

ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫЙ СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

Н. А. Савастенко¹⁾, Е. А. Невар²⁾, А. В. Буцень³⁾, М. П. Шимбалева¹⁾,
Е. В. Федоренчик¹⁾, Н. В. Тарасенко²⁾

¹⁾ Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, ул. Долгобродская, 23/1, 220070, г. Минск, Беларусь, nataliesavastenko@iseu.by

²⁾ Институт физики НАН Беларуси,

пр. Независимости, 68-2, 220072, г. Минск, Беларусь, a.nevar@ifanbel.bas-net.by

³⁾ Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь, a.butsen@gmail.com

Медьсодержащие наночастицы были синтезированы методом импульсной лазерной абляции на длине волны 1064 нм металлической медной мишени в водном растворе додецилсульфата натрия (ДСН). Используемый метод соответствует концепции «зеленой химии». Синтезированный материал был подвергнут воздействию лазерного излучения на длине волны 532 нм для исследования влияния излучения на морфологию коллоидных наночастиц. Изменения в морфологии наночастиц были исследованы методом оптической абсорбционной спектроскопии.

Ключевые слова: медьсодержащие наночастицы; оксиды меди; Cu; CuO; Cu₂O; Cu_xO; плазмонные наночастицы; лазерная плазма; импульсная лазерная абляция (ИЛА); лазерно-абляционный синтез в растворе

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY SYNTHESIS OF COPPER CONTAINING NANOPARTICLES VIA PULSED LASER ABLATION IN LIQUID

N. A. Savastenko¹⁾, A. A. Nevar²⁾, A. V. Butsen³⁾, M. P. Shymbalioua¹⁾,
H. V. Fedorenchik¹⁾, N. V. Tarasenko²⁾

¹⁾ International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Dolgobrodskaya str., 23/1, 220070, Minsk, Belarus, nataliesavastenko@iseu.by

²⁾ Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Nezavisimosti Ave. 68-2, 220070, Minsk, Belarus, a.nevar@ifanbel.bas-net.by

³⁾ Belarusian State Technological University, Sverdlov str., 13a, 220006, Minsk, Belarus, a.butsen@gmail.com

The copper-containing nanoparticles were prepared by laser ablation at 1064 nm of a copper metal plate under water in the presence of aqueous solution of sodium dodecyl sulfate (SDS). This method corresponds to the concept of Green Chemistry. Synthesized material was subjected to laser-induced modification to investigate the effect of irradiation on the morphology of the colloidal nanoparticles. Changes in the nanoparticles' morphology were monitored by UV-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy.

Keywords: copper containing nanoparticles; copper oxide; Cu; CuO; Cu₂O; Cu_xO; plasmonic nanoparticles; laser produced plasma; pulsed laser ablation (PLA); laser ablation synthesis in solution (LASiS)

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2025-2-226-230>

Применение наночастиц в различных областях науки и техники обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, адаптируемостью характеристик путем изме-

нения их формы и размера, а также, в ряде случаев, «улучшенными» функциональными свойствами по сравнению с объемным материалом [1-6]. Наночастицы (НЧ) используют для очистки водных сред от загрязнителей органической природы [3], при мониторинге окружающей среды [4], в качестве пищевых добавок [5], противомикробных средств, антибактериальных материалов [6] и т. д. НЧ применяются для таргетированной доставки лекарственных средств [7], фототермической и фотодинамической терапии онкологических заболеваний [8, 9], для создания различных сенсоров, включая биосенсоры [10]. Одним из наиболее распространённых методов получения наночастиц является метод химического восстановления, позволяющий получать высококонцентрированные коллоидные растворы наночастиц. При этом в процессе синтеза используют токсичные вещества, представляющие опасность для окружающей среды [11].

Для синтеза наноматериалов наряду с химическими используют физические методы, в которых процесс формирования наночастиц основан на физическом воздействии. К таким методам относится импульсная лазерная абляция в жидкости (ИЛА), имеющая ряд преимуществ по сравнению с химическими методами: минимальное использование растворителей и прекурсоров, возможность варьирования химического состава наночастиц в широком диапазоне путем сочетания различных жидкостей и мишеней, изменение морфологии наночастиц путем изменения параметров лазерного излучения: длины волны излучения, длительности импульса, плотности мощности излучения, сфокусированного на мишени и т. д. [12]. Получение НЧ методом ИЛА соответствует двенадцати принципам «зеленой химии» и является экологически безопасным [13].

В настоящей работе для синтеза медьсодержащих наночастиц использована лазерная плазма, создаваемая при фокусировке лазерного излучения на поверхность мишени – медной пластинки, погруженной в водный раствор додецилсульфата натрия (ДСН, $C_{12}H_{25}NaO_4S$). Схематическое изображение экспериментальной установки представлено на рисунке 1.

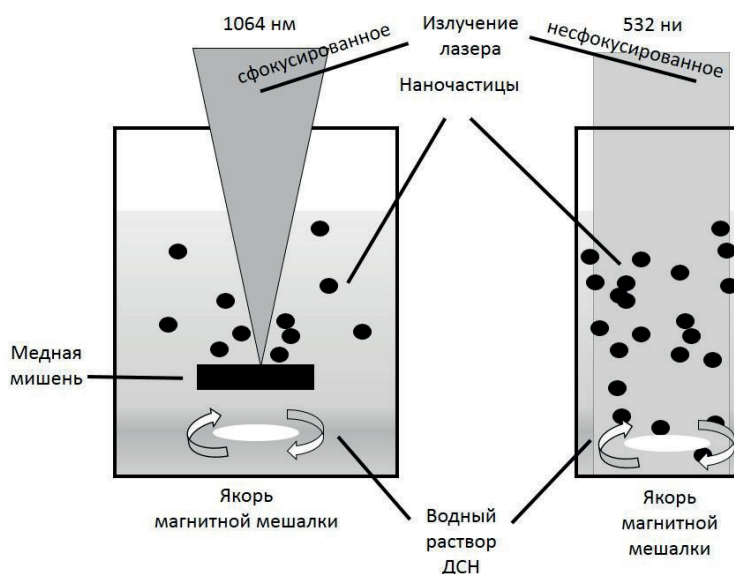


Рис. 1. Схема установки для синтеза наночастиц методом лазерной абляции в жидкости с последующей их модификацией

Слева – схема синтеза наночастиц методом импульсной лазерной абляции в жидкости; справа – схема модификации наночастиц под действием лазерного излучения

Мишень помещали в кювету, заполненную 60 мл 0,01 М водного раствора ДСН, и подвергали воздействию сфокусированного лазерного излучения (Nd:YAG-лазер, 25 Гц,

1064 нм, LTI 402) в течение 30 мин. Плотность энергии на поверхности мишени составляла 12 Дж·см⁻². Средняя скорость абляции, оцениваемая по изменению массы мишени, была равна 0,1 мг·мин⁻¹. Синтезированные частицы получались в виде коллоидного раствора. Для изменения морфологии наночастиц 5 мл коллоида в течение 3 мин подвергали дополнительному воздействию несфокусированного лазерного излучения Nd:YAG-лазера (0,3 Дж·см⁻², 10 Гц, 532 нм, LOTIS ТП, LS2134). Для обеспечения равномерного воздействия лазерного излучения как в процессе синтеза, так и во время модификации жидкость в кюветах перемешивали с помощью магнитной мешалки. Изменение оптических свойств медьсодержащих наночастиц, синтезированных методом лазерной абляции в жидкости, до и после их модификации под воздействием лазерного излучения исследованы методом абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр Cary 500).

Спектры поглощения коллоидов, содержащих наночастицы, регистрировали непосредственно после синтеза, через 20 мин после синтеза, через час, сутки и через 1 неделю.

Так как наночастицы были получены в растворе додецилсульфата натрия, предварительно были зарегистрированы спектры поглощения исходного растворителя (рисунок 2). Поглощение додецилсульфата натрия учитывалось при анализе спектров поглощения наночастиц. В спектре ДСН наблюдается полоса поглощения вблизи 240 нм. Полосы поглощения с концентрационно-зависимым положением максимума в области длин волн, меньших 210 нм не наблюдались [14]. Незначительное повышение оптической плотности после 24 ч нахождения в кювете может быть вызвано испарением воды и, как следствие, повышением концентрации ДСН в растворе.

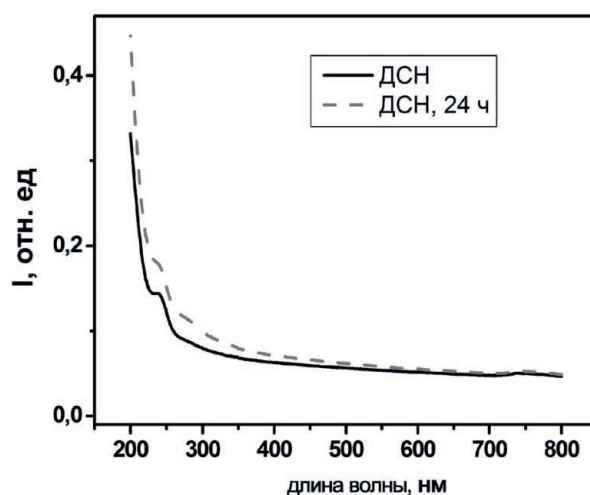


Рис. 2. Спектры поглощения 0,01 М водного раствора додецилсульфата натрия непосредственно после приготовления и через 24 часа после приготовления

На рисунке 3 представлены спектры синтезированных коллоидов медьсодержащих наночастиц в водном растворе ДСН до и после облучения излучением лазера на длине волны 532 нм непосредственно после синтеза (модификации под воздействием лазерного излучения), через 20, 60 мин, через 24 часа и через неделю.

В спектрах наблюдаются полосы поглощения с максимумами в диапазонах 223-239 нм и 605-630 нм. Характерная полоса поглощения CuO-наночастиц вблизи 800 нм не была обнаружена [15]. Поглощение в области 605-630 нм свидетельствует об образовании Cu или Cu₂O наночастиц [16]. В приведенных спектрах учтен вклад поглощения растворителя, поэтому полосы поглощения в диапазоне 220-240 нм следует отнести к образующимся наночастицам малых размеров (меньше 4 нм) или процессам флокуляции синтезированных наночастиц.

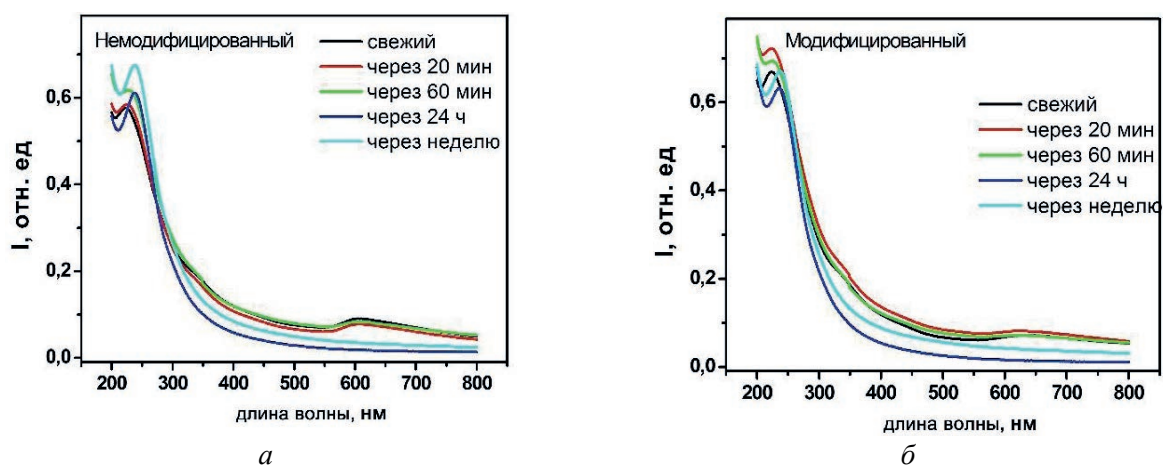


Рис. 3. Спектры синтезированных коллоидов медьсодержащих наночастиц в водном растворе ДСН до (а) и после облучения (б) излучением лазера на длине волны 532 нм. Спектры зарегистрированы непосредственно после синтеза (модификации под воздействием лазерного излучения), через 20, 60 мин, через 24 часа и через неделю в диапазоне длин волн 200-800 нм

Изменения положения максимумов полос поглощения со временем немодифицированного и модифицированного представлены в таблице.

Таблица 1

Изменения положения максимумов полос поглощения коллоидов медьсодержащих наночастиц

Время после синтеза	Немодифицированный коллоид		Модифицированный лазерным излучением коллоид	
	Максимум полос поглощения, нм		Максимум полос поглощения, нм	
0 мин	223	608	224	633
20 мин	226	608	224	625
60 мин	227	609	224	617
24 ч	238	-	236	-
1 неделя	238	-	237	-

Как следует из таблицы, воздействие лазерного излучения с длиной волны 532 нм на синтезированный коллоид приводит к смещению полосы поглощения вблизи 600 нм в красную область. Батохромный сдвиг спектра поглощения наночастиц может происходить за счет увеличения размера частиц в результате коалесценции [17]. Изменение положения максимума поглощения в коротковолновой области вблизи 200 нм незначительно для немодифицированного коллоида (223-227 нм). Изменение положения максимума поглощения в этой области для облученного коллоида не происходит в течение часа. С течением времени максимум поглощения вблизи 200 нм смещается в длинноволновую область как для немодифицированного, так и для облученного коллоида. Через сутки его положение перестает изменяться и остается примерно одинаковым для обоих коллоидов (236-238 нм).

В длинноволновой области положение максимума поглощения немодифицированного коллоида не меняется во времени в течение 1 часа. Через сутки поглощение в данном диапазоне спектра не наблюдается. Вероятно, это связано с образованием агрегатов наночастиц, а также их седиментацией.

Поглощение модифицированного коллоида в области 600 нм также наблюдается только в течение первого часа после синтеза. При этом максимум полосы поглощения сдвигается в коротковолновую область для облученного коллоида и остается постоянным для немодифи-

цированного коллоида. Интенсивность полосы поглощения в длинноволновой области уменьшается с течением времени для обоих образцов и полностью исчезает через сутки.

Таким образом, исследования синтезированных коллоидов показывают, что методом лазерной абляции в жидкости можно синтезировать коллоидные растворы медьсодержащих наночастиц, стабильность которых сохраняется в течение одного часа.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 2.2.02, НИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 2.2.05, НИР 1 «Физико-химические процессы в плазменных образованиях, генерируемых электрическими разрядами и лазерным излучением в газах и жидкостях: разработка технологических основ синтеза, анализа и модификации полупроводниковых и композитных наноматериалов».

Библиографические ссылки

1. *Altammar K. A.* A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges // *Front Microbiol.* 2023. Vol. 14. Art. № 1155622. DOI 10.3389/fmicb.2023.1155622.
2. An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane / W. S. Koe [et al.] // *Environmental Science a. Pollution Research Intern.* 2020. Vol. 27, iss. 3. P. 2522–2565.
3. Exposure route of TiO₂ NPs from industrial applications to wastewater treatment and their impacts on the agro-environment / Z. Zahra [et al.] // *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10. Art. № 1469. DOI:10.3390/nano10081469.
4. Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring / L. Rassaei [et al.] // *TrAC Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30. P. 1704–1715.
5. Emerging nanoparticles in food: sources, application, and safety / J. Chen [et al.] // *J. Agricult. Food Chem.* 2023. Vol. 71. P. 3564–3582.
6. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) toward biomedical applications / F. Islam [et al.] // *Materials.* 2022. Vol. 15. Art. № 2160. DOI 10.3390/ma15062160.
7. Chandrakala V., Aruna V., Angajala G. Review on metal nanoparticles as nanocarriers: current challenges and perspectives in drug delivery systems // *Emergent Materials.* 2022. Vol. 5. P. 1593–1615.
8. *Kim M., Lee J. H., Nam J. M.* Photothermal photodynamic therapy and enhanced radiotherapy of targeting copolymer-coated liquid metal nanoparticles on liver cancer // *Advanced Science.* 2019. Vol. 17. ArtN. 1900471.
9. Photothermal photodynamic therapy and enhanced radiotherapy of targeting copolymer-coated liquid metal nanoparticles on liver cancer / T. Liu [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.* 2021. Vol. 7. ArtN. 112023.
10. Gold nanoparticle-based colorimetric biosensors / H. Aldewachi [et al.] // *Nanoscale.* 2018. Vol. 7, n.10. P. 18–33.
11. *Szczyglewska P., Feliczak-Guzik A., Nowak I.* Nanotechnology–General Aspects: A Chemical Reduction Aproach to the Synthesis of Nanoparticles // *Molecules.* 2023. Vol. 28, n. 13. Art N. 4932. DOI:doi.org/10.3390/molecules28134932.
12. *Тарасенко Н. В., Буцень А. В.* Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях // *Квантовая электроника.* 2010. Т. 40 . № 11. С. 986–1003.
13. Green synthesis of nanopartcles for varied applications: Green renewable resources and energy-efficient synthetic routes / M. Madani [et al.] // *Nanotechnology Rerviews/* 2022. Vol. 11. P. 731–759.
14. Optimization of Surfactant Concentration in Carbon Nanotube Solutions for Dielectrophoretic Ceiling Assembly and Alignment:Implications for Transparent Electronics / A. Abdukhameed [et al.] // *ACS Omega.* 2022. Vol. 7, no. 4. P. 3680–3688.
15. *Yanase A., Komiyama H.* In situ observation of oxidation and reduction of small supported copper particles using optical absorption and X- ray diffraction // *Surface Science.* 1991. Vol. 248, №1-2. P. 11-19.
16. Synthesis, characterization, and nonlinear optical properties of copper nanoparticles / H. Huang, [et al.] // *Langmuir.* 1997. Vol. 13, №2. P. 172– 175.
17. Formation of Cu and Cu₂O nanoparticles by variation of the surface ligand: preparation, structure, and insulating-to-metallic transition / M. Aslam [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2002. Vol. 255, №1. P.79-90.