

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ (I) В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ СРЕДЫ

THE INFLUENCE OF pH ON THE SYNTHESIS OF STABLE COLLOIDAL SOLUTIONS OF
COPPER (I) OXIDE NANOPARTICLES

Шарапова А.А., магистрант, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Sharapova A.A., Master's student, Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia

Буринская А.А., кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Burinskaya A.A., PhD in Technical Sciences, Docent, Senior Research Fellow, Professor, Saint-Petersburg State University of Industrial Technology and Design, Saint-Petersburg, Russia

Аннотация. В работе исследован процесс синтеза наночастиц оксида меди (I) (Cu_2O) методом восстановления ионов меди аскорбиновой кислотой в присутствии полиэтиленгликоля (ПЭГ-1500) в качестве стабилизатора. Установлено, что pH является ключевым фактором, влияющим на концентрацию и размер наночастиц. Результаты электронных спектров поглощения подтверждают формирование наночастиц с характерным плазмонным резонансом в области 300 – 350 нм. В работе предложены оптимальные условия синтеза стабильных коллоидных растворов Cu_2O .

Ключевые слова: оксид меди (I), pH среды, полиэтиленгликоль, аскорбиновая кислота, фотокатализатор.

Abstract. This paper investigates the synthesis of copper(I) oxide (Cu_2O) nanoparticles by reducing copper ions with ascorbic acid in the presence of polyethylene glycol (PEG) as a stabilizer. It has been found that pH is a key factor influencing both the concentration and the size of the nanoparticles. The electronic absorption spectra confirm the formation of nanoparticles exhibiting a characteristic surface plasmon resonance in the 300–350 nm range. The obtained data make it possible to recommend optimal conditions for the synthesis of stable Cu_2O colloidal solutions, which hold promise for photocatalytic applications.

Keywords: copper(I) oxide, pH medium, polyethylene glycol, ascorbic acid, photocatalyst.

В условиях нарастающей антропогенной нагрузки на экосистему одной из ключевых проблем остается загрязнение окружающей среды органическими соединениями. Традиционные методы обезвреживания таких загрязнителей часто оказываются либо недостаточно эффективными, либо требуют значительных экономических затрат на реагенты и энергию. В настоящее время перспективным направлением становится использование

фотокатализаторов, среди которых особое место занимают наночастицы оксида меди (I) (Cu_2O) благодаря своей высокой эффективности и относительно низкой стоимости [1-4].

Наночастицы оксида меди (I) обладают рядом усиленных физических и химических свойств, в том числе выраженными фотокаталитическими свойствами. При облучении видимым ультрафиолетовым светом наночастицы Cu_2O способны генерировать электронно-дырочные пары, которые инициируют окислительно-восстановительные реакции на поверхности фотокатализатора. В результате происходит разрушение органических загрязнителей до простейших соединений (CO_2 , H_2O и др.). Высокая удельная поверхность наночастиц способствует повышенной эффективности данных процессов [5-7].

Синтез наночастиц оксида меди (I) можно разделить на три основные категории: физические, химические и биогенные методы. Физические методы включают в себя процессы измельчения и диспергирования крупных частиц меди или ее соединений до наноразмеров с помощью высокоэнергетических мельниц, ультразвуковой обработки, электрических взрывов и др. Химические методы включают соосаждение, химическое восстановление, синтез в микроэмульсиях и др., позволяющие более точно контролировать размер и морфологию наночастиц. Биогенные методы используют способность микроорганизмов или растительных экстрактов восстанавливать и стабилизировать металлические соединения, что делает синтез экологически более безопасным и энергетически менее затратным [8-13].

В данной работе исследуется синтез стабильных коллоидных растворов наночастиц оксида меди (I) с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя, данный синтез является экологически безопасным, экономически выгодным и обеспечивает возможность модифицировать материалы для придания им требуемых функциональных свойств.

Одним из ключевых факторов, определяющих эффективность синтеза коллоидных растворов наночастиц, является значение pH реакционной среды. Кислотно-щелочной баланс влияет на степень ионизации функциональных групп стабилизатора, протекание окислительно-восстановительных реакций, а также на равновесие между различными формами ионов металлов в растворе. Поддержание требуемого диапазона pH является важным условием для получения наночастиц с заданными морфологическими и физико-химическими характеристиками.

В настоящей работе в качестве стабилизатора используется полиэтиленгликоль (ПЭГ-1500) в концентрации 0,1%, в качестве прекурсора – сульфат меди (0,8 мМ), в качестве восстановителя – аскорбиновая кислота (0,064 М).

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения синтезированных коллоидных растворов. Уровень pH растворов варьировался в диапазоне от 4 до 12 для оценки его влияния на процесс формирования и стабилизации наночастиц. В ходе реакции цвет коллоидных растворов менялся от бесцветного до желтого, тёмно-янтарного с экстинкцией при длине волны $\lambda \approx 300\text{--}350$ нм, что соответствует поверхностному плазмонному резонансу наночастиц Cu_2O . Кривые 1, 7, 8 и 9, соответствующие pH 4, 10, 11 и 12, имеют наиболее интенсивный пик поглощения, указывающий на высокую концентрацию наночастиц в коллоидном растворе. Кривая 4 (pH 7) также демонстрирует выраженный пик. Однако, он

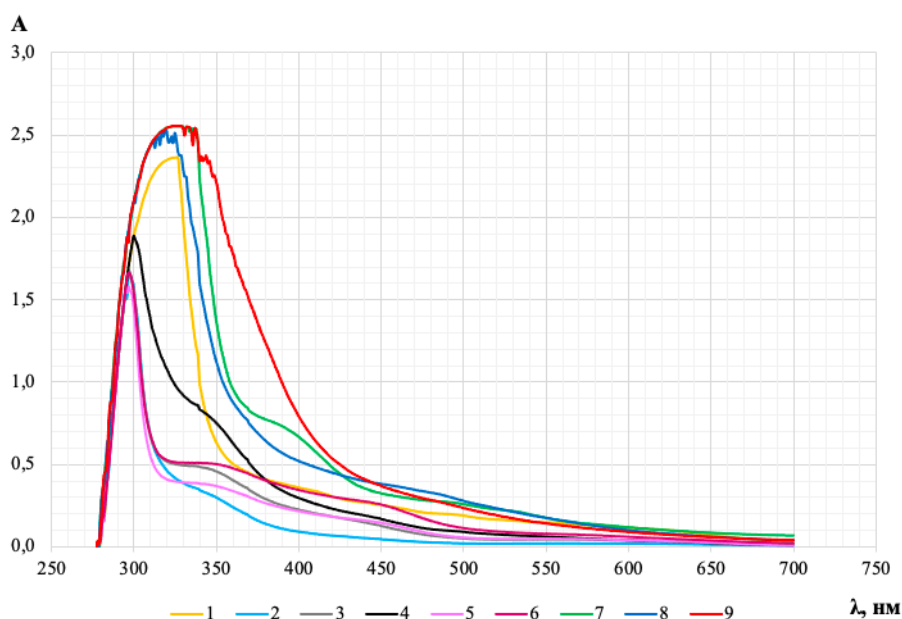


Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц Cu_2O синтезируемые при разном уровне pH: 1 – pH 4; 2 – pH 5; 3 – pH 6; 4 – pH 7; 5 – pH 8; 6 – pH 9; 7 – pH 10; 8 – pH 11; 9 – pH 12

несколько ниже, что свидетельствует о меньшем количестве синтезированных наночастиц. Кривые 2, 3, 5 и 6 (pH 5, 6, 8 и 9) имеют относительно низкие пики, что может свидетельствовать об относительно небольшой концентрации наночастиц Cu_2O в этих условиях.

Таким образом, результаты спектральных исследований свидетельствуют о том, что в кислой и сильно щелочной средах наблюдается ярко выраженный максимум поглощения в области 300 – 350 нм, указывающий о большой концентрации наночастиц в растворах. Следовательно, наиболее благоприятными условиями для формирования высокой концентрации наночастиц Cu_2O оказываются кислая (pH 4) и щелочная (pH 10-12) среды, в то время как при нейтральных и близких к ней значениях pH реакции синтеза и стабилизации протекают менее эффективно. Полученные растворы сохраняют стабильность 6 месяцев и больше при использовании ПЭГ-1500.

Для изучения морфологии и размера наночастиц проводили модификацию углеродного волокна полученными коллоидными растворами наночастиц Cu_2O . Исследование осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ), позволяющем получать микрофотографии с высоким разрешением. На рисунке 2 представлены микрофотографии углеродного волокна, модифицированного наночастицами. Микроскопическое исследование наночастиц оксида меди (Cu_2O) позволило детально изучить их морфологию и размеры. В рамках исследования использовались сканирующий электронный микроскоп *JEOL JSM– 6390 LA* (СЭМ) и образцы, модифицированные с помощью коллоидных растворов наночастиц. Полученные результаты показали, что синтезированные наночастицы имеют сложную зависимость морфологии и размера от условий среды.

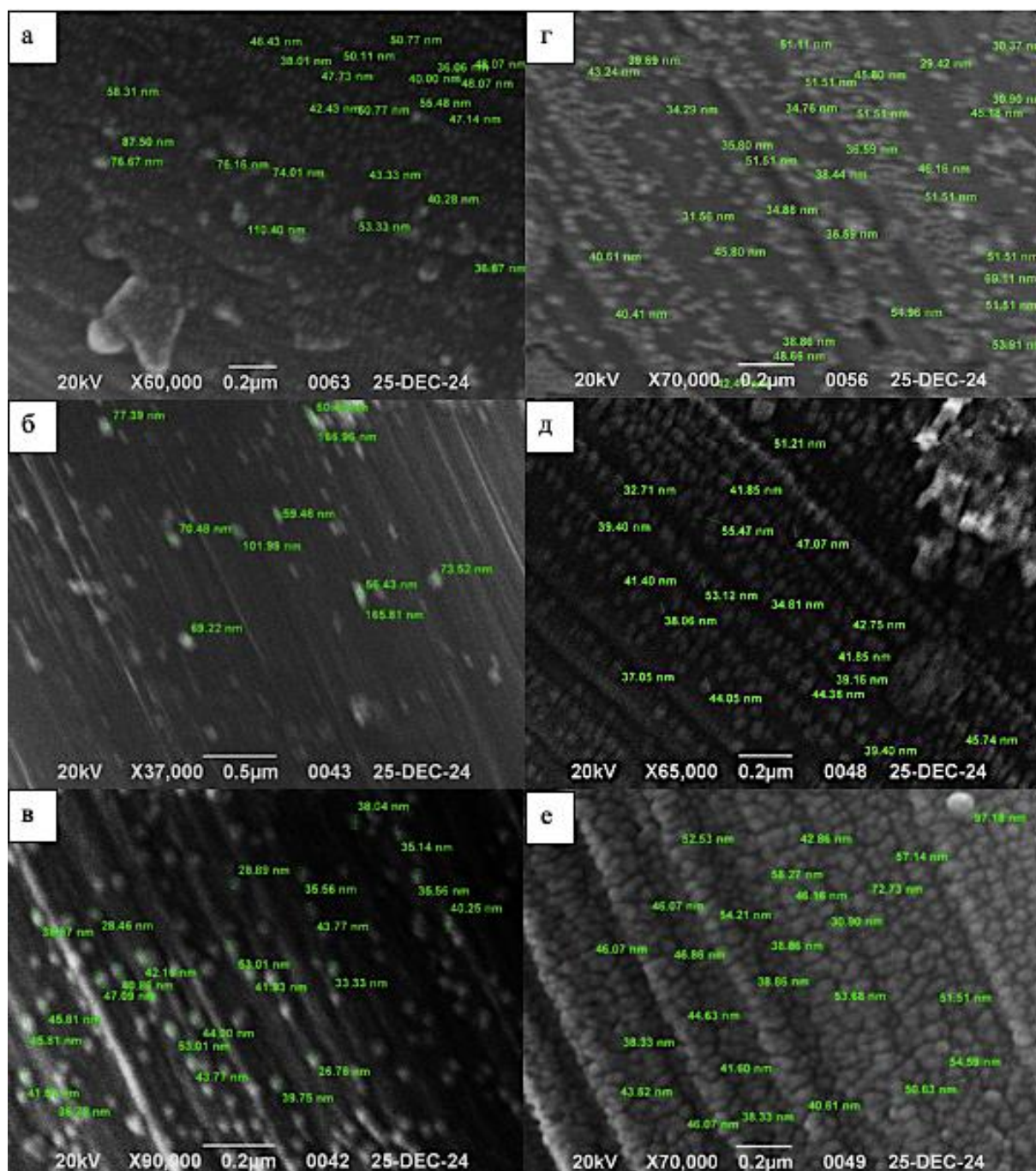


Рисунок 2 – Микрофотографии углеродного волокна, модифицированного коллоидными растворами наночастиц Cu_2O при разном уровне pH: а – pH 4; б – pH 5; в – pH 7; г – pH 10; д – pH 11; е – pH 12

На микрофотографии образца (Рис. 2а) наблюдаются наночастицы сферической формы с размерами от 30 до 50 нм. Морфология частиц характеризуется относительно однородным распределением по поверхности углеродного волокна (синтез при pH 4).

При pH 5 наночастицы вытягиваются и приобретают эллипсоидную форму, их длина 70 - 150 нм. Микрофотографии фиксируют неравномерное распределение частиц по поверхности углеродного волокна и относительно ограниченное количество.

Образцы, полученные при pH 7, демонстрируют наночастицы диаметром 15 - 45 нм сферической формы и равномерно распределенные по поверхности, но их концентрация

значительно меньше, что коррелирует со спектральными кривыми. Микрофотографии указывают на отсутствие локальных скоплений.

При pH 10 наблюдается повышение концентрации наночастиц на поверхности волокна, при этом их размер варьируется в пределах 30 - 50 нм, а форма имеет слегка вытянутый характер. На микрофотографиях фиксируется начальная стадия упорядочения наночастиц вдоль волокна, однако формирование регулярных рядов пока не завершено. Такой характер размещения может указывать на изменение механизма адсорбции и постепенное переходное формирование структурированных массивов.

При pH 11 наночастицы приобретают цилиндрическую форму с размерами 30 - 50 нм и демонстрируют чёткую упорядоченность вдоль волокна, образуя характерные ряды. Подобная морфология может указывать на усиление направленного роста и более равномерное распределение частиц на субстрате в условиях повышенной щелочности.

При pH 12 формируется более сложная морфология наночастиц, которые приобретают изотропную форму размерами 30 - 55 нм. Их концентрация на волокне существенно возрастает, в результате чего поверхность субстрата практически полностью покрывается наночастицами. Подобное поведение может свидетельствовать об усиленных адсорбционных взаимодействиях, обеспечивающих равномерное распределение коллоидных частиц на волокне.

Полученные результаты подтверждают, что pH среды выступает в качестве ключевого параметра, определяющего морфологию, размер и количество наночастиц Cu_2O . При нейтральном значении pH 7 синтезируются наночастицы минимальных размеров, сохраняющие сферическую форму и демонстрирующие высокую степень дисперсности, что указывает на равномерный и контролируемый рост. В кислых и сильно щелочных средах наночастицы изменяют форму на эллипсоидную, цилиндрическую, изотропную и подвержены более выраженному упорядочению, что может быть связано с изменением механизма нуклеации, скорости роста и особенностями адсорбционных взаимодействий в данных диапазонах pH.

Таким образом, выбор значения pH при синтезе наночастиц Cu_2O напрямую зависит от требований, предъявляемых к конечному продукту и условиям дальнейшего использования. Например, в случае применения наночастиц в каталитических или биомедицинских целях предпочтительнее синтез при нейтральном pH, обеспечивающем наименьший размер. При создании защитных покрытий, функциональных пленок или фильтров необходима иная форма и упорядоченное размещение наночастиц, целесообразно применять кислую или сильно щелочную среду, позволяющую целенаправленно регулировать морфологию и структурную организацию наночастиц Cu_2O .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Size-dependent conductivity-type inversion in Cu_2O nanoparticles / B. Balamurugan, I. Aruna, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad // *Physical Review B*. – 2004. – No. 69. – P. 69-73.
2. Cerrato, E. Photocatalytic reductive and oxidative ability study of pristine ZnO and CeO_2 - ZnO heterojunction impregnated with Cu_2O / E. Cerrato, P. Calza, M.C. Paganini // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2022. – No. 427. – Art. No. 113775.

3. In situ electrodeposition of a $\text{Cu}_2\text{O}/\text{SnO}_2$ periodical heterostructure film for photosensor applications / G. Cui, C. Xiao, P. Zhang, M. Zhang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – No. 18. – P. 10918-10923.
4. Yadav, V.S.K. Electrochemical Studies for CO_2 Reduction Using Synthesized CO_3O_4 (Anode) and Cu_2O (Cathode) as Electrocatalysts / V.S.K. Yadav, M.K. Purkait // *Energy Fuels*. – 2015. – No. 29. – P. 6670-6677.
5. Ag/AgCl/ZnO nano-networks: preparation, characterization, mechanism and photocatalytic activity / A. Meng, J. Xing, Z. Li, Q. Wei, Q. Li. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – No. 411. – P. 290-298.
6. Cu_2O nanoparticles sensitized ZnO nanorod arrays: electrochemical synthesis and photocatalytic properties / Y. Wang, G. She, H. Xu, Y. Liu, L. Mu, W. Shi // *Materials Letters*. – 2012. – No. 67. – P. 110-112.
7. A Review on Cu_2O - based composites in photocatalysis: synthesis, modification, and applications / Q. Su, Ch. Zuo, M. Liu, X. Tai // *Molecules*. – 2023. – No. 14. – Art. No. 5576.
8. Geetha, B. Priyadarshini mechanical milling of copper oxide nanoparticles / B. Geetha // *Proceedings of the First International Conference on Combinatorial and Optimization, ICCAP 2021, December 7-8, 2021, Chennai, India*. – DOI: 10.4108/eai.7-12-2021.2314972.
9. Формирование оксидных наноструктур меди методом лазерной абляции в жидких средах / Н.Н. Тарасенко, С.Т. Пашаян, В.М. Анищик, А.В. Буцень, В. Корнев, Н.В. Тарасенко // *Взаимодействие излучений с твердым телом : материалы 15-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 26-29 сент. 2023 г. / Белорус, гос. ун-т ; редкол.: В. В. Углов (гл. ред.) [и др.]*. – Минск: БГУ, 2023. – С. 449-451.
10. Лукашин, А.В. Химические методы синтеза наночастиц / А.В. Лукашин, А.А. Елисеев. – Москва: МГУ, 2007. – 41 с.
11. Akarken, G. Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: tailoring morphology and particle size variations for enhanced properties / G. Akarken, U. Cengiz, T.E. Bektaş // *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*. – 2024. – No. 10. – P. 329-336.
12. Солдатенко, Е.М. Химические способы получения наночастиц меди / Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова // *Бутлеровские сообщения*. – 2014. – Т. 37, №1. – С. 103-113.
13. Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles from aloe vera: antibacterial activity, molecular docking, and photocatalytic dye degradation / S. Jabeen, V.U. Siddiqui, Sh. Bala, N. Mishra, A. Mishra, R.a Lawrence, P. Bansal, A.R. Khan, T. Khan // *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*. – 2024. – No. 9. – P. 30190-30204.

REFERENCES

1. Size-dependent conductivity-type inversion in Cu_2O nanoparticles / B. Balamurugan, I. Aruna, B.R. Mehta, S.M. Shivaprasad // *Physical Review B*. – 2004. – No. 69. – P. 69-73.

2. Cerrato, E. Photocatalytic reductive and oxidative ability study of pristine ZnO and CeO₂ - ZnO heterojunction impregnated with Cu₂O / E. Cerrato, P. Calza, M.C. Paganini // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2022. – No. 427. – Art. No. 113775.
3. In situ electrodeposition of a Cu₂O/SnO₂ periodical heterostructure film for photosensor applications / G. Cui, C. Xiao, P. Zhang, M. Zhang // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2016. – No. 18. – P. 10918-10923.
4. Yadav, V.S.K. Electrochemical Studies for CO₂ Reduction Using Synthesized CO₃O₄ (Anode) and Cu₂O (Cathode) as Electrocatalysts / V.S.K. Yadav, M.K. Purkait // *Energy Fuels*. – 2015. – No. 29. – P. 6670-6677.
5. Ag/AgCl/ZnO nano-networks: preparation, characterization, mechanism and photocatalytic activity / A. Meng, J. Xing, Z. Li, Q. Wei, Q. Li, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – No. 411. – P. 290-298.
6. Cu₂O nanoparticles sensitized ZnO nanorod arrays: electrochemical synthesis and photocatalytic properties / Y. Wang, G. She, H. Xu, Y. Liu, L. Mu, W. Shi // *Materials Letters*. – 2012. – No. 67. – P. 110-112.
7. A Review on Cu₂O– based composites in photocatalysis: synthesis, modification, and applications / Q. Su, Ch. Zuo, M. Liu, X. Tai // *Molecules*. – 2023. – No. 14. – Art. No. 5576.
8. Geetha, B. Priyadarshini mechanical milling of copper oxide nanoparticles / B. Geetha // *Proceedings of the First International Conference on Combinatorial and Optimization, ICCAP 2021, December 7-8, 2021, Chennai, India*. – DOI: 10.4108/eai.7-12-2021.2314972.
9. Formation of copper oxide nanostructures by laser ablation in liquid media / N. N. Tarasenko, S. T. Pashayan, V. M. Anishchik, A. V. Butsen, V. Kornev, N. V. Tarasenko // *Interaction of radiation with solids: Proc. of the 15th Int. Conf., Minsk, Belarus, September 26-29, 2023 / Belarusian State University; editorial board: V. V. Uglov (editor-in-chief) [et al.]*. – Minsk: BSU, 2023. – P. 449-451.
10. Lukashin, A.V. Chemical methods of synthesis of nanoparticles / A.V. Lukashin, A.A. Eliseev. - Moscow: Moscow State University, 2007. - 41 p.
11. Akarken, G. Hydrothermal synthesis of CuO nanoparticles: tailoring morphology and particle size variations for enhanced properties / G. Akarken, U. Cengiz, T.E. Bektaş // *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*. – 2024. – No. 10. – P. 329-336.
12. Soldatenko, E.M. Chemical methods for obtaining copper nanoparticles / E.M. Soldatenko, S.Yu. Doronin, R.K. Chernova // *Butlerov communications*. – 2014. – V. 37, No. 1. – P. 103-113.
13. Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles from aloe vera: antibacterial activity, molecular docking, and photocatalytic dye degradation / S. Jabeen, V.U. Siddiqui, Sh. Bala, N. Mishra, A. Mishra, R.a Lawrence, P. Bansal, A.R. Khan, T. Khan // *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences*. – 2024. – No. 9. – P. 30190-30204.