

УДК 541.183.021:53.23:543.314

**МИЦЕЛЛЯРНЫЙ СИНТЕЗ  
И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НИТРАТА АММОНИЯ**© 2010 А.И. Булавченко<sup>1\*</sup>, А.И. Шкатулов<sup>1,2</sup>, Л.М. Плясова<sup>3</sup>, Т.Ю. Подлипская<sup>1</sup><sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск<sup>2</sup>ГОУ ВПО Новосибирский государственный университет<sup>3</sup>Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 5 ноября 2009 г.

С доработки — 3 марта 2010 г.

В обратных мицеллах оксиэтилированного нонилфенола (Triton N-42) проведен синтез и получен ультрадисперсный порошок нитрата аммония с выходом 75 % и содержанием 79 %. Состав и морфологию исследовали методами колориметрии, ИК Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазовым анализом (РФА). По данным РФА образец стабилен во времени, хотя и является смесью трех полиморфных форм кристаллического нитрата аммония — одной стабильной и двух метастабильных. Агломераты состоят из наночастиц с размером 20—50 нм; часть наночастиц образует нити длиной 0,5—1,5 мкм и толщиной 25—30 нм (по данным СЭМ).

**Ключевые слова:** ультрадисперсные порошки, характеристика, структура, нитрат аммония, мицеллярный синтез.

Мицеллярный синтез является простым и эффективным способом получения наночастиц [1—3]. Одним из преимуществ мицеллярного синтеза отмечается высокое качество получаемых наночастиц (в основном имеется в виду узкая функция распределения по размерам) и легкость регулирования размера и формы. При этом следует отметить, что основное внимание исследователей направлено на синтез наночастиц нерастворимых простых веществ и соединений: в первую очередь металлов [4], оксидов [5], сульфидов [6] и галогенидов [7].

Получению наночастиц водорастворимых соединений посвящены единичные работы, что совсем не соответствует практической важности последних. Описан оригинальный синтез наночастиц  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  [8] и  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  [9] в мицеллах АОТ (бис(2-этил)гексилсульфокцинат натрия). В результате структура и свойства ультрадисперсных порошков водорастворимых наночастиц, полученных мицеллярным синтезом, остаются практически неисследованными.

Цель данной работы заключалась в получении и характеристике наночастиц нитрата аммония как типичного представителя класса хорошо растворимых солей и продукта, имеющего перспективы практического использования в качестве промышленного взрывчатого вещества [10, 11].

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**Реактивы.** В качестве мицеллообразующего ПАВ использовали оксиэтилированный нонилфенол со средней степенью оксиэтилирования, равной четырем, — Triton N-42 (Sigma) с концентрацией 0,25 М. Органическими растворителями служили *n*-декан квалификации Ч, гептан и ацетон (ОСЧ). Для получения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в качестве исходных реагентов применяли кон-

\* E-mail: bulavch@niic.nsc.ru

центрированную азотную кислоту (ОСЧ, 16,0 М) и концентрированный водный раствор аммиака (ОСЧ, 13,1 М). Для синтеза использовали разбавленные водные растворы азотной кислоты (4,0 М) и аммиака (3,3 М). Газообразный аммиак получали нагреванием концентрированного раствора аммиака по традиционной методике.

**Методика эксперимента.** Мицеллярные растворы реагентов ( $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ ) получали инъекционной солюбилизацией водных растворов в "сухой" мицеллярный раствор Triton N-42 [ 12 ]; в ряде экспериментов газообразный аммиак вводили барботажем.

Нитрат аммония в мицеллах получали тремя способами. В соответствии с первым газообразный аммиак барботировали через мицеллярный раствор, содержащий предварительно солюбилизированную азотную кислоту. По второму способу в мицеллярный раствор с солюбилизированным аммиаком дополнительно вводили азотную кислоту инъекционным способом. В третьем случае нитрат аммония получали сливанием двух мицеллярных растворов, содержащих предварительно солюбилизированные разбавленные растворы аммиака и азотной кислоты. Соотношение реагентов было стехиометрическим. Солюбилизационная емкость растворов составляла 2 и 4 об.%. Для исследования возможности введения в матрицу из наночастиц нитрата аммония наночастиц металлов проведена совместная коагуляция мицеллярных растворов нитрата аммония и наночастиц серебра. Наночастицы серебра для металлизации порошков нитрата аммония получали восстановлением солюбилизированного раствора нитрата серебра моногидратом гидразина по методике, описанной в [ 13 ].

Выделение наночастиц из мицеллярного раствора проводили его разбавлением ацетоном при соотношении объемов 1:1. Полученный порошок трижды последовательно промывали ацетоном и гептаном; затем сушили на воздухе и хранили в стеклянных бюксах.

**Методы.** Содержание ионов аммония и нитрат-ионов в выделенных образцах определяли колориметрически реактивом Несслера ( $\lambda = 690$  нм) и нитроспектралом ( $\lambda = 515$  нм) по известным методикам [ 14 ] фотометром SQ 118 фирмы Merch (погрешность определения 8 %).

Элементный состав (EDX-анализ) и морфологию ультрадисперсных порошков исследовали сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM-6460LV на графитовой подложке.

ИК спектры мицеллярных растворов Triton N-42 регистрировали на ИК Фурье спектрометре Scimitar FTS 2000 (40 сканов, разрешение  $2 \text{ см}^{-1}$ ) в области  $4000\text{—}940 \text{ см}^{-1}$  в кюветах  $\text{CaF}_2$  ( $l = 0,11$  мм). Спектры порошков нитрата аммония записывали в области  $4000\text{—}400 \text{ см}^{-1}$  в таблетках KBr.

Дифрактограммы порошков снимали на дифрактометре D-500 (Siemens) с графитовым монохроматором на отраженном пучке с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Съёмки проведены методом сканирования через  $0,02^\circ 2\theta$  в области углов от  $10$  до  $70^\circ$ . Расчет углов  $2\theta$  и межплоскостных расстояний  $d$  осуществлен с точностью  $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$  и  $\Delta d = 0,01\text{—}0,005 \text{ \AA}$ . Размер первичных частиц  $D$  областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по формуле Шеррера [ 15 ]:  $D = \lambda/2\beta\cos\theta$ , где  $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$  — длина волны излучения  $\text{CuK}\alpha_{\text{ср}}$ ;  $\beta$  — физическое уширение дифракционных линий. В качестве стандарта использовали поликристаллический кремний.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Структура исходных растворов.** ИК спектры "сухого" мицеллярного раствора (1), мицеллярных растворов с исходными реагентами (2 и 4) и раствора, полученного после смешения растворов 2 и 4 (спектр 3) в области  $1800\text{—}1000 \text{ см}^{-1}$  приведены на рис. 1.

Полосы при  $1610, 1581, 1512 \text{ см}^{-1}$  обусловлены колебаниями СС фенильных циклов. Деформационные колебания  $\delta(\text{CH})$  метильных и метиленовых групп проявляются в области  $1450\text{—}1350 \text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1187$  и  $830 \text{ см}^{-1}$  относятся к  $\delta(\text{CH})$  фенильных групп. Валентные колебания  $\nu_{\text{ас}}(\text{CO})$  оксиэтильных ( $\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—}$ ) и гидроксильных групп ( $\text{—CH}_2\text{—OH}$ ) проявляются при  $1130$  и  $1067 \text{ см}^{-1}$ , а полоса  $\nu_{\text{ас}}(\text{CO})$  оксиэтильной группы, связанной с фенильным кольцом, — при  $1250 \text{ см}^{-1}$ .

При солюбилизации водной псевдофазы (см. спектры 2 и 4, рис. 1) появляется полоса деформационных колебаний молекул воды  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1646 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдается уширение и сдвиг

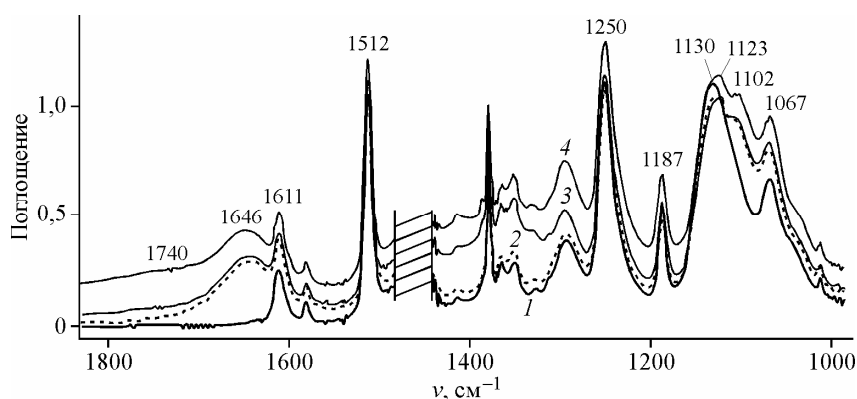


Рис. 1. ИК спектры "сухого" (1) и содержащих 2 об.% водной псевдофазы (2—4) мицеллярных растворов Triton N-42 в декане.

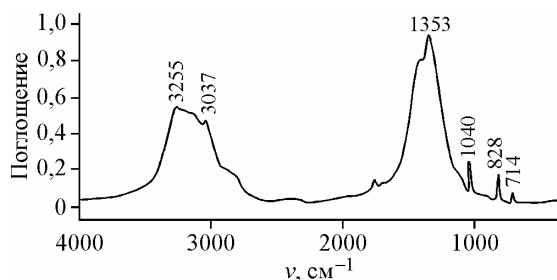
Состав водной псевдофазы: 2 — 5,4 М  $\text{NH}_3$ , 3 — 2,7 М  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 4 — 5,4 М  $\text{HNO}_3$

является плечо при  $1102\text{ см}^{-1}$ . Такое изменение формы полосы при постоянной интегральной площади обусловлено сильной гидратацией оксиэтильных групп молекул Triton N-42 [16]. Следует отметить, что в мицеллярном растворе азотной кислоты (спектр 4) концентрация воды ниже, чем в растворах аммиака и нитрата аммония, но наблюдается интенсивный фон сплошного поглощения (ФСП) в области выше  $1500\text{ см}^{-1}$  и появляется полоса деформационных колебаний молекул воды, связанных с протоном ( $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1740\text{ см}^{-1}$ ). Эти особенности в спектре обусловлены присутствием в растворе гидратированного протона [17, 18].

Валентные колебания  $\nu(\text{NH})$  аммиака и иона аммония лежат в области  $3300\text{—}3030\text{ см}^{-1}$ , деформационные колебания  $\delta(\text{NH})$  проявляются в интервале  $1650\text{—}1550\text{ см}^{-1}$  и  $1370\text{—}1000\text{ см}^{-1}$  для молекул аммиака и в области  $1430\text{—}1390\text{ см}^{-1}$  для иона аммония [19, 20]. Поглощение нитрат-иона лежит в области  $1410\text{—}1340$  и  $860\text{—}800\text{ см}^{-1}$  [19]. Однако в мицеллярных растворах (см. спектры 2 и 3, рис. 1) полосы поглощения аммиака и нитрата аммония "закрываются" сильным поглощением мицеллярной системы (вода, декан и Triton N-42).

После синтеза (см. спектр 3, рис. 1) ФСП и полоса деформационных колебаний молекул воды, связанных с протоном, не проявляются, что свидетельствует о протекании реакции нейтрализации и образовании нитрата аммония. Однако нитрат аммония при этом остается в водных ядрах обратных мицелл. Для выделения ультрадисперсного порошка необходимо: 1) разрушить мицеллы; 2) удержать мицеллярную воду в органической фазе для того, чтобы не произошло растворения выделившегося нитрата аммония при десольubilизации воды. Эксперименты показали, что лучше всего для этих целей использовать разбавление ацетоном в соотношении фаз 1:1.

В ИК спектре твердого нитрата аммония (образец 1) в таблетке KBr (рис. 2) наблюдаются две широкие интенсивные полосы в области  $3300\text{—}3030\text{ см}^{-1}$  и около  $1350\text{ см}^{-1}$ . Первая полоса обусловлена валентными колебаниями  $\nu(\text{NH})$  иона аммония и  $\nu(\text{OH})$  молекул воды, вторая — деформационными колебаниями  $\delta(\text{NH})$   $\text{NH}_4^+$  и валентными колебаниями  $\nu(\text{NO})$  нитрат-иона; пик при  $828\text{ см}^{-1}$  связан с деформационными колебаниями  $\delta(\text{ONO})$  нитрат-иона. Следовательно, полученный ИК спектр совпадает со спектрами нитрата аммония, опубликованными в литературе [19, 20]. Следует отметить, что пики при  $1040$ ,  $828$  и  $714\text{ см}^{-1}$  могут появляться из-за искажения симметрии нитрат-иона за счет взаимодействия катион—анион [20], также их можно отнести за счет примеси карбоната и гидрокарбоната аммония [19], которые, по-видимому, образовались в результате поглощения аммиаком углекислого газа из воздуха в процессе синтеза.



но отнести за счет примеси карбоната и гидрокарбоната аммония [19], которые, по-видимому, образовались в результате поглощения аммиаком углекислого газа из воздуха в процессе синтеза.

**Состав образцов.** Наибольший выход порошка получен при синтезе по второму способу

Рис. 2. ИК спектр ультрадисперсного порошка нитрата аммония (образец 1)

## Полиморфные модификации нитрата аммония

№	Модификация	$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Пр. гр.	Z	Ссылки на ICDD, PDF-2
I	Кубическая C	125,8—169,6	4,358	4,358	4,358	$Pm\bar{3}m$	1	00-047-0864
II	Тетрагональная T	84,2—125,8	5,706	5,706	4,916	$P4bm$	2	00-047-0865
III	Орторомбическая	32,2—84,2	7,158	7,710	5,837	$Pbnm$	4	00-047-0866
IV	Орторомбическая R	-16,9—32,2	4,928	5,440	5,753	$Pnmm$	2	00-047-0867
V	Тетрагональная	Ниже -16,9	5,722	5,722	16,000	—	—	—

(условия коагуляции были одинаковыми); состав полученного образца (образец 1) исследован калориметрически, ИК Фурье спектроскопией, СЭМ и РФА. По данным колориметрии в образце содержалось 20 и 61%  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NO}_3^-$  соответственно. Таким образом, в пересчете на нитрат-ион содержание нитрата аммония в образце составило 79 %, а конечный выход продукта 75 %. Для оценки вклада примесных соединений сняты ИК спектры и проведено определение элементного состава EDX-анализом. В результате, учитывая данные калориметрии, в качестве примеси можно предположить наличие 6 мас.% карбоната аммония и 15 мас.% воды. Рассчитанные по ним элементные концентрации удовлетворительно согласуются с данными EDX-анализа.

**Структура образцов.** Нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в зависимости от температуры нагрева существует в пяти полиморфных модификациях, справочные данные [ 21 ] о которых собраны в таблице.

Результат фазового анализа приготовленного образца  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  представлен на дифрактограмме (рис. 3). При комнатной температуре в образце преобладает стабильная орторомбическая модификация IV. Кроме того, при комнатной температуре наблюдаются дифракционные линии от метастабильных фаз кубической I и тетрагональной II. Линии, не относящиеся к полиморфным модификациям  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , помечены значком \* и, по-видимому, относятся к карбонату аммония, однако точно установить фазу карбоната аммония не удалось. Судя по ширине дифракционных линий, размер (а может, форма) первичных частиц ОКР различных модификаций нитрата аммония несколько различается. Размер ОКР фаз II и IV составляет 10—20 нм, но ширина линии (100) при  $2\theta = 20,35^\circ$  для кубической фазы I примерно в 3 раза шире, чем у фаз II и IV, и чем другие линии этой фазы, и составляет примерно 3—5 нм. Это может говорить об анизотропии размеров кубической высокотемпературной фазы метастабильной в данных условиях.

Состав образца с наночастицами серебра (образец 2) исследовали методами СЭМ и РФА. Рентгенофазовый анализ образца (рис. 4) показал наличие фазы серебра (гранцентрированная элементарная ячейка, пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ;  $a = 4,089 \pm 0,002 \text{ Å}$ ), что соответствует справочным данным (ICDD PDF-2 00-004-0783.9 ( $a = 4,086 \text{ Å}$ )). Размер первичных частиц ОКР серебра  $D = 13—15 \text{ нм}$ . Кроме того, на дифрактограмме наблюдаются очень слабые линии, близкие к тем, которые были отнесены к карбонату аммония на дифрактограмме  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . СЭМ показал наличие частиц серебра размером 100—160 нм (рис. 5). Исходя из полученных результатов, следует признать, что в присутствии серебра выделить нитрат аммония не удалось, и попытка металлизации нитрата аммония наночастицами серебра оказалась неудачной. Возможно, это связано с избытком гидразина, который использовали для восстановления азотнокислого серебра.

**Морфология образцов.** Из снимков СЭМ видно, что первый образец представляет собой округлые агломераты неправильной формы размером 3—10 мкм (см. рис. 5). Они состоят из наночастиц нитрата аммония размером 20—50 нм. Часть наночастиц образует нити длиной 0,5—1,5 мкм и толщиной 25—30 нм. Возможно, и большая часть глобул состоит из плотноупакованных нитей, которые связаны между собой контактами, образованными "поперечными" наночастицами. Это свидетельствует о том, что форма наночастиц ближе к вытянутой, нежели

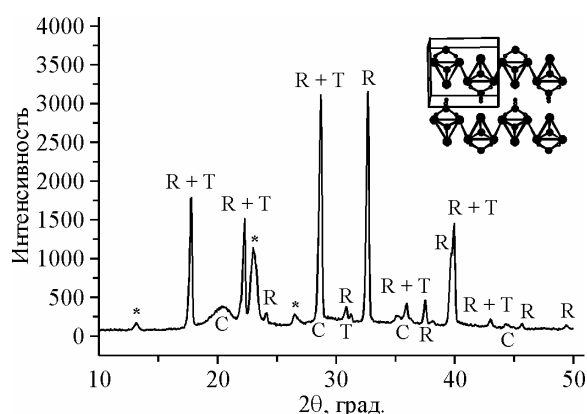


Рис. 3. Дифрактограмма  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (образец 1): R — орторомбическая, T — тетрагональная, C — кубическая модификации. На вставке изображена структура модификации R, стабильной при комнатной температуре

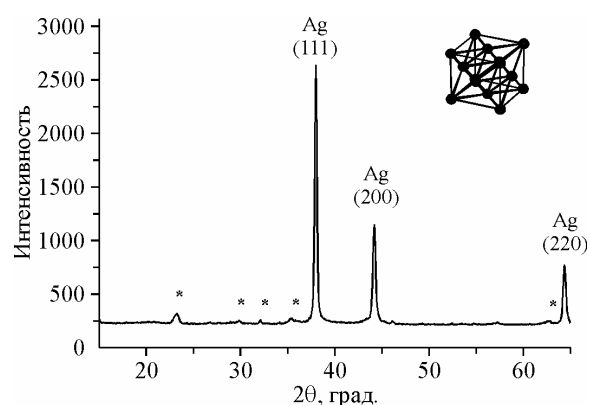


Рис. 4. Дифрактограмма образца  $\text{Ag}+\text{NH}_4\text{NO}_3$  (образец 2): \* — предположительно следы карбоната аммония. На вставке изображена элементарная ячейка Ag

к сферической. В процессе коагуляции вытянутые частицы ориентируются параллельно своими большими полуосями, и их сращивание на подложке агломерата происходит преимущественно по торцам. Попытки получить снимки при более высоком разрешении, а также редиспергирование образцов ультразвуком оказались неудачными вследствие плавления (разложения) час-

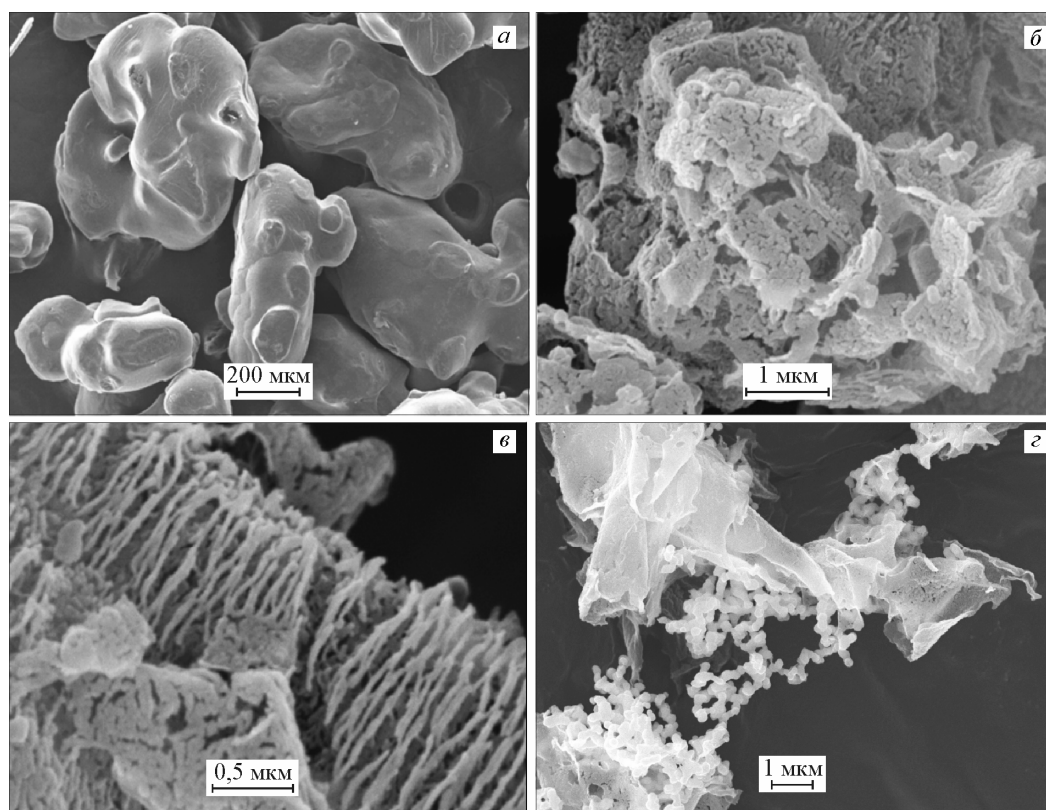


Рис. 5. Микрофотографии коммерческого (а, ХЧ, по ГОСТ 22867-77, Реахим) и ультрадисперсных порошков нитрата аммония (б и в — образец 1) и серебра (г — образец 2) при разном увеличении, приведенном на рисунках (СЭМ, JEOL JSM-6460LV)

тиц электронным пучком. По тем же причинам не удалось использовать просвечивающую электронную микроскопию.

Второй образец состоит из наночастиц серебра, связанных, по-видимому, омическими контактами; их форма близка к сферической с радиусом 100—160 нм. Агломераты наночастиц серебра "разбавлены" очень тонкими пленками в виде "лепестков". Интересно, что содержание серебра в них практически совпадает (по данным EDX-анализа, за вычетом содержания золота) с концентрацией в агрегатах из металлических наночастиц. Возможно, что "лепестки" представляют собой частицы серебра, размер которых на порядок меньше наночастиц в агрегатах. Ультразвуковая обработка приводит к полному разрушению "лепестков" и частичному разрушению омических контактов между наночастицами; размер наночастиц серебра при этом не изменялся.

Таким образом, в работе впервые мицеллярным способом получены и качественно охарактеризованы ультрадисперсные порошки нитрата аммония.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, коды проектов 05-03-32308 и 09-03-00511.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. // Успехи химии. – 2000. – **69**, № 11. – С. 995.
2. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 10. – С. 915.
3. Бухтияров В.И., Слинко М.Г. // Успехи химии. – 2001. – **70**, № 2. – С. 167.
4. Zhang W., Qiao X., Chen J. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2007. – **299**, N 1-3. – P. 22.
5. Huang H., Xu G.Q., Chin W.Sh. et al. // Nanotechnology. – 2002. – **13**. – P. 318.
6. Calandra P., Longo A., Turco Livery V. // J. Phys. Chem. B. – 2003. – **107**, N 1. – P. 25.
7. Husein M.M., Rodil E., Vera J.H. // Langmuir. – 2006. – **22**, N 5. – P. 2264.
8. Giordano C., Longo A., Turco Livery V., Venezia A.M. // Colloid Polym. Sci. – 2003. – **281**, N 3. – С. 229.
9. Marciano V., Minore A., Turco Livery V. // Colloid Polym. Sci. – 2000. – **278**, N 3. – P. 250.
10. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988.
11. Барон В.Л., Кантор В.Х. Техника и технология взрывных работ в США. – М.: Недра, 1989.
12. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 12. – С. 2258.
13. Булавченко А.И., Арымбаева А.Т., Татарчук В.В. // Журн. физ. химии. – 2008. – **82**, № 5. – С. 920.
14. Шарло Г. Методы аналитической химии. – Л.: Химия, 1965.
15. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Изд-во физ-мат. гиз., 1961.
16. Подлипская Т.Ю., Булавченко А.И., Шелудякова Л.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 2. – С. 242.
17. Podlipskaya T.Yu., Bulavchenko A.I. // Abstracts of IV International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". – Kazan, 2006. – P. 67.
18. Stoyanov E.S. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1998. – **94**, N 39. – P. 2803.
19. Казыцина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. – М.: Высш. школа, 1971.
20. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.
21. Химическая энциклопедия, Т. 1. – М.: Сов. энциклоп., 1998. – С. 153.