

## СИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЖЕЛАТИНОМ

© С. А. Воробьев,<sup>1,2@</sup> С. В. Сайкова,<sup>1</sup> Е. Э. Каримов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79; e-mail: yekspatz@ya.ru

<sup>2</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения  
Российской академии наук, Красноярск

*Изучено влияние концентраций сульфата меди, гидразина и желатина, твердости желатина по Блуму, pH и температуры синтеза на процесс образования наночастиц меди при восстановлении сульфата меди(II) раствором гидразина. Найдены условия формирования устойчивых к окислению и агрегации концентрированных (до 0.4 М.) гидрозолей металлической меди. По данным просвечивающей электронной микроскопии, гидрозоли содержат наночастицы металлической меди, имеющие форму многогранника с шестью незначительно выраженными гранями и средний размер 30–60 нм, стабилизированные слоем (2–3 нм) желатина.*

**Ключевые слова:** концентрированные гидрозоли, наночастицы меди, желатин, гидразин.

Наночастицы меди представляют большой интерес для катализа, электроники, фотовольтаики, плазмоники, медицины, при создании химических и биологических сенсоров и др. [1–7]. Однако большинство описанных в литературе методов синтеза данных систем, проводящихся в водной среде, не позволяют достичь высокой концентрации наночастиц в конечном растворе (лишь 0.1–1.0 мМ.), что связано с агрегативной и окислительной неустойчивостью коллоидных систем. В то же время использование зольей с высоким содержанием наночастиц (0.01–0.1 М.) позволяет существенно повысить эффективность любых процессов с их участием. Кроме того, концентрированные дисперсии наночастиц меди могут использоваться при изготовлении смазывающих материалов, нанофлюидов и в медицине [5–7].

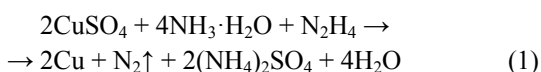
Относительно недавно была показана возможность синтеза концентрированных зольей меди с использованием в качестве стабилизатора желатина. В частности, нами была разработана методика синтеза концентрированных гидрозолей меди (0.01 М.), стабилизированных желатином и его производными с использованием экологически безопасных восстановителей – аскорбиновой кислоты и глюкозы

[8–9]. Показана высокая стабилизирующая способность желатина по сравнению с другими часто используемыми стабилизаторами (додецилсульфат натрия, бромид цетилтриметиламмония, каррагинан, гаммаксан, поливиниловый спирт и т. д.). Кроме того, желатин является продуктом денатурации коллагена и проявляет высокую биосовместимость, нетоксичность и гелеобразующие свойства. Наночастицы желатина привлекают большой интерес исследователей и сами по себе, в частности как носители лекарственных препаратов [10].

Использование гидразина вследствие его большей восстановительной силы позволяет получать частицы меньшего размера, значительно повысить их выход и скорость формирования [11]. В работах [12–14] описано восстановление суспензии CuO (0.6–1.0 М.) в желатине гидразином, однако выход наночастиц меди был невысок, кроме того, они имели размер порядка 200–300 нм. При восстановлении гидразином растворов меди(II) также в присутствии желатина получены гидрозоли наночастиц меди с концентрацией металла от 0.005 [7] до 0.05 М. [15], однако в данных работах практически не исследовалось влияние реакционных параметров на формирование наночастиц.

Таким образом, в литературе отсутствуют методики синтеза устойчивых и концентрированных (0.1 М. и более) гидрозолей наночастиц металлической меди, полученных путем прямого восстановления солей меди гидразином в присутствии желатина. В связи с этим целью данной работы являлось установление влияния реакционных параметров на процесс формирования концентрированных гидрозолей меди.

Восстановление ионов меди(II) гидразином протекает в соответствии с уравнением (1) и сопровождается формированием ярко-красных коллоидных растворов меди.



Характерный красный цвет золей металлической меди обусловлен наличием в оптических спектрах поглощения максимума плазмонного поверхностного резонанса (ППР) при 560–600 нм. В случае окисления и(или) агрегации частиц интенсивность максимума ППР падает и растет поглощение в области 750 нм [16]. При исследовании влияния реакционных условий основным параметром оптимизации процесса синтеза наночастиц мы выбрали величину  $b$ , равную разности интенсивностей максимума ППР и поглощения при 750 нм. Этот параметр, по нашему мнению, позволяет одновременно характеризовать как количество («выход») образовавшихся наночастиц, так и их агрегативную и

окислительную устойчивость. Также параметр  $b$  упрощает и визуализирует анализ большого массива данных.

Известно, что водные растворы желатина склонны к формированию устойчивых гелей. Плотность геля желатина, в соответствии с Российскими стандартами, определяется в граммах по Валенту (ГОСТ 11293-89, п. 4.12), в других странах – по Блуму и указывается в блум-граммах на 1 см<sup>2</sup>: высокое значение – около 200–260 г/см<sup>2</sup>, среднее значение – около 130–200 г/см<sup>2</sup> и низкое значение – менее 130 г/см<sup>2</sup>. В данной работе применяли желатин с тремя значениями твердости по Блуму (60, 180 и 250 г/см<sup>2</sup>).

При использовании желатина указанной твердости в качестве стабилизатора формировались гидрозоли меди с максимумом ППР около 577 нм (рис. 1, а). Однако интенсивность максимума ППР и особенно величина  $b$  (рис. 1, б) при повышении плотности желатина с 60 на 180 г/см<sup>2</sup> резко возрастают, при дальнейшем увеличении твердости до 250 г/см<sup>2</sup> наблюдается некоторое снижение этих величин, возможно, связанное с отрицательным влиянием вязкости желатина. Однако при использовании желатина с твердостью 250 г/см<sup>2</sup> воспроизводимость результатов значительно повышается, поэтому в дальнейших экспериментах использовали желатин данной твердости ( $C_{\text{gel. 250 bloom}}$ ).

Исследование влияния концентрации желатина в интервале 1–10 мас% на формирование наночастиц меди (рис. 2, а) показало, что желатин в concentra-

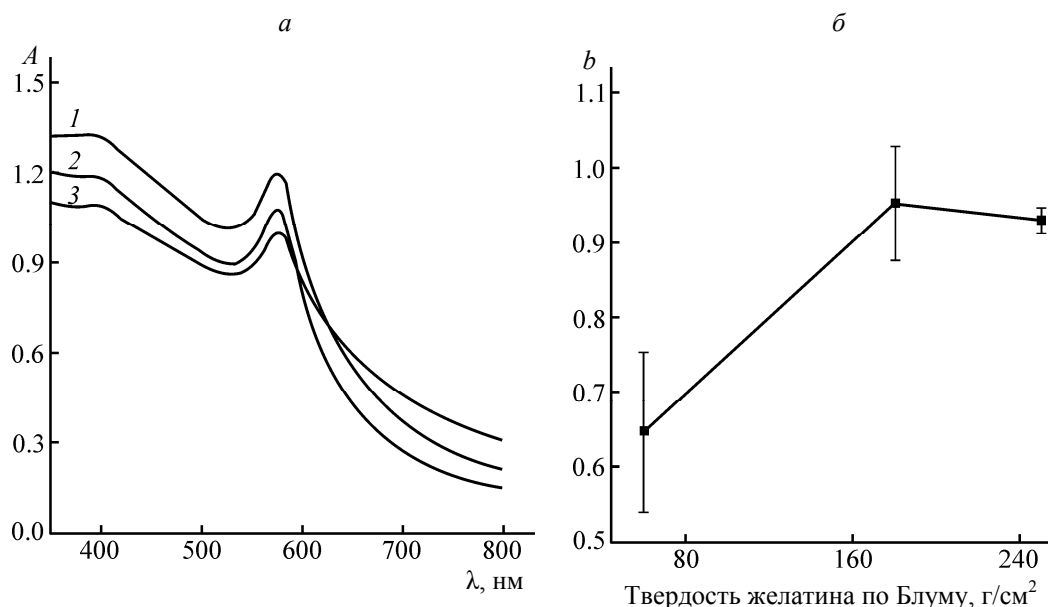
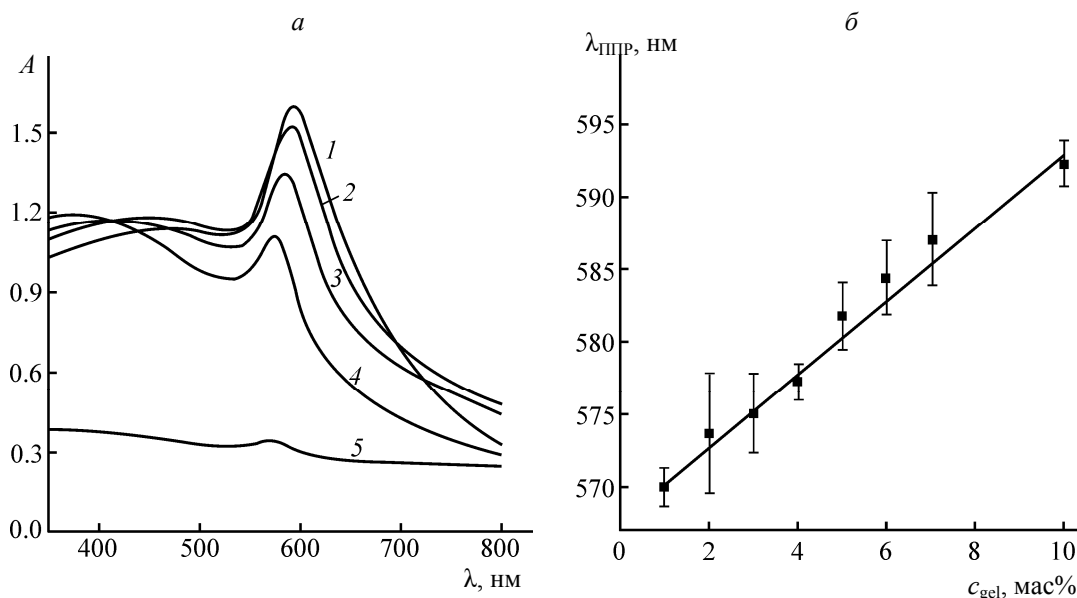


Рис. 1. Зависимость оптических спектров гидрозолей меди (а) и параметра  $b$  от твердости используемого желатина (б): 1 – 180, 2 – 250, 3 – 60 г/см<sup>2</sup> ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.3 М.,  $c_{\text{gel}}$  5%,  $c_{\text{гидразин}}$  1.0 М., pH 9.0, 80°C).



**Рис. 2.** Зависимость оптических спектров гидрозолей меди (а) и положения максимума ППР от концентрации желатина (б): 1 – 10, 2 – 7, 3 – 6, 4 – 2, 5 – 1 мас% ( $c_{\text{Cu(II)}} 0.3 \text{ M}$ ,  $c_{\text{gel}} 5\%$ ,  $c_{\text{гидразин}} 1.0 \text{ M}$ , pH 9.0, 80°C).

ции ниже 1 мас% неэффективно стабилизирует наночастицы меди, что приводит к образованию осадка металлической меди. Вероятно, это связано с тем, что гель желатина, как правило, формируется при его содержании в растворе выше 1% [17]. Однако уже при концентрации желатина 3–5% выход наночастиц (интенсивность максимума ППР) достигает своего предела и практически не изменяется при дальнейшем повышении количества стабилизатора. Таким образом, для стабилизации 0.1 M золь наночастиц меди достаточно раствора желатина с концентрацией 3–5%.

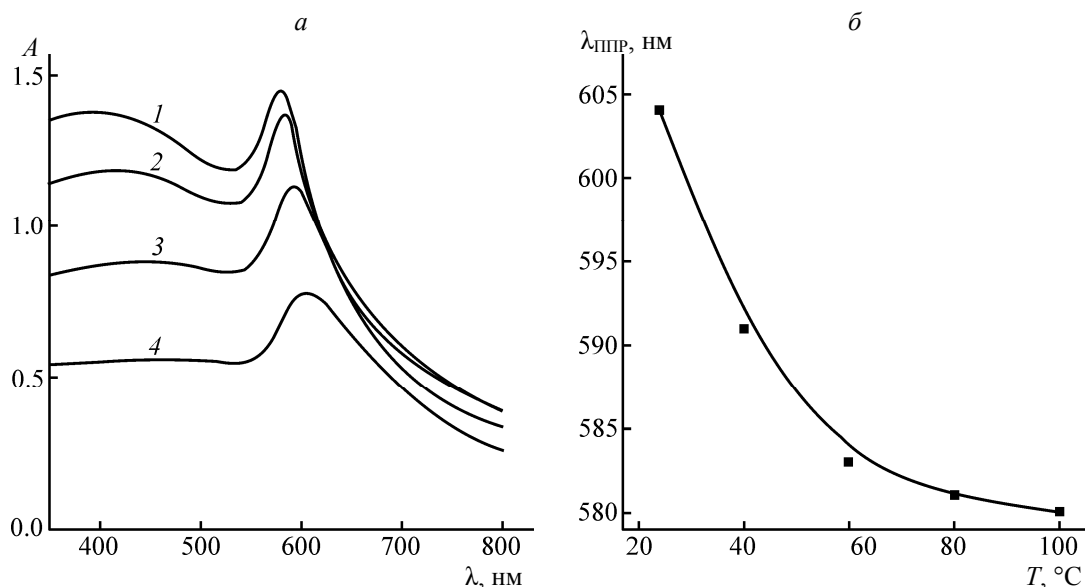
Интересно, что при повышении концентрации желатина наблюдается линейное батохромное смещение максимума ППР с 570 до 592 нм (рис. 2, б). Данный эффект требует дальнейшего изучения и может быть связан как с увеличением размеров частиц или их агрегацией, так и с утолщением диэлектрической пленки желатина на поверхности металлического ядра. Так, образование на поверхности металлической частицы оболочки, обладающей диэлектрической проницаемостью большей, чем у воды (2.34 для желатина, 1.77 для воды [18]) должно приводить к линейному батохромному сдвигу ППР [16]. Кроме того, акцепторные группы протеина способны снижать электронную плотность на поверхности частиц, что также приводит к батохромному смещению ППР [19].

Результаты исследования влияния температуры синтеза в интервале 24–100°C на формирование гидрозолей меди представлены на рис. 3. При уве-

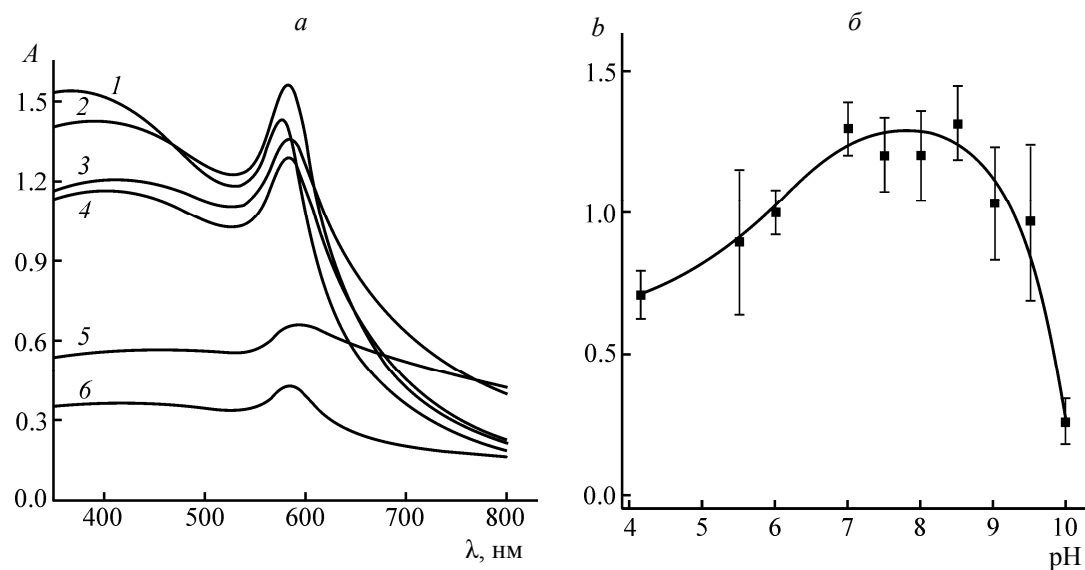
личении температуры с 24 до 100°C интенсивность максимума ППР возрастает почти в 2 раза, что свидетельствует о значительном увеличении выхода частиц. Повышение температуры в указанном интервале значительно повышает и скорость процесса (время формирования наночастиц уменьшается с 60 до 10 мин). Кроме того, при увеличении температуры наблюдается значительное гипсохромное смещение положения максимума ППР с 604 нм до 580 нм (рис. 3, б), что, вероятно, является следствием формирования наночастиц меньшего размера [20]. Таким образом, температура процесса является одним из ключевых факторов в управляемом синтезе наночастиц меди заданного размера.

Восстановление ионов меди(II) гидразином протекает в две стадии по схеме:  $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{e^-} \text{Cu}^+ \xrightarrow{e^-} \text{Cu}^0$ . При этом в водных растворах чаще процесс останавливается на формировании стабильной фазы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , дальнейшее восстановление которой до  $\text{Cu}^0$  кинетически затруднено. Использование аммиака, образующего водорастворимые комплексы Cu(I) и Cu(II), позволяет избежать стадии образования  $\text{Cu}_2\text{O}$  [21–23].

При проведении синтеза аммиак добавляли к смеси растворов сульфата меди(II) и желатина перед введением восстановителя. Концентрацию аммиака в системе контролировали по значению pH полученного реакционного раствора. Было показано (рис. 4) что, максимальное количество наночастиц меди (максимальная величина *b*) формируется в интервале pH 7–9. При меньших концентрациях



**Рис. 3.** Зависимость оптических спектров гидрозолей меди (а) и положения максимума ППР от температуры синтеза (б): 1 – 100, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 24°C ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.3 М.,  $c_{\text{gel. 250 bloom}}$  5%,  $c_{\text{гидразин}}$  1.0 М., pH 9.0, 24–100°C).



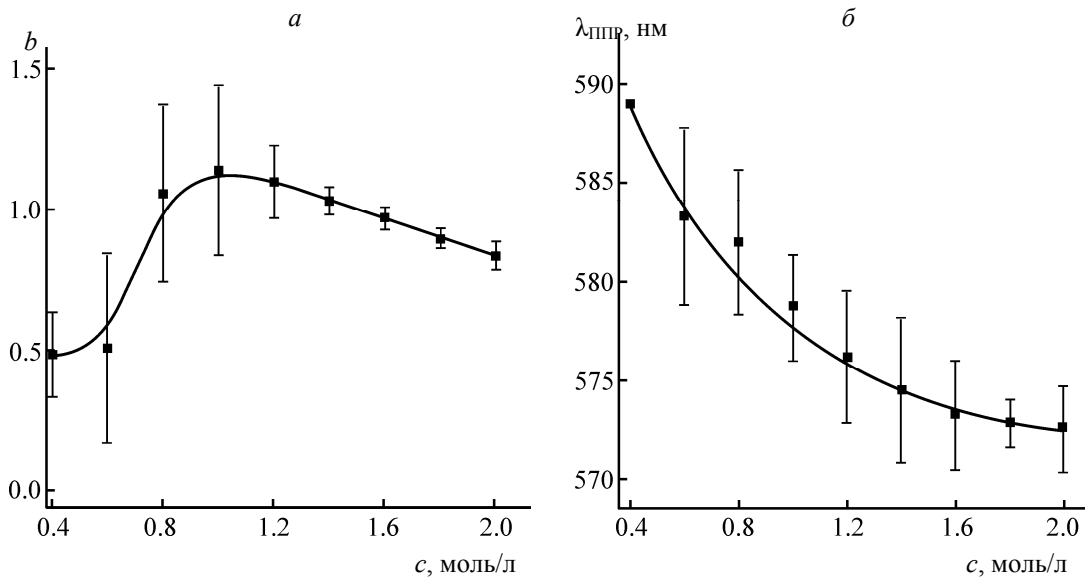
**Рис. 4.** Зависимость оптических спектров гидрозолей меди (а) и параметра  $b$  от pH раствора (б): 1 – 8, 2 – 7, 3 – 5, 4 – 6, 5 – 4, 6 – 10 ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.3 М.,  $c_{\text{gel. 250 bloom}}$  5%,  $c_{\text{гидразин}}$  1.0 М., pH 4.1–10.0, 80°C).

аммиака происходит неполное восстановление меди с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В случае  $\text{pH} > 9.0$ , вероятно, происходит процесс частичного растворения наночастиц, чему способствует образование аммиачных комплексов меди. Положение максимума ППР в пределах ошибки эксперимента не зависит от pH.

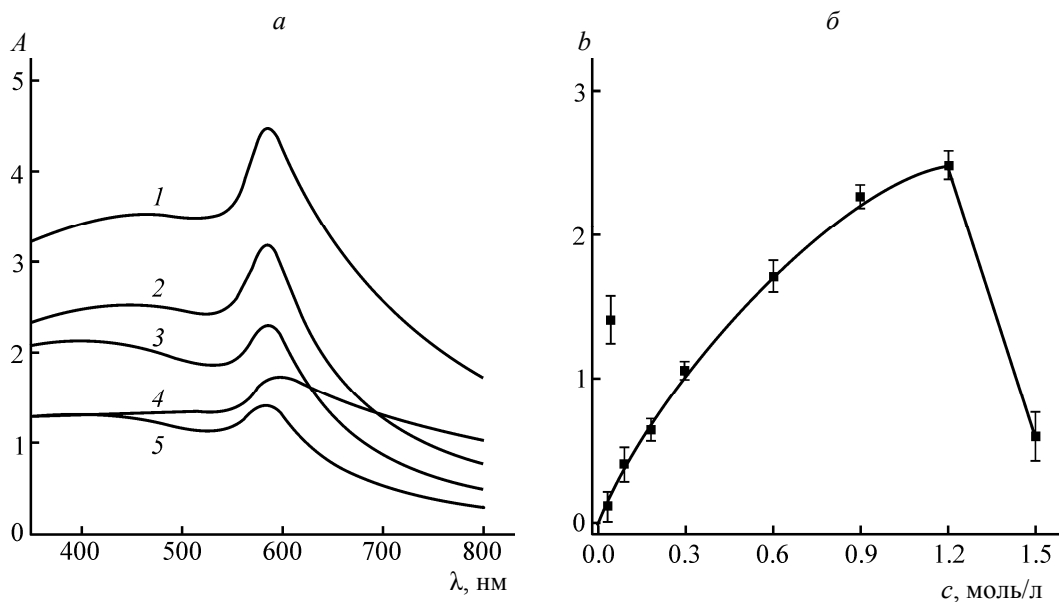
Для синтеза наночастиц использовали 0.3 М. раствор меди(II), концентрацию гидразина варьировали в интервале 0.4–2.0 М. Выход наночастиц (рис. 5, а) с ростом концентрации восстановителя

до 1 моль/л непрерывно увеличивается, после чего несколько снижается; вероятно, избыток гидразина растворяет наночастицы меди с образованием гидразината меди, что наблюдалось нами и ранее [11]. Положение максимума ППР с ростом концентрации восстановителя плавно смещается в область меньших длин волн, что указывает на формирование частиц меньшего размера.

Было изучено влияние концентрации сульфата меди(II) в интервале 0.03–1.50 моль/л (рис. 6). Значения остальных реакционных параметров явля-



**Рис. 5.** Влияние концентрации гидразина (0.4–2.0 М.) на параметр  $b$  (а) и соответствующее положение максимума ППР (б).  $c_{\text{Cu(II)}}$  0.3 М.,  $c_{\text{gel. 250 bloom}}$  4%,  $c_{\text{гидразин}}$  0.4–2.0 М., pH 8.0, 80°C.



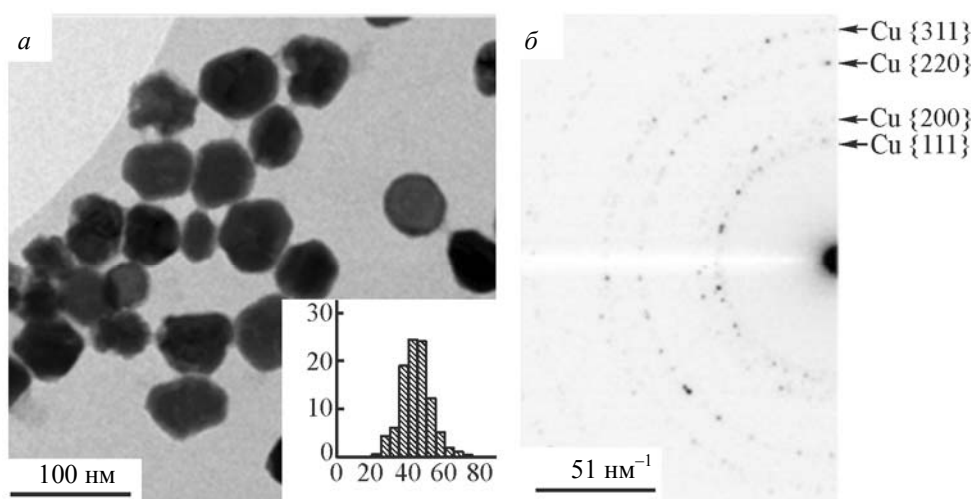
**Рис. 6.** Зависимость оптических спектров гидрозолей меди (а) и параметра  $b$  (б) от концентрации меди(II): 1 – 1.2, 2 – 0.9, 3 – 0.6, 4 – 1.5, 5 – 0.3 М. ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.03–1.50 М.,  $c_{\text{gel. 250 bloom}}$  5%,  $c_{\text{гидразин}}$  1.0 М., pH 8.0, 80°C.

лись оптимальными и выбирались на основе проведенного исследования. Интенсивность максимума ППР и величина  $b$  закономерно растут с увеличением начальной концентрации сульфата меди(II) до 1.2 моль/л, после чего резко снижаются, а в системе образуется осадок металлической меди (медное зеркало).

Анализ полученных результатов показал, что в исследованных условиях возможно формирование золей меди с концентрацией металла вплоть до

0.4 М., сохраняющих свою агрегативную и окислительную устойчивость в отсутствие контакта с кислородом воздуха в течение 1–2 месяцев.

Полученные в оптимальных условиях золи меди, были разрушены путем центрифугирования. Маточный раствор, содержащий остаточные количества ионов меди, был изучен методом атомной абсорбции, а осадок – методом рентгенофазового анализа (данные не приведены). Установлено, что рентгенограмма осадка соответствует фазе метал-



**Рис. 7.** Типичная микрофотография наночастиц меди с гистограммой распределения (а) и соответствующая электронная дифрактограмма (б) наночастиц меди ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.3 М.,  $c_{\text{gel. 250 bloom}}$  5%,  $c_{\text{гидразин}}$  1.0 М., pH 8.0, 80°C).

лической меди без каких-либо примесей. Остаточная концентрация меди в маточном растворе не превышает 2.0 ммоль/л (2.0 мол% от исходного количества меди), причем разрушение золя произошло не полностью. Таким образом, восстановление протекает более чем на 98% и приводит к формированию лишь фазы металлической меди.

Полученные в указанных выше оптимальных условиях золи с концентрацией меди 0.1 моль/л были изучены методом просвечивающей электронной микроскопии совместно с локальной электронографией (рис. 7). Большинство формирующихся частиц имеют форму многогранника с шестью незначительно выраженными гранями и средний размер порядка  $44 \pm 16$  нм. Кроме того, на поверхности некоторых частиц можно различить тонкую (2–3 нм) пленку, вероятнее всего, представляющую слой желатина, который препятствует окислению и агрегации полученных частиц.

Таким образом, изучено влияние температуры реакции, природы, концентрации и соотношения реагентов на процесс восстановления водных растворов сульфата меди(II) гидразином в присутствии аммиака и желатина. Выявлены закономерности управления оптическими свойствами полученных наночастиц путем простого варьирования реакционных параметров. Разработана простая и эффективная методика синтеза концентрированных (до 0.4 М.) гидрозолей меди. По данным методов оптической спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, гидрозолы, полученные в оптимальных условиях, содержат наночастицы металлической меди, стабилизированные пленкой желатина.

### Экспериментальная часть

В работе применяли реагенты марки ХЧ и ОСЧ без дополнительной очистки. Использовали желатин с твердостью по Блуму 60, 180 и 250 г/см<sup>2</sup> производства Sigma-Aldrich. Все растворы готовили непосредственно перед экспериментом с использованием деионизованной воды ( $\rho \approx 10$  МОм·см).

Оптические спектры поглощения были записаны в диапазоне 300–800 нм на приборе Evolution 300 (Thermo Scientific) в 1 см кварцевой кювете. Ввиду высокой оптической плотности образца золи были разбавлены слабым (0.05 М.) раствором гидразина в 150 раз. Полученные результаты усреднены по значениям 5–12 параллельных опытов и приведены в виде оптических спектров и зависимостей  $b$  и положения ППП от условий синтеза.

Концентрацию меди в растворе определяли методом атомной абсорбции на приборе Analyst 400 (Perkin Elmer, США). Наночастицы из золя осаждали центрифугированием на ультрацентрифуге Centrifuge 5415 D (12 тыс об/мин, 30 мин), полученный осадок исследовали методом рентгенофазового анализа на приборе X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды).

Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) выполнены на микроскопе JEM-2100 (JEOL, Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Для микроскопии золи очищали следующим образом: осаждали на ультрацентрифуге (9 тыс об/мин, 6 мин), маточный раствор декантировали, осадок редиспергировали в 0.05 М. растворе гидразина, операцию повторяли трижды. Ка-

плю очищенного гидрозоля наносили на медную сеточку с углеродным напылением и сушили при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц выполняли анализ 1000 частиц из ряда изображений ПЭМ.

**Методика получения концентрированных гидрозолей меди.** Смешивали по 10 мл растворов сульфата меди(II) ( $c_{\text{Cu(II)}}$  0.01–1.50 М.) и желатина ( $c_{\text{gel}}$  1–10 мас%), затем доводили pH с применением pH-метра Мультитест ИПЛ-103 до заданного (pH 4–10) раствором аммиака. К полученной смеси быстро прибавляли раствор гидразина ( $c$  0.1–2.0 М.) и нагревали на водяной бане (24–100°C) в течение 1 ч.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России на 2014–2016 г. г. (проект № 3049) и Российского научного фонда (проект 14-17-00280).

### Список литературы

1. Pande S., Saha A., Jana S., Sarkar S., Basu M., Pradhan M., Kumar A.S., Saha S., Pal A., Pal T. // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10. N 22. P. 5179. DOI: 10.1021/ol802040x.
2. Kim D.K., Yoo S.M., Park T.J., Yoshikawa H., Tamiya E., Park J.Y., Lee S.Y. // *Anal. Chem.* 2011. Vol. 83. N 16. P. 6215. DOI: 10.1021/ac2007762.
3. Kurbatova N.V., Galyautdinov M.F., Shtyrkov E.I., Nuzhdin V.I., Stepanov A.L. // *Phys. Solid State.* 2010. Vol. 52. P. 1179. DOI: 10.1134/S1063783410060211.
4. Jeong S., Song H.C., Lee W.W., Lee S.S., Choi Y., Son W., Kim E.D., Paik C.H., Oh S.H., Ryu B.H. // *Langmuir.* 2011. Vol. 27. N 6. P. 3144. DOI: 10.1021/la104136w.
5. Pham L.Q., Sohn J.H., Park J.H., Kang H.S., Lee B.C., Kang Y.S. // *Radia. Phys. Chem.* 2011. Vol. 80. P. 638. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2011.01.004.
6. Yu H.L., Xu Y., Shi P.J., Xu B.S., Wang X.L., Liu Q., Wang H.M. // *Surf. Coat. Technol.* 2008. Vol. 203. P. 28. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.07.032.
7. Kumar A.C., Kumar R.S., Prasun A.C., Aich P., Chakraborty R., Basu T. // *Nanotechnology.* 2012. Vol. 23. 085103. DOI: 10.1088/0957-4484/23/8/085103.
8. Сайкова С.В., Мурашева К.С., Воробьев С.А., Кочмарев К.Ю., Каримов Е.Э., Еремина А.Д., Михлин Ю.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2013. Т. 21. С. 425; Saikova S.V., Murasheva K.S., Vorobyev S.A., Kochmarev K.Yu., Karimov E.E., Eremina A.D., Mikhlin Yu.L. // *Chem. Sustain. Develop.* 2013. Vol. 21. P. 403.
9. Мурашева К.С., Кочмарев К.Ю., Воробьев С.А., Сайкова С.В. // *ЖОХ.* 2015. Т. 85. Вып. 8. С. 123; Murasheva K.S., Kochmarev K.Yu., Vorob'ev S.A., Saikova S.V. // 2015. Vol. 85. N 8. P. 1793. DOI: 10.1134/S1070363215080010.
10. Nayyar P. *Gelatin nanoparticles as a vaccine delivery system.* Edmonton: University of Alberta, 2005. 307 p.
11. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 952; Saikova S., Vorobev S., Nikolaeva R., Mikhlin Y. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 6. P. 1122. DOI: 10.1134/S1070363210060149.
12. Balela M.D.L., Amores K.L.S. // *Sci. Diliman.* 2015. Vol. 27. N 2. P. 10.
13. Yonezawa T., Tsukamoto H., Matsubara M. // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 61290. DOI: 10.1039/C5RA06599B.
14. Tomonari M., Ida K., Yamashita H., Yonezawa T. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. Vol. 8. N 5. P. 2468. DOI: 10.1166/jnn.2008.237.
15. Zhang D., Yang H. // *Physica (B).* 2013. Vol. 415. P. 44. DOI: 10.1016/j.physb.2013.01.041.
16. Rodríguez O.P., Pal U. // *J. Opt. Soc. Am. (B).* 2008. Vol. 28. N 11. P. 2735. DOI: 10.1364/JOSAB.28.002735.
17. Al-Assaf S., Phillips G.O., Williams P.A. // *Food Hydrocolloid.* 2006. Vol. 20. N 2–3. P. 369. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2005.03.017.
18. Bjelkhagen H.I. *Silver-Halide Recording Materials for Holography and Their Processing.* Berlin: Springer, 1995. P. 441. DOI: 10.1007/978-3-540-70756-1.
19. *Handbook of Surface Plasmon Resonance* / Eds R.B.M. Schasfoort, A.J. Tudos. Cambridge: RSC, 2008. P. 403. DOI: 10.1039/9781847558220.
20. Creighton A.J., Eadon D.G. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. Vol. 87. N 24. P. 3881. DOI: 10.1039/FT9918703881.
21. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л. // *Журнал СФУ. Химия.* 2012. Т. 5. № 1. С. 61.
22. Воробьев С.А., Сайкова С.В. // *Журнал СФУ. Химия.* 2013. Т. 6. № 4. С. 404.
23. Saikova S., Vorobyev S., Likhatski M., Romanchenko A., Erenburg S., Trubina S., Mikhlin Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258. P. 8214. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.05.024.