

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПЛАСТИН МЕДИ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ Cu(II) В ПРИСУТСТВИИ АЛКОКСИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 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 25 марта 2021 г.

После доработки 6 апреля 2021 г.

Принято к печати 15 апреля 2021 г.

Синтезированы нанопластины меди треугольной и шестиугольной формы восстановлением нитрата меди(II) гидразингидратом в воде в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусной кислоты. Полученные частицы меди охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Исследовано влияние температуры, продолжительности синтеза, концентрации стабилизатора, ионов меди и гидроксида натрия на размер, морфологию и степень полидисперсности образующихся частиц.

Ключевые слова: медь, нанопластины, гидразингидрат, 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусная кислота, восстановление

DOI: 10.31857/S0044460X21050164

Материалы на основе нано- и микрочастиц различных металлов благодаря своим уникальным свойствам широко используются в электронике, катализе и медицине. С развитием цифровых технологий наночастицы серебра, золота, меди, никеля, алюминия и цинка стали активно применять для приготовления чернил и паст для 2D- и 3D-печати электропроводящих элементов печатной электроники, в частности антенн и микроэлектродов [1–4]. Проводящие чернила и пасты на основе серебра получили наибольшее распространение благодаря таким уникальным свойствам серебра, как высокая электропроводность и устойчивость к окислению. Однако высокая стоимость серебра препятствует его широкому применению, и возникает спрос на более дешевые металлы, например, медь, которая почти в 100 раз дешевле серебра, при этом ее электропроводность лишь на 10% ниже.

Для синтеза нано- и микрочастиц меди различной формы разработан ряд физических и химических методов [5]. В большинстве случаев

известные методы синтеза наночастиц позволяют получать термодинамически наиболее устойчивые частицы меди сферической формы. Однако наиболее востребован синтез анизотропных наноструктур правильной формы, таких как нанопроволоки, нанопризмы, нанопластины и т. д., поскольку их оптические, электронные, магнитные и каталитические свойства зачастую превосходят свойства сферических наночастиц. Серебряные и медные пленки, полученные нанесением на различные подложки чернил и паст на основе частиц пластинчатой или чешуйчатой формы, позволяют проводить спекание при более низких температурах при термическом отжиге и имеют более низкое сопротивление [6, 7].

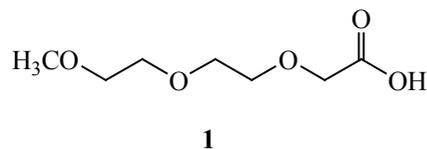
Метод химического восстановления ионов металлов или их комплексов наиболее распространен и эффективен при получении наночастиц с управляемой морфологией. Поскольку образование анизотропных форм термодинамически невыгодно, для обеспечения анизотропного роста обычно ис-

пользуют стабилизаторы, которые могут избирательно адсорбироваться на различных гранях кристаллов и таким образом препятствовать их росту в соответствующих направлениях.

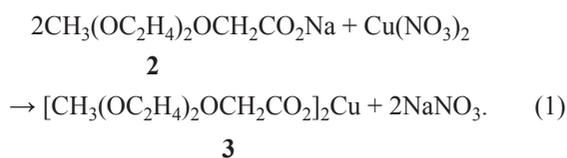
В отличие от синтеза нанопластин серебра и золота синтез нанопластин меди изучен недостаточно. Впервые они были получены в инертной атмосфере при восстановлении ацетата меди(II) гидразином в присутствии поли(1-винилпирролидин-2-она) [8]. Частицы меди плоской формы получены восстановлением различных соединений меди в органических растворителях или в воде в присутствии стабилизатора [9–12]. Роль стабилизатора очень важна, поскольку он влияет не только на морфологию частиц, но и предотвращает их агломерацию и окисление. Нанопластины получены при восстановлении хлорида меди аскорбиновой кислотой в воде в присутствии триметил(цетил)аммонийбромида и хлорида в качестве стабилизаторов [13], а также при восстановлении комплекса Cu(II)–тарترات гипосфитом натрия (NaH_2PO_2) в присутствии поли(1-винилпирролидин-2-она) [14]. Получали смесь пластин треугольной, усеченной треугольной и шестиугольной формы со средней длиной ребра 180–280 нм и толщиной около 8 нм. Нанопластины меди можно получить при добавлении в систему иода или брома [12, 15].

Разработка простых и дешевых методов получения устойчивых к окислению нано- и микропластин меди по-прежнему остается актуальной задачей. Нами предложен простой метод синтеза нанопластин меди с размерами сторон 300–500 нм и толщиной 20–50 нм с целью их применения для создания новых композиций электропроводящих чернил и паст для 2D- и 3D-печати. В предлагаемом методе не требуется использования многокомпонентных смесей, таких как поли(1-винилпирролидин-2-он), перекись водорода и цитрат натрия, или предварительно синтезированных зародышей для селективной стабилизации одной из граней частиц. Основное внимание уделено исследованию влияния различных параметров синтеза на восстановление ионов меди гидразингидратом в водной среде в присутствии 2-[2-(2-метоксиэтокси)уксусной кислоты **1**. Ранее нами найдено, что карбоксильные группы кислоты **1** связывают серебро посредством монодентатной и мостиковой

бидентатной координации, в результате чего происходит эффективная стабилизация полученных наночастиц [16, 17].



В результате обменной реакции (1) соли **2** с нитратом меди(II) получен раствор 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетата меди(II) **3** в воде.



Исследовано восстановление ионов Cu^{2+} в воде гидразингидратом в присутствии соли **2** в различных условиях. Изучена зависимость размера и морфологии образующихся частиц меди от условий их синтеза, в частности, от температуры, продолжительности восстановления, концентрации меди, гидразингидрата, щелочи и стабилизатора **1**. Концентрацию меди варьировали от 0.025 до 0.5 моль/л, температуру восстановления – в интервале 40–90°C, а длительность восстановления при фиксированной температуре – от 10 мин до 3 ч. Мольные отношения гидразингидрата и NaOH к меди варьировали от 3:1 до 20:1 и от 0:1 до 4:1 соответственно. Данные о составе, размере и морфологии частиц меди, полученных в этих условиях, приведены в таблице.

Концентрация NaOH значительно влияет на скорость реакции восстановления ионов Cu^{2+} , а это, в свою очередь, отражается на составе и морфологии образующихся частиц. В отсутствие NaOH при комнатной температуре ионы меди Cu^{2+} легко восстанавливаются до Cu^+ с образованием оксида Cu_2O , который выпадает из раствора в виде желто-оранжевого осадка. Дальнейшее восстановление Cu_2O до Cu^0 в этих условиях затруднено и протекает лишь при повышенной температуре или в присутствии щелочи. Данные электронной микроскопии показывают, что в отсутствие NaOH образуются сферические частицы оксида меди Cu_2O с размерами 100–400 нм. В присутствии щелочи в

Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц меди, полученных при восстановлении ионов Cu^{2+} гидразингидратом в воде в присутствии соли **2** в течение 45 мин

№	$\text{Cu}^{2+}:\text{NaOH}$	Cu^{2+} : гидразингидрат	Cu^{2+} : соль 2	$T, ^\circ\text{C}$	Состав (данные РФА)	Размер частиц (данные РЭМ), нм	Морфология частиц
Влияние NaOH							
1	1:0	1:6	1:2	60	Cu_2O	100–400	Сферические частицы
2	1:1	1:6	1:2	60	Cu_2O	100–300	Сферические частицы
3	1:2	1:6	1:2	60	Cu	Длина 300–500, толщина 20–50	Треугольные и шестиугольные пластины
4	1:4	1:6	1:2	60	Cu	~ 400	Сферические частицы
5	1:6	1:6	1:2	60	Cu	–	Бесформенные агрегаты из наночастиц
Влияние температуры синтеза							
6	1:2	1:3	1:2	40	Cu_2O	150–300	Сферические частицы
7	1:2	1:3	1:2	80	Cu	200–400	Бесформенные агрегаты и шестиугольные пластины
8	1:2	1:3	1:2	90	Cu	от 100 до 200	Преимущественно агрегированные наночастицы и незначительная доля пластин
Влияние соли 2							
9	1:2	1:3	1:0	60	Cu_2O	200–400	Близкая к сферической
10	1:2	1:3	1:3	60	Cu	100–300	Бесформенные частицы
11	1:2	1:3	1:4	60	Cu + Cu_2O	~ 150	Агрегированные наночастицы
Влияние гидразингидрата							
12	1:2	1:3	1:2	40	Cu_2O	150–300	Сферические частицы
13	1:2	1:6	1:2	40	Cu	Длина 300–500, толщина 20–50	Треугольные и шестиугольные пластины
14	1:2	1:9	1:2	40	Cu	300–500	Близкая к сферической
15	1:2	1:20	1:2	40	Cu	–	Бесформенные агрегаты из наночастиц

мольном отношении Cu^{2+} –NaOH 1:1 восстановить оксид до металлической меди при 60°C при мольном отношении медь–гидразингидрат 1:6 также не удается; образуются наночастицы Cu_2O идеальной сферической формы с размерами 100–300 нм и более однородные по размеру, чем частицы, полученные в отсутствие NaOH.

При мольном отношении Cu^{2+} –NaOH 1:2 через 30 мин происходит полное восстановление ионов меди с образованием усеченных треугольных и шестиугольных нанопластин металлической меди с размерами сторон 300–500 нм и толщиной около 50 нм. Дальнейшее увеличение концентрации гидроксида натрия приводит к существенному изменению геометрии полученных частиц. При мольном отношении Cu^{2+} –NaOH 1:4 форма полу-

ченных частиц близка к сферической с размером около 400 нм, а при Cu^{2+} –NaOH 1:6 образуются бесформенные агрегаты, состоящие из частиц с размером менее 50 нм.

По-видимому, при высоких концентрациях NaOH скорость восстановления ионов Cu^{2+} увеличивается, кинетически контролируемый рост анизотропных наноструктур меди становится невозможным, и образуются термодинамически устойчивые частицы изотропной формы. По данным РФА (рис. 1), образец, полученный при мольном отношении меди к NaOH $< 1:2$, состоит из оксида меди Cu_2O (2θ 36.27, пространственная группа $Pn3m$, a 0.427 нм, файл PDF 05-0667). При отношении Cu^{2+} –NaOH $\geq 1:2$ образуется металлическая медь с характерными максимумами при 2θ

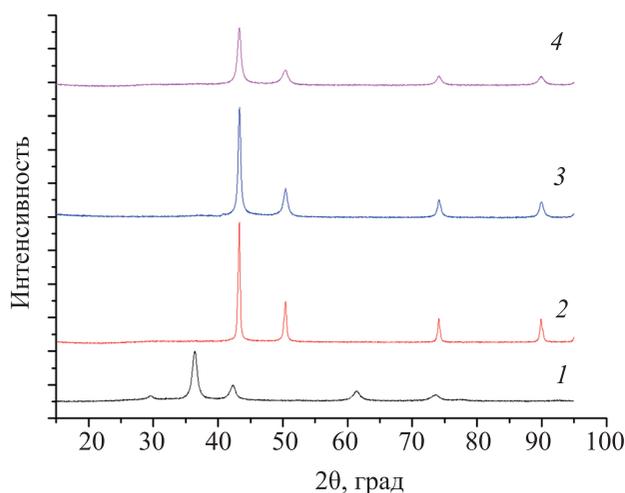


Рис. 1. Рентгенограммы и микроснимок порошков, полученных при восстановлении ионов Cu^{2+} гидразингидратом в присутствии соли **2**. Cu^{2+} :гидразингидрат = 1:6, Cu^{2+} : соль **2** = 1:2, 60°C . Cu^{2+} : NaOH = 1:0 и 1:1 (1), 1:2 (2), 1:4 (3) и 1:6 (4).

43.3, 50.4 и 74.2° , соответствующими дифракции от плоскостей (111), (200) и (220) гранецентрированной кубической структуры меди (PDF 04-0836). Однако наночастицы в форме пластин удается получить в этих условиях только при мольном отношении Cu^{2+} – NaOH 1:2.

Исследовано влияние температуры восстановления на состав, морфологию и размер частиц, полученных при мольном отношении Cu^{2+} –соль **2**–гидразингидрат– NaOH 1:2:3:2. При 40°C и ниже в системе образуются частицы оксида меди Cu_2O сферической формы с размерами 150–300 нм. Повышение температуры до 60°C приводит к образованию металлической меди в форме довольно однородных пластин с размерами 300–500 нм и толщиной около 50 нм. При увеличении температуры до 90°C также образуются нанопластины, однако их выход уменьшается, а полидисперсность возрастает: наряду с пластинами, присутствуют несферические агрегаты. На дифрактограммах всех образцов, полученных при 60°C и выше, 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.

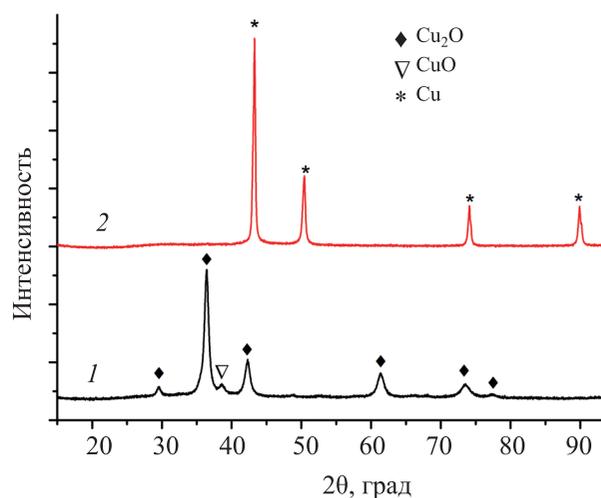


Рис. 2. Рентгенограммы порошков, полученных при восстановлении ионов Cu^{2+} гидразингидратом в присутствии соли **2** при 60°C . Cu^{2+} :гидразингидрат: NaOH = 1:3:2, Cu^{2+} :соль **2** = 1:0 (1) и 1:2 (2).

При увеличении концентрации восстановителя в 2 раза (мольное отношение Cu^{2+} –гидразингидрат 1:6) треугольные и шестиугольные медные пластины с размерами 300–500 нм можно получить при 40°C , а при 80 и 90°C в этих условиях восстановление ионов меди до металлической меди протекает в отсутствие щелочи. По данным электронной микроскопии, доля пластин в продукте восстановления с увеличением температуры заметно уменьшается, так как повышение температуры приводит к увеличению скорости восстановления ионов меди, вследствие чего анизотропный рост в этих условиях трудно поддается контролю. По данным РФА, продукт реакции в этом случае представляет собой смесь металлической меди и ее оксида Cu_2O . Появление фазы оксида меди может быть связано с уменьшением размера частиц, которые окисляются легче, чем более крупные частицы. Кроме того, при высоких температурах устойчивость частиц меди к окислению снижается, чем также можно объяснить присутствие оксида меди в образцах. Таким образом, для синтеза нанопластин меди оптимален интервал температур 40 – 60°C .

Влияние концентрации стабилизатора на размер и форму образующихся частиц меди исследовали при 60°C и при мольных отношениях Cu^{2+} –гидра-

зингидрат–NaOH 1:6:2 и 1:3:2 соответственно. В отсутствие стабилизатора **2** при мольном отношении Cu^{2+} –гидразингидрат 1:3 образуются частицы сферической формы с размерами 200–400 нм. По данным РФА (рис. 2, 1), продукт восстановления представляет собой оксид меди Cu_2O (максимум дифракции при 2θ 36.27) с примесью CuO . В присутствии стабилизатора при мольном отношении Cu^{2+} –соль **2** 1:2, согласно данным РФА и электронной микроскопии, в системе образуются треугольные и шестиугольные нанопластины металлической меди без примеси Cu_2O (рис. 2, 2). Однако при дальнейшем увеличении мольного отношения Cu^{2+} –соль **2** до 1:3 образуются бесформенные частицы металлической меди с размерами 100–300 нм, а при отношении Cu^{2+} –соль **2** 1:4 размеры частиц уменьшаются и полученный порошок представляет собой сильно агрегированные наночастицы. По данным РФА, в этих условиях продукт восстановления состоит в основном из металлической меди и небольшого количества Cu_2O . Таким образом, при мольном отношении Cu^{2+} –соль **2** \geq 1:3 стабилизация частиц усиливается и замедляется их рост, в результате чего размеры образующихся частиц и их устойчивость к окислению и агрегации существенно уменьшаются. Для обеспечения анизотропного роста частиц восстановление следует проводить при мольном отношении Cu^{2+} –соль **2** 1:2.

На примере метоксиуксусной и алкоксизамещенной карбоновой кислоты с более высокой молекулярной массой ($\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) установлено влияние длины углеводородной цепи стабилизатора на размер и форму образующихся частиц меди. Восстановление проводили при 60°C , мольные отношения Cu^{2+} –стабилизатор и Cu^{2+} –гидразингидрат 1:2 и 1:3 соответственно, т. е. в тех же условиях, в которых при использовании соли **2** образуются нанопластины меди. В первом случае образуются полидисперсные агрегаты неправильной формы с размерами от 100 до 300 нм, а при восстановлении соли меди в присутствии кислоты с более высокой молекулярной массой образуются полиэдры с размерами 400–700 нм.

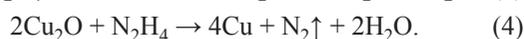
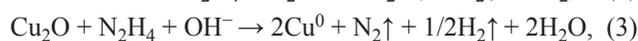
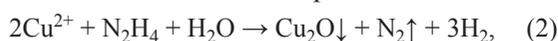
Таким образом, анизотропный рост с образованием треугольных и шестиугольных нанопла-

стин меди наблюдается только в присутствии соли **2**. Вероятно, только в этом случае происходит ее селективная адсорбция на гранях (111) формирующихся кристаллов меди, что способствует их росту вдоль грани (100). Можно предположить, что с уменьшением длины углеводородной цепи карбоновой кислоты ее стабилизирующее влияние на гранях (111) незначительно или одинаково на обеих гранях (111) и (100), и в результате происходит изотропный рост частиц. При увеличении длины углеводородной цепи стабилизатора, как показали расчеты [18], комплексообразование сопровождается большими потерями конфигурационной энтропии ($-T\Delta S$), что препятствует образованию прочных связей между лигандом и металлом.

Для исследования влияния роли восстановителя на формирование несферических медных наночастиц при 40°C проведена серия экспериментов, в которых мольное отношение меди к гидразингидрату в исходной реакционной смеси изменялось от 1:3 до 1:20. Мольные отношения меди к гидроксиду натрия и к соли **2** поддерживали на уровне 1:2. Данные электронной микроскопии показывают, что при мольном отношении меди к гидразингидрату 1:3 образуются сильно агрегированные частицы сферической формы с размерами около 300 нм, которые, согласно данным РФА, представляют собой чистый оксид меди(I). Таким образом, в этих условиях даже при увеличении длительности восстановления до 2 ч получить металлическую медь не удастся. При отношении Cu^{2+} :гидразингидрат = 1:6 образуются наночастицы металлической меди в форме треугольных и шестиугольных пластинок с размерами сторон 300–500 нм и толщиной около 20–50 нм, однако при дальнейшем увеличении концентрации восстановителя получить наночастицы меди анизотропной формы не удастся. При мольном отношении Cu^{2+} :гидразингидрат = 1:9 образуются частицы с размерами 300–500 нм, форма которых близка к сферической, а при отношении Cu^{2+} :гидразингидрат = 1:20 образуются бесформенные агрегаты наночастиц. По данным РФА, конечный продукт восстановления в этих случаях – чистая металлическая медь. Очевидно, с увеличением концентрации гидразингидрата в реакционной системе скорость восстановления увеличивается, в результате чего формирования

анизотропных наночастиц меди в этих условиях не происходит. Кроме того, при избытке гидразина может происходить дополнительная стабилизация всех граней медного кристаллита, так как гидразин не только восстанавливает ионы металлов, но и благодаря неподеленным электронным парам на атомах азота ведет себя как бидентатный лиганд, координирующийся с поверхностью частиц меди [19]. В результате молекулы гидразингидрата могут адсорбироваться на одной или нескольких гранях растущего кристалла и блокировать их рост по всем направлениям, что приводит к изотропному росту и уменьшению размера образующихся частиц. Следовательно, мольное отношение меди и гидразингидрата 1:6 оптимально для формирования треугольных и шестиугольных структур металлической меди.

Таким образом, при восстановлении ионов Cu^{2+} в воде гидразингидратом сначала образуются наночастицы оксида меди Cu_2O (2) сферической формы. При этом голубой цвет исходного раствора меняется на кирпично-оранжевый. Дальнейшее восстановление Cu_2O до металлической меди возможно лишь в присутствии щелочи (3) или при увеличении температуры синтеза (4), оно сопровождается изменением кирпично-оранжевого цвета реакционной смеси на темно-красный.



Этим путем при восстановлении водных растворов нитрата меди гидразингидратом в присутствии соли **2** при мольных отношениях Cu^{2+} -соль **2**, Cu^{2+} -гидразингидрат и Cu^{2+} - NaOH 1:2, 1:3 и 1:2 соответственно при 60°C получены монодисперсные треугольные и шестиугольные пластины меди с размерами 300–500 нм и толщиной около 50 нм. Синтезированные в этих условиях порошки меди стабильны и не окисляются на воздухе в течение года. Частицы в форме пластин благодаря геометрической анизотропии обладают уникальным спектром плазмонного резонанса [9] и поэтому наиболее перспективны в качестве материала для сенсоров и диагностики. Пленки, полученные из чернил на основе несферических наночастиц, более однородны, имеют меньшее электрическое сопротивление и улучшенные механические свой-

ства по сравнению с аналогичными пленками, сформированными из сферических частиц [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99%, Acros Organics, Китай), метоксиуксусную кислоту (98%, Sigma Aldrich, США), 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]уксусную кислоту **1** ($\geq 90\%$, Sigma Aldrich, США), гидразингидрат (100%) и этиловый спирт (95%, Химмед, Россия), гидроксид натрия ОСЧ (50%-ный водный раствор). Алкоксикарбоновая кислота $\text{CH}_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (M 350) получена окислением соответствующего метоксиполиэтиленгликоля по опубликованной методике [20].

Восстановление меди(II). Необходимую aliquоту кислоты **1** растворяли в 25 мл воды, добавляли при перемешивании стехиометрическое количество гидроксида натрия и необходимое количество нитрата меди. Мольное отношение нитрата меди к натриевой соли **2** кислоты **1** варьировали от 1:2 до 1:4. Полученный раствор нагревали в стакане до необходимой температуры, затем к раствору быстро по каплям прибавляли 100%-ный гидразингидрат (мольное отношение Cu^{2+} -гидразингидрат изменяли от 1:3 до 1:20). Голубой цвет исходного раствора менялся на оранжевый в результате образования частиц Cu_2O . Через 15 мин перемешивания в реакционную смесь добавляли раствор NaOH и для завершения образования наночастиц реакционную смесь интенсивно перемешивали 30 мин. Полученные в результате восстановления темно-красные частицы отделяли от жидкой фазы центрифугированием, промывали осадок несколько раз водой и этанолом, а затем 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 Сибирского отделения 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.* 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.* 2018. Vol. 5. N 8. Pt 2. P. 16042. doi 10.1016/j.matpr.2018.05.049
5. *Abhinav V.K., Rao V.K.R., Karthik P.S., Singh S.P.* // *RSC Adv.* 2015. N 5. 63985. doi 10.1039/C5RA08205F
6. *Ren H.M., Guo Y., Huang S.Y., Zhang K., Yuen M.M.F., Fu X.Z., Yu S., Sun R., Wong C.P.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 13685. doi 10.1021/acsami.5b03571
7. *Lee Y.I., Kim S., Jung S.B., Myung N.V., Choa Y.H.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5. N 13. P. 5908. doi 10.1021/am401757y
8. *Curtis A.C., Duff D.G., Edwards P.P., Jefferson D.A., Johnson B.F. G., Kirkland A.I., Wallace A.S.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1988. Vol. 27. P. 1530. doi 10.1002/anie.198815301
9. *Pastoriza-Santos I., Sanchez-Iglesias A., Rodriguez-Gonzalez B., Liz-Marzan L.M.* // *Small.* 2009. Vol. 5. P. 440. doi 10.1002/smll.200801088
10. *Park Y.S., Chae H.K.* // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 6280. doi 10.1021/cm101961g
11. *Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.T.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. N 1. P. 60. doi 10.1002/anie.200802248
12. *Li Y., Fan Z., Yang H., Yuan X., Chao Y., Li Y., Wang C.* // *Cryst. Eng. Commun.* 2020. Vol. 22. N 45. P. 7786. doi 10.1039/d0ce01106a
13. *Xu S., Sun X., Ye H., You T., Song X., Sun S.* // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 120. P. 1. doi 10.1016/j.matchemphys.2009.10.049
14. *Sun Y., Xu L., Yin Z., Song X.* // *J. Mater. Chem. (A).* 2013. Vol. 1. P. 12361. doi 10.1039/c3ta12526b
15. *Lee J.W., Han J., Lee D.S., Bae S., Lee S.H., Lee S.K., Moon B.J., Choi C.J., Wang G., Kim T.W.* // *Small.* 2018. Vol. 14. P. 1703312. doi 10.1002/smll.201703312
16. *Титков А.И., Логутенко О.А., Воробьев А.М., Гerasimov Е.Ю., Булина Н.В., Юхин Ю.М., Ляхов Н.З.* // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. Вып. 1. С. 113; *Titkov A.I., Logutenko O.A., Vorob'yov 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
17. *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
18. *Tang Z., Zhang Q., Yin Y., Chang C.A.* // *J. Phys. Chem. (C).* 2014. Vol. 118. P. 21589. doi 10.1021/jp503319s
19. *Medvedeva X., Vidyakina A., Li F., Mereshchenko A., Klinkova A.* // *Nanomaterials* 2019. Vol. 9. P. 1445. doi 10.3390/nano9101445
20. *Lele B.S., Kulkarni M.G.* Pat. US 6239252B1.2001.

Synthesis of Copper Nanoplates by Reduction of Cu(II) in the Presence of Alkoxy-carboxylic 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 March 25, 2021; revised April 6, 2021; accepted April 15, 2021

Triangular and hexagonal copper nanoplates were synthesized by reduction of copper(II) nitrate with hydrazine hydrate in water in the presence of 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid. The obtained copper particles were characterized by X-ray phase analysis and electron microscopy. The effect of temperature, duration of synthesis, concentration of stabilizer, copper ions and sodium hydroxide on the size, morphology, and polydispersity degree of the resulting particles was studied.

Keywords: copper, nanoplates, hydrazine hydrate, 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]acetic acid, reduction