

Химические способы получения наночастиц меди

© Солдатенко⁺ Елена Михайловна, Доронин* Сергей Юрьевич
и Чернова Римма Кузьминична

Кафедра аналитической химии и химической экологии. Институт химии СГУ. Ул. Астраханская, 18/3.
г. Саратов, 410012. Россия. Тел.: (8452) 26-45-53. E-mail: Doroninsu@mail.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: наночастицы, медь, синтез, морфология.

Аннотация

Обобщены и проанализированы химические способы получения наночастиц меди. Выделены основные типы процессов, приводящих к получению наночастиц меди: термическая деструкция соединений меди; направленный подбор лигандов для снижения окислительно-восстановительных потенциалов комплексов меди; применение различных пространственно ограниченных систем в качестве нанореакторов. Показаны важнейшие факторы (редокс-потенциал комплексных соединений меди, восстановитель, стабилизаторы, pH и другие), влияющие на морфологию и стабильность образующихся наночастиц меди.

Введение

Специфические свойства наночастиц меди открывают широкие возможности для создания новых композитов для медицины, сельского хозяйства, эффективных катализаторов, сенсорных систем и другие. Успехи в получении и использовании наночастиц меди в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза – от того, позволяет ли выбранный метод получать стабильные наночастицы заданного размера, в течение длительного времени сохраняющие высокую химическую и биологическую активность.

Химические способы получения наночастиц меди основаны на процессах восстановления соединений меди. В качестве восстановителей применяют: газы (H_2 , CO и др.) при повышенном давлении; более активные металлы; органические и неорганические соединения [1]. Восстановление может протекать в водных, органических средах, системах вода-масло-полимер, вода-масло ПАВ и другие. На размер, морфологию, стабильность и другие характеристики получающихся наночастиц меди оказывает влияние ряд факторов (рис. 1).

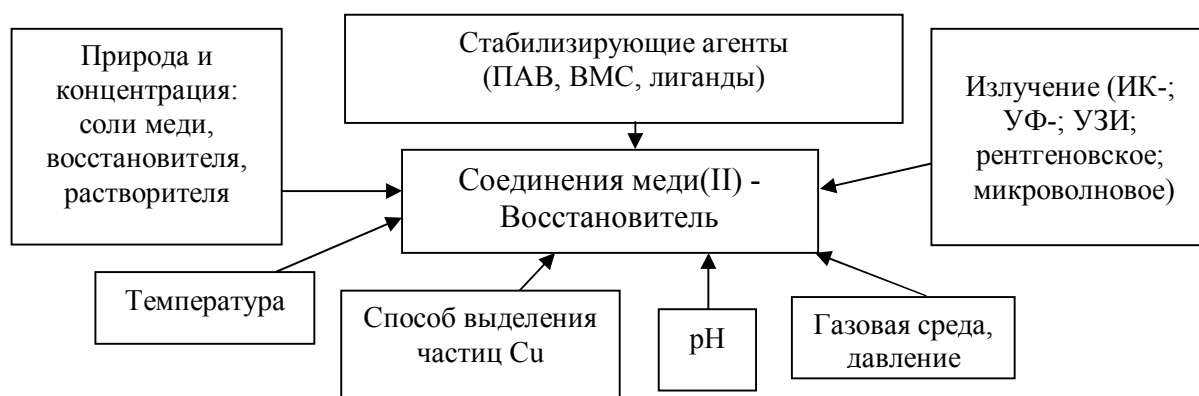


Рис. 1. Параметры, варьируемые при синтезе ультрадисперсной меди

Принципиальным моментом при выборе прекурсоров является величина их окислительно-восстановительных потенциалов (табл. 1), на значения которых в сильной степени оказывают влияние указанные на рис. 1 факторы. Как известно, связь стандартного и реального редокс-потенциалов описывается уравнением Нернста:

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox} \cdot \gamma_{ox} \cdot \beta_{ox}}{C_{red} \cdot \gamma_{red} \cdot \beta_{red}}$$

где E и E° – реальный и стандартный электродные потенциалы, соответственно ox – окисленной и red – восстановленной форм; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея; n – число электронов, участвующих в процессе; c – общая молярная концентрация; γ – коэффициент активности; β – коэффициент конкурирующей реакции.

В связи с этим, с одной и той же взятой исходной солью меди, и с одним и тем же восстановителем, но в разных условиях, были получены совершенно разные по морфологии, размерам и составу наночастицы меди. Так, например, с исходной солью CuSO_4 , и аскорбиновой кислотой, но в разных условиях, в работах [41-44] были получены наночастицы меди с резко отличающимися размерами, соответственно, 2-30 нм; 75-125 нм; 100-250 нм и 0.5-38 нм (табл. 2).

Обобщая и анализируя данные литературы по синтезу наночастиц меди с размерами в интервале 5-100 нм, обладающих биологической активностью [27, 41, 47], мы акцентировали внимание на условиях их образования. Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что частицы меди указанного размера могут быть получены с разными восстановителями и практически со всеми исходными солями меди. Так, для получения наночастиц меди в реакциях восстановления в качестве прекурсоров применяли: нитраты [табл. 2 – №1, 17, 43, 44, 43, 53, 55, 57], сульфаты [табл. 2 – №6-14, 16, 21-23, 26-37, 39-42, 45, 50, 51], хлориды [табл. 2 – № 2-4, 15, 18-20, 25, 48, 52], ацетаты [табл. 2 – № 16, 24, 38, 49, 52].

Однако, при этом применяли разные специфически подобранные условия. Так, введение добавок-комплексонатов связывало исходные ионы меди(II) в комплексные соединения (аммиакаты, ацетаты, комплексонаты и другие), что приводило к несоответствию исходной и вступающей в реакцию форм меди. Такой переход соединений меди из одной формы в другую сопровождается снижением значения реального потенциала реагирующей частицы, вплоть до изменения его знака (табл. 1).

Табл. 1. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы (E°) меди, ее комплексных соединений и некоторых восстановителей в водных растворах при 25 °С [2].

Электродные реакции	E° , В	Восстановитель	E° , В
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	0.337	BH_4^- (pH = 3-12)	-0.48 - (-1.24)
$[\text{CuHCOO}]^+ + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{HCOO}^-$	0.285	N_2H_4 (pH = 3-14)	-0.5 - (-1.15)
$[\text{CuCH}_3\text{COO}]^+ + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{CH}_3\text{COO}^-$	0.276	H_2PO_2^- (pH = 2-14)	-0.5 - (-1.57)
$[\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6] + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	0.154	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (pH = 2-7)	-0.283 - (-0.066)
$[\text{CuGly}]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu} + 2\text{Gly}$	0.092	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (pH = 7-11)	-0.66 - (-1.12)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	-0.050	Кверцетин (pH = 7)	-0.11
$[\text{CuЭДТА}]^{2-} + 2\bar{e} = \text{Cu} + \text{ЭДТА}^{4-}$	-0.216	Изопропиловый спирт (pH = 5-9)	-0.164 - (-0.400)

Так, например, в работе [8] исходной солью являлся сульфат меди ($E^{\circ} = 0.337$ В), однако при введении в реакционную систему этилендиаминтетраацетата натрия в реакцию восстановления с KBH_4 вступал уже комплексонат меди, имеющий $E^{\circ} = -0.216$ В. Такие примеры можно продолжить.

Таким образом, при подборе прекурсоров необходимо учитывать возможные конкурирующие процессы, обусловленные факторами среды. Необходимо анализировать всю цепь последующих превращений соединений меди с учетом возможности изменения ее состояния при наличии вводимых добавок. Так, например, на изменение состояния медь-содержащих комплексных частиц будут влиять вводимые лиганды-комплексобразователи (табл. 1), варьирование pH может привести к образованию гидролизованых форм меди, а изменение ионной силы раствора скажется на активности реагирующих медь-содержащих частиц.

Кроме изменения состояния ионов меди в растворе, важно учитывать и состояние восстановителя, потенциал которого также чувствителен к условиям среды (табл. 1).

Табл. 2. Химические способы синтеза ультрадисперсной меди

№ п/п	Исходное соединение Cu(II)	Восстановитель	Среда и условия	Размер частиц	Примечание	Литература
Система: соль меди – восстановитель – поверхностно-активный агент						
1	Cu(NO ₃) ₂		CH ₃ CN + H ₂ O, c(NaBH ₄) : c(Cu(NO ₃)) = 6 : 1	~100 нм	Наномедь осаждают, промывают в CH ₃ OH и сушат под вакуумом	3
2	CuCl ₂		ТОАБ в толуоле, KCl, ОА в толуоле, N ₂ . [m(CuCl ₂) = 48 мг + m(KCl) = 4 г в H ₂ O] + [m(ТОАБ) = 365 мг в толуоле (τ = 2 ч.)] + 1 мл ОА + [m(NaBH ₄) = 110 мг в H ₂ O добавляли по каплям до изменения окраски на темно-коричневую (τ = 2 ч.)].	6.06 нм	Для разделения наночастиц меди применяли n-додекан при T = 150°C (τ = 35 мин)	4
3	CuCl ₂		ЦТАБ, ЦНЦ. c(Cu ²⁺) = 0.8 мМ, c(NaBH ₄) = 0.03%, c(ЦТАБ) = 0.1 - 1.0 мМ, рН = 4.5 - 8.5, τ = 5 мин	~5 нм	ЦТАБ применялся для стабилизации и удерживания наночастиц меди на поверхности ЦНЦ	5
4	CuCl ₂		Реакцию проводили в атмосфере Ar сливанием 15 мл 0.041 М CuCl ₂ и 10 мл 0.056 М NaBH ₄ , растворенных в ЭГ. Для стабилизации Cu-наночастиц добавляли 0.13 мл 1 М триэтиламина	9.5 ± 2.5 нм	Установлено отсутствие оксидного покрытия на поверхности частиц меди и их стабильность на воздухе в течение 3-х недель	6
5	Cu ²⁺ -содержащие дендримеры		1) G4; 2) G1 - G5	1.6 ± 0.3 нм	Наномедь наименьшего диаметра получена при соотношении Cu(II) : NaBH ₄ = 1 : 4 в присутствии G5	7
6	CuSO ₄		ЭДТА, KOH, n-Бутанол, c(Cu ²⁺) = 0.4 М; c(KBH ₄) : c(Cu ²⁺) = 3 : 4, T = 30°C.	~100 нм	ЭДТА предотвращает образование Cu(OH) ₂	8
7	CuSO ₄		ПАВ: Твин 80. c(Cu ²⁺) = 0.3-1.4 мМ. c(Cu ²⁺) = 0.3-1.4 мМ; c _{Твин 80} = 0-8 мМ; c(NaBH ₄) = 5.4-25.2 мМ; c(Cu ²⁺) : c(NaBH ₄) = 1 : 18. τ = 10 мин.	10-65 нм	Поверхность наномеди отрицательно заряжена (ξ-потенциал = -(25-30) мВ). При недостатке ПАВ в системе наномедь агрегирует и осаждается	9
8	CuSO ₄		Полиакрилат натрия (NaPA). Na ₂ SO ₃ . c(NaBH ₄) : c(CuSO ₄) : c(мономерное звено NaPA) = 3 : 1 : 2	3-14 нм	Сульфит натрия предотвращает окисление наномеди.	10
9	CuSO ₄	Боргидрид (NaBH ₄ , KBH ₄)	G3 - G6; Система: CuSO ₄ (V = 10.0 мл, c = 4.0 М) + (G3 - G6) (V = 10.0 мл, c = 0.5 М), τ = 1,5 ч + NaBH ₄ (V = 10.0 мл, c = 0.15 М). Перемешивают (τ = 40 мин). Соотношение концентраций: Cu ²⁺ : G3(1), G4(2), G5(3) и G6 (4) - 2:1, 4:1, 8:1 и 16:1 соответственно	2.6-6.9 нм	Диаметр наночастиц уменьшается с уменьшением соотношением концентраций Cu ²⁺ в дендримерах	11
10	CuSO ₄		ПВП, H ₂ SO ₄ . c(CuSO ₄) = 0.001 М, c(ПВП) = 5 г/л. Атмосфера N ₂ . c(NaBH ₄) : c(CuSO ₄) = 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1.	20-100 нм	Найдены условия контроля размера частиц меди	12
11	CuSO ₄		ПЭГ 6000, АК. c(Cu ²⁺) = 0.01 М; c(ПЭГ 6000) = 0.02 М; c(NaBH ₄) = 0.1 М; c(АК) = 0.02 М. τ = 10 мин	4-20 нм	Показано влияние молярного соотношения реагентов и рН на характер частиц.	13
12	CuSO ₄		Декантиол, ЦТАБ. 60 мл раствора Cu ²⁺ (4 мМ) и ЦТАБ (1 мМ) смешивали с 50 мл декантиола (0.07 М) до образования желтой эмульсии. Затем к раствору постепенно (около 8 раз) приливали 1М раствор NaBH ₄ . До полного перехода окраски в коричневую. τ = 2 ч.	5-40 нм	Восстановление происходит с помощью модифицированного метода осаждения Броста. Полученные наночастицы меди защищены несколькими слоями декантиола.	14
13	CuSO ₄		Соя. Наночастицы меди получали из Cu-хелатного комплекса (50 мл сои (1.5 г) + 50 мл 0.5 М CuSO ₄) восстановлением 0.1 М NaBH ₄ до перехода окраски раствора в коричневый цвет.	25-40 нм	Показано преимущество использования экстракта соевых бобов для получения наночастиц Cu, выход которых составил ~95.55%. Содержание Cu ₂ O не превышало 4.45 %	15
14	CuSO ₄		ПАВ: ДДС, ЦТАБ, ПВП. c(Cu ²⁺) = 5 · 10 ⁻⁴ М; c _{ПАВ} = 0 - 1 · 10 ⁻³ М; c(NaBH ₄) = 0.1 М. T = 20 ° С. τ = 40 мин.	20-40 нм	Наночастицы содержат металлическое ядро, покрытое оболочкой, состоящей из слоев Cu ₂ O и CuO · H ₂ O, и стабильны в отсутствие контакта с воздухом в течение недели	16
15	CuCl ₂	Формальдегидсульфоксилат натрия (ФСН); N ₂ H ₄ · H ₂ O	ЦН, МК; ПВС. 1) c _{ПВС} = 4 %; c(Cu ²⁺) : c _{ФСН/Н₂Н₄} = 1 : 1/5. τ = 40 мин. 2) c(Cu ²⁺) : c _{ЦН} : c _{ФСН} = 1 : 2 : 1, 1 : 5 : 1 и 1 : 2 : 2. T = 60 ° С. τ = 1.5 ч.	30 нм	Миристиновая кислота предотвращает образование Cu ₂ O	17
16	Cu(CH ₃ COO) ₂ , CuSO ₄	N ₂ H ₄ · H ₂ O, АК	ПВП, растворители: ДМФА и ФА. Аэрирование. Раствор А: 0.01 М Cu ²⁺ + 0.1 М N ₂ H ₄ в среде ДМФА или ФА и 1% ПВП. Раствор Б: 0.03 М Cu ²⁺ + 0.06 М АК в среде ФА и 1% ПВП	10-35 нм	Восстановление АК в ФА приводит к образованию сферических наночастиц меди с узким распределением по размерам	18

№ п/п	Исходное соединение Cu(II)	Восстановитель	Среда и условия	Размер частиц	Примечание	Литература
Система: соль меди – восстановитель – поверхностно-активный агент						
17	Cu(NO ₃) ₂		ЦТАБ. $c_{\text{ЦТАБ}} = 0.01 \text{ M}$; $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ M}$, pH = 10	10-50 нм	В ходе реакции выделяется инертный газ N ₂	19
18	CuCl ₂		Жидкий изооктан (I) и сжатый пропан (II). АОТ в HCl. T=20°C, P=310 бар. W = [H ₂ O]/[АОТ]. Синтез в (I): $c_{\text{АОТ}} = 0.11 \text{ M}$; W = 10; $c(\text{Cu}(\text{АОТ})_2) = 0.011 \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4) : c(\text{Cu}^{2+}) = 3 : 1$; $c(\text{Cl}^-) = 1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Синтез в (II): $c_{\text{АОТ}} = 5.5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; W = 3; $c(\text{Cu}(\text{АОТ})_2) = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4) : c(\text{Cu}^{2+}) = 10 : 1$; $c(\text{Cl}^-) = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $1.5 \cdot 10^{-4}$ и $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.	70 нм	Синтез осуществляется в обратных мицеллах АОТ. Концентрация ионов хлора в жидком изооктане и сжатом пропане оказывает влияние на скорость роста частиц, дисперсность, геометрию и структуру наномеди	20
19	CuCl ₂		Желатин (10%), NH ₃ . $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 5 \text{ M}$. $c(\text{желатин}) : c(\text{H}_2\text{O}) : c(\text{Cu}^{2+}) = 16:3:1$	56,2 нм	Установлено, что оболочка наночастиц сверху была покрыта желатином, который позволяет сохранять их стабильность	21
20	CuCl ₂		ЦТАБ, NH ₃ . pH = 10. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4) = 0.15 \text{ M}$; $c(\text{ЦТАБ}) = 0.1 \text{ M}$; $c(\text{ЦТАБ}) : c(\text{N}_2\text{H}_4) : c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{H}_2\text{O}) = 20:1:8:171$. $\tau = 30 \text{ мин.}$	10-20 нм	В результате удалось получить суспензию наночастиц плотностью 1525 мг/мл	22
21	CuSO ₄		ВМС: желатин, ПВС, ПВП. $\omega(\text{ВМС}) = 8\%$ в 15 мл; $c(\text{Cu}^{2+}) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $c_{\text{КОН}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $c(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.25 \text{ M}$. T=65°C, pH = 11-13.	-	Факторы, влияющие на параметры наночастиц Cu: pH, c(реагентов), эффективность перемешивания, T	23
22	CuSO ₄	Гидразин (N ₂ H ₄ ·H ₂ SO ₄ , N ₂ H ₄ ·H ₂ O, N ₂ H ₄ ·HCl)	ПГЭМА, ЭГДМА, ФМЭ, ПВП. Композит Cu-ПГЭМА получен путем применения УФ-излучения в растворе, содержащем 2.5 г ГЭМА-мономера, 0.1 мл ЭГДМА как сшивающий агент, 0.03 г ФМЭ, как инициатор полимеризации, 0.1 г SiO ₂ суспензия, 2 г H ₂ O в качестве растворителя и 0.05, 0.08 или 0.20 г 1 M CuSO ₄ , содержащего 0.1 % ПВП для различных композитов. Атмосфера: N ₂ . $\lambda = 254 \text{ нм}$. $\tau = 2 \text{ ч}$	8-10 нм	Показан аморфный характер образующейся наномеди	24
23	CuSO ₄		ПААм. Состав раствора: 0.5 мл 0.1 M CuSO ₄ ·5H ₂ O + 0.22 мл ПААм + 0.7 мл 0.5 M NaOH + 10 мл H ₂ O. T = 20-25°C.	10-60 нм	Показано влияние pH и c(ПААм) на размер и формы наночастиц Cu	25
24	Cu(CH ₃ COO) ₂		1) Вода - ПВП 2) 1 мл 0.01 M Cu(CH ₃ COO) ₂ в этаноле - 5 мл 2-этоксэтанол - ПВП. $\omega(\text{ПВП}) = 0.2$; 0.5 и 1%. Атмосфера N ₂ . $\tau = 30-40 \text{ мин.}$	1) 15-30 нм 2) 7-23 нм	Выбор растворителя и количества добавленного защитного полимера влияют на размер наномеди	26
25	CuCl ₂		ММТ, NH ₃ . Вначале получали композит ММТ-[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ последовательно смешивая 20 мл 0,1 M CuCl ₂ , NH ₃ , МТТ при перемешивании $\tau = 6 \text{ ч}$; центрифугировали, промывали и сушили в вакууме. Порошок снова суспендируют в 20 мл аммиачной воды, добавляют 20 мкл N ₂ H ₄ (0.1 %, v/v) перемешивают до перехода окраски в темно-фиолетовую.	40-60 нм	Композиционный материал устойчив на воздухе в течение 3 месяцев. Содержание меди по результатам гравиметрического анализа составило около 5% от массы глины.	27
26	CuSO ₄		Аравийская камедь. Аравийскую камедь 0.6 г растворяли в 30 мл дист. H ₂ O $\tau = 1 \text{ ч}$. Затем добавляли 20 мл раствора CuSO ₄ (0.3 г) и 2.1 мл N ₂ H ₄ . $c(\text{CuSO}_4) : c(\text{N}_2\text{H}_4) = 1:7$.	3-9 нм	Аравийская камедь использована в качестве защищающего от агломерации и создающего узкое распределение по размерам агента	28
27	CuSO ₄		ПАК ($M_w = 2.50 \cdot 10^5$), нПАВ – плороник. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.005 \text{ M}$; $c_{\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{ВН}_3} = 0.015 \text{ M}$; $c_{\text{ПАК}} = 0.1 \text{ г/дл.}$ $c_{\text{ПАК}} : c_{\text{плороник}} = 1 : 1$	10 нм	Образуется стабильная золь-металлическая медь, благодаря свободным фрагментами полиакриловой кислоты	29
28	CuSO ₄	Гидразин-боран (N ₂ H ₄ ·BH ₃)	ПВП ($M_r = 6 \cdot 10^4$), ДПФХ, ДЦДМАБ. $c(\text{ДПФХ}) : c(\text{ДЦДМАБ}) = 70 : 30$. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.001 \text{ M}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{ВН}_3) = 0.003 \text{ M}$, $c(\text{ПВП}) = 0.01 \text{ M}$, $c(\text{липосом}) = 0.05 \text{ г/дл.}$ T = 20±1°C. pH = 7	7 нм	Отрицательно заряженные наночастицы меди взаимодействуют с положительно заряженными липосомами	30
29	CuSO ₄		1) ПДМВПМС, $M_r = 2.5 \cdot 10^5$. 2) ПССН, $M_r = 5 \cdot 10^6$. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.001 \text{ M}$, $c(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{ВН}_3) = 0.003 \text{ M}$, $c_{\text{ПДМВПМС}} = c_{\text{ПССН}} = 0.01 \text{ M}$. pH = 4.0 – 7.3. T = 20°C	1) 3-14 нм 2) 10-30 нм	Диаметр сферических частиц меди, образующихся в растворе поликатиона (1), значительно меньше, чем частиц, полученных в растворе полианиона (2)	31
30	CuSO ₄		ПВП ($M_r = 2 \cdot 10^4$, $M_w = 6 \cdot 10^4$ и $M_n = 3.6 \cdot 10^5$) ПВК ($M_r = 5 \cdot 10^5$); ПДМВПМС ($M_r = 2.5 \cdot 10^6$). NaCl (х.ч.)	7.3-8.9 нм	Найдены условия получения устойчивых золь с малым диаметром и узким распределением наночастиц меди по размерам	32

№ п/п	Исходное соединение Cu(II)	Восстановитель	Среда и условия	Размер частиц	Примечание	Литература
Система: соль меди – восстановитель – поверхностно-активный агент						
31	CuSO ₄		Олеиновая кислота (ОК), глюкоза. $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{NaH}_2\text{PO}_2) = 1 : 2.5$. $\text{pH} = 3$, $T = 60^\circ\text{C}$	30-40 нм	ОК предотвращает наночастицы меди от окисления и агломерации	33
32	CuSO ₄		ПВП ($M_w = 40000$), диэтиленгликоль (99%). $T = 140-200^\circ\text{C}$. Скорость введения раствора Cu^{2+} - (2-8) мл/мин, $\tau = 1$ ч	45±8 нм	На размер и распределение наночастиц влияют скорость введения Cu^{2+} и T. Частицы осаждают центрифугированием, промывают в CH ₃ OH	34
33	CuSO ₄	Гипофосфит натрия (NaH ₂ PO ₂)	ЭГ, ПВП. 1.11 кг ПВП и 400 г NaH ₂ PO ₂ смешивают в 4 л ЭГ, $T = 90^\circ\text{C}$. Затем, добавляют 1 л 1 М раствора CuSO ₄ , $T = 90^\circ\text{C}$.	30-65 нм	Установлен кинетический контроль, варьированием температуры и соотношений ПВП : Cu^{2+}	35
34	CuSO ₄		ЭГ, ПВП, микроволновое облучение. $c(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : c(\text{CuSO}_4) = 1 : 1, 3 : 2, 2 : 1, 3 : 1$. $c_{\text{ПВП}} : c(\text{CuSO}_4) = 18 : 5, 135 : 1, 270 : 1$	10 нм	Использование облучения увеличивает скорость реакции, улучшает распределение частиц по размерам.	36
35	CuSO ₄		АК, ЭДТА, винная кислота, ОК, аммиак, H ₃ PO ₄ . $c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4) = 0.2$ М; $c_{\text{ОК}} = 0.5$ М. $T = 60^\circ\text{C}$. $\tau = 1-3$ ч.	70 нм	Наномедь осаждают центрифугированием, промывают в C ₂ H ₅ OH и осушают под вакуумом ($T = 60^\circ\text{C}$), $\tau = 4$ ч	37
36	CuSO ₄		ЭГ, ПВП. $\omega(\text{Cu} - \text{ЭГ}) = 0.3\%$, $\omega(\text{Cu} - \text{ЭГ}) = 0.5\%$, $\omega(\text{ЭГ} - \text{ПВП}) = 5\%$. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01$ М, $c(\text{NaH}_2\text{PO}_2) = 0.04$ М. $T = 10 - 50^\circ\text{C}$. $\tau = 15$ мин	5-10 нм	Установлен эффект повышения теплопроводности (от 0,5% до 46%) полимерного нанокompозита, вследствие роста T до 50 °С.	38
37	CuSO ₄	Na ₂ S ₂ O ₄ + NaOH	Мембраны МФ-4СК (обменная емкость 1 мг-экв/г, толщина 98 мкм), 6%-ный изопропанол. Промывка мембран кипячением 1%-ным H ₂ SO ₄ и H ₂ O _{дист.}	2-60 нм	Показано, что первоначально в мембрану внедрялись катионы Cu^{2+} с последующим восстановлением	39
38	Cu(CH ₃ COO) ₂	NaH ₂ PO ₂ / АК	Хитозан 0.02 %. 1) $c(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 8.3$ мМ; $c(\text{NaH}_2\text{PO}_2) = 1$ М. 2) $c(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 8.3$ мМ; $c(\text{АК}) = 0.42$ М. 3) $c(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 8.3$ мМ; $c(\text{NaH}_2\text{PO}_2) = 1$ М; $c(\text{АК}) = 0.42$ М.	20-100 нм	Хелатирующая емкость хитозана позволяет размещать ионы меди для последующего восстановления другими реагентами	40
39	CuSO ₄		Твин – 20, 40, 80, ДДС. $c(\text{CuSO}_4) = 0.25$ М; $m(\text{АК}) = 6$ г; $m(\text{ДДС}) = 6$ г; $I(\text{Твин}) = 6$ мл; $m(\text{ДДС}) + I(\text{Твин}) = 4$ г + 6 мл. $T = 80^\circ\text{C}$	2-30 нм	ДДС и Твины стабилизируют наночастицы Cu за счет их координации с SO ₄ ²⁻ - аПАВ и OH- группами нПАВ	41
40	CuSO ₄		ПВП, ЭГ. К раствору ПВП ($c = 0.3$ М, $V = 5$ мл, $T = 140^\circ\text{C}$) в ЭГ добавляют р-р Cu^{2+} ($c = 0.1$ М, $V = 3$ мл), АК ($c = 0.25$ М, $V = 3$ мл) и перемешивают в течение 1 ч.	100±25 нм	Установлено влияние c, T и добавок на формирование наночастиц Cu	42
41	CuSO ₄	АК	ЦТАБ, $c(\text{CuSO}_4) = 0.03$ М; $c(\text{АК}) = 0.11$ М; $c(\text{ЦТАБ}) = 0 - 0.09$ М; $\text{pH} = 3-6.5$; $T = 60 - 85^\circ\text{C}$. $\omega(\text{Cu}) = 71-90\%$	100-250 нм	На морфологию частиц Cu влияют соотношение реагентов (АК : Cu^{2+}), pH, τ , T	43
42	CuSO ₄		Полиэтиленгликоль (ПЭГ-600, ПЭГ-2000, ПЭГ-6000), ДДБС, ДДС. $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.25$ М, $c(\text{АК}) = 0.61$ М.	0.5-38 нм	Размер частиц меди коррелирует в ряду: ПЭГ-2000 > ДДБС > ПЭГ-600 > ДДС > ПЭГ-6000	44
43	Cu(NO ₃) ₂		Латекс, аммиак. Состав раствора: 10.0 мл 1% латекса + 6 мл 0.01 М Cu^{2+} ($\text{pH} = 10$) + 0.6 мл 10 % АК ($\text{pH} = 3$). Микроволновое нагревание ($\tau = 45$ с)	5-16 нм	Конечная концентрация наномеди в растворе составляла ~ 6·10 ⁻⁴ М.	45
44	Cu(NO ₃) ₂		Альгинат Na (NaAlg). $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.1$ М. $T = 95^\circ\text{C}$. $c(\text{Cu}^{2+}) : c(\text{АК}) : c(\text{NaAlg}) = 1 : 1 : 1 - 1 : 2.5 : 1$. $\tau = 1$ ч	3-10 нм	Нагревание осуществляют в микроволновой печи.	46
45	Cu(NH ₃) ₄ SO ₄	Кверцетин	АОТ / углеводород. $c(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4) = 4.1$ мМ. $W = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{АОТ}] = 3-5$	5-15 нм	Наночастицы Cu наносили на поверхность Al ₂ O ₃ (180 м ² /г) или SiO ₂ (КСК-2, 250 м ² /г).	47
46	Cu(NO ₃) ₂	ИПС	ЦТАБ; $c(\text{Cu}^{2+}) : c_{\text{ЦТАБ}} = 1 : 0.25$ и $1 : 30$; $c_{\text{ЦТАБ}} : c_{\text{ИПС}} = 1 : 1, 1 : 15$ и $1 : 30$.	2-20 нм	Размер наночастиц меди зависит от порядка смешивания растворов при $c(\text{Cu}^{2+}) = \text{const}$	48
47	Cu(NO ₃) ₂		ЦТАБ; $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0.003$ М; $c(\text{ЦТАБ}) = 0.09$ М.	5-10 нм	Длинные цепи цетиловых групп стабилизируют НЧ Cu и предотвращают агрегацию.	49
48	CuCl ₂	N, N', N'', N'-тетраметил-л-фенилдиамин	ДДДБС, цитрат натрия. Комнатная температура. $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 0.08$ мМ	2-150 нм	Контроль размера ДДБС мицелл осуществлялся одноосложными С-нанотрубками – подложками	50
49	Cu(CH ₃ COO) ₂	Тиомочевина на CS(NH ₂) ₂	$c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = c(\text{CS}(\text{NH}_2)_2) = 4.32 \cdot 10^{-3}$ М; Тритон-X100; АОТ; аммиак.	30-50 нм	Предложен способ выделения наночастиц меди на поверхности сорбента (Al ₂ O ₃)	51

№ п/п	Исходное соединение Cu(II)	Восстановитель	Среда и условия	Размер частиц	Примечание	Литература
Система: соль меди – восстановитель – поверхностно-активный агент						
50	CuSO ₄	<i>o</i> -Толуидин	Навеску <i>o</i> -Толуидина (0.2 г) растворяют в 10 мл метанола в колбе на 25 мл; затем добавляют 1 мл CuSO ₄ (1 М)	2.5 нм	<i>o</i> -Толуидин окисляется до поли(<i>o</i> -толуидина) с образованием медьсодержащего композита.	52
51	CuSO ₄	3,5-Диметиланилин	Навеску 3,5-Диметиланилина (0.2 г) растворяют в 10 мл метанола в колбе на 25 мл; затем добавляют 0.5 мл CuSO ₄ (1 М). pH = 5	3 нм	3,5-Диметиланилин окисляется до поли-(3,5-диметиланилина) с образованием медьсодержащего композита	53
52	Cu(An) ₂ , An = OH ⁻ , Cl ⁻ , COO ⁻	Полиолы	ЭГ, пропилен гликоль, диэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, бутиленгликоль, NaOH, метанол. c(Cu(An) ₂) = 0.1 М, τ = 2 часа.	50-100 нм	Полиолы применяются для создания среды (стабилизирующие агенты) и как восстановители. Природы полиола влияет на строение наночастиц Cu	54
53	Cu(NO ₃) ₂	ЭГ	ГДА, ПВП (Mw ≈ 44.000-4.000). c(Cu ²⁺) = 0.05 М. c(ГДА) : c(Cu ²⁺) = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. c(Cu ²⁺) : c(ПВП) = 1 : 1. Т = 60-160 °С; τ = 16 ч. и 24 ч. Аг.	8-40 нм	Размер и форма наночастиц зависят от соотношения c(ГДА) : c(Cu ²⁺). Наномедь осаждают центрифугированием, промывают в C ₂ H ₅ OH и сушат в атмосфере Ar	55
54	Cu ₂ O ₄	PPh ₃	ОА. Состав раствора: 0.6 г Cu ₂ O ₄ + 5 мл ОА (Т=140 °С, τ = 60 мин) + 5 г PPh ₃ (Т=240 °С, τ = 45 мин)	40 нм	Наномедь осаждали и промывали этанолом для удаления избытка ПАВ	56
55	Ацетилацетонат меди (II) (Cu(acac) ₂)	ГД	ОК, октиловый эфир (растворитель), ОА, гексан. Состав раствора: 20 мМ Cu ²⁺ + 60 мМ ГД (атмосфера: Ar, τ = 10 мин, Т = 105 °С) + 20 мМ ОК + 20 мМ ОА (τ = 30 мин, Т = 150 – 210 °С)	5-25 нм	Установлены параметры синтеза наночастиц меди в условиях применения в качестве стабилизаторов амина- и карбоксильных веществ	57
56	Cu(NO ₃) ₂	ДЭА	c(Cu ²⁺) = 0.13 или 0.67 М на 1.5 л. N ₂ (инертный газ). Т = 155 °С. τ = 3 ч. Интенсивное перемешивание.	15±5 нм	Частицы охлаждают, центрифугируют и промывают этанолом 3 раза, а затем сушат при комнатной температуре	58

Список сокращений, применяемых в табл. 2:

АК – аскорбиновая кислота;

АН – ацетонитрил;

АОТ – натрий бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат;

ВМС – высоко-молекулярное соединение;

ГД – 1,2-гександиол;

ГДА – гексадециламин;

ДДБС – додецилбензолсульфонат натрия

ДДС – додецилсульфат натрия

ДМФА – *N,N*-диметилформамид;

ДПФХ – дипальмитоилфосфатидилхолин;

ДЦДМАБ – дицетилдиметиламмоний бромид;

ДЭА – диэтанолламин;

ИПС – изопропиловый спирт;

Кверцетин – 3,5,7,3'-пентагидроксифлавонол

МК – миристиновая кислота;

ММТ – Монтмориллонит Na⁺;

ОА – олеиламин;

ОК – олеиновая кислота;

ПААм – поли(аллиламин);

ПАВ – поверхностно-активное вещество

(а - анионное, н – неионогенное);

ПАК – полиакриловая кислота;

ПАП – поверхностно-активные полимеры

ПВП – поливинилпирролидон;

ПВК – поли-*N*-винилкапролактама;

ПВС – поливиниловый спирт;

ПГЭМА – поли(2-гидроксиэтилметакрилат);

ПДМВПМС – поли-1,2-диметил-5-

винилпиридинийметилсульфат;

Плюроник – блок-сополимер полиоксиэтилена

и полиоксипропилена;

ПССН – полистиролсульфонат натрия;

ПЭГ – полиэтиленгликоль;

Твин 80 – полиоксиэтиленсорбитан моноолеат;

Твин 20 – полиоксиэтиленсорбитан монолаурат;

Твин 40 – полиоксиэтиленсорбитан монопальмитат;

Тритон X-100 – полиэтиленгликоля

моно(тетраметилбутанол)фениловый эфир;

ТОАБ – тетраоктиламмония бромид;

ФСН – формальдегид сульфоксилат натрия;

ФМЭ – фенилметиловый эфир;

ФА – формаид;

ЦН – цитрат натрия;

ЦНК – целлюлозные нанокристаллы;

ЦТАБ – цетилтриметиламмония бромид;

ЭГ – этиленгликоль;

ЭГДМА – этиленгликоль диметакрилат;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

G1-G5 – полипропилениминовые дендримеры с

диаминобутановым ядром с 1 по 5-е поколение;

G3-G6 – поли(амидоаминовые) дендримеры

с 3-го по 6-е поколение;

G4 – поли(амидоаминовые) дендримеры

4-го поколения;

NaAlg – альгинат натрия.

Например, для аскорбиновой кислоты, изменение pH среды от 2 до 7 приводит к увеличению значения потенциала от -0.283 до -0.066 В.

Восстанавливающими агентами чаще всего являются боргидриды [табл. 2 – №1-14], гидразины [табл. 2 – №15-26], гидразин боран [табл. 2 – №27-30], гипофосфиты [табл. 2 – №31-36], L-аскорбиновая кислота [табл. 2 – №16, 38-44], формальдегид сульфоксилат натрия

[табл. 2 – №15], дитионит натрия [табл. 2 – №37], кварцетин [табл. 2 – №45], изопропиловый спирт [табл. 2 – №46, 47], тетраметил-*n*-фенилендиамин [табл. 2 – №48], тиомочевина [табл. 2 – №49], *o*-толуидин [табл. 2 – №50], 3,5-диметиланилин [табл. 2 – №51], полиолы [табл. 2 – №52] (этиленгликоль [табл. 2 – №53], гександиол [табл. 2 – №55]), трифенилфосфин [табл. 2 – №54], диэтаноламин [табл. 2 – №56] и многие другие неорганические и органические соединения.

Известно, что боргидрид является кинетически активным, позволяющим проводить синтез при низких температурах [3-16]. Наночастицы меди, полученные восстановлением боргидридом из солей меди в водной среде, обладают низкой стабильностью, загрязнены бором и легко окисляются кислородом воздуха, поэтому целесообразно вводить в исследуемую систему поверхностно-активные агенты для предотвращения наночастиц от окисления, агрегации и уменьшения степени их дисперсности.

Гидразин, в отличие от боргидрида, в ходе реакции в качестве побочных продуктов, образует только газообразный азот, в результате чего, медь содержит меньше примесей [17-28]. Гидразин обладает большей восстановительной способностью в щелочных средах, однако, медь при этом образует трудно растворимые гидроксиды, что снижает ее реакционную способность. Эта проблема решается введением в реакционную систему соответствующих лигандов-комплексобразователей или предварительным получением комплексов гидразин-медь, которые разлагаются под действием щелочи с выделением металла.

Для восстановления солей меди можно использовать гидразинборан [29-32]. Он обладает высокой активностью, так как содержит два сильных восстановителя: гидразин и боргидрид.

Восстановление меди можно проводить с помощью фосфорноватистой кислоты и ее солей [33-38, 40]. При этом механизм реакции основан на трехстадийной внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{PO}_2)_2]_n$, где $n = 1,2$. Таким образом, на один ион меди действует один гипофосфит-ион, а второй ион после разрушения комплекса и образования металлической меди переходит в раствор и может снова вступать в реакцию. Этим методом можно получать наночастицы меди разных размеров, варьируя их дисперсность. Продукты реакции (гипофосфит-ион и водород) способствуют стабилизации частиц меди в растворе, однако, на воздухе такие порошки весьма нестабильны и постепенно чернеют, поэтому нуждаются в специальной обработке и хранении.

При использовании в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты восстановление меди эффективно проходит даже при ее малых концентрациях [40-46]. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой, который подвергается окислительно-восстановительному распаду с образованием ультрадисперсной меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота оказывает хорошее стабилизирующее действие, предохраняя наночастицы меди от окисления в течение длительного периода.

Представленные в таблице данные по синтезу наночастиц меди определенного размера (5-100 нм), позволяют выделить три способа получения наночастиц меди. Первый заключается в предварительном образовании комплекса меди с восстановителем (аскорбиновая кислота, этиленгликоль, гидразин и так далее) (табл. 2) и окислительно-восстановительной деструкцией комплекса с образованием наночастиц меди (2-50 нм). При микроволновом или термическом воздействии происходит разрушение комплексов и образование наномеди.

Второй способ заключается в подборе специфических условий для проведения реакций соответствующего комплекса меди с соответствующим восстановителем (табл. 2).

В третьем способе применяются мицеллярные системы ПАВ. В каждом из указанных способов есть свои преимущества и недостатки. Так, в первом способе необходимо фиксировать температуру проведения процесса. При ее превышении появляется вероятность окисления образующейся меди до оксидов (I) и (II). По второму способу, как правило, получают более крупные частицы, с широким интервалом распределения по размерам (30-250 нм).

Синтез стабильных монодисперсных форм наночастиц меди затруднен из-за склонности меди окисляться и агрегировать. Для решения этих проблем на сегодняшний день, наиболее распространенным подходом является использование пространственно-ограниченных систем.

В качестве нанореакторов используют обращенные мицеллы, жидкие кристаллы, адсорбционные слои, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, микроэмульсии и так далее [1].

Основное преимущество таких систем состоит в том, что происходит пространственное ограничение реакционной зоны, и размер образующихся частиц не превосходит размер нанореактора. Формирование пространственно-ограниченной реакционной зоны в таких системах происходит, главным образом, в результате нековалентных (лиофильных/лиофобных, Ван-дер-Ваальсовых, электростатических) взаимодействий органических молекул между собой.

Известно, что поверхность наночастиц меди обладает повышенной химической активностью и мгновенно взаимодействует с кислородом, водой, органическими соединениями и так далее [2]. В связи с этим, наночастицы меди нуждаются в дополнительной стабилизации, которая зависит от ряда факторов: концентрации металлической фазы, химического состава среды, способа получения, присутствия лигандов-комплексообразователей. Отсутствие стабилизирующих агентов приводит к образованию крупных агрегатов, которые постепенно окисляются. В качестве таковых применяются сами лиганды-комплексообразователи (аммиак, этилендиаминтетрауксусная кислота, глицерин и так далее), ПАВ (цетилтриметиаммония бромид, натрий бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат, Твины и так далее), а также полимерные соединения (полиэтиленгликоль, поливинилпирролидон, поливиниловый спирт и так далее). В результате, на поверхности наночастицы образуется адсорбционный слой, толщина которого зависит от размера наночастиц.

В качестве стабилизаторов применяют органические соединения, проявляющие поверхностно-активные свойства. Это могут быть ацетонитрил [табл. 2 – №1], тетраоктиламмония бромид [табл. 2 – №2], цетилтриметиаммония бромид [табл. 2 – №3, 12, 14, 17, 20, 41, 46, 47], целлюлозные нанокристаллы [табл. №2-3], триэтиламин [табл. 2 – №4], этилендиаминтетрауксусная кислота [табл. 2 – №6, 35], бутиловый спирт [табл. 2 – №6, 52], твины [табл. 2 – №7, 33], полиакрилат натрия [табл. 2 – №8], поливинилпирролидон [табл. 2 – №10, 14, 16, 21, 22, 24, 28, 30, 32, 34, 36, 40, 53], полиэтиленгликоль [табл. 2 – №11, 42], декантиол [табл. 2 – №12], экстракт соевых бобов [табл. 2 – №14], додецилсульфат натрия [табл. 2 – №14,], цитрат натрия [табл. 2 – №15, 48], миристиновая кислота [табл. 2 – №15], поливиниловый спирт [табл. 2 – №15, 21], натрий бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат [табл. 2 – №18, 45, 49], желатин [табл. 2 – №19, 21], поли(2-гидроксиэтилметакрилат) [табл. 2 – №22], этиленгликоль диметакрилат [табл. 2 – №22], фенилметилловый эфир [табл. 2 – №22], полиалиламин [табл. 2 – №23], монтмориллонит Na^+ [табл. 2 – №25]; аравийская камедь [табл. 2 – №26]; полиакриловая кислота [табл. 2 – №27], плюроник [табл. 2 – №27], дипальмитоилфосфатидилхолин [табл. 2 – №28], дицетилдиметиламмоний бромид [табл. 2 – №28], поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат [табл. 2 – №29, 30], полистиролсульфонат натрия [табл. 2 – №29], олеиновая кислота [табл. 2 – №31, 56], глюкоза [табл. 2 – №31], диэтиленгликоль [табл. 2 – №32, 52], этиленгликоль [табл. 2 – №33, 34, 36, 40, 52], аскорбиновая кислота [табл. 2 – №35], винная кислота [табл. 2 – №35], мембраны МФ-4СК [табл. 2 – №37], хитозан [табл. 2 – №38]; додецилбензолсульфонат натрия [табл. 2 – №42, 48], латекс [табл. 2 – №43], альгинат натрия [табл. 2 – №44], тритон X-100 [табл. 2 – №49], толуидин [табл. 2 – №50], диметиланилин [табл. 2 – №51], пропилен гликоль [табл. 2 – №52], тетраэтиленгликоль [табл. 2 – 52], гексадециламин [табл. 2 – №53], олеиламин [табл. 2 – 54, 55], диэтанолламин [табл. 2 – №56] и так далее.

Для выделения фаз, содержащих наночастицы меди, применяют фильтрацию монодисперсной, содержащей медь, суспензии через мембранный фильтр (0.22 мкм [23]), или центрифугирование (2000-15000 об./мин в течение 5-20 минут), с последующим промыванием твердой фазы деионизованной водой и спиртом (этанол, метанол, бутанол, толуол) или ацетоном и высушиванием под вакуумом ($T = 20-60\text{ }^\circ\text{C}$). Время сушки может занимать от 4^x часов до нескольких дней. Промывание используют для удаления избытка ПАВ и других стабилизаторов.

Выводы

1. Обобщены и проанализированы данные по химическим способам получения наномеди

глубиной в 15 лет. Акцентировано внимание на значимость конкурирующих реакций и величины окислительно-восстановительных потенциалов, определяющих состояние реакционно-способной формы меди в системах: соединения меди – восстановитель – среда.

2. Рассмотрены и охарактеризованы восстановители, применяемые для синтеза наночастиц меди.
3. Выделено и охарактеризовано три химических способа получения наночастиц меди: термическая деструкция комплексов меди с восстановителями; подбор специфических условий и прекурсоров для проведения окислительно-восстановительного процесса; применение мицеллярных и других пространственно ограниченных систем в качестве нанореакторов для восстановления соединений меди.

Литература

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия. 2000. 672с.
- [2] Сименюк Г.Ю. Синтез и исследование ультрадисперсных порошков меди и создание композиций на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. РАН Сибирское отделение Кемеровский филиал института твердого тела и механохимии. Кемерово. 2005. 142с.
- [3] M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham. Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization. *Materials Letters*. 2009. Vol.63. No.23. P.2007-2009.
- [4] N. Dadgostar, S. Ferdous, D. Henneke. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Materials Letters*. 2010. Vol.64. No.1. P.45-48.
- [5] S. Padalkar, J.R. Capadona, S.J. Rowan, C. Weder, Y.-H. Won, L.A. Stanciu, R.J. Moon. Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures. *Langmuir*. 2010. Vol.26. No.11. P.8497-8502.
- [6] M. Valle-Orta, D. Diaz, P. Santiago-Jacinto, A. Vázquez-Olmos, E. Reguera. Instantaneous synthesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standard reaction conditions. *Journal of Physical Chemistry B*. 2008. Vol.112. No.46. P.14427-14434.
- [7] Бронштейн Л.М., Шифрина З.Б. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению. *Российские нанотехнологии*. 2009. Т.4. №9-10. С.32-55.
- [8] Q.-L. Zhang, Z.-M. Yang, B.-J. Ding, X.-Z. Lan, Y.-J. Guo. Preparation of copper nanoparticles by chemical reduction method using potassium borohydride. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2010. Vol.20. No.1. P.240-244.
- [9] Королева М.Ю., Коваленко Д.А., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я., Юртов Е.В. Синтез наночастиц меди, стабилизированных моноолеатом полиоксиэтиленсорбитана. *Журнал неорганической химии*. 2011. Т.56. №1. С.8-12.
- [10] R. Prucek, L. Kvítek, A. Panáek, L. Vanurová, J. Soukupová, R. Zboil, D. Janík. Polyacrylate-assisted synthesis of stable copper nanoparticles and copper(I) oxide nanocubes with high catalytic efficiency. *Journal of Materials Chemistry*. 2009. Vol.19. No.44. P.8463-8469.
- [11] L. Jin, S.-P. Yang, Q.-W. Tian, H.-X. Wu, Y.-J. Cai. Preparation and characterization of copper metal nanoparticles using dendrimers as protectively colloids. *Materials Chemistry and Physics*. 2008. Vol.112. No.3. P.977-983.
- [12] H. Hashemipour, M.E. Zadeh, R. Pourakbari, P. Rahimi. Investigation on synthesis and size control of copper nanoparticle via electrochemical and chemical reduction method. *International Journal of the Physical Sciences*. 2011. Vol.6. No.18. P.4331-4336.
- [13] T.M. Dung, T.T. Tuyet, E. Fribourg-Blanc, M. Chien. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. Vol.2. No.1. P.1-6.
- [14] L. Chen, D. Zhang, J. Chen, H. Zhou, H. Wan. The use of CTAB To control the size of copper nanoparticles and the concentration of alkylthiols on their surfaces. *Materials Science and Engineering: A*. 2006. Vol.415. No.1-2. P.156-161.
- [15] M.J. Guajardo-Pacheco, J.E. Morales-Sánchez, F. Ruiz, J. González-Hernández. Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent. *Materials Letters*. 2010. Vol.64. No.12. P.1361-1364.
- [16] Сайкова С.В., Воробьев С.А., Михлин Ю.Л. Влияние реакционных условий на процесс образования наночастиц меди при восстановлении ионов меди(II) водными растворами боргидрида натрия. *Журнал Федерального Сибирского университета. Серия «Химия»*. 2012. Т.1. №5. С.61-71.

- [17] P.K. Khanna, S. Gaikwad, P.V. Adhyapak, N. Singh, R. Marimuthu. Synthesis and characterization of copper nanoparticles. *Materials Letters*. **2007**. Vol.61. No.25. P.4711-4714.
- [18] A. Sarkar, T. Mukherjee, S. Kapoor. PVP-stabilized copper nanoparticles: a reusable catalyst for “Click” reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2008**. Vol.112. No.9. P.3334-3340.
- [19] M. Vaseem, K.M. Lee, D.Y. Kim, Y.-B. Hahn. Parametric study of cost-effective synthesis of crystalline copper nanoparticles and their crystallographic characterization. *Materials Chemistry and Physics*. **2011**. Vol.125. No.3. P.334-341.
- [20] C.L. Kitchens, M.C. McLeod, C.B. Roberts. Chloride ion effects on synthesis and directed assembly of copper nanoparticles in liquid and compressed alkane microemulsions. *Langmuir*. **2005**. Vol.21. No.11. P.5166-5173.
- [21] A.K. Chatterjee, R.K. Sarkar, A.P. Chattopadhyay, P. Aich, R. Chakraborty, T. Basu. A simple robust method for synthesis of metallic copper nanoparticles of high antibacterial potency against E. coli. *Nanotechnology*. **2012**. Vol.23. No.8. P.1-11.
- [22] B. Bagchi, S. Dey, S. Bhandary, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, P. Nandy. Antimicrobial efficacy and biocompatibility study of copper nanoparticle adsorbed mullite aggregates. *Materials Science and Engineering: C*. **2012**. Vol.32. No.7. P.1897-1905.
- [23] Дудникова Ю.Н., Сотникова Л.В. Синтез и стабилизация нанопорошков меди, полученных химическим способом. *Химия твердого тела: монокристаллы, наноматериалы, нанотехнологии. IX Международная научная конференция. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ*. **2009**. 427с.
- [24] Y.Y. Liu, D.M. Liu, S.Y. Chen, T.H. Tung, T.Y. Liu In situ synthesis of hybrid nanocomposite with highly order arranged amorphous metallic copper nanoparticle in poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and its potential for blood-contact uses. *Acta Biomaterialia*. **2008**. Vol.4. No.6. C.2052-2058.
- [25] Y. Wang, T. Asefa. Poly(allylamine)-stabilized colloidal copper nanoparticles: synthesis, morphology, and their surface-enhanced raman scattering properties. *Langmuir*. **2010**. Vol.26. No.10. P.7469-7474.
- [26] H.H. Huang, F.Q. Yan, Y.M. Kek, Chew C.H. Xu., G. Q., Ji W., P.S. Oh, S.H. Tang. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles. *Langmuir*. **1997**. Vol.13. No.2. P.172-175.
- [27] B. Bagchi, S. Kar, S.K. Dey, S. Bhandary, D. Roy, T.K. Mukhopadhyay, S. Das, P. Nandy. In situ synthesis and antibacterial activity of copper nanoparticle loaded natural montmorillonite clay based on contact inhibition and ion release. *Colloids Surf B Biointerfaces*. **2013**. Vol.108. P.358-365.
- [28] C. Dong, H. Cai, X. Zhang, C. Cao. Synthesis and characterization of monodisperse copper nanoparticles using gum acacia. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. **2014**. Vol.57. P.12-20.
- [29] Остаева Г.Ю., Селищева Е.Д., Паутов В.Д., Паписов И.М. Псевдоматричный синтез наночастиц меди в растворе смеси полиакриловой кислоты и плуроника. *Высокомолекулярные соединения*. **2008**. Т.50. №6. С.1102-1106.
- [30] Остаева Г.Ю., Ярославов А.А., Селищева Е.Д., Давыдов Д.А., Паписов И.М. Взаимодействие наночастиц меди с липосомами. *Высокомолекулярные соединения*. **2008**. Т.50. №6. С.1098-1101.
- [31] Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. Формирование зольей меди при восстановлении ионов Cu^{2+} в растворах катионного и анионного полиэлектролитов. *Высокомолекулярные соединения*. **2010**. Т.52. №6. С.1066-1072.
- [32] Елисеева Е.А. Полимераналогичные превращения, катализируемые в поли-N-винилпирролидоне наночастицами меди. *Автореф. канд. хим. наук. Москва*. **2008**. С.24.
- [33] J. Wen, J. Li, S. Liu, Q.-Y. Chen. Preparation of copper nanoparticles in a water/oleic acid mixed solvent via two-step reduction method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2011**. Vol.373. No.1-3. P.29-35.
- [34] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2007**. Vol.311. No.2. P.417-424.
- [35] Y. Lee, J.-R. Choi, K.J. Lee, N.E. Stott, D. Kim. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics. *Nanotechnology*. **2008**. Vol.19. No.41. P.415604-415611.
- [36] H.-T. Zhu, Y.-S. Yin, C.-Y. Zhang. Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation. *Journal of Crystal Growth*. **2004**. Vol.270. No.3-4. P.722-728.

- [37] J.-G. Yang, S.-H. Yang, C.-B. Tang, J. He, M.-T. Tang. Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **2007**. Vol.17. No.1. P.1181-1185.
- [38] W. Yu, H. Xie, L. Chen, Y. Li. Investigation on the thermal transport properties of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. *Powder Technology*. **2010**. Vol.197. No.3. P.218-221.
- [39] S.A. Novikova, A.B. Yaroslavtsev, G.Yu. Yurkov. Synthesis of copper and silver nanoparticles in mf-4sc and sulfonated poly(ether ether ketone) membranes and transport properties of the composites. *Inorganic Materials*. **2010**. Vol.46. No.7. C.793-798.
- [40] K. Tokarek, J.L. Hueso, P. Kuśtrowski, G. Stochel, A. Kyzioł. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2013**. Vol.2013. No.28. P.4940-4947.
- [41] X. Zhang, H. Yin, H. Hu, Q. Yu, A. Wang, X. Cheng. Effects of various polyoxyethylene sorbitan monoils (TWEENS) and sodium dodecyl sulfate on reflux synthesis of copper nanoparticles. *Materials Research Bulletin*. **2006**. Vol.41. No.11. P.2041-2048.
- [42] Y. Wang, P. Chen, M. Liu. Synthesis of well-defined copper nanocubes by a one-pot solution process. *Nanotechnology*. **2006**. Vol.17. No.24. P.6000-6006.
- [43] M. Biçer, I. Şişman. Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. *Powder Technology*. **2010**. Vol.198. No.2. P.279-284.
- [44] X. Cheng, X. Zhang, H. Yin, A. Wang, Y. Xu. Modifier effects on chemical reduction synthesis of nanostructured copper. *Applied Surface Science*. **2006**. Vol.253. No.5. P.2727-2732.
- [45] M. Valodkar, R.N. Jadeja, M.C. Thounaojam, R.V. Devkar, S. Thakore. Biocompatible synthesis of peptide capped copper nanoparticles and their biological effect on tumor cells. *Materials Chemistry and Physics*. **2011**. Vol.128. No.1-2. P.83-89.
- [46] J. Díaz-Visurraga, C. Daza, C. Pozo, A. Becerra, von C. Plessing, A. García. Study on antibacterial alginate-stabilized copper nanoparticles by FT-IR and 2D-IR correlation spectroscopy. *International Journal of Nanomedicine*. **2012**. Vol.128. P.3597-3612.
- [47] Егорова Е.М., Ревина А.А., Ростовщикова Т.Н., Киселева О.И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах. *Вестник МГУ. Серия 2. Химия*. **2001**. Т.42. №5. С.332-338.
- [48] A.A. Athawale, P.P. Katre, M. Kuma, M.B. Majumdar. Synthesis of CTAB-IPA reduced copper nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*. **2005**. Vol.91. No.2-3. P.507-512.
- [49] P. Kanhed, S. Birla, S. Gaikwad, A. Gade, A.B. Seabra, O. Rubilar, N. Duran, M. Rai. *In vitro* antifungal efficacy of copper nanoparticles against selected crop pathogenic fungi. *Materials Letters*. **2014**. Vol.115. P.13-17.
- [50] J.J. Brege, C.E. Hamilton, C.A. Crouse, A.R. Barron. Ultrasmall copper nanoparticles from a hydrophobically immobilized surfactant template. *Nano Letters*. **2009**. Vol.9. No.6. P.2239-2242.
- [51] J.N. Solanki, R. Sengupta, Z.V.P. Murthy. Synthesis of copper sulphide and copper nanoparticles with microemulsion method. *Solid State Sciences*. **2010**. Vol.12. No.9. P.1560-1566.
- [52] K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrilla. In situ synthesis of copper nanoparticles and poly(o-toluidine): a metal-polymer composite material. *European Polymer Journal*. **2006**. Vol.42. No.3. P.670-675.
- [53] K. Mallick, M.J. Witcomb, M.S. Scurrill. Preparation and characterization of a conjugated polymer and copper nanoparticle composite material: a chemical synthesis route. *Materials Science and Engineering: B*. **2005**. Vol.123. No.2. P.181-186.
- [54] K.J. Carroll, J.U. Reveles, M.D. Shultz, S.N. Khanna, E.E. Carpenter. Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method: An Experimental and Theoretical Approach. *The Journal of Physical Chemistry C*. **2011**. Vol.115. No.6. P.2656-2664.
- [55] B.T. Meshesha, N. Barrabés, F. Medina, J.E. Sueiras. Polyol mediated synthesis & characterization of Cu nanoparticles: effect of 1-hexadecylamine as stabilizing agent. *World Scientific and Engineering Academy and Society (WSEAS). Proceedings of the 1st WSEAS international conference on Nanotechnology*. **2009**. P.87-91.
- [56] M. Salavati-Niasari, F. Davar, N. Mir. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition. *Polyhedron*. **2008**. Vol.27. No.17. P.3514-3518.
- [57] D. Mott, J. Galkowski, L.Y. Wang, J. Luo, C.J. Zhong. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. *Langmuir*. **2007**. Vol.23. P.5740-5745.
- [58] Y. Wen, W. Huang, B. Wang, J. Fan, Z. Gao, L. Yin. Synthesis of Cu nanoparticles for large-scale preparation. *Materials Science and Engineering: B*. **2012**. Vol.177. No.8. P.619-624.