

УДК 544.77: 546.56

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ КОМПЛЕКСА ФОРМИАТА МЕДИ С ТРИЭТИЛАМИНОМ

Евстифеев Е.Н., Новикова А.А.

ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону,
e-mail: doc220649@mail.ru

В работе приведены результаты исследований по получению наночастиц меди в среде полимера путем термического разложения комплекса формиата меди с триэтиламиноном. Для синтеза этого прекурсора вначале был синтезирован формиат меди из карбоната меди и муравьиной кислоты. Методом синхронного термического анализа показано, что формиат меди при температуре от 200 до 250°C разлагается с образованием наночастиц меди и примесей оксидов меди (I) и (II). При этой температуре многие полимеры претерпевают деструкцию, поэтому формиат меди не может быть использован для получения наполненных частицами меди полимерных композиционных материалов (ПКМ). Для создания комфортных условий введения наночастиц меди в полимерные матрицы был синтезирован комплекс формиата меди с триэтиламиноном, который разлагается с образованием высокодисперсной меди при температуре 120°C. Сравнительно низкая температура разложения медьсодержащего комплекса позволяет получать ПКМ, наполненные частицами высокодисперсной меди, без термического разрушения полимерной матрицы.

Ключевые слова: наночастицы меди, формиат меди, медьсодержащий комплекс, полимерные композиционные материалы

OBTAINING OF COPPER NANOPARTICLES BY THERMAL DECOMPOSITION OF THE FORMATE COMPLEX OF COPPER WITH TRIETHYLAMINE

Evstifeev E.N., Novikova A.A.

Donskoy State Technical University, Rostov-on-Don, e-mail: doc220649@mail.ru

The paper presents the results of studies on the preparation of nanoparticles of copper in the environment of the polymer by thermal decomposition of the formate complex of copper with triethylamine. For the synthesis of this precursor was first synthesized formate of copper from copper carbonate and formic acid. The method of synchronous thermal analysis on it is shown that the formate of copper at a temperature of from 200 to 250° decomposes with the formation of nanoparticles of copper and impurities of oxides of copper (I) and (II). At this temperature, many polymers undergo, destruction, so the formate of copper can not be used to get filled with copper particles of poly-dimensional composite materials (PCM). To create comfortable conditions for the introduction of copper nanoparticles in polymer matrix was synthesized complex of copper formate with triethylamine, which decomposes with the formation of highly dispersed copper at a temperature of 120°. The relatively low decomposition temperature of copper-containing complex allows to PCM, is filled with finely dispersed particles of copper without thermal destruction of the polymer matrix

Keywords: copper nanoparticles, copper formate, copper-containing complex, polymeric-composite materials

В последнее время большой интерес проявляется к разработке методов синтеза и изучению свойств наночастиц меди. Связано это с тем, что наночастицы меди находят применение в катализе, оптических, сенсорных и электронных устройствах, они способны также повысить не только прочность лакокрасочных покрытий, но и увеличить их электро- и теплопроводность [1–3]. В работе [4] изучены процессы получения полимерных композиционных материалов (ПКМ), наполненных наночастицами меди, железа, кобальта и никеля, путем термического разложения соответствующих формиатов или ацетилацетонатов в эпоксидной смоле ЭД-20. Однако получить наполнение металлов в эпоксидной смоле более 1% не удавалось, так как при температуре разложения указанных выше соединений-предшественников (200–250°C) происходит термическая полимеризация и частичная деструкция эпоксидной смолы. Для наполнения ПКМ наночастицами меди можно

использовать также комплекс из сульфата меди и моноэтаноламина [5]. Однако синтез этого комплекса требует высоких температур и длительного времени.

Важно получить такой медьсодержащий прекурсор, чтобы при температуре его разложения полимерная матрица не подвергалась деструкции.

Цель работы – получение наночастиц меди в среде полимера путем разложения комплекса формиата меди с триэтиламиноном при сравнительно низких температурах.

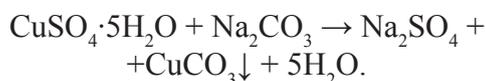
Материалы и методы исследования

Для получения наночастиц меди был выбран метод термического разложения формиата меди и его комплекса с триэтиламиноном. В качестве исходных материалов использовали:

- кристаллогидрат сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «х.ч.» по ГОСТ 4165–78;
- карбонат натрия Na_2CO_3 марки А по ГОСТ 5100–85;
- муравьиная кислота HCOOH марки «ч.д.а.» по ГОСТ 5848–73;

– триэтиламин ($C_2H_5)_3N$ технический по ГОСТ 9966–88.

Для синтеза формиата меди использовали 1М раствор кристаллогидрата сульфата меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 1М раствор карбоната натрия Na_2CO_3 . Приготовленные растворы объёмом 50 мл смешивали для получения карбоната меди:

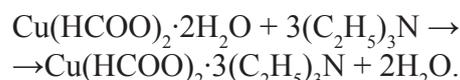


Для отделения осадка раствор фильтровали под вакуумом, используя установку, состоящую из воронки Бюхнера, колбы Бунзена и вакуум-насоса системы Комовского. Осадок карбоната меди переносили в колбу для промывания с применением декантации: заливали дистиллированной водой и взбалтывали его при помощи стеклянной палочки. После отстаивания жидкость осторожно сливали, но так, чтобы осадок оставался в колбе. К оставшемуся в колбе осадку снова приливали промывную воду и повторяли сливание жидкости. Полноту отмывки на содержание сульфат-ионов SO_4^{2-} проверяли раствором хлорида бария.

К карбонату меди порционно добавляли концентрированную муравьиную кислоту при тщательном перемешивании. В результате реакции образуется формиат меди синего цвета:



С целью получения аминного комплекса синтезированный формиат меди смешивали с триэтиламином. Образование комплекса идет по следующему уравнению



Триэтиламин прибавляли при комнатной температуре к формиату меди порционно, непрерывно перемешивая, до образования между ними комплекса ярко-зеленого цвета.

Полученный комплекс формиата меди с триэтиламином сушили в эксикаторе над концентрированной серной кислотой.

Идентификацию фаз, образующихся при разложении формиата меди и его комплекса с триэтиламином, проводили рентгенофазовым анализом (РФА) на порошковом дифрактометре ARL XTRA (ThermoFisher Scientific, Швейцария).

Термический анализ синтезированного формиата меди проводили в атмосфере воздуха в условиях неизотермического нагрева с эталоном $\alpha-Al_2O_3$ при скорости нагрева 10 град/мин в интервале температур 25–800°C (дериватограф Perking Elmer Diamond TG/DTA).

Результаты исследования и их обсуждение

Образование формиата меди было подтверждено РФА (рис. 1).

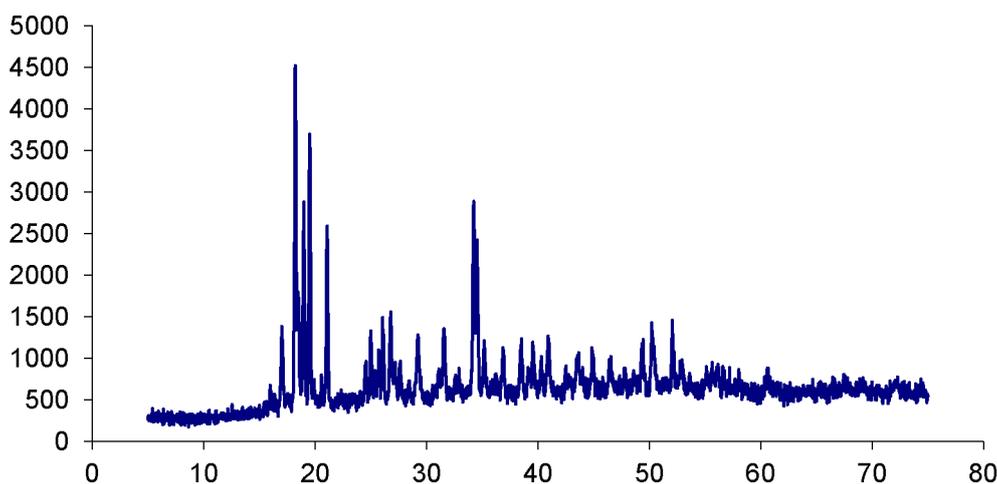
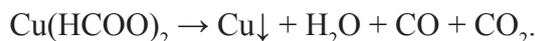


Рис. 1. Рентгенограмма формиата меди $Cu(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$

Для идентификации исследуемого образца на рентгенограмме фиксировали наиболее интенсивные пики, для которых отмечали углы 2θ и интенсивности. Значения этих параметров сравнивали с табличными данными в базе картотеки PDF-2 (табл. 1).

ванием наночастиц меди по следующему уравнению:



В условиях нагрева образовавшиеся в результате реакции частицы меди окис-

Таблица 1

Значения угла 2θ для формиата меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Значение угла 2θ	Относительная интенсивность	№ картотеки
18,16	100	16–9–54
18,94	65	
19,45	85	

Из данных табл. 1 видно, что синтезированный образец соли отвечает составу формиата меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. РФА показал, что в полученном образце формиата меди присутствует незначительная примесь сульфата натрия и муравьиной кислоты.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии разложения формиата меди представлены на рис. 2.

ляются кислородом воздуха до оксида меди (I), который с поверхности переходит в оксид меди (II) черного цвета. На эти процессы указывает ход кривой ТГ: в интервале температур 250–750°C идет постепенное увеличение массы образца от 20 до 38%. Из хода кривой ТГ видно также, что интенсивное образование оксида меди (II) начинается с 600°C.

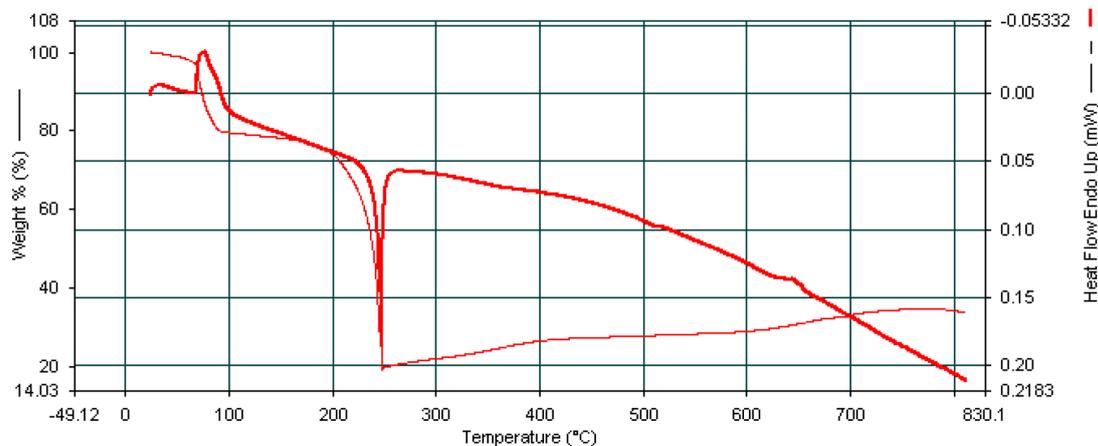


Рис. 2. Кривые ДСК и ТГ формиата меди $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Из кривых ТГ и ДСК видно, что процесс термического разложения формиата меди характеризуется эндотермическим эффектом. Температура начала разложения – 200 °C, а конец разложения – 250°C. В этом температурном интервале процесс разложения формиата меди протекает с очень большой скоростью с потерей массы до 55%.

Формиат меди в температурном интервале от 200 до 250°C разлагается с образо-

ванием наночастиц меди в результате термического разложения формиата $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ при температуре от 200 до 250°C, проблематично. При такой температуре многие полимеры претерпевают частичную деструкцию.

Поэтому следующим этапом исследований было получение комплекса формиата меди с триэтиламино $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$. Данные РФА подтверждают получение аминного комплекса (рис. 3).

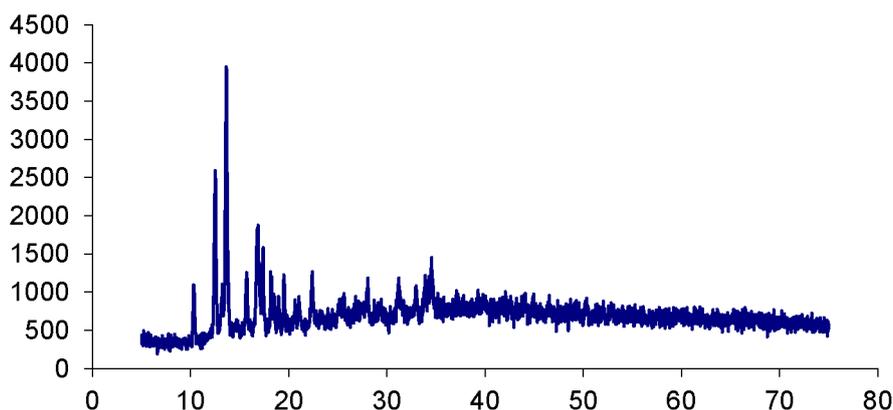
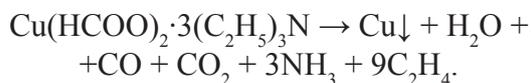


Рис. 3. Рентгенограмма комплекса формиата меди с триэтиламино

По данным [1] синтезированный комплекс формиата меди с триэтиламино разлагается при температуре 120 °С. Эта температура является комфортной для многих полимеров и их олигомеров. Его разложение протекает по следующему возможному уравнению:



Образование наночастиц меди с примесями оксидов меди (I) и (II) было также подтверждено РФА (рис. 4).

Результаты измерений рентгенограммы образца, полученного в результате разложения комплекса формиата меди с триэтиламино, приведены в табл. 2.

При расшифровке рентгенограммы образца было обнаружено две фазы: медь и небольшая примесь оксида меди (II).

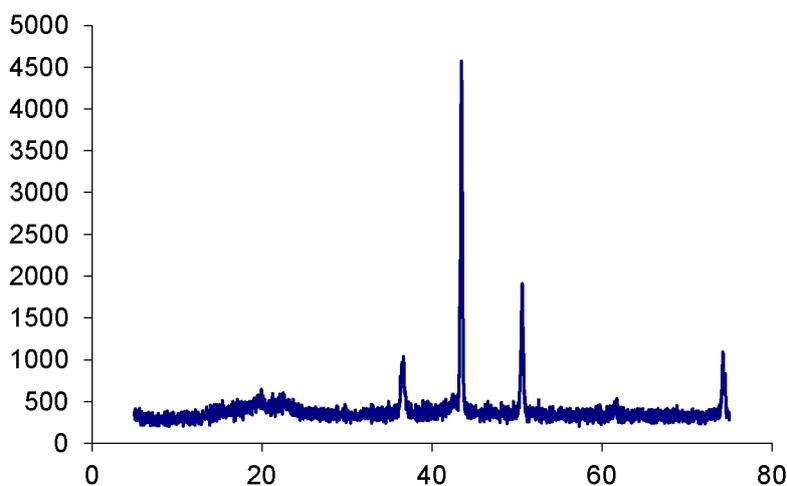


Рис. 4. Рентгенограмма меди, полученной в результате разложения комплекса формиата меди с триэтиламино $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Таблица 2

Значения угла 2θ для меди, полученной из комплекса $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

Значение угла 2θ	Относительная интенсивность
43,50	100
50,64	40
74,26	20

Для стабилизации наночастиц меди, образующихся в результате термического разложения комплекса формиата меди с триэтиламином, этот процесс необходимо проводить в среде полимера, устойчивого до 150°C. Таким полимером может служить поливиниловый спирт (ПВС), деструкция которого начинается при температуре 200°C [6].

Для стабилизации наночастиц меди применяли водный раствор ПВС, который готовили в дистиллированной воде на водяной бане при температуре 60–70°C. В среде раствора ПВС проводили термическое разложение комплекса $\text{Cu}(\text{HCO})_2 \cdot 3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ до полного испарения воды. Наночастицы меди обволакиваются полимером и стабилизируются.

Аналогичным образом могут быть получены и другие полимерные композиционные материалы, содержащие высокодисперсную медь.

Выводы

1. Показано, что формиат меди не может быть использован как прекурсор для наполнения высокодисперсной медью ПКМ, так как при температуре его разло-

жения большинство полимеров подвергаются деструкции.

2. Установлено, что комплекс формиата меди с триэтиламином разлагается при сравнительно низкой температуре и поэтому может служить прекурсором для наполнения большинства полимеров высокодисперсной медью.

Список литературы

1. Бондарева Е.А., Кривоченко А.С., Савин С.Н. Изучение термического разложения комплексов формиата меди с аминами в среде олигобутадиена // Труды одесского политехнического университета. – 2009. – № 2. – С. 221–224.
2. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н. Гидрирование некоторых непредельных соединений при катализе наночастицами металлов // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 2(75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 8. – С. 39–43.
3. Авчинникова Е.А., Воробьева С.А. Синтез и свойства наночастиц меди, стабилизированных полиэтиленгликолем // Вестник БГУ. – 2013. – Сер. 2. – № 3. – С. 12–16.
4. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах – М.: Химия, 2000. – 672 с.
5. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь (Аналитическая химия элементов) – М.: Наука, 1990. – 279 с.
6. Химические реакции полимеров: [В 2 т.]: Пер. с англ. / Под ред. Е. Феттеса; Под ред. д-ра техн. наук проф. З.А. Роговина – М.: Мир, 1967. – 504 с.