

УДК 541.64:542.943:546.562

## СИНТЕЗ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОПРЕВРАЩЕНИЯ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ

© 2019 г. Г. Ю. Остаева<sup>а,\*</sup>, И. Ю. Исаева<sup>а</sup>, И. В. Моренко<sup>а</sup>,  
Е. А. Елисева<sup>а</sup>, А. А. Литманович<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)  
125319 Москва, Ленинградский пр., 64, Россия

\* e-mail: galinaostaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 30.12.2018 г.

После доработки 22.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Исследован процесс окислительно-восстановительного взаимопревращения наночастиц золей Cu и Cu<sub>2</sub>O в присутствии поли-N-винилпирролидона. Процессы восстановления проводили *трет*-бутиламин-бораном, окисления – ионами меди Cu<sup>2+</sup>. Последовательное окисление–восстановление медьсодержащих наночастиц было успешно проведено несколько раз. Устойчивые золи Cu и Cu<sub>2</sub>O были получены в течение всех этапов восстановления-окисления. Первоначально образовывались только изолированные сферические наночастицы, средний диаметр которых увеличивался с каждым этапом от 6.5 до 10 нм. По мере роста числа взаимопревращений обнаруживались ассоциаты наночастиц сферической симметрии, затем червеподобные наноструктуры. На последних этапах наблюдались ассоциаты наночастиц с тороидальной симметрией.

DOI: 10.1134/S2308113919030094

За последние несколько лет значительно вырос интерес к синтезу и изучению свойств наночастиц меди и ее оксидов, а также композитов, в состав которых эти частицы входят. Большое внимание обусловлено перспективами создания на их основе новых наноматериалов для использования в электронике [1–3], катализе [4–8], медицине [9], сельском хозяйстве [10, 11], экологии [12] и других областях.

Несмотря на достигнутые успехи в области создания новых наноматериалов, до сих пор проблема разработки научных основ контролируемого синтеза наночастиц с необходимыми размерными характеристиками и управление агрегацией остаются актуальными. Что касается наночастиц металлической меди, то первоочередной задачей является обеспечение их устойчивости к окислению. Один из наиболее распространенных способов получения наночастиц меди и оксида меди(I) – восстановление ионов двухвалентной меди в полимерных растворах [3, 13–21]. Продуктами таких реакций обычно являются золи нанокompозитов, включающих медьсодержащие наночастицы и макромолекулы полимера. Макромолекулы взаимодействуют с поверхностью наночастиц и обеспечивают их устойчивость к агрегации.

В золях меди малый размер частиц металла обуславливает их неустойчивость к окислению, несмотря на защищенность поверхности этих частиц полимерными экранами. Главную роль в окислении отводят растворенному в дисперсионной среде кислороду. Однако недавно было показано, что наночастицы меди настолько быстро окисляются до Cu<sub>2</sub>O ионами Cu<sup>2+</sup>, что до полного исчерпания ионов в реакционной системе устойчивый золь металлической меди не может быть получен [17].

В настоящей работе предпринята попытка экспериментального обоснования нового подхода к синтезу золей наночастиц Cu и Cu<sub>2</sub>O, а именно, путем последовательного восстановления–окисления по схеме



в присутствии полимерного протектора, способного экранировать наночастицы как металлической меди, так и ее оксида. Кроме того, исследование обратимых окислительно-восстановительных взаимопревращений наночастиц представляют самостоятельный интерес во многих областях применения, например в катализе.

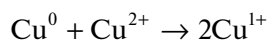
В качестве полимерного протектора использовали поли-*N*-винилпирролидон (ПВП). Этот полимер чаще других используется при синтезе наночастиц как металлической меди, так и оксида меди(I) в качестве регулятора их размера и стабилизатора соответствующих золей [16, 17, 22–26].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двухвалентный хлорид меди (II) (х.ч., “Реахим”), пятиводный сульфат меди (II) квалификации х.ч. (Реахим), *трет*-бутиламин-боран (ТБАБ) (98%, “Авиабор”), ПВП с  $M = 36 \times 10^4$  (“Fluka”) применяли без дополнительной очистки. Растворы ПВП,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CuSO}_4$  готовили при 20°C за 1 сутки до эксперимента, раствор ТБАБ – непосредственно перед употреблением в дважды дистиллированной воде.

Для получения  $\text{Cu}_2\text{O}$  использовали реакцию восстановления ионов меди ТБАБ. В водный раствор, содержащий 0.01 моль/л соли меди ( $\text{CuCl}_2$  или  $\text{CuSO}_4$ ) и 0.01 осново-моль/л ПВП, добавляли рассчитанное количество свежеприготовленного раствора восстановителя. Концентрация ТБАБ в реакционной смеси составляла 0.01 моль/л. Золи нульвалентной меди получали при концентрации ТБАБ 0.015 моль/л. Температура синтеза  $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Окисление проводили по реакции



На всех стадиях синтеза регистрировали электронные спектры. Пробы для просвечивающей электронной микроскопии отбирали при появлении в спектре полос в области 475 либо 570 нм. Полосу спектра в области 475–480 нм обычно относят к поглощению  $\text{Cu}_2\text{O}$  [13, 27]. Полоса при 570 нм обусловлена локализованным поверхностным плазмонным резонансом наночастиц меди [28].

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре “Specord 210 Plus” (“Analytik JenaAG”, Германия) с обработкой их программой WinAspect. Измерения проводили в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см.

Размер наночастиц металла определяли, используя просвечивающую электронную микроскопию. Исследования проводили на приборе JEM-1011 (“Jeol”, Япония) с цифровой камерой “Gatan” (США), работающей под управлением программы “Digital micrograph” и приборе LEO 912 AB OMEGA (“Carl Zeiss”, Германия).

При подготовке образца каплю золя наносили на покрытую формваром медную сетку и удаляли избыток жидкости фильтровальной бумагой. Образец высушивали при комнатной температуре (время высушивания не превышало 5–10 мин).

Гистограммы распределения частиц по размерам строили, анализируя микрофотографии ПЭМ при выборке, содержащей более 500 частиц.

Полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа электронограммы обрабатывались и индицировались с помощью программного обеспечения Process Diffraction v.8.7.1, CrysTBox v.1.1 и кристаллографической базы данных JCPDS-ICDD PDF-2 [29, 30].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

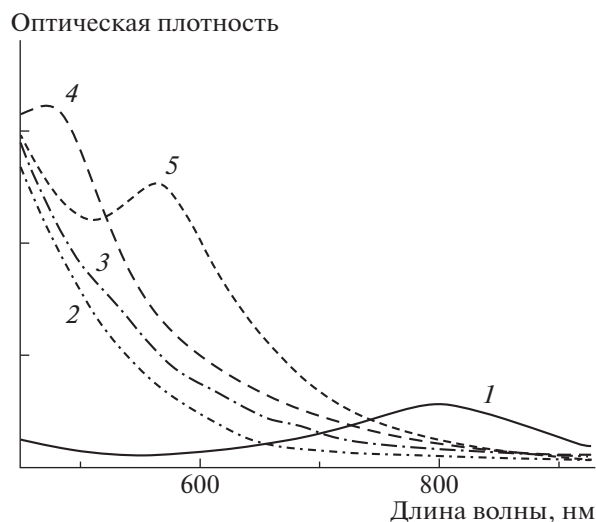
При восстановлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ТБАБ в водных растворах  $\text{CuCl}_2$  и ПВП возможно получение золей  $\text{Cu}_2\text{O}$  [17]. Добавление к ним новых порций восстановителя приводит к образованию золей  $\text{Cu}^0$ . Цвет реакционной смеси в процессе восстановления изменяется: без восстановителя – голубой, после добавления ТБАБ становится желтым, затем желто-оранжевым, золи металлической меди – лиловые. Изменение цвета реакционной смеси свидетельствует о том, что образуются различные продукты восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

На электронных спектрах до начала восстановления регистрируется широкая полоса в области 810 нм, характерная для водных растворов солей меди. После добавления восстановителя эта полоса исчезает. На рис. 1 показаны спектры поглощения реакционной смеси в течение восстановления ионов меди. Золи  $\text{Cu}_2\text{O}$  окрашены в желто-оранжевый цвет, в спектре наблюдается полоса при 475 нм. Золи меди – лилового цвета, в спектре – полоса поглощения при 570 нм, обусловленная локализованным поверхностным плазмонным резонансом наночастиц меди [28].

Методом электронографии доказано, что получены металлические наночастицы меди, имеющую поликристаллическую структуру. На рис. 2 представлена электронограмма золя меди, дифракционная картина которой соответствует градиентированной кубической решетке меди (JCPDS 00-004-0836), рассчитанные и эталонные значения межплоскостных расстояний приведены в табл. 1.

В результате введения дополнительной порции ионов двухвалентной меди в заранее синтезированный золь меди наночастицы меди окисляются до  $\text{Cu}_2\text{O}$  ионами  $\text{Cu}^{2+}$  даже в бескислородной среде [17]. Золь приобретает желто-оранжевую окраску. Электронные спектры процесса окисления металлического золя приведены на рис. 3. Полоса поглощения при 570 нм, обусловленная локализованным поверхностным плазмонным резонансом наночастиц меди, исчезает. Появляется полоса поглощения при 475 нм.

Окисление наночастиц меди было подтверждено методом электронографии. На рис. 4 пред-

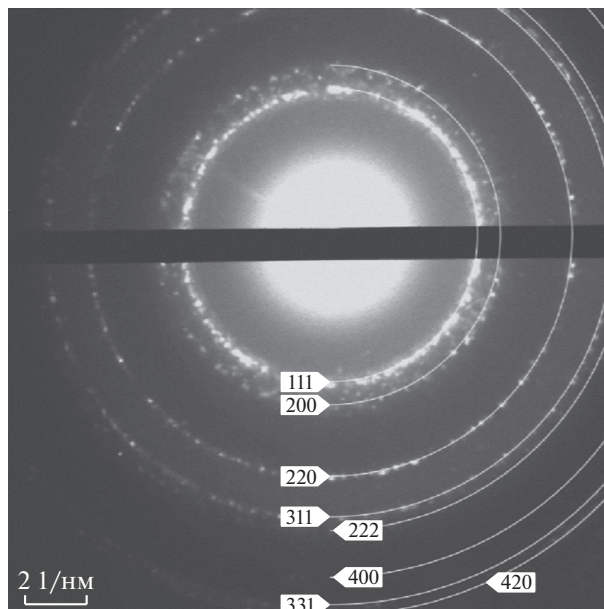


**Рис. 1.** Спектральные зависимости оптической плотности реакционной смеси до начала реакции (1) и в процессе восстановления ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  через 35 (2), 80 (3), 110 (4) и 160 мин (5).

ставлена электронограмма образца после окисления, к которому была добавлена дополнительная порция ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Зарегистрированы изменения дифракционной картины, которые соответствуют кубической решетке  $\text{Cu}_2\text{O}$  (JCPDS 00-005-0667), рассчитанные и эталонные значения межплоскостных расстояний указаны в табл. 2. Гранецентрированная кубическая решетка  $\text{Cu}$  легче переходит в кубическую решетку  $\text{Cu}_2\text{O}$ . При образовании оксида  $\text{CuO}$ , имеющего моноклинную кристаллическую решетку, требуются разрушение и перестройка гранецентрированной кубической решетки меди.

При синтезе золь  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}^0$  в качестве полимерного протектора использовали макромолекулы ПВП, которые способны взаимодействовать с поверхностью наночастиц новой фазы, формирующейся в растворе полимера. В результате такого взаимодействия на поверхности наночастицы образуется макромолекулярный экран, и рост частицы прекращается [31, 32]. Продуктом реакции является золь наноконкомпозита, представляющего собой комплекс наночастиц и полимерного протектора. Теория псевдоматричного синтеза подобных золь, опирающаяся на представления о кооперативном характере нековалентных взаимодействий макромолекул с поверхностью наночастиц, дает возможность эффективного контроля за размерными характеристиками наночастиц в процессах синтеза золь [33, 34].

Чтобы выяснить, как изменяется размер наночастиц при окислении, был синтезирован золь металлической меди. Исходная концентрация ионов меди до восстановления  $C_0$  равна 0.01 моль/л.



**Рис. 2.** Электронограмма наночастиц золь меди, соответствующая JCPDS 00-004-0836.

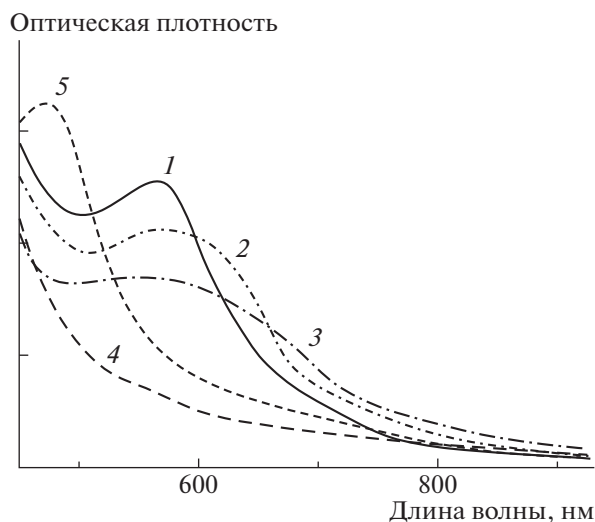
По окончании синтеза золь остаточная концентрация ионов меди не более 0.5 ммоль/л.

Золь разделили на три части. В каждую часть добавили дополнительную порцию ионов  $\text{Cu}^{2+}$  до концентрации  $C_0/4$ ,  $C_0/2$  и  $C_0$ . Все золи остались прозрачными и агрегативно устойчивыми. В спектрах поглощения максимум, соответствующий локализованному поверхностному плазмонному резонансу, исчезает.

Микрофотографии исходного золь меди и после его окисления приведены на рис. 5. Видно, что чем больше концентрация добавленных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , тем меньше агрегированных частиц.

**Таблица 1.** Рассчитанные и эталонные значения межплоскостных расстояний и индексы Миллера, соответствующие дифракционным кольцам электронограммы наночастиц золь нульвалентной меди

образец	Межплоскостное расстояние $d$ , Å	Индексы Миллера $hkl$
	JCPDS 00-004-0836	
2.1	2.088	111
1.84	1.808	200
1.29	1.278	220
1.110	1.09	311
1.05	1.0436	222
0.9	0.90380	400
0.83	0.82930	331
0.81	0.80830	420

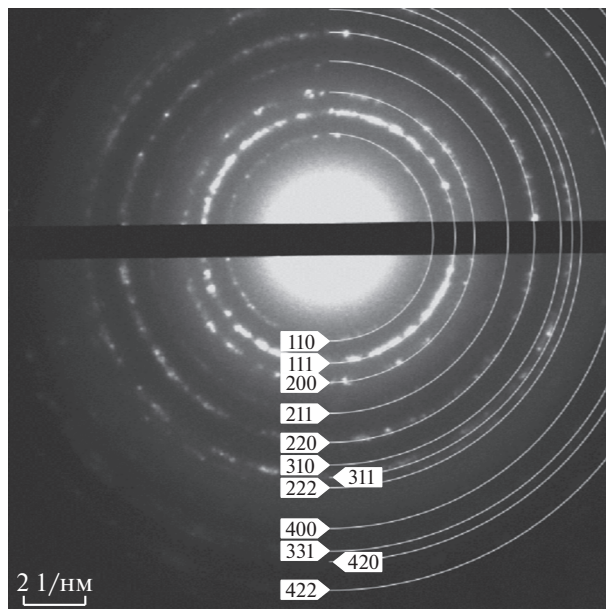


**Рис. 3.** Спектральные зависимости оптической плотности реакционной смеси в процессе окисления золя нульвалентной меди до (1) и после добавления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  через 10 (2), 20 (3), 35 (4) и 50 мин (5).

Для исходного золя средний диаметр наночастиц составил 7.8 нм и увеличивался до 8.8, 9.6 и 10.4 нм для систем с добавленными порциями ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  до концентраций  $C_0/4$ ,  $C_0/2$  и  $C_0$  соответственно. В присутствии общего полимерного протектора размер наночастиц металлической меди в образующем золе соответствовал размеру наночастиц прекурсора  $\text{Cu}_2\text{O}$  с учетом разницы в их плотности.

**Таблица 2.** Рассчитанные и эталонные значения межплоскостных расстояний и индексы Миллера, соответствующие дифракционным кольцам электронограммы наночастиц золя  $\text{Cu}_2\text{O}$

образец	JCPDS 00-005-0667	Индексы Миллера <i>hkl</i>
2.99	3.02000	110
2.449	2.46500	111
2.119	2.13500	200
1.749	1.74300	211
1.496	1.51000	220
1.348	1.35020	310
1.280	1.28700	311
1.236	1.23300	222
1.059	1.06740	400
0.982	0.97950	331
0.944	0.95480	420
0.867	0.87150	422



**Рис. 4.** Электронограмма наночастиц золя  $\text{Cu}_2\text{O}$ , соответствующая JCPDS 00-005-0667.

На рис. 6 показаны гистограммы численного распределения по размерам частиц зольей после окисления. Распределение по размерам частиц, оставаясь узким, смещается по сравнению с исходным в сторону частиц большего диаметра. При этом в золе в результате добавления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  исчезают наиболее мелкие частицы металла и увеличивается доля более крупных частиц.

Взаимодействие между макромолекулой и растущей в псевдоматричном процессе частицей выражается схемой

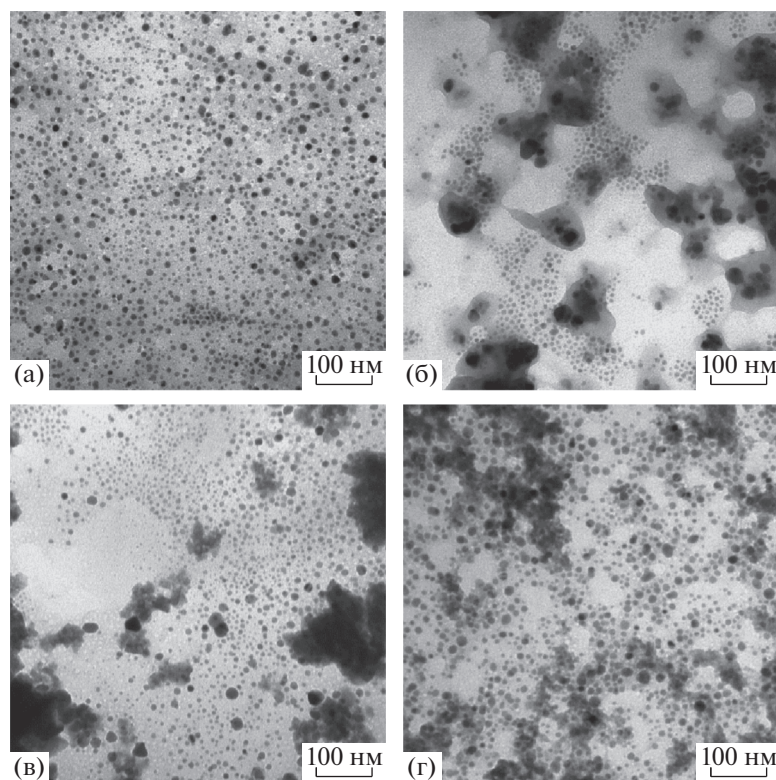


Константа обратимого равновесия зависит только от размера частицы (от площади ее поверхности), поскольку при большой длине полимерных цепей именно площадь поверхности частицы определяет максимально возможную протяженность системы кооперативных нековалентных связей частицы с макромолекулой [31, 34]:

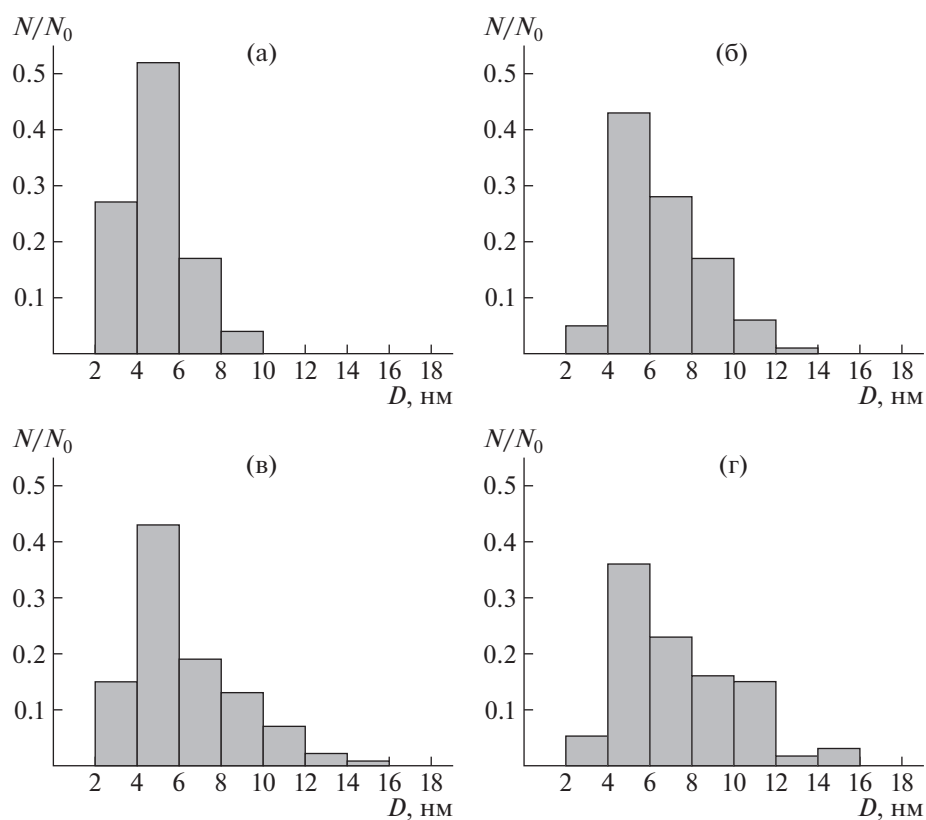
$$K = \exp(-\pi D^2 \Delta G_1 / kT),$$

где  $\Delta G_1$  (Дж/м<sup>2</sup>) – выигрыш свободной энергии при образовании комплекса макромолекула–частица в расчете на единицу площади поверхности частицы,  $\pi D^2$  – площадь поверхности частицы при ее сферической форме и диаметре  $D$ .

Золь металлической меди сформирован в определенных условиях. Поскольку взаимодействие макромолекула–наночастица обратимо, изменение условий способствует изменению устойчивости комплекса полимер–частица. В рассматриваемых случаях устойчивость комплекса оказывает

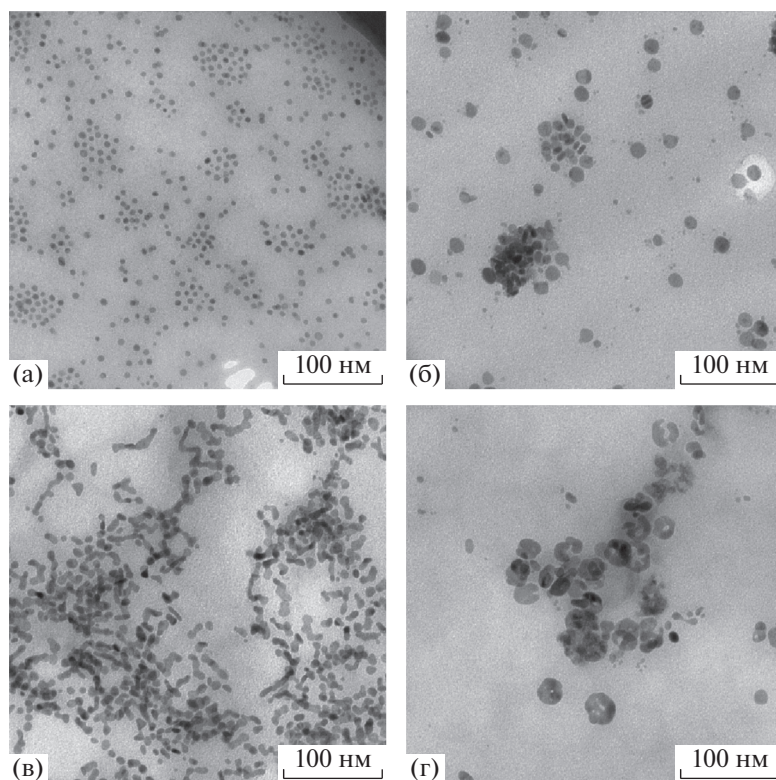


**Рис. 5.** Электронные микрофотографии исходного золя (а) и после его окисления ионами  $Cu^{2+}$ , добавленных в концентрации  $C_0/4$  (б),  $C_0/2$  (в) и  $C_0$  (г).



**Рис. 6.** Гистограммы численного распределения частиц по размерам исходного золя (а) и после его окисления ионами  $Cu^{2+}$ , добавленных в концентрации  $C_0/4$  (б),  $C_0/2$  (в) и  $C_0$  (г).





**Рис. 7.** Электронные микрофотографии наноструктур, формирующихся в последовательных окислительно-восстановительных взаимодействиях: а – изолированные сферические наночастицы, б – ассоциаты наночастиц сферической симметрии, в – червеподобные наноструктуры, г – ассоциаты наночастиц с тороидальной симметрией.

ся несколько ниже, что приводит к потере защитных экранов в первую очередь самыми мелкими частицами, а устойчивость защитных экранов наиболее крупных частиц сохраняется. Лишенные защитного экрана мелкие наночастицы агрегируют в более крупные и вновь экранируются полимером. В результате размер частиц увеличивается и их комплекс с полимером в новых условиях снова становится устойчивым.

Взаимные превращения меди и оксида меди (I) были исследованы также при восстановлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах  $\text{CuSO}_4$  и ПВП. Наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  восстанавливали ТБАБ до  $\text{Cu}^0$ , и снова золи металлической меди подвергались окислению путем введения дополнительной порции ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  до концентрации  $C_0$ . Повторное добавление ТБАБ снова приводило к формированию наночастиц металлической меди, характеризующихся интенсивной полосой локализованного поверхностного плазмонного резонанса. Последовательное окисление–восстановление зольей  $\text{Cu}/\text{Cu}$  (I) было успешно проведено 9 раз. При этом агрегативная устойчивость как зольей  $\text{Cu}_2\text{O}$ , так и зольей  $\text{Cu}$  сохранялась. В спектрах поглощения регистрировались полосы, а на

электронограммах – дифракционные кольца, соответствующие  $\text{Cu}_2\text{O}$  либо  $\text{Cu}$ .

Изначально предполагалось, что путем последовательного восстановления–окисления возможно поэтапное увеличение размера частиц. Действительно, на первых этапах образовывались только изолированные сферические наночастицы (рис. 7а), стабилизированные макромолекулярным экраном, средний диаметр которых увеличивался от 6.5 до 10 нм. Однако далее в пространственной организации нанокомпозигов наблюдались иные типы структур. По мере роста числа взаимопревращений обнаруживались ассоциаты наночастиц сферической симметрии (рис. 7б), затем червеподобные наноструктуры (рис. 7в). На последних этапах наблюдались ассоциаты наночастиц с тороидальной симметрией (рис. 7г).

Стабильные золи  $\text{Cu}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  были получены в течение всех этапов восстановления–окисления. Это означает, что практически не изменяется эффективность экранирования частиц макромолекулами ПВП. Вероятно, что количество взаимопревращений может быть больше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 16-03-00337).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang, Y., Cui, C., Yang, B., Zhang, K., Zhu, P., Li, G., Wong, C. // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. № 18. P. 12988.
2. Li Y., Li C., Huo Y., Lv C., Wang H. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 7509.
3. Magdassi S., Grouchko M., Kamyshny A. // *Materials.* 2010. V. 3. № 9. P. 4626.
4. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X., Asefa T., Huang X., Silva R., Zou X., Zboril R., Varma R.S. // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 6. P. 3722.
5. Ahoba-Sam C., Olsbye U., Jens K.-J. // *Catalysis Today.* 2018. V. 299. P. 112.
6. Caldas P.C.P., Gallo J.M.R., Lopez-Castillo A., Zanchet D., C. Bueno J. M. // *ACS Catalysis.* 2017. V. 7. № 4. P. 2419.
7. Kumar B., Rao G.K., Saha S., Ganguli A.K. // *ChemPhysChem.* 2016. V. 17. № 1. P. 155.
8. Aleksandrov V.A., Ostaeva G.Yu., Papisova A.I., Papisov I.M., Petrova L.G., Prikhod'ko V.M., Fatyukhin D.S. // *Colloid J.* 2015. V. 77. № 5. P. 556.
9. Szymański P., Frączek T., Markowicz M., Mikiciuk-Olasik E. // *Biometals.* 2012. V. 25. № 6. P. 1089.
10. Cabrera de la Fuente M., Benavides-Mendoza A., Juárez-Maldonado A. // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. № 7. P. 1020.
11. Sabbah I.A., Zaky M.F., Hendawy M.E., Negm N.A. // *Int. J. Modern Chem.* 2018. V. 10. № 2. P. 216.
12. Dankovich T.A., Smith J.A. // *Water Res.* 2014. V. 63. P. 245.
13. Sawant S.S., Bhagwat A.D., Mahajan C.M. // *J. Nano-Electron. Phys.* 2016. V. 8. № 1. P. 01035.
14. Lin X.F., Zhou R.M., Zhang J.Q., Sheng X.H. // *Mater. Sci. Poland.* 2010. V. 28. № 2. P. 503.
15. Li Y., Tang X., Zhang Y., Li J., Lv C., Meng X., Huang Y., Hang C., Wang C. // *Colloid Polym. Sci.* 2014. V. 292. № 3. P. 715.
16. Ostaeva G.Yu., Isaeva I.Yu., Grushina V.V., Stuzhuk A.N., Odinkova I.V. // *Polymer Science B.* 2018. V. 60. № 4. P. 455.
17. Papisov I.M., Isaeva I.Y., Ostaeva G.Yu., Eliseeva E.A., Papisova A.I., Kozlovskii V.F. // *Colloid J.* 2015. V. 77. № 6. P. 780.
18. Eliseeva E.A., Litmanovich E.A., Ostaeva G.Yu., Chernikova E.V., Papisov I.M. // *Polymer Science A.* 2014. V. 56. № 6. P. 763.
19. Ostaeva G.Yu., Selishcheva E.D., Papisov I.M. // *Polymer Science B.* 2007. V. 49. № 1–2. P. 10.
20. Ostaeva G.Yu., Papisov I.M., Selishcheva E.D., Arbutov D.E. // *Polymer Science B.* 2010. V. 52. № 1–2. P. 86.
21. Ostaeva G.Y., Papisov I.M., Arbutov D.E., Papisova A.I. // *Polymer Science A.* 2013. V. 55. № 4. P. 253.
22. Jeong S., Woo K., Kim D., Lim S., Kim J.S., Shin H., Xia Y., Moon J. // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. № 5. P. 679.
23. Yu W., Xie H., Chen L., Li Y., Zhang C. // *Nanoscale Res. Lett.* 2009. V. 4. № 5. P. 465.
24. Zhao Y., Li Y., He Z., Yan Z. // *RSC Advances.* 2013. V. 3. № 7. P. 2178.
25. Litmanovich O.E., Eliseeva E.A., Papisov I.M. // *Polymer Science A.* 2007. V. 49. № 10. P. 1093.
26. Litmanovich O.E., Eliseeva E.A., Bogdanov A.G., Papisov I.M. // *Polymer Science B.* 2003. V. 45. № 3–4. P. 62.
27. Badr L., Epstein I.R. // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 669. P. 17.
28. Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M.P. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4160.
29. Klinger M. // *J. Appl. Crystallogr.* 2017. V. 50. P. 1226.
30. Lábár J., Adamik M., Barna B., Czigány Z., Fogarassy Z., Horváth Z., Szüts T. // *Microscopy Microanalysis.* 2012. V. 18. № 2. P. 406.
31. Litmanovich O.E. // *Polymer Science C.* 2008. V. 50. № 1. P. 63.
32. Панисов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 3. С. 574.
33. Литманович А.А., Панисов И.М. // *Высокомолек. соед. Б.* 1997. Т. 39. № 2. P. 323.
34. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // *Colloids Surfaces. A.* 1999. № 151. P. 399.