Синтез кристаллических фаз из жидкой фазы

Методы синтеза из жидкой фазы:

	ИЗ РАСТВОРА ($T_{крист}$ ~ 20-100°C)	**ИЗ РАСПЛАВА** ($T_{крист}$ > 100°C)
ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ		
- испарение одного из компонентов	+	+
- добавление компонента	+	
- сливание растворов компонентов	+	
НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ		
- охлаждение	+	+
- нагревание	+	

Так как процесс кристаллизации в большинстве случаев лимитируется массопереносом, можно использовать фазовые диаграммы для выбора условий (квазиравновесные условия)

Синтез из растворов

ПРЕИМУЩЕСТВА

- низкие температуры
- изотермические и неизотермические методы
- использование Т – х и Т –х –у конденсированных диаграмм
- лёгкость выделения продукта
- возможность переохлаждения и образование метастабильных фаз
- возможность использования термодинамических констант (ПР, $К_{уст.}$, $К_а$, $К_в$)

Кривые растворимости – линии ликвидуса на (Т –х)$_р$ – сечениях фазовых диаграмм соль - H_2O

Последовательность процессов при выращивании кристалла из раствора

1. Растворение → 2. Перенос растворенного вещества → 3. Диффузия у границы раздела кристалл/раствор → 4. Частичная или полная десольватация и удаление лигандов

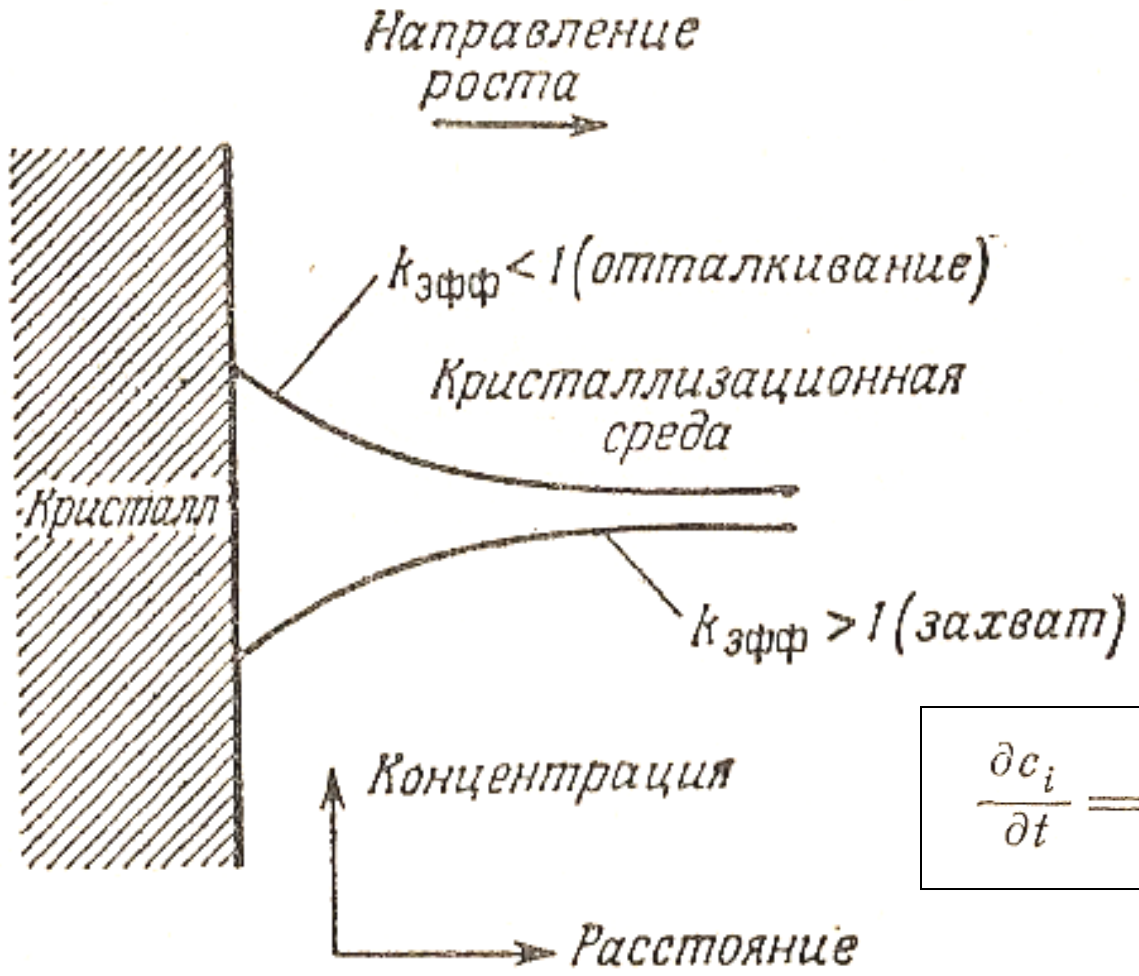
5. Диффузия растворителя, минерализатора и примесей от растущей поверхности → 7. Адсорбция или хемосорбция на поверхности затравки частиц, образующих кристалл

8. Двумерная диффузия адсорбированных частиц к ступени → 9. Частичная десольватация → 10. Присоединение частицы к ступени

11. Диффузия от растущей поверхности компонентов растворителя → 12. Одномерная диффузия частиц вдоль ступени к излому → 13. Частичная десольватация

14. Присоединение частицы в изломе. → 15. Диффузия компонентов растворителя от поверхности кристалла → 16. Рассеяние теплоты кристаллизации,

Кинетика роста кристаллов



Фиг. 3.1. Концентрационные градиенты вблизи растущего кристалла.

Роль диффузии

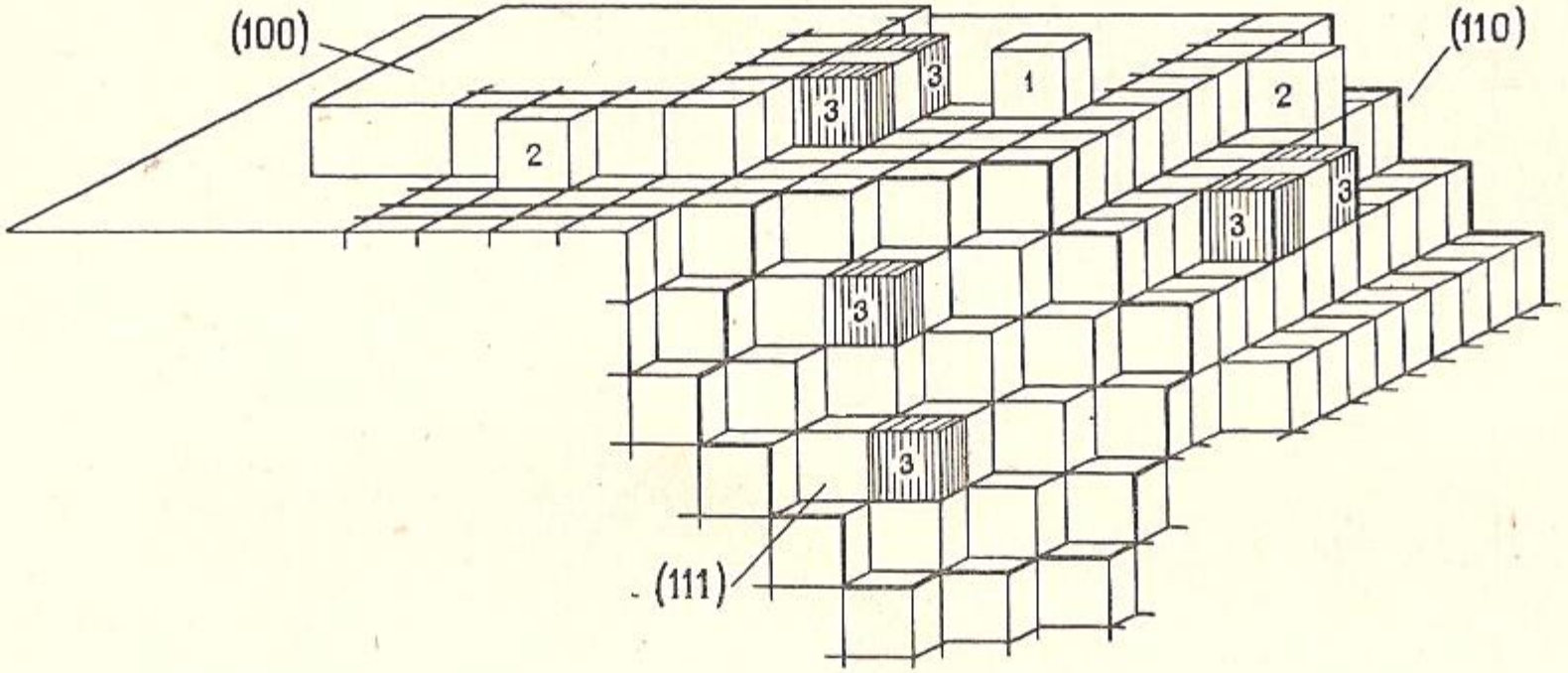
Первый закон Фика

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x},$$

Второй закон Фика

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \right)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2},$$

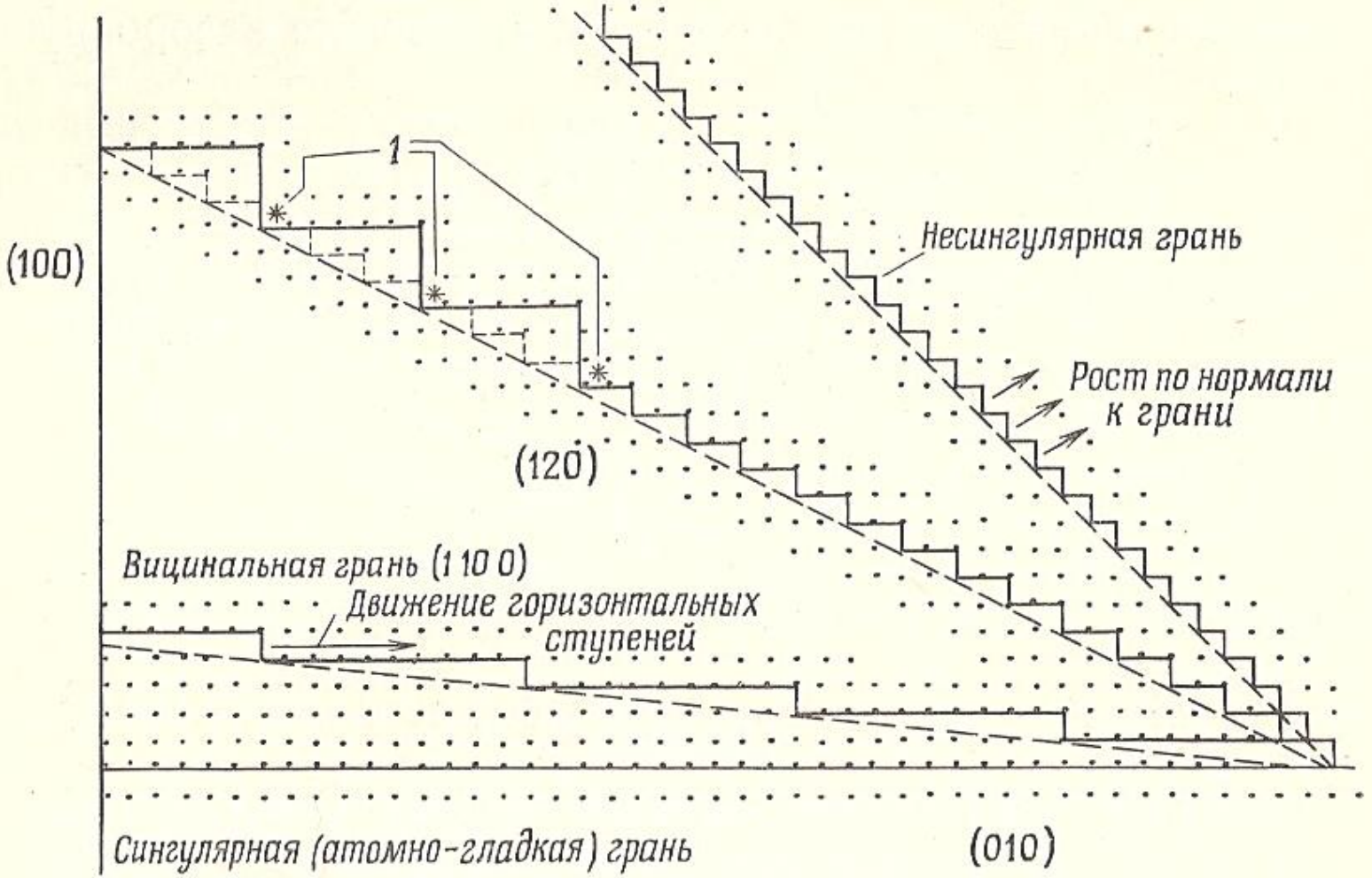


Фиг. 2.41. Рост идеальных граней простой кубической решетки по модели КСФ.

Сингулярная грань (100) растет посредством двумерного зарождения. Несингулярная грань (111) растет перпендикулярно самой себе: каждая позиция на поверхности представляет собой активный участок роста — положение повторимого хода.

1 — адсорбированный атом; *2* — атом на ступени; *3* — атом в изломе на ступени (повторимый ход).

Модель двумерного зарождения. Классификация граней.



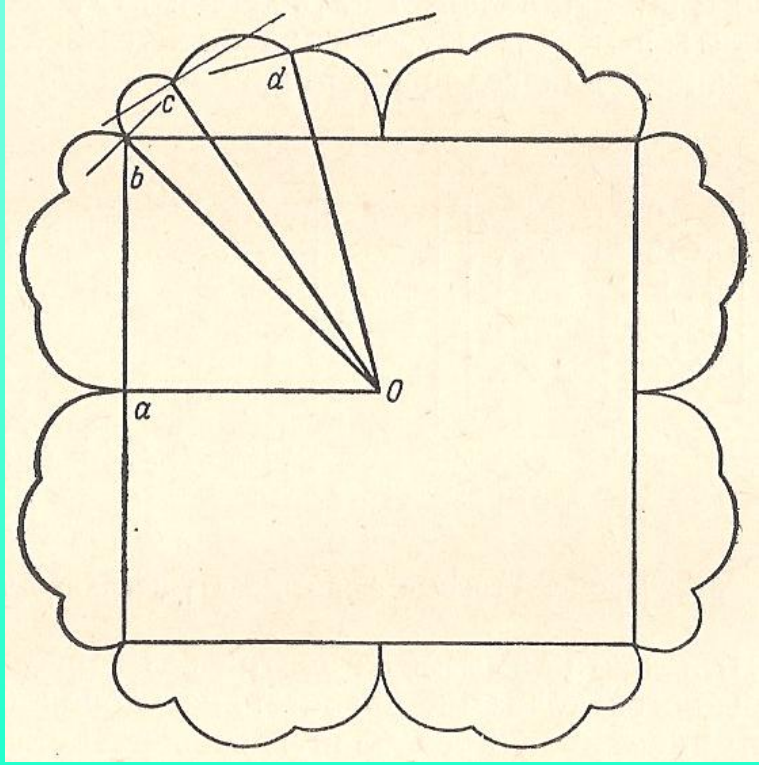
Фиг. 2.42. Схема профилей ступеней на гранях разных ориентаций в простой кубической решетке.

1 — макроступени, образовавшиеся путем группирования элементарных ступеней.

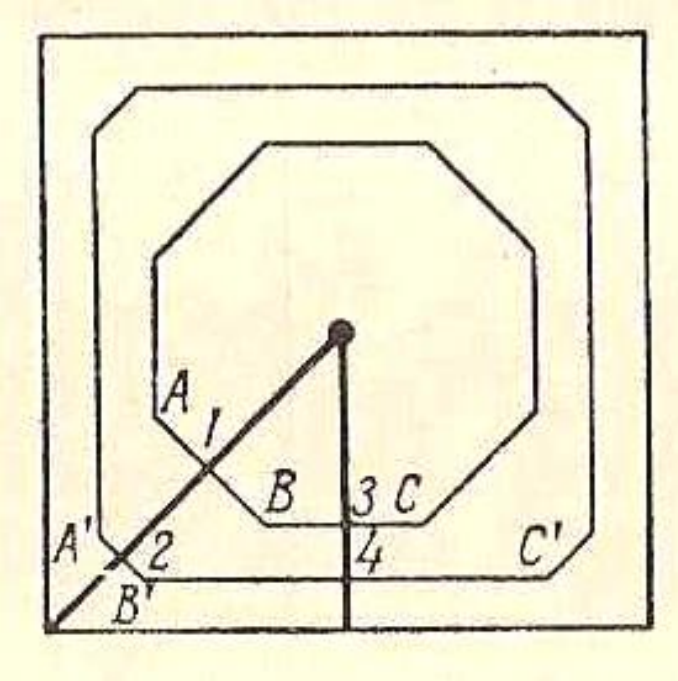
Форма растущего кристалла

Гиббс (1878): Кристалл растет так, чтобы сумма $\Sigma\sigma_i S_i$ была минимальной.

Вульф: Отношение σ_i/R_i=const. Наиболее разрастаются грани, растущие с наименьшей скоростью. Как правило, они атомно гладкие, им соответствуют небольшие индексы Миллера. Быстро растущие (неравновесные) грани с атомно-шероховатой (макроступенчатой) структурой выклиниваются.



Полярная диаграмма свободной поверхностной энергии кристалла (по Вульфу)



Промежуточные формы растущего кристалла

Понятие о лимитирующей стадии

I - поток массы (количество вещества, перенесенное в единицу времени через единицу сечения)

$I = U/S$, где U- *скорость*, S - *сечение*

Последовательные стадии:

1. Подвод массы реагирующих веществ к границе
2. Взаимодействие молекул на границе
   а. Адсорбция реагирующих веществ на границе
   б. Миграция молекул реагирующих веществ к активным центрам
   в. Взаимодействие молекул реагирующих веществ
   г. Десорбция молекул продуктов
3. Отвод массы продуктов от границы

Условие непрерывности процесса:

$$U = I_i^1 S_1 = I_i^2 S_2 = \ldots = I_i^n S_n,$$

где U - *скорость переноса*, I_i^n - *поток i-го компонента в n-ой стадии*, S^n - *сечение n-ой стадии*

Условие стационарности процесса:

$$\partial I_i / \partial \tau = 0$$

Понятие о лимитирующей стадии

При небольших отклонениях от равновесия и возможности пренебрежения взаимосвязью между разными потоками

$$I_i = L_{ij} X_i,$$

где X_i – *сопряженная с потоком термодиамическая движущая сила,* L_{ij} – *кинетический коэффициент*

При наличии *n* последовательных стадий суммарная движущая сила

$$X_i^o = \Sigma X_i^n = \Sigma I_i^n (1/L_i^n) = U \Sigma (1/S_n L_i^n)$$

аналогия с электрическим током: X-*напряжение*, U – *сила тока*, 1/SL - *сопротивление*

Если имеется j-я стадия, для которой

$S_j L_i^j << \Sigma S_n L_i^n$ и, следовательно, $X_i^o \approx U (1/S_j L_i^j)$,

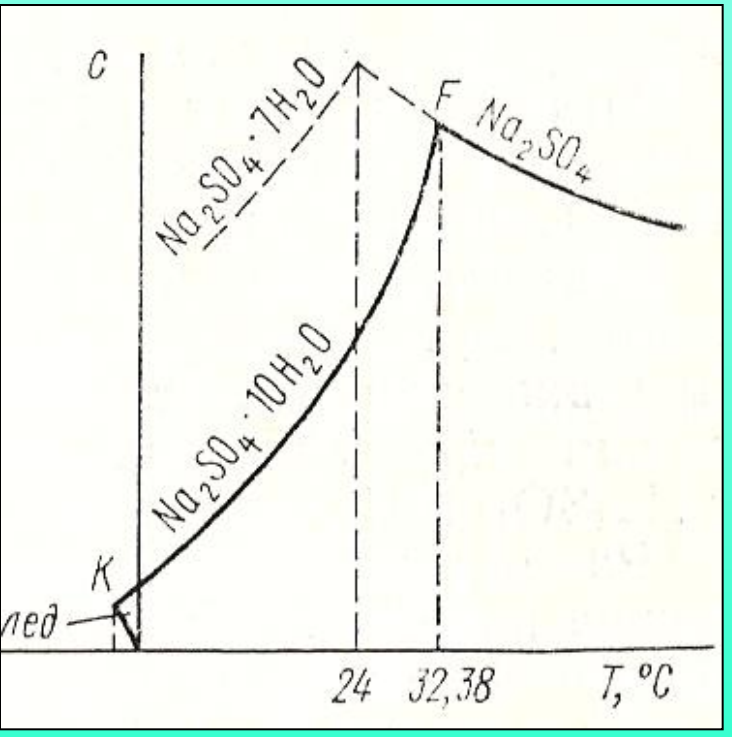
То j-я стадия - **лимитирующая**, и кинетика всего процесса может быть описана кинетическими закономерностями для этой стадии.

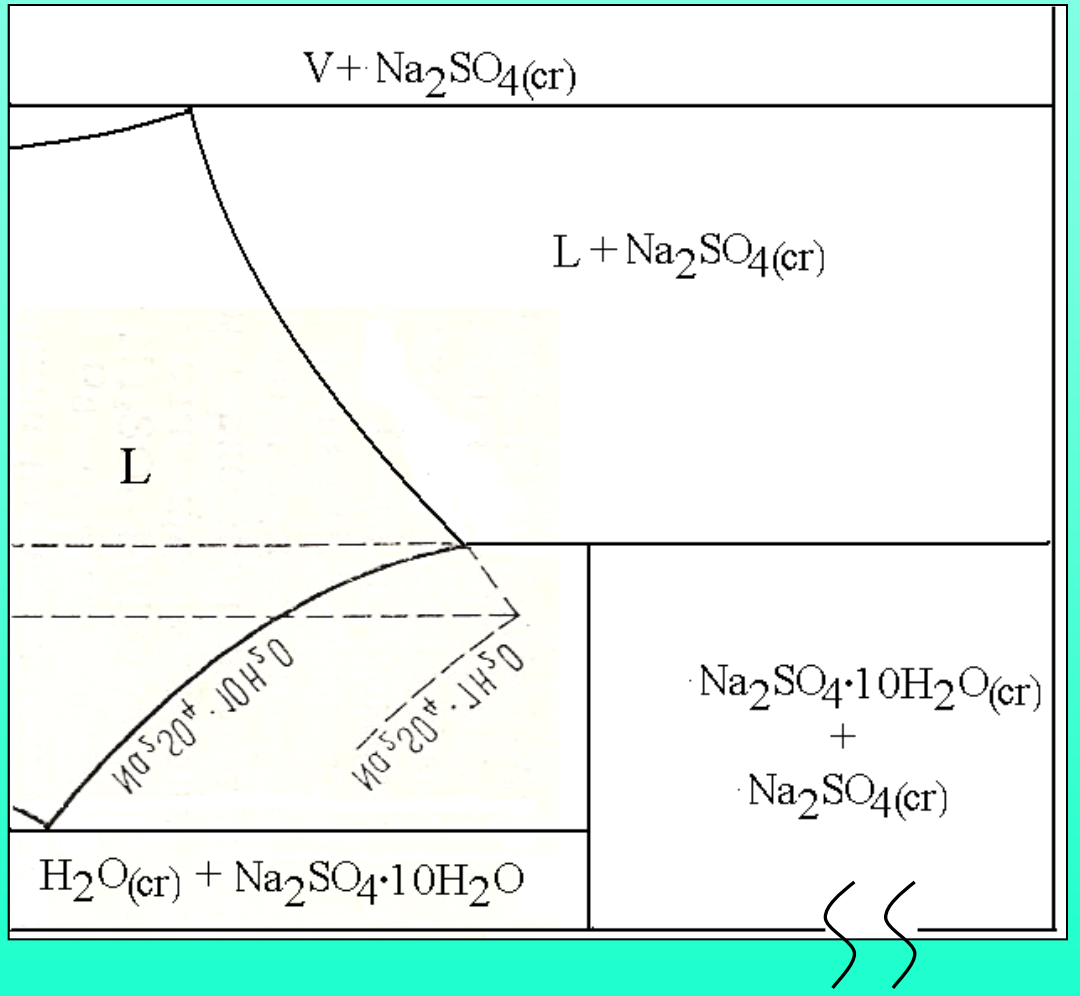
$\Rightarrow$ **Все стадии, кроме лимитирующей, осуществляются в квазиравновесных условиях**

Обоснование возможности использования фазовых диаграмм

- Если лимитирует диффузия реагентов (продуктов) к (от) поверхности растущих кристаллов, то стадию роста кристаллов можно рассматривать как квазиравновесный процесс.
- Если кристаллическая фаза находится в равновесии с раствором, то составы и условия этого равновесия соответствуют фазовой диаграмме.

Кривые растворимости – линии ликвидуса на (T –x)p – сечениях фазовых диаграмм соль - H_2O





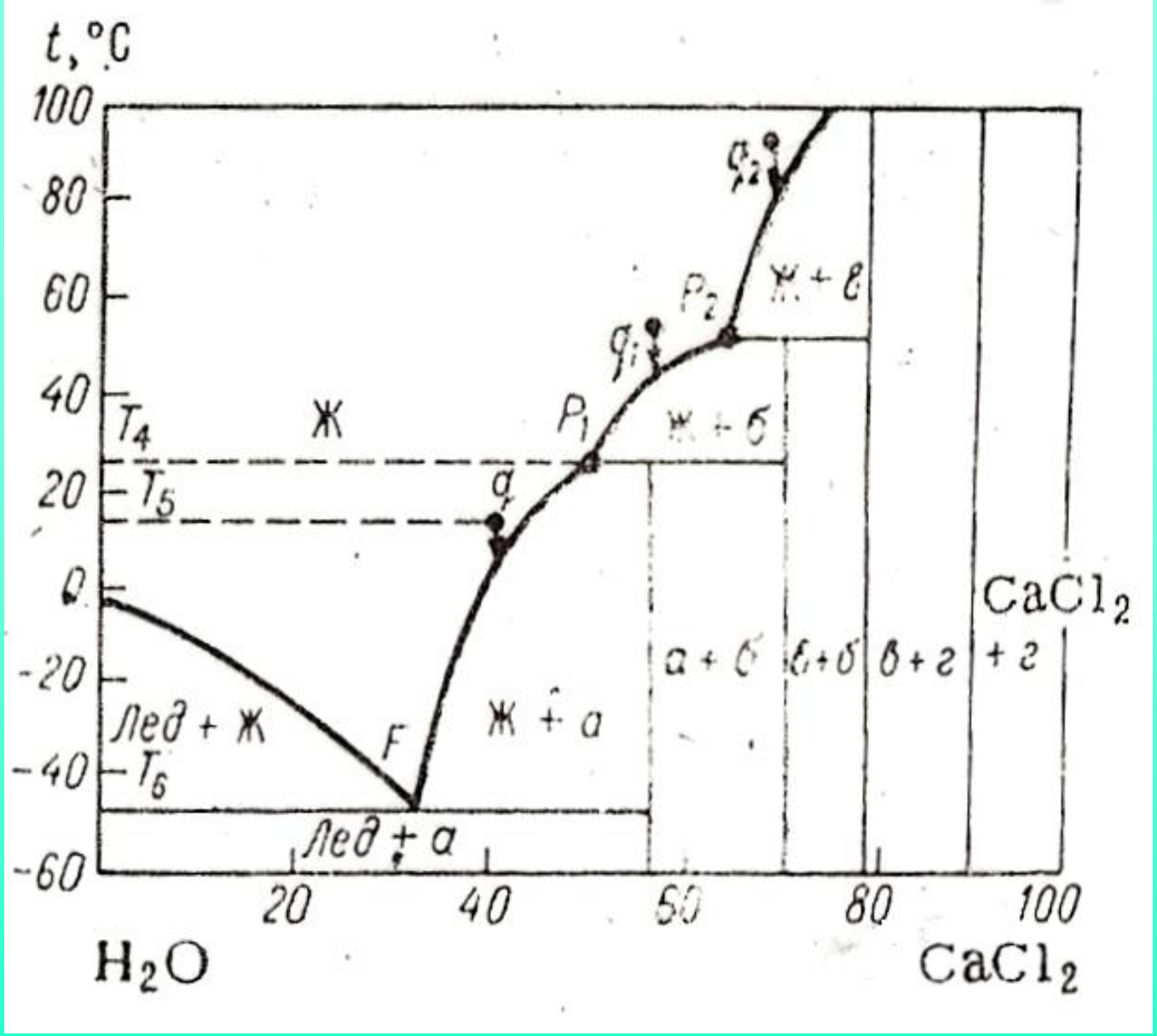
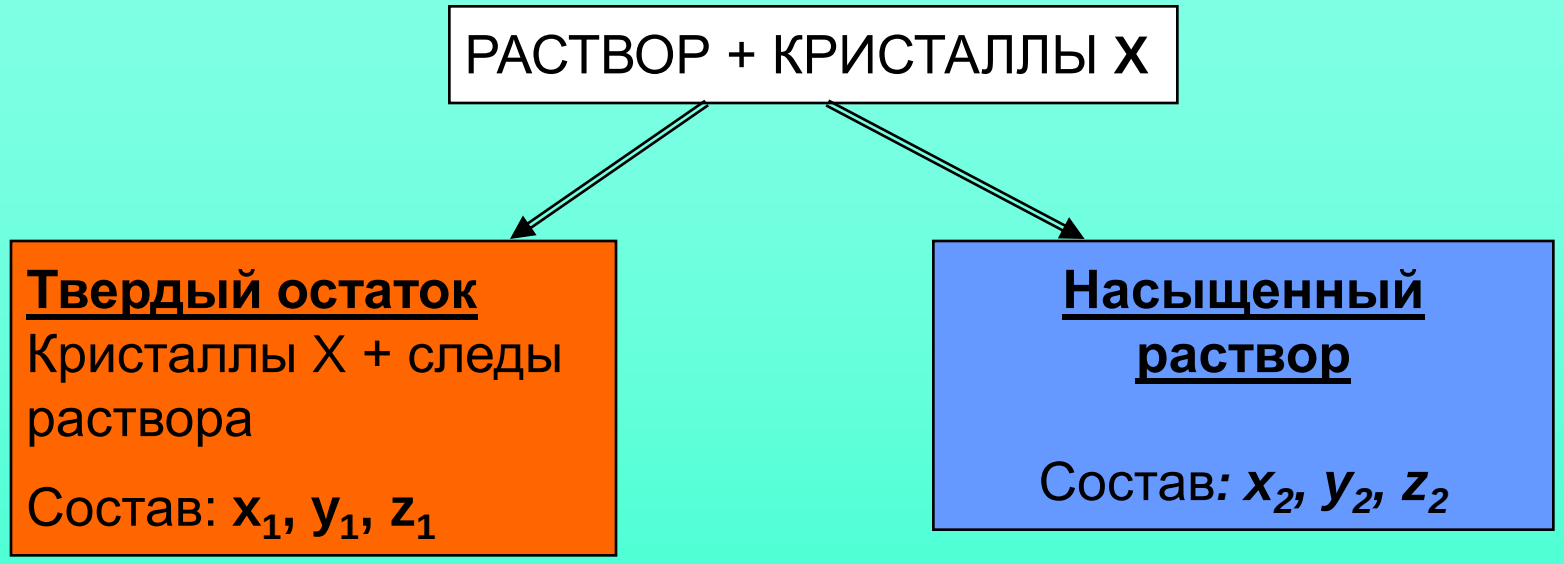


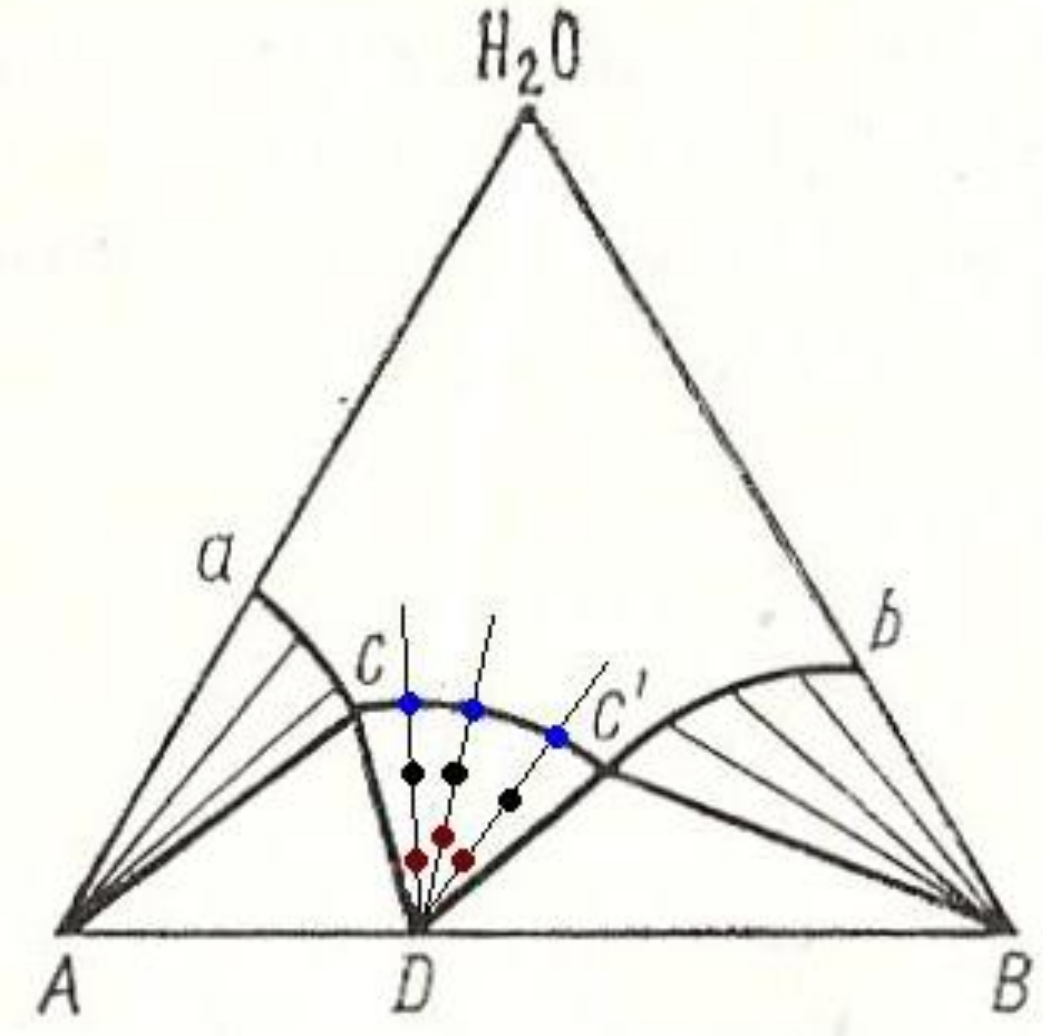
Диаграмма плавкости системы $CaCl_2 – H_2O$. Область кристаллизации: а) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$; б) $CaCl_2 \cdot 4H_2O$; в) $CaCl_2 \cdot 2H_2O$; г) $CaCl_2 \cdot H_2O$.

Тройные водно–солевые системы. Определение состава твердой фазы методом Скрейнемакерса



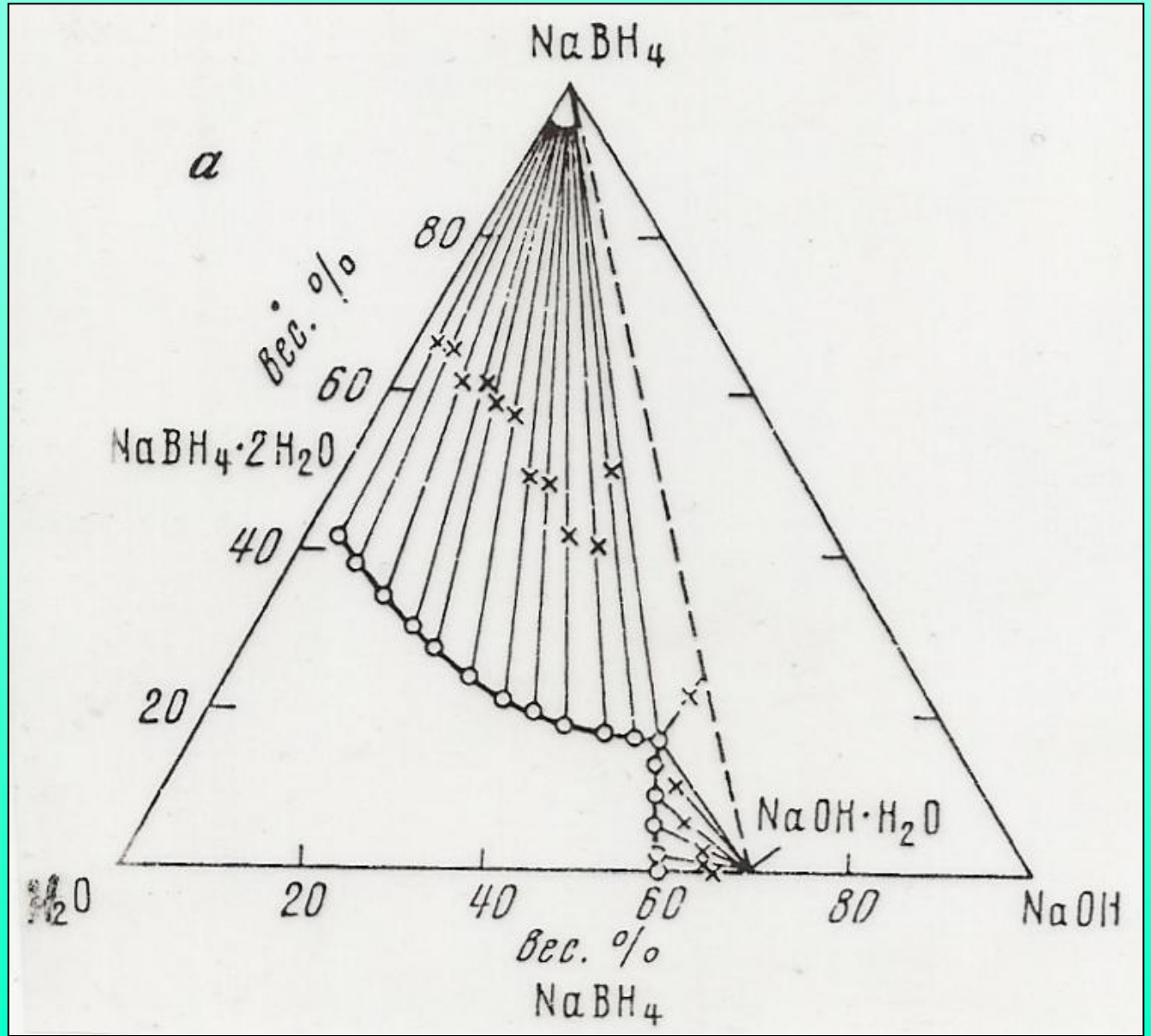
Правило соединительной прямой

Состав раствора ●, состав твёрдого остатка ● и состав кристаллической фазы лежат на одной прямой (луч Скрейнемакерса)

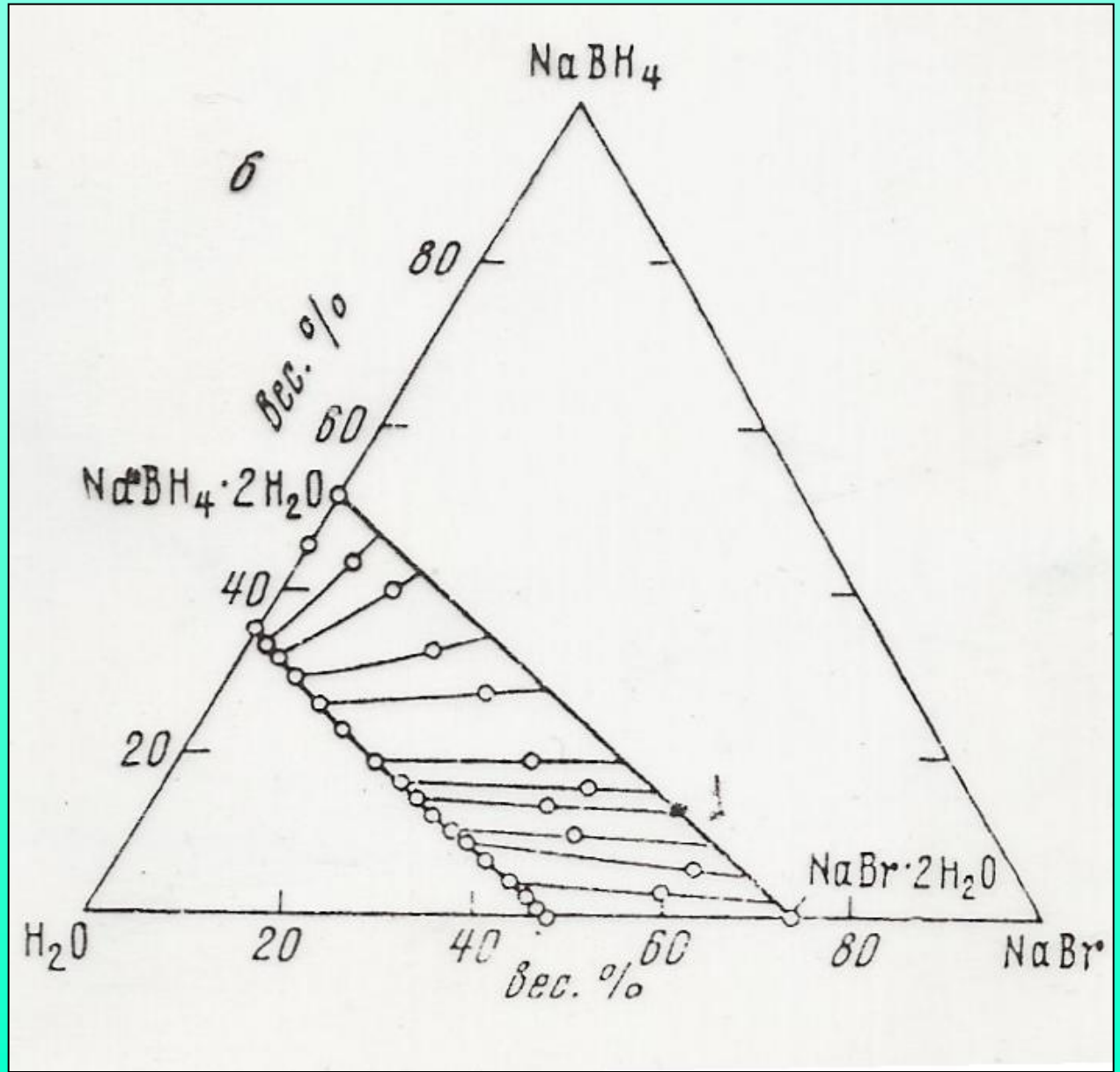


- ● - исходные смеси раствора с криталлами D
- ● - кристаллы D + следы раствора (твердый остаток)

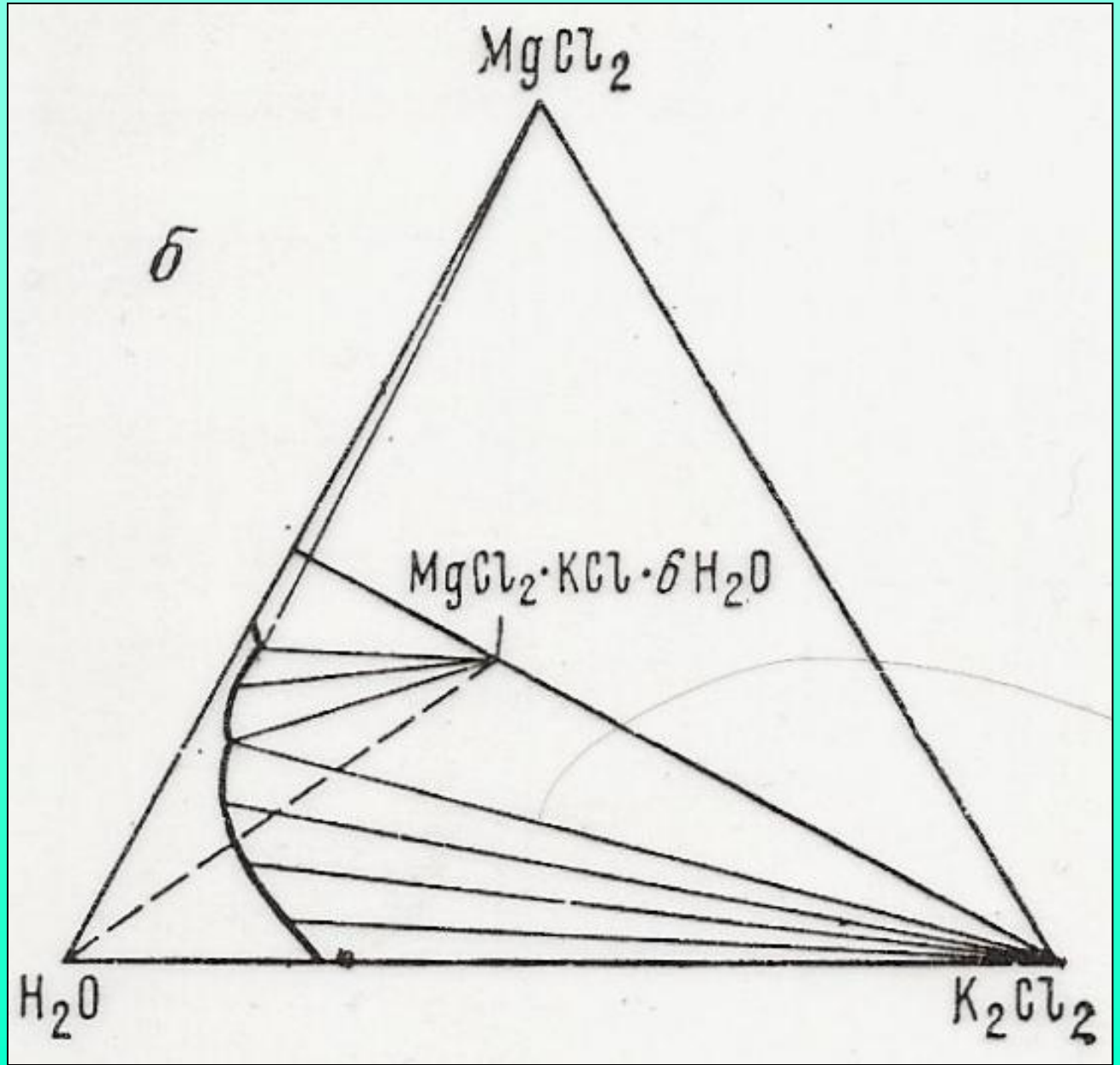
Использование 3-х компонентных диаграмм для выбора условий проведения кристаллизации

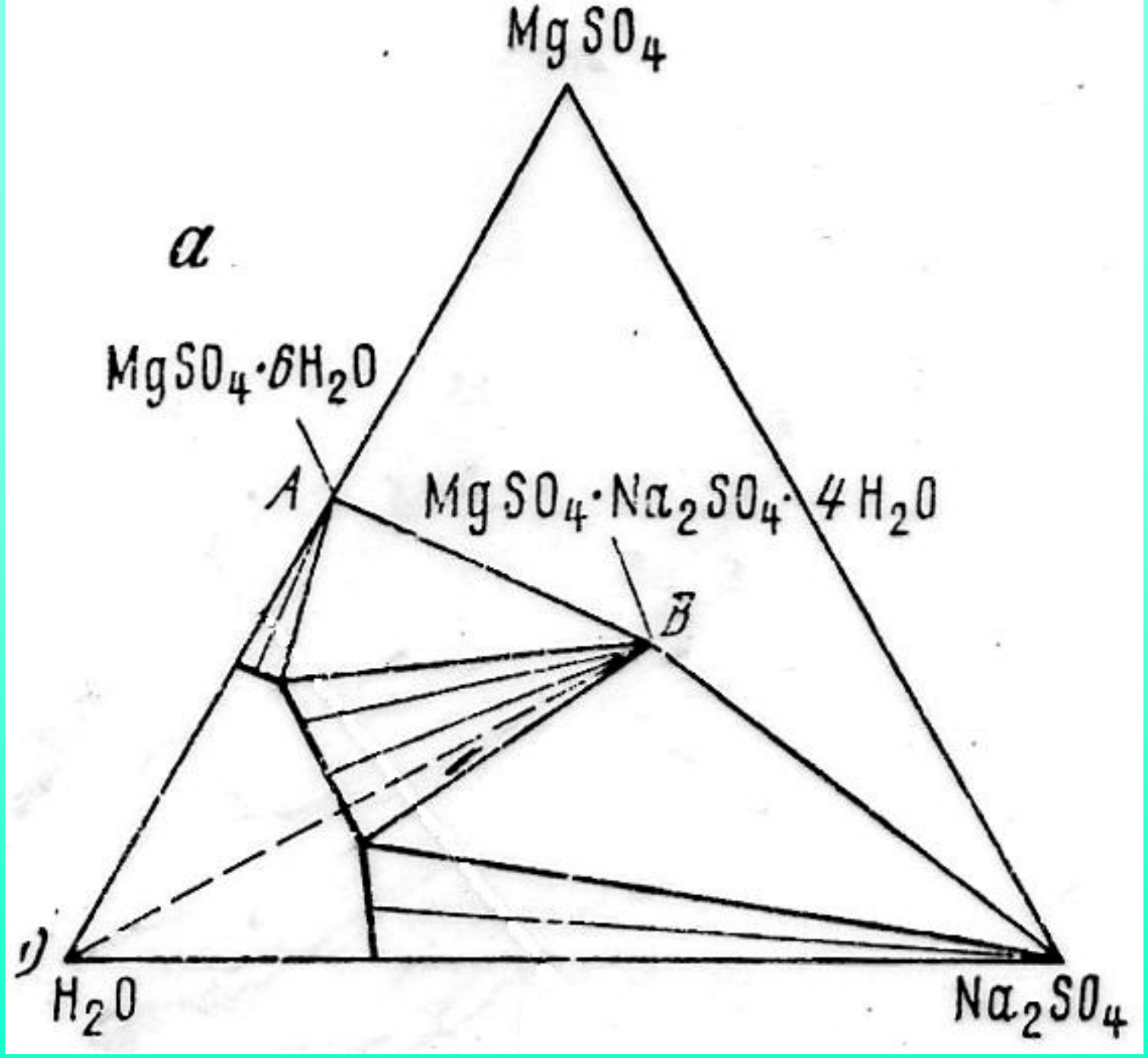


Изотермы растворимости в тройных водно-солевых системах: область твердых растворов

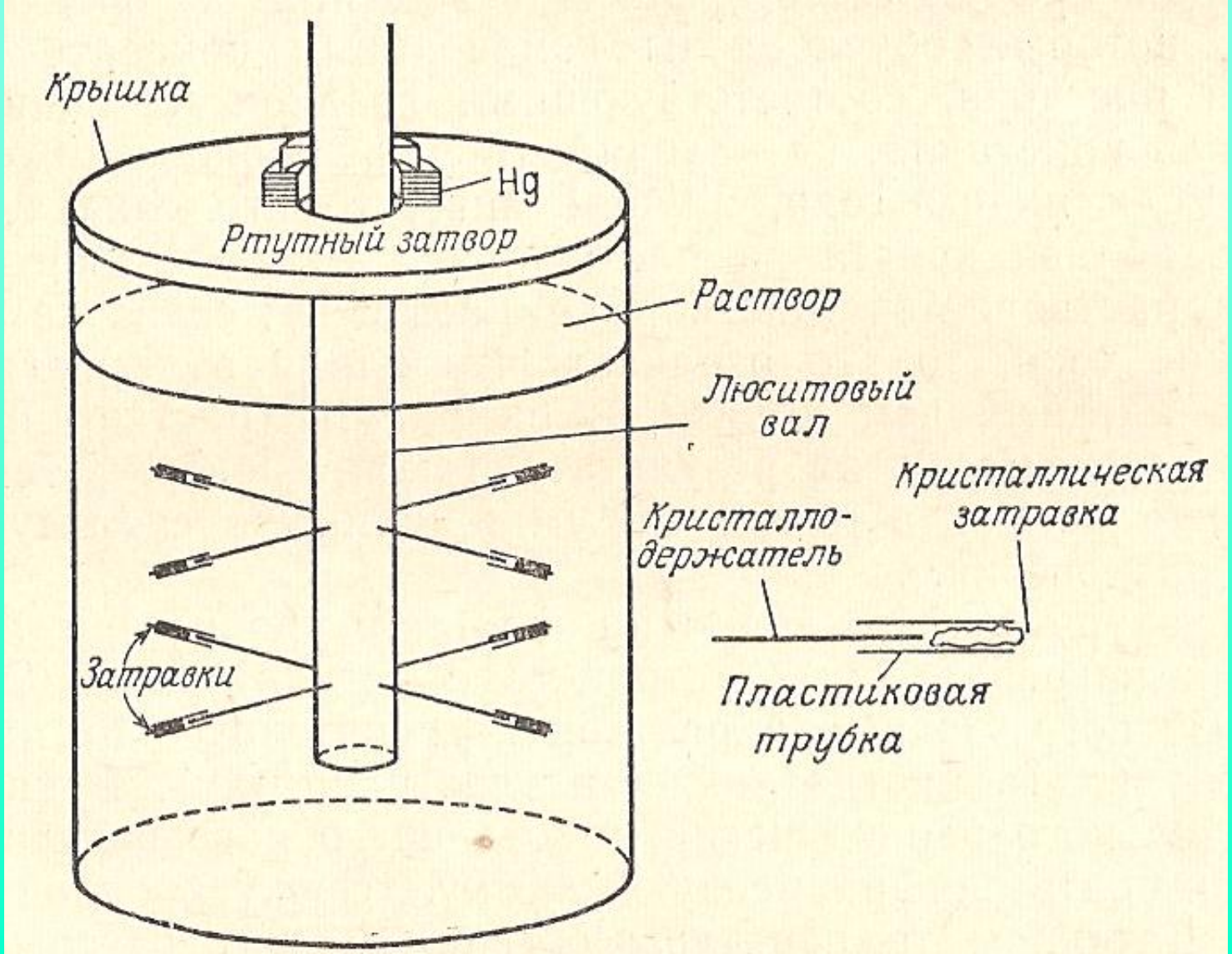


Изотермы растворимости в тройных водно-солевых системах с участием тройного соединения

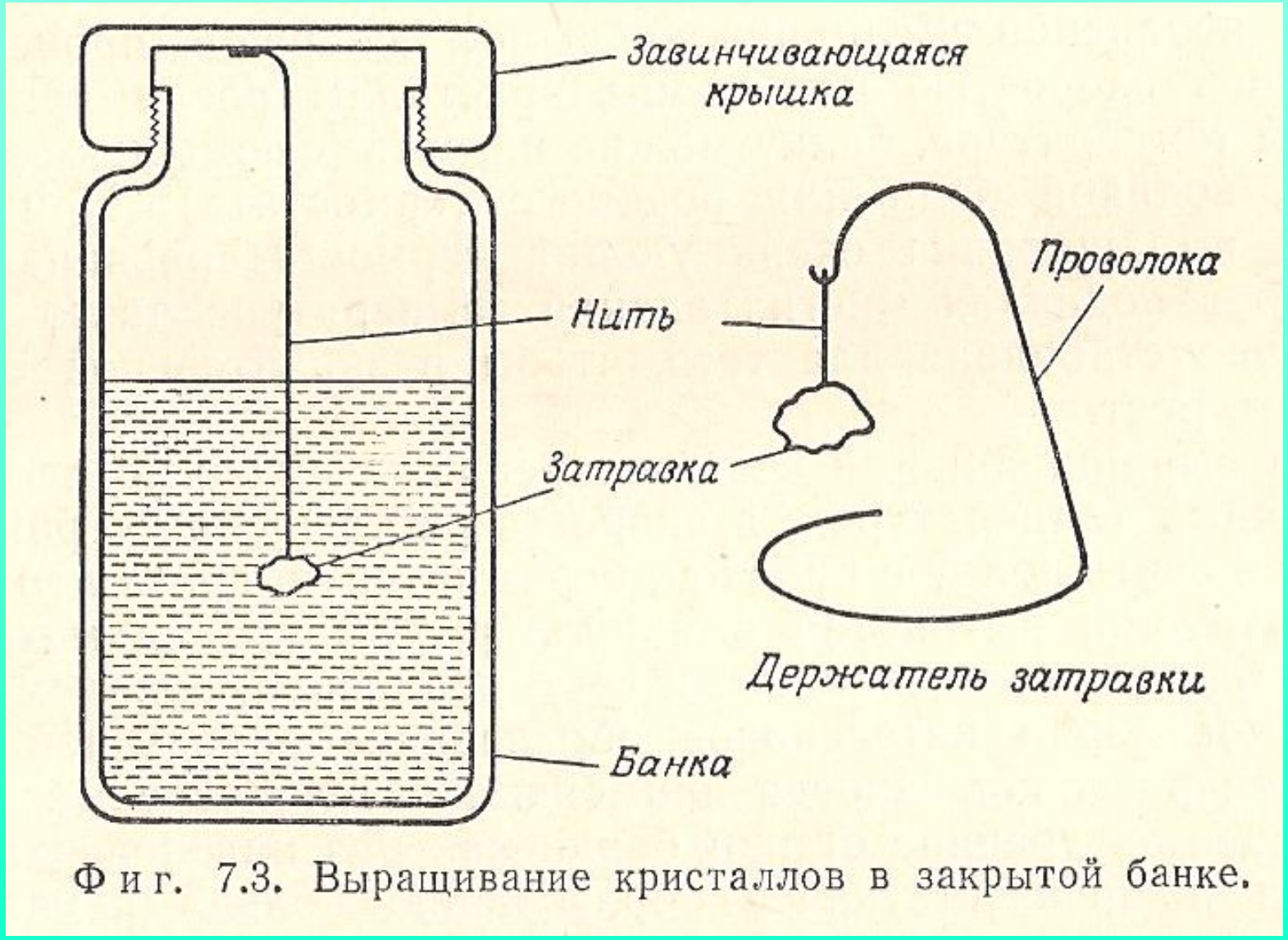



MgSO4
a
MgSO4·6H2O
A
MgSO4·Na2SO4·4H2O
B
H2O
Na2SO4

Выращивание кристаллов путем медленного охлаждения

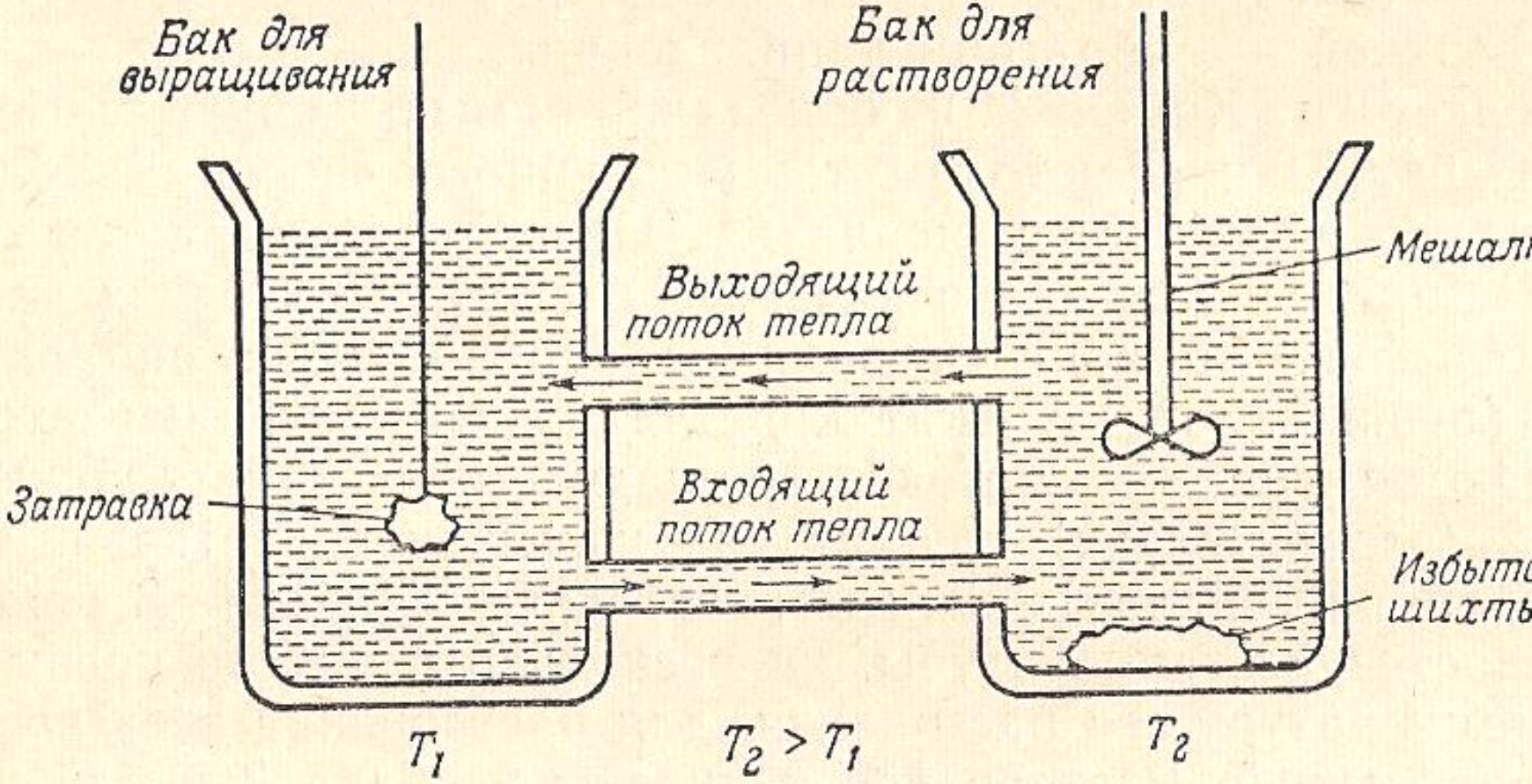


Метод закрытой банки



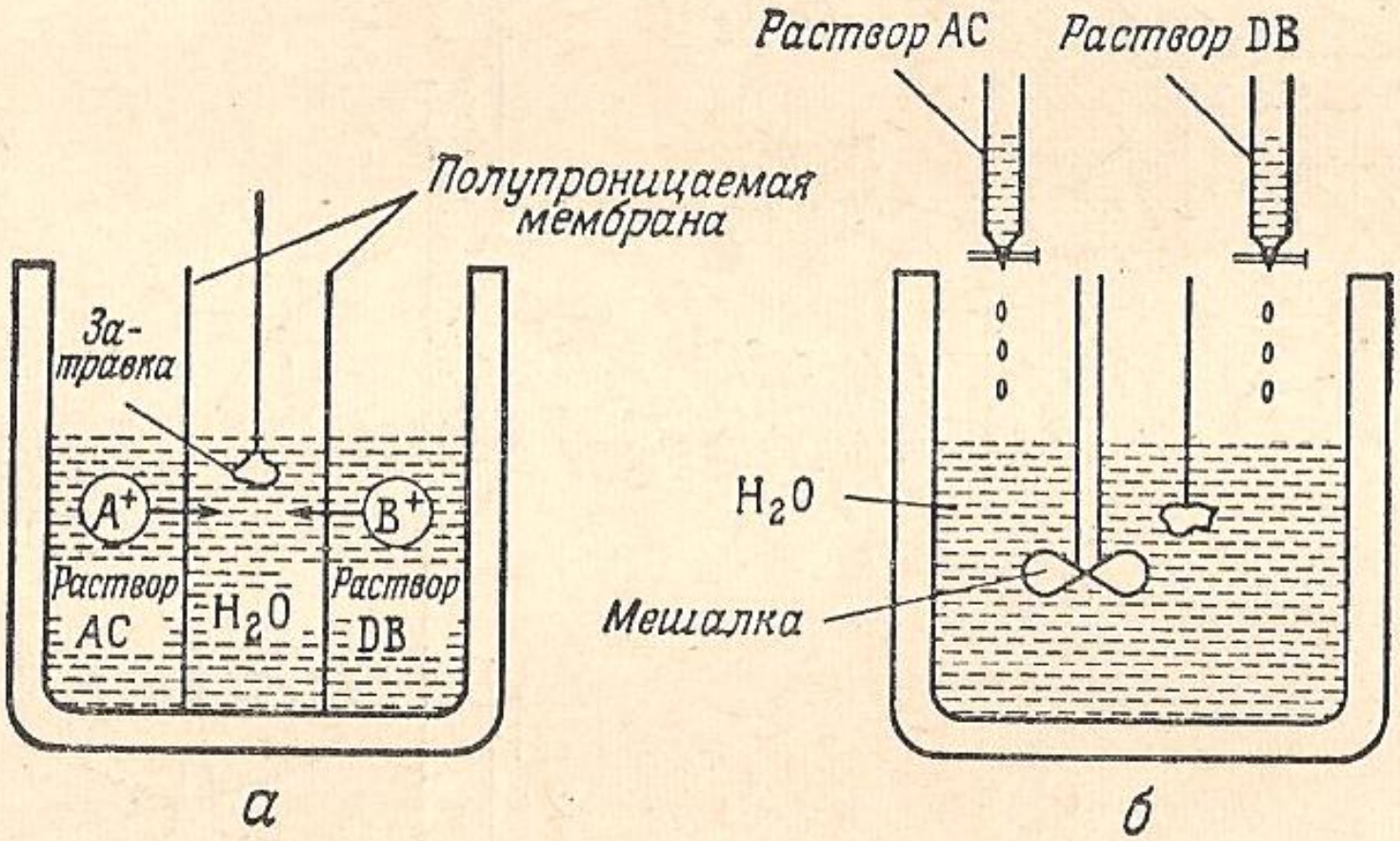
Фиг. 7.3. Выращивание кристаллов в закрытой банке.

Метод температурного перепада



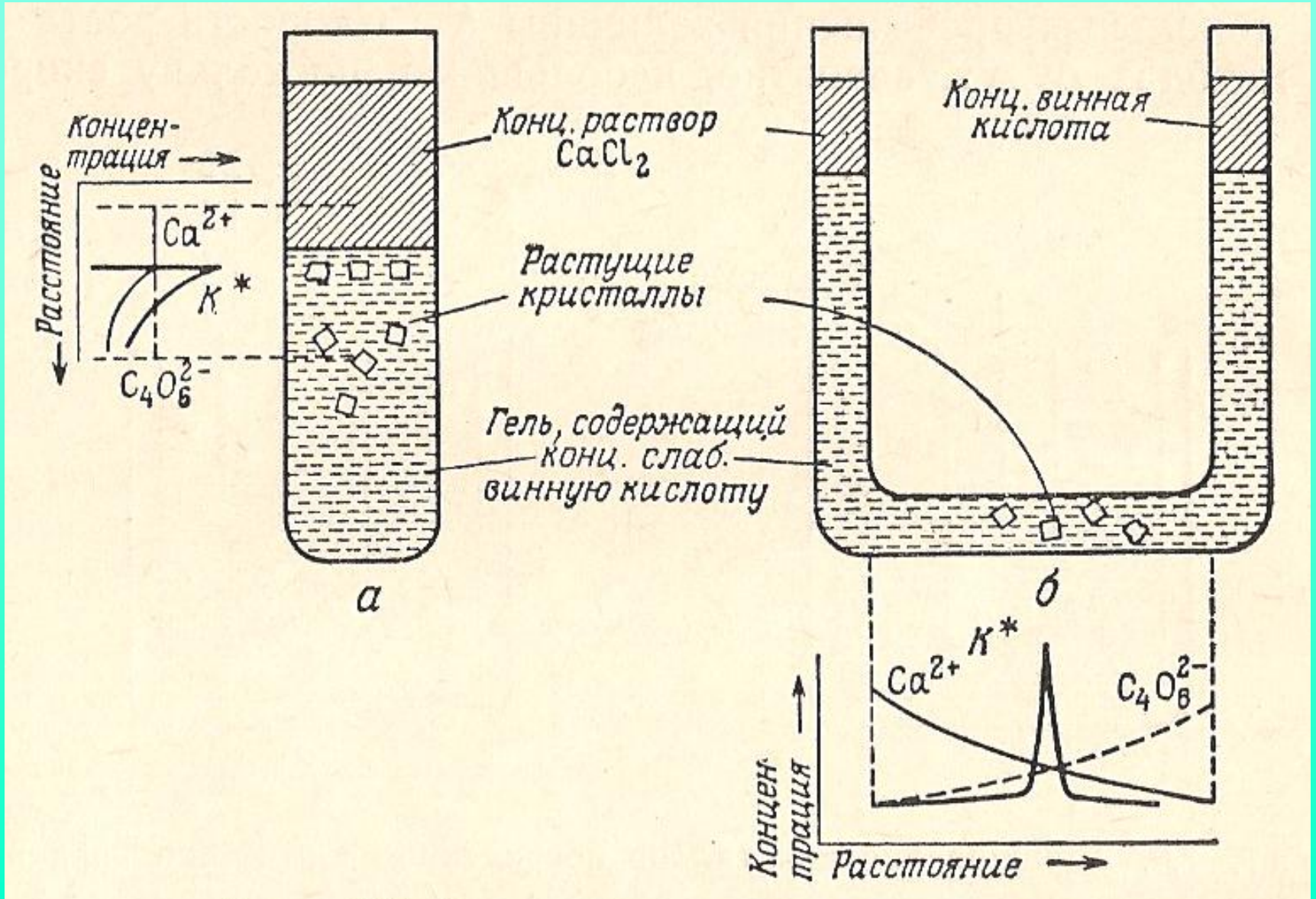
и г. 7.4. Выращивание кристаллов методом температурного пере

Рост в ходе химической реакции



Фиг. 7.6. Выращивание кристаллов посредством химических реакций.

Выращивание кристаллов в геле

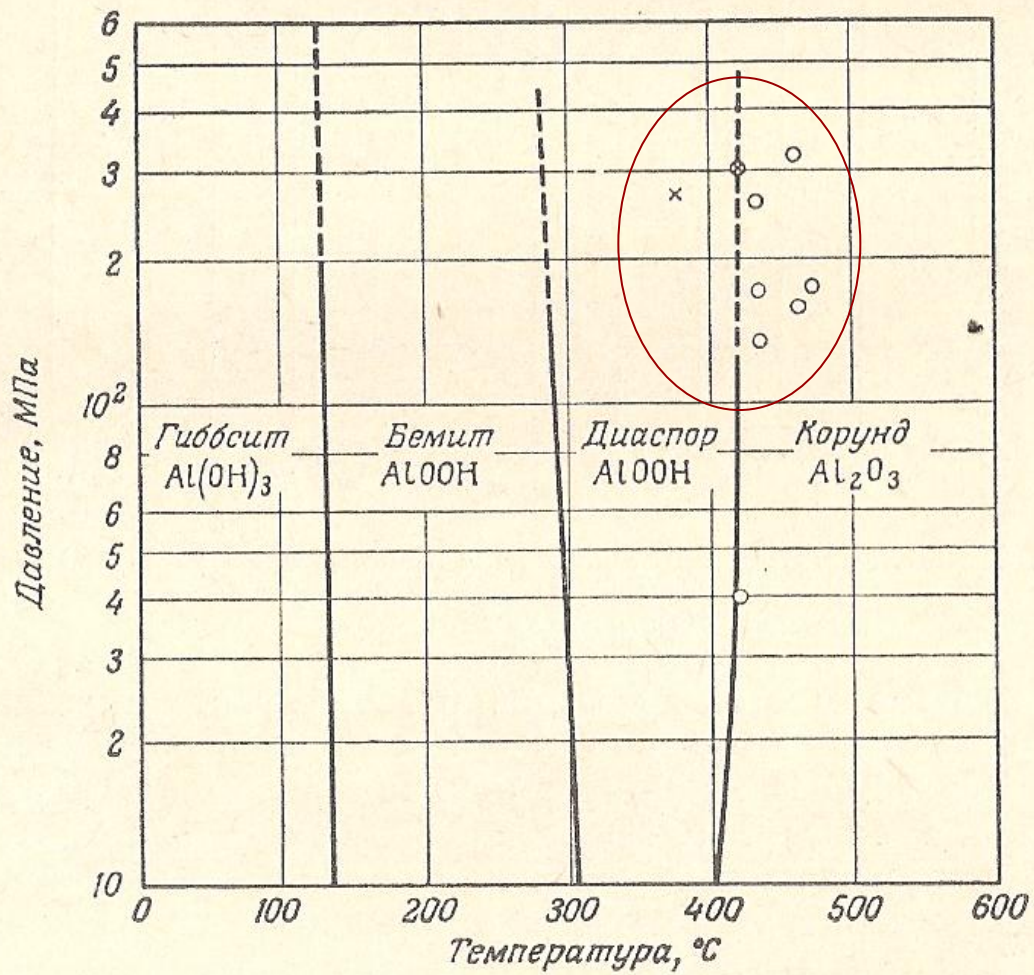


Гидротермальный рост

Некоторые кристаллы, выращенные в гидротермальных условиях

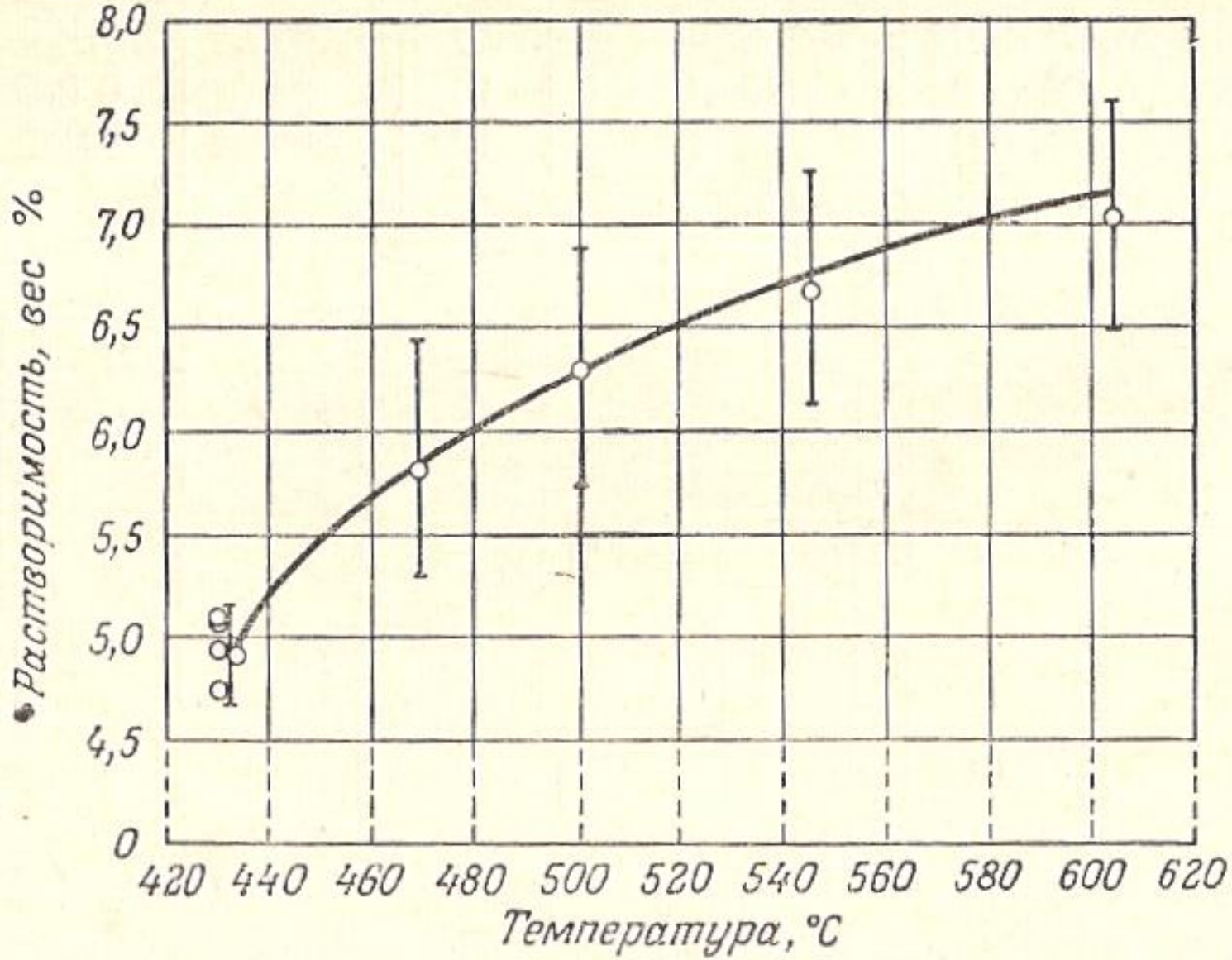
Соединение	Растворитель	Температура кристаллизации, °С	ΔT, °С	Заполнение, %	Скорость роста, мм/сут	Литература
SiO_2	1 *M* NaOH	380	50	82	2	[48]
Al_2O_3	1 *M* K_2CO_3	490	50	80	0,25	[55]
ZnO	5 *M* KOH	350	10	85	0,25	[50]
$Y_3Fe_5O_{12}$	20 *M* KOH	350	10	88	0,125	[52]
$YbFeO_3$	20 *M* KOH	350	10	88	0,125	[56]
ZnS	5 *M* NaOH	350	10	85	0,05	[51, 57]

Выбор условий для выращивания корунда



Фиг. 7.17. Диаграмма состояния системы $Al_2O_3 - H_2O$ [55].

Штриховые участки кривых получены экстраполяцией. Кружки — кристаллы корунда, крестики — кристаллы диаспора (то и другое в растворе Na_2CO_3).



7.18. Растворимость сапфира в растворе 3,4 M Na_2CO_3 при давлении $\sim 1{,}4 \cdot 10^8$ Па [45].