

УДК 549.746.3+669.162.263.222

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ
В НАНОРЕАКТОРЕ НА ОСНОВЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ
[LiAl₂(OH)₆]₂[Cu₂edta]·nH₂O**© 2007 **В.П. Исупов^{1*}, Р.П. Митрофанова¹, Л.Э. Чупахина¹, Е.В. Старикова^{1,2},
Б.Б. Бохонов¹, М.М. Юликов³**¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск²Новосибирский государственный университет³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 11 мая 2006 г.

С использованием методов ДТА, РФА, ФМР, ИК, масс-спектрометрии исследовано образование наноразмерных частиц меди в нанореакторе на основе супрамолекулярной системы [LiAl₂(OH)₆]₂[Cu₂edta]·nH₂O (Li—Al—Cu(edta)). Показано, что при термическом разложении Li—Al—Cu(edta) при температурах ниже 200 °С происходит двухстадийное удаление межслоевых молекул воды. При температурах выше 200 °С наблюдается одновременная дегидратация металл-гидроксидных слоев [LiAl₂(OH)₆]⁺, а также деструкция комплексонат-ионов [Cu₂edta]²⁻. На первом этапе деструкции до 250—260 °С происходит окислительно-восстановительный процесс с образованием металлической меди и преимущественным выделением в газовую фазу диоксида и оксида углерода. При более высоких температурах термоллиза наблюдается выделение других газообразных продуктов (аммиака, водорода). Образующаяся при термическом разложении фаза меди выделяется на поверхности в виде изометричных частиц с размером от 20 до 50 нм, в то время как в объеме наблюдается образование линзовидных наночастиц меди.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, ЭДТА, наночастицы, термическое разложение, медь, комплексонаты.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокomпозиты, содержащие наноразмерные частицы переходных металлов, инкапсулированные в неорганическую матрицу, могут быть использованы в качестве катализаторов, средств для записи информации, ферромагнитных сорбентов. Такие композиты могут быть получены при термическом разложении слоистых двойных гидроксидов, интеркалированных комплексонатами переходных металлов [1—12], в вакууме или инертной атмосфере. В качестве таких систем достаточно подробно исследованы двойные гидроксиды Li—Al, содержащие комплексонаты никеля [LiAl₂(OH)₆]₂[Niedta]·4H₂O [3, 4, 6, 8, 10] и кобальта [LiAl₂(OH)₆]₂[Coedta]·4H₂O [3, 4, 6, 8, 12]. Имеются данные по термическому разложению двойных гидроксидов Co—Al и Ni—Al, содержащих комплексонаты кобальта и никеля соответственно [11]. Структура этих соединений состоит из металл-гидроксидных слоев состава [LiAl₂(OH)₆]⁺ или [M(II)_{1-x}Al_x(OH)₂]^{x+}, чередующихся со слоями, содержащими комплексы металлов (Co, Ni, Cu) с edta и молекулы воды. Исследование последовательности структурных перестроек при термическом разложении этих соединений, содержащих комплексы Ni и Co с edta, позволили предположить, что на первом этапе (до 200 °С) происходит удаление воды из межслоевого пространства. При температурах выше 200 °С начинает происходить дегидрата-

* E-mail: isupov@solid.nsk.su

ция металл-гидроксидных слоев, которая при температурах выше $300\text{ }^\circ\text{C}$ сопряжена с процессами разрушения комплексонов металлов. Таким образом, в исследованных системах процессу деструкции комплексов $[\text{Medta}]^{2-}$ предшествует значительная, если не практически полная, дегидратация металл-гидроксидных слоев. Термическое разложение двойных гидроксидов, содержащих комплексонат меди $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$, изучено в меньшей степени. Так, в [3, 4, 6] было показано, что при термическом разложении $\text{Li—Al—Cu}(\text{edta})$ процесс деструкции $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$ начинается в области $200\text{ }^\circ\text{C}$, т.е. при существенно более низких температурах по сравнению с комплексонатами никеля и кобальта. Однако детальных исследований процессов структурных перестроек при термическом разложении $\text{Li—Al—Cu}(\text{edta})$ выполнено не было. Эти исследования и явились целью настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойной гидроксид $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{edta})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован согласно [2]. Химический анализ синтезированного соединения и продуктов его термолитического разложения проводили на литий, алюминий, медь, углерод, азот и водород. Литий определяли методом пламенной фотометрии, алюминий — комплексометрическим методом, медь — методом атомно-адсорбционной спектроскопии на приборе ААС-1. Углерод, азот, водород определяли при сжигании образцов в токе кислорода на анализаторе Carlo Erba 1106-3. Химический анализ свидетельствует о том, что формула синтезированного соединения может быть представлена в виде $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{edta})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Процесс термического разложения исследовали с помощью метода термического анализа (прибор Netzsch STA 449C Jupiter, в токе гелия, навески образцов ~ 10 мг, скорость нагрева $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$), а также масс-спектрометрии. Состав газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении, исследовали на высоковакуумной установке проточного типа с масс-спектрометром MX-7303. Обзорный масс-спектр записывали в области массовых чисел от 2 до $48\text{ }m/e$. О составе выделяющихся продуктов судили по пикам с $m/e = 2, 16, 18, 28, 44$, которые были отнесены к выделению водорода, аммиака, воды, моно- и диоксида углерода соответственно. Скорость нагрева составляла 4 град./мин . Для получения термически разложенных образцов исходное соединение нагревали в вакууме ($1\text{—}4\text{ Па}$) в течение 1 ч до необходимой температуры и выдерживали при этой температуре 2 ч. Исходное вещество и продукты его термического разложения исследовали с помощью рентгенофазового анализа, метода ЭПР, ИК спектроскопии. Дифрактограммы термически разложенных образцов получали на дифрактометре ДРОН-3 в интервале углов $2\theta = 5\text{—}70^\circ$, CuK_α -излучение. В ЭПР исследованиях использовали ЭПР-спектрометры X-диапазона: Bruker ER-200D и Radiopan SE/X 2547 с резонатором типа TE₁₀₂. ИК спектры термически разложенных образцов снимали на спектрофотометре Vector 22 фирмы Bruker в интервале длин волн $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде таблеток в КВт.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные термического анализа и масс-спектрометрии. Согласно данным масс-спектрометрии до $160\text{—}180\text{ }^\circ\text{C}$ основным продуктом, выделяющимся в газовую фазу, является вода (рис. 1). Такой состав газовой фазы позволяет отнести эндотермические пики на кривой ДСК с максимумами при 75 и $120\text{ }^\circ\text{C}$ к процессам удаления межслоевой воды. Суммарная потеря массы за счет удаления межслоевой воды составляет примерно $10\text{—}11\%$, что соответствует примерно четырем молекулам воды на формульную единицу $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{edta})]$. Причем как на первом, так и на втором этапе дегидратации происходит удаление примерно одинакового количества воды.

При температурах разложения выше $180\text{—}200\text{ }^\circ\text{C}$, наряду с увеличением интенсивности газовой фазы выделения воды, максимум которого приходится на $270\text{ }^\circ\text{C}$, начинается возрастание интенсивности пиков с $m/e = 28$ и 44 , которые можно отнести к CO и CO_2 . Кривые газовой фазы выделения CO и CO_2 идут симбатно до температуры $360\text{—}370\text{ }^\circ\text{C}$. Первый максимум газовой фазы выделения этих молекул находится в области $220\text{—}230\text{ }^\circ\text{C}$, второй — $310\text{—}320\text{ }^\circ\text{C}$. Третий максимум расположен в области $350\text{ }^\circ\text{C}$.

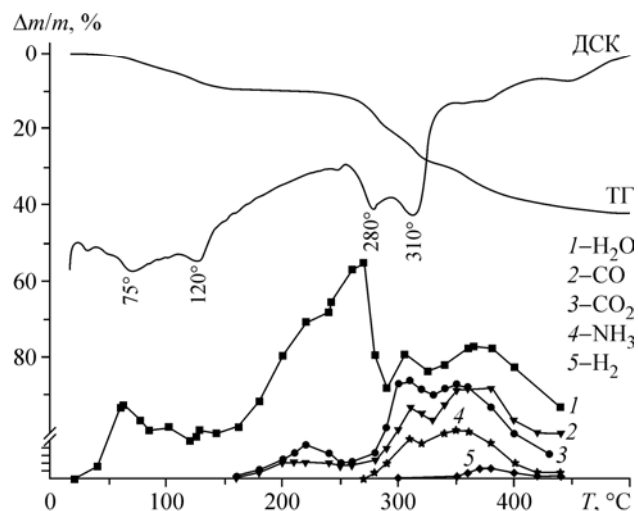


Рис. 1. ТГ и ДСК кривые термического разложения $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в атмосфере гелия, скорость нагрева 10 град./мин; масс-спектрометрические данные по газовой выделению при термическом разложении $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в вакууме, скорость нагрева 4 град./мин

Газовыделение воды при температурах выше 200 °С может быть связано с процессами дегидратации металл-гидроксидных слоев. Следует отметить, что максимум газовыделения воды при 270 °С совпадает с минимумом эндозффекта на кривой ДСК. Наконец, при температурах выше 300 °С

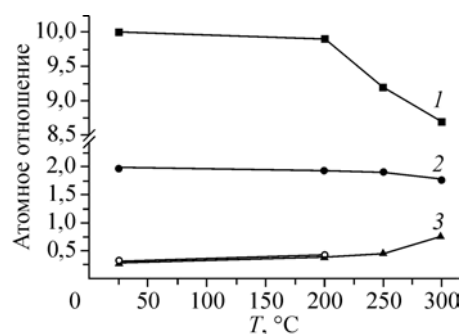
наблюдается повторное повышение интенсивности газовыделения воды.

При температурах выше 275—280 °С наряду с выделением CO и CO_2 наблюдается образование аммиака, регистрируемое по осколку с $m/e = 16$. Выделение аммиака происходит симбатно выделению диоксида углерода. Первый, небольшой максимум газовыделения наблюдается при температурах в области 310 °С, второй пик — 350—360 °С. Наконец, при температурах выше 350 °С наблюдается появление водорода, максимум газовыделения которого приходится на 370—375 °С.

Химический анализ твердых фаз. Масс-спектрометрические данные по составу газовой фазы находят свое подтверждение при анализе твердых фаз, образующихся при термическом разложении $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Разложение при 200 °С практически не приводит к изменению атомного отношения C/Cu и N/Cu в твердой фазе, что согласуется с данными масс-спектрометрии о преимущественном выделении воды в газовую фазу в этом температурном интервале. При более высоких температурах происходит монотонное уменьшение атомного отношения C/Cu (N/Cu) и возрастание C/H в твердой фазе по мере повышения температуры термолитиза (рис. 2). Экспериментально найденное отношение C/H для исходного соединения (0,29) близко к величине, рассчитанной для формулы $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}/\text{H} = 0,31$). Отношение C/H для образца, разложенного при 200 °С (0,40), достаточно близко к величине, рассчитанной для дегидратированного двойного гидроксида $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)]$ ($\text{C}/\text{H} = 0,42$). Наконец, из атомного отношения C/H , полученного для продуктов разложения при 250 и 300 °С, можно оценить степень дегидратации металл-гидроксидного слоя. Для 250 °С эту оценку можно сделать, исходя из данных масс-спектрометрии, согласно которым удаление углерода происходит преимущественно в форме CO и CO_2 , а выделением молекулярного водорода и аммиака можно пренебречь. Тогда валовую формулу продукта, образующегося при термолитизе при этой температуре, можно записать в форме $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_{6-x}\text{O}_{x/2}]_2[\text{CuC}_{9,2}\text{N}_2\text{H}_{12}\text{O}_{8-q}]$. Атомное отношение C/H из этой формулы составляет: $9,2/(24-2x)$. При 250 °С экспериментально найденная величина $\text{C}/\text{H} = 0,45$, это дает для величины $x = 1,8$. Таким образом, термическое разложение при 250 °С приводит к дегидратации примерно 30 % всех гидроксид-ионов. Доля карбоксильных групп, которая претерпела превращения, составляет 20 %.

Для оценки дегидратации металл-гидроксидного слоя при 300 °С необходимо учитывать водород, выделя-

Рис. 2. Зависимость атомного отношения C/Cu (1), N/Cu (2), C/H (3) в твердой фазе от температуры разложения $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в вакууме



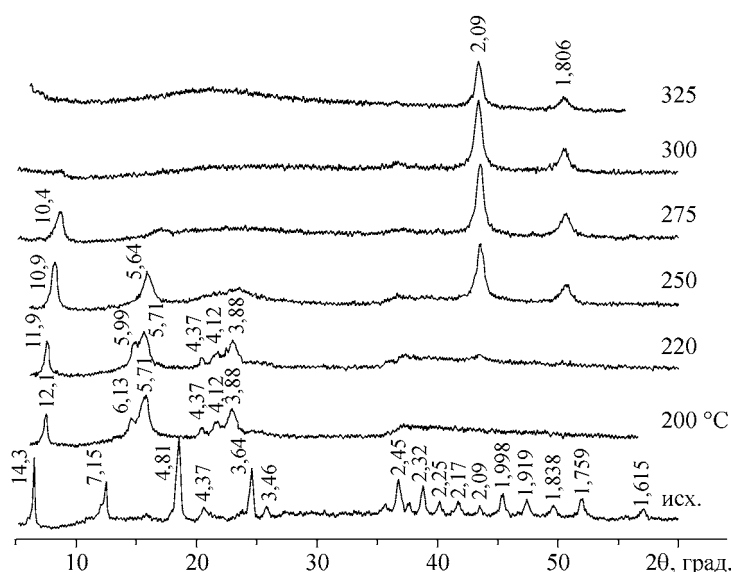


Рис. 3. Рентгенограммы $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{edta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его разложения в вакууме при различных температурах

ющийся в форме аммиака. Такой учет приводит к валовой формуле $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_{6-x}\text{O}_{x/2}]_2[\text{CuC}_{8,7}\text{N}_{1,8}\text{H}_{12-0,6}\text{O}_{8-1}]$. Атомное отношение C/N из этой формулы составляет: $8,7/(24-2x-0,6)$. При $300\text{ }^\circ\text{C}$ экспериментально найденное отношение C/N = 0,75, что дает для величины $x = 5,9$. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в образце, разложенном при $300\text{ }^\circ\text{C}$, металл-гидроксидные слои дегидратированы практически полностью.

Данные рентгенофазового анализа. Для исследования структурных превращений, происходящих при термическом разложении, были выполнены эксперименты по изучению фазового состава термически разложенных образцов Li—Al—Cu(edta) в вакууме при различных температурах (рис. 3). Рентгенограмма исходного вещества содержит значительное число кратных друг другу интенсивных базальных рефлексов ($14,3, 7,15, 4,81, 3,64\text{ \AA}$), имеющих индексы (001), что свидетельствует о слоистом характере этого соединения с величиной слоевого пакета $14,3\text{ \AA}$.

Нагрев Li—Al—Cu(edta) до $200\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к появлению серии кратных друг другу интенсивных рефлексов с набором межплоскостных расстояний ($12,1, 6,13, 4,12\text{ \AA}$), свидетельствующим об образовании фазы со слоистой структурой с величиной слоевого пакета, равной $12,3\text{ \AA}$. Таким образом, удаление межслоевой воды приводит к уменьшению величины слоевого пакета примерно на $2,0\text{ \AA}$. Несмотря на полное удаление воды из межслоевого пространства и достаточно существенное изменение величины слоевого пакета, рефлексы с $d/n = 4,41$ и $5,91\text{ \AA}$ сохраняют свое положение. Это позволяет предположить, что эти рефлексы имеют индексы $hk0$. Повышение температуры до $220\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к небольшому сдвигу базальных рефлексов и уменьшению слоевого пакета на $0,2\text{ \AA}$. Кроме того, на рентгенограмме появляется уширенный рефлекс слабой интенсивности при $2,09\text{ \AA}$, который может быть отнесен к металлической меди. Таким образом, при $220\text{ }^\circ\text{C}$ образование металлической меди наблюдается при сохранении структуры двойного гидроксида. Дальнейшее повышение температуры термолиза до $250\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к существенному возрастанию интенсивности рефлексов, относящихся к меди ($2,09$ и $1,806\text{ \AA}$). Кроме того, наблюдается исчезновение на рентгенограмме ряда рефлексов $d/n = 11,9, 5,99, 4,37, 4,12, 3,88\text{ \AA}$ и появление с $d/n = 10,9$ и $5,64\text{ \AA}$. Наличие в рентгенограмме продуктов термолиза уширенных кратных друг другу рефлексов свидетельствует о наличии фазы со слоистой структурой. Термическое разложение при $275\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к небольшому увеличению интенсивности рефлексов меди. Отмечается исчезновение рефлекса с $d/n = 5,64\text{ \AA}$, в результате чего на рентгенограмме фиксируется только один рефлекс при $10,4\text{ \AA}$, который исчезает при $300\text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, судя по данным РФА, характерной особенностью термического разло-

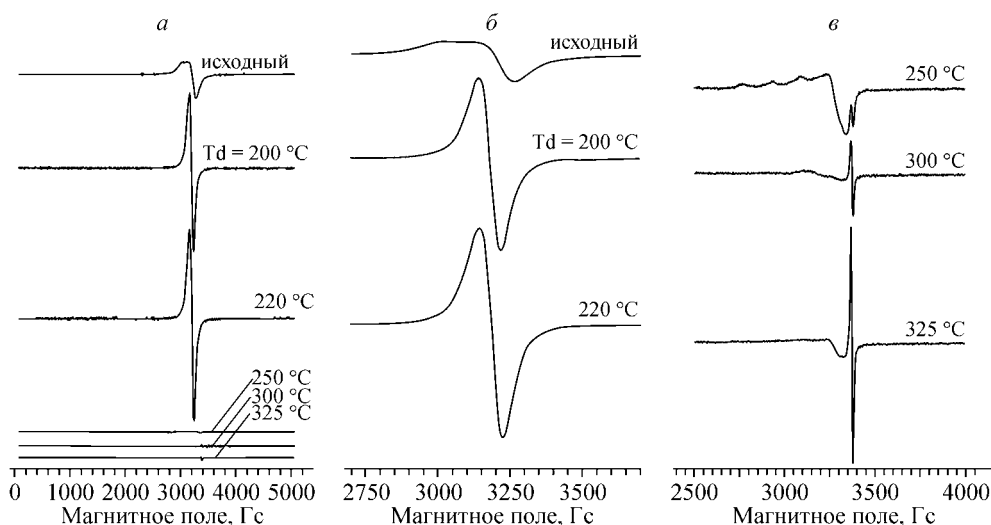


Рис. 4. Спектры ЭПР образцов, полученных при термическом разложении $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в вакууме, T съемки 25 °С: а, б — все спектры сняты при одних и тех же условиях съемки; в — спектры сняты с большей чувствительностью

жения $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ является образование фазы металлической меди при одновременном сохранении фрагментов структуры двойного гидроксида.

Данные ЭПР спектроскопии. Для выяснения характера процессов, происходящих с комплексами $[\text{Cuedta}]^{2-}$, был использован метод ЭПР. В спектре исходной системы (рис. 4) присутствует одна анизотропная линия ЭПР ионов меди. Тонкая структура в данном случае отсутствует, что связано, по-видимому, с наличием обмена между различными парамагнитными ионами. При увеличении температуры нагрева до ~200 °С происходит сужение и симметризация линии ЭПР комплексов меди. При нагреве до 220 °С вид спектра существенно не изменяется, что свидетельствует о том, что количество комплексов $[\text{Cuedta}]^{2-}$, подвергшихся деструкции, относительно невелико. При повышении температуры разложения до 250 °С интенсивность сигнала ЭПР ионов меди резко падает. Это может быть связано с тем, что значительная часть комплексов $[\text{Cuedta}]^{2-}$ претерпевает превращения, связанные с восстановлением катионов меди до металлической меди. В спектре ЭПР при этом проявляются линии тонкой структуры катиона Cu^{2+} . Одновременно с описанной трансформацией сигнала ЭПР ионов меди в спектре появляется дополнительная линия шириной около 15 Э, расположенная в поле, соответствующем $g = 2,00$. При дальнейшем повышении температуры разложения до 300 °С и далее до 325 °С продолжается "гибель" парамагнитных комплексов меди, а интенсивность сигнала с $g = 2,00$ растет. Данную линию поглощения можно интерпретировать как сигнал ЭПР коксовых отложений, возникающих вследствие деструкции edta. С этим предположением хорошо согласуется положение, форма и ширина обсуждаемой линии поглощения.

Данные ИК спектроскопии. Разложение $\text{Li—Al—Cu}(\text{edta})$ при 200 и 220 °С не вызывает существенных изменений в ИК спектре в интервале 400—1800 см^{-1} . Такая слабая зависимость ИК спектров $[\text{Cuedta}]^{2-}$ в исследуемом диапазоне длин волн может быть обусловлена относительно небольшой степенью деструкции комплексоанат-ионов при этих температурах (рис. 5).

Повышение температуры термолитиза до 250 °С приводит к уменьшению интенсивности полос, относящихся к различным колебаниям слоя $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$. Так, наблюдается уменьшение интенсивности полос деформационных колебаний Al—OH (920, 967, 998—1000 см^{-1}), валентных колебаний Al—O (724, 757 см^{-1}), а также деформационных колебаний октаэдра Al—O_6 (536 см^{-1}), свидетельствующие о частичной дегидратации металл-гидроксидного слоя. Существенно изменяется форма полос, относящихся к валентным колебаниям комплексоанат-иона. Так, полоса, относящаяся к асимметричным валентным колебаниям карбоксильной группы с максимумом при 1608—1700 см^{-1} , трансформируется в полосу с максимумом при 1582 см^{-1} , появля-

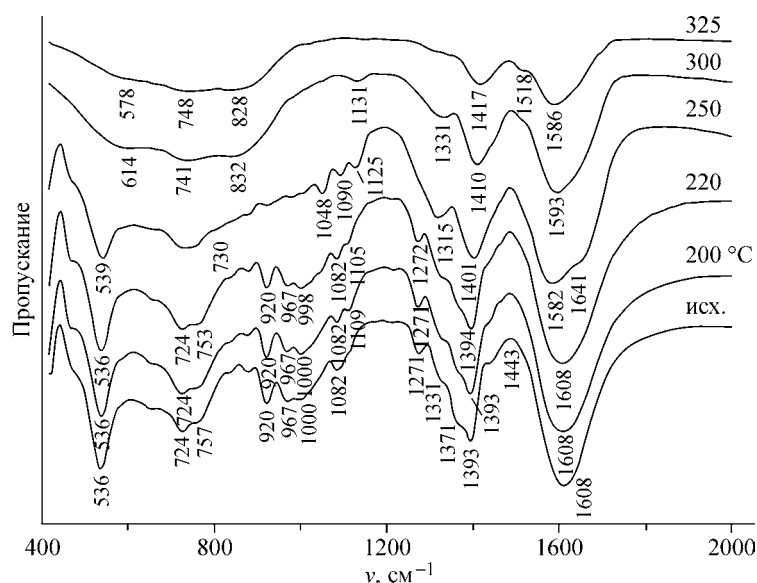


Рис. 5. ИК спектры $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и продуктов его разложения в вакууме при различных температурах

ется плечо при 1640 см^{-1} . Существенные изменения наблюдаются в области частот, относящихся к симметричным валентным колебаниям карбоксильных групп. Вместо полосы с основным максимумом при 1394 см^{-1} появляется полоса при 1400 см^{-1} . Кроме того, исчезают полосы при $1371, 1331, 1270 \text{ см}^{-1}$, вместо них появляется достаточно интенсивная полоса при 1316 см^{-1} . Наконец, наблюдаются достаточно существенные изменения в области колебаний, которые можно отнести к колебаниям C—N : полоса при 1082 см^{-1} сдвигается до 1090 см^{-1} , а также появляются дополнительные полосы при 1048 и 1125 см^{-1} . Наблюдаемые изменения в ИК спектрах подтверждают ранее приведенные данные масс-спектрометрии и химического анализа, свидетельствующие о деструкции части карбоксильных групп.

Повышение температуры термического разложения до 300 °C приводит к практически полному исчезновению полос деформационных и валентных колебаний (Al—OH), деформационных колебаний алюминий-кислородного октаэдра, что свидетельствует о практически полной дегидратации металл-гидроксидного слоя. Вместо этих полос наблюдается образование уширенных полос при $614, 741$ и 832 см^{-1} , которые можно отнести к различным колебаниям алюминий-оксидных фрагментов продуктов термолиты. Наиболее сильные изменения полос, относящихся к колебаниям органического фрагмента, наблюдаются в области колебаний C—N : полностью исчезают полосы при $1048, 1090 \text{ см}^{-1}$. Полоса при 1125 см^{-1} уширяется и сдвигается до 1131 см^{-1} . Такие изменения связаны с деструкцией части связей C—N и частичным удалением азота в виде аммиака, регистрируемого как по химическому анализу твердой фазы, так и в масс-спектрах газовой фазы. Изменяется форма спектра в области валентных колебаний карбоксильных групп: уменьшается общая интенсивность полос, исчезает плечо при 1640 см^{-1} .

Наконец, при температуре 325 °C наблюдается дальнейшее уменьшение интенсивности полос, относящихся к колебаниям карбоксильной группы ($1330, 1410$ и $1586\text{—}1590 \text{ см}^{-1}$). Практически полностью исчезают полосы, характерные для колебаний связи C—N (1131 см^{-1}). Одновременно появляется достаточно слабая полоса при 1518 см^{-1} , которая может быть отнесена к колебаниям C=C ароматического кольца [13]. Таким образом, данные ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что при температурах выше 325 °C начинается процесс образования молекул полиароматической природы.

Схема структурных превращений. Экспериментальные данные позволяют предложить следующую схему структурных превращений, происходящих при термическом разложении $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Структура $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ состоит из металл-гидроксидных слоев $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$, чередующихся со слоями, содержащими комплексные

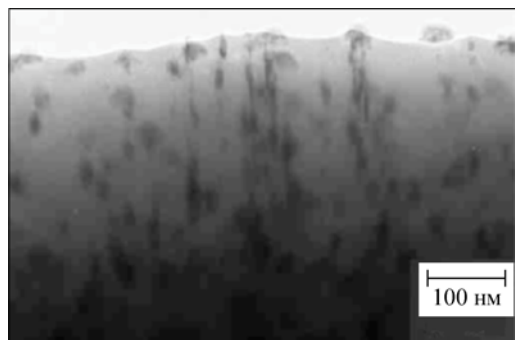


Рис. 6. Электронно-микроскопический снимок продуктов термического разложения $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cu}(\text{edta})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в вакууме при $250\text{ }^\circ\text{C}$

анионы $[\text{Cu}(\text{edta})]^{2-}$ и молекулы воды. Толщина слоевого пакета для $\text{Li—Al—Cu}(\text{edta})$ зависит от содержания воды в исходном соединении и варьируется от 14,3 до 14,7 Å.

При температурах ниже $200\text{ }^\circ\text{C}$, судя по данным термического анализа, происходит двухстадийное

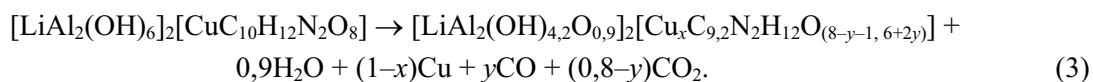
удаление межслоевых молекул воды по уравнениям (1) и (2):



Этот процесс связан с уменьшением величины слоевого пакета примерно на $2,0\text{—}2,2\text{ \AA}$. Кроме того, как видно из данных ЭПР, процесс удаления воды из межслоевого пространства приводит к изменению локального окружения катионов меди за счет некоторой деформации органического фрагмента, что, по-видимому, и является причиной сужения и симметризации линии ЭПР комплексов меди.

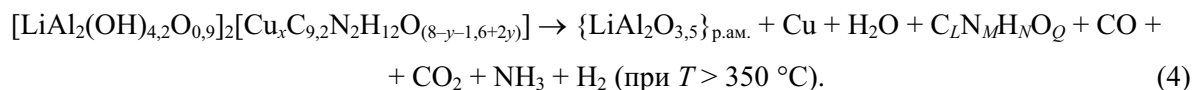
Повышение температуры до $220\text{ }^\circ\text{C}$ приводит как к частичной дегидратации слоев $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]^+$ с выделением молекул воды в газовую фазу, так и к частичному разложению комплексоновата меди с выделением в газовую фазу молекул диоксида углерода и CO . Однако, судя по тому, что потеря массы при этой температуре не очень сильно отличается от потери при $200\text{ }^\circ\text{C}$, степень протекания дегидратации слоев и разрушения комплекса не очень велика. Это подтверждается тем, что интенсивность рефлексов образующейся фазы металлической меди мала. Образующиеся наночастицы меди, судя по уширению рентгеновских рефлексов, обладают достаточно небольшой величиной ОКР (порядка $9\text{—}10\text{ нм}$). Основная часть матрицы твердого тела сохраняет структуру слоистого двойного гидроксида.

Дальнейшее повышение температуры разложения до $250\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к одновременной дегидратации металл-гидроксидных слоев (примерно на 30%) и процессам деструкции карбоксильных групп (на $20\text{—}25\%$). Это означает, что примерно одна карбоксильная группа в каждом комплексоноват-ионе претерпевает разложение с выделением в газовую фазу диоксида углерода или его оксида. Существенное снижение интенсивности ЭПР спектра Cu^{2+} после разложения, а также резкое увеличение интенсивности рефлексов меди на рентгенограмме свидетельствует о том, что распад комплексоноват-иона связан с восстановлением значительной доли катионов меди до металлической меди. Основной суммарный процесс на этом этапе может быть представлен уравнением



Такая запись предполагает, что в металл-гидроксидных слоях наряду с гидроксид-ионами присутствует некоторое количество анионов кислорода. Кроме того, часть комплексоноват-ионов, в которых произошли процессы окисления-восстановления, "теряет" катионы меди. Данные ЭПР свидетельствуют о том, что процесс термоллиза при этой температуре сопровождается образованием небольшого количества молекул полиароматической природы. Размер ОКР меди, вычисленный из уширения рентгеновских рефлексов, составляет примерно 10 нм . Данные электронной микроскопии свидетельствуют о том, что образующаяся при термическом разложении фаза меди выделяется на поверхности в виде изометричных частиц размером от 20 до 50 нм , в то время как в объеме частицы имеют форму линз (рис. 6). Диаметр линз варьируется от 20 до 50 нм , а их толщина составляет примерно $10\text{—}15\text{ нм}$. Наличие слоистой матрицы, в которой выделяется металлическая медь, по-видимому, и определяет специфическую, линзовидную форму частиц металлической меди.

Наконец, при повышении температуры разложения до 300 °С и выше идет практически полная дегидратация металл-гидроксидных слоев и дальнейшее восстановление оставшихся катионов меди до металлической меди. Выделяющаяся медь находится в рентгеноаморфной матрице, состоящей из алюминатов лития и органических фрагментов сложного состава. Содержание молекул полиароматической природы в этих фрагментах увеличивается по мере увеличения температуры термического разложения. Процесс разложения на этом этапе может быть приближенно представлен реакцией



Таким образом, особенностью термического разложения $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]_2[\text{Cuedta}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по сравнению с никель- и кобальтсодержащими двойными гидроксидами, изученными нами ранее, является то, что разложение металл-гидроксидного слоя происходит параллельно с деструкцией комплексонов-ионов и образованием металлической меди. По-видимому, наличие фрагментов со слоистой структурой, образующихся при термическом разложении, вызывает появление анизотропных по форме частиц меди внутри матрицы твердого тела.

Работа выполнена при финансовой поддержке бюджетного проекта ИХТТМ СО РАН "Исследование реакционной способности твердых веществ и механизмов химических реакций в твердой фазе", гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ (проект НШ-4505.2006.3), междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН (№ 99), программы фундаментальных исследований президиума РАН (проект 8.16), программы Отделения химии и науки о материалах (проект 5.7.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исупов В.П., Тарасов К.А., Чупахина Л.Э. и др. // Докл. АН. – 1994. – **336**, № 2. – С. 209 – 211.
2. Исупов В.П., Тарасов К.А., Чупахина Л.Э. и др. // Журн. неорганической химии. – 1995. – **40**, № 2. – С. 22 – 26.
3. Isupov V.P., Chupakhina L.E., Mitrofanova R.P. et al. // Solid State Ionics. – 1997. – **101–103**. – P. 265 – 270.
4. Исупов В.П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия: Дис. ... д.х.н. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 1998.
5. Tarasov K.A., Isupov V.P., Bokhonov B.B. et al. // J. Mater. Synth. Proc. – 2000. – **8**, N 1. – P. 21 – 27.
6. Тарасов К.А. Двойные гидроксиды алюминия и лития с комплексами ЭДТА переходных металлов как прекурсоры для синтеза нанофазных металлсодержащих систем: Дис. ... к.х.н. – Новосибирск: ИХТТМ СО РАН, 2001.
7. Исупов В.П., Тарасов К.А., Чупахина Л.Э. и др. // Докл. АН. – 2003. – **391**, № 4. – С. 492 – 495.
8. Tarasov K.A., Isupov V.P., Yulikov M.M., Ermakov A.E. // Solid State Phenom. – 2003. – **90–91**. – P. 527 – 534.
9. Тарасов К.А., Исупов В.П., Бохонов Б.Б., Ермаков А.Е. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – **12**. – С. 377 – 382.
10. Юликов М.М., Аборнев И.С., Мартынов О.Н. и др. // Кинетика и катализ. – 2004. – **45**, № 5. – С. 1 – 4.
11. Старикова Е.В., Исупов В.П., Тарасов К.А. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, Прилож. – С. S116 – S121.
12. Исупов В.П., Митрофанова Р.П., Чупахина Л.Э. и др. // Там же. – 2005. – **46**, Прилож. – С. S161 – S166.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963.