

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОГО ОКСИГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ

<sup>1</sup>Ложкомоев А.С., <sup>1</sup>Глазкова Е.А., <sup>1</sup>Сваровская Н.В., <sup>1</sup>Бакина О.В., <sup>1</sup>Хоробрая Е.Г.,  
<sup>1</sup>Лернер М.И.

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), Томск, Россия (634021, Томск, пр. Академический, 2/4), e-mail: [asl@ispms.tsc.ru](mailto:asl@ispms.tsc.ru)

По изменению фазового состава,  $\zeta$ -потенциала, текстурных и адсорбционных характеристик исследован процесс старения наноструктурного оксигидроксида алюминия, полученного гидролизом электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN) в водной и воздушной среде в условиях, моделирующих условия реальной эксплуатации адсорбентов. Установлено, что процесс старения в водной среде идет интенсивнее, чем на воздухе. Удельная поверхность оксигидроксида алюминия сильнее всего уменьшается при старении в водопроводной воде, за счет более высокого pH и ионной силы воды. Увеличение времени старения приводит к кристаллизации осадка, снижению интенсивности линий псевдобемита и появлению фазы байерита. Параллельно с процессами кристаллизации происходит снижение  $\zeta$ -потенциала, удельной поверхности и величины адсорбции эозина оксигидроксидом алюминия, что особенно заметно в водопроводной воде.

Ключевые слова: алюмонитридная композиция, старение, оксигидроксид алюминия, адсорбция.

## EFFECT OF AGING ON THE PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED ALUMINUM OXYHYDROXIDE

<sup>1</sup>Lozhkomoev A.S., <sup>1</sup>Glazkova E.A., <sup>1</sup>Svarovskaya N.V., <sup>1</sup>Bakina O.V., <sup>1</sup>Khorobraya E.G.,  
<sup>1</sup>Lerner M.I.

<sup>1</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Tomsk, Russia (634021, Tomsk, Akademicheskii ave., 2/4), e-mail: [asl@ispms.tsc.ru](mailto:asl@ispms.tsc.ru)

Ageing of nanostructured aluminum oxyhydroxide, produced by hydrolysis of electroexplosive nanopowder using an aluminonitride compound (Al/AlN) in aqueous and air media when simulating the field conditions of adsorbents, was studied by X-ray phase analysis, macroelectrophoresis, thermal desorption of nitrogen, measurement of test eosin dye adsorption. It was established that ageing in aqueous medium is more intense than in the air. The specific surface area of aluminum oxyhydroxide decreases markedly at ageing in tap water due to the higher pH and ionic strength of this water. Increase in ageing time leads to sediment crystallization, decrease in intensity of the pseudobohemite lines and bayerite phase. Along with crystallization processes, decrease of  $\zeta$ -potential, specific surface area and eosin adsorption takes place that is more remarkable in tap water.

Keywords: aluminium nitride composite, aging, aluminum oxyhydroxide, adsorption

### Введение

Проблема старения материалов, то есть совокупность физических и химических превращений, происходящих при их хранении, транспортировании и эксплуатации под действием тепла, света, влаги и других факторов, и приводящих к потере заданных эксплуатационных свойств в настоящее время, безусловно, является актуальной [6]. Старение обусловлено как внешними факторами, указанными выше, так и внутренними, такими как химический состав, структура и текстура.

Наноструктурный оксигидроксид алюминия, полученный гидролизом электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN), является компонентом фильтрующих и антисептических материалов и позволяет с высокой эффективностью адсорбировать микроорганизмы и бактериальные эндотоксины [4, 5]. Уникальные свойства оксигидроксида алюминия, такие как

электроположительный заряд поверхности, характерная морфология частиц из агломерированных нанопластин, высокая пористость, удельная поверхность и эффективность сорбции микроорганизмов обусловили его широкое применение в качестве адсорбента и катализатора [6]. Однако, эксплуатационные свойства оксигидроксида алюминия ограничиваются не только условиями синтеза [1], но и процессами старения в результате хранения и применения адсорбента. В отличие от детально исследованных структурных свойств оксигидроксида алюминия, эффект "старения" гораздо менее изучен. Систематизированных данных о характере фазовых превращений и изменении адсорбционных свойств наноструктурного оксигидроксида алюминия при хранении адсорбента на воздухе и в воде получено не было. В то же время эти данные необходимы для определения ресурса работы адсорбента в различных условиях хранения и эксплуатации.

Целью настоящей работы является исследование динамики изменения адсорбционных, текстурных свойств, морфологии и фазового состава наноструктурного оксигидроксида алюминия в процессе его старения на воздухе и в воде.

### **Экспериментальная часть**

Наноструктурный оксигидроксид алюминия с удельной поверхностью  $340 \text{ м}^2/\text{г}$  получали реакцией гидролиза электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN) (удельная поверхность  $23 \text{ м}^2/\text{г}$ ) при нагревании смеси с линейной скоростью  $1,3 \text{ град}/\text{мин}$  до  $60^\circ\text{C}$  при постоянном перемешивании. Состав Al/AlN, по данным количественного химического анализа,  $24 \%$  масс. алюминия и  $75 \%$  масс. нитрида алюминия. Реакцию проводили до установления постоянного значения pH реакционной смеси. Исследования структуры, формы и особенностей кристаллического строения наноструктурного оксигидроксида алюминия проводили методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). Удельную поверхность образцов определяли методом тепловой десорбции азота на анализаторе удельной поверхности «Сорбтометр М» и рассчитывали методом БЭТ. Фазовый состав продуктов реакции исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерение спектров оптического поглощения раствора эозина проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в максимуме полосы поглощения  $490 \text{ нм}$  на спектрофотометре «Spekol 1300» в стеклянной кювете (длина оптического пути кюветы  $d=10 \text{ мм}$ ). Электрофоретическую подвижность частиц определяли методом макроэлектрофореза на экспериментальной установке с U-образной трубкой и платиновыми электродами при напряжении источника тока  $50 \text{ В}$ . Системы для изучения процесса старения готовили следующим образом. После проведения реакции гидролиза осадок оксигидроксида алюминия отделяли от маточного раствора и трижды промывали дистиллированной водой. В реакционные сосуды помещали по  $2,5 \text{ г}$  промытого и высушенного до постоянной массы осадка. Образец №1 суспендировали в общем объеме водопроводной воды  $250 \text{ мл}$  (табл.1), образец №2 - дистиллированной воды.

Таблица 1. Состав водопроводной воды

Показатели	Единицы измерения	Результаты исследований
Железо общее	мг/л	0,06–0,20
Марганец	мг/л	<0,10
Жесткость общая	мг–экв/л	6,6–7,4
Кремний	мг/л	8
Окисляемость (перманганатная)	мгО/л	0,5–1,6
Водородный показатель	рН	6,9–8,5

Образец №3 оставляли на воздухе в герметично закрытом полиэтиленовом сосуде. Полученные системы оставляли при периодическом встряхивании при комнатной температуре ( $20 \pm 5$  °С). Для изучения динамики старения пробы отбирали через 1, 5, 10, 30, 50, 100, 200, 300 суток. По окончании выдерживания из систем после интенсивного перемешивания отбирали пробы суспензии, твёрдую фазу отделяли декантацией с последующей трехкратной отмывкой сорбента с применением центрифугирования, каждый раз в течение 5 мин со скоростью 2000 об/мин, высушивали до постоянной массы и анализировали. Проводили не менее трех параллельных определений.

### Обсуждение результатов

В результате реакции гидролиза нанопорошка алюмонитридной композиции образуется наноструктурный оксигидроксид алюминия [3]. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что он представляет собой листы со складчатой структурой, толщиной 5 – 10 нм и шириной до 300 нм, агломерированные в объемные пористые частицы размером 0,3-5,0 мкм (рис. 1).

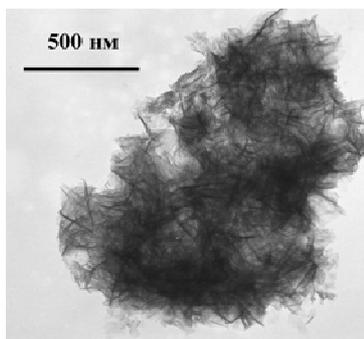


Рисунок 1 ПЭМ изображение агломерата наноллистов оксигидроксида алюминия

Форма и размеры наноллистов и их агломератов в высушенных осадках после старения стабильны вне зависимости от времени экспозиции.

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что оксигидроксид алюминия в основном состоит из плохо окристаллизованного псевдобемита с сильно уширенными дифракционными линиями (рис. 2). На дифракционной картине оксигидроксида алюминия после нескольких недель хранения при комнатной температуре в водопроводной воде наблюдается снижение интенсивности характеристических линий псевдобемита и увеличение пиков байерита (рис. 3). Через несколько месяцев на рентгенограмме наблюдаются четкие линии байерита. Подобная рентгенограмма наблюдалась после нескольких часов выдерживания осадка в маточном растворе после гидротермального синтеза [2].

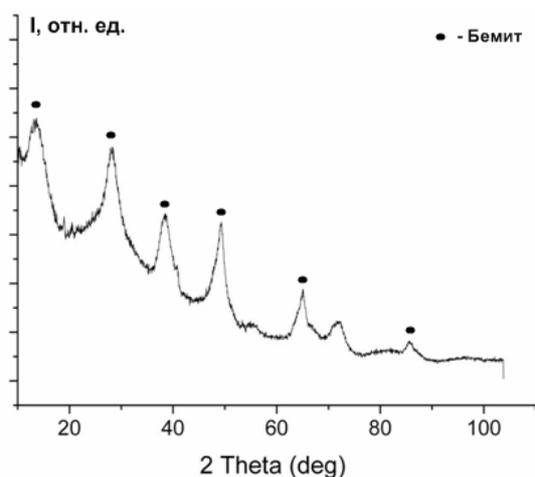


Рисунок 2 Дифрактограмма продуктов реакции Al/AlN с водой

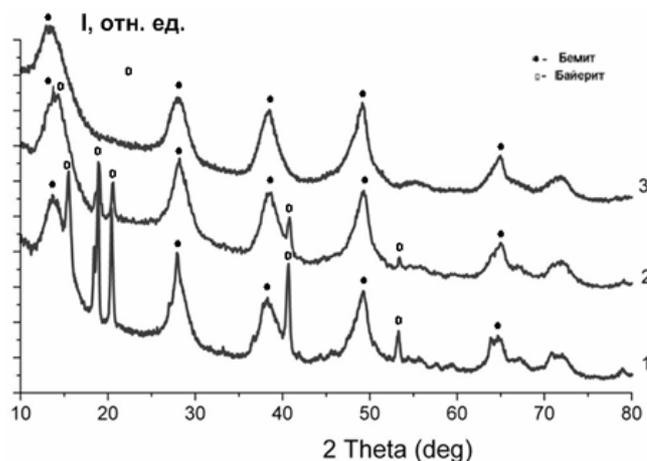
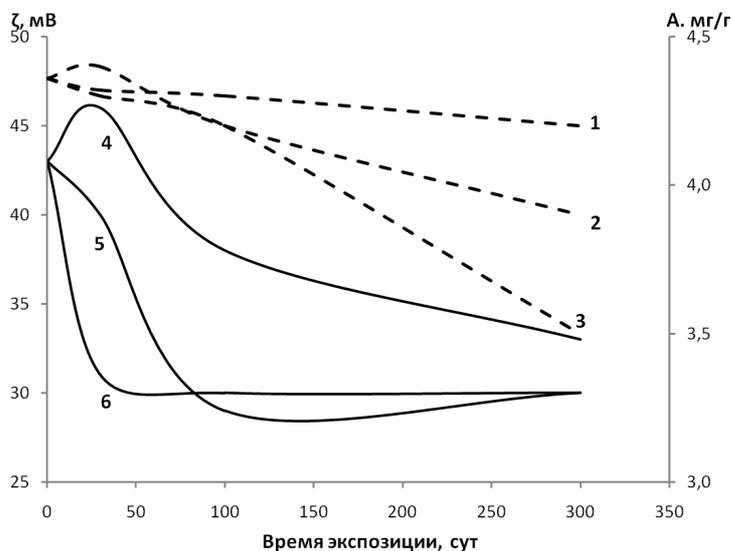


Рисунок 3 Дифрактограмма продуктов реакции Al/AlN с водой после экспозиции в водопроводной воде: 1 - через 300 суток; 2-через 100 суток; через 20 суток.

Удельная поверхность оксигидроксида алюминия в большей степени снижается при старении в водопроводной воде, вероятно, за счет более высокого рН и ионной силы воды (табл. 2, образец №1). В дистиллированной воде и на воздухе заметное уменьшение удельной поверхности наблюдается только через 300 суток экспозиции (табл. 2).

Таблица 2 – Изменение удельной поверхности оксигидроксида алюминия

Время экспозиции, сут	$S_{уд}, м^2/г$		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
0	337±5	337±7	337±9
1	326±9	346±6	330±3
5	325±2	322±1	321±6
10	310±7	319±9	329±12
30	309±2	323±9	323±3
50	302±3	330±3	336±5
100	271±9	325±3	324±5
200	259±7	322±5	335±3
300	159±5	166±5	201±7



Процессы кристаллизации сопровождаются снижением  $\zeta$ -потенциала (рисунок 4, кривые 4–6) и величины адсорбции эозина оксигидроксидом алюминия (рисунок 4 кривые 1–3), особенно в водопроводной воде (рисунок 4, кривые 3 и 6).

Рисунок 4. Изменение  $\zeta$ -потенциала и адсорбции эозина оксигидроксидом при старении: 1 и 4 – на воздухе; 2 и 5 – в дистиллированной воде; 3 и 6 – в водопроводной воде

### Выводы

Исследован процесс старения наноструктурного оксигидроксида алюминия, полученного гидролизом электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции (Al/AlN) в водной и воздушной среде в условиях, моделирующих условия реальной эксплуатации адсорбентов.

Установлено, что процесс старения в водопроводной воде идет интенсивнее, вероятно, за счет более высокого рН и ионной силы воды.

Показано, что в процессе старения продуктов реакции нанопорошка алюмонитридной композиции в водной и воздушной среде в течение 300 суток происходит изменение фазового состава без изменения морфологии частиц, снижается величина удельной поверхности и  $\zeta$ -потенциал и адсорбционная активность по отношению к эозину.

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

### Список литературы

1. Бакина О.В., Глазкова Е.А., Ложкомоев А.С., Сваровская Н.В., Лернер М.И. Взаимодействие нанопорошков алюмонитридной композиции с водой в изотермических условиях // Нанотехника. №1. 2011. С. 55-58.
2. Волкова Г.И., Иванов В.Г., Кухаренко О.А. Структурные и фазовые превращения продуктов окисления и старения нанодисперсного алюминия при взаимодействии с водой // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. № 14. С. 349-355.

3. Глазкова Е.А., Бакина О.В., Домашенко В.В., Ложкомоев А.С., Сваровская Н.В., Лернер М.И. Гидролиз нанопорошков алюмонитридной композиции // Нанотехника. 2010. № 4. С. 51-55.
4. Лернер М.И., Бакина О.В., Глазкова Е.А., Ложкомоев А.С., Сваровская Н.В., Псахье С.Г. Адсорбция микроорганизмов и бактериального эндотоксина на модифицированных полимерных волокнах // Перспективные материалы. 2011. №3. С.53-58.
5. Ложкомоев А.С. Роль дзета-потенциала оксигидроксида алюминия при адсорбции бактериофага MS2 // Перспективные материалы. 2009. № 1. С. 39 – 42.
6. Тихов С.Ф., Романенко В.Е., Садыков В.А., Пармон В.Н., Ратько А.И. Пористые композиты на основе оксид-алюминиевых керметов (синтез и свойства). Новосибирск. Изд. СО РАН. 2004. 205 с.

**Рецензенты:**

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

Ильин А.П., д.ф.-м.н., профессор, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск.