

УДК 544.77

## Синтез высококонцентрированных гидрозолей наночастиц меди восстановлением аскорбиновой кислотой в присутствии желатозы

С. В. САЙКОВА<sup>1</sup>, К. С. МУРАШЕВА<sup>1</sup>, С. А. ВОРОБЬЕВ<sup>1</sup>, К. Ю. КОЧМАРЕВ<sup>1</sup>, Е. Э. КАРИМОВ<sup>1</sup>, Н. Д. ЕРЕМИНА<sup>1</sup>, Ю. Л. МИХЛИН<sup>2</sup><sup>1</sup>Сибирский федеральный университет,  
проспект Свободный, 79, Красноярск 660041 (Россия)

E-mail: ssai@mail.ru

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

(Поступила 17.04.13; после доработки 03.06.13)

### Аннотация

Предложен простой и экологически безопасный метод получения высококонцентрированных (порядка 0.01 моль/л) гидрозолей, содержащих наночастицы меди размером 30–40 нм. Метод основан на восстановлении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в водных растворах аскорбиновой кислотой в присутствии высокомолекулярного стабилизатора – желатозы, продукта высокотемпературного гидролиза желатина.

**Ключевые слова:** наночастицы меди, синтез, гидрозолы, желатоза, аскорбиновая кислота, гуар, каррагинан

### ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы меди зарекомендовали себя как отличные катализаторы промышленных процессов [1–8], применяются в производстве материалов для электроники [9, 10], для создания жидко- и газофазных датчиков и сенсоров на некоторые химические вещества ( $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.) или биологические объекты (вирус гепатита) [11–13]. Широко известны и антибактериальные свойства меди, благодаря чему ее наночастицы можно использовать для создания материалов медицинского назначения, оборудования для пищевой промышленности, а также для получения антибактериальных сред [14]. Возможно применение наночастиц меди при создании современных смазывающих субстанций [11], “каркасов” для композитных материалов с разнообразными свойствами [15] и т. д.

Традиционно для получения наночастиц меди проводят контролируемую химическую

реакцию восстановления ионов меди (II) в растворах. Химический метод синтеза не требует сложного оборудования, значительных инвестиций и может быть легко внедрен в промышленные технологии. Кроме того, он позволяет контролировать размер частиц и морфологию образующихся продуктов за счет поддержания определенных реакционных параметров. Однако современные методы синтеза наночастиц меди предполагают применение органических растворителей, сильных и токсичных восстановителей, таких как гидразин [16–18] или борогидрид натрия [19–22], потенциально опасных для окружающей среды.

Другая проблема заключается в том, что в большинстве случаев достичь высокой концентрации наночастиц в конечном растворе невозможно (только  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  моль/л) ввиду седиментационной неустойчивости коллоидных систем. В то же время применение золей с высоким содержанием наночастиц  $((1-10) \cdot 10^{-2}$  моль/л) позволит существенно

повысить производительность процессов. Кроме того, ввиду высокой химической активности наноразмерной меди, которая окисляется в присутствии даже небольших примесей кислорода в растворе, необходимо обеспечить защиту образующихся наночастиц от окисления. Эти задачи решаются путем использования специальных веществ-стабилизаторов, которые в большинстве своем наносят вред окружающей среде.

Внимание исследователей все чаще привлекают химические процессы, которые направлены на исключение или минимизацию использования вредных веществ. Наиболее ярко эта тенденция сформулирована Анастасом и Уорнером в виде 12 принципов “зеленой” химии [23].

В данной работе предложен простой и безопасный (“зеленый”) метод синтеза высококонцентрированных дисперсий наночастиц меди, где в качестве восстановителя используется аскорбиновая кислота, а в качестве стабилизатора – желатоза или полисахариды (гуар, каррагинан, гаммаксан).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реагенты квалификаций “ч. д. а” и “х. ч.”, не подвергавшиеся дальнейшей очистке. Кроме того, применяли высокомолекулярные соединения: желатин пищевой (ГОСТ 11293–89), ксантановый биополимер “Гаммаксан” (ксантановая камедь), ТУ 2458-002-50635131-2003 (ОАО “Гамма-Хим”, Татарстан), каррагинан (ТУ № 9284-037-02698170–99), гуар (гуаровая камедь) (ТУ 2458-019-57258729–2006).

Из желатина путем микроволнового гидролиза получали водный раствор желатозы. С этой целью 10 г сухого желатина заливали 200 мл дистиллированной воды в колбе вместимостью 250 мл и нагревали на водяной бане объемом 1 л в микроволновой печи при мощности 350 Вт в течение 40 мин. Для предотвращения выкипания использовали воздушный обратный холодильник. Полученный раствор желатозы с концентрацией 50 г/л разбавляли до нужной концентрации дистиллированной водой перед использованием.

Для синтеза гидрозолей меди к 10 мл водного раствора сульфата меди (II) ( $C = 0.01–0.60$  моль/л) приливали равные объемы рас-

творов стабилизатора заданной концентрации (желатоза, гаммаксан, каррагинан, гуар) и аскорбата натрия или аскорбиновой кислоты с различным значением pH (2.8–11.5). Аскорбат натрия получали добавлением к 1 М раствору аскорбиновой кислоты определенного количества NaOH (0–0.45 г на 10 мл раствора аскорбиновой кислоты). Полученный раствор нагревали на водяной бане объемом 0.5–0.6 л в микроволновой печи при мощности 750 Вт в течение 10 мин. При этом окраска раствора изменялась от светло-желтой до насыщенной бордово-красной.

Полученные гидрозолы изучали спектрофотометрически в области длин волн 300–800 нм (спектрометры “Спекол 1300” и Thermo Scientific Evolution 300). В ходе процесса из реакционной среды отбирали 1 мл золя и проводили 10-кратное разбавление по причине больших значений оптической плотности исходных дисперсий, что связано с высокой концентрацией наночастиц. Далее раствор помещали в кюветы с длиной оптического слоя 1 см. Предварительно установлено, что разность светопоглощения кювет с дистиллированной водой равна нулю. Полученные данные представлены как усредненное значение по трем-шести параллельным опытам.

Исследование методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводили в полуконтактной моде с помощью мультимодового сканирующего зондового микроскопа NTegra Aura (NT-MDT, Москва) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с типичной резонансной частотой около 150 кГц. Каплю реакционного раствора объемом 5–10 мкл наносили на свежееобновленную поверхность слюды и высушивали при комнатной температуре. Аналогично поступали с золям, отмытым от избытка желатозы раствором аскорбата натрия.

Золь перед исследованием методом просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100, ускоряющее напряжение 200 кВ) центрифугировали в течение 5 мин при частоте вращения  $1.6 \cdot 10^4$  мин<sup>-1</sup> и трижды промывали от желатозы. Каплю отмытого золя наносили на медную сетку, покрытую аморфной углеродной пленкой, и высушивали на воздухе.

Осадок, полученный центрифугированием исходного гидрозоль, помещали на монокрис-

талл кремния и подвергали рентгенофазовому анализу (X’Pert PRO PIXcel фирмы PANalytical,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

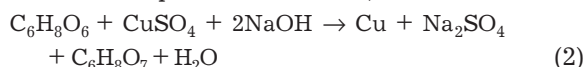
Как известно, оптические спектры гидрозолей, содержащих металлические наночастицы, характеризуются наличием так называемых максимумов поверхностного плазмонного резонанса (ППР), которые появляются при совпадении частоты падающей электромагнитной волны и собственных колебаний электронов в наночастице. Вид, интенсивность и положение ППР определяются размером, формой и степенью окисленности наночастиц. Для сферических наночастиц меди (размером 2–10 нм) положение максимума ППР соответствует 570 нм [24]. При увеличении толщины оксидной пленки на поверхности наночастиц меди, а также в результате их агрегации снижается интенсивность максимума ППР и возрастает поглощение в области длин волн 700–800 нм [25]. По нашему мнению, разность интенсивностей ( $b$ ) максимума ППР ( $I_{\text{ППР}}$ ) и оптического поглощения в “красной” области спектра при 750 нм (середина указанного интервала,  $I_{750}$ ), определенная как

$$b = I_{\text{ППР}} - I_{750} \tag{1}$$

будет характеризовать как долю продукта (наночастиц меди) по отношению к исходному количеству меди в системе (“выход наночастиц”), так и степень их окисленности. Этот параметр выбран нами для оптимизации процесса получения наночастиц меди в данной работе.

По результатам ранее проведенных исследований [26–28] для синтеза наночастиц меди в водных растворах выбран “зеленый” восстановитель – аскорбиновая кислота. Сухая чистая кристаллическая аскорбиновая кислота устойчива по отношению к кислороду воздуха, но в водном растворе вступает в реакции окисления (электродный потенциал при pH 4 и 35 °C составляет +0.166 В, а в щелочной среде и в присутствии кислорода воздуха +0.08 В [29]), причем состав продуктов зависит от условий осуществления процесса. Большинство исследователей считает, что без подщелачивания образуются фурфурол и кислород, а в щелочной среде – 2,3-дикето-L-гулоновая

кислота (с последующим распадом до щавелевой и L-треоновой кислот):



Процесс окисления способны ускорить ионы тяжелых металлов, особенно меди и железа. Таким образом, процесс восстановления в значительной степени определяется реакционными условиями. Для эффективного получения наночастиц меди важно определить характер и степень влияния каждого реакционного параметра, необходимое соотношение реагентов и другие оптимальные условия процесса, чтобы не допустить побочных взаимодействий в системе, приводящих к разрушению образующегося продукта.

**Выбор стабилизатора**

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения гидрозолей наночастиц меди, полученных с использованием исследованных стабилизаторов. Процесс восстановления проводили на водяной бане в микроволновой печи в течение 10 мин. После добавления аскорбиновой кислоты растворы сразу приобретали желтый цвет, который в процессе реакции изменялся до зеленого, затем черного и далее до красного. Об окончании реакции сви-

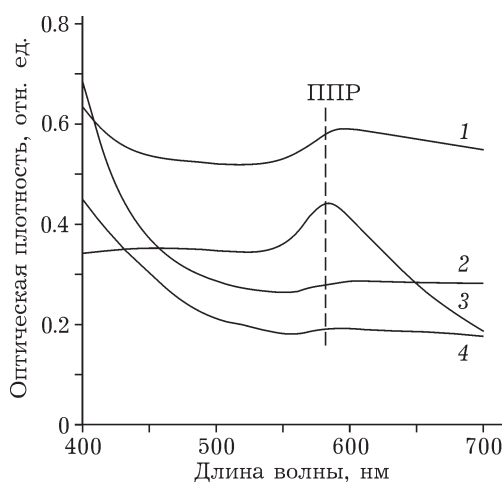


Рис. 1. Влияние природы стабилизатора на вид оптических спектров наночастиц меди: 1 – гуар, 2 – каррагинан, 3 – желатоза, 4 – гаммаксан. Условия процесса: исходная концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.01 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 1 моль/л, стабилизатора – 3 г/л, продолжительность 10 мин.

детельствует образование коллоида бордово-красного цвета.

Максимумы ППР в области 580–590 нм указывают на наличие наноразмерных частиц в золях. Однако, судя по небольшой интенсивности максимумов в случае всех использованных полисахаридов (в отличие от желатозы) и значительному поглощению в высоковольтной области, количество наноразмерных частиц мало и они сильно окислены. В этой связи дальнейшие эксперименты проводили с использованием в качестве стабилизатора раствора желатозы.

### Влияние pH

Из уравнения (2) следует, что равновесие процесса восстановления меди смещается вправо при подщелачивании реакционного раствора. Кислотность исходного раствора меди варьировали с помощью NaOH в интервале значений pH 2.8–11.5. Количество образующихся наночастиц (рис. 2) возрастает с увеличением величины pH до 10.3, что согласуется со снижением величины электродного потенциала аскорбиновой кислоты в щелочной среде. Однако дальнейшее увеличение pH сопровождается некоторым уменьшением количества образующихся наночастиц меди, что может быть связано со снижением активности ионов меди (II) вследствие процесса гидролиза.

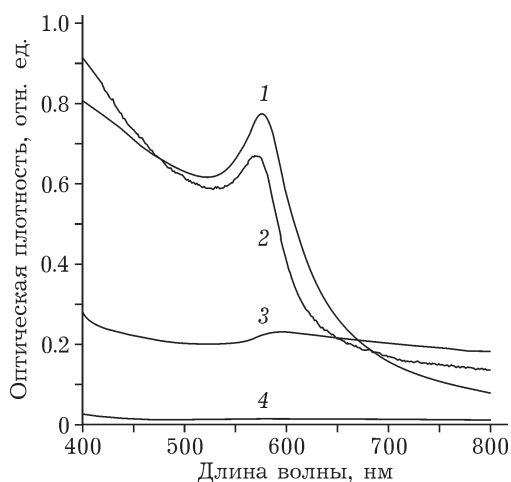


Рис. 2. Влияние величины pH восстановительной среды на вид оптических спектров гидрозолей меди: 10.3 (1), 11.5 (2), 6.1 (3), 2.8 (4). Условия процесса: исходная концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.01 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 1 моль/л, желатозы – 30 г/л, продолжительность 10 мин.

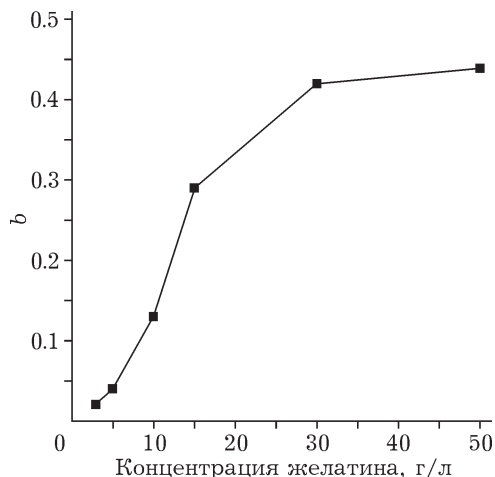


Рис. 3. Влияние концентрации желатозы на синтез наночастиц меди (параметр  $b$ ). Условия процесса: исходная концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.01 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 1 моль/л, pH 10, продолжительность 10 мин.

### Влияние концентрации желатозы

Количество образующихся наночастиц (рис. 3) возрастает с увеличением концентрации стабилизатора до 30 г/л, а затем выходит “на плато”. Вероятно, при большей концентрации образованию наночастиц препятствует вязкость раствора, а при меньшей снижается стабилизирующее действие желатозы на наночастицы, что может приводить к их агрегации и окислению. В дальнейших экспериментах применяли желатозу в концентрации 30 г/л.

### Влияние концентраций аскорбиновой кислоты, ионов меди (II) и их молярного отношения

Сравнение оптических спектров гидрозолей с различной исходной концентрацией меди (рис. 4, а) показало, что с ее увеличением количество наночастиц меди в системе изменяется не монотонно: сначала наблюдается максимум при 0.01 моль/л и затем снижение в интервале 0.03–0.06 моль/л. Однако при этом не образуется осадок или “медное” зеркало на стенках реакционного сосуда. Следовательно, снижение выхода наночастиц может быть связано с недостатком восстановителя. Это подтверждают данные рис. 4, б, согласно которым оптимальное соотношение количества

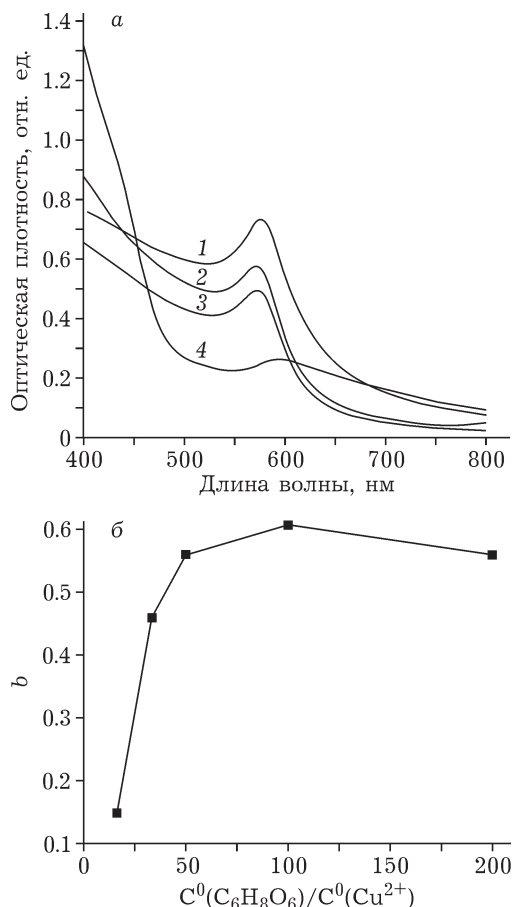


Рис. 4. Вид оптических спектров поглощения медьсодержащих гидрозолей при различной начальной концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и изменение параметра  $b$  в зависимости от отношения концентраций аскорбиновой кислоты и  $\text{Cu}^{2+}$  (б). Начальная концентрация ионов меди, моль/л: 0.01 (1), 0.005 (2), 0.03 (3), 0.06 (4). Условия процесса: исходная концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.005–0.006 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 0.5–1.0 моль/л (10 мл), желатозы – 30 г/л (10 мл), продолжительность 10 мин.

молей аскорбиновой кислоты (при ее исходной концентрации 1 моль/л) и ионов меди составляет примерно 100, несмотря на стехиометрию реакции (2). По-видимому, значительный избыток восстановителя необходим для предотвращения окисления образующихся наночастиц. Следует также отметить, что в случае уменьшения концентрации аскорбиновой кислоты до 0.5 моль/л время синтеза увеличилось в два раза. Соответственно, в качестве оптимального молярного отношения выбрано 100, исходная концентрация соли меди (II) составила 0.01 моль/л, а концентрация аскорбиновой кислоты – 1 моль/л.

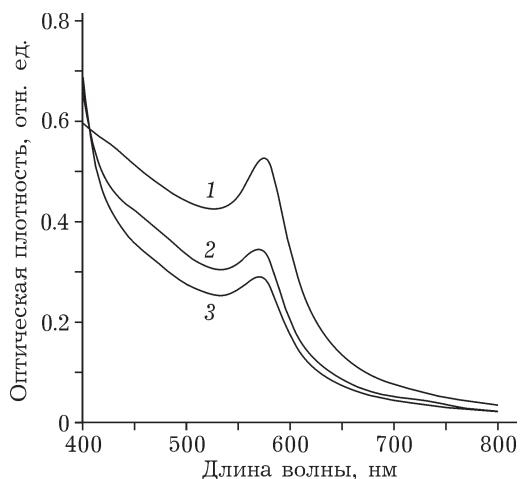


Рис. 5. Изменение оптических спектров поглощения медьсодержащих гидрозолей при контакте наночастиц меди с воздухом. Время контакта, ч: 0 (1), 72 (2), 120 (3). Условия процесса: исходная концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.01 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 1 моль/л, желатозы – 30 г/л (10 мл), продолжительность 10 мин.

#### Стабильность гидрозолей на воздухе

Исследована окислительная и седиментационная устойчивость дисперсий наночастиц меди, полученных при контакте с кислородом воздуха в течение 120 ч в подобранных оптимальных условиях: концентрации растворов сульфата меди, желатозы и аскорбата натрия 0.01 моль/л, 30 г/л и 1 моль/л соответственно, pH 10.3. Наблюдается уменьшение интенсивности максимума ППП (рис. 5), что, вероятно, связано со снижением количества наночастиц из-за растворения наиболее мелких из них при окислении. Таким образом, желатоза не может полностью предотвратить окисления наночастиц, но защищает золи от седиментации и агрегации.

#### Исследование полученных золей методами РФА, ПЭМ и АСМ

Согласно данным РФА, осадок, полученный путем центрифугирования исходного золя (рис. 6, а), представляет собой металлическую медь с размерами кристаллитов около 30 нм [30]. Этот вывод подтверждают данные электронной микродифракции (не приведены) и микрофотографии (см. рис. 6, б). Частицы такого же размера, по данным АСМ, обна-

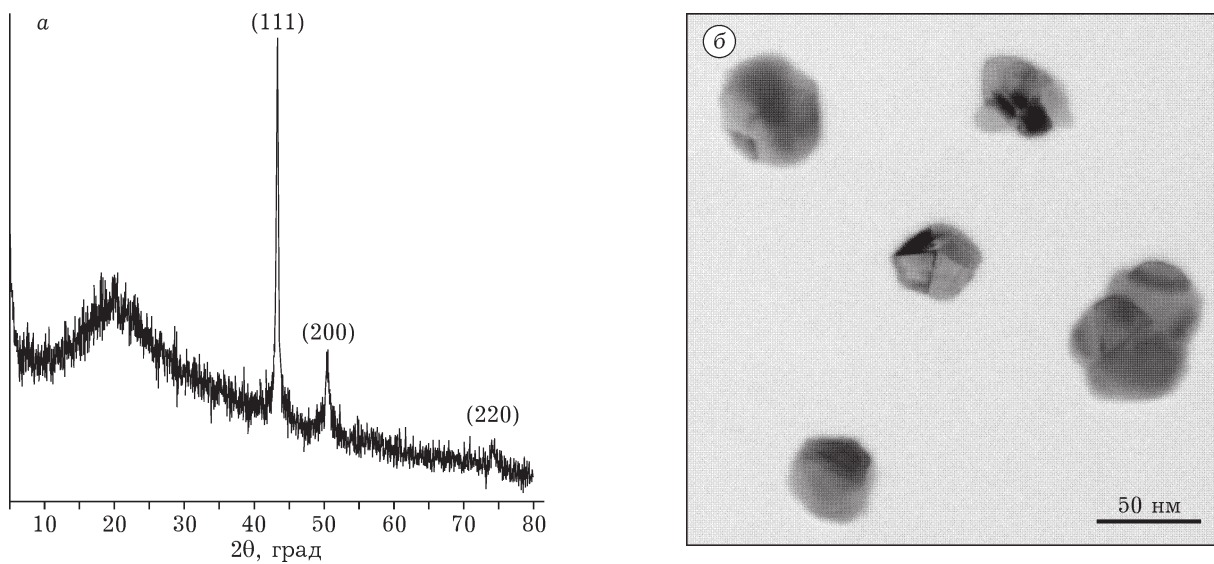


Рис. 6. Рентгенограмма осадка (а) и микрофотография гидрозоля наночастиц меди в просвечивающем электронном микроскопе (б).

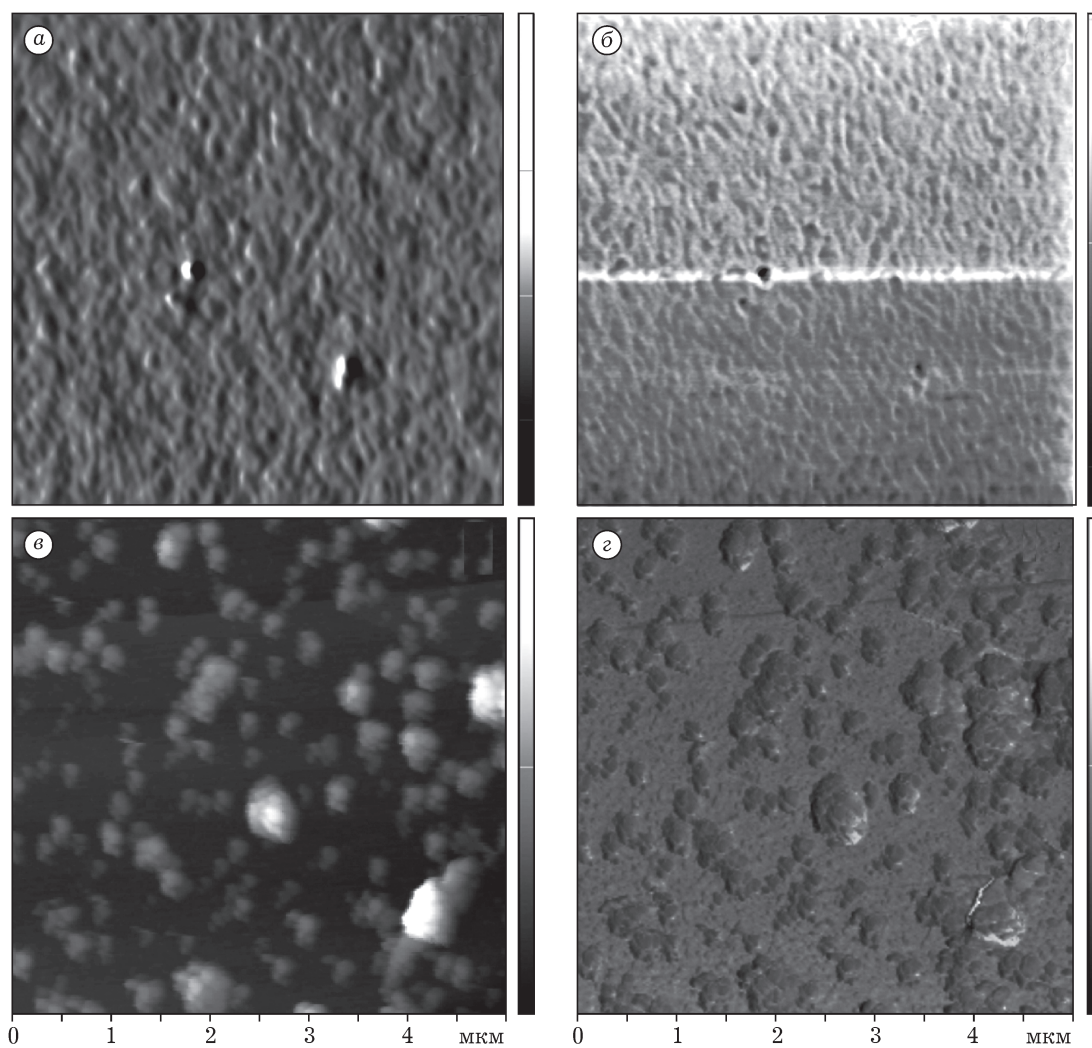


Рис. 7. АСМ-изображение (а, в – высота; б, г – фазовый контраст) наночастиц меди, иммобилизованных на поверхности высокоориентированного пирографита до (а, б) и после (в, г) отмывки от желатозы.

ружены и на поверхности медно-желатозного композита, полученного при высушивании исходного (не отмытого) гидрозоля на пластинке пирографита (рис. 7 а, б). Следует отметить, что концентрация частиц на изображении, полученном методом АСМ, гораздо выше по сравнению с данными электронной микроскопии (см. рис. 6, б). Это может быть обусловлено агломерацией исходных наночастиц на поверхности подложки в ходе пробоподготовки образца для ПЭМ, которая заключалась в отмывке от желатозы. Агрегаты наночастиц не видны на “просвет”, однако хорошо визуализируются методом АСМ (см. рис. 7, в, г).

Изучение антибактериальной активности полученных золей выявило их высокую эффективность по отношению к штамму кишечной палочки (Gram-negative bacteria *E. coli* ATCC 25922), благодаря чему данный метод синтеза наночастиц можно рекомендовать для получения антибактериальных сред.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что образование наночастиц меди существенно зависит от величины pH восстановительной среды, природы и концентрации высокомолекулярного стабилизатора, концентраций реагентов и их молярного соотношения. Подобраны оптимальные условия получения наночастиц меди: концентрация  $\text{CuSO}_4$  0.01 моль/л (10 мл), аскорбиновой кислоты – 1 моль/л (10 мл), желатозы – 30 г/л (10 мл), pH 10–10.5, нагревание на водяной бане (0.5 л) в микроволновой печи при мощности 750 Вт в течение 10 мин. Изучение полученных гидрозолей показало, что они содержат наночастицы меди размером примерно 30–50 нм.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (соглашение № 8580).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dhas N. A., Raj C.P., Gedanken A. // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10, No. 5. P. 1446–1452.
- Ron H., Cohen S., Matlis M., Rappaport I., Rubinstein I. // *J. Phys. Chem. B.* 1998. Vol. 102, No. 49. P. 9861–9869.
- Kalidindi S. B., Jagirdar B. R. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, No. 11. P. 4042–4048.
- Ang T. P., Wee T., Chin S. // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, No. 30. P. 11001–11010.
- Singh D., Neti N., Sinha A., Srivastava O., Singh D. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, No. 4. P. 1638–1645.
- Liu D., Yang S., Lee S.-T. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, No. 8. P. 7110–7118.
- Padley M., Rochester C. H., Hutchings G. J., King F. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1994. Vol. 90, No. 1. P. 203–206.
- Rostovshchikova T. N., Smirnov V. V., Kozhevnikov V. M., Yavsin D. A., Zabelin M. A., Yassevich I. N., Gurevich S. A. // *Appl. Catal. A.* 2005. Vol. 296, No. 1. P. 70–79.
- Gimenez-Romero D., Garcya-Jaren J. J., Agrisuelas J. Gabrielli C., Perrot H., Vicente F. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, No. 11. P. 4275–4280.
- Espinos J. P., Morales J., Barranco A., Caballero A., Holgado J. P., González-Elipeet A. R. // *J. Phys. Chem. B.* 2002. Vol. 106, No. 27. P. 6921–6929.
- Zhou G., Lu M., Yang Z. // *Langmuir.* 2006. Vol. 22, No. 13. P. 5900–5903.
- Ding R., Jiang J., Wu F., Gong M., Zhu J., Huang X. // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22, No. 37. P. 375303.
- Kim D., Yoo S. M., Park T. J., Yoshikawa H., Tamiya E., Park J. Y., Lee S. Y. // *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83, No. 16. P. 6215–6222.
- Anyaogu K. C., Fedorov A. V., Neckers D. C. // *Langmuir.* 2008. Vol. 24, No. 8. P. 4340–4346.
- Su X., Zhao J., Bala H., Zhu Y., Gao Y., Ma S., Wang Z. // *J. Phys. Chem. C.* 2007. Vol. 111, No. 40. P. 14689–14693.
- Dong Y., Li Y., Wang C., Cui A., Deng Z. // *J. Coll. Interface Sci.* 2001. Vol. 243, No. 1. P. 85–89.
- Du F., Liu J., Guo Z. // *Mat. Res. Bull.* 2009. Vol. 44, No. 1. P. 25–29.
- Gui Z., Fan R., Mo W., Chen X., Yang L., Hu Y. // *Mat. Res. Bull.* 2003. Vol. 38, No. 1. P. 169–176.
- Dong T. Y., Wu H. H., Lin M. C. // *Langmuir.* 2006. Vol. 22, No. 16. P. 6754–6756.
- Mohammed A., Gopakumar G., Shoba T. L., Mulla I. S., Vijayamohan K., Kulkarni S. K., Urban J., Vogel W. // *J. Coll. Interface Sci.* 2002. Vol. 255, No. 1. P. 79–90.
- Darugar Q., Qian W., Mostafa A. // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, No. 1. P. 143–149.
- Giuffrida S., Condorelli G. G., Costanzo L. L., Fragala I. L., Ventimiglia G., Vecchio G. // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, No. 7. P. 1260–1266.
- Anastas P. T., Warner J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice.* New York: Oxford University Press, 1998. 344 p.
- Creighton A. J. and Eadon D. G. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1991. Vol. 87, No. 24. P. 3881.
- Johnson R. C., Li J., Hupp J. T., Schatz G. C. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 356, No. 5. P. 534.
- Сайкова С. В., Воробьев С. А., Николаева Р. Б., Михлин Ю. Л. // *ЖОрХ.* 2010. Т. 80, № 6. С. 952–957.
- Сайкова С. В., Воробьев С. А., Михлин Ю. Л. // *Журн. Сиб. фед. ун-та.* 2012. Т. 5, № 1. С. 61–72.
- Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258, No. 20. P. 8214–8221.
- Шнайман Л. О. *Производство витаминов.* М.: Наука, 1973. 237 с.
- Powder Diffraction File. 2001. JCPDS. No. 03-065-9026.