

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственной  
университет, 2021

## **КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И НАНОЧАСТИЦ МЕДИ**

О.Н. Мусская, В.К. Крутько, А.И. Кулак, Е.Н. Крутько  
ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»  
220072, Республика Беларусь, Минск, ул. Сурганова, 9/1  
*musskaja@igic.bas-net.by*

DOI: 10.26456/pcasenn/2021.13.320

**Аннотация:** Боргидридным методом с использованием полимерных стабилизаторов (полиэтиленгликоля, поливинилпирролидона) синтезированы наночастицы меди. Методом оптической спектроскопии установлено, что наибольшей стабильностью (до 1,5 месяца) обладают наночастицы меди, полученные при мольном соотношении  $Cu$ /полимер 1:3–6. Показано, что в отсутствие полимера либо при его небольшом содержании (мольное соотношение  $Cu$ /полимер 1:1) происходит агрегирование образующихся наночастиц и выпадение осадка, содержащего медь и ее оксиды ( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ). Механическим смешиванием аморфизированных фосфатов кальция (в порошковой и гелевой форме) и наночастиц меди (в виде коллоидного раствора) получен порошковый композит, содержащий фазы  $Ca_{10}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$  и  $Cu_2PO_4OH$ . Выявлено, что при совместном осаждении фосфатов кальция и наночастиц меди происходит встраивание ионов меди в кристаллическую решетку фосфатов кальция с образованием смешанных кислых и средних солей.

*Ключевые слова:* аморфизированные фосфаты кальция, гидроксипатит, наночастицы меди, поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, композиты.

### **1. Введение**

Наночастицы меди обладают уникальными физико-химическими свойствами и биологической активностью, что обуславливает их широкое практическое применение. В частности, благодаря небольшому размеру и большой площади поверхности, они являются эффективными антимикробными и противовирусными агентами, а также характеризуются цитотоксичностью по отношению к линиям раковых клеток [1-3]. Считается, что наночастицы меди нарушают целостность клеточной мембраны, взаимодействуют с тиоловыми группами белков внутри клетки, инактивируя белки и вызывая повреждение ДНК с последующим развитием окислительного стресса и апоптоза [4]. Однако при использовании наночастиц меди в медицине следует учитывать риски, связанные с аккумулярованием их в биологических тканях и органах.

При взаимодействии с окружающей средой наночастицы могут агрегироваться, осаждаться, растворяться и участвовать в окислительно-восстановительных процессах [5]. Например, способность наночастиц образовывать устойчивые водные коллоидные растворы изменяется при адсорбции различных ионов на их поверхности. В присутствии органических или полимерных веществ за счет электростатических

взаимодействий обычно происходит стабилизация наночастиц, что предотвращает их агрегацию и осаждение.

На практике наночастицы меди используются, как в индивидуальном состоянии, так и в составе различных композиционных материалов [6, 7]. Ранее [8] нами было показано, что наноразмерные аморфизированные фосфаты кальция, синтезированные из водных растворов при мольном соотношении  $Ca/P$  1,5–1,67, характеризуются повышенными адсорбционно-структурными характеристиками, позволяющими их использовать в качестве носителей для активных компонентов, в том числе наночастиц металлов. [9]. В связи с этим целью данной работы было получение наночастиц меди и композитов на их основе с аморфизированными фосфатами кальция.

## 2. Методика эксперимента

Наночастицы меди в виде коллоидных растворов получали восстановлением солей меди ( $CuSO_4$  либо  $CuCl_2$ ) боргидридным методом при 20 °С. Сначала в 0,01 М раствор соли меди приливали 0,02 М раствор полимера-стабилизатора (полиэтиленгликоль – ПЭГ,  $M_r = 6000$  либо поливинилпирролидон – ПВП,  $M_r = 24000$  и 40000). К полученному раствору добавляли растворы 0,02 М аскорбиновой кислоты (0,2–3,0 г на 1 л реакционной смеси) и 0,1 М  $NaOH$  до значения величины  $pH$  9–10, затем приливали 0,1 М раствор  $NaBH_4$ . Все реагенты вносили в реакционную смесь последовательно, перемешивая на каждом этапе в течение 5–10 мин. Количество соли меди, полимера и боргидрида натрия рассчитывали с учетом концентрации коллоидных частиц 0,1–0,4 г/л и мольных соотношений  $Cu/полимер/NaBH_4$  1:(1–6):3.

Порошковые композиты на основе фосфатов кальция и наночастиц меди получали 2 способами: 1) механическим смешиванием аморфизированных фосфатов кальция в форме 3–5% геля либо порошка с коллоидным раствором меди исходя из расчета 0,2–1,0 г фосфата кальция на 1 мл коллоидного раствора меди; 2) совместным осаждением фосфатов кальция и наночастиц меди.

Синтез аморфизированных фосфатов кальция проводили по методике [10]. Соосаждение фосфатов кальция и наночастиц меди осуществляли путем одновременного прикапывания растворов 0,3 М  $(NH_4)_2HPO_4$  и 0,1 М  $NaBH_4$  к раствору, содержащему 0,01 М  $CuCl_2$ , 1,4 М  $CaCl_2$ , 0,02 М ПВП ( $M_r = 40000$ ), 0,02 М аскорбиновой кислоты и 0,1 М  $NaOH$  (либо  $NH_4OH$ ) при  $pH$  6–10. Полученную суспензию выдерживали в течение 7 суток с последующим промыванием дистиллированной водой до  $pH$  7 и

высушиванием при 20–60°C. Количества солей меди и кальция рассчитывали с учетом мольных соотношений  $Cu/Ca$  0,03 и  $Ca/P$  1,67.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 с излучением  $Cu_{K\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$ . Оптические спектры поглощения коллоидных растворов меди регистрировали на спектрофотометре Agilent 8453.

### 3. Обсуждение результатов

Получение коллоидных растворов меди в отсутствие полимера либо при небольшом его содержании (мольное соотношение  $Cu$ /полимер 1:1) сопровождается быстрым агрегированием образующихся наночастиц и выпадением осадка, в составе которого по данным РФА, кроме меди, присутствуют оксиды  $Cu_2O$  и  $CuO$  (см. рис. 1).

Стабильные коллоидные растворы меди были получены при 3–6-кратном избытке полимера. Наличие наночастиц металла в коллоидных растворах было подтверждено спектрофотометрическим методом (см. рис. 2–4) по максимумам поглощения, характерным для наночастиц меди в диапазоне 570–600 нм согласно литературным данным [11].

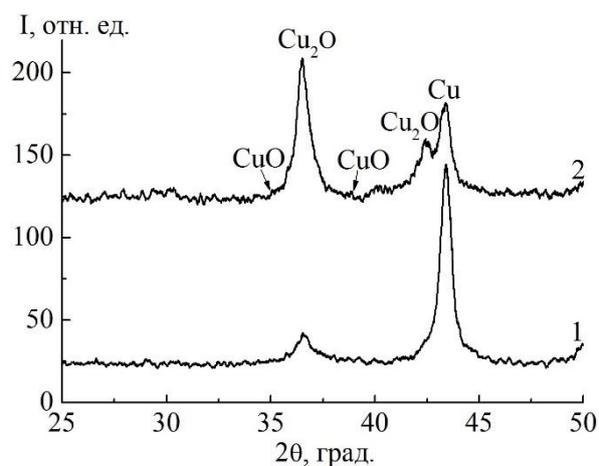


Рис. 1. Рентгенограммы медьсодержащих осадков, полученных боргидридным методом с использованием ПЭГ при различном мольном соотношении  $Cu$ /полимер: 1 – 1:0; 2 – 1:1.

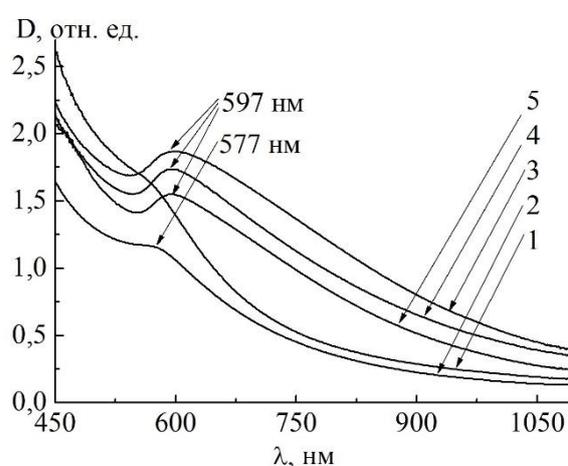


Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов меди, полученных боргидридным методом при мольном соотношении  $Cu$ /ПВП ( $Mr = 40000$ ) 1:3 в течение разного времени выдерживания: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 8; 4 – 15; 5 – 22 суток.

Установлено, что при выдерживании коллоидного раствора меди в течение нескольких суток наблюдается гиперхромный эффект (увеличение интенсивности максимума поглощения) и его смещение в длинноволновую область, что связано со стабилизацией раствора и с укрупнением наночастиц (см. рис. 2). При длительном хранении (более 1,5 месяца)

коллоидных растворов меди отмечается изменение окраски от черно-коричневой до желтовато-зеленой за счет окисления металла. Следует отметить, что по мере созревания и старения коллоидных растворов необходимо их разбавлять в 2–8 раз для регистрации максимумов поглощения наночастиц меди, поскольку при повышении концентрации исходного раствора наблюдается насыщение сигнала детектора при максимальном поглощении и выход величины оптической плотности за пределы его рабочего диапазона измерений.

В зависимости от природы полимера-стабилизатора происходит заметное изменение физико-химических характеристик коллоидных растворов меди (см. рис. 3). При использовании ПВП максимумы поглощения регистрируются при меньших значениях длины волны, что связано с образованием более мелких частиц. В случае с ПЭГ отмечается батохромный сдвиг (смещение в длинноволновую область), свидетельствующий об укрупнении частиц за счет их взаимодействия со сложноэфирной связью полимера из-за электростатического притяжения согласно [11].

Выявлено, что повышение содержания аскорбиновой кислоты от 0,2 до 3,0 г/л способствует уменьшению размера коллоидных частиц меди, что подтверждается гипсохромным сдвигом (смещением в коротковолновую область) спектральной полосы (см. рис. 4).

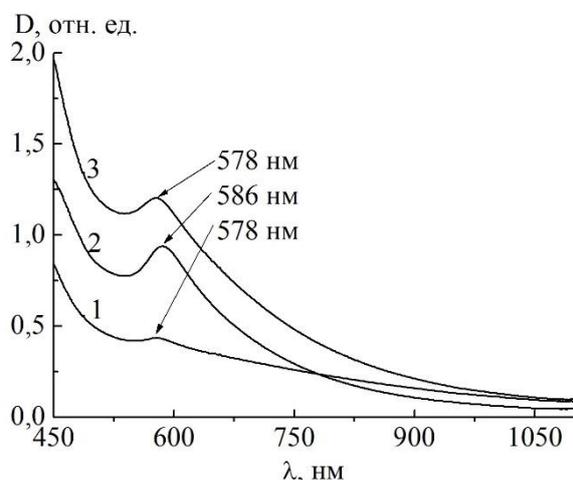


Рис. 3. Спектры поглощения коллоидных растворов меди, полученных боргидридным методом при мольном соотношении  $Cu$ /полимер 1:6 и времени выдерживания 6–8 суток: 1 – ПВП ( $M_r = 40000$ ); 2 – ПЭГ; 3 – ПВП ( $M_r = 24000$ ).

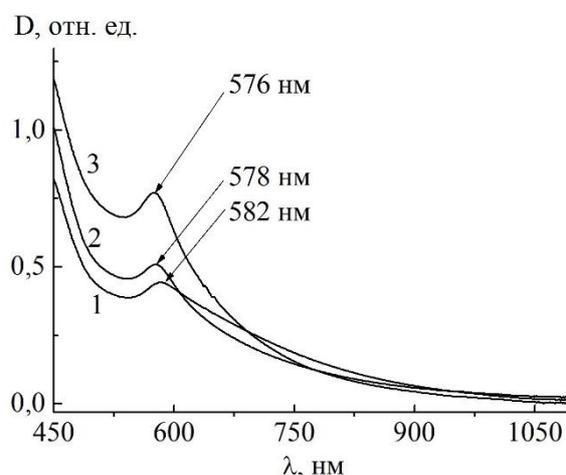


Рис. 4. Спектры поглощения коллоидных растворов меди, полученных боргидридным методом при мольном соотношении  $Cu$ /ПВП ( $M_r = 40000$ ) 1:6 и времени выдерживания 6 суток с различным содержанием аскорбиновой кислоты: 1 – 0,2; 2 – 1,0; 3 – 3,0 г/л.

При получении кальцийфосфатного композита с наночастицами меди

первым способом (механическим смешиванием компонентов) был использован синтезированный фосфат кальция, представляющий собой по данным РФА аморфизированный гидроксипатит  $Ca_{10}(PO_4)(OH)_2$  (ГА), в составе которого содержится до 9% трикальцийфосфата – сопутствующего продукта синтеза. Следует отметить, что полученный фосфат кальция характеризуется нанометровым размером кристаллитов (9–12 нм).

Обработка порошка аморфизированного фосфата кальция коллоидным раствором меди приводит к сорбции наночастиц металла, что подтверждается на спектрах уменьшением интенсивности максимумов поглощения (гипорхромным эффектом) в области 570–600 нм при выдерживании в течение 30 мин и их полным исчезновением через 1 ч (см. рис. 5). При увеличении количества фосфата кальция от 0,005 до 1 г повышается общая мутность коллоидного раствора, что проявляется в увеличении общего поглощения за счет усиления эффектов светорассеяния.

По данным РФА в составе полученного композиционного порошка после высушивания при 20–60 °С обнаруживается только аморфизированный фосфат кальция, который после прогрева при 800 °С становится хорошо закристаллизованным (см. рис. 6). Медь и ее соединения на рентгенограммах не выявлены вследствие их малого содержания. Однако появление светло-голубой окраски у полученного порошка, а затем ее изменение на светло-серую после прогрева косвенно свидетельствует о возможном образовании соединений меди (II), которые при высоких температурах, вероятно, разлагаются до оксидов. Следует отметить, что при смешивании геля ГА с коллоидным раствором меди в агрегативно неустойчивом состоянии (молярное соотношение  $Cu$ /полимер 1:1) в составе композита могут обнаруживаться фазы смешанного гидрофосфата кальция и меди  $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$  и фосфата меди  $Cu_2PO_4OH$ .

На рентгенограмме образцов, полученных совместным осаждением фосфата кальция и наночастиц меди в присутствии гидроксида натрия при  $pH$  6 (см. рис. 7 а), после высушивания при 60 °С видны основные рефлексы, соответствующие кислему фосфату кальция модификации брушит  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$  и смешанному гидрофосфату кальция и меди  $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$ . После прогрева при 800 °С брушит переходит в пирофосфат кальция  $Ca_2P_2O_7$ .

В присутствии ионов аммония при  $pH$  10 в составе композиционного порошка на рентгенограмме виден только аморфизированный продукт, который при высоких температурах кристаллизуется в ГА и смешанный средний фосфат кальция и меди  $Ca_{10}Cu(PO_4)_7$  (см. рис. 7 б), соответствующий структурному типу витлокита. Вероятно, в процессе

созревания осадка происходит частичное катионное замещение кальция и встраивание ионов меди в апатитовую структуру.

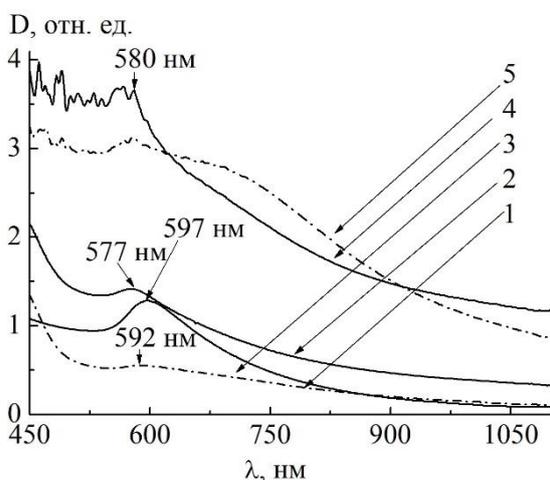


Рис. 5. Спектры поглощения коллоидных растворов меди после их выдерживания с порошком фосфата кальция в различных соотношениях: 1 – исходный; 2 – 0,01 г/л ГА, 5 мин; 3 – 0,01 г/л ГА, 30 мин; 4 – 1,0 г/л ГА, 5 мин; 5 – 1,0 г/л ГА, 30 мин.

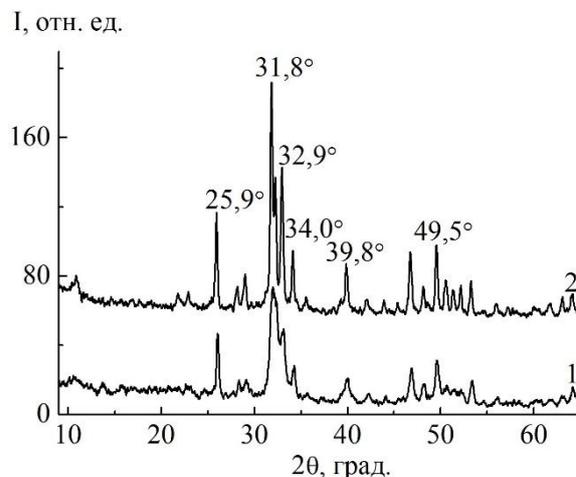


Рис. 6. Рентгенограммы композитов, полученных механическим смешиванием порошка аморфизированного ГА и коллоидного раствора меди: 1 – 60 °С; 2 – 800 °С.

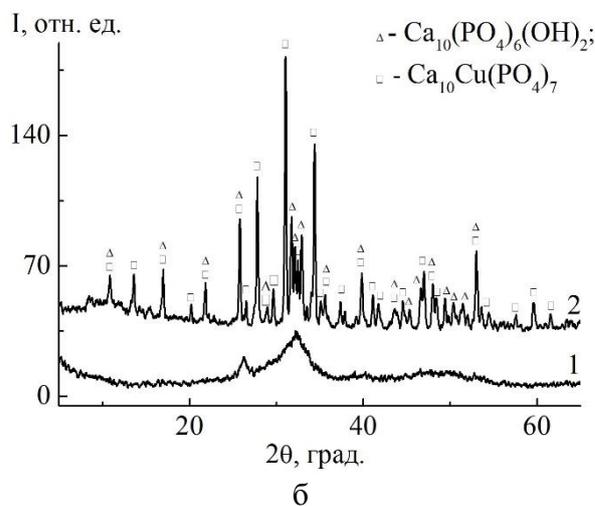
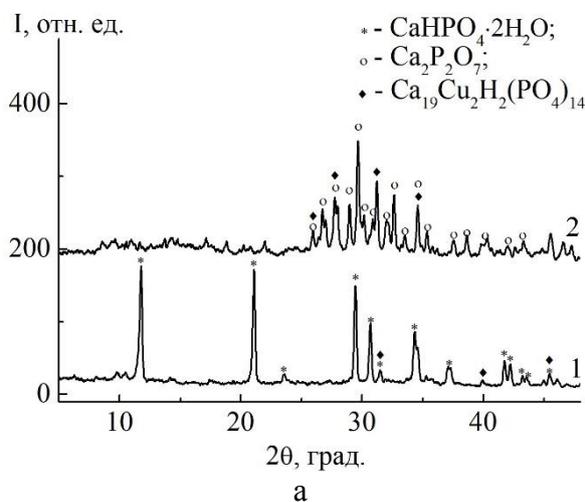


Рис. 7. Рентгенограммы композитов, полученных соосаждением фосфатов кальция и наночастиц меди при  $pH$  6 (а) и 10 (б): 1 – 60 °С; 2 – 800 °С.

Таким образом, стабильность коллоидных растворов меди определяется условиями их получения (природой полимера-стабилизатора, мольным соотношением реагентов). В присутствии фосфатов кальция коллоидные растворы меди постепенно утрачивают агрегативную устойчивость, а после дегидратации и высушивания в составе порошка содержат медь- и кальцийсодержащие фосфаты.

#### **4. Заключение**

На основе фосфатов кальция и наночастиц меди получены порошковые кальцийфосфатные композиты, содержащие фазы  $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$ ,  $Cu_2PO_4OH$  и  $Ca_{10}Cu(PO_4)_7$ . Порошки аморфизированных фосфатов кальция сорбируют наночастицы меди, способствуя их последующему окислению при выделении из коллоидных растворов. При совместном осаждении происходит встраивание ионов меди в кристаллическую решетку фосфатов кальция с образованием смешанных кислых и средних солей в зависимости от величины  $pH$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта БРФФИ № X21КОВИД-008.*

#### **Библиографический список:**

1. **Ruparelia, J.P.** Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles / J.P. Ruparelia, A.K. Chatterjee, S.P. Duttagupta, S. Mukherji // *Acta Biomaterialia*. – 2008. – V. 4. – I. 3. – P. 707-716. DOI: 10.1016/j.actbio.2007.11.006.
2. **Rodhe, Y.** Copper-based nanoparticles induce high toxicity in leukemic HL60 cells / Y. Rodhe, S. Skoglund, I. Wallinder et al. // *Toxicology in Vitro*. – 2015. – V. 29. – № 7. – P. 1711-1719. DOI: 10.1016/j.tiv.2015.05.020.
3. **Егорова, Е.М.** Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах / Е.М. Егорова, А.А. Ревина, Т.Н. Ростовщикова, О.И. Киселева // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 2001. – Т. 42. – № 5. – С. 332-338.
4. **Mukhopadhyay, R.** Synthesis and characterization of copper nanoparticles stabilized with *Quisqualis indica* extract: Evaluation of its cytotoxicity and apoptosis in B16F10 melanoma cells / R. Mukhopadhyay, J. Kazi, M.C. Debnath // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. – 2018. – V. 97. – P. 1373-1385. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.10.167.
5. **Ameh, T.** The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review / T. Ameh, C.M. Sayes // *Environmental Toxicology and Pharmacology*. – 2019. – V. 71. – Art. № 103220. – 8 p. DOI: 10.1016/j.etap.2019.103220.
6. **Veerapandian, M.** Glucosamine functionalized copper nanoparticles: Preparation, characterization and enhancement of anti-bacterial activity by ultraviolet irradiation / M. Veerapandian, S. Sadhasivam, J. Choi, K. Yun // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – V. 209. – P. 558-567. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.054.
7. **Sadanand, V.** Preparation of cellulose composites with *in situ* generated copper nanoparticles using leaf extract and their properties / V. Sadanand, N. Rajini, A. Varada Rajulu, B. Satyanarayana // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – V. 150. – P. 32-39. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.121.
8. **Мусская, О.Н.** Адсорбционно-структурные свойства ксерогелей фосфатов кальция, полученных жидкофазным синтезом / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 468-476. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.468.
9. **Uskokovic', V.** Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents / V. Uskokovic', D.P. Uskokovic' // *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*. – 2011. – V. 96B. – I. 1. – P. 152-191. DOI: 10.1002/jbm.b.31746.
10. **Мусская, О.Н.** Получение биоактивных мезопористых кальцийфосфатных гранул / О.Н. Мусская, А.И. Кулак, В.К. Крутько и др. // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 130-137. DOI: 10.7868/S0002337X18020033.
11. **Dang, T.M.D.** Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method / T.M.D. Dang, T.T.T. Le, E. Fribourg-Blanc, M.C. Dang // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. – 2011. – V. 2. – Art. № 015009. – 6 p. DOI: 10.1088/2043-6262/2/1/015009.

#### **References:**

1. Ruparelia J.P., Chatterjee A.K., Duttagupta S.P., Mukherji S. Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles, *Acta Biomaterialia*, 2008, vol. 4, issue 3, pp. 707-716. DOI:

10.1016/j.actbio.2007.11.006.

2. Rodhe Y., Skoglund S., Wallinder I. et al. Copper-based nanoparticles induce high toxicity in leukemic HL60 cells, *Toxicology in Vitro*, 2015, vol. 29, no. 7, pp. 1711-1719. DOI: 10.1016/j.tiv.2015.05.020.
3. Yegorova Ye.M., Revina A.A., Rostovshchikova T.N., Kiseleva O.I. Bakteritsidnyye i kataliticheskiye svoystva stabil'nykh metallicheskih nanochastits v obratnykh mitsellakh [Bactericidal and catalytic properties of stable metal nanoparticles in reverse micelles], *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya [Moscow University Chemistry Bulletin]*, 2001, vol. 42, no. 5, pp. 332-338. (In Russian).
4. Mukhopadhyay R., Kazi J., Debnath M.C. Synthesis and characterization of copper nanoparticles stabilized with *Quisqualis indica* extract: Evaluation of its cytotoxicity and apoptosis in B16F10 melanoma cells, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2018, vol. 97, pp. 1373-1385. DOI: 10.1016/j.biopha.2017.10.167.
5. Ameh T., Sayes C.M. The potential exposure and hazards of copper nanoparticles: A review, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2019, vol. 71, art. no. 103220, 8 p. DOI: 10.1016/j.etap.2019.103220.
6. Veerapandian M., Sadhasivam S., Choi J., Yun K. Glucosamine functionalized copper nanoparticles: Preparation, characterization and enhancement of anti-bacterial activity by ultraviolet irradiation / M. Veerapandian, *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 209, pp. 558-567. DOI: 10.1016/j.cej.2012.08.054.
7. Sadanand V., Rajini N., Rajulu A. Varada, Satyanarayana B. Preparation of cellulose composites with *in situ* generated copper nanoparticles using leaf extract and their properties, *Carbohydrate Polymers*, 2016, vol. 150, pp. 32-39. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.04.121.
8. Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K. i dr. Adsorbtsionno-strukturnyye svoystva kserogeley fosfatov kal'tsiya, poluchennykh zhidkofaznym sintezom [Adsorption-structural properties of calcium phosphates xerogels obtained by liquid-phase synthesis], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 468-476. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.468. (In Russian).
9. Uskokovic' V., Uskokovic' D.P. Nanosized hydroxyapatite and other calcium phosphates: Chemistry of formation and application as drug and gene delivery agents, *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials*, 2011, vol. 96B, issue 1, pp. 152-191. DOI: 10.1002/jbm.b.31746.
10. Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K. et al. Preparation of bioactive mesoporous calcium phosphate granules, *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, issue 2, pp. 117-124. DOI: 10.1134/S0020168518020115.
11. Dang T.M.D., Le T.T.T., Fribourg-Blanc E., Dang M.C. Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, vol. 2. – art. no. 015009, 6 p. DOI: 10.1088/2043-6262/2/1/015009.

*Original paper*

## COMPOSITES BASED ON CALCIUM PHOSPHATES AND COPPER NANOPARTICLES

O.N. Musskaya, V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, E.N. Krutsko

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,  
Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.320

**Abstract:** Copper nanoparticles were synthesized by the borohydride method using polymer stabilizers (polyethylene glycol, polyvinylpyrrolidone). It was found by optical spectroscopy that copper nanoparticles obtained at a molar ratio  $Cu$  / polymer of 1:(3–6) have the highest stability (up to 1.5 months). It was shown that in the absence of polymer or at its low content (molar ratio  $Cu$  / polymer 1:1), the resulting nanoparticles aggregate and a precipitate forms containing copper and its oxides ( $Cu_2O$ ,  $CuO$ ). By mechanical mixing of amorphized calcium phosphates (in powder and gel form) and copper nanoparticles (in the form of a colloidal solution), a powder composite containing  $Ca_{19}Cu_2H_2(PO_4)_{14}$  and  $Cu_2PO_4OH$  phases was obtained. It was shown that during the co-precipitation of calcium phosphates and copper nanoparticles, copper ions are incorporated into the crystal lattice of calcium phosphates with the formation of mixed acidic and medium salts.

**Keywords:** *amorphized calcium phosphates, hydroxyapatite, copper nanoparticles, polyvinylpyrrolidone, polyethylene glycol, composites.*

*Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, в.н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующая лабораторией фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Кулак Анатолий Иосифович – д.х.н., член-корреспондент, профессор, директор государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Крутько Евгений Николаевич – н.с. лаборатории фотохимии и электрохимии государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»*

*Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

*Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

*Anatoly I. Kulak – Corresponding Member, D. Sc., Professor, Director of Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

*Evgeny N. Krut'sko – Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus*

Поступила в редакцию/received: 15.08.2021; после рецензирования/reviised: 16.09.2021; принята/accepted 20.10.2021.