

## Получение наночастиц $\text{Cu}_2\text{O}$ в условиях ультразвуковой кавитации

Галиахметов Р.Н.<sup>1</sup>, Мустафин А.Г.<sup>1</sup>, Гарафутдинов Р.Р.<sup>1</sup>, Кузнецова Г.М.<sup>2,†</sup>

<sup>†</sup>kuznecova\_gulnar@mail.ru

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, 450074 Уфа

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов 1, 450062 Уфа

## Nanoparticle production of $\text{Cu}_2\text{O}$ in condition of ultrasonically induced cavitation

R.N. Galiahmetov<sup>1</sup>, A.G. Mustafin<sup>1</sup>, R.R. Garafutdinov<sup>1</sup>, G.M. Kuznetsova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bashkir state university, Zaki Validi street, 32, 450074 Ufa

<sup>2</sup>Ufa state petroleum - technical university, Cosmonavtov street, 1, 450062 Ufa

Проведены исследования по получению наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  восстановлением путем ультразвукового воздействия. С помощью атомно-силовой микроскопии определены размеры частиц. Распределение частиц по размерам оказалось близким к гауссовому. Наибольшее количество приходится на частицы размером 5-10 нм. При этом максимальный размер оказался равным 22 нм, а среднее значение – 7,5 нм.

**Ключевые слова:** наночастицы, ультразвук, кавитация, оксид меди.

Researches were held to derive nanoparticles of  $\text{Cu}_2\text{O}$  by reclamation by means of ultrasonic influence. Dimension of particles was determined by the instrumentality of atomic-force microscopy. Distribution of particles according to sizes appeared approximate to Gaussian. Maximum quantity goes to particles with size of 5-10 nm. Maximum size appeared equal to 22 nm, and medium is 7.5 nm.

**Keywords:** nanoparticles, ultrasound, cavitation, copper oxide.

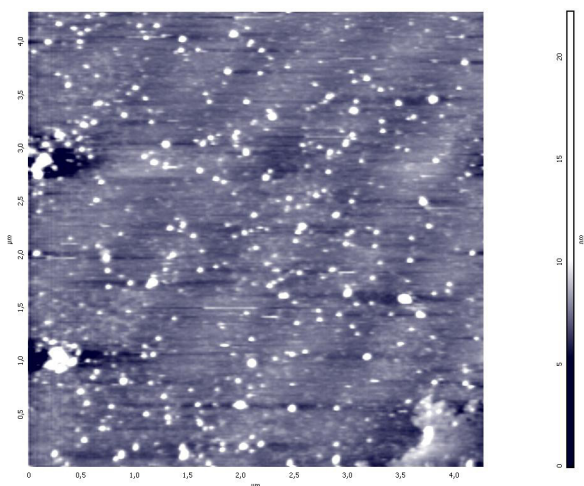
Радиационно-химическое и фотохимическое восстановление являются одними из способов получения наночастиц металлов в растворах. Получение наночастиц металлов при воздействии на растворы, содержащие соли металлов, высоких энергий связано с генерацией высокоактивных восстановителей типа электронов, радикалов и возбужденных частиц. Многие химические процессы, возникающие при воздействии на водные растворы ультразвуковых волн, также объясняются образованием гидратированных электронов, радикалов и возбужденных частиц. О способности ультразвука восстанавливать некоторые металлы из водных растворов известно. Так, например, о восстановлении двуокиси церия и двуокиси титана под действием ультразвуковых волн сообщается в работе [1]. В связи с чем, исследования, направленные на изучение процессов получения наночастиц металлов в условиях ультразвуковой кавитации, вызывают определенный интерес.

Эффективность вторичных процессов, вызванных ультразвуковым воздействием, резко возрастает, когда среда вязкая, полярная и (или) присутствуют ионизи-

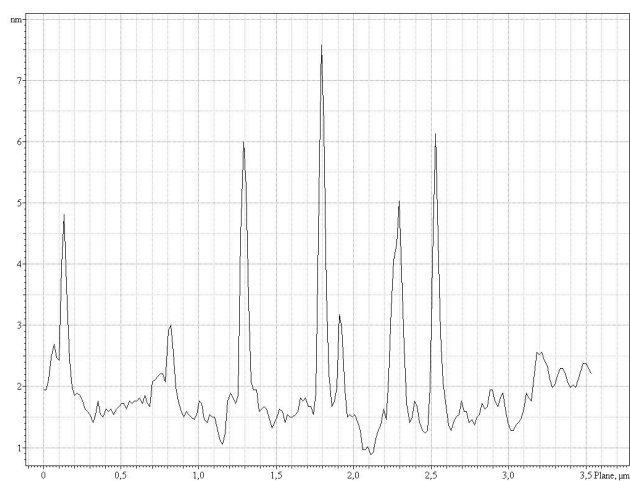
рованные молекулы, поляризуемые частицы. Согласно дипольно-релаксационной гипотезе звукохимических реакций [2], когда в реакционной смеси присутствуют полярные реагенты, при быстром сжатии пузырьков за счет дипольно-релаксационных процессов возникают электрические поля. При этом, чем больше вязкость и полярность среды и реагентов, тем выше эффект акустического воздействия.

Диполь в таком неоднородном электрическом поле приобретает потенциальную энергию  $\Delta A = 2pE_3$ , где  $p$  - дипольный момент молекулы,  $E_3$  - напряженность электрического поля. Расчеты, согласно [2], показывают, что потенциальная энергия диполя может достигнуть порядка 4 эВ или 300 Ккал/моль.

Проведенная оценка энергии совпадает с энергией, например, фотона в ультрафиолетовой области спектра, способного вызывать фотохимическую реакцию или ионизацию молекул. Разумеется, реальные энергии не достигают столь больших значений хотя бы из-за того, что диполи (молекулы) разрушаются при значительно меньших энергиях. Эта энергия может быть затрачена,



а)



б)

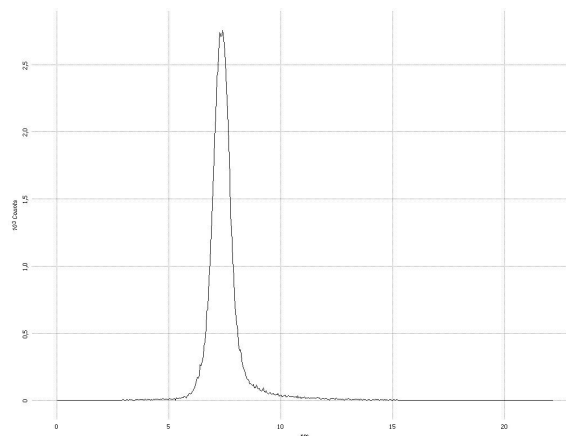
**Рис. 1.** АСМ-изображение наночастиц оксида одновалентной меди на поверхности свежего скола слюды, полученных при воздействии ультразвука на реактив Фелинга (а); профиль рельефа поверхности слюды с нанесенными наночастицами оксида одновалентной меди (б).

во-первых, на переход в кинетическую энергию (в т.ч. вращательного движения при релаксационном процессе), которая после установления максвелловского распределения переходит в энергию теплового движения, во-вторых, на преодоление активационного барьера химической реакции, образование радикалов или ионов.

Акустическая кавитация в вязкой и полярной жидкости сопровождается сильной люминесценцией. Интенсивность свечения, например, глицерина или серной кислоты на несколько порядков сильнее интенсивности сонолюминесценции воды [2]. Так, сонолюминесценцию глицерина можно наблюдать даже в слегка затемненной комнате [3].

Учитывая, что радиохимическое и фотохимическое восстановление металлов используется для получения наночастиц, можно предположить, что ультразвуковая кавитация, при определенных условиях, также может быть использована для получения наноразмерных зольей.

Известно, что оксид одновалентной меди выделяется при окислении альдегидов реактивом Фелинга. Поэтому исследование возможности восстановления двухвалентной меди из реактива Фелинга путем ультразвукового



**Рис. 2.** Гистограмма распределения частиц по размерам.

воздействия без добавления альдегидов вызывает интерес. Для усиления кавитационного эффекта в качестве среды нами был выбран глицерин.

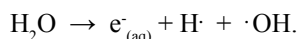
Обычно глицерин содержит некоторое количество альдегидов, способных восстанавливать медь из реактива Фелинга. Поэтому из глицерина предварительно были удалены альдегиды тем же реактивом Фелинга. В процессе ультразвукового воздействия на реакционную смесь было установлено изменение цвета раствора от синего до болотного.

Удобным способом анализа наночастиц является их визуализация с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ), в частности, атомно-силовой микроскопии (АСМ). СЗМ – мощный современный метод исследования морфологии и локальных свойств поверхности твердого тела и иммобилизованных на ней объектов с высоким пространственным разрешением [4]. В настоящее время практически ни одно исследование в области физики поверхности и тонкопленочных технологий не обходится без применения методов СЗМ. В настоящей работе методы атомно-силовой микроскопии были применены для визуализации наночастиц оксида одновалентной меди на поверхности слюды.

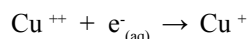
Визуализацию наночастиц оксида одновалентной меди проводили с помощью АСМ на поверхности свежего скола слюды. Сколы слюды имеют атомарно ровную поверхность, разброс высот не превышает 0,2-0,3 нм. Это позволяет наблюдать на ее поверхности объекты свыше 1 нм. На рисунке 1а представлено АСМ-изображение наночастиц оксида одновалентной меди. На поверхности имеются объекты округлой формы различного размера. Построение профиля рельефа поверхности по осям x или y показывает, что размер данных объектов сильно варьируется и достигает 200 нм. Однако подобный анализ является приближенным и не учитывает стандартные отклонения латеральных размеров объектов от истинных, особенностей кривизны сканирующего зонда и возможность агрегации наночастиц на поверхности. В связи с этим был проведен математический анализ полученных изображений после соответствующей обработки во встроенном пакете программ *Image Analysis*, который показал, что высотные размеры наночастиц варьируют в небольших пределах. Распределение частиц по размерам оказалось близким к гауссовому. Гистограмма

распределения частиц представлена на рис. 2. Согласно гистограмме, размер частиц полидисперсный, однако наибольшее количество приходится на частицы размером 5-10 нм. При этом максимальный размер оказался равным 22 нм, а среднее значение высоты – 7,5 нм

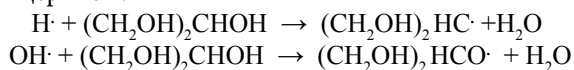
Получение  $\text{Cu}_2\text{O}$  в условиях воздействия на химическую систему высоких энергий (кавитация, радиолит, фотолиз), как было отмечено выше, связано с генерацией высокоактивных сильных восстановителей типа электронов, радикалов, возбужденных частиц. При получении  $\text{Cu}_2\text{O}$  ультразвуковым восстановлением в растворе глицерина возможно образование активных частиц подобно процессам, протекающим при радиолите или фотолизе:



Сольватированный электрон взаимодействует с металлом:



Атом водорода или гидроксильный радикал реагируют с глицерином:



Последний может преобразовываться в 1,3- диоксиацетон –  $(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CO}$ . Диоксиацетон через эндиол превращается в глицериновый альдегид (перегруппировка Лобери-де-Брюина-Ван-Экенштейна). Глицериновый альдегид восстанавливает  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

В процессе ультразвуковой кавитации происходит также образование перекиси водорода (в результате рекомбинации двух  $\cdot\text{OH}$  радикалов), который в свою очередь может окислить как глицерин до глицеринового альдегида, так и  $\text{Cu}_2\text{O}$  до  $\text{CuO}$ .

Таким образом, восстановление двухвалентной меди в глицериновом растворе ультразвуковым воздействием позволяет получить наносuspензии оксида одновалентной меди. Данный метод может применяться для получения наносuspензий и других металлов.

### Экспериментальная часть. Методика проведения исследований

В экспериментах использовали реактив Фелинга, приготовленного по методике [5], и глицерин марки «ЧДА». Получение наночастиц оксида меди проводили в стеклянном стакане объемом 50 см<sup>3</sup>. Волновод магнетронного излучателя, питающегося от ультразвукового генератора УЗДН-2Т, вводили в стакан сверху. Реакционную смесь объемом 20 см<sup>3</sup>, состоящую из реактива Фелинга и глицерина при объемном соотношении 1: 10, подвергали воздействию ультразвуком с частотой 22 кГц.

Визуализацию наночастиц оксида одновалентной меди проводили с помощью сканирующего зондового микроскопа *Solver Pro-M* (NT-MDT, Россия). Исследуемый раствор разбавляли в 100 раз водой высшей категории качества (Millipore, Франция) и наносили на свежий скол слюды на 3 мин. Далее поверхность промывали небольшим количеством воды высшей категории качества

(100 мкл/см<sup>2</sup>) и сушили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  в течение 3 ч. Сканирование вели на воздухе в контактном режиме атомно-силовой микроскопии с использованием пьезокерамических сканеров на 3 и 10 мкм, кантилеверов CSG01 (жесткость 0,03 Н/м, радиус кривизны зонда 10 нм). Программное обеспечение *Nova 1087* со встроенным пакетом для обработки изображений *Image Analysis* предоставлено NT-MDT.

### Литература

1. S.Ch. Srivastava. Nature. **182**(47), 4627 (1958).
2. E.A. Smorodov, R.N. Galiahetov, M.A. Ilgamov. Physics and chemistry of cavitation. Moscow: Science, 2008. (in Russian) [Смородов Е.А., Галиахметов Р.Н., Ильгамов М.А. Физика и химия кавитации. М.: Наука, 2008]
3. E.A. Smorodov. Experimental researches of cavitation in viscous liquid: author's abstract of dissertation. ... candidate of physico-mathematical science, Moscow: publishing company Aural Andreev institute, 1987. (in Russian) [Смородов Е.А. Экспериментальные исследования кавитации в вязких жидкостях. Автореф. дисс. на соиск. уч. ст. канд. ф-мат наук, М.: Акуст. Ин. Им Андреева 1987]
4. V.L. Mironov. Grounds of scanning probe microscopy: tutorial, Nignyi Novgorod (2004) p.110. (in Russian) [Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие. – Нижний Новгород (2004) 110с.]
5. G. Bekker, V. Berger, G. Domshke. Practical work on organic chemistry. Т. 2, Moscow: Mir (1979) p.373. (in Russian) [Беккер Г., Бергер В., Домшке Г. и др. Органикум. Практикум по органической химии. Т.2, М.: Мир (1979) 373с.]