

УДК 546.55/.59+544.778.4

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ БЕЗВОДНОГО ФОРМИАТА МЕДИ

О.И. Верная*, В.В. Епишев, М.А. Марков, А.В. Нуждина, В.В. Федоров,
В.П. Шабатин, Т.И. Шабатина

(кафедра химической кинетики; *e-mail: olga_vernaya@mail.ru)

Методом криохимического синтеза получен высокодисперсный безводный формиат меди. Его термическое разложение в атмосфере водорода приводит к формированию порошка наночастиц меди, которые, согласно данным РФА, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции аргона имеют размер 50–200 нм.

Ключевые слова: синтез, наночастицы, медь, безводный формиат меди, термическое разложение.

Специфические физические и химические свойства наночастиц меди обуславливают их широкое применение в катализе [1, 2], а также в оптических [3], сенсорных [4] и электронных устройствах [5]. Кроме того, наночастицы меди обладают антибактериальными свойствами [6–8] и являются альтернативой более дорогостоящим наночастицам серебра в медицине.

Большинство методов синтеза наночастиц меди имеют похожую схему: это химическая реакция в растворе в присутствии стабилизатора с участием соли металла и восстановителя: цитрата [9] и боргидрида [10] натрия, аскорбиновой кислоты [11], ди-(2-этилгексил)-гидрофосфата [12], этиленгликоля [6], гипофосфита натрия [13], гидразина [14]. Наночастицы меди получают также методом лазерной абляции [15] и термическим разложением солей меди [16–17]. Однако высокодисперсные медные порошки сильно подвержены окислительным процессам и поэтому в большинстве случаев содержат примесь оксидов меди.

Целью данной работы – синтез наночастиц меди, не содержащих примеси оксидов меди.

Экспериментальная химическая часть

Основной карбонат меди и водный раствор муравьиной кислоты имели квалификацию «ч.д.а.» и дальнейшей очистке не подвергались. Высокодисперсный безводный формиат меди получали следующим образом: 1,8 г основного карбоната меди постепенно растворяли в 30 мл 20%-й муравьиной кислоты; после изменения окраски раствора от голубого к темно-синему его отфильтровывали, доводили объем до 100 мл дистиллированной водой и распыляли через пневматическую форсунку в жидкий азот; полученные гранулы сушили на лиофильной сушке в течение 24 ч. Наночастицы меди получали термическим разложением безводного

формиата меди в токе водорода при температуре 200 °С в течение 30 мин. Для исследований методами УФ-спектроскопии и ПЭМ использовали водный раствор полученного порошка, обработанный ультразвуком в течение 30 мин.

Проводили рентгенофазовый анализ (РФА) образцов, используя дифрактометр «Rigaku D/MAX-2500» (Япония) на CuK_α -излучении ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Термоаналитические исследования проводили на термоанализаторе «STA 449 C Jupiter NETZSCH» (Германия) в токе аргона при повышении температуры 10 град/мин. В качестве держателей образцов использовали алюминиевые кюветы. Навески проб составляли 4,7–7,8 мг. Определение удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) образцов проводили методом тепловой десорбции аргона на установке на базе хроматографа «Хром 5». Предварительно адсорбированные газы удаляли с поверхности образцов на вакуумной установке. Средний размер частиц (d) рассчитывали по формуле: $d = 6/\rho S_{\text{уд}}$, где ρ – плотность меди. Микрофотографии образца получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «JSM 6380 LA» при увеличении $\times 1000$ – $\times 20000$.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновская дифрактограмма формиата меди, полученного методом криохимического синтеза (d , $\text{Å} - I$, %: 5,25–100,0; 4,91–5,0; 3,98–5,7; 3,45–6,5; 3,32–6,8; 3,29–16,8; 3,08–37,5; 2,87–13,7; 2,64–6,2; 2,62–17,6; 2,52–8,1; 2,51–9,5%; 2,48–8,7; 2,43–5,7; 2,28–14,3; 2,20–6,1; 2,14–6,5; 2,11–6,9; 2,05–6,4; 1,99–7,9; 1,87–6,2; 1,82–7,3; 1,74–8,6; 1,71–6,9; 1,69–7,6; 1,67–7,0), соответствовала безводному формиату меди [18], удельная поверхность составляет $73 \text{ м}^2/\text{г}$. Термоаналитические исследования показали, что при

температуре 200 °С происходит термическое разложение безводного формиата меди до меди с экзотермическим эффектом 12,28 Дж/г.

Рентгеновская дифрактограмма наночастиц меди, полученных термическим разложением безводного формиата меди при температуре 200 °С в токе водорода, соответствовала меди (d , Å – I , %: 2,09–100; 1,81–38; 1,28–21) и не содержала пиков примесей. Микрофотографии ПЭМ и электронные дифрактограммы полученно-

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10365).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Huang Z., F. Cui F., H. Kang H., J. Chen J., X. Zhang X., C. Xia C. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 5090.
- Sharghi H., Khalifeh R., Doroomand M. M. // Adv. Synth. Catal. 2009. Vol. 351. P. 207.
- Huang H.H., Yan F.Q., Kek Y.M., Chew C.H., Xu G.Q., Ji W., Oh P.S., Tang S.H. // Langmuir. 1997. Vol. 13. P. 172.
- Athanassiou E.K., Grass R.N., Stark W.J. // Nanotechnology 2006. Vol. 17. P. 1668.
- Lee Y., Choi J., Lee K. J., Stott N.E., Kim D. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. 415604. P. 1.
- Ramyadevi J., Jeyasubramanian K., Marikani. A., Rajakumar G., Rahuman A. // Mater. Lett. 2012. Vol. 71. P. 114.
- Stelzig S. H., Menneking C., Hoffmann M. S., Eisele K., Barcikowski S., Klapper M., Müllen K. // Eur. Polym. J. 2011. Vol. 47. P. 662.
- Valodkar M., Modi S., Pal A., Thakore S. // Mater. Res. Bull. 2011. Vol. 46. P. 384.
- Khanna P.K., Gaikwad S., Adhyapak P.V., Singh N., Marimuthu R. // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. P. 4711.
- Qing-ming L., De-bi Z., Yamamoto Y., Kuruda K., Okido M. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. Vol. 22. P. 2991.
- Qing-ming L., Yasunami T., Kuruda K., Okido M. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012. Vol. 22. P. 2198.
- Song X., Sun S., Zhang W., Yin Z. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 273. P. 463.
- Zhu H., Zhang C., Yin Y. // J. Cryst. Growth. 2004. Vol. 270. P. 722.
- Wu S., Chen D. // J. Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 273. P. 165.
- Tilaki R.M., Irajizad A., Mahdavi S.M. // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 88. P. 415.
- Зансис К.В., Джумалиев А.С., Ушаков Н.М., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2004. Vol. 30. N 11. С. 89.
- Kim Y.H., Lee D.K., Jo B. G., Jeong J.H., Kang Y.S. // Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp. 2006. Vol. 284/285. P. 364.
- Архангельский И.В., Валеева А.Р., Шабатин В.П., Четвериков Н.И., Петров Е.Н. δ-модификация кристаллического безводного формиата меди (II) в качестве исходного реагента для меднения диэлектрических материалов и способ ее получения // Пат. СССР на изобретение SU № 1293968 (26.12.1984).

Поступила в редакцию 04.04.17

SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES BY THERMAL DECOMPOSITION OF ANHYDROUS COPPER FORMATE

O. I. Vernaya*, V. V. Epishev, M. A. Markov, V. A. Nuzhdin, V. V. Fedorov, V. P. Shabatin, T. I. Shabatina

(Division of Chemical Kinetics; *e-mail: olga_vernaya@mail.ru)

Highly dispersed anhydrous copper formate obtained by cryochemical synthesis was subjected to thermal decomposition in an atmosphere of hydrogen. X-ray diffraction, PAM, UV-spectroscopy, low-temperature adsorption of argon shows that the obtained powder contains only copper nanoparticles with a size of 50–200 nm.

Key words: synthesis, nanoparticles, copper, anhydrous copper formate thermal decomposition.

Сведения об авторах: Верная Ольга Ивановна – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, канд. хим. наук (olga_vernaya@mail.ru); Епишев Всеволод Владимирович – студент химического факультета МГУ (olimpriumuk@gmail.com); Марков Марк Александрович – студент химического факультета МГУ (aquarius952@gmail.com); Нуждина Анастасия Вячеславовна – мл. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ (donna.nuan@gmail.com); Федоров Владимир Витальевич – вед. инженер кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Шабатин Владимир Петрович – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, канд. хим. наук (vovapsh@gambler.ru); Шабатина Татьяна Игоревна – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ, доцент, докт. хим. наук (tatyana-shabatina@yandex.ru).