



***Технология коллоидов и наносистем***  
***Лекция 4***

Направление подготовки 04.03.01 «Химия», 4 курс

**Физико-химические основы  
нуклеации и технологии  
формирования новой фазы**

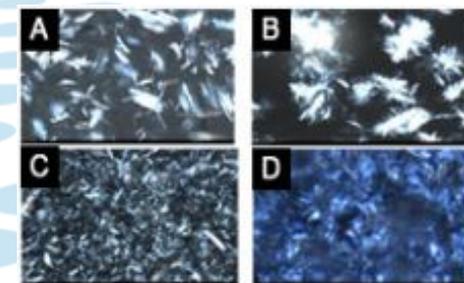
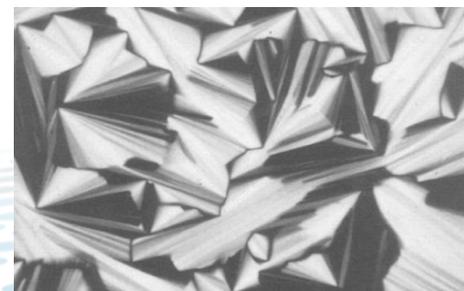
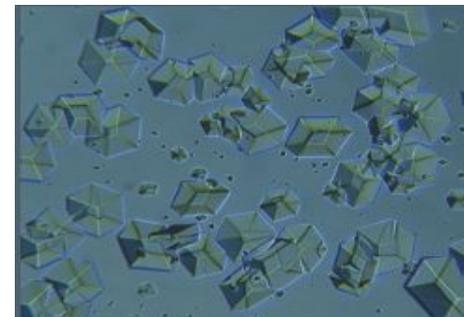
*д.х.н. М.Ю. Плетнёв*

## План лекции

- ✓ Термодинамика и кинетика кристаллизации новой фазы в гомогенных и гетерогенных системах. Теория Гиббса-Фольмера. Скорость зарождения центров и скорость их роста.
- ✓ Критический зародыш. Работа образования зародыша в гомогенной и гетерогенной системах.
- ✓ Влияние модификаторов на условия образования новой фазы. Примеры технологического использования теорий нуклеации и кристаллизации.
- ✓ Проблема солеотложения, ее решения в теплообменном оборудовании, промысловых скважинах, опреснительных установках. Ингибиторы нуклеации и роста частиц.
- ✓ Некоторые современные подходы к синтезу наночастиц.

## Примеры использования процессов кристаллизации и ингибирования роста

- ❖ Получение наночастиц с заданными свойствами и строением разными физ.-хим. способами.
- ❖ Гексагональные и проч. лиотропные системы, образуемые ПАВ, красителями, лекарственными субстанциями. Например, нуклеация кристаллов инсулина (среднее фото) с требуемым распределением частиц по размерам.
- ❖ Ингибирование солеотложения в теплообменном оборудовании, в промышленных скважинах, установках обратного осмоса.
- ❖ Ингибирование кристаллизации парафинов и др. компонентов в системе подачи топлива в двигателях внутреннего сгорания в зимнее время. На нижнем фото – кристаллы из биодизеля, полученного из разных видов масложирового сырья.



## Что считать кристаллами?

К кристаллам относят:

- ✓ совершенные, несовершенные, идеальные кристаллы,
- ✓ жидкие кристаллы (литропные, смектические, нематические, холестерические...),
- ✓ квазикристаллы – твердые тела, которые характеризуются симметрией, запрещенной в классической кристаллографии, и наличием дальнего порядка,
- ✓ кристаллы биологических веществ и полимеров,
- ✓ некоторые плотные упаковки коллоидных частиц одинаковой формы и размера (их иногда называют коллоидными кристаллами, а повторяющимися структурными элементами в таких псевдокристаллах могут быть аморфные коллоидные частицы, например, микросферы гидратированного диоксида кремния).
- ✓ поликристаллические материалы (пример: керамика).



# Получение дисперсных систем

## КОНДЕНСАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Конденсационные методы – *физические и химические*.

Физ.методы: меняя температуру, концентрацию или состав раствора (добавляя, например, плохой растворитель) добиваемся пересыщения и выделения микрокристаллов или капель. Здесь важную роль играют концентрация и ст. пересыщения  $c_s/c_e$ .

Химические методы: обменные реакции, реакции гидролиза, окислительно-восстановительные , полимеризации (латекс) и др.

## Теория зародышеобразования

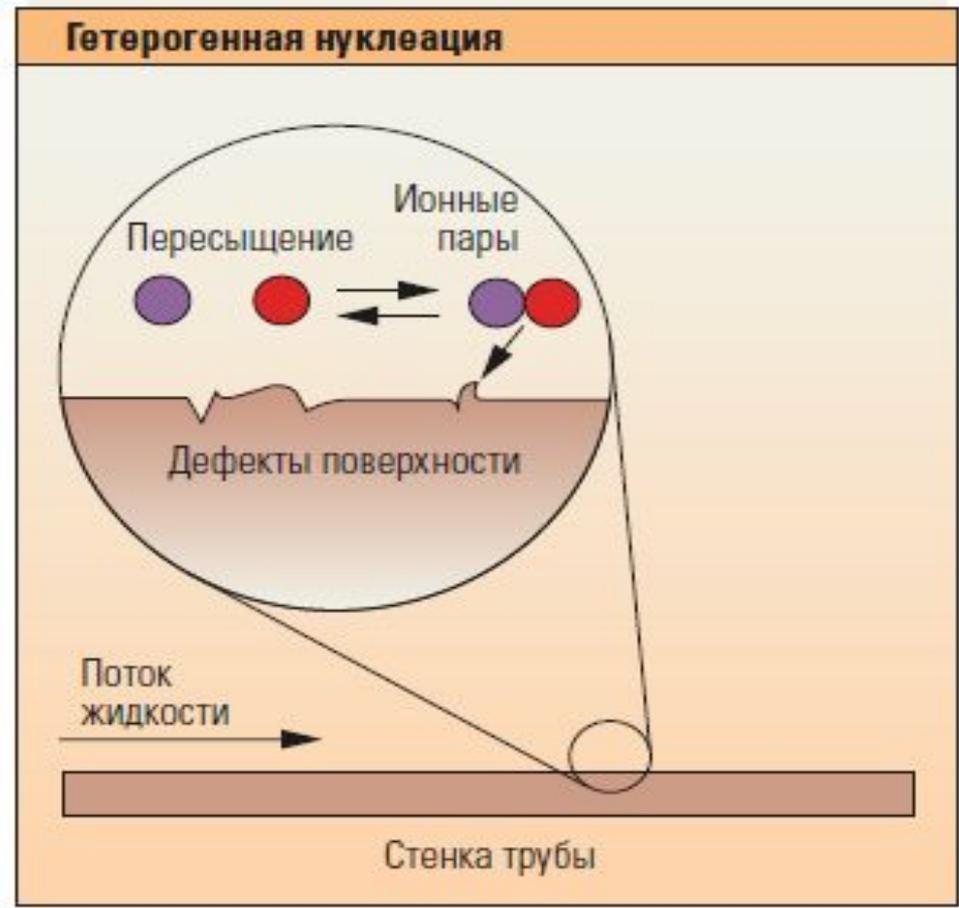
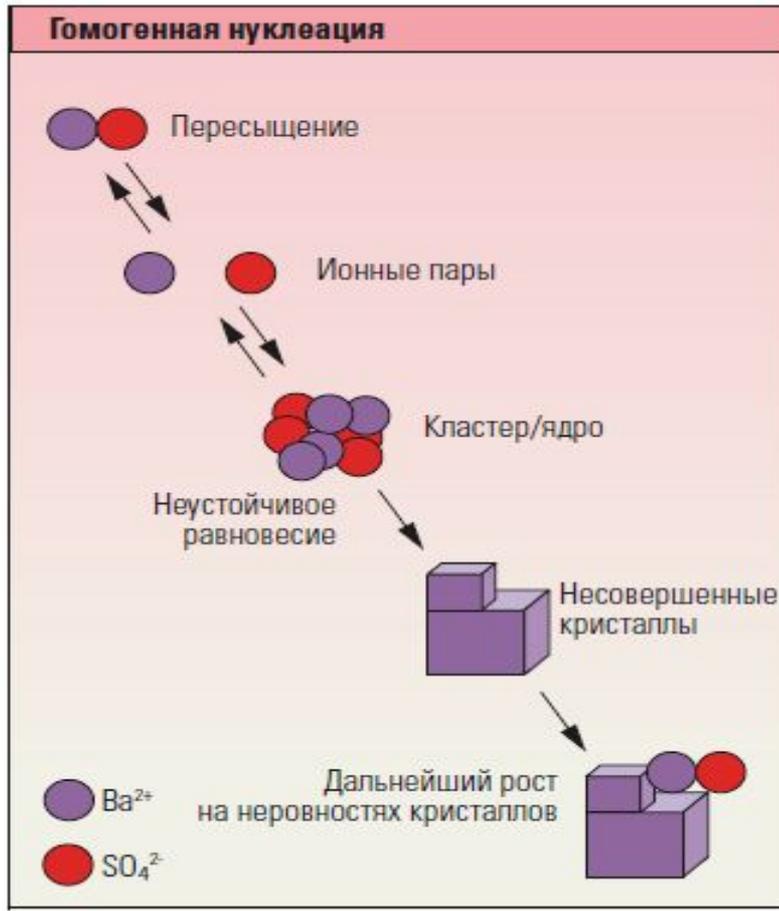
Изменение свободной энергии  $\Delta G$  при зародышеобразовании частиц сферической формы можно выразить как сумму изменения мольной внутренней энергии, отнесенной к мольному объему частиц  $V_m$ , свободной энергии, связанной с образованием новой границы:

$$\Delta G = \Delta G_b + \Delta G_s.$$

Также это можно выразить в форме работы зародышеобразования.



# Кристаллизация новой фазы: два механизма – гомогенный и гетерогенный



# Теория

## зародышеобразования

- Локальные флуктуации ионов в пересыщенном растворе приводят к их агрегации в **кластеры**, которые служат предшественниками кристаллов-зародышей.
- Нанокристаллы распадаются или растут более за счет адсорбции ионов/молекул на дефектных участках поверхности нанокристаллов, увеличивая свой размер.

## Образование новой фазы

Мерой отклонения системы от равновесия (ст. пересыщения) и движущей силы процесса служат величины:

1. изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G_s$ ,
2. изохорно-изотермического потенциала  $\Delta F_s$ ,
3. химического потенциала компонента  $\Delta\mu$ .

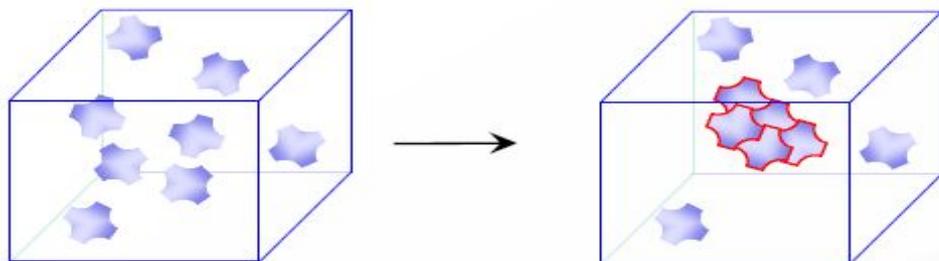
Для характеристики системы используют зависимость концентрации  $c$  вещества в среде от термодинамических параметров, определяющих состояние системы:  $c = f(p, T, c')$ , где  $p$  – давление,  $T$  – температура,  $c'$  – концентрация иного вещества, понижающего растворимость основного вещества в среде.

Пересыщение выражают через его абсолютное значение  $\Delta c = c - c_e$  ( $c_e$  – равновесная концентрация насыщенного раствора) или через относительную величину – **коэффициент пересыщения**  $\sigma = \Delta c / c_e$  ( $\times 100\%$ ).

$$\Delta G = -k_B T \ln \sigma$$

$$\Delta\mu = k_B T \ln c - \Delta G_s$$

## Классическая теория гомогенной нуклеации Гиббса-Фольмера



$n$  молекул переходит из раствора в *кристаллический кластер*.

Gibbs JW

Для пересыщенного раствора:  $\mu_{\text{soln}} > \mu_{\text{crystal}}$ ,  $\Delta\mu = \mu_{\text{soln}} - \mu_{\text{crystal}} > 0$

Образование критического зародыша по теории Гиббса-Фольмера определяется балансом между объемной и поверхностной энергиями зародыша-кластера, состоящего из  $n$  молекул.

Для возникновения критического зародыша необходимо затратить работу  $W_k$ , равную трети его поверхностной энергии. Это соответствует преодолению энергетического барьера при зародышеобразовании путем флуктуации.

Чем больше  $\Delta\mu$  (пересыщение, глубина внедрения в метастабильную область), тем ниже высота энергетического барьера.

На практике в большинстве случаев образование новой фазы из раствора происходит в результате *гетерогенной нуклеации*.

## Образование новой фазы

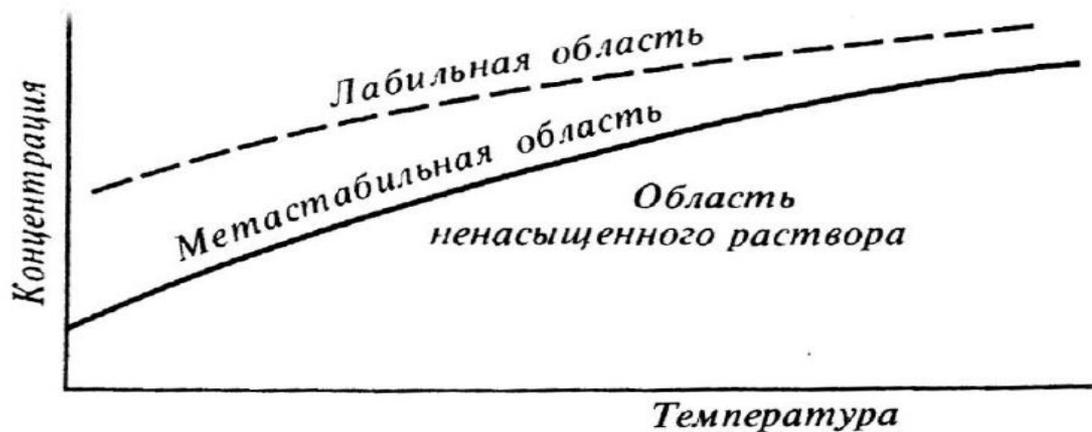
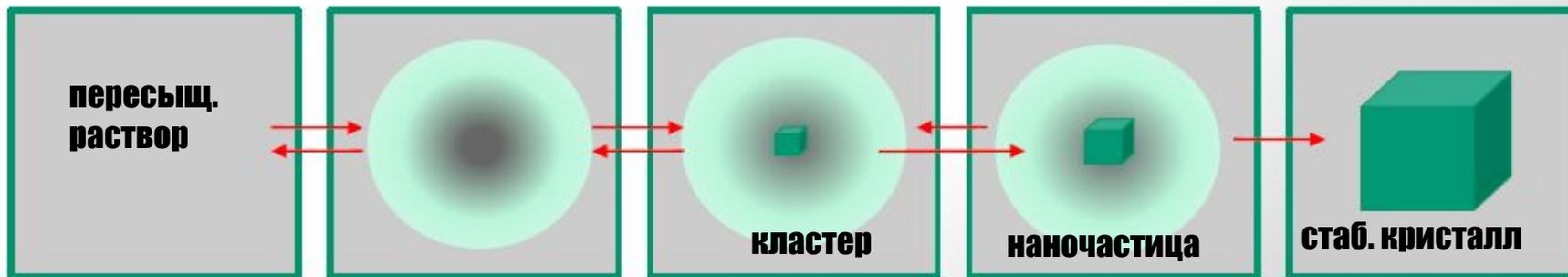


Диаграмма растворимости вещества, увеличивающего растворимость с температурой.

### Трехступенчатый механизм нуклеации

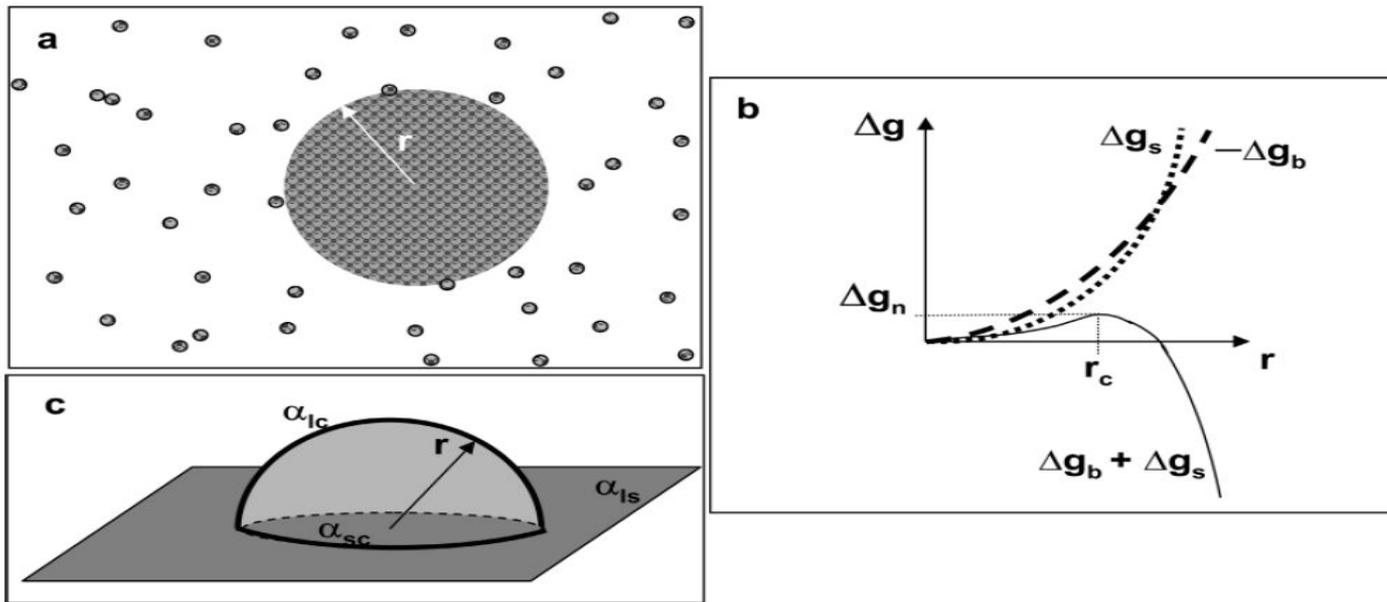


# Гетерогенная нуклеация

- Энергетический барьер нуклеации намного снижается если есть частица загрязнения в объеме раствора или на чужеродной поверхности.

*Principles of Crystal Nucleation & Growth*

65



**Figure 6.** (a) Formation of a spherical nucleus of radius  $r$  from a solution leads to the free energy changes shown in (b). The cross-over of the bulk and surface terms combined with their opposing signs leads to a free energy barrier. (c) Heterogeneous formation of a hemispherical nucleus at a foreign substrate.



## Затравочная кристаллизация (seeding)

- Самопроизвольная нуклеация для многих веществ не идет даже при огромном пересыщении, но облегчается с введением кристаллов или наложением вибрации.
- Затравочный кристалл («семя») служит темплатой, на которой можно собирать иные молекулы.
- Энергетически выгоднее достраивать к уже существующей поверхности затравочного кристалла, чем создавать ядро из пересыщенного раствора. Высокоэнергетическая поверхность кристалла способствует адсорбции и адгезии вещества, что энергетически выгоднее, чем создавать ядро с нуля.
- Использование затравки позволяет контролировать зарождение и структурные характеристики полученного кристалла, что важно в случае плохо кристаллизующихся веществ (например, белков), склонных к образованию пересыщенных метастабильных растворов.



# Гомогенная vs гетерогенная нуклеация

## Резюме

- ✓ Если раствор перенасыщен, то независимо от размера критического зародыша или присутствия посторонней поверхности, раствор в конечном счете будет кристаллизоваться.
- ✓ Вероятность начала кристаллизации увеличивается с ростом ст. пересыщения.
- ✓ Важно понятие *критической величины зародыша*. Она контролирует вероятность его образования и, в конечном счете, время существования пересыщенного раствора. Иными словами, величина зародыша определяет кинетику нуклеации.
- ✓ Наряду с критическим размером зародыша, имеет значение барьер нуклеации, величина которого зависит от  $kT$  и запаса свободной поверхностной энергии.
- ✓ Гетерогенная встречается намного чаще, чем гомогенная.



# Факторы влияющие на растворение и осаждение

Растворимость, скорость растворения и обратная ей скорость кристаллизации и последующее осаждение зависят от многих факторов (в том числе температуры, давления, состава растворителя).

## **Пример – известняк:**

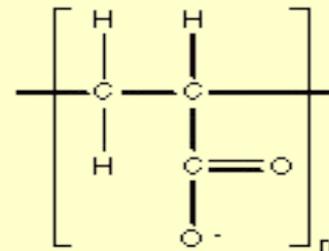
С использованием данных микроскопии и светорассеяния с временным разрешением – малоуглового рентгеновского рассеяния и комбинации малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния (*TR-SAXS/WAXS*) — было показано, что в пересыщенных растворах карбоната кальция *сначала образуются аморфные частицы* твердой фазы  $\text{CaCO}_3$  размером менее 100 нм.

Затем происходит или их повторное растворение, или агрегация. В последнем случае впоследствии происходит кристаллизация неравновесной фазы *валерита*, из которой затем образуется термодинамически более устойчивый *кальцит*.

**Поликарбоксилаты** инкапсулируют наночастицы  $\text{CaCO}_3$  и предотвращают рост кристаллов, таким образом препятствуя образованию твердого осадка известкового налета.

Решение проблемы – **ингибиторы солеотложения**.

Полиакрилаты с  $M = 100$  тыс. – 2 млн.





## Роль полимеров в формировании, осаждении известковых налетов

- ✓ Показано, что добавление гидрофильных блок-сополимеров, таких, как блок-сополимер полиэтиленгликоля и полиаспаргината, не влияет на кинетику образования частиц  $\text{CaCO}_3$ , но заметно замедляет их агрегацию.
- ✓ Эффективность действия полимеров в общем случае сильно зависит от их структуры, молекулярной массы, концентрации и других свойств.
- ✓ Экспериментально установлен следующий ряд природных и синтетических электролитов по их способности предотвращать осаждение карбоната кальция:  
полиакрилат > полиаспаргинат > фулвиевая кислота > дубильная кислота

*Источник: Средства для очистки и ухода в быту. Химия, применение, экология и безопасность потребителей (пер. с англ.) / Под ред. Г.Г. Хауталы, Г.Г. Вагнера. – М.: ИД «КиМ», 2007, 439 с.*

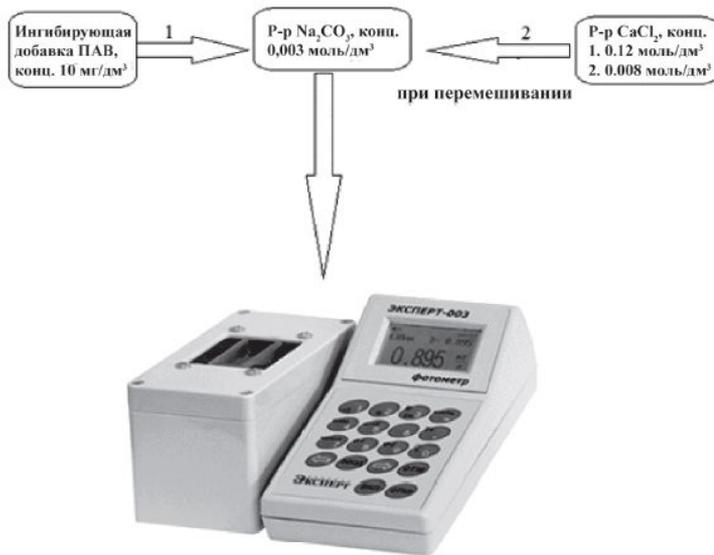


## Предотвращение инкрустации теплообменного оборудования

### Использование полимерных ингибиторов

- ✓ В результате систематических исследований осадка дигидрата сульфата кальция (гипса) на поверхности латунных теплообменников было установлено, что меньше всего осадка образуется при использовании *полиакрилатов*.
- ✓ Способность компонентов влиять на осаждение гипса растет в следующем ряду: полиакрилат < блок-сополимер полиакрилата и поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) < блок-сополимер полиакрилата и поли(2-акриламидо-2-метилпропансульфоната) и поли(стиролсульфоната) < дубильные кислоты.
- ✓ Установлен механизм образования бидентатного хелатного комплекса кальция с полиакрилатом, который включает в себя сначала образование монодентатного комплекса кальция с одним положительным зарядом, который находится в равновесии с бидентатным комплексом кальция, дополнительно скрепленного внутримолекулярными мостиковыми водородными связями с участием воды, и с бидентатным комплексом кальция и натрия с межмолекулярными мостиковыми связями.

## Экспериментальное исследование ПАВ-ингибиторов кристаллизации и отложения $\text{CaCO}_3$



Данные: *Е.И. Свиридова и др.* Вода химия и экология (2014) № 4: 94-100.

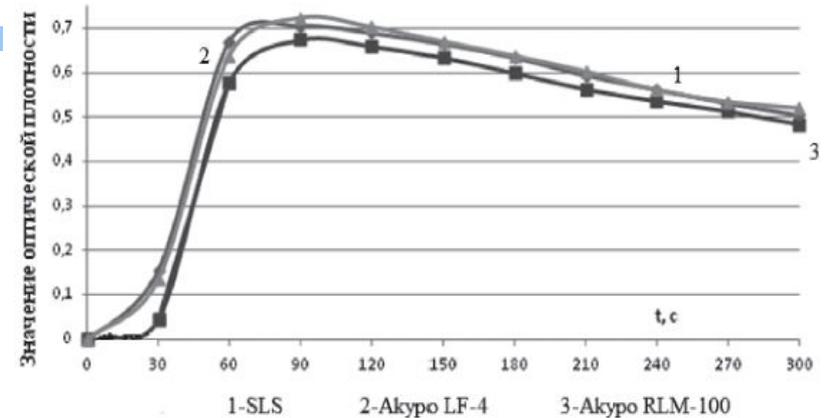


Рис. 4. Изменение оптической плотности во времени для золя  $\text{CaCO}_3$  в системах, содержащих эфирокарбоксилаты и SLS, при меньшем избытке  $\text{CaCl}_2$  ( $0,08 \text{ моль/дм}^3$ ).

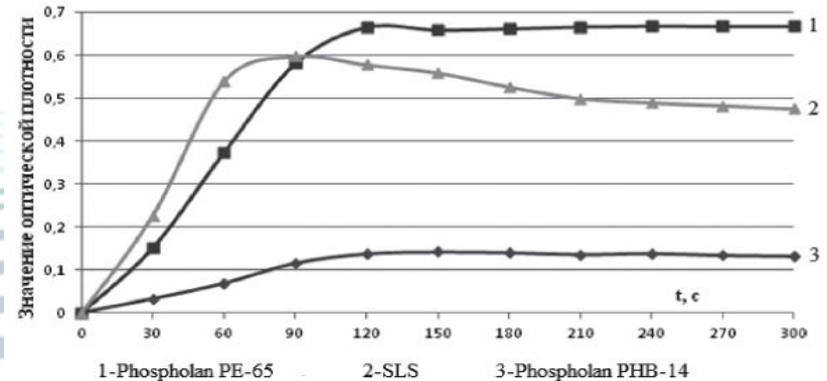


Рис. 5. Изменение оптической плотности во времени для золя  $\text{CaCO}_3$  в системах, содержащих алкилэтоксифосфаты и SLS ( $\text{CaCl}_2$   $0,12 \text{ моль/дм}^3$ ).



## Способ получения с заменой растворителя (на примере прополиса)

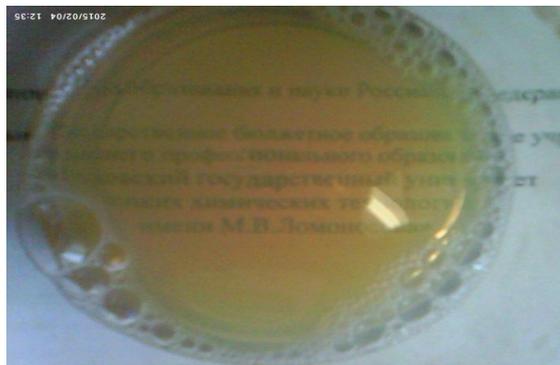
Средний диаметр, распределение по размерам и заряд частиц ( $\xi$ -потенциал) дисперсии прополиса, стабилизированной смесью сорбитанмоноолеат/полисорбат-80 (1 : 9)

Параметры	Дисперсия в дистил. воде		Дисперсия в «морской» воде	
	исходный образец	4 месяца спустя	исходный образец	4 месяца спустя
Диаметр частиц, нм	301	2672	299	1004
Полидисперсность	0,355	0,985	0,232	0,417
$\xi$ -потенциал, мВ	-19,33	-11,80	+8,92	+1,74
Проводимость, Ом <sup>-1</sup>	0,129	0,236	22,454	25,289

Для получения дисперсии прополиса, устойчивой в воде и водном растворе электролита, наиболее подходит система масло- и водорастворимого эмульгатора с ГЛБ = 13,9, причем большая устойчивость достигается в том случае, если углеводородные цепи эмульгатора содержат двойную связь (олеил лучше, чем стеарил). **Основной вклад в устойчивость водной дисперсии прополиса, судя по всему, вносит стерический фактор – барьер, который образован толстыми адсорбционными слоями неионогенного ПАВ, сольватированными водой.**

## Трансформация лиофобной ДС в лиофильную

Солюбилизация в мицеллах ПАВ как способ получения и стабилизации ДС



**Дисперсия прополиса в воде (А), полученная методом замены растворителя. Та же дисперсия с добавкой 2 капель солюбилизатора (В), та же дисперсия с добавкой 4 капель солюбилизатора – мицеллярный раствор прополиса (С).**

**Хорошие солюбилизаторы – ПАВ с ГЛБ > 15. Использование: водорастворимые формы липофильных витаминов, биоактивных веществ, парфюмерных композиций.**

Источник: Кафедра коллоидной химии (2015). *Солюбилизатор*: Surfactants: Product Information Symbio Solv XC, Dr. Straetmans Chem. Produkte GmbH, Hamburg, 2010, 12 pp.

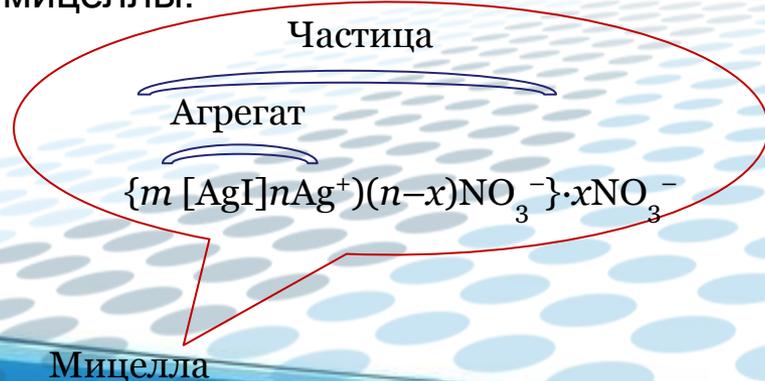
# Мицеллы лиофобных зелей

**Мицеллы гидрофобных зелей** – электронейтральные образования, содержащие как собственно дисперсную фазу, так и ионы, составляющие **двойной электрический слой** (ДЭС).

Например, мицелла золя иодида серебра, образованного при избытке  $\text{AgNO}_3$ , состоит из:

- агрегата, включающего  $m$  молекул  $\text{AgI}$ , образующего вместе со слоем потенциал-определяющих ионов ( $n\text{Ag}^+$ ) ядро;
- ядра с частью противоионов  $(n - x)\text{NO}_3^-$ , движущихся при наложении электрического поля вместе с твердой фазой;
- остальных ионов  $x$ , находящихся в дисперсионной среде и образующих внешнюю часть мицеллы:

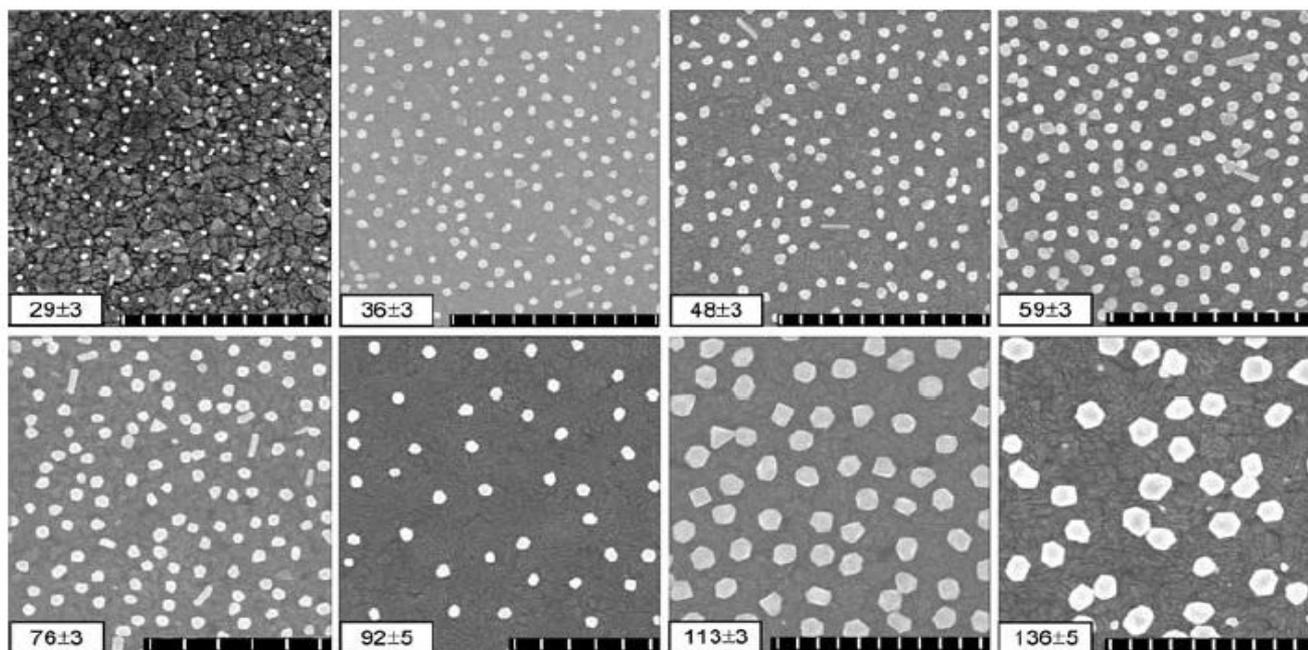
Пример: мицелла золя иодида серебра



Здесь  $x$  определяет эффективный заряд частиц  $q = ex$

# Синтез наночастиц серебра

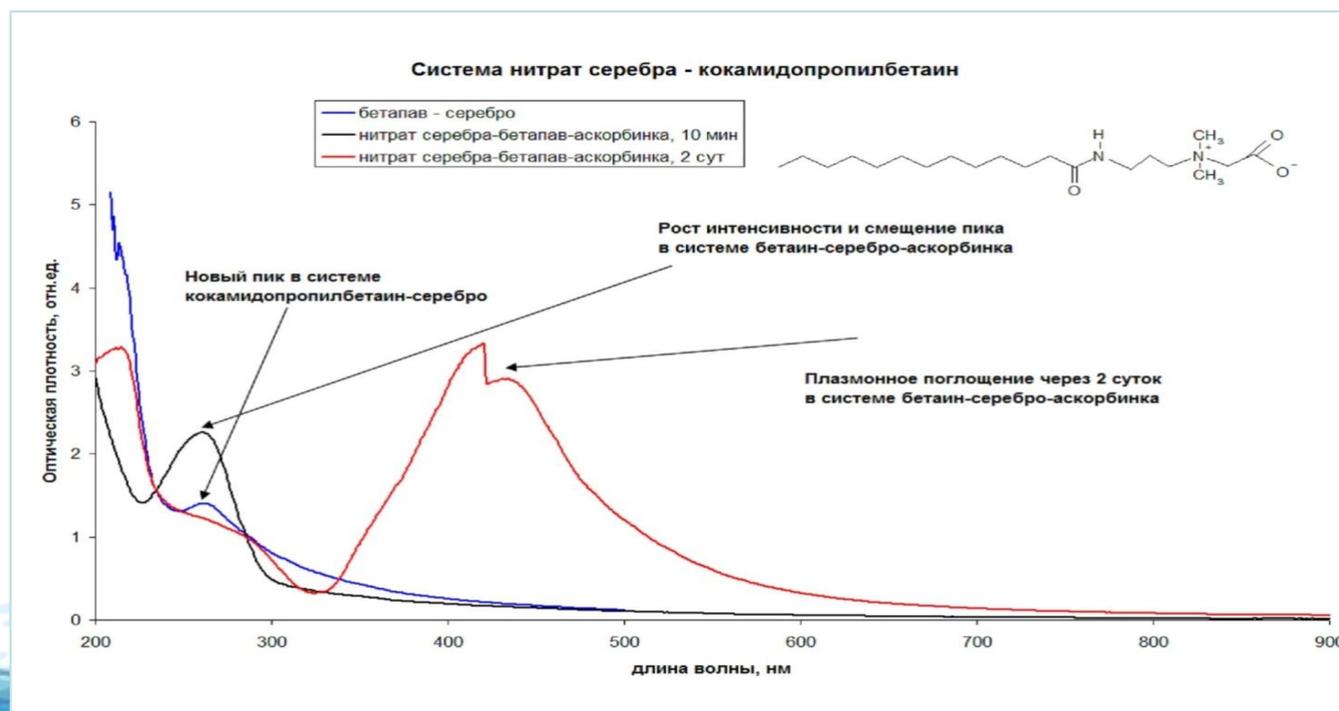
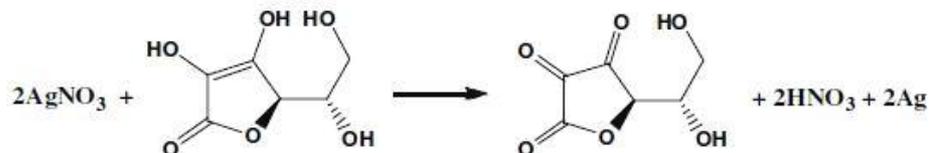
## Восстановление водородом



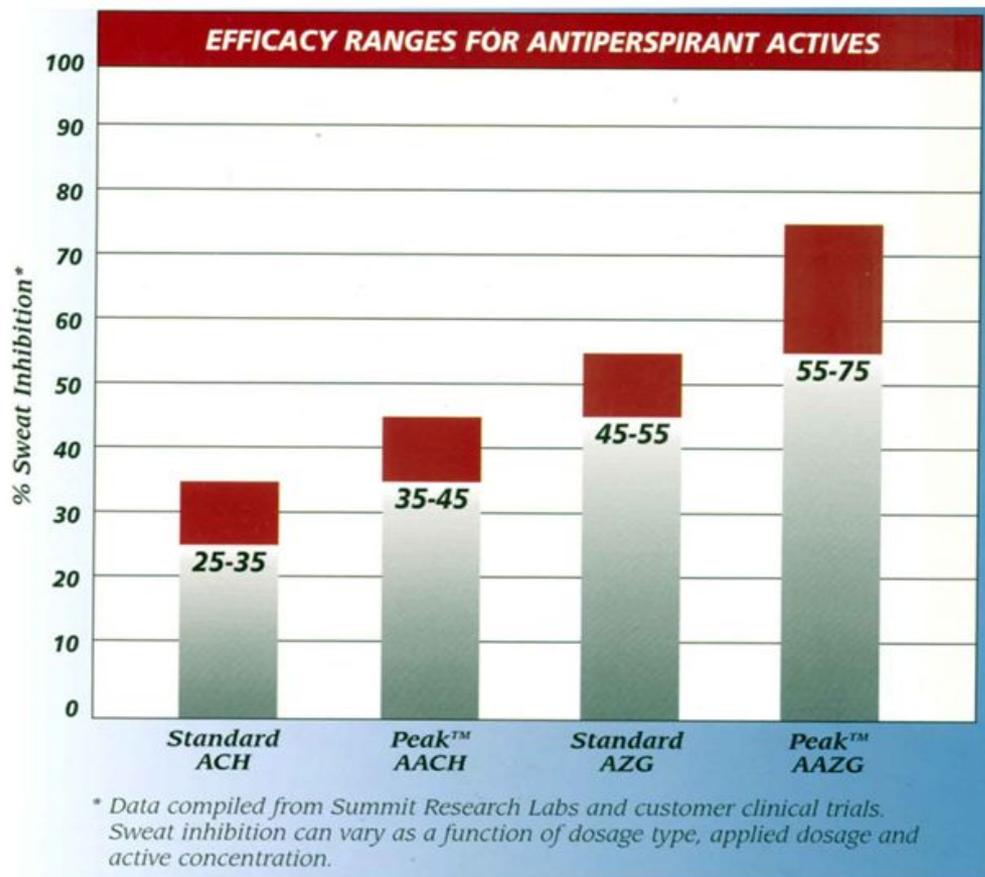
**Figure 1.** SEM images of different sizes of silver nanoparticles synthesized by hydrogen reduction. Mean particle diameters and 1  $\mu\text{m}$  scale bars are shown in each panel.

В качестве восстановителей часто используют альдегиды, борогидриды и аскорбиновую кислоту.

# Синтез наночастиц серебра



# Дисперсность имеет значение!



Основные хлориды алюминия и циркония

$\text{Al}_2(\text{OH})_a\text{Cl}_b \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (где  $a=2\div 5$ , сумма  $a+b=6$ ,  $x=1\div 6$ )

$\text{ZrO}(\text{OH})_{2-a}\text{Cl}_a \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $a=0\div 2$ ,  $x=1\div 7$

Повышенная эффективность солей алюминия (ACH, AACH) и алюминия/циркония, обогащенных фракцией, отвечающей пику 4 на жидкостной (HPLC) хроматограмме. Данные компании Summit.



# Московский технологический университет

## Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого, ИТХТ



*Пожалуйста, задавайте вопросы*

***E-mail: [myupletnev@mitht.ru](mailto:myupletnev@mitht.ru)***