

УДК 615.035.4

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ
АЛЮМОНИТРИДНОЙ КОМПОЗИЦИИ В ВОДНЫХ СРЕДАХ****Бакина О.В., Сваровская Н.В., Глазкова Е.А., Ложкомоев А.С.,
Хоробрая Е.Г., Лернер М.И.***ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук», Томск, e-mail: aov862@sibmail.com*

Методом непрерывной регистрации изменения pH исследованы закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах. Установлено, что массовая доля AlN в композиции влияет на основные макрокинетические параметры реакции. Реакция взаимодействия нанопорошка Al/AlN с водой протекает в три макрокинетические стадии – индукционный период, гидролиз AlN и окисление металлического алюминия. С увеличением содержания AlN в композиции индукционный период сокращается, и при содержании AlN более 60% гидролиз Al/AlN протекает без индукционного периода в две макрокинетические стадии. Показано влияние температуры и pH реакционной смеси на основные макрокинетические параметры реакции и выбраны оптимальные условия для получения наноструктурного оксигидроксида алюминия. Изучены морфология, фазовый состав, текстурные и адсорбционные характеристики продуктов реакции.

Ключевые слова: алюмонитридная композиция, закономерности превращения, индукционный период, гидролиз AlN, окисление алюминия, оксигидроксид алюминия, адсорбция

**BEHAVIOR OF ALUMINUM NITRIDE COMPOSITE
NANOPOWDERS IN AQUEOUS MEDIA****Bakina O.V., Svarovskaya N.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S.,
Khorobraya E.G., Lerner M.I.***Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy
of Sciences, Tomsk, e-mail: aov862@sibmail.com*

The behavior of nanopowders of aluminonitride compound Al/AlN was studied by method of continuous registration of pH changes. It was established that the AlN content in the compound affects the basic macrokinetic reaction parameters. Hydrolysis of Al / AlN proceeds in three macrokinetic stages – induction period, hydrolysis of AlN and oxidation of aluminum. However when the AlN content is more than 60%, the hydrolysis of Al/AlN proceeds without induction period in two macrokinetic stages. The effect of temperature on the basic macrokinetic parameters of the reaction has been shown and the optimum temperature for the synthesis of the nanostructured aluminum oxyhydroxide has been determined. The phase composition, the texture and adsorption characteristics of the reaction products are described.

Keywords: aluminium nitride composite, hydrolysis of AlN, induction period, oxidation of aluminum, aluminum oxyhydroxide, adsorption

В настоящее время активно исследуются пористые оксигидроксиды алюминия – продукты взаимодействия с водой взрывчатых нанопорошков алюмонитридной композиции (Al/AlN). Особенности данных оксигидроксида являются характерная морфология частиц из агломерированных нанопластинок, высокая пористость, удельная поверхность, положительный заряд поверхности и высокая эффективность сорбции микроорганизмов. На основе частиц оксигидроксида алюминия, закрепленных на поверхности полимерных волокон, разрабатываются антимикробные повязки нетоксического действия, являющиеся эффективной альтернативой антибиотикам и антисептикам при лечении поверхностных ран [1–3]. Для целенаправленного регулирования получения продуктов с заданными и постоянно воспроизводимыми характеристиками необходимо выявление закономерностей превращения

нанопорошков Al/AlN в водных средах с учетом всех факторов, влияющих на протекание процесса.

В данной работе представлены результаты исследования зависимости основных макрокинетических параметров гидролиза нанопорошков Al/AlN, фазового состава и текстурных характеристик оксигидроксида алюминия от состава алюмонитридной композиции и условий проведения реакции.

Материалы и методы исследований

Нанопорошки алюмонитридной композиции получали методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в атмосфере азота. Основные характеристики нанопорошков Al/AlN представлены в табл. 1.

Морфологию наночастиц алюмонитридной композиции и продуктов гидролиза исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии («JEM-2100», JEOL). Распределение частиц алюмонитридной композиции по размерам рассчитывали по электронно-микроскопическим изображениям. Фазовый состав продуктов реакции исследовали на рентгено-

ском дифрактометре RD-6000 (Shimadzu) на CuK α -излучении с использованием баз данных PCPDFWIN. Текстурные характеристики продуктов гидролиза и исходных порошков алюмонитридной композиции определяли по тепловой десорбции азота и рассчитывали методом БЭТ (Сорбтометр М, Катакон).

Кинетику взаимодействия нанопорошков с водой исследовали методом непрерывной регистрации изменения pH и температуры реакционной смеси [4]. Реакцию проводили в течение 50 мин, продукты отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили при 105 °С.

Таблица 1

Основные характеристики нанопорошков состава Al/AlN [4]

№ п/п	Среда взрыва, (Р, атм)	W _{AlN} , % масс.	W _{Al} , % масс.	S _{уд} , м ² /г	δ , Å расчетное значение	Среднемассовый размер агломератов, нм	Средний размер частиц d _а , нм
1	Ar	< 0,50	90	8	37	513	99,8
2	N ₂ (0,5)	34	57	11	22	490	69,8
3	N ₂ (0,9)	52	43	14	11	452	67,4
4	N ₂ (1,1)	67	30	16	6	436	71,5
5	N ₂ (1,8)	82	16	23	3	406	77,7

Массовую долю нитрида алюминия в нанопорошках определяли косвенным спектрофотометрическим методом (Spekol 1300) с использованием реактива Несслера [5]. Содержание активного алюминия определяли волюмометрическим методом [6]. Электрофоретическую подвижность частиц в воде определяли методом макроэлектрофореза [7]. ζ -потенциал частиц рассчитывали по уравнению Гельмгольца-Смолуховского. Адсорбцию эозина (C₂₀H₆O₅Br₄K₂) образцами оксигидроксида алюминия изучали в статических условиях, концентрацию красителя в растворах определяли спектрофотометрически («Spekol 1300») [8]. Исследование антимикробной активности проводили на примере палочковидных и кокковых культур микроорганизмов *E. coli* 7935, *St. aureus* 209, *P. aeruginosa* 27583 [9].

Результаты исследований и их обсуждение

Рассмотрение реакции алюмонитридной композиции следует начать с рассмотрения исходных нанопорошков. В отличие от нанопорошков алюминия, полученных в атмосфере аргона и имеющих сферическую форму частиц со средним размером 70–100 нм, частицы нанопорошков Al/AlN со средним размером 40–80 нм (рис. 1), как правило, огранены и объединены в агломераты размером около 500 нм.

Предположительно, частица алюмонитридной композиции представляет собой ядро из металлического алюминия, покрытое слоем нитрида алюминия. При пассивации нанопорошка на поверхности частиц образуется тонкая оксидная пленка, расчетные значения толщины которой для ряда нанопорошков Al/AlN приведены в табл. 1.

Массовая доля нитрида алюминия в нанопорошках Al/AlN зависит от условий получения порошка и может достигать 84%. Увеличение содержания нитрида алюминия

в Al/AlN приводит к увеличению удельной поверхности исходного порошка (рис. 2).

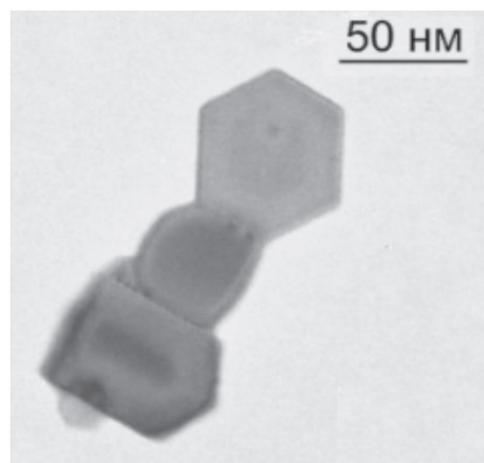


Рис. 1. ПЭМ-изображение нанопорошка Al/AlN с содержанием AlN 67% масс.

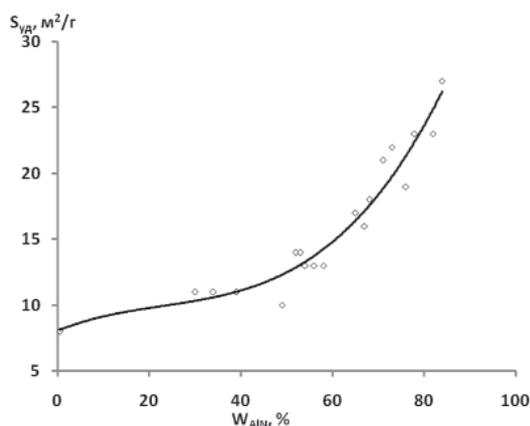


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности Al/AlN от массовой доли AlN (W_{AlN}) в композиции

Продуктом реакции алюмонитридной композиции с водой является псевдобемит AlOOH , реакция AlN и Al с водой сопровождается выделением аммиака (1) и водорода (2), соответственно:



Кривые изменения pH имеют типичную для топохимических процессов S-образную форму интегральных зависимостей, а дифференциальные проходят через максимум [4]. Реакция нанопорошков Al/AlN с водой, судя по изменению pH реакционной среды, протекает в три стадии, включающие ин-

дукционный период, гидролиз поверхностного слоя наночастиц из нитрида алюминия и последующее окисление металлического алюминия.

На кривых газовой выделения при реакции Al/AlN с водой наблюдался один максимум, обусловленный выделением газообразного водорода. Исследование скорости газовой выделения показало, что окисление металлического алюминия в нанопорошке Al/AlN близко по времени ко второму пику на дифференциальной кривой изменения pH, что позволяет отнести второй максимум на дифференциальной кривой изменения pH к процессу окисления алюминиевого ядра наночастиц Al/AlN (рис. 3).

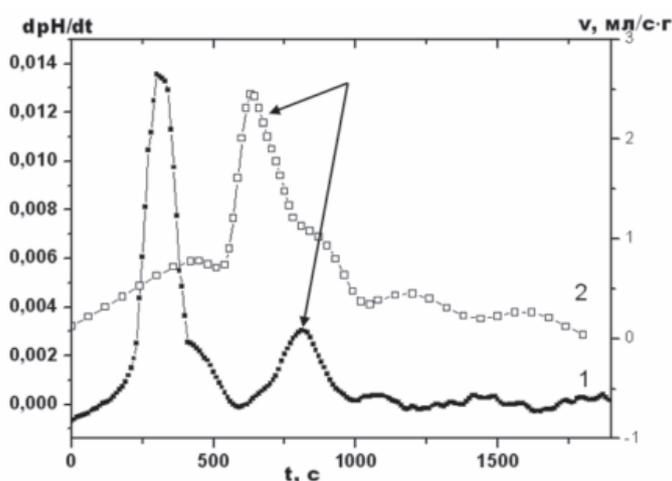


Рис. 3. Дифференциальная кривая изменения pH (1) и кривая скорости газовой выделения (2)

Увеличение массовой доли нитрида алюминия в нанопорошках Al/AlN способствует сокращению времени реакции и изменению ее закономерностей. При содержании нитрида алюминия менее 50% масс. реакция протекает с выраженным индукционным периодом, далее гидролиз нитрида алюминия и окисление алюминия идут одновременно. При 50–60% масс. нитрида алюминия реакция идет в три

стадии, а при 60% масс. и более нанопорошки реагируют с водой без различного индукционного периода в две последовательные стадии: гидролиз нитрида алюминия и окисление алюминия. Это связано с увеличением удельной поверхности порошков Al/AlN с возрастанием содержания нитрида алюминия и, соответственно, увеличением площади реагирующей поверхности.

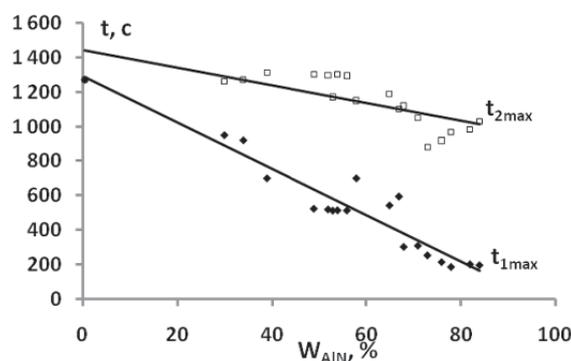


Рис. 4. Зависимость времени превращения нитрида алюминия (а) и металлического алюминия (б) от массовой доли нитрида алюминия в композиции

При этом наблюдается сокращение времени превращения как нитрида алюминия (рис. 4, $t_{1\max}$), так и металлического алюминия. (рис. 4, $t_{2\max}$).

При исследовании влияния температуры на закономерности превращения Al/AlN (массовая доля нитрида алюминия в исходной композиции $W_{\text{AlN}} = 52\%$ масс.) было установлено, что при 30–60°C три последовательные стадии реакция сохраняются, увеличение температуры приводит к ускорению гидролиза нитрида алюминия и окисления алюминия, которые при температуре 80°C и выше идут одновременно [8]. Кроме того, с ростом температуры сокращается индукционный период вплоть до полного исчезновения при 70°C и выше.

Скорость превращения нанопорошков алюмонитридной композиции зависит также от pH исходной реакционной смеси. При pH 4–6 видимых признаков реакции не наблюдалось даже в течение 90 мин. Повышение pH реакционной смеси от 7 до 9 приводит к росту скорости превращения металлического ядра наночастицы с 2,3 до 2,8 мл·с/г и сокращению индукционного периода. При pH более 9 образцы реагируют полностью менее чем за 5 минут.

Вне зависимости от температуры проведения реакции, pH и массовой доли нитрида алюминия в нанопорошках продукты реакции имеют форму наночастиц толщиной 5–10 нм и размером 150–300 нм, агломерированных в близкие к сферическим кораллоподобные структуры (рис. 5) [10].

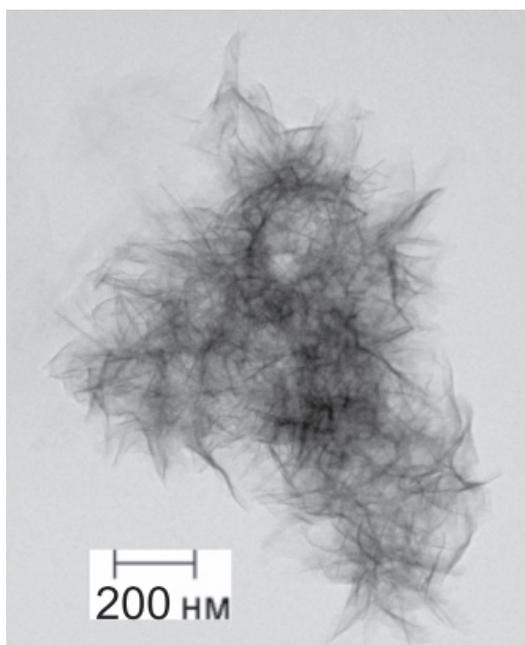


Рис. 5. ПЭМ-изображение продуктов превращения порошка алюмонитридной композиции

Фазовый состав продуктов реакции с водой нанопорошков Al/AlN, как и нанопорошка Al, представлен, в основном, псевдобемитом AlOOH [8]. В образцах, полученных при 30–50°C, присутствует также фаза байерита Al(OH)₃, содержание которой с повышением температуры до 60–70°C снижается практически до нуля. Байерит образуется из псевдобемита в водной среде относительно медленно и обнаруживается методом РФА только в образцах, полученных при низких температурах и, соответственно, достаточно длительным ведением процесса. При 80°C помимо псевдобемита обнаруживается около 1% непрореагировавшего металлического алюминия. Изменение состава алюмонитридной композиции и pH реакционной смеси от 6,5 до 11,0 не оказывает влияния на фазовый состав продуктов реакции.

По виду изотерм адсорбции-десорбции все образцы относятся к материалам с щелевидными мезопорами с характерными петлями гистерезиса в области капиллярной конденсации. С увеличением массовой доли нитрида алюминия наблюдается уширение петли гистерезиса и увеличение объема мезопор с 0,363 см³/г для 1 образца до 0,439 см³/г для 5 образца. Однако, вне зависимости от состава нанопорошка Al/AlN, средний размер пор продуктов взаимодействия с водой составляет 4...10 нм. Увеличение содержания нитридной фазы в образце приводит к увеличению удельной поверхности продуктов реакции от 255 до 357 м²/г, ζ-потенциал возрастает с 36 до 48 мВ, а величина адсорбции тестового адсорбата эозина увеличивается с 3,96 до 4,68 мг/г.

Удельная поверхность продуктов реакции Al/AlN с водой, полученных в изотермических условиях, зависит от температуры проведения реакции и достигает максимального значения 330 м²/г при 60–70°C. При повышении температуры до 80°C удельная поверхность оксигидроксида алюминия уменьшается, вероятно, за счет снижения степени превращения частиц Al/AlN и повышения плотности агломератов.

Важной характеристикой, определяющей адсорбционную активность оксигидроксида алюминия по отношению к микроорганизмам, является электроположительный заряд поверхности, который оценивают по величине ζ-потенциала. Как оказалось, величина ζ-потенциала частиц оксигидроксида алюминия в воде зависит от температуры синтеза. Максимальный ζ-потенциал 46 мВ характерен для образцов, полученных при 60–70°C. При этом величина адсорбции эозина также достигает максимума.

Таблица 2

Основные характеристики продуктов реакции Al/AlN

№ п/п	Температура синтеза T_c , °C	$S_{уд}$, м ² /г	Адсорбция эозина $A_{эозина}$, мг/г	ζ -потенциал, мВ
1	30	280 ± 3	3,76 ± 0,02	38,2 ± 0,1
2	40	270 ± 2	3,19 ± 0,04	38,4 ± 0,2
3	50	280 ± 2	3,67 ± 0,02	41,2 ± 0,2
4	60	330 ± 3	4,38 ± 0,07	45,0 ± 0,3
5	70	291 ± 2	4,37 ± 0,09	46,1 ± 0,3
6	80	274 ± 2	4,33 ± 0,07	41,2 ± 0,1

Полученные образцы оксигидроксида алюминия эффективно адсорбируют из водных сред микроорганизмы. Так, при исследовании антимикробной активности было показано, что эффективность удержания бактерий *P. Aeruginosa*, *E. coli* и *St. aureus* составляет 75, 87 и 93%, соответственно [9].

Таким образом, температура и время проведения реакции играют важную роль при формировании фазового состава и пористой системы оксигидроксида алюминия. При температурах 30–50°C и длительности реакции более 3 ч наблюдается формирование фазы байерита и, как следствие, снижение удельной поверхности и ζ -потенциала продуктов реакции. Проведение реакции при 60–70°C способствует сокращению времени реакции и образованию псевдобемита, как основного продукта реакции с удельной поверхностью более 330 м²/г, максимальным значением ζ -потенциала и высокими сорбционными характеристиками по отношению к эозину и бактериям различной морфологии. При 80°C высокая скорость реакции и образование плотного слоя продуктов реакции на поверхности частицы приводят к неполной конверсии Al/AlN, снижению удельной поверхности и сорбционных характеристик продуктов реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК 14.527.12.0001 и Программы фундаментальных исследований III.23.2.3.

Выводы

1. По изменению pH реакционной смеси изучены закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции в водных средах в зависимости от массовой доли нитрида алюминия в композиции. Превращение композиций протекает в три макрокинетические стадии: индукционный период, гидролиз нитрида алюминия на поверхности наночастиц и последующее окисление металлического алюминиевого

ядра. При содержании нитрида алюминия 30–50% масс. наблюдается выраженный индукционный период, далее гидролиз нитрида алюминия и окисление алюминия идут одновременно. Превращения композиций, содержащих 50–60% масс. нитрида алюминия, протекают в три последовательные стадии, а при 60% масс. и более нанопорошки реагируют с водой без индукционного периода в две стадии – гидролиз нитрида алюминия и окисление алюминия.

2. Исследовано влияние внешних условий на закономерности превращения нанопорошков алюмонитридной композиции и физико-химические свойства продуктов. С увеличением температуры от 30 до 60°C скорость превращения возрастает, индукционный период сокращается, а на кривой изменения pH наблюдаются два максимума – гидролиз нитрида алюминия и окисление алюминия. Выше 70°C реакция идет без индукционного периода, при 80°C гидролиз нитрида алюминия и металлического алюминиевого ядра протекают одновременно в одну стадию с максимальной скоростью. Изменение исходного pH реакционной среды с 6,5 до 11,0 приводит к увеличению скорости превращения прекурсора.

3. Величина ζ -потенциала частиц оксигидроксида алюминия в воде зависит от температуры синтеза. Максимальный ζ -потенциал 46 мВ характерен для образцов, полученных при 60–70°C. При этом величина адсорбции тестового адсорбата эозина также достигает максимума.

4. Исследование текстурных характеристик, ζ -потенциала и адсорбционных свойств продуктов реакции алюмонитридной композиции с водой показало, что с увеличением массовой доли нитрида алюминия в исходной композиции от 30 до 80% удельная поверхность продуктов увеличивается с 259 до 357 м²/г, ζ -потенциал возрастает с 36 до 48 мВ, а величина адсорбции эозина увеличивается с 3,96 до 4,68 мг/г.

Список литературы

1. Высокопроизводительный фильтр для очистки воды от коллоидных и микробиологических загрязнений / М.И. Лернер, О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, Н.В. Сваровская, А.Н. Серова, С.Г. Псахье // Экология и промышленность России. – 2010. – С. 4–7.
2. Антимикробная активность перевязочного материала, импрегнированного коллоидным серебром / А.Н. Серова, В.Г. Пехенько, И.Н. Тихонова, Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, М.И. Лернер, С.Г. Псахье // Сиб. Мед. Журнал. – 2012. – Т. 27, № 3. – С. 137–141.
3. Сорбционно-бактерицидный материал, способ его получения, способ фильтрования жидких или газообразных сред, медицинский сорбент: патент РФ № 2426557.2011 / Лернер М.И., Глазкова Е.А., Псахье С.Г., Кирилова Н.В., Сваровская Н.В., Бакина О.В.
4. Гидролиз нанопорошков алюмонитридной композиции / Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, В.В. Домашенко, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, М.И. Лернер // Нанотехника. – 2010. – № 4(24). – С. 51–56.
5. ГОСТ 4192–82. Вода питьевая. Методы определения минеральных азотсодержащих веществ.
6. ГОСТ 5494–95. Пудра алюминиевая. Технические условия.
7. Взаимодействие нанопорошка алюмонитридной композиции с водой в изотермических условиях / О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, А.С. Ложкомоев, Н.В. Сваровская, М.И. Лернер // Нанотехника. – 2011. – № 1 (25). – С. 55–59.
8. Адсорбция отрицательных ионов эозина, молекул танина и латексных сфер на нановолокнах оксигидроксида алюминия / А.С. Ложкомоев, Г.Г. Савельев, Н.В. Сваровская, М.И. Лернер // Журнал прикладной химии – 2009. – Т. 82, Вып. 4. – С. 588–593.
9. Адсорбционная и поглощательная способность сорбционного материала, включающего наноструктурный оксигидроксид алюминия / А.Н. Серова, В.Г. Пехенько, И.Н. Тихонова, Е.А. Глазкова, О.В. Бакина, М.И. Лернер, С.Г. Псахье // Сиб. Мед. Журнал. – 2012. – Т. 27, № 2 – С. 127–131.
10. Образование наночастиц оксигидроксида алюминия из электровзрывных порошков / Н.В. Сваровская, О.В. Бакина, Е.А. Глазкова, М.И. Лернер, С.Г. Псахье // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1–4.

References

1. Lerner M.I., Bakina O.V., Glazkova E.A., Svarovskaya N.V., Serova A.N., Psakhye S.G. *Ekologiya i Promyshlennost Rossii*, 2010, sentyabr, pp. 4–7.
2. Serova A.N., Pekhenko V.G., Tikhonova I.N., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I., Psakhye S.G. *Sib. Med. Jour.*, 2012, t. 27, no. 3, pp. 137–141.
3. Patent rf 2426557. Lerner M.I., Glazkova E.A., Psakhe S.G., Kirilova N.V., Svarovskaya N.V., Bakina O.V. opubl. 20.08.2011. bi 23.
4. Glazkova E.A., Bakina O.V., Domashenko V.V., Lozhkomoev A.S., Svarovskaya N.V., Lerner M.I. *Nanotekhnika*, 2010, 4(24), pp. 51–56.
5. GOST 4192–82. Voda pitevaya. Metody opredeleniya mineralnykh azotsoderzhaschikh veshchestv.
6. GOST 5494–95. Pudra alyuminievaya. Tekhnicheskie usloviya.
7. Bakina O.V., Glazkova E.A., Lozhkomoev A.S., Svarovskaya N.V., Lerner M.I. *Nanotekhnika*, 2011, 1 (25), pp. 55–59.
8. Lozhkomoev A.S., Savelev G.G., Svarovskaya N.V., Lerner M.I. *Zhurnal Prikladnoj Khimii*. 2009. t. 82. vyp. 4., pp. 588–593.
9. Serova A.N., Pekhenko V.G., Tikhonova I.N., Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I., Psakhe S.G. *Sib. Med. Zhurnal*. 2012, t. 27 (2), pp. 127–131.
10. Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A., Lerner M.I., Psakhe S.G. *Zhurnal Fizicheskoy Khimii*. 2010, tom 84 (9), pp. 1–4.

Рецензенты:

Мамаева В.А., д.т.н., научный руководитель технологической группы ООО «Сибспарк» – резидента особой экономической зоны, г. Томска;

Коботаева Н.С., д.х.н., старший научный сотрудник Учреждения Российской академии наук Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 22.02.2013.