

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ НА АГРЕГАТИВНУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ

А.В. Блинов

А.А. Гвозденко

А.Б. Голик

А.А. Блинова

К.С. Сляднева

М.А. Пирогов

Д.Г. Маглакелидзе

blinov.a@mail.ru

gvozdenco.1999a@gmail.com

lexgoldman@gmail.com

nastya\_bogdanova\_88@mail.ru

kristina.shagina.02@bk.ru

pirogov.m.2002@gmail.com

ogoniock2015@mail.ru

СКФУ, Ставрополь, Российская Федерация

### Аннотация

Разработана методика синтеза наночастиц оксида меди, стабилизированных желатином. Синтез проведен методом прямого химического осаждения, в качестве прекурсоров оксида меди использованы сульфат, хлорид и ацетат меди, в качестве стабилизатора — желатин. Для исследования влияния медьсодержащего прекурсора на фазовый состав образцов выполнен рентгенофазовый анализ. Установлено, что в случае использования хлорида меди II формируется гидроксид хлорида меди II двух различных модификаций (атакамит, клиноатакамит), а при использовании сульфата меди II — брошантит. Установлено, что только при использовании ацетата меди II формируется оксид меди. По данным фотонно-корреляционной спектроскопии наночастицы оксида меди имеют мономодальное распределение по размерам со средним гидродинамическим радиусом 61 нм. Исследование влияния активной кислотности среды на агрегативную устойчивость стабилизированных желатином наночастиц оксида меди показало, что образец устойчив в диапазоне значений  $pH = 6,8-11,98$ . Представлен механизм влияния активной кислотности среды на стабильность наночастиц оксида меди. Исследовано влияние ионной силы раствора на стабильность золя наночастиц оксида меди. Установлено, что наибольшее влияние на образец оказывают ионы  $Ca^{2+}$ .

### Ключевые слова

*Наночастицы, оксид меди, желатин, рентгенофазовый анализ, фотонно-корреляционная спектроскопия, активная кислотность среды, ионная сила*

Поступила 18.11.2021

Принята 29.03.2022

© Автор(ы), 2022

**Введение.** Развитие науки привело к тому, что нанотехнологии являются одним из перспективных направлений для исследования и применения в различных областях науки и техники. Кроме того, интерес к изучению наноразмерных частиц значительно возрос, что объясняется наличием у них уникальных физико-химических и оптических свойств [1–3]. Наибольший интерес вызывают наночастицы различных металлов и их оксидов, что обусловлено широким спектром применения этих материалов в различных областях, например, в химической промышленности, сельском хозяйстве, медицине и пр. [4, 5].

Особое место среди наноматериалов занимает медь и ее оксиды, которые являются перспективным материалом вследствие их низкой стоимости и высокой проводимости [6, 7]. Наноразмерный оксид меди обладает несколькими полезными физическими, физико-химическими и медико-биологическими свойствами [8, 9]. Ввиду этого оксид меди применяют в медицине (биоцидные препараты), сельском хозяйстве (в удобрениях и пестицидах), производстве сенсоров, газовых датчиков, в солнечных батареях, полупроводниках в электронике [10–12]. Кроме того, наноразмерный оксид меди обладает высоким потенциалом для использования в качестве антимикробного агента, заменяя композиты благородных металлов при изготовлении антибактериальных средств [13].

Повышение устойчивости наночастиц необходимо для уменьшения их токсичности, что достигается путем применения разнообразных стабилизаторов, в качестве которых могут использоваться различные высокомолекулярные соединения [14–16].

Перспективным материалом для стабилизации наночастиц оксида меди является желатин — пищевой ингредиент, представляющий собой смесь линейных полипептидов с различной молекулярной массой. Аминокислотный состав желатина включает в себя до 18 аминокислот, в том числе глутаминовую и аспарагиновую кислоты, глицин, пролин, гидроксипролин, аланин и аргинин [17]. Желатин — единственный природный белковый гелеобразователь. В отличие от полисахаридов, его гелеобразование не зависит от кислотности среды и не требует присутствия других реагентов [18]. Следует отметить, что желатин применяют во многих отраслях промышленности: при производстве косметики, в медицине для создания мягких желейных капсул и др. Однако наиболее широкое распространение желатин получил в пищевой промышленности [19, 20].

*Цель работы* — разработка метода синтеза и исследование агрегативной устойчивости наночастиц оксида меди, стабилизированных желатином, в дисперсионных средах различной природы.

**Материалы и методы решения задач, принятые допущения.** Стабилизированные желатином наночастицы оксида меди получали методом прямого осаждения [21]. В качестве прекурсора наночастиц оксида меди использовали ацетат меди II, сульфат меди II и хлорид меди II. Стабилизатором выступал желатин, осадителем — гидроксид натрия. В качестве реакционной среды использовали дистиллированную воду.

Наночастицы оксида меди, стабилизированные желатином, получали по следующей методике: 1,99 г прекурсора меди (ацетат меди II, сульфат меди II, хлорид меди II) и 1,99 г желатина растворяли в 90 см<sup>3</sup> реакционной среды (дистиллированная вода, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол). Раствор нагревали до температуры 90 °С при постоянном перемешивании и добавляли 10 М раствор гидроксида натрия. Образец перемешивали в течение 30 мин. Исследование фазового состава образцов проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре *Empyrean (PANalytical, Almeo)*. Диапазон измерений  $2\theta = 25...90^\circ$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

Исследование размера наночастиц оксида меди проводили методом фотонно-корреляционной спектроскопии на установке *Photocor-Complex (Antek-97, Российская Федерация)*.

Для определения влияния активной кислотности среды на агрегативную устойчивость наночастиц оксида меди готовили серию буферных растворов с различными значениями активной кислотности среды  $\text{pH} = 1,81-11,98$ . Для этого приготавливали раствор смеси фосфорной, уксусной и борной кислот с концентрацией 0,04 М по отношению к каждой кислоте. Затем к 100 см<sup>3</sup> смеси кислот приливали необходимый объем 0,2 н раствора гидроксида натрия (таблица). К 63 см<sup>3</sup> буферного раствора добавляли 1 см<sup>3</sup> золя наночастиц оксида меди. Полученные растворы выдерживали в течение 30 мин и исследовали методом фотонно-корреляционной спектроскопии.

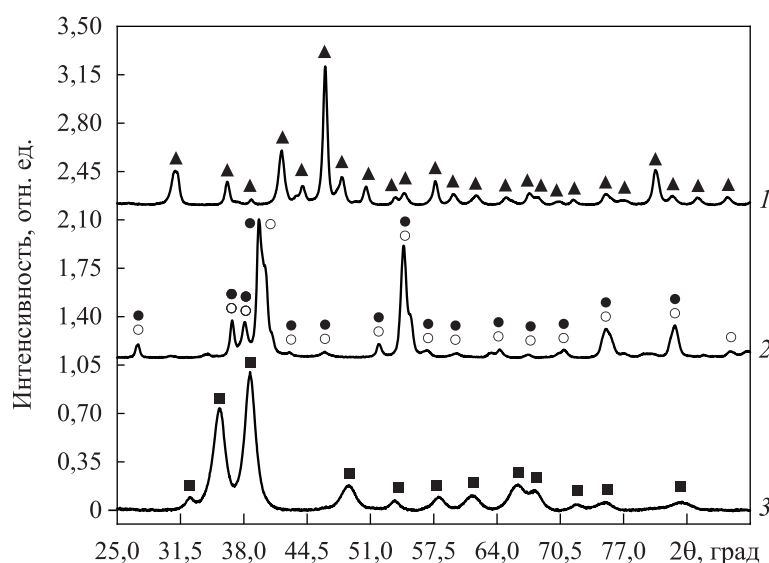
#### Параметры приготовления буферных растворов

| pH   | V(NaOH), см <sup>3</sup> | pH   | V(NaOH), см <sup>3</sup> | pH    | V(NaOH), см <sup>3</sup> |
|------|--------------------------|------|--------------------------|-------|--------------------------|
| 4,10 | 25,0                     | 7,00 | 52,5                     | 9,91  | 77,5                     |
| 5,02 | 35,0                     | 7,96 | 60,0                     | 11,20 | 85,0                     |
| 6,09 | 67,5                     | 8,95 | 67,5                     | 11,98 | 100,0                    |

Для исследования влияния ионной силы раствора на стабильность наночастиц оксида меди готовили три серии растворов хлорида натрия (NaCl), хлорида кальция (CaCl<sub>2</sub>), сульфата натрия (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Концентра-

ции растворов,  $M$ : 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5. К  $9 \text{ см}^3$  добавляли  $1 \text{ см}^3$  золя наночастиц оксида меди. Полученные растворы выдерживали в течение 30 мин перед измерением и исследовали методом фотонно-корреляционной спектроскопии.

**Результаты исследований и их обсуждение.** На первом этапе исследований получали образцы оксида меди, используя различные прекурсоры (сульфат меди II, ацетат меди II и хлорид меди II). Синтез проводили в водной среде. Полученные образцы исследовали методом рентгенофазового анализа, дифрактограммы представлены на рис. 1. Результаты



**Рис. 1.** Дифрактограммы образцов, полученных из сульфата меди II (1), хлорида меди II (2), ацетата меди II (3):

▲ —  $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ ; ● —  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (клиноатакамит); ○ —  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  (атакамит); ■ —  $\text{CuO}$

анализа дифрактограмм показали, что в результате синтеза формируются различные соединения: при использовании в качестве прекурсора ацетата меди II формируется оксид меди (моноклинная кристаллическая решетка, пространственная группа  $C2/c$ ), при использовании в качестве прекурсора хлорида меди II — гидроксид хлорида меди II ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) различных модификаций: атакамит (орторомбическая кристаллическая решетка, пространственная группа  $Pnam$ ) и клиноатакамит (моноклинная кристаллическая решетка, пространственная группа  $P21/n$ ). В случае применения сульфата меди II наблюдается получение брошантита ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) (моноклинная кристаллическая решетка, пространствен-

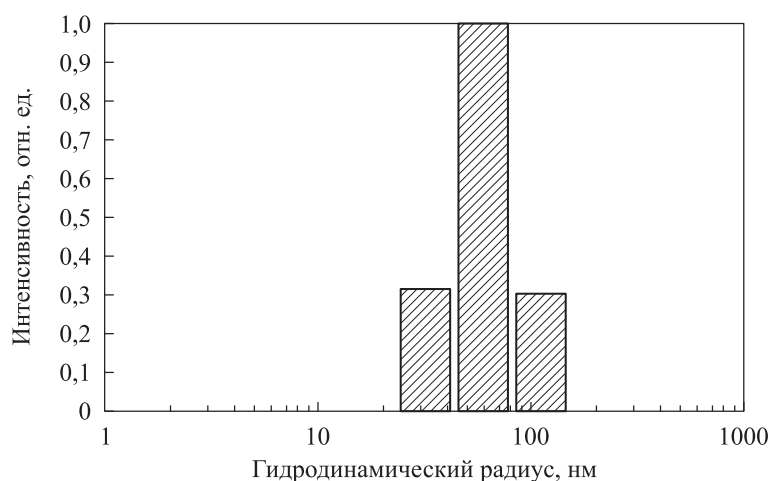
ная группа  $P21/a$ ). Дальнейшие исследования проводили с ацетатом меди II. Это обусловлено тем, что только при его использовании формируется оксид меди.

Размер кристаллитов в образце наночастиц оксида меди, полученных при использовании ацетата меди II, определяли по уравнению Дебая — Шеррера:

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta},$$

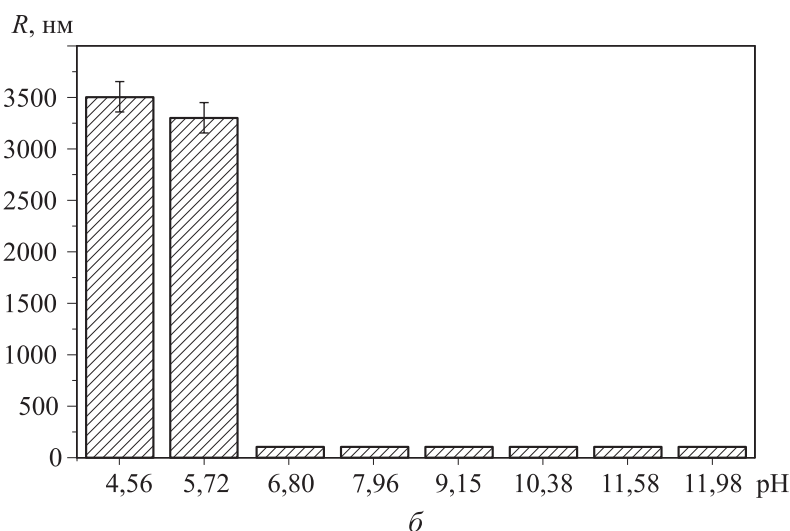
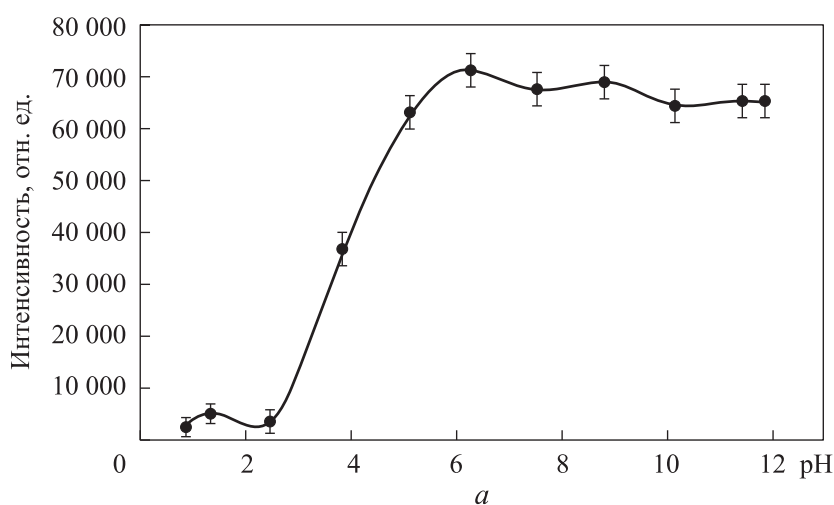
где  $\lambda$  — длина волны источника, 0,15406 нм;  $\beta$  — ширина линии на половине максимальной интенсивности дифракции;  $\theta$  — угол дифракции (брэгговский угол). Установлено, что диаметр кристаллитов в образце наночастиц оксида меди, полученных при использовании ацетата меди II, составляет 18 нм.

На втором этапе исследований определяли средний гидродинамический радиус частиц в полученном образце оксида меди, который исследовали методом фотонно-корреляционной спектроскопии. Гистограмма распределения гидродинамического радиуса образца оксида меди, разбавленного 64 раза дистиллированной водой, приведена на рис. 2. Результаты анализа гистограммы показали, что частицы в образце имеют мономодальное распределение по размерам со средним гидродинамическим радиусом  $61 \pm 17$  нм. Полученный средний гидродинамический радиус больше диаметра кристаллитов, определенного с помощью уравнения Дебая — Шеррера, что обусловлено наличием на поверхности наночастиц оксида меди гидратной оболочки, содержащей молекулы стабилизатора — желатина.



**Рис. 2.** Гистограмма распределения гидродинамического радиуса образца оксида меди, разбавленного 64 раза дистиллированной водой

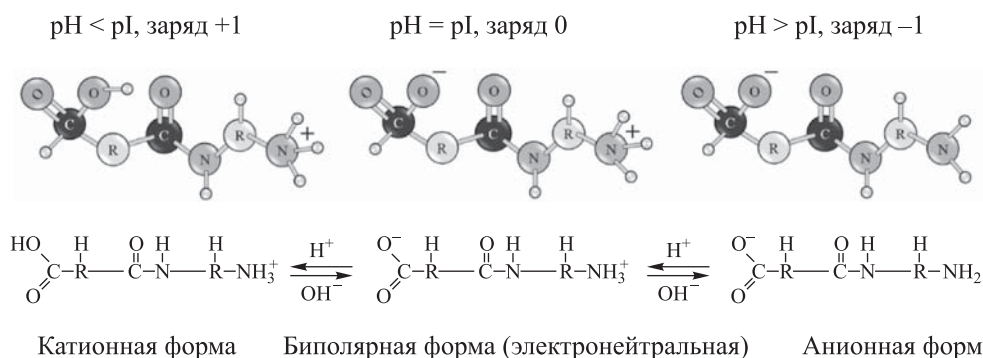
На третьем этапе проведено исследование влияния активной кислотности среды на агрегативную устойчивость стабилизированных желатином наночастиц оксида меди. Зависимость интенсивности рассеяния полученных растворов золя наночастиц оксида меди от активной кислотности среды приведена на рис. 3, а. Результаты анализа зависимости показали, что наночастицы оксида меди в сильнокислой среде растворяются ( $\text{pH} = 1,81\text{--}3,29$ ), о чем свидетельствует низкая интенсивность раствора (3500 отн. ед.). В образцах с  $\text{pH} = 4,56$  и  $\text{pH} = 5,72$  наблюдается коагуляция частиц, которая обусловлена достижением изоэлектрической



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности рассеяния полученных растворов золя наночастиц оксида меди (а) и среднего гидродинамического радиуса частиц (б) от активной кислотности среды

точки желатина ( $pI = 4,7$ ) и потерей поверхностного электрического заряда. Средний гидродинамический радиус частиц при  $pH = 4,56$  и  $pH = 5,72$  принимает значения 3578 и 3371 нм (рис. 3, б). В диапазоне  $pH = 6,8-11,98$  наблюдается высокая интенсивность раствора, которая значительно не изменяется в указанном диапазоне  $pH$  и сопоставима с интенсивностью исходного образца наночастиц оксида меди, разбавленного 64 раза дистиллированной водой (см. рис. 2). Средний гидродинамический радиус для таких образцов составляет  $61 \pm 20$  нм и не изменяется при повышении  $pH$ . Полученные данные свидетельствуют о том, что золь наночастиц оксида меди стабилен в диапазоне  $pH = 6,8-11,98$ .

Изменение размера и агрегативная устойчивость наночастиц оксида меди при различных значениях  $pH$  среды связано с тем, что в молекуле желатина присутствуют свободные амино- и карбоксильные группы, позволяющие ему проявлять амфифильные свойства. В кислой среде происходит активация аминогрупп, в щелочной среде — активация карбоксильных групп (рис. 4).

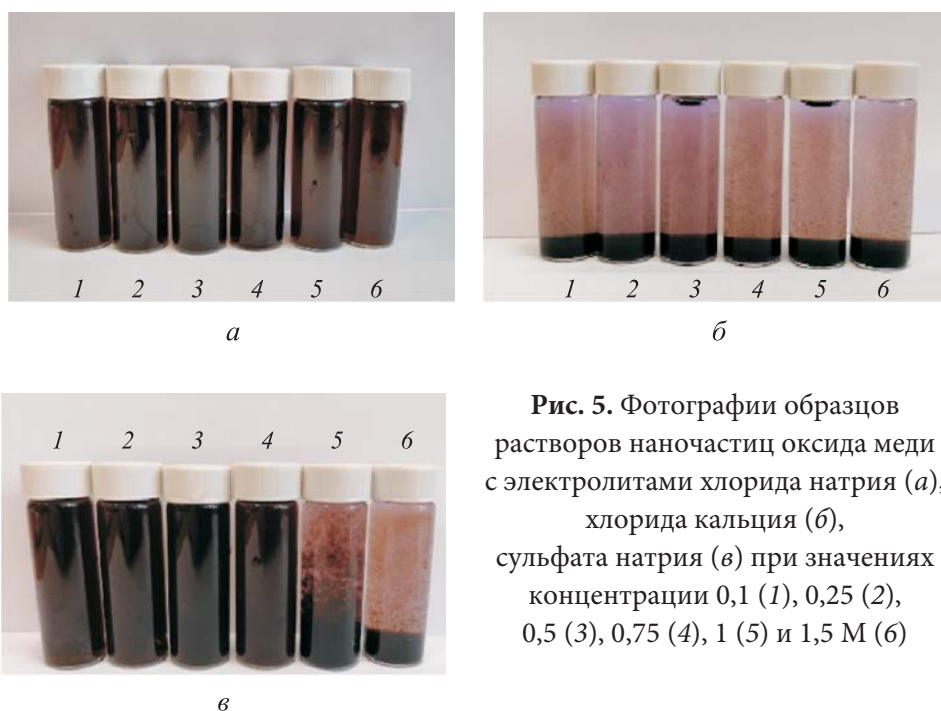


**Рис. 4.** Схема протонирования и депротонирования молекулы желатина

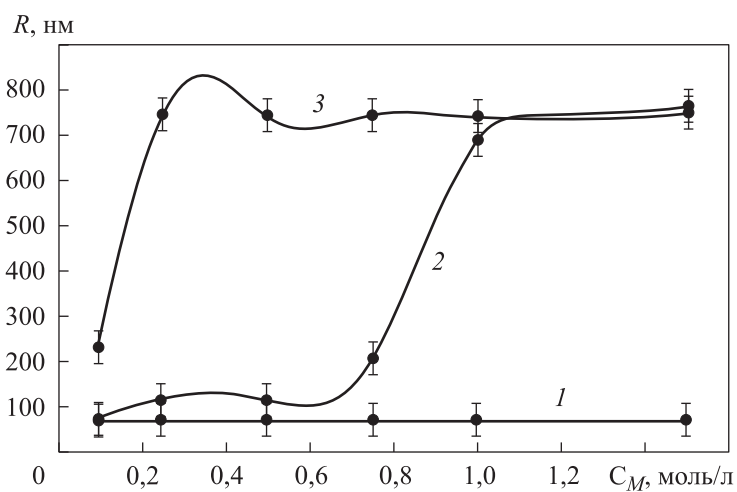
При протонировании аминогрупп в кислой среде молекула желатина приобретает положительный заряд, который передает мицелле. Оксид меди неустойчив в кислой области  $pH$  и растворяется, разрушая всю молекулярную структуру медь-желатинового комплекса. При уменьшении концентрации ионов водорода (повышение  $pH$ ) скорость процесса протонирования замедляется, а равновесие смещается в обратную сторону, в результате заряд аминогрупп снижается и становится равным нулю в изоэлектрической точке.

На четвертом этапе исследовано влияние ионной силы раствора на стабильность золя наночастиц оксида меди. Фотографии полученных образцов представлены на рис. 5, зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц от ионной силы раствора — на рис. 6. Результаты





**Рис. 5.** Фотографии образцов растворов наночастиц оксида меди с электролитами хлорида натрия (а), хлорида кальция (б), сульфата натрия (в) при значениях концентрации 0,1 (1), 0,25 (2), 0,5 (3), 0,75 (4), 1 (5) и 1,5 М (6)



**Рис. 6.** Зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц оксида меди от концентрации электролитов хлорида натрия (1), сульфата натрия (2), хлорида кальция (3)

анализа полученных данных показали, что в растворах с хлоридом натрия не происходит коагуляции наночастиц оксида меди, о чем свидетельствует отсутствие видимых изменений раствора и изменений среднего гидродинамического радиуса частиц. В случае воздействия сульфата



натрия в растворах с  $C_M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,1 \dots 0,75$  М не происходит изменений, а в растворах с  $C_M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1$  и  $1,5$  М наблюдается коагуляция наночастиц оксида меди с изменением среднего гидродинамического радиуса частиц в интервале  $61 \dots 757$  нм. В случае воздействия хлорида кальция во всех растворах наблюдается коагуляция частиц, средний гидродинамический радиус частиц составил примерно 750 нм. Указанные изменения согласуются с правилом Шульце — Гарди [22].

**Заключение.** Разработан метод синтеза наночастиц оксида меди, стабилизированных желатином. Установлено, что только в случае использования ацетата меди в качестве прекурсора происходит формирование оксида меди II. По данным фотонно-корреляционной спектроскопии наночастицы оксида меди, стабилизированные желатином, имеют мономодальное распределение по размерам со средним гидродинамическим радиусом 61 нм. Исследование влияния активной кислотности среды показало, что образец стабилен в диапазоне  $\text{pH} = 6,8 - 11,98$ . Представлен механизм влияния активной кислотности среды на стабильность наночастиц оксида меди. В результате исследования влияния ионной силы раствора на стабильность золя наночастиц оксида меди установлено, что наибольшее влияние на образец оказывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.*, 2019, vol. 12, iss. 7, pp. 908–931.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>
- [2] Luo X., Morrin A., Killard A.J., et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis*, 2006, vol. 18, iss. 4, pp. 319–326.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.200503415>
- [3] Pereira L., Mehboob F., Stams A.J.M., et al. Metallic nanoparticles: microbial synthesis and unique properties for biotechnological applications, bioavailability and biotransformation. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2015, vol. 35, iss. 1, pp. 114–128.  
DOI: <https://doi.org/10.3109/07388551.2013.819484>
- [4] Falcaro P., Riccoa R., Yazdib A., et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 307, part 2, pp. 237–254.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.002>
- [5] Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., et al. Metal nanoparticles synthesis: an overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, art. 101174.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>

- [6] Lu L., Shen Y., Chen X., et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, vol. 304, no. 5669, pp. 422–426. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1092905>
- [7] Trus I., Halysh V., Gomelya M., et al. Techno-economic feasibility for water purification from copper ions. *Ecol. Eng. Environ. Technol.*, 2021, vol. 22, iss. 3, pp. 27–34. DOI: <https://doi.org/10.12912/27197050/134869>
- [8] Marmiroli M., Pagano L., Rossi R., et al. Copper oxide nanomaterial fate in plant tissue: nanoscale impacts on reproductive tissues. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, vol. 55, iss. 15, pp. 10769–10783. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01123>
- [9] Camacho-Flores B.A., Martínez-Álvarez O., Arenas-Arrocena M.C., et al. Copper: synthesis techniques in nanoscale and powerful application as an antimicrobial agent. *J. Nanomater.*, 2015, vol. 2015, art. 415238. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/415238>
- [10] Ashajyothi C., Harish Handral K., Dubey N., et al. Antibiofilm activity of biogenic copper and zinc oxide nanoparticles-antimicrobials collegiate against multiple drug resistant bacteria: a nanoscale approach. *J. Nanostruct. Chem.*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 329–341. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0205-2>
- [11] Chhipa H. Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. *Environ. Chem. Lett.*, 2017, vol. 15, no. 1, pp. 15–22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0600-4>
- [12] Kano E., Kvashnin D.G., Sakai S., et al. One-atom-thick 2D copper oxide clusters on grapheme. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, iss. 11, pp. 3980–3985. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR06874J>
- [13] Samarasekara P., Kumara N., Yapa N.U.S. Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, vol. 18, no. 8, pp. 2417–2420. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/8/007>
- [14] Tiwari A.D., Mishra A.K., Mishra S.B., et al. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 92, iss. 2, pp. 1402–1407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.008>
- [15] Rubilar O., Rai M., Tortella G., et al. Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications. *Biotechnol. Lett.*, 2013, vol. 35, no. 9, pp. 1365–1375. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10529-013-1239-x>
- [16] Martín-García I., Díaz-Reyes G., Sloan G., et al. Sulfur-stabilised copper nanoparticles for the aerobic oxidation of amines to imines under ambient conditions. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, iss. 18, pp. 11312–11322. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA12621G>
- [17] Bezza F.A., Tichapondwa S.M., Chirwa E.M.N. Fabrication of monodispersed copper oxide nanoparticles with potential application as antimicrobial agents. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, no. 1, art. 16680. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73497-z>
- [18] Wang X., Qiao C., Song K., et al. Hofmeister effect on the viscosity properties of gelatin in dilute solutions. *Colloids Surf. B*, 2021, vol. 206, art. 111944. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111944>

[19] Nitsuwat S., Zhang P., Ng K., et al. Fish gelatin as an alternative to mammalian gelatin for food industry: a meta-analysis. *LWT*, 2021, vol. 141, art. 110899.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110899>

[20] Feng X., Dai H., Ma L., et al. Effect of drying methods on the solubility and amphiphilicity of room temperature soluble gelatin extracted by microwave-rapid freezing-thawing coupling. *Food Chem.*, 2021, vol. 351, art. 129226.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129226>

[21] Блинов А.В., Гвозденко А.А., Ясная М.А. и др. Синтез и исследование структур наноразмерного оксида меди (II), стабилизированного полиэтиленгликолем. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2020, № 3 (90), с. 56–70.

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-3-56-70>

[22] Trefalt G. Derivation of the inverse Schulze — Hardy rule. *Phys. Rev. E*, 2016, vol. 93, iss. 3, art. 032612. DOI: <https://doi.org/10.1103/physreve.93.032612>

**Блинов Андрей Владимирович** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Гвозденко Алексей Алексеевич** — лаборант кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Голик Алексей Борисович** — лаборант кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Блинова Анастасия Александровна** — канд. техн. наук, доцент кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Сляднева Кристина Сергеевна** — студент кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Пирогов Максим Александрович** — студент кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Маглакелидзе Давид Гурамиевич** — лаборант кафедры «Физика и технология наноструктур и материалов» СКФУ (Российская Федерация, 355017, Ставрополь, ул. Пушкина, д. 1).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б. и др. Синтез и исследование влияния параметров дисперсионной среды на агрегативную устойчивость наночастиц оксида меди. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2022, № 4 (103), с. 95–109. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-95-109>

---

**SYNTHESISING COPPER OXIDE NANOPARTICLES  
AND INVESTIGATING THE EFFECT OF DISPERSION  
MEDIUM PARAMETERS ON THEIR AGGREGATE STABILITY**

**A.V. Blinov**

**A.A. Gvozdenko**

**A.B. Golik**

**A.A. Blinova**

**K.S. Slyadneva**

**M.A. Pirogov**

**D.G. Maglakelidze**

blinov.a@mail.ru

gvozdenko.1999a@gmail.com

lexgoldman@gmail.com

nastya\_bogdanova\_88@mail.ru

kristina.shagina.02@bk.ru

pirogov.m.2002@gmail.com

ogonioc2015@mail.ru

**North Caucasus Federal University, Stavropol, Russian Federation**

---

**Abstract**

We developed a technique for synthesising gelatin-stabilised copper oxide nanoparticles. The method behind the synthesis was direct deposition, while the copper oxide precursors used were copper sulphate, chloride and acetate. We employed gelatin as a stabiliser. We employed X-ray diffraction analysis to study the effect that the copper-containing precursor may have on the phase composition in the samples. We found that using copper(II) chloride yields two different modifications of copper(II) hydroxychloride (atacamite and clinoptacumite), while copper(II) sulphate yields brochantite. We established that copper oxide forms only when using copper(II) acetate. Dynamic light scattering data shows that a monomodal size distribution with an average hydrodynamic radius of 61 nm characterises the copper oxide nanoparticles. Investigating the effect that active acidity of the medium may have on the aggregate stability of gelatin-stabilized copper oxide nanoparticles showed that the sample is stable in the pH range of 6.8–11.98. The paper presents the mechanism behind the effect of active acidity of a medium on stability of copper oxide nanoparticles. We investigated how the ionic strength of the solution affects the stability of copper oxide nanoparticle sol. We determined that  $\text{Ca}^{2+}$  ions have the greatest effect on the sample

**Keywords**

*Nanoparticles, copper oxide, gelatin, X-ray diffraction analysis, dynamic light scattering, active acidity of a medium, ionic strength*

Received 18.11.2021

Accepted 29.03.2022

© Author(s), 2022

---

**REFERENCES**

- [1] Khan I., Saeed K., Khan I. Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arab. J. Chem.*, 2019, vol. 12, iss. 7, pp. 908–931.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

- [2] Luo X., Morrin A., Killard A.J., et al. Application of nanoparticles in electrochemical sensors and biosensors. *Electroanalysis*, 2006, vol. 18, iss. 4, pp. 319–326. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.200503415>
- [3] Pereira L., Mehboob F., Stams A.J.M., et al. Metallic nanoparticles: microbial synthesis and unique properties for biotechnological applications, bioavailability and biotransformation. *Crit. Rev. Biotechnol.*, 2015, vol. 35, iss. 1, pp. 114–128. DOI: <https://doi.org/10.3109/07388551.2013.819484>
- [4] Falcaro P., Riccoa R., Yazdib A., et al. Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, vol. 307, part 2, pp. 237–254. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.002>
- [5] Jamkhande P.G., Ghule N.W., Bamer A.H., et al. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.*, 2019, vol. 53, pp. 101174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- [6] Lu L., Shen Y., Chen X., et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, vol. 304, no. 5669, pp. 422–426. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1092905>
- [7] Trus I., Halysh V., Gomelya M., et al. Techno-economic feasibility for water purification from copper ions. *Ecol. Eng. Environ. Technol.*, 2021, vol. 22, iss. 3, pp. 27–34. DOI: <https://doi.org/10.12912/27197050/134869>
- [8] Marmiroli M., Pagano L., Rossi R., et al. Copper oxide nanomaterial fate in plant tissue: nanoscale impacts on reproductive tissues. *Environ. Sci. Technol.*, 2021, vol. 55, iss. 15, pp. 10769–10783. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01123>
- [9] Camacho-Flores B.A., Martínez-Álvarez O., Arenas-Arrocena M.C., et al. Copper: synthesis techniques in nanoscale and powerful application as an antimicrobial agent. *J. Nanomater.*, 2015, vol. 2015, art. 415238. DOI: <https://doi.org/10.1155/2015/415238>
- [10] Ashajyothi C., Harish Handral K., Dubey N., et al. Antibiofilm activity of biogenic copper and zinc oxide nanoparticles-antimicrobials collegiate against multiple drug resistant bacteria: a nanoscale approach. *J. Nanostruct. Chem.*, 2016, vol. 6, no. 4, pp. 329–341. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0205-2>
- [11] Chhipa H. Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. *Environ. Chem. Lett.*, 2017, vol. 15, no. 1, pp. 15–22. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0600-4>
- [12] Kano E., Kvashnin D.G., Sakai S., et al. One-atom-thick 2D copper oxide clusters on grapheme. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, iss. 11, pp. 3980–3985. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NR06874J>
- [13] Samarasekara P., Kumara N., Yapa N.U.S. Sputtered copper oxide (CuO) thin films for gas sensor devices. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2006, vol. 18, no. 8, pp. 2417–2420. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/8/007>
- [14] Tiwari A.D., Mishra A.K., Mishra S.B., et al. Stabilisation of silver and copper nanoparticles in a chemically modified chitosan matrix. *Carbohydr. Polym.*, 2013, vol. 92, iss. 2, pp. 1402–1407. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.10.008>

- [15] Rubilar O., Rai M., Tortella G., et al. Biogenic nanoparticles: copper, copper oxides, copper sulphides, complex copper nanostructures and their applications. *Biotechnol. Lett.*, 2013, vol. 35, no. 9, pp. 1365–1375.  
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10529-013-1239-x>
- [16] Martín-García I., Díaz-Reyes G., Sloan G., et al. Sulfur-stabilised copper nanoparticles for the aerobic oxidation of amines to imines under ambient conditions. *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, iss. 18, pp. 11312–11322.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/D0TA12621G>
- [17] Bezza F.A., Tichapondwa S.M., Chirwa E.M.N. Fabrication of monodispersed copper oxide nanoparticles with potential application as antimicrobial agents. *Sci. Rep.*, 2020, vol. 10, no. 1, art. 16680. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73497-z>
- [18] Wang X., Qiao C., Song K., et al. Hofmeister effect on the viscosity properties of gelatin in dilute solutions. *Colloids Surf. B*, 2021, vol. 206, art. 111944.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111944>
- [19] Nitsuwat S., Zhang P., Ng K., et al. Fish gelatin as an alternative to mammalian gelatin for food industry: a meta-analysis. *LWT*, 2021, vol. 141, art. 110899.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.110899>
- [20] Feng X., Dai H., Ma L., et al. Effect of drying methods on the solubility and amphiphilicity of room temperature soluble gelatin extracted by microwave-rapid freezing-thawing coupling. *Food Chem.*, 2021, vol. 351, art. 129226.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129226>
- [21] Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Yasnaya M.A., et al. Synthesing and studying the structure of nanoscale copper (II) oxide stabilized by polyethylene glycol. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2020, no. 3 (90), pp. 56–70 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-3-56-70>
- [22] Trefalt G. Derivation of the inverse Schulze — Hardy rule. *Phys. Rev. E*, 2016, vol. 93, iss. 3, art. 032612. DOI: <https://doi.org/10.1103/physreve.93.032612>

**Blinov A.V.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Gvozdenko A.A.** — Laboratory Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Golik A.B.** — Laboratory Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Blinova A.A.** — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).



**Slyadneva K.S.** — Student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Pirogov M.A.** — Student, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Maglakelidze D.G.** — Laboratory Assistant, Department of Physics and Technology of Nanostructures and Materials, North Caucasus Federal University (Pushkina ul. 1, Stavropol, 355017 Russian Federation).

**Please cite this article in English as:**

Blinov A.V., Gvozdenko A.A., Golik A.B., et al. Synthesising copper oxide nanoparticles and investigating the effect of dispersion medium parameters on their aggregate stability. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2022, no. 4 (103), pp. 95–109 (in Russ.).

DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2022-4-95-109>