

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА ИЗ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И НАНОАЛМАЗОВ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ронжин Н.О.<sup>1</sup>, Посохина Е.Д.<sup>1,2</sup>, Михлина Е.В.<sup>3</sup>, Симунин М.М.<sup>2</sup>,  
Рыжков И.И.<sup>2,3</sup>, Бондарь В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН

ул. Академгородок, 50/50, г. Красноярск, 660036, РФ; e-mail: roniol@mail.ru

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет

пр. Свободный, 79, г. Красноярск, 660041, РФ

<sup>3</sup> Институт вычислительного моделирования ФИЦ КНЦ СО РАН

ул. Академгородок, 50/44, г. Красноярск, 660036, РФ

Поступила в редакцию: 09.07.2020

**Аннотация.** Смешиванием коллоидно стабильных водных суспензий нановолокон оксида алюминия (НВОА) и модифицированных наноалмазов (МНА) детонационного синтеза при весовом соотношении компонентов 5:1 с последующей инкубацией смеси при 32 °С и вакуумной фильтрацией изготовлен композиционный материал (НВОА-МНА) в форме диска диаметром 40 мм. Высказано предположение, что образование композита происходит за счет разницы дзета-потенциалов НВОА и МНА, обеспечивающей электростатическое взаимодействие и связывание наноматериалов. Исследования показали, что в водных суспензиях МНА имеют отрицательный дзета-потенциал, составляющий –46.5 мВ, в то время как НВОА – положительный, составляющий 44 мВ. Данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии показали, что полученный композит имеет сетчатую структуру, в которой кластеры МНА распределены по поверхности НВОА. Результаты низкотемпературной адсорбции азота свидетельствуют, что в сетчатой структуре композита НВОА-МНА наблюдается увеличение размера пор и удельной поверхности, по сравнению с материалом матрицы из НВОА. Установлено, что в составе композита МНА проявляют каталитическую функцию и обеспечивают образование цветного продукта в реакции соокисления фенола с 4-аминоантипирином в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В модельных экспериментах показана применимость композита НВОА-МНА для многократного тестирования фенола в водной среде.

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

Наноалмазы детонационного синтеза являются перспективным наноматериалом в конструировании новых средств индикации и диагностики для биомедицинской аналитики и экологического мониторинга [1-4]. Широкий спектр химически активных групп и микропримесей металлов на поверхности наночастиц [5] открывает возможности их использования в качестве самостоятельного сенсорного элемента [3,6] и как носителя для иммобилизации биомаркеров [7-9] при создании аналитических систем. Следует отметить, что иммобилизация сенсорного элемента (наночастицы алмаза или комплекс наноалмазы-биомаркер(ы)) на/в твердой матрице будет способствовать адаптации конструируемых систем для их практического применения, особенно, при создании систем многоазового действия. Данное исследование состояло в получении композита из наноалмазов и нановолокон оксида алюминия и изучении его физико-химических свойств.

В работе использовали модифицированные наноалмазы (МНА) с высокой коллоидной стабильностью в водных суспензиях и средним размером кластеров 55 нм. МНА получали из коммерческих наноалмазов взрывного синтеза (ООО «Реал-Дзержинск, Россия) оригинальным способом [10]. Матрицей для фиксации МНА являлись нановолокна оксида алюминия (НВОА) диаметром 10–15 нм и длиной до нескольких микрометров (ANF Technology, Эстония) [11].

Изготовление нанокompозита проводили согласно схеме, представленной на Рисунке 1. Суспензию НВОА готовили в деионизованной воде изложенным ранее способом [12]. К навеске материала Nafen™ добавляли деионизованную 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 устойчивости. В результате ультразвуковой обработки исходная длина нановолокон уменьшалась до нескольких мкм. Приготовленную суспензию НВОА и гидрозоль МНА смешивали при весовом соотношении компонентов 5:1 и инкубировали полученную смесь 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 [12]. Для сравнительных исследований в качестве контроля использовали диски, полученные аналогичным образом из НВОА. Все сформированные диски подвергали термообработке при 300 °С (вакуумная электропечь Спарк-Дон Микротерм 95) для придания исходной матрице и композиту структурной стабильности в водных растворах.

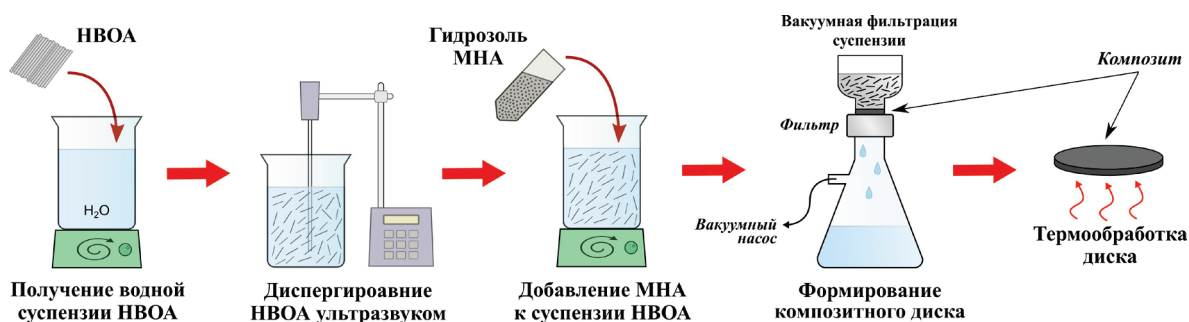


Рисунок 1. Стадии получения композита НВОА-МНА

Исследования структуры композита НВОА-МНА выполнены с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии – СЭМ и ПЭМ, соответственно. Для исследований методом СЭМ образцы композита покрывали платиной с помощью магнетронного распыления в атмосфере аргона в течение 1 мин при токе 10 мА и давлении  $8 \cdot 10^{-6}$  бар, чтобы предотвратить зарядку диэлектрических нановолокон в ходе эксперимента. Анализ образцов проводили на микроскопе Hitachi S – 5500 (Япония) при напряжении 3 кВ. Для изучения структуры композита методом ПЭМ образцы диспергировали в этаноле с помощью ультразвукового гомогенизатора в течение 10 мин при мощности 100 Вт и полученную дисперсию осаждали на покрытую углеродом медную сетку. Образцы анализировали на микроскопе Hitachi HT – 7700 (Япония) при ускоряющем напряжении 110 кВ.

Эксперименты по низкотемпературной адсорбции азота проводили на ASAP-2420 (Micromeritics, США) для характеристики пор и площади поверхности мембраны композита и матрицы. Образцы загружали в калиброванные мерные пробирки и дегазировали в течение 6-8 ч при 150-200 °С в вакууме. После коррекции массы образцов пробирки переводили в схему анализа для регистрации изотермы. Расчеты текстурных характеристик рассматриваемого материала проводили с использованием моделей BET, VJH и t-plot.

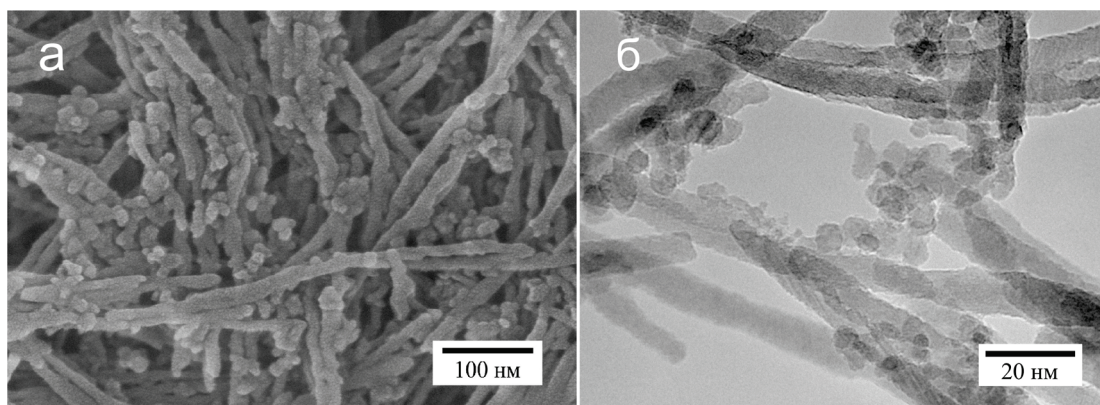
Каталитическую активность МНА, инкорпорированных в композит, оценивали с помощью реакции окислительного азосочетания (фенол – 4-аминоантипирин – пероксид водорода), в результате которой образуется цветной продукт [13]. Для проведения анализа из дисков композита вырезали фрагменты размером 5 x 5 мм, которые помещали в реакционную смесь объемом 1 мл, содержащую 5,96 мМ фенола, 0,49 мМ 4-аминоантипирина и 8,8 мМ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Реакцию проводили при 25 °С в течение 10 мин. После этого фрагменты дисков извлекали и спектральным методом (спектрофотометр UV-1800, Shimadzu, Япония) 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 (матрицы) 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 деионизованной водой для отмывки композита от остатков компонентов и продукта реакции. Отмытый композит помещали в новую пробу реакционной смеси и вновь проводили реакцию.

Показано, что при использованных условиях эксперимента (весовое соотношение компонентов, время и температура инкубации) частицы МНА нацело и прочно связываются с НВОА. Образование композита НВОА-МНА, вероятно, происходит за счет разницы дзета-потенциалов изучаемых наноматериалов, обеспечивающей их электростатическое взаимодействие и связывание. Исследования показали, что в водных суспензиях с нейтральным значением pH МНА имеют отрицательный дзета-потенциал, составляющий –46,5 мВ, в то время как НВОА – положительный, составляющий 44 мВ. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов выявлено, что поверхностный заряд МНА определяется наличием карбоксильных и кетонных групп, в то время как НВОА могут проявлять амфотерные свойства в реакции диссоциации гидроксида алюминия.

Изображения, полученные в исследованиях методами СЭМ и ПЭМ, позволили установить (рис. 2), что в ходе вакуумной фильтрации смеси, содержащей композит НВОА-МНА, происходит послойная укладка нановолокон в горизонтальной плоскости в хаотичном направлении, в результате чего композит приобретает сетчатую (пористую) структуру, в которой кластеры наноналмазов распределены по поверхности нановолокон.

Результаты сравнительных экспериментов по низкотемпературной адсорбции азота показали, что в структуре композиционного материала НВОА-МНА, наблюдается увеличение размера пор и удельной поверхности, по сравнению с контрольным материалом матрицы из НВОА. Относительный максимум распределения размера пор смещается от 32 нм для материала из НВОА до 41 нм для композита НВОА-МНА. Общий объем пор увеличивается от 0,72 см<sup>3</sup>/г (матрица из НВОА) до 1,10 см<sup>3</sup>/г (композит НВОА-МНА), а удельная площадь увеличивается от 139 м<sup>2</sup>/г до 175 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Исходя из этого, можно заключить, что в композиционном материале нановолокна расположены дальше друг от друга из-за связавшихся с ними частиц МНА и формируют поры более крупного размера. При этом кластеры МНА за счет площади своей поверхности увеличивают удельную площадь поверхности пористого композита НВОА-МНА.

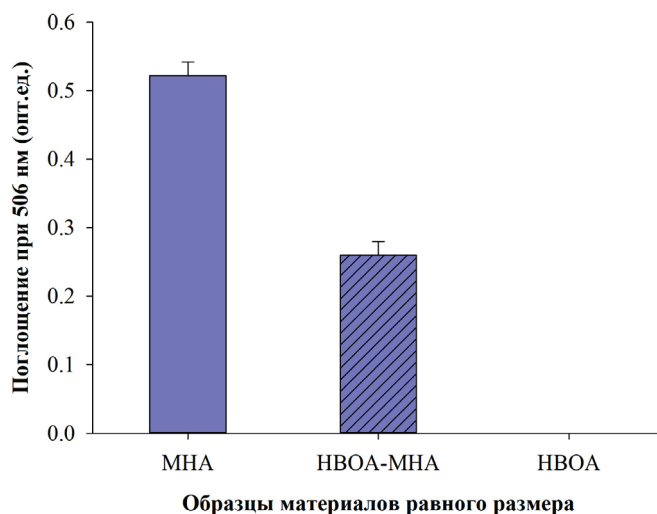


**Рисунок 2.** Изображения структуры композита НВОА-МНА, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (а) и просвечивающей электронной микроскопии (б)

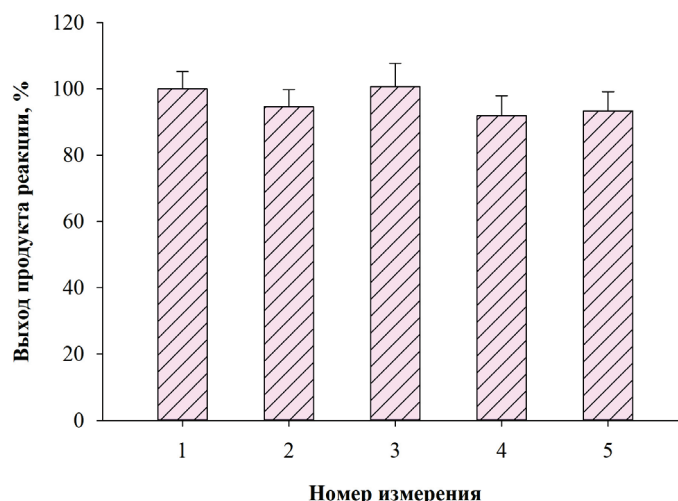
Как показали исследования, входящие в состав композита МНА, катализируют реакцию окислительного азосочетания с образованием цветного продукта (Рисунок 3). При этом было показано, что исходная матрица из НВОА не катализирует данную реакцию. Ранее мы установили, что каталитический эффект МНА в реакции азосочетания обеспечивается микропримесями ионов железа и меди на поверхности наночастиц [3]. Это позволяет говорить, что данные каталитические центры на поверхности МНА, инкорпорированных в матрицу, доступны для взаимодействия с компонентами указанной реакции. В то же время, результаты сравнительных экспериментов с одинаковым содержанием МНА в водной суспензии и в составе композита показали, что каталитическая эффективность МНА в композите составляла 50% от активности свободных наночастиц в суспензии (рис. 3). По-видимому, наблюдаемые различия могут быть объяснены тем, что при связывании с НВОА каталитические центры на поверхности части МНА экранируются и в композите становятся недоступны для взаимодействия с компонентами реакции азосочетания. Нельзя также исключить, что выявленное снижение каталитической эффективности МНА композиционного материала связано с диффузионными процессами и лимитируется скоростью проникновения компонентов реакции к наночастицам в глубоких слоях композита. Выяснение этого вопроса требует дальнейшего изучения.

В модельных экспериментах продемонстрирована применимость композита НВОА-МНА для многократного тестирования фенола в водной среде. Из полученных данных (рис. 4) видно, что в детектируемых пробах с одинаковой концентрацией аналита наблюдается практически одинаковый выход цветного продукта после проведения реакции азосочетания с использованием одного и того же образца композита.

Таким образом, в результате проведенных исследований получен композит на основе матрицы НВОА и МНА детонационного синтеза в качестве сенсорного элемента, обладающий структурной стабильностью в водных средах. Исходя из экспериментальных данных, высказано предположение, что образование композита определяется разницей дзета-потенциалов НВОА и МНА, обеспечивающей электростатическое взаимодействие и связывание наноматериалов. Результаты исследований композита НВОА-МНА методами СЭМ и ПЭМ свидетельствуют, что он обладает сетчатой структурой, в которой кластеры наноалмазов распределены по



**Рисунок 3.** Образование цветного продукта при проведении реакции окислительного азосочетания с применением гидрозоля МНА и фрагментов дисков из композита НВОА-МНА, содержащих одинаковое количество наноалмазов, и использованием фрагментов дисков и НВОА



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

поверхности нановолокон. Эксперименты низкотемпературной адсорбции азота показали увеличение размера пор и удельной поверхности в сетчатой структуре композита, по сравнению со значениями этих показателей в структуре матрицы НВОА. Установлено, что инкорпорированные в матрицу МНА проявляют каталитическую активность и обеспечивают образование цветного продукта при проведении реакции соокисления фенола с 4-аминоантипирином в присутствии пероксида водорода. В модельных экспериментах показана применимость композита НВОА-МНА для многократного тестирования фенола в водных образцах. Совокупность полученных данных создает предпосылки создания на основе композита НВОА-МНА нового класса систем индикации (например, 2D- и 3D-датчиков) многократного действия для экологического мониторинга загрязнений водной среды фенолом и его соединениями.

#### Список литературы / References:

1. Kumar V., Kaur I., Arora S., Mehla R., Vellingiri K., Kim K.-H. Graphene nanoplatelet/graphitized nanodiamond-based nanocomposite for mediator-free electrochemical sensing of urea. *Food Chemistry*, 2020, vol. 303. DOI: 10.1016/j.foodchem.2019.125375.
2. Zambianco N.A., Silva T.A., Zanin H., Fatibello-Filho O., Janegitz B.C. Novel electrochemical sensor based on nanodiamonds and manioc starch for detection of diquat in environmental samples. *Diamond and Related Materials*, 2019, vol. 98. DOI: 10.1016/j.diamond.2019.107512.
3. Ronzhin N., Puzyr A., Bondar, V. Detonation nanodiamonds as a new tool for phenol detection in aqueous medium. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, vol. 18. DOI: 10.1166/jnn.2018.15382.
4. Simioni N.B., Silva T.A., Oliveira G.G., Filho O.F. A nanodiamond-based electrochemical sensor for the determination of pyrazinamide antibiotic. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, vol. 250. DOI: 10.1016/j.snb.2017.04.175.
5. Gibson N., Shenderova O., Luo T. J.M., Moseenkov S., Bondar V., Puzyr A., Purtov K., Fitzgerald Z., Brenner D.W. Colloidal stability of modified nanodiamond particles. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 18. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.049.
6. Lin Y., Su D. Fabrication of nitrogen-modified annealed nanodiamond with improved catalytic activity. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 8. DOI: 10.1021/nn501286v.
7. Mogilnaya O., Ronzhin N., Artemenko K., Bondar V. Nanodiamonds as an effective adsorbent for immobilization of extracellular peroxidases from luminous fungus *Neonothopanus nambi* to construct a phenol detection system. *Biocatalysis and Biotransformation*, 2019, vol. 37. DOI: 10.1080/10242422.2018.1472586.
8. Ronzhin N., Baron A., Puzyr A., Baron I., Burov A., Bondar V. Modified nanodiamonds as a new carrier for developing reusable enzymatic test-systems for determination of physiologically important substances. *Modern Clinical Medicine Research*, 2018, vol. 2. DOI: 10.22606/mcmr.2018.22001.
9. Camargo J.R., Baccarin M., Raymundo-Pereira P.A., Campos A.M., Oliveira G.G., Fatibello-Filho O., Oliveira Jr. O.N., Janegitz B.C. Electrochemical biosensor made with tyrosinase immobilized in a matrix of nanodiamonds and potato starch for detecting phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta*, 2018, vol. 1034. DOI: 10.1016/j.aca.2018.06.001.
10. 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.
11. Features of Nafen alumina nanofibers. URL: <http://www.anftechnology.com/nafen/>
12. Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V., Shiverskiy A.V., Simunin M.M., Parfenov V.A., Ryzhkov I.I. Carbon coated alumina nanofiber membranes for selective ion transport. *Advanced Engineering Materials*, 2017, vol. 19. DOI: 10.1002/adem.201700244.

13. 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, vol. 42. DOI: 10.1134/S0003683806040119.

#### PRODUCTION OF COMPOSITE FROM ALUMINUM OXIDE NANOFIBERS AND NANODIAMONDS AND STUDY OF ITS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Ronzhin N.O.<sup>1</sup>, Posokhina E.D.<sup>1,2</sup>, Mikhlina E.V.<sup>3</sup>, Simunin M.M.<sup>2</sup>, Ryzhkov I.I.<sup>2,3</sup>, Bondar V.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Biophysics FRC KSC SB RAS

*Akademgorodok str., 50/50, Krasnoyarsk, 660036, Russia; e-mail: roniol@mail.ru*

<sup>2</sup> Siberian Federal University

*Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

<sup>3</sup> Institute of Computational Modeling FRC KSC SB RAS

*Akademgorodok str., 50/44, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

**Abstract.** A composite material in the form of disk with a diameter of 40 mm was fabricated by mixing colloidal stable aqueous suspensions of alumina nanofibers (ANF) and detonation synthesized modified nanodiamonds (MND) at a 5:1 weight ratio of components followed by incubating at 32 °C and vacuum filtrating the mixture. It is assumed that the interaction of ANF and MND occurs due to the difference in their zeta-potentials which provides electrostatic attraction and binding of nanomaterials. Measurements showed that in aqueous suspensions MND have a negative zeta potential of -46.5 mV, while ANF is positive, 44 mV. Scanning and transmission electron microscopy data showed that the composite has a network structure in which clusters of nanodiamonds are distributed over the ANF surface. The results of low-temperature nitrogen adsorption experiments showed that in the network structure of the obtained ANF-MND composite an increase in pore size and specific surface area is observed compared with the control material from ANF. It was found that MND incorporated into the composite exhibit a catalytic function and ensure the formation of a colored product in the co-oxidation reaction of phenol and 4-aminoantipyrine in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In model experiments the applicability of the ANF-MND composite for the multiple detection of phenol in an aqueous medium is shown.

**Key words:** *nanodiamonds, aluminum oxide nanofibers, composite, catalyst, indicator system, phenol.*