

ЛАВРИНЕНКО О. М., д.х.н., с.н.с., пров.н.с.¹; ВЕМБЕР В. В., к.б.н., доцент², ЩУКІН Ю. С., пров.інж.¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

² Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СТВОРЕННЯ ОБОЛОНКОВИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ Fe(II)-Fe(III) ШАРУВАТИХ ПОДВІЙНИХ ГІДРОКСИДІВ

Досліджено процес взаємодії гідроксикарбонатного Green Rust, утвореного на поверхні сталі, з розчинами HAuCl_4 , який веде до формування частинок оболонкових наноконкомпозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$. Встановлено, що частинки композиту характеризуються розмірами до 25 нм і суперпарамагнітними властивостями. Показано, що формування оболонки із золота на поверхні магнетиту призводить до зміни знака заряду частинки з позитивного на негативний. Розглянуто перспективи використання сукупності магнітних, оптичних і каталітичних властивостей композитів для вивчення медико-біологічних систем.

Ключові слова: оболонкові наноконкомпозити, магнетит, золото, суперпарамагнетики, флуоресценція.

© Лавриенко О. М., Вембер В. В., Щукін Ю. С., 2019.

Постановка проблеми. Однією з умов отримання високоякісних нанобіоматеріалів є використання в процесі їх синтезу біологічно-сумісних речовин, прикладом яких можуть стати Fe(II)-Fe(III) шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ), або Green Rust. Ця група мінеральних фаз (мінералоїдів) отримала свою назву завдяки характерному зеленому забарвленню та здатності, за відновних умов, формувати своєрідну окисну плівку на поверхні залізобуглецевих сплавів – сталей. За наявності в структурі Green Rust катіонів Fe^{2+} , вони можуть бути використаними як м'які відновники при лабораторному синтезі феримагнітних нанорозмірних структур і композитів на їх основі.

В цілому, Fe(II)-Fe(III) ШПГ природного походження відіграють важливу роль у біогеохімічних циклах феруму та інших елементів, їх аквагідроксоформ і сполук. Зокрема, вони сприяють уповільненню міграції високоотоксичних та мобільних речовин, переводячи їх у менш рухомий відновлений стан [1].

Отже, самовільне утворення на поверхні сталі зародкових структур ферумовмісних ШПГ наштовхнуло нас на думку про адаптацію природних процесів для цілеспрямованого отримання частинок нанорозмірних композитів, до складу яких входять оксиди феруму і благородні метали. Простота реалізації такого синтезу, відсутність необхідності введення в систему додаткових хімічних реагентів і використання складного обладнання, та, найголовніше, можливість отримання наноконкомпозитів із унікальною сукупністю магнітних, оптичних і біо-каталітичних властивостей, придатних для створення новітніх матеріалів медико-біологічного призначення, дає підстави вважати проведене дослідження доцільним та актуальним.

Аналіз попередніх досліджень. На сьогоднішній день добре відомо, що міграція, транспорт і осадження золота в природних системах за умов гіпергенезу проходить під впливом ряду фізико-хімічних чинників за участі хлоридних комплексів Au (III) та тіокомплексів Au (I), а також частинок відновленого золота [2]. В таких процесах важливу роль відіграє сорбція комплексів ауруму і колоїдного золота на поверхню оксидів феруму і сульфідних мінералів, при цьому механізм взаємодії визначається як мінеральною фазою-колектором, так і формою знаходження ауруму в контактуючому середовищі. Зокрема, комплекси ауруму фіксуються фазою гетиту за механізмами аніонного обміну та специфічної адсорбції [3], а колоїдне золото вбудовується в аморфну матрицю феригідриту або, внаслідок негативного заряду поверхні, зв'язується з позитивно зарядженими частинками оксидів феруму шляхом електростатичної взаємодії [4].

В той же час, взаємодія комплексів ауруму може проходити з метастійною фазою шаруватих подвійних гідроксидів феруму за окисно-відновним механізмом. Так, в роботі [5] за допомогою скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії та дослідження тонкої структури спектра рентгенівського поглинання (EXAFS), було зареєстровано формування одиничних кластерів золота діаметром від 2,9 до 7,7, які утворюють більш складні структури, розмірами десятки і сотні нанометрів нм, при контакті розчину золотохлористоводневої кислоти з суспензією гідроксисульфатного Green Rust. Показово, що в такий системі відновлене золото знаходиться у вільному стані. Інші дослідження [6, 7], проведені методами вивчення граничної структури рентгенівського поглинання (XANES) і рентгенофазового аналізу, показали, що додавання в суспензію $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ розчину $\text{AuCl}_n(\text{OH})_{4-n}$ в атмосфері азоту веде до утворення асоціатів золота з дисперсною фазою ферумовмісних ШПГ. Через 30 хв контакту процес фазоутворення закінчується формуванням індивідуальних частинок магнетиту і золота з розмірами останніх 15-30 нм. В той же час, взаємодія суспензій Fe(II)-Fe(III) ШПГ гідроксикарбонатного і гідроксисульфатного складу з комплексами AuCl_4^- може проходити шляхом твердофазного окиснення Green Rust з відновленням / осадженням (відновним осадженням) на його поверхні частинок металічного золота. При застосуванні в якості нанореактора фази $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ розмір частинок золота становить 10-60 нм, а при використанні фази $\text{GR}(\text{SO}_4^{2-})$ розмір частинок збільшується до 20-120 нм [8]. Отримані в такий спосіб композитні структури визнані

перспективними для подальшого створення ряду функціональних матеріалів. Отже, аналіз опублікованих даних свідчать про те, що взаємодія акваформ ауруму з частинками оксидів-оксигідроксидів феруму, і, зокрема, із структурами Fe(II)-Fe(III) ШПГ, може проходити за різними механізмами та бути обумовленою фізико-хімічними умовами перебігу процесу фазоутворення та природою самої ферумовмісної фази.

Метою статті є дослідження фазового складу, структури та властивостей частинок нанокompatитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$, утворених при взаємодії Fe(II)-Fe(III) ШПГ корозійного походження з комплексами AuCl_4^- у водному середовищі.

Методика роботи. Формування частинок композитів проводили на поверхні обертового дискового електроду, виготовленого із сталі 3, за умов його змінного контакту з повітрям і водними дисперсійним середовищем. Перед початком експерименту окиснену поверхню сталі механічно очищували, активували розчином H_2SO_4 та багаторазово промивали водою. Формування шару гідроксикарбонатного Green Rust проводили при годинному контакті поверхні сталі з дистильованою водою за умов вільного надходження повітря в зону реакції. Сталевий електрод із шаром новоутвореного $\text{GR}(\text{CO}_3^{2-})$ переносили в інше дисперсійне середовище, яким слугували водні розчини HAuCl_4 з концентраціями ауруму від 0,5 до 20 мг/дм^3 . Формування частинок мінеральних фаз проводили до переходу системи у стаціонарний стан, який досягався впродовж 3 діб. Отриманий золь спочатку концентрували в 20-25 разів шляхом випаровування на водяній бані за температур 80–90 °С, а потім розділяли у відцентрованому полі (8000 rpm або 8g), після чого окремо проводили вивчення фазового і хімічного складу дисперсної фази та вимірювання значення рН і визначення хімічного складу дисперсійного середовища. Головними методами дослідження було вибрано рентгенофазовий аналіз (РФА), рентгенфлуоресцентну спектроскопію (РФС), скануючу (СЕМ) і просвітну (ТЕМ) електронну мікроскопію, магнітометрію, фотоколориметрію.

Виклад основного матеріалу. За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 1) за всіх вихідних концентрацій ауруму в складі осади наявні фази магнетиту (JCPDS file No 19-0629), лепідокрокіту (JCPDS file No 08-0098) і золота (JCPDS file No 02-1095). При вихідній $c(\text{Au}^{3+}) = 1 \text{ мг/дм}^3$ визначено наявність другорядної фази – гетиту (JCPDS file No 17-536). При підвищенні вихідної концентрації ауруму інтенсивність рефлексів магнетиту знижується майже вдвічі, а інтенсивність рефлексів золота – збільшується. Відносна інтенсивність піків лепідокрокіту практично не залежить від концентрації акваформ ауруму, а фаза гетиту зникає із складу осаду, утвореного при $c(\text{Au}^{3+}) = 20 \text{ мг/дм}^3$. Розмір кристалітів магнетиту в структурі композиту, розрахований за даними РФА, збільшується від 21 до 24 нм при збільшенні концентрації Au^{3+} від 1 до 20 мг/дм^3 . Згідно з даними РФС, при збільшенні у вихідному розчині концентрації ауруму, в межах вибраного для експерименту діапазону, масовий відсоток золота в структурі композиту зростає від 0,05 до 0,9 мас. %.

Морфологію агрегатів золото-магнетитових композитів, утворених на поверхні сталі, ілюструють СЕМ-зображення, представлені на рис. 2. Частинки композитів характеризуються сферичною формою та гомогенністю. Розмір первинних агрегатів варіює від 50 до 200 нм.

В той час, як на поверхні сталі проходить агрегація структур золото-магнетитових композитів, у складі золю частинки композитів знаходяться у незагредованому стані (рис. 3). Вони являють собою сферичні утворення нанометрових розмірів. Другорядна фаза лепідокрокіту складена частинками видовженої (ізометричної) форми (рис. 3а). При зневодненні частинок золю може проходити формування агрегатів (рис. 3б), в тому числі полі ядерних (рис. 3в).

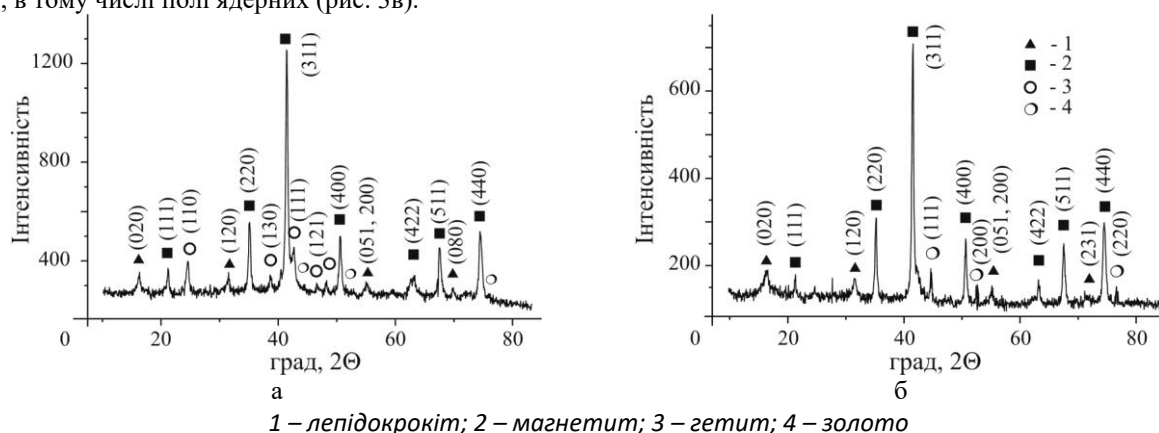


Рис.1 – Дифрактограми структур, утворених при контакті гідроксикарбонатного Green Rust з розчинами HAuCl_4 за умов $c(\text{Au}^{3+})$, мг/дм^3 : а – 1; б – 20

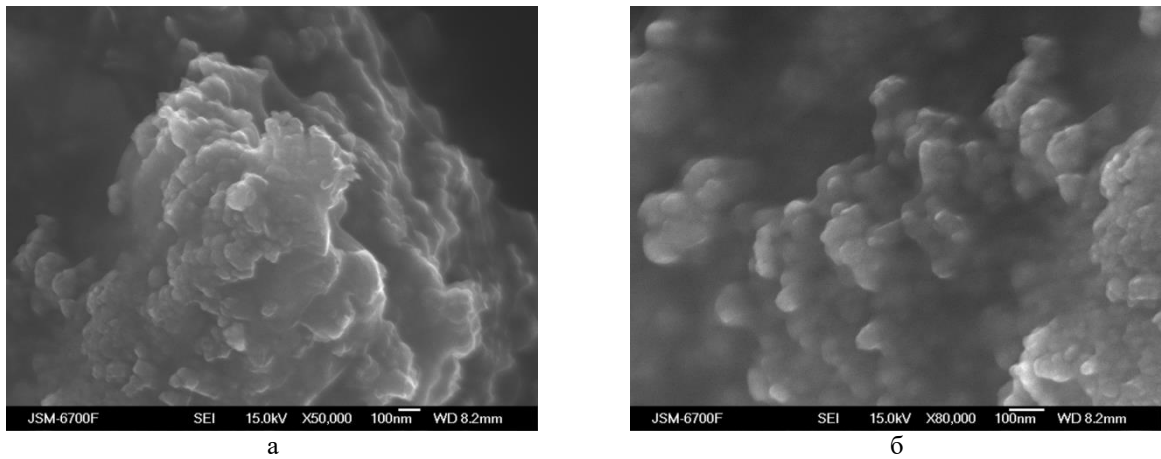


Рис. 2 – СЕМ зображення композитів на основі магнетиту і золота.

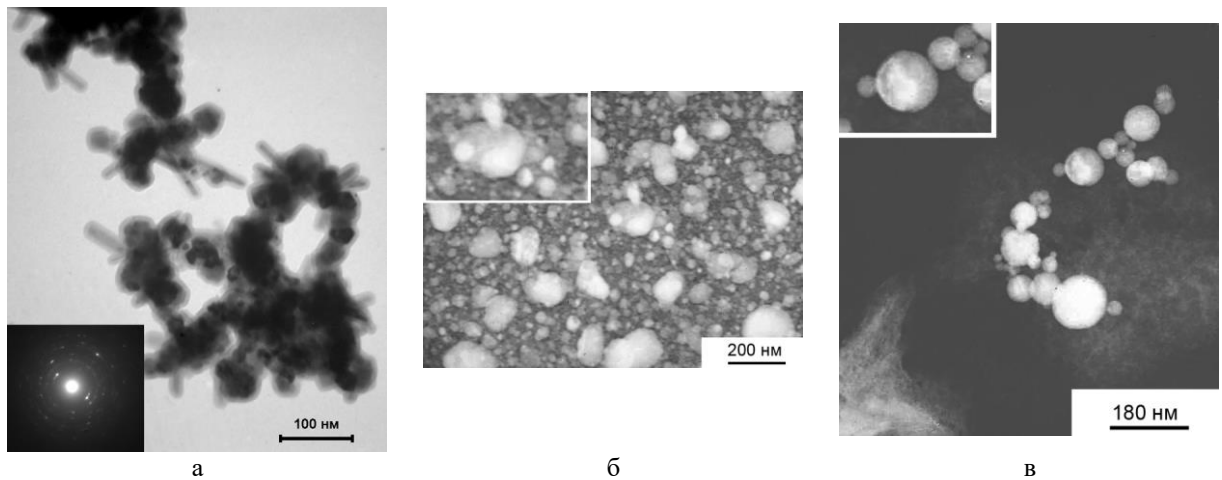
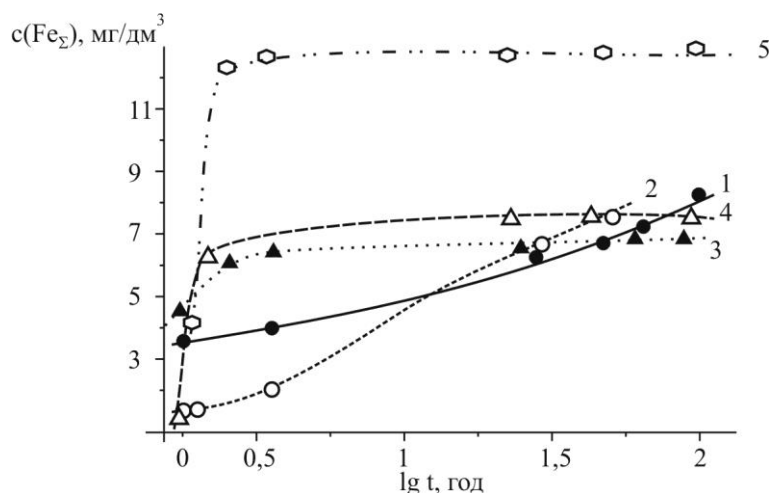


Рис. 3 – ТЕМ зображення частинок і агрегатів композиту $\text{Fe}_3\text{O}_4\&\text{Au}^0$, які входять до складу золю

Про формування на поверхні магнетитових ядер золотої оболонки можуть опосередковано свідчити результати електрокінетичних досліджень. В той час, як ζ -потенціал частинок магнетиту, в діапазоні значень рН 5-9, варіює в межах (+25)-(+29) мВ, для частинок оболонкового композиту, за цих же умов, він набуває негативного значення (-13)-(-24) мВ, що притаманне колоїдному золоту.

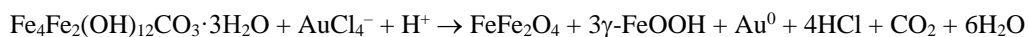
Дослідження хімічного складу дисперсійного середовища вказують на те, що при низьких вихідних концентраціях аурому (1 мг/дм^3) його зв'язування у структурі композиту проходить поступово, що супроводжується зниженням концентрації від 1 до $0,4 \text{ мг/дм}^3$ впродовж кількох годин, після чого процес відновлення уповільнюється та, при досягненні системою стаціонарного стану, залишковий вміст аурому дорівнює $0,07 \text{ мг/дм}^3$. Під час формування частинок композиту вихідне значення рН = 2,5 зростає в середньому до рН = 5,3. При збільшенні вихідної концентрації аурому є очікуваним перебіг на кінетичній залежності, пов'язаний із двостадійністю процесу фазоутворення, що було показано нами на прикладі аналогічної системи з розчином нітрату аргентуму [9]. В цьому випадку проходило формування магнетитового ядра із входженням катіонів Ag^+ в його структуру, що супроводжувалось стрімким зниженням $c(\text{Ag}^+)$ в розчині, та повільне відновлення Ag^0 на поверхню магнетиту за рахунок окиснення катіонів Fe^{2+} в структурі мінеральної фази. Кінетичні залежності сумарної концентрації феруму ($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$) показані на рис. 4. При відносно низьких вихідних концентраціях Au^{3+} ($0,5$ і 1 мг/дм^3) в системі спостерігається збільшення сумарного вмісту феруму впродовж усього експерименту (криві 1 і 2 на рис. 4), що може свідчити про формування частинок ферумовмісних фаз навіть після входження всього аурому в структуру композиту. За таких умов в системі проходить поступове підвищення значення рН від 4,8 до 5,8 і від 4,8 до 5,5 при $c(\text{Au}^{3+})$ $0,5$ і 1 мг/дм^3 , відповідно. Водночас, при підвищенні вихідних концентрацій аурому до $3-10 \text{ мг/дм}^3$, сумарний вміст феруму за 3-5 год інтенсивно збільшується, досягаючи, відповідно, концентрацій $6-12 \text{ мг/дм}^3$ та стабілізується (криві 3-5 на рис. 4). При цьому значення водневого показника залишається незмінним і дорівнює 5,5 для всіх означених умов. Отже, формування структур композиту, в тому числі на поверхні сталі, закінчується через кілька годин після початку фазоутворення. Вірогідно, отримані поверхневі структури перешкоджають подальшому перебігу електродних процесів – анодному розчиненню заліза з надходженням в розчин катіонів Fe^{2+} та деполіризації кисню з утворенням аніонів гідроксилу. Таким чином, при концентраціях аурому $> 3 \text{ мг/дм}^3$ система набуває стаціонарного стану за 3-5 годин.



Вихідна концентрація аурому, мг/дм³: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 5; 5 – 10.

Рис. 4 – Кінетичні залежності концентрації феруму в золі нанокompозиту

Спираючись на отримані експериментальні результати і дані термодинамічних розрахунків, найвірогіднішим механізмом фазоутворення при взаємодії гідроксикарбонатного Green Rust і розчину HAuCl_4 є утворення разом із частинками нанокompозиту FeFe_2O_4 & Au^0 фази лепідокрокіту за реакцією:



$$\Delta G_{\text{реакции}} = -139,6 \text{ ккал} \cdot \text{моль/град}$$

$$K_p = 1,047$$

Для практичного використання нанокompозиту на основі магнетиту і золота при проведенні медико-біологічних досліджень важливу роль відіграє наявність у частинок магнітних та оптичні властивостей, обумовлених складовою ядра в першому випадку, та оболонки – в другому. На рис. 5 представлені типові криві намагніченості, які свідчать про те, що отримані структури належать до магнітом'яких матеріалів – суперпарамагнетиків. Вплив вихідної концентрації аурому на намагніченість насичення зразків оболонкових нанокompозитів вивчали в діапазоні $c(\text{Au}^{3+})$ від 0,5 до 10 мг/дм³. Отримані дані свідчать про те, що даний параметр залежить від фазового складу композиту та ступеня покриття його поверхні кластерами відновленого золота. Так, зразок проявляє слабкі магнітні властивості в діапазоні $c(\text{Au}^{3+})$ від 0,5 до 1,5 мг/дм³, за умов утворення в системі переважно парамагнітної фази лепідокрокіту. В діапазоні вихідних концентрацій Au^{3+} від 2 до 5 мг/дм³ параметр M_s поступово збільшується від 14 до 40 $\text{A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, що, вірогідно, пов'язано із зростанням вмісту магнетиту у складі осаду. В той же час, за вихідної концентрації $\text{Au}^{3+} = 10$ мг/дм намагніченість насичення стрімко знижується до 4 $\text{A} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$, поясненням чого може стати як формування золотої оболонки на поверхні частинок магнетиту, так і утворення у складі осадів індивідуальних частинок колоїдного золота.

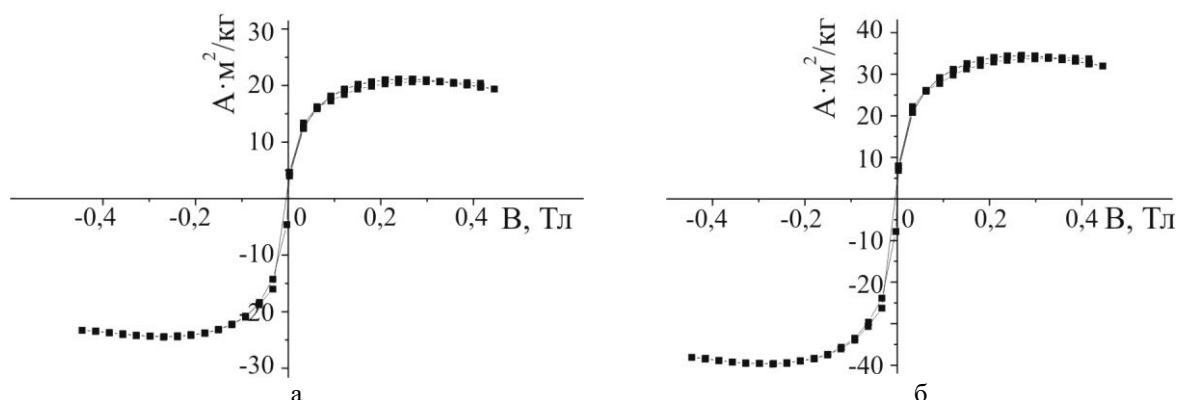


Рис. 5 – Криві намагніченості оболонкових нанокompозитів FeFe_2O_4 & Au^0 , утворених за вихідної $c(\text{Au}^{3+})$, мг/дм³: а – 2; б – 5.

Разом з тим, оболонкові нанокompозити на основі магнетиту і золота характеризуються специфічними оптичними (біоплазмонними) властивостями. Зокрема, при опроміненні водних золів FeFe_2O_4 & Au^0 широкосмуговим джерелом світла 500-650 нм частинки композиту проявляли піки флуоресценції в області 563 нм і 659 нм [9]. Такі оптичні феномени виникають за рахунок плазмонів як індивідуальних частинок, так і асоціатів, які складаються із кількох частинок, що стає причиною зсуву піка флуоресценції в бік далекого червоного – близького інфрачервоного діапазону, найбільш проникного для біологічних тканин. Це відкриває

перспективи фододинамічного та фототермічного впливу на пухлинні тканини частинок отриманого нанокompозиту, опосередкованого оболонкою із золота.

Висновки. Проведені дослідження довели можливість отримання частинок оболонкових нанокompозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$ при контакт утвореного на поверхні сталі гідроксикарбонатного Green Rust з розчинами золото хлористоводневої кислоти. Отримані структури характеризуються розмірами до 25 нм і суперпарамагнітними властивостями (M_s до $40 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$) та проявляють піки флуоресценції в області «вікна» проникності біологічних тканин.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження мають бути спрямовані на вивчення фізико-хімічних і біо-каталітичних властивостей нанокompозитів $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$, обумовлених структурою золотої оболонки.

Список використаної літератури

1. Лавриненко Е.Н. Fe(II)-Fe(III)-слоистые двойные гидроксиды (Green Rust) Часть 2. Формирование в природных условиях, фазовые трансформации и взаимодействие с компонентами окружающей среды / Е.Н. Лавриненко // Наноструктурное материаловедение – 2009. – № 4. – С. 16-53.
2. Ran Y. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid / Y. Ran, J. Fu, A. W. Rate, R. J. Gilkes // Chemical Geology – 2002. – V. 185. – P. 33–49.
3. Machesky M. L. Adsorption of gold (III)–chloride and gold (I)–thiosulfate anions by goethite / M. L. Machesky, W. O. Andrade, A. W. Rose // Geochim. Cosmochim. Acta – 1991. – V. 55. – P. 769–776.
3. Enzweiler J. Adsorption of colloidal gold on colloidal iron oxides / J. Enzweiler, I. Joekes // J. Geochem. Explor. – 1991. – 40. – 133–142.
4. Heasman D. M. The reduction of aqueous Au^{3+} by sulfide minerals and green rust phases / D. M. Heasman, D. M. Sherman, K. V. Ragnarsdottir // American Mineralogist. – 2003. – V. 88. – P. 725–738.
5. O'Loughlin Ed. J. Reduction of Ag^I , Au^{III} , Cu^{II} , and Hg^{II} by $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$ hydroxysulphate green rust / Ed. J. O'Loughlin, Sh. D. Kelly, K. M. Kemner, R. Csencsits, R. E. Cook // Chemosphere. – 2003. – V. 53. – P. 437-446.
6. O'Loughlin Ed. J., Kemner K.M., Burriss D. R. Effects of Ag^I , Au^{III} , and Cu^{II} on the Reductive Dechlorination of Carbon Tetrachloride by Green Rust // Environ. Sci Technol. – 2003. – V. 37. – P. 2905-2912.
7. Ayadi S. New one-pot synthesis of Au and Ag nanoparticles using green rust reactive particle as a micro-reactor / S. Ayadi, C. Perca, L. Legrand // Nanoscale Research Letters – 2013. – V. 8. – P. 95. <http://www.nanoscalereslett.com/content/8/1/95>
8. Lavrynenko O. M. The mechanism of the formation of the ultra disperse iron oxide minerals on the steel surface in presence of Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pd(II) / O. M. Lavrynenko // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 3. – С. 3–13.
9. Lavrynenko O.M. Magnetic nanocomposite $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$ for biomedical applications / O. M. Lavrynenko, G. A. Dolynskiy // Abstracts of 3rd International Conference “Nanotechnologies” October 20 – 24, 2014, Tbilisi, Georgia, Nano – 2014, p. 74-75.

Надійшла до редакції 22.04.2019

Lavrynenko O. M., Vember V. V., Shchukin Yu. S.

FORMATION OF CORE&SHELL TYPE NANOCOMPOSITES BASED ON THE Fe(II)-Fe(III) LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Fe(II)-Fe(III) layered double hydroxides (Green Rust) play an important role in the environmental systems due to their soft reductive properties and capacity to decrease the migration rate for various dissolved inorganic species. The core&shell type nanocomposites $\text{FeFe}_2\text{O}_4\&\text{Au}^0$ were obtained when the hydroxycarbonate Green Rust, that was preliminary formed on the steel surface in the open-air system, was contacting with HAuCl_4 water solution. The formation of the nanocomposites was accompanied by the appearance of the second lepidocrocite phase. The nanocomposite particles belong to superparamagnetics and they showed the unique bioplasmonic properties that will be perspective for the bio-medical application in the future.

Keywords: core&shell type nanocomposites, magnetite, gold, superparamagnetics, fluorescence.

References

1. Relyea, R.A. (2005), “The Impact of insecticides and herbicides on the biodiversity and productivity of aquatic communities”, *Ecological Applications*, no 15(6), pp. 618–627.
2. Koval, V.V., Natalochka, V.O., Tkachenko, S.K. and Minenko, O.V. (2011), “Dynamics of pesticide residues in the water for agricultural purposes in terms of Poltava”, *Visnyk Poltavskoi derzhavnoi ahrarnoi akademii*, no 1, pp. 22–26.
3. Pysarenko, V.M., Pysarenko, P.V. and Pysarenko, V.V. (2008), *Ahroekolohiia* [Agroecology], Poltava, Ukraine.
4. [w. a.] (2006) “Biotesting as a method of assessing the quality of drinking water”, *Visnyk NAN Ukrainy*, no 10, pp. 54–57.
5. Liashenko, O.A. (2012), *Byoyndykatsyia y byotestyrovanye v okhrane okruzhaiushchei sredi* [Bioindication and biological testing in environmental protection], SPb, Russia.

6. Bubnov, A.H., Buimova, S.A., Hushchyn, A.A. and Yzvekova T.V. (2007), *Byotestovyi analiz – yntehralnyi metod otsenky kachestva ob'ektov okruzhaiushchei sredi: uchebno-metodycheskoe posobyie* [Analysis – an integrated method for assessing the quality of the environment: a teaching aid], Yvanovo, Russia.
 7. Vember, V.V. and Ditiashova, I.H. (2015), “Catalase activity indicator as a sign of the sensitivity of the test plants to herbicide”, *Ekolohiia. Liudyna. Suspilstvo*, pp. 22–23.
 8. Vladymyrov, Yu.A., Ayzova, O.A. and Deev, A.Y. (1991), “Free radicals in living systems”, *Ytohy nauky y tekhniky. Byofyzyka*, p. 274.
 9. Vasylykiv, O.Yu., Kubrak, O.I., Storey, K.B. and Lushchak, V.I. (2009), “Catalase activity as a potential vital biomarker of fish intoxication by the herbicide aminotriazole”, *Pesticide Biochem. and Physiol.*, no 101 (1), pp. 1-5.
- Velychko, A.K., Solovev, V.B. and Henhyn, M.T. (2009), “Laboratory methods for determination of total peroxide destroys the activity of plant enzymes”, *Yzvestyia Penzenskoho hosudarstvennoho pedaho-hycheskoho unyversyteta im. V. H. Belynskoho*, no 14 (18), pp. 44–48.