

УДК 54.057

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОВОЛОКОН AlOOH , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА

Е.Н. Грязнова, Л.Н. Шиян, Н.А. Яворовский

Томский политехнический университет
E-mail: lab024@yandex.ru

Изучены основные свойства модифицированных ионами марганца волокон AlOOH . Исследован способ введения модифицирующего компонента в объём нановолокна в процессе его синтеза. Показано, что присутствие ионов марганца (II) в растворе влияет как на ход реакции взаимодействия алюминия с жидкой водой, так и на строение нановолокон. С увеличением концентрации марганца в растворе увеличивается степень аморфности модифицированных образцов, уменьшается площадь удельной поверхности и увеличивается содержание металлического алюминия. Наличие ионов марганца в объёме модифицированных нановолокон связано с механизмом сокристаллизации в процессе их роста.

Ключевые слова:*Нанопорошок Al, нановолокна AlOOH , синтез, модифицирование, свойства наночастиц.***Key words:***Aluminum nanopowder, nanofibers AlOOH , synthesis, modification, properties nanoparticles.*

Наноразмерные частицы все шире используются в медицине, электронике, триботехнике, катализе [1–4]. Например, многокомпонентные наночастицы служат основой при создании лекарственных препаратов нового поколения, построенных на новых принципах, и выполняют роль не только носителя лекарств, но и функциональной части лекарственного препарата [5]. Нановолокна оксидгидроксида алюминия (AlOOH) используют для изготовления перевязочных материалов, обладающих высокой эффективностью при лечении ран и ожогов [6]. На основе этих волокон разработаны сорбенты для очистки воды от микроорганизмов и вирусов [7], новые фильтрующие материалы [8]. Известно, что область применения наночастиц определяется их свойствами [9, 10], поэтому, придание наночастицам новых функциональных свойств является актуальным направлением научных исследований.

Целью настоящей работы является поиск способа модифицирования нановолокон AlOOH ионами марганца и изучение основных свойств модифицированных волокон.

Выбор ионов марганца для модифицирования нановолокон обусловлен его широким использованием в качестве катализатора в процессах синтеза органических веществ, как окислитель двухвалентного железа и органических примесей в технологиях очистки воды и др. [2, 3].

Методика эксперимента

Для выращивания нановолокон использовали порошки алюминия, полученные с помощью электрического взрыва проводника в среде аргона и пассивированные кислородом воздуха [11] (лаборатория 12 Института физики и высоких технологий ТПУ). Порошки представляют собой набор полидисперсных частиц сферической формы рис. 1. Распределение частиц по размерам подчиняется нормально-логарифмическому закону. Наличие некоторого количества частиц размером до 2 мкм свя-

зано с неоднородностью взрыва концов отрезка проволоки в местах контакта с электродами. Площадь удельной поверхности этих порошков изменяется в диапазоне 5...25 м²/г. Фазовый состав порошков представлен фазой металлического алюминия (85...97 мас. %) и различными оксидами алюминия, образующимися на поверхности частиц в процессе их пассивации.

Выращивание нановолокон проводили по методике, изложенной в работе [12]. Согласно этой работе, необходимым условием образования нановолокнистой структуры является наличие на поверхности нанопорошка алюминия пористой оксидной пленки. Для выполнения этого условия электрический взрыв алюминиевой проволоки проводили в среде аргона с небольшими добавками кислорода. Полученные таким способом нанопорошки были использованы для проведения синтеза нановолокон.

Навеску нанопорошка алюминия весом 0,075 г смешивали с 250 мл дистиллированной воды. Для модификации, растущих волокон ионами марганца, в воду добавляли соль $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Приготовленная суспензия для гомогенизации обрабатывалась ультразвуком мощностью 45 Вт/л и частотой 35 кГц в течение 5 мин., затем нагревалась до температуры 60 °С и выдерживалась при этой температуре в течение 12 ч до завершения химической реакции. Образовавшийся продукт отфильтровывался, сушился при температуре 60 °С до постоянной массы. Для исследований были получены три образца. Образец 1 – исходный, не модифицированный марганцем. Образцы 2 и 3 модифицированные, начальное содержание марганца в растворе $6 \cdot 10^{-4}$ и $8 \cdot 10^{-4}$ М соответственно.

Для определения содержания марганца в модифицированных образцах был выполнен элементный анализ с помощью рентгеновской энергодисперсионной приставки к микроскопу JEM-2100F.

Кроме того, количественную оценку содержания марганца в модифицированных нановолок-

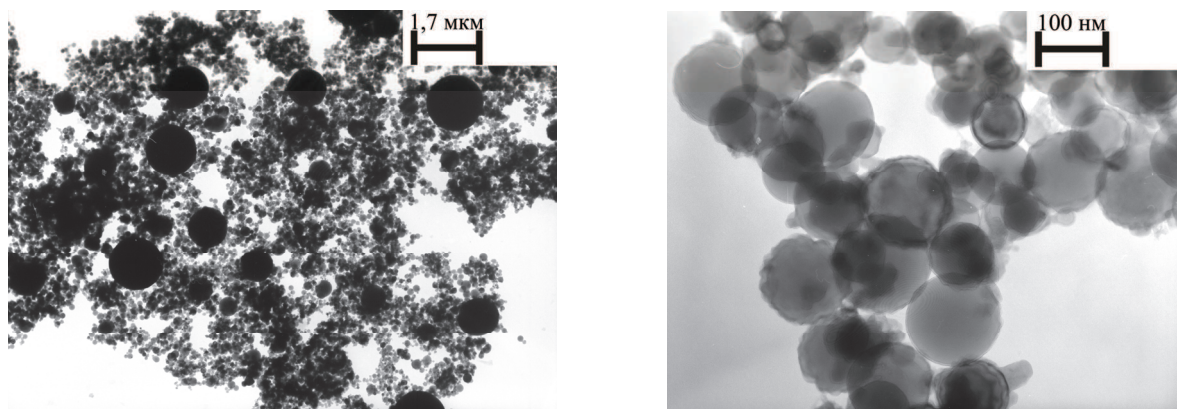


Рис. 1. Микрофотографии порошка алюминия, использованного для синтеза нановолокон

нах осуществляли с помощью химического анализа в соответствии с ГОСТ 4974-72. Для удаления части химически несвязанных ионов марганца с поверхности исследуемых образцов, их промывали дистиллированной водой с применением ультразвукового воздействия в течение 5, 10 и 15 мин. Навески образцов 2 и 3 были одинаковы и составляли 10 мг. Отмытые образцы сушили при температуре 60 °С и растворяли в 5 мл концентрированной азотной кислоты. После полного растворения проводили количественный химический анализ на содержание ионов марганца в растворе и из полученных данных рассчитывали содержание марганца в синтезированных нановолокнах.

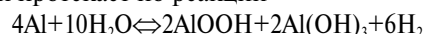
Методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100F (Япония), изучали характерную форму, размеры и строение нановолокон.

Площадь удельной поверхности синтезированных нановолокон измеряли с помощью анализатора «Сорбтометр-М» методом БЭТ.

Фазовый состав исследуемых образцов контролировали с помощью рентгеновского анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Диапазон углов сканирования 2θ : от 10 до 100° и скоростью сканирования 1 град/мин.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие электровзрывного алюминия с водой протекает по реакции



В соответствии с этой реакцией в составе исходного образца должны присутствовать фазы $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , а так же фаза металлического алюминия.

На рис. 2 приведены результаты рентгенофазового анализа исходного и модифицированных образцов.

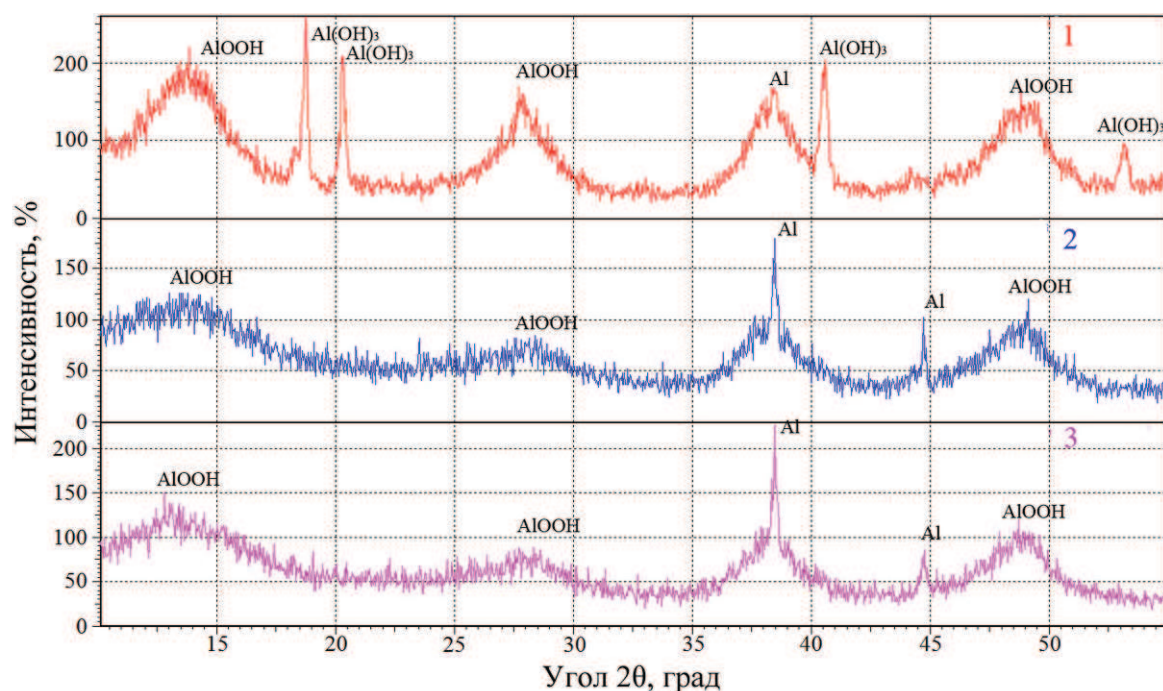


Рис. 2. Рентгенограммы нановолокон: 1) исходный, не модифицированный образец; 2 и 3) образцы модифицированные Mn^{2+}

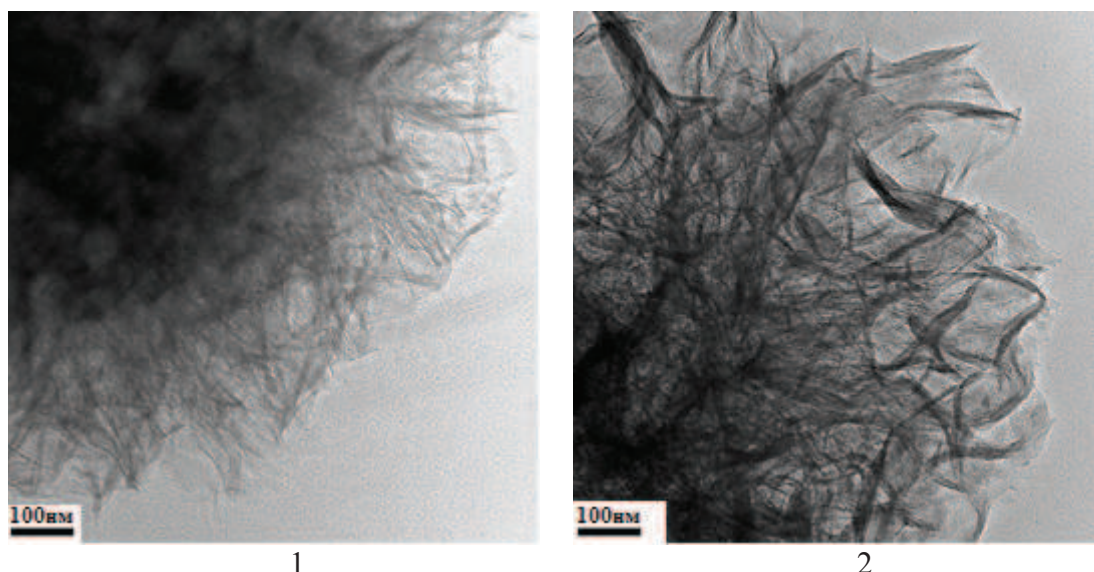


Рис. 3. Микрофотографии исходного (1) и модифицированного (2) образцов

Анализ рентгенограмм показал, что действительно в образце 1 присутствуют фазы кристаллического $\text{Al}(\text{OH})_3$, плохо окристаллизованного AlOOH , а так же фаза металлического Al . Рентгенограммы образцов 2 и 3 практически идентичны, но в отличие от исходного образца, характеризуются значительным уширением пиков, высоким уровнем фона и содержат только две фазы: рентгеноаморфную фазу AlOOH и фазу металлического Al . И хотя, марганец рентгеновским анализом, ни в каком виде не фиксируется, присутствие ионов марганца в растворе повлияло не только на ход реакции взаимодействия алюминия с жидкой водой, стимулируя образование более высокотемпературной модификации оксигидроксида, но и на структурные характеристики синтезированного продукта, увеличив степень аморфности модифицированных образцов.

На рис. 3 показан, снятый на просвет, электронно-микроскопический снимок исходного, не модифицированного образца, и, для сравнения, снимок модифицированного образца. Так как увеличение концентрации ионов марганца в растворе не привело к видимым изменениям строения модифицированных нановолокон, мы приводим фотографию только одного образца.

Не смотря на принципиальную схожесть микрофотографий можно отметить, что архитектура этих образцов различается. Модифицированный

образец сконструирован из более крупных элементов, но тем не менее, по данным рентгеновского анализа он более аморфный.

Химический анализ присутствия марганца в модифицированных волокнах и их элементный анализ, бесспорно, подтверждают наличие марганца в объеме исследуемых образцов.

С увеличением концентрации ионов Mn^{2+} в растворе увеличивается и их концентрация в модифицированных образцах. При этом происходит снижение площади удельной поверхности модифицированных нановолокон на фоне повышения их рентгеноаморфности. Уменьшается содержание кислорода и увеличивается доля не прореагировавшего алюминия. Кроме того, есть критическая концентрация, выше которой процесс образования волокон прекращается.

Исходя из полученных результатов можно предположить, что присутствие ионов марганца (II) в объеме модифицированных нановолокон, связано с механизмом сокристаллизации в процессе их роста. Механизм сокристаллизации можно представить следующими стадиями: окисление исследуемого нанопорошка алюминия жидкой водой с образованием иона AlO^+ , его взаимодействием с ионами OH^- с образованием нановолокон. Присутствие ионов марганца в водном растворе ограничивает взаимодействие иона AlO^+ с ионами OH^- , что связано с конкурирующей реакцией взаимо-

Таблица. Свойства исследуемых образцов

Образцы	Содержание Mn^{2+} в исходном растворе, М	Содержание марганца (II) в нановолокнах AlOOH				Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
		Элементный анализ, %			Химический анализ	
		O	Al	Mn		
1	–	52,30±0,02	47,70±0,02	–		154±6 %
2	6·10 ⁻⁴	33,78±0,20	53,43±0,06	12,43±0,22	0,03±0,009	120±6 %
3	8·10 ⁻⁴	18,77±0,04	51,47±0,02	29,76±0,19	0,07±0,017	117±6 %

действия Mn^{2+} с теми же ионами OH^- с образованием $Mn(OH)_2$. Ионы Mn^{2+} , участвуя в процессе формирования нановолокон, равномерно встраиваются в структуру на, деформируют их кристаллическую решётку, и как следствие увеличивают долю аморфной фазы.

Вместе с тем, нановолокна $AlOOH$ являются одномерными нанообъектами, поэтому ионы Mn^{2+} хотя и локализуются в объеме модифицированных нановолокон $AlOOH$, но могут участвовать и в процессах на поверхности нановолокна. Если это так, то интересно исследовать поведение модифицированных нановолокон в низкотемпературном катализе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. — М.: МИ-СиС, 2003. — 182 с.
2. Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. — Кишинев: Штиинца, 1976. — 103 с.
3. Катализатор высокотемпературного сжигания углеводородного топлива (варианты): пат. 2185238 Рос. Федерация. № 2001104753/04; заявл. 19.02.01; опубл. 20.07.02, Бюл. № 15. — 21 с.
4. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Применение нанопорошка алюминия в водородной энергетике // Известия Томского политехнического университета. — 2007. — Т. 311. — № 4. — С. 10–14.
5. Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Лобанова Г.Л., Митькина В.А. Магнитный носитель для доксорубина и его химическая трансформация в модельных биологических жидкостях // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 3. — С. 50–54.
6. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Сизов С.В., Даниленко Н.Б., Лернер М.И., Теппер Ф., Каледин Л. Адсорбционная способность наноразмерного волокнистого оксида алюминия // Известия Томского политехнического университета. — 2004. — Т. 307. — № 1. — С. 102–107.
7. Способ получения фильтрующего материала: пат. 2342972 Рос. Федерация. № 2007138281/15; заявл. 15.10.07; опубл. 10.01.09, Бюл. № 17. — 5 с.
8. Яворовский Н.А., Шиян Л.Н., Савельев Г.Г., Галанов А.И. Модифицирование полимерных мембран нановолокнами оксидраоксида алюминия // Нанотехника. — 2008. — № 3 (15). — С. 40–44.
9. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 3. — С. 35–40.
10. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. — М.: МИ-СиС, 2003. — 182 с.
11. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. — 1996. — Т. 39. — № 4. — С. 114–135.
12. Яворовский Н.А., Савельев Г.Г., Галанов А.И., Шиян Л.Н., Юрмазова Т.А., Лобанова Г.Л. Получение нановолокон оксидгидроксида алюминия из порошков металлического алюминия // Перспективные материалы. — 2008. — № 4. — С. 74–80.

Выводы

1. Изучены свойства модифицированных ионами марганца волокон $AlOOH$. Показана возможность их модифицирования ионами марганца (II) в процессе синтеза.
2. Установлено, что концентрация ионов марганца влияет не только на свойства модифицированных волокон $AlOOH$, но и оказывает влияние на механизм формирования новой фазы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания «Наука» 3.3734.2011.

В работе использованы результаты, полученные на оборудовании центра коллективного пользования «Нано-центр ТПУ».

Поступила 05.06.2012 г.