

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЗВУКОВОЙ КАВИТАЦИИ НА ИЗМЕНЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ГЕРМАНИЯ

Данилов Д.Н., Жаворонков В.И., Резник Е.Н., Жаворонков С.И., Селезнев Р.В., Сабашный Д.В.

*ФГБОУ ВПО «Вятский государственный гуманитарный университет», Киров, Россия (610002, г. Киров, ул. Красноармейская, 26), e-mail: denisdanilov@rambler.ru*

Изучено изменение спектров поглощения в ультрафиолетовой и видимой области и спектров флуоресценции ультрамикродисперсных коллоидных растворов диоксида германия под действием звуковой кавитации. Коллоидные растворы диоксида германия были получены путем гидролиза раствора тетрахлорида германия в тетрахлорметане с концентрацией  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л. Кавитацию коллоидных растворов проводили в течение 60, 90 и 120 мин., мощность воздействия составляла порядка 7 Вт. Эффективность кавитационного воздействия, приводящего к дроблению микрочастиц на более мелкие, в том числе нанометрового диапазона, подтверждена значительным увеличением оптической плотности коллоидных растворов диоксида германия в ультрафиолетовой и видимой области. Анализ спектров флуоресценции до и после кавитации показывает увеличение пиков флуоресценции на 360-370 нм и уменьшение пиков, соответствующих дифракционному рассеянию света.

Ключевые слова: диоксид германия, звуковая кавитация, спектры поглощения, спектры флуоресценции.

## INFLUENCE OF SOUND CAVITATION CONDITIONSON CHANGE OF OPTICAL CHARACTERISTICS OF COLLOIDALGERMANIUM DIOXIDE SOLUTIONS

Danilov D.N., Zhavoronkov V.I., Reznik E.N., Zhavoronkov S.I., Selezenev R.V., Sabashniy D.V.

*Vyatka State University of Humanities, Kirov, Russia (610002, Kirov, Krasnoarmeyskaya, 26), e-mail: denisdanilov@rambler.ru*

The change of the absorption spectra in the UV and visible region and fluorescence spectra of ultramicrodisperse colloidal solutions of germanium dioxide under the influence of acoustic cavitation was studied. Colloidal germanium dioxide solutions were obtained by hydrolysis of germanium tetrachloride solution in carbon tetrachloride with the concentrations  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  and  $10^{-3}$  mol/l. The cavitation of colloidal solutions were carried out for 60, 90 and 120 min with the impact of power about 7 W. The efficiency of cavitation, which leads to fragmentation of microparticles to the smaller ones including to nanometer size, was confirmed by a significant increase of optical density of colloidal germanium dioxide solutions in the UV and visible region. An analysis of the fluorescence spectra before and after cavitation shows an increase in the fluorescence peaks at 360-370 nm and a decrease in the peaks corresponding to the diffraction scattering of the light.

Key words: germanium dioxide, sound cavitation, absorption spectra, fluorescence spectra.

### Введение

Кавитационные процессы активно используются для модификации физико-химических свойств многих материалов [3]. Ударное воздействие акустической кавитации связано с генерацией ударных волн, создающих локальное давление до 1000 МПа, что вполне достаточно для механического разрушения коллоидных частиц микрометрового уровня. Эффективное диспергирование микроматериалов до наноуровня находит активное применение в процессах нанотехнологий для получения высокодисперсных наноматериалов с узким распределением частиц по размерам и, соответственно, воспроизводимыми физико-химическими показателями [5; 6].

Полупроводниковые наночастицы (квантовые точки) обладают интенсивной люминесценцией при облучении их ультрафиолетовым светом, что активно используется в медицинской диагностике для визуализации опухолей за счет накопления квантовых точек в разветвленной системе сосудов [2]. Традиционные квантовые точки построены на основе халькогенидов тяжелых металлов (кадмия, свинца и цинка), что обуславливает их высокое токсическое действие на живые организмы. Показано, что квантовые точки CdSe/ZnS способны проникать при ингаляционном воздействии в головной мозг и центральную нервную систему [1]. Кроме того, было установлено, что квантовые точки вызывали наиболее выраженные воспалительные изменения и повреждения ДНК в легких и бронхах при ингаляции, возможно, за счет прямого воздействия ионов кадмия [4]. Таким образом, получение квантовых точек на основе экологически безопасных полупроводниковых материалов является актуальной задачей.

В качестве такого полупроводникового материала может быть использован диоксид германия или двухслойные частицы, содержащие диоксид германия и металлический германий. Регулирование размера микро- и наночастиц диоксида германия в коллоидных растворах может быть осуществлено методом звуковой кавитации. Уменьшение размера частиц от микрометров до нескольких сотен нанометров должно сопровождаться увеличением оптической плотности коллоидных растворов. Уменьшение размера частиц до десятков нанометров может сопровождаться не только увеличением поглощения раствора, но и гипсохромным сдвигом положения максимума поглощения на электронных спектрах, а также сдвигом пиков флуоресценции.

**Цель** настоящей работы состоит в изучении эффективности действия звуковой кавитации в качестве метода регулирования размера частиц диоксида германия в коллоидном растворе. Оценка эффективности связана со сравнением оптических характеристик раствора диоксида германия до и после кавитации.

### **Методы исследования**

Для получения коллоидных растворов диоксида германия использовали разбавленные растворы тетраоксида германия в тетрагидрометане с концентрацией  $2 \cdot 10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  и  $10^{-3}$  моль/л. Раствор добавляли по каплям к 100 мл водного раствора, содержащего *n*-амиловый спирт в качестве ПАВ, с концентрацией  $10^{-3}$  моль/л. Полученную гетерогенную систему встряхивали вручную в течение 1 минуты и оставляли на 40 мин. для протекания гидролиза в жидкостный термостат ТЖ-ТБ-01/26Ц при различных температурах: 40, 50 и 60 °С с поддержкой температуры с точностью  $\pm 0,1$  °С. Затем брали пробу 4 мл полученного коллоидного раствора диоксида германия и подвергали его воздействию кавитации при заданной

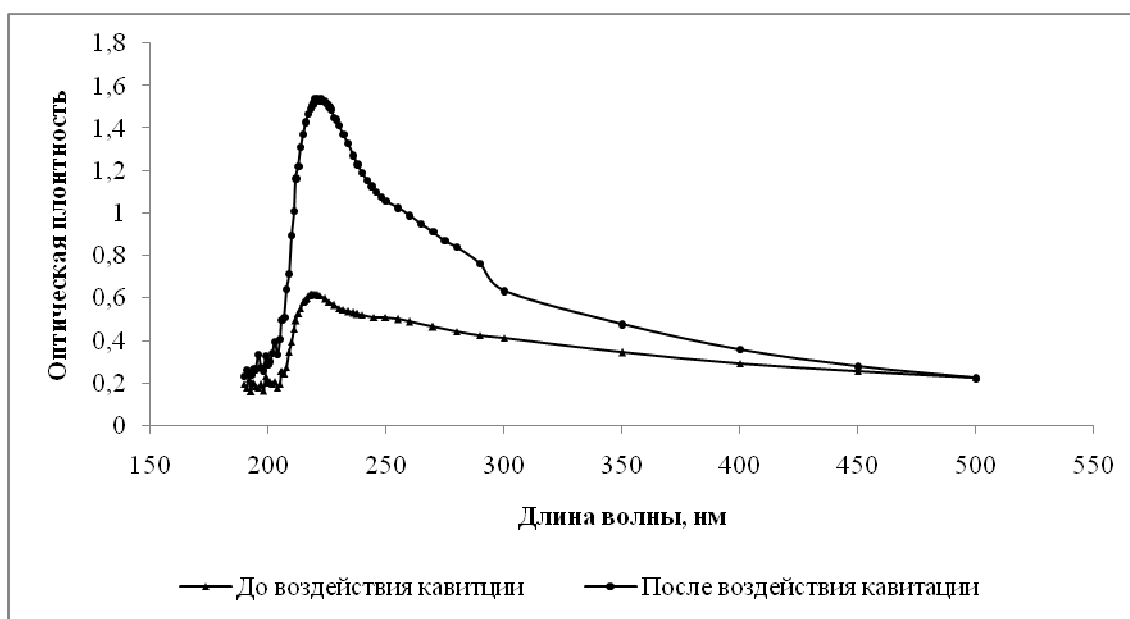
температуре. Параллельно с этим вторую пробу 4 мл термостатировали при той же температуре, не подвергая ее воздействию кавитации.

Звуковую кавитацию в растворе проводили при помощи магнитострикционного излучателя. Переменный электрический ток звуковой частоты подавался с генератора ГЗ-111 через усилитель низких частот на катушку индуктивности, сердечником которой был никелевый стержень марки НП1, соответствующий ГОСТу 492-73, длиной 14 или 16 см, поперечным диаметром 8 мм. Частота звуковой волны, при которой возникал эффект кавитации, составляла 15,7 или 18,0 кГц (в зависимости от длины стержня), напряжение переменного тока, подаваемого на катушку – 3,5В, а мощность установки – порядка 7 Вт. Кавитацию проводили в течение 60, 90 и 120 мин. и затем снимали спектры поглощения и спектры флуоресценции.

Спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой области снимали на сканирующем спектрофотометре UNICO 2800 UV/VIS в диапазоне 190–500 нм с шагом сканирования 0,5 нм. Спектры флуоресценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре RF-5301 PCc длиной волны входящего излучения 220 нм, областью сканирования флуоресцентного излучения от 220 до 900 нм, с шагом сканирования 1 нм.

### Результаты исследования

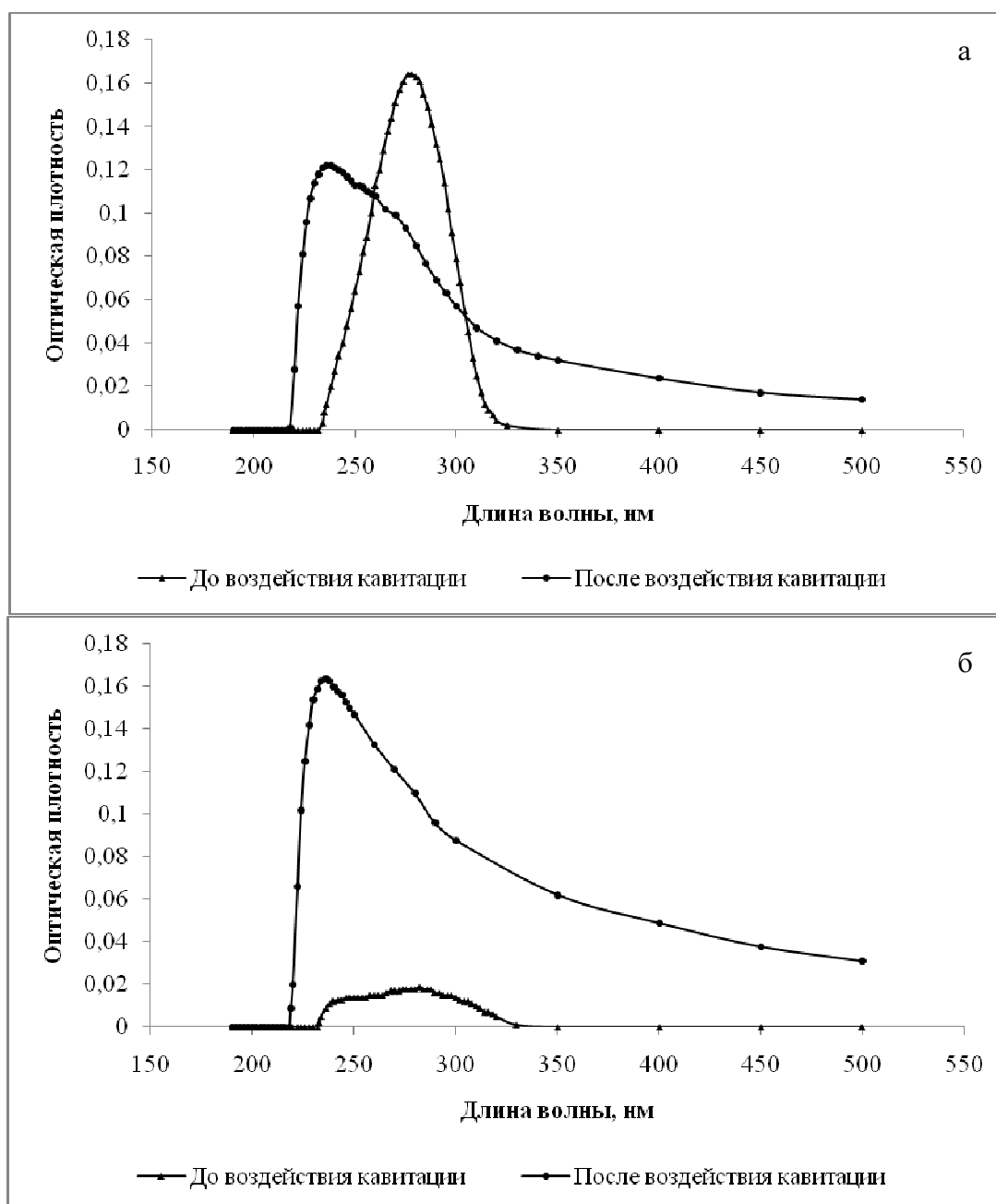
Анализ спектров поглощения в УФ и видимой области показывает, что под воздействием кавитации растет количество частиц диоксида германия. Эффективность дробления частиц можно оценить по разности значений оптической плотности коллоидного раствора до и после воздействия кавитации (рис. 1).



**Рис. 1.** Спектры поглощения коллоидных растворов диоксида германия до и после воздействия кавитации (ПАВ – олеат калия).

Спектры на рис. 1 были сняты для образцов, стабилизированных олеатом калия с концентрацией  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Концентрация прекурсора ( $\text{GeCl}_4$ ) составляла  $10^{-4}$  моль/л, температура гидролиза  $40^\circ\text{C}$ , время кавитации 40 мин., валовая концентрация  $\text{GeO}_2$  в полученном золе составляла  $3 \cdot 10^{-6}$  моль/л. В качестве раствора сравнения использовали раствор олеата калия такой же концентрации. После кавитации оптическая плотность поднимается с 0,617 до 1,539 для максимума поглощения. Это указывает на увеличение числа частиц на единицу объема. Однако гипсохромного сдвига пика на спектре не наблюдается, что говорит об отсутствии перехода в тот размерный диапазон, где начинают активно проявляться квантовые эффекты.

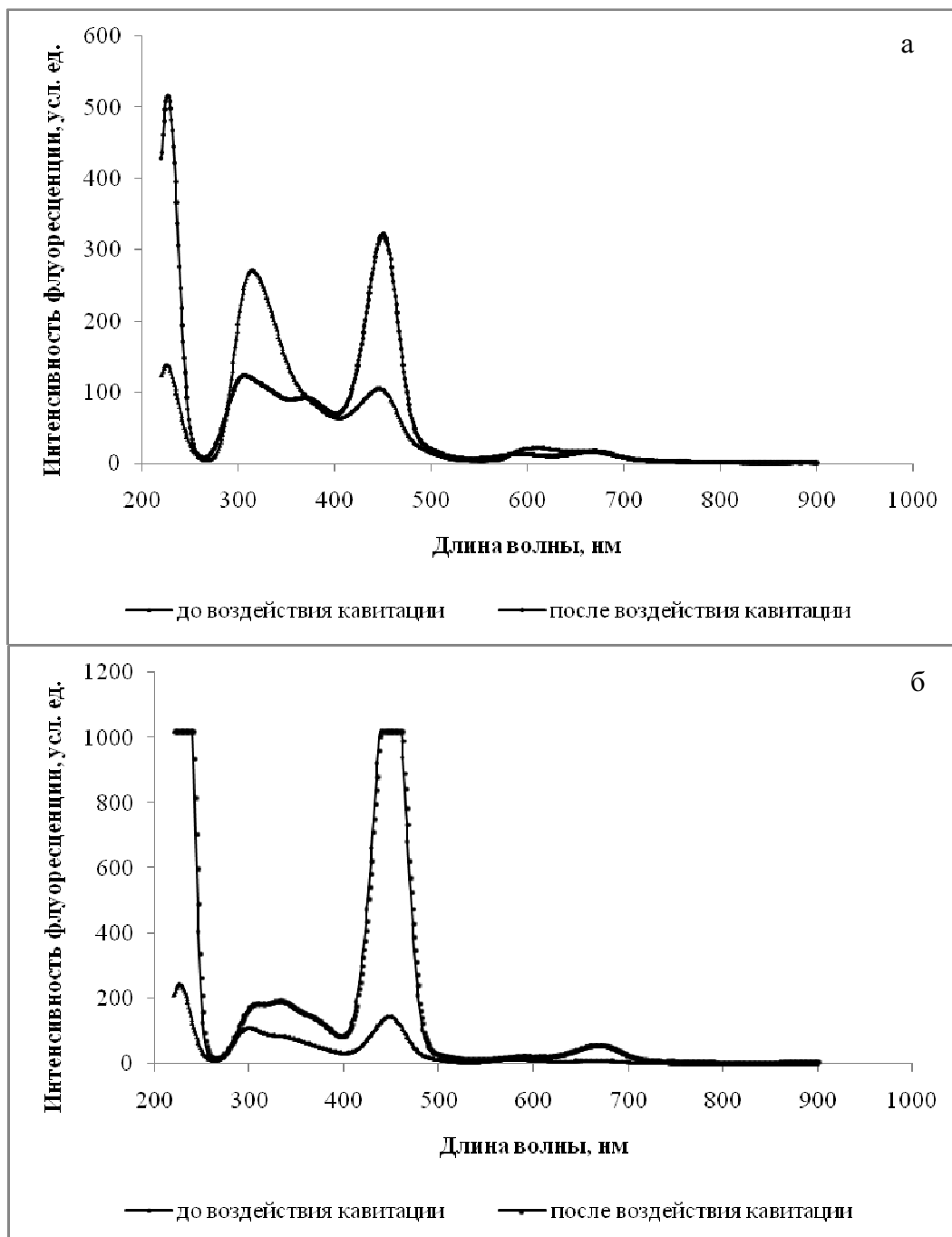
Спектры поглощения, снятые для образцов, стабилизированных *n*-амиловым спиртом концентрацией  $10^{-3}$  моль/л, приведены на рис. 2. Гипсохромный сдвиг максимума поглощения (с 275 нм до 235 нм) на УФ-спектре (рис. 2а) связан с уменьшением размера частиц до нанометрового диапазона, в котором проявляются квантово-размерные эффекты. Более разбавленные коллоидные растворы  $\text{GeO}_2$  (рис. 2б) имеют до кавитации низкую оптическую плотность, но в результате кавитационного воздействия достигается аналогичный гипсохромный сдвиг.



**Рис. 2. Спектры поглощения коллоидных растворов диоксида германия до и после воздействия кавитации (ПАВ – *n*-амиловый спирт):**  
 а – при концентрации прекурсора 0,2 моль /л; б – при концентрации прекурсора 10<sup>-2</sup> моль/л.

Анализ данных флуоресцентной спектроскопии также показывает, что кавитация способствует активному дроблению коллоидных частиц. На это указывает пик, находящийся на 224 нм, который в случае с концентрацией прекурсора 0,2 моль/л увеличивается после воздействия кавитации с 275 до 377 у. е. (рис. 3а) и с 231 у. е. до интенсивности, выше предела измерений прибора (рис. 3б). Положение пиков на длине волны (224 нм), практически совпадающей с длиной волны возбуждающего излучения (220 нм), говорит о том, что он обусловлен релеевским рассеянием. Спектры, снятые для коллоидного раствора, полученного гидролизом прекурсора с концентрацией 10<sup>-3</sup> моль/л, представлены на рис. 3б.

Увеличение пиков, находящихся на 443 нм, с 211 до 244 у. е. и с 135 у. е. до интенсивности, выше предела измерений прибора, показывает увеличение доли частиц, сопоставимых по размеру с длиной возбуждающего излучения, и является пиком дифракции. Об этом говорит длина волны, которой соответствует пик, она в два раза большая, чем длина волны возбуждающего излучения – 443 нм. Появление небольшого пика на  $\approx 662$  нм – еще одно доказательство такого предположения.



**Рис. 3. Спектры флуоресценции коллоидных растворов диоксида германия до и после воздействия кавитации:**

а – при концентрации прекурсора 0,2 моль/л; б - при концентрации прекурсора  $10^{-3}$  моль /л.

На спектрах флуоресценции (рис. 3а) также наблюдается уменьшение интенсивности пика, находящегося на 312 нм, на 150 у. е. и небольшое смещение его в более коротковолновую область. Кроме того, после воздействия кавитации начинает проявляться новый пик на  $\approx 370$  нм. На спектрах, показанных на рис. 3б, наблюдается противоположный эффект. После воздействия звуковой кавитации интенсивность флуоресценции возрастает (пик на 300 нм) на 70 у. е., а пик смещается в более длинноволновую область спектра. Также появляется новый пик на 330 нм.

### **Выводы**

Методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии показана высокая эффективность звуковой кавитации в процессе дробления микрочастиц диоксида германия в коллоидном растворе до размеров порядка нескольких сотен нанометров. Изменение интенсивности максимумов пиков поглощения и флуоресценции при отсутствии их заметного сдвига в длинно- или коротковолновую область указывает на отсутствие квантово-размерных эффектов в полупроводниковом наноматериале. Для дальнейшего уменьшения размеров частиц вплоть до  $10^1$  нм, по-видимому, требуется значительное увеличение мощности или длительности кавитации.

### **Список литературы**

1. Глушкова А.В. Нанотехнологии и нанотоксикология – взгляд на проблему / А.В. Глушкова, А.С. Радиков, В.Р. Рембовский // Токсикологический вестник. – 2007. – № 6. – С. 4-8.
2. Колесниченко А.В. Токсичность наноматериалов – 15 лет исследований / А.В. Колесниченко, М.А. Тимофеев, М.В. Протопопова // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3. – № 3-4. – С. 54-61.
3. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М. : Химия, 1986. – С. 47-53.
4. Фатхутдинова Л.М. Токсичность искусственных наночастиц / Л.М. Фатхутдинова, Т.О. Халиуллин, Р.Р. Залялов // Казанский медицинский журнал. – 2009. – Т. 90. – № 4. – С. 578-584.
5. Chen D. Handbook on Applications of Ultrasound. Sonochemistry for Sustainability / D. Chen, S.K. Sharma, A. Mudhoo. – CRC Press, 2011. – P. 105-127.
6. Rao C.N.R. The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications in Vol. 2 / C.N.R. Rao, A. Muller, A.K. Cheemam. – WILEY-VCH, 2004. – P. 113–169.

## **Рецензенты**

Ашихмина Т.Я., д.тех.н., профессор, заведующий кафедрой химии Вятского государственного гуманитарного университета, заведующий НИЛ биомониторинга ВятГГУ и Института биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Киров.

Баскин З.Л., д.тех.н., профессор кафедры химии Вятского государственного гуманитарного университета, г. Киров.