



ИХР РАН

VIII Международная научная
конференция

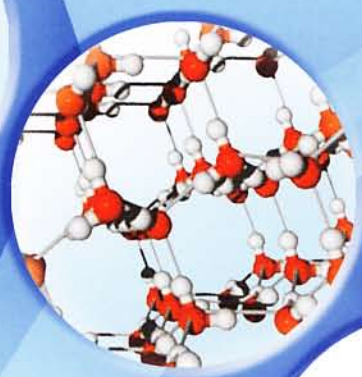
КИНЕТИКА и МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

**Кристаллизация как форма
самоорганизации вещества**

*III Всероссийская школа молодых ученых
по кинетике и механизму кристаллизации*

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

24-27 июня 2014 г.
ИВАНОВО, Россия



Российская академия наук
Научный совет по химической технологии
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ивановский государственный химико-технологический университет
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева



**VIII Международная научная конференция
"Кинетика и механизм кристаллизации.
Кристаллизация как форма самоорганизации вещества"**

24 - 27 июня 2014
г. Иваново

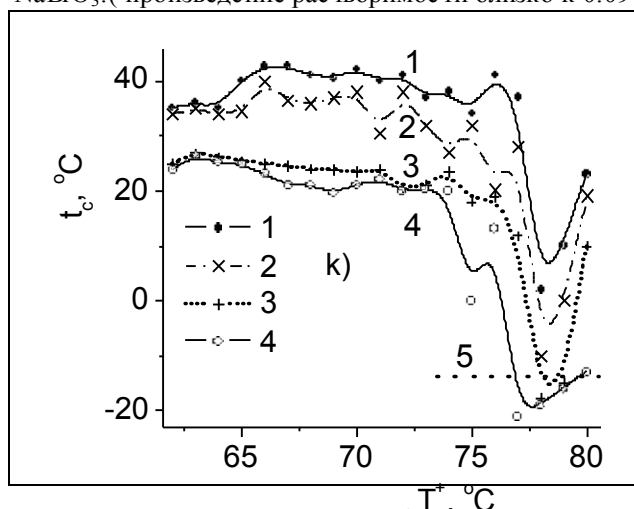
СТАТИСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НУКЛЕАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ НАТРИЯ

Рожков А.Ф.¹, Кидяров Б.И.²

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, РФ

²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск, РФ
a.rozhkov@igm.nsc.ru

Статистическим методом многих проб исследована кинетика нуклеации из водных растворов солей натрия. На Рис. построены для примера немонотонные убывающие зависимости $T_c = f(T^+)$ первой, средней, предпоследней и последней кристаллизующейся пробы (1—4) для растворов NaBrO_3 . Линия 5 - соответствует эвтонике. При этом образуются кубические пьезоэлектрические кристаллы, T , $P2_13$, а растворы достигают максимального переохлаждения, $\Delta T_m = 83^\circ\text{C}$. Высокое переохлаждение и средняя растворимость NaBrO_3 . (произведение растворимости близко к 0.09) способствуют росту совершенных кристаллов.



Другие растворы солей натрия марки ХЧ, или ОСЧ кристаллизуются в интервале $\Delta T_m = 22.4 - 86.2^\circ\text{C}$: $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, ромбические кристаллы, D_{2h} , $Pbca$, $\Delta T_m = 30.5^\circ\text{C}$; $\text{NaBr}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, моноклинные кристаллы C_{2h} , $P12_1/c1$, кубические кристаллы, NaBr , $Fm\bar{3}m$, $\Delta T_m = 58.8^\circ\text{C}$; $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, триклинные кристаллы, C_i , $P-1$, NaI , кубические кристаллы, $Fm\bar{3}m$, $\Delta T_m = \text{NaNO}_2$, ромбические кристаллы, C_{2v} , $Im2m$, $\Delta T_m = 86.2^\circ\text{C}$; NaCOOH , ромбические кристаллы, C_{2v} , $\Delta T_m = 59.9^\circ\text{C}$; NaNO_3 , тригональные кристаллы, нитронатрит, D_{3d} , $R\bar{3}c$, $\Delta T_m = 37^\circ\text{C}$; NaClO_3 , кубические кристаллы, T , $P2_13$, $\Delta T_m = 82^\circ\text{C}$; $\text{NaClO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, моноклинные кристаллы C_{2h} , $C12/c1$, и NaClO_4 , ромбические кристаллы, D_{2h} , $Smcm$, $\Delta T_m = 66^\circ\text{C}$; NaCNS (ХЧ), моноклинные

кристаллы C_{2h} , $C12/c1$, $\Delta T_m = 82^\circ\text{C}$; $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaCH_3COO , $\Delta T_m = 46.8^\circ\text{C}$; NaIO_3 , ромбические кристаллы, $Pbn2_1$, $\Delta T_m = 84^\circ\text{C}$; $\text{NaIO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, C_{2h} , NaReO_4 , тетрагональные кристаллы, $I4_1/a$, $\Delta T_m = 28.2^\circ\text{C}$. При этом учтены известные и оцененные нами данные по переохлаждению растворов других солей натрия: NaCl (галит, O_h), $\text{NaCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (гидрогалит, $P2_1/a$, C_{2h}), $\Delta T_m = 75^\circ\text{C}$, Na_2O_4 , $4_1/a$, $\Delta T_m > 80^\circ\text{C}$.

Наименьшие ΔT_m , а также слабо возрастающие, или в среднем постоянные в заметных интервалах перегрева растворов T^+ немонотонные зависимости $T_c = f(T^+)$ наблюдаются при кристаллизации растворов солей $\text{NaOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также NaReO_4 . Показано, что растворимость (ПР) и предельное переохлаждение (ΔT_m) растворов солей натрия в среднем соизмеримы с ПР и ΔT_m солей лития, калия, и аммония [1- 4]. Однако кристаллизационные характеристики каждой из равно-анионных солей из отмеченной совокупности четко имеют другие уровни достигаемых переохлаждений ΔT_m и температурные зависимости $T_c = f(T^+)$.

[1] Б.И. Кидяров, О.В. Дроздова // Журн. физ. химии. – 1992. - Т.66, № 12. - С.3119 – 3123

[2] Б.И. Кидяров. // Сибирский хим. журнал. - 1993. - № 2. - С.5 -14.

[3] Б.И. Кидяров. // XV Российское совещание по экспериментальной минералогии: материалы совещания (Сыктывкар, 22-24 июня 2005 г.) / Институт геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар: Геопринт. – 2005. - С.373-375.

ЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ И САМОСБОРКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА РАСТВОР СОЛИ МЕТАЛЛА - ГАЗООБРАЗНЫЙ РЕАГЕНТ И ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОТРУБОК НА ИХ ОСНОВЕ

Толстой В.П., Гулина Л.Б.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

vptol@yandex.ru

Как известно, при взаимодействии на границе раздела раствор-газ газообразного реагента и растворенного вещества создаются уникальные условия для синтеза нанокристаллов широкого круга неорганических и гибридных неорганических и органических соединений.

В настоящем сообщении на примере синтеза нанокристаллов и слоев на их основе впервые систематически рассматриваются условия синтеза нанокристаллов ряда оксидов, гидроксидов, фторидов,

и т.д. металлов. Для изучения данных процессов экспериментально варьировали широкий круг условий синтеза, включая концентрацию и pH растворов реагентов, их состав, время обработки и т.д. Исследование синтезированных веществ проводили методами СЭМ, оптической микроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального анализа и ИК-Фурье спектроскопии.

Полученные результаты дали возможность определить для каждого из составов круг условий синтеза, при которых на границе раздела происходит образование слоя ориентированных нанокристаллов с плотностью, которая изменяется в направлении перпендикулярно границе раздела. Причем нанокристаллы имеют, как правило, морфологию “нанолишков” с толщиной нанолишка от 3 до 15 нм. Среди таких соединений были получены слои $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$ [1], As_2S_3 [2, 3], Bi_2S_3 , SnS, $LaF_3 \cdot nH_2O$ [4] и для ряда из них на рис. 1 приводятся электронные микрофотографии.

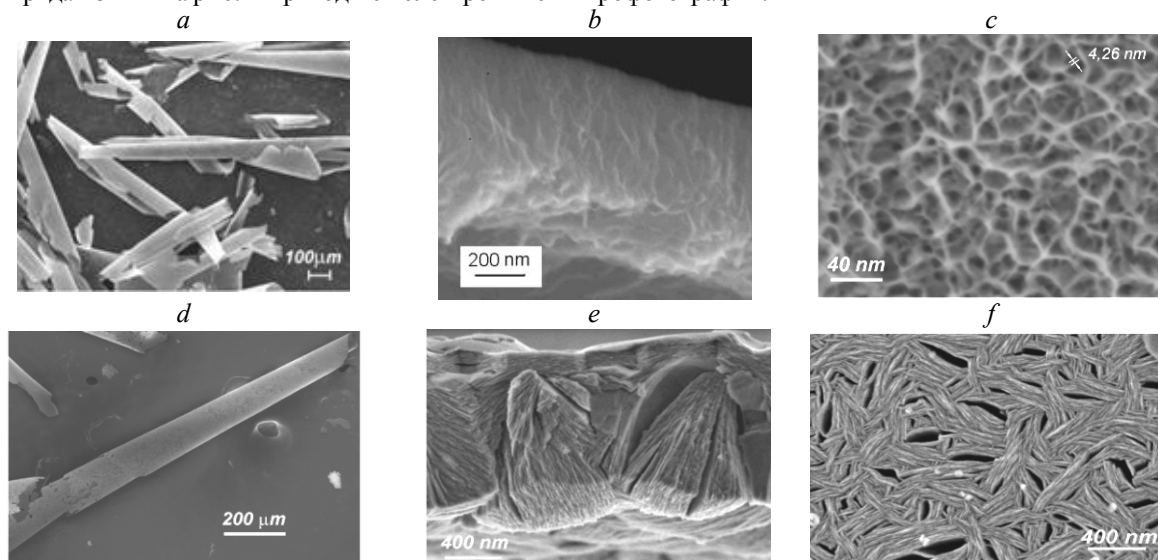


Fig. 1. Электронные микрофотографии образцов микротрубок: (a) общий вид микротрубок $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$; (b) вид сбоку стенки $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$; (c) вид стенки микротрубки $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$ изнутри; (d) общий вид микротрубок $LaF_3 \cdot nH_2O$; (e) вид сбоку стенки $LaF_3 \cdot nH_2O$; (f) вид стенки микротрубки $LaF_3 \cdot nH_2O$ изнутри.

На основе данных результатов был предложен новый метод получения микротрубок неорганических веществ, основанный на “скручивании” синтезированных на границе раздела слоев в ходе их высушивания на воздухе. В докладе приводятся экспериментальные данные и методики получения микротрубок $H_xMnO_2 \cdot nH_2O$, As_2S_3 , Bi_2S_3 , SnS, $LaF_3 \cdot nH_2O$ с толщинами стенок от 0,2 до 3,0 мкм, диаметром от 10 до 100 мкм и длиной от 0,5 до 19 мм. В качестве рабочей гипотезы, объясняющей образование микротрубулярных структур, высказано предположение, что основными силами, задающими искажение планарной геометрии исходного слоя, являются водородные связи между отдельными нанолишками, которые возникают после частичного удаления из пористой структуры слоя жидкой воды и приводят к уменьшению градиента плотности слоя.

Работа выполнена в соответствии с грантом РФФИ № 12-03-00805-а

1. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Russian Journal of General Chemistry* **2013**. Vol. 83, № 9, pp. 1635–1639.
2. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Journal of Nano- and Electronic Physics* **2013**. Vol. 5, No. 1, p. 01003 (3pp).
3. L.B. Gulina, V.P. Tolstoy // *Proceedings of the 2-nd International Conference “Nanomaterials: Applications and properties”*, Alushta, Crimea, **2012**. Vol. 2, № 1, P. 01001.
4. V.P. Tolstoy, L.B. Gulina // *Russian Journal of General Chemistry* **2014**. In press.

НАНОКРИСТАЛЛЫ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ $Ni_2Al(OH)_{7-x}(NO_3)_x \cdot nH_2O$ И $Co_2Al(OH)_{7-x}(NO_3)_x \cdot nH_2O$, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ МЕТОДОМ ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ

Лобинский А.А., Толстой В.П.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

vptol@yandex.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), как известно, являются сравнительно многочисленным классом соединений со слоистой кристаллической структурой, состоящей из положительно заряженных “наношоскостей” с общей формулой $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_y]$, где M^{2+} , например Mg^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} , а M^{3+} - Al^{3+} , Cr^{3+} или Fe^{3+} , разделенных отрицательно заряженными анионами, в частности, CO_3^{2-} или SO_4^{2-} и