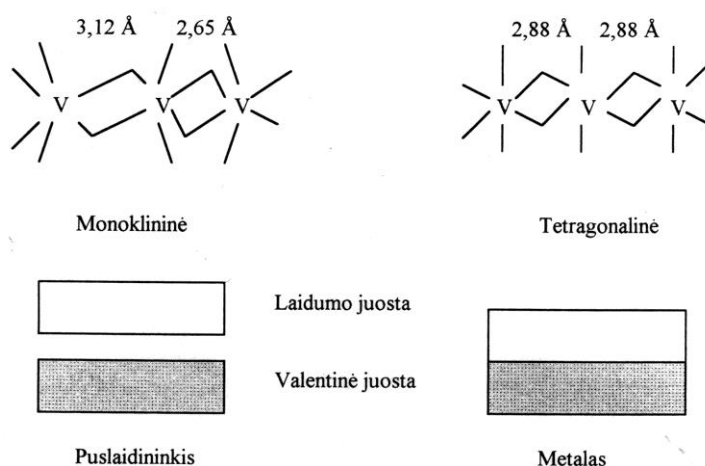


8. VANADŽIO OKSIDŲ SINTEZĖ IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Įvadas

Pradedant septintu dvidešimto amžiaus dešimtmečiu žymiai padidėjo dėmesys vanadžio oksidams. Tai nulėmė atrasti faziniai virsmai juose prie tam tikrų krizinių temperatūrų (T_c), kuriuos lydi staigus elektrinių, magnetinių, optinių savybių pasikeitimas. Pvz., VO_2 prie 340K staigiai keičia struktūrą iš monoklininės į tetragonalinę (žiūr. 1 pav.) ir elektrinis laidumas šuoliškai padidėja per kelias eiles.

Iki T_c laidumo priklausomybė nuo temperatūros turi aiškiai aktyvacinį (puslaidininkinį) charakterį, už T_c laidumas praktiškai neapreikia nuo temperatūros. Pagal nusistovėjusią terminologiją, tokio tipo faziniai virsmai vadinami puslaidininkis - metalas arba izoliatorius - metalas virsmas. Fazinio virsmo temperatūra, laidumo šuolio dydis ir plotis priklauso nuo vanadžio oksido, jo



1 pav. VO_2 struktūros ir laidumo pakitimai fazinio perėjimo (~ 340 K) metu.

sintezės būdo, nukrypimo nuo stechiometrinės sudėties dydžio. Be to, šie parametrai skirtingi monokristalui, plonai plėvelei ir polikristalinei medžiagai.

Vanadis sudaro daug kintamo valentingumo oksidų: VO , V_2O_3 , $VO_2(V_2O_4)$, V_2O_5 . Be to, tarp V_2O_3 ir VO_2 egzistuoja homologinė oksidų eilė, kurios bendra formulė V_nO_{2n-1} ($n = 3 - 8$) (Magnelio fazės). Daugumoje jų taip pat buvo atrasti faziniai virsmai (žiūr. 2 pav.). Tačiau svarbiausi yra VO_2 ir V_3O_5 , kadangi jų fazinis virsmas, vykstantis netoli kambario temperatūros, nereikalauja nei kriogeninės, nei aukštatemperatūrinės technikos.

Elektrinių, magnetinių, optinių savybių staigus kritimas fazinio virsmo metu ir histerezės reiškinys randa įvairų praktinį pritaikymą. Technikoje šiuo metu labiausiai naudojamas VO_2 , pvz., kritiniuose termorezistoriuose, kurie panaudojami įvairiose temperatūros stabilizavimo sistemose, srovės ribotuviuose, terminėse relėse. Norint priartinti VO_2 virsmo temperatūrą (grynam VO_2 ji yra $340^\circ C$) prie kambario temperatūros, VO_2 legiruojamas nedideliu kiekiu Mo ar W.

Su faziniu virsmu tiesiogiai susijęs perjungimo reiškinys VO_2 ir kitose vanadžio oksidinėse sistemose, kuris išplečia šių sistemų praktinio pritaikymo galimybes. Plačiąja prasme tai kieto kūno staigus perėjimas iš žemo elektrinio laidumo į aukšto laidumo būvį, veikiant elektriniam laukui su kritine įtampa. Jo priežastis yra lokalinis šiluminis srovės poveikis, dėl kurio kažkurioj medžiagos vietoj pasiekama kritinė temperatūra, įvyksta fazinis

virsmas ir atsiranda didelio laidumo kanalas. Perjungimo greitis yra 20 ns - 20 ms, priklausomai nuo pavyzdžio kokybės. Nuo "perjungto" VO₂ atjungus įtampą, jis dar kurį laiką yra aukšto laidumo būvyje, t.y., pasižymi atmintim.

Oksidiniai vanadžio junginiai gali būti panaudoti mikrobanginėje technikoje, pvz., mikrobangų galios matavimo davikliuose, o panaudojant optinių savybių histerezės reiškinį - ir

optinio bei holografinio informacijos užrašymo elementams sukurti.

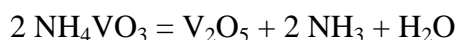
Be oksidų, kita įdomi oksidinių junginių klasė yra vanadžio bronzos. Tai nestechiometriniai junginiai su bendra formule Me_xV₂O₅, susidarantys įterpiant kito metalo (Me = Pb, Ca, Ba, Na, K, Al, Ag ir kt.) atomus į V₂O₅ kristalinę gardelę. Me_xV₂O₅ yra puslaidininkiai su elektroniniu laidumu, o atkaitinti vakuume monokristalai pasižymi laidumo šuoliu prie ~ 340K.

Be įterpimo tipo junginių, įdomiomis savybėmis pasižymi ir pakeitimo tipo junginiai sistemoje V₂O₅ - MeO₃ (Me - šešiavalentis metalas, pvz., Mo, W), o taip pat stiklinės medžiagos (pvz., V₂O₅ - P₂O₅ sistema -vanadžio fosfatiniai stiklai) bei hidratuoti vanadžio oksidai (pvz., V₂O₅ · n H₂O), kurie šiuo metu plačiai tiriama ir randa vis didesnę praktinį pritaikymą.

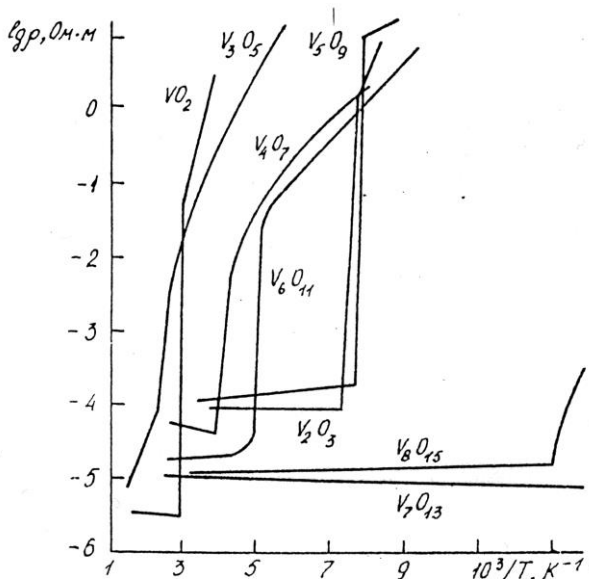
Šio darbo tikslas yra susintetinti V₂O₅, VO₂, Li_xV₂O₅ ir ištirti jų savybes.

Darbo aprašymas

1. V₂O₅ sintezė



Į tiksliai pasvertą tigli suberia ~ 7 g amonio vanadato ir vėl pasveria. Tiglį įstato į šaltą mufelinę krosnį ir įkaitina ją iki 550°C. Amonio vanadato miltelius kaitina esant 550 °C, po 1 val miltelius pamaišo su metaline mentele (atsargiai, tigliukas labai karštas, naudoti pirštines, tigliuką laikyti su metalinėmis žnyplėmis) ir dar kaitina apie 45 min. Neišjungus krosnies išimti tigliuką su kaitinama medžiaga. Tuomet patikrina ar reakcija įvyko iki galo. Tam su mikromentelės šaukšteliu paima apie ~0.1 g gautos medžiagos (mikromentelės šaukštelis be kaupo), suberia ją į 25 ml stiklinėlę ir užpila ~ 1 ml 30% NaOH tirpalo (naudoti



Fazinis virsmas

Oksidas T_c, K

V₂O₃ 150

V₃O₅ 450

V₄O₇ 240

V₅O₉ 130

V₆O₁₁ 170

V₈O₁₅ 70

VO₂ 340

V₆O₁₃ 150

2 pav. Įvairių vanadžio oksidų specifinės varžos priklausomybės nuo temperatūros.

graduotą plastikinę Pastero pipetę). Gerai išmaišo. Jei lieka juodų nuosėdų, reiškia reakcija vyko ne iki galo ir tigliuką su medžiaga dar reikia kaitinti esant 550°C apie pusvalandį. Jeigu medžiaga ištirpo ir neliko juodų nuosėdų, tai reiškia, kad reakcija vyko iki galo. Tokiu atveju, tigliuką su susintetintu V₂O₅ išima iš krosnies, ataušina eksikatoriuje, pasveria. Specialiu presu suspaudžia vieną tabletę (13 mm diametro) iš 0,35 g medžiagos elektriniams matavimams. Suspaustos V₂O₅ tabletės tvirtumui padidinti ji 0,5 val. pakaitinama *mufelinėje* krosnyje (500°C). Į mufelinę krosnį tabletę deda keraminiame laivelyje. Likusi medžiaga supilama į uždaromą indelį.

2. VO₂ sintezė

VO₂ gali būti susintetintas įvairiais būdais. Čia aptarsime du būdus, o konkretų būdą nurodys dėstytojas ar laborantas (klausti).

2.1. VO₂ sintezė (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉]10H₂O terminio skaldymo būdu.

Sintetinant šiuo būdu, išskiriama trys etapai:

- a) VOCl₂ sintezė
- b) (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉]10H₂O sintezė
- c) VO₂ sintezė

a) VOCl₂ sintezė. Aukštoje 50 ml stiklinėleje paruošia suspensiją, panaudojant 3.64 g anksčiau susintetinto V₂O₅ ir 4.7 ml dist. vandens. Į suspensiją, ją šildant ir maišant magnetine maišykle, pridedama 6.4 ml koncentruotos druskos rūgšties (pamatuoja cilindru) ir labai atsargiai, mažomis porcijomis (kad labai nesuputotų mišinys) supilama 5 ml vandeninio tirpalo, turinčio 1.12 g hidrazino hidroklorido (šis tirpalas ruošiamas 25 ml stiklainaitėje). Maišoma ir šildoma (iki 70°C) tol, kol mišinys pavirs į tamsiai mėlyną tirpalą (apie 15 min). Tada filtruojama per *Biuchnerio* piltuvą ir gaunamas skaidrus VOCl₂ tirpalas, kurio pH ≈ 1 (patikrinama su universaliu indikatoriniu popierėliu). Filtratas perpilamas į 25 ml stiklinelę.

b) (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉]·10H₂O sintezė. Į 100 ml konusinę kolbutę suberia 12 g NH₄HCO₃, įpila 55 ml vandens ir maišo magnetine maišykle, kol ištirpsta visa druska. Jei NH₄HCO₃ neištirpsta, prideda dar 5 ml dist. vandens. Taip pat galima truputi pašildyti. Visiškai ištirpus druskai, nenutraukiant maišymo, kolbą uždengia kamščiu, kuriame yra įstatyti vamzdelis CO₂ dujoms leisti ir mažas lašintuvas. Į lašintuvą supilamas susintetinto VOCl₂ tirpalas. Per kolbą paleidžiamos CO₂ dujos (iš baliono, kreiptis į laborantą). Praėjus 5 min. nuo dujų paleidimo, iš lašintuvo pradedamas lėtai lašinti VOCl₂ tirpalas. Vanadžio oksichloridą sulašinti reikia per 25 – 30 min, apie 1 lašą per 3 – 4 sekundes. Paskutinius VOCl₂ lašus reikia atsargiai išpūsti su kriauše. Bebaigiant lašinti, mišinyje atsiranda smulkūs violetiniai kristalai. Sulašinus visą VOCl₂, tirpalo pH sumažėja iki 7-8. Nenutraukiant dujų srauto, mišinį maišo dar 2-2.5 val. Tada užsuka dujas, sustabdo maišymą, o susidariusius violetinius kristalus nusiurbia per stiklo filtrą (Nr. 40) ir plauna sočiu NH₄HCO₃ tirpalu tol, kol sidabro nitrato testas neberodo chlorido jonų reakcijos.

Chlorido jonų testas atliekamas taip. Nuo stiklo filtro vamzdelio galo paima ir ant laikrodinio stikliuko užlašina kelis lašelius filtrato, porą lašų konc. HNO₃ ir 1 – 2 lašus

sidabro nitrato tirpalo. Jeigu nesusidaro baltos nuosėdos, susintetinta medžiaga nebeturi chlorido jonų.

Baigus plauti kristalus sočiu NH_4HCO_3 tirpalu, jie dar praplaunami nedideliais kiekiais etanolio ir eterio, ir labai gerai nusiurbiami. Jei VO_2 sintezė atliekama kitą dieną, kristalai sudedami į biuksiuką, iš biuksiuko su azoto dujomis (prapučiant) išstumiamas oras, uždengiama kamštuku, kuris dar apsukamas parafilmo juostele.

c) VO_2 sintezė. Gauti $(\text{NH}_4)_5[(\text{VO})_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_9] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kristalai suberiami į kvarcinį vamzdį, kuris įstumiamas į *vamzdinę* krosnį tokioje padėtyje, kad medžiaga būtų apytikriai per vidurį. Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas, po 5 min nuo azoto paleidimo krosnis įjungžiama kaisti. Temperatūra pakeliama $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu iki $500\text{ }^\circ\text{C}$ ir kaitinama 0,5 val. Krosnis ataušinama iki kambario temperatūros nenutraukiant azoto srauto. Gauti juodi VO_2 milteliai suberiami į uždaromą indelį. Suspaudžiama viena tabletė iš 0,45 g miltelių elektriniams matavimams. Suspaustos VO_2 tabletės tvirtumui padidinti ji atkaitinama ($350\text{ }^\circ\text{C}$). Tabletė įdedama į keraminį laivelį, kuris įstumiamas į kvarcinės *vamzdinės* krosnies (traukos spintoje) vidurį. Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas ir ji įjungžiama kaisti, nustatius temperatūros kontroleryje $350\text{ }^\circ\text{C}$ užduotį. Krosniai įkaitus iki $350\text{ }^\circ\text{C}$, palaikoma 1 val., krosnis išjungžiama ir ataušinama iki kambario temperatūros (neišjungiant azoto dujų srauto). Ataušus sustabdomas dujų srautas, išimama VO_2 tabletė. Tabletės saugomos uždarytame indelyje.

2.2. VO_2 sintezė, kaitinant vakuume V_2O_3 ir V_2O_5 mišinį:

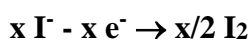
Šituo metodu sintezė daroma tik dėstytojui nurodžius.



Atsveria 0,9094 g V_2O_5 ir 0,7494 g V_2O_3 . Suberia juos į grūstuvėlį, gerai sumaišo ir gerai sutrina. Iš mišinio miltelių suspaudžia dvi tabletes (13 mm diametro), naudojant apytikriai vienodą mišinio kiekį. Tabletes sudeda į kvarcinį vamzdelį su vienu užlydytu galu ir, vakuuminiu siurbliu išsiurbus orą, užlydo kitą vamzdelio galą. Ampulę su tabletėmis įdeda į mufelinę krosnį ir įkaitina iki $300\text{ }^\circ\text{C}$, laiko toje temperatūroje apie 30 min. Tada didina krosnies temperatūrą (po $100\text{ }^\circ\text{C}$ kas pusvalandį) iki $800\text{ }^\circ\text{C}$ ir palieka kaisti 40-60 val. Tada išjungia krosnį ir ataušina ampulę krosnyje iki kambario temperatūros. Kitą savaitę nudaužia ampulės galą, išima tabletes ir jas įdeda į uždaromą indelį.

2.3. $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x < 1$) sintezė ir kiekybinė analizė

Šią sintezę atlieka tik dėstytojui nurodžius. V_2O_5 yra puslaidininkis su sluoksniuota struktūra, į kurią galima įterpti kitus mažus katijonus, pvz., Li^+ . Tai galima padaryti, pvz., vykdant šią oksidacijos - redukcijos reakciją, kurioje dalis V^{5+} redukuojama iki V^{4+} :



Šio proceso metu V_2O_5 priimti elektronai nėra "laisvi" elektronai laidumo zonoje kaip, pvz., Ag, Cu ar kituose metaluose. Jie lokalizuojasi specifiniuose V^{4+} centruose, kurie tampa elektronodonoriniais lygmenimis, esančiais energetiniame plyšyje arti laidumo zonos. Dėl nedidelės donorinių lygmenų aktyvacijos energijos ($\sim 0,02\text{eV}$) $Li_xV_2O_5$ laidumas (n- tipo) žymiai didesnis negu V_2O_5 .

Sintezė. Siauroje 50 ml stiklinėlėje ruošia tiksliai atsverto V_2O_5 suspensiją distiliuotame vandenyje ($\sim 0,7\text{ g } V_2O_5 + 10\text{ ml } H_2O$). Suspensiją palieka kelioms minutėms nusistovėti ir nemiašant atsargiai prideda $\sim 3\text{ g LiI}$. Po 10 min tirpalas trumpai pamaišomas ir paliekamas stovėti dar 10 min. (stebimi nuosėdų ir tirpalo spalvos kitimai). Tada tirpalas nusiurbiamas per Büchnerio piltuvą arba stiklo filtrą. Filtratas perpilamas į 50 ml matavimo kolbutę ir praskiedžiamas iki žymės. Nuosėdos gerai praplaunamos dist. vandeniu ir išdžiovinamos ore (galima džiovinti krosnyje, $30 - 40^\circ\text{C}$). Iš gautų miltelių suspaudžama viena tabletė. Tabletė ir likę milteliai saugomi uždarytuose indeliuose eksikatoriuje.

Analizė. Norint nustatyti įterpto į V_2O_5 ličio kiekį (x reikšmę formulėje), filtrato alikvotinė dalis (10 - 50 ml) titruojama $Na_2S_2O_3$ tirpalu ($\sim 0,03\text{M}$), pridėjus krakmolo. Prieš tai tiosulfato tirpalas turi būti standartizuotas pagal kalio permanganatą. Taip nustatomas filtrate esančio jodo kiekis, kuris ekvivalentiškas įterpto Li kiekiui.

3. V_2O_5 , VO_2 ir $Li_xV_2O_5$ tyrimas

1) Išmatuojama susintetintų VO_2 ir V_2O_5 tablečių Rentgeno spindulių difraktogramos. Jos palyginamos su standartinėmis, esančiomis XRD (X-ray diffraction) duomenų bazėse, ir sprendžiama apie gautų junginių fazinį grynumą. Matavimą atlieka tik dėstytojui nurodžius (klausti) ir su dėstytojo ar laboranto pagalba.

2) Multimetro pagalba išmatuojamos VO_2 ir V_2O_5 tablečių varžos (dedant du kontaktus tablečių paviršiuje 9-10 mm atstumu)

3) Išmatuojamos VO_2 ir V_2O_5 tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros lėto kaitinimo ir aušimo metu (žiūr. 3.1 skyrių). Iš gautų duomenų nubrėžiamos ir palyginamos $\ln\sigma - 1/T$ priklausomybės. Paskaičiuojama V_2O_5 laidumo aktyvacijos energija (iš aušimo kreivės). Nustatoma VO_2 fazinio virsmo temperatūros (iš kaitinimo ir aušimo kreivių).

4) VO_2 fazinis virsmas gali būti užfiksuotas ir terminės analizės būdu. VO_2 milteliams atliekama diferencinė terminė analizė (DTA), kaip aprašyta darbe "Termochrominių kompleksų sintezė ir jų fazinio virsmo tyrimas". Šį tyrimą daryti tik dėstytojui nurodžius (klausti).

5) Potenciometrinio titravimo būdu nustatomas vidutinis V oksidacijos laipsnis susintetintame vanadžio okside (VO_2 grynumas), žiūr. 3.2. skyrių.

6) Išmatuojamas VO_2 ir V_2O_5 miltelių magnetinis jautris ir iš jo paskaičiuojama V jonui tenkantis nesuporuotų elektronų skaičius (žiūr. darbo "Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas" aprašymą).

7) Paaiškinami gauti rezultatai, padaromos išvados.

3.1. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas

Matuojama VO_2 , V_2O_5 ir $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ tablečių varžos priklausomybė nuo temperatūros. Matavimo schema duota 3 paveiksle, o visos naudojamos įrangos bendras vaizdas duotas 4 paveiksle.

Schema apima:

-vamzdinę krosnį ir joje įstatytą kvarcinį vamzdelį su viduje įmontuotais dviem metaliniais kontaktais, termopora ir laikikliu tabletei;

-temperatūros kontrolės bloką;

-dujų srauto reguliatorių ir dujų balioną;

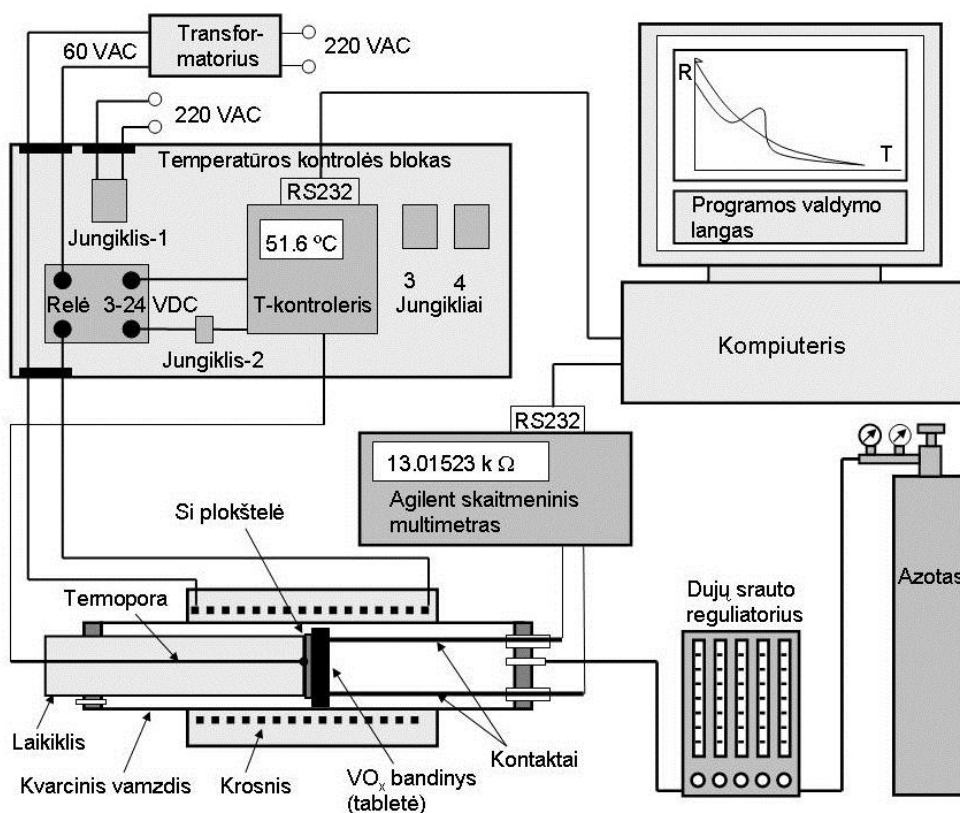
-Agilent skaitmeninį multimetą varžos matavimui;

-kompiuterį duomenų registravimui ir apdorojimui specialia programa.

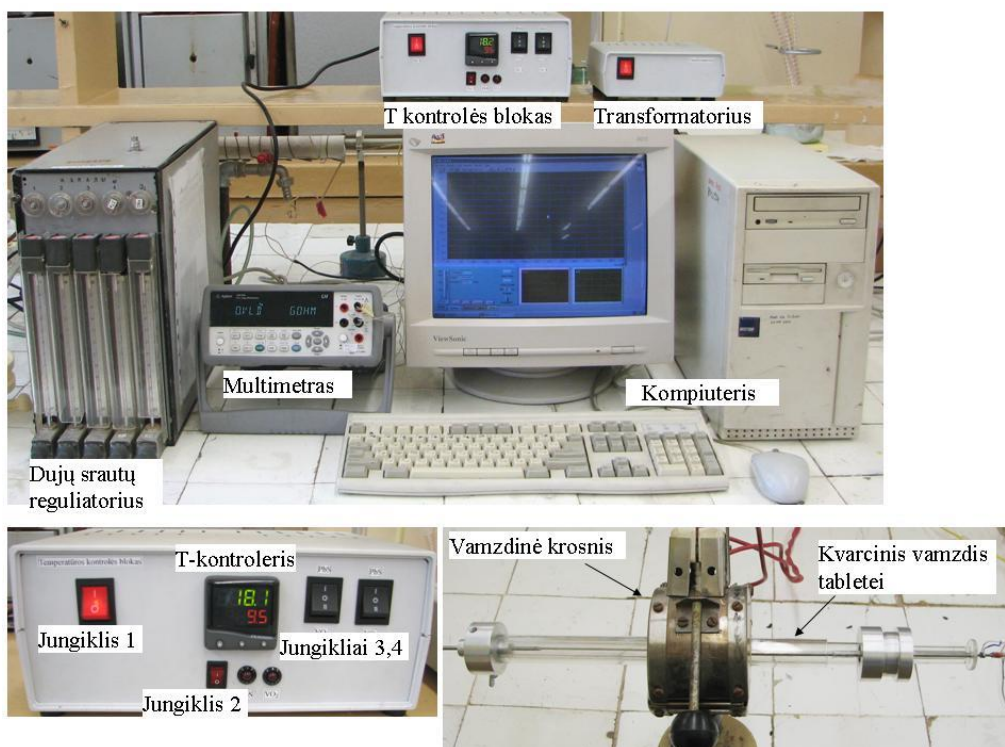
Vanadžio oksido tabletė kaitinama inertinėje atmosferoje (N_2) tolygiu greičiu nuo kambario temperatūros iki $120\text{ }^\circ\text{C}$, tada tolygiu greičiu ataušinama. Temperatūros (T) matavimui bei jos reguliavimui naudojami termopora ir temperatūros kontroleris (T-kontroleris). T-kontroleris matuoja termoporos, esančios prie pat tabletės, įtampą ir savo displejuje pateikia jai atitinkančią temperatūrą ($^\circ\text{C}$). Tuo pačiu, šis kontroleris reguliuoja krosnies temperatūros kilimą tam tikru greičiu, pagal jam užduotą vidinę programą. Tabletės varža (R) matuojama Agilent skaitmeniniu multimetru, prie kurio yra prijungti metaliniai kontaktai, prispausti prie tabletės. Matavimo metu, plačiose ribose keičiantis tabletės varžai, multimetras varžų skalės persijungia automatiškai.

T-kontroleris ir skaitmeninis multimetras turi RS232 jungtis, per kurias matavimo duomenys perduodami į kompiuterį. Speciali LabView programa registruoja duomenis ir

pateikia juos įvairiame grafiniame pavidale (R/T, T/laikas, R/laikas). Pagrindiniame grafiniame lange abscisių ašyje atidėta krosnies temperatūra, o ordinačių ašyje – varža. Programos valdymo lange esančiais klavišais galima keisti grafinius langus, varžos diapazonus, ašių mastelius, išsaugoti duomenis ir t.t.



3 pav. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo įrangos schema



4 pav. Darbe naudojamos elektrinių matavimų įrangos bendras vaizdas

Matavimui naudojama 13 mm diametro tiriamos medžiagos tabletė. Tabletė įstatoma į specialų kvarcinį vamzdelį-laikiklį su kontaktais ir termopora, o pastarasis – į vamzdinę krosnį. Leidžiant azoto dujas per kvarcinį vamzdelį, krosnis pastoviu greičiu (300 °C/val) įkaitinama iki 120 °C ir atušinama iki kambario temperatūros, pagal T-kontrolieriui užduotą programą. Įjungus kaitinimą, iškart kompiuteryje paleidžiama veikti programa, surenkanti matavimo duomenis (iš multimetro ir temperatūros kontrolerio).

Išmatavus visą R/T priklausomybę (krosnies kaitimo ir aušimo metu), grafikas kompiuterio ekrane parodomas laborantui arba dėstytojui. Sustabdomas duomenų surinkimas ir matavimo duomenys išsaugomi kaip Excel failas. Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje. Išjungiamo krosnis, sustabdomas azoto srautas per krosnį, iš krosnies ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su darbo aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln \sigma - 1/T$ grafiką (σ - elektros laidumas, $1/R$, o T – temperatūra, K), reikalingą V_2O_5 laidumo aktyvacijos skaičiavimui ir VO_2 fazinio virsmo temperatūros nustatymui.

Vanadžio oksidų varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas duotas priede.

3.2. Potenciometrinis VO_2 titravimas

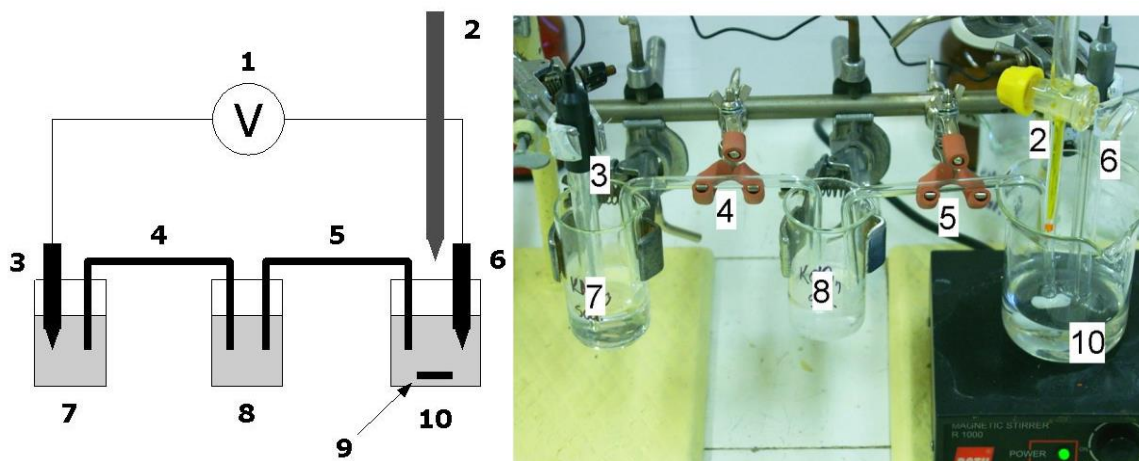
Potenciometriškai titruojant, įvertinamas susintetinto VO_2 grynumas, t.y. nustatomi V(III) ir V(IV) kiekiai. V(III) nestabilus atmosferoje, tačiau naudojant koncentruotus H_3PO_4 tirpalus (8-12 M), galima trivalentį oksidacijos laipsnį stabilizuoti.

Tiriamąjį tirpalą paruošimas:

- 0.100 g tiriamo “ VO_2 “ atsveriami į stiklinę, kurioje bus titruojamas. Užpilama 40 mL konc. H_3PO_4 ir 10 mL dist. H_2O .
- Gautas mišinys pamaišant kaitinamas iki virimo, kol susidaro žalsvai-melsvas skaidrus tirpalas.
- Dar paverdama ~5 min. ir paliekama atvėsti iki kambario temperatūros.

Potenciometrinio titravimo sistemos (5 pav.) parengimas darbui:

- Palyginamasis Ag-AgCl elektrodas užpildomas sočiu KCl tirpalu ir iki titravimo pradžios pamerkiamas į sotų KCl tirpalą. Darbinis Pt elektrodas gerai nuplaunamas dist. H_2O ir jame pamerkiamas.

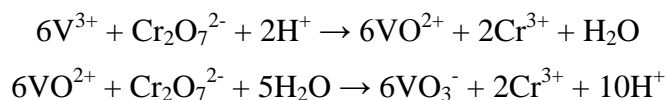


5 pav. Potencimetrinio titravimo sistemos schema ir bendras vaizdas

1 – voltmetas, 2 – biuretė, 3 – palyginamasis Ag-AgCl elektrodas, 4 – sotaus KNO_3 tirpalo tiltelis, 5 – sotaus KClO_4 tirpalo tiltelis, 6 – darbinis Pt elektrodas, 7 – palyginamojo elektrodo stiklinė su sočiu KNO_3 tirpalu, 8 – tarpinė stiklinė su sočiu KClO_4 tirpalu, 9 – magnetinis maišikliukas, 10 – stiklinė su tiriamuoju tirpalu.

- Druskos tilteliai užpildomi su Pastero pipete sočiais KNO_3 ir KClO_4 tirpalais (5 pav.), kad neliktų oro burbuliukų. Tiltelių galai užkemšami kietai suvynioto filtrinio popieriaus ritinėliais. Iki titravimo pradžios tilteliai laikomi neįmerkti.
- 50 mL matavimo kolboje ištirpinama 0.490 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, kad gautųsi 0.0333 M koncentracijos tirpalas. Paruoštu titrantu praplaunama ir užpildoma biuretė. Kadangi titravimui reikės tik apie 6-7 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tirpalo, kad patogiau būtų žiūrėti, biuretę galima pildyti iki 10-15 mL.
- Į stiklinę su tiriamuoju tirpalu įdedamas magnetinis maišikliukas. Pamerkiami elektrodai ir druskos tilteliai. Elektrodai jungiami prie voltmetro (darbinis elektrodas jungiamas prie „+“ poliaus, o palyginamasis – prie „-“ poliaus). Palaukiama apie 15 min., kol potencialas nusistovi (pokytis <1 mV/min).

Susintetintame VO_2 gali būti V_2O_3 arba/ir V_2O_5 priemaišų. Tirpinant oksidus rūgštyje, gaunami atitinkamo oksidacijos laipsnio jonai V^{3+} , VO^{2+} ir VO_3^- . Titruojant su $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, pirmiausiai V^{3+} suoksiduojamas į VO^{2+} , o susidaręs VO^{2+} į VO_3^- pagal reakcijų lygtis:



Pradinis išmatuotas Pt elektrodo potencialas (Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu) priklauso nuo V^{3+} ir VO^{2+} santykio tirpale. Jeigu V^{3+} yra daug (5-10% V_2O_3 mėginyje), tai pradinis potencialas bus ~ 0.2 V. Tokiu atveju, titravimo metu bus gautas aiškus pirmas potencialo šuolis, iš kurio nustatomas ekvivalentinis taškas, atitinkantis V^{3+} kiekiui tirpale. Jei V_2O_3

mėginyje yra labai mažai (<1%) arba išvis nėra, pradinis potencialas bus – ~0.5 V. Po pirmojo ekvivalentinio taško potencialas būna ~0.8 V, o po antrojo – ~1 V, po to mažėja.

Titravimo eiga:

- Jei išmatuotas pradinis potencialas yra mažesnis už 0,5 V, titravimą atliekami lašinant po vieną lašą (~0.05 mL) $K_2Cr_2O_7$ tirpalo. Pasibaigus pirmajam potencialo šuoliui, kai potencialas pradeda mažai kisti, lašinama po 1 ml per kartą, kol supilama iš viso ~5 ml $K_2Cr_2O_7$ tirpalo, po to dar įpilama 0.5 mL porcija. Jei pradinis potencialų skirtumas yra >0,5 V, vadinasi tirpale nėra V^{3+} jonų ir pirmas potencialo šuolis nebus gautas. Tokiu atveju, titruojama nuo pat pradžių lašinant po 1 ml titranto, kol sulašinama 5 ml, po dar įpilama 0,5 ml porcija. Potencialas kaskart užrašomas po 1 min. nuo tirpalo porcijos supylimo.
- Artėjant prie antrojo ekvivalentinio taško (> 5.5 mL), titrantas lašinamas po lašą. Titruojama tol, kol pasiekęs maksimalią reikšmę potencialas pradeda mažėti. Tada dar sulašinama 0.5 mL titranto porcija ir titravimas baigiamas. Antras ekvivalentinis taškas atitinka potencialų skirtumo maksimumui.
- Baigus titruoti, palyginamasis elektrodas pamerkiamas į sotų KCl tirpalą, o darbinis – į dist. H_2O . Išimami ir išplaunami druskos tilteliai.

Titravimo duomenų apdorojimas:

- Titravimo duomenys suvedami į kompiuterį, Origin arba Excel failą ir nubrėžiama potenciometrinio titravimo kreivė (potencialo priklausomybė nuo sulašinto titranto tūrio).
- Nubrėžiama potenciometrinės titravimo kreivės pirmo laipsnio išvestinė ir nustatomas pirmas ekvivalentinis taškas, atitinkantis išvestinės maksimumui pirmo potencialo šuolio metu (jei tas šuolis yra). Antras ekvivalentinis taškas atitinka potencialo maksimumui titravimo kreivėje.
- Tarkime pirmasis ekvivalentinis taškas yra V_1 , o antrasis – V_2 . Tada V_1 atitinka tūrį, reikalingą nutitruoti V^{3+} kiekį tiriamajame tirpale, o $V_2 - 2V_1 - VO^{2+}$ kiekį.
- V^{3+} ir VO^{2+} kiekiai perskaičiuojami į V_2O_3 ir VO_2 mases ir procentines dalis susintetintuose vanadžio oksido milteliuose.
- Jei nustatytų V_2O_3 ir VO_2 masių suma mažesnė, negu paimta titravimui mėginio masė, likutis priskiriamas V_2O_5 kiekiui (laikant, kad tiriamas „ VO_2 “ mėginys buvo sudarytas tik iš V_2O_3 , VO_2 ir V_2O_5).
- Paskaičiuojamas vidutinis V oksidacijos laipsnis susintetintame vanadžio okside.

Galutiniai darbo rezultatai pateikiami tokios lentelės formoje:

Charakteristika	V ₂ O ₅	VO ₂	Li _x V ₂ O ₅
Sintezės išeiga	*	*	
Į V ₂ O ₅ įterpto ličio kiekis (x reikšmė), iš jodometrinio titravimo rezultatų			*
Priemaišinės fazės (iš XRD matavimų)	*	*	
Tablečių varža R, Ω (multimetro parodymai)	*	*	*
Elektrinių matavimų (R-T) rezultatai (laidumo aktyvacijos energija, eV)	*		
Fazinio virsmo temperatūra T _f , K (iš R-T matavimų ir DTA)		*	
Vanadžio dioksido miltelių titravimo rezultatai (V ₁ ir V ₂), apskaičiuota miltelių sudėtis % ir vidutinis V oksidacijos laipsnis (iš potenciometrinio titravimo rezultatų)		*	
Magnetinių matavimų rezultatai (μ _{ef} Boro magnetonais ir nesuporuotų elektronų skaičius)	*	*	
Spektrofotometrinio tyrimo rezultatai (absorbcijos krašto bangos ilgis λ, nm; ΔE, eV)	*		

4. Klausimų temos darbo gynimui

Darbe naudojama įranga, matavimo principai, skaičiavimai, rezultatai.

Metalai, puslaidininkiai, dielektrikai, jų elektrinis laidumas ir jo priklausomybė nuo temperatūros.

Vanadžio oksidai, jų cheminės ir fizinės savybės.

Faziniai virsmai. Kieti tirpalai, jų elektrinės savybės.

5. Literatūra

1. Z. Peng, W. Jiang, H. Liu. J. Phys. Chem. C, 2007, V. 111, p. 1119.
2. J.-G. Lee, M. J. Greenblatt. The metal-insulator transition, J. Chem. Education, 1994, V. 71, N.5, p.375.
3. S.W. Keller, T.E. Mallouk. J.Chem.Education, 1993, V. 70, N.10, p.855.
4. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).
5. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, 2000, John Wiley and Sons.

Priedas



Vanadžio oksidų varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas

Matavimo schema ir bendras įrangos vaizdas duoti pagrindiniame darbo aprašyme.

Įjungiami (jei dar neįjungti) temperatūros kontrolės blokas (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe) ir multimetras, kad prietaisai įšiltų. Temperatūros kontrolės blokas ir multimetras naudojami dviem darbams (vanadžio oksidų ir PbS plėvelės varžų priklausomybėms nuo temperatūros matuoti). Todėl jie turi būti perjungti vienam ar kitam matavimui. Multimetras turi dvi įėjimo kontaktų poras – prietaiso priekyje (PbS) ir užpakalinėje sienelėje (VO₂). **Vanadžio oksidų atveju, temperatūros kontrolės bloko jungikliai 3 ir 4 perjungiami į apatinę padėtį „VO₂“, o multimetrio įėjimo kontaktų padėties jungiklis perjungiamas į padėtį „VO₂“.**

Kvarcinis vamzdis tabletei (be termoporos) įstatomas vertikaliai į stovą. Atleidus varžtelį apatinėje vamzdžio detalėje, ištraukiamas tabletės laikiklis. Laikant vertikaliai, ant laikiklio gale priklijuotos stiklo plokštelės padedama tabletė ir laikiklis atsargiai (prilaikant tabletę pirštais) įkišamas į kvarcinį vamzdį. Jis įstumiamas tiek, kad tabletės paviršius paliestų ir truputį pakeltų spyruokliuojančius metalinius strypelius-kontaktus. Tada apatinėje kvarcinio vamzdžio detalėje priveržiamas varžtelis, fiksuojantis tabletės laikiklio padėtį. ekvivalentinis taškas Visa sumontuota sistema įstatoma (kontaktais dešinėje) į krosnį taip, kad tabletė būtų krosnies viduryje. Iš kairės įstatoma termopora (kairės detalės centre yra skylutė), ji įstumiama tiek, kad galiukas atsiremtų į silicio plokštelę, susiliečiančią su tablete, tada priveržiamas termoporos padėtį fiksuojantis varžtelis kairėje detalėje.



Atsukamas azoto dujų baliono pagrindinis čiaupas, reduktoriaus rankenėlė sukama (pagal laikrodžio rodyklę) tol, kol reduktoriaus manometras parodys slėgį 1-1.5 atm (Bar). Per kvarcinį vamzdį su tablete paleidžiamas tekėti dujinio azoto srautas, nustačius daugiakanaliniame reguliatoriuje srautą, atitinkantį 50 padalų rotametre.

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (VO₂ v3.vi). Ji yra ekrano darbalaukyje. Programa paleidžiama veikti. Tam su pelyte reikia spustelti programos paleidimo klavišą , kuris yra lango viršuje kairėje žemiau meniu punkto „Edit“. Šalia paleidimo klavišo turi užsižiebtį programos vykdymo indikatorius .

Temperatūros kontrolės bloko T-kontroleryje įvedami krosnies valdymo programos parametrai. Programoje turi būti 3 etapai: krosnies kaitinimas 300 °C/val. greičiu iki užduotos temperatūros (120 °C), užduotos temperatūros palaikymas tam tikrą laiką (pav., 2 min) ir krosnies aušinimas 300 °C/val. greičiu iki kambario temperatūros. Iš tikrųjų šie parametrai jau bus įvesti laboranto, beliks tik paleisti programą veikti.

Praėjus ne mažiau 3 min. nuo azoto dujų paleidimo, paleidžiama veikti T-kontrolerio programa Programos paleidimo seka nurodyta 1 lentelėje. Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. Iškart nuspaudžiamas žemiau T-kontrolerio esantis jungiklis 2 ir krosnis pradeda kaisti.

Tada kompiuteryje kuo greičiau paleidžiamas duomenų rinkimas. Tam su pele nuspaudžiamas programos lango apačioje kairėje esantis klavišas „Start“. Matavimo programa pradeda brėžti varžos priklausomybės nuo temperatūros grafiką savo atskirame lange R/T. Kituose dviejuose programos languose tuo pačiu metu brėžiamos priklausomybės T/laikas ir R/laikas. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, išvedant į pirmą planą, ant jo pelės kairinį klavišą paspaudus du kartus. Išmatavus visą R/T priklausomybę (krosnies kaitimo ir aušimo metu), grafikas kompiuterio ekrane parodomas laborantui arba dėstytojui. Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ ir matavimo duomenys išsaugomi kaip

Excel failas. Tam lango apačioje spaudžiamas klavišas „Save“. Atsidariusiame naujame lange klavišu  pasirenkama direktorija ir surenkamas failo vardas (D/Work/Duomenys direktorijoje, failo vardas – studento pavardė) ir, uždarius pasirinkimo langą, būtinai dar kartą nuspaudžiamas žemiau esantis klavišas „save“ . Patikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje.

Tada temperatūros kontrolės bloke **būtinai išjungiamas jungiklis 2**. T-kontroleryje sustabdomas programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 lentelėje. Sustabdomas azoto srautas per krosnį ir iš krosnies ištraukiamas kvarcinis vamzdis. Jis įstatomas į stovą vertikaliai, ištraukiama termopora ir tabletės laikiklis. Nuėmus tabletę, laikiklis vėl įstatomas į kvarcinį vamzdį. Tabletė įdedama į uždaromą indelį.

Išsaugoti matavimo duomenys nusikopijuojami į diskelį ir gretimame kompiuteryje atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, atspausdinamas ir duodamas pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Tai bus „originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

1 lentelė. Krosnies kaitinimo/aušinimo programos paleidimo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	T-kontrolerio ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲	ProG 1 (jei skaičius kitas, * laikant nuspaudus, su ▼ arba ▲ pakeisti į 1)
▲	run oFF
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▲	run on
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane pakaitomis mirksi užrašas „SPr“ ir temperatūros reikšmė

2 lentelė. Krosnies kaitinimo/aušinimo programos sustabdymo seka T-kontroleryje.

Spaudžiami mygtukai	T-kontrolerio ekrane pasirodo
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	tunE oFF
▼	LEUL 1
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	LEUL P
▲ ir dar kartą ▲	run on
*, jį laikydami paspaudžiame vieną kartą ▼	run oFF
▼ ir ▲ kartu, laikant 3-5 sekundes	Viršutiniame ekrane matosi temperatūros reikšmė