

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.77.03

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПОВЕДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ГАЛЛИЯ
ОПТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2021 г. В. Н. Курьяков^а, *

^аИнститут проблем нефти и газа РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия

*e-mail: vladimir.kuryakov@gmail.com

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 09.03.2021 г.

Оптическим методом, опробованным ранее на *n*-алканах, определены температуры плавления и кристаллизации наночастиц галлия в водной дисперсии. Водная дисперсия галлия приготовлена при помощи ультразвукового диспергирования нагретой выше температуры плавления галлия смеси воды и галлия без добавления поверхностно-активных веществ. Размер частиц в дисперсии определен методом динамического рассеяния света. Экспериментально зафиксировано нарушение устойчивости дисперсий при нагревании выше температуры плавления галлия.

Ключевые слова: фазовые переходы, плавление, кристаллизация, рассеяние света

DOI: 10.31857/S0044457X21080122

ВВЕДЕНИЕ

Галлий – химический элемент Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева с атомным номером 31. Он относится к группе легких металлов. В твердом состоянии он хрупкий, серебристо-белого цвета с синеватым оттенком. Существование галлия было предсказано Д.И. Менделеевым в 1870 г. еще до его открытия, а впервые галлий был выделен в виде простого вещества французским ученым Полем Эмилем Лекоком де Буабодраном в 1875 г. Свое название этот элемент получил в честь Франции, латинское название Франции – Галлия (Gallia).

Кристаллический галлий имеет одну термодинамически устойчивую модификацию (α) при нормальных условиях (1 атм, 0°C) – орторомбическую решетку. Из переохлажденного диспергированного металла могут кристаллизоваться другие модификации галлия (β , γ , δ , ϵ). При высоких давлениях наблюдаются еще две модификации кристаллической решетки галлия: кубическая и тетрагональная. Важно отметить, что температура плавления галлия достаточно низкая для металла и близка к комнатной температуре (29.76°C) [1, 2]. Галлий может быть расплавлен в руке человека.

Галлий и его сплавы с другими металлами применяются в качестве теплоносителей в контурах реакторов как смазочный материал при соединении кварцевых, стеклянных и керамических деталей, также галлий используется в кварцевых термометрах вместо ртути для измерений при высоких температурах из-за более высокой, чем у

ртути, температуры кипения. Тройные соединения типа $A^{II}B_2^{III}C_4^{VI}$, содержащие галлий, могут обладать фото- и электрочувствительными магнитными свойствами и представляют значительный интерес для создания лазеров, оптических модуляторов, фотосенсоров и других функциональных устройств, управляемых магнитным полем [3, 4].

Из особенностей фазового поведения галлия можно отметить, что для этого элемента экспериментально методом рентгеновского рассеяния обнаружен эффект поверхностного предплавления [2] при температуре 20°C, что почти на 10° ниже объемной температуры плавления галлия. Для наноразмерных капель галлия в широком интервале температур от 180 до 800 К было экспериментально продемонстрировано сосуществование жидкой и твердой фаз – твердофазное ядро внутри жидкой оболочки наночастицы [5]. В работе по исследованию плавления и кристаллизации галлия [6] показано, что для расплавленного галлия характерно сильное переохлаждение, при этом выявлена связь величины переохлаждения с величиной предварительного превышения температуры плавления. Чем сильнее нагревали расплавленный образец перед кристаллизацией, тем больше был эффект переохлаждения. Схожий эффект влияния исходной температуры расплава на величину переохлаждения наблюдали и для образца галлия, нанесенного на кремниевую подложку в виде линий шириной 400 нм и высотой 30 нм [7].

Наночастицы различных металлов применяются во многих областях, например, доставка лекарств, диагностика заболеваний, создание биочувствительных сенсоров. Для наночастиц галлия перспективным направлением является их использование для диагностики и лечения раковых заболеваний [8–10]. Для любых наночастиц характерно, что число молекул вещества в поверхностном слое становится сравнимо с числом молекул, находящимся в объеме наночастицы. Это может приводить к ряду значительных изменений свойств вещества, представленного в виде наночастиц. Известно, что зависимость температуры плавления от размера наночастиц имеет вид: $T_{пл} \sim 1/R$, где R – радиус частицы [5]. Для наночастиц галлия размером 3–15 нм была показана возможность переохлаждения до 90 К [11]. Известно также, что на поверхности наночастиц галлия при нормальных условиях образуется пленка оксида галлия толщиной 2–3 нм, которая позволяет наночастицам долгое время оставаться стабильными. При этом повысить стабильность таких частиц можно последующей инкапсуляцией – созданием на поверхности частицы слоя, предотвращающего слипание частиц [12, 13].

Существуют различные методы получения наночастиц галлия. В работе [14] описан метод получения коллоидных наночастиц галлия, основанный на конденсации атомов галлия на тонкий слой, состоящий из оксида алюминия и оксида цинка. Для получения наночастиц галлия используют также ультразвуковое диспергирование. При этом диспергирование происходит при температуре выше температуры плавления галлия [15, 16]. Чтобы приготовленная таким образом дисперсия обладала коллоидной стабильностью, в нее добавляют поверхностно-активные вещества (ПАВ) [16]. Разработан способ получения наночастиц галлия заданного размера и формы с помощью воздействия лазерного излучения в процессе роста частиц на твердой поверхности [17, 18].

В настоящей работе наночастицы галлия получены при помощи ультразвукового диспергирования без добавления ПАВ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов водной дисперсии галлия использовали галлий компании MeGa Epitech (99.9999%, Россия) и бидистиллированную воду для инъекций Solopharm (Россия). В стеклянную виалу объемом 20 мл наливали 10 мл воды и добавляли кусочек галлия массой 0.006 г. Полученную смесь нагревали на водяной бане до 80°C. Визуально контролировали, чтобы кусочек галлия на дне виалы расплавился. После этого проводили ультразвуковое диспергирование такой смеси при помощи диспергатора УЗДН-А (300 Вт, 22 кГц, Россия) с погружным титановым

активатором. Диспергирование длилось 30 с. Затем образец оставляли при комнатной температуре для остывания. Для оптических измерений такой образец имел слишком высокую концентрацию дисперсной фазы, был мутным. Поэтому для проведения измерений такой высококонцентрированный образец разбавляли водой в 20 раз в отдельной виале. Измерения температурной зависимости интенсивности рассеянного света, размера частиц методом динамического рассеяния света и дзета-потенциала частиц выполнены на спектрометре динамического рассеяния света Photocor Compact-Z (Фотокор, Россия). В данном приборе используется лазер мощностью 30 мВт с длиной волны 654 нм. Угол рассеяния составлял 90° для измерений методами статического и динамического рассеяния света и 20° для измерений дзета-потенциала. Нагрев и охлаждение проводили в автоматическом режиме. Шаг по температуре составлял 0.1°C, скорость изменения температуры в разных экспериментах была от 1 до 18 град/ч. Схожие процедуры приготовления образцов и измерений были ранее успешно использованы для исследований фазового поведения *n*-алканов, их смесей и смесей *n*-алкана с природной нефтью [19–26]. При этом было экспериментально подтверждено, что процесс ультразвукового диспергирования при помощи погружного титанового активатора приводит к появлению частиц титана в образце [27]. Однако концентрация таких частиц существенно ниже концентрации частиц дисперсной фазы, физико-химические свойства которой исследуются. Вкладом в общее рассеяние света от титановых частиц можно пренебречь.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получить устойчивые длительное время образцы дисперсий описанным выше методом приготовления не удалось. Непосредственно после приготовления образец был мутным из-за взвешенных в нем частиц галлия, но спустя несколько часов образец становился прозрачным, при этом дно виалы становилось матовым вследствие осаждения на него частиц из объема. При перемешивании такого образца он снова становился мутным. Если оставить такой образец на двое суток в покое, то спустя это время механическое перемешивание образца в виале не приведет к помутнению, так как все частицы галлия останутся на дне виалы. При этом, если исходный концентрированный образец сразу после приготовления разбавить в 20 раз, он будет прозрачным из-за более низкой концентрации частиц в объеме, и при такой концентрации частицы достаточно длительное время могут оставаться взвешенными в объеме. Для оценки времени нахождения частиц галлия в объеме в разбавленных образцах

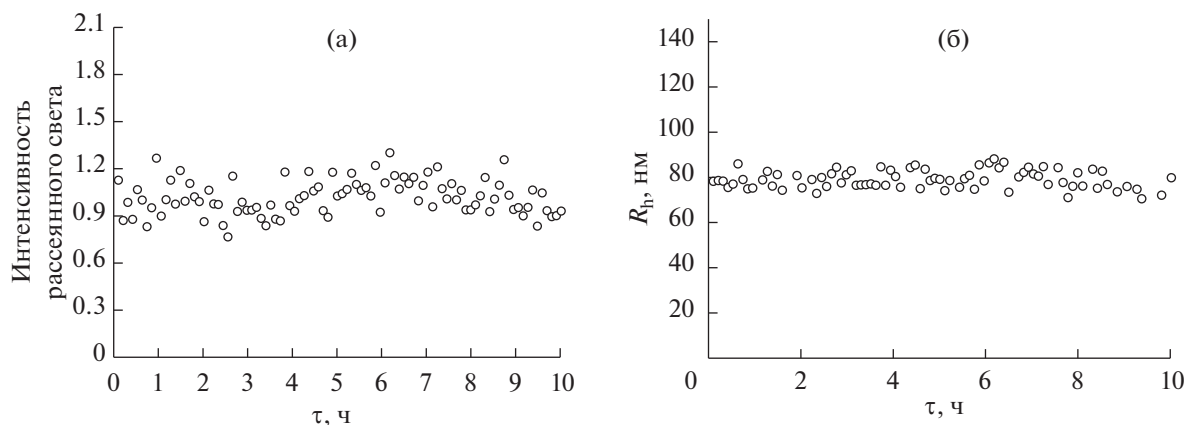


Рис. 1. Интенсивность рассеянного света (а) и средний гидродинамический радиус частиц галлия (б), измеренные на образце водной дисперсии галлия в течение 10 ч.

дисперсий были выполнены измерения при постоянной температуре 15°C . Каждые 6 мин проводили измерения интенсивности рассеянного света и гидродинамического радиуса частиц. Интенсивность рассеяния и размер частиц не росли и не уменьшались (рис. 1). В этом эксперименте средний гидродинамический радиус частиц галлия, усредненный на всех измерениях, равен 80 ± 4 нм. Характерный вид измеряемых методом динамического рассеяния света корреляционных функций интенсивности рассеянного света представлен на рис. 2.

Для измерения температурных зависимостей был приготовлен еще один образец. В этом образце средний гидродинамический радиус частиц при температуре 15°C был равен 90 ± 7 нм. На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости интенсивности рассеян-

ного света при нагреве и охлаждении для этого образца дисперсии. На всех графиках с результатами измерений методом статического рассеяния света представлена нормированная на начальное значение интенсивности рассеяния величина. В процессе нагрева и охлаждения измеряли также гидродинамический радиус частиц в образце. Зависимость среднего гидродинамического радиуса от температуры представлена на рис. 4.

Из рис. 3 видно, что при нагреве до $\sim 25^{\circ}\text{C}$ интенсивность рассеяния не меняется, а при температуре выше 25°C интенсивность рассеяния начинает скачкообразно меняться. Вероятно, это связано с изменением фазового состояния частиц галлия в образце и их плавлением. Переход частиц галлия из твердофазного состояния в жидкофазное приводит к изменению их показателя преломления и вследствие этого к скачкам интенсив-

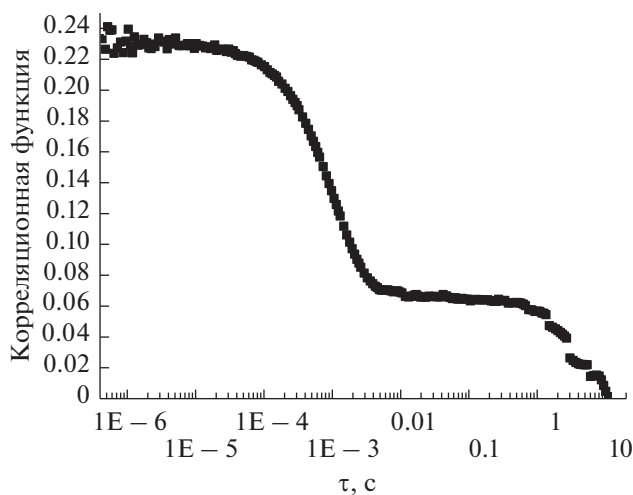


Рис. 2. Характерный вид корреляционной функции, измеряемой на образце водной дисперсии галлия, при постоянной температуре 15°C .

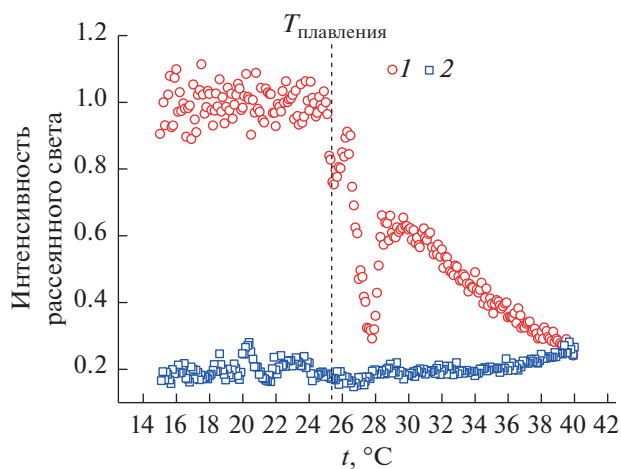


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности рассеянного света, измеренная в водной дисперсии галлия при нагреве (1) и охлаждении (2).

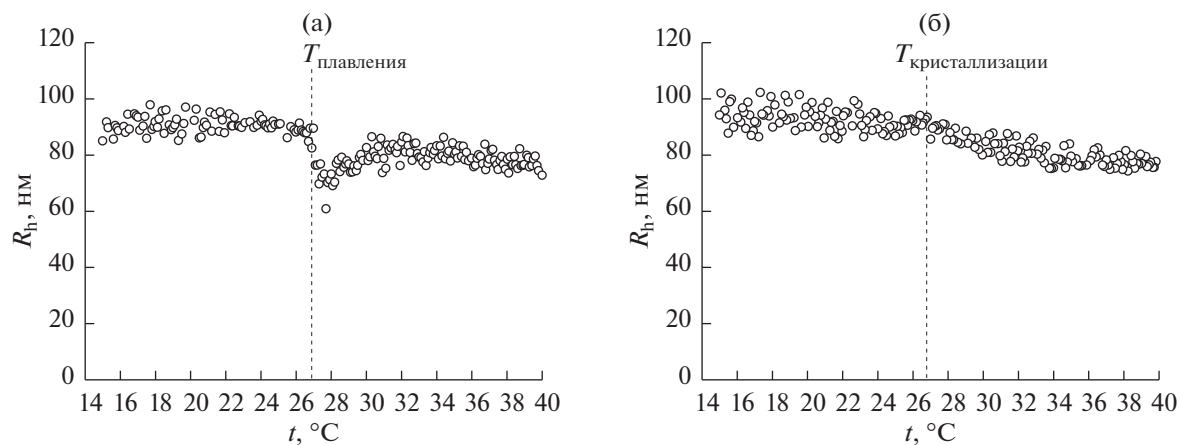


Рис. 4. Температурная зависимость среднего гидродинамического радиуса частиц галлия, измеренная в водной дисперсии галлия при нагреве (а) и охлаждении (б).

ности рассеяния на образце дисперсии. На рис. 3 видно, что при последующем нагреве дисперсии интенсивность падает, что, скорее всего, свидетельствует об уменьшении концентрации частиц в объеме образца, связанном с выпадением частиц галлия на дно кюветы. Вероятно, часть расплавленных частиц галлия, превратившись в капли, коалесцируют и более не могут оставаться взвешенными в объеме воды. При последующем охлаждении этого образца ниже температуры плавления (до 15°C) на температурной зависимости интенсивности рассеяния не наблюдается скачков, которые должны были бы присутствовать при кристаллизации частиц в дисперсии, и изменения их показателя преломления. Нужно отметить, что при этом на температурной зависимости среднего гидродинамического радиуса (рис. 4) можно выделить особые температуры как при нагреве, так и при охлаждении. При нагреве при ~27°C присутствует скачкообразное изменение среднего размера частиц, а при охлаждении можно заметить небольшое изменение угла наклона графика зависимости также около температуры 27°C. Вероятно, нагрев такого образца выше температуры плавления приводит к нарушению коллоидной устойчивости, и существенная часть частиц галлия выпадает из раствора на дно кюветы, при этом небольшая часть частиц остается во взвешенном состоянии и их гидродинамический радиус измеряется в образце.

Поскольку после нагрева выше температуры плавления дисперсная система теряет устойчивость и интенсивность рассеяния существенно уменьшается, для определения температуры кристаллизации частиц в образце оптическим методом была измерена температурная зависимость интенсивности рассеянного света на образце сразу после его приготовления. Процесс приготовления образца происходит при температуре выше

температуры плавления галлия (см. описание приготовления образца выше). На рис. 5 представлены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и среднего гидродинамического радиуса, измеренные в ходе такого эксперимента. На этих графиках температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и размера частиц можно отметить особые температуры, связанные с изменением угла наклона этих зависимостей. Для рассеяния — это 28°C, а для среднего гидродинамического радиуса ~24°C. Можно предположить, что эти изменения угла наклона зависимостей происходят из-за изменения фазового состояния частиц галлия. При этом методы статического и динамического рассеяния света фиксируют эти изменения при различных температурах вследствие измерения этими методами разных физических величин. В методе статического рассеяния света измеряется интегральная интенсивность рассеянного света, которая прямо пропорциональна концентрации частиц и разнице показателей преломления частиц галлия и воды и зависит степенным образом от размера частиц — пропорциональна радиусу частиц в шестой степени. В методе динамического рассеяния света непосредственно измеряется корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света, из обработки которой можно получить характерное время движения частиц. Зная характерное время движения частиц, можно рассчитать коэффициент диффузии этих частиц, а используя формулу Стокса—Эйнштейна, можно рассчитать гидродинамический радиус частиц [28].

Для нескольких образцов дисперсий галлия в воде был измерен дзета-потенциал частиц. При измерении дзета-потенциала сразу после приготовления образца он был равен $+37 \pm 2$ мВ, однако через несколько минут дзета-потенциал падал

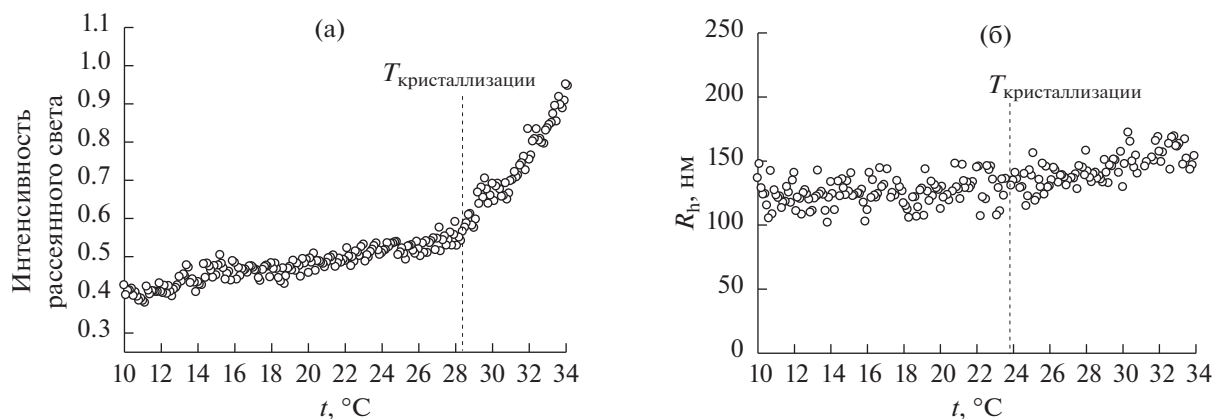


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света (а) и среднего гидродинамического радиуса (б), измеренные в водной дисперсии галлия при охлаждении сразу после приготовления образца.

до $+24 \pm 4$ мВ. Такое значение дзета-потенциала говорит о невысокой устойчивости коллоидной системы, что проявляется со временем в выпадении частиц на дно виалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При помощи ультразвукового диспергирования расплавленного галлия в воде получены водные дисперсии галлия. Методом динамического рассеяния света измерен характерный размер (гидродинамический радиус) частиц дисперсной фазы в приготовленных образцах. Радиус частиц в образцах составлял ~ 90 нм, а их дзета-потенциал — $+24 \pm 4$ мВ. Для таких дисперсий измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света и среднего гидродинамического радиуса. Из этих измерений определены температуры плавления и кристаллизации частиц галлия. Температуры фазовых переходов частиц галлия в дисперсиях, определяемые методами статического и динамического рассеяния света, несколько отличаются, поскольку эти два метода измеряют разные физические величины. Метод статического рассеяния света более чувствителен к изменениям фазового состояния дисперсной фазы.

Экспериментально показано, что полученные по описанной в работе методике водные дисперсии галлия, приготовленные при помощи ультразвукового диспергирования без добавления поверхностно-активных веществ, обладают низкой коллоидной устойчивостью. Нагревание таких дисперсий выше температуры плавления галлия приводит к нарушению коллоидной устойчивости образцов и выпадению частиц галлия на дно виалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Статья написана в рамках выполнения государственного задания № АААА-А19-119030690057-5

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г. <https://n-materials.ru>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghigna P., Spinolo G., Parravicini G.B. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 8026. <https://doi.org/10.1021/ja0706100>
2. Rühm A., Reichert H., Donner W. et al. // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 224110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.224110>
3. Isaev V.A., Avanesov A.G., Serezhkin V.N. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S0036023608070255>
4. Mamedov F.M., Babanly D.M., Amirslanov I.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1747. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110121>
5. Losurdo M., Suvorova A., Rubanov S. et al. // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 995. <https://doi.org/10.1038/nmat4705>
6. Kofman R., Cheyssac P., Garrigos R. // J. Phys. F: Met. Phys. 1979. V. 9. P. 2345. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/9/12/007>
7. Vivekchand S.R.C., Engel C.J., Lubin S.M. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 4324. <https://doi.org/10.1021/nl302053g>
8. Dudley H.C., Imirie G.W., Istock J.T. // Radiology. 1950. V. 55. P. 571. <https://doi.org/10.1148/55.4.571>
9. Nelson B., Hayes R.L., Edwards C.L. et al. // J. Nucl. Med. 1972. V. 13. P. 92.

10. *Ganguly B.N., Verma V., Chatterjee D. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. V. 8. P. 17127.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b04807>
11. *Parravicini G.B., Stella A., Ghigna P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 033123.
<https://doi.org/10.1063/1.2221395>
12. *Yarema M., Wörle M., Rossell M.D. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2014. V. 136. P. 12422.
<https://doi.org/10.1021/ja506712d>
13. *Knight M.W., Coenen T., Yang Y. et al.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 2049.
<https://doi.org/10.1021/nn5072254>
14. *Nucciarelli F., Bravo I., Catalan-Gomez S. et al.* // Nanomaterials. 2017. V. 7. P. 172.
<https://doi.org/10.3390/nano7070172>
15. *Hohman J.N., Kim M., Wadsworth G.A. et al.* // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 5104.
<https://doi.org/10.1021/nl202728j>
16. *Sudo S., Kokado K., Sada K.* // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 678.
<https://doi.org/10.1039/C6RA26085C>
17. *Fedotov V.A., MacDonald K.F., Zheludev et al.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 93. P. 3540.
<https://doi.org/10.1063/1.1555677>
18. *MacDonald K.F., Fedotov V.A., Pochon S. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 80. P. 1643.
<https://doi.org/10.1063/1.1456260>
19. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Semenov A.P. et al.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 5168.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03566>
20. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Kienskaya K.I.* // Russ. Chem. Bull. 2020. V. 69. P. 1306. [Курьяков В.Н., Иванова Д.Д., Киенская К.И. // Изв. АН. Сер. химическая. 2020. № 7. С. 1306.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-020-2902-8>
21. *Kuryakov V., Zaripova Y., Varfolomeev M. et al.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10001-9>
22. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D., Tkachenko A.N. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012044.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012044>
23. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* // Int. J. Nanosci. 2019. V. 18. P. 1940032.
<https://doi.org/10.1142/S0219581X19400325>
24. *Kuryakov V.N., Ivanova D.D.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1385. P. 12045.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012045>
25. *Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G., Ivanova D.D.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. V. 347. P. 012034.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/347/1/012034>
26. *Kuryakov V.N., Dechabo V.A.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1683. P. 032038.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1683/3/032038>
27. *Ivanova D.D., Gorbachevskii M.V., Novikov A.A. et al.* // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2020. V. 921. P. 012010.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/921/1/012010>
28. *Cummins H.Z., Pike E.R.* Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. Boston: Springer US, 1974.