

УДК 544.723 + 546.284-31 + 546.562-31

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Борисенко Н.В. *, Кулик К.С., Дяченко А.Г., Чернявская Т.В., Борисенко Л.И.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Молекулярным наслаиванием и пропиткой кремнезема Асил-300 ацетилацетонатом меди $\text{Cu}(\text{acac})_2$ синтезированы нанокомпозиты состава CuO/SiO_2 , которые содержат наночастицы CuO с размером кристаллитов 36–88 нм и концентрацией 1.6–7.4 масс. %. Методами инфракрасной спектроскопии и дифференциальной термогравиметрии исследованы термические превращения поверхностных структур $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Нагревание адсорбированного $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и хемосорбированного в виде $-\text{Cu}(\text{acac})$ -групп до 550 °С приводит к образованию тенорита – моноклинной модификации оксида меди на поверхности кремнезема.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое количество публикаций посвящено исследованию формирования наночастиц меди и оксида меди из ацетилацетоната меди (II), $\text{Cu}(\text{acac})_2$. Подходящее равновесное давление паров ($P = 13.1$ Па при $T = 150$ °С), удобная температура разложения (286 °С) и знание кинетики реакции разложения послужили причиной популярности выбора этого металлоорганического соединения в качестве прекурсора для химического осаждения из паровой фазы [1]. Оксид меди, диспергированный в микропористых матрицах, например, в силикагелях и цеолитах, привлекает большое внимание из-за потенциального применения указанных нанокомпозитов в процессах экологического катализа, таких как восстановление NO_x и окисление CO [2–4], а также гидрогенолиз метиловых жирных эфиров [5], селективное окисление пропилена кислородом для получения акролеина [6], паровой риформинг метанола [7], деградация метиленового голубого в водной среде [8]. CuO , нанесенный на поверхность непористого высокодисперсного кремнезема, – перспективный наполнитель для предложенного нами золь-гель метода получения легированного кварцевого стекла [9]. Метод основан на наполнении гидролизата тетраэтоксисилана нанокомпозитами $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, где M_xO_y – наночастицы оксида легирующего металла,

синтезированные на поверхности SiO_2 . В этом случае достигается распределение M_xO_y в стекле на наноуровне. Основой создания композитов $\text{M}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$ является химическое модифицирование поверхности пирогенного кремнезема соединениями металлов.

Исследование хемосорбции ацетилацетоната меди на поверхности высокодисперсного кремнезема ранее не проводилось. Представленная работа посвящена изучению химических реакций $\text{Cu}(\text{acac})_2$ с участием поверхности SiO_2 , разложения привитых медьсодержащих групп, а также формирования наночастиц CuO в кремнеземной матрице. Синтетический подход, при котором формирование наночастиц оксида меди происходит при разложении $\text{Cu}(\text{acac})_2$ на поверхности высокодисперсной неорганической матрицы, представляется перспективным, поскольку позволит получить CuO в высокодисперсном неагрегированном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный кремнезем Асил-300 с величиной удельной поверхности 315 м²/г производства Калушского опытно-экспериментального завода Института химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины (ГОСТ 14922-77) и ацетилацетонат меди $[\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}]_2\text{Cu}$, (ТУ 6-09-09-543-74).

* контактный автор borysenko@naverex.kiev.ua

Для синтеза нанокompозитов CuO/SiO₂ использовали методы молекулярного наслаивания и пропитки.

Метод молекулярного наслаивания (ММН) основан на хемосорбции ацетилацетоната меди на поверхности кремнезема и дальнейшей термодеструкции привитых медьацетилацетонатных групп. Модифицирование кремнезема проводили в безводном четыреххлористом углероде (CCl₄) в стеклянном двугорлом реакторе с механической мешалкой и обратным холодильником. Для достижения полноты хемосорбции Cu(асac)₂ брали в количестве, соответствующем молярному соотношению 1:1 поверхностных силанольных групп Si–ОН к Cu(асac)₂. 0.13 г ацетилацетоната меди помещали в реактор и растворяли в 50 мл CCl₄ при 77 °С. Затем добавляли 1 г предварительно прокаленного (1 ч при 500 °С) диоксида кремния. Суспензию выдерживали при температуре кипения CCl₄ (77 °С) в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Кремнезем, модифицированный привитыми медьацетилацетонатными группами, отделяли от реакционной смеси путем фильтрации. Полученный продукт многократно промывали CCl₄ для удаления непрореагировавшего Cu(асac)₂, сушили при комнатной температуре в течение 24 часов, затем прокаливали при 550 °С для получения нанокompозитов CuO/SiO₂, обозначенных CuSi-x (x – количество циклов хемосорбция – термодеструкция). Стадии синтеза хемосорбция – термодеструкция повторяли четыре раза с целью получения нанокompозитов с различным содержанием наночастиц оксида меди (таблица). С увеличением количества циклов от 1 до 4 содержание CuO в нанокompозитах пропорционально увеличивается от 2.1 до 6.1 масс.%, а удельная поверхность (S) постепенно уменьшается от 286 до 272 м²/г (таблица). Одной из причин уменьшения S есть в 2.9 раза большая плотность CuO (6.3 г/см³) по сравнению с SiO₂ (2.2 г/см³).

Метод пропитки (МП). Кремнезем пропитывали раствором Cu(асac)₂ в CCl₄, концентрация ацетилацетоната меди в котором составляла 0.002, 0.05 и 0.01 М. В отличие от комнатной температуры, при температуре кипения растворителя (77 °С) модификатор хорошо растворяется в CCl₄. Концентрацию раствора варьировали для получения образцов,

содержащих 0.2, 0.5 и 1 ммоль Cu(асac)₂ на 1 г SiO₂. К 1 л раствора добавляли по 10 г кремнезема, предварительно высушенного при 200 °С, и интенсивно перемешивали на пропеллерной мешалке со скоростью 500 об/мин в течение 10 мин. Удаление растворителя из полученной суспензии осуществляли путем пленочного испарения при пониженном давлении и контролируемой температуре (80 °С) на ротационном испарителе ИР-1М-3. Образцы, прокаленные 1 ч при 550 °С, обозначены как CuSi0.2, CuSi0.5 и CuSi1.0.

Концентрация оксида меди в образцах CuSi составляла от 1.6 до 7.4 мас. % (таблица).

Таблица. Характеристики нанокompозитов CuO/SiO₂

Образец	C _{Cu(асac)₂} , ммоль/г	C _{CuO} , мас. %	S, м ² /г	D _{CuO} , нм
CuSi0.2	0.2	1.6	298	аморф.
CuSi0.5	0.5	3.8	296	43
CuSi1.0	1.0	7.4	280	36
CuSi-1	0.27	2.1	286	88
CuSi-2	0.51	3.8	282	60
CuSi-3	0.76	5.7	272	54
CuSi-4	0.82	6.1	272	58

D_{CuO} – средний размер кристаллитов CuO

Для записи ИК спектров образцы прессовали в тонкие пластинки размером 8 × 28 мм и массой 15 ± 0.5 мг и помещали в кварцевый держатель. Пластинки выдерживали в муфельной печи при температурах 20, 100, 300, 400 и 500 °С в течение 0.5 ч, затем охлаждали и записывали ИК спектры пропускания с помощью спектрометра Specord M80 (Германия). Спектры диффузного отражения порошков в интервале 4000–400 см⁻¹ регистрировали с помощью спектрометра с фурье-преобразованием Thermo Nicolet Nexus FT-IR (соотношение образец : KBr = 1 : 9).

Образцы кремнезема, модифицированного оксидом меди, исследовали методом порошковой дифрактометрии. Дифрактограммы получали на автоматическом дифрактометре ДРОН-3М в излучении медного анода с никелевым фильтром в отраженных лучах и геометрией фокусировки рентгеновских лучей по Брэггу-Брентано.

Термическую деструкцию образцов модифицированных кремнезёмов в условиях атмосферного воздуха исследовали с помощью

дериватографа Q-1500D (Венгрия). Скорость нагрева составляла 10 °С/мин.

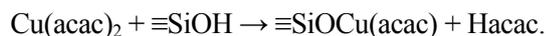
Величину удельной поверхности измеряли методом низкотемпературной десорбции аргона. Содержание CuO определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, в комплексах ацетилацетонатов металлов наблюдаются две характерные полосы в области 1500–1600 см⁻¹ [10]. Интенсивная полоса поглощения при 1579 см⁻¹ (рис. 1) соответствует колебаниям карбонильной группы псевдоароматического комплекса меди. Смещение (относительно ацетилацетона) максимума поглощения двойной связи C=O в сторону меньших волновых чисел объясняется внутримолекулярным комплексообразованием ионов меди и енольной формы ацетилацетона. Вторая характерная полоса поглощения, зарегистрированная при 1528 см⁻¹, соответствует двойной связи углерод–углерод.

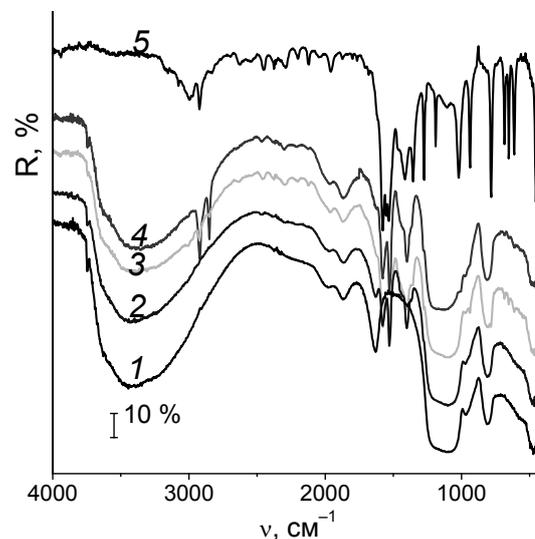
Как видно из рис. 1 а, адсорбция Cu(асac)₂ на поверхности кремнезема приводит к значительному уменьшению интенсивности полосы при 3750 см⁻¹, отнесенной к валентным колебаниям силанольной группы. В результате адсорбционного взаимодействия образуется донорно-акцепторная связь между электронодонорной π-системой ацетилацетонатного лиганда и протоном силанольной группы, на который происходит перенос электронной плотности. Однако, в случае МП нельзя исключить и образование хемосорбированных групп ≡SiOCu(асac) (рис. 2).

Известно, что химическое модифицирование поверхности диоксида кремния ацетилацетонатами металлов сопровождается электрофильным замещением протона силанольной группы [11, 12]. Таким образом, в условиях синтеза ММН взаимодействие ацетилацетоната меди с гидроксильными группами поверхности кремнезема приводит к образованию привитых групп ≡SiOCu(асac) (рис. 2) и выделению ацетилацетона:

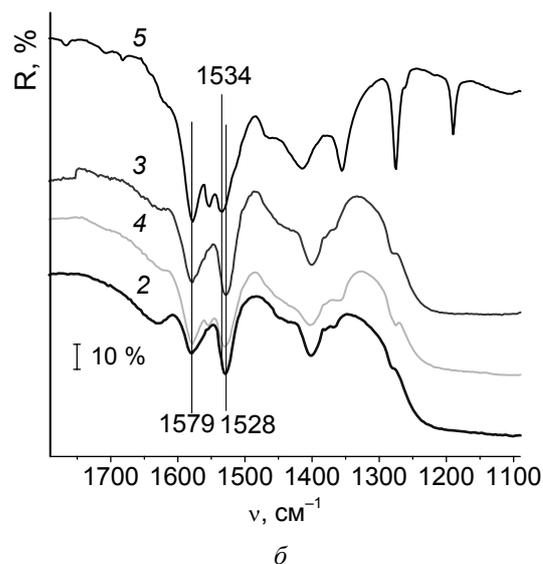


Наноконпозиты, полученные ММН, содержат только привитые медьацетилацетонатные структуры, так как их тщательно отмывали ССl₄ на фильтре для удаления непрореагировавшего Cu(асac)₂ и продукта

реакции (ацетилацетона). В этом случае интенсивность ИК полосы групп ≡SiO–H уменьшается так же, как и для образцов, полученных МП.



а



б

Рис. 1. ИК спектры SiO₂ (1), наноконпозитов CuSi_{0.2} (2), CuSi_{0.5} (3) и CuSi_{1.0} (4), полученных методом пропитки Cu(асac)₂ до прокаливания, и Cu(асac)₂ (5)

Сравнение ИК спектров медьсодержащих кремнеземных наноконпозитов, полученных обоими способами, с ИК спектром Cu(асac)₂ позволяет предположить, что строение ацетилацетонатного лиганда в исходном комплексе и модифицированных кремнеземах различное. Об этом свидетельствует смещение полосы поглощения валентных колебаний C=C с 1534 к 1528 см⁻¹ на 6 см⁻¹ (рис. 1 б). Однако поло-

жение полосы поглощения валентных колебаний $C=O$ 1579 см^{-1} остается неизменным.

Прокаливание образцов, содержащих привитые ацетилацетонатные группы $\equiv SiOCu(acac)$, при $550\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к их окислительной деструкции и образованию наночастиц оксида меди (II), равномерно распределенных в матрице кремнезема. Полосы валентных колебаний силанольных групп при 3750 см^{-1} восстанавливаются после каждой стадии прокаливания из-за теплового разрушения органической составляющей и регидроксилирования поверхности. Полосы поглощения, соответствующие органическому лиганду поверхностных комплексов (1579 и 1528 см^{-1}), исчезают после прокаливания.

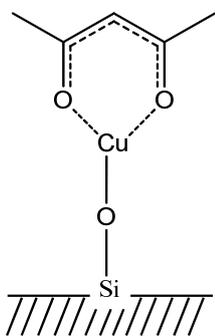


Рис. 2. Схематическое изображение привитой медьацетилацетонатной группы на поверхности кремнезема

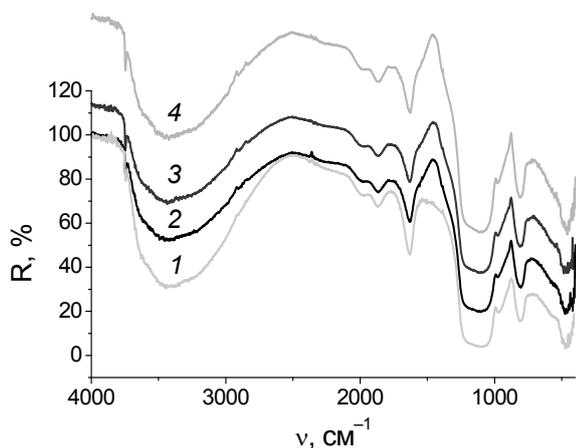


Рис. 3. ИК спектры SiO_2 (1), нанокмозитов $CuSi_{0.2}$ (2), $CuSi_{0.5}$ (3) и $CuSi_{1.0}$ (4), полученных методом пропитки, после прокаливания при $550\text{ }^\circ\text{C}$

Нанокмозиты, полученные методом пропитки $CuSi_{0.2}$, $CuSi_{0.5}$ и $CuSi_{1.0}$ (рис. 3, кривые 2–4) ведут себя при нагревании так

же, как и образцы, полученные методом молекулярного наслаивания $CuSi_{1-4}$.

Исследование термической устойчивости привитых медьацетилацетонатных групп проводили на воздухе на примере непрокаленного образца $CuSi_{1-4}$ (рис. 4 а). Из зависимости оптических плотностей полос OH и CN от температуры (рис. 4 б) видно, что группы $\equiv SiOCu(acac)$ начинают разлагаться после $100\text{ }^\circ\text{C}$. Их полная деструкция заканчивается при $400\text{ }^\circ\text{C}$. В то же время происходит регидроксилирование поверхности кремнезема, в результате чего концентрация групп $-OH$ достигает $0.5\text{ ммоль/г } SiO_2$, что близко к значениям для исходного кремнезема.

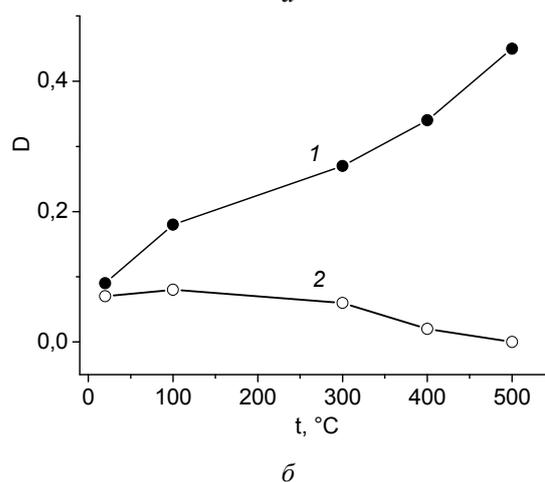
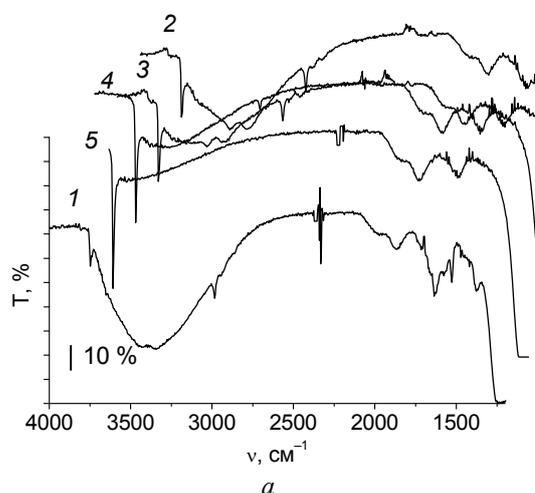


Рис. 4. ИК спектры пропускания $CuSi_{1-4}$ (а), выдержанного на воздухе в течение 0.5 ч при: $20 - 1$, $100 - 2$, $300 - 3$, $400 - 4$, $500\text{ }^\circ\text{C} - 5$. Зависимость оптической плотности (б) полос OH силанольных групп (1) и CN ацетилацетонатных лигандов (2) от температуры обработки $CuSi_{1-4}$ на воздухе

Особенности термоокислительной деструкции исходного $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и медьсодержащих кремнезёмов исследовали методом термогравиметрии (рис. 5, 6). Как видно из рис. 6, с повышением содержания $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в образцах происходит увеличение потери массы в температурном интервале 150–300 °С. В этом температурном интервале наблюдаются от одной до трех стадий термического разложения углеродного окружения поверхностных атомов меди в зависимости от концентрации адсорбированного ацетилацетоната меди.

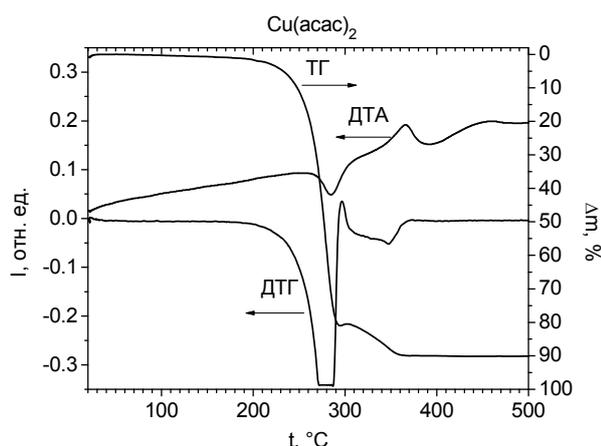


Рис. 5. Термический анализ исходного $\text{Cu}(\text{acac})_2$

Разложение исходного $\text{Cu}(\text{acac})_2$ происходит в два этапа в узком интервале температур (рис. 5). Первый процесс эндотермический – сублимация $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и частичное восстановление до металлической меди. Второй процесс – экзотермический с увеличением массы образца, что связано с окислением меди до оксида. В термограммах кремнезёмных образцов с адсорбированным $\text{Cu}(\text{acac})_2$ наблюдается постепенная потеря массы (общий экзотермический эффект с максимумом при 270–300 °С). Это, как и ИК спектральные результаты, свидетельствует о том, что адсорбированный или хемосорбированный на поверхности высокодисперсного кремнезёма $\text{Cu}(\text{acac})_2$ значительно отличается по своим структурным, а значит и термическим свойствам от исходного.

В дифрактограммах нанокomпозитов, синтезированных методом молекулярного наслаивания и прокаленных при 550 °С, присутствуют уширенные пики, соответствующие тенориту, оксиду меди (JCPDS # 80-1916) (рис. 7).

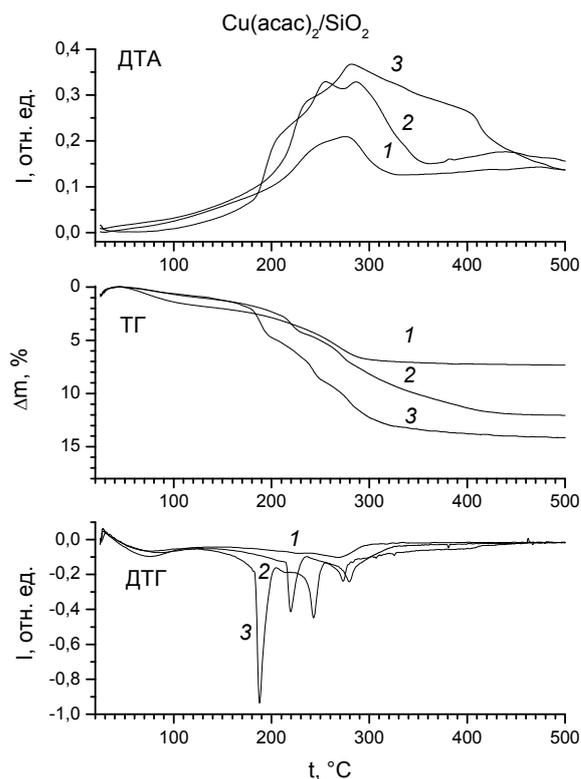


Рис. 6. Термический анализ нанокomпозитов $\text{CuSi}_{0.2}$ (1), $\text{CuSi}_{0.5}$ (2) и $\text{CuSi}_{1.0}$ (3), полученных методом пропитки кремнезёма $\text{Cu}(\text{acac})_2$

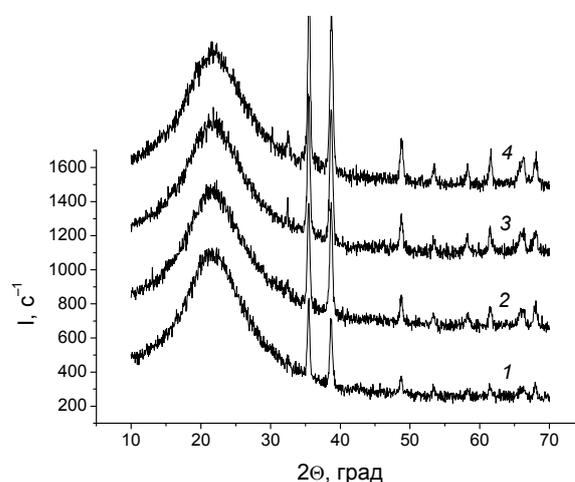


Рис. 7. Дифрактограммы нанокomпозитов CuSi-1-4

Кристаллическая решетка оксида меди относится к моноклинному типу с параметрами: $a = 4.6927 \text{ \AA}$, $b = 3.4283 \text{ \AA}$, $c = 5.137 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.546^\circ$, $\gamma = 90^\circ$. Атом меди окружен четырьмя атомами кислорода и имеет искаженную плоскую конфигурацию.

Уширенные пики, зарегистрированные в дифрактограммах образцов CuSi-1-4 (рис. 7), свидетельствуют об образовании наночастиц оксида меди (II). Средние размеры кристаллитов D_{CuO} , рассчитанные по формуле Шеррера, для нанокompозитов, полученных МП и ММН, находятся в диапазоне 36–88 нм (таблица). Интенсивность дифракционных рефлексов, соответствующих фазе CuO, возрастает с увеличением циклов хемосорбция – прокаливание, что свидетельствует об увеличении концентрации наночастиц оксида меди в образцах.

ВЫВОДЫ

Разработаны методики синтеза препаративных количеств нанокompозитов

CuO/SiO₂ пропиткой и молекулярным наслаиванием для получения наночастиц CuO с размером кристаллитов 36–88 нм и их содержанием 1.6–7.4 мас. %.

Методом порошковой дифрактометрии установлено образование моноклинной модификации оксида меди – тенорита в нанокompозитах CuO/SiO₂, синтезированных с использованием ацетилацетоната меди в качестве прекурсора.

Работа выполнена при поддержке Комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии" и проекта CRDF Global № UKC-2-7072-KV-12.

Термічні перетворення ацетилацетонату міді, адсорбованого на поверхні кремнезему

Борисенко М.В., Кулик К.С., Дяченко А.Г., Чернявська Т.В., Борисенко Л.І.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, borysenko@naverex.kiev.ua*

Молекулярним нашаруванням і просоченням кремнезему Асил-300 ацетилацетонатом міді, Cu(acac)₂, синтезовані нанокompозити складу CuO/SiO₂, які містять наночастишки CuO з розміром кристалітів 36–88 нм і концентрацією 1.6–7.4 мас. %. Методами інфрачервоної спектроскопії і диференціальної термогравіметрії досліджені термічні перетворення поверхневих структур Cu(acac)₂. Нагрівання адсорбованого Cu(acac)₂ і хемосорбованого у вигляді –Cu(acac)-груп до 550 °C приводить до утворення тенориту – моноклінної модифікації оксиду міді на поверхні кремнезему.

Thermal transformations of copper acetylacetonate adsorbed on silica surface

Borysenko M.V., Kulyk K.S., Dyachenko A.G., Cherniavska T.V., Borysenko L.I.

*Chuiiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, borysenko@naverex.kiev.ua*

Using molecular layering method and impregnation of silica Asil-300 with copper acetylacetonate, Cu(acac)₂, nanocomposites of CuO/SiO₂ have been synthesized containing CuO nanoparticles with crystallite size of 36–88 nm and concentration of 1.6–7.4 wt. %.

The thermal transformations of surface structures of Cu(acac)₂ have been studied by infrared spectroscopy and differential thermogravimetry. Heating the adsorbed Cu(acac)₂ and chemisorbed –Cu(acac)-groups up to 550 °C leads to the formation of tenorite – monoclinic copper oxide on silica surface.

Keywords: thermal transformation, copper oxide nanoparticles, silica surface, infrared spectroscopy, differential thermogravimetry

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапкин Н.П., Альохина А.Г., Реутов В.А. и др. Термическая устойчивость γ -замещенных β -дикетонатов меди // Журн. общ. химии. – 1992. – Т. 62, № 3. – С. 505–509.
2. De Sousa E.M.B., De Sousa A.P.G., Mohallem N.D.S. et al. Copper-silica sol-gel catalysts: Structural changes of Cu species upon thermal treatment // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2004. – V. 26, N 1–3. – P. 873–877.
3. Shelef M. Selective catalytic reduction of NOx with N-free reductants // Chem. Rev. – 1995. – V. 95, N 1. – P. 209–225.
4. Zheng M., Zhao T., Xu W. et al. Preparation and characterization of Cu/SiO₂ catalyst by co-gelation process // J. Mater. Sci. – 2007. – V. 42. – P. 8320–8325.
5. Brands D.S., Poels E.K., Krieger T.A. et al. The relation between reduction temperature and activity in copper catalysed ester hydrogenolysis and methanol synthesis // Catal. Lett. – 1996. – V. 36. – P. 175–182.
6. Tüysüz H., Galilea J.L., Schüth F. Highly diluted copper in a silica matrix as active catalyst for propylene oxidation to acrolein // Catal. Lett. – 2009. – V. 131 – P. 49–53.
7. Tsoncheva T., Venkov Tz., Dimitrov M. et al. Copper-modified mesoporous MCM-41 silica: FTIR and catalytic study // J. Mol. Catal. A. – 2004. – V. 209. – P. 125–134.
8. Batista A.P.L., Carvalho H.W.P., Luz G.H.P. et al. Preparation of CuO/SiO₂ and photocatalytic activity by degradation of methylene blue // Environ. Chem. Lett. – 2010. – V. 8. – P. 63–67.
9. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N. et al. Application of chromium-containing silica for synthesising functional glasslike materials by the sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2004. – V. 32. – P. 327–331.
10. Беллами Л.Дж. Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю.А. Пентина. – Москва: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 592 с.
11. Борисенко Н.В., Сулим И.Я., Борисенко Л.И. Модифицирование высокодисперсного кремнезема ацетилацетонатом циркония // Теорет. эксперим. химия. – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 191–195.
12. White M.G. Uses of polynuclear metal complexes to develop designed dispersions of supported metal oxides // Catal. Today. – 1993. – V. 18, N 1. – P. 73–109.

Поступила 12.04.2013, принята 17.06.2013