

09.1

## Атомарная люминесценция Ag при однопузырьковом сонолизе водной суспензии наночастиц серебра

© Б.М. Гареев, Г.Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа, Уфимский федеральный исследовательский центр РАН, Уфа, Россия  
E-mail: gareev-bulat@yandex.ru

Поступило в Редакцию 11 июня 2021 г.

В окончательной редакции 28 июля 2021 г.

Принято к публикации 28 июля 2021 г.

Впервые зарегистрирована люминесценция атомов Ag при однопузырьковом сонолизе в режиме движения пузырька в водной коллоидной суспензии наночастиц серебра. Данное свечение обусловлено попаданием наночастиц в деформируемый при движениях пузырек и разложением их до атомов со столкновительным возбуждением в неравновесной плазме пузырька. Наночастицы получены методом многопузырькового сонолиза раствора  $\text{AgNO}_3$  с добавкой меда. Этим методом синтезирована устойчивая суспензия наночастиц Ag со средним размером  $\sim 10$  nm. При сравнении экспериментального спектра этой суспензии и смоделированных спектров Ag найдена электронная температура в плазме пузырька  $\sim 10\,000$  K.

**Ключевые слова:** однопузырьковая сонолюминесценция, наночастицы серебра, электронная температура плазмы.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.22.51720.18917

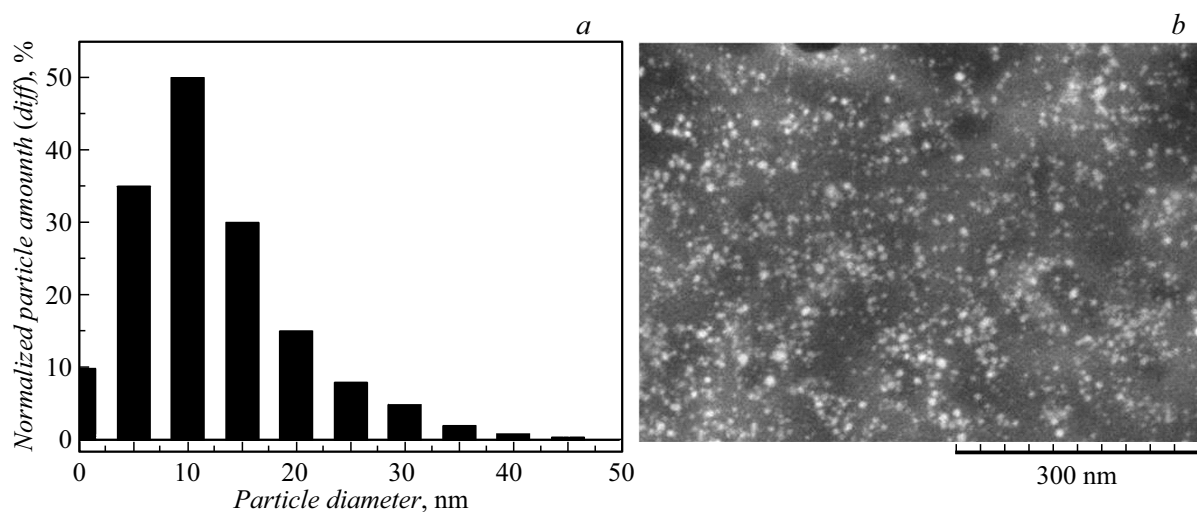
При ультразвуковом облучении жидкостей возникают кавитационные пузырьки, интенсивные движения которых приводят к инъекции в них микро- и нанокпель жидкости. С ними в пузырьки попадают растворенные нелетучие соединения [1]. Сообщалось об обусловленной таким попаданием люминесценции атомов, ионов и молекул при сонолизе растворов малолетучих соединений. Среди них соли щелочных и щелочно-земельных металлов (Na, Mg, K, Li, Ca, Mn, Ba) [2–6], ионов лантанидов  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$ ) [7,8], уранила ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) [9], полиароматические люминофоры [10]. Летучие карбонильные комплексы переходных металлов ( $\text{Me}(\text{CO})_n$ ,  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{W}$ ) попадают в пузырьки путем простого испарения с поверхности раздела жидкость–газ и также дают атомарную люминесценцию металла [11]. Данные случаи сонолюминесценции обусловлены образованием неравновесной плазмы в газопаровых кавитационных пузырьках при акустических колебаниях [12]. В плазме имеет место столкновительное электронное возбуждение с последующей люминесценцией попавших в нее ионных [7–9] либо молекулярных органических люминофоров [11], а также атомов металлов, возникающих вследствие термического разложения соединений этих металлов [2–6,10].

Регистрация в спектрах сонолюминесценции характеристических линий или полос свечения различных веществ позволяет идентифицировать эти вещества, определять по влиянию на интенсивность спектров активизирующие и тушащие люминесценцию добавки, проводить анализ плазмохимических процессов в кавитационных пузырьках. Недавно показано, что подобная сонолюминесцентная спектроскопия осуществима не только для растворов, но и для мелкодисперсных суспензий нерастворимых веществ. Наночастицы этих веществ прони-

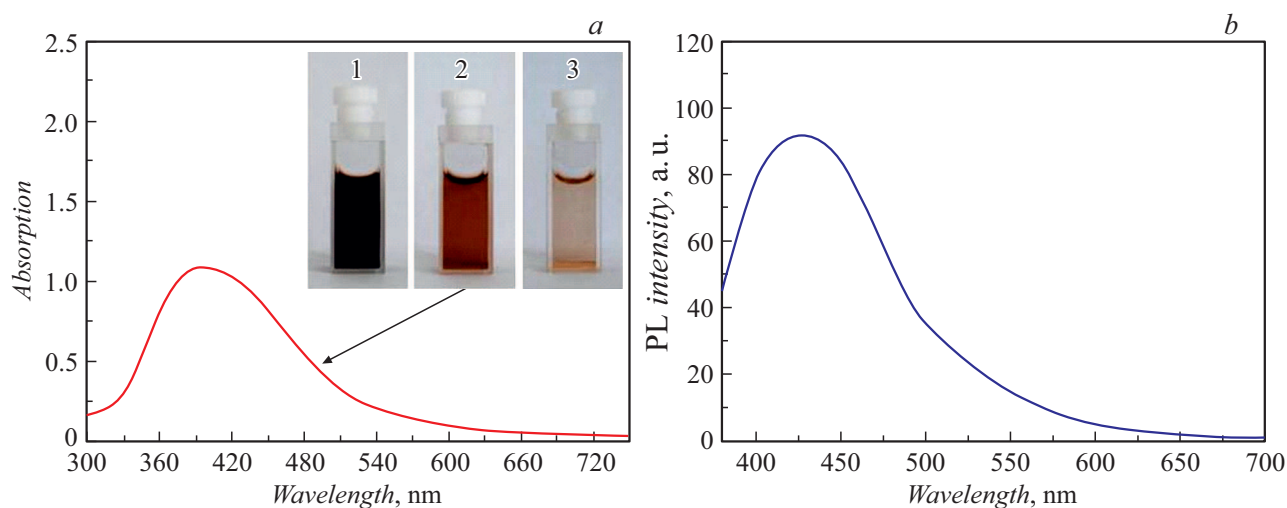
кают в суспензиях внутрь движущегося пузырька без его разрушения, если их размеры малы. Это доказано на примере коллоидных суспензий наночастиц (размером менее 50 nm) карбонила хрома в воде и неорганических кислот, а также суспензий пористых наночастиц  $\text{SiO}_2$ , насыщенных додекакарбонилем рутения и элементной серой. В спектрах однопузырьковой сонолюминесценции в режиме движения пузырька (ОПСЛ-РД) для этих суспензий регистрируются молекулярные линии SiO и атомарные линии Cr, Ru или S [12,13].

С целью расширения круга вовлекаемых в пузырьковые плазмохимические реакции нерастворимых веществ, исследуемых соносpectроскопически, в настоящей работе проведено изучение сонолюминесценции коллоидной суспензии наночастиц серебра, полученной при восстановлении нитрата серебра в водном растворе.

Описано много способов такого восстановления с получением суспензий наночастиц размером от 2 до 100 nm при использовании в качестве восстановителей различных органических соединений [14–16]. Наиболее подходящим для синтеза суспензии с устойчивыми к агрегации наночастицами размером менее 50 nm, прозрачной для регистрации люминесценции, оказался способ восстановления натуральным медом [16]. По этой методике к 20 ml раствора  $\text{AgNO}_3$  (хч, 50 mmol) подлили 20 ml 10% водного раствора натурального меда. Данную смесь подвергли ультразвуковому диспергированию на установке УЗДН-2Т (22 kHz, 20 W) в течение 45 min и получили суспензию наночастиц. Полученные наночастицы отделили центрифугированием, промыли бидистиллированной водой (40 ml) пять раз для удаления остатков непрореагировавшей части смеси. Промывка устраняла попадание растворимых компонентов меда в суспензию наночастиц серебра. Содержание нераствори-



**Рис. 1.** Морфологические характеристики наночастиц серебра. *a* — распределение синтезированных наночастиц по размерам в водной суспензии (распределение установлено методом спектроскопии кросс-корреляции фотонов на приборе Nanophox); *b* — фотография наночастиц на твердой подложке, полученная на электронном сканирующем микроскопе Hitachi SU8000.

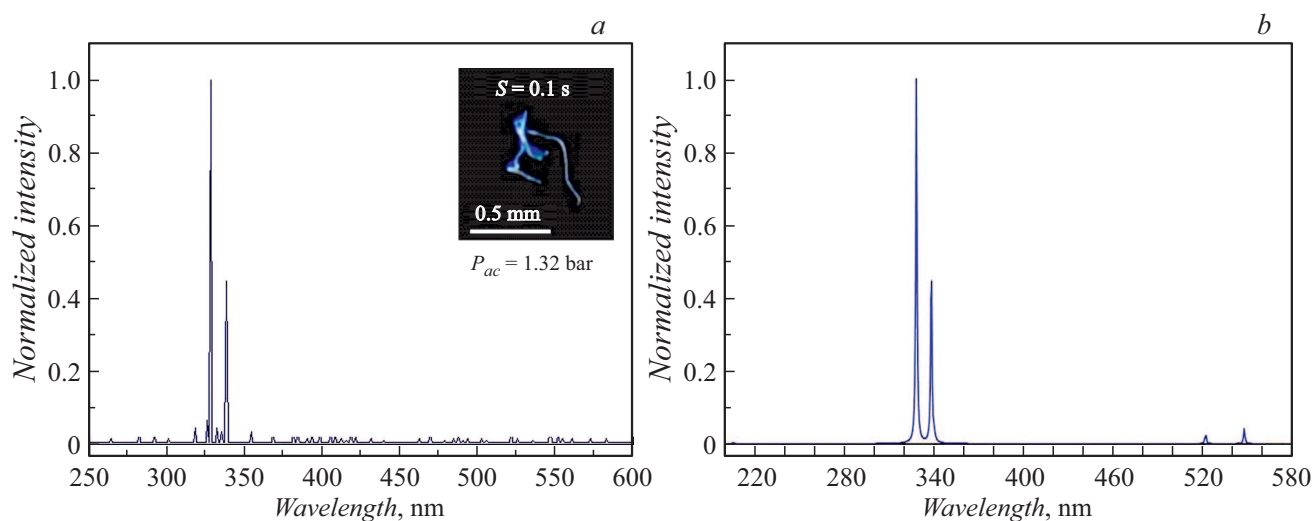


**Рис. 2.** Оптические характеристики наночастиц серебра. *a* — спектр поглощения (Shimadzu SU 1800,  $l = 1$  cm); *b* — спектр фотолуминесценции образца № 2 (Fluorolog 3,  $\lambda_{ex} = 360$  nm).

мых компонентов, в том числе золь металлов, в меде не превышает 0.17% [17], соответственно возможное образование при синтезе примесей наночастиц других металлов в совокупности можно оценить не более чем в 2% от содержания наночастиц серебра. Указанное выше минимизирует возможное влияние нестандартизируемого состава меда на описанные далее результаты.

На рис. 1, *a* приведено распределение синтезированных наночастиц серебра по размерам в водной суспензии, а на рис. 1, *b* представлена их фотография на сухой подложке. Видно, что наночастицы однородны по размеру без признаков агрегации. Данные частицы в воде (объемом 40 ml) образуют сильно окрашенную суспензию темно-коричневого цвета (образец № 1, вставка на рис. 2, *a*). Для регистрации спектров солюлюминесцен-

ции данную суспензию разбавляли водой до 25 раз (образцы № 2, 3, вставка на рис. 2, *a*). Спектры поглощения и фотолуминесценции разбавленной в 5 раз суспензии наночастиц серебра для образца № 2 представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Для получения однопузырьковой солюлюминесценции неподвижного пузырька (ОПСЛ) и ОПСЛ-РД в суспензии наночастиц серебра (средний размер 10 nm) использовалось оборудование, описанное в работе [12]. В заполненной суспензией сферической колбе диаметром 57 mm возбуждалась стоячая волна на частоте  $\sim 27$  kHz с помощью пьезокерамических преобразователей. Свет от пузырька доставлялся кварцевым световодом диаметром 0.2 mm на входную щель сканирующего монохроматора МДР-206. Входной торец световода располагался на расстоянии



**Рис. 3.** *a* — фотография (на вставке) и спектр ОПСЛ-РД водного раствора наночастиц серебра; *b* — программно-симулированный спектр атомарного серебра при  $T = 10\,000\text{ K}$ .

3 mm от пузырька. Свечение неподвижного пузырька наблюдалось при акустическом давлении в центре колбы 1.2 bar, а в режиме движения пузырька с амплитудой его отклонений от центра колбы не более 0.6 mm — при 1.32 bar. На рис. 3, *a* приведен спектр ОПСЛ-РД высокого разрешения ( $\Delta\lambda = 0.9\text{ nm}$ ). В этом спектре присутствуют интенсивные линии при 328 и 338 nm и ряд менее интенсивных линий при 520, 546 nm и др., которые однозначно идентифицируются как линии излучения атомарного серебра [18]. В случае ОПСЛ пузырек излучает свет, но атомарные линии в спектре высокого разрешения не регистрируются. В спектре наблюдается только известный [1] и не приведенный в данной работе бесструктурный широкополосный континуум излучения плазмы пузырька в воде в спектре низкого разрешения ( $\Delta\lambda = 5\text{--}10\text{ nm}$ ). Данные континуумы идентичны в случаях ОПСЛ и ОПСЛ-РД.

По соотношениям интенсивностей различных атомарных линий, сравнивая экспериментально полученные (рис. 3, *a*) и симулированные спектры, можно определить электронную температуру в плазме пузырька [12]. Для подбора наиболее подходящего значения температуры с помощью компьютерной программы [19] были симулированы спектры атомарного серебра при температурах от 1000 до 15 000 K. На рис. 3, *b* представлен симулированный спектр при 10 000 K. Как видно из сравнения рис. 3, *a* и *b*, экспериментальный спектр практически совпадает с симулированным. Полученный результат согласуется со значениями электронной температуры 9500–10 000 K, найденными при ОПСЛ-РД водных суспензий карбониллов хрома и рутения [12,13].

Таким образом, впервые зарегистрирована атомарная люминесценция Ag при однопузырьковой сонолюминесценции движущегося пузырька в водных суспензиях наночастиц серебра. Полученный результат подтверждает попадание нерастворимых наночастиц в соногенерируе-

мые пузырьки и возможность применения коллоидных суспензий для сонолюминесцентной спектроскопии подобных объектов.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ АААА-А19-119022290005-5).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] T.J. Matula, R.A. Roy, P.D. Mourad, W.B. McNamara III, K.S. Suslick, *Phys. Rev. Lett.*, **75** (13), 2602 (1995). DOI: 10.1103/PhysRevLett.75.2602
- [2] C. Sehgal, R.J. Steer, R.J. Sutherland, R.E. Verral, *J. Chem. Phys.*, **70** (5), 2242 (1979).
- [3] K.J. Taylor, P.D. Jarman, *Aust. J. Phys.*, **23** (3), 319 (1970).
- [4] S. Hatanaka, K.S. Suslick, *Proc. Mtgs Acoust.*, **38** (1), 045029 (2019). DOI: 10.1121/2.0001173
- [5] М.В. Казачек, Т.В. Гордейчук, А.С. Починок, *Фотоника*, **14** (3), 260 (2020). DOI: 10.22184/1993-7296.FRos.2020.14.3.260.263
- [6] Т.В. Гордейчук, М.В. Казачек, *ЖФХ*, **93** (5), 793 (2019). DOI: 10.1134/S004445371905011X
- [7] G.L. Sharipov, R.K. Gainetdinov, A.M. Abdrakhmanov, *Rus. Chem. Bull.*, **52** (9), 1969 (2003). DOI: 10.1023/B:RUCB.0000009640.25570.49
- [8] R. Pflieger, J. Schneider, B. Siboulet, H. Mohwald, S.I. Nikitenko, *J. Phys. Chem.*, **117** (10), 2979 (2013). DOI: 10.1021/jp312067y
- [9] R. Pflieger, V. Cousin, N. Barré, P. Moisy, S.I. Nikitenko, *Chem. Eur. J.*, **18** (2), 410 (2012). DOI: 10.1002/chem.201102150

- [10] G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, A.A. Tukhbatullin, *J. Lumin.*, **215**, 116684 (2019). DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.116684
- [11] K.S. Suslick, E.B. Flint, M.W. Grinstaff, K.A. Kemper, *J. Phys. Chem.*, **97** (13), 3098 (1993). DOI: 10.1021/J100115A007
- [12] G.L. Sharipov, B.M. Gareev, A.M. Abdrakhmanov, *Ultrason. Sonochem.*, **51**, 178 (2019). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.10.028
- [13] G.L. Sharipov, A.M. Abdrakhmanov, B.M. Gareev, A.A. Tukhbatullin, *Ultrason. Sonochem.*, **61**, 104842 (2020). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2019.104842
- [14] X. Hangxun, K.S. Suslick, *ACS Nano*, **4** (6), 3209 (2010). DOI: 10.1021/nn100987k
- [15] A. Ebrahiminezhad, S. Taghizadeh, Y. Ghasemi, *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, **13** (1), 1 (2017). DOI: 10.3844/ajbbsp.2017.1.6
- [16] A. Sharanappa, A.R. Shet, L.R. Patil, V.S. Hombalimath, S. Kadapure, *Int. J. Res. Pharm. Sci.*, **11** (3), 4726 (2020). DOI: 10.26452/ijrps.v11i3.2762
- [17] C. Santos-Buelga, A.M. González-Paramás, in *Bee products — chemical and biological properties*, ed. by J.M. Alvarez-Suares (Springer, Cham, 2017), p. 43–82. DOI: 10.1007/978-3-319-59689-1\_3
- [18] A. Kramida, Y. Ralchenko, J. Reader, *NIST ASD Team (2018). NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.6.1)* [Электронный ресурс]. URL: <https://physics.nist.gov/asd>
- [19] D.J. Flannigan, *J. Chem. Educ.*, **91** (10), 1736 (2014). DOI: 10.1021/ed500479u