

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ

И.В.Казанцев¹, С.Г.Ильясов¹, В.И. Зайковский²

¹Учреждение Российской академии наук Институт проблем химико-энергетических технологий
Сибирского отделения РАН

²Учреждение российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения РАН

Разработан новый метод синтеза наноразмерного оксида меди из медной соли N,N'-динитромочевины термическим разложением в растворе. Изучены образующиеся частицы с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Исследовано влияние различных факторов.

Ключевые слова: наночастицы, оксид меди, термическое разложение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время интерес к новому классу материалов – наноматериалов в области, как фундаментальной и прикладной науки, так и промышленности, постоянно увеличивается. Это обусловлено следующими причинами:

- уникальными свойствами материалов в наноструктурном состоянии;
- стремление к миниатюризации изделий;
- необходимостью разработки и внедрения новых материалов с качественно новыми свойствами.

Существует большое количество способов синтеза наноматериалов, одним из таких способов является разложение малостабильных соединений.

В настоящее время этот способ рассматривается как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20-300 нм [1]. Наиболее изученным на сегодня является термическое разложение соединений на основе азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидроксидов, алкоголятов [2, 3]. Процесс включает три реакции: термолиз, окисление и гидролиз. К преимуществам этого метода относится низкая температура процесса, малые реакционные объемы, отсутствие трудоемких и малоэффективных операций промывки и фильтрования конечных продуктов, регулируемая дисперсность и высокая чистота получаемых порошков. Недостатком рассматриваемого метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов – разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры. Тем более что получаемые этим методом порош-

ки отличаются высокой химической активностью [1]. Нами предложен и изучен процесс синтеза наноразмерных материалов на основе термического разложения производных N,N' – динитромочевины (ДНМ), а именно: медной соли ДНМ [4]. Анион ДНМ является относительно термически нестойким соединением, способным под действием температуры разрушаться. ДНМ – хороший комплексообразователь, что дает возможность синтеза широкого ряда солей с различными катионами металлов, в том числе и смешанными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ТЕМ) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Локальный энерго-дисперсионный рентгеновский микроанализ (EDX-анализ) осуществляли на спектрометре EDAX (EDAX Co.), оснащенном Si (Li) детектором с энергетическим разрешением 130 эВ. Образцы для исследований в виде этанольных суспензий закрепляли на стандартные медные сетки, которые помещали в держатель образцов электронного микроскопа.

Методика синтеза nanoоксида меди

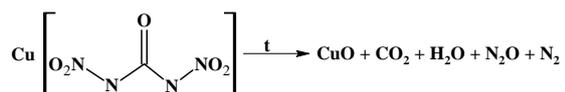
В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и термометром помещают 90 мл диметилсульфоксида и включают перемешивание. Затем присыпают 1 г медной соли N,N' – динитромочевины. Затем реакционную массу нагревают до 130 °С в течение 20 минут и выдерживают при данной температуре 6 часов. После выдержки реакционную массу снимают с нагрева и переливают в мерный цилиндр объемом 100 мл для отстаивания суспензии.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ

Диметилсульфоксид можно заменить на диметилформаимид в количестве 105 мл ($d=0,9445 \text{ г/см}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При термоллизе медной соли ДНМ образуется оксид меди (II) предположительно по следующей реакции:



Как видно из реакции анион ДНМ разлагается на газообразные оксиды без образования стабильных промежуточных соединений, способных загрязнить конечный продукт – оксид меди. В отличие от известного способа [6], где в качестве примеси присутствуют остатки карбоновых кислот, которые сложно удалить, так как они оседают на наночастицы, являющиеся хорошими адсорбентами. Данный метод характеризуется многостадийностью, что ведет к увеличению трудозатрат. Положительной особенностью разработанного нами способа получения оксида меди термоллизом медной соли ДНМ является ведение процесса в одну стадию. Температура проведения процесса является невысокой ($130 \div 150 \text{ }^\circ\text{C}$) в отличие от известного способа [7]. Растворитель после проведения процесса, возможно, возвращать для повторного использования.

В результате синтеза образуется стойкая суспензия в диметилсульфоксиде, черно-коричневого цвета наночастиц оксида меди (II) (рисунок 1), которая продолжительное время не отстаивается. Диметилсульфоксид на диметилформаимид. При добавлении дру-

гого растворителя (этиловый спирт) смешивающегося с основным, коагуляция происходит в два-три раза быстрее. Это происходит, видимо, из-за адсорбции частицами оксида меди противоположно заряженных ионов электролита, ведущей к резкому снижению их заряда. Кроме того, укрупнению частиц способствует происходящее при этом разрушение сольватных оболочек. Также разбавление растворителем с более низкой плотностью аддитивно снижает общую плотность раствора.



Рисунок 1. Суспензия наночастиц оксида меди

Частицы оксид меди образуются с узким распределением по размеру ($1,9 \div 3,5 \text{ нм}$) и минимальным количеством примесей других элементов. Элементный состав, исследованный просвечивающей электронной микроскопией, представлен на рисунке 2.

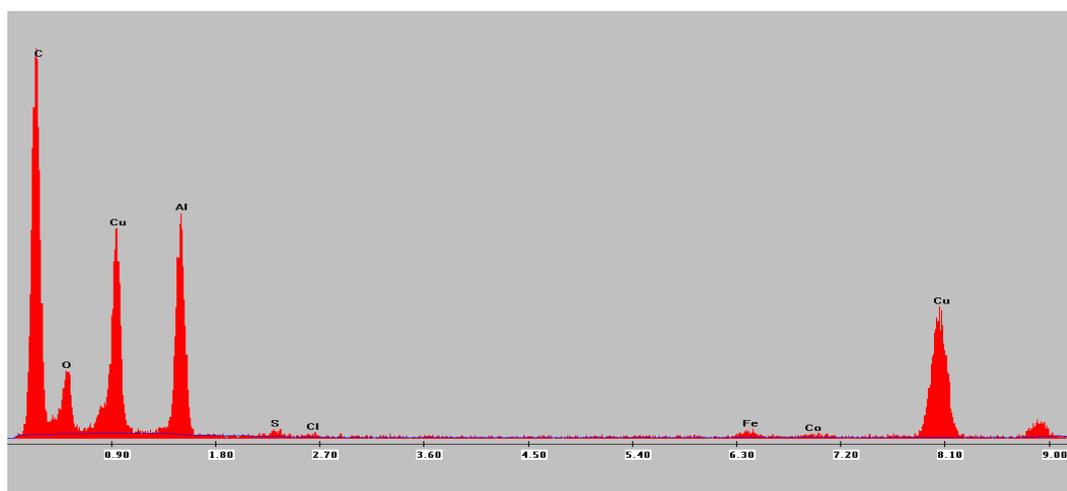


Рисунок 2. Спектр EDX от образца полученных частиц оксида меди, показывающий их элементный состав

В веществе присутствует небольшое количество серы, хлора, железа, кобальта. Присутствие посторонних металлов в образце можно объяснить нахождением данных металлов в сульфате меди, являющимся исходным реагентом в синтезе медной соли ДНМ [4]. Примесь серы и хлора обусловлена способом синтеза исходного соединения. Время термического разложения также игра-

ет важную роль, так при недостаточном времени реакции в конечном продукте присутствует органическая фаза исходной медной соли ДНМ, это подтверждают исследования на микроскопе, представленные на рисунке 3. Видно присутствие продукта кристаллической формы. Ниже представлены электронные фотографии полученных агломератов и частиц.

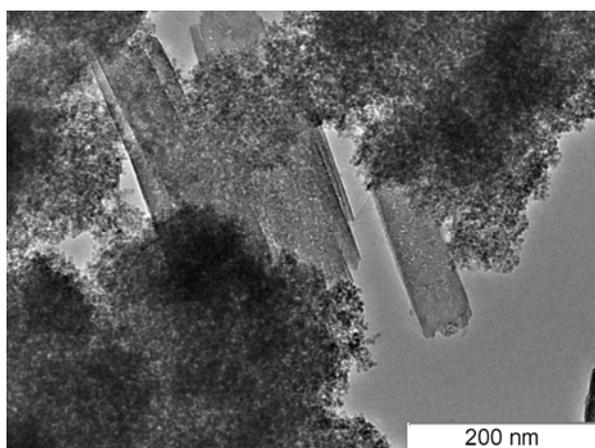


Рисунок 3. Снимки ТЕМ наночастиц оксида меди (II) с примесью исходной медной соли ДНМ

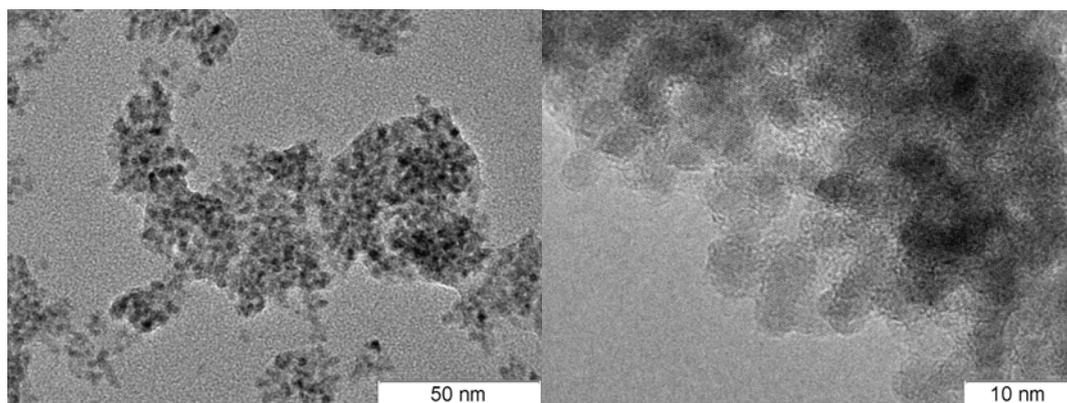


Рисунок 4. Снимки ТЕМ наночастиц оксида меди

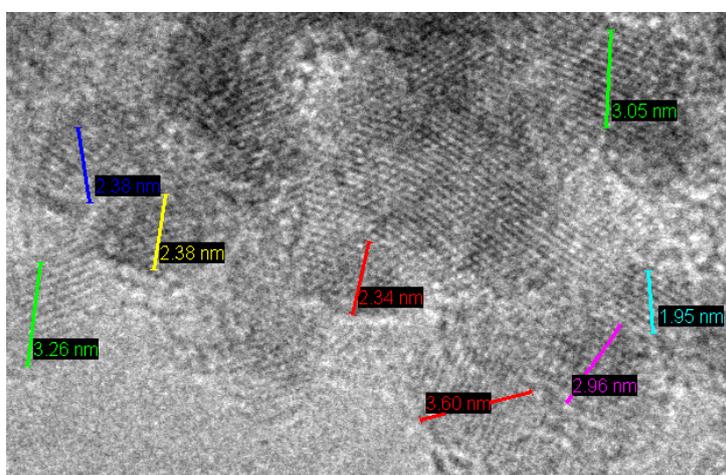


Рисунок 5. Размеры наночастиц оксида меди на снимке ТЕМ высокого разрешения

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ

Как видно на рисунке 4, образуются крупные агрегированные анизотропные частицы размером от 20 до 200 нм. При более детальном рассмотрении можно определить минимальный размер частиц, так из рисунка 5 видно, что частицы имеют достаточно низкие значения от 1,9 до 3,5 нм. Изменяя концентрацию раствора исходной медной соли

ДНМ, можно варьировать размер получаемых наночастиц.

Синтезированные частицы имеют высокую адгезию, как к органическим веществам, так и неорганическим. Нами была покрыта дикалиевая соль ДНМ, фотография представлена на рисунке 6 [5].

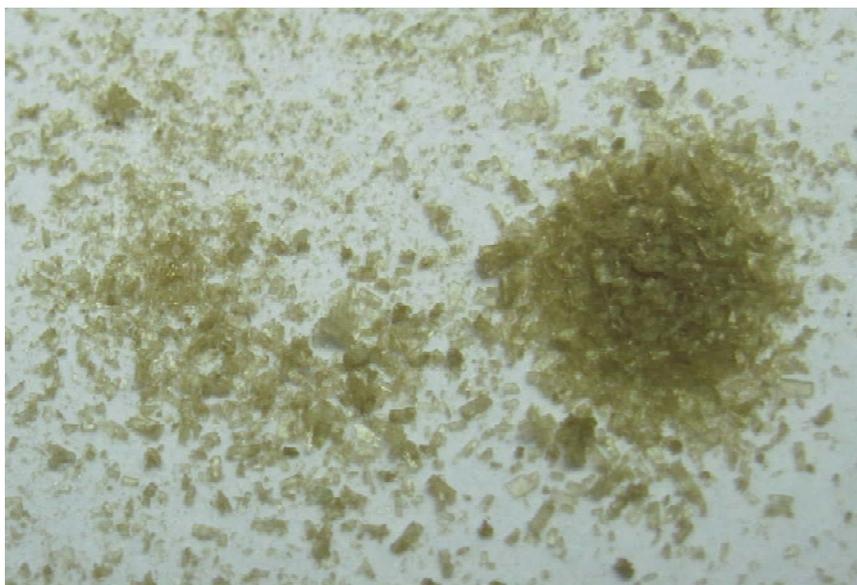


Рисунок 6. Снимок оптической микроскопии дикалиевой соль ДНМ, покрытой nanoоксидом меди

При исследовании скорости горения данной соли выяснилось, что соль, покрытая nanoоксидом меди, имеет скорость горения в два – три раза выше, чем чистая.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при термическом разложении комплексной медной соли N,N'-динитромочевина в высококипящих органических растворителях с высокой растворяющей способностью нами получены наноразмерные частицы оксида меди. Образующиеся частицы обладают высокой чистотой и размерами от 2 до 20 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанок-

ристаллических материалов. М.: МИФИ, 2005. – 52 с.

2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Петин В.Н., Петрунин В.Ф. // Успехи физических наук. – 1981. – Т.133, № 4 - С.653-692.

3. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. М.:Энергоатомиздат, 1984.

4. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Попов Н.И., Сатаев Р.Р. // ЖОрХ. – 2002. - Т. 38, вып. 12. - С. 1793.

5. Ильясов С.Г., Лобанова А.А., Сатаев Р.Р., Попов Н.И., Ильясов С.Г. // ЖОрХ. – 2000. - Т. 36, вып. 2. - С. 188.

6. Пат. 2375153 Россия, МПК В22F9/24, В82В3/00 Хиеон Таегхван, Парк Джангнам N 2007123297/02; заявл. 10.01.2009; опубл. 10.12.2009.

7. Пат. 2384522 Россия, МПК С01В13/20, В82В2/00 Васильев В.Г., Баженов А.В., Владимиров Е.В., и др. N 2008127042/15; заявл. 02.07.2008; опубл. 20.03.2010.