СОНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЙОДИДА СВИНЦА

А.Л. Верещагин, О.Б. Кудряшова, Е.А. Морозова, Н.В. Бычин, А.Н. Паседкина

Бийский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования "Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова", Бийск

Йодид свинца образовывался при дозировании 0,02 М раствора KI в эквивалентное количество 0,01 М $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при комнатной температуре (с добавлением уксусной кислоты) и при ультразвуковом облучении с интенсивностью 8 или 16 Вт/см². Установлено, что морфология частиц PbI_2 образующегося при ультразвуковом облучении определяется pH среды. При pH 2,8...2,9 имеет место увеличение размера частиц в результате сварки вследствие столкновения частиц. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружены следы оплавления частиц и следы соударений. При pH 4,5...4,6 происходит диспергирование частиц вследствие соногидролиза и образования $\text{PbI}(\text{OH})$. Морфология образующихся частиц также зависит от способа получения: при дозировании йодида калия в раствор ацетата свинца образуются звездообразные структуры, при перекристаллизации – гексагональные пластины – во всех случаях размером порядка 10 мкм.

Ключевые слова: йодид свинца, сонокристаллизация, соногидролиз, морфология частиц, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, размер частиц, рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

Способность высокочастотного ультразвукового излучения приводить к различным физическим и химическим изменениям в веществе [1] широко используются, в том числе и для получения наноматериалов [2-3]. Механизм ультразвукового воздействия объясняется процессом акустической кавитации, протекающим при интенсивности колебаний более 0,3 Вт/см² в жидкой среде [4]. Коллапс пузырьков приводит к возникновению горячих точек с высокими локальными температурами (~ 5000 К) и давлениями (~ 10 МПа), а также высокой скоростью нагрева и охлаждения (> 10¹⁰ К с⁻¹) [5], и распространению в среде ударных волн, характеризующихся скоростью порядка 4000 м/с и давлением свыше 20 МПа [6].

Физические эффекты, оказываемые ультразвуком, более разнообразны в гетерогенных системах (твердое тело – жидкость). Когда пузырек схлопывается около значительно большей поверхности или частицы создается поток жидкости со скоростью порядка 100 м/с [7], деформирующий и изменяющий химический состав твердого материала [8]. Кроме того, ударные волны, генерируемые акустической кавитацией, вызывают высокоскоростные столкновения между твердыми частицами микронного размера [9], что может приводить к существенным изменениям в морфологии поверхности, ее составе и реакционной способности [2]. Прямое воздействие ударной волны может вызывать разрушение твердой частицы (сонофрагментацию) [10, 11].

Было сообщено [10], что частицы металла, облученные ультразвуком в углеводородных жидкостях при интенсивности 50 Вт/см² и частоте 20

кГц, подвергались столкновениям примерно на половине скорости звука и создавали локализованные эффективные температуры между 2873 и 3673 К в точке удара для частиц со средним диаметром примерно 10 мкм. Это приводило к агрегации частиц таких металлов, как Sn, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Cr и частично Mo. Частицы самого тугоплавкого среди них металла – W не изменялись [11].

Сонокристаллизация обычно преобразует кристаллы из их кинетически предпочтительной формы в термодинамически предпочтительную [11]. Типичным примером является CaCO_3 . Без обработки ультразвуком образовывался ватерит, который является кинетически предпочтительной формой. Однако массовая доля кальцита, который является термодинамически предпочтительной формой, увеличивалось по мере увеличения времени или интенсивности ультразвукового облучения (УО) [12].

Методом сонокристаллизации в среде этиленгликоля были получены монокристаллы PbWO_4 с дендритной, цветочной и звездообразной структурой, при этом морфология кристаллов определялась концентрацией этиленгликоля и интенсивностью УО [13].

При синтезе неорганических наноматериалов в водных растворах, кроме вышеперечисленного, ключевым фактором является сонолиз воды. Считается, что УО значительно увеличивает скорость гидролиза, а ударные волны могут вызывать необычные морфологические изменения [14]. Например, при УО водных суспензий частиц детонационных наноалмазов была обнаружена их гомогенизация [15] и образование фазы лонсдейлита [16]. Следует отметить, что нагрев сжатием создает локальные температуры, достаточно высокие, чтобы

вызвать диссоциацию всех химических связей (в том числе и N_2 [4] и связь С-С алмазной фазы [15-17]).

Сонокристаллизация из водных растворов сопровождается генерированием атомов водорода и гидроксильных радикалов, а при диффузии из горячей точки, эти частицы могут инициировать вторичные сонохимические реакции (например, восстановление, окисление, гидролиз, восстановление, комплексообразование, разложение комплексов и кристаллизацию и т.д.[18]).

Таким образом, во время УО водных растворов образуются как сильные окислители, так и восстановители, так что характер общих сонохимических реакций будет зависеть от условий проведения эксперимента, это вносит определенную непредсказуемость в состав продуктов реакции.

УО влияет не только на химический состав образовавшихся частиц, но и их морфологию. Так, при сонолизе могут быть получены и несферические наночастицы – наностержни и треугольники ZnO [19], а также нанопроволочки, наноленты и нанодендриты SnO_2 [20] и стержневидные кристаллы из детонационных наноалмазов [21].

Можно предположить, что в основе изменения свойств вызванных сонокристаллизацией лежит эффект Хедвала, отмечающий, повышенную реакционную способность твердых тел во время образования или в результате фазовых переходов [22-23].

В связи с этим целью настоящей работы является изучение возможности влияния акустической кавитации на морфологию частиц *in statu nascendi* на примере йодида свинца.

МАТЕРИАЛЫ

Реактивы и способ получения. KI «хч» по ГОСТ 4232-74 и $(CH_3COO)_2Pb \times 3H_2O$ «чда» по ГОСТ 1027-67. Йодид свинца получали по реакции обмена между йодидом калия и ацетатом свинца в водном растворе при температуре 20°C. Для осуществления синтеза 50 см³ 0,02 М водного раствора йодида калия по каплям прибавляли к 50 см³ 0,01 М раствора ацетата свинца без или совместно с УО в течение 5-15 минут. Начальная температура растворов была 20°C. За время УО температура раствора повышалась на 5-16 °C.

УО проводилось в плоском сосуде из натрийсиликатного стекла объемом 250 см³. Сосуд помещался на сетку из нержавеющей стали X18N10T на расстоянии 2 см от ультразвукового излучателя в дистиллированной воде. УО осуществлялось аппаратом «Волна» (модель УЗТА-0,4/22-ОМ) [24]. Аппарат потребляет из сети примерно 360 Вт при УО воздействии на воду. После всех воздействий, кавитационных преобразований в виде тепла в воду

выделяется 200 Вт тепловой энергии. Рабочая частота ультразвукового облучения составляла 22 кГц, интенсивность облучения 8 Вт/см² и 16 Вт/см².

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оптическая микроскопия. Определение гранулометрического состава полученных образцов проводилось в виде водных суспензий с помощью микроскопа OLYMPUS OMEC DC130. Суспензию наносили на предметное стекло и фиксировали покровным стеклом. Изображения были получены с разрешением до 0,7 мкм. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения OLYMPUS Particle Image Processor (PIP 9.0).

Распределение частиц характеризовали набором следующих параметров:

- средний медианный диаметр D_{50} ;
- нижний предельный диаметр D_{10} ;
- верхний предельный диаметр D_{90} ;
- удельная поверхность частиц в пробе S.S.A [м²/см³].

Диапазон измерения – 0.5 – 3000 мкм. Также проводилось определение гранулометрического состава порошков.

Электронная микроскопия. Исследование морфологии частиц проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Образцы наносились на медную решетку и покрывались тонким слоем золота в вакуумном испарителе и анализировались на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol, Япония) при комнатной температуре.

ИК-спектроскопия. Исследование проводилось на ИК-Фурье спектрометре IR Prestige-21 фирмы Shimadzu в области от 4000 до 400 см⁻¹. Образцы для анализа измельчали и диспергировали в матрице из бромид калия, затем прессовали в таблетки.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре ДРОН-6 ($CuK\alpha$ -излучение, $\lambda=1,5418$ Å). Параметры съемки: $2\theta=10-60^\circ$, $h=0.05^\circ$, $t=2$ с. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с помощью пакета программ PDWin, предназначенного для автоматизации процесса обработки рентгенограмм. Для идентификации дифракционных максимумов использовалась картотека PDF-2 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Размеры частиц и грансостав по данным оптической микроскопии.

Свойства кристаллов образовавшегося йодида свинца представлены в табл. 1.

Табл. 1. Влияние способа получения на свойства кристаллов йодида свинца

№ п/п	Вариант синтеза	нижний предельный диаметр D_{10} ; мкм	средний медианный диаметр D_{50} ; мкм	верхний предельный диаметр D_{90} ; мкм	мода распределения частиц по размерам, мкм (%)	удельная поверхность частиц в пробе S.S.A [$\text{м}^2/\text{см}^3$].	pH среды, после окончания процесса, ед.
Образование PbI_2 без УО и добавления CH_3COOH							
1	перекристаллизация	3,61	7,51	11,83	12,66(31%)	1,61	4,50
2	KI в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	17,61	31,76	33,85	34,2 (71%)	0,69	4,55
взаимодействие KI и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при УО и без CH_3COOH							
4	без УО	17,61	31,76	33,85	34,2 (71%)	0,69	4,55
5	УО 8 Вт/см ²	4,20	6,82	8,88	8,0 (52%)	1,28	4,65
6	УО 16 Вт/см ²	2,22	4,26	8,60	3,65 (23%)	2,32	4,65
взаимодействие KI и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ при УО и при присутствии CH_3COOH							
7	без УО	1,54	2,91	4,51	3,65(42%)	3,28	2,90
8	УО 8 Вт/см ²	10,58	15,38	24,81	26,7(44%)	0,82	2,85
9	УО 16 Вт/см ²	14,66	20,66	29,80	34,20(38%)	0,49	2,80

Из представленных данных образцов 1-2 следует, что размер частиц йодида свинца связан с порядком сливания растворов и наличием процесса кристаллизации.

Динамика роста частиц йодида свинца во времени. Исследование динамики роста кристаллов представлено в табл. 2. Изучался вариант синтеза №9.

Табл. 2. Динамика роста частиц йодида свинца

отбор проб, через минут после начала облучения	нижний предельный диаметр D_{10} ; мкм	средний медианный диаметр D_{50} ; мкм	верхний предельный диаметр D_{90} ; мкм	мода распределения частиц по размерам, мкм (%)	удельная поверхность частиц в пробе S.S.A [$\text{м}^2/\text{см}^3$].
1	1,41	2,48	3,52	2,85(62%)	3,13
3	1,80	2,54	4,26	2,85(32%)	3,09
5	0,91	1,60	2,58	1,05-2,85 (95%)	4,12
10 поверхность	1,35	2,12	2,58	2,85(39%)	3,87
10 дно	1,79	2,80	3,44	2,85-3,65 (79%)	3,19

Анализируя полученные данные, отметим, что все полученные образцы в данных условиях характеризуются мономодальным распределением частиц и достаточно узким фракционным составом. Отсутствие частиц меньше 1 мкм в образцах дает основание полагать, что рост кристаллов происходит по механизму поглощения или растворения мелких кристаллов крупными (ripening). Можно предположить также, что интенсивность УО может выступать как размеропределяющий фактор для кристаллов PbI_2 .

Вместе с тем следует отметить, что при сонокристаллизации растворов не содержащих уксусную ки-

слоту происходит ожидаемое уменьшение размера частиц [8], а при УО кристаллизующихся растворов с уксусной кислотой происходит нехарактерный рост частиц.

Следует отметить, что УО способствует формированию мономодальных фракций кристаллов PbI_2 .

В связи с этим следующими этапами исследования образовавшихся кристаллов было использование рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

Фазовый состав. Для исследования фазового состава были выбраны следующие образцы: 1 (эталон), 2, 6 и 9.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Табл. 3. Рентгенофазовый анализ образцов

№ п/п	Способ получения	Фазовый состав
1	перекристаллизация	PbI_2 (JCPDS card no. 7-235).
2	Дозирование KI в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 10 минут	$\text{PbI}(\text{OH})$ (JCPDS card no. 22-655).
6	Дозирование KI в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и без CH_3COOH при УО 16 Вт/см ² в течение 10 мин	$\text{PbI}(\text{OH})$ (JCPDS card no. 22-655).
9	Дозирование KI в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и CH_3COOH при УО 16 Вт/см ² в течение 10 мин	PbI_2 (JCPDS card no. 7-235).

Из представленных данных следует, что при $\text{pH}=2,5$ образуется йодид свинца, а при $\text{pH}=4,5$ – продукт гидролиза – $\text{PbI}(\text{OH})$.

ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием образцов 1 (эталон), 2, 6 и 9 подтвердила данные рентгенофазового анализа.

Сканирующая электронная микроскопия. Морфология частиц. Влияние способа получения на морфологию кристаллов представлено на рис. 1.

Перекристаллизация (1)

Дозирование KI в $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в течение 10 минут (2)

Рис. 1. Влияние способа получения на форму кристаллов йодида свинца

Анализируя полученные данные, отметим, что способ получения влияет на морфологию образующихся кристаллов.

При перекристаллизации PbI_2 из горячего раствора образуются гексагональные частицы размером 50 мкм. При дозировании 0,02 М раствора KI в 0,01 М раствор $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ без УО образуются трехмерные

конструкции размером до 100 мкм, напоминающие друзды горного хрусталя со средним медианным диаметром 32 мкм.

Влияние интенсивности УО на форму кристаллов при взаимодействии KI и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ представлено на рис. 2.

интенсивность УО 8 Вт/см²

интенсивность УО 16 Вт/см²

Рис. 2. Влияние интенсивности УО при взаимодействии KI и $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ на форму кристаллов PbI_2 .

В растворе без уксусной кислоты УО усиливает гидролиз и на поверхности образовавшихся в

начальный период кристаллов йодида свинца образуется, по-видимому, гидроксид свинца и оксид

свинца (II). Усиливающийся соногидролиз и образование гидроксидов препятствует консолидации и приводит к измельчению частиц йодида свинца. Так, за 10 минут УО интенсивностью 16 Вт/см² средний медианный размер частиц уменьшился с 32 до 4 мкм. При этом форма частиц изменяется в результате соударений – появляются выбоины. Таким образом, морфология кристаллов PbI₂ зависит от интенсивности и продолжительности УО в кавитационном режиме.

Следует отметить, что образование оксидов при УО ацетатов стало известно сравнительно недавно. Так, были получены различные наноструктуры оксида

меди при УО водных растворов ацетата меди с мочевиной [25] и коллоидная суспензия ZnO при УО ацетата цинка в основном растворе с поливиниловым спиртом [26].

Что же касается поведения ацетата свинца, то исследование его соногидролиза не описано в литературе. В то же время известно, что нитрат свинца гидролизует с осаждением гидроксида свинца через образование неустойчивого комплекса [Pb(H₂O)₄]²⁺ [18, р. 228.].

Влияние интенсивности УО на форму кристаллов при взаимодействии йодида калия и ацетата свинца с уксусной кислотой представлено на рис. 3.

интенсивность УО 8 Вт/см²

интенсивность УО 16 Вт/см²

Рис. 3. Влияние интенсивности УО при взаимодействии KI и Pb(CH₃COO)₂ и CH₃COOH на форму кристаллов PbI₂

Установлена агрегация гексагональных кристаллов PbI₂ в растворах с уксусной кислотой. Так, за 10 минут УО средней медианный размер частиц увеличился с 2,9 мкм до 21 мкм. При этом гексагональные пластинки йодида свинца размером 10 мкм свариваются плоскостями, а на ребрах пластин отмечаются углубления, вызванные соударениями с другими пластинами. На гранях гексагональных частиц отмечаются оплавленные участки. Установлено, при хранении в маточном растворе при комнатной температуре в течение 7 суток вышеупомянутые дефекты устраняются, возможно, за счет взаимодействия новообразовавшейся поверхности с мелкими кристаллами PbI₂. Температура растворов за время УО с интенсивностью 16 Вт/см² за время облучения в течение 10 минут повышалась до 35 °С. Температура плавления йодида свинца – 404 °С [27], что предполагает сварку его кристаллов при высокоскоростном столкновении частиц за счет превращения кинетической энергии сталкивающихся частиц в тепловую энергию.

Возможность сварки кристаллов PbI₂ при столкновении частиц проиллюстрируем следующими рассуждениями. Наблюдаемые агломераты могли быть образованы путем сплавления образующихся кристаллов.

Выделение энергии при кристаллизации йодида свинца могли происходить за счет трех источников.

Во-первых, за счет энергии кристаллизации:

Процесс экзотермичен и сопровождается выделением энергии -63,95 кДж/моль (расчетное значение получено по данным [28].

Во-вторых, образующиеся кристаллы PbI₂ могут выступать в качестве носителей акустической энергии. Это явление разогрева используется в методе сонодинамической терапии [29].

Однако сравнение динамики роста температуры раствора за время опыта с процессом кристаллизации и без таковой показало совпадение в пределах допустимой погрешности, что можно связать с низкой концентрацией образующегося йодида свинца – 0,01

моль/дм³ и соответственно низким энерговыделением – 0,64 кДж/дм³.

Третьим источником энергии является переход кинетической энергии сталкивающихся частиц в тепловую энергию.

Если пренебречь разогревом раствора (что возможно при большой концентрации частиц), то тепло от кристаллизации Q идет на нагрев частиц. Если этого тепла достаточно для нагрева частиц от начальной температуры T_0 до температуры плавления T_m плюс удельная теплота плавления L

$$Q \geq c(T_m - T_0) + L, \quad (1)$$

то поверхность частиц будет покрыта слоем расплавленного вещества. Здесь c – удельная теплоемкость вещества частиц.

Тогда при любом соприкосновении частиц они будут прочно соединяться по поверхности соприкосновения («сварка»). В условиях УО раствора такие столкновения учащаются за счет движения частиц в ультразвуковом поле. Происходит ультразвуковая коагуляция частиц с образованием более крупных, чем первичные кристаллы, агломератов. При выполнении условия (1) такие агломераты будут прочными, сваренными по поверхностям соприкосновения. Если же плавления не происходит, то укрупнение частиц может не происходить.

Такая ситуация наблюдалась в серии экспериментов без присутствия уксусной кислоты (таблица 1). В этом случае на поверхности кристаллов образовался слой оксида свинца, который имеет более высокую температуру плавления. Условие (1) при этом не выполняется.

Сварка кристаллических частиц в ультразвуковом поле, однако, возможна и в отсутствии или недостатке экзотермического эффекта, разогревающего поверхность частиц до температуры плавления. Авторы [10] считают, что при достаточной интенсивности ультразвуковой обработки частицы могут двигаться и сталкиваться между собой со скоростью, которая приведет к разогреву поверхности частиц за счет кинетической энергии. Если предположить, что кинетическая энергия движения частицы полностью переходит в разогрев до температуры плавления плюс теплота фазового перехода, то можно найти минимальную скорость частицы, до которой ее нужно разогнать в ультразвуковом поле. Тогда для частицы, покрытой слоем оксида свинца, такая скорость составит:

$$v \geq \sqrt{2(c(T_m - T_0) + L - Q)} = 558 \text{ м/с} \quad (2)$$

Сравним температуры плавления и удельные теплоты металлов, для которых была отмечена сварка ультразвуковым облучением с такими же параметрами PbI₂ и PbO (таблица 4).

Табл. 4. Параметры плавления металлов, свариваемых УО.

вещество	Степень агломерации после УО, [11]	Т плавления, К [27]	Q плавления, кДж/моль [27]
Sn	++	505,1	7,07
Zn	++	692,8	6,52
Cu	++	1358,9	11,86
Ni	++	1728	17,48
Co	++	1768	18,0
Fe	++	1809	12,40
Cr	++	2130	26,07
Mo	+	2896	41,57
W	--	3680	46,9
PbI ₂	++	683	18,71
PbO	-	1159	17,16

Анализируя представленные данные можно отметить, что по параметрам процесса плавления и оксид и йодид свинца *a priori* должны агломерироваться в условиях ультразвукового облучения. Однако, отсутствие агломерации в случае образования оксида свинца на поверхности частиц йодида свинца связано, по-видимому, с сопутствующим процессом интенсивного соногидролиза йодида свинца препятствующего агломерации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установлено, что морфология образующихся при сонокристаллизации кристаллов PbI₂ определяется интенсивностью ультразвукового облучения и соногидролизом – в его отсутствие происходит рост частиц за счет сварки, а при отсутствии – наблюдается диспергирование.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Сонохимический синтез неорганических материалов // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. – № 2. – С. 147-168. doi: 10.1070/RC2007v076n02ABEH003644.
2. Hinman J.J., Suslick K.S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. In: Colmenares J., Chatel G. (eds) Sonochemistry. Topics in Current Chemistry Collections. Sonochemistry, Springer, Cham. 2017, pp. 59-94. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54271-3_3.
3. Babu S.G., Neppolian B., Ashokkumar M. Ultrasound-Assisted Synthesis of Nanoparticles for Energy and Environmental Applications. In: Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry Springer, Singapore. 2016, pp. 423-456. https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4_16.
4. Brennen, C.E. Cavitation and Bubble Dynamics; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2014, 270 p.
5. Suslick, K.S.; Flannigan, D.J. Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation. Annu. Rev. Phys. Chem. vol. 59, pp. 659–683, 2008.
6. Pecha, R.; Gompf, B. Microimplosions: Cavitation collapse and shock wave emission on a nanosecond time scale. // Phys. Rev. Lett. vol. 84, pp. 1328–1330, 2000.
7. Blake, J.R.; Keen, G.S.; Tong, R.P.; Wilson, M. Acoustic cavitation: The fluid dynamics of non-spherical bubbles. // Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. vol. 357, pp. 251–267, 1999.
8. Suslick, K.S. Application of ultrasound to materials chemistry. MRS Bull. vol. 20, pp. 29–34, 1995.
9. Suslick, K.S.; Price, G.J. Applications of ultrasound to materials chemistry. Annu. Rev. Mater. Sci. vol. 29, pp. 295–326, 1999.

10. Prozorov, T.; Prozorov, R.; Suslick, K.S. High velocity interparticle collisions driven by ultrasound. *J. Am. Chem. Soc.* vol. 126, pp.13890–13891, 2004.
 11. Doktycz, S.J., Suslick, K.S. Interparticle collisions driven by ultrasound. *Science* vol. 247, is. 4946, pp. 1067–1069, 1990. doi: 10.1126/science.2309118.
 12. Geng, J., Jiang, L. & Zhu, J. Crystal formation and growth mechanism of inorganic nanomaterials in sonochemical synthesis. *Sci. China Chem.* vol. 55, pp. 2292–2310, 2012. doi:10.1007/s11426-012-4732-5/.
 13. Верещагин А.Л., Лавринено О.В., Леонов Г.В. Модифицирование углеродсодержащих сред в акустических кавитационных полях // В книге: Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. IX Харитоновские тематические научные чтения. 2007. С. 768–771.
 14. Верещагин А.Л., Стеблева О.В., Леонов Г.В., Юрьев Г.С. Ультразвуковая кавитация суспензий детонационных наноалмазов // Ползуновский вестник. –2010.– № 3.– С. 310–312.
 15. Стеблева О.В., Верещагин А.Л., Леонов Г.В. Способ получения наночастиц углеродной фазы в процессе ультразвуковой кавитации // Ползуновский вестник. –2008.– № 1–2.– С. 38–40.
 16. Price, G.J.; Mahon, M.F.; Shannon, J.; Cooper, C. Composition of calcium carbonate polymorphs precipitated using ultrasound. *Cryst. Growth Des.* vol. 11, pp. 39–44, 2011.
 17. J Geng, Y Lv, D Lu, JJ Zhu Sonochemical synthesis of $PbWO_4$ crystals with dendritic, flowery and star-like structures- *Nanotechnology* vol. 17 no. 10, pp. 2614–20, 2006.
 18. Pankaj Aqueous Inorganic Sonochemistry. In: Pankaj, Ashokkumar M. (eds) *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*. Springer, Dordrecht. 2010. pp. 213–271. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6_9.
 19. Zhang X, Zhao H, Tao X, Zhao Y, Zhang Z Sonochemical method for the preparation of ZnO nanorods and trigonal-shaped ultrafine particles. *Mater. Lett.* vol. 59, no. 14–15, pp. 1745–1747, 2005.
 20. Jian, J., Chen, X., Wang, W. et al. Growth and morphologies of large-scale SnO_2 nanowires, nanobelts and nanodendrites *Appl Phys A* vol. 76, pp. 291–294, 2003. <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1507-4>.
 21. Vereshchagin A.L., Bychin N.V., Kudryashova O.B., Petrov E.A. /Coalescence of detonation carbon with ultrasonic irradiation in the cavitation mode// В сборнике: AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2019. 2019. pp. 020382.
 22. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции [Текст] / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
 23. Вест, А. Химия твердого тела: Теория и приложения [Текст] / А. Вест. – Т. 1. – М.: Мир, 1988. – 556 с.
 24. Хмелев, В.Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве [Текст] / В.Н. Хмелев. – Барнаул, Изд-во АлтГТУ, 1997. – С. 215.
 25. Anandan S., Lee G.J., Wu J.J. Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19: 682–686, 2012.
 26. Nagvenkar A.P., Deokar A., Perelshtein I., Gedanken A. A one-step sonochemical synthesis of stable ZnO–PVA nanocolloid as a potential biocidal agent. *J. Mater. Chem. B* vol. 4, no.12, pp. 2124–2132, 2016.
 27. Chase, M.W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1998, 1–1951. [all data].
 28. Термические константы веществ. Под ред.В.П. Глушко, ВИНТИ. М.,1965–1981.Вып.1–X".
 29. Николаев А.Л., Гопин А.В., Божевольнов В.Е., Трещалина Е.М., Андропова Н.В., Мелихов И.В. Применение твердофазных неоднородностей для повышения эффективности ультразвуковой терапии онкологических заболеваний // Акустический журнал. – 2009.– Т. 55.– № 4–5. –С. 565–574.
- Верещагин Александр Леонидович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.*
- Кудряшова Ольга Борисовна д.ф.-м.н., профессор, старший научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии ВВ ИПХЭТ СО РАН. тел.+79059245444, e-mail:olgakudr@inbox.ru.*
- Морозова Елена Александровна, к.б.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru*
- Бычин Николай Валерьевич, ведущий инженер ФНПЦ Алтай, тел.+79612355936, e-mail:nbych@ya.ru*
- Паседкина Анна Николаевна, к.б.н., доцент кафедры общей химии и экспертизы товаров, Бийский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО АлтГТУ, тел. e-mail pasedkina.an@bti.secna.ru*

SONOCHEMICAL SYNTHESIS OF LEAD IODIDE

A.L. Vereshchagin, O.B. Kudryashova, E.A. Morozova, N.V. Bychin, A.N. Pasedkina

Biysk Technological Institute (branch) of Altai Technical University, Biysk

Lead iodide was formed by dosing 0.02 M KI solution into an equivalent amount of 0.01 M Pb (CH₃COO)₂ at room temperature (with the addition of acetic acid) and under ultrasonic irradiation with an intensity of 8 or 16 W / cm². It was found that the morphology of PbI₂ particles formed under ultrasonic irradiation is determined by the pH of the medium. At pH 2.8 ... 2.9, there is an increase in the particle size as a result of welding due to the collision of particles. Scanning electron microscopy revealed traces of particle fusion and impact traces. At pH 4.5 ... 4.6, the particles are dispersed due to sonohydrolysis and the formation of PbI (OH). The morphology of the resulting particles also depends on the method of production: when dosing potassium iodide into a solution of lead acetate, star-shaped structures are formed, during recrystallization, hexagonal plates are formed, in all cases about 10 μm in size

Key words: lead iodide, sonocrystallization, sonohydrolysis, particle morphology, optical microscopy, scanning electron microscopy, particle size, X-ray phase analysis.

REFERENCES

1. Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tretyakov Yu.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials // *Advances in chemistry*. 2007. T. 76. No. 2. pp. 147-168. DOI: 10.1070 / RC2007v076n02ABEH003644.
2. Hinman J.J., Suslick K.S. Nanostructured Materials Synthesis Using Ultrasound. In: Colmenares J., Chatel G. (eds) *Sonochemistry. Topics in Current Chemistry Collections*. Sonochemistry Springer, Cham. 2017, pp. 59-94 https://doi.org/10.1007/978-3-319-54271-3_3.
3. Babu S.G., Neppolian B., Ashokkumar M. Ultra-sound-Assisted Synthesis of Nanoparticles for Energy and Environmental Applications. In: *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*. Springer, Singapore. 2016. pp. 423-456 https://doi.org/10.1007/978-981-287-278-4_16.
4. Brennen, C.E. *Cavitation and Bubble Dynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2014, 270 p.
5. Suslick, K.S.; Flannigan, D.J. Inside a collapsing bubble: Sonoluminescence and the conditions during cavitation. *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2008, 59, 659–683.
6. Pecha, R.; Gompf, B. Microimplosions: Cavitation collapse and shock wave emission on a nanosecond time scale. // *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84, 1328-1330.
7. Blake, J.R.; Keen, G. S.; Tong, R. P.; Wilson, M. Acoustic cavitation: The fluid dynamics of non-spherical bubbles. // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1999, 357, 251-267.
8. Suslick, K.S. Application of ultrasound to materials chemistry. *MRS Bull.* 1995, 20, 29–34.
9. Suslick, K.S.; Price, G.J. Applications of ultrasound to materials chemistry. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 1999, 29, 295–326.
10. Prozorov, T.; Prozorov, R.; Suslick, K.S. High velocity interparticle collisions driven by ultrasound. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 13890-13891.
11. Doktycz, S.J., Suslick, K.S. Interparticle collisions driven by ultrasound 1990. *Science* Vol. 247, Issue 4946, pp. 1067-1069 DOI: 10.1126 / science.2309118.
12. Geng, J., Jiang, L. & Zhu, J. Crystal formation and growth mechanism of inorganic nanomaterials in sonochemical synthesis. *Sci. China Chem.* 55, 2292-2310 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4732-5/>.
13. Vereshchagin A.L., Lavrinenco O.V., Leonov G.V. Modification of carbon-containing media in acoustic cavitation fields // In the book: *Extreme states of matter. Detonation. Shock waves. IX Kharitonov thematic scientific readings*. 2007. S. 768-771.
14. Vereshchagin A.L., Stebleva O.V., Leonov G.V., Yuriev G.S. Ultrasonic cavitation of suspensions of detonation nanodiamonds // *Polzunovskii Vestnik*. 2010. No. 3. S. 310-312.
15. Stebleva O.V., Vereshchagin A.L., Leonov G.V. A method of obtaining nanoparticles of the carbon phase in the process of ultrasonic cavitation // *Polzunovskii Vestnik*. 2008. No. 1-2. S. 38-40.
16. Price, G.J.; Mahon, M. F.; Shannon, J.; Cooper, C. Composition of calcium carbonate polymorphs precipitated using ultrasound. *Cryst. Growth Des.* 2011, 11, 39–44.
17. J. Geng, Y. Lv, D. Lu, J. J. Zhu Sonochemical synthesis of PbWO₄ crystals with dendritic, flowery and star-like structures- *Nanotechnology* 2006; 17 (10): 2614-20.
18. Pankaj Aqueous Inorganic Sonochemistry. In: Pankaj, Ashokkumar M. (eds) *Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems*. Springer, Dordrecht. 2010, pp 213-271. https://doi.org/10.1007/978-90-481-3887-6_9.
19. Zhang X, Zhao H, Tao X, Zhao Y, Zhang Z (2005) Sonochemical method for the preparation of ZnO nanorods and trigonal-shaped ultrafine particles. *Mater Lett* 59 (14-15): 1745-1747.
20. Jian, J., Chen, X., Wang, W. et al. Growth and morphologies of large-scale SnO₂ nanowires, nanobelts and nanodendrites. *Appl Phys A* 76, 291-294 (2003). <https://doi.org/10.1007/s00339-002-1507-4>
21. Vereshchagin A.L., Bychin N.V., Kudryashova O.B., Petrov E.A. / Coalescence of detonation carbon with ultrasonic irradiation in the cavitation mode // In the collection: *AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2019*. 2019. S. 020382.
22. Tretyakov, Yu.D. Solid-phase reactions [Text] / Yu.D. Tretyakov. - M.: Chemistry, 1978. -- 360 p.
23. West, A. Solid State Chemistry: Theory and Applications [Text] / A. West. - T. 1. - M.: Mir, 1988. -- 556 p.
24. Khmelev, V.N. Multifunctional ultrasonic devices and their application in small-scale production, agriculture and household [Text] / V.N. Khmelev. - Barnaul, AltGTU Publishing House, 1997. -- P. 215.
25. Anandan S, Lee GJ, Wu JJ. Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology. *Ultrason Sonochem* 2012, 19: 682-686.
26. Nagvenkar AP, Deokar A, Perelshtein I, Gedanken A (2016) A one-step sonochemical synthesis of stable ZnO – PVA nanocolloid as a potential biocidal agent. *J Mater Chem B* 4 (12): 2124-2132.
27. Chase, M. W., Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph 9, 1998, 1-1951. [all data].

28. "Thermal constants of substances. Edited by V.P. Glushko, VINITI. M., 1965-1981. Issue I-X".

29. Nikolaev A.L., Gopin A.V., Bozhevolnov V.E., Treschalina E.M., Andronova N.V., Melikhov I.V. The use of solid-phase inhomogeneities to improve the effectiveness of ultrasound therapy for oncological diseases // Acoustic journal. 2009. T. 55. No. 4-5. S. 565-574.

Vereshchagin Alexander Leonidovich, Doctor of Chemistry, Professor, Head of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (Branch), FSBEI HE AltSTU, tel. +79050834397, e-mail: val@bti.secna.ru.

Kudryashova Olga Borisovna, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Senior Researcher Laboratory of Physics of Energy Conversion, VV IPHET SB RAS. tel. + 79059245444, e-mail: olgakudr@inbox.ru.

Morozova Elena Aleksandrovna, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (branch) of FSBEI HE AltSTU, tel. +79612390727, e-mail: morozova.aa@bti.secna.ru

Bychin Nikolay Valerievich, Leading Engineer of the Federal Scientific and Practical Center Altai, tel. + 79612355936, e-mail: nbych@ya.ru

Pasedkina Anna Nikolaevna, Candidate of Biological Sciences, Associate Professor of the Department of General Chemistry and Expertise of Goods, Biysk Technological Institute (branch) of FSBEI HE AltSTU, tel. e-mail pasedkina.an@bti.secna.ru