

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДВУХСЛОЙНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ

Н.А. Таратанов, С.А. Сырбу

Николай Александрович Таратанов *

Кафедра государственного надзора и экспертизы пожаров (в составе УНК «Государственный надзор»), Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040

E-mail: taratanov_n@mail.ru *

Светлана Александровна Сырбу

Кафедра пожарной безопасности объектов защиты (в составе УНК «Государственный надзор»), Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, пр. Строителей, 33, Иваново, Российская Федерация, 153040

Кафедра неорганической химии им. А.Н. Реформатского, МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: syrbuie@yandex.ru

Получена серия порошкообразных композиционных медьсодержащих наноматериалов с металлсодержащей компонентой 20, 30 40 масс.%. Наночастицы меди получены путем термораспада металлсодержащих соединений в матрице полиэтилена высокого давления. Исследование полученных композиционных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что размер получаемых наночастиц составил 13 нм. Изучение образцов методом рентгенофазового анализа подтвердило наличие в них металлической меди (JCPDS 4-0836) и оксида меди (JCPDS 48-1548). Для всех образцов проведены измерения диэлектрической проницаемости на частотах 1 кГц и 1 МГц, удельного объемного сопротивления, а также коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны на частоте 30 ГГц. Установлено, что диэлектрическая проницаемость с ростом массового содержания наночастиц монотонно возрастает, значение удельного объемного сопротивления нанокompозитов при изменении массового содержания меди сильно снижается. Обнаружено образование единичных (малых по сравнению с площадью контактов) проводящих каналов, образованных металлическими частицами с тонкой оксидной оболочкой. Исследования показали, что медьсодержащие частицы равномерно распределяются в объеме полимерной матрицы и имеют двухслойную структуру. Наночастицы меди, имеющие структуру типа «ядро-оболочка», можно использовать для создания «умных материалов» (smart materials, intelligent materials), обладающих не только бактериостатическими эффектами, но электропроводящими свойствами. Указанными свойствами можно управлять, варьируя концентрацию двухслойных медьсодержащих частиц в материале. При содержании частиц 30% материал будет обладать антистатическими свойствами, а при содержании 40% - электропроводящими.

Ключевые слова: наночастицы меди, композитные наноматериалы, антимикробные свойства, электрофизические свойства

Для цитирования:

Таратанов Н.А., Сырбу С.А. Получение и свойства композитных наноматериалов с использованием двухслойных частиц меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 12. С. 76–83

For citation:

Taratanov N.A., Syrbu S.A. Preparation and properties of composite nanomaterials using two-layer copper particles. *Chem-ChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 12. P. 76–83

PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPOSITE NANOMATERIALS USING TWO-LAYER COPPER PARTICLES

N.A. Taratanov, S.A. Syrbu

Nicolay A. Taratanov *

Department of State Supervision and Expertise of Fire, Department of fire Safety of Objects of Protection (as part of the educational and scientific complex «State Supervision»), Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Stroiteley ave., 33, Ivanovo, 153040, Russia
E-mail: taratanov_n@mail.ru *

Svetlana A. Syrbu

Department of State Supervision and Expertise of Fire, Department of Fire Safety of Objects of Protection (as part of the educational and scientific complex «State Supervision»), Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Stroiteley ave., 33, Ivanovo, 153040, Russia
Department of Inorganic Chemistry named after A.N. Reformatsky, MIREA - Russian Technological University, Vernadsky ave., 86, Moscow, 119571, Russia
E-mail: syrbue@yandex.ru

A series of powdered composite copper-containing nanomaterials with a metal-containing component 20, 30 40 wt.% of copper nanoparticles were obtained by thermal decomposition of metal-containing compounds in a high-pressure polyethylene matrix. The study of the obtained composite materials by transmission electron microscopy showed that the size of the resulting nanoparticles was 13 nm. X-ray phase analysis of the samples confirmed the presence of metallic copper (JCPDS 4-0836) and copper oxide (JCPDS 48-1548). For all samples, the dielectric constant was measured at frequencies of 1 kHz and 1 MHz, the specific volume resistance, as well as the reflection and attenuation coefficients of the electromagnetic wave at a frequency of 30 GHz. It was found that the dielectric constant monotonically increases with an increase in the mass content of nanoparticles. The value of the specific volume resistance of nanocomposites with a change in the mass content of copper decreases significantly. The formation of single (small in comparison with the contact area) conducting channels, formed by metal particles with a thin oxide shell, was found. Studies have shown that copper-containing particles are evenly distributed in the volume of the polymer matrix and have a two-layer structure. Copper nanoparticles with a core-shell structure can be used to create smart materials that have not only bacteriostatic effects, but also electrically conductive properties. These properties can be controlled by varying the concentration of two-layer copper-containing particles in the material. With a particle content of 30%, the material will have antistatic properties, and with a content of 40%, electrically conductive.

Key words: copper nanoparticles, composite nanomaterials, antimicrobial properties, electrophysical properties

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом неорганические наночастицы вызывают все больший интерес в различных промышленных отраслях: косметической, текстильной, лакокрасочной, медицинской, а также в агропромышленном комплексе. По данным Zion Market Research [1] предполагается, что рынок наноматериалов достигнет 16,8 млрд. долл. к 2022 г., тогда как в 2016 г. он оценивался всего лишь в 7,3 млрд. долл.

Особого внимания заслуживают специфические свойства наночастиц меди, которые открывают

широкие возможности создания новых композиций не только для медицины [2-4], сельского хозяйства, но и для эффективных катализаторов и сенсорных систем. Успехи в получении и перспективны в использовании наночастиц меди в значительной степени зависят от возможностей методов синтеза: позволяет ли тот или иной метод получать стабильные частицы заданного размера, способные в течение длительного времени сохранять высокую химическую и биологическую активность [5].

Анализ химических способов получения меди [6-11] показывает, что в последние 15 лет основным способом получения наночастиц меди является процесс восстановления ее соединений. В

указанном процессе варьируются следующие параметры: природа и концентрация медьсодержащего соединения, восстановителя, растворителя, температура, водородный показатель среды, способ выделения наночастиц меди и, кроме того, могут варьироваться газовая среда, давление, радиационное излучение. Изменение параметров влияет на свойства полученных наночастиц. Помимо этого, в системах протекают и конкурирующие реакции, снижающие реакционную способность соединений меди. Исходя из вышесказанного, поиск менее трудоемких способов получения наночастиц меди остается актуальной проблемой.

Авторы работ [12-14] исследовали связь способов получения наночастиц меди с их электрофизическими и магнитными свойствами.

В работе [12] описан метод получения нанокompозитов на основе поли-*n*-ксилена с различным содержанием меди путем вакуумного осаждения на охлаждаемую подложку. Показано, что электропроводность композитов увеличивается с повышением содержания меди и влажности воздуха. Причем чувствительность к изменению влажности уменьшается с возрастанием содержания меди.

Авторы [13] проводили плазмохимический синтез наночастиц меди на дуговом испарителе. Плазмообразующим газом служил аргон, который подавался в камеру вместе с кислородом и образовывал оболочку вокруг плазменного факела. При давлении 0,00004 МПа формировались наночастицы меди размером от 15 до 60 нм. Их магнитные свойства не отличались от свойств объемного материала. При давлении в 0,0002 МПа получались частицы размером от 15 до 45 нм, долго сохраняющие намагниченность. По мнению исследователей, это связано с формированием ферромагнитных дендритных оболочек на ядрах наночастиц меди, синтезированных с большей скоростью.

В работе [14] описано имплантирование плазмонных наночастиц меди в прозрачную керамику алюмомагнетитовой шпинели. При этом происходит образование наноструктур ядро-оболочка, где в качестве ядра выступает металлическая наночастица меди, а оболочкой служит оксидный слой. При совпадении частот колебаний «поверхностных» электронов с частотой электромагнитного излучения, падающего на поверхность облучаемого материала, происходит резонансное поглощение фотонов с возникновением новых квазичастиц, плазмонов – квантов колебаний электронного газа

в твердом теле, которые распространяются в поверхностном слое материала матрицы. Посредством плазмон-фотонного взаимодействия с керамической матрицей квазичастицы обеспечивают проявление целого ряда интересных физических явлений, таких как формирование сильных электрических полей вблизи плазмонных наночастиц, усиление колебаний атомов, известное как SERS (surface induced Raman scattering). Полученный новый материал представляет интерес для применения в квантовых технологиях (при создании новейших устройств оптоэлектроники и фотоники, в частности, в однофотонных источниках и детекторах, необходимых для использования в квантовых компьютерах и других перспективных функциональных устройствах). Вместе с тем, такие материалы могут быть использованы для создания нового поколения твердотельных лазеров, светодиодов, фоточувствительных сенсоров, высокоэффективных конверторов излучений, оптических датчиков и наноломинофоров.

Таким образом, для расширения спектра областей применения наночастиц меди, создания перспективных функциональных композиционных материалов с заданными свойствами, необходим не только поиск новых методов их получения, но и исследование их свойств.

Исходя из вышесказанного, данная работа посвящена получению и исследованию электрофизических свойств композитов на основе медьсодержащих наночастиц в объеме матрицы полиэтилена высокого давления.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Медьсодержащие наночастицы получены путем термораспада металлсодержащего соединения в полиэтиленовой матрице высокого давления (ПЭВД), с последующим комплексным исследованием различными физико-химическими методами.

В качестве металлсодержащего соединения выступал водный раствор диацетата меди. Для обеспечения более высокой температуры расплава, существенно превышающей температуру начала термического разложения диацетата меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), навеску полимера нагревали в реакционном сосуде в вакуумном масле (ВМ-6) при температуре 350 °С. Процесс проводили в токе аргона для более быстрого и полного удаления лигандов и растворителя из реакционного сосуда. В раствор-расплав полимера вводили расчетное количество диацетата меди в растворителе. Введение раствора ацетата меди по каплям в раствор-расплав

полиэтилена в минеральном масле при интенсивном перемешивании при 350 °С создает условия для взрывного удаления растворителя, воды и ацетатных лигандов. Рост первичных зародышей металлической фазы идет внутри нанореактора при отсутствии подвода вещества извне. Образцы отделяли от масла многократной промывкой гексаном в аппарате Соклетта. Полученные материалы высушивали в вакууме и хранили до начала исследований на воздухе; образцы представляют собой порошки коричневого цвета. В ходе работы получена серия порошкообразных композиционных медьсодержащих наноматериалов с металлсодержащей компонентой от 20 до 40 масс. %, с шагом 10%.

Размеры металлсодержащих наночастиц определяли с помощью ПЭМ с использованием микроскопа фирмы JEOL JEM-1011, при ускоряющем напряжении 100 кВ. Для исследования образца его подвергали УЗ-диспергированию в гексане, образовавшуюся суспензию наносили на медную подложку, последовательно покрытую формваром и углеродом. Исследования проводились на оборудовании Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, а также расчетным способом на основе метода Дебая-Шеррера [15].

Состав синтезированных наночастиц определялся при помощи рентгенофазового анализа. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре Rigaku TTRAX III (CuK α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, напряжение 16 кВ) на оборудовании Weizmann institute of science. Полученные дифрактограммы сравнивались с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 2004 г.

Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и электронного магнитного резонанса (ЭМР) регистрировали на радиоспектрометре VARIAN E4 в X-диапазоне (рабочая частота $\approx 9,15 \text{ ГГц}$) с азотной термоприставкой E-257 в интервале температур 295-360 К. Температура измерялась с помощью платинового сопротивления ЧЭПТ-50 (ВНИИФТРИ) с точностью $\pm 1 \text{ К}$. Спектры электронного парамагнитного резонанса получены на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Плотность порошка измерялась методом пикнометрического взвешивания посредством пикнометра ПЖ-25 и лабораторных аналитических весов OHAUS Explorer 210.

Для измерений диэлектрической проницаемости использована емкостная ячейка с круглыми плоскими электродами диаметром 25 мм. Измере-

ние емкости ячейки производилось мостовым методом с помощью цифровых измерителей LCR E7-8 (рабочая частота 1 кГц) и E7-12 (рабочая частота 1 МГц).

Измерение удельного объемного сопротивления производилось электрометрическим вольтметром В7Э-42, имеющем в своем составе источник измерительных напряжений. Ячейка с образцом помещалась в экранированную измерительную камеру, входящую в комплект вольтметра. Прибор позволяет измерять сопротивления в диапазоне от 103 до 1018 Ом, диапазон рабочих напряжений от 0,1 до 1000 В.

Методика измерения коэффициентов отражения и ослабления основана на измерении отношений прошедшей и отраженной мощностей к падающей мощности в тракте, содержащем исследуемый материал. Измерения производились посредством измерителя КСВН и ослаблений Р2-65 на частоте 30 ГГц с волноводным трактом. Измерительная ячейка представляла собой рупорный раскрыв, образец материала располагался между передающим и приемным рупорами. Для исследования электрофизических характеристик методом прессования с предварительным разогревом пресспорошка были изготовлены образцы в виде таблеток диаметром 26 мм и толщиной от 0,2 до 0,25 мм. Для всех образцов проведены измерения диэлектрической проницаемости ϵ на частотах 1 кГц и 1 МГц, удельного объемного сопротивления ρ_v , а также коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны (ЭМВ) на частоте 30 ГГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На снимке ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия) четко различимы черные сферические области (металлсодержащие частицы) на сером фоне (полимерная матрица), средний размер получаемых частиц составил 13 нм (рис. 1а).

В ходе дальнейших исследований установлен состав полученного композиционного материала с помощью рентгенофазового анализа. Согласно типичной дифрактограмме, представленной на рис. 1б, где присутствуют дифракционные максимумы при углах 2θ : 36,5; 43,4; 52,0; 62,3; 63,5; 74,6; 76,4; 82,3; 89,6; 94,6; 97,6; 111,2; 115,3, что подтверждает наличие металлической меди (JCPDS 4-0836) и оксида меди (JCPDS 48-1548) в исследуемых образцах. Также размер получаемых наночастиц рассчитывался на основе метода Дебая-Шеррера, средний размер частиц на основе расчетного метода составил 12 нм, что согласуется с полученными результатами ПЭМ.

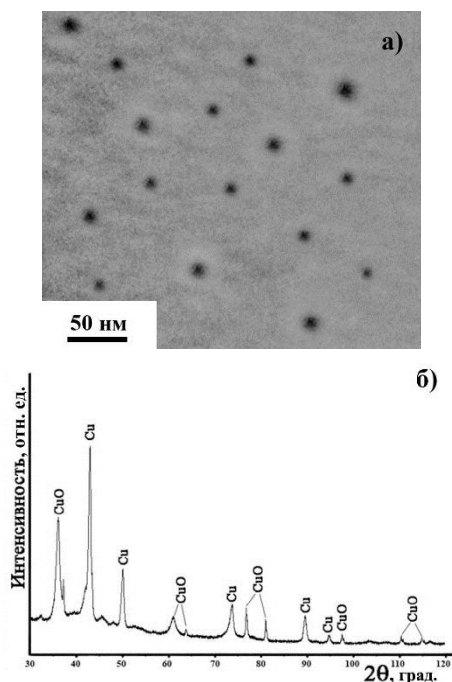


Рис. 1. Типичная микрофотография ПЭМ (а) и дифрактограмма рентгенофазового анализа (б) для синтезируемых медьсодержащих композитов
 Fig. 1. Typical TEM micrograph (a) and X-ray diffraction pattern (b) for synthesized copper-containing composites

Исследование методом ЭПР (электронный парамагнитный резонанс) синтезируемых композитов, содержащих наночастицы меди, может оказаться полезным по следующим причинам. Во-первых, спектры ЭПР способны дать информацию о валентном состоянии ионов меди, а также о их локальном окружении. Следует отметить, что теория спектров ЭПР меди достаточно хорошо разработана. Во-вторых, многие соединения меди интересны с точки зрения их магнитных свойств. Можно привести в качестве примеров ацетат меди, в котором впервые методом ЭПР было доказано существование обменно-связанных пар, многочисленные низкоразмерные магнетики, медьсодержащие высокотемпературные сверхпроводники и родственные им соединения. Необычное магнитное поведение демонстрирует даже простой оксид меди CuO [16-20].

На рис. 2 показан спектр ЭПР медьсодержащего нанокompозита. Спектр может быть охарактеризован следующими параметрами: эффективной шириной ΔH_{pp} (от пика к пику), эффективным g-фактором, соответствующим среднему значению поля между пиками, и интенсивностью $I \approx A(\Delta H_{pp})^2$, где A – величина (от пика к пику) сигнала. В табл. 1 указаны параметры ЭПР спектра. Подобный спектр был получен на образцах металлсодержа-

щих наночастиц меди, локализованных на поверхности хлопчатобумажной ткани, полученных восстановлением ионов меди в водном мицеллярном растворе амфифила N-цетилпиридинийхлорида (ЦПХ) гидразином, что еще раз подтверждает наличие медьсодержащих наночастиц в исследуемых материалах [5].

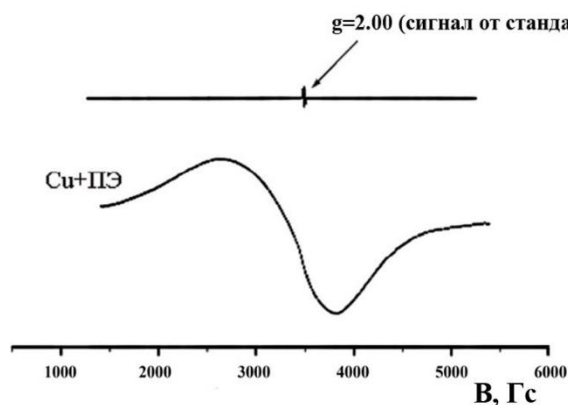


Рис. 2. Спектр электронного парамагнитного резонанса образца с наночастицами меди
 Fig. 2. Electron paramagnetic resonance spectrum of the sample with copper nanoparticles

Таблица 1

Параметры спектра электронного парамагнитного резонанса нанокompозита, содержащего наночастицы меди

Table 1. Electron paramagnetic resonance spectrum parameters of a nanocomposite containing copper nanoparticles

образец	ΔH_{pp} (Гс)	g	I (y.e.)
Cu+ПЭ	1200 ± 50	$2,15 \pm 0,01$	≈ 10

Форма спектра несимметрична, что позволяет предположить суперпозицию нескольких неэквивалентных линий. Одну из них – узкую с $g \approx 2,00$ отчетливо видно в обоих случаях.

Исследуемые наночастицы, по-видимому, многофазны, и состоят из металлической и оксидной части. Поскольку параметры сигнала ЭПР могут зависеть от размеров наночастицы (эта зависимость наблюдалась для сигнала ферромагнитного резонанса (ФМР) в наночастицах оксида железа [21]), то несимметричность спектра может быть связана с разбросом частиц по размерам. Узкий сигнал при $g \approx 2,00$ может быть, в принципе, сигналом резонанса на свободных электронах, хотя доказательство этого факта достаточно затруднено [22-24]. Широкие линии скорее всего обусловлены резонансом от оксида меди. Известно, что в совершенной кристаллической структуре CuO спектр ЭПР отсутствует. Сигнал ЭПР может наблюдаться

от дефектов, причем разброс по g-фактору может быть значительным – от 2,00 до 3,12. Ширина линии ЭПР от дефектных центров может быть чрезвычайно большой [25, 26] (что исключает наблюдение таких спектров на обычных спектрометрах).

Анализ данных табл. 2 показал, что диэлектрическая проницаемость с ростом массового содержания наночастиц монотонно возрастает, что

объясняется увеличением вклада от поляризации наночастиц в суммарную поляризацию. Однако, стоит обратить внимание на то, что значения диэлектрической проницаемости полиэтиленовой матрицы и композитного материала с содержанием наночастиц 20% имеют различия в пределах погрешности метода.

Таблица 2

Результаты измерений всех образцов диэлектрической проницаемости (ϵ) на частотах 1 кГц и 1 МГц, удельного объемного сопротивления (ρ_V), а также коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны (ЭМВ) на частоте 30 ГГц

Table 2. Measurements results for all samples of dielectric constant (ϵ) at frequencies of 1 kHz and 1 MHz, specific volume resistance (ρ_V), as well as reflection and attenuation coefficients of electromagnetic wave (EMW) at a frequency of 30 GHz

№ образца	Описание образца	ϵ		ρ_V , Ом·м	30 ГГц	
		1 кГц	1 МГц		$K_{отр}$	$K_{осл}$
1	ПЭ	$2,26 \pm 3\%$	$2,13 \pm 3\%$	$1,85 \cdot 10^{16} \pm 25\%$	0	0
2	20% Cu в ПЭ	$2,29 \pm 3\%$	$2,18 \pm 3\%$	$2,70 \cdot 10^{13} \pm 25\%$	0	0
3	30% Cu в ПЭ	$2,38 \pm 3\%$	$2,28 \pm 3\%$	$2,56 \cdot 10^9 \pm 25\%$	0	0
4	40% Cu в ПЭ	$2,58 \pm 3\%$	$2,43 \pm 3\%$	$5,93 \cdot 10^1 \pm 25\%$	0	0

Значения коэффициентов отражения и ослабления мощности ЭМВ в пределах погрешности измерения равно нулю. Это характерно для тонких слоев хороших диэлектриков.

Значение удельного объемного сопротивления (ρ_V) медьсодержащих нанокомпозитов при изменении массового содержания меди сильно снижается [24]. Для образца с 40% содержанием меди приведено минимальное из полученных значений (от образца к образцу нестабильное). Такое значение ρ_V , с учетом нулевых значений $K_{отр}$ и $K_{осл}$ на частоте 30 ГГц, может быть свидетельством образования единичных (малых по сравнению с площадью контактов) проводящих каналов, образованных металлическими частицами с тонкой оксидной оболочкой. Вероятность образования такого канала при переработке пресспорошка в блочный образец не равна единице.

В работе показана применимость метода термического разложения металлсодержащих соединений для получения композитационного материала, содержащего наночастицы меди, стабилизированные в объеме матрицы полиэтилена высокого давления. Установлено, что Cu-содержащие наночастицы имеют средний размер 13 нм. На основе данных, полученных ПЭМ, РФА, и измеренных электрофизических свойств сделан вывод, что синтезируемые нанокомпозиты содержат медьсодержащие наночастицы, которые имеют сложную

структуру типа «ядро-оболочка» и состоят из нескольких компонентов: Cu и CuO. Исследованы концентрационные зависимости электрофизических свойств композитов на основе медьсодержащих наночастиц в объеме полиэтиленовой матрицы. Обнаружено образование единичных (малых по сравнению с площадью контактов) проводящих каналов, образованных металлическими частицами с тонкой оксидной оболочкой.

ВЫВОДЫ

Исследованные в работе медьсодержащие наночастицы, которые имеют сложную структуру типа «ядро-оболочка», можно использовать для создания «умных материалов» (smart materials, intelligent materials), обладающих не только бактериостатическими эффектами, но электропроводящими свойствами. Следует отметить, что указанными свойствами можно управлять, варьируя концентрацию двухслойных медьсодержащих частиц в материале. При содержании частиц 30 % материал будет обладать антистатическими свойствами, а при содержании 40 % - электропроводящими.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Attaf B.** (Add.) Advances in composite materials for medicine and nanotechnology. In *Tech.* 2011. 648 p. DOI: 10.5772/1934.
2. **Таусарова Б.Р., Рахимова С.М.** Целлюлозные текстильные материалы с антибактериальными свойствами, модифицированные наночастицами меди. *Химия растит. сырья.* 2018. № 1. С. 163–169. DOI: 10.14258/jcprm.2018012190.
3. **Nikalje A.P.** Nanotechnology and its application in medicine. *Med. Chem.* 2015. V. 5. N 2. P. 81-89. DOI: 10.4172/2161-0444.1000247.
4. **Петрецкая Е.Н., Рогаткин Д.А., Русанова Е.В.** Сравнительная характеристика антибактериального действия препаратов серебра и наносеребра in vitro. *Альманах клинической медицины.* 2016. Т. 44 № 2. С. 221-226. DOI: 10.18786/2072-0505-2016-44-2-221-226.
5. **Biryukova M.I., Yurkov G.Yu., Syrbu S.A., Taratanov N.A.** Synthesis and structure of copper nanoparticles and their antiinfection properties. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. V. 5. N 1. P. 54-60. DOI: 10.1134/S2075113314010031.
6. **Choi H., Veriansyah B., Kim J., Kim J.-D., Kang J. W.** Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 52. N 3. P. 285-291. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.01.015.
7. **Novikova S.A., Yurkov G.Yu., Yaroslavtsev A.V.** Synthesis and transport properties of membrane materials with incorporated metal nanoparticles. *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. P. 89-91. DOI: 10.1016/j.mencom.2010.03.008.
8. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005. 416 с.
9. **Беглецова Н.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М., Чернова Р.К., Глуховский Е.Г.** Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества. *Вестн. ЮУрГУ. Сер.: Химия.* 2017. Т. 9. № 4. С. 14-21. DOI: 10.14529/chem170402.
10. **Адамян А.Н., Аверкин Д.В., Хижняк С.Д., Пахомов П.М.** Процесс гелеобразования в водном растворе L-цистеина и ацетата серебра под воздействием сульфатов и хлоридов металлов. *Вестн. ТлГУ. Сер.: Химия.* 2018. № 3. С. 52-65. DOI: 10.26456/vtchem7.
11. **Солдатенко Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К.** Химические способы получения наночастиц меди. Бутлеров. сообщ. 2014. Т. 37. № 2. С. 103 – 113.
12. **Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Чвалун С.Н.** Электрофизические свойства нанокompозитов на основе поли-*p*-ксилилена с наночастицами меди. *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2006. Т. 48. № 11. С. 1968 – 1975. DOI: 10.1134/S0965545X06110046.
13. **Karpov I.V., Ushakov A.V., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaichadinov A.A.** Investigation of the quenching rate effect of the ferromagnetic properties of the CuO nanoparticles materials. *Minerals, Metals Mater. Soc.* 2020. V. 72. N 11. P. 3952 – 3957. DOI: 10.1007/s11837-020-04221-5.
14. **Zatsepin A., Kiriakov A., Zatsepin D., Shchapova Yu., Gavrilov N.** Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Comp.* 2020. 834. P. 154993. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154993.
15. **Фадеева Н.П., Сайкова С.В., Пикурова Е.В., Воронин А.С., Фадеев Ю.В., Самойло А.С., Тамбасов И.А.** Новый метод получения прозрачных проводящих пленок оксида индия (III) и оксида индия-олова. *Журн. Сибир. фед. ун-та. Сер.: Химия.* 2021. Т. 14. № 1. С. 45-58. DOI: 10.17516/1998-2836-0215.

REFERENCES

1. **Attaf B.** (Add.) Advances in composite materials for medicine and nanotechnology. In *Tech.* 2011. 648 p. DOI: 10.5772/1934.
2. **Tausarova B.R., Raximova S.M.** Cellulosic textiles with antibacterial properties modified with copper nanoparticles. *Khim. Rastit. Syr'ya.* 2018. N 1. P. 163-169 (in Russian). DOI: 10.14258/jcprm.2018012190.
3. **Nikalje A.P.** Nanotechnology and its application in medicine. *Med. Chem.* 2015. V. 5. N 2. P. 81-89. DOI: 10.4172/2161-0444.1000247.
4. **Petretskay E.N., Rogatkin D.A., Rusanova E.V.** Comparative characteristics of the antibacterial action of silver and nanosilver preparations in vitro. *Al'manakh Klinicheskoy Meditsiny.* 2016. V. 44. N 2. P. 221-226 (in Russian). DOI: 10.18786/2072-0505-2016-44-2-221-226.
5. **Biryukova M.I., Yurkov G.Yu., Syrbu S.A., Taratanov N.A.** Synthesis and structure of copper nanoparticles and their antiinfection properties. *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. V. 5. N 1. P. 54-60. DOI: 10.1134/S2075113314010031.
6. **Choi H., Veriansyah B., Kim J., Kim J.-D., Kang J. W.** Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol. *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 52. N 3. P. 285-291. DOI: 10.1016/j.supflu.2010.01.015.
7. **Novikova S.A., Yurkov G.Yu., Yaroslavtsev A.V.** Synthesis and transport properties of membrane materials with incorporated metal nanoparticles. *Mendeleev Commun.* 2010. V. 20. P. 89-91. DOI: 10.1016/j.mencom.2010.03.008.
8. **Gusev A.I.** Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology. M.: FIZMATLIT. 2005. 416 p. (in Russian).
9. **Begletsova N.N., Selifonova E.I., Zakharevich A.M., Chernova R.K., Glukhovskiy E.G.** Preparation of a colloidal solution of copper nanoparticles using a cationic surfactant. *Vestn. YuUrGU. Ser.: Khimiya.* 2017. V. 9. N 4. P. 14-21 (in Russian). DOI: 10.14529/chem170402.
10. **Adamyan A.N., Averkin D.V., Khizhnyak S.D., Pakhomov P.M.** The process of gelation in an aqueous solution of L-cysteine and silver acetate under the influence of metal sulfates and chlorides. *Vestn. YuUrGU. Ser.: Khimiya.* 2018. N 3. P. 52-65 (in Russian). DOI: 10.26456/vtchem7.
11. **Soldatenko E.M., Doronin E.M., Chernova R.K.** Chemical methods for producing copper nanoparticles. *Butlerov Commun.* 2014. V. 37. N 2. P. 103 – 113 (English preprint).
12. **Khnykov A.Yu., Zav'yulov S.A., Grigor'ev E.I., Chvalun S.N.** Electrophysical properties of nanocomposites based on poly-*p*-xylylene with copper nanoparticles. *Vysokomolek. Soed. Ser. A.* 2006. V. 48. N 11. P. 1968 – 1975 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965545X06110046.
13. **Karpov I.V., Ushakov A.V., Demin V.G., Goncharova E.A., Shaichadinov A.A.** Investigation of the quenching rate effect of the ferromagnetic properties of the CuO nanoparticles materials. *Minerals, Metals Mater. Soc.* 2020. V. 72. N 11. P. 3952 – 3957. DOI: 10.1007/s11837-020-04221-5.
14. **Zatsepin A., Kiriakov A., Zatsepin D., Shchapova Yu., Gavrilov N.** Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Comp.* 2020. 834. P. 154993. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154993.
15. **Fadeeva N.P., Saikova S.V., Pikurova E.V., Voronin A.S., Fadeev Yu.V., Samoilo A.S., Tambasov I.A.** A new method for obtaining transparent conductive films of indium (III) oxide and indium-tin oxide. *J. Siber. Fed. Univ. Ser.: Khimiya.* 2021. V. 14. N 1. P. 45-58 (in Russian). DOI: 10.17516/1998-2836-0215.

16. **Gubin S.P.** *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 483 p.
17. **Kovalenko A.N., Tugova E.A.** Thermodynamics and kinetics of non-autonomous phase formation in nanostructured materials with variable functional properties. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. N 5. P. 641–662. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662.
18. **Vorokh A.S.** Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. N 3. P. 364–369. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-364-369.
19. **Bagmutov A.S., Popov I.Y.** Window-coupled nanolays: window shape influence on one particle eigenstates. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. V. 11. N 6. P. 636–641. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-636-641.
20. **Tang S.Q., Pan Z. Xu.** Progress in the research of copper-oxide superconductors. *Transport. Syst. Technol.* 2018. N 4. P. 203–211. DOI: 10.17816/transsyst201843s1203-211.
21. **Kovalenko A.N.** High-temperature superconductivity: from macro- to nanoscale structures. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. N 6. P. 941–970. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970.
22. **Borzi R.A., Stewart S.J., Mercader R.C., Punte G., Garcia F.** Magnetic behaviour of nanosized cupric oxide. *J. Magn. Mater.* 2001. V. 226–230. Pt. 2. P. 1513–1515. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00943-4.
23. **Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.** Magnetic phase transitions in compounds with a layered crystal structure. *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. Iss. 13. P. 1309–1312. DOI: 10.1134/S0031918X18130069.
24. **Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Polyakov S.N., Malakhov A.P., Volkov A.V., Moskvina M.A., Khomutov G.V., Irkhin V.Yu.** Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. *J. Alloys Comp.* 2013. V. 569. P. 58–61. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.059.
25. **Balberg I., Azulay D., Toker D., Millo O.** Percolation and tunneling in composite materials. *Int. J. Mod. Phys.* 2004. V. 18. P. 2091–2121. DOI: 10.1142/S0217979204025336.
26. **Кашкина Л.В., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю., Стебелева О.П.** Исследование методом ЭМР структурно-химических изменений природного углеродосодержащего материала при СВЧ-воздействии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 9. С. 33–38. DOI: 10.6060/tcct.2017609.2y.
16. **Gubin S.P.** *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2009. 483 p.
17. **Kovalenko A.N., Tugova E.A.** Thermodynamics and kinetics of non-autonomous phase formation in nanostructured materials with variable functional properties. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. N 5. P. 641–662. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-5-641-662.
18. **Vorokh A.S.** Scherrer formula: estimation of error in determining small nanoparticle size. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2018. V. 9. N 3. P. 364–369. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-3-364-369.
19. **Bagmutov A.S., Popov I.Y.** Window-coupled nanolays: window shape influence on one particle eigenstates. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2020. V. 11. N 6. P. 636–641. DOI: 10.17586/2220-8054-2020-11-6-636-641.
20. **Tang S.Q., Pan Z. Xu.** Progress in the research of copper-oxide superconductors. *Transport. Syst. Technol.* 2018. N 4. P. 203–211. DOI: 10.17816/transsyst201843s1203-211.
21. **Kovalenko A.N.** High-temperature superconductivity: from macro- to nanoscale structures. *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. N 6. P. 941–970. DOI: 10.17586/2220-8054-2016-7-6-941-970.
22. **Borzi R.A., Stewart S.J., Mercader R.C., Punte G., Garcia F.** Magnetic behaviour of nanosized cupric oxide. *J. Magn. Mater.* 2001. V. 226–230. Pt. 2. P. 1513–1515. DOI: 10.1016/S0304-8853(00)00943-4.
23. **Gerasimov E.G., Mushnikov N.V.** Magnetic phase transitions in compounds with a layered crystal structure. *Phys. Metals Metallogr.* 2018. V. 119. Iss. 13. P. 1309–1312. DOI: 10.1134/S0031918X18130069.
24. **Nikiforov V.N., Koksharov Yu.A., Polyakov S.N., Malakhov A.P., Volkov A.V., Moskvina M.A., Khomutov G.V., Irkhin V.Yu.** Magnetism and Verwey transition in magnetite nanoparticles in thin polymer film. *J. Alloys Comp.* 2013. V. 569. P. 58–61. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.059.
25. **Balberg I., Azulay D., Toker D., Millo O.** Percolation and tunneling in composite materials. *Int. J. Mod. Phys.* 2004. V. 18. P. 2091–2121. DOI: 10.1142/S0217979204025336.
26. **Koshkina L.V., Petrakovskaya E.A., Yemelyanova T.Yu., Stebeleva O.P.** EMR study of structural and chemical changes of natural carbon-containing material under microwave exposure. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2017. V. 60. N 9. P. 33–38. DOI: 10.6060/tcct.2017609.2y.

Поступила в редакцию 10.03.2021
Принята к опубликованию 11.10.2021

Received 10.03.2021
Accepted 11.10.2021