

03;10

Сонолюминесценция суспензий нерастворимых наночастиц карбонила хрома в воде и неорганических кислотах

© Г.Л. Шарипов, Б.М. Гареев, А.М. Абдрахманов

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

E-mail: glus@anrb.ru

Поступило в Редакцию 1 августа 2018 г.

Впервые описаны процесс приготовления и сонолюминесценция нанодисперсных суспензий $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в воде, 83% H_2SO_4 и 74% H_3PO_4 . В спектрах одно- и многопузырьковой сонолюминесценции этих суспензий зарегистрированы линии атома хрома, аналогичные соответствующим линиям в спектрах сонолюминесценции истинных растворов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в додекане. Сонолюминесценция нанодисперсных суспензий карбонила металла, с помощью которой была измерена электронная температура, достигаемая в пузырьках при сонолизе (от 6500 до 16000 К в воде и кислотах), расширяет сферу действия сонохимической модели инъекции наночастиц малолетучих соединений в кавитационные пузырьки за счет включения в нее инъекции наночастиц суспензий нерастворимых веществ.

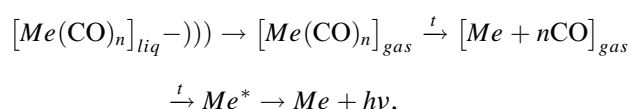
DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47009.17485

Непосредственное попадание растворенных веществ в кавитационные пузырьки, возникающие при сонолизе растворов, является одной из основных причин сонохимических превращений этих веществ [1]. Легче всего проникают в пузырьки растворенные газы и легколетучие соединения, например карбонилы металлов (Me) $\text{Me}(\text{CO})_n$ [2,3]. Последние, в частности, разлагаются под действием высокой температуры в пузырьках. Затем при соударениях с другими частицами в горячем газовом ядре пузырька происходит возбуждение возникших при разложении атомов металлов и испускание характерных линий, регистрируемых в

Температура в пузырьках, измеренная при сонолизе суспензий $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в неорганических растворителях (насыщение — Ar, $T = 278 \text{ K}$, удельная мощность ультразвука при МПСЛ $1 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$)

Растворитель	Режим сонолюминесценции	T, K
H_2O	МПСЛ	6500
	ОПСЛ, $p_a = 1.12 \text{ bar}$	8000
$\text{H}_2\text{SO}_4, 83\%$	МПСЛ	11000
	ОПСЛ, $p_a = 2.4 \text{ bar}$	13800
$\text{H}_3\text{PO}_4, 74\%$	МПСЛ	13500
	ОПСЛ, $p_a = 2.5 \text{ bar}$	16000

спектре сонолюминесценции:

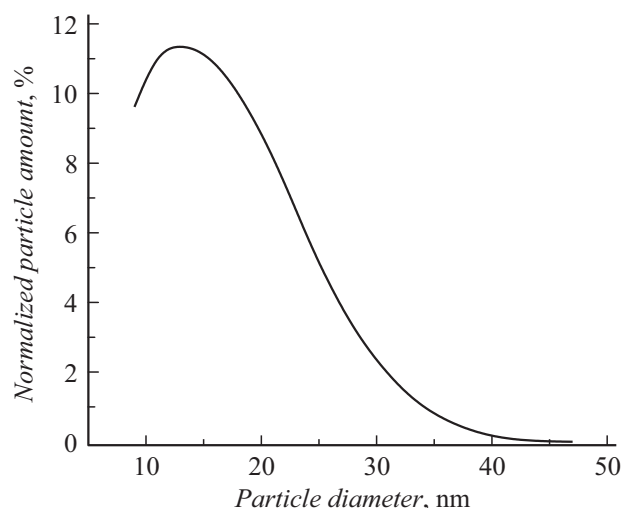


где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; n = 5, 6$ [2].

Измеряя интенсивности атомарных линий металлов, можно определить электронную температуру, достигаемую в пузырьках [3].

Возможность участия во внутривузырьковых сонохимических реакциях может быть ограничена растворимостью некоторых веществ в определенных жидкостях. Например, $\text{Me}(\text{CO})_n$ нерастворимы в воде и минеральных кислотах. В настоящей работе показано, что это ограничение можно преодолеть, используя нанодисперсные суспензии нерастворимых веществ.

С помощью сонодиспергирования кристаллов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в воде (0.1 g в 30 ml) под действием ультразвука (20 kHz, 20 W, 10 min) была приготовлена начальная широкофракционная суспензия. Фильтрацией через мембранный фильтр МФАС-Б-1 с размером пор $0.05 \mu\text{m}$ выделена нанодисперсная фракция этой суспензии. Методом лазерного рассеяния (Shimadzu SALD-7101) установлен средний размер частиц данной фракции 15–20 nm (см. рисунок). Сохранение элементного состава наночастиц в виде $\text{Cr}(\text{CO})_6$ подтверждено их экстракцией из суспензии в додекановый раствор и совпадением спектра поглощения экстракта со



Распределение наночастиц карбонила хрома по размерам в водной суспензии.

спектром поглощения раствора в додекане исходного карбонила хрома. В дальнейшем для указанной водной суспензии были зарегистрированы линейчатые спектры атома хрома при одно- (27.6 kHz, акустическое давление $p_a = 1.12$ bar) и многопузырьковой (20 kHz, удельная мощность ультразвука $1 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$) сонолюминесценции (ОПСЛ и МПСЛ соответственно). Аналогичные спектры зарегистрированы и для приготовленных на основе водной суспензии нанодисперсных суспензий $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в 83% H_2SO_4 (28.9 kHz, 2.4 bar — ОПСЛ, 20 kHz, $1 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$ — МПСЛ) и 74% H_3PO_4 (28.3 kHz, 2.5 bar — ОПСЛ, 20 kHz, $1 \text{ W} \cdot \text{ml}^{-1}$ — МПСЛ). Данные спектры аналогичны соответствующим спектрам ОПСЛ и МПСЛ (спектры МПСЛ получены также ранее [3]) для растворов $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в додекане. Очевидно, в суспензиях наночастицы карбонила металла проникают в осциллирующие в ультразвуковом поле пузырьки гораздо большего, чем эти наночастицы, размера (порядка одного-десятков микрометров [4]) через стенки пузырьков. Затем они разлагаются аналогично тому, как это происходит с молекулами $\text{Cr}(\text{CO})_6$, испарившимися со стенок пузырьков, в растворе [2,3]. Полученные спектры сонолюминесценции были использованы для оценок методом

сравнения интенсивности двух атомарных линий [1] температуры в пузырьках в неорганических жидкостях, значения которой находятся в диапазоне от 6500 К (МПСЛ в воде) до 16 000 К (ОПСЛ в 74% H_3PO_4) (см. таблицу). Это наивысшие значения температуры, характерные для электронной компоненты неравновесной, как показано в последнее время [5–8], плазмы, возникающей при сонолизе в кавитационных пузырьках.

Описанное наблюдение сонолюминесценции нанодисперсных суспензий $\text{Cr}(\text{CO})_6$ расширяет сферу действия известной сонохимической модели инъекции наночастиц [9], описывающей попадание нелетучих соединений из растворов в пузырьки, за счет включения в нее механизма инъекции наночастиц суспензий нерастворимых веществ.

Авторы выражают благодарность Л.А. Бадьковой за измерение размеров наночастиц на оборудовании Центра коллективного пользования Уфимского института химии РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания на 2018 г. (тема 0246-2018-0045).

Список литературы

- [1] *Grieser F., Choi P.-K., Enomoto N., Harada H., Okitsu K., Yasui K.* Sonochemistry and the acoustic bubble. Elsevier, 2015. 298 p.
- [2] *Suslick K.S., Flint E.B., Grinstaff M.W., Kemper K.A.* // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 3098–3099.
- [3] *Didenko Y.T., McNamara III W.B., Suslick K.S.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. P. 777–780.
- [4] *Borisenok V.A.* // *Acoust. Phys.* 2015. V. 61. P. 308–332.
- [5] *Ndiaye A.A., Pflieger R., Siboulet B., Molina J., Dufreche J.F., Nikitenko S.I.* // *J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 116. P. 4860–4867.
- [6] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2012. V. 3. P. 2401–2404.
- [7] *Flannigan D.J., Suslick K.S.* // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. P. 15886–15893.
- [8] *Pflieger R., Ouerhani T., Belmonte T., Nikitenko S.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 26272–26279.
- [9] *Xu H., Eddingsaas N.C., Suslick K.S.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6060–6061.