

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ФЕРУМУ І ТИТАНУ, МОДИФІКОВАНИХ АРГЕНТУМОМ

О. М. ЛАВРИНЕНКО, М. М. ЗАГОРНИЙ, Н. І. ТИЩЕНКО,
О. А. КОРНІЄНКО, А. І. СВТУШЕНКО

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Методами ротаційно-корозійного диспергування та хімічного осадження отримано структури нанорозмірних композитів на основі оксидів феруму і титану, що модифіковані аргентумом і аурумом. Виявлено, що морфологія частинок композита залежить від природи оксиду, а елементний склад – від вихідних концентрацій благородних металів. Спектральними методами дослідження (ІЧ, РФА, ЕДС) встановлено наявність срібла, золота в інтервалі концентрацій 0,5...10 mg/dm³ як на поверхні, так і в решітці оксидів TiO₂, Fe₃O₄, що сприяло ефективним електронним переходам під час утворення бар'єра Шоттки.

Ключові слова: *нанокompозити на основі оксидів феруму і титану, модифікація частинок оксидів аргентумом і аурумом, фізико-хімічна характеристика нанокompозитів.*

The structures of nanosized composites based on iron and titanium oxides, modified with silver and gold are obtained by the methods of rotational-corrosion dispersion and chemical deposition. It is shown that the morphology of composite particles is determined by the nature of the oxide, and the elemental composition is determined by the initial concentrations of noble metals. Spectral methods of research (IR, X-ray diffraction, EDS) prove the presence of silver, gold (0.5...10 mg/dm³) on the surface and in the lattice of TiO₂, Fe₃O₄, which promote effective electronic transitions during the formation of the Schottky barrier.

Keywords: *nanocomposites based on iron and titanium oxides, modification of oxide particles by argentum and aurum, physicochemical characteristics of nanocomposites.*

Вступ. На сьогодні структури на основі нанорозмірних оксидів феруму та титану широко використовують для створення матеріалів технічного і медико-біологічного призначення. Зокрема, нанометрові частинки магнетиту та магеміту, які характеризуються суперпарамагнетними властивостями, біосумісністю та селективністю порівняно з біосубстратами і поєднують високу електропровідність й адсорбційні характеристики, належать до найбільш розповсюджених структур [1–3]. Сформована на поверхні частинок магнетиту оболонка з благородного металу сприяє комбінуванню магнетних властивостей ядра – оксиду феруму з оптичними (поверхневий плазмонний резонанс у широкому діапазоні частот збуджувального опромінення) і каталітичними властивостями оболонки – відновленого золота, срібла, платини, паладію тощо. Водночас для розроблення різноманітних функціональних матеріалів важливий не тільки розмір, а також морфологія частинок композитів. Тому, застосовуючи оксидно-(окси)гідроксидні сполуки феруму, можна цілеспрямовано формувати кубічні, сферичні, голкоподібні або ламелярні структури і так спрощувати функціоналізацію їх поверхні та змінювати колоїдно-хімічні властивості композита загалом.

У свою чергу частинки діоксиду титану проявляють високу фотокаталітичну активність, тому їх використовують у процесах фотоіндукованого очищення повітря та води від шкідливих органічних сполук. В останні роки увагу технологів зосереджено на розробленні фотокаталізаторів на основі частинок анатазу, які проявляють активність під впливом ультрафіолетового (УФ) світла [4]. При цьому визнають, що допування оксиду титану рідкісноземельними елементами (РЗЕ) (лантанідами) може суттєво підвищити активність фотокаталізаторів на основі TiO_2 [5]. У таких системах роль активатора відіграють йони РЗЕ, які випромінюють світло, а матриця оксиду є сенсibilізатором. При цьому спектроскопічні властивості означених композитних систем, зокрема ступінь абсорбції, довжина хвилі випромінювання, ефективність переходу, визначаються природою РЗЕ [5, 6]. Легування нанорозмірних частинок діоксиду титану РЗЕ – ефективний спосіб підвищити його фотокаталітичну активність, що обумовлено виникненням в забороненій енергетичній зоні TiO_2 дозволених енергетичних рівнів, на яких відбувається захоплення генерувальних носіїв заряду. Найперспективнішими тут є фотокаталізатори $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ [6].

Для очищення води розроблено мезопористий композит на основі TiO_2 , модифікований наночастинками Ag^0 (0,25 wt.%), який під впливом УФ опромінення забезпечував цілковиту деструкцію барвника (родамін Б), а через присутність у складі композита 2 wt.% Ag^0 відбувалась швидка інактивація *палички Коха* [5].

Таким чином, поєднуючи фізико-хімічні властивості оболонкових нанокompозитів на основі магнетиту і благородних металів із властивостями частинок діоксиду титану, допованих, наприклад, РЗЕ, можна створювати матеріали функціонального призначення бактерицидної та антивірусної дії, що відповідає новітньому “модулярному принципу матеріалознавства”, згідно з яким в межах єдиної технологічної платформи цілеспрямовано формують матеріали з низкою “корисних” фізико-хімічних властивостей, варіюючи вмістом та структурою підпорядкованих компонентів на одному або кількох рівнях ієрархічної архітектури.

Мета дослідження – отримати нанорозмірні структури на основі оксидів феруму та титану, модифікованих аргентумом, та вивчити їх властивості для подальшого створення на їх основі матеріалів антивірусної дії.

Об’єкти та методи дослідження. Частинки нанокompозитів на основі магнетиту і срібла отримували в системі обертового дискового електрода, виготовленого зі сталі 3 (Ст 3), під час його контакту з повітрям і розчинами нітрату аргентуму, а для порівняння використали розчини тетрахлороаурату (III) водню [7]. Концентрація благородних металів у дисперсійному середовищі становила 0,5...10 mg/dm^3 . Формували частинки композитів до переходу системи в стаціонарний стан (24 h). Перед кожним експериментом електрод механічно і хімічно обробляли: видаляли продукти окиснення і активували його поверхню. Електрод зі шаром нанорозмірних структур композита висушували у повітрі добу. Частинки композита видаляли з поверхні електрода механічно та аналізували фізико-хімічними методами.

Модифіковані сріблом нанорозмірні частинки діоксиду титану отримували у водних розчинах $\text{TiO}(\text{OH})_2$ з додаванням луку, внаслідок чого формувалася структура анатазу. Концентрація допувального компонента (в нашому випадку срібла) становила від 1 до 10 mg/dm^3 .

Аналізували отримані структури методами порошкового рентгенофазового аналізу (РФА), інфрачервоної спектроскопії (ІЧ), енергодисперсійної спектроскопії (ЕДС) та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Для РФА зразків використовували прилад ДРОН-3 з кобальтовим анодом у діапазоні кутів від 5 до 80°. СЕМ зображення отримували на електронному мікроскопі Mira 3 Tescan (Чехія). ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків виконували на Фур’є-спектро-

метрі ФСМ-1201 у діапазоні довжин хвиль 4000...400 cm^{-1} . Готували зразки для аналізу так: розтирали з порошком КВг за співвідношення 1:300 мг і пресували отриману суміш у прозорі таблетки діаметром 13 мм.

Результати та їх обговорення. За даними РФА на поверхні сталевого електрода в присутності акваформ аргентуму і ауруму утворюються частинки магнетиту з відновленими кластерами благородного металу, які за високих вихідних концентрацій Ag^+ та AuCl_4^- можуть формувати суцільну оболонку. На рис. 1а, б подано типові дифрактограми поверхневих структур, які містять фази магнетиту (JCPDS file No 19-0629), золота (JCPDS file No 02-1095) або срібла (JCPDS file No 4-0783), та оксидгидроксида феруму – лепідокрокіту (JCPDS file No 08-0098), утворення якого супроводжується формуванням нанокompatитів у досліджуваній системі.

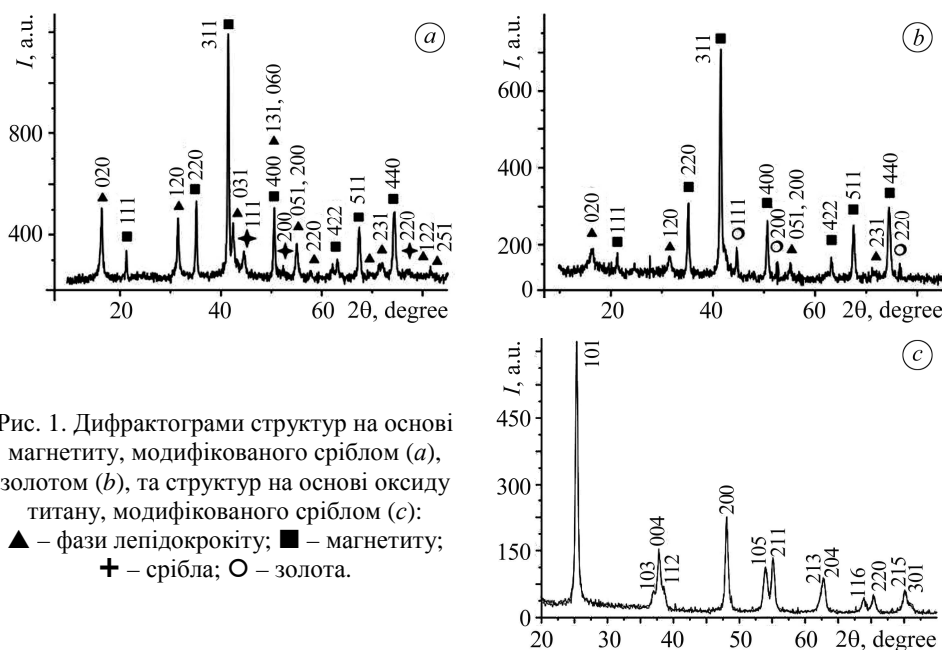


Рис. 1. Дифрактограми структур на основі магнетиту, модифікованого сріблом (а), золотом (б), та структур на основі оксиду титану, модифікованого сріблом (с):
▲ – фази лепідокрокіту; ■ – магнетиту;
+ – срібла; ○ – золота.

Fig. 1. XRD of structures based on magnetite modified with silver (a), gold (b), and the structures based on titanium oxide modified with silver (c):
▲ – phases lepidocrocite; ■ – magnetite; + – silver; ○ – gold.

На ІЧ-спектрах зразків модифікованого сріблом магнетиту в системі, отриманій раніше [8], та одержаного під час цього дослідження, присутні смуги з частотами 590 та 450 cm^{-1} , які вказують на координацію атомів феруму в тетраедричних та октаедричних позиціях кристалічної решітки Fe_3O_4 (рис. 2а). Про структуру феришпінелі свідчить смуга з частотою 674 cm^{-1} , а додаткові смуги з частотами 628 та 586 cm^{-1} вказують на те, що поверхня частини магнетиту залишається вільною від оболонки відновленого срібла. При цьому смуга із частотою 566 cm^{-1} може свідчити про надходження аргентуму в структуру магнетиту. З підвищенням його вихідної концентрації зникають смуги з частотами 3509 та 887 cm^{-1} та збільшується інтенсивність смуги з частотою 755 cm^{-1} . На формування ізометричних частинок лепідокрокіту вказують смуги з частотами 1150 і 1029 cm^{-1} (σ -ОН – ковалентний зв'язок у площині), дуже інтенсивні смуги з частотами 613 і 509 cm^{-1} , а також смуга з частотою 482 cm^{-1} (γ -ОН – поверхневий зв'язок поза площиною).

Для зразка TiO_2 характерні смуги поглинання коливань Ti-O з частотами $\nu \sim 504$ і 664 cm^{-1} (рис. 2b, крива 1). Для ІЧ-спектра зразка $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ спостерігали зсув частот поглинання Ti-O коливань у довгохвильову область (рис. 2b, крива 2). Зсув характеристичних коливань зв'язку Ti-O у бік менших частот внаслідок легування анатазу сріблом пов'язаний із викривленням симетрії координаційного оточення Ti^{4+} . Смуга поглинання з частотою $\sim 895 \text{ cm}^{-1}$ вказує на викривлення титан-кисневих тетраедрів.

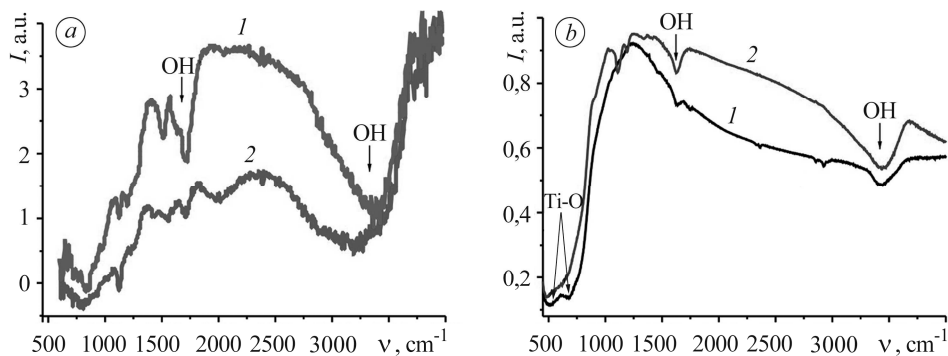


Рис. 2. ІЧ-спектри зразків (а: 1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (4 wt.%);
b: 1 – TiO_2 (анатаз), 2 – TiO_2/Ag (4 wt.%)).

Fig. 2. IR-spectra of samples (a: 1 – Fe_3O_4 , 2 – $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (4 wt.%);
b: 1 – TiO_2 (anatase), 2 – TiO_2/Ag (4 wt.%)).

Візуалізували нанорозмірні структури, що утворилися на поверхні сталі під час її контакту з акваформами аргентуму і ауруму, за допомогою СЕМ (рис. 3a, b). Сферичні частинки на цих зображеннях належать нанокompозитам, а ізометричні (паличкоподібні) – лепідокрокіту. Пластинчасті утворення діоксиду титану, модифікованого сріблом, зображені на рис. 3c.

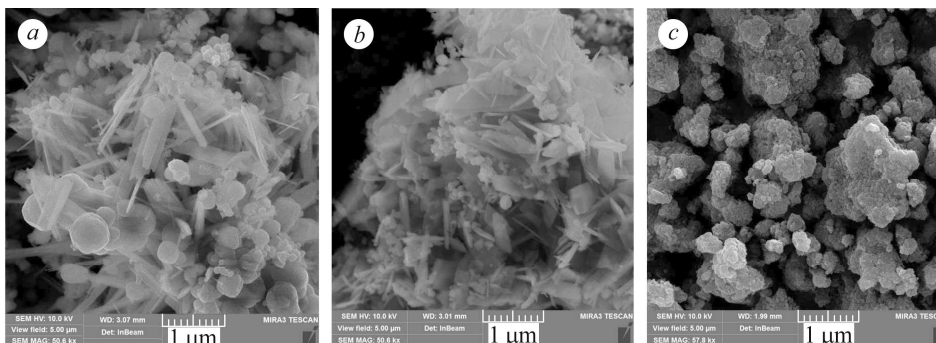
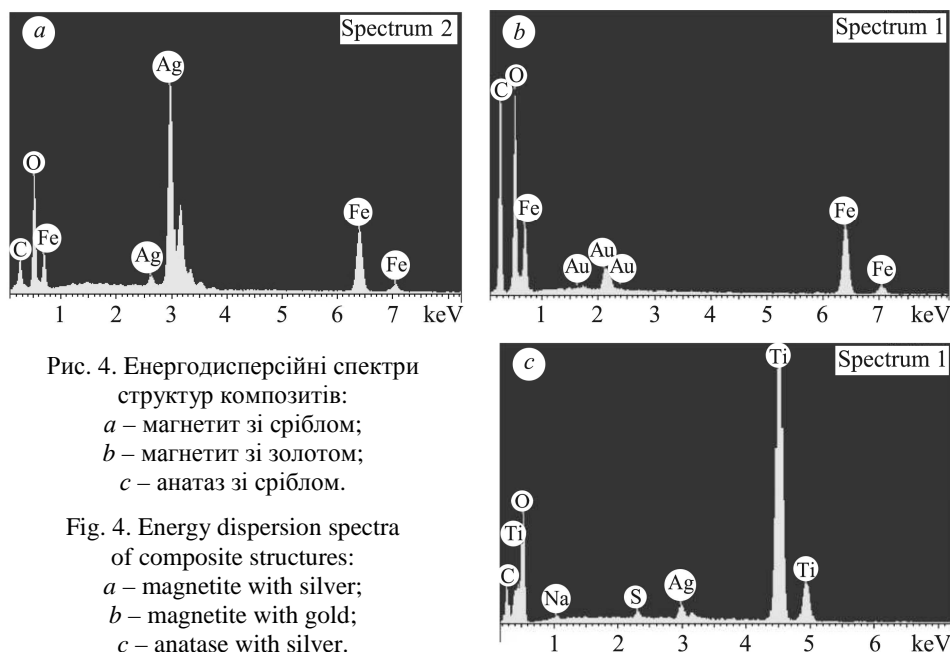


Рис. 3. СЕМ зображення модифікованих благородними металами частинок і агрегатів оксидів: а – магнетиту зі сріблом; b – магнетиту з золотом; c – анатазу зі сріблом.

Fig. 3. SEM images of particles and aggregates modified with noble metals oxides:
a – magnetite with silver; b – magnetite with gold; c – anatase with silver.

Аналіз результатів ЕДС вказує на те, що у складі зразків є ферум або титан, які є основою композита, кисень і метал-модифікатор (аргентум або аурум). Масовий розподіл (wt.%) компонентів залежить від вихідної концентрації металодопанту і в середньому становить: для системи з аргентумом – 24...63 Fe, 36...75 O, 1...14 Ag; для систем з аурумом – 26...64 Fe, 36...70 O, 0,1...12,6 Au; для систем з титаном – 24,6...58 Ti, 36...73 O, 0,6...4,1 Ag.

Підґрунтям для медико-біологічного використання структур нанокompatитів на основі оксидів феруму та титану, модифікованих золотом і сріблом, стали результати дослідження оболонкових композитів, отриманих у вказаних вище системах. Зокрема, доведено бактерицидну активність композитів магнетит–срібло до грам-негативних *E. Coli* і грам-позитивних *S. Aureus* мікроорганізмів та їх вплив на стан неспецифічної антиінфекційної резистентності організму [9]. Використовуючи оболонкові нанокompatити на основі магнетиту і золота, які поєднують суперпарамагнетні та плазмонно-оптичні властивості, можна вибірково підвищити концентрацію протимікробного агента у вогнищі патологічного процесу під впливом зовнішнього магнетного поля та забезпечити дистанційний контроль за накопиченням препарату і регулювати його активність упродовж фармакологічної дії шляхом опромінення світлом дальнього червоного діапазону в межах “вікна проникності” біологічних тканин [10]. Таким чином, запропоновано новітній підхід, який передбачає не тільки безпосередню антибактеріальну дію застосованого ксенобіотика, а також модулювання природного відгуку на патогенний вплив збудника з метою оптимізації балансу альтеративних і захисних чинників у біологічних тканинах. Співвідношення метал:домішка в запропонованих нанокompatитах планують задавати в межах від 0,1 до 10 %, що відповідає оптимальним властивостям композита без суттєвої зміни структури оксидної матриці.



ВИСНОВКИ

Нанорозмірні структури композитів на основі магнетиту і діоксиду титану, модифіковані аргентумом і ауромом, які отримані методом ротаційно-корозійного диспергування та хімічного осадження, характеризуються гомогенним розподілом частинок, входженням благородних металів у кристалічну решітку магнетиту та, одночасно, їх відновленням на поверхні частинок обох оксидів. Морфологію нанокompatитів визначає природа оксиду: магнетиту притаманна сферична форма частинок, титану – пластинчаста. Особливістю систем на основі магнетиту є утворення другої фази – оксигідроксиду феруму – лепідокрокіту. Розподіл хімічних елементів у структурі композитів залежить від вихідних концентрацій благородного металу. Попередні дослідження біологічної активності отриманих

композитів довели бактерицидну дію структур, які містять срібло, та прояв плазмонного резонансу для золотомісних структур, що разом зі суперпарамагнетними властивостями нанорозмірного оксиду феруму відкриває перспективи створення на їх основі новітніх матеріалів біомедичного призначення, зокрема, антивірусної дії.

Автори висловлюють подяку к.ф.-м.н., пров.н.с. Т. В. Томилі (ІПМ НАНУ ім. І. М. Францевича) за допомогу в аналізі ІЧ-спектрів зразків. Цю роботу частково підтримав дослідницький проект НАН України “Розробка фотокаталітичних нанокompозитів для інактивації вірусів у повітрі” (№ 40 / 20-Н) та проект НАН України “Розробка інноваційних фотокаталітичних наноструктурованих матеріалів на основі ZnO та TiO₂” (528 / ІРМ-11/20).

1. *Titanium nanostructures for biomedical applications / M. Kulkarni, A. Mazare, E. Gongadze, S. Perutkova, V. Kralj-Iylic, I. Milosev, P. Sohmuhi, A. Iylic, and M. Mozetic // Nanotechnol. – 2015. – 26. – P. 1–18.*
2. *Green synthesis of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles using Couroupita guianensis Aubl. fruit extract for their antibacterial and cytotoxicity activities / G. Sathishkumar, V. Logeshwaran, S. Sarathbabu, Pradeep K. Jha., M. Jeyaraj, C. Rajkuberan, N. Senthilkumar, and S. Sivaramakrishnan // Artif Cells Nanomed. Biotechnol. – 2018. – 46, № 3. – P. 589–598.*
3. *Phase composition, thermal behavior and magnetic properties of zinc- and nickel-bearing powders formed on the steel surface in an open-air system / O. M. Lavrynenko, N. Dudchenko, O. Pavlenko, and A. Brik // Eur. Chem. Bull. – 2016. – 5, № 12. – P. 524–530.*
4. *Photoelectrocatalytic degradation of amino-azodyes by titanium dioxide with surface states of Ti³⁺ / G. V. Sokolsky, M. N. Zahornyi, T. F. Lobunets, N. I. Tyschenko, A. V. Shyrokov, A. V. Ragulya, S. V. Ivanov, N. V. Gayuk, V. E. Sokol'skii, and L.V. Zudina // J. Chem. Technolog. – 2019. – 27, № 2. – P. 130–139.*
5. *Zahornyi M. Functional nanocomposites based of titanium dioxide. – LAP, 2018. – 158 p.*
6. *Бобкова Н. М., Гурін В. С., Трусова Е. Е. Получение и исследование фотокаталитических свойств CeO₂-TiO₂ композитов для очистки воды от органических загрязнителей // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. – 2014. – № 3. – С. 106–109.*
7. *Lavrynenko O. M., Pavlenko O. Yu., and Shchukin Yu. S. Homogenisation of iron oxide dispersions obtained via the rotation-corrosion dispergation route // Proceed. ICANM 2017: Int. Conf. & exhibit. on adv. and nanomater (Toronto, Ontario, Canada, August, 7–9, 2017).*
8. *Lavrynenko O. M. and Bolbukh Yu. M. Structural features of the iron-oxygen nanoparticles formed when the rotation-corrosion dispergation method is applied // Nano Studies. – 2014. – № 9. – P. 127–148.*
9. *Долинський Г. А., Лавриненко О. М., Носов В. В. Протизапальні властивості нанокompозиту FeFe₂O₄ & Ag⁰ при експериментальному перитоніті // Одеський медичний журн. – 2014. – № 2. – С. 10–14.*
10. *Лавриненко Е. Н., Долинский Г. А., Прокопенко В. А. Биосовместимые нанокompозиты на основе магнетита и благородных металлов // Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине. – К.: Академперіодика, 2014. – 768 с.*

Одержано 21.10.2020