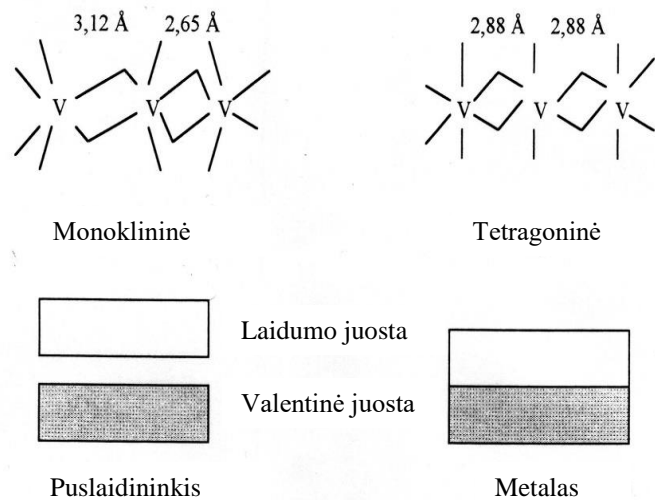


7. VANADŽIO OKSIDŲ SINTEZĖ IR JŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Įvadas

Nuo dvidešimto amžiaus septinto dešimtmečio, mokslininkų susidomėjimas vanadžio oksidais vis didėjo. Tai nulėmė atrasti faziniai virsmai juose prie tam tikrų krizinių temperatūrų (T_c), kuriuos lydi staigus elektrinių, magnetinių, optinių savybių pasikeitimas. Pavyzdžiui, 340 K temperatūroje VO_2 yra būdingas fazinis virsmas iš monoklininės į tetragoninę kristalinę struktūrą (1 pav.), kurio metu elektrinis laidumas smarkiai padidėja.

Iki T_c laidumo priklausomybė nuo temperatūros turi puslaidinikinį kitimą, aukštesnėje nei c laidumas praktiškai neapima nuo temperatūros. Tokio tipo faziniai virsmai vadinami puslaidininkis - metalas arba izoliatorius - metalas virsmas. Fazinio virsmo temperatūra, laidumo šuolio dydis ir plotis priklauso nuo vanadžio oksidacijos laipsnio, jo sintezės būdo, nukrypimo nuo stochiometrinės sudėties. Be to, šie parametrai skirtingi monokristalui, plonai plėvelei ir polikristalinei medžiagai.

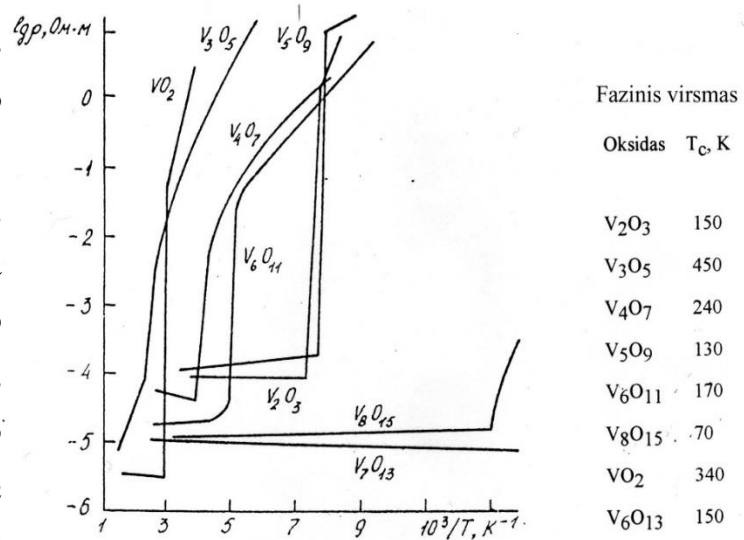


1 pav. VO_2 struktūros ir laidumo pokyčiai fazinio virsmo (~ 340 K) metu.

Vanadis sudaro daug skirtingų valentingumų oksidų: VO , V_2O_3 , $VO_2(V_2O_4)$, V_2O_5 . Be to, tarp V_2O_3 ir VO_2 egzistuoja visa eilė homologinių oksidų, kurių bendra formulė V_nO_{2n-1} ($n = 3 - 8$) (Magnelio fazės). Daugumai jų taip pat yra būdingi faziniai virsmai (2 pav.). Svarbiausi yra VO_2 ir V_3O_5 , kadangi jų fazinis virsmas, vykstantis arti 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 K) link 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. Plačiaja 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" VO_2 atjungus įtampą, jis dar kurį laiką yra aukšto laidumo būvyje, t.y., pasižymi atminties efektu.



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

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.

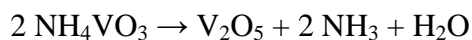
Kita įdomi oksidinių junginių klasė yra vanadžio bronzos. Tai nestechiometriniai junginiai su bendra formule $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$, susidarantys įterpiant kito metalo ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}, \text{K}, \text{Al}, \text{Ag}$ ir kt.) atomus į V_2O_5 kristalinę gardelę. $\text{Me}_x\text{V}_2\text{O}_5$ yra puslaidininkiai su elektroniniu laidumu, o atkaitinti vakuume monokristalai pasižymi laidumo šuoliu esant $\sim 340 K$.

Be įterpimo tipo junginių, įdomiomis savybėmis pasižymi ir pakeitimo tipo junginiai sistemoje $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{MeO}_3$ (Me - šešiavalentis metalas, pvz., Mo, W), o taip pat stiklinės medžiagos (pvz., $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{P}_2\text{O}_5$ sistema - vanadžio fosfatiniai stiklai) bei hidratuoti vanadžio oksidai (pvz., $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), kurie šiuo metu plačiai tiriama ir randa vis didesnę praktinį pritaikymą.

Šio darbo tikslas – susintetinti V_2O_5 ir VO_2 junginius

Darbo aprašymas

1. V₂O₅ sintezė



Į tiksliai pasvertą tigli suberiama ~ 7 g amonio vanadato ir vėl pasveriamas. Tiglis įstatomas į šaltą mufelinę krosnį, kuri įkaitinama iki 550 °C. Amonio vanadato milteliai kaitinami esant 550 °C. Po 1,5 val milteliai pamaišomi su stikline lazdele (*atsargiai, tigliukas labai karštas, naudoti pirštines, tigliuką laikyti su metalinėmis žnyplėmis*) ir dar kaitinama apie 45 min. Neišjungus krosnies išimamas tigliukas su kaitinama medžiaga. Tuomet patikrinama ar reakcija įvyko iki galo. Tam su mikromentelės šaukšteliu paimama apie ~0,1 g gautos medžiagos (mikromentelės šaukšteliu be kaupo), suberiama į 25 ml stiklinėlę ir užpilama ~1 ml 30 % NaOH tirpalo (naudoti graduotą plastikinę Pastero pipetę). Gerai išmaišoma. Jei lieka juodų nuosėdų, reiškia reakcija įvyko ne iki galo ir tigliuką su medžiaga dar reikia kaitinti 550 °C apie pusvalandį. Jeigu medžiaga ištirpo ir neliko juodų nuosėdų, tai reiškia, kad reakcija įvyko iki galo. Krosnis išjungiamas, leidžiama jai atvėsti iki ~200-300 °C. Po kaitinimo tigliukas su susintetintu V₂O₅ išimamas iš krosnies, ataušinamas eksikatoriuje ir pasveriamas. Specialiu presu suspaudžiamos dvi tabletės (~10÷13 mm diametro) iš 0,45 g medžiagos elektriniams ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimams. Suspaustos V₂O₅ tabletės tvirtumui padidinti ji 0,5 val. kaitinama 550 °C *mufelinėje* krosnyje į mufelinę krosnį tabletė dedama keraminiame laivelyje. Likusi medžiaga supilama į uždromą indelį ir padedama į eksikatorių.

2. VO₂ sintezė (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉]·10H₂O terminės pirolizės

Ši sintezė susideda iš trijų etapų:

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

a) Pirmiausiai, į 100 ml konusinę kolbutę suberiama 12 g NH₄HCO₃, įpilama 55 ml vandens ir maišoma magnetine maišykle, kol ištirpsta visa druska. Jei NH₄HCO₃ neištirpsta, pridedama dar 5 ml distiliuoto vandens. Kol medžiaga tirpsta, atliekama b) dalis.

b) VOCl₂ sintezė. Aukštoje 50 ml stiklinėlėje paruošiama suspensija, panaudojant 3,64 g anksčiau susintetinto V₂O₅ ir 4,7 ml distiliuoto vandens. Į suspensiją, ją šildant ir maišant magnetine maišykle (ši dalis atliekama traukos spintoje), pridedama 6,4 ml koncentruotos druskos rūgšties (pamatuojama cilindru traukos spintoje) ir labai atsargiai, mažomis

porcijomis (kad labai nesuputotų mišinys) supilama 5 ml vandeninio tirpalo, turinčio 1,12 g hidrazino hidrochlorido (šis tirpalas ruošiamas 25 ml stiklinėje). Maišoma ir šildoma (iki 70 °C) tol, kol mišinys pavirs į tamsiai mėlyną skaidrų tirpalą (apie 15 min). Gautojų tirpalo pH turi būti ~1 (patikrinama su universaliu indikatoriniu popierėliu). Jeigu gautasis tirpalas nėra skaidrus (jame yra nuosėdų), tuomet jis filtruojamas per *Biuchnerio* piltuvą ir gaunamas skaidrus VOCl₂ tirpalas.

c) (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉] · 10H₂O sintezė. Visiškai ištirpus NH₄HCO₃ druskai (*a*) dalis), nenutraukiant maišymo, kolba uždengiama kamščiu, kuriame yra įstatytas 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 gumine kriauše. Užsukamas lašintuvo kranelis. Bebaigiant lašinti, mišinyje atsiranda smulkūs violetiniai kristalai. Sulašinus visą VOCl₂, tirpalo pH sumažėja iki 7-8. Nenutraukiant dujų srauto, mišinys maišomas dar 2-2,5 val. Tada užsukamos dujos, sustabdomas maišymas, o susidarę violetiniai kristalai nusiurbiami per stiklo filtrą (Nr. 40) ir plaunami sočiu NH₄HCO₃ tirpalu tol, kol sidabro nitrato testas neberodo chlorido jonų reakcijos.

Chlorido jonų testas atliekamas **ant laikrodinio stikliuko**. Nuo stiklo filtro vamzdelio galo paimami ir ant laikrodinio stikliuko užlašinama keli lašeliai filtrato, pora lašų konc. HNO₃ ir 1–2 lašai sidabro nitrato tirpalo. Jeigu susidaro baltos nuosėdos, medžiagoje yra chlorido jonų.

Baigus plauti kristalus sočiu NH₄HCO₃ tirpalu, jie dar praplaunami nedideliais kiekiais etanolio (2-3 ml) ir eterio (2-3 ml), ir labai gerai nusiurbiami, kad gautoji medžiaga būtų kiek įmanoma sausesnė (klauskite laboranto). Tolimesnė VO₂ sintezė atliekama kitą dieną, todėl kristalai sudedami į biuksiuką. Iš biuksiuko azoto dujomis (prapučiant) išstumiamas oras, uždengiama kamštuku, kuris dar apsukamas parafilmo juoste.

d) VO₂ sintezė. Gauti (NH₄)₅[(VO)₆(CO₃)₄(OH)₉] · 10H₂O kristalai suberiami į kvarcinį vamzdį, kuris įstumiamas į **vamzdinę** krosnį tokioje padėtyje, kad medžiaga būtų apytiksliai per vidurį (žiūrėti atžymas ant vamzdinės krosnies). Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas, po 5 min nuo azoto paleidimo įjungiamas krosnies kaitinimas. Temperatūra keliama 20 °C/min greičiu iki 500 °C ir kaitinama 0,5 val. Krosnis ataušinama iki kambario temperatūros nenutraukiant azoto srauto. Gauti juodi VO₂ milteliai suberiami į uždaromą indelį (geriausiai biuksiuką). Suspaudžiamos dvi tabletės iš 0,45 g miltelių elektriniams ir rentgeno spindulių difrakcijos matavimams. Suspaustų VO₂ tablečių tvirtumui padidinti jos

kaitinamos vamzdinėje krosnyje. Tabletė įdedama į keraminį laivelį, kuris įstumiamas į kvarcinės *vamzdinės* krosnies (traukos spintoje) vidurį. Per krosnį paleidžiamas azoto dujų srautas ir įjungiamas krosnies kaitinimas, įvedus T-kontroleryje 350 °C temperatūrą. Krosniai įkaitus iki 350 °C, temperatūra išlaikoma 0,5 val. Krosnis išjungiamą ir ataušinama iki kambario temperatūros (neišjungiant azoto dujų srauto). Ataušus sustabdomas dujų srautas, išimama VO₂ tabletė. Keramikinis laivelis su tabletėmis padedamas į eksikatorių.

3. V₂O₅ ir VO₂ tyrimas

1) Išmatuojamos susintetintų VO₂ ir V₂O₅ tablečių Rentgeno spindulių difraktogramos. Atliekama fazinė analizė. Atsispausdinami gautieji tyrimo rezultatai (susintetintų V₂O₅ ir VO₂ tablečių difraktogramos ir iš duomenų bazės priskirtų fazių PDF kortelių pirmieji puslapiai bei VO₂ fazinės sudėties diagrama) ir duodami pasirašyti laborantui arba dėstytojui. Visi atspausdinti rezultatai pridedami prie darbo aprašymo.

2) Multimetro pagalba išmatuojamos VO₂ ir V₂O₅ tablečių varžos (dedant du kontaktus tablečių paviršiuje 9-10 mm atstumu).

3) Išmatuojamos VO₂ ir V₂O₅ tablečių varžos priklausomybės nuo temperatūros lėto kaitinimo ir aušimo metu (žiūrėti 3.1 skyrių). Gauti duomenys perskaičiuojami ir nubrėžiamos $\ln \sigma - 1/T$ priklausomybės. Paskaičiuojama V₂O₅ laidumo aktyvacijos energija (iš aušimo kreivės). Nustatoma VO₂ fazinio virsmo temperatūros (iš kaitinimo ir aušimo kreivių).

4) Potenciometrinio titravimo būdu nustatomas vidutinis V oksidacijos laipsnis susintetintame vanadžio okside (VO₂ grynumas), žiūrėti 3.2. skyrių.

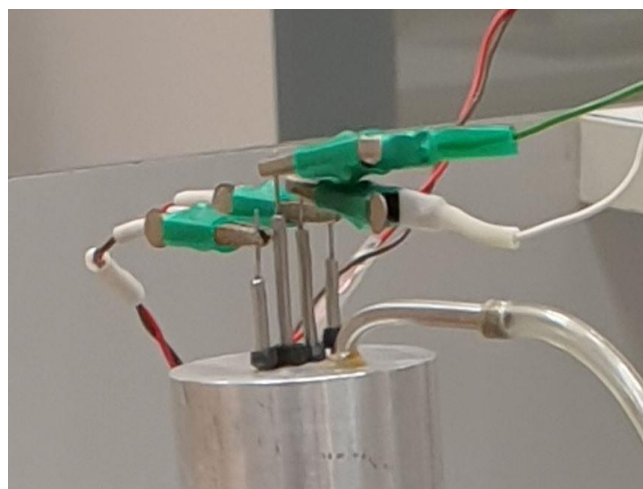
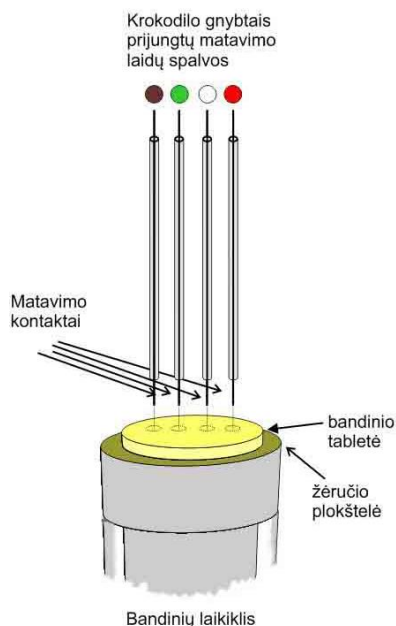
5) Išmatuojamas VO₂ ir V₂O₅ miltelių magnetinis jautris ir iš jo paskaičiuojama V jonui tenkantis nesuporuotų elektronų skaičius (žiūrėti darbo "Pereinamųjų elementų junginių magnetinių savybių tyrimas" aprašymą).

6) Skirtingais tyrimo metodais gauti rezultatai palyginami tarpusavyje, paaiškinami ir padaromos išvados.

3.1. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas

Principinė matavimo schema ir visos naudojamos įrangos bendras vaizdas bei bendra varžos matavimo metodika yra pateikta 1 priede (šio darbo aprašymo pabaigoje), jį būtina perskaityti prieš matavimą, tačiau jame nėra pateikiama informacija apie tablečių matavimą. Toliau yra aprašoma metodika, kaip konkrečiai yra matuojama V₂O₅ ir VO₂ tablečių varžos priklausomybė nuo temperatūros keturių kontaktų metodu.

Matavimui naudojama $\sim 10 \div 13$ mm diametro tiriamos medžiagos tabletė. Tabletė pincetu padedama žėručio plokštelės centre (3 pav.). Bandinių laikiklis su mėginiu įstatomas į sistemą ir paruošiamas matavimui, kaip aprašyta šio darbo 1 priede.



4 pav. Krokodilų tipo gnybtų prijungimo vaizdas.

3 pav. Tabletės paruošimo matavimui schema.

Atsižvelgiant į 3 paveiksle nurodytas laidų spalvas, prie kontaktų, krokodilo tipo gnybtais, prijungiami matavimo laidai (4 pav.). Pasirenkamas matavimo režimas:

- Jei matuojama V_2O_5 tabletė pasirenkama 2 temperatūros eigos valdymo programa (**ProG2**). Parametrai: 1) krosnies kaitinimas $300\text{ }^\circ\text{C/val.}$ greičiu iki $150\text{ }^\circ\text{C}$; 2) temperatūros išlaikymas 3 min. $150\text{ }^\circ\text{C}$; 3) krosnies aušinimas $300\text{ }^\circ\text{C/val.}$ greičiu iki $40\text{ }^\circ\text{C}$.
- Jei matuojama VO_2 tabletė pasirenkama 3 temperatūros eigos valdymo programa (**ProG3**). Parametrai: 1) krosnies kaitinimas $300\text{ }^\circ\text{C/val.}$ greičiu iki $120\text{ }^\circ\text{C}$; 2) temperatūros išlaikymas 3 min. $120\text{ }^\circ\text{C}$; 3) krosnies aušinimas $300\text{ }^\circ\text{C/val.}$ greičiu iki $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Matavimo metu gauti rezultatai parodomi laborantui ir dėstytojui. Išmatavus varžos nuo temperatūros priklausomybę tabletė nuimama ir keramikinis laivelis kartu su tablete padedamas į eksikatorių.

Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln \sigma - 1/T$ grafikus (σ - elektros laidumas, $1/R$, o T – temperatūra, K), reikalingus V_2O_5 laidumo aktyvacijos energijų skaičiavimui ir VO_2 fazinio virsmo temperatūrų nustatymui.

3.2. Potenciometrinis VO_2 titravimas

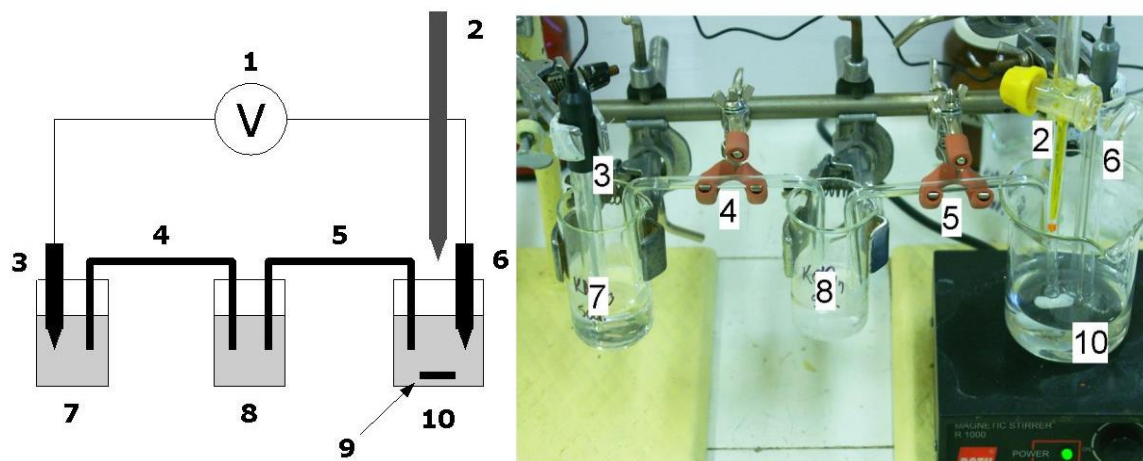
Potenciometriškai titruojant, įvertinamas susintetinto VO_2 grynumas, t.y. nustatomi V^{3+} ir V^{4+} kiekiai. V^{3+} nestabilus atmosferoje, tačiau naudojant koncentruotus H_3PO_4 tirpalus (8-12 M), galima trivalentį oksidacijos laipsnį stabilizuoti.

Tiriamajo tirpalo paruošimas:

- 0,100 g tiriamo "VO₂" atsveriamą į 150 ml stiklinę, kurioje bus titruojamas. Užpilama 40 mL konc. H₃PO₄ ir 10 mL dist. H₂O.
- Gautas mišinys pamaisant 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:

- Jeigu reikia (klausti laboranto), palyginamasis Ag-AgCl elektrodas užpildomas sočiu KCl tirpalu ir iki titravimo pradžios pamerkiamas į sotų KCl tirpalą. Darbinis Pt elektrodas gerai nuplaunamas dist. H₂O ir jame pamerkiamas.
- Druskos tilteliai užpildomi su Pastero pipete sočiais KNO₃ ir KClO₄ tirpalais (5 pav.), kad neliktų oro burbuliukų. Tiltelių galai užkemšami kietai suvynioto filtrinio popieriaus ritinėliais. Iki titravimo pradžios tilteliai laikomi neįmerkti.

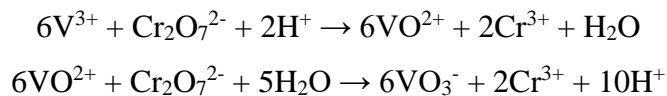


5 pav. Potenciometrinio titravimo sistemos schema ir bendras vaizdas

1 – voltmetas, 2 – biuretė, 3 – palyginamasis Ag-AgCl elektrodas, 4 – sotaus KNO₃ tirpalo tiltelis, 5 – sotaus KClO₄ tirpalo tiltelis, 6 – darbinis Pt elektrodas, 7 – palyginamojo elektrodo stiklinė su sočiu KNO₃ tirpalu, 8 – tarpinė stiklinė su sočiu KClO₄ tirpalu, 9 – magnetinis maišikliukas, 10 – stiklinė su tiriamuoju tirpalu.

- 50 mL matavimo kolboje ištirpinama 0,490 g K₂Cr₂O₇, kad gautųsi 0,0333 M koncentracijos tirpalas. Paruoštu titrantu praplaunama ir užpildoma biuretė. Kadangi titravimui reikės tik apie 6-7 mL K₂Cr₂O₇ tirpalo, todėl biuretę galima pildyti iki 10-15 mL.
- Į stiklinę su tiriamuoju tirpalu įdedamas magnetinis maišikliukas. Pamerkami 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 VO₂ gali būti V₂O₃ arba/ir V₂O₅ priemaišų. Tirpinant oksidus rūgštyje, gaunami atitinkamo oksidacijos laipsnio jonai V³⁺, VO²⁺ ir VO₃⁻. Titruojant su Cr₂O₇²⁻, pirmiausiai V³⁺ suoksiduojamas į VO²⁺, o susidaręs VO²⁺ į VO₃⁻ pagal reakcijų lygtis:



Pradinis išmatuotas Pt elektrodo potencialas (Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu) priklauso nuo V³⁺ ir VO²⁺ santykio tirpale. Jeigu V³⁺ (V₂O₃) yra daug (5-10 %), tai pradinis potencialas bus ~0,2 V. Tokiu atveju, titravimo metu bus gautas aiškus pirmas potencialo šuolis, iš kurio nustatomas ekvivalentinis taškas, atitinkantis V³⁺ kiekį tirpale. Jei V₂O₃ mėginyje yra labai mažai (<1 %) arba išvis nėra, pradinis potencialas bus – ~0,5 V. Po pirmojo ekvivalentinio taško potencialas būna ~0,8 V, iki antro ekvivalentinio taško jis padidėja iki ~1 V, po to mažėja.

Titavimo eiga (duomenys rašomi atspausdintoje 2 priede pateiktoje lentelėje):

- Jei išmatuotas pradinis potencialas yra mažesnis už 0,5 V, titravimą atliekame lašinant po lašą (~0,05 mL) K₂Cr₂O₇ tirpalo. Pasibaigus pirmajam potencialo šuoliui, kai potencialas pradeda mažai kisti, titrantas supilamas 1 ml porcijomis, kol supilama iš viso ~5 ml K₂Cr₂O₇ tirpalo, po to dar įpilama 0,5 mL porcija. Jei pradinis potencialų skirtumas yra >0,5 V, vadinasi tirpale beveik nėra V³⁺ jonų (yra <1 %) ir pirmas potencialo šuolis nebus gautas. Tokiu atveju, titruojama nuo pat pradžių lašinant po 1 ml titranto, kol sulašinama 5 ml, po to dar įpilama 0,5 ml porcija. **Potencialo vertė 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 maksimumą.
- Baigus titruoti, palyginamasis elektrodas pamerkiamas į sotų KCl tirpalą, o darbinis – į distiliuotą H₂O. Išimami ir išplaunami druskos tilteliai.
- Užpildyta 2 priedo lentelė duodama pasirašyti laborantui. Tai bus “originalūs“ duomenys, kuriuos būtinais reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu.

Titavimo duomenų apdorojimas:

- Titavimo 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 maksimumą pirmo potencialo šuolio

metu (jei tas šuolis yra). Antras ekvivalentinis taškas atitinka potencialo maksimumą 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 tiriamasis mėginys buvo sudarytas tik iš V_2O_3 , VO_2 ir V_2O_5 mišinio).
- Paskaičiuojamas vidutinis V oksidacijos laipsnis susintetintame vanadžio okside.

Darbo rezultatai išsamiai aprašomi, palyginami tarpusavyje ir padaromos išvados.

Galutiniai matavimų ir skaičiavimų rezultatai pateikiami tokios lentelės formoje:

| Charakteristika | V_2O_5 | VO_2 |
|---|----------|--------|
| Sintezės išeiga | * | * |
| 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) | | * |
| 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) | * | * |

4. Klausimų temos darbo gynimui

Darbe naudojama įranga, matavimo principai.

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

Vanadžio oksidai, jų cheminės ir fizikinės 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.

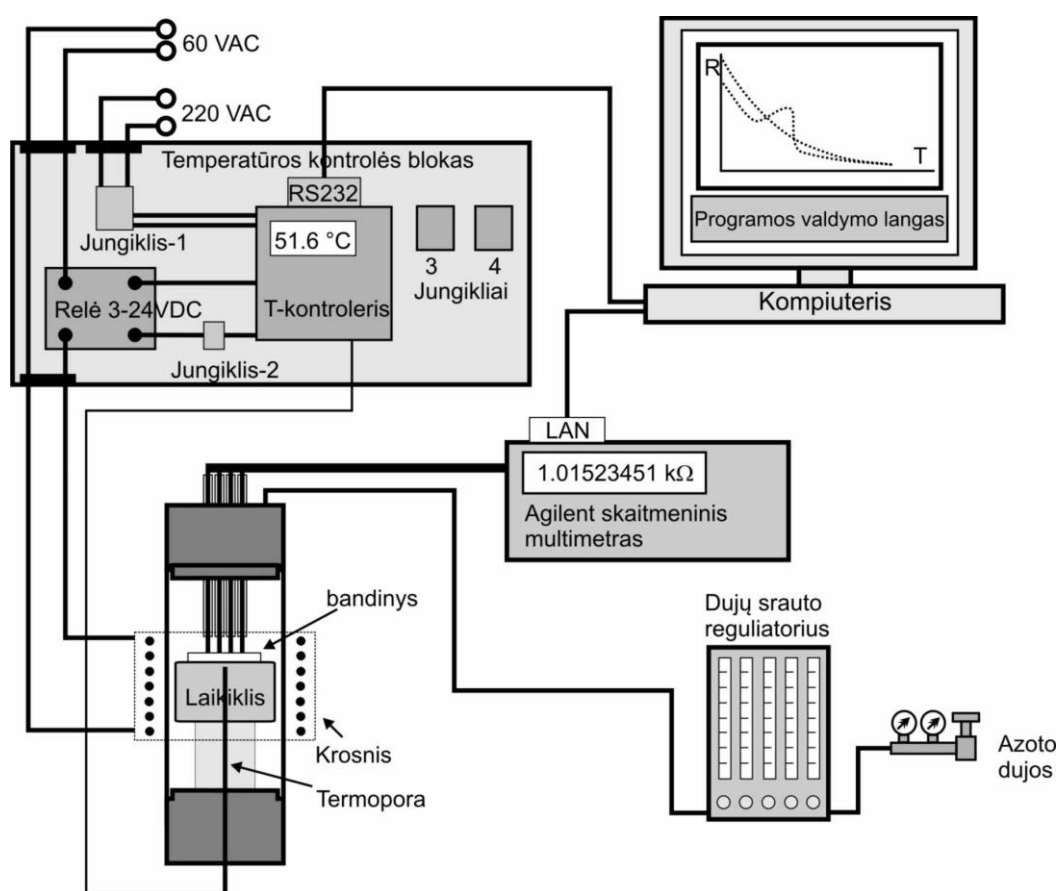
4. A.R.West. Solid State Chemistry and its Applications, 1984, John Wiley and Sons (2 tomų vertimas į rusų kalbą, 1988, Mir, Maskva).

5. A.R. West. Basic Solid State Chemistry, 2000, John Wiley and Sons.

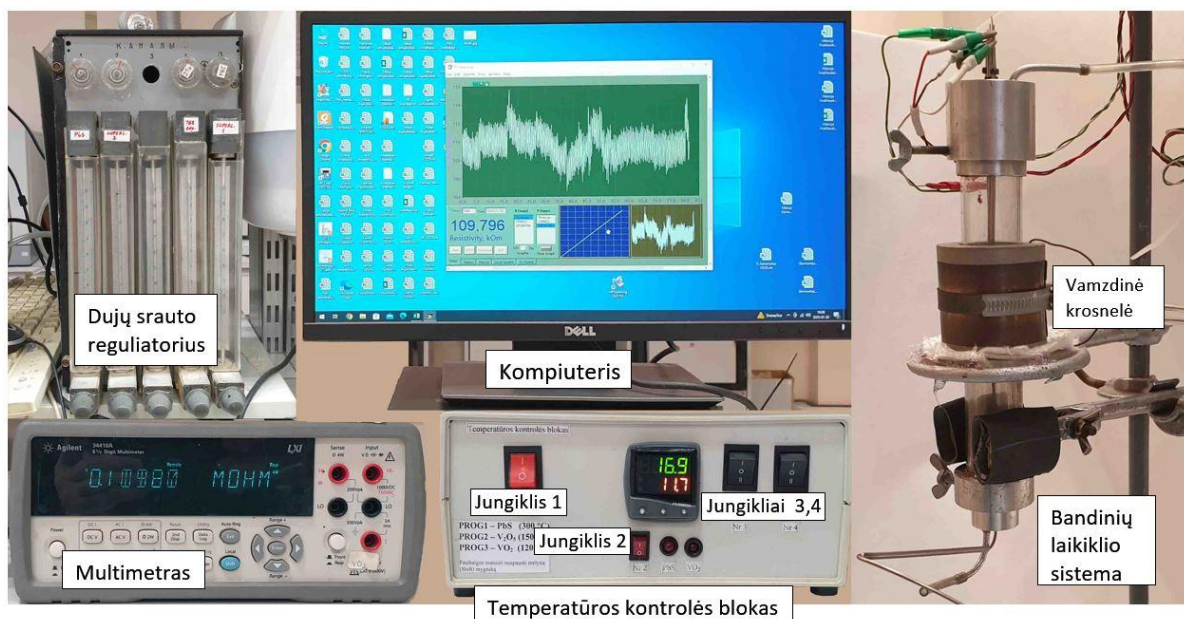
1 priedas

1. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo detalus aprašymas

Principinė darbe naudojamos įrangos schema pavaizduota P1 paveiksle, o jos fotografijos pateiktos P2 paveiksle.



P1 pav. Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo schema.



P2 pav. Darbe naudojamos įrangos dalių bendras vaizdas.

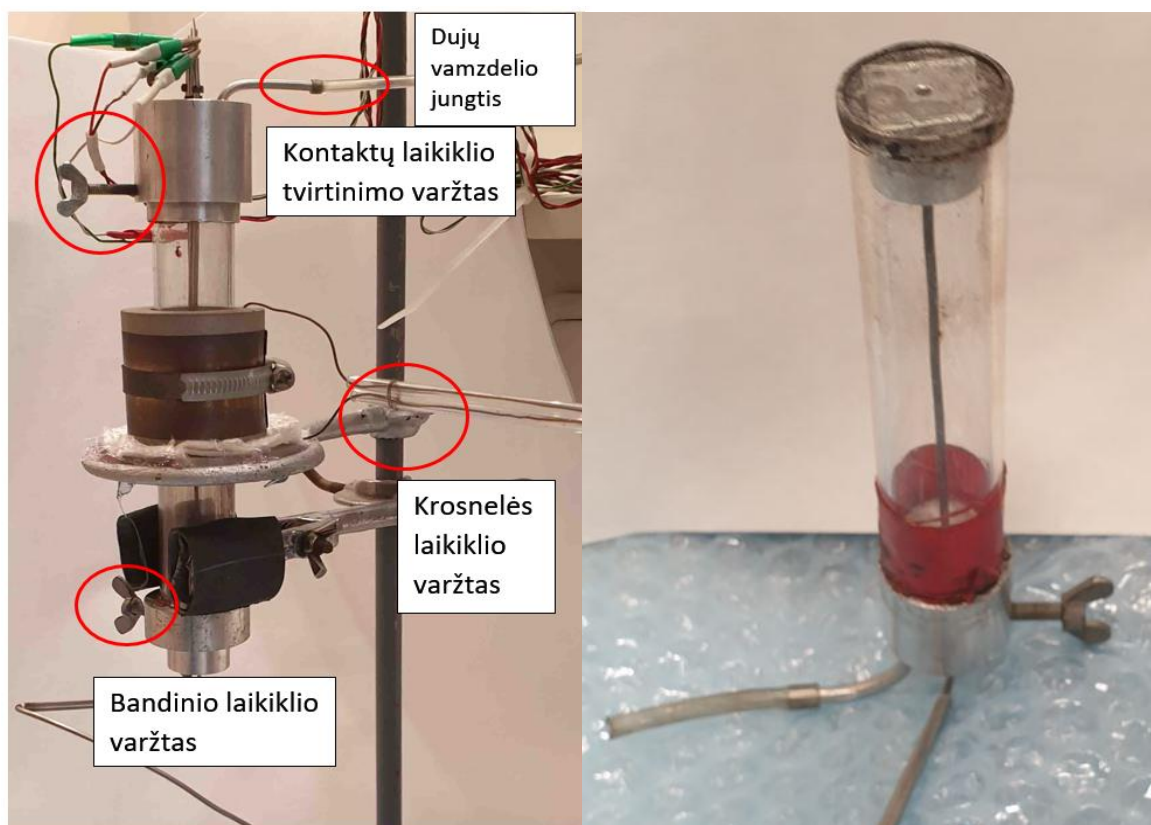
P1 paveiksle pavaizduotoje schemoje galima išskirti tokias pagrindines dalis:

- Vamzdinę krosnelę ir vertikaliai joje įstatytą specialų laikiklį su prispaudžiamais kontaktais ir termopora;
- Temperatūros kontrolės bloką;
- Dujų srauto reguliatorių;
- Agilent skaitmeninį multimetą varžos matavimui;
- Kompiuterių duomenų registravimui ir apdorojimui specialia programa.

a) Varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimo eiga

Ijungiami (jei dar neįjungti) temperatūros kontrolės blokas (jungiklis 1, bloko kairiame viršutiniame kampe) ir multimetras (“Power” įspausas), kad prietaisai išiltų.

Kaip aprašyta pagrindiniame darbo aprašyme (aukščiau) matavimui paruošiamas



P3 pav. Bandinio laikiklio sistema.

P4 pav. Bandinio laikiklis.

mėginys.

Patikrinama ar krosnelė nėra įkaitusi. Jei krokodilo tipo gnybtais yra prijungti kontaktų laidai bandinio laikiklio viršuje, jie atjungiami. Atjungiamas dujų vamzdelis nuo dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Atpalaiduojamas krosnelės laikiklio varžtas ir krosnelė saugiai nuleidžiama žemyn iki pat apačioje esančio laikiklio.

Atpalaiduojamas viršutinis kontaktų laikiklio tvirtinimo varžtas (P3 pav.), nuimamas duraliuminis kontaktų laikiklis, kuriame įtvirtinti keturi metaliniai strypeliai (kontaktai) ir atsargiai padedamas ant stalo.

Atpalaiduojamas apatinis bandinio laikiklio varžtas (P3 pav.) ir bandinių laikiklis (P4 pav.) ištraukiamas per apačią. Ant bandinio laikiklio viršaus yra įtaisyta žėručio plokštelė. Ant jos, centre, laikant bandinio laikiklį rankoje, pincetu uždedamas bandinys. Laikiklis su bandiniu **atsargiai** iš apačios įstumiamas atgal į sistemą iki pat galo ir užfiksuojamas prisukant bandinio laikiklio varžtą (P3 pav.). Jei reikalinga bandinio pozicija gali būti pakoreguojama iš viršaus pasinaudojant ilgu mediniu pagaliuku ar stikline lazdele.

Paimamas nuo stalo kontaktų laikiklis, visi keturi metaliniai strypeliai patempiami į viršų (kad spyruoklės būtų kuo labiau suspaustos) ir laikant juos įtemptus atsargiai įstatomas kontaktų laikiklis ir užfiksuojamas viršutiniu bandinio laikiklio tvirtinimo varžtu. Švelniai, po

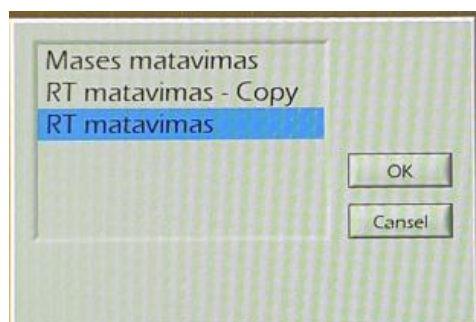
vieną, nuleidžiami kontaktai pozicionuojant juos į reikiamas vietas (į kurias vietas juos reikia nuleisti, žiūrėkite pagrindinį darbo aprašymą). Jeigu kontaktas nėra reikiamoje vietoje, patempiant į viršų atskirą kontaktą pataisoma jo padėtis ant bandinio.

Krokodilo tipo gnybtais prie kontaktų prijungiami matavimo laidai (kokia tvarka jie turėtų būti prijungti žiūrėti pagrindinį darbo aprašymą). Gnybtai bei kontaktai neturėtų liestis ir kontaktuoti metalinėmis dalimis tarpusavyje – trumpinti. Paleidus programą (jei ji nepaleista) įsitikinama, kad prijungti kontaktai kontaktuoja ir varžos matavimo rodmenys yra stabilūs. Ekrane pasirenkama ir stebima varžos nuo laiko priklausomybė (parenkame “X Chanel” – time, “Y Chanel” – UP34410A, P5 pav.). Priešingu atveju taisomi kontaktai.

!!! Atsargiai pakeliama krosnelė taip, kad bandinys būtų maždaug krosnelės centre ir ji pritvirtinama prisukant krosnelės laikiklio varžtą (P3 pav.). Prijungiamas dujų vamzdelis prie dujų vamzdelio jungties (P3 pav.). Priklausomai nuo reikiamos tyrimui atmosferos, paleidžiamas atitinkamų dujų srautas (pvz., azoto). Tam, atsukamas azoto dujų reduktorius (klauskite laboranto). Dujų srauto reguliatoriuje nustatomas reikiamas dujų srautas pagal rotometro padalas (pvz., 50 padalų). Prieš pradėdant varžos priklausomybės nuo temperatūros tyrimą, srautas per sistemą turi tekėti mažiausiai 3 min. Bandinys paruoštas matavimui.

b) Matavimo programos aprašymas

Jei dar nėra atidarytas, kompiuterio ekrane atidaromas matavimo programos langas (MsVARTC.vi). Programa yra ekrano darbalaukyje. Jei atsiranda langas, kuriame galima pasirinkti, pasirenkamas varžos priklausomybės nuo temperatūros matavimas - „RT matavimas“.



Pasirinkus matavimo metodą, jei reikalinga, suderinamas pagrindinis programos matavimo langas (P5 pav.). Paspaudus klavišą „Start“ programa paleidžiama veikti. Programos lange matome pagrindinį matavimo langą. Keičiant “X Chanel” ir “Y Chanel” parametrus galima keisti pagrindinio grafiko x ir y ašims priskirtus duomenis. Pavyzdžiui, jeigu reikia varžos priklausomybės nuo temperatūros, pasirenkame “X Chanel” – CN9422, “Y Chanel” – UP34410A, o jeigu reikia temperatūros priklausomybės nuo laiko, pasirenkame “X Chanel” – Time, “Y Chanel” – CN9422.



P5 pav. Matavimo programos vaizdas. Apibraukti lango elementai:

- klavišai „Start“, „Clear Graph“
 - x ir y atidedamų pagrindiniame grafiko lange pasirinkimas.
- (Time – laikas, CN9422 – temperatūra, UP34410A – varža)

Programos lange taip pat galima matyti du mažesnius pagalbinis grafinius matavimo langus. Paspaudus pelės kairiu klavišu du kartus ant pasirinkto mažesnio lango, galima sukeisti jį su didesniu langu vietomis - mažesnis grafiko langas pereina į didelio vietą, didesnis – į pasirinkto mažesnio vietą. Taip juos sukeičiant tarpusavyje ir kiekvienam parenkant x ir y ašių duomenis galima suderinti tai, kokias priklausomybes tuose grafikuose

norime matyti. Bet kurį iš trijų langų galima išdidinti, todėl jų pavadinimai – „pagrindinis“, „pagalbinis“ yra sąlyginiai. Optimalu (bet nebūtina) mažesniuose languose nustatyti, kad juose matytųsi varžos bei temperatūros priklausomybės nuo laiko, o pagrindiniame grafiko lange - varžos priklausomybė nuo temperatūros.

c) **Bandinio temperatūros kėlimo nustatymas**

Temperatūros kontrolės bloko T-kontroleryje įvedami temperatūros eigos valdymo parametrai (temperatūros valdymo programa). Šiais programos parametrais aprašomi mažiausiai 3 temperatūros eigos etapai: 1) krosnies kaitinimas (pvz., 600 °C/val. greičiu iki užduotos temperatūros – 300 °C); 2) užduotos temperatūros palaikymas tam tikrą laiką (pvz., 2 min 300 °C temperatūroje); 3) krosnies aušinimas (pvz., 300 °C/val. greičiu iki kambario temperatūros). Priklausomai nuo to, kokių temperatūros eigos parametrų reikia, gali būti įvestos kelios skirtingos temperatūros valdymo programos. Šioms programoms priskiriami tam tikri pavadinimai/vardai (pvz., ProG1, ProG2, ProG3). Iš tikrųjų reikiamos programos yra sukurtos ir įvestos, beliks tik paleisti atitinkamą programą veikti.

Programos paleidimo seka nurodyta 1 lentelėje (paprašykite laboranto padėti paleisti programą). Atlikus paskutinį etapą, programa pradeda veikti. **Nedelsiant nuspaudžiamas žemiau T-kontrolerio esantis jungiklis 2 ir krosnis pradeda kaisti** (kitu atveju, bus sutrikdyta temperatūros kilimo eiga ir matavimą reiks kartoti iš naujo!!!). Tada kompiuteryje ištrinami prieš tai surinkti nereikalingi duomenys paspaudžiant „Clear Graph“ ir pradedamas reikalingų duomenų kaupimas (pradedamas brėžti grafikas).

Išmatavus visą R/T priklausomybę (krosnies kaitimo ir aušimo metu iki 40 °C), grafikas kompiuterio ekrane **parodomas laborantui**. Temperatūros kontrolės bloke **išjungiamas jungiklis 2**. T-kontroleryje sustabdomas aušinimo programos veikimas. Tai padaroma seka, nurodyta 2 lentelėje. Sustabdomas azoto srautas per sistemą.

Duomenų rinkimas kompiuteryje sustabdomas klavišu „Stop“ (programa neišjungiama) ir **matavimo duomenys išsaugomi** kaip Excel failas, paspaudžiant lango viršuje meniu „File“ ir pasirenkant „Save as“. Duomenys išsaugomi C:/Work/Duomenys kataloge, failo vardas – studento pavardė ir grupė. Pasitikriname, ar tikrai failas išsaugotas nurodytoje direktorijoje, kitu atveju reikės matavimą atlikti iš naujo!!!

Atvėsus krosniai (žiūrėti temperatūros kontrolerio rodomą temperatūrą) mažiau 40 °C ištraukiamas laikiklis ir išimamas bandinys.

Išsaugoti matavimo duomenys išsisiunčiami sau į elektroninį paštą ir gretimame kompiuteryje (prie kurio prijungtas spausdintuvas) atsidaromi su Excel arba Origin programa. Padaromas varžos priklausomybės nuo temperatūros grafikas, atspausdinamas ir duodamas

pasirašyti laborantui ir parodomas dėstytojui. Tai bus “originalus“ grafikas, kurį būtinai reikės pristatyti darbo gynimo metu kartu su aprašymu. Išsaugoti matavimo duomenys reikalingi ir tam, kad namuose būtų galima pasidaryti $\ln s - 1/T$ grafiką ir apskaičiuoti, pavyzdžiui, laidumo aktyvacijos energijas (eV), įvertinti fazinio virsmo temperatūras ir pan.

2. Temperatūros kontrolerio programavimo aprašymas



P6 pav. T-kontrolerio (CN9422) ekranas.

1 lentelė Krosnies temperatūros valdymo programos **paleidimo** seka T-kontroleryje.

| Spaudžiami mygtukai | Ekране pasirodo |
|---|--|
| Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes | Ekrano viršuje tunE oFF |
| Paspaudžiame ▼ | Ekrano viršuje LEUL 1 |
| Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼ | Ekrano viršuje LEUL P |
| Paspaudžiame ▲ | Ekrano viršuje ProG 1 (jei programos numeris netinkamas, laikant nuspaudus * , su ▼ arba ▲ pakeičiame į reikiamą) 1 – PbS (300 °C) 2 – V ₂ O ₅ (150 °C) 3 – VO ₂ (120 °C) |
| Paspaudžiame ▲ | Ekrano viršuje run oFF |
| Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▲ | Ekrano viršuje run on |
| Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes | Ekrano viršuje pakaitomis pradeda mirksėti užrašas "SPr" ir krosnies temperatūros reikšmė. |

2 lentelė. Krosnies temperatūros valdymo programos **sustabdymo** seka T-kontroleryje.

| Spaudžiami mygtukai | Ekране pasirodo |
|---|---|
| Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes | Ekrano viršuje tunE oFF |
| Paspaudžiame ▼ | Ekrano viršuje LEUL 1 |
| Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼ | Ekrano viršuje LEUL P |
| Paspaudžiame ▲ ir dar kartą ▲ | Ekrano viršuje run on |
| Laikome nuspaudę * ir spaudžiame ▼ | Ekrano viršuje run oFF |
| Spaudžiame ▼ ir ▲ kartu ir laikome 3-5 sekundes | Ekrano viršuje matoma krosnies temperatūros |

| | |
|----------|---------|
| sekundes | reikšmė |
|----------|---------|

2 priedas

Atlikta:

Dėstytojo ar laboranto pavardė _____

Parašas _____

VO₂ potenciometrinis titravimas

Studento vardas, pavardė _____

Grupė _____

Data _____

Titravimo duomenys

| Sunaudotas K ₂ Cr ₂ O ₇ tirpalo tūris, ml | Išmatuotas elektrodo potencialas, V | Sunaudotas K ₂ Cr ₂ O ₇ tirpalo tūris, ml | Išmatuotas elektrodo potencialas, V | Sunaudotas K ₂ Cr ₂ O ₇ tirpalo tūris, ml | Išmatuotas elektrodo potencialas, V |
|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|
| 0,00 | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |