Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 548.51 + 536.425

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ ПОСТАДИЙНОГО МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Б.И. Кидяров¹, А.С. Стопорев², А.Ю. Манаков²

¹ФГБУН «Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН»

630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 13

kidyarov@isp.nsc.ru

²ФГБУН «Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН»

630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 3

stopor89@niic.nsc.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.223

Аннотация: В статье приведен обзор по изучению последовательности фазовых превращений типа «жидкость – твердое» и «твердое – твердое», включающих образование промежуточных фаз (правило ступеней Оствальда). Отмечено, что такие превращения протекают и в наноразмерном состоянии с образованием нанозародышей фаз высокого давления. Впервые обсуждены экспериментальные данные в кинетике наностадии нуклеации газогидратов в водонефтяных эмульсиях, указывающие на постадийный механизм процесса.

Ключевые слова: нанозародыши, фазовые превращения «жидкость – твердое», «твердое – твердое», правило ступеней Оствальда.

В 1897 году Вильгельм Фишер Оствальд провел многочисленные эксперименты по спонтанной кристаллизации растворов и расплавов, и впервые установил эмпирическое правило (правило ступеней Оствальда), что в переохлажденных жидкостях вначале наиболее вероятно зарождение менее стабильных полиморфных модификаций кристаллов, чем более стабильных в условиях эксперимента кристаллических фаз [1]. Многие из этих метастабильных фаз вполне существуют при обычных условиях (алмаз) наряду со стабильными модификациями (графит). Однако некоторые метастабильные кристаллические фазы могут далее последовательно претерпевать серию фазовых превращений «твердое – твердое», например, многие полимеры [2, 3]. В последние годы это эмпирическое правило нашло дальнейшее теоретическое и экспериментальное обоснование для последовательности фазовых переходов «метастабильное твердое – метастабильная жидкость – стабильная твердая фаза» [4-9]. Образование метастабильной жидкой фазы экспериментально доказано во многих работах при контактном плавлении двух металлов [10]. В частности, в работе [8] отмечено, что такой двухступенчатый механизм превращений соответствует двухбарьерному процессу нуклеации кристаллов, а именно, энергетический барьер нуклеации является суммой двух простых параболических барьеров: $\Delta G(r) = \Delta G(r)_1 + \Delta G(r)_2$, где $\Delta G(r)_1$ является параболой с максимумом при $r = R_c^1$ (R_c^1 – радиус первого критического

зародыша, метастабильная нанофаза), а $\Delta G(r)_2$ является другой параболой с максимумом при $r = R_c^2$ (R_c^2 – радиус второго критического зародыша, стабильная твердая фаза).

Ранее кинетическая теория двух- и трех- барьерной нуклеации кристаллов из жидкой фазы была рассмотрена в наших работах [11-13]. Было показано, что экспериментальная временная зависимость скорости нуклеации в растворах и в расплавах соответствует пяти предсказанным типам процесса [12, 13]. Кроме того, теоретически показано, что двух-барьерная форма $\Delta G(r)$ такого процесса наблюдается при наличии скачка первой производной размерной зависимости межфазного поверхностного натяжения зародыша $d\sigma(r)/dr$ [13]. Это означает, что исходный зародыш изменяет кристаллическую структуру при достижении им определенного наноразмера [13-15].

В работах М.Н. Магомедова предсказано, что межфазное поверхностное давление Лапласа сжимает нанозародыш при температурах ниже некоторого значения и растягивает его при более высокой температуре [16, 17]. Поэтому нанозародыш может преимущественно зарождаться в виде фазы высокого давления, а затем по мере его роста изменить эту структуру [17, 18]. Такое изменение структуры нанозародыша наблюдалось в микрокапсулах растворов ферроцианида калия, или железоаммонийных квасцов методом гамма-резонанса [19]. Скачки на зависимости температуры кристаллизации одновалентного хлорида меди от R_n обнаружены при $R_n = 13$ и 1,8 нм. На аналогичной зависимости температуры плавления скачок наблюдался при $R_n = 2,2$ нм. При этом сообщается, что переохлаждение расплава до момента кристаллизации исчезает, а кривые плавления и кристаллизации сливаются при R_n менее 1,4 нм [20-22]. Это также означает, что наблюдается фазовое превращение нанозародыша *CuCl* «твердое – твердое», либо превращение нанокapли «жидкость – жидкость» в системе «нанозародыш *CuCl* – стекло» [15, 20-22].

Предполагается, что предпереходные состояния различных слабоустойчивых кристаллических фаз, а также заметное изменение позиционной или ориентационной симметрии приводят к изменению двух параметров порядка в процессе фазового превращения, и, соответственно, некоторым образом отражаются на механизме и кинетике данного превращения [23, 24].

Ранее в ряде работ нами было показано, что вид функции распределения времени ожидания первого зародыша при постоянном переохлаждении расплава (кривые выживания), или при постоянном пересыщении раствора позволяет выявить 5 типов нестационарного

процесса нуклеации, и наличие одно-, двух- или трехбарьерного процесса нуклеации [11-14]. Поскольку эти данные являются четкими показателями механизма наностадии нуклеационного процесса, то статистические исследования процессов образования кристаллов находят применение при изучении процессов кристаллизации все более разнообразных объектов, как из жидкой, так и из газовой фазы, включая образование осадков в атмосфере и газовых гидратов в природных системах «вода – нефть – газ» [11-14, 25-27].

Далее, впервые приведен результат нашего анализа статистических данных кинетики образования газового гидрата метана, на примере трех образцов эмульсий воды в углеводородных средах (см. Таблицу 1): 1) смесь декана с асфальтосмолопарафиновыми отложениями (декан–АСПО), отобранными на Иреляхском месторождении нефти, 2) декан и 3) нефть Юрубчено-Тохомского месторождения (ЮТМ). Методика проведения измерений подробно описана в [26]. Все используемые в работе эмульсии воды (дисперсная фаза) в нефти (дисперсионная среда) содержали 50 мас.% воды. Основные характеристики использованных дисперсионных сред представлены в Таблице 1. Во всех случаях для стабилизации эмульсии добавлялся 1% (от массы воды) ПАВ Span 80 (сложный эфир олеиновой кислоты и сорбита; ГЛБ=4,3). Эмульсии готовили с использованием ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (22 кГц). Дисперсионную среду при этом охлаждали тающим льдом, а дисперсную среду добавляли небольшими порциями. Эмульсии были стабильны не менее суток.

Таблица 1. Характеристики исходных образцов органических жидкостей и эмульсий

Характеристика	Органическая жидкость		
	ЮТМ	декан-АСПО	декан
Содержание асфальтенов, масс.%	Отсутствуют	1,8	Отсутствуют
Содержание смол, масс.%	7,6	5,5	Отсутствуют
Температура потери текучести, °С	< –30	-	–30
Плотность, кг/м ³	819	778	730
Вязкость, мПа·с	55,8	-	0,85
Средний диаметр капли воды (стандартное отклонение), мкм	47 (40)	29 (13)	72 (23)
Площадь поверхности вода-нефть на 1 г воды, м ²	0,04	0,13	0,07

Изучение нуклеации гидрата метана в полученных эмульсиях проводилось методом термического анализа под давлением 12,6 МПа при температуре около –5 °С (значение переохлаждения ΔT составляло 20,2 °С). Образцы эмульсии загружали во фторопластовые тигли и помещали их в автоклав. Геометрия тиглей и масса образца во всех

экспериментах были одинаковыми. Автоклав промывали метаном, устанавливали требуемое давление и в течение 3-6 часов насыщали образец газом при 20 °С (в зависимости от типа органической жидкости). Далее погружали аппарат высокого давления в термостат, быстро охлаждали со скоростью 1 °С мин⁻¹ и выдерживали при заданной температуре (-5 °С) до момента образования гидрата во всех ячейках. Для каждой системы были проведены эксперименты с 24 образцами эмульсии. График изменения температуры образцов представлен на рис. 1. Здесь отмечен момент достижения постоянного переохлаждения (20,2 °С) и термические эффекты зарождения кристаллов.

Рис. 1. Временная зависимость температуры при выдержке и охлаждении образцов; разным цветом отмечены термические кривые в разных тиглях; экзотермические эффекты соответствуют образованию гидрата метана.

Рис. 2. Кривые выживания жидкой фазы в полулогарифмических координатах в системах метан – эмульсия вода / органическая жидкость: Δ – нуклеация гидрата метана в системе метан – эмульсия вода / декан; $\square$ – нуклеация гидрата метана в системе метан – эмульсия вода / декан-АСПО; $\circ$ – нуклеация гидрата метана в системе метан – эмульсия вода / нефть ЮТМ. Стрелки указывают моменты достижения переохлаждений 0; 17,8; 20,2 °С.

Угол наклона для представленных на рис. 2 трех кривых выживания пропорционален скорости нуклеации, тогда как на рис. 3 соответствует скорости нуклеации на границе раздела вода – нефть. Четко видно, что процесс нуклеации является наиболее нестационарным для системы метан – эмульсия вода/нефть ЮТМ, а период нестационарности (достижение постоянного наклона кривой) составляет $\sim 2-3$ часов (кривая (3)). В модельных системах «декан – вода» и «декан – АСПО – вода» скорость нуклеации возрастает, однако наблюдается четкий максимум скорости нуклеации при $\tau \sim 0,5$ часа (декан – АСПО, кривая (1)) или $\tau \sim 1$ часа (декан, кривая (2)). Такая временная зависимость наблюдается только в случае трехбарьерного процесса нуклеации [12], и, следовательно, возникающие зародыши в этом интервале должны претерпевать фазовое превращение в наноразмерном состоянии [15-18].

Рис. 3. Кривые выживания жидкой фазы в полулогарифмических координатах, нормированные на площадь межфазной поверхности вода – органическая жидкость, в системах метан – эмульсия вода / органическая жидкость.

Действительно, согласно известным данным метан способен образовывать газовые гидраты, относящиеся к нескольким фазам высокого давления: метастабильный гидрат метана кубической структуры II наряду с термодинамически стабильным гидратом кубической структуры I [28]. В работе [29] также сообщалось об образовании гидрата кубической структуры II как промежуточной фазы при образовании смеси гидратов кубической структуры I и гексагональной структуры III. Таким образом, полученные в данной работе сведения демонстрируют многостадийность процесса нуклеации гидрата метана в нефтях. Причем, как видно из рис. 3, тип углеводородной жидкости, в которой протекает формирование газового гидрата, сильно влияет на механизм данного процесса. Поскольку состав добываемой сырой нефти индивидуален для каждого

месторождения, то и нуклеация газогидратов может протекать в этих средах по различным маршрутам. Понимание механизма формирования газовых гидратов в стволах скважин и промысловых трубопроводах может быть полезно для разработки эффективных методик предотвращения таких образований.

Библиографический список:

1. **Ostwald, W.F.** Studien über die bildung und umwandlung fester korpen. Abhandlung: übersättigung und überkaltung / W.F. Ostwald // Zetschrift für Physikalische Chemie. – 1897. – B. 22. – H. 3. – S. 289-330.
2. **Ziabicki, A.** Modeling of phase transitions in three-phase polymorphic systems: Part I. Basic equations and example simulation / A. Ziabicki, B. Misztal-Faraj // Journal of Materials Reseach. – 2011. – V. 26. – I. 13. – P. 1585-1595.
3. **Misztal-Faraj, B.** Modeling of phase transitions in three-phase polymorphic systems: Part II. Effects of material characteristics on transition rates / B. Misztal-Faraj, A. Ziabicki // Journal of Materials Reseach. – 2011. – V. 26. – I. 13. – P. 1596-1604.
4. **Hall, V.J.** Direct observation of transient Ostwald crystallization ordering from racemic serine solutions / V.J. Hall, G.J. Simpson // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – I. 39. – P. 13598-13599.
5. **Santra, M.** Nucleation of a stable solid from melt in the presence of multiple metastable intermediate phases: wetting, Ostwald's step rule, and vanishing polymorphs / M. Santra, R.S. Singh, B. Bagchi // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – V. 117. – I. 42. – P. 13154-13163.
6. **Zhou, H.** Crystallization kinetics of concurrent liquid–metastable and metastable–stable transitions, and Ostwald's step rule / H. Zhou, Y. Qin, Sh. Xu, Zh. Sun // Langmuir. – 2015. – V. 31. – I. 26. – P. 7204-7209.
7. **Zhou, H.** Kinetics study of crystallization with the disorder-bcc-fcc phase transition of charged colloidal dispersions / H. Zhou, S. Xu, Z. Sun, X. Du, L. Liu // Langmuir. – 2011. – V. 27. – I. 12. – P. 7439-7445.
8. **Peng, Y.** Two-step nucleation mechanism in solid–solid phase transitions / Y. Peng, F. Wang, Z. Wang et al. // Nature Materials. – 2015. – V. 14. – № 1. – P. 101-108.
9. **Qi, W.** Nonclassical nucleation in a solid–solid transition of confined hard spheres / W. Qi, Y. Peng, Y. Han et al. // Physical Review Letters. – 2015. – V. 115. – I. 18. – P. 185701-1-185701-5.
10. **Savvin, V.S.** Sintering of *Bi–Tl*, *Bi–In*, *Bi–Pb*, and *Hg–In* contacts / V.S. Savvin, A.D. Aitukaev // Inorganic Materials. – 2004. – V. 40. – I. 2. – P. 147-151.
11. **Aleksandrov, L.N.** Stochastic theory of non-steady state nucleation / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov // Journal of Crystal Growth. – 1974. – V. 24-25. – P. 507-510.
12. **Aleksandrov, L.N.** Kinetic theory of three-barrier processes of non steady-state nucleation at phase transformation / L.N. Aleksandrov, B.I. Kidyarov // Physica Status Solidi a. – 1976. – V. 36. – I. 1. – P. 403-413.
13. **Kidyarov, B.I.** Thermodynamics of crystalline nanonucleus formation from liquid phase / B.I. Kidyarov // Journal of Structural Chemistry. – 2004. – V. 45. – Suppl. 1. – P. S31-S35.
14. **Кидяров, Б.И.** Механизм нано-стадии образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова,

Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 155-161.

15. **Кидяров, Б.И.** Механизм и кинетика нано-размерных стадий образования кристаллов из жидкой фазы // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11. – № 4. – С. 314-318.

16. **Магомедов, М.Н.** О поверхностном давлении для ограненного нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в Журнал технической физики. – 2005. – Т. 31. – Вып. 1. – С. 24-34.

17. **Магомедов, М.Н.** Об изменении «поверхностного» давления в нанокристалле с температурой / М.Н. Магомедов // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43. – № 6. – С. 870-879.

18. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

19. **Astakhov, M.V.** Mössbauer study of potassium ferrocyanide and ammonium ferric alum crystallization from aqueous solutions in microcapsules / M.V. Astakhov, I.V. Stelmukh, M.G. Kapustin // Inorganic Materials. – 1996. – V. 32. – № 10. – P. 1098-1101.

20. **Валов, П.М.** Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах *CuCl* в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 4. – № 2. – С. 310-318.

21. **Валов, П.М.** Плавление и кристаллизация нанокристаллов *CuCl*, входящих в ультрадисперсную систему эвтектического типа в стекле / П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман // Физика и химия стекла. – 1997. – Т. 23. – № 2. – С. 187-198.

22. **Лейман, В.И.** Образование нанофазы и размерные эффекты в свойствах наночастиц в стекле: автореферат дис. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Лейман Валерий Иванович. СПб: ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров», 2006. – 33 с.

23. **Маркова, Т.Н.** Структурные закономерности в металлических соединениях, имеющих слабоустойчивые состояния: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Маркова Татьяна Николаевна. – Барнаул: ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет», 2016. – 20 с.

24. **Russo, J.** Crystal nucleation as the ordering of multiple order parameters / J. Russo, H. Tanaka // The Journal of Chemical Physics. – 2016. – V. 145. – I. 21. – P. 211801-1-211801-17.

25. **Анисимов, М.П.** Нуклеационная теория и эксперимент / М.П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 7. – С. 664-705.

26. **Stoporev, A.S.** Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions / A.S. Stoporev, A.Y. Manakov, L.K. Altunina, L.A., Strelets, V.I. Kosyakov // Canadian Journal of Chemistry. – 2015. – V. 93. – № 8. – P. 882-887.

27. **Stoporev, A.S.** Nucleation of gas hydrates in the presence of several different interfaces / A.S. Stoporev, A.P. Semenov, V.I. Medvedev et al. // 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, CEEC-TAC4, Chisinau, Moldova, 28-31 August 2017: abstracts. – P. 110.

28. **Schicks, J.M.** The coexistence of two different methane hydrate phases under moderate pressure and temperature conditions: kinetic versus thermodynamic products / J.M. Schicks, J.A. Ripmeester // Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – V. 116. – I. 25. – P. 3372-3375.

29. **Shin, W.** Spectroscopic confirmation of metastable structure formation occurring in natural gas hydrates / W. Shin, S. Park, H. Ro et al. // Chemistry an Asian Journal. – 2012. – V. 7. – I. 10. – P. 2235-2238.