DOI: 10.58168/PBHT2026_143-150
УДК 620.30

СИНТЕЗ СТАБИЛЬНЫХ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

SYNTHESIS OF STABLE COLLOIDAL SOLUTIONS OF COPPER-CONTAINING NANOPARTICLES USING VARIOUS STABILIZERS

Бхану Д.М., магистрант, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

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

Буринская А.А., кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры химических технологий им. проф. А.А. Хархарова, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», Санкт-Петербург, Россия

Bkhanu D.M., Master's student, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

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

Burinskaya A.A., PhD in Technical Sciences, Docent, Professor of the Chemical Technologies Department named after Professor A.A. Kharkharov, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint Petersburg, Russia

Аннотация. В работе исследован процесс синтеза медьсодержащих наночастиц методом восстановления ионов меди аскорбиновой кислотой с использованием различных стабилизаторов: полиэтиленгликоль (ПЭГ-1500 и ПЭГ-400), поливинилпирролидон (ПВП), желатин, агар-агар, альгинат натрия. Результаты электронных спектров поглощения подтверждают формирование наночастиц с характерным плазмонным резонансом. В работе предложены оптимальные условия синтеза стабильных коллоидных растворов медьсодержащих наночастиц.

Ключевые слова: оксид меди (I), оксид меди (II), нульвалентная медь, стабилизаторы, аскорбиновая кислота.

Abstract. The study investigates the synthesis of copper-containing nanoparticles by the reduction of copper ions with ascorbic acid using various stabilizers: polyethylene glycol (PEG-1500 and PEG-400), polyvinylpyrrolidone (PVP), gelatin, agar-agar, and sodium alginate. The results of electronic absorption spectroscopy confirm the formation of nanoparticles with characteristic plasmon resonance. The study proposes optimal synthesis conditions for obtaining stable colloidal solutions of copper-containing nanoparticles.

Keywords: copper (I) oxide, copper (II) oxide, zero-valent copper, stabilizers, ascorbic acid.

© Бхану Д. М., Шарапова А. А., Буринская А. А., 2026

Синтез стабильных коллоидных растворов медьсодержащих наночастиц представляет собой актуальное направление, обусловленное сочетанием функциональных свойств наночастиц и доступности исходного сырья. В отличие от наночастиц благородных металлов (Ag, Au, Pt), получение медьсодержащих наноматериалов характеризуется существенно более низкой себестоимостью за счет высокой доступности сырья и более низкой стоимости прекурсоров [1]. Экономическая целесообразность дополняется возможностью масштабирования жидкофазных процессов, что делает такие системы перспективными для практического применения в области антимикробных покрытий [2], фотокаталитической очистки [3] и модификации материалов.

Формирование коллоидных систем на основе медьсодержащих наночастиц реализуется методами жидкофазного синтеза из растворов солей меди с использованием восстановителей и стабилизирующих агентов. Управление параметрами среды (pH, температура, концентрация реагентов и природа стабилизатора) определяет кинетику зародышеобразования и роста частиц, а также фазовый состав и морфологию конечного продукта. В качестве восстановителей применяются соединения различной природы, включая органические кислоты и другие, что позволяет проводить синтез в водной среде в течение непродолжительного времени и относительно невысоких температурах. Стабилизация дисперсии достигается за счет адсорбции поверхностно-активных или полимерных компонентов, формирующих защитный слой на поверхности частиц и предотвращающих их агрегацию за счет стерических и электростатических эффектов.

Природа стабилизирующего агента оказывает существенное влияние на фазовый состав и особенности формирования медьсодержащих наночастиц, поскольку стабилизатор участвует не только в предотвращении агрегации дисперсной фазы, но и в регулировании процессов комплексообразования, зародышеобразования, роста частиц и окислительно-восстановительных превращений ионов меди. В зависимости от функциональных групп, пространственной структуры макромолекул и их способности к координационному взаимодействию с ионами Cu^{2+} и Cu^{+} изменяются условия восстановления меди, что, в свою очередь, определяет образование оксидных или металлических фаз.

Использование коллоидных растворов медьсодержащих наночастиц обладает рядом преимуществ. Дисперсное состояние обеспечивает высокую удельную поверхность и доступность активных центров, а также способствует равномерному распределению наночастиц в объеме жидкой среды или при нанесении на твердые субстраты. Коллоидные системы характеризуются большей кинетической устойчивостью к седиментации при корректно подобранных условиях стабилизации, что упрощает их транспортировку и интеграцию в технологические процессы. Дополнительным преимуществом является возможность точного дозирования и контролируемого введения наночастиц в композиционные материалы, включая полимерные матрицы, текстильные материалы и пористые носители, что расширяет область их практического применения.

В настоящей работе синтез проводился в водных растворах одного из стабилизаторов: полиэтиленгликоль с молекулярной массой 400 и 1500 (ПЭГ-400, ПЭГ-1500), поливинилпирролидон (ПВП), альгинат натрия, желатин, агар-агар в концентрации 0,1%. Концентрацию сульфата меди 5-водной ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) варьировали в диапазоне 0,8 мМ –

1,2 мМ. В качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота ($C_6H_8O_6$) при соотношении сульфат меди : аскорбиновая кислота 1:80. Полученный раствор доводили 10%-ным NaOH до pH 10.

На рисунке 1 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора альгината натрия. Спектральное исследование проводилось на спектрофотометре УФ-6700 в диапазоне длин волн 250-700 нм с шагом 10 нм.

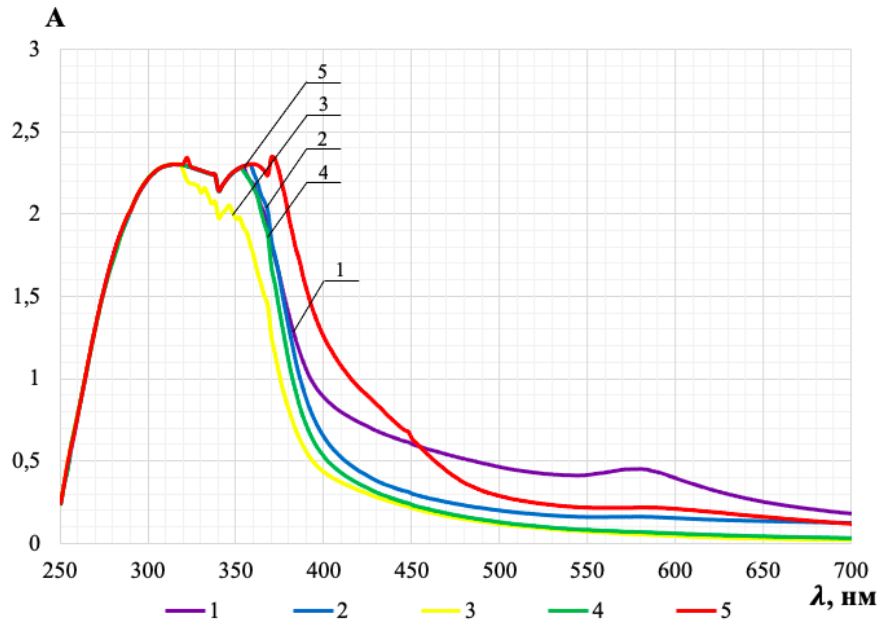


Рисунок 1 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора альгината натрия при концентрации сульфата меди:
1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

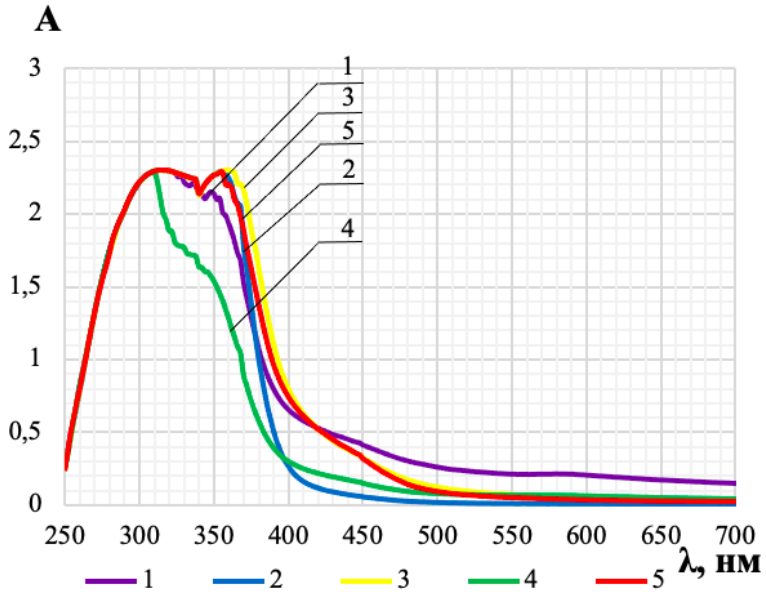


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора ПВП при концентрации сульфата меди:
1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

Максимумы поглощения при всех используемых концентрациях фиксируются в области 300 – 350 нм [4]. Наличие полосы в данном спектральном диапазоне свидетельствует о формировании наночастиц оксида меди (I).

На рисунке 2 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора ПВП.

Характерный максимум поглощения исследуемых коллоидных растворов находится в диапазоне длин волн 300-350 нм [4]. Наличие полосы экстинкции в данной области спектра свидетельствует о формировании наночастиц оксида меди (I).

На рисунке 3 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора ПЭГ-400. Из представленных спектральных кривых следует, что использование ПЭГ-400 в качестве стабилизатора способствует формированию смешанной оксидной системы, включающей наночастицы оксида меди (I) и оксида меди (II). Наличие характерного максимума поглощения в области 300-350 нм свидетельствует о формировании наночастиц Cu_2O [4]. Пик поглощения в диапазоне 370-450 нм характерен для образования наночастиц CuO [5].

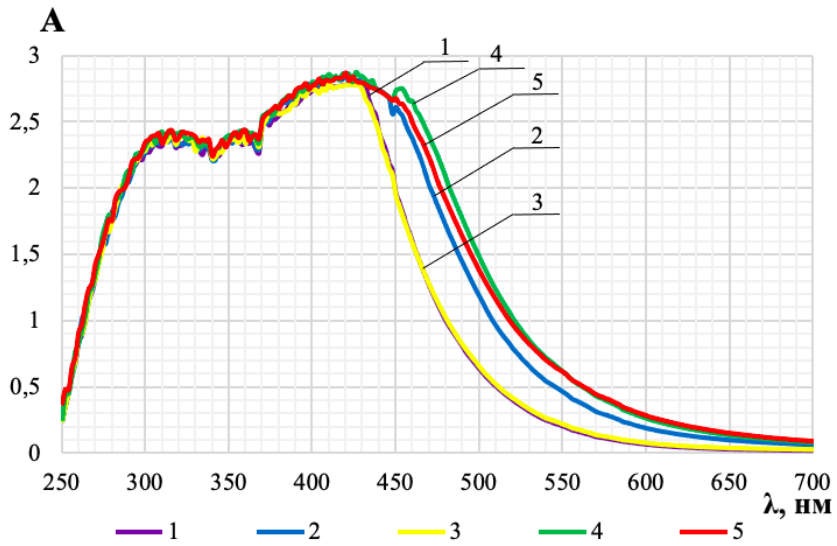


Рисунок 3 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора ПЭГ-400 при концентрации сульфата меди:
1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

На рисунке 4 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора ПЭГ-1500.

При использовании стабилизатора ПЭГ-1500 также образуется смесь наночастиц оксида меди (I) и оксида меди (II). Характерный пик экстинкции при длине волны 300-350 нм соответствует формированию наночастиц оксида меди (I) [4], пик при длине волны 370-450 характерен для образования наночастиц оксида меди (II) [5].

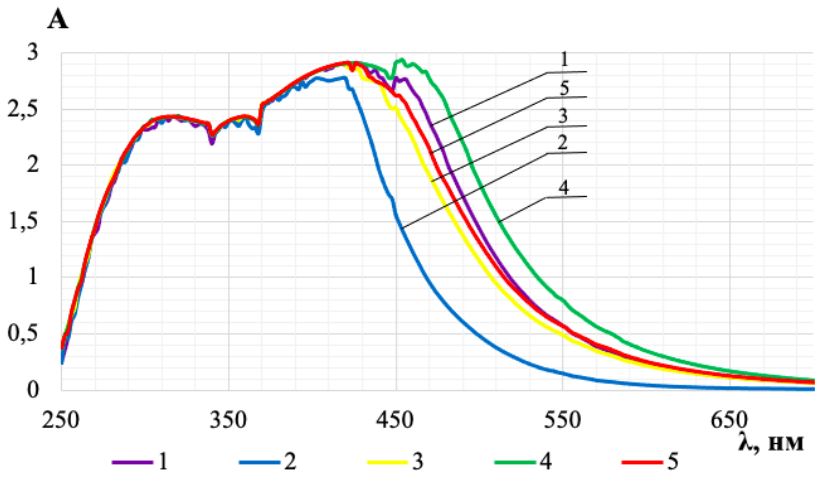


Рисунок 4 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора ПЭГ-1500 при концентрации сульфата меди:
1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

На рисунке 5 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора желатин. Из рисунка можно видеть образование смеси наночастиц оксида меди (I) и оксида меди (II). Характерный пик экстинкции при длине волны 300-350 нм соответствует формированию наночастиц оксида меди (I) [4], пик при длине волны 370-450 характерен для образования наночастиц оксида меди (II) [5].

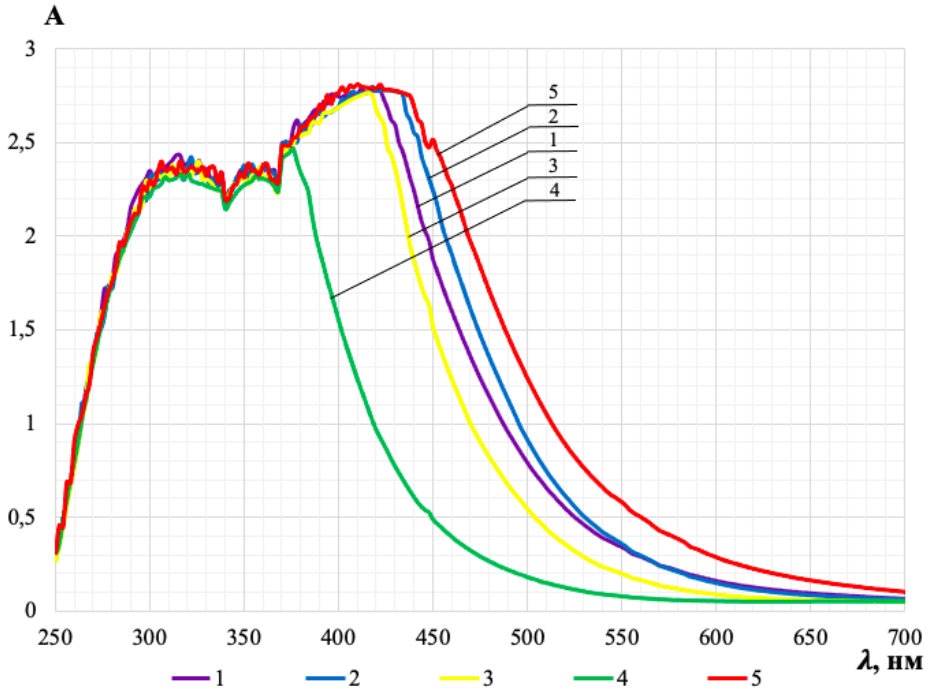


Рисунок 5 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора желатина при концентрации сульфата меди:
1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

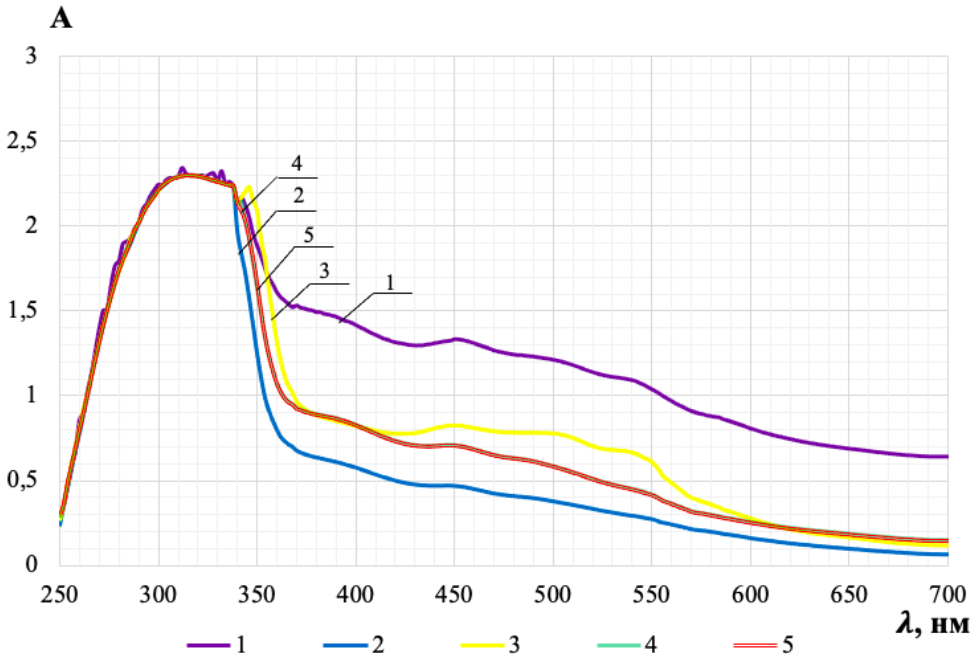


Рисунок 6 – Электронные спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц с использованием стабилизатора агар-агар и различной концентрацией сульфата меди: 1 – 0,8 mM; 2 – 0,9 mM; 3 – 1 mM; 4 – 1,1 mM; 5 – 1,2 mM

На рисунке 6 представлены электронные спектры поглощения растворов, полученных при синтезе наночастиц с использованием стабилизатора агар-агар. Спектральные кривые, характеризуют формирование наночастиц оксида меди (I) в исследуемых коллоидных растворах. Характерный пик экстинкции при длине волны 300-350 нм соответствует формированию наночастиц оксида меди (I) [4]. Наличие пиков в области длин волн 500-560 нм, говорит о формировании небольшого количества наночастиц нульвалентной меди. По литературным данным нульвалентной меди характерна полоса поглощения в области 500-700 нм [6], связанная с проявлением поверхностного плазмонного резонанса.

Таким образом, при использовании поливинилпирролидона и альгината натрия преимущественно формируются наночастицы оксида меди (I), что может быть связано со способностью данных стабилизаторов эффективно координировать ионы меди и стабилизировать промежуточное состояние Cu^{+}. Поливинилпирролидон, содержащий карбонильные группы, способен образовывать координационные взаимодействия с ионами меди, ограничивая скорость роста кристаллитов и препятствуя их агрегации. Альгинат натрия за счет наличия карбоксильных и гидроксильных групп может формировать хелатные комплексы с ионами меди, создавая более организованную полимерную матрицу для зарождения наночастиц. В результате создаются условия, благоприятные для образования Cu_2O как относительно устойчивой фазы меди в степени окисления +1.

При использовании полиэтиленгликоля и желатина формируется смесь оксидов меди. Образование нескольких оксидных форм связано с тем, что функциональные группы данных стабилизаторов не обеспечивают преимущественной стабилизации меди в одной степени окисления. Вследствие этого в процессе синтеза одновременно протекает процесс

восстановления Cu^{2+} до Cu^{+} с образование Cu_2O и последующего окисления меди до CuO, что приводит к формированию смешанного фазового состава.

Особый характер фазообразования отмечается при применении агар-агара. В этом случае, наряду с оксидом меди (I), возможно образование нульвалентной меди. Пространственно-сетчатая структура агаровой матрицы создает локализованные реакционные области. В таких условиях дальнейшее восстановление Cu^{+} до Cu^{0} становится более вероятным, тогда как обратное окисление металлической меди может быть затруднено. Следовательно, агар-агар выступает не только как стабилизатор, но и как структурирующая среда, способствующая формированию смешанной системы, содержащей Cu_2O и металлическую медь.

Таким образом, фазовый состав медьсодержащих наночастиц определяется совокупным влиянием координационной способности, восстановительной активности и пространственной организации стабилизатора. ПВП и альгинат натрия обеспечивают условия для преимущественного формирования оксида меди (I), тогда как ПЭГ и желатин способствуют образованию более сложной смеси оксидных фаз. Использование агар-агара приводит к частичному восстановлению меди до нульвалентного состояния, что указывает на значимую роль гелеобразующей полисахаридной матрицы в регулировании редокс-процессов при синтезе наночастиц.

Полученные результаты имеют практическое значение для направленного синтеза медьсодержащих наночастиц с заданным фазовым составом. Изменение природы стабилизатора позволяет регулировать не только устойчивость коллоидного раствора, но и химический состав формирующейся нанофазы. Это открывает возможность целенаправленного подбора стабилизирующих систем в зависимости от предполагаемой области применения наночастиц, включая создание материалов с антибактериальными, фунгицидными, каталитическими или фотокаталитическими свойствами. Следовательно, контроль природы стабилизатора может рассматриваться как эффективный инструмент управления структурно-фазовыми характеристиками наночастиц оксида меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Preparation of Copper Nanoparticles in a Water/Oleic Acid Mixed Solvent via Two-Step Reduction Method / Wen Jin, Li Jie, Liu Shijun, Chen Qi-yuan // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2011. – Vol. 373, Iss. 1/3. – P. 29-35.

2. Understanding the pathway of antibacterial activity of copper oxide nanoparticles / S. Meghana, P. Kabra, S. Chakraborty, N. Padmavathy // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, Iss. 16. – P. 12293–12299.

3. Muthuvel, A. Synthesis of copper oxide nanoparticles by chemical and biogenic methods: photocatalytic degradation and in-vitro antioxidant activity / A. Muthuvel, M. Jothibas, C. Manoharan // Nanotechnology for Environmental Engineering. – 2020. – Vol. 5, Iss. 2. – Art. No. 14.

4. Orange peel-derived Cu2O/RGO nanocomposite: green synthesis, structural, optical and electrochemical properties / D. Singh, P. Kumar, S. Kumar, S. Yadav, K. Sharma, R. S. Yadav // Scientific Reports. – 2023. – Vol. 13, Iss. 1. – Art. No. 1427.

5. Synthesis and characterization of CuO nanoparticles and their optical properties / Ş. Baturay, A. Tombak, A. Batıgün, Y. Ocak // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, iss. 12. – Art. No. 2502.

6. Studying the synthesis, antimicrobial activity, and phenol red removal of gelatin-stabilized copper nanoparticles / T. D. Nguyen, S. T. Ngo, Y. H. Hoang, N. T. T. Thai, H. T. T. Nguyen, G. T. N. Trinh // Nanoscale Advances. – 2025. – Vol. 7, Iss. 2. – P. 477-494.