

УДК 539.213.27+539.25+539.264

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КСЕРОГЕЛЕЙ СОСТАВА $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В БИМЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

**А. А. АЛЕКСЕЕНКО, М.Ф.С.Х. АЛЬ-КАМАЛИ, О. А. ТИТЕНКОВ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

*Изучен механизм формирования композиционных материалов состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , получаемых с применением золь-гель метода на основе водной дисперсии аэросила марки А-300. Рассмотрены технологические особенности введения веществ-допантов в структуру золя, его превращения в гель и преобразование геля в ксерогель с последующим размолом последнего до состояния микропорошка. Методом рентгенофазового анализа установлены условия трансформации нитрата меди в ее оксид (II) или восстановленную медь (под действием температурной обработки в контролируемой газовой среде). На примере ксерогелей, содержащих восстановленную медь различной концентрации, методом сканирующей электронной микроскопии изучены особенности распределения веществ-допантов по глубине  $\text{SiO}_2$ -матрицы, а также физико-химические механизмы, приводящие к наблюдаемой картине восстановления меди во внутренней структуре объемной ксерогельной заготовки. На основании полученных данных и исследований, проведенных другими авторами для подобных материалов, сделаны предположения о возможности использования  $\text{SiO}_2$ -порошков, содержащих микро- и наночастицы восстановленных металлов (а также оксиды металлов) в качестве биологически активных веществ достаточно широкого медицинского назначения. Отдельно представлена технологическая возможность использования синтезированных ксерогелей для получения таблетированных композиционных мишеней, применяемых при высокоэнергетическом распылении в вакууме.*

**Ключевые слова:** аэросил,  $\text{SiO}_2$ -матрица, вещества-допанты, термообработка, водород, микропорошки, фазовый состав, морфология.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF XEROGELS OF COMPOSITION $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , INTENDED FOR APPLICATION IN BIOMEDICAL RESEARCH

**A. A. ALEKSEENKO, M.F.S.H. AL-KAMALI, O. A. TITENKOV**

*Educational Institution "Sukhoi State Technical University  
of Gomel", the Republic of Belarus*

*The mechanism of formation of composite materials with the composition  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  and  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ , obtained using the sol-gel method based on a water dispersion of aerosil A-300. The technological features of the introduction of dopant substances into the structure of the sol are considered, its transformation into gel and changing of gel into xerogel with subsequent grinding of the latter to the state of micropowder. The conditions for the transformation of copper nitrate into its oxide (II) or into reduced copper (under the effect of temperature treatment in a controlled gas atmosphere) have been established by X-ray phase analysis. Using the example of xerogels containing reduced copper of various concentrations, the features of the distribution of dopant substances over the depth of the  $\text{SiO}_2$  matrix were researched by scanning electron microscopy as well as physicochemical mechanisms leading to the observed pattern of copper reduction in the internal structure of a bulk xerogel blank. Based on the data obtained and studies carried out by other authors for similar materials, assumptions were made about the possibility of using  $\text{SiO}_2$  powders containing micro- and nanoparticles of reduced metals (as well as metal oxides) as biologically active substances for a fairly wide medical purposes. The technological possibility of using synthesized xerogels to obtain tableted composite targets used in high-energy sputtering in vacuum is presented separately.*

**Keywords:** aerosil, SiO<sub>2</sub>-matrix, dopants, heat treatment, hydrogen, micropowders, phase composition, morphology.

### Введение

Целью проводимых исследований являлась разработка технологических приемов получения двухкомпонентных металлооксидных систем в виде микропорошков, формируемых на основе высокопористых SiO<sub>2</sub>-ксерогелей, содержащих восстановленную медь в рентгеноаморфном состоянии. В ходе проведенных исследований были изучены сорбционные свойства синтезированных ксерогельных заготовок, а также особенности их структурообразования под действием термообработки в среде водорода.

Применение нанопорошков металлов в технологических процессах спекания керамических изделий известно достаточно давно и эффективно применяется при создании металлокерамики и нитридсодержащих керамических материалов [1]. С другой стороны, свойства металлооксидных материалов, получаемых на основе оксида кремния и содержащих наночастицы восстановленных металлов, достаточно эффективно используются в биомедицинских исследованиях и терапии ряда заболеваний (в том числе и онкологических) – с помощью применения механизма целевой доставки биологически активных препаратов через барьерные системы защиты организма [2]. С применением золь-гель метода был проведен контролируемый синтез наночастиц восстановленных металлов в структуре чистых высокопористых SiO<sub>2</sub>-матриц (на примере меди, по технологическому процессу восстановления металлов, описанному в [3]). Сформированные ксерогели подвергали поэтапной термообработке на воздухе, а затем в среде осушенного водорода (степень чистоты газа – «осч»). Таким образом, осуществлялось формирование композиционных материалов состава SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup>, которые получались в виде ксерогельных заготовок, переводимых в дальнейшем путем размола в состояние высокодисперсных микропорошков.

Достаточно эффективные сорбционные свойства формируемых ксерогелей позволяют предложить их в качестве биологически активных материалов, применяемых для создания антимикробных агентов, обладающих высокой подавляющей способностью (в том числе за счет механизмов сорбции-десорбции, например, ионов Cu<sup>2+</sup> [4], [5]). Локализация наночастиц Cu<sup>0</sup> в структуре веществ состава SiO<sub>2</sub> : Cu<sup>0</sup> также может эффективно повлиять на стабилизацию их антибактериальных свойств в результате уменьшения механизмов их естественного окисления [4]. В частности, хорошо известно, что ксерогели обладают системой как открытых, так и закрытых пор [3]. В этом случае высока доля вероятности нахождения в закрытых порах наночастиц восстановленной меди в неокисленном состоянии достаточно длительное время, что выгодно отличается от временного состояния ассоциатов наночастиц меди, полученных, например, плазмохимическим способом [5].

### Экспериментальная часть. Приготовление образцов

Известно [6], что наночастицы металлов представляют собой системы, обладающие высокой химической активностью в процессе протекания термически стимулированных поверхностных реакций. Относительно термодинамики таких процессов наибольшую сложность представляет проблема установления границы протекания фазовых превращений для веществ-допантов, связанная с валентным состоянием поверхностных и приповерхностных атомов, находящихся в химически инертной матрице-носителе. В частности, для благородных металлов (на примере золота) была рассмотрена возможность «механического» закрепления наночастиц

металла в приповерхностном слое матрицы-носителя с перспективой управления механизмом их дальнейшего роста [7].

С применением золь-гель метода были синтезированы  $\text{SiO}_2$ -ксерогели и микропорошки на их основе, содержащие в своей структуре нитрат меди, оксид меди и восстановленную медь. При получении конечного ксерогеля состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$  в чистый золь предварительно вводился нитрат меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  из расчета концентрации по массе 4 г на 70 мл готового золя. Далее следовал этап стабилизации приготовленного коллоидного раствора и его сушка при нормальных условиях в открытых пластиковых контейнерах. Отжиг такого ксерогеля на воздухе (при 800 °С, время выдержки – 1 ч) приводил к формированию в его структуре двухвалентного оксида меди  $\text{CuO}$ . После инерционного охлаждения печи образцы подвергались термообработке в потоке осушенного водорода с целью получения отдельно локализованных микрочастиц восстановленной меди, четко наблюдаемых методом оптической микроскопии. В процессе их синтеза применялись реагенты степени химической чистоты не ниже «чда» (для нитрата меди и аэросила марки А-300) и «осч» (для бидистиллированной воды и водорода). На первом этапе проводилось формирование золя, потом чистого геля и ксерогеля. Вещества-допанты вводились в жидкий золь в виде водорастворимых солей заданной концентрации (в данном случае использовался нитрат меди). Гелирование золя (чистого и содержащего медь) осуществлялось в открытых пластиковых формах на воздухе. Сушка сформированных гелей проводилась в вентилируемом термошкафу при  $T = 50$  °С. Сухие ксерогельные заготовки, допированные нитратом меди, подвергались последовательной термообработке сначала на воздухе, а затем в среде водорода – с целью получения композиционных материалов состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ , содержащих отдельно локализованные микро- и наночастицы  $\text{Cu}^\circ$ . Указанные технологические приемы получения высококремнеземных материалов состава «гель – ксерогель – золь-гель стекло» подробно описывались авторами работы [8] и легли в основу лабораторной схемы синтеза изучаемых образцов (до стадии их термообработки в среде водорода).

Последующий размол и рассев порошков по фракциям осуществлялся на планетарной мельнице «Пульвиризетте 5» и вибрационном ситовом грохоте «Аннализетте 3» соответственно. В случае необходимости (с целью получения микропорошков состава  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^\circ$ ) ксерогели, содержащие восстановленную медь, предварительно измельчались в агатовой ступке, а затем просеивались через сито с размером ячейки 100 мкм (отсевшиеся микрочастицы большего размера проходили этап повторного домальвания). Полученные таким образом микропорошки можно было наиболее эффективно использовать при процедуре точной дозировки вводимых веществ, а также получать на их основе антибактериальные препараты в таблетированном виде. Необходимо отметить, что при размолке ксерогелей (на основе  $\text{SiO}_2$ ) наблюдалось формирование части порошков в тонкодисперсном состоянии – до 20–30 % от общего объема. Получалась практически воздушная взвесь, состоящая, вероятно, из первичных частиц, изначально входящих в состав пирогенного кремнезема (аэросила), размер которых по паспортным данным составляет не более 50 нм.

Изучение фазового состава сформированных микропорошков проводилось методом рентгеноструктурного анализа (применялся рентгеновский дифрактометр «ДРОН 7»), а установление морфологии их поверхности – методом растровой электронной микроскопии (использовался растровый электронный микроскоп модели VEGA II LSH).

### Результаты исследований

На рис. 1 приводятся графики изменения массы ксерогелей в зависимости от условий их термообработки, а также особенности поглощения ими паров воды при хранении на воздухе. Видно (рис. 1), что изменение массы ксерогеля, содержащего соединения меди различной концентрации, до и после отжига на воздухе имеет постоянную величину, что говорит об однородной структуре ксерогельной матрицы и ее общей химической инертности. При обработке таких ксерогелей в водороде и увеличении содержания восстановленной меди в конечном ксерогеле (рис. 1, график 2) проявляется каталитически активный характер наночастиц  $\text{Cu}^0$  и нестабильность их состояния при нормальных условиях хранения. Вероятно, мы наблюдаем связывание восстановленной медью паров воды из воздуха с образованием сложных гидратных групп и возможным протеканием химических реакций по образованию гидроксидов меди, что вызывает общее увеличение массы ксерогеля. Такой предполагаемый эффект косвенно подтверждает высокую каталитическую активность сформированных композиционных материалов и высокий потенциал их применения при получении, например, порошков микронного размера биомедицинского назначения. Необходимо подчеркнуть, что в нашем случае не использовались так называемые прямые методы химического восстановления солей до состояния наночастиц с тонкой регулировкой их размеров, как было продемонстрировано авторами работы [9].

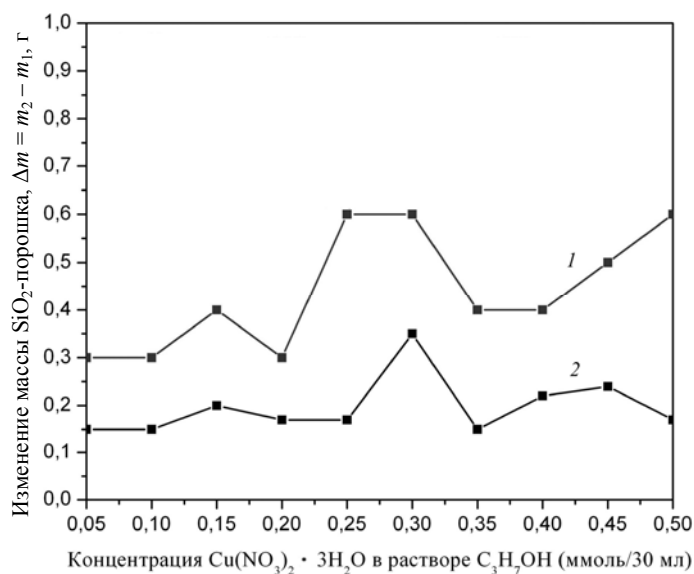


Рис. 1. Сорбционная способность чистых  $\text{SiO}_2$ -порошков, предварительно отожженных на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  (1 ч):  
 1 – изменение массы  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей после пропитки в растворе нитрата меди указанных концентраций (ксерогели прошли сушку на воздухе при  $50^\circ\text{C}$  в течение 5 ч); 2 – изменение массы  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей после пропитки в растворе нитрата меди и отжиге на воздухе ( $T = 800^\circ\text{C}$ , время выдержки – 1 ч)

На рис. 2 представлены рентгенограммы как исходных веществ, так и композиционных материалов, сформированных на их основе. Первым очевидным фактом представляется предположение о том, что малая концентрация веществ-допантов не позволяет обнаружить их присутствие методом рентгенофазового анализа (РФА). Но, с другой стороны, отсутствие пиков дифракции, соответствующих восстановленной меди (или ее оксиду), может являться следствием образования отдельных атомов

или их агломератов в рентгеноаморфном виде на поверхности  $\text{SiO}_2$ -глобул, формирующих каркас ксерогеля. То есть общее (и изначально высокое) количество вещества-допанта «размазывается» по их поверхности, не позволяя установить механизм фазообразования в реакциях окисления или восстановления, протекающих для исходной соли меди, взятой в виде ее нитрата и введенной в структуру ксерогеля.

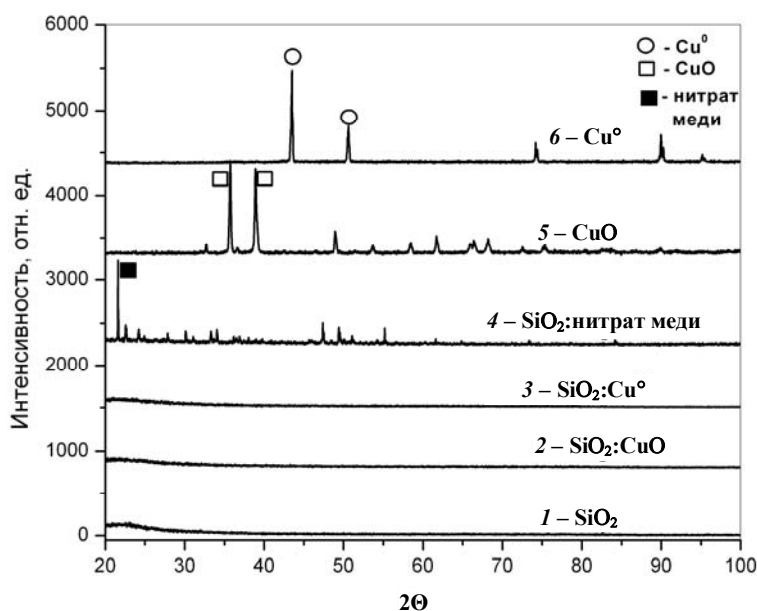


Рис. 2. РФА-спектры микропорошков ксерогелей, содержащих различные соединения меди:

1 – чистый  $\text{SiO}_2$ -ксерогель, отожженный на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки – 1 ч); 2 – ксерогель 1, пропитанный в нитрате  $\text{Cu}$  концентрацией 0,20 ммоль/50 мл изопропилового спирта, а затем отожженный на воздухе при  $T = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки – 1 ч); 3 – ксерогель 1, пропитанный в нитрате  $\text{Cu}$  концентрацией 0,20 ммоль/50 мл изопропилового спирта, а затем последовательно отожженный на воздухе и в среде водорода (время выдержки при конечной температуре  $T = 800^\circ\text{C}$  в обоих случаях составляло 1 ч); 4 – смесь аэросила А-300 с нитратом меди, смешанных в равных массовых частях; 5 – эталонный спектр оксида меди степени химической чистоты «чда»; 6 – эталонный спектр восстановленной меди, полученной термообработкой оксида меди степени химической чистоты «чда» в осушенном водороде при  $T = 800^\circ\text{C}$  (время выдержки – 1 ч)

Подтверждением данного предположения служит тот факт, что 1 г аэросила марки А-300, который использовался для приготовления золя, по паспортным данным обладает удельной поверхностью около  $300\text{ м}^2/\text{г}$  (для сухого аэросила или пирогенного кремнезема). Для всех видов  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, полученных на основе таких наполнителей, сохраняется как глобулярная структура, так и наличие системы закрытых и открытых пор [7].

Исследование в области морфологии структуры поверхности  $\text{SiO}_2$ -ксерогелей, содержащих восстановленные металлы, проводилось с использованием растрового электронного микроскопа модели VEGA II LSH (изображения поверхности ксерогелей, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), представлены на рис. 3).

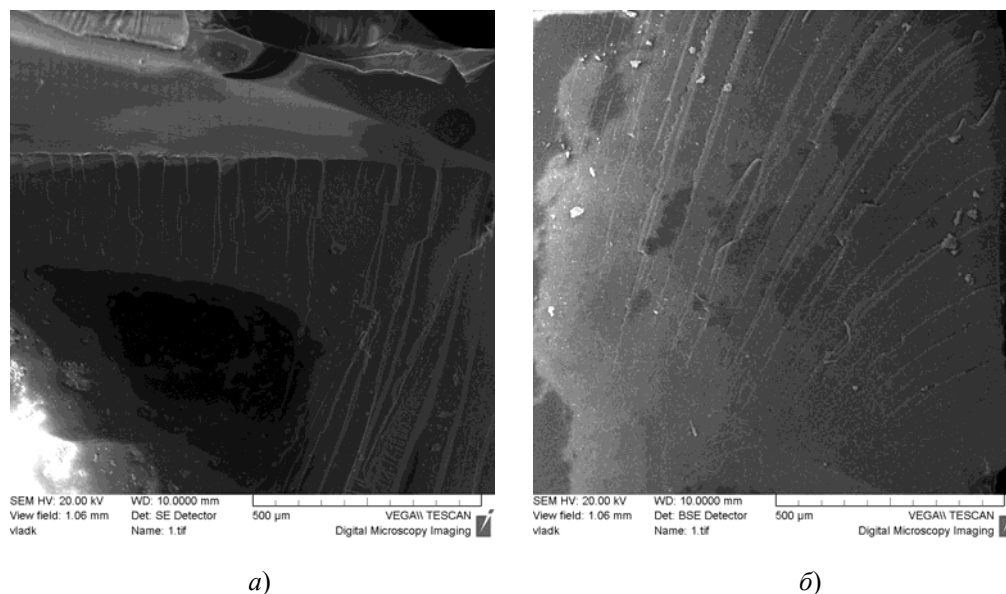


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности ксерогелей, сформированных на основе водной дисперсии аэросила А-300 и нитрата меди концентрацией 0,3 ммоль/30 мл золя и 0,5 ммоль /30 мл золя (микрофотографии (а) и (б) соответственно). Все ксерогели прошли восстановительную обработку в среде водорода при  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 ч)

Видно (рис. 3), что для внутреннего скола ксерогеля наблюдается неоднородность распределения восстановленной меди по объему сформировавшихся образцов (микрофотографии (а) и (б) соответственно). Такая зависимость обусловлена, вероятно, перераспределением концентрации соли-допанта при сушке влажного ксерогеля. То есть более влажные внутренние области сорбируют на себя часть соли из внешних приповерхностных сухих областей за счет механизмов растворения и гидратации. Решение этой проблемы может быть осуществлено через дробление еще влажного геля до состояния микрочастиц (например, по механизму взрывного термоудара), а затем уже сушки получившегося гранулята до состояния сухого ксерогеля. Подобные технологические операции описаны в работе [10]. В частности, отмечается необходимость низкотемпературного испарения органических растворителей из матрицы геля при его переходе в состояние ксерогеля, что, в противном случае, вызывает его интенсивное растрескивание (особенно для объемных образцов).

Необходимо отметить, что после процедуры термообработки в водороде ( $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 1 ч) ксерогель необходимо насытить инертным газом (аргоном), параллельно проводя процедуру его инерционного остывания в реакторе до комнатной температуры. После этого подготовленные образцы ксерогелей следует сразу же поместить в герметичные контейнеры, исключая доступ воздуха. В противном случае из-за высокой реакционной способности наночастиц и атомов восстановленной меди, распределенных как в порах, так и на поверхности ксерогельной заготовки, происходит их частичное окисление, а также образование гидратных соединений (за счет сорбции паров воды из воздушной среды).

#### Обсуждение результатов исследований

Микрофотографии получившихся ксерогелей демонстрируют неоднородность распределения веществ-допантов по объему  $\text{SiO}_2$ -матрицы, проявляемую, фактически, на макроуровне (при указанном увеличении, рис. 3). Подобные проблемы решались, в частности, при синтезе ортосиликатов переходных металлов. Например, авторами

работы [11] был предложен золь-гель метод получения аморфного ортосиликата меди на основе использования четырехкомпонентных водорастворимых прекурсоров.

На основе полученных данных можно предположить, что для отдельных глобул механизм взаимодействия  $\text{SiO}_2$ -матрицы с неорганическими веществами различного фазового состава может приводить к «обволакиванию» поверхности глобулы. Наиболее вероятным представляется взаимодействие расплава металла (например, в процессе его восстановления из оксида) с поверхностью  $\text{SiO}_2$ -матрицы, обладающей высокой сорбционной и каталитической способностью с формированием сплошной тонкой 2D структуры по всему внутреннему объему ксерогеля (в данном случае из-за недостаточной степени увеличения для имеющихся СЭМ-изображений нет возможности точно подтвердить сделанное предположение). Очевидно, что для органических материалов взаимодействие модифицированной  $\text{SiO}_2$ -матрицы с лекарственными препаратами или биологическими средами различной природы будет более эффективным, чем просто для неорганических фаз в виде оксидов, полупроводников или восстановленных металлов. В частности, при исследовании биомиметических материалов нового поколения, получаемых с помощью золь-гель метода из кремнийорганических прекурсоров, было установлено формирование вокруг клеток защитных силикатных оболочек, структуры которых состояли из кремнийорганических сфер, с иммобилизованными на поверхности дрожжевыми культурами [12]. Также золь-гель метод позволяет контролировать химический состав и дисперсию размеров пор, что обеспечивает высокую биологическую активность матрицы-носителя и позволяет сорбировать (захватывать) биологически активные молекулы и осуществлять их контролируемое высвобождение для улучшения терапевтического воздействия (включая механизм визуализации) [13].

Для повышения однородности распределения веществ-допантов в структуре формируемых объемных заготовок можно предложить их компактирование методом одноосного прессования из микропорошков, получаемых размалыванием сухих ксерогелей. В этом случае будет реализовываться механизм объемного перемешивания всего материала в целом и открывается возможность для получения изделий композиционного состава, имеющих различную геометрическую форму: диск, кольцо, пластина и т. д. Последующие технологические операции по сушке и обработке формируемых изделий при высоких температурах в контролируемой газовой среде позволят контролировать их механическую прочность, пористость и фазовый состав, что создаст возможность оптимизации функциональных характеристик получаемых веществ относительно области последующих практических приложений, например, в качестве мишеней композиционного состава для высокоэнергетического распыления в вакууме или биологически активных сред, обладающих каталитической активностью.

### **Заключение**

В результате проведенных исследований были разработаны технологические приемы синтеза композиционных ксерогельных заготовок состава  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  и  $\text{SiO}_2 : \text{Cu}^0$ . Сделаны предположения по оптимизации однородности распределения веществ-допантов по структуре  $\text{SiO}_2$ -матрицы (путем ее размола до состояния микропорошков) и методах формирования на основе веществ разработанного состава композиционных заготовок заданной геометрической формы.

Методом СЭМ изучен механизм распределения соединений меди по структуре формируемых ксерогелей. Установлено, что условия сушки и последующей термообработки  $\text{SiO}_2$ -матрицы в контролируемой газовой среде позволяют перераспределять концентрацию вводимой меди по объему ксерогельной заготовки.

Сделано предположение о том, что наиболее значимой областью практического применения высокопористых SiO<sub>2</sub>-порошков, допированных отдельно локализованными микро- и наночастицами восстановленных металлов (или оксидами металлов), являются их биомедицинские свойства, а таблетированных материалов на их основе – мишени для нанесения покрытий методами электронно-лучевого или магнетронного напыления.

### Литература

1. Хабас, Т. А. Нанопорошки металлов в технологии керамики : учеб. пособие / Т. А. Хабас. – 2-е изд. – Томск : Изд-во Том. политехн. ун-та, 2009. – 230 с.
2. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Л. Ф. Абаева [и др.] // Альманах клин. медицины. – 2010. – № 22. – С. 10–16.
3. Алексеенко, А. А. Синтез наночастиц металлов и полупроводников в высококремнеземных золь-гель материалах / А. А. Алексеенко, М.Ф.С.Х. Аль-Камали // Современные электрохимические технологии и оборудование : Междунар. науч.-техн. конф. МЕТЕ – 2017 : Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 нояб. 2017 г. / Белорус. гос. техн. ун-т. – Минск, 2017. – С. 194–197.
4. Гульченко, С. И. Перспективы создания антибактериальных препаратов на основе наночастиц меди / С. И. Гульченко, А. А. Гусев, О. В. Захарова // Вестн. Том. гос. ун-та. – 2014. – Т. 19, вып. 5. – С. 1397–1399.
5. Антибактериальное действие наночастиц меди / И. В. Бабушкина [и др.] // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Серия: Медицина. – 2012. – № 2. – С. 137–139.
6. Сергеев, Г. Б. Криохимия наночастиц металлов / Г. Б. Сергеев // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2, Химия. – 1999. – Т. 40, № 5. – С. 312–322.
7. Получение и структура наногранулированных пленок золота на поверхности стеклообразного полимера / О. В. Дементьева [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. – 2003. – Вып. X, ч. 3. – С. 127–130.
8. Подденежный, Е. Н. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла : монография / Е. Н. Подденежный, А. А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2002. – 210 с.
9. Губин, С. П. Наночастицы палладия / С. П. Губин // Рос. хим. журнал (Журнал Рос. хим. об-ва Д. И. Менделеева). – 2006. – Т. L, № 4. – С. 46–54.
10. Морозов, В. В. Нанотехнологии в керамике : монография. В 2 ч. Ч. 1. Наночастицы / В. В. Морозов, Э. П. Сысоев. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 276 с.
11. Малявский, Н. И. Золь-гель синтез ортосиликатов / Н. И. Малявский, Б. В. Покидько // Вестн. Моск. гос. строит. ун-та. – 2012. – Т. 8. – С. 131–138.
12. Понаморева, О. Н. Биомиметические материалы: инкапсулированные в золь-гель кремнеземе клетки микроорганизмов / О. Н. Понаморева // Изв. ТулГУ. Естеств. науки. – 2016. – Вып. № 2/3. – С. 42–52.
13. Sol-gel based materials for biomedical applications / G. J. Owens [et al.] // Progress in Materials Science Journal. – 2016. – Vol. 77. – P. 1–79.

Получено 26.06.2020 г.