

УДК 54.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ОЦЕНКА ИХ
КАЧЕСТВЕННОГО И РАЗМЕРНОГО СОСТАВА

PRODUCTION OF NANOSCALE COPPER COMPOUNDS AND EVALUATION OF
THEIR QUALITATIVE AND DIMENSIONAL COMPOSITION

Задошенко Е.Г., Озеров С.В.
Zadoshenko E.G., Ozerov S.V.

Донской государственный технический университет (Ростов-на-Дону, Россия)
Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

Аннотация. В работе получены наноразмерные соединения меди термическим разложением капроната меди. Подобраны режимы пиролиза органической соли. Представлены расчеты диаметра частиц на основе РФА и результаты седиментационного анализа. Установлены, что в процессе разложения капроната меди образуются частицы оксида меди (I) и частицы Cu, размер которых составляет соответственно 30 нм и 11 нм.

Ключевые слова: наночастицы, пиролиз, капронат меди, размеры наночастиц, седиментационный анализ.

Дата принятия к публикации: 11.12.2018
Дата публикации: 25.12.2018

Сведения об авторах:

Задошенко Елена Геннадьевна – доцент, преподаватель кафедры «Химия», Донской государственный технический университет, zadoshenko@rambler.ru.

Озеров Сергей Владимирович – магистрант каф. «Химия», Донской государственный технический университет, serezha.ozerov@yandex.ru.

Создание новых материалов на основе наноразмерных частиц переходных металлов является признанно перспективным направлением нанотехнологий. Поэтому широко развиваются исследования, связанные с изучением способов получения и регулирования размеров наночастиц [1]. В настоящее время разработаны различные физические, химические и физико-химические методы получения наночастиц переходных металлов и их оксидов [2-4]. В зависимости от природы исходного соединения, условий среды (фазовый состав, температура, атмосфера и т.д.) удается в широких пределах варьировать дисперсность, форму частиц и количество примесей в получающихся нанопорошках. Несмотря на значительное количество работ

Abstract. In this work, nanoscale copper compounds were obtained by thermal decomposition of copper capronate. Selected modes of pyrolysis of organic salt. Particle diameter calculations based on X-ray fluorescence analysis and sedimentation analysis are presented. It has been established that during the decomposition of copper capronate, copper (I) oxide particles and Cu particles, whose size is 30 nm and 11 nm, are formed.

Keywords: nanoparticles, pyrolysis, copper capronate, nanoparticle sizes, sedimentation analysis.

Date of acceptance for publication: 11.12.2018
Date of publication: 25.12.2018

Authors' information:

Elena G. Zadoshenko - Associate Professor, Lecturer of Department "Chemistry" at Don State Technical University, zadoshenko@rambler.ru.

Sergey V. Ozerov - master student of Department "Chemistry" at Don State Technical University, serezha.ozerov@yandex.ru.

[5-8], посвященных технологии получения оксидов переходных металлов, синтез конкретных оксидов требует индивидуального подхода и выработки синтетических приемов, обеспечивающих получение высокодисперсных частиц. Поэтому актуальной проблемой является поиск эффективных методов получения оксидов переходных металлов.

Цель настоящего исследования - получить наноразмерные соединения меди термическим разложением ее органической соли и оценить их качественный состав и размер частиц.

Для проведения термического разложения использовали соль меди – капронат меди ((C₅H₉O₂)₂Cu), синтезированную в Южном федеральном университете. Разложение соли



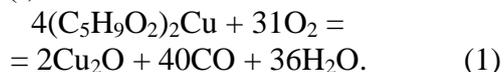
проводили в фарфоровых тиглях в муфельной печи при постоянной температуре 270°C в атмосферных условиях. Для оптимизации времени пиролиза и определения его влияния на качественный состав и размер наночастиц через каждые 20 мин образец вынимали из печи и проводили рентгенофазовый анализ. Качественный рентгенофазовый анализ проводили методом дифрактометрии на автоматизированном приборе ARLX'TRA с геометрией съемки по Бреггу-Брентано. Образец порошка помещали в камеру и проводили экспозицию при излучении Cu K_α линий анода с длиной волны 1,54056 Å с Fe-фильтром в отраженном пучке. Экспозицию проводили в интервале 2θ от 5° до 70° при скорости сканирования 5 °/мин. Температура съемки составила 25° С.

Для определения размеров синтезированных наночастиц оксида меди использовали дисковую центрифугу CPS Disk Centrifuge Model DC 24000 производства фирмы «CPS» (США). Анализ образца проводили введением 0,1 мл его водной дисперсии в градиентный раствор. Предварительно образец водной дисперсии получали обработкой в ультразвуковом поле в течение 30 мин синтезированных наночастиц в дистиллированной воде. Результатом седиментационного анализа являлись дифференциальный и интегральный графики распределения частиц по размерам.

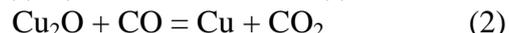
В основе процесса пиролиза лежат реакции разложения органических солей. Как известно из литературных данных [7-9], в процессе пиролиза могут образовываться как чистые металлы, их оксиды, а также нанопорошки, где каждая частица покрыта полимерной оболочкой.

Анализ рентгенограмм (табл. 1) в зависимости от времени выдержки показывает, что независимо от времени выдержки основным продуктом разложения является оксид меди (I). При времени выдержки от 20 до 40 мин наряду с оксидом установлено наличие соли карбоната меди. При проведении термического разложения соли более 60 мин на рентгенограмме появляются рефлексы оксида меди (I) и меди.

Учитывая результаты рентгенофазового анализа, процесс термического разложения соли капроната меди можно представить в виде уравнений реакций, где образуется непосредственно оксид меди (I):



Однако по мере накопления продуктов реакции могут развиваться вторичные процессы, приводящие к появлению меди:



Одной из важных характеристик наночастиц является их размер, который зависит от условий процесса разложения. Расчет размеров частиц проводили по формуле Дебая-Шеррера [10]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (3)$$

где D – средний размер исследуемого кристалла в объеме пленки; $\lambda = 1,54056$ нм – длина волны рентгеновского излучения, используемого в дифрактометре; β – ширина рефлекса на полувысоте, рад; θ – угол дифракции (брэгговский угол).

Полученные данные представлены в табл. 2 и 3.

Из результатов расчета видно, что диаметр кристаллитов составляет при первом рефлексе от 20,0 до 22,4 нм, по второму рефлексу – от 15,3 до 17,2 нм и практически не зависит от времени выдержки.

Расчетные размеры кристаллитов меди также зависят от выбора рефлексов и практически не зависят от времени выдержки.

Различие в размерах по рефлексам связано, с одной стороны с тем, что полученные интенсивности пиков соответствуют разным кристаллическим плоскостям, следовательно, и размеры кристаллитов получились разными, с другой, формула (3) используется для сферических частиц.

Поэтому провели седиментационный анализ для оценки размеров частиц оксида меди (I), полученных при времени выдержки 60 мин. Результат седиментационного анализа представлен на рис. 1.

Как видно из полученных данных, поиск частиц по диаметру в диапазоне от 0 до 300 нм показал, что частицы оксида меди (I), полученные при пиролизе органической соли,

Таблица 1

Время изотермической выдержки и рентгенограммы продуктов разложения соли

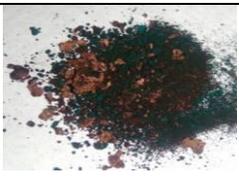
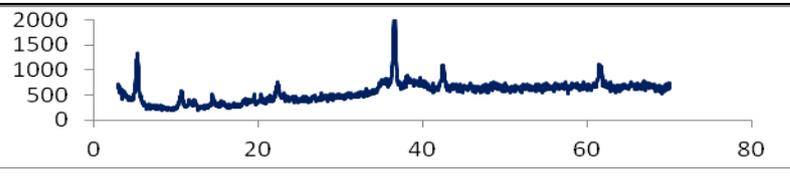
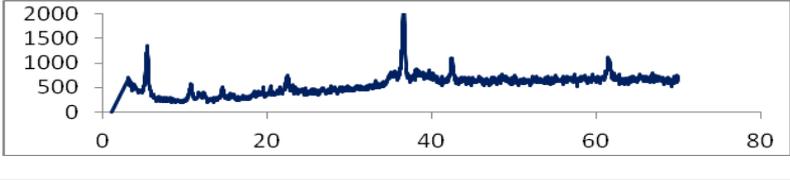
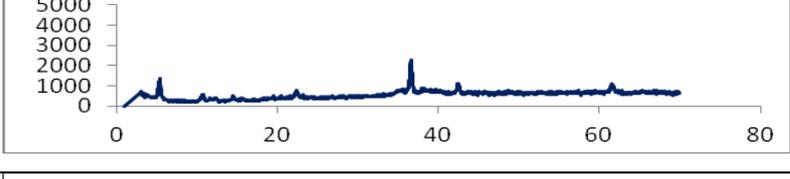
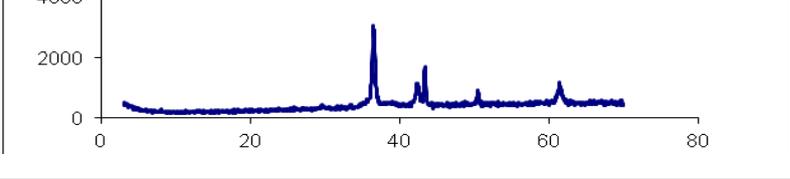
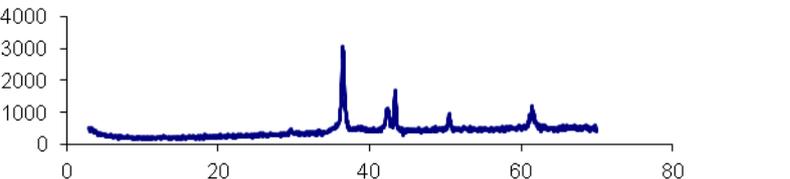
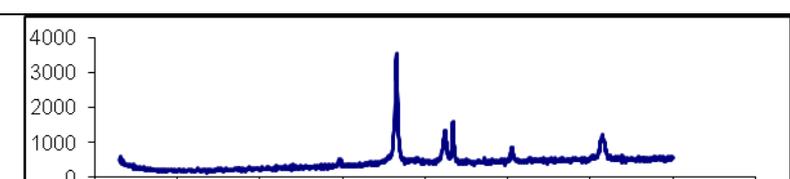
Время выдержки, мин	Вещество	Рентгенограмма
20		
40		
60		
80		
100		
120		

Таблица 2

Размеры кристаллитов оксида меди (I)

№	Время, мин	$2\theta_1$ [111]	D_1 , нм	$2\theta_2$ [200]	D_2 , нм
1	20	36,6	22,3	42,5	15,3
2	40	36,9	21,2	42,8	16,7
3	60	36,5	21,5	42,4	17,2
4	80	36,5	20,0	43,4	16,2
5	100	36,5	21,4	43,2	15,4
6	120	36,5	22,3	42,5	16,3

Размеры кристаллитов Cu

№	Время, мин	$2\theta_1$ [111]	D_1 , нм	$2\theta_2$ [200]	D_2 , нм
1	80	43,4	11,3	50,6	4,1
2	100	43,2	11,2	50,6	3,1
3	120	43,2	11,3	50,6	4,2

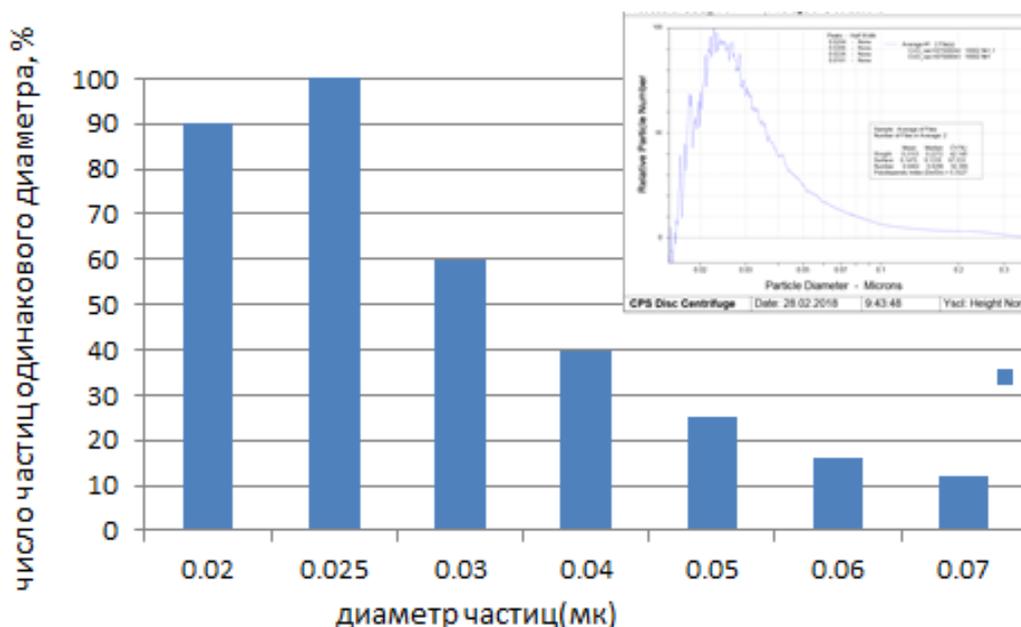


Рис. 1. Гистограмма дисперсионного состава наночастиц оксида меди

имеют полидисперсный характер со следующим распределением по размерам: 90% частиц находится в диапазоне от 0 до 100 нм, с максимумом в 25 нм – 100%.

Как видно из полученных данных, поиск частиц по диаметру в диапазоне от 0 до 300 нм показал, что частицы оксид меди (I), полученные при пиролизе органической соли, имеют полидисперсный характер со следующим распределением по размерам: 90% частиц находится в диапазоне от 0 до 100 нм, с максимумом в 25 нм – 100%.

Таким образом, основным продуктом разложения капроната меди является оксид

меди (I) и медь. На основании результатов седиментационного анализа и расчетов рентгенофазового анализа установлено, что диаметр частиц оксида меди (I) составляет от 20 до 30 нм, а частиц Cu – от 11,2 до 11,3 нм. Дисперсность частиц не зависит от времени выдержки образцов. Определено, что 60 мин является оптимальным временем для проведения процесса разложения соли. Капронат меди может выступать в качестве прекурсора для синтеза частиц наноразмерных соединений меди.

Список литературы

1. Елисеев, А.А. Функциональные материалы / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 203 с.
2. Ремпель, А.А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А.А. Ремпель // Успехи химии.

References

1. Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Funktsionalnye materialy*. Moscow, FIZMATLIT, 2010. 203 p. (In Russian)
2. Rempel A.A. Nanotekhnologii, svoystva i primeneniye nanostrukturirovannykh materialov. *Uspekhi khimii*, 2007, No. 5, pp. 474-496.

– 2007. – № 5. – С. 474-496.

3. Холькин, А.И. Экстракционно-пиролитический метод получения оксидных функциональных материалов / А.И. Холькин, Т.Н. Патрушева. – М.: КомКнига, 2006. – 276 с.

4. Шойтова, А.В. Физико-химические аспекты формирования кластерных образований через маловодные гидроксиды металлов / А.В. Шойтова, Д.И. Рыжонков, И.Д. Морохов, О.Н. Леонтьева // ДАН СССР. Физическая химия. – 1988. – Т. 302. – № 5. – С. 1157-1159.

5. Исмагилов, З.Р. Синтез и стабильность наноразмерного диоксида титана / З.Р. Исмагилов // Успехи химии. – 2009. – № 9. – С. 942-953.

6. Musaa, A.O., Akomolafeb, T., Carterc, M.J. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties / A.O. Musaa, T. Akomolafeb, M.J. Carterc, etc. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 1998. – Vol. 51. – P. 305–316.

7. Ananth, A., Dharaneedharan, S., Heo, M.-S., Mok, Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance / A. Ananth, S. Dharaneedharan, M.-S. Heo, Y.S. Mok // Chemical Engineering Journal. – 2015. – № 262. – P. 179–188.

8. Salavati-Niasari, M., Davar, F., Mir, N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition / M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir // Polyhedron. – 2008. – Vol. 27. – № 17. – P. 3514-3518.

9. Пивоваров, Д.А. Получение металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co / А.Д. Пивоваров, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – № 3. – С. 11-16.

10. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронномикроскопический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСиС, 1994. – 328 с.

(In Russian)

3. Kholkin A.I., Patrusheva T.N. *Ekstrakcionno-piroliticheskiy metod polucheniya oksidnykh funktsionalnykh materialov*. Moscow, KomKniga, 2006. 276 p. (In Russian)

4. Shojtova A.V., Ryzhonkov D.I., Morokhov I.D., Leonteva O.N. *Fiziko-khimicheskie aspekty formirovaniya klasternykh obrazovaniy cherez malovodnye gidroksidy metallov*. DAN SSSR. *Fizicheskaya khimiya*, 1988, Vol. 302, No. 5, pp. 1157-1159. (In Russian)

5. Ismagilov Z.R. *Sintez i stabilnost nanorazmernogo dioksida titana*. *Uspekhi khimii*, 2009, No. 9, pp. 942- 953. (In Russian)

6. Musaa A.O., Akomolafeb T., Carterc M.J. Production of cuprous oxide, a solar cell material, by thermal oxidation and a study of its physical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, Vol. 51, pp. 305-316.

7. Ananth A., Dharaneedharan S., Heo M.-S., Mok Y.S. Copper oxide nanomaterials: Synthesis, characterization and structure-specific antibacterial performance. *Chemical Engineering Journal*, 2015, No. 262, pp. 179-188.

8. Salavati-Niasari M., Davar F., Mir N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*, 2008, Vol. 27, No. 17, pp. 3514-3518.

9. Pivovarov D.A., Golubchikova Yu.Yu., Ilin A.P. Poluchenie metallov i ikh oksidov termicheskim razlozheniem oksalatov Cu, Ni, Co. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2012, No. 3, pp. 11-16. (In Russian)

10. Gorelik S.S., Skakov Yu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronnomikroskopicheskiy analiz*. Moscow, MI-SiS, 1994. 328 p. (In Russian)