



ХИМИЯ

УДК: [546.05 + 542.42] : 546.56

ТЕРМОЛИЗ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Е. М. Солдатенко, С. Ю. Доронин, Р. К. Чернова, А. М. Захаревич

Саратовский государственный университет

E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

E-mail: zaharevicham@yandex.ru

Получены методом термолиза CuC_2O_4 в атмосфере CO_2 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ кластеризованные наночастицы меди. С помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа MIRA 2 LMU установлен элементный состав кластеризованных наночастиц меди. Показано, что различие в составах синтезированного и коммерческого препаратов оксалата меди не оказывает принципиального влияния на характер образующихся кластеров с примесью наночастиц меди.

Ключевые слова: наночастицы меди, термолиз, биоцидные свойства.

Termoliz as a Synthesis of Copper Nanoparticles

Е. М. Soldatenko, S. Yu. Doronin, R. K. Chernova, A. M. Zakharevich

Clustered copper nanoparticles were obtained by thermolysis CuC_2O_4 in the CO_2 atmosphere at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The elemental composition of clustered copper nanoparticles was set by field emission scanning electron microscope MIRA 2 LMU. It is shown that differences in the composition of the synthesized and commercial preparations of copper oxalate don't have significant impact on the nature of the clusters with a mixture of copper nanoparticles.

Key words: copper nanoparticles, termoliz, biocidal properties.

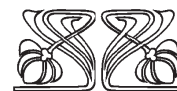
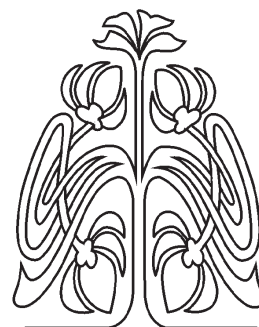
Наночастицы металлов в настоящее время широко исследуются и находят практическое применение в технике, химии, медицине [1–3]. Определяющими факторами при практическом применении наночастиц металлов являются их размер, форма, структура, стабильность и др. Комплекс указанных свойств наночастиц зависит прежде всего от способа получения.

Метод термолиза легко разлагающихся соединений металлов является одним из наиболее простых и доступных химических способов получения наночастиц.

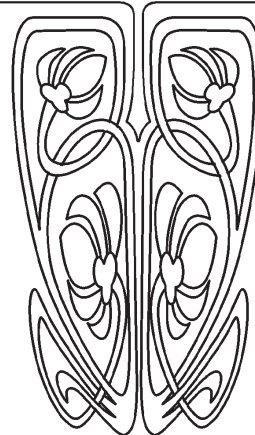
В настоящей статье рассмотрены возможности разных вариантов термолиза как способа получения наночастиц меди с определенными физико-химическими параметрами.

Наиболее часто для этих целей применяется легко разлагающийся оксалат меди.

Условия термолиза и наличие добавок различного рода позволяют варьировать размер получаемых наночастиц меди. Так, авторы [4] показали, что путем разложения оксалата меди термохимическим восстановлением в присутствии трифенилфосфина и ПАВ (тритон X-100, твин-80 и додециламин) можно получить частицы диаметром от 8 до 20 нм в зависимости от используемого ПАВ. Комплексом современных физических методов исследования показано, что наночастицы меди имеют гранецентрированную кристаллическую форму.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Самый минимальный размер (8 нм) формируется в мицеллярной среде додециламина с выходом наночастиц 49%; в мицеллах тритона X-100 получены самые однородные с максимальным размером (20 нм) наночастицы меди и выходом 99%.

Авторы [5] проводили термохимическое разложение оксалата меди в присутствии олеиламина при температуре 140 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч. Затем в раствор вводили 5 г трифенилфосфина при 240 °С до появления красноватой окраски раствора и выдерживали при указанной температуре 45 мин. Размер полученных наночастиц с кубической гранецентрированной кристаллической структурой составил 40 нм.

Авторами [6] исследовано термическое разложение оксалатов Cu, Co, Ni в интервале температур 260–365 °С. Показано, что в воздушной среде образуются оксиды, в то время как в среде собственных газообразных продуктов разложения образуются порошки металлов с примесью оксидов. Авторы указывают, что дисперсность продуктов термолиза зависит от размеров и характеристик кристаллов исходных оксалатов.

Термолиз оксалата Cu (II) под вакуумом и в среде воздуха, N₂, O₂ исследован в [7]. Разложение до металлической меди наблюдалось под вакуумом и в инертной атмосфере; в воздухе и среде O₂ образовывался оксид меди (II). Процессы носили экзотермический характер. Авторы также указывают, что важна подготовка оксалатов.

Равновесные процессы в системе Cu²⁺ - C₂O₄²⁻ - NH₃ - NH₄⁺ - H₂O в зависимости от pH исследованы в [8]. В кислых средах (pH < 5) ион меди непосредственно реагирует с C₂O₄²⁻ и морфология прекурсора медного порошка имеет форму «пирога». При pH > 5 разлагаются медно-аммиачные комплексы и морфология медного порошка имеет вид скопления палочкообразных форм (5.0 < pH < 8.0) и разбросанных палочкообразных форм (pH > 8).

Наночастицы меди с узким распределением по размерам (~5 нм) можно получить из ее комплексов с амфифилами простым отжигом с использованием гликолипидных трубок в качестве шаблонов. Частицы меди гранецентрированные, кристаллические [9].

Известен синтез наномеди в сверхкритическом метаноле (среда и восстановитель, P = 30 МПа, T = 150–400 °С). При 250 °С получена смесь металлической меди и оксидов (CuO, Cu₂O). На размер и строение частиц существенное влияние оказывает температурный фактор. Так, средний диаметр Cu-частиц, синтезированных при 400 °С, составлял 240±44 нм [9, 10].

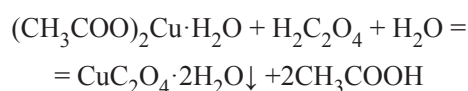
В работах [11, 12] описано получение медь-углеродных наноконкомпозитов в условиях ИК-

пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и ацетата меди. Размеры наночастиц меди составили 15–20 нм и не зависели от температуры получения в интервале 300–600 °С. При T = 700–800 °С средний размер частиц увеличился до 40 нм с одновременным структурированием углеродной фазы.

Полученные наноконкомпозиты представляют интерес как катализаторы и материалы с высокой электро- и теплопроводностью.

В работах [7, 13] указывалось, что на строение образующихся ультрадисперсных частиц меди оказывает влияние характер подготовки CuC₂O₄: степень чистоты и концентрация исходных реактантов (при синтезе, например, оксалата меди из солей меди и щавелевой кислоты), температура разложения оксалата меди, природа и способ подготовки посуды для термолиза и т. п.

В связи с этим нами исследовался термолиз двух препаратов оксалата меди, синтезированного согласно схеме:



и коммерческого.

Материалы и методы

Реагенты и аппаратура. Исходные вещества для синтеза оксалата меди: ацетат меди и щавелевая кислота (хч) соответствовали ГОСТ 5852-79 и ГОСТ 22180-76; в работе использовали также коммерческий оксалат меди (ч ТУ 6-09-09-86-82); спирт этиловый ректификационный (ГОСТ 5962-67); кислоту соляную (для аппарата Киппа) (техн. ГОСТ 857-95); кальций хлористый (техн. ГОСТ 450-77); лодочки фарфоровые (ГОСТ 9147-80); стеклянные стаканы мерные 22-го класса точности, вместимостью 100, 200, 250 мл (ГОСТ 1770-74); аппарат Киппа.

Синтез препарата оксалата меди проводили сливанием растворов 200 мл 0,2 М ацетата меди и 100 мл 0,5 М щавелевой кислоты при интенсивном перемешивании.

Осадок образовывался спустя 10–15 мин после сливания растворов; его центрифугировали, промывали этиловым спиртом и высушивали до постоянной массы. Перед термолизом предварительно препараты подвергались разной термической обработке: образец №1 – при T=105°С до постоянной массы, образец № 2 – при 115 °С. Коммерческий препарат также высушивался до постоянной массы при 105 °С (образец № 3) и при 115 °С (образец № 4).

Термолиз препаратов CuC₂O₄ проводили в постоянном токе оксида углерода. Порошки оксалата меди равномерно распределяли на



фарфоровых лодочках, которые предварительно обрабатывали азотной кислотой (1:1) и прокаливали до постоянной массы в муфельной печи при 800 °С. Лодочки с оксалатом меди помещали в

кварцевую трубку (рис. 1), соединенную с аппаратом Киппа (подготовленным для получения CO₂), поглотительными склянками с водой (абсорбция HCl) и прокаленным CaCl₂ (удаление влаги).

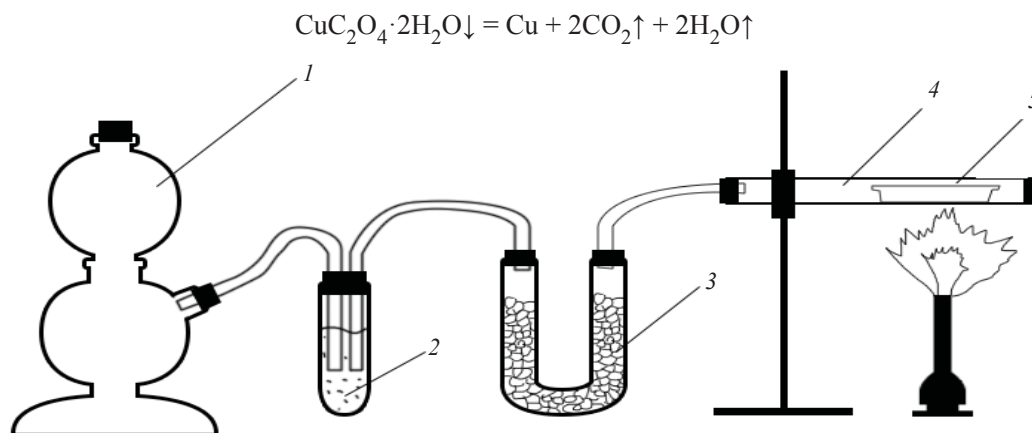


Рис. 1 . Схема установки для получения ультрадисперсной меди термолизом оксалата меди: 1 – аппарат Киппа; 2 – поглотительная склянка с водой; 3 – поглотительная склянка с прокаленным хлоридом кальция; 4 – кварцевая трубка; 5 – фарфоровая лодочка, заполненная оксалатом меди (II)

Исследование полученных наночастиц меди проводилось с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10мм², что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводились в режиме высокого вакуума. Химический элементный микроанализ проведен по областям при ускоряющем напряжении 20 кэВ, токе пучка 1 нА.

Получены изображения морфологии поверхности во вторичных электронах. Регистрация вторичных электронов дает высокое простран-

ственное разрешение. Электронные фотографии, представленные в данной работе, были получены с ускоряющим напряжением 30 кэВ, при увеличениях 500 000 и 200 000 крат, и областями видимого поля 0,66 и 1,653 мкм соответственно.

Результаты и их обсуждение

В указанных условиях получены отдельные наночастицы меди размером от 25 до ~60 нм и основная масса кластеризованных частиц – агломератов различных размеров от 100 и более нм (рис. 2). Элементный анализ проводили для наиболее крупных кластеров, как в отдельных точках, так и по площадям (рис. 3). В табл. 1 представлены результаты элементного анализа кластеров в указанных на рис. 3 точках.

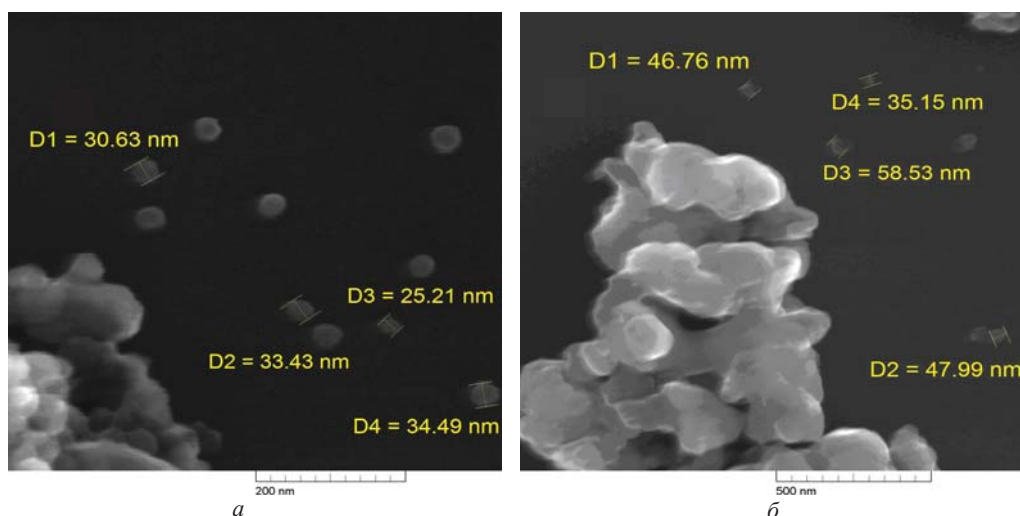


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц и агломератов, полученных термолизом препаратов оксалата меди: а – синтезированного, б – коммерческого

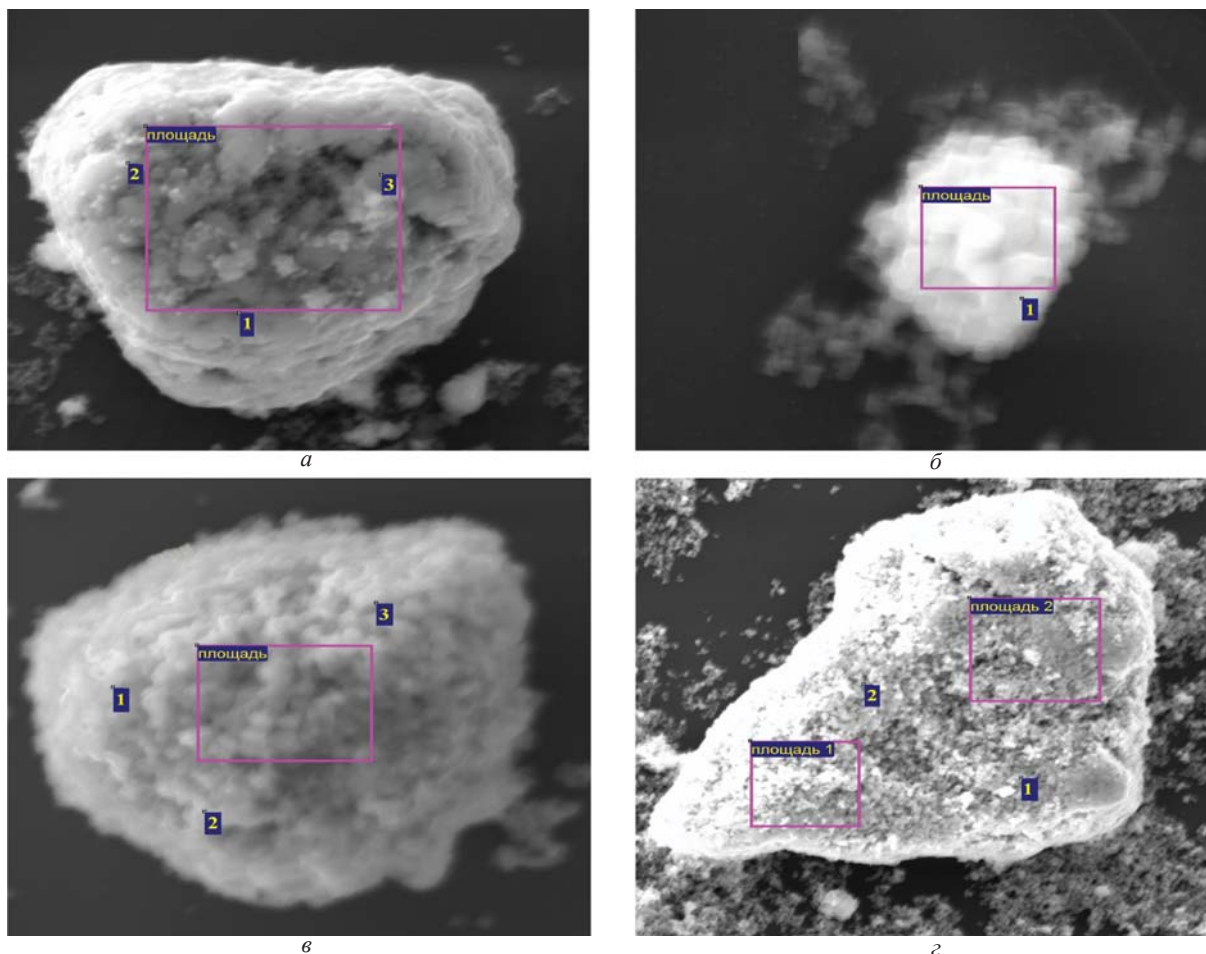


Рис. 3. Электронные микрофотографии медных кластеров, полученных термолизом синтезированного (*а* – образец № 1, *б* – образец № 2) и коммерческого (*в* – образец № 3, *г* – образец № 4) препаратов оксалата меди, с обозначенными участками (точки и площади) элементного анализа

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о наличии в продуктах термолиза, кроме меди, следов хлора, а также углерода, кислорода и кремния (в коммерческом препарате). Примеси хлора незначительны (на уровне погрешности эксперимента), в то время как продукты термолиза коммерческого препарата CuC_2O_4 содержат значительные количества Si (см. табл. 1) (0,48–15,12%).

Наличие углерода во всех образцах варьирует от 2 до 9% при максимальном содержании в коммерческом препарате (образце №3), что свидетельствует о неполном его выгорании в указанных условиях.

Термолиз оксалата меди (800 °С) в среде CO_2 без дополнительных факторов позволяет получить в основном окисленные кластеризованные частицы меди. Установлено, что кластеризованные наночастицы меди неоднородны по своему составу и могут содержать наряду с наночастицами меди (от 84% до полного ее отсутствия), оксиды Cu_2O (от 16 до 100%) и небольшие количества CuO (до 1%) (см. табл. 1, табл. 2).

Таблица 1

Содержание элементов в отдельных точках кластеров (номера точек – на рис. 3)

Образец	Номер точки	Элемент, мас. %				
		C	O	Cl	Cu	Si
№ 1 (синт.) (рис. 3, <i>а</i>)	1	2,46	1,77	0,16	95,62	–
	2	9,72	11,28	0,42	78,59	–
	3	7,65	5,06	0,23	87,06	–
№ 2 (синт.) (рис. 3, <i>б</i>)	1	6,33	11,88	0,21	81,58	–
№ 3 (ком.) (рис. 3, <i>в</i>)	1	8,94	18,76	0,32	65,20	6,78
	2	6,42	12,52	0,29	65,65	15,12
	3	9,87	18,32	0,32	64,07	7,42
№ 4 (ком.) (рис. 3, <i>г</i>)	1	3,89	9,51	0,28	85,63	0,68
	2	4,23	11,23	0,28	83,79	0,48

Различие в составах синтезированных и коммерческих препаратов, а также их высушивание при 105 и 115 °С не оказало принципиального влияния на характер образующихся кластеризованных и отдельных наночастиц меди; в обоих



случаях образовывалась основная масса частично окисленных кластеризованных частиц (>100 нм) и отдельные наночастицы меди (25–60 нм).

Из табл. 1 следует, что содержание полученной кластеризованной меди после термолиза синтезированного препарата оксалата меди выше, чем в случае коммерческого. На характер образующихся частиц меди наличие примесей в коммерческом образце оксалата существенного влияния не оказало.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика усредненных результатов элементного анализа на площадях кластеров, указанных на рис. 3. Как следует из данных табл. 2, усредненные результаты по содержанию С, О, Си в продуктах термолиза неоднородны и варьируют соответственно в интервалах: 1,99–10,57 %, 4,67–19,09%, 70,11–90,33%. Анализ элементов на площадках кластеров позволил выявить наличие случайных вкраплений (следов Ni) в отдельных конгломератах кластеров.

Таблица 2

Содержание элементов на усредненных площадях кластеров

Образец	Элемент, мас. %					
	С	О	Cl	Cu	Si	Ni
№ 1 (синт.) рис. 3, а	4,92	4,67	0,08	90,33	–	–
№ 2 (синт.) рис. 3, б	10,57	19,09	0,24	70,11	–	–
№ 3 (ком.) рис. 3, в	7,35	14,60	0,36	75,25	2,41	–
№ 4 (ком.) рис. 3, г	4,69 ¹	10,80 ¹	0,28 ¹	82,63 ¹	0,68 ¹	0,59 ¹
	1,99 ²	5,04 ²	0,28 ²	92,13 ²	0,48 ²	–

Примечание. Индексами 1 и 2 (образец № 4) указаны номера площадок.

Обобщение и анализ данных термолиза соединений меди [4–11] свидетельствует о возможности получения наночастиц меди различных размеров (от 5 до 240 нм) и кристаллической структуры с разным распределением по размерам. Для этого эффективно применение различных восстановителей, добавок дифильных веществ, варьирование температурного режима и атмосферы, в которой ведется процесс.

Следует заметить, что кластеризованные частицы меди, полученные в данной работе, устойчивы во времени и проявляют биологическую активность, подавляя развитие штамма *Staphylococcus aureus* [13], что представляет интерес

для дальнейшего исследования бактерицидных свойств кластеризованных частиц меди на других штаммах микроорганизмов и оценки перспектив применения в медицине.

Список литературы

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2005. 416 с.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М., 2007. 336 с.
3. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовицкова Т. Н., Киселева О. И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 332–338.
4. Habibi M. H., Kamrani R., Mokhtari R. Fabrication and characterization of copper nanoparticles using thermal reduction : The effect of nonionic surfactants on size and yield of nanoparticles // Microchimica Acta. 2010. Vol. 171. P. 91–95.
5. Salavati-Niasari M., Davar F., Mir N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition // Polyhedron. 2008. Vol. 27, № 17. P. 3514–3518.
6. Пивоваров Д. А., Голубчикова Ю. Ю., Ильин А. П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Изв. Томск. политех. ун-та. 2012. Т. 321, № 3. С. 11–16.
7. Broadbent D., Dollimore J., Dollimore D., Evans T. A. Kinetic study on the thermal decomposition of copper (II) oxalate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 87. P. 161–166.
8. Fan Y., Zhang C., Zhan J., Wu J. Thermodynamic equilibrium calculation on preparation of copper oxalate precursor powder // Nonferrous Met. Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 454–458.
9. Guajardo-Pacheco M. J., Morales-Sánchez J. E., Ruiz F., González-Hernández J. Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent // Materials Letters. 2010. Vol. 64, № 12. P. 1361–1364.
10. Choi H., Veriansyah B., Kim J., Kim J.-D., Kang J. W. Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol // J. of Supercritical Fluids. 2010. Vol. 52, № 3. P. 285–291.
11. Дзидзигури Э. Л., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Муратов Д. Г., Сидорова Е. Н. Получение и структура металлуглеродных нанокомпозитов Cu-C // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 9–10. С. 109–111.
12. Козлов В. В., Кожитов Л. В., Крапунин В. В., Карпачева Г. П., Скрылева Е. А. Перспективные свойства нанокомпозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига // Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. № 4. С. 43–46.
13. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Алипов В. В., Белолыцева Г. М., Лебедев М. С., Шановал О. Г. Синтез и бактерицидные свойства ультрадисперсного порошка меди // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 18–22.