

УДК 541.183;548.4

## О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПРОТЯЖЕННЫЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ПОРЫ

М.А. Прокофьев, Д.Г. Бердоносова, И.В. Мелихов, С.С. Бердоносов

*(кафедра радиохимии; e-mail: berd@radio.chem.msu.ru)*

На примере исследования поведения при нагревании кристаллов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , полученных из водного раствора и содержащих трехмерные включения маточной среды, показано, что путем нагревания в инертной среде таких кристаллов можно добиться опорожнения включений за счет выхода их содержимого на поверхность. Пути опорожнения включений маточного раствора выявлены методами оптической и электронной микроскопии и рентгеновской топографии. Согласно предложенной в работе модели, опорожнение включений происходит за счет того, что, расширяясь при нагревании, они давят на кристаллическую матрицу. В результате растворимость сульфата меди в маточной среде возрастает, и по линейной дислокации, проходящей близко от включения и выходящей на поверхность кристалла, возникает цилиндрическая пора, по которой маточный раствор уходит из объема кристалла на поверхность. В результате удается получить порозный материал, способный обратимо поглощать заметные количества инертной жидкости (например, спирта) из окружающей среды.

**Ключевые слова:** кристаллогидрат, трехмерные включения, нагревание, миграция, поры.

Среди дефектов кристаллических тел, наличие которых существенно влияет на характеристики кристалла, важное значение имеют трехмерные включения разной формы и размеров. Обширная литература посвящена исследованию поведения трехмерных включений в металлах и полупроводниковых материалах как при комнатной температуре, так и при нагревании. В качестве примера таких работ можно указать на публикации [1–4].

Значительно меньше внимания уделено в литературе поведению при нагревании включений, имеющих в кристаллах, которые получены из водных растворов. В этом случае включения содержат маточный раствор. Ранее было установлено, что при нагревании кристалла, имеющего замкнутые включения жидкости, содержимое включений может удаляться из кристалла без заметного смещения и изменения размера включений [5, 6]. Это явление можно объяснить тем, что из-за различия коэффициентов теплового расширения содержимого включений и кристалла в последнем возникают напряжения, которые стягивают дислокации к включениям и формируют транспортные пути, соединяющие включения с поверхностью кристалла.

По этим путям содержимое включений удаляется из кристалла без его разрушения и деформации включений. В данной работе возможность формирования кристаллического материала с протяженными цилиндрическими порами показана на примере кристаллов медного купороса  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ , содержащих водные включения.

### Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  получали в изотермических условиях при  $20,0 \pm 0,8^\circ\text{C}$ . При этом насыщенный при температуре кипения воды раствор медного купороса быстро охлаждали до  $20^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение 10 ч. В результате были получены как сростки, так и отдельные хорошо ограниченные кристаллы. Для последующих исследований отбирали хорошо ограниченные кристаллы размером 3–5 мм. Огранку этих кристаллов определяли на гониометре по стандартной методике. Рентгенографический анализ проводили по методу Ланга на двухкристальном топографическом гониометре\*.

Для рентгенографического анализа из кристалла вырезали пластины толщиной 0,4 мм, включающие

\*Рентгенографический анализ выполнен вед. науч. сотр. В.И. Лисойваном (Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск).

центральную часть соответствующего кристалла. Кристалл разрезали капроновой нитью диаметром 30 мкм. Для удаления нарушенного слоя, который мог возникнуть при резке кристалла, пластины травили с каждой стороны дистиллированной водой в течение 10 с.

Микроскопический анализ кристаллов выполняли на микроскопе “МБИ-15” в проходящем и отраженном свете. В ходе работы исследуемый кристалл помещали на предметный столик микроскопа и проводили съемку его поверхности в отраженном свете. Затем наблюдали объемные дефекты в проходящем свете, фокусируя объектив на дефектах, находящихся на разной глубине от поверхности кристалла. В результате микроскопического сканирования получали данные о распределении включений по объему и о свойствах поверхности каждого кристалла.

Поверхность кристаллов также характеризовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп “ComScan”), перед сканированием на поверхность напыляли платину.

Для исследования поведения включений кристалл с известным содержанием включений помещали в абсолютный этанол, нагретый до  $40,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , и выдерживали в нем в течение разных промежутков времени. После этого повторно определяли распределение включений по объему кристаллов и выявляли свойства их поверхности. Химический анализ материала наростов на содержание в них ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  выполняли по стандартным методикам, изложенным, например, в руководствах [7, 8].

Энергодисперсионный анализ проводили с использованием микронзондового анализатора “ISIS” (“Oxford Instruments”). Полученные изображения обрабатывали по программам “ImageJ” и “ImageexpertPro” с целью количественного описания характеристик выявленных на фотографиях дефектов поверхности и объема кристаллов.

## Результаты опытов

### Характеристики кристаллов до нагревания.

Анализ морфологии кристаллов показал развитие у них кристаллографических поясов [001], [100] и [101], что типично для медного купороса. На гранях кристаллов видны четко выраженные эшелоны ступеней, причем на основных гранях (110), (100) и (110) ступени имеют преимущественную ориентацию вдоль оси кристаллографического пояса [001]. На грани (100) в процессе хранения кристаллов на воздухе образуются ядра выветривания, которые хорошо видны в микроскоп в отраженном свете. Включения маточного раствора распределены по всему объему кристаллов. Малые включения (диаметр 5 мкм и менее) изометричны, более крупные включения по форме близки к параллелепипедам, значение параметра  $c$  которых значительно меньше, чем параметров  $a$  и  $b$ . Средняя концентрация включений составляет  $10^4 \text{ см}^{-3}$ . Интегральные функции распределения по максимальному размеру включений в кристаллы до их нагревания и после нагревания в среде этанола в течение 2 ч приведены на рис. 1.

На снимках поверхности кристаллов, полученных с использованием оптического микроскопа, видны обра-

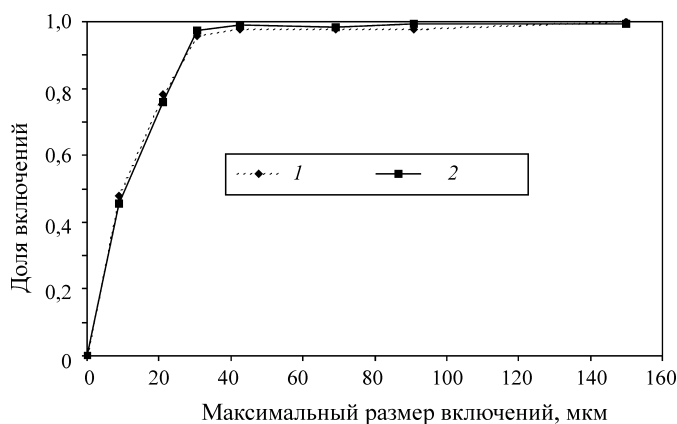


Рис. 1. Интегральные функции распределения включений в кристаллах  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  по максимальному размеру включения (1 – до прогрева; 2 – после прогрева)

зования, которые представляют собой ядра выветривания. Координаты и количество этих образований на поверхности не изменяются после прогрева кристаллов, поэтому можно сделать вывод, что ядра выветривания генетически не связаны с объемными включениями.

Согласно данным рентгеновской топографии, каждый кристалл содержит сетку дислокаций. Форма большинства дислокаций близка к прямолинейной, хотя имеются и дислокационные петли (рис. 2). Прямолинейные дислокации имеют преимущественную ориентацию по отношению к нормали к граням пинакоидов (100) и (110). Они пересекают всю толщину кристалла и соединяют две грани пинакоида. Плотность дислокаций на этих гранях равна  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . На топограммах видны и включения маточного раствора, которые проявляются как локальные потемнения. На топограммах проекции некоторых включений на плоскость снимка выглядят как соединенные с поверхностью кристалла дислокации. Однако не ясно, соприкасаются ли дислокации с включениями непосредственно, или речь идет лишь о совпадении проекций дислокаций и включений.

**Воздействие нагревания на свойства кристаллов.** Ступенчатый рельеф поверхности, размер, форма, концентрация и распределение включений по объему не меняются в результате прогрева кристаллов в этаноле и их последующей сушки на воздухе. Вместе с тем после прогрева на поверхности кристаллов появляются наросты в виде темных пятен (как это видно, например, на рис. 3). Наросты состоят из микрокристаллов (средний размер 0,2 мкм), неправильно сросшихся друг с другом.

Химический анализ материала наиболее крупных наростов показал, что они состоят из сульфата меди. Из данных энергодисперсионного анализа как наростов, так и поверхности исходных кристаллов следует, что соотношение содержания меди, серы и кислорода (водород не определяли) в материале наростов такое же, как и в исходных кристаллах.

Число наростов увеличивается при возрастании продолжительности прогрева до ~30 мин, а при дальнейшем возрастании (до 2 ч) сохраняется неизменным. Площадь на поверхности кристалла, которую занимает каждый нарост, увеличивается в первые 30 мин прогрева, а при дальнейшем возрастании времени прогрева не изменяется. Толщина наростов равна примерно 1 мкм.

Можно предположить, что содержимому большего по объему включения будет отвечать больший по площади нарост на поверхности, происхождение которого связано с опорожнением этого включения. Однако, как показал компьютерный анализ, корреляция между площадью проекции на поверхность кристалла и размером ближайшего к включению нароста на поверхности кристалла отсутствует. Это, по всей видимости, означает, что геометрически самый близкий к каждому включению нарост генетически с этим включением не связан.

Основываясь на высказанной выше гипотезе о корреляции размера площади нароста и объема включения, для каждого включения на фотографиях был найден отвечающий ему по размерам нарост. Оказалось, что коэффициент корреляции между размерами включений и размерами наростов в этом случае близок к 0,97 [9, 10]. Это значение существенно выше, чем

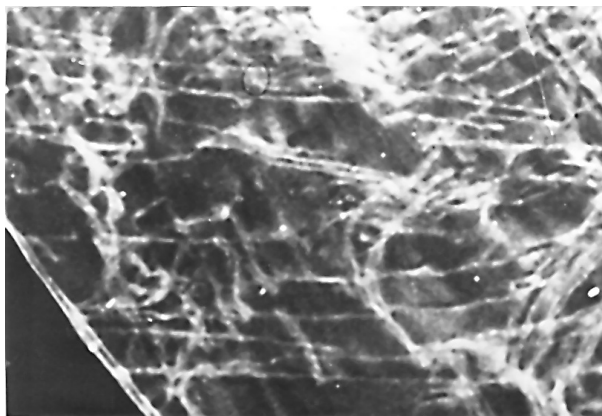


Рис. 2. Типичная рентгеновская топограмма кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  до прогрева

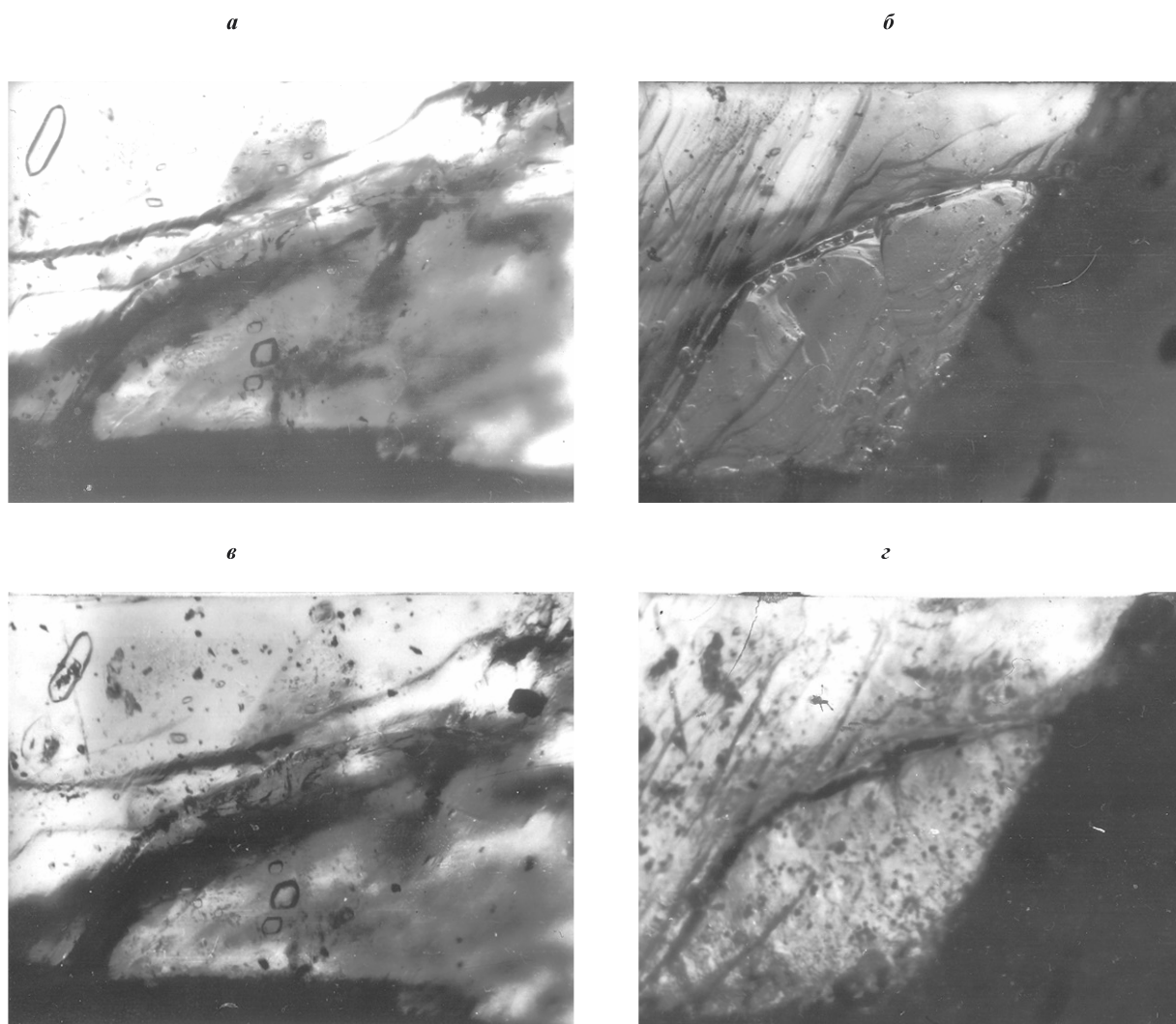


Рис. 3. Изображение кристаллов  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  под оптическим микроскопом (*а, б* – до прогрева; *в, з* – через 1 ч после прогрева. *а* и *в* – фокусировка на поверхность кристаллов; *б* и *з* – фокусировка на глубину 1 мм)

значение корреляции случайной выборки (того же объема) размеров включений и площадей наростов, выполненной по данным обработки фотографий тех же кристаллов. В данном случае коэффициент корреляции не превышает 0,8. На этом основании можно заключить, что гипотеза о соответствии размеров включений в объеме кристаллов и площадей наростов на поверхности верна. Наросты действительно возникают за счет выброса маточного раствора из объема включения на поверхность кристалла.

Данные о соотношении площадей отдельных наростов и площадей проекций соответствующих включений приведены на рис. 4. На рис. 5 представлена дифференциальная функция распределения наростов

по модулю их удаленности от соответствующего ему включения.

### Обсуждение результатов

Появление на поверхности прогретых кристаллов наростов связано с опорожнением включений при прогреве кристалла. Наросты образованы слишком мелкими кристаллами, чтобы по морфологии можно было судить об их генезисе. Кроме того, они срастаются столь тесно, что в наросте трудно выделить отдельные микрокристаллы. Из всех параметров нароста информативным оказывается только площадь их видимой поверхности, а для крупных наростов (диаметром более 30 мкм) – масса, оцененная по данным о площади поверхности и толщине.





Рис. 4. Зависимость площади нароста на грани (100) от площади проекции ближайшего включения на эту грань

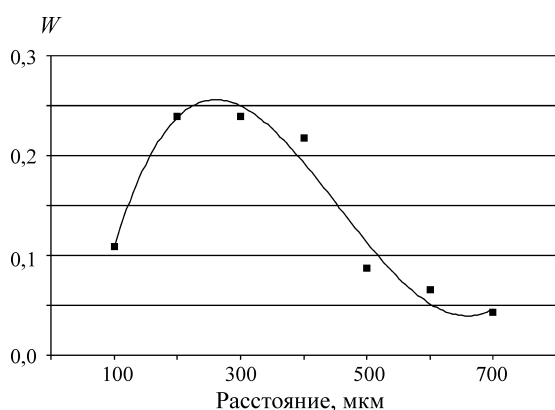


Рис. 5. Дифференциальная функция распределения наростов по модулю их удаленности от ближайшей проекции включения на поверхность кристалла

Для крупных наростов удалось выполнить расчеты, которые показали, что в каждом таком наросте содержится примерно столько сульфата меди, сколько его было растворено во включении, над которым сформировался нарост. Если эти результаты распространить и на наросты (и включения) меньших размеров, то можно сделать вывод, что при прогреве кристаллов содержимое каждого включения выбрасывается на поверхность, после чего вода смешивается со спиртом, а сульфат меди кристаллизуется вблизи места выброса в виде нароста из микрокристаллов (растворимость  $\text{CuSO}_4$  в этаноле мала и составляет менее  $10^{-4}$  г/мл [11]).

Включения после выброса маточного раствора заполняются спиртом, о чем можно судить по слабым различиям в прозрачности включений в проходящем свете до и после прогрева кристаллов.

Транспортные пути, по которым раствор включений переходит на поверхность, в оптический микроскоп не

видны. Однако, судя по рентгеновским топограммам (см. рис. 2), в объеме каждого кристалла имеется большое число дислокаций, выходящих на поверхность. По-видимому, при нагревании кристалла происходит изгибание дислокаций к включениям с образованием транспортных путей. Дислокации изгибаются лишь в непосредственной близости от включений, оставаясь закрепленными в остальной своей части. Из-за того что наблюдается определенная ориентация дислокаций по отношению к нормали к поверхности кристалла, места формирования наростов и проекций центров включений на поверхности кристаллов не совпадают друг с другом.

Как показал компьютерный анализ изображений данных рентгеновской топографии, направление проекций дислокаций на грань (100) совпадает с направлениями, идущими от проекций включений на эту грань до соответствующего этому включению нароста. На этом основании можно сделать вывод, что опорожнение включений (по крайней мере, крупных) действительно происходит по дислокациям. Растравливание этих дислокаций водой, содержащейся во включении, обеспечивает формирование транспортных путей для выхода содержимого включений на поверхность кристаллов, и эти пути сохраняются после опорожнения включений (они заполняются спиртом).

Реальность такой картины подтверждают следующие оценки. При мгновенном нагреве кристалла медного купороса от 20 до 40°C давление во включениях размером  $l > 10$  мкм достигает значения  $p > 80$  МПа. Это значение найдено из сопоставления теплового расширения содержимого включения и кристалла медного купороса аналогично тому, как это изложено в работе [5]. При таком значении  $p$  и разумном стартовом напряжении движения дислокации  $p_s = 1$  МПа все дислокации соответствующего знака, удаленные от включения на расстояние  $l$ , будут к нему притягиваться. При среднем расстоянии между дислокациями около 10 мкм в зону притяжения попадет более десятка дислокаций. Сблизившись, они могут сформировать мощный транспортный путь сообщения включения со средой.

При нагреве кристалла с конечной скоростью давление содержимого включения на матрицу будет меньшим из-за частичного растворения матрицы в жидкости включения. В случае погружения кристалла медного купороса в нагретый спирт из-за конечного значения температуропроводности содержимого включения скорость нагревания кристалла будет больше скорости растворения. Поэтому вероятность образова-

ния транспортного пути понизится по сравнению с мгновенным нагреванием кристалла незначительно.

Диагностическим признаком выноса содержимого включений по дислокациям может служить выход раствора включения из кристалла без заметного изменения размера опорожненных включений. То, что этот признак в случае кристаллов медного купороса реализуется, подтверждают данные, приведенные на рис. 1. Рассмотренная модель опорожнения включений отвечает модели поведения включений маточно-

го раствора при нагревании, представленной в работах [5, 6].

Таким образом, результаты нашего исследования позволяют предположить, что путем термического опорожнения трехмерных включений маточной среды, содержащихся в полученном из водной среды кристаллическом материале, возможно получение порозного материала, способного поглощать заметные количества инертной жидкости (например, спирта) из окружающей среды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mura T. Micromechanics of defects in solid. Martinus Nijhoff. Boston, 1987.
2. Bimberg D., Grundmann M., Ledentsev N.B. // MRS Bull. 1998. **23**. P. 31.
3. Davis J.H. // J. Appl. Phys. 1998. **84**. P. 1358.
4. Берм Н.А., Колесникова А.Л., Романов А.Е., Чалдышев В.В. // Физика твердого тела. 2002. **44**. С. 2139.
5. Мелихов И.В., Сычев Ю.Н., Прокофьев М.А. // Теор. основы хим. технологии. 1978. **12**. С. 501.
6. Melikhov I.V., Prokofiev M.A., Sychev Yu.N., Sidorov V.N. // J. Cryst. Growth. 1981. **51**. P. 292.
7. Золотов Ю.А. и др. Основы аналитической химии. М., 2004.
8. Алексеев В.Н. Количественный анализ. М., 2007.
9. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М., 1994.
10. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. М., 1980.
11. Mystkowski E.M. // Nature. 1942. **150**. P. 234. Цит. по: Gmelins Handbuch der anorganische Chemie. Kupfer. [B]. S.N. 60. 1958. Verlag Chemie. GmbH. Weinheim Bergstrasse. S. 559.

Поступила в редакцию 12.09.09

## THE POSSIBILITY OF PREPARATION OF CRYSTAL MATERIALS CONTAINING EXPENDED CYLINDRICAL PORES

M.A. Prokof'ev, D.G. Berdonosova, I.V. Melikhov, S.S. Berdonosov

(Division of Radiochemistry)

**By heating in the inactive media of  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  crystals precipitated from water solution and contained 3D inclusions of the matrix solution it was demonstrated that it is possible to achieve evacuation of such inclusions by their outlet to the surface of the crystals. The way of mother solution release was detected by the optical and SEM microscopes and X-ray topography. According to suggested model the inclusions release occurs because such inclusions extend under the heating and push on the crystal matrix. It leads to the growth of the solubility of copper sulfate in mother media is increased. The cylindrical pore formed by the liner dislocation that exists close to inclusion and comes out on crystal surface. Mother solution ejects from the bulk of the crystal to its surface. Finally, the cylindrical pores are formed. As the result it is possible to obtain porous material that able reversible absorb visible amounts of inert liquids, alcohol for example, from environment.**

**Key words:** *Crystalline hydrate, 3D inclusions, heating, migration, pores.*

**Сведения об авторах:** Прокофьев Михаил Андреевич – науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Бердоносова Дина Георгиевна – ст. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Мелихов Игорь Витальевич – глав. науч. сотр. кафедры радиохимии химического факультета МГУ, член-корр. РАН, докт. хим. наук; Бердоносоев Сергей Серафимович – доцент кафедры радиохимии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (berd@radio.chem.msu.ru).