

УДК 546.05

## БЫСТРЫЙ ГИДРОЛИЗ В МИКРОКАПЛЯХ ВОДНОГО РАСТВОРА $\text{CuSO}_4$ НА ПОВЕРХНОСТИ РАСТВОРА ЩЕЛОЧИ И ПОЛУЧЕНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ МАССИВОВ ОТКРЫТЫХ МИКРОСФЕР СО СТЕНКАМИ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Cu}(\text{OH})_2$

© 2025 г. А. А. Голубева<sup>а</sup>, А. А. Мелешко<sup>а, \*</sup>, В. П. Толстой<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета,  
Университетский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 198504 Россия

\*e-mail: a.meleshko@spbu.ru

Поступила в редакцию 07.11.2024 г.

После доработки 26.11.2024 г.

Принята к публикации 30.11.2024 г.

Впервые показано, что микросферы размером 1–10 мкм со стенками из нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и уникальной морфологией могут быть получены на поверхности раствора щелочи при комнатной температуре и без использования поверхностно-активных веществ. Образование таких микросфер происходит в результате реакций быстрого гидролиза катионов меди(II) при распылении микрокапель водного раствора  $\text{CuSO}_4$  на поверхность щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Установлено, что образующиеся в этих условиях микросферы имеют в стенках по одному отверстию размером в доли или единицы микрометра и ориентированы на поверхности раствора щелочи данным отверстием в сторону воздуха. Они могут быть перенесены на широкий круг подложек по методике вертикального лифта в виде слоев, в которых они преимущественно ориентированы данным отверстием в сторону, противоположную от подложки. Стенки таких микросфер имеют толщину несколько сотен нанометров и образованы совокупностью нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  с морфологией наностержней диаметром 5–10 нм и длиной до 500 нм. При прогреве на воздухе при температуре 150°C данные нанокристаллы теряют воду и образуют нанокристаллы  $\text{CuO}$  без существенного изменения морфологии. Установлено, что нанесение слоев таких микросфер на поверхность ряда подложек, например кремния и титана, придает ей супергидрофильные свойства.

**Ключевые слова:**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuO}$ , открытые микросферы, аэрозоль, супергидрофильность

**DOI:** 10.31857/S0044457X25020151, **EDN:** IBVUCM

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, оксид меди(II) является полупроводником  $p$ -типа со сравнительно узкой шириной запрещенной зоны и обладает уникальным набором электрофизических, каталитических, фотоэлектрических и оптических свойств [1–3]. В частности, характеризуется сравнительно высокой электро- и теплопроводностью, проявляет во многих химических реакциях активные электрокаталитические свойства и входит в состав многих бактерицидных материалов в биомедицине [4–7].

В последнее время объектами пристального изучения являются образцы  $\text{CuO}$ , состоящие из совокупности нанокристаллов, входящих в состав стенок полых микросфер различного размера. Благодаря сравнительно большой удельной поверхности, высокой пористости, наличию активных центров, располагающихся как на внутренней, так

и на внешней поверхности таких полых микросфер, подобные структуры проявляют улучшенные свойства и демонстрируют высокий потенциал в различных областях применения [8].

Среди таких микросфер наибольший интерес представляют микросферы с так называемой ежеподобной морфологией, которая характеризуется наличием нанокристаллов  $\text{CuO}$  с морфологией наностержней, ориентированных, как правило, в направлении от центра таких микросфер. Было показано, что они являются активными фотокатализаторами разложения органических красителей [9], основой покрытий электродов высокочувствительных газовых датчиков [10], суперконденсаторов [11], металл-ионных аккумуляторов (Li-, Al-ионных) [12, 13], электрокатализаторов для реакции выделения кислорода [14] и также фотокатализатора выделения водорода [15].

Ранее  $\text{CuO}$  с подобной морфологией получали преимущественно по гидротермальной методике в условиях, близких к равновесным. При этом, например, в качестве реагентов использовали смеси солей меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{CuCl}_2$  с поверхностно-активными веществами (ПАВ), в частности бромидом цетримониа, и сам синтез выполняли в автоклаве при температурах 130–180°C в течение 12 ч [16, 17]. Данный метод позволяет получить полые микросферы диаметром от 1 до 16 мкм, образованные наностержнями диаметром от 50 нм и более [18, 19]. В работе [20] подобные микросферы  $\text{CuO}$  были получены прямым термическим окислением микросфер меди при температуре 300°C. Поверхность микросфер, полученных таким способом, была образована массивом наностержней диаметром ~20 нм. Авторы работы [21] синтезировали полые микросферы  $\text{CuO}$  диаметром 1.5 мкм, образованные совокупностью наностержней диаметром 60 нм, методом соосаждения из водных растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{NaOH}$  при комнатной температуре в присутствии ПАВ – бромида тетрабутиламмония, и последующим отжигом при 500°C, который был необходим для удаления из структуры следов ПАВ.

Цель настоящей работы – экспериментальное обоснование на примере синтеза полых микросфер со стенками из нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  новой методологии их получения, основанной на использовании реакций быстрого гидролиза солей металлов в микрокаплях их водных растворов, наносимых на поверхность водного раствора щелочи. Перед проведением такого синтеза предполагали, что при попадании микрокапель раствора соли меди(II) на поверхность раствора щелочи реакции гидролиза будут происходить резко в неравновесных условиях. Далее в процессе погружения таких микрокапель в раствор щелочи на границе раздела раствор капли–раствор щелочи будет образовываться слой гидроксида меди, который будет формировать стенку полой микросферы. Такие микросферы на начальной стадии распыления раствора соли меди будут находиться на поверхности раствора щелочи и не погружаться в него, благодаря чему их сравнительно легко можно будет перенести на подложку. Другими словами, в условиях подобных экспериментов микрокапли распыляемого реагента выполняют роль своеобразных матриц-темплатов, на которых формируются слои труднорастворимого вещества, образующего стенки микросфер.

В настоящей работе в соответствии с данной методологией впервые представлены условия синтеза при комнатной температуре и без использования специальных ПАВ открытых микросфер со стенками из  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , образованными совокупностью нанокристаллов с морфологией наностержней диаметром 5–10 нм и длиной до 500 нм. Синтез осуществляли с помощью распыления микрокапель водного раствора  $\text{CuSO}_4$  на поверхность щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Подобная методика синтеза была предложена ранее и опробована при получении микрокапсул со стенками, состоящими из двойных гидроксидов  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$  [22] или гидратированных оксидов  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [23] и  $\text{CeO}_2$  [24]. Особенностью данной методики является выделение стадии образования микрокапсул на поверхности раствора, на который наносятся капли распыленного солевого раствора, и получаются свободно плавающие микрокапсулы с отверстием, ориентированным в сторону воздуха. Как было показано в этих работах, подобные микрокапсулы могут быть перенесены на поверхность подложек двумя способами, а именно в виде слоев, в которых микрокапсулы ориентированы отверстием в сторону подложки и в противоположную.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

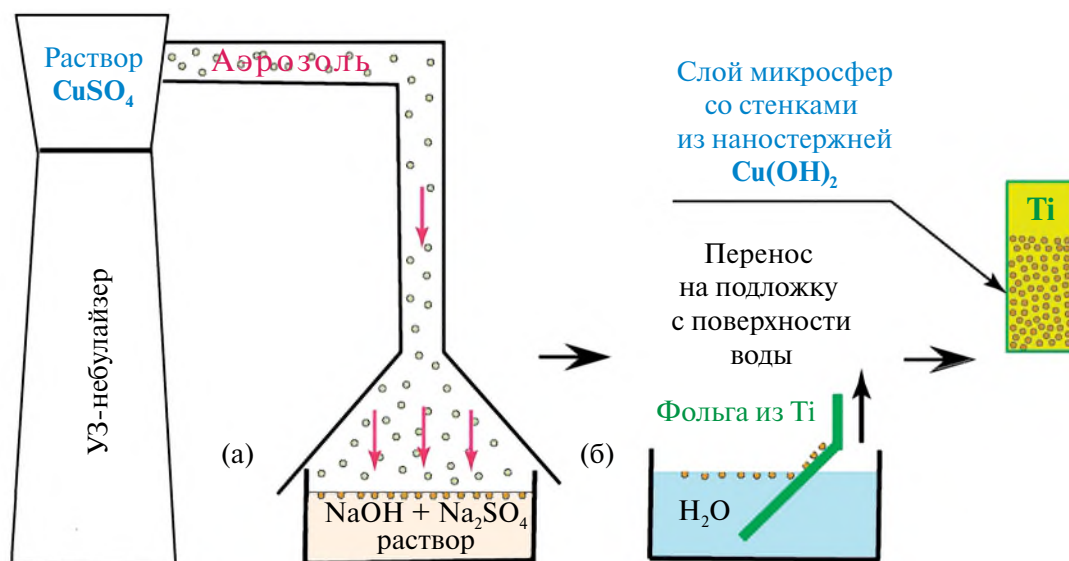
Реагентами для синтеза служили водные растворы  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х. ч.),  $\text{NaOH}$  (х. ч.) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (х. ч.). При приготовлении растворов навески реагентов растворяли в деионизованной воде и перемешивали с помощью магнитной мешалки не менее 30 мин. Для синтеза использовали раствор  $\text{CuSO}_4$  с концентрацией 0.4–1.2 М, а также раствор смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с концентрациями каждого из реагентов, взятыми также в диапазоне 0.4–1.2 М. В качестве подложек для нанесения слоев микросфер использовали пластины монокристаллического кремния размером ~10 × 20 × 0.3 мм и ориентацией 111, а также фольги из титана марки ВТ-1 размером 5 × 15 × 0.05 мм. Перед синтезом пластины кремния очищали от органических загрязнений в процессе их ультразвуковой обработки изопропиловым спиртом на установке УЗВ-1.3, травили в концентрированной  $\text{HF}$  в течение 15 мин, промывали дистиллированной водой и обрабатывали в течение 15 мин в водном растворе  $\text{KOH}$  с pH 9.5, далее промывали деионизованной водой и сушили на воздухе при температуре 60°C. А пластинки из фольги титана промывали

изопропиловым спиртом при одновременной обработке ультразвуком, выдерживали в течение 10 мин в смеси концентрированной серной кислоты и 30%-ной перекиси водорода, взятых в соотношении 3 : 1, трехкратно промывали деионизованной водой и высушивали на воздухе при температуре 60°C.

Для получения микросфер раствор соли меди объемом 1 мл заливали в емкость для распыления ультразвукового генератора производства ZTA мощностью 3 Вт и частотой 20 кГц, а щелочной раствор смеси NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> объемом 3 мл – в плоскую емкость из фторопласта диаметром 3 см. Емкость для распыления солей и фторопластовая емкость были соединены между собой Г-образной стеклянной трубкой с внутренним диаметром 15 мм и длиной 15 см, которая над фторопластовой емкостью имела коническое расширение диаметром до 5 см. Процесс получения микросфер заключался в ультразвуковом распылении раствора соли CuSO<sub>4</sub> и нанесении микрокапель из их аэрозоля на поверхность раствора смеси NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 1а). Время обработки аэрозолем составляло 10–100 с. После завершения обработки аэрозолем микросферы с поверхности раствора смеси NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> переносили на поверхность дистиллированной воды, находящейся в химическом стакане, в котором объем воды составлял 200 мл, и выдерживали на ней в течение 30 мин. Далее переносили на поверхность деионизованной

воды в другом аналогичном стакане и также выдерживали на ней. В результате данных обработок происходило удаление избытка реагентов с поверхности микросфер. Далее слой микросфер с поверхности воды переносили на поверхность кремния или титана по методике вертикального лифта и высушивали на воздухе при температуре 60°C (рис. 1б).

Морфологию образцов исследовали с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ, ПЭМ) с использованием сканирующих микроскопов Zeiss Merlin и Zeiss EVO-40EP при ускоряющем напряжении 4 и 20 кВ соответственно и просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200FE при ускоряющем напряжении 200 кэВ. Состав синтезированных соединений определяли с помощью метода рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием микрозонда Oxford INCA-350, входящего в комплект сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO-40EP. ИК-Фурье-спектры соединений, нанесенных на поверхность кремния, регистрировали на спектрофотометре ФСМ-2201 по методике пропускания, пластину кремния без нанесенного слоя использовали в качестве образца сравнения. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CuK<sub>α</sub>-излучение, 30 кВ, 10 мА). Измерение углов смачивания проводили на гониометре Open Science, оснащенный цифровой



**Рис. 1.** Схематичное изображение последовательности операций при нанесении слоя микросфер со стенками из Cu(OH)<sub>2</sub> на поверхность фольги из титана: а – стадия обработки поверхности раствора смеси NaOH и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> микрокаплями аэрозоля из раствора CuSO<sub>4</sub>, б – этап переноса на подложку массива микросфер по методике вертикального лифта.

камерой TourCam. Для этого на поверхность образца наносили 2 мкл деионизированной воды с расстояния 2 мм с помощью микродозатора Thermo Scientific Light. Для каждого образца было выполнено три измерения по поверхности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

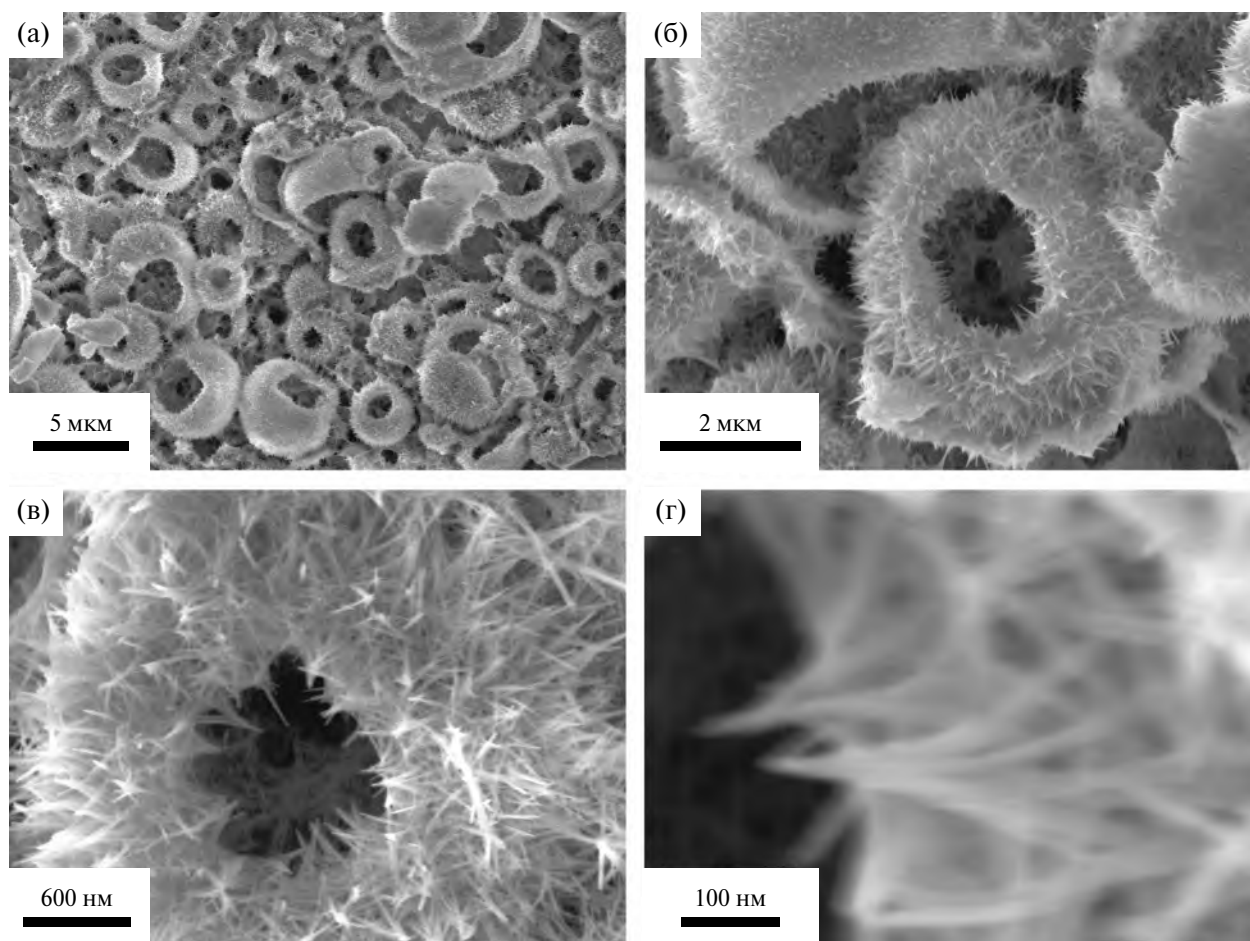
На первом этапе работы был выполнен большой массив экспериментов по оптимизации условий получения микросфер со стенками из  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , включая анализ влияния на процесс формирования стенок микросфер концентрации реагентов и времени обработки аэрозолем раствора  $\text{CuSO}_4$  поверхности раствора щелочи. Так, концентрация растворов  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  задавалась в диапазоне от 0.4 до 1.2 М с шагом 0.4 М. Как результат синтеза с использованием данных растворов на поверхности пластин титана были получены серии слоев  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , и их состав и морфология были изучены методами СЭМ и РСМА. Время обработки аэрозолем поверхности щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  задавалось в диапазоне от 20 до 80 с с шагом 20 с. Установлено, что отдельные микросферы и их массивы образуются только при концентрациях раствора  $\text{CuSO}_4$  1.2 М и растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , больших соответственно, чем 0.8 и 0.4 М. По-видимому, при меньших значениях концентраций реагентов при попадании микрокапель раствора  $\text{CuSO}_4$  на поверхность щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  полное формирование стенок микросфер не успевает происходить, а образуются только отдельные фрагменты таких стенок, которые погружаются в раствор. При этом роль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  в щелочном растворе, по-видимому, заключается в том, что катионы  $\text{Na}^+$  и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  задают более высокую ионную силу такого раствора и, как следствие, ускоряют процесс гидролиза катионов  $\text{Cu}(\text{II})$  и, таким образом, способствуют сравнительно быстрому формированию стенок микросфер.

Плотность расположения на подложке таких микросфер возрастает с увеличением времени обработки от 20 до 60 с, причем при времени в 60 с образуется слой с плотностью расположения микросфер, наиболее близкой к монослойной. Как показал опыт, при большем времени обработки возрастает вероятность нанесения микрокапель раствора  $\text{CuSO}_4$  на уже сформированные на поверхности раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  микросферы, и этот эффект приводит к образованию сплошной пленки  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , которая содержит только отдельные фрагменты стенок микросфер.

Таким образом, с учетом полученных результатов в качестве оптимальных условий формирования микросфер  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и их массивов были выбраны концентрация раствора  $\text{CuSO}_4$ , равная 1.2 М, концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , равные 0.8 и 0.4 М соответственно, и время обработки аэрозолем, равное 60 с. При данных условиях были получены серии образцов и выполнено их исследование с помощью физических методов. Полученные результаты изложены далее по тексту.

Как следует из приведенных на рис. 2 СЭМ-микрофотографий, в выбранных условиях синтеза образуются микросферы размером 1–10 мкм, что соответствует размеру капель в аэрозоле, образующихся при использовании распыляющего устройства. Как видно из рис. 2б и 2в, каждая из микросфер имеет в стенке по одному отверстию диаметром  $\sim 0.5$ –2 мкм, и его величина симбатна размеру самой микросферы. Также можно наблюдать, что стенки таких микросфер имеют толщину в несколько сотен нанометров и образованы совокупностью нанокристаллов с морфологией наностержней диаметром  $< 10$  нм и длиной до 500 нм (рис. 2г). Как видно из рис. 2в, большинство наностержней в составе стенки ориентированы преимущественно в направлении от центра микросферы, и это приводит к тому, что практически все микросферы имеют морфологию так называемых “ежей”.

Исследование фрагментов стенок микросфер методом ПЭМ (рис. 3) позволило более детально охарактеризовать размеры наностержней и порядок их расположения в стенке микросферы. Действительно, диаметр наностержней составляет 5–10 нм, и они имеют преимущественную ориентацию в направлении от центра микросферы, включая те, которые расположены как снаружи, так и внутри микросферы. Обращает на себя внимание, что плотность расположения наностержней является максимальной в средней области стенки, и они образуют сравнительно плотный внутренний слой, который на изображении на рис. 3а имеет более темную окраску. К сожалению, нам не удалось получить изображение каждого из наностержней в режиме так называемого “высокого разрешения” вследствие того, что наностержни столь небольшого диаметра оказались неустойчивы в пучке электронов при получении таких изображений. Тем не менее, подобное изображение было получено для образца, прогретого при температуре  $150^\circ\text{C}$  (рис. 3г). Как видно из рисунка, в образце после прогрева отдельные наностержни сохраняют



**Рис. 2.** СЭМ-электронные микрофотографии, сделанные с различным увеличением слоя микросфер  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , нанесенного на поверхность фольги из титана по методике вертикального лифта.

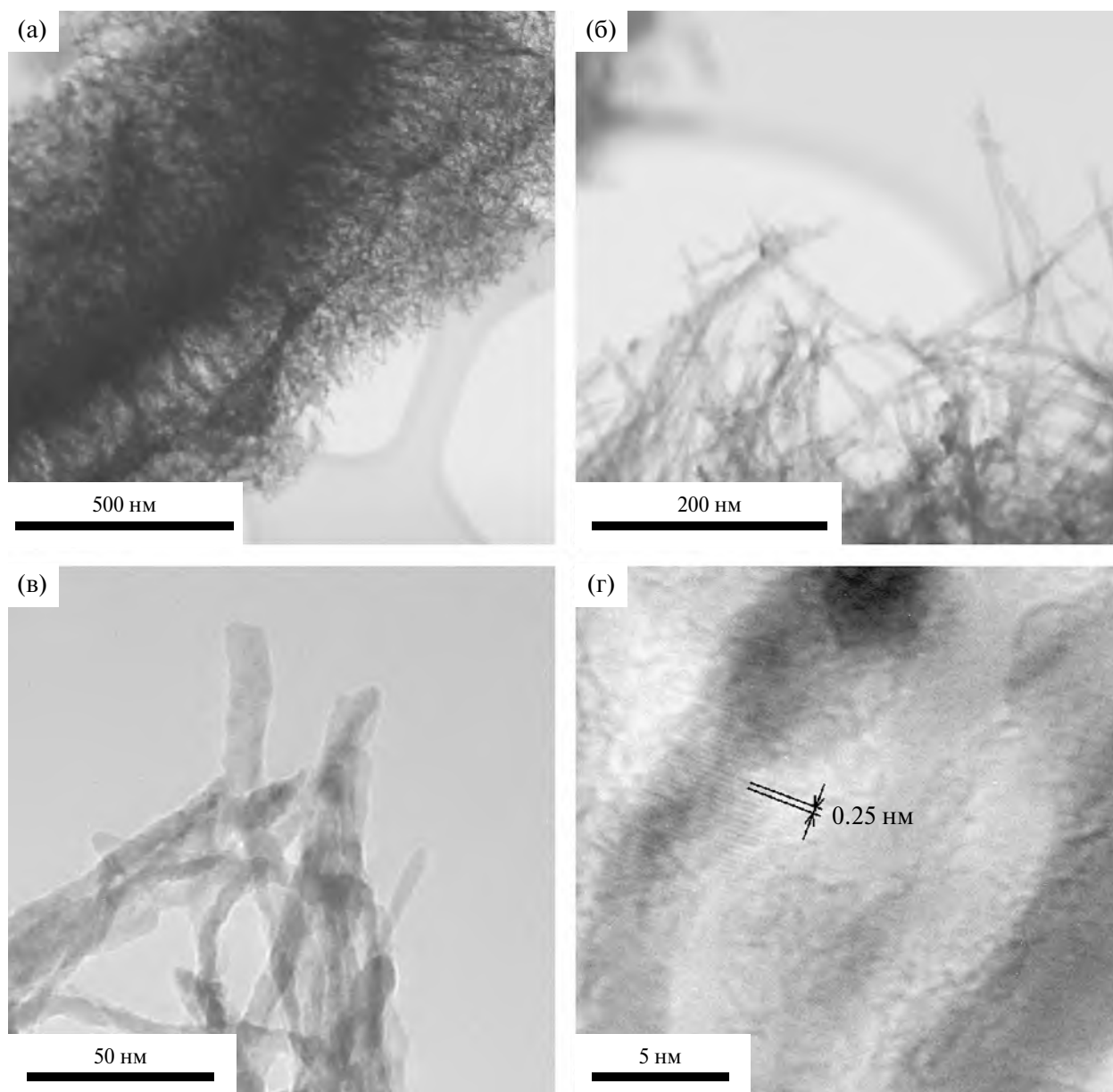
свою морфологию, но уже представляют собой совокупность нанокристаллов  $\text{CuO}$ . В частности, эти нанокристаллы можно идентифицировать по наличию межплоскостного расстояния в 0.25 нм, характерного для расстояния между плоскостями в направлении 11-1 оксида меди с моноклинной кристаллической структурой [25].

Изучение состава полученных микросфер методом рентгеноспектрального микроанализа (рис. 4а) показало, что в составе стенок микросфер присутствуют только атомы  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$ , а содержание атомов  $\text{Na}$  и  $\text{S}$ , которые могли бы включиться в состав стенок из щелочного раствора, составляет <1.5%.

Тип кристаллической структуры вещества стенок синтезированных микросфер был определен методом рентгеновской дифракции (рис. 4б). Так, исходные образцы микросфер (рис. 4б, кривая 1) характеризуются дифрактограммой с пиками при  $2\theta = 19.2^\circ, 27.4^\circ, 39.3^\circ, 41.6^\circ, 46.3^\circ$  и  $62.4^\circ$ , которые обусловлены

дифракцией от плоскостей 020, 021, 002, 111, 130, 060 соответственно в нанокристаллах  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [26]. Для образца, прогретого при температуре  $150^\circ\text{C}$ , пики с максимумами при  $2\theta = 41^\circ, 44.9^\circ, 57.3^\circ$  (рис. 4б, кривая 2) обусловлены дифракцией от плоскостей 11-1, 111 и 202 соответственно в нанокристаллах  $\text{CuO}$  [27]. Сравнивая положение и относительную интенсивность пиков на дифрактограмме с данными JCPDS, можно прийти к заключению, что кристаллическая структура синтезированных нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  подобна спертинииту (карточка JCPDS №00-035-0505), а прогретого образца  $\text{CuO}$  – терониту (карточка JCPDS № 48-1548).

В ИК-Фурье-спектре образца, полученного после нанесения микросфер на поверхность кремния (рис. 4в, кривая 1), наблюдаются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями  $\text{OH}$ -групп в молекулах воды и в составе групп  $\text{Cu}-\text{OH}$  с максимумами при 3572 и  $3303\text{ см}^{-1}$ , полоса поглощения деформационных



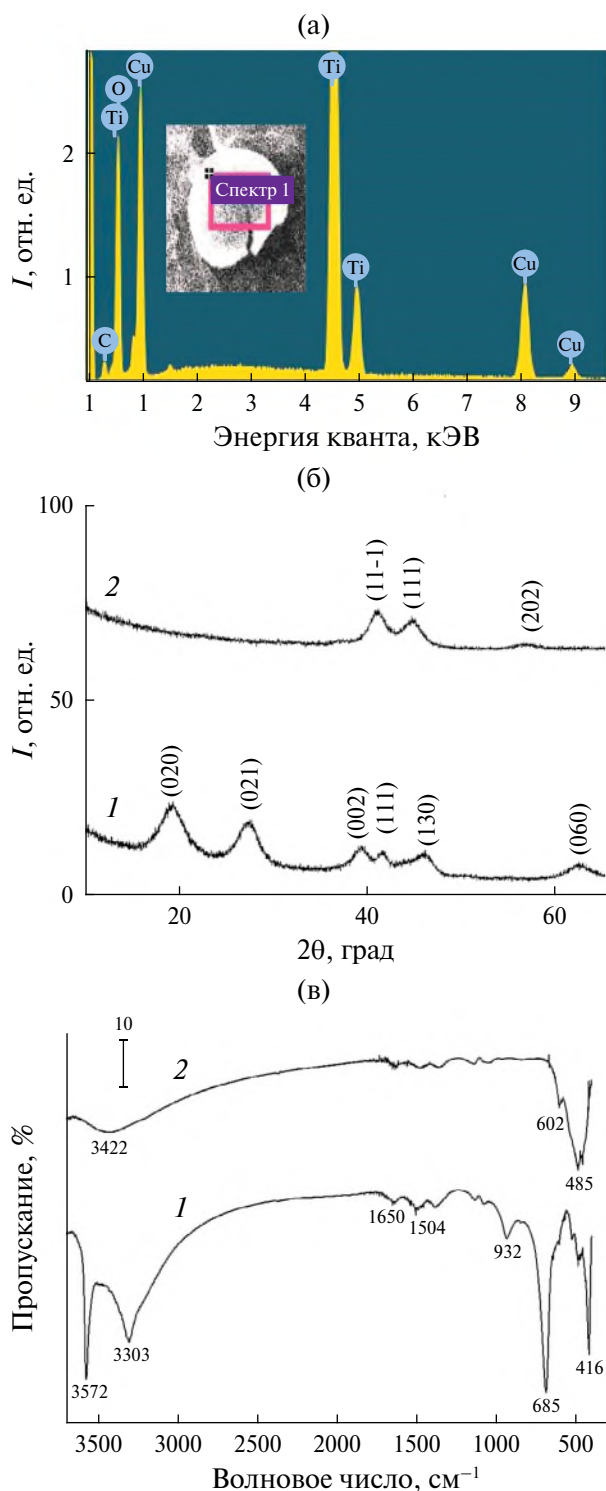
**Рис. 3.** Электронные микрофотографии фрагментов микросфер со стенкой из  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , полученные методом ПЭМ при различном увеличении в режиме светлого поля (а–в), и электронная микрофотография фрагмента стенки аналогичного образца, прогретого на воздухе при температуре  $150^\circ\text{C}$ , полученная в режиме ПЭМ высокого разрешения (г).

колебаний  $\text{OH}$ -групп в молекулах воды и  $\text{Cu}-\text{OH}$ -групп с максимумами при  $1650$  и  $1504\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения с максимумами при  $932$ ,  $685$  и  $416\text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний связей  $\text{Cu}-\text{O}$ . Согласно [28], этот спектр указывает на образование гидроксида меди(II). После прогрева образца при температуре  $150^\circ\text{C}$  в ИК-спектре (рис. 4в, кривая 2) остается широкая полоса поглощения с максимумом валентных колебаний адсорбированных молекул воды при  $3422\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения с максимумами при  $602$  и  $485\text{ см}^{-1}$  в области валентных колебаний связей

$\text{Cu}-\text{O}$ , что, согласно [29], соответствует образованию  $\text{CuO}$ .

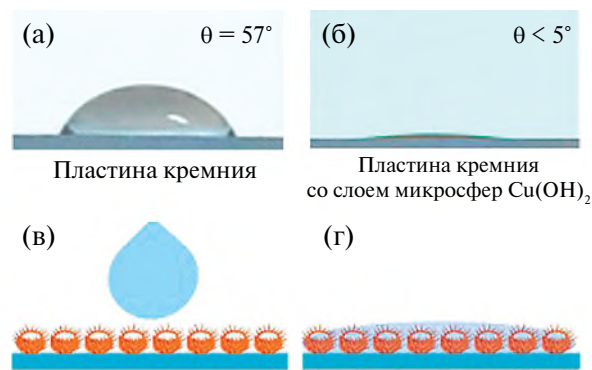
При объяснении полученных результатов, следует отметить, что когда капля раствора  $\text{CuSO}_4$  попадает на поверхность раствора смеси  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , происходит ее одновременное погружение в раствор и реакция быстрого гидролиза катионов  $\text{Cu}(\text{II})$  с образованием нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , имеющего морфологию наностержней. После образования первых зародышей таких кристаллов на начальной стадии формирования стенки микросферы их рост





**Рис. 4.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр микросферы  $\text{Cu(OH)}_2$  (а), рентгеновская дифрактограмма (б) и ИК-Фурье-спектр пропускания (в) микросфер  $\text{Cu(OH)}_2$  до (1) и после (2) прогрева на воздухе при температуре  $150^\circ\text{C}$ .

начинается в процессе смешивания реагентов за счет взаимной диффузии  $\text{OH}^-$ -анионов из раствора щелочи вглубь капли и катионов  $\text{Cu(II)}$  из



**Рис. 5.** Углы смачивания водой поверхности кремния без слоя (а), со слоем (б) микросфер  $\text{Cu(OH)}_2$ , полученным по методике вертикального лифта, в, г – схематичные изображения процесса растекания капли воды по поверхности кремния со слоем микросфер  $\text{Cu(OH)}_2$ .

раствора капли в раствор щелочи, что приводит к росту нанокристаллов с морфологией наностержней в радиальном направлении. Так как на границе раздела воздух–раствор в области частично погруженной капли раствора  $\text{CuSO}_4$  в первый момент времени нет  $\text{OH}^-$ -анионов, то в этой области не происходит образования стенок, и микросферы оказываются открытыми с этой стороны. При прогреве на воздухе при температуре  $150^\circ\text{C}$  данные нанокристаллы теряют воду и образуют нанокристаллы  $\text{CuO}$  без существенного изменения морфологии нанокристаллов исходной микросферы.

После переноса подобных микросфер на подложку на ее поверхности формируется массив из микросфер, которые удерживаются на ней, по-видимому, за счет водородных связей, при этом сила их сцепления с такой поверхностью оказывается достаточной для формирования покрытий, устойчивых при проведении дальнейших испытаний. Сформированный массив задает уникальный 3D-рельеф поверхности и существенно влияет на углы ее смачивания водой. Измерение таких углов на примере микросфер, нанесенных по методике вертикального лифта на поверхность кремния, показало, что подобный слой придает поверхности супергидрофильные свойства (рис. 5). Аналогичные результаты были получены на подложке и из титановой фольги. По аналогии с [30] можно предположить, что такой эффект обусловлен формированием на поверхности кремния после нанесения микросфер многочисленных областей, в которых находится адсорбированная вода, и, с другой стороны, наличием в стенках микросфер большого числа ориентированных наностержней.

В этой связи обращает на себя внимание, что синтезированные в настоящей работе наностержни  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$  имеют по сравнению с работами других авторов наименьший диаметр, равный 5–10 нм. По-видимому, образование таких ультратонких наностержней происходит вследствие того, что сам процесс синтеза происходит в резко неравновесных условиях в течение чрезвычайно ограниченного времени движения микрокапли раствора  $\text{CuSO}_4$  вглубь раствора щелочи. По нашему мнению, это обстоятельство придает полученным микросферам ряд уникальных свойств, которые еще предстоит оценить в будущем в процессе изучения ряда их практических важных свойств.

Обсуждая тематику возможного практического значения предлагаемой методологии получения на поверхности различных подложек ориентированных массивов микросфер со стенками из  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ , нельзя не отметить и возможность сравнительно легкого допирования их состава катионами различных металлов. Достаточно очевидно, что такие синтезы могут быть выполнены с использованием растворов смеси солей меди с солями других металлов. На наш взгляд, не вызывает сомнения большой потенциал применения таких микросфер на практике. Однако изложение особенностей использования таких микросфер для ряда практических применений далеко выходит за рамки настоящей статьи и будет проведено нами в ближайшем будущем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и экспериментально обоснован способ получения на поверхности планарных подложек слоев ориентированных массивов открытых микросфер с “еже”-подобной морфологией и со стенками, состоящими из совокупности наностержней  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$  диаметром 5–10 нм и длиной до 500 нм. Данный способ основан на быстром гидролизе в атмосфере воздуха микрокапель водного раствора соли  $\text{CuSO}_4$  на поверхности щелочного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и последующем переносе образующего на границе раздела раствор щелочи–воздух слоя микросфер на поверхность подложки. Данный метод получения таких микросфер дает возможность получать их ориентированные массивы и фиксировать микросферы на поверхности подложки в пределах слоев открытой частью в сторону от подложки. При прогреве на воздухе

при температуре 150°C нанокристаллы  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  теряют воду и образуют нанокристаллы  $\text{CuO}$  без существенного изменения морфологии. Было установлено, что нанесение слоев таких микросфер на поверхность ряда подложек, например кремния и титана, придает ей супергидрофильные свойства. Не вызывает сомнения большой потенциал возможного применения на практике предлагаемого способа получения подобных микросфер, включая микросферы со стенками из нанокристаллов  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuO}$ , допированных катионами различных переходных металлов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам “Рентгенодифракционных методов исследования” и “Нанотехнологии” Санкт-Петербургского государственного университета за выполненные исследования экспериментальных образцов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00060.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pavlikov A. Y., Saikova S. V., Samoilov A. S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024. V. 69. P. 265.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023623603057>
2. Zhang Q., Zhang K., Xu D. et al. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 60. P. 208.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.09.003>
3. Батушцева Е. В., Толстой В. П. // Журн. неорганич. химии. 2022. Т. 67. № 6. С. 836.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22060058>
4. Zhu D., Wang L., Yu W. et al. // Sci Rep. 2018. V. 8. P. 5282.  
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-23174-z>
5. Sadale S. B., Patil S. B., Teli A. M. et al. // Solid State Sci. 2022. V. 123. P. 106780.  
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106780>
6. Андрийченко Е. О., Зеленов В. И., Бовыка В. Е. и др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 4. С. 638.  
<https://doi.org/10.31857/S0044460X2104020X>
7. Nevezhina A. V., Fadeeva T. V. // Acta Biomed. Sci. 2021. V. 6. № 6-2. P. 37.  
<https://doi.org/10.29413/ABS.2021-6.6-2.5>
8. Nigussie A., Murthy A., Bedassa A. // Res. J. Chem. Environ. 2021. V. 25. № 6. P. 202.
9. Rabbani M., Rahimi R., Bozorgpour M. et al. // Mater. Lett. 2014. V. 119. P. 39.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.12.095>



10. Umar A., Ibrahim A., Ammar H. et al. // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 12084.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.053>
11. Liu D., Liu Y., Bao E. et al. // *J. Energy Storage*. 2023. V. 68. P. 107875.  
<https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107875>
12. Wang J., Liu Y., Wang S. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 1224.  
<https://doi.org/10.1039/c3ta14135g>
13. Jiao S., Zhang X., Zhang G. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 7. P. 3084.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA10632G>
14. Kumar M.A., Debabrata P. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. V. 4. № 9. P. 9412.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01632.s001>
15. Ma H., Tan Y., Liu Z et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 104.  
<https://doi.org/10.3390/nano11010104>
16. Liu X., Xiong H., Yang Y. et al. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. P. 13146.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01299>
17. Meng D., Liu D., Wang G. et al. // *Vacuum*. 2017. V. 144. P. 272.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.013>
18. Ai Y., Pang Q., Liu X. et al. // *Nanomaterials*. 2024. V. 14. P. 1145.  
<https://doi.org/10.3390/nano14131145>
19. Molkenova A., Sarsenov S., Atabaev S. et al. // *Environ. Nanotechnol., Monit. Manage.* 2021. V. 16. P. 100507.  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100507>
20. Cho Y., Huh Y. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009. V. 30. № 6. P. 1410.
21. Dong F., Guo Y., Zhang D. et al. // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. P. 67.  
<https://doi.org/10.3390/nano10010067>
22. Tolstoy V.P., Meleshko A.A., Golubeva A.A. et al. // *Colloids Interfaces*. 2022. V. 6. № 2. P. 32.  
<https://doi.org/10.3390/colloids6020032>
23. Tolstoy V.P., Meleshko A.A., Danilov D.V. // *Mendeleev Commun.* 2024. V. 34. № 3. P. 430.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2024.04.038>
24. Golubeva A.A., Kolesnikov I.E., Tolstoy V.P. // *Ceram. Int.* V. 50. № 24. P. 56025.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.11.025>
25. Zheng Q., Wei Y., Zeng X. et al. // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. № 42. P. 425402.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9f74>
26. Das S., Srivastava V.C. // *Mater. Lett.* 2015. V. 150. P. 130.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.03.018>
27. Zhang F., Huang S., Guo Q. et al. // *Colloids Surf.* 2020. V. 602. P. 125076.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125076>
28. Jaggi V.H., Oswazd H.R. // *Acta Cryst.* 1961. V. 14. P. 1041.  
<https://doi.org/10.1107/S0365110X61003016>
29. Jansanthea P., Saovakon C., Chomkitichai W. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 667.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621050089>
30. Yin Y., Zhu L., Chang X. et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. V. 12. № 45. P. 50962.  
<https://doi.org/10.1021/acsaami.0c11677>

## RAPID HYDROLYSIS OF THE $\text{CuSO}_4$ SALT SOLUTION MICRODROPLETS DEPOSITED ON THE ALKALINE SOLUTION AND THE FORMATION OF ORDERED ARRAYS OF OPEN MICROSPHERES WITH $\text{Cu}(\text{OH})_2$ WALLS

A. A. Golubeva<sup>a</sup>, A. A. Meleshko<sup>a, \*</sup>, V. P. Tolstoy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, 198504 Russia*

*\*e-mail: a.meleshko@spbu.ru*

It was shown for the first time that open microspheres 1–10  $\mu\text{m}$  in size with  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  walls and unique morphology are formed as reactions of rapid hydrolysis of copper (II) cations when microdroplets of aqueous  $\text{CuSO}_4$  solution are sprayed on the surface of alkaline solution of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at room temperature and without the use of surfactants. It has been shown that the microspheres formed under these conditions have a single hole in their walls with a size ranging from fractions to units of a micrometer and they are oriented on the surface of the alkaline solution with this hole facing towards the air. These microspheres can be transferred to various substrates using a vertical elevator technique, where they are deposited in layers with their holes predominantly oriented in the opposite direction from the substrate. It has been found that the walls of these microspheres are several hundred nanometers thick and are composed of a combination of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanocrystals, and nanorods, with a diameter 5–10 nm and a length up to 500 nm. When the samples are heated in air at 150°C, these nanocrystals lose water and form CuO single crystals without significant changes in their morphology. It was found that applying layers of microspheres to the surfaces of various substrates gives it superhydrophilic properties.

**Keywords:**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , CuO, open microspheres, aerosol, superhydrophilicity