



УДК 546.56:615.011/.015:615.07:615.28

© 2009

Ю. А. Курапов, Л. А. Крушинська, В. Ф. Горчев, М. В. Кардаш,
С. Є. Литвин, Я. А. Стельмах, Г. Г. Дідікін, С. М. Романенко,
академік НАН України Б. О. Мовчан,
член-кореспондент НАН України І. С. Чекман

Аналіз колоїдних систем на основі наночастинок Cu–O–H₂O та Ag–O–H₂O, отриманих методом молекулярних пучків

Наночастинки двокомпонентних систем Cu–O та Ag–O, отримані методом молекулярних пучків в електронно-променевих вакуумних установках, досліджені у водних колоїдних системах з додаванням поверхнево-активних речовин. Визначені фазовий склад, розміри наночастинок та динаміка їх взаємодії між собою залежно від концентрації поверхнево-активної речовини.

Впровадження нанотехнологій в медицину, фармакологію, фармацевтику, сприяє розробці принципово нових оригінальних лікарських засобів і набуває особливої актуальності у зв'язку з можливістю прискорення їх отримання, включаючи етапи синтезу, вивчення клініко-фармакологічних властивостей і виробництва. Більш широке застосування нових технологій у медичній практиці дало б змогу підвищити ефективність лікування багатьох захворювань [1–3]. Унікальні властивості металів в ультрадисперсному стані (розмір частинок порядку декількох нанометрів) відкривають великі можливості для розробки високочутливих каталізаторів, сенсорних систем, лікарських засобів для медицини і ветеринарії. Однак широке впровадження наноматеріалів з металів у практичну діяльність людини гальмується насамперед через відсутність ефективних технологій отримання таких продуктів у промислових об'ємах [4].

Успіхи в проведенні наукових досліджень і використання наночастинок металів та їх сполук значною мірою залежать від методів синтезу, крім цього, істотне значення має можливість застосування синтезованих наночастинок, їх ефективність та безпечність у медичній практиці. Існуючі хімічні методи забезпечують, як правило, отримання наноматеріалів з металів у іонному стані. Одержання ж наноматеріалів з металів у атомарному (молекулярному) стані хімічними методами є складним і потребує значних фінансових витрат. Згідно

з [5], метали, створені із застосуванням солей у вигляді іонів, значно більш токсичні, ніж ті, що синтезовані на основі наночастинок. Тому найбільш перспективними слід вважати методи розробки наночастинок, що ґрунтуються на використанні фізичних явищ. Наприклад, це вибухова електронна емісія в потужнострумівій вакуумній дузі [4, 6]. Одним із методів отримання наночастинок є ерозійно-вибухові нанотехнології [7]. Однак продуктивність цих методів не може конкурувати з методом молекулярних пучків, що здійснюється в електронно-променевих вакуумних установках [8].

Нами наночастинки двокомпонентних систем Cu–O та Ag–O, отримані за технологією молекулярних пучків, досліджені у водних колоїдних системах за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР). Визначені розміри наночастинок та динаміка їх взаємодії між собою залежно від концентрації ПАР.

Методи дослідження. Наночастинки отримували випаровуванням NaCl і Cu та NaCl і Ag, конденсації молекулярних пучків на підкладках в електронно-променевої установці [9] з додатковим окислюванням, наступним відділенням конденсату від підкладки і розчиненням у водних колоїдних системах з ПАР. Динаміку взаємодії наночастинок та агрегатів у колоїдному розчині досліджували на прикладах стабілізації їх полісахаридом та білковою ПАР у водному розчині [10].

Вміст міді, срібла й кисню в конденсаті розраховували за допомогою растрового електронного мікроскопа CamScan з рентгенівською приставкою INCA-200 Energy. Фазовий склад наночастинок визначали за допомогою рентгеноструктурного аналізу на приладі ДРОН-3.

Розмір наночастинок оцінювали за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії на приладі НІТАСНІ Н-800. Розподіл за розмірами наночастинок у колоїдних системах аналізували методом фотон-кореляційної спектроскопії [6, 8] на лазерному кореляційному спектрометрі “Zeta Sizer-3” (“Malvern”, Великобританія). Спектрометр був обладнаний корелятором (multi computing correlator type 7032 ce). Розрахунок функції розподілу (ФР) наночастинок за розмірами з експериментально отриманої автокореляційної функції проводили за допомогою програми PCS Size *Mode v* .1.61 [11].

В області існування наночастинок з'являються розмірні ефекти їх властивостей. Пошуки нових наносистем часто полягають у розробці методів отримання та стабілізації частинок певних розмірів, тому що головною колоїдно-хімічною властивістю є агрегативна стійкість цієї колоїдної системи в сполученні з високою дисперсністю фази. Агрегативна стійкість колоїдних систем з наночастинками забезпечується адсорбційними шарами на поверхні наночастинок. Для створення потрібних адсорбційних шарів, що перешкоджають укрупненню частинок внаслідок їхнього злипання, у колоїдну систему вводиться певна кількість стабілізатора (ПАР) або полімерів. Як стеричні стабілізатори використовують також міцели ПАР, полімерні везикули, мікроемульсії, розчини полімерів, органічні та неорганічні гелі [9].

Результати досліджень. 1. Система Cu–O–H₂O. Згідно з одержаними даними, вміст міді й кисню в конденсаті на поперечному відколі та в мідному порошок після розчинення у воді близький до такого в сполуки Cu₂O. Фазовий склад частинок, визначений за допомогою рентгеноструктурного аналізу, підтвердив наявність переважно фази Cu₂O (96%) і частково Cu (4%).

Конденсат системи Cu–O–H₂O досліджували на прикладі стабілізації наночастинок полісахаридом. При додаванні конденсату у водний розчин ПАР і збовтуванні певна кількість наночастинок покривається адсорбційними шарами ПАР і залегає у розчині. Вели-

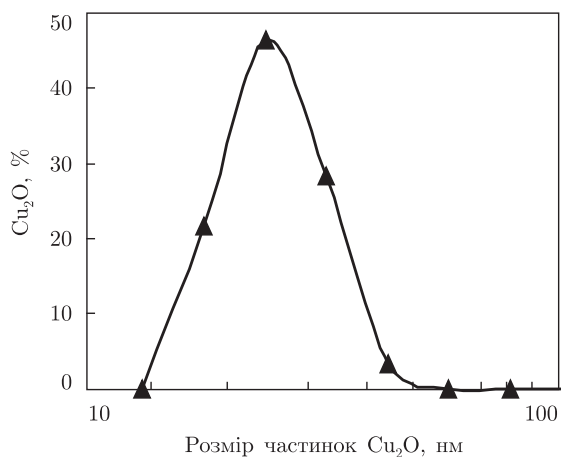


Рис. 1. Розподіл частинок оксиду міді за розмірами у водному розчині полісахариду

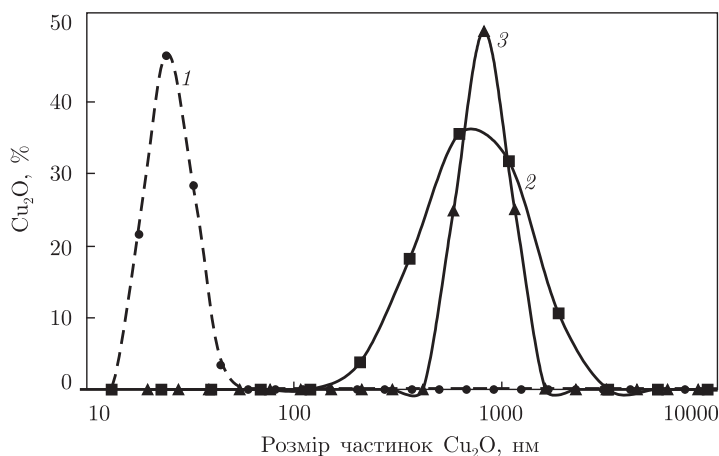


Рис. 2. Розмір наночастинок оксиду міді у водному розчині залежно від концентрації полісахариду: 1 — 0,5% (об.), 2 — 3% (об.), 3 — 5% (об.)

кі частинки утворюють агрегати, які поступово осаджуються. Дослідження з допомогою фотон-кореляційної спектроскопії показали, що ФР наночастинок за розміром має один максимум 25 нм (рис. 1).

У колоїдній системі представлені не тільки наночастинок оксиду міді, а також їхні агрегати й комплекси з молекулярними сполуками, які перебувають у динамічній взаємодії. Це обумовлює залежність ФР частинок за гідродинамічним діаметром у колоїдній системі від факторів, що впливають на агрегативні властивості частинок (температура, рН, концентрація, в'язкість і т. п.), тобто від властивостей водного розчину ПАР.

Вплив взаємодії між наночастинками міді, їх агрегатами й комплексами на ефективний гідродинамічний діаметр експериментально можна спостерігати при різних концентраціях полісахариду у водному розчині (рис. 2). При низькій концентрації полісахариду ФР наночастинок оксиду міді має максимум близько 20 нм (див. рис. 2, крива 1). Підвищення концентрації полісахариду до 3–5% приводить до різкого збільшення середнього діаметра наночастинок до 1000 нм, що може бути наслідком створення стійких великих агрегатів (див. рис. 2, криві 2, 3).

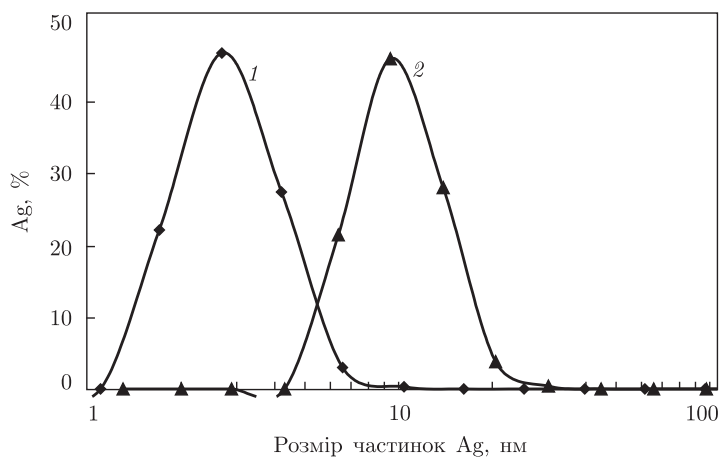


Рис. 3. Вплив концентрації білкової ПАР у водному розчині на розподіл наночастинок Ag за розміром: 1 — 0,5% (об.), 2 — 5% (об.)

2. Система $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. У літературі немає єдиної думки щодо того, які конденсовані фази існують у системі $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}$. Згідно з результатами ICDD рентгеноскопії, існує близько п'яти-шести оксидів срібла (Ag_2O_3 , AgO , 2AgO , Ag_2O , Ag_3O_4) з різною стехіометрією. На фазовій діаграмі метал — оксид Лендхольта-Борнштайта показані Ag , Ag_2O , AgO [12].

Дослідження хімічного складу конденсату за допомогою растрового електронного мікроскопа *SamScan* з рентгенівською приставкою *INCA-200 Energy* показали вміст кисню в конденсаті на рівні фази Ag_2O і навіть AgO . Згідно з [9], утворюються проміжні метастабільні фази, які при дослідженні в електронному мікроскопі можуть розпадатися. Дослідження фазового складу оксидних систем срібла у водних розчинах продовжуються.

Колоїдну систему $\text{Ag}-\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ досліджували на прикладі стабілізації водного розчину наночастинок білковою ПАР. Отримані результати показали, що ФР наночастинок срібла має вигляд одномодального розподілу з максимумом у 10 нм при концентрації ПАР близько 5% (рис. 3, крива 2). Зниження концентрації ПАР до 0,5% призводить до зменшення середнього розміру наночастинок до 3 нм (див. рис. 3, крива 1). Це може бути наслідком як дезагрегації комплексів, так і зменшення товщини адсорбційного шару молекул ПАР на наночастинках срібла. Результати дослідження показують, що зі збільшенням концентрації ПАР у водному розчині ФР наночастинок за гідродинамічним діаметром видозмінюється в бік формування більших структурних утворень (кластерів, агрегатів). При низькій концентрації ПАР у розчині утворюються дрібні наночастинок, а великі агрегати або відсутні, або їх кількість не перевищує 0,1% (див. рис. 3, крива 1). Результати, одержані методом просвітлювальної електронної мікроскопії, підтвердили наявність у колоїдному розчині срібла наночастинок розміром у 3 нм (рис. 4).

Таким чином, розроблена нами нанотехнологія молекулярних пучків дозволяє отримувати наночастинок в широкому діапазоні розмірів, що підтверджено даними фотон-кореляційної спектроскопії та електронної мікроскопії. Метод фотон-кореляційної спектроскопії для визначення розмірів наночастинок сьогодні є кращим з погляду повноти експериментальних даних і можливості досить повної інтерпретації результатів вимірів. Інші фізико-хімічні методи дозволяють визначати елементний склад наночастинок, наявність

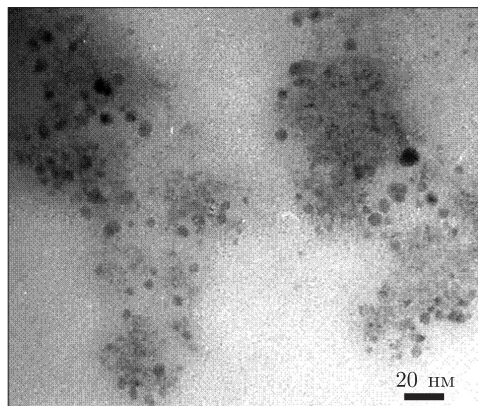


Рис. 4. Наночастинки Ag з висушеного водного розчину

домішок і вміст кисню. Подальші розробки з визначення розмірів наночастинок металів та дослідження стабільності їх колоїдних розчинів при тривалому зберіганні потребують методів стандартизації наночастинок з метою збереження їх фармакологічної активності.

Отже, електронно-променева технологія випаровування і конденсації (метод молекулярних пучків) дає можливість отримувати наночастинок у широкому діапазоні нанорозмірної шкали і створювати з них колоїдні системи. Розмір наночастинок оксидів срібла та міді у колоїдній системі можна регулювати природою та концентрацією поверхнево-активних сполук.

1. Москаленко В. Ф., Розенфельд Л. Г., Мовчан Б. О., Чекман І. С. Нанотехнології, наномедицина, нанофармакологія: стан, перспективи наукових досліджень, впровадження в медичну практику // І Нац. конгр. "Человек и лекарство – Украина". – Київ, 2008. – С. 167–168.
2. Чекман І. С., Ніцак О. В. Нанофармакологія: стан та перспективи наукових досліджень // Вісн. фармакології та фармації. – 2007. – № 11. – С. 7–10.
3. Сейфулла Р. Д., Тимофеев А. Б., Орджоникидзе З. Г. и др. Проблемы использования нанотехнологии в фармакологии // Эксперим. и клинич. фармакология. – 2008. – **71**, № 1. – С. 61–69.
4. Арсентьева И. П., Глуценко Н. Н., Павлов Г. В., Фолманис Г. Э. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве // Тез. докл. конф. "Индустрия наносистем и наноматериалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития". – Москва, 2006. – 54 с.
5. Горбик П. П., Чехун В. Ф., Шпак А. П. Физико-химические и медико-биологические аспекты создания полифункциональных нанокмозитов и нанороботов // Тези доп. конф. "Нанорозмірні системи. Будова-властивості-технології". – Київ, 2007. – 422 с.
6. Месяц Г. А., Баренгольц С. А. Сильноточная вакуумная дуга как коллективный многоэлектронный процесс // Рос. хим. журн. – 2000. – **375**, № 4. – С. 76–81.
7. Каплуненко В. Г., Косинов Н. В., Поляков Д. В. Получение новых биогенных и биоцидных наноматериалов с помощью эрозионно-взрывного диспергирования металлов // Наноматериалы и нанотехнологии. – Киев, 2007. – С. 154–158.
8. Лебедев А. Д., Левчук Ю. Н., Ломакин А. В., Носкин В. А. Лазерная корреляционная спектроскопия и биология. – Киев: Наук. думка, 1987. – 256 с.
9. Мовчан Б. А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине – первые шаги // Вісн. фармакології і фармації. – 2007. – № 12. – С. 5–13.
10. Сергеев Г. Б. Нанохимия. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2007. – 211 с.
11. Пул Ч.-мл., Оуенс Ф. Нанотехнологии. – 2-е доп. изд. – Москва: Техносфера, 2006. – С. 119–120.

12. Roy R., Hoover V. R., Bhalla A. S. *et al.* Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag–O–H₂O // *Materials Research Innovations*. – 2007. – **11**. – P. 3–18.

*Інститут електрозварювання
ім. Є. О. Патона НАН України, Київ
Інститут біохімії ім. О. В. Палладіна
НАН України, Київ
Національний медичний університет
ім. О. О. Богомольця, Київ*

Надійшло до редакції 12.01.2009

**Yu. A. Kurapov, L. A. Krushyns'ka, V. F. Gorchev, M. V. Kardash,
S. E. Lytvyn, Ya. A. Stel'makh, G. G. Didikin, S. M. Romanenko,
Academician of the NAS of Ukraine B. O. Movchan,
Corresponding Member of the NAS of Ukraine I. S. Chekman**

Analysis of colloidal systems on the basis of nanoparticles Cu–O–H₂O and Ag–O–H₂O obtained by the method of molecular beams

Nanoparticles of two-component systems Cu–O and Ag–O, which were obtained by the molecular beam method in electron-beam vacuum installations, are investigated in water colloid systems with surface-active materials additions. Phase composition, nanoparticles dimensions, and the dynamics of their interaction depending on the concentration surface-active materials are determined.