в водных средах [11, 12].

Сообщение посвящено созданию композита на основе МНА и НВОА и исследованию его применимости для тестирования фенола в водной среде.

¹Институт биофизики Красноярского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск

²Сибирский федеральный университет, Красноярск

³Институт вычислительного моделирования
Красноярского научного центра Сибирского отделения
Российской Академии наук, Красноярск

⁴Федеральный исследовательский центр
“Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской Академии наук”, Красноярск

*E-mail: roniol@mail.ru

Использовали МНА со средним размером кластеров (d_{50}) в гидрозолях 55 нм, которые получены из российских наноалмазов взрывного синтеза (ООО “Реал-Дзержинск”) ранее разработанным нами способом [7]. Оценку распределения МНА по размеру кластеров в гидрозолях проводили с помощью Zeta-sizer Nano ZS (“Malvern Instruments Ltd.”, Англия). Для исследований гидрозоли с необходимой концентрацией МНА готовили добавлением деионизованной (ДИ) воды к навеске порошка наночастиц. ДИ-воду получали с помощью системы Milli-Q System (“Millipore”, США).

В качестве матрицы в экспериментах использовали НВОА марки NafenTM (“ANF Technology”, Эстония), имеющие диаметр 10–15 нм и длину до нескольких см [13]. Суспензию НВОА готовили в ДИ-воде изложенным ранее способом [11]. К навеске материала NafenTM добавляли ДИ-воду и диспергировали нановолокна перемешиванием суспензии на магнитной мешалке в течение 30 мин. После этого суспензию обрабатывали ультразвуком (Sonics & Materials VC-505, 22 kHz, США) в течение 15 мин для придания НВОА большей коллоидной стабильности. В результате ультразвуковой обработки исходная длина нановолокон уменьшалась до нескольких мкм.

Композитный материал получали смешиванием приготовленных суспензий НВОА и МНА при весовом соотношении компонентов 5:1 и последующей инкубацией полученной смеси в течение 15 мин при 32 °С при постоянном интенсивном перемешивании на магнитной мешалке. После этого проводили вакуумную фильтрацию проинкубированной смеси через фторопластовый фильтр (диаметр пор 0,6 мкм), на поверхности которого из полученного композита формировался круглый диск диаметром 40 мм [11]. Наличие в фильтрате МНА, не связавшихся с НВОА, оценивали спектральным методом (спектрофотометр UV-1800, “Shimadzu”, Япония) по величине оптической плотности, регистрируемой при длине волны 400 нм. Для сравнительных исследований в качестве контроля использовали диски, полученные аналогичным образом из НВОА.

Все сформированные диски подвергали термообработке при 300 °С для придания исходной матрице и композиту структурной стабильности в водных растворах. Изучение структуры дисков, полученных из НВОА и композита НВОА–МНА, проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя микроскоп ТМ-1000 (“Hitachi”, Япония).

Каталитическую активность МНА в композите оценивали реакцией окислительного азосочетания (соокисление фенола с 4-аминоантипирином (4-ААП) в присутствии пероксида водорода), в ходе которой образуется цветной продукт (хинонимин) [14]. В экспериментах использовали 4-ААП (1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон) квалификации ч.д.а. (“Реахим”, Россия), фенол (“Fluka”, Германия) и 3%-й раствор перекиси водорода (Галено ФармTM, Россия). Рабочие растворы реагентов готовили *in situ* в ДИ-воде.

Для экспериментов из дисков композита вырезали фрагменты размером 5 × 6 мм, которые помещали в реакционную смесь объемом 1 мл, содержащую 5,96 мМ фенола, 0,49 мМ 4-ААП и 8,8 мМ H₂O₂. Реакцию проводили при 25 °С в течение 10 мин. После этого фрагменты дисков извлекали и спектрофотометрически (UV-1800) оценивали количество образовавшегося в реакционной смеси цветного продукта по величине оптической плотности при длине волны 506 нм. В параллельных экспериментах реакцию азосочетания проводили с использованием фрагментов контрольных дисков для оценки образования цветного продукта под действием НВОА.

При исследованиях применимости композита НВОА–МНА для многократного тестирования фенола в водных образцах использовали пробы реакционной смеси с одинаковой концентрацией аналита. Фрагмент композитного диска помещали в тестируемую пробу и проводили реакцию азосочетания, как изложено выше. После этого фрагмент диска извлекали из реакционной смеси и оценивали в ней количество образовавшегося продукта. Фрагмент диска промывали ДИ-водой для отмывки композита от остатков компонентов и продукта реакции. Отмытый композит помещали в новую пробу реакционной смеси и вновь проводили реакцию.

В результате проведенных исследований нами был получен композиционный материал НВОА–МНА, из суспензии которого при последующей вакуумной фильтрации были сформированы круглые диски диаметром 40 мм (рис. 1).

При этом было установлено, что при выбранных условиях эксперимента (весовое соотношение компонентов, время и температура инкубации, постоянное перемешивание) МНА полностью связываются с НВОА. Мы предполагаем, что эффективное взаимодействие изучаемых наноматериалов осуществляется благодаря разнице их дзета-потенциалов. Нами было показано, что в водных суспензиях МНА имеют отрицательный дзета-потенциал, составля-

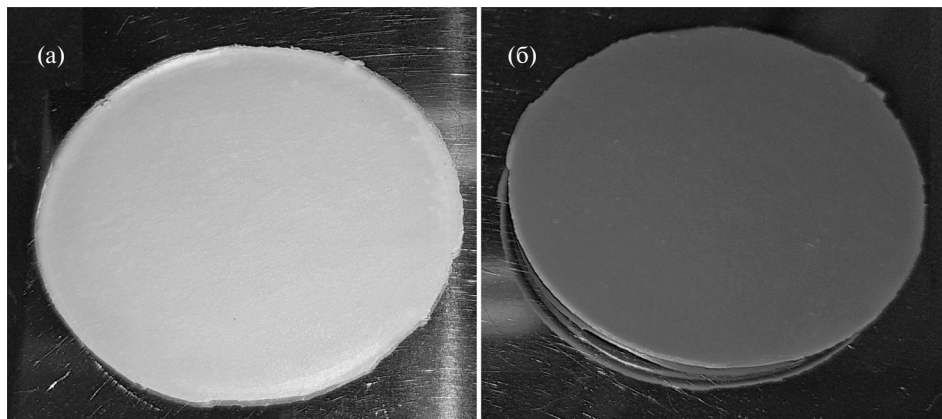


Рис. 1. Внешний вид дисков из НВОА (а) и композиционного материала НВОА–МНА (б), сформированных вакуумной фильтрацией.

ющий $-46,5$ мВ, в то время как НВОА — положительный, составляющий 44 мВ. Исходя из этого, образование композита, по-видимому, происходит за счёт ионообменных взаимодействий НВОА и МНА и образования их межповерхностных химических связей. Такая версия представляется правомочной, поскольку не противоречит общепринятым представлениям о формировании двойного электрического слоя на поверхности частиц в дисперсных системах.

Было показано, что термообработка при 300 °С полученных вакуумной фильтрацией дисков позволяет придать исходной матрице и композиту структурную стабильность в водных средах. Сравнительные исследования методом СЭМ дисков из НВОА и композита НВОА–МНА позволили установить, что композит имеет сетчатую структуру, в которой наблюдается распределение наночастиц по поверхности нановолокон (рис. 2).

В этих исследованиях был обнаружен интересный эффект. Как следует из представленных данных (рис. 2), основное количество агрегатов МНА, вы-

явленных на поверхности НВОА методом СЭМ, имеет размеры в пределах 20 нм и менее. В то же время в водной суспензии МНА, использованной для получения композита, средний размер кластеров наночастиц (d_{50}) составлял 55 нм (см. выше). Механизм феномена дезагрегации кластеров МНА пока непонятен и требует дальнейшего изучения. В настоящий момент мы ограничиваемся только следующим предположением. Вероятно, при получении композита между НВОА и МНА возникают более прочные химические связи (например, ковалентные сшивки), чем между наночастицами в кластерах МНА, что сопровождается их дезагрегацией.

В экспериментах нами было установлено, что МНА в составе композитного материала проявляют свою каталитическую функцию и обеспечивают образование цветного продукта в реакции окислительного азосочетания (рис. 3).

Исходя из этого, можно предполагать, что в композите каталитические центры на поверхности МНА доступны для взаимодействия с компонентами реакции азосочетания. Ранее мы показали, что ката-

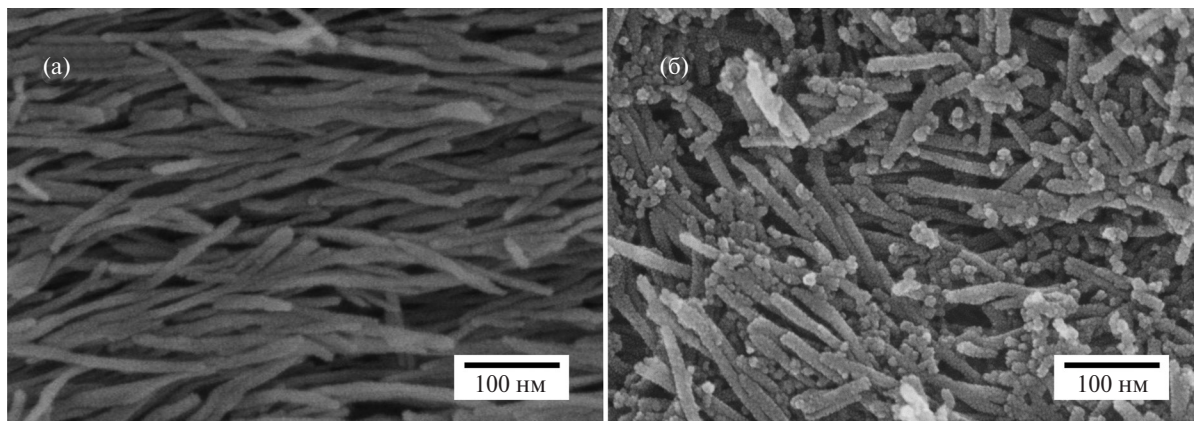


Рис. 2. Изображения структуры дисков из НВОА (а) и из композиционного материала НВОА–МНА (б), полученные с помощью СЭМ.

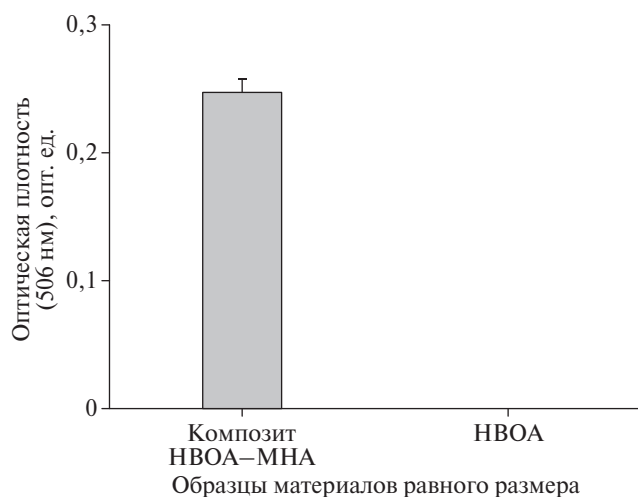


Рис. 3. Образование цветного продукта при проведении реакции окислительного азосочетания в присутствии фрагментов дисков композита НВОА–МНА и НВОА.

литический эффект МНА в данной реакции обеспечивается микропримесями ионов железа и меди на поверхности наночастиц [10]. Представленные данные (рис. 3) свидетельствуют также о том, что исходная матрица из НВОА не катализирует реакцию азосочетания. По крайней мере наличие в реакционной смеси цветного продукта спектрофотометрически не регистрируется после проведения реакции в течение 10 мин при 25 °С.

В модельных экспериментах нами показана применимость композита НВОА–МНА для многократного тестирования фенола в водной среде. Как видно из представленных данных (рис. 4), в пробах реакционной смеси с одинаковой концентрацией аналита наблюдается практически одинаковый выход

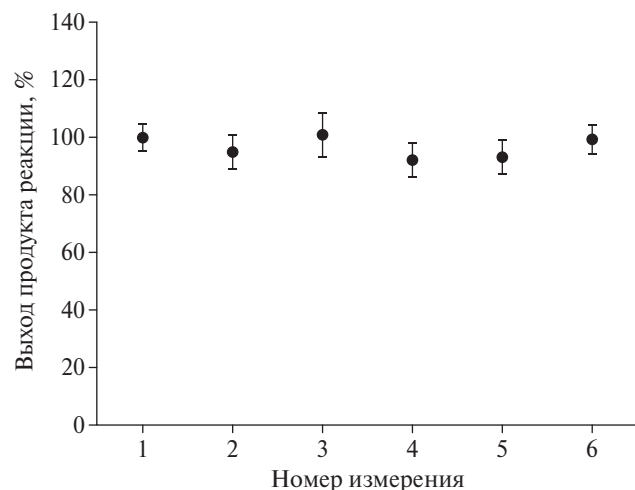


Рис. 4. Выход продукта реакции азосочетания при последовательном многократном использовании композита НВОА–МНА для детекции фенола в водных образцах с одинаковой концентрацией аналита.

цветного продукта после проведения реакции азосочетания с использованием одного и того же образца композита.

Таким образом, на основе НВОА в качестве матрицы и МНА детонационного синтеза в качестве сенсорного элемента создан композит, который после термообработки при 300 °С обладает структурной стабильностью в водных средах. Предполагается, что взаимодействие НВОА и МНА основано на разнице дзета-потенциалов данных наноматериалов, что может обеспечить их ионообменные взаимодействия и образование межповерхностных химических связей. С помощью СЭМ установлено, что полученный композит имеет сетчатую структуру с распределением МНА по поверхности НВОА. Методом СЭМ обнаружен эффект дезагрегации кластеров МНА в композите, механизм которого пока непонятен и требует отдельного исследования. Установлено, что МНА в составе композита проявляют свою каталитическую функцию в реакции окислительного азосочетания и обеспечивают образование цветного продукта. В модельных экспериментах продемонстрирована применимость композита НВОА–МНА для многократного тестирования фенола в водной среде. В целом совокупность полученных данных открывает перспективы создания на основе композита НВОА–МНА нового класса систем индикации многократного действия для экологического мониторинга загрязнений водной среды фенолом и его соединениями. Кроме того, результаты проведённых исследований создают предпосылки для конструирования новых многоцветных систем медицинской диагностики с помощью иммобилизации биомаркеров (прежде всего ферментов) на композит НВОА–МНА.

Благодарности. Физико-химический анализ полученных в работе материалов (матрица НВОА и композит НВОА–МНА) проведён в ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Источник финансирования. Исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ 18–29–19078 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Artiles M., Rout C.S., Fisher T.S.* Graphene-Based Hybrid Materials and Devices for Biosensing // *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2011. V. 63. P. 1352–1360. DOI: 10.1016/j.addr.2011.07.005.
2. *Lad A., Agrawal Y.K.* Nanodevices for Monitoring Toxicological Behavior of Therapeutic Agent // *Reviews in Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. V. 1. № 3. P. 217–227. DOI: 10.1166/rnn.2012.1016.

3. Zamborini F.P., Bao L., Dasari R. Nanoparticles in Measurement Science // Analytical Chemistry. 2012. V. 84. P. 541–576. DOI: 10.1021/ac203233q.
4. Hatamie A., Zargar B., Jalali A. Copper Nanoparticles: A New Colorimetric Probe for Quick, Naked-Eye Detection of Sulfide Ions in Water Samples // Talanta. 2014. V. 121. P. 234–238. DOI: 10.1016/j.talanta.2014.01.008.
5. Yin M., Zhao L., Wei Q., et al. Rapid Colorimetric Detection of Melamine by H₂O₂–Au Nanoparticles // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 32897–32901. DOI: 10.1039/C5RA02717A.
6. Wang Y., Hu S. Applications of Carbon Nanotubes and Graphene for Electrochemical Sensing of Environmental Pollutants // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2016. V. 16. P. 7852–7872. DOI: 10.1166/jnn.2016.12762.
7. Puzyr A.P., Bondar V.S. Method of Production of Nanodiamonds of Explosive Synthesis with an Increased Colloidal Stability // RU Patent № 2252192. 2005. Bull. № 14.
8. Gibson N., Shenderova O., Luo T.J.M., et al. Colloidal Stability of Modified Nanodiamond Particles // Diamond and Related Materials. 2009. V. 18. P. 620–626. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.049.
9. Ronzhin N.O., Baron A.V., Mamaeva E.S., et al. Nanodiamond-Based Tests Systems for Biochemical Determination of Glucose and Cholesterol // J. of Biomaterials and Nanobiotechnology. 2013. V. 4. P. 242–246. DOI: 10.4236/jbnt.2013.43030.
10. Ronzhin N.O., Puzyr A.P., Bondar V.S. Detonation Nanodiamonds as a New Tool for Phenol Detection in the Aqueous Medium // J. of Nanoscience and Nanotechnology. 2018. V. 18. P. 5448–5453. DOI: 10.1166/jnn.2018.15382.
11. Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V., et al. Carbon Coated Alumina Nanofiber Membranes for Selective Ion Transport // Advanced Engineering Materials. 2017. V. 19. 1700244. P. 1–9. DOI: 10.1002/adem.201700244.
12. Solodovnichenko V.S., Simunin M.M., Lebedev D.V., et al. Coupled Thermal Analysis of Carbon Layers Deposited on Alumina Nanofibers // Thermochimica Acta. 2019. V. 675. P. 164–171. DOI: 10.1016/j.tca.2019.02.012.
13. Features of Nafen alumina nanofibers. URL: <http://www.anftechnology.com/nafen/>
14. Eremin A.N., Semashko T.V., Mikhailova R.V. Cooxidation of Phenol and 4-aminoantipyrin, Catalyzed by Polymers and Copolymers of Horseradish Root Peroxidase and *Penicillium funiculosum* 46.1 Glucose Oxidase // Applied Biochemistry and Microbiology. 2006. V. 42. P. 399–408. DOI: 10.1134/S0003683806040119.

FABRICATION OF A COMPOSITE BASED ON ALUMINUM OXIDE NANOFIBERS AND NANODIAMONDS TO CONSTRUCT PHENOL DETECTION SYSTEMS

N. O. Ronzhin¹, E. D. Posokhina^{1,2}, E. V. Mikhlina³, M. M. Simunin²,
I. V. Nemtsev⁴, I. I. Ryzhkov^{2,3}, V. S. Bondar¹

¹*Institute of Biophysics, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center”,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russian Federation*

²*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russian Federation*

³*Institute of Computational Modeling, Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center”,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russian Federation*

⁴*Federal Research Center “Krasnoyarsk Scientific Center”,
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russian Federation*

Presented by Academician of the RAS A.G. Degermendzhi July 15, 2019

Received July 22, 2019

A composite based on aluminum oxide nanofibers (AONF) and modified nanodiamonds (MND) synthesized by explosion technique was made by mixing aqueous suspensions of components at a 5:1 weight ratio and incubating the mixture for 15 minutes at 32 °C. It is assumed that the formation of a composite is provided by the difference in the zeta-potentials of the components — negative for MND and positive for AONF. Vacuum filtration of the mixture through a fluoroplastic filter (pore diameter of 0.6 μm) formed discs with a diameter of 40 mm with subsequent heat treatment at 300 °C to impart structural stability to the composite. Using scanning electron microscopy (SEM), it was revealed that the resulting composite has a network structure in which the MND particles are distributed over the AONF surface. It was established that MND incorporated into the composite catalyze the azo coupling reaction (phenol — 4-aminoantipyrine — H₂O₂) with the formation of a colored product (quinoneimine). The applicability of the composite for the multiple detection of phenol in aqueous samples is demonstrated.

Keywords: nanodiamonds, aluminum oxide nanofibers, composite, indicator system, phenol.