

УДК 546.57:546.56:66.094.1

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ Cu@Ag СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО–ОБОЛОЧКА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОКСИЭТИЛИРОВАННОЙ КАРБОНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. А. И. Титков^а, О. А. Логутенко^{а,*}, А. М. Воробьев^а, Е. Ю. Герасимов^б,
Н. В. Булина^а, Ю. М. Юхин^а, Н. З. Ляхов^а

^а Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630128 Россия

*e-mail: ologutenko@solid.nsc.ru

^б Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

Поступило в Редакцию 7 июня 2018 г.

После доработки 7 июня 2018 г.

Принято к печати 21 июня 2018 г.

Синтезированы биметаллические наночастицы Cu@Ag со структурой ядро–оболочка путем восстановления 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди гидразингидратом в бензиловом спирте с последующим восстановлением ионов серебра на поверхности меди по реакции трансметаллизации. Полученные наночастицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, оптической спектроскопии. Исследовано влияние условий синтеза, таких как температура, время синтеза, мольное соотношение серебра к меди, скорость добавления нитрата серебра в систему, на равномерность покрытия серебром поверхности ядер меди.

Ключевые слова: медь, серебро, структура ядро–оболочка, наночастицы, полиольный метод синтеза

DOI: 10.1134/S0044460X19010189

Металлические наночастицы широко применяются в синтезе различных функциональных материалов, используемых в биологии, медицине, катализе, оптике, электронике и т. д. [1, 2]. Кроме того, с развитием цифровых технологий наночастицы металлов, таких как серебро, золото, медь, стали активно использовать для приготовления чернил для печатной электроники [3, 4]. Разработка чернил с необходимыми для печати функциональными свойствами (высокая проводимость, стабильность и низкая стоимость) является актуальной задачей. Большинство электропроводящих чернил готовят с использованием микро- и наноразмерных частиц серебра, что обусловлено его высокой проводимостью и стабильностью к окислению, однако высокая цена серебра является препятствием для его широкого применения. Медь могла бы стать более дешевой альтернативой серебру, но в отличие от серебра наноразмерная медь нестабильна и легко окисляется в процессе синтеза и последующего хранения [5, 6], что также ограничивает возможность ее применения в

составах электропроводящих чернил. Предотвратить окисление меди можно путем модифицирования ее поверхности или создания частиц со структурой типа ядро–оболочка. Известно, что медь в составе биметаллических сплавов или частиц со структурой ядро–оболочка, таких как Cu@Ag, Cu@Au, Cu@Pt [7, 8] и т. д., может быть успешно защищена от окисления, и вследствие этого такие частицы обладают улучшенными каталитическими, магнитными, оптическими и другими свойствами. Различные гибридные чернила, полученные на основе смеси, состоящей из наночастиц Cu и Ag [9], а также на основе наночастиц Cu@Ag со структурой ядро–оболочка или биметаллических наносплавов [10–12], уже разработаны для использования в печатной электронике.

Наиболее распространенным методом получения наночастиц Cu@Ag со структурой ядро–оболочка является химическое восстановление ионов меди в полиолах или водных растворах с последующим нанесением серебра на поверхность меди, с

использованием реакции гальванического замещения или трансметаллизации [13–15]. Однако в большинстве случаев этот процесс трудно масштабировать из-за низких исходных концентраций прекурсоров, что приводит к увеличению стоимости получаемых частиц. При этом однородные частицы размером менее 20 нм, подходящие для струйной печати, получены только в работах [16, 17]. Кроме того, поскольку данные частицы стабилизированы олеиламином, они не диспергируются в полярных растворителях, которые чаще всего используются в чернилах, а высокая температура разложения олеиламина ($>250^\circ\text{C}$) не позволяет использовать данные частицы в чернилах для печати на термочувствительных полимерных подложках. Поэтому получение хорошо диспергируемых в полярных растворителях наночастиц $\text{Cu}@\text{Ag}$ размером менее 50 нм с плотной и оптимальной по толщине оболочкой, надежно защищающей медь от окисления, а также контроль над размером и морфологией полученных частиц, по-прежнему, остаются актуальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода синтеза биметаллических наночастиц на основе меди и серебра со структурой ядро(Cu)–оболочка(Ag), стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой. Частицы, стабилизированные оксиэтилированными карбоновыми кислотами за счет наличия кислорода в углеводородной цепи, хорошо диспергируются в широком классе полярных растворителей, в том числе спиртах и эфирах гликолей, которые более предпочтительны для использования в чернилах и пастах. Исследовано влияние условий синтеза на получение наночастиц меди заданного размера и морфологии, а затем найдены условия, обеспечивающие формирование на таких частицах тонкой сплошной серебряной оболочки с использованием реакции трансметаллизации. В результате проведенных исследований предложен простой метод получения наночастиц $\text{Cu}@\text{Ag}$, которые хорошо диспергируются в полярных растворителях, в том числе спиртах, что позволяет использовать их для приготовления функциональных чернил для струйной печати

Прежде чем приступить к получению наночастиц $\text{Cu}@\text{Ag}$ со структурой ядро–оболочка, были проведены исследования и найдены условия получения наночастиц меди размером менее 50 нм. Для стабилизации полученных наночастиц использовали 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусную

кислоту. Проведенные нами ранее исследования по восстановлению комплекса меди с 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой бензиловым спиртом и этиленгликолем показали, что в отсутствие дополнительных, более сильных восстановителей в системе образуются сферические частицы размером около 200 нм или пластины гексагональной формы размером 150–300 нм и толщиной до 50 нм [18]. Данные частицы могут представлять значительный интерес для создания новых композиций высоковязких чернил для трафаретной печати, однако для струйной печати их размерные характеристики не подходят. Для получения наночастиц меди меньшего размера (≤ 50 нм), пригодных для использования в составах чернил для струйной печати, исследован процесс восстановления комплекса меди с 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой бензиловым спиртом в присутствии сильного восстановителя – гидразингидрата. Изучена зависимость размера и морфологии наночастиц меди от условий их синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации меди, стабилизатора {2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты} и гидразингидрата. Концентрация меди варьировалась в пределах 0.01–0.2 моль/л, температура восстановления – в интервале $25\text{--}100^\circ\text{C}$, а время восстановления при фиксированной температуре варьировалось от 2 мин до 2 ч. Результаты проведенных исследований показали, что оптимальными условиями для получения наночастиц меди размером 8–13 нм являются: бензиловый спирт в качестве реакционной среды, температура 80°C , мольное отношение медь:2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота:гидразингидрат = 1:3:3, время синтеза 15 мин. По данным ПЭМ, частицы, полученные в этих условиях, в основном имеют сферическую форму и довольно узкое распределение по размеру. Кроме того, конечный продукт содержит пластины, а также незначительную долю более крупных частиц плоской формы с размерами 20–70 нм, которые легко отделяются седиментацией.

Полученные наночастицы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и оптической спектроскопии. Данные РФА свеже синтезированного образца показали (рис. 1а), что он состоит из наночастиц, обладающих кристаллической структурой металлической меди (JCPDS, карта № 04-0836), а кроме того, на рентгенограмме были обнаружены пики,

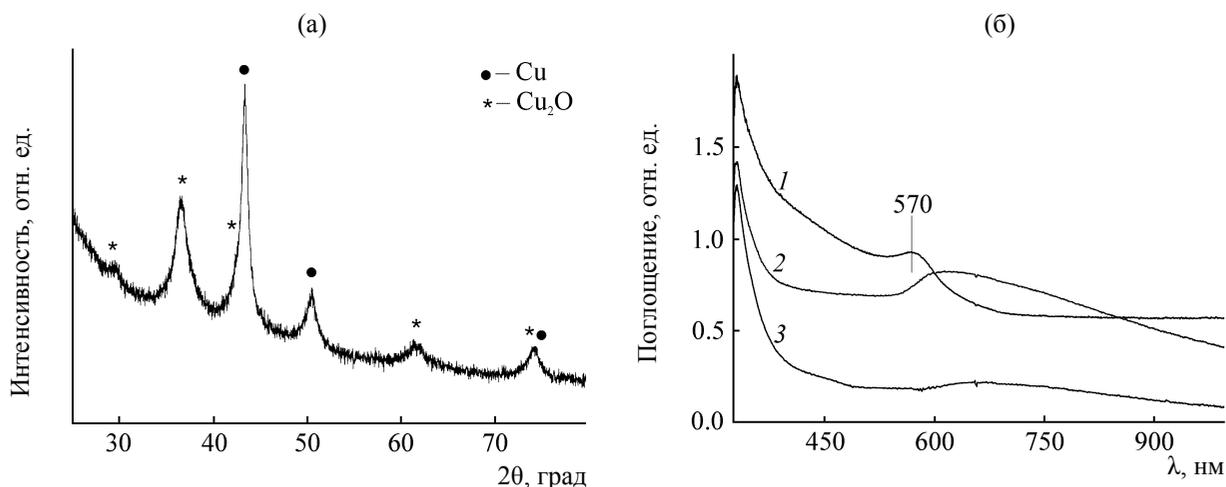
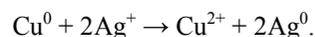


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и оптические спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц меди в ацетоне (б), полученных в результате восстановления комплекса меди с 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой гидразингидратом в бензиловом спирте при 80°C ($\tau = 10$ мин). 1 – через 1 мин, 2 – через 15 мин, 3 – через 30 мин.

соответствующие фазе окиси меди Cu₂O (JCPDS, карта № 77-0199). Средний размер кристаллитов, определенный при обработке данных рентгенограмм методом Ритвельда, составил 12 нм для частиц Cu и 3 нм для частиц Cu₂O, что совпадает с размерами частиц, полученными по данным ПЭМ. Таким образом, синтезированные наночастицы меди окисляются при контакте с воздухом, в результате чего на их поверхности образуется Cu₂O. В оптическом спектре поглощения дисперсии, приготовленной из свежесинтезированных наночастиц меди в ацетоне, присутствует пик при 570 нм (рис. 1б), который обусловлен поверхностным плазмонным резонансом, характерным для металлических наночастиц меди [19]. Однако со временем в растворе происходит их окисление, о чем свидетельствует изменение положения максимума плазмонного резонанса. Так в спектре, полученном через 15 мин, виден сдвиг максимума пика плазмонного резонанса и образование плеча при 620 нм, обусловленное образованием Cu₂O. В спектре, записанном через 30 мин, происходит сдвиг пика от 620 к 670 нм и уменьшение его интенсивности, что указывает на дальнейшее окисление меди до Cu²⁺. Таким образом, наночастицы меди размером 8.7±1.3 нм, стабилизированные 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой, в течение 30 мин полностью окисляются и переходят в раствор в виде ионов Cu²⁺, что не позволяет использовать их для приготовления чернил. Однако малый размер и довольно узкое распределение полученных наночастиц по размеру позволяет рассматривать их

в качестве перспективных кандидатов для потенциального применения в печатной электронике, но для этого необходима дальнейшая модификация их поверхности. Для предотвращения окисления образующихся наночастиц меди исследована возможность стабилизации их поверхности за счет формирования частиц со структурой ядро–оболочка, где в качестве оболочки используется серебро.

Полученные наночастицы меди размером 8.7±1.3 нм, стабилизированные 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислотой, использовали в качестве ядер при поиске условий формирования серебряной оболочки непосредственно на их поверхности и получения наноструктур типа ядро–оболочка. Модификацию меди серебром проводили в инертной среде, добавляя по каплям определенные количества раствора нитрата серебра в бензиловом спирте к дисперсии свежесинтезированных наночастиц меди в бензиловом спирте. В основе этого процесса лежит реакция гальванического замещения, также известная как реакция трансметаллизации или цементации:



Поскольку исходный раствор меди может содержать остатки непрореагировавшего гидразина, перед проведением процесса трансметаллизации его необходимо было нейтрализовать для того, чтобы предотвратить восстановление серебра в растворе и образование индивидуальных наночастиц серебра. С этой целью в дисперсию добавляли следовые количества ацетальдегида.

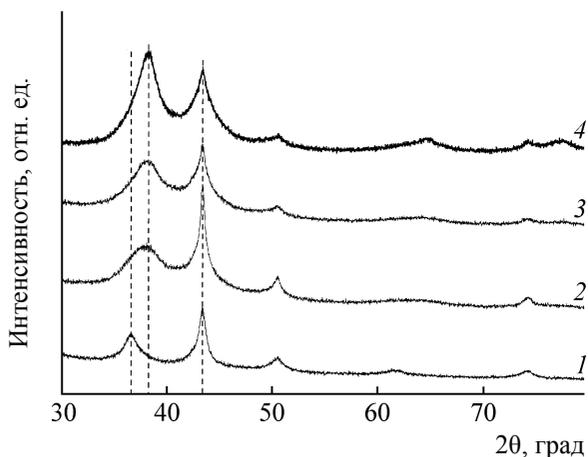


Рис. 2. Рентгенограммы наночастиц Cu@Ag со структурой ядро–оболочка. Мольное отношение Cu–Ag составляло 1:0 (1), 13:1 (2), 4.5:1 (3), 2:1 (4).

Для определения оптимального режима, позволяющего получать биметаллические наночастицы, исследовано влияние условий синтеза на их размер и морфологию. Мольное отношение серебра к меди варьировали от 2 до 50 мол%, скорость добавления нитрата серебра в систему – от 0.1 до 2 мл/мин, время выдержки после добавления серебра – от 30 мин до 2 ч, а температуру процесса меняли в интервале 20–50°C. В результате проведенных исследований установлено, что скорость добавления серебра и температура выдержки существенно влияет на состав образующихся продуктов. Так, при высокой скорости добавления серебра к дисперсии (>0.8 мл/мин) и при низкой температуре синтеза (<30°C) конечный продукт реакции представлял собой смесь наночастиц медь–серебро со структурой ядро–оболочка, отдельных окисленных наночастиц меди и наночастиц серебра. Восстановление ионов серебра с образованием индивидуальных наночастиц, можно объяснить особенностями процесса гомогенного зародышеобразования серебряных частиц на начальной стадии восстановления. Так, при высокой скорости добавления раствора нитрата серебра в дисперсию мгновенное восстановление ионов серебра должно приводить к быстрому увеличению концентрации его атомов в растворе, тем самым, инициируя зародышеобразование и самостоятельный рост кристаллов. Если раствор нитрата серебра добавлять в дисперсию медленно, то концентрация вновь образующихся атомов серебра остается относительно низкой, в результате чего реакция гальва-

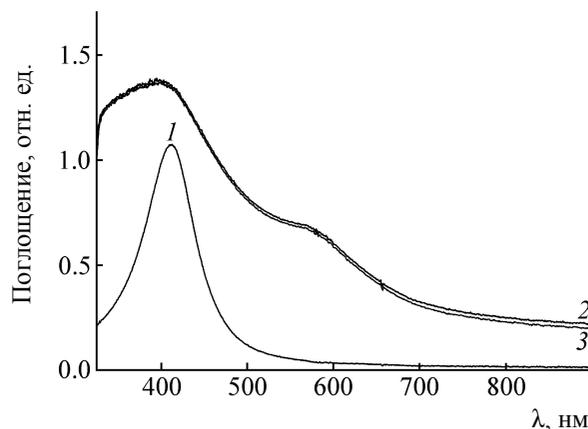


Рис. 3. Оптические спектры поглощения коллоидного раствора наночастиц серебра (1) и Cu@Ag (Cu:Ag = 2:1) в ацетоне сразу после приготовления (2) и через 60 мин (3).

нического замещения будет доминировать над ростом кристаллов в растворе.

Проведенные исследования позволили нам найти оптимальные условия синтеза наночастиц медь–серебро со структурой ядро–оболочка, которые характеризуются высокой воспроизводимостью и выходом основного продукта более 90%. Показано, что образование таких структур имеет место, когда температура синтеза составляет 40°C, а скорость прибавления раствора нитрата серебра равна 0.16 мл/мин с последующей выдержкой реакционной смеси при перемешивании в течение 30–60 мин. Размеры полученных в этих условиях наночастиц зависят от мольного отношения серебра к меди и составляют в среднем 9–12 нм. Меняя количество серебра в системе и время синтеза, были получены наночастицы Cu@Ag с различным мольным соотношением меди к серебру, варьирующимся от 28:1 до 0.5:1 (согласно данным электронной микроскопии, оснащенной приставкой EDX). Данные и исследования полученных наночастиц методом РФА свидетельствуют об устойчивости полученных частиц к окислению даже при контакте с воздухом. Показано, что при мольном соотношении меди и серебра в конечном продукте меньше чем 5:1 рефлексы, характерные для кристаллических фаз оксидов меди на рентгенограммах не выявлены (рис. 2). При увеличении этого соотношения, т. е. при уменьшении количества серебра в системе, на рентгенограммах появляются рефлексы, свидетельствующие о наличии в составе исследуемых

порошков кристаллической фазы закиси меди Cu₂O. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, образующаяся в этих условиях серебряная оболочка не является сплошной и не защищает медь от окисления.

Оптические спектры поглощения полученных частиц, диспергированных в ацетоне, также подтверждают образование структуры типа ядро–оболочка (рис. 3). Как видно из рисунка, в оптических спектрах поглощения дисперсии полученных частиц, наряду с максимумом при 420 нм, который обусловлен поверхностным плазмонным резонансом, характерным для наночастиц Ag, имеет место поглощение с характерным максимумом при 570 нм, обусловленное поверхностным плазмонным резонансом металлических наночастиц меди, что согласуется с приведенными в литературе данными для частиц с аналогичными размерами [16]. Кроме того, в отличие от спектра плазмонного резонанса исходных частиц меди положение максимумов плазмонного резонанса в спектре частиц медь–серебро со временем не меняется, что также свидетельствует, на наш взгляд, об образовании на поверхности ядер меди оболочки из серебра, благодаря которой наночастицы меди не окисляются.

Изучена устойчивость коллоидных растворов, приготовленных из полученных наночастиц Cu@Ag (Cu:Ag = 5:1–1:1), в различных эфирах пропиленгликоля, этиленгликоля и спиртах. Практически во всех исследованных растворителях частицы легко диспергируются (даже без использования ультразвуковой обработки), а полученные дисперсии довольно стабильны.

Таким образом, восстановлением соли меди(II) с оксиэтилированной карбоновой кислотой в бензиловом спирте в присутствии гидразингидрата получены сферические наночастицы меди размером 8.7±1.3 нм, из которых затем по реакции электрохимического замещения получены наночастицы медь–серебро со структурой ядро–оболочка. Структура ядро–оболочка подтверждена методами сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Показано, что полученные частицы устойчивы к окислению и могут быть использованы для получения стабильных дисперсий в различных растворителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ продуктов осаждения проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance

(CuK_α-излучение, скорость вращения счетчика 0.1 град/мин). Определение размеров кристаллитов и параметров решетки образующихся структур выполняли по методу Ритвельда [20] с использованием программного обеспечения для профильного и структурного анализа TOPAS 4.2 (Bruker AXS, Германия). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.14 нм). Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония). Химический состав наночастиц со структурой ядро–оболочка определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа, оборудованного энергодисперсионным (EDX) спектрометром. Регистрацию оптических спектров в УФ и видимой области проводили на оптоволоконном спектрометре AvaSpec-2048 Fiber Optic Spectrometer (Avantes Inc., Netherland) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–1100 нм. Содержание меди в растворах определяли при помощи комплексонометрического титрования с применением мурексида в качестве индикатора. Концентрацию серебра определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре SpectrAA 280 FS (Varian, Австралия).

В работе использовали Cu(NO₃)₂·3H₂O квалификации ЧДА (99%, Acros Organics, Китай), нитрат серебра квалификации ХЧ (≥99.9%, СоюзХимПром, Россия), 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусную кислоту (≥90%, Sigma Aldrich, США), бензиловый спирт квалификации ЧДА (99.5%, PanReac AppliChem, Германия), ацетальдегид (≥99.5%, Sigma Aldrich, США), гидразингидрат (100%), пропан-2-ол квалификации ХЧ, ацетон и этиловый спирт (95%, Химмед, Россия), гидроксид натрия квалификации ОСЧ (50%-ный водный раствор).

Синтез наночастиц меди. К раствору 1.76 мл (0.008 моль) 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты в 20 мл бензилового спирта добавляли при перемешивании стехиометрическое количество гидроксида натрия и нитрат меди в расчете на молярное отношение Cu:2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота = 1:2 (1 г, 0.004 моль). В результате обменной реакции выпадал осадок нитрата натрия, который отделяли. Полученный

раствор помещали в закрытый реактор, нагревали до 80°C и перемешивали еще в течение 30 мин в атмосфере аргона, чтобы удалить растворенный кислород, затем к раствору быстро прибавляли 0.6 мл 100%-ного гидразингидрата при молярном отношении медь:гидразингидрат = 1:3. В результате голубой цвет исходного раствора становился темно-вишневым, что свидетельствовало об образовании наночастиц металлической меди. Чтобы завершить процесс образования наночастиц, реакционную смесь интенсивно перемешивали еще 15 мин в атмосфере аргона при 80°C. Полученную дисперсию наночастиц меди затем использовали для синтеза наночастиц Cu@Ag со структурой ядро–оболочка.

Синтез наночастиц Cu@Ag со структурой ядро–оболочка. Перед началом синтеза к дисперсии наночастиц меди добавляли ацетальдегид, чтобы нейтрализовать остатки гидразингидрата, затем при 40°C проводили гальваническое замещение части меди на серебро, добавляя раствор нитрата серебра в бензиловом спирте непосредственно к дисперсии наночастиц меди при постоянном перемешивании в атмосфере аргона. Суспензию выдерживали при 40°C, постоянно перемешивая, в течение 0.5–1 ч. По окончании синтеза реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавлял в нее смесь ацетона и гексана, и отделяли осадок от раствора на центрифуге.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E. // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22. N 6. P. 673. doi 10.1002/adma.200901141
2. Tekin E., Smith P.J., Schubert U.S. // *Soft Matter.* 2008. Vol. 4. P. 703. doi 10.1039/B711984D
3. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. // *Open Appl. Phys. J.* 2010. Vol. 4. P. 19. doi 10.2174/1874183501104010019
4. Magdassi S., Bassa A., Vinetsky Y., Kamyshny A. // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 2208. doi 10.1021/cm021804b
5. Li W., Chen M., Wei J., Li W., You C.J. // *J. Nanopart. Res.* 2013. Vol. 15. P. 1949. doi 10.1007/s11051-013-1949-y
6. Magdassi S., Grouchko M.; Kamyshny A. // *Materials.* 2010. Vol. 3. N 9. P. 4626. doi 10.3390/ma3094626
7. Tan K.S., Cheong K.Y. // *J. Nanopart. Res.* 2013. Vol. 15. N 54. P. 1537. doi 10.1007/s11051-013-1537-1
8. Khanal S., Spitale A., Bhattarai N., Bahena D., Velazquez-Salazar J.J., Mejia-Rosales S., Mariscal M.M., Jose-Yacamán M. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. Vol. 5. P. 1371. doi 10.3762/bjnano.5.150
9. Woo K., Kim D., Kim J.S., Lim S., Moon J. // *Langmuir.* 2009. Vol. 25. N 1. P. 429. doi 10.1021/la802182y
10. Grouchko M., Kamyshny A., Magdassi S. // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19. P. 3057. doi 10.1039/b821327e
11. Lee C., Kim N.R., Koo J., Lee Y.J., Lee H.M. // *Nanotechnology.* 2015. Vol. 26. N 45. P. 455601. doi 10.1088/0957-4484/26/45/455601
12. Kim N.R., Lee Y.J., Lee C., Koo J., Lee H.M. // *Nanotechnology.* 2016. Vol. 27. N 34. P. 345706. doi 10.1088/0957-4484/27/34/345706
13. Tsuji M., Hikino S., Sano Y., Horigome M. // *Chem. Lett.* 2009. Vol. 38. N 6. P. 518. doi 10.1246/cl.2009.518
14. Tsuji M., Hikino S., Tanabe R., Yamaguchi D. // *Chem. Lett.* 2010. Vol. 39. P. 334. doi 10.1246/cl.2010.334
15. Yu X., Li J., Shi T., Cheng C., Liao G., Fan J., Li T., Tang Z. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 724. P. 365. doi 10.1016/j.jallcom.2017.07.045
16. Muzikansky A., Nanikashvili P., Grinblat J., Zitoun D. // *J. Phys. Chem. (C).* 2013. Vol. 117. P. 3093. doi 10.1021/jp3109545.
17. Chee S.S., Lee J.H. // *Mater. Chem. Phys.* 2017. Vol. 185. P. 176. doi 10.1016/j.matchemphys.2016.10.020
18. Юхин Ю.М., Титков А.И., Логутенко О.А., Мищенко К.В., Ляхов Н.З. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 2057; Yukhin Y.M., Titkov A.I., Logutenko O.A., Mishchenko N.V., Lyakhov N.Z. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 12. P. 2870. doi 10.1134/S1070363217120180
19. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 952; Saikova S.V., Vorobyev S.A., Nikolaeva R.B., Mikhlin Yu.L. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 6. P. 1122. doi 10.1134/S1070363210060149
20. Rietveld H.M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. Vol. 2. N 2. P. 65. doi 10.1107/S0021889869006558

Synthesis of Cu@Ag Nanoparticles with a Core–Shell Structure Stabilized with Oxyethylated Carboxylic Acid

A. I. Titkov^a, O. A. Logutenko^{a, *}, A. M. Vorob'yov^a, E. Yu. Gerasimov^b,
N. V. Bulina^a, Yu. M. Yukhin^a, and N. Z. Lyakhov^a

^a *Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, ul. Kutateladze 18, Novosibirsk, 630128 Russia*

**e-mail: ologutenko@solid.nsc.ru*

^b *G.K. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

Received on June 7, 2018

Revised June 7, 2018

Accepted June 21, 2018

Bimetallic Cu@Ag nanoparticles with a core–shell structure were synthesized by reduction of copper 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetate with hydrazine hydrate in benzyl alcohol, followed by reducing the silver ions on the copper surface by transmetallation. The obtained nanoparticles were characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, and optical spectroscopy methods. The effect of the synthesis conditions such as temperature, time, Ag:Cu molar ratio, the rate of silver nitrate addition, and the uniformity of silver coating on the surface of copper nuclei was studied.

Keywords: copper, silver, core–shell structure, nanoparticles, polyol synthesis method