

РОСТ КРИСТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-La}(\text{NO}_3)_3$

**Симонова Н.С., Филипкина А.С., Панарин С.А.
Научный руководитель - доцент Аникина В.И.**

Сибирский федеральный университет

Мезоструктурированный мезопористый силикат МСМ-41, благодаря хорошо развитой поверхности и регулярному распределению пор, используют как матрицу для погружения полимеров, металлов и полупроводниковых наночастиц, которые определяют оптические, электрические, и механические свойства получаемых материалов. В настоящее время представляет интерес получить конструкционно-функциональные материалы, обладающие ионопроводящими свойствами. В качестве конструкционной среды предлагается использовать МСМ-41, а функциональных материалов - фазы на основе оксида висмута, которые относятся к числу перспективных твердых оксидных электролитов. Они проявляют ионопроводящие свойства в области низких температур 600 – 800 К, когда использование других ионных проводников невозможно.

Мезоструктурированный силикат пропитывали висмутсодержащими растворами с последующим термолизом и получали материал с ионопроводящими свойствами. Однако процесс кристаллизации солей в порах МСМ-41 являлся стихийным и неконтролируемым.

Целью данной работы являлось определение кинетики, вида и механизма роста кристаллов солей двойного нитрата висмута-лантана в зависимости от концентрации раствора, результаты исследования которых позволят сделать процесс кристаллизации исследуемых систем управляемым.

Изучение процессов кристаллизации солей, осуществляли из капли приготовленного раствора с помощью микроскопов Stemi 2000 – С, Observer.D1m. Дифференциальный термический анализ проводили с использованием дериватографа фирмы «NETZSCH» Q-1500 в атмосфере воздуха при скорости нагревания 20 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных веществ и спеченных смесей осуществляли на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000. Рентгенограммы записывали в широком интервале углов дифракции от 5° до 80° с медным анодом и никелевым фильтром.

Подсчет скорости роста растущих кристаллов проводили по измерениям на экране монитора.

Проведение опытов показало, что кристаллизация нитратов зависит от концентрации раствора.

Растворы готовили концентраций 0,9 г/мл; 0,8 г/мл; 0,7 г/мл; 0,6 г/мл; 0,5 г/мл и 0,4 г/мл путём растворения двойного гидроксида $\text{Bi}(\text{OH})_3\text{-La}(\text{OH})_3$ в 7 М HNO_3 . Пересыщение создавали за счёт увеличения концентрации растворённого вещества при испарении растворителя до значений, превышающих равновесное.

Преимущественное испарение растворителя происходило «самопроизвольно». При выращивании кристаллов испарение растворителя сопровождалось обогащением раствора кислородом, соответственно изменялась его концентрация в кристалле.

Интенсивнее испарялась жидкость по краю капли, поэтому в этой зоне и начинался процесс образования зародышевых центров. Так как жидкость обладала невысокой вязкостью, кристаллы в ней могли свободно перемещаться, поэтому под действием сил поверхностного натяжения в капле первые образовавшиеся кристаллы

начинали стягиваться к центру. В освободившейся по краю зоне некоторое время (инкубационный период) не начиналась новая волна массового зарождения кристаллов. Очевидно, это связано с тем, что скорость роста кристаллов невысокая и быстрое испарение растворителя приводило к повышению степени пересыщения жидкости в объеме капли. Процессы диффузионного перераспределения растворенного вещества в жидкости не успевали пройти, поэтому по краям капля обеднялась по содержанию кристаллизующегося компонента. Время, когда выделение новых зародышей затухало, необходимо для того, чтобы в капле прошли все диффузионные процессы и выравнивание концентрации раствора по объему.

В процессе затвердевания раствора нитрата $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3\text{-La}(\text{NO}_3)_3$ с большим пересыщением наблюдали образование кристаллов с винтовой дислокацией (рисунок 1).

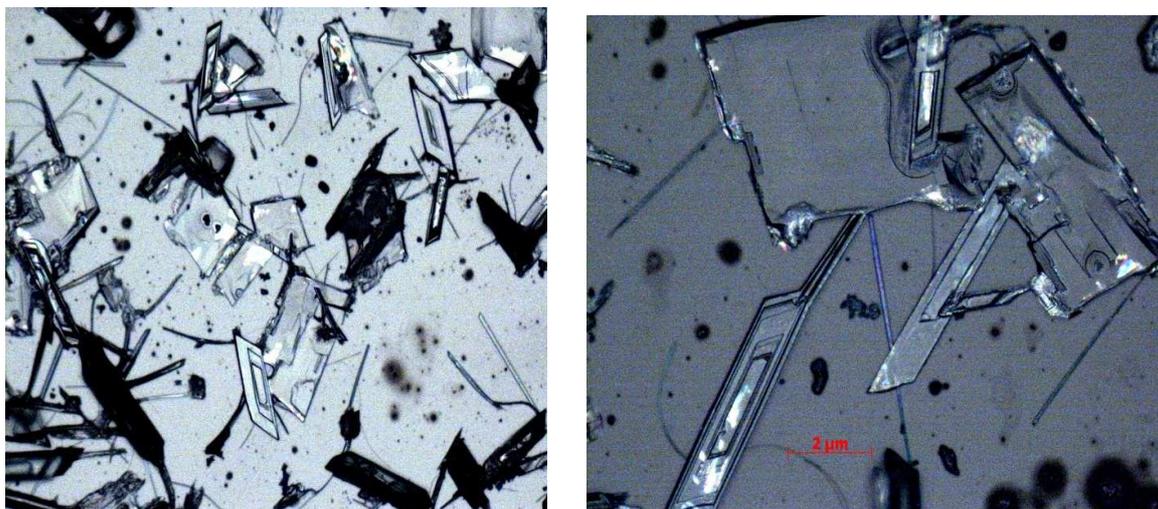
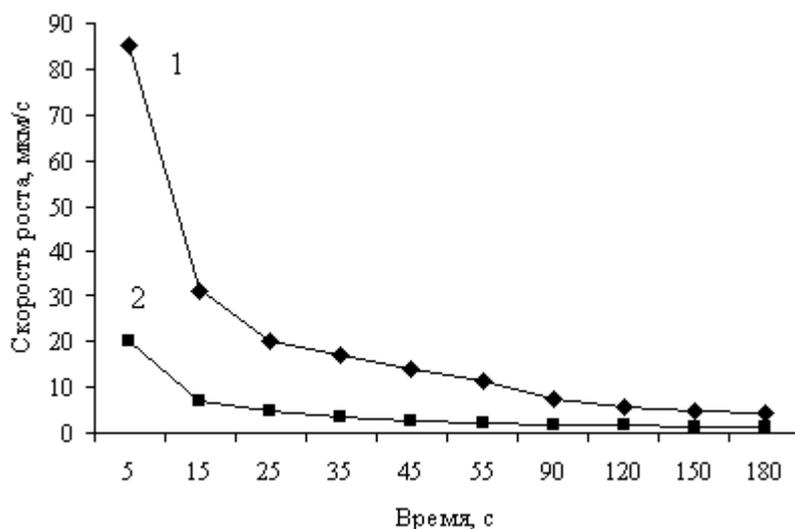


Рисунок 1 – Кристаллы нитрата $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3\text{-La}(\text{NO}_3)_3$

В случае винтовой дислокации атомные плоскости образуют систему, напоминающую винтовую лестницу. Постоянное наличие открытой ступеньки винтовой дислокации создаёт благоприятные условия для роста кристаллов.

Максимальная скорость образования кристаллов в продольном и поперечном направлениях достигалась из раствора с концентрацией 0,9 г/мл. При более высоких концентрациях наблюдали быстрое насыщение раствора, в результате чего процесс невозможно было контролировать.

Определение габитуса кристаллов при их росте позволило выявить закономерности их затвердевания (рисунок 2). В процессе кристаллизации происходило обеднение жидкой фазы растворенным веществом, вследствие чего с течением времени скорость роста кристаллов снижалась. При уменьшении концентрации раствора число зарождающихся активных центров кристаллизации снижалось, поэтому скорость кристаллизации уменьшалась.



1 – продольное направление роста кристалла;
 2 – поперечное направление роста кристалла
 Рисунок 2 – Изменение скорости роста кристалла двойного нитрата $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3$ из раствора концентрации 0,9 г/мл со временем:

При затвердевании двойных нитратов из раствора концентрации 0,3 г/мл и меньшей наблюдали отсутствие кристаллов, фиксировали появление плёнки (рисунок 3). Это можно объяснить недостатком активных кристаллизационных центров при малом пересыщении раствора и значительной вязкости вещества. В этом случае затвердевание солей происходило аналогично аморфному веществу.

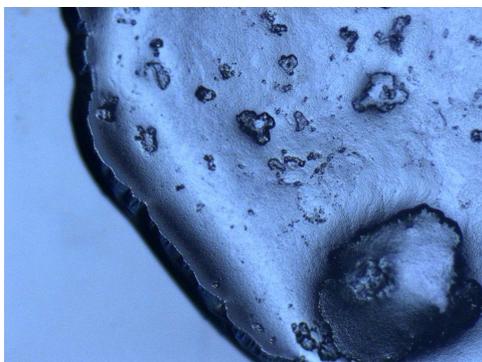


Рисунок 3 - Затвердевшая капля раствора двойного нитрата висмута-лантана, полученного из раствора концентрации 0,3г/мл

Данные дифференциального термического анализа показали, что фазообразование в системе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 - \text{La}(\text{NO}_3)_3$ начинается при температуре ~ 973 К, а данные рентгенофазового анализа образца $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ после отжига при 1013 К показали формирование ионопроводящей фазы $\text{Bi}_3\text{La}_{0,5}\text{O}_{15}$ следовательно, состав для получения ТОЭ, образовавшегося при температуре отжига, выбрали корректно.

Полученные данные по скоростям процесса позволяют контролировать ход кристаллизации. Они дают возможность осуществлять контроль затвердевания и сделать процесс кристаллизации исследуемых систем управляемым, что важно при разработке новейших мезопористых материалов.