

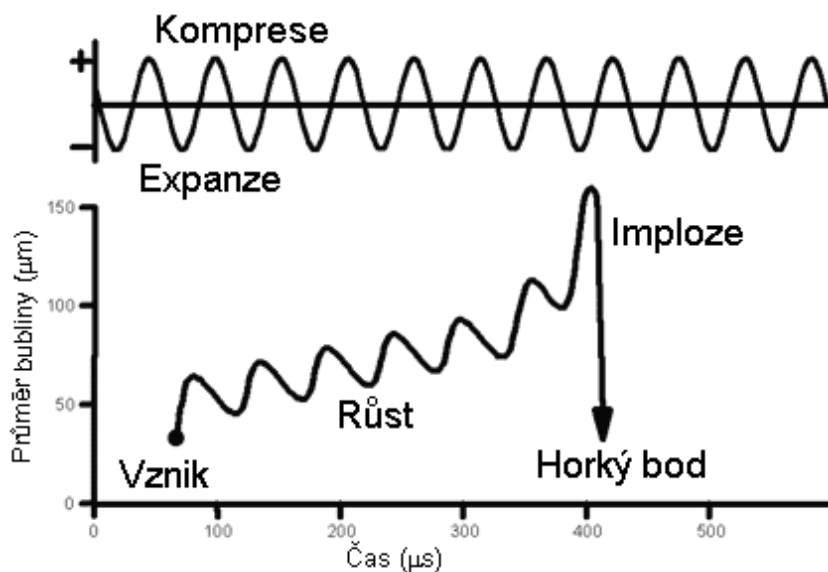
## Úloha 5. Sonochemická příprava nanoskopického Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Prof. RNDr. Jiří Pinkas, Ph.D.

Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, MU Brno

### 5.1 Obecně o ultrazvuku

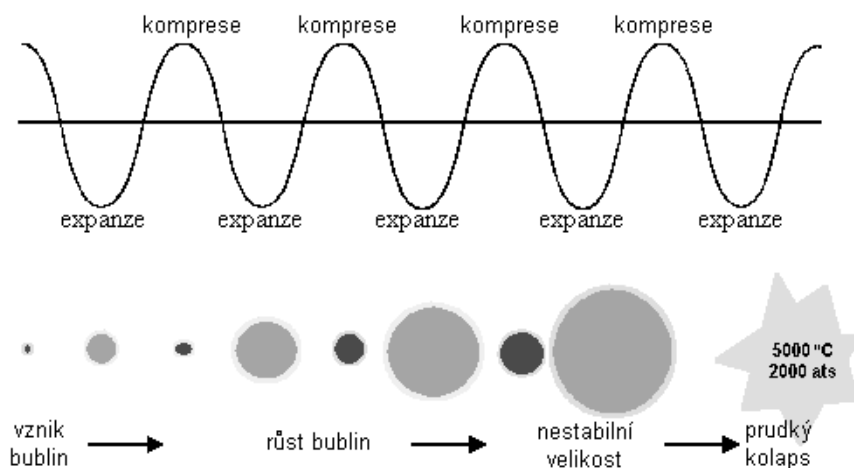
V nedávné době byl objeven nový zdroj iniciace chemických reakcí. Jedná se o využití energie zvuku v podobě tlakových vln. První použití ultrazvuku bylo uskutečněno v roce 1917, a to ke zjišťování hloubky vody. Později se začal používat v medicíně a v testování kvality materiálů. Nyní je využíván v oblasti chemie jako nový způsob přípravy materiálů. Základem této metody je tvorba periodických tlakových vln, které v daném rozpouštědle aktivují tzv. **bublinový kolaps**. Základní podmínka pro tento přenos energie je přítomnost kapaliny, která je prostředníkem mezi reagentem a zdrojem. Periodicky se opakující zvuková vlna představuje tlakovou vlnou, která se střídavě stlačuje a rozpíná v objemu řádu molekulových vzdáleností. Tedy průměrná vzdálenost molekul se bude měnit jako jejich molekulové oscilace. Působením periodických tlakových změn se vzdálenost mezi molekulami zvětšuje a tím se hroutí struktura celé kapaliny za tvorby prázdných prostor neboli **kavitačních bublin**. Pro roztržení čisté kapaliny by bylo třeba enormních tlakových hodnot.



**Obr. 1** Průběh kavitace. Horní graf – průběh hodnoty tlaku v čase. Dolní graf – průměr kavitační bubliny.

Použití nižší energie je možné tehdy, pokud v kapalině existují tzv. **slabé body**. Ty způsobují svojí přítomností snížení síly potřebné k roztažení kapaliny. Slabé body jsou např. molekuly rozpuštěného plynu, malé pevné částičky nebo i zavedené plynové bublinky. Dochází tak ke snadnějšímu navození kavitačního cyklu. Bubliny zde rostou (300 μs) z malé formy, kde se v jejich objemu objevuje mlha nebo plyn z okolního prostředí, do rovnovážné velikosti, která odpovídá frekvenci rezonance bubliny, na kterou zvuková frekvence působí. Po dosažení kritické

velikosti 170–300  $\mu\text{m}$  dochází ke kavitacnímu zhroucení, tzv. adiabatické kompresi trvající asi 2  $\mu\text{s}$ . Bublina během kolapsu zmenšuje symetricky svůj průměr. Bylo zjištěno, že plyn uvnitř bubliny může být ohřát na teplotu až 5000–10 000  $^{\circ}\text{C}$  a okolní kapalná vrstva až 2000  $^{\circ}\text{C}$ . Zvýšení tlaků se pohybuje ve stovkách atmosfér. Toto krátkodobé lokalizované zvýšení teploty a tlaku na extrémní hodnoty se nazývá **horký bod** a je podstatou iniciace reakcí ultrazvukem. Doba trvání takového stavu je v řádu nanosekund a je doprovázen vysokými teplotními gradienty až  $10^{10} \text{ K s}^{-1}$ . Kolaps kavitacních bublin umožňuje přenos energie pro následné chemické reakce.



*Obr. 2 Bublinový růst*

## 5.2 Řízení sonochemických reakcí

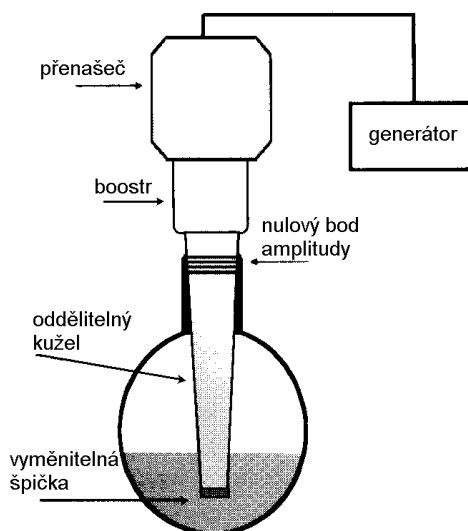
Sonochemické reakce mohou probíhat dvěma způsoby. Těkavé reaktanty difundují do plynného obsahu rostoucích bublin a jsou stlačeny a silně zahřáty během **bublinového kolapsu**. Netěkavé reaktanty jsou ohřáty na vysokou teplotu v blízkosti kolabující bubliny. Kavitace je také provázena silnými rázovými vlnami šířícími se od horkého bodu.

Vhodným nastavením a kombinací podmínek lze ovlivnit průběh sonochemické reakce zvýšit tak např. výtěžek. Jeden z hlavních parametrů, které ovlivňují průběh reakce, je **frekvence**. Ta dokáže ovlivnit účinky ultrazvuku. Se zvyšující se frekvencí dochází ke snadnější kavitaci. Jako vhodný rozsah pro pracovní frekvenci je 20–40 kHz. Při vyšší frekvenci v oblasti MHz je špatně navozována tvorba kavitace v kapalině. Počet zvukových vln procházejících za jednu sekundu by byl velký a čas na rozestupování molekul velice krátký. Tím by navození kavitace bylo velice obtížné. Dalšími vlastnostmi ovlivňující průběh kavitace jsou **viskozita** a **povrchové napětí** rozpouštědla. U viskózních kapalin tvorba a zhroucení bubliny vyžaduje více síly k překonání odporu dané kapalinou. Nízká hodnota povrchového napětí, proto usnadní tvorbu bublin. Dochází zde ke snadnější tvorbě mezifáze kapalina - plyn, a proto lze toto rozhraní snáze vytvořit přidáním smáčedel. Také **těkavost rozpouštědla** má vliv na sonochemickou reakci. Výhodné je používat vysokovroucí rozpouštědla. Ta mají nízkou tenzi par a uvnitř bubliny netlumí kavitaci. Při použití nízkovroucích rozpouštědel by mohlo dojít k varu a rozsáhle tvorbě kavitacního cyklu. Ten by vytvořil bariéru k přenosu zvuku a došlo by ke snížení energetického

efektu ultrazvuku. Přítomnost plynových bublinek je také jednou z podmínek pro kavitaci. Jak už bylo řečeno v obecné části, tyto bublinky zastávají funkci slabých bodů a v těchto místech dochází k snadnějšímu navození kavitace. Vhodné je používat monoatomické plyny např. Ar. U polyatomických molekul jsou velmi nízké kavitační efekty.

### 5.3 Sonochemická aparatura

Základní součástí celé sonochemické aparatury je **generátor**. Jedná se o zdroj střídavého elektrického napětí. V našem případě je použita frekvence 20 kHz. Z generátoru přechází elektrická energie do **přenašeče**, který z ní vytváří energii mechanickou - zvukovou. Na jeho konstrukci také záleží, jak velké množství síly je schopen přenést. Je možné zvětšit vibrační amplitudu (maximální množství síly) tak, že přenašeč se upevní k úmyslně dlouhému kovovému táhlu. Přenašeč je chráněný obalem, který obsahuje otvory pro chlazení. Tvar a rozměry přenašeče závisí tedy na frekvenci, kterou chceme použít. Je používáno několik typů přenašečů. Vždy převádí elektrickou energii na mechanickou - zvukovou. V našem případě je použit **piezoelektrický přenašeč**. Využívá piezoelektrického jevu, při kterém se rozměry krystalu mění při vložení střídavého napětí na opačné stěny krystalu. Nejznámějším piezoelektrickým materiálem je křemen. Pro jeho křehkost se nyní používají polykrystaly PZT, které se spékají do keramické formy.



**Obr. 3** Sonochemické zařízení

Zvuková energie z přenašeče přechází do vrchního kužele neboli **boosteru**. Je umístěn přesně v maximu výchylky a sinusoida amplitudy dále prochází přes oddělitelný titanový **hrot**. Ten je důležitou částí zařízení. Umožňuje přenos vibrací do reakčního systému. Jestliže sinusoida v boosteru prochází maximem, tak při průchodu oddělitelným hrotem přechází přes nulovou hodnotu. V tomto bodě je amplituda vibrace nulová a tedy kužel zde může být upevněn k baňce bez ovlivnění amplitudy. Maximum dané sinusoidy tedy poté vychází přímo z hrotu do reakčního objemu. Kužel může mít rozdílné tvary, které ovlivňují intenzitu ultrazvukových

vibrací. Běžná zařízení jsou opatřena standardním 13 cm válcovým hrotem, jehož délka odpovídá polovině nejčastější vlnové délky 26 cm. Materiál, který se používá, má vysokou pevnost, nízkou akustickou ztrátu, rezistenci ke kavitačnímu opotřebení, a také by měl být chemicky inertní. Jako nejvhodnější materiál se používá titanová slitina.

Kavitace je děj, při kterém dochází k vytváření místních vysokých teplot a tlaků a velkých tlakových a teplotních gradientů. To působí na daný titanový hrot tak, že se opotřebovává. Tím se zkracuje jeho délka a dochází k ovlivnění amplitudy. To má vliv na snížení energetického efektu. Proto se na konec titanového hrotu připevňuje vyměnitelná špička, tzv. titanový šroub v průměru 1.2 cm, který je možné po opotřebení vyměnit. Při reakci dochází k uvolňování tepla a zahřívání roztoku, proto je třeba účinné chlazení. Vzhledem k reakcím prováděným pod inertním plynem je třeba zajistit i těsnost celé aparatury, a tak jsou nádoby vhodně konstruovány pro vytvoření kontrolované atmosféry. Kromě těsnosti je třeba i zvolit vhodný tvar skleněné nádoby. Ten může ovlivnit sonochemické efekty díky odrazům od stěn. Dále je možné použití např. skleněných kuliček, které při vibracích „vřou“ a tím dochází k lepšímu míchaní reakční směsi.

#### 5.4 Typy reakcí

Sonochemické reakce se týkají reakčních systémů, které obsahují kapalnou složku, ve které může být navozena kavitace. Patří sem nespočet různých reakcí, které se za těchto podmínek dají uskutečnit. Reakční směs obsahující kapalnou a plynnou fázi se může dělit do tří částí:

1. prostor uvnitř bubliny (obsahuje probublávaný plyn, páry rozpouštědla, páry reagentů)
2. blízké okolí mezifáze kapalina - plyn
3. kapalina

Dalším typem sonochemických systémů jsou heterogenní soustavy obsahující pevnou látku a kapalinu. V tomto procesu není bublinový kolaps kulově souměrný. Rozsáhlejší pevný povrch překáží pohybu kapaliny ze strany částice, a tak větší kapalinový tok bude z volné strany bubliny. Výsledkem tohoto kapalinového proudění je tvorba proudnice nasměrované k povrchu. Mechanický efekt tohoto děje je velmi rychlý tok kapaliny (km/s) k povrchu tuhé látky. Pevná látka se zde může vyskytovat jako reaktant a je mechanicky a chemicky rozkládána v procesu reakce. Může mít také funkci katalyzátoru. Jako produkty těchto rozkladných reakcí lze získat oxidy, kovy, slitiny, nitridy, karbidy, sulfidy, aj. Kavitační efekty vedou i k odstranění nereaktivních povlaků.

Kavitace v přítomnosti prášku, může mít různé efekty související s velikostí a typem materiálu. Jedná se o mechanické rozklady a disperze volně spojených skupin částic, odstranění povrchových vrstev při otěru a také se může vyskytovat stavení kovových částíček, způsobené vysokou teplotou v bodě kontaktu při srážkách částic. Sonochemické efekty lze využít i u nemísitelných kapalin. Ty se pod vlivem ultrazvuku převádí na velmi čisté emulze. Jedná se o výsledek kavitačního kolapsu v blízkosti rozhraní, které způsobuje trhliny a proudění jedné kapaliny do druhé a vytvoření emulze.

## 5.5 Měření dodané energie do reakčního systému

Do reakční směsi je během sonolýzy dodávána energie z ultrazvukového zdroje. Velikost dodané energie lze zjistit několika způsoby:

1. Kalorimetricky
2. Frickovým dozimetrem
3. KI dozimetrem

První způsob využívá měření závislosti teploty reakčního roztoku na čase. Předpokladem je, že reakční nádoba je izolovaná a dodaná energie není odváděna přes stěny a děj je adiabatický. To ale neplatí zcela přesně, protože kovový hrot část tepla odvádí. Výsledky kalorimetrického měření jsou tak spodní hranicí hodnoty. Množství energie, které je přiváděno do kapaliny lze zjistit ze zvýšení teploty  $\Delta T$  (K), které je závislé na několika faktorech. Jedná se o tepelnou kapacitu dané kapaliny  $c_p$  ( $J g^{-1} K^{-1}$ ), dobu působení vibrací  $t$  (s) a hmotnost vzorku  $m$  (g).

$$\text{energie}(W) = \frac{\Delta T}{t} \cdot c_p \cdot m$$

Ze získané hodnoty energie, která vstupuje do reakčního objemu, můžeme vypočítat i množství energie připadající na jednotkovou plochu hrotu kužele neboli intenzitu.

$$\text{Intenzita} = \text{Energie} / \text{Plocha}$$

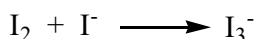
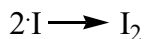
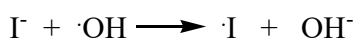
Plocha hrotu je  $3,5 \text{ cm}^2$ . Tímto měřením můžeme zjistit i závislost intenzity na vzrůstající amplitudě. Tato závislost je lineární.

Frickův dozimetr měří energii dodanou do reakčního systému obsahujícího vodu. Ta je energií ultrazvuku rozkládána na hydroxylové radikály a jejich působením dochází k oxidaci  $Fe^{2+}$  na  $Fe^{3+}$ . Množství vznikajícího  $Fe^{3+}$  iontů je úměrné dodané energii.



Frickův roztok se připravuje z  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $H_2SO_4$  a  $NaCl$ . Během sonolýzy se měří absorbance  $Fe^{3+}$  při 304 nm pomocí UV spektrometru.

KI dozimetr využívá oxidace přebytku  $I^-$  vznikajícími hydroxylovými radikály na  $I_2$ . Nezareagovaný  $I^-$  tvoří se vznikajícím  $I_2$  trijodidový anion. Pomocí UV spektroskopie se měří absorbance  $I_3^-$  při 355 nm. Množství vznikajících  $I_3^-$  iontů je úměrné dodané energii.



## 5.6 Postup přípravy nanoskopického $\text{Fe}_2\text{O}_3$ z $\text{Fe}(\text{acac})_3$ v tetraglymu (TG)

Pro reakční směs vycházející ze železitého komplexu použijeme navážku  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  (0,35 g, 1,0 mmol), kterou rozpustíme v 49  $\text{cm}^3$  TG a přidáme 1  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ . Připravený roztok je červený. Sonolytickou baňku upevníme pomocí teflonového závitového spoje na ultrazvukový zdroj SONICS VXC 500 W 20 kHz. Baňku uzavřeme olejovým zpětným ventilem a připojeným teplotním čidlem.

Připravenou reakční směs ochladíme na 0 °C a udržujeme při této teplotě pomocí oběhového termostatu Julabo F25MP (viz návod k obsluze).

Roztok nasýtíme argonem probubláním po dobu 10 min před zahájení sonolýzy. Ozařování provedeme v pulzním režimu po dobu 2 sekund s prodlevou 2 sekund.

Další nastavené parametry:

TIME je celkový čistý čas iniciace ultrazvukem. *1 hodina*

PULSE je nastavení délky zapnutí ultrazvuku k době bez iniciace. Tedy 2:2 je nastavení 2 sekundy iniciace k době 2 sekund bez ozařování.

TEMP je maximální teplota, která je kontrolována teplotním čidlem a v případě jejího překročení se zdroj vypne. *50 °C*

AMPL je nastavení % amplitudy. *75 %*

POWER indikuje výkon, který musí zdroj dodat, aby překonal odpor reakční směsi. Obvykle dosahuje asi *20 %*.



**Obr. 4** Sonifikátor bez reakční baňky

Celkový čas reakce je 2 hodiny. Po skončení sonolýzy získáme červený koloidní roztok. K přesrážení použijeme 30  $\text{cm}^3$  hexanu p.a. Separaci provedeme na odstředivce Labofuge 400 (viz návod k obsluze). K promytí sraženiny znovu použijeme 30  $\text{cm}^3$  hexanu p.a. Celkově

promyjeme a odstředíme sraženinu čtyřikrát. Po skončení dekantace získanou látku necháme volně sušit na vzduchu. Získáme asi 130 mg červeného prášku.

### 5.7 Úkoly

Část látky použijte pro charakterizaci množství organických skupin na povrchu částic pomocí termické analýzy. Použijte rychlost ohřevu 5 °C za min do teploty 500 °C. Určete hmotnostní úbytek a vysvětlete doprovodné tepelné efekty.

Údaje o tepelné stabilitě využijte pro určení vhodné teploty odplynění před měřením adsorpční izotermy dusíku na přístroji AUTOSORB-1-MP. Určete měrný povrch oxidu metodou BET.

Připravený produkt se díky malé velikosti částic jeví amorfni v rentgenovém práškovém difraktogramu. Proto část látky vyžehajte v trubkové laboratorní peci na vzduchu při teplotě 500 °C po dobu 1 hodiny. Charakterizujte vzniklou fázi po žihání pomocí rentgenové práškové difrakce.

Na laboratorní třepačce připravte z 50 mg amorfniho produktu koloidní roztok třepáním ve 2 cm<sup>3</sup> isopropanolu. Roztok naneste na odmaštěnou křemíkovou destičku. Použijte pro stanovení velikosti částic pomocí elektronové mikroskopie.