

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ КОМПОЗИТА НАНОВОЛОКНА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ – НАНОАЛМАЗЫ ПРИ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ Fe^{2+} И Cu^{2+}
**Ронжин Н.О.¹, Посохина Е.Д.¹, Михлина Е.В.², Симунин М.М.³, Рыжков И.И.^{2,3},
Бондарь В.С.¹**

¹ Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН

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

² Институт вычислительного моделирования ФИЦ КНЦ СО РАН

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

³ Сибирский федеральный университет

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

Поступила в редакцию: 14.07.2021

Аннотация. Разработана методика получения на основе нановолокон оксида алюминия и наноалмазов детонационного синтеза сенсорного композита в виде твердых дисков толщиной 0,5 мм и диаметром 40 мм. Подобраны условия термической обработки дисков композита для придания им структурной стабильности в водных растворах. Обнаружен эффект осветления композита при обработке температурами выше 500 °С – темно-серый цвет материала меняется на белый. Обнаруженный эффект связан с удалением неалмазного углерода с поверхности наноалмазов, инкорпорированных в матрицу нановолокон оксида алюминия, при термической обработке композита температурами более 500 °С. В пользу этого свидетельствуют результаты синхронного термического анализа композитных материалов – термогравиметрического (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В модельных экспериментах продемонстрирована применимость имеющего белый цвет композита для визуальной качественной оценки наличия фенола в водных пробах. Инкубацией образцов композита в растворах сульфата железа и сульфата меди проведена функционализация материала этими ионами металлов. Установлено, что каталитическая эффективность функционализированных ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} композитов при тестировании фенола значительно возрастает, по сравнению с исходным композитом – в 2,6 и 3,2 раза, соответственно.

Ключевые слова: наноалмазы, нановолокна оксида алюминия, композит, сенсор, ионы металлов, функционализация, фенол.

Одной из актуальных задач в области мониторинга окружающей среды является разработка эффективных и простых в использовании инструментов обнаружения вредных и токсичных веществ. В частности, для решения этой задачи интерес представляют сенсоры, основанные на колориметрическом принципе и позволяющие проводить качественную и количественную оценку веществ по изменению цвета анализируемой пробы [1-3]. Такие сенсоры удобны и просты в применении: образующийся продукт реакции виден визуально и указывает на присутствие аналита. Ранее мы установили, что наноалмазы детонационного синтеза за счет поверхностных микропримесей ионов железа и меди катализируют в присутствии перекиси водорода реакцию соокисления фенола и 4-аминоантипирина, образуя цветной продукт [4,5]. Это позволило на основе наноалмазов как сенсорного элемента и матрицы из нановолокон оксида алюминия создать композит, позволяющий детектировать фенол в водной среде [6]. Цель данной работы состояла в получении из нановолокон оксида алюминия и детонационных наноалмазов сенсорного композита, позволяющего визуально оценивать наличие фенола в образцах воды, и изучении возможности повышения каталитической активности и диагностической эффективности композита за счет его дополнительной функционализации ионами железа и меди.

В работе использовали модифицированные наноалмазы с высокой коллоидной стабильностью в водных суспензиях и средним размером кластеров 70 нм, которые получали из коммерческих наноалмазов взрывного синтеза (ООО «Реал-Дзержинск, Россия) оригинальным способом [7]. Матрицей для фиксации наноалмазов являлись нановолокна Al_2O_3 диаметром 10–15 нм и длиной до нескольких сантиметров (ANF Technology, Эстония) [8].

Изготовление нанокомпозита проводили согласно схеме, представленной на рисунке 1. Суспензию нановолокон Al_2O_3 готовили в деионизованной воде изложенным ранее способом [6]. К навеске материала 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 кГц, США) в течение 15 мин для придания нановолокнам большей коллоидной устойчивости. В результате ультразвуковой обработки исходная длина нановолокон уменьшалась до нескольких мкм. Приготовленную суспензию нановолокон и гидрозоль наночастиц 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

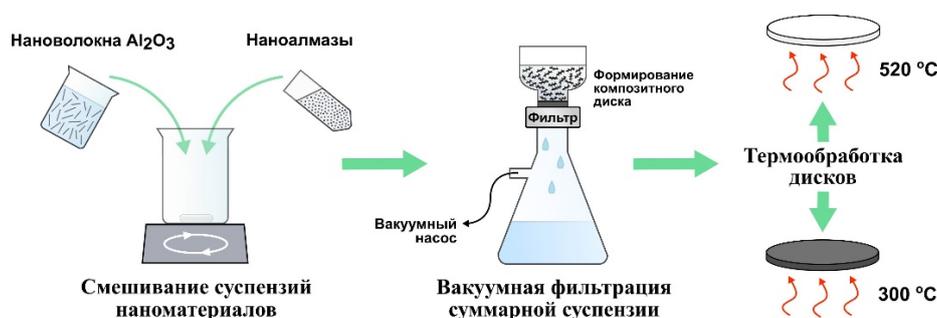


Рисунок 1. Схема получения композита из нановолокон Al_2O_3 и наноалмазов

формировался круглый диск диаметром 40 мм [6]. Для сравнительных исследований в качестве контроля использовали диски, полученные аналогичным образом из нановолокон Al_2O_3 . Для придания дискам структурной стабильности в водных растворах проводили их термообработку (вакуумная электропечь Спарк-Дон Микротерм 95, Россия) в интервале температур 200–600 °C. Образцы композита функционализировали с помощью адсорбции на их поверхность ионов Fe^{2+} и Cu^{2+} , инкубируя образцы в течение часа при 22 °C в водных растворах 25 мМ $FeSO_4$ и $CuSO_4$ и после этого трижды отмывая раствором 120 мМ $NaCl$.

Функциональную активность композита оценивали с помощью реакции окислительного азосочетания (фенол – 4-аминоантипирин – пероксид водорода) [9]. Количество образовавшегося в реакции цветного продукта, концентрация которого пропорциональна концентрации фенола в пробе, определяли спектральным методом (спектрофотометр UV-1800, Shimadzu, Япония) по поглощению при длине волны 506 нм.

Синхронный термический анализ проводили на приборе STA 449 Jupiter (NETZSCH, Германия), сочетающем одновременное измерение изменения массы (термогравиметрический анализ – ТГА) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК). Образцы (наноалмазы, нановолокна Al_2O_3 и композит на их основе) нагревали в соответствии с температурной программой со скоростью 10 К/мин от 40 до 1000 °C в динамической воздушной атмосфере с расходом 30 мл/мин.

В работе было установлено, что образцы композита приобретают структурную стабильность в водных растворах после их термообработки 300 °C и выше. При обработке композита температурами выше 500 °C был обнаружен эффект осветления материала – темно-серый цвет менялся на белый (рис. 2). Вероятнее всего, наблюдаемый феномен объясняется удалением неалмазного углерода с поверхности наноалмазов при термической обработке композита температурами более 500 °C. В пользу этого свидетельствуют результаты синхронного термического анализа образцов композита, которые приведены на рисунке 3. Начиная с 430 °C наблюдается резкий прирост выделения CO_2 , связанный с распадом поверхностных химических групп наноалмазов [10], а также со сгоранием неалмазного (аморфного) углерода на поверхности наночастиц [11]. При этом максимум высвобождения CO_2 приходится на 590 °C, а регистрируемый максимальный выброс тепла при 560 °C сопровождается потерей массы образца на 18% (рис. 3). Стоит отметить, что синхронный термический анализ контрольной матрицы из нановолокон Al_2O_3 не выявил потери массы образца или каких-либо заметных тепловых процессов в исследуемом диапазоне температур.

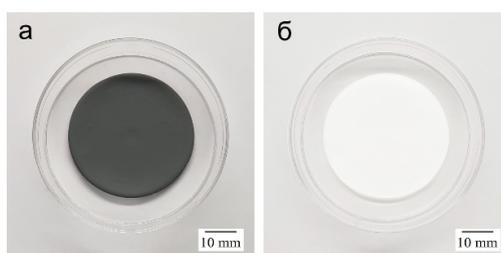


Рисунок 2. Внешний вид композитного диска после термообработки при 300 °C (а) и 520 °C (б)

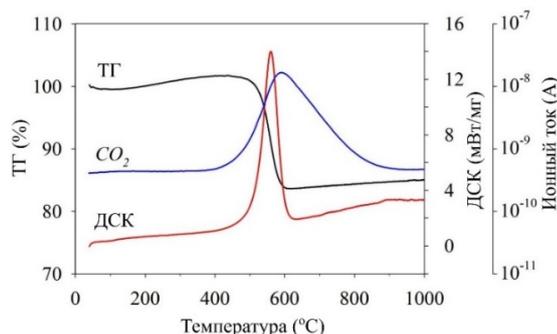


Рисунок 3. Синхронный термический анализ образца композита

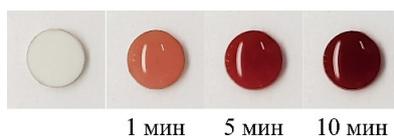


Рисунок 4. Динамика образования цветного продукта реакции окислительного азосочетания при использовании композита для визуального качественного обнаружения фенола в образце воды

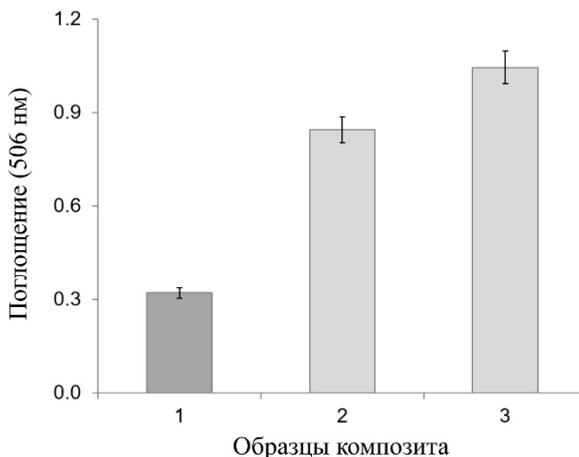


Рисунок 5. Образование продукта реакции, катализируемой разными образцами композита: 1 – исходный композит; 2 и 3 – композит, функционализированный ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} , соответственно

При сравнительной оценке функциональной активности термически обработанных образцов композита было установлено, что после воздействия температурами, близкими к области максимального выхода тепла ($560\text{ }^\circ\text{C}$), композит утрачивает свою каталитическую функцию в реакции азосочетания. Исходя из этого, для получения каталитически активного и имеющего белый цвет композита нами был определен температурный диапазон его термообработки от 500 до $520\text{ }^\circ\text{C}$.

В модельных экспериментах была продемонстрирована применимость композита белого цвета для визуальной качественной оценки наличия фенола в водных образцах. На рисунке 4 представлена динамика образования цветного продукта после добавления на поверхность композитного диска ($d = 6,5\text{ мм}$) необходимых компонентов реакции (4-аминоантипирин и пероксид водорода) и аликвоты воды, содержащей фенол. Образующаяся окраска позволяет быстро визуально оценить присутствие фенола в пробе, что делает такой композит применимым в качестве сигнального индикатора для мониторинга загрязнения водной среды фенолом. После этого может быть проведена количественная оценка фенола в тестируемой пробе воды спектральным методом.

В экспериментах показано, что инкубация образцов композита в водных растворах CuSO_4 и FeSO_4 сопровождается адсорбцией на них ионов указанных металлов и это увеличивает каталитическую активность материала в реакции азосочетания. Установлено, что эффективность функционализированных ионами Cu^{2+} и Fe^{2+} композитов при тестировании фенола значительно (в 2,6 и 3,2 раза, соответственно) возрастает, по сравнению с исходными образцами композита (рис. 5).

Таким образом, в представленной работе из нановолокон оксида алюминия и детонационных наноалмазов получен сенсорный композит, позволяющий визуально оценивать наличие фенола в водной среде. С помощью термообработки композита при $520\text{ }^\circ\text{C}$ получен композит белого цвета, обладающий каталитической активностью в реакции окислительного азосочетания. Результаты синхронного термического анализа (ТГА/ДСК) указывают на то, что эффект осветления композита происходит вследствие удаления неалмазного углерода с поверхности наноалмазов, инкорпорированных в матрицу нановолокон оксида алюминия. В экспериментах показано, что ионы Fe^{2+} и Cu^{2+} адсорбируются на поверхность композита из водных растворов. Установлено, что функционализация ионами меди и железа существенно повышает каталитическую эффективность композита при тестировании фенола в образцах воды, по сравнению с эффективностью исходного композита.

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

Список литературы / References:

1. Ondigo D.A., Tshentu Z.R., Torto N. Electrospun nanofiber based colorimetric probe for rapid detection of Fe^{2+} in water. *Analytica Chimica Acta*, 2013, vol. 804. doi: 10.1016/j.aca.2013.09.051.
2. Sarika R., Shankaran D.R. Colorimetric detection of picric acid using rhodamine dye loaded nanofiber membrane. *Sensor Letters*, 2016, vol. 14. doi: 10.1166/sl.2016.3708.

3. Geltmeyer J., Vancoillie G., Steyaert I., Breyne B., Cousins G., Lava K., Hoogenboom R., De Buysser K., De Clerck K. Dye modification of nanofibrous silicon oxide membranes for colorimetric HCl and NH₃ sensing. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26. doi: 10.1002/adfm.201602351.
4. Ronzhin N.O., Puzyr A.P., Burov A.E., Bondar V.S. Catalytic activity of nanodiamonds in azocoupling reaction. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2014, vol. 5. doi: 10.4236/jbnb.2014.53020.
5. 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.
6. Ronzhin N.O., Posokhina E.D., Mikhлина E.V., Simunin M.M., Nemtsev I.V., Ryzhkov I.I., Bondar V.S. Production of a composite based on alumina nanofibers and detonation nanodiamonds for creating phenol indication systems. *Doklady Chemistry*, 2019, vol. 489. doi: 10.1134/S001250081911003X.
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, no. 14.
8. Features of Nafen alumina nanofibers. URL: <http://www.anftechnology.com/nafen/>
9. 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.
10. Koshcheev A.P. Thermodesorption mass spectrometry in the light of solution of the problem of certification and unification of the surface properties of detonation nano-diamonds. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79. DOI: 10.1134/S1070363209090357.
11. Bradac C., Osswald S. Effect of structure and composition of nanodiamond powders on thermal stability and oxidation kinetics. *Carbon*, 2018, vol. 132. doi: 10.1016/j.carbon.2018.02.102

CATALYTIC EFFECT OF ALUMINA NANOFIBERS - NANODIAMONDS COMPOSITE AFTER FUNCTIONALIZATION BY Fe²⁺ AND Cu²⁺

Ronzhin N.O.¹, Posokhina E.D.¹, Mikhлина E.V.², Simunin M.M.³, Ryzhkov I.I.^{2,3}, Bondar V.S.¹

¹ Institute of Biophysics FRC KSC SB RAS

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

² Institute of Computational Modeling FRC KSC SB RAS

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

³ Siberian Federal University

Svobodny pr., 79, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Abstract. A method of fabrication of a sensor composite based on alumina nanofibers and detonation synthesized nanodiamonds in the form of firm disks 0.5 mm thick and 40 mm in diameter has been developed. The conditions for thermal treatment of composite disks to impart them structural stability in aqueous solutions were selected. The effect of bleaching the composite was found when processing with temperatures above 500 °C - the dark gray color of the material changes to white. The observed effect is associated with the removal of non-diamond carbon from the surface of nanodiamonds incorporated in the alumina nanofibers matrix during thermal treatment of the composite at temperatures above 500 °C. This is confirmed by the results of simultaneous thermal analysis of composite materials – thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Model experiments have demonstrated the applicability of the white composite for a visual qualitative assessment of the presence of phenol in water samples. By incubating composite samples in iron sulfate and copper sulfate solutions the materials were functionalized with these metal ions. It was found that the catalytic efficiency of the composites functionalized with Cu²⁺ and Fe²⁺ ions during phenol testing significantly increases in comparison with the initial composite by a factor of 2.6 and 3.2, respectively.

Key words: nanodiamonds, alumina nanofibers, composite, sensor, metal ions, functionalization, phenol.