

УДК 544.744.4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР ALOOH В ПРИСУТСТВИИ МАКРОПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Бакина О.В., Ложкомоев А.С., Горбиков И.А., Фоменко А.Н.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск;
Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения
Российской академии наук, Томск, e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru*

Одношаговым синтезом в мягких условиях получены частицы ALOOH/SiO₂ и ALOOH/Al₂O₃ типа ядро-оболочка, где ядро – это наносферы SiO₂ и Al₂O₃, а оболочка состоит из ALOOH. Наносферы SiO₂ и Al₂O₃ играют роль темплатов, на поверхности которых растут низкоразмерные структуры ALOOH, и обеспечивают устойчивость образовавшихся структур к агломерации. Отмечены существенные различия в ориентации листов по отношению к поверхности темплата в зависимости от его заряда. Ориентация наноллистов ALOOH зависит от знака заряда поверхности темплата. На положительно заряженных наносферах Al₂O₃ наноллисты расположены перпендикулярно поверхности, а на отрицательной поверхности SiO₂ – практически параллельно. Темплат индуцирует образование наноллистов ALOOH *in situ*; иммобилизация листов на поверхности темплатов является стабилизирующим фактором, препятствующим их агломерации. Появляется возможность создания электроположительных низкоразмерных структур заданной формы и размера с применением соответствующих темплатов.

Ключевые слова: темплат, наноллисты ALOOH, ядро-оболочка, дзета-потенциал, микро/наноструктуры

FEATURES OF LOW-DIMENSIONAL STRUCTURES ALOOH FORMATION ON MACROSURFACES OF A DIFFERENT SPECIES

Bakina O.V., Lozhkomoev A.S., Gorbikov I.A., Fomenko A.N.

*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk;
Institute of Strength Physics and Materials Sciences of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, e-mail: ovbakina@ispms.tsc.ru*

The core-shell particles of ALOOH/SiO₂ and ALOOH/Al₂O₃ were fabricated via one-step synthesis under soft conditions, wherein the core is nanospheres SiO₂ or Al₂O₃, and the shell consists of ALOOH. Nanospheres SiO₂ and Al₂O₃ act as templates, while ALOOH low-dimensional structures grow on their surface that ensures the formation of stable structures instead of agglomeration. Substantial differences at the sheets orientation with respect to the template surface depending on their charge were observed. The orientation of ALOOH nanosheets depends on the sign of the template surface charge. On positively charged Al₂O₃ nanosheets were oriented perpendicular to the surface, whereas they were situated substantially parallel to the negatively charged surface of the SiO₂. Templates induce the formation of the ALOOH nanosheets *in situ*; immobilization of the sheets on the templates surface is a stabilizing factor to prevent their agglomeration. It becomes possible to create electropositive low-dimensional structures with given shape and size by applying corresponding templates.

Keywords: template, nanosheets ALOOH, core-shell, zeta potential, micro/nanostructures

Для ряда потенциальных биомедицинских применений требуются положительно заряженные пористые иерархические микро/наноструктуры, содержащие оксид алюминия с контролируемой морфологией [8]. Они представляют собой трехмерные структуры (3D), состоящие из отдельных блоков, в качестве которых могут выступать нанотрубки [5], нанопроволоки [11], наностержни [3], наноллисты [13] и т.д. Такие материалы значительно отличаются от мноморфологических и сочетают в себе уникальные свойства микро и наномасштабов [4, 7]. Особенно интересен оксид алюминия в виде цветка, обладающий уникальной открытой каркасной структурой, высокой пористостью и удельной поверхностью [15]. Его синтезируют гидро- и сольвотер-

мальным методом [10], золь-гель, жестким темплатным методом. В качестве модификаторов применяют поверхностно-активные вещества, алкилкарбоксилазу, монодисперсный латекс [6, 9]. Однако такие методы синтеза, как правило, сложны и экономически малоэффективны. Перспективными представляются одноступенчатые методы, позволяющие избежать использования дополнительных процедур, химических агентов и т.д. Простым методом получения ALOOH в виде 3D-структуры размером 0,5–0,7 мкм, состоящей из наноллистов, является гидролиз электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции [2]. Регулировать морфологию таких структур можно синтезом *in situ* на дополнительно введенной поверхности (темплате). Чаще всего

в качестве темплата используют SiO_2 , например, в виде сфер [12, 14]. Использование в качестве темплатов алюмооксидных частиц практически не исследовано, несмотря на возможность создания на их основе структур с высоким электроположительным зарядом.

В настоящей работе описан простой одностадийный синтез низкоразмерных структур в виде наноллистов AlOOH , выращенных на поверхности наносфер SiO_2 и Al_2O_3 .

Материалы и методы исследования

1. Материалы

Прекурсор. Нанопорошок (Al/AlN) получен методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в атмосфере азота (компания «Передовые порошковые технологии», Томск, Россия, ТУ 1791-003-36280340-2008). Массовое соотношение $\text{Al}:\text{AlN}$ составляет 40:60, удельная поверхность $16 \text{ м}^2/\text{г}$, средний размер частиц 60–100 нм, средний размер агломератов в водной суспензии 420 нм.

Темплаты.

- Сферический оксид алюминия Al_2O_3 , полученный методом электрического взрыва алюминиевой проволоки в смешанной атмосфере аргон:кислород (3:1) (компания «Передовые порошковые технологии», Томск, Россия, ТУ 1791-003-36280340-2008). Средний размер частиц составляет 50–70 нм, удельная поверхность $16 \text{ м}^2/\text{г}$.

- Сферический оксид кремния SiO_2 марки МКУ-85 (компания «Атех», Россия), средний размер частиц составляет около 100–150 нм, удельная поверхность $20 \text{ м}^2/\text{г}$.

2. Темплатный синтез низкоразмерных структур AlOOH .

В 50 мл дистиллированной воды добавляли навеску 0,5 г прекурсора (1 % масс.) при постоянном перемешивании. В суспензию помещали навеску 0,05 г темплата. Нагревали до температуры 60°C в течение 60 мин до полного превращения Al/AlN . Кинетику превращения прекурсора в воде контролировали по изменению pH реакционной среды (комбинированный стеклянный электрод ЭСК 10602, pH-метр-иономер Мультитест, Семико, Россия). Затем образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 105°C до постоянной массы.

3. Характеризация

Морфологию образцов изучали методами просвечивающей (JEM 2100, JEOL, Япония) и сканирующей (LEO EVO 50, Zeiss, Германия) электронной микроскопии. Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота и рассчитывали по методу БЭТ (Сорбтометр М, Катакон, Россия). Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на CuK_α -излучении, с использованием баз данных PCPDFWIN (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Дзета-потенциал частиц определяли методом макроэлектрофореза. Адсорбционные свойства полученных композитов оценивали по адсорбции анионного красителя метилоранжа ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3\text{SNa}$) его водных растворов в статических условиях, изменение концентрации красителя в растворах контролировали спектрофотометрически (Spekol 1300, Analytik Jena, Германия) при длине волны $\lambda = 420 \text{ нм}$, длина оптического пути кюветы 10 мм.

Результаты исследования и их обсуждение

Нанопорошок Al/AlN химически активен, легко взаимодействует с водой и водяным паром. При помещении порошка в воду и увеличении температуры до $40\text{--}60^\circ\text{C}$ реакция протекает за несколько десятков минут. Она сопровождается изменением pH реакционной среды и газовой выделением. На кривой изменения pH наблюдается выраженный индукционный период, во время которого происходит гидратация и растворение поверхности оксидной пленки и образование и рост зародышей фазы бемита. Затем следуют два ступенчатых участка, обусловленных повышением pH в ходе двухстадийного процесса гидролиза и окисления прекурсора (рис. 1). Первый рост pH обусловлен генерированием OH^- -групп при гидролизе фазы нитрида алюминия в составе частиц нанопорошка, сопровождающемся выделением аммиака и его последующей диссоциацией. Появление второго небольшого восходящего участка на кривой, совпадающего по времени с выделением водорода, связано с окислением металлического алюминия. Механизмы, приводящие к росту концентрации ионов OH^- , при окислении алюминия остаются дискуссионными [1]. Введение темплатов в водную суспензию прекурсора вызывает гетероадагугляцию частиц прекурсора, предшествующую их реакции с водой. Далее, при взаимодействии с водой, наблюдаются все характерные стадии, однако уменьшается время полного превращения прекурсора (кривая 1 выходит на плато при $\tau = 2000 \text{ с}$, кривая 2 – 1500 с, кривая 3 – 1000 с), а в случае SiO_2 , кроме того, сокращается индукционный период.

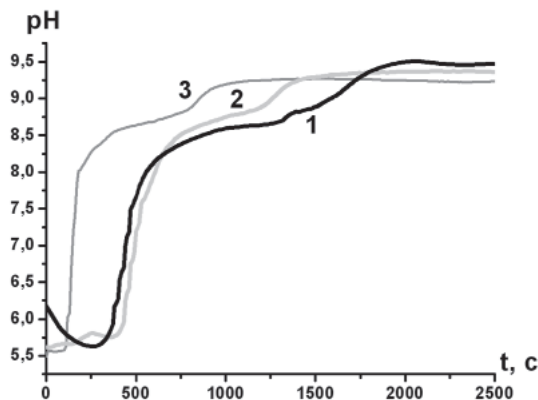


Рис. 1. Кинетические кривые изменения pH реакционной смеси: 1 – Al/AlN ; 2 – $\text{Al}/\text{AlN} + \text{Al}_2\text{O}_3$; 3 – $\text{Al}/\text{AlN} + \text{SiO}_2$

Основные характеристики полученных микро/наноструктур приведены в таблице. По строению полученные структуры можно отнести к типу ядро-оболочка, где оболочка состоит из низкоразмерных листов AlOOH размером 50–150 нм при толщине не более 10 нм, аналогичных тем, что образуются в объеме жидкости (рис. 2, а). При

этом наблюдаются существенные различия в ориентации листов по отношению к поверхности темплата в зависимости от его заряда (таблица). На наносфере Al₂O₃ листы AlOOH располагаются практически перпендикулярно к ее поверхности (рис. 2, б), в то время как к поверхности SiO₂ стремятся расположиться параллельно (рис. 2, в).

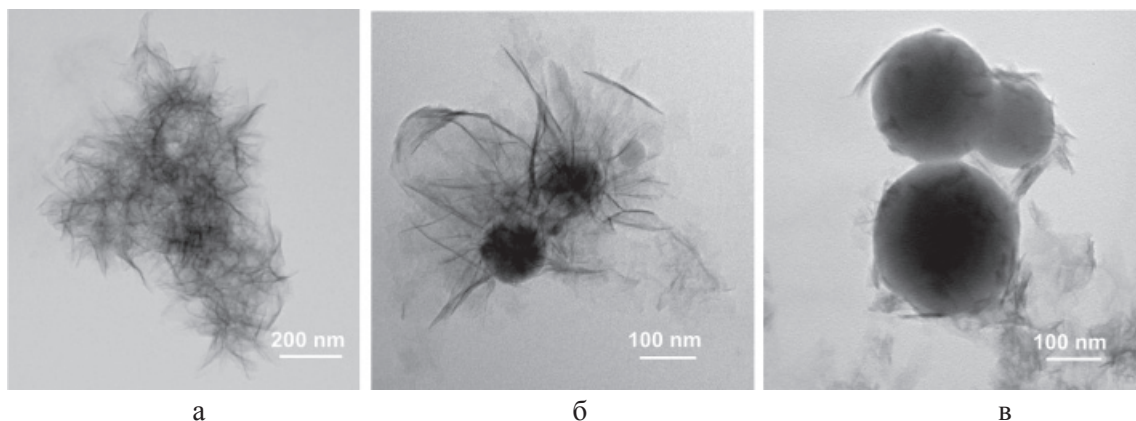


Рис. 2. ТЕМ-изображения частиц AlOOH:
а – без введения темплатов; б – композитные частицы AlOOH/сферический Al₂O₃;
в – композитные частицы AlOOH/сферический SiO₂

Характеристика объектов исследования

Темплат	Исходные частицы			Композитные структуры		
	Размер частиц, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Дзета-потенциал, мВ	Удельная поверхность, м ² /г	Адсорбция метилоранжа, мг/г	Фазовый состав
Без темплата	–	–	–	260	5,2 ± 0,2	Псевдобемит, аморфная фаза
Al ₂ O ₃	50–70	16	10,3 ± 0,3	120	6,5 ± 0,5	Псевдобемит, аморфная фаза, α-Al ₂ O ₃
SiO ₂	100–150	20	-4,1 ± 0,2	100	4,7 ± 0,3	Псевдобемит, аморфная фаза, SiO ₂

Образование таких частиц может происходить двумя путями: за счет гетерокоагуляции сформировавшихся в объеме реакционной среды нанолитов AlOOH и частиц Al₂O₃ или SiO₂ и в результате роста нанолитов AlOOH *in situ* на поверхности темплатов. Вероятно, в условиях эксперимента реализуются оба механизма. Сокращение индукционного периода при введении SiO₂ может объясняться преимущественной реализацией второго механизма, а именно образованием дополнительного числа зародышей фазы псевдобемита на поверхности SiO₂. Далее из этих зародышей образуются нанолиты AlOOH, для снижения поверхностной энергии которых наиболее выгодно параллельное расположение относительно поверхности SiO₂.

В случае электроположительного Al₂O₃ энергетически наиболее выгодна ориентация нанолитов AlOOH перпендикулярно поверхности темплата, что позволяет снизить электростатическое отталкивание плоскости нанолита от поверхности темплата. В результате взаимного отталкивания нанолитов формируется характерная 3D-структура (рис. 2, б).

Удельная поверхность полученных структур составляет 100–120 м²/г и практически полностью обусловлена удельной поверхностью AlOOH, поскольку удельная поверхность исходных сферических частиц не превышает 20 м²/г. По данным рентгенфазового анализа, дифрактограмма представляет собой суперпозицию дифрактограмм псевдобемита и оксида алюминия или оксида кремния соответственно.

Выводы

Одностадийным темплатным синтезом в мягких условиях были получены низко-размерные структуры типа ядро-оболочка, где ядро – это наносферы Al_2O_3 и SiO_2 , а оболочка состоит из различным образом ориентированных наноллистов $AlOOH$.

Ориентация наноллистов $AlOOH$ зависит от знака заряда поверхности темплата. На положительно заряженных наносферах Al_2O_3 наноллисты расположены перпендикулярно поверхности, а на отрицательной поверхности SiO_2 – практически параллельно.

Темплаты индуцируют образование наноллистов $AlOOH$ *in situ*; иммобилизация листов на поверхности темплатов является стабилизирующим фактором, препятствующим их агломерации. Появляется возможность создания электроположительных низкоразмерных структур заданной формы и размера применением соответствующих темплатов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-23-00096).

Электронно-микроскопические исследования выполнены в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН).

Список литературы

1. Глазкова Е.А., Бакина О.В., Домашенко В.В., Ложко-моев А.С., Сваровская Н.В., Лернер М.И., Гидролиз нанопорошков алюминидной композиции // Нанотехника. – 2010. – № 4. – С. 51–56.
2. Сваровская Н.В., Бакина О.В., Глазкова Е.А., Лернер М.И., Псахье С.Г. Образование наноллистов оксигидроксидов алюминия из электровзрывных порошков // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 9. – С. 1–4.
3. Abdollahifar M. Synthesis and characterisation of gamma- Al_2O_3 with porous structure and nanorod morphology // J.Chem. Res. – 2014. – I. 3. – P. 154–158.
4. Alphonse P., Faure B. Synthesis of highly porous alumina-based materials // Micropor. Mesopor. Mat. – 2013. – Vol. 181. – P. 23–28.
5. Gallardo-Lopez A., Poyato R., Morales-Rodriguez A., et al. Hardness and flexural strength of single-walled carbon nanotube/alumina composites // J. Mat. Scie. – 2014. – Vol. 49. – I. 20. – P. 7116–7123.
6. Kuibao Z., Zhengyi F., Tadachika N., et al. One-pot synthesis of hierarchically macro/mesoporous Al_2O_3 monoliths from a facile sol-gel process // Mat. Res. Bulletin. – 2011. – Vol. 46, I. 11. – P. 215–216.
7. Liao M.W., Chung C.K. Growth of porous anodized alumina on the sputtered aluminum films with 2D-3D morphology for high specific surface area // Appl. Surf. Scie. – 2014. – Vol. 309. – P. 290–294 DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.033.
8. Mak K.Y., Li L., Wong C.M. et al. Quantitative analysis of hepatic cell morphology and migration in response to nanoporous and microgrooved surface structures // Microelectronic Engineering. – 2013. – Vol. 111. – P. 396–403.
9. Qingling W., Fan Z., Jianping Y., Qiang L. et al. Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure // Micropor. Mesopor. Mat. – 2011. – Vol. 143, I. 2–3. – P. 406–412.
10. Tang R., Li P. Synthesis and Application of Hierarchically Structured Nano-Alumina // Prog. Chem. – 2012. – Vol. 24, I. 0203. – P. 284–293.
11. Tsai K.T., Liu C.Y., Wang H.H. et al. // Nanotech. – 2014. – Vol. 25. – I. 33. Article Number: 335301 22.
12. Weiping Cai, Guotao Duan, Yue Li. Hierarchical Micro / Nanostructured Materials. Fabrication, Properties, and Applications. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2014.
13. Won D.S., Park I.S. Park M. et al. Graphene oxide templated alumina nanosheet for the removal of As(V) // Current Appl. Phys. – 2014. – Vol. 14. – P. 1245–1250 2014.
14. Zhang H., Hang Y., Qin, Y., et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived continuous spinning alumina based fibers with silica nano-powders // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 34. – I. 2. – P. 465–473.
15. Zhijie W., Hong D., Jinghua G., Shuguang Y., Jinghong M., Jian X. Facile synthesis of hierarchical flower-like γ - $AlOOH$ films via hydrothermal route on quartz surface // Coll. Surf. – 2014. – Vol. 450, I. 20. – P. 76–82.

References

1. Glazkova E.A., Bakina O.V., Domashenko V.V., Lozhkoev A.S., Svarovskaja N.V., Lerner M.I. Gidroliz nanoporoshkov aljumonitridnoj kompozicii // Nanotehnika. 2010. no. 4. pp. 51–56.
2. Svarovskaja N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A., Lerner M.I., Psah'e S.G. Obrazovanie nanolistov oksidgidsidov aljuminija iz jelektrovzryvnyh poroshkov // Zhurnal fizicheskoj himii. 2010. T. 84, no. 9, pp. 1–4.
3. Abdollahifar M. Synthesis and characterisation of gamma- Al_2O_3 with porous structure and nanorod morphology // J.Chem. Res. 2014. I. 3. pp. 154–158.
4. Alphonse P., Faure B. Synthesis of highly porous alumina-based materials // Micropor. Mesopor. Mat. 2013. Vol. 181 pp. 23–28.
5. Gallardo-Lopez A., Poyato R., Morales-Rodriguez A., et al. Hardness and flexural strength of single-walled carbon nanotube/alumina composites // J. Mat. Scie. 2014. Vol. 49. I. 20. pp. 7116–7123.
6. Kuibao Z., Zhengyi F., Tadachika N., et al. One-pot synthesis of hierarchically macro/mesoporous Al_2O_3 monoliths from a facile sol-gel process // Mat. Res. Bulletin. 2011. Vol. 46, I. 11, pp. 215–216.
7. Liao M.W., Chung C.K. Growth of porous anodized alumina on the sputtered aluminum films with 2D-3D morphology for high specific surface area // Appl. Surf. Scie. 2014. Vol. 309. pp. 290–294 DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.05.033.
8. Mak K.Y., Li L., Wong C.M. et al. Quantitative analysis of hepatic cell morphology and migration in response to nanoporous and microgrooved surface structures // Microelectronic Engineering. 2013. Vol. 111. pp. 396–403.
9. Qingling W., Fan Z., Jianping Y., Qiang L. et al. Synthesis of ordered mesoporous alumina with large pore sizes and hierarchical structure // Micropor. Mesopor. Mat., 2011, Vol. 143, I. 2–3, pp. 406–412.
10. Tang R., Li P. Synthesis and Application of Hierarchically Structured Nano-Alumina // Prog. Chem. 2012. Vol. 24, I. 0203. pp. 284–293.
11. Tsai K.T., Liu C.Y., Wang H.H. et al. // Nanotech. 2014. Vol. 25. I. 33. Article Number: 335301 22.
12. Weiping Cai, Guotao Duan, Yue Li. Hierarchical Micro/Nanostructured Materials. Fabrication, Properties, and Applications. CRC Press. Taylor & Francis Group. 2014.
13. Won D.S., Park I.S. Park M. et al. Graphene oxide templated alumina nanosheet for the removal of As(V) // Current Appl. Phys. 2014. Vol. 14 pp. 1245–1250 2014.
14. Zhang H., Hang Y., Qin, Y., et al. Synthesis and characterization of sol-gel derived continuous spinning alumina based fibers with silica nano-powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. Vol. 34. I. 2. pp. 465–473.
15. Zhijie W., Hong D., Jinghua G., Shuguang Y., Jinghong M., Jian X. Facile synthesis of hierarchical flower-like γ - $AlOOH$ films via hydrothermal route on quartz surface // Coll. Surf. 2014. Vol. 450, I. 20. pp. 76–82.

Рецензенты:

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

Коботаева Н.С., д.х.н., старший научный сотрудник, Учреждение российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, г. Томск.

Работа поступила в редакцию 12.11.2014