



УДК 544.01

© 2010

Е. Ф. Воронин, Л. В. Носач, Е. И. Оранская, Н. В. Борисенко,  
член-корреспондент НАН Украины И. С. Чекман

### Стабилизация высокодисперсного состояния $\text{CuSO}_4$ путем образования монослоя на поверхности наночастиц кремнезема в условиях механоактивации

*Методами ІЧ спектроскопії, рентгенофазового аналізу та термогравіметрії визначено, що після механоактивації суміші  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  з нанокремнеземом у вологому повітряному середовищі сульфат міді знаходиться на поверхні наночастинок у вигляді моношару високогідратованих іонів (у середньому 1 іон оточений 9–10 молекулами води) та, можливо, кластерів розміром  $< 2$  нм. На прикладі  $\text{CuSO}_4$  показано принципову можливість стабілізації водорозчинних неорганічних солей у высокодисперсному нанорозмірному стані шляхом утворення моношарового покриття на поверхні наночастинок кремнезему в умовах механоактивації у газовому дисперсійному середовищі.*

Неорганические соли в конденсированном состоянии существуют в виде кристаллов различных размеров и характеризуются низкой дисперсностью. Придание им высокой дисперсности является важной задачей при создании кристаллизующих реагентов для метеорологии, средств обработки семян, лекарственных препаратов и т. п. Различные виды диспергирования не позволяют получить частички размером менее 0,1 мкм [1], а перевод солей в высокодисперсное (наноразмерное) состояние путем вакуумной термической возгонки в основном малоэффективно, вследствие проблем с его стабилизацией.

Цель настоящей работы — на примере сульфата меди изучить возможность стабилизации высокодисперсного состояния растворимых неорганических солей путем создания на поверхности наноразмерных частиц кремнезема монослоя  $\text{CuSO}_4$ .

В качестве наноразмерного кремнезема (нанокремнезема) использовали пирогенный высокодисперсный кремнезем марки А-300 производства ПО “Орисил” (Калуш, Украина) с величиной удельной поверхности  $340 \text{ м}^2/\text{г}$ . Такой кремнезем состоит из сферических частиц диаметром 8–9 нм, на поверхности которых находятся силанольные группы  $\equiv \text{Si}-\text{OH}$  и сорбированные молекулы воды [2]. Концентрация свободных силанольных групп ( $\alpha_{\text{OH}}$ ) — главных сорбционных центров поверхности — для используемого образца кремнезема составила 0,8 ммоль/г.

В качестве неорганической растворимой соли был выбран фармакопейный пятиводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , широко используемый в медицинской практике.

Идея эксперимента состояла в том, чтобы путем механического воздействия в шаровой мельнице разрушать кристаллическую структуру соли и с помощью адсорбции на поверхности наночастичек кремнезема заставить стабилизировать продукты такого разрушения.

Механическую активацию смесей нанокремнезема (25 г) с пятиводным сульфатом меди (5 г, что соответствует  $\alpha_{\text{OH}} = 0,8$  ммоль/г) проводили в керамической шаровой мельнице (объем барабана  $\sim 0,8$  дм<sup>3</sup>, размер шаров 2–3 см, число оборотов — 60 мин<sup>-1</sup>) в сухой (образец 1, табл. 1) и влажной (образец 2) атмосферах в течение 5 ч. Влажную атмосферу создавали путем добавления в барабан воды в количестве 12,5 г (соотношение вода — кремнезем составило 0,5 г на 1 г), смесь при этом оставалась сыпучей. После механоактивации образцы прогревали 2 ч на воздухе при 80 °С. Аналогичным образом приготовили контрольные образцы механически активированного кремнезема, но не содержащие сульфата меди, — образцы 3 (в сухой атмосфере) и 4 (во влажной).

Полученные образцы были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, ИК спектроскопии и термогравиметрии.

Дифрактограммы исследуемых образцов кремнезема получали с помощью дифрактометра ДРОН-4-07 (Россия) в  $\text{Cu}/\text{K}$   $\alpha$ -излучении с Ni-фильтром в отраженных лучах по геометрии Брегга–Брентано. ИК спектральные исследования проводились на спектрометре с преобразованием Фурье “Термо-Николет” (Nicolet Instrument Corporation, США) в режиме отражения. Для термогравиметрических исследований использовали дериватограф марки Q-1500 D MOM Budapest (Венгрия).

Как известно, дисперсные вещества получают двумя способами — конденсационным и диспергационным [3]. Второй способ состоит в дроблении вещества с использованием механических аппаратов-дробилок различных конструкций. Особенностью механического дробления является то, что при достижении размеров примерно 0,1 мкм частички твердого тела подвергаются только пластической деформации без дальнейшего разрушения [1]. Поэтому данное обстоятельство ограничивает возможности диспергационного способа и с его помощью получить наноразмерные частицы весьма проблематично.

На дифрактограмме образца 1, полученного механоактивацией смеси в сухой атмосфере, на фоне аморфного гало от кремнеземной матрицы наблюдаются пики, характерные для сульфата меди (кривая 1 на рис. 1), т. е. в структуре соли никаких существенных изменений не произошло. Это означает, что данный образец представляет собой механическую смесь, в которой кремнезем и соль существуют в виде отдельных фаз. Полоса поглощения

Таблица 1. Состав и некоторые характеристики исследуемых образцов

Образец	Состав	Количество, г	Кристаллическая структура	Свободные силанольные группы	Потеря массы, %	
					300 °С	1000 °С
1	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	+	+	8,5	14,3
	Нанокремнезем	25				
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5	—	—	23	31,4
	Нанокремнезем	25				
	Вода	12,5				
3	Нанокремнезем	25	—	+	2	3,0
4	Нанокремнезем	25	—	+	4	5,3
	Вода	12,5				

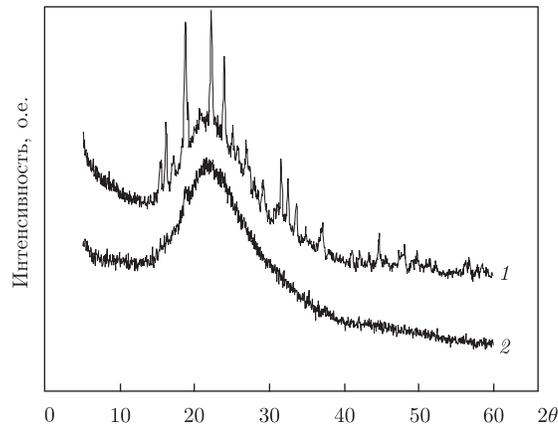


Рис. 1. Рентгенограммы образцов нанокремнезема, модифицированных сульфатом меди в сухой (1) и влажной (2) атмосферах

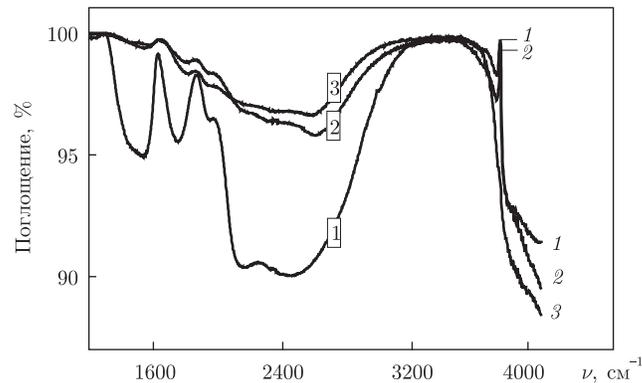


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходного нанокремнезема (1) и модифицированного сульфатом меди в сухой (2) и влажной (3) атмосферах

свободных силанольных групп поверхности кремнезема  $3750\text{ см}^{-1}$  после механоактивации с  $\text{CuSO}_4$  в сухой атмосфере осталась практически без изменений (кривая 2 на рис. 2), что свидетельствует об отсутствии какого-либо заметного взаимодействия между фазами кремнезема и сульфата меди.

Иная картина наблюдается для образца 2, полученного путем механоактивации смеси во влажной атмосфере. Дифрактограмма такого образца не содержит пиков (см. кривую 2 на рис. 1), которые могли бы относиться к кристаллической структуре. Это значит, что сульфат меди в образце находится в аморфном или высокодисперсном состоянии (размер кристаллитов не превышает 2 нм), в кристаллическом состоянии может оставаться не более 1–2%, что является границей чувствительности метода [4].

Так как количество введенного в систему сульфата меди равно емкости монослоя (0,8 ммоль/г), то сульфат меди в этом случае может располагаться на поверхности наночастиц кремнезема в виде монослоя. В пользу такого предположения говорит полное исчезновение в ИК-спектре образца полосы свободных силанольных групп  $3750\text{ см}^{-1}$  (кривая 3 на рис. 2) вследствие ее смещения примерно на  $400\text{ см}^{-1}$  в более длинноволновую область. Такое смещение обычно вызывается участием свободных силанольных групп в межмолекулярных адсорбционных взаимодействиях, чаще всего, в образовании водород-

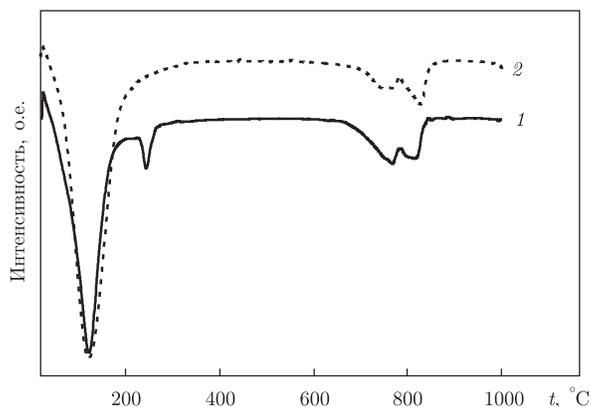


Рис. 3. Дифференциальные термограммы образцов нанокремнезема, модифицированных сульфатом меди в сухой (1) и влажной (2) атмосферах

ных связей [2]. Поскольку в ИК-спектрах образцов 1 и 4 (образец 4 — нанокремнезем, механоактивированный во влажной атмосфере, но без  $\text{CuSO}_4$ , табл. 1) данная полоса сохраняется, то можно заключить, что возмущение силанольных групп обусловлено взаимодействием именно с ионами монослоя сульфата меди, а точнее — с их гидратными оболочками. Поскольку ионы — это очень активные частицы, то для них, например при возгонке неорганических солей, характерно образование кластеров и/или кристаллитов, что во многом предопределяет проблемы стабилизации высокодисперсного состояния. Мы полагаем, что именно гидратация ионов сульфата меди в условиях описанного эксперимента позволяет им находиться на поверхности кремнезема в виде монослоя или в состоянии, близком к нему.

Для определения величины гидратации соли в образцах 1 и 2 и поверхности нанокремнезема всех образцов был использован метод термогравиметрии.

Термограмма смеси нанокремнезем — сульфат меди (образец 1) содержит пик при  $\sim 120^\circ\text{C}$  (кривая 1 на рис. 3), который обусловлен выделением молекул воды, физически сорбированной на поверхности, и части молекул кристаллогидрата. Остальная часть кристаллизационной воды выделяется при  $\sim 240^\circ\text{C}$ , а свыше  $650^\circ\text{C}$  начинается термодеструкция сульфата меди по схеме [5]:  $2\text{CuSO}_4 = 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ . Общее снижение массы при термодеструкции образца 1 в диапазоне температур от 20 до  $1000^\circ\text{C}$  составило 14,3%. Сюда входит разложение соли по приведенной выше схеме, удаление молекул кристаллизационной, физически сорбированной и прочносвязанной воды. Кристаллизационная и физически сорбированная формы воды полностью удаляются из образца при прогреве до  $300^\circ\text{C}$  и составляют 8,5% его массы. Из них 2% относятся к физически сорбированной воде, содержащейся на поверхности (ср. образец 3, табл. 1), а 6,5% — к кристаллизационной, что близко к теоретической величине 6%.

У термограммы нанокремнезема, содержащего сульфат меди в рентгеноаморфном состоянии (образец 2), пик при  $\sim 240^\circ\text{C}$  отсутствует (см. кривую 2 на рис. 3). Это означает, что состояние гидратных оболочек сульфата меди в образцах 1 и 2 отличаются. Кристаллизационная вода в образце 2 находится в ином виде, чем в образце 1, и, как показали термогравиметрические исследования, в значительно большем количестве.

Из дериваторамм вычислено, что в диапазоне  $20\text{--}300^\circ\text{C}$  для образца 2 потери массы составили 23% (см. табл. 1), из которых 4% — физически сорбированные на кремнеземе молекулы воды (ср. с образцом 4), а 19% обусловлены удалением молекул воды, связанных

с сульфатом меди. Маса сухого остатка 1 г образца 2 после прогрева при 300 °С составила 770 мг. Он содержит 87 мг безводного сульфата меди и 683 мг кремнезема (0,8 ммоль соли на 1 г SiO<sub>2</sub>). Отсюда несложно рассчитать, что молярное соотношение кристаллизационная вода — соль для образца 2 равно 19,4. Таким образом, в образце, модифицированном сульфатом меди, на 1 ммоль соли приходится примерно 19 ммоль воды или в среднем каждый ион окружен 9–10 молекулами воды.

Таким образом, методами ИК спектроскопии, рентгенофазового анализа и термогравиметрии показано, что после механоактивации смеси CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O с нанокремнеземом во влажной воздушной среде сульфат меди находится на поверхности наночастиц в виде монослоя высокогидратированных ионов и, возможно, кластеров размером менее 2 нм. Об этом свидетельствуют: 1) отсутствие пиков на дифрактограмме образца; 2) полное исчезновение полосы поглощения свободных силанольных групп в ИК-спектре в области 3750 см<sup>-1</sup> в результате ее сдвига в более длинноволновую сторону примерно на 400 см<sup>-1</sup>; 3) количество выделившейся при прокаливании образца воды: молярное соотношение соль — кристаллизационная вода составило ~ 1 : 19.

На примере CuSO<sub>4</sub> показана принципиальная возможность стабилизации водорастворимых неорганических солей в высокодисперсном наноразмерном состоянии путем образования монослойного покрытия на поверхности наночастиц кремнезема в условиях механоактивации в газовой дисперсионной среде.

1. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – 75, № 3. – С. 203–216.
2. Химия поверхности кремнезема: В 2 ч. / Под ред. А. А. Чуйко. – Киев: УкрИНТЭИ, 2001. – Ч. 1, 2. – 1236 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): Учеб. для вузов. – Москва: Химия, 1982. – 400 с.
4. Драго Р. Физические методы в химии / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1981. – Т. 2. – 456 с.
5. Некрасов Б. Н. Основы общей химии. – Москва: Химия, 1973. – Т. 1. – 656 с.

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко  
НАН Украины, Киев*

*Национальный медицинский университет  
им. А. А. Богомольца МОЗ Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 02.02.2010*

**E. F. Voronin, L. V. Nosach, O. I. Oranska, M. V. Borysenko,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **I. S. Chekman**

### **Stabilization of high-disperse state of CuSO<sub>4</sub> by the monolayer formation on the surface of silica nanoparticles due to mechanoactivation**

*By IR spectroscopy methods, X-ray diffraction analysis and thermogravimetry, it is shown that, after the mechanoactivation of a mixture of CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O with nanosilica in moist atmosphere, copper sulphate is on a surface of nanoparticles as a monolayer of highly hydrated ions (on the average, 1 ion is surrounded by 9–10 molecules of water) and, probably, as clusters, whose size is less than 2 nm. By the example of CuSO<sub>4</sub>, the basic possibility of the stabilization of water-soluble inorganic salts in a high-disperse nanosize state by the monolayer formation on the surface of silica nanoparticles due to the mechanoactivation in a gas dispersion medium is shown.*