



Технология коллоидов и наносистем
Лекция 4

Направление подготовки 04.03.01 «Химия», 4 курс

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

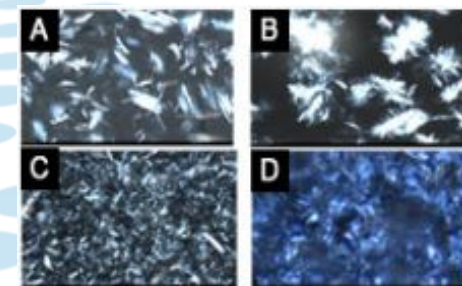
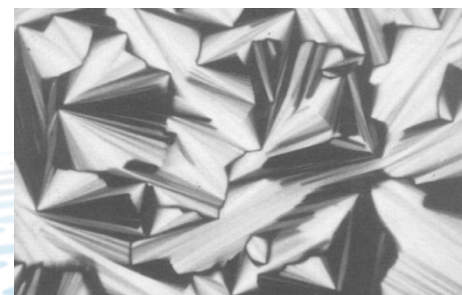
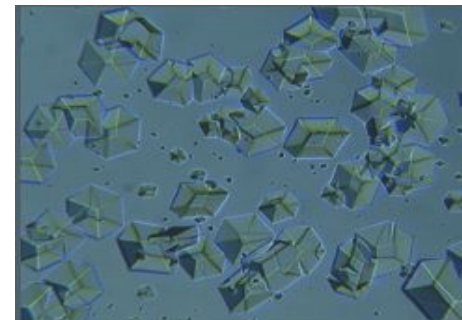
д.х.н. М.Ю. Плетнёв

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

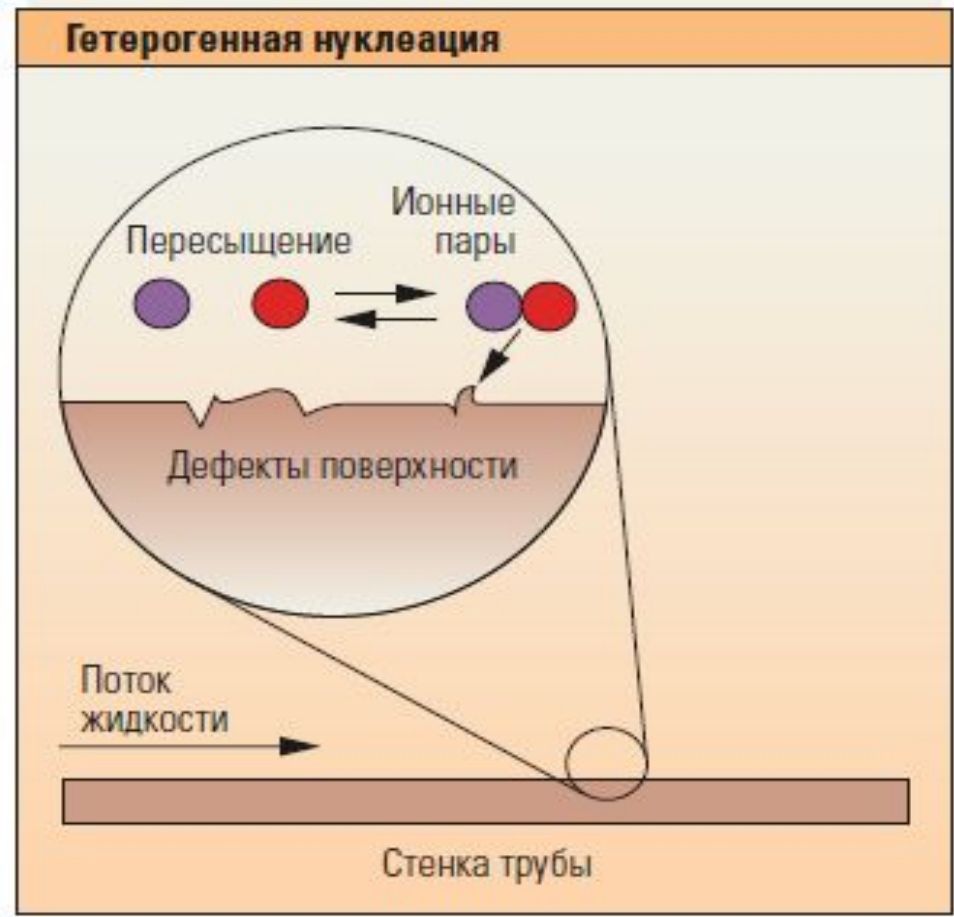
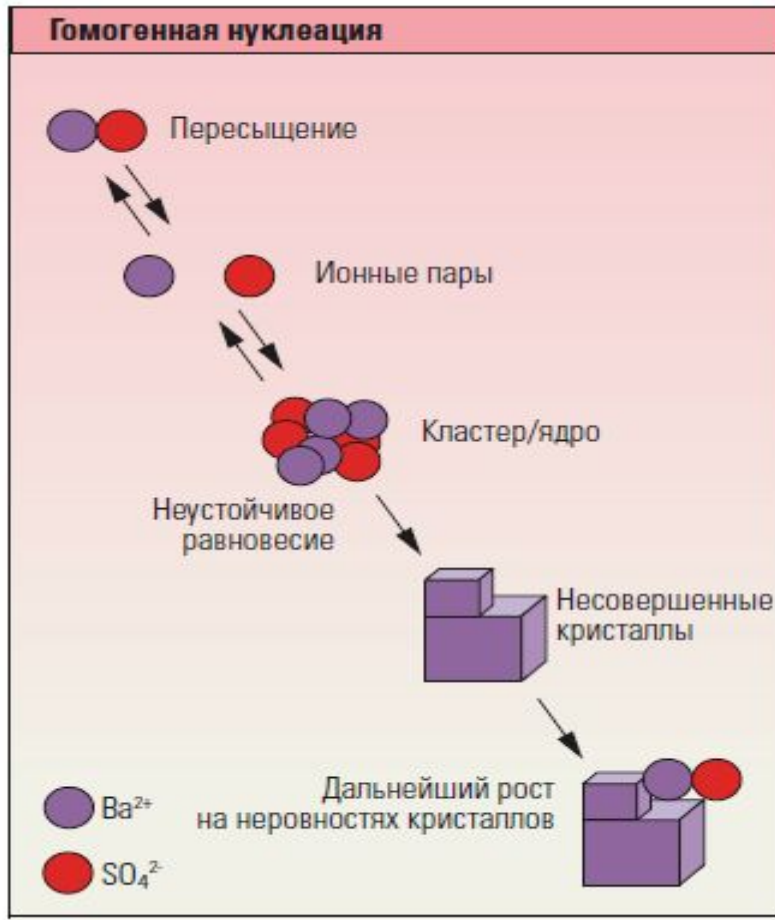
Изменение свободной энергии ΔG при зародышеобразовании частиц сферической формы можно выразить как сумму изменения мольной внутренней энергии, отнесенной к мольному объему частиц V_m , свободной энергии, связанной с образованием новой границы:

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

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 балее 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 ΔG_s ,
2. изохорно-изотермического потенциала ΔF_s ,
3. химического потенциала компонента $\Delta\mu$.

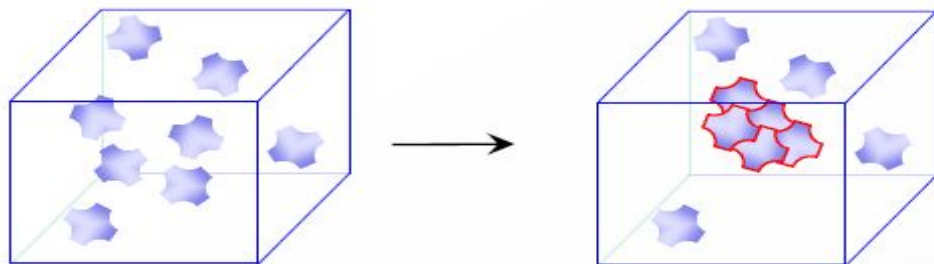
Для характеристики системы используют зависимость концентрации c вещества в среде от термодинамических параметров, определяющих состояние системы: $c = f(p, T, c')$, где p – давление, T – температура, c' – концентрация иного вещества, понижающего растворимость основного вещества в среде.

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

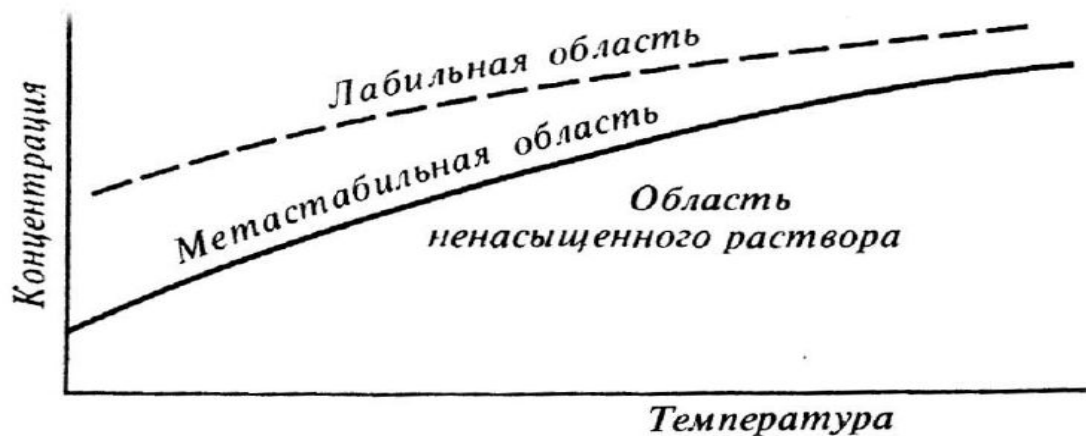
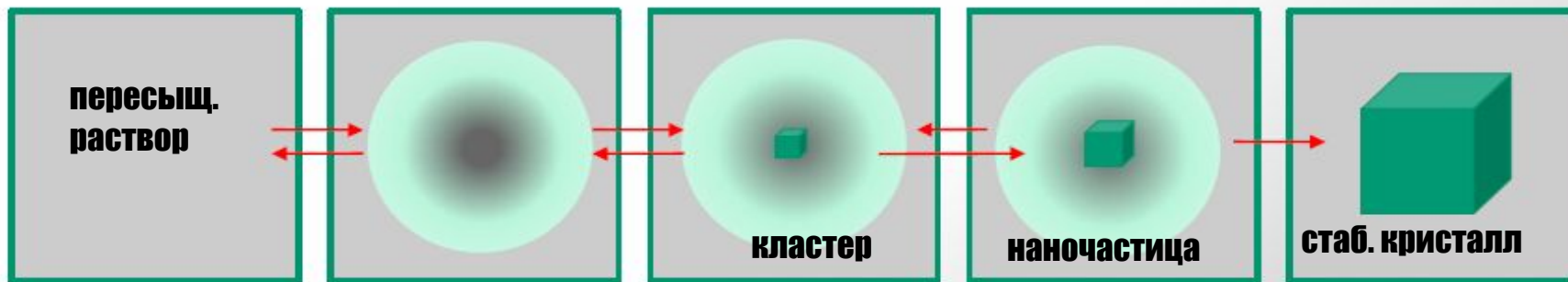


Диаграмма растворимости вещества, увеличивающего растворимость с температурой.

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

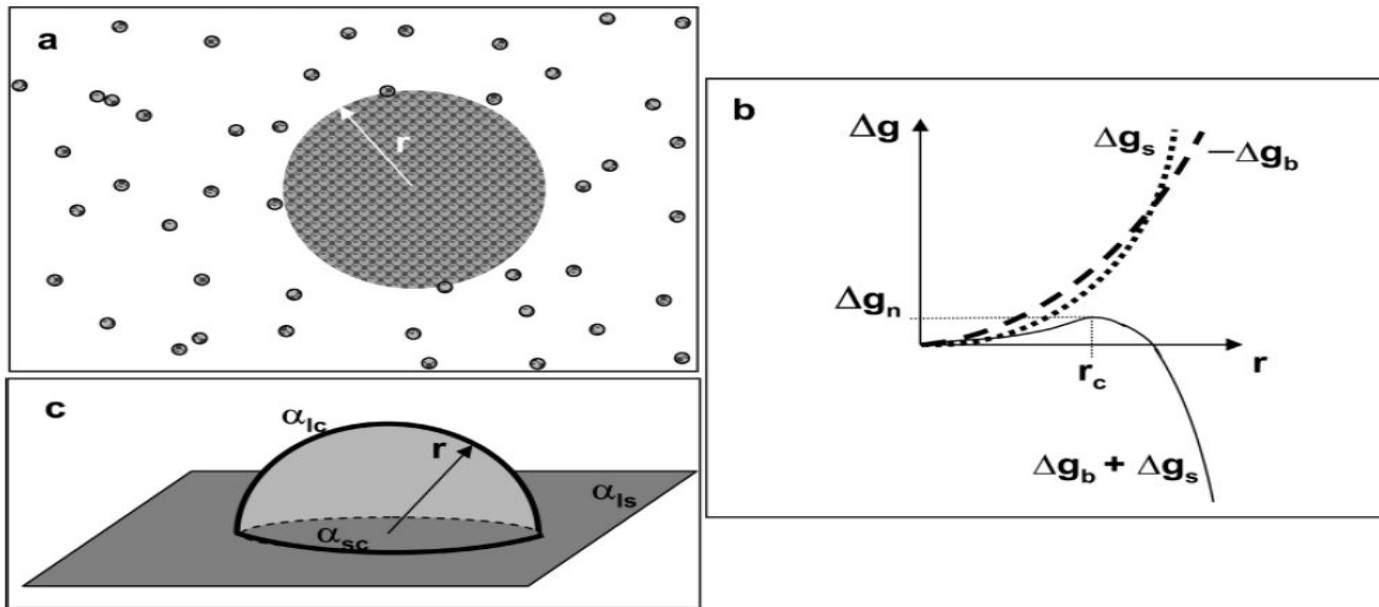


Figure 6. (a) Formation of a spherical nucleus of radius r from a solution leads to the free energy changes shown in (b). The cross-over of the bulk and surface terms combined with their opposing signs leads to a free energy barrier. (c) Heterogeneous formation of a hemispherical nucleus at a foreign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

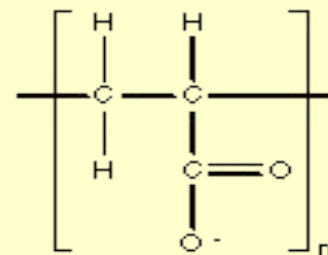
С использованием данных микроскопии и светорассеяния с временным разрешением – малоуглового рентгеновского рассеяния и комбинации малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния (*TR-SAXS/WAXS*) — было показано, что в пересыщенных растворах карбоната кальция *сначала образуются аморфные частицы* твердой фазы 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 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 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 CaCO_3



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

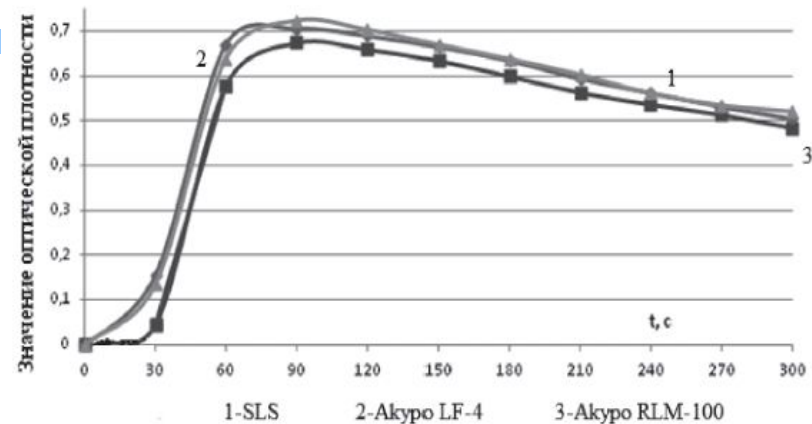


Рис. 4. Изменение оптической плотности во времени для золя CaCO_3 в системах, содержащих эфиокарбоксилаты и SLS, при меньшем избытке CaCl_2 ($0,08 \text{ моль/дм}^3$).

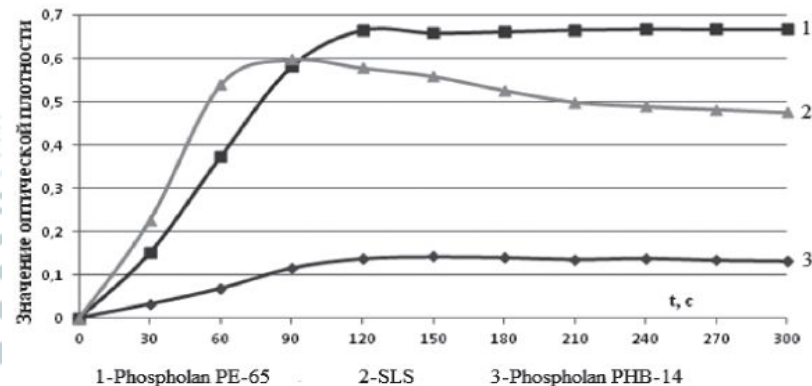


Рис. 5. Изменение оптической плотности во времени для золя CaCO_3 в системах, содержащих алкилэтоксифосфаты и SLS (CaCl_2 $0,12 \text{ моль/дм}^3$).



Способ получения с заменой растворителя (на примере прополиса)

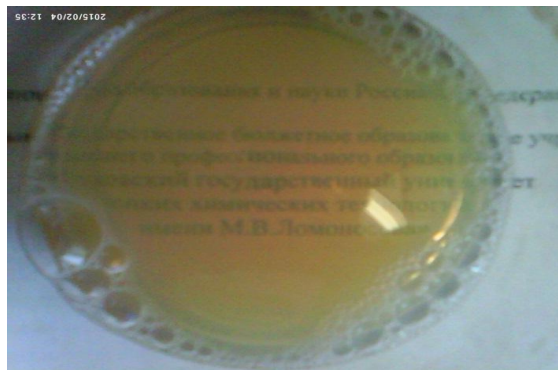
Средний диаметр, распределение по размерам и заряд частиц (ξ -потенциал) дисперсии прополиса, стабилизированной смесью сорбитанмоноолеат/ полисорбат-80 (1 : 9)

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
ξ -потенциал, мВ	-19,33	-11,80	+8,92	+1,74
Проводимость, Ом ⁻¹	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 (олеоил лучше, чем стеароил). **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.

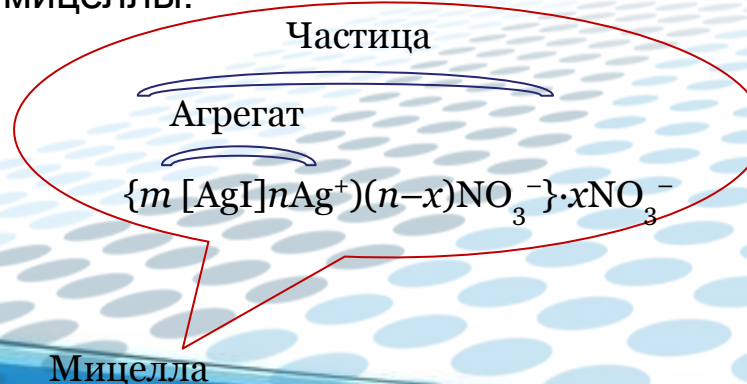
Мицеллы лиофобных зольей

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

Например, мицелла золя иодида серебра, образованного при избытке AgNO_3 , состоит из:

- агрегата, включающего m молекул 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

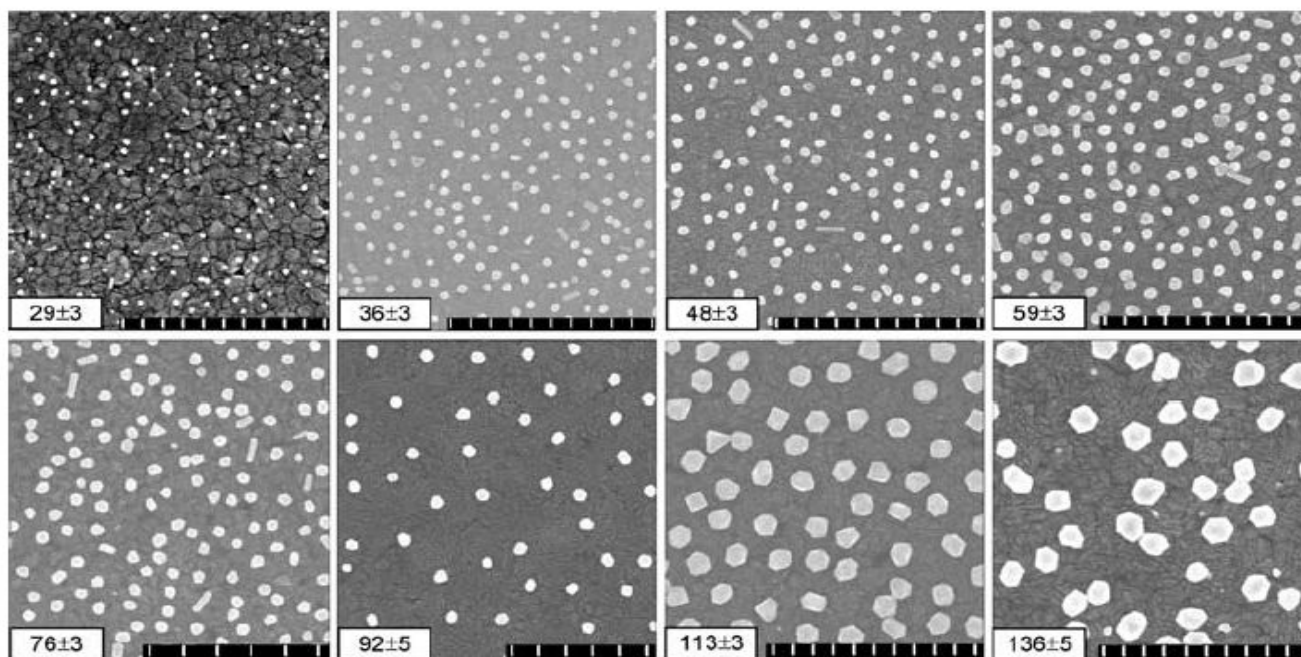
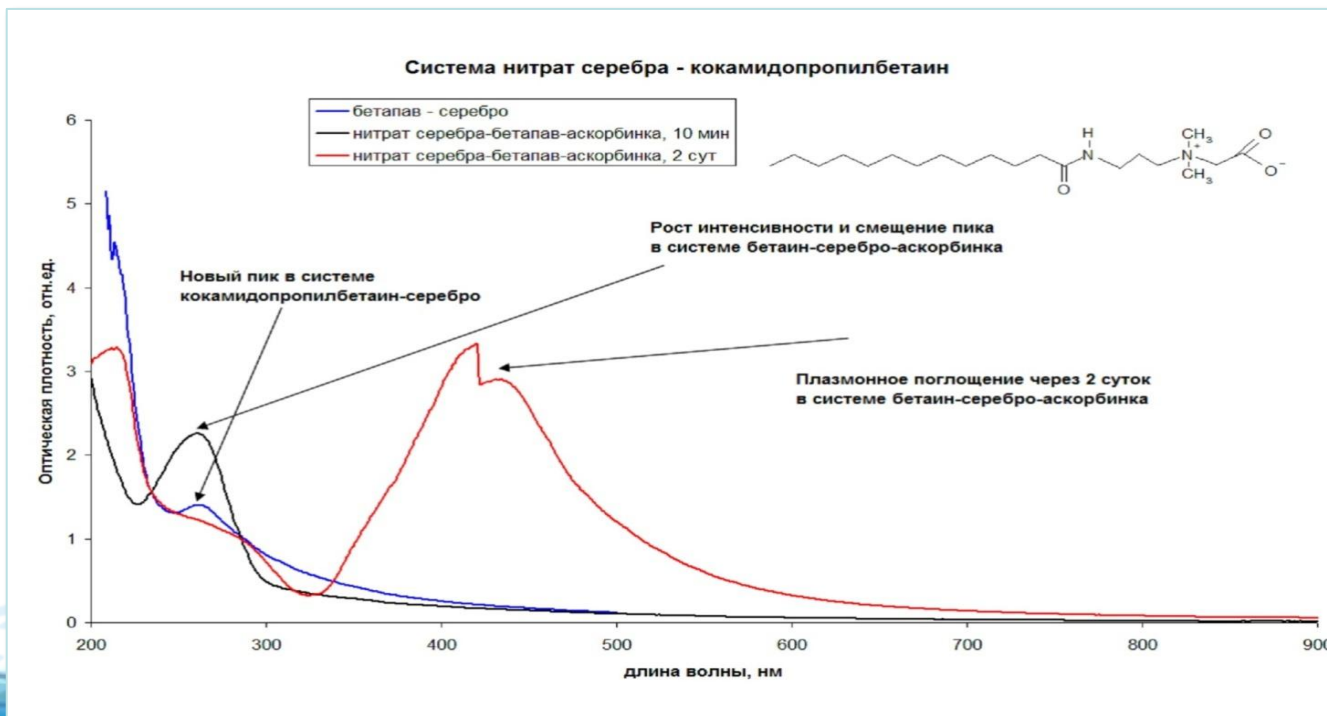
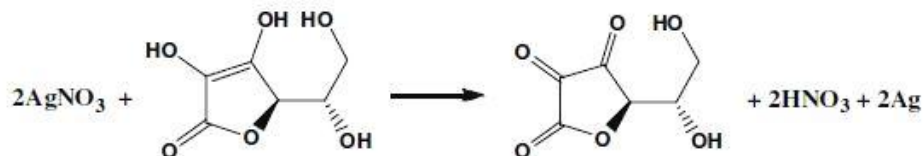


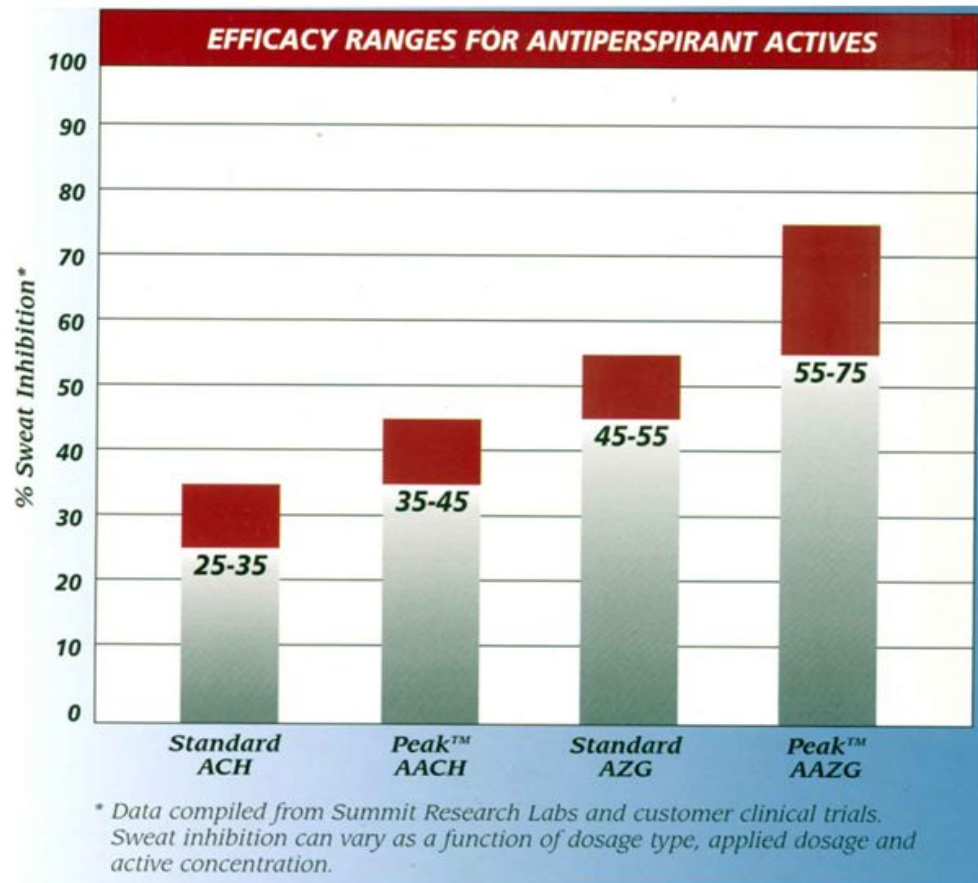
Figure 1. SEM images of different sizes of silver nanoparticles synthesized by hydrogen reduction. Mean particle diameters and 1 μm scale bars are shown in each panel.

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

Синтез наночастиц серебра



Дисперсность имеет значение!



Основные хлориды алюминия и циркония

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

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

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

Москва, 2016