

ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ МИКРОЧАСТИЦ МЕДИ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИОНОВ Cu(II) БЕНЗИЛОВЫМ СПИРТОМ В ПРИСУТСТВИИ 2-[2-(2-МЕТОКСИЭТОКСИ)ЭТОКСИ]УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2020 г. О. А. Логутенко*, А. И. Титков, А. М. Воробьёв

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук,
ул. Кутателадзе 18, Новосибирск, 630128 Россия
e-mail: ologutenko@solid.nsc.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2020 г.
После доработки 17 февраля 2020 г.
Принято к печати 27 февраля 2020 г.

Синтезированы микрочастицы меди сферической формы восстановлением ионов Cu^{2+} бензиловым спиртом в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты при 195°C . Полученные частицы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Исследовано влияние условий синтеза (температуры, времени синтеза, концентрации стабилизатора, ионов меди и гидроксида натрия) на размер, морфологию и степень полидисперсности образующихся частиц меди.

Ключевые слова: медь, микрочастицы, бензиловый спирт, 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота, восстановление

DOI: 10.31857/S0044460X2008017X

С развитием цифровых технологий нано- и микрочастицы металлов (серебра, золота, меди) активно применяют для приготовления чернил и паст для 2D- и 3D-печати электропроводящих элементов печатной электроники, в частности антенн и микроэлектродов [1–4]. Наибольшее распространение получили электропроводящие материалы на основе серебра, что обусловлено его высокой проводимостью и стойкостью к окислению, однако высокая стоимость серебра препятствует его широкому применению, в связи с чем растет спрос на более дешевые металлы. Медь благодаря низкой стоимости и небольшому удельному электрическому сопротивлению – приемлемая альтернатива серебра. Однако в отличие от серебра наночастицы меди довольно легко окисляются в процессе синтеза и при последующем хранении [5–8]. Субмикронные и микрочастицы меди более стабильны и широко используются в различных составах

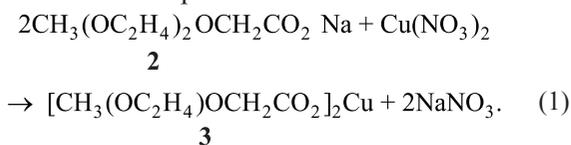
электропроводящих чернил и паст [9–11]. Исследования, направленные на разработку простых и дешевых методов получения устойчивых к окислению нано- и микропорошков меди, в настоящее время особенно актуальны.

Для получения металлических частиц разработан ряд физических и химических методов [12]. Среди химических методов широко используется восстановление органических или неорганических солей металлов в высококипящих органических жидкостях (глицерин, этиленгликоль, три- и тетраэтиленгликоли), которые являются не только хорошими стабилизаторами, но также могут восстанавливать некоторые ионы металлов [13, 14]. Наряду с высокомолекулярными спиртами в качестве реакционной среды можно использовать бензиловый спирт, который благодаря своему достаточно высокому восстановительному потенциалу способен восстанавливать ионы металлов. Восста-

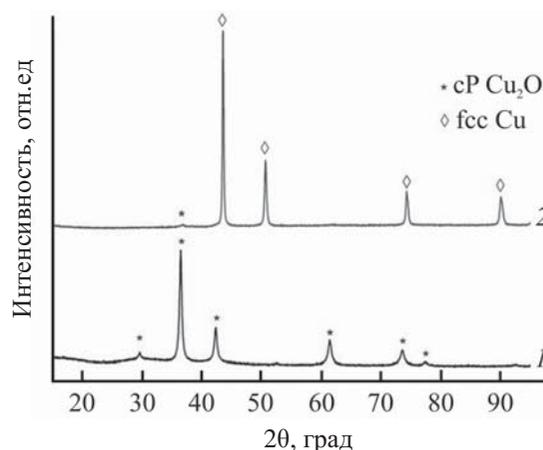
новлением карбоксилатов меди, серебра, кобальта, никеля и висмута бензиловым спиртом получены их металлические порошки микронного и субмикронного размера [15–18]. Подробно изучено окисление бензинового спирта наночастицами благородных металлов, кроме того, бензиловый спирт применяли для синтеза наночастиц оксидов различных металлов [19, 20]. Однако исследований, в которых бензиловый спирт используется в качестве восстановителя и реакционной среды непосредственно в синтезе нано- и микрочастиц металлов, крайне мало.

Нами разработан метод синтеза монодисперсных сферических частиц меди микронного размера, стабилизированных этоксизамещенной карбоновой кислотой, которые могут применяться для создания новых композиций электропроводящих высоковязких чернил и паст для 2D- и 3D-печати. Основное внимание уделено оптимизации условий синтеза, позволяющих получать монодисперсные сферические частицы меди микронного размера. Ожидалось, что 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]-уксусная кислота **1**, в отличие от полиэтиленгликолей, благодаря присутствию карбоксильной группы в своем составе будет более прочно связываться с поверхностью частиц меди и защищать их от агрегации и окисления. Ранее установлено, что кислота **1** эффективно стабилизирует наночастицы серебра; методом ИК спектроскопии подтверждено, что карбоксильные группы кислоты **1** связывают серебро посредством как монодентатной, так и мостиковой бидентатной координации [7, 21].

В результате обменной реакции (1) получен раствор 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди(II) **3** в бензиловом спирте.



Для получения микрочастиц меди, пригодных для использования в составах токопроводящих паст, исследовано восстановление ионов Cu^{2+} в присутствии соли **2** бензиловым спиртом в различных условиях. Изучена зависимость размера и морфологии образующихся частиц меди от условий их синтеза, в частности, от времени восстановления, концентрации меди, щелочи и стабилизатора **1**.



Рентгенограммы порошков, полученных в результате восстановления ионов Cu^{2+} бензиловым спиртом в присутствии соли **2** при 195°C в течение 5 (**1**) и 45 мин (**2**).

Концентрация NaOH значительно влияет на скорость реакции восстановления ионов меди(II) бензиловым спиртом, а это, в свою очередь, влияет на состав и морфологию образующихся частиц. В отсутствие NaOH ионы меди Cu^{2+} легко восстанавливаются до оксида $\text{Cu(I)-Cu}_2\text{O}$, который осаждается из раствора при 135–140°C в виде желто-оранжевого осадка. Из-за более отрицательного редокс-потенциала Cu_2O его дальнейшее восстановление до Cu^0 затруднено и протекает при более высоких температурах [22]. Превращение частиц Cu_2O в частицы металлической меди начинается при 195°C. Через 5 мин синтеза образуются частицы правильной сферической формы размером 0.7–1.3 мкм, представляющие собой чистый оксид Cu_2O . Через 45 мин после начала синтеза образуется смесь меди и Cu_2O , однако чистую металлическую медь без примеси оксида Cu(I) в этих условиях получить не удастся. Согласно данным РФА (см. рисунок), в образце, полученном в этих условиях, присутствует фаза металлической меди с характерными дифракционными максимумами при $2\theta = 43.3, 50.4$ и 74.2° , соответствующими дифракции от плоскостей (111), (200) и (220) гранецентрированной кубической структуры меди (PDF 04-0836); в небольшом количестве присутствует также фаза кубической структуры Cu_2O (111) (PDF 05-0667), о чем свидетельствует присутствие слабого пика при $2\theta = 36.27$ (наиболее интенсивный максимум для фазы Cu_2O).

Присутствие в реакционной системе NaOH инициирует восстановление ионов меди Cu^{2+} и

Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц меди, полученных при восстановлении ионов Cu^{2+} бензиловым спиртом в присутствии соли **2**

№	Cu^{2+} : соль 2	Cu^{2+} : NaOH	T, °C	Время, мин	Состав (данные РФА)	Размер частиц (данные РЭМ), мкм	Морфология частиц
Влияние соли 2							
1	1:0	1:1	195	20	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$	~0.015	Агрегированные наночастицы
2	1:0.5	1:1	195	20	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$	≤ 1	Агрегаты из наночастиц с небольшим количеством крупных частиц сферической формы
3	1:1	1:1	195	45	Cu	0.3–1	Микрочастицы почти идеальной сферической формы
4	1:2	1:1	195	60	Cu	от нано до ~0.5	Агрегированные наночастицы и крупные бесформенные частицы
5	1:3	1:1	195	90	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}$	0.2–0.9	Сферические частицы
Влияние NaOH							
6	1:1	1:0	195	5	Cu_2O	0.7–1.3	Сферические частицы
7	1:1	1:0	195	45	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$	0.4–1.3	Растрескавшиеся сферы
8	1:1	1:0.5	195	20	Cu	0.4–0.6	Форма, близкая к сферической
9	1:1	1:1	195	30	Cu	0.5	Форма, близкая к сферической
10	1:1	1:2	195	30	Cu	0.6–1.2	Идеальная сферическая форма
11	1:1	1:4	195	30	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$	0.6 и 1.3	Идеальная сферическая форма
Влияние времени синтеза							
12	1:1	1:2	195	1–10	$\text{Cu} + \text{Cu}_2\text{O}$	~0.3	Сферические частицы
13	1:1	1:2	195	30	Cu	0.6–1.2	Идеальная сферическая форма
14	1:1	1:2	195	180	Cu	0.7–1.0	Сферические частицы

позволяет существенно сократить общее время синтеза. Из данных, приведенных в таблице, видно, что при мольном отношении $\text{Cu}^{2+}:\text{NaOH} = 1:0.5$ при 195°C уже через 20 мин происходит полное восстановление ионов меди. Полученные частицы имеют довольно однородное распределение по размеру, однако их сферическая форма не идеальна, а поверхность рыхлая и неоднородная. Диаметр частиц варьируется от 0.4 до 0.6 мкм. При мольном отношении щелочи к Cu^{2+} , равном 2:1 и 4:1, образуются частицы меди правильной сферической формы. Полученные порошки состоят в основном из частиц размером 0.6–1.2 и 0.6–1.3 мкм соответственно, в которых присутствует небольшая доля более мелких частиц размером 0.15 мкм. На рентгеновских дифрактограммах всех образцов, восстановленных в этих условиях, присутствуют полосы, характерные для гранецентрированной кубической структуры меди (PDF 04-0836), и отсутствуют рефлексы, характерные для оксидов Cu_2O или CuO , что свидетельствует о полном восстановлении ионов меди до металла. При температуре ниже 160°C даже при восстанов-

лении в присутствии NaOH в течение 3 ч получить металлическую медь не удается. В этих условиях образуются сферические частицы чистого Cu_2O .

Исследовано влияние продолжительности восстановления на состав, морфологию и размер частиц порошков, полученных при 195°C и мольных отношениях Cu^{2+} –соль **2** и Cu^{2+} –NaOH, равных 1:1 и 1:2 соответственно. NaOH добавляли к суспензии при 190 – 195°C . При нагревании полученной смеси в бензиловом спирте при температуре ниже 130°C изменения цвета раствора и выпадения осадка не происходит. В интервале температур от 135 до 160°C голубой цвет раствора начинает изменяться на оранжевый, а при 175 – 180°C цвет раствора становится кирпично-красным. Данные рентгенофазового анализа свидетельствует о том, что полученные в этой области температур продукты восстановления представляют собой Cu_2O (PDF 05-0667). Восстановление Cu_2O до Cu^0 начинается при 190 – 195°C в присутствии щелочи и сопровождается резким изменением кирпично-оранжевого цвета на темно-красный. Таким образом, за степень превращения $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$

можно следить по изменению окраски реакционной смеси. В течение первых нескольких минут восстановления при 195°C образуются монодисперсные сферические частицы металлической меди размером около 0.3 мкм, дифракционные максимумы при $2\theta = 43.3, 50.4$ и 74.2° , с примесью Cu_2O в небольшом количестве (дифракционный максимум при $2\theta = 36.27$). Через 10 мин реакции размер частиц увеличивается до 1–1.2 мкм, их сферическая форма становится более правильной. Согласно данным РФА, в частицах все еще присутствует небольшое количество Cu_2O . Через 30 мин и через 1 ч образуется чистая, без каких-либо примесей медь с размером частиц 0.6–1.2 мкм. Через 3 ч образуются частицы металлической меди правильной сферической формы размером около 1 мкм с примесью частиц размером 0.7 и 0.4 мкм. Таким образом, продолжительность синтеза от 30 мин до 1 ч является оптимальной для получения монодисперсных сферических микрочастиц меди. Необходимо отметить, что при восстановлении ионов меди до металлической меди промежуточные фазы $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuO на рентгенограммах обнаружены не были, что согласуется с данными, полученными в работе [23].

Исследование влияние концентрации стабилизатора **2** на состав порошков меди, а также на размер и морфологию частиц показали, что концентрация соли **2** оказывает существенное влияние на размер и однородность образующихся частиц меди. В отсутствие стабилизатора **2** в системе образуются бесформенные агрегаты с размером кристаллитов ~15 нм. По данным РФА, продукт восстановления состоит из металлической меди и Cu_2O . При мольном отношении $\text{Cu}^{2+}:\text{соль } 2 = 1:0.5$, согласно данным РФА, также образуется смесь Cu и Cu_2O . Данные электронной микроскопии показывают, что полученный порошок представляет собой сильно агрегированные наночастицы с небольшим количеством крупных сферических частиц размером до 1 мкм. Частицы металлической меди правильной сферической формы размером 0.3–1 мкм образуются при эквимольном отношении ионов Cu^{2+} к соли **2**. Дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора **2** в системе до мольного отношения соль **2**: $\text{Cu}^{2+} = 2:1$ усиливает стабилизацию частиц и замедляет их рост, в результате чего размер образующихся частиц уменьшается до нанометрового

диапазона. При мольном отношении соль **2**: $\text{Cu}^{2+} = 3:1$, согласно данным РФА, продукт восстановления состоит в основном из частиц Cu_2O размером 0.2–0.9 мкм с примесью металлической меди. Из данных электронной микроскопии видно, что частицы имеют почти идеальную сферическую форму. Следовательно, при большом избытке соли **2** стабилизация частиц промежуточного оксида Cu_2O усиливается и их восстановление до металлической меди в этих условиях затрудняется.

При увеличении концентрации ионов Cu^{2+} в бензиловом спирте также наблюдается выраженная тенденция к уменьшению среднего размера частиц. Увеличение концентрации $\text{Cu}(\text{II})$ в 5 раз приводит к образованию агрегированных частиц металлической меди неправильной формы размером около 0.1 мкм, а при увеличении ее концентрации в 10 раз образуются наночастицы меди.

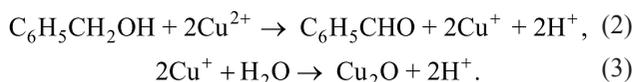
Исследована устойчивость полученных микрочастиц меди к окислению. Образцы хранили на воздухе 1 год, а затем изучали методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным данным, при хранении на воздухе в течение года качественный и количественный состав полученных порошков сохраняется, а на дифрактограммах присутствуют только полосы, характерные для гранецентрированной кубической структуры меди (PDF 04-0836).

В результате проведенных исследований показано, что восстановление ионов меди Cu^{2+} бензиловым спиртом в присутствии натриевой соли 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты **2** идет в присутствии гидроксида натрия с образованием металлической меди и оксида $\text{Cu}(\text{I})$ в качестве промежуточного соединения. При низкой температуре реакции образуется Cu_2O , который по мере повышения температуры восстанавливается до металлической меди.

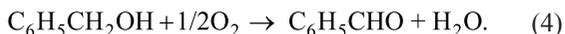
При восстановлении ацетилацетоната меди(II) бензиловым спиртом в зависимости от условий синтеза образуется либо Cu_2O , либо наночастицы меди или их смесь, в то время как образования CuO или $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не происходит [23]. Восстановление ионов меди сопровождается образованием бензальдегида и некоторых других органических соединений, которые адсорбируются на поверхности частиц Cu_2O , что также может затруднять

их дальнейшее восстановление до металлической меди [23].

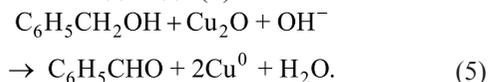
Основываясь на результатах проделанной работы, а также на немногочисленных литературных данных, можно предложить вероятный механизм образования частиц металлической меди в этой системе, который протекает в две стадии. На начальной стадии в области температур 135–150°C ионы Cu^{2+} восстанавливаются бензиловым спиртом до ионов Cu^+ (2), а затем осаждаются из реакционной смеси в виде нерастворимого оксида Cu_2O (3).



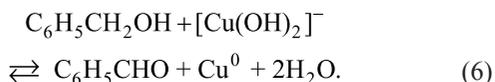
Кислород (или вода), необходимые для образования Cu_2O , может содержаться в исходных реагентах. Поскольку синтез проводится в условиях окружающей среды, бензиловый спирт может реагировать (4) с кислородом воздуха в присутствии ионов меди с образованием бензальдегида и воды [24].



Из-за более отрицательного значения окислительно-восстановительного потенциала Cu_2O дальнейшее восстановление до Cu^0 протекает при более высоких температурах. При повышении температуры до 190–195°C и добавлении в реакционную смесь $\text{NaOH} \cdot \text{Cu}_2\text{O}$ восстанавливается бензиловым спиртом с образованием металлической меди и бензальдегида (5).



Восстановление Cu_2O до металлической меди может протекать по твердофазному механизму [23], но если допустить, что в присутствии щелочи образуются растворимые в бензиловом спирте ионы $[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{1-n}$ [25], тогда этот процесс может протекать в растворе по жидкофазному механизму (6).



Для подтверждения одного из этих механизмов необходимо проведение дополнительных исследований.

Таким образом, монодисперсные частицы меди правильной сферической формы размером 0.6–1.2 мкм образуются при мольных отношениях Cu^{2+} –соль **2** и Cu^{2+} – NaOH , равных 1:1 и 1:2 соот-

ветственно, при температуре синтеза 190–195°C и времени восстановления 30 мин. Полученные в этих условиях порошки меди остаются стабильными и не окисляются на воздухе в течение года.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (массовая доля основного вещества 99%, Acros Organics, Китай), 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусную кислоту ($\geq 90\%$, Sigma Aldrich, США), бензиловый спирт (99.5%, PanReac AppliChem, Германия), пропан-2-ол квалификации ХЧ и этиловый спирт (95%, Химмед, Россия). Гидроксид натрия использовали квалификации ОСЧ (50%-ный водный раствор).

2-[2-(2-Метоксиэтокси)этокси]ацетат меди (2). Необходимую аликвоту кислоты **1** растворяли в 25 мл бензинового спирта, добавляли при перемешивании необходимое количество нитрата меди и стехиометрическое количество гидроксида натрия. Мольное отношение нитрата меди к кислоте **1** варьировали от 1:0.5 до 1:3. В результате обменной реакции (1) получали раствор 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди **3** или, в зависимости от соотношения реагентов, его смеси с нитратом меди или солью **2** в бензиловом спирте.

Восстановление меди(II). Раствор соли **3** отфильтровывали от нерастворимого в бензиловом спирте нитрата натрия и нагревали от 150 до 195°C в термостойком стеклянном реакторе при интенсивном перемешивании. Полученные в результате восстановления частицы отделяли от растворителя центрифугированием, промывали несколько раз пропан-2-олом или этанолом и сушили на воздухе.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, скорость вращения счетчика 0.1 град/мин). Идентификацию фаз проводили с использованием базы порошковых дифракционных данных (PDF) (картотека ICDD, PDF-2, Release 2011). Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект № 0237-2019-0002).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S.* // *Open Appl. Phys. J.* 2010. Vol. 4. P. 19. doi 10.2174/1874183501104010019
2. *Espera A.H. Jr., Dizon J.R.C., Chen Q., Advincula R.C.* // *Prog. Addit. Manuf.* 2019. Vol. 4. N 3. P. 245. doi 10.1007/s40964-019-00077-7
3. *Titkov A.I., Bulina N.V., Ulihin A.S., Shundrina I.K., Karpova E.V., Gerasimov E.Yu., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2017. Vol. 28. N 2. P. 2029. doi 10.1007/s10854-016-5762-0
4. *Titkov A.I., Shundrina I.K., Gadirov R.M., Odod A.V., Kurtsevich A.E., Yukhin Yu M., Lyakhov N.Z.* // *Mater. Today: Proc.* 2018. Vol. 5. N 8. Part 2. P. 16042. doi 10.1016/j.matpr.2018.05.049
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. *Titkov A.I., Logutenko O.A., Vorob'ev A.M., Gerasimov E.Yu., Булина Н.В., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 113; *Titkov A.I., Logutenko O.A., Vorob'ov A.M., Gerasimov E.Yu., Bulina N.V., Yukhin Yu.M., Lyakhov N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 1. P. 100. doi 10.1134/S1070363219010183
8. *Titkov A.I., Logutenko O.A., Vorobyov A.M., Gerasimov E.Yu., Shundrina I.K., Bulina N.V., Lyakhov N.Z.* // *Colloids Surf., A Physicochem. Eng. Asp.* 2019. Vol. 577. P. 500. doi 10.1016/j.colsurfa.2019.06.008
9. *Joo S.J., Hwang H.J., Kim H.S.* // *Nanotechnology.* 2014. Vol. 25. N 26. 265601. doi 10.1088/0957-4484/25/26/265601
10. *Gerke S., Zurcher J., Del Carro L., Chen X., Brunschweiler T.* // *Flex. Print. Electron.* 2017. Vol. 2. N 1. 014004. doi 10.1088/2058-8585/aa609e
11. *Kanzaki M., Kawaguchi Y., Kawasak H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 9. N 24. 20852. doi 10.1021/acsami.7b04641
12. *Abhinav V.K., Rao V.K.R., Karthik P.S., Singh S.P.* // *RSC Adv.* 2015. Vol. 95. N 5. P. 63985. doi 10.1039/C5RA08205F
13. *Fiervet F., Ammar-Merah S., Brayner R., Chau F., Giraud M., Mammeri F., Peron J., Piquemal J.-Y., Sicard L., Viau G.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. Vol. 47. P. 5187. doi 10.1039/C7CS00777A
14. *Tsai C.Y., Chang W.C., Chen G.L., Chung C.H., Liang J.X., Ma W.Y., Yang T.N.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10. N 1. P. 357. doi 10.1186/s11671-015-1069-y
15. *Ляхов Н.З., Юхин Ю.М., Тухтаев Р.К., Мищенко К.В., Титков А.И., Логутенко О.А.* // *Химия уст. разв.* 2014. Т. 22. № 4. С. 409.
16. *Юхин Ю.М., Титков А.И., Логутенко О.А., Мищенко К.В., Ляхов Н.З.* // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. Вып. 12. С. 2057; *Yukhin Yu.M., Titkov A.I., Logutenko O.A., Mishchenko K.V., Lyakhov N.Z.* // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 12. P. 2870. doi 10.1134/S1070363217120180
17. *Юхин Ю.М., Логутенко О.А., Титков А.И., Ляхов Н.З.* // *Хим. технол.* 2016. Т. 17. № 7. С. 314; *Yukhin Yu.M., Logutenko O.A., Titkov A.I., Lyakhov N.Z.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. Vol. 51. N 5. P. 809. doi 10.1134/S0040579517050232
18. *Титков А.И., Логутенко О.А., Булина Н.В., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З.* // *Хим. технол.* 2016. Т. 17. № 5. С. 202; *Titkov A.I., Logutenko O.A., Bulina N.V., Yukhin, Y.M., Lyakhov, N.Z.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2017. Vol. 51. N 4. P. 557. doi 10.1134/S0040579517040145
19. *Hu M., Xu J., Gao J., Yang S., Wong J.S., Li R.K.* // *Dalton trans.* 2013. Vol. 42. N 26. P. 9777. doi 10.1039/c3dt50680k
20. *Pinna N., Karmaoui M., Willinger M.G.* // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2011. Vol. 57. P. 323. doi 10.1007/s10971-009-2111-2
21. *Titkov A.I., Logutenko O.A., Gerasimov E.Yu., Shundrina I.K., Karpova E.V., Lyakhov N.Z.* // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2019. Vol. 94. N 3–4. P. 287. doi 10.1007/s10847-019-00921-x
22. *Teichert J., Doert T., Ruck M.* // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47. P. 14085. doi 10.1039/c8dt03034k
23. *Staniuk M., Zindel D., van Beek W., Hirsch O., Kränzlin N., Niederberger M., Koziej D.* // *Cryst. Eng. Comm.* 2015. Vol. 17. N 36. P. 6962. doi 10.1039/c5ce00454c
24. *Xie Y., Zhang Z.F., Hu S.Q., Song J.L., Li W.J., Han B.X.* // *Green Chem.* 2008. Vol. 10. N 3. P. 278. doi 10.1039/B715067A
25. *Starosvetsky D., Sezin N., Abelev E., Cohen-Hyams T., Ein-Eli Y.* // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. N 1. P. 77. doi 10.1149/2.087401jes

Synthesis of Spherical Copper Microparticles by Reduction of Cu(II) Ions with Benzyl Alcohol in the Presence of 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]acetic Acid

O. A. Logutenko*, A. I. Titkov, and A. M. Vorobyov

*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Novosibirsk, 630128 Russia*

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

Received February 17, 2020; revised February 17, 2020; accepted February 27, 2020

Spherical copper microparticles were synthesized by reduction of Cu^{2+} ions with benzyl alcohol in the presence of 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid at 195°C. The resulting particles were characterized by X-ray phase analysis and electron microscopy. The influence of the synthesis conditions (temperature, synthesis time, stabilizer concentration, copper ions and sodium hydroxide) on the size, morphology, and degree of polydispersity of the resulting copper particles was studied.

Keywords: copper, microparticles, benzyl alcohol, 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid, reduction