

Химический факультет

Утверждено методической комиссией  
кафедры неорганической химии

Описания задач спецпрактикума

**«Химические методы синтеза  
неорганических  
веществ и материалов»**

**Часть 2**

Под редакцией профессора  
кафедры неорганической химии  
Кауля А.Р.

## Содержание

<b>ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА.....</b>	<b>2</b>
<b>1. КРИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>3</b>
<b>Баранчиков А.Е., Баранов А.Н.</b>	
<b>2. СИНТЕЗ SbSI МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА.....</b>	<b>54</b>
<b>Алешин В.А.</b>	
<b>3. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕТАЛЛ- ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>69</b>
<b>Напольский К.С.</b>	
<b>4. СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СВИНЦА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ.....</b>	<b>100</b>
<b>Лукашин А.В., Елисеев А.А.</b>	
<b>5. СПЕКАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.....</b>	<b>131</b>
<b>Ванецев А.С.</b>	
<b>6. ГРАФОТЕКСТУРИРОВАНИЕ.....</b>	<b>158</b>
<b>Гудилин Е.А.</b>	
<b>7. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ.....</b>	<b>180</b>
<b>Кауль А.Р., Бурова Л.И.</b>	

## Пояснительная записка

Настоящее учебное пособие является второй частью руководства для лабораторных занятий студентов 4 курса Химического факультета (VIII семестр) и 5 курса Факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова (IX семестр) в спецпрактикуме «Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов», проводимого в объеме 120 часов. Спецпрактикум базируется на курсе лекций «Фундаментальные основы неорганического синтеза», читаемого студентам химического факультета в VIII семестре.

Во вторую часть сборника вошли задачи, которые позволяют студентам не только освоить методы синтеза, обработки и исследования веществ, ставшие уже классическими (задачи по газотранспортному методу роста кристаллов, криохимическому методу синтеза, изучению термодинамики реакций методом электродвижущих сил), но также познакомиться с некоторыми новыми подходами к синтезу веществ и материалов в наносостоянии (задачи по синтезу нанокolloидов халькогенидов, электрохимическому синтезу металл-оксидных нанокomпозитов, графозпитаксии).

В ходе выполнения задачи студенту необходимо познакомиться, в дополнение к описанию, с предлагаемой литературой по теме лабораторной работы, самостоятельно провести синтез, идентификацию и исследование свойств полученных веществ или материалов. Как правило, выполнение одной задачи поручается двум студентам. На выполнение каждой задачи отводится 8 занятий продолжительностью 4 часа. Каждая лабораторная работа завершается обработкой экспериментальных результатов, написанием отчета и докладом по результатам работы на зачетной конференции. Комиссия оценивает студентов, принимая во внимание экспериментальную работу, качество оформления отчета, доклад и ответы на вопросы.

Учитывая быстрое изменение приоритетов в мировой научной практике, объекты синтеза и исследования могут отличаться от описанных в учебном пособии при сохранении методической основы выполнения задачи.

# 1. КРИОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Баранчиков А.Е., Баранов А.Н.

<b>1. Введение.....</b>	<b>5</b>
1.1. Постановка задачи.....	7
1.2. План-схема работы.....	7
<b>2. Основы криохимического метода синтеза неорганических материалов.....</b>	<b>9</b>
2.1. Основные приемы, используемые в криохимическом синтезе.....	9
2.1.1. Приготовление исходных растворов.....	10
2.1.2. Криокристаллизация.....	10
2.1.3. Сублимационное обезвоживание.....	16
2.1.4. Термическое разложение.....	20
2.2. Синтез современных неорганических материалов с использованием криохимической технологии.....	21
2.3. Общий порядок выполнения задачи.....	26
2.4. Описание сублиматора SMH-15 и порядок работы на нем.....	28
2.5. Описание сублиматора Labconco 7948030 и порядок работы на нем.....	31
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>39</b>
3.1. Криохимический синтез никель-цинкового феррита ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ).....	39
3.1.1. Приготовление исходных растворов.....	39
3.1.2. Определение концентрации компонентов.....	39
3.1.3. Получение криогранулята.....	41
3.1.4. Сублимационное обезвоживание.....	41
3.1.5. Термическое разложение сублимата.....	42
3.1.6. Анализ полученного порошка.....	42
3.2. Криохимический синтез из комплексонатных прекурсоров (на примере цирконата бария $\text{BaZrO}_3$ и титаната стронция $\text{SrTiO}_3$ ).....	42
3.2.1. Синтез комплексоната бария.....	42
3.2.2. Синтез комплексоната циркония.....	42

3.2.3. Синтез комплексоната титана.....	43
3.2.4. Синтез комплексоната стронция.....	43
3.2.5. Определение концентрации компонентов.....	43
3.2.6. Получение криогранулята.....	44
3.2.7. Сублимационное обезвоживание.....	44
3.2.8. Термическое разложение сублимата.....	44
3.2.9. Анализ полученного порошка.....	45
3.3. Криохимический синтез ВТСП-керамики (на примере купрата иттрия-бария $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ).....	45
3.3.1. Приготовление исходных растворов.....	45
3.3.2. Получение криогранулята.....	45
3.3.3. Сублимационное обезвоживание.....	46
3.3.4. Термическое разложение сублимата.....	46
3.3.5. Анализ полученного порошка.....	46
3.3.6. Получение керамики ВТСП из оксидного порошка.....	46
3.4. Образец отчета о работе в спецпрактикуме.....	47
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>49</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>50</b>
<b>6. Приложение.....</b>	<b>51</b>
6.1. Статистическая обработка результатов эксперимента.....	51
6.2. Метод укрупненных показателей Салтыкова.....	51

## 1. Введение

Одной из важнейших задач при синтезе оксидных керамических материалов является достижение высокой степени однородности химического состава исходной реакционной смеси. Необходимое условие достижения такой однородности – применение того или иного метода гомогенизации исходных индивидуальных соединений. Известно большое число физических методов гомогенизации (главным из которых в технологии керамических материалов является диспергирование и смешивание компонентов в мельницах различного типа). Однако наиболее эффективными являются методы химической гомогенизации в виде солей или гидроксидов (соосаждение, криохимический синтез, алкоксотехнология и другие). Химическая гомогенизация растворимых соединений металлов переводением их в водный или неводный раствор является одним из самых универсальных методов получения однородных солевых прекурсоров, так как в данном случае достигается практически статистическое распределение катионов. Однако в дальнейшем, при извлечении твердого вещества из раствора возникают сложности, связанные с неполным или неодновременным осаждением отдельных компонентов, различными скоростями кристаллизации веществ и пр. При использовании криохимической технологии (технология синтеза веществ и материалов с применением низкотемпературного воздействия) в большинстве случаев удается значительно снизить негативное влияние этих процессов на получение однородного по составу конечного продукта (рис. 1).

В приложении к твердофазным реагентам и материалам криохимический подход позволяет решать большое число прикладных и исследовательских задач, в том числе:

1. Получение многокомпонентных и многофазных материалов с высокой степенью химической однородности;
2. Получение гранулированных материалов со строго контролируемым размером частиц;
3. Получение высокодисперсных твердых фаз с высокой реакционной способностью;
4. Получение материалов с высокой удельной поверхностью;
5. Предотвращение загрязнений, вызванных адсорбционными явлениями.





Рис. 3. Материалы – продукты криохимической технологии.

**Целью данной задачи** спецпрактикума является ознакомление с криохимическим методом синтеза сложных оксидных материалов, в том числе освоение работы на сублиматоре.

### 1.1. Постановка задачи

Осуществить синтез сложных оксидов металлов с использованием метода сублимационного обезвоживания. В качестве объектов для синтеза Вам могут быть предложены следующие соединения:

А) ферриты:  $ZnFe_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ ,  $LiFe_5O_8$

Б) сегнетоэлектрики:  $BaZrO_3$ ,  $SrTiO_3$

В) Высокотемпературные сверхпроводники:  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

### 1.2. План-схема работы

- Изучение литературы. Ознакомление с правилами техники безопасности и используемым в работе оборудованием. Проведение предварительных расчетов и приготовление растворов (суспензий) исходных компонентов.
- Количественный анализ приготовленных растворов с целью определения точных концентраций компонентов.



- Распыление смеси исходных растворов (суспензий) в жидкий азот. Сублимационное обезвоживание криогранулята.
- Термогравиметрический анализ продукта сублимационного обезвоживания криогранулята и его термическая обработка.
- Характеристика продуктов твердофазного синтеза методами рентгенофазового, седиментационного анализа и электронной микроскопии.
- Обсуждение результатов. Составление и оформление отчета по проделанной работе.

## 2. Основы криохимического метода синтеза неорганических материалов

### 2.1. Основные приемы, используемые в криохимическом синтезе

Основная технологическая схема криохимической технологии состоит из нескольких процессов. Исходные растворы сульфатов, нитратов или других растворимых солей, содержащие требуемые по стехиометрии количества необходимых компонентов, подвергают диспергированию. Диспергирование обычно осуществляют с помощью форсунок или фильер. Полученный поток микрокапель направляют в жидкий хладагент, не смешивающийся с водой и не взаимодействующий с растворенными солями (как правило, жидкий азот). Удаление льда из криогранул производят сублимацией при достаточно низких давлениях и температурах, позволяющих предотвратить процессы плавления замороженного продукта. Дальнейшее термическое разложение высушенной массы приводит к получению высокодисперсных и свободнотекучих порошков. Размер порошкообразных частиц продукта может контролируемо изменяться от 0,01 до 0,5 мкм в результате изменения состояния исходного раствора, режимов диспергирования и сушки.

Схема основных приемов, использующихся в криохимической технологии, приведена на рис. 4.

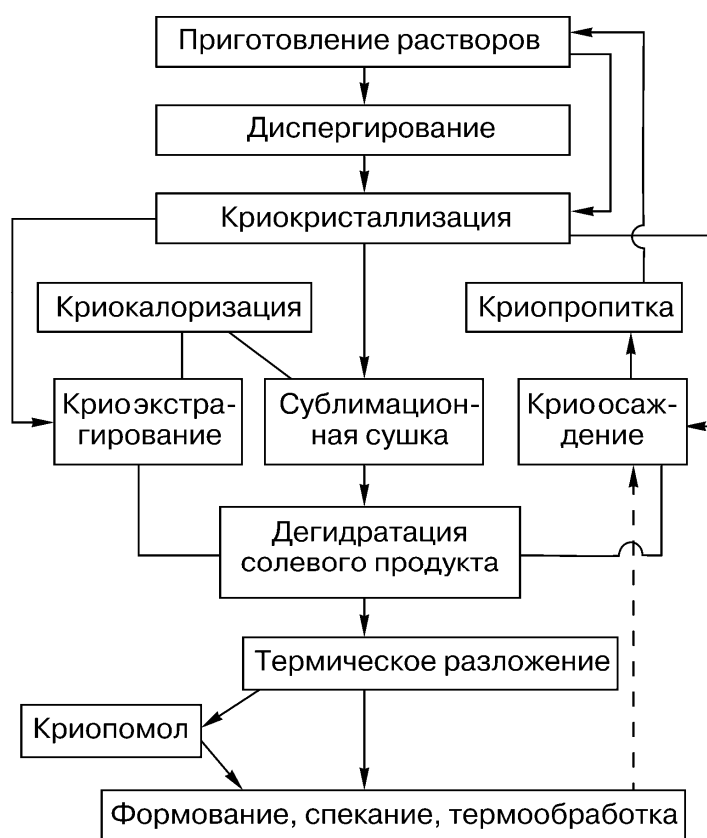


Рис. 4. Схема процессов криохимического метода синтеза.

В ходе выполнения задачи вы столкнетесь со следующими процессами:

- приготовление исходных растворов;
- криокристаллизация;
- удаление растворителя (сублимационная сушка);
- термическое разложение солевого продукта.

Рассмотрим их более подробно.

### 2.1.1. Приготовление исходных растворов

Одна из основных стадий криохимического синтеза – приготовление исходных растворов, которые смешивают в строго заданном соотношении, отвечающем составу целевого продукта.

В качестве растворителя может быть использована любая жидкость, которую можно заморозить и удалить сублимацией (то есть без образования жидкой фазы). При приготовлении смешанного раствора следует быть уверенным в совместимости солей и устойчивости раствора. Под совместимостью понимается способность солей образовывать истинные или коллоидные растворы при совместном присутствии. Отметим, что однородный продукт высокого качества может быть также получен и при намеренном введении в раствор нерастворимых добавок в высокодисперсном состоянии (при соответствующем выборе составов раствора и нерастворимого компонента – в количествах вплоть до ~50 масс. %).

Чаще всего в криохимической технологии для приготовления исходных растворов используют сульфаты, нитраты и др. соли. Приготовление растворов – простая и легко контролируемая стадия процесса, так как использование весовых форм сухих солей и химический анализ водных растворов позволяют точно задать соотношение исходных компонентов независимо от их количества. Вообще говоря, состав конечного продукта сублимационной сушки в точности соответствует составу исходного раствора. С точки зрения увеличения выхода конечного продукта выгодно, чтобы исходный раствор был достаточно концентрированным, однако зачастую низкая растворимость тех или иных солей (например, нитрата бария) делает невозможным использование растворов с высокой концентрацией. Это достигается соответствующим подбором хорошо растворимых солей или увеличением температуры раствора.

### 2.1.2. Криокристаллизация

Под этим термином обычно понимают процесс получения криогранул за счет замораживания раствора в условиях высоких скоростей охлаждения; этот процесс обычно

реализуется при замораживании раствора в охлажденных жидкостях (жидкий азот, охлажденные органические жидкости и т.д.). Отличие криокристаллизации от обычной кристаллизации заключается в том, что в твердую фазу переходит не только растворенное вещество, но и растворитель.

Наиболее часто криокристаллизацию растворов проводят распылением раствора в хладагент через форсунку того или иного типа. По принципу действия форсунки для диспергирования жидких сред можно разделить на форсунки гидравлического, пневматического, акустического, электрогидравлического и пульсационного распыления.

В гидравлических форсунках процесс распыления определяется взаимодействием вытекающей струи и окружающей средой. Самым простым типом гидравлических форсунок являются струйные (рис. 5).

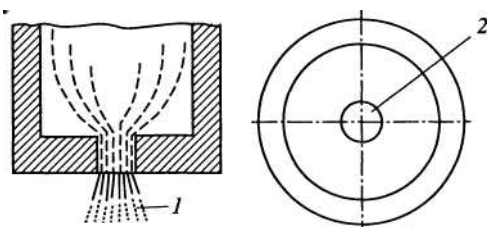


Рис. 5. Схема струйной форсунки с одним цилиндрическим соплом.

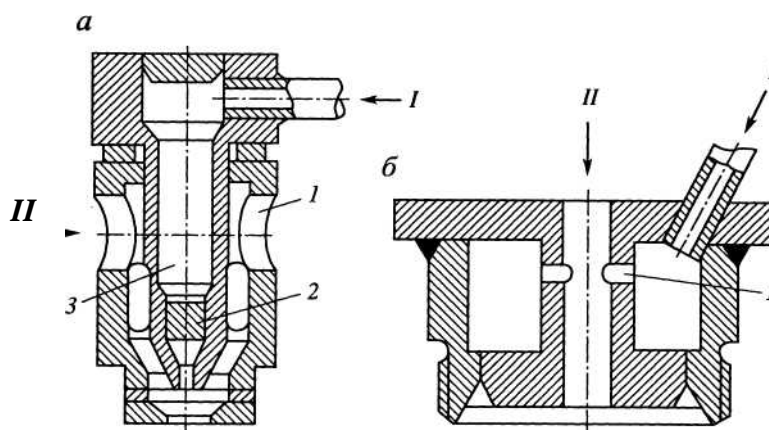


Рис. 6. Схемы пневматических форсунок внутреннего (а) и внешнего (б) смешения  
 1 - отверстия; 2 - шнек; 3 - центральный канал; / - жидкость; // - газ

*Струйные форсунки* представляют собой насадку с цилиндрическим соплом 2 (или несколькими соплами), из которого вытекает струя 1 жидкости, распадающаяся на капли и образующая факел капель. К струйным относятся также веерные форсунки, у которых на торцевой стороне насадки находятся прорезы и каналы. В ряде случаев выходное сопло имеет вид щели. В этом случае жидкость истекает из сопла форсунки, образуя плоскую струю в виде веера; затем струя распадается на капли.

Принцип действия *пневматических* форсунок (рис. б) значительно сложнее, чем гидравлических, поскольку процесс распыления определяется физическим взаимодействием жидкости с распыляющим газом, а также образовавшейся газовой жидкой смеси с окружающей средой. По характеру движения потоков перед распылением пневматические форсунки делят на прямоструйные и вихревые. В прямоструйных форсунках жидкость и газ вытекают из своих каналов в виде сплошной (цилиндрической, кольцевой или плоской) струи. В вихревых форсунках жидкости или газу либо обоим потокам перед их взаимодействием придается вращательное движение – противоположное или однонаправленное. При этом достигается более высокая степень взаимодействия потоков и становится нетрудно получить факел с требуемыми воспроизводимыми геометрическими параметрами и характером распределения в нем жидкости.

Размер капель, обычно получаемый с помощью форсунок различных типов, колеблется в пределах от примерно 50 до примерно 800 мкм и, естественно, зависит как от конструктивных особенностей самой форсунки, так и от свойств диспергируемого раствора.

Процесс криокристаллизации может быть проведен также намораживанием тонкого слоя раствора на металлическую поверхность, охлажденную до низких температур, что обеспечивает более высокие скорости замораживания, чем в жидкостях. К сожалению, использование такого подхода для замораживания больших количеств раствора затруднено, поскольку эффективность процесса очень быстро снижается после появления на металлической поверхности слоя намороженного раствора.

Процесс криокристаллизации может быть реализован и в результате замораживания исходного раствора в виде блока: к раствору, находящемуся в сублимационном реакторе в виде тонкого слоя, приливается жидкий азот.

Главной целью проведения криокристаллизации является сохранение высокой химической и гранулометрической однородности криогранулята. Химическая однородность криогранулята определяется условиями проведения процесса, в том числе размером и температурой микрокапель раствора, температурой и физико-химической природой хладагента, а также природой растворенных солей. В целом, для получения криогранулята с наилучшими характеристиками, целесообразно добиваться максимальной скорости охлаждения замораживаемого раствора.

Процесс кристаллизации солевой части криогранул в значительной степени определяется значением рН и химическим составом раствора. В некоторых случаях

криокристаллизация не приводит к формированию кристаллических фаз – образуется аморфная (стеклообразная) масса (например, это наблюдается при криокристаллизации растворов нитрата циркония). Следует обязательно принимать во внимание, что если в криогранулах содержится значительное количество стеклообразной фазы, то удаление растворителя из такой среды протекает значительно медленнее (вследствие высокой вязкости стекла) и, кроме того, в результате значительной агрегации частиц порошка в ходе сублимационной сушки конечный продукт теряет свою гранулометрическую однородность.

Стеклование криогранул может рассматриваться и как положительное явление, если в дальнейшем планируется подвергать их криоэкстрагированию или криоосаждению. В этом случае, для интенсификации стеклования используют *криопротекторы* – вещества, увеличивающие вязкость растворов. Наиболее распространенными криопротекторами являются глицерин, алифатические одноатомные спирты, полиэтиленоксиды, гликоли и др.

Склонность к стеклованию тесно связана со способностью тех или иных солей образовывать переохлажденные (пересыщенные) растворы. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа, соли тем легче образуют пересыщенные растворы, чем больше величина произведения зарядов составляющих их ионов, при этом наибольшее влияние на стабильность пересыщенного раствора оказывает степень окисления катиона. Кроме того, устойчивость пересыщенных растворов солей возрастает с повышением степени гидратации ионов, которая в свою очередь возрастает с увеличением их заряда и уменьшением радиуса. Чем выше степень гидратации, тем труднее частицы объединяются в зародыши и тем устойчивее их пересыщенные растворы. Примером солей, образующих растворы с высокой склонностью к стеклованию, служат соли Zr(IV). В то же время, влияние природы аниона на склонность замораживаемых растворов к стеклованию нельзя считать однозначно установленным. Отмечают, например, что растворы нитратов и галогенидов в значительно большей степени подвергаются стеклованию, чем растворы сульфатов. Склонность к стеклованию возрастает и с увеличением концентрации раствора.

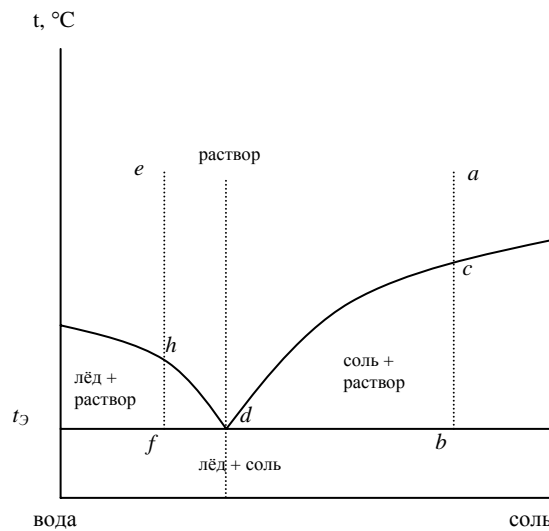


Рис. 7. Равновесная диаграмма состояния системы "вода-соль" (пояснения в тексте).

Рассмотрим более подробно возможные физико-химические изменения, происходящие в диспергируемом растворе при низкотемпературном воздействии.

Начнем с равновесной диаграммы состояния системы "вода-соль", характеризующейся наличием эвтектики (рис. 7). Очевидно, что при равновесном охлаждении растворов, состав которых лежит правее эвтектической точки  $d$ , состояние системы при охлаждении характеризуется фигуративной точкой, расположенной на линии  $ab$ . При этом система первоначально является однофазным раствором (отрезок  $ac$ ), при дальнейшем охлаждении (отрезок  $cb$ ) происходит кристаллизация соли, а состав насыщенного раствора изменяется вдоль кривой растворимости  $cd$  вплоть до температуры полного замерзания системы (эвтектическая температура  $t_{\text{Э}}$ ).

Если состав раствора лежит левее эвтектической точки, то состояние системы при охлаждении выражается линией  $ef$ . В точке  $h$  происходит выделение первых кристаллов льда, а дальнейшее охлаждение приводит к увеличению концентрации раствора вдоль кривой  $hd$  вплоть до эвтектической температуры.

Очевидно, что лишь при охлаждении раствора, имеющего эвтектическую концентрацию ( $c_{\text{Э}}$ ), кристаллизация соли и льда происходит одновременно и приводит к образованию наиболее однородной микроструктуры эвтектического типа. При этом можно ожидать и наиболее однородного распределения микрокомпонента в объеме кристаллизующего макрокомпонента. Указанные выше соображения характеризуют равновесные изменения в системе при охлаждении. Естественно, что характер изменений в системе, состоящей из мелких капель, при быстром охлаждении последних существенно зависит от скорости охлаждения и при всех обстоятельствах отличается от равновесного.

Рассмотрим поведение диспергированного солевого раствора при охлаждении, ограничившись двумя предельными случаями.

Низкая скорость охлаждения приводит к сравнительно малым переохлаждениям. В этих условиях при замораживании микрообъема раствора (капли), наружные слои раствора, соприкасающиеся о хладагентом, быстро охлаждаются и в них возникает большое количество центров кристаллизации. В результате этого внешний слой капли представляет собой совокупность достаточно мелких кристаллитов. Вместе с тем кристаллизация в наружном слое сопровождается выделением значительных количеств тепла, препятствующего теплообмену внутреннего объема капли с хладагентом.

В результате этого во внутреннем объеме последовательно развиваются процессы, уже рассмотренные при анализе равновесной диаграммы состояния.

Таким образом, при малой скорости охлаждения лишь в растворах эвтектической концентрации реализуются наиболее благоприятные условия образования продукта, состоящего из одинаковых по размеру кристаллитов с однородным распределением микрокомпонентов.

Высокая скорость охлаждения в предельном случае обеспечивает замораживание в условиях отсутствия радиальных градиентов концентрации.

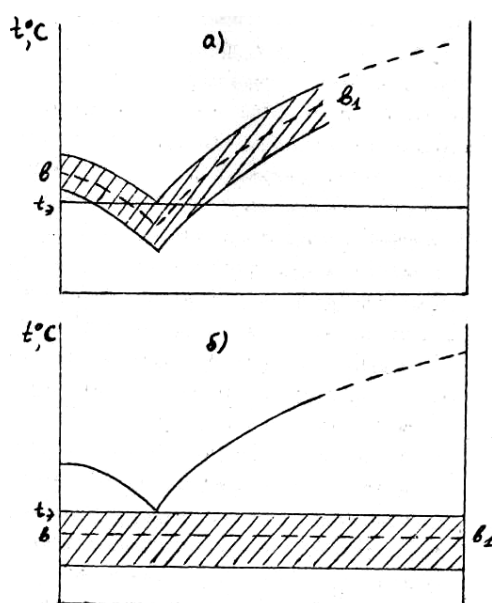


Рис. 8. Совмещенные диаграммы состояния системы «вода-соль» при малой (а) и большой (б) скорости замораживания (заштрихованы области метастабильности растворов).  $bb_1$  – линии, характеризующие появление первых кристаллических зародышей.

Очевидно, что в указанных условиях процесс кристаллизации в любой точке замораживаемого объекта происходит практически одинаково. При этом характер кристаллизации однозначно определяется лишь начальным и конечным состоянием



раствора и совершенно не зависит от пути перемещения фигуративной точки, изображающей исходный раствор на диаграмме «вода-соль», в конечное состояние. Другими словами, в условиях быстрого замораживания раствор любой концентрации кристаллизуется лишь при температурах ниже эвтектической, т.е.  $t_{кр} < t_{э}$ . (рис. 8, б)).

### 2.1.3. Сублимационное обезвоживание

Процесс сублимационной сушки заключается в удалении растворителя из замороженного продукта криокристаллизации, путем его возгонки (сублимации), то есть непосредственного перевода растворителя в парообразное состояние, минуя жидкую фазу. Образование заметного количества жидкой фазы в процессе сублимации резко ухудшает химическую и гранулометрическую однородность криогранулята, достигнутую на стадии криокристаллизации.

Процесс сублимационной сушки происходит при непрерывной поддержке парциального давления пара в окружающей среде ниже давления насыщенного пара, отвечающего условиям существования материала в замороженном состоянии.

Из правила фаз Гиббса следует, что число степеней свободы однокомпонентной трехфазной системы равно нулю. На диаграмме состояния воды (рис. 9) этому случаю соответствует точка *O*, в которой одновременно сосуществуют лед, вода и водяной пар. Собственно процессу сублимации на диаграмме отвечает кривая *AO*. Это означает, что при подводе тепла извне замороженная вода подвергается сублимации, если давление в окружающей среде ниже величины 611,66 Па (табл. 1). При переходе от чистой воды к растворам координаты тройной точки смещаются в область более низких температур и давлений пара. Во всех случаях температура, отвечающая тройной точке для бинарных систем «вода-соль», очень мало отличается от эвтектической, установленной при нормальном давлении.

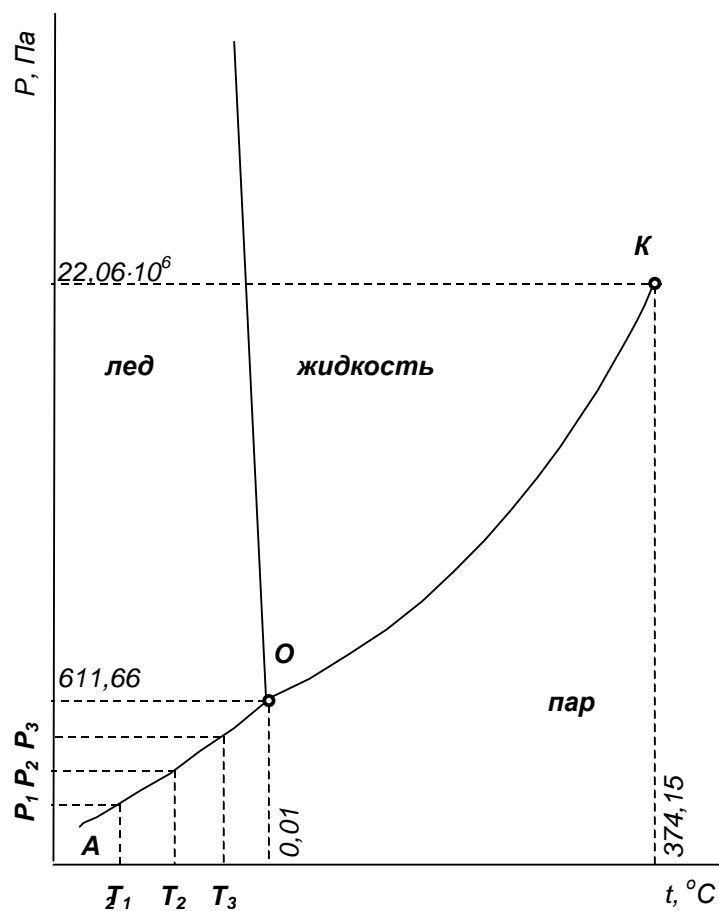


Рис. 9. P-T диаграмма состояния воды (O – тройная точка, K – критическая точка).

Таблица 1. Давление паров воды надо льдом в зависимости от температуры.

T, K	P, Па	
273,15	611,7	
269,15	437,2	Наиболее характерные температуры продукта, подвергающегося сублимационной сушке
263,15	260,0	
253,15	104,0	
245,15	46,6	
233,15	13,3	Наиболее характерные температуры поверхности конденсатора
221,15	3,1	
209,15	0,6	
185,15	0,13	

В принципе, сублимацию воды из замороженных растворов можно проводить и при атмосферном давлении, однако этот процесс, осуществляемый при температурах ниже эвтектических, является очень продолжительным. Вакуумная сублимационная сушка позволяет значительно интенсифицировать процесс, поскольку уменьшение давления резко увеличивает интенсивность сушки, которая пропорциональна разности давлений пара на поверхности материала и в окружающей среде.

Поскольку испарение льда – сильно эндотермический процесс ( $\Delta H = 2424$  кДж/кг), то температура зоны сублимации с увеличением ее интенсивности понижается, и соответственно уменьшается интенсивность испарения растворителя. Благодаря этим противоположным тенденциям в системе наступает динамическое равновесие. В таких условиях интенсивность испарения льда незначительна, поэтому для увеличения скорости сушки необходимо компенсировать затраты тепла на испарение воды, подводя тепло извне. Разумеется, при этом следует соблюдать осторожность, чтобы избежать локальных перегревов и вызванного ими плавления.

Для этого могут быть использованы следующие виды теплоподвода:

1. **Кондуктивный** – осуществляется при прямом контакте объекта сушки с тепловым источником (нагревающей плитой).
2. **Конвективный** – реализуется за счет контакта газа с поверхностью твердого тела (от нагретого тела к холодному через газовую фазу). Конвективный теплоподвод становится заметным при относительно высоких давлениях в камере сублиматора.
3. **Радиационный** – возникает за счет поглощения нагреваемым телом того или иного вида излучения.

При **кондуктивном** или **конвективном** энергоподводе обмен теплотой происходит через поверхность нагреваемого тела, т.е. процесс сублимации локализован на поверхности. При **радиационном** энергоподводе нагрев порошка происходит как на поверхности, так и в объеме.

Эффективность сублимационной сушки можно повысить, вымораживая образующиеся водяные пары, для чего используют систему конденсаторов-десублиматоров. Этот прием позволяет увеличить разность давлений пара  $\Delta P$ . Тем самым интенсивность сушки возрастает.

Альтернативными методами удаления растворителя из продуктов криокристаллизации являются **криоэкстракция** и **криоосаждение**.

В процессе **криоэкстракции** удаление льда из криогранул осуществляется за счет их обработки органическими растворителями (**экстрагентами**) при температурах, не

превышающих температуру плавления замороженных гранул. При этом солевая фракция криогранул не должна растворяться в используемых экстрагентах.

В результате частичного избирательного растворения получается гетерогенная смесь, состоящая из жидкого раствора и остатков твердого вещества. Часто этот процесс называют еще выщелачиванием или экстракцией в системе «твердое тело—жидкость». Обычно частичное растворение состоит из двух стадий: растворения и сепарации — отделение остатков твердой части гранул от полученного водно-органического раствора. Как правило, на стадии сепарации не удается полностью отделить полученный раствор от твердой фазы. Определенная часть раствора остается в твердой фазе за счет его захвата действием капиллярных и адсорбционных сил.

Стадию сепарации производят с использованием процессов отстаивания, фильтрации, центрифугирования, а иногда и путем отжима твердого остатка с помощью специальных фильтров-прессов. Для извлечения из твердой фазы захваченного раствора иногда ее промывают чистым растворителем или какой-либо другой жидкостью, которая вытесняет захваченный раствор из пор твердой фазы, не растворяя ее.

Зачастую возникает необходимость извлечения остатков растворителя из твердой фазы гранул. В этих целях используют сушку твердых остатков с последующим улавливанием образующихся паров растворителя.

К используемым при криоэкстракции органическим растворителям предъявляют следующие основные требования. Они должны иметь малую вязкость и низкую температуру замерзания, обеспечивая при этом высокую растворимость воды в органической фазе системы, и наоборот, малую растворимость (желательно ее полное отсутствие) солей в органической и водно-органической среде при низких температурах. Экстрагенты должны удовлетворять дополнительным требованиям – быть доступными и дешевыми, малотоксичными, легко регенерируемыми и т.п. В качестве экстрагентов в процессах криоэкстракции широко используют ацетон и различные спирты.

Процесс криоэкстракции льда из криогранул существенно затрудняет наличие нерастворимого солевого каркаса; его присутствие снижает скорость процесса. Это связано с возникновением дополнительных внутридиффузионных затруднений, обусловленных пористой структурой каркаса.

Существенным недостатком криоэкстракции является частичная растворимость некоторых солей (нитратов, перхлоратов и др.) в водно-органических смесях. Это может приводить не только к рекристаллизации солей и потере целевых свойств продукта, но и к

частичной потере одного или нескольких компонентов. Поэтому при выборе этого метода в каждом конкретном случае необходимо учитывать его особенности.

*Криоосаждение* заключается в обработке криогранулята растворами кислот, гидроксидов или солей, содержащих анионы, способные взаимодействовать с катионами, входящими в состав криогранулы, и образовывать с ними труднорастворимые соединения.

После завершения химического взаимодействия (продолжительностью порядка 1—2 ч) осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием при пониженных температурах. Затем осадок промывают для удаления остатков осадителя или продуктов взаимодействия и высушивают. Образующиеся при низких температурах осадки отличаются повышенной дисперсностью и химической однородностью.

Поскольку обработке подвергают предварительно полученные криогранулы, создается возможность локализации реакции химического осаждения в микрообъемах вещества. Химическое превращение может либо протекать как реакция взаимодействия типа твердое тело — раствор осадителя, либо протекать непосредственно в объеме жидкой фазы.

При осаждении в водных растворах в качестве осадителей чаще всего используют растворы аммиака, углекислого аммония, щавелевую кислоту или оксалат аммония. В качестве исходных веществ в процессе осаждения выбирают хорошо растворимые соли азотной, соляной или уксусной кислот.

Поскольку криогранулы, как правило, состоят из кристаллов соли и льда, скорость взаимодействия при криоосаждении зависит от лимитирующей стадии – процесса растворения соли. Взаимодействие различных по природе солей с раствором осадителя может происходить с различной скоростью, поэтому для проведения процесса криоосаждения следует выбирать соли, быстро растворяющиеся в выбранном растворителе. В целом, основными достоинствами альтернативных методов – криоэкстракции и криоосаждения – является то, что они позволяют избежать длительной процедуры сублимационной сушки.

#### 2.1.4. Термическое разложение

Процесс термического разложения продукта сублимационного обезвоживания, в принципе, аналогичен термическому разложению обычных солей или гидроксидов (особенно, по технике его проведения). В то же время, отметим, что специфика микроморфологии солевого продукта, получаемого криохимическим методом, приводит к

тому, что и механизм, и кинетика протекающих процессов значительно отличаются от того, что наблюдается при термолитизе обычных объемных солей.

## **2.2. Синтез современных неорганических материалов с использованием криохимической технологии**

С момента появления криохимической технологии в 1965 году она широко используется для приготовления порошков, находящих широкое применение как в лабораторной практике, так и в химической промышленности. В частности, широко известны работы, выполнявшиеся сотрудниками Химического факультета МГУ по внедрению криохимической технологии в производство ферритов, оказавшие значительное влияние на налаживание в нашей стране производства ферритовых изделий с высокими функциональными характеристиками. В то же время, разработанные подходы могут быть с успехом применены к решению ряда актуальных задач современной неорганической химии и материаловедения (к которым относится, в частности, получение наноматериалов).

Рассмотрим более подробно возможности криохимического метода для направленного получения некоторых современных материалов.

### **Люминесцентные материалы**

Одним из наиболее существенных требований, предъявляемым к люминофорам, является их высокая химическая и фазовая гомогенность, а также однородность распределения частиц порошка по размерам. Это требование особенно актуально для люминесцентных материалов, представляющих собой оксид металла, допированный ионами редкоземельных элементов. В рамках наиболее часто используемого подхода к синтезу таких веществ, а именно, золь-гель метода, далеко не всегда удается обеспечить надлежащий контроль процессов роста частиц, что негативно сказывается на интенсивности люминесценции конечного продукта.

Было показано, что использование криохимического метода представляется высокоперспективным для получения оксидных люминесцентных материалов типа  $E_2O_3:R$  (где  $R$  – редкоземельный элемент). Так, например, при сублимационном обезвоживании устойчивого золя, полученного соосаждением гидроксидов гадолиния и европия, с последующей термообработкой продукта, был получен порошок  $Gd_2O_3:Eu$  с размером частиц 40–50 нм. Особенностью описанного процесса синтеза является то, что полученный порошок характеризовался крайне низкой скоростью роста индивидуальных частиц при температуре 1000 °С, что позволило получить нанодисперсный люминофор, обладающий высокой степенью кристалличности и характеризующийся высокой

интенсивностью люминесценции в красной области видимого спектра, при этом характеристики порошков идентичного состава, полученных как твердофазным методом, так и с использованием золь-гель синтеза, оказались значительно хуже.

Таким образом, в данном случае ярко проявляются такие особенности криохимического метода, как получение высокодисперсных однородных по химическому составу порошков, частицы которых обладают относительно низкой склонностью к агрегированию при термической обработке.

### **Ферроэлектрики**

С другой стороны, оксидные порошки с криохимической предысторией могут использоваться и для получения высокоплотной керамики. Так, для синтеза титаната бария-стронция  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ , часто используется цитратный метод синтеза, который часто рассматривается в качестве альтернативы криохимическому подходу. Относительно недавно было установлено, что при получении этого материала в ходе термического разложения солевых прекурсоров происходит полное расслоение системы и образование оксида титана и карбонатов стронция и бария в качестве индивидуальных фаз, которые только при более высоких температурах вступают во взаимодействие друг с другом и образуют  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ . В то же время, для микроморфологии продукта, полученного из криохимических прекурсоров, в отличие от цитратных, характерна значительно меньшая степень агрегированности, и, соответственно, большая активность в процессах спекания.

Известно, что одной из основных проблем, сопровождающих синтез ниобата магния-свинца ( $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ), является формирование промежуточного ниобата свинца ( $Pb_2Nb_2O_7$ ), имеющего структуру пирохлора. Образование  $Pb_2Nb_2O_7$  является более выгодным с кинетической точки зрения, поскольку формирование перовскитоподобного  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  протекает за счет диффузии ионов магния, обладающих относительно низкой подвижностью. Поэтому достижение высокой степени химической однородности исходной реакционной смеси весьма важно для увеличения скорости формирования конечного продукта и улучшения его функциональных свойств. Действительно, было показано, что, в отличие от криохимических порошков, термическая обработка соосажденных гидроксидов при  $700^\circ C$  не приводит к формированию перовскитоподобной фазы. С увеличением продолжительности отжига количество  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  в обоих порошках увеличивается, однако время, необходимое для полного превращения «пирохлор  $\rightarrow$  перовскит» для криохимических порошков оказывается значительно меньше. Помимо этого, измерение физических характеристик однофазного ниобата магния-свинца, полученного указанными методами показало, что продукт с

криохимической предысторией характеризуется значительно более высокой диэлектрической проницаемостью, температурой Кюри и меньшим значением тангенса угла диэлектрических потерь. Аналогичная проблема, связанная с формированием промежуточного продукта со структурой пирохлора, возникает и при синтезе материалов на основе цирконата-титаната свинца (PZT). Применение криохимического подхода также позволяет снизить температуру синтеза конечного продукта. При этом предварительное горячее прессование продуктов криохимического синтеза позволяет получить однофазный продукт уже при температуре 650°C, в то время как обычные методы требуют проведения отжига при температурах не ниже 750°C.

### **Ионные проводники**

Перспективность использования криохимической технологии в процессах получения материалов с высокой ионной подвижностью также обусловлена тем, что этот метод позволяет обеспечить высокую степень смешения прекурсоров. За счет этого снижается температура формирования продуктов взаимодействия, а также снижается температура спекания получаемых порошков за счет снижения размера индивидуальных частиц и агрегатов. Так, газоплотная (> 95%) керамика  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  из продуктов сублимационного обезвоживания была получена уже при температуре 1130°C, в то время как при использовании традиционных методов синтеза требуется проведение спекания при 1200–1300°C.

Известно, что некоторые сложные купраты помимо высокотемпературной сверхпроводимости обладают также заметной проводимостью по ионам кислорода. Такие соединения, в частности, существуют в системе La–Sr–Cu–O. Процесс синтеза ионного проводника  $\text{LaSrCuO}_4$ , представителя ряда твердых растворов общего состава  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  весьма затруднен в связи с его крайне низкой свободной энергией образования и требует, при использовании стандартного керамического метода, проведения высокотемпературной обработки исходной оксидно-карбонатной шихты при 1000°C и более. Кроме того, в ходе твердофазного взаимодействия происходит формирование весьма устойчивого промежуточного оксокарбоната  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ . С другой стороны, в рамках криохимического метода использование солевых прекурсоров, не содержащих карбонат-анион, способствует существенному снижению температуры проведения реакции (около 600 °C). В то же время, необходимо отметить, что получаемый криохимическим методом порошок отличается не очень высокой активностью в процессах спекания, поэтому для получения высокоплотной керамики при температурах



1100–1150°C было необходимо провести дополнительную оптимизацию методики синтеза.

Проводимость по ионам кислорода может быть использована для создания керамических мембранных материалов, селективно пропускающих кислород. Требования, предъявляемые к подобным материалам, во многом аналогичны предъявляемым к твердым электролитам: газоплотность и высокое значение самодиффузии кислорода. Интересно, что существует достаточно много соединений, обладающих проводимостью как по ионам  $O^{2-}$ , так и значительной протонной подвижностью. Одной из таких фаз является относительно недавно открытый ниобат кальция-бария  $Ba_3Ca_{1.18}Nb_{1.82}O_{8.73}$  (BCN18). Его синтез с использованием традиционного «растворного» криохимического подхода весьма сложен в связи с низкой химической совместимостью исходных реагентов. Однако применение модифицированной методики, заключающейся в сушке суспензии гидроксида ниобия в растворе ацетатов бария и кальция, позволяет добиться получения однофазного продукта при 850 °С, спекание которого при 1400 °С в течение двух часов приводит к плотной (96 %) керамике.

### **Электродные материалы**

Одними из наиболее простых с точки зрения криохимического синтеза материалов являются материалы для катодов литий-ионных источников питания. Привлекательность криохимического синтеза в этом случае обусловлена, в том числе и тем, что данные материалы (например, кобальтит лития  $LiCoO_2$ ) могут быть использованы в порошкообразной форме. Однако в течение долгого времени не удавалось установить механизм влияния химической предыстории криохимического  $LiCoO_2$  на его физико-химические характеристики и функциональные свойства. Оказалось, что в ходе термической обработки прекурсоров кристаллографическое упорядочение порошка происходит с различной скоростью, что связано с различиями механизмов термического разложения различных исходных солей, используемых при синтезе.

Модифицированная методика криохимического синтеза, заключающаяся в лиофильной сушке гидроксидов кобальта и лития и термической обработке шихты при температуре 200–300°C, позволила получить высокотемпературную полиморфную модификацию кристаллографически упорядоченного кобальтита лития. При этом обычно используемые методы требуют проведения отжига при 750–800°C для осуществления полного превращения низкотемпературной модификации в высокотемпературную. Особый интерес к данному подходу связан с тем, что высокотемпературный  $LiCoO_2$  обладает более высокой устойчивостью характеристик при циклировании, чем

низкотемпературная фаза. Отметим, что в некоторых случаях для криохимического синтеза высокодисперсных порошков кобальтита лития с высокими электрофизическими характеристиками может требоваться некоторое усложнение методики, в том числе, введение стадии промежуточного помола шихты с инертными солевыми добавками (NaCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

### **Высокотемпературные сверхпроводники**

В настоящее время криохимический метод является одним из наиболее разработанных подходов к синтезу сложных купратов, обладающих свойством высокотемпературной сверхпроводимости. Во многом это является заслугой сотрудников кафедры неорганической химии Химического факультета МГУ.

Было показано, что использование криохимического метода позволяет существенно увеличить скорость формирования висмут-содержащих ВТСП-купратов (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> по сравнению с такими популярными методами как распылительная сушка и керамический синтез. Причиной этого является очень высокая химическая гомогенность и малый размер агрегатов частиц криохимических прекурсоров.

Направленное использование возможностей, предоставляемых криохимическим синтезом, позволило также провести синтез композитных материалов (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-SrZrO<sub>3</sub>, для которых плотность критического тока превышала аналогичную величину для (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> в три раза. Особенностью данных «криохимических» композитов является наличие в этих материалах частиц цирконата стронция SrZrO<sub>3</sub> размером от 100 до 200 нм.

Необходимо подчеркнуть, что особую привлекательность криохимическая технология приобретает при необходимости осуществления синтеза твердых растворов различного состава, поскольку в этом случае удается добиться высокой однородности распределения катионов по объему керамики. В частности, это оказалось весьма важным в ходе фундаментальных исследований влияния реальной структуры РЗЭ-ВТСП купратов (примером которых является широко известная фаза «123» YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, которая оказалась первым представителем класса высокотемпературных сверхпроводников с температурой перехода в сверхпроводящее состояние, большей температуры кипения жидкого азота) на их электрофизические характеристики.

### **Катализаторы**

Одним из основных требований, предъявляемых к каталитическим материалам, является малый размер частиц и высокая удельная площадь поверхности. Криохимическая

технология позволяет получать порошки, удовлетворяющие этим требованиям, поскольку в ходе синтеза целевого продукта при относительно низких температурах удается избежать процессов роста кристаллитов и их спекания. Так, порошки диоксида церия, легированного кальцием, синтезированные лиофильной сушкой соответствующих ацетатов с последующим термолизом смеси при 300°C, характеризуются очень малой степенью агрегированности при размере индивидуальных частиц 7–8 нм и, соответственно, очень высокой каталитической активностью (в процессах дегидрирования предельных углеводородов). Любопытной особенностью нелегированного диоксида церия с криохимической предысторией является то, что данный порошок сохраняет свой гранулометрический состав при термообработке при 700–750°C в восстановительной атмосфере, в то время как при отжиге на воздухе происходит быстрый рост частиц CeO<sub>2</sub>.

В последнее время криохимическая технология активно используется для получения таких материалов, как катализаторы процессов окисления (например, дожига выхлопных газов) на основе кобальтитов лантана (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> и LaSrCoO<sub>4</sub>), рутенатов (LaRuO<sub>3</sub>) и многих сложных композиций типа La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>Ni<sub>0.29</sub>Co<sub>0.69</sub>Fe<sub>0.02</sub>O<sub>3</sub>, синтез которых без обеспечения высокой степени смешения исходных веществ является весьма сложной задачей.

Приведенные выше далеко не исчерпывающие примеры показывают, что криохимический метод может быть с успехом использован для синтеза широкого круга современных неорганических материалов. При этом среди основных достоинств указанного метода, которые являются существенными при решении задач по направленному получению неорганических материалов с заданными свойствами, следует выделить возможность получения прекурсоров с однородным распределением компонентов по объему порошка, что обеспечивает снижение температуры синтеза конечного продукта, а также возможность получения высокодисперсных фаз с высокой площадью удельной поверхности.

### **2.3. Общий порядок выполнения задачи**

Приступая к выполнению задачи, сначала необходимо рассчитать примерные количества солей, которые необходимо взять для приготовления растворов с определенной концентрацией.

Навески солей поместите в сухие чистые стаканы и добавьте необходимое количество дистиллированной воды для получения требуемого объема раствора. После растворения исходных реагентов отфильтруйте растворы на воронке Бюхнера с двойным

фильтром. Поместите отфильтрованные растворы в емкости с крышками и дайте им отстояться примерно в течение суток.

Далее необходимо определить точные концентрации приготовленных растворов. Обсудите с преподавателем методику анализа в зависимости от поставленной задачи.

После определения концентраций растворов отберите и смешайте аликвоты нужного объема так, чтобы обеспечить требуемый катионный состав раствора. Ориентировочное общее количество раствора должно составлять примерно 300–500 мл.

Перед тем, как приступать к распылению раствора в жидкий азот, необходимо проверить работоспособность мешалки, пневматической форсунки, а также приготовить сублиматор к работе. Пневматическую форсунку и шланги подачи раствора рекомендуется предварительно промыть дистиллированной водой. В ходе промывки целесообразно отрегулировать поток воздуха для того, чтобы распыление проходило в оптимальном режиме. Это подразумевает, что скорость подачи газа и раствора в форсунку выбрана так, что образующиеся капли имеют малый и примерно одинаковый размер. Необходимо также приготовить необходимое число специальных металлических поддонов для приема криогранулята, варежки и большой металлический шпатель.

**Внимание!** Поддоны необходимо ставить на теплоизолирующие подставки (например, пенопласт).

**Внимание!** Все работы с жидким азотом необходимо выполнять при строгом соблюдении необходимых мер предосторожности. Работы необходимо проводить в защитных очках. При переливании азота недопустим контакт металлических и стеклянных поверхностей.

Налейте жидкий азот в специальный металлический сосуд Дьюара. Слой жидкого азота на дне должен быть не менее 15–20 см. Погрузите шток механической мешалки в жидкий азот и включите ее. Включите систему подачи воздуха в пневматическую форсунку. В процессе распыления раствора необходимо следить за тем, чтобы хладагент не испарился из сосуда Дьюара.

После завершения процесса распыления перенесите смесь криогранулята и хладагента в предварительно охлажденный жидким азотом поддон. Поддон установите в сублиматор на предварительно охлажденную нагревательную плиту. При проведении одновременного обезвоживания различных образцов целесообразно накрыть поддоны сверху алюминиевой фольгой, проделав в фольге несколько отверстий.

Некоторые типы сублиматоров не предусматривают возможности охлаждения нагревательных плит. В этом случае охлаждение плиты производится за счет хладагента,

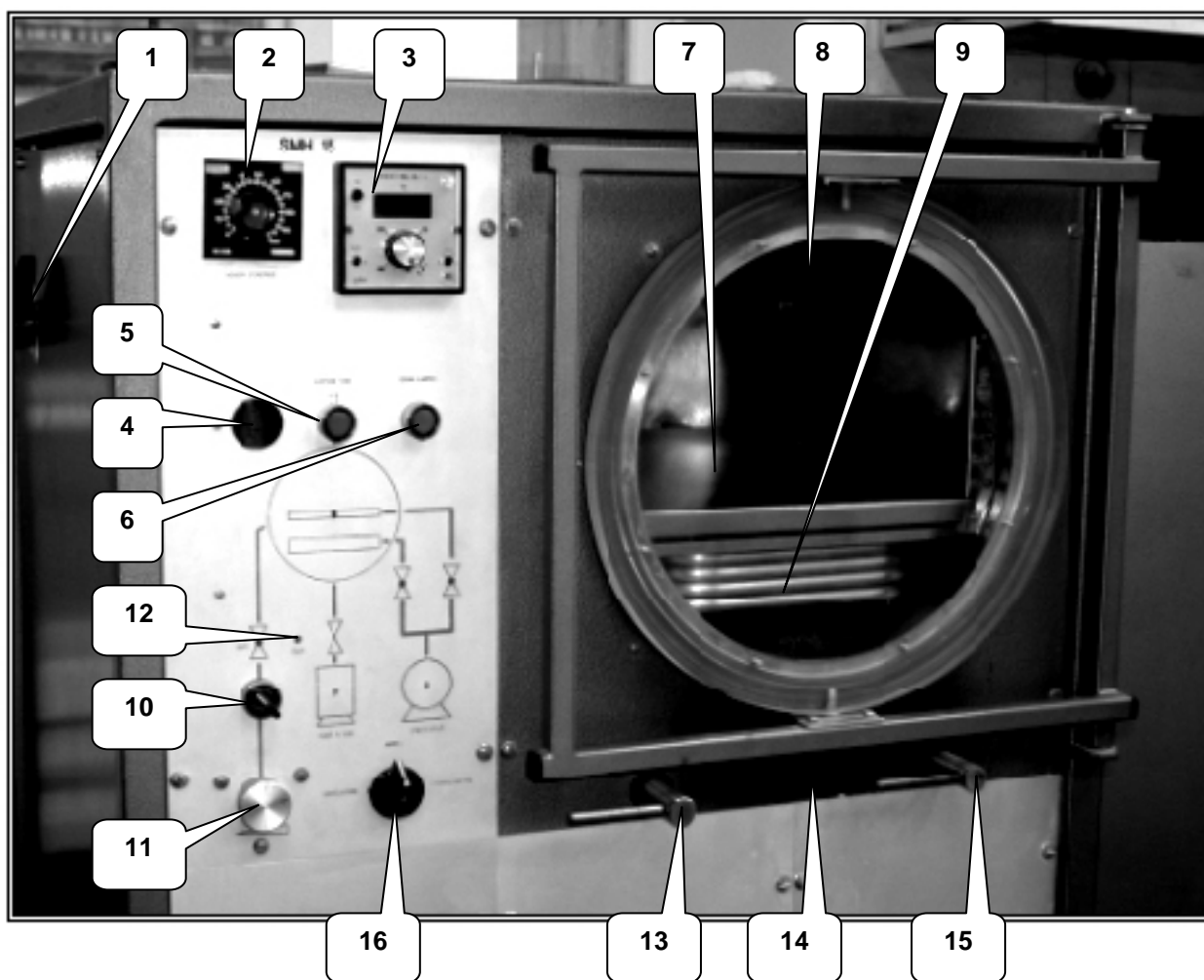


Рис. 10. Лабораторный сублиматор SMH-15.

находящегося в поддоне, поэтому в поддон необходимо дополнительно добавить избыток хладагента.

**Внимание!** После окончания работы с оборудованием (пневматическая форсунка, сосуд Дьюара, мешалка) вымойте его и промойте дистиллированной водой.

#### 2.4. Описание сублиматора SMH-15 и порядок работы на нем

Сублиматор SMH-15 (рис. 10) предназначен для сублимационного обезвоживания до 4 кг замороженного раствора.

Минимальная температура на конденсаторе и плитах  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Минимальное давление в камере  $10^{-2}$  мбар. Нагревательная плита имеет размер  $0,495 \times 0,310$  м. Мощность нагревателя составляет  $250\text{ В/м}^2$ .

Основные элементы управления работой сублиматора:

1. Включение/выключение электропитания сублиматора;
2. Регулятор скорости нагрева (шкала в % от мощности нагревателя);

3. Регулятор температуры нагревающей плиты, измеряется в °С;
4. Трубка ионизационного вакуума, предназначена для измерения низкого вакуума (при понижении давления цвет изменяется с бледно-розового до темно-серого. В области рабочих давлений не должно наблюдаться свечения трубки);
5. Кнопка вкл/выкл датчика ионизационного вакуума «4»;
6. Индикатор состояния систем сублиматора (высвечивает на панели сублиматора те объекты прибора, которые находятся в рабочем режиме в данный момент);
7. Нагревательная плита, на которую помещаются образцы;
8. Сублимационная камера;
9. Конденсатор-ловушка;
10. Вкл/выкл инжекции воздуха в камеру. Используется, если для удаления растворителя из камеры необходима подача воздуха в качестве газа-носителя;
11. Регулятор инжекции воздуха (регулирует скорость подачи воздуха в камеру);
12. Датчик функционирования выключателя сублиматора;
13. Клапан вакуумирования камеры (горизонтальное положение – клапан закрыт);
14. Сливной клапан талой воды из камеры;
15. Впуск воздуха в камеру;
16. Переключатель режимов работы сублиматора (переключатель «влево» – режим замораживания, переключатель «вправо» – режим сушки, вверх – выкл).

На фотографии не показаны:

- Регистратор параметров процесса (самописец может записывать следующую информацию: зависимость температуры конденсатора от времени, температуры жидкости от времени, температуры каждого из образцов от времени и давления от времени) – внизу слева;
- Вакуумметр, предназначен для измерения высокого вакуума – внизу справа;
- Кнопка, осуществляющая проверку вакуума (находится внизу вакуумметра).

### **ВКЛЮЧЕНИЕ СУБЛИМАТОРА:**

- 1) Проверьте, что клапаны 13, 14 и 15 выключены (находятся в горизонтальном положении);
- 2) Откройте кран охлаждающей воды (внизу слева);
- 3) Включите электропитание сублиматора (поверните выключатель 1);

- 4) Поверните переключатель режимов 16 на замораживание (congelation). Сублиматор начинает работать.
- 5) Выставьте температуру плиты 7: нажмите левую верхнюю кнопку на панели 3 и, не отпуская ее, вращайте ручку до выставления нужной температуры (-70°C);
- 6) Установите скорость нагрева плиты с помощью регулятора 2 (~5%).
- 7) Для увеличения скорости охлаждения плиты 7 рекомендуется открыть клапан 13 для создания в рабочей камере вакуума. Время выхода на заданную температуру составляет 40 – 60 мин;
- 8) В случае, если охлаждение плиты 7 проводилось при включенном вакууме, закройте клапан 13, после чего осторожно поверните ручку клапана 15 против часовой стрелки до появления шипения. Оставьте ручку в таком положении до прекращения поступления воздуха в камеру. Откройте клапан 15 до упора против часовой стрелки. Откройте рабочую камеру и закройте клапан 15;
- 9) Поместите криогранулят в сублимационную камеру 8 на нагревательную плиту 7. При необходимости можно поместить термопары в объем криогранулята для контроля изменения температуры образца во времени;
- 10) Закройте камеру и поверните клапан вакуумирования 13;
- 11) Пока в рабочей камере не снизится давление, придерживайте крышку камеры рукой;
- 12) При необходимости включите регистратор параметров процесса;
- 13) С помощью датчика 4 проверяйте давление в рабочей камере;
- 14) Когда давление в камере достигнет 1 мбар (прекращение свечения датчика 4) – выставьте режим «сушки» (lyophilisation) с помощью переключателя 16;
- 15) Установите температуру греющей плиты 7 с помощью регулятора 3 (по указанию преподавателя). Как правило, -10°C;
- 16) Через сутки повысьте температуру нагревателя (по указанию преподавателя). Как правило, +4°C;
- 17) Через сутки повысьте температуру нагревателя (по указанию преподавателя). Как правило, +20°C.

#### **ВЫКЛЮЧЕНИЕ СУБЛИМАТОРА:**

- 1) Поверните клапан 13 по часовой стрелке до упора;
- 2) Поверните ручку 16 влево в (положение «arret»);

- 3) Очень осторожно поворачивайте ручку клапана 15 против часовой стрелки до появления слабого шипения. После прекращения шипения продолжайте медленно поворачивать ручку, делая паузы при появлении шипения до полного его прекращения;
- 4) Откройте рабочую камеру и достаньте порошки;
- 5) Поместите извлеченные порошки в заполненный осушителем эксикатор до следующего занятия;
- 6) Оставьте камеру открытой для того, чтобы сконденсировавшийся на конденсоре 9 лед растаял;
- 7) Очистите камеру сублиматора и вытрите ее досуха.

## **2.5. Описание сублиматора Labconco FreeZone Stoppering Freeze dryer 7948030 и порядок работы на нем**

Внешний вид сублиматора Labconco 7948030 изображен на рис. 11.

Минимальная температура на конденсаторе составляет  $-50^{\circ}\text{C}$ , на плитах  $-40^{\circ}\text{C}$ . Минимальное давление в камере  $10^{-2}$  мбар. Нагревательная плита имеет размер  $0,495 \times 0,310$  м. Мощность нагревателя составляет  $250 \text{ В/м}^2$ . Можно проводить сублимационное обезвоживание до 4 кг замороженного раствора.

Задание температурного режима сублимационной сушки осуществляется с помощью панели программирования.

### **ОПИСАНИЕ ПАНЕЛИ ПРОГРАММИРОВАНИЯ СУБЛИМАТОРА**

Внешний вид панели программирования сублиматора Labconco приведен на рис. 12. Ниже приведено краткое описание элементов управления, расположенных на этой панели.

1. Дисплей.
2. Клавиша переключения между режимами работы дисплея.
3. Индикаторы. Указывают, какой из режимов работы дисплея активен в данный момент.
4. Индикатор неисправности.
5. Клавиша, при нажатии на которую происходит уменьшение задаваемого значения параметра.
6. Клавиша, при нажатии на которую происходит увеличение задаваемого значения параметра.
7. Клавиша ввода выбранного значения в память.



8. Индикаторы, показывающие, какой режим работы сублиматора выбран – автоматический (Auto) или ручной (Manual).

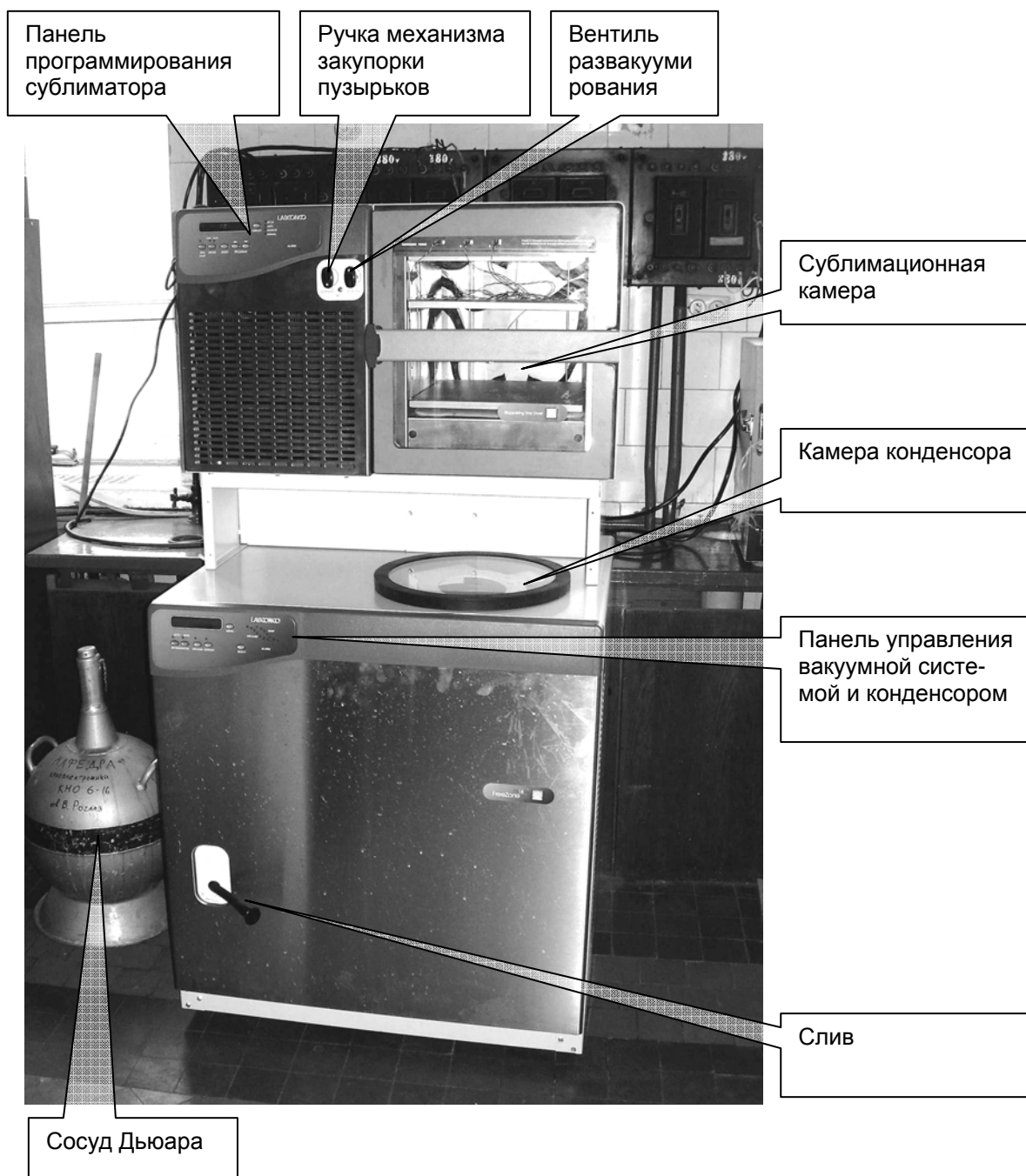


Рис. 11. Внешний вид лабораторного сублиматора Labsonco 7948030.

9. Клавиша выбора режима работы сублиматора.
10. Клавиша Запуска / Остановки процесса сублимационной сушки.
11. Индикатор Запуска / Остановки. В ходе работы сублиматора в режиме сушки данный индикатор горит. По завершении работы программы, либо при остановке процесса

он гаснет. В случае, если сублиматор работает в режиме сушки, но при этом наблюдаются отклонения от нормального течения процесса, индикатор мигает.

12. Ручка управления системой закупоривания. Данный механизм работает только тогда, когда камера вакуумирована. При использовании механизма закупоривания необходимо тщательно контролировать процесс.
13. Вентиль впуска воздуха в камеру (развакуумирование). В камеру можно подавать и другой газ, если подключить к сублиматору источник соответствующего газа.
14. Заполнение камеры газом. С помощью трубки диаметром 1/8" к сублиматору можно подключить емкость с газом для заполнения камеры после окончания процесса сублимационной сушки.

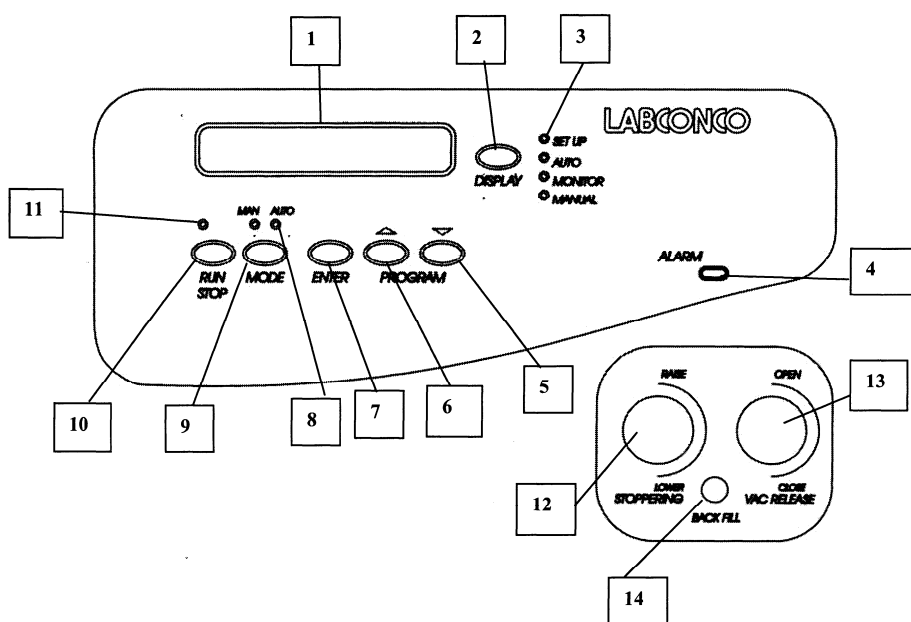


Рис. 12. Панель программирования лабораторного сублиматора Labconco 7948030.

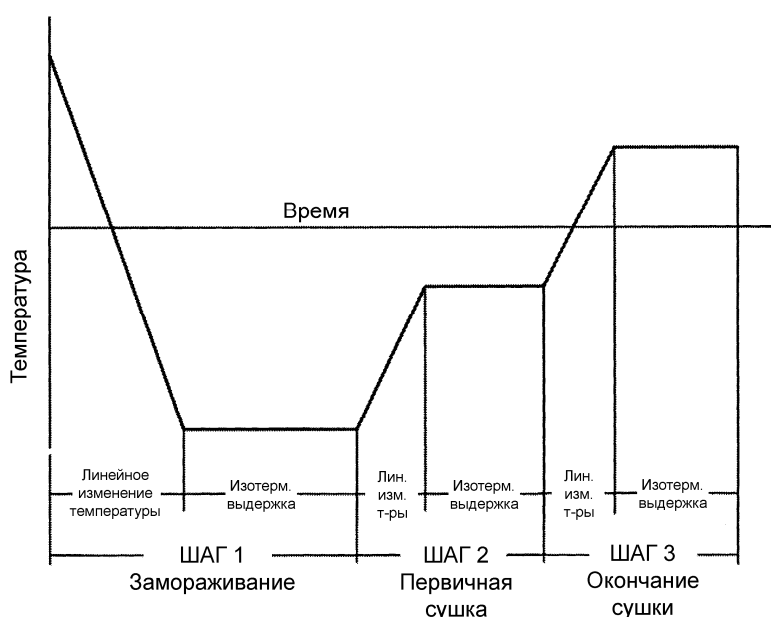
### **ПОРЯДОК ВКЛЮЧЕНИЯ СУБЛИМАТОРА И РАБОТЫ С НИМ**

Каждый раз перед тем, как приступить к работе на сублиматоре, необходимо выполнить следующие действия.

1. С помощью мягкой ткани или фильтровальной бумаги протрите внутреннюю поверхность вакуумной камеры сублиматора и удалите остатки влаги и весь мусор.
2. С помощью мягкой ткани или фильтровальной бумаги протрите внутреннюю поверхность камеры конденсора и удалите остатки влаги.
3. Убедитесь, в том, что в сливном шланге отсутствует влага и что сливная пробка установлена правильно.

4. С помощью мягкой ткани, не оставляющей волокон, либо фильтровальной бумаги протрите крышку камеры конденсора и крышку вакуумной камеры сублиматора. Наносить вакуумную смазку на эти крышки не обязательно.
5. Включите электропитание сублиматора. Выключатель питания не показан на рис.9, он расположен на левой боковой панели корпуса.

На рисунке ниже приведен пример температурного режима работы сублиматора.

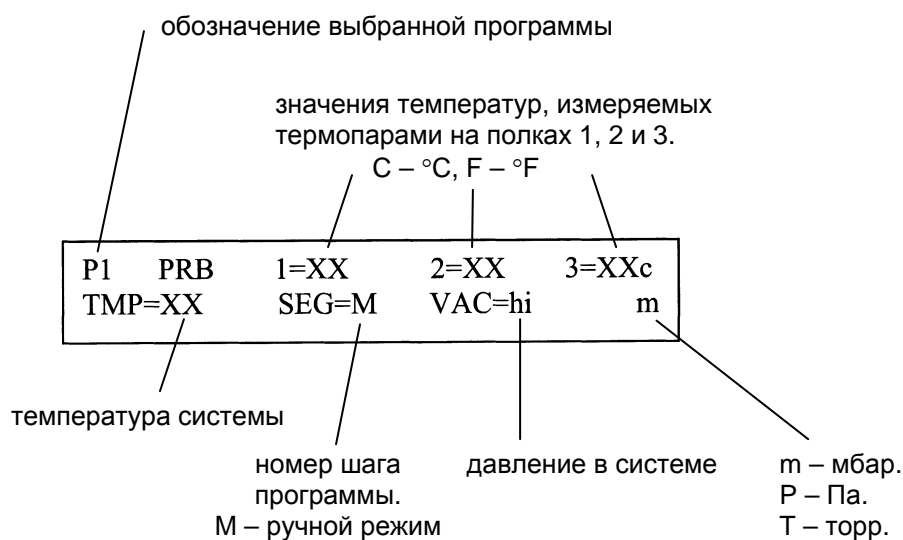


Выбор температурного режима сушки может осуществляться в ручном или автоматическом режиме. Рассмотрим порядок работы в обоих режимах.

### **Программирование сублиматора в ручном режиме**

1. Удерживайте клавишу DISPLAY нажатой до тех пор, пока не загорится индикатор MANUAL. На дисплее отобразится предыдущее заданное значение температуры. Значение температуры может быть задано в интервале от +40 °С до -40 °С с шагом 1 °С.
2. Изменить значение температуры можно с помощью клавиш со стрелками.
3. Нажмите клавишу ENTER. Если Вы не нажали клавишу ENTER в течение 10 сек, значение температуры будет установлено на предыдущую заданную величину.
4. Удерживайте клавишу MODE нажатой до тех пор, пока не загорится индикатор MANUAL.
5. Нажмите клавишу RUN / STOP. При этом загорится индикатор 11 и сублиматор начнет работу.

6. Для того, чтобы изменить значение температуры в ходе выполнения рабочего цикла, необходимо выполнить действия, перечисленные в пп. 2, 3 и 4.
7. Для того, чтобы вывести на дисплей информацию о ходе процесса, нажмите клавишу DISPLAY так, чтобы загорелся индикатор MONITOR. На дисплее будут одновременно отображаться значения текущих температуры и давления в системе, а также значения температур, измеряемых термопарами. Вы можете подключить до трех термопар. Соответствующие разъемы расположены на передней стороне вакуумной камеры. Термопары можно поместить в емкости с образцами. Если термопары не подключены, в соответствующей строке дисплея будет отображаться сообщение «-- --».
  8. Для прекращения работы нажмите клавишу RUN / STOP, после чего выключите электропитание прибора.



R – линейное изменение температуры

H – удержание температуры

TR – время, оставшееся до окончания работы, часов.

Обратите внимание:

В ручном режиме работы сублиматора на дисплее в ячейке отображения номера шага программы (SEG) отображается символ **M**.

Пока давление в системе превышает 5.0 мбар, на дисплее отображается сообщение «hi». Если температура в системе превышает +50 °C, на дисплее отображается сообщение «HI», а если ниже –50°C, то «LO».

Контроллер температуры использует значение температуры в системе, а не значения температур, измеряемых термопарами.

## Программирование сублиматора в автоматическом режиме

Каждая из пяти программ, которую можно сохранить в памяти прибора, может содержать до пяти шагов. Программирование каждого шага включает в себя задание скорости изменения температуры и значения температуры изотермической выдержки.

1. Переход в автоматический режим осуществляется нажатием клавиши DISPLAY. При этом должен загореться индикатор AUTO.
2. Для выбора программы используйте клавиши со стрелками, после чего нажмите клавишу ENTER. После этого на дисплее отобразятся параметры выбранной программы. Параметр линейного изменения температуры позволяет задать скорость нагрева или охлаждения образца. Максимальная скорость охлаждения составляет примерно 0.5°C/мин, максимальная скорость нагрева составляет примерно 1.3°C/мин. Скорость охлаждения снижается, когда температура в камере приближается к -40°C. Температура изотермической выдержки может быть задана в интервале -40 ... +40 °C с шагом 1 °C.
3. При необходимости измените значение параметров программы. На дисплее символы, соответствующие изменяемому параметру, мигают.
4. После изменения какого-либо параметра программы необходимо в течение 10 сек нажать клавишу ENTER. В противном случае система восстановит предыдущее введенное значение параметра.
5. После нажатия клавиши ENTER Вы можете изменить следующий по порядку параметр.

### Обратите внимание:

Введенная программа записывается в память и может быть повторно запущена нажатием клавиши RUN.

После запуска сублимационного цикла Вы можете изменить значения параметров работающей программы, с номером шага, большим, чем номер шага, выполняемого в настоящий момент. Параметры выполняемого шага Вы изменить не можете. Вы также не можете изменять параметры программ, не выполняемых в настоящий момент.

Для изменения параметров работающей программы необходимо выполнить следующие действия:

1. Нажмите клавишу DISPLAY. Запомните номер выполняемого шага программы.
2. Нажмите клавишу DISPLAY для перехода в режим AUTO.
3. Введите номер шага программы, следующего после выполняемого в настоящий момент.
4. Внесите необходимые изменения.
5. Нажмите клавишу ENTER.

6. После ввода программы нажмите клавишу MODE и выберите автоматический режим (AUTO).
7. Нажмите клавишу RUN / STOP. Загорится индикатор RUN и сублиматор начнет работу. Дисплей перейдет в режим отображения параметров процесса.
8. В ходе линейного изменения температуры на дисплее отображается следующее:

P1	PRB 1=28	2=29	3=28	C
TMP=30	SEG=1R	VAC=.030	M	

9. В ходе изотермической выдержки на дисплее отображается следующее:

P1	PRB 1=28	2=29	3=28	C
TMP=30	SEG=1H	VAC=.030	M	

P1	PRB 1=28	2=29	3=28	C
TMP=30	TR=4.55	VAC=0033	M	

### **ВЫКЛЮЧЕНИЕ СУБЛИМАТОРА**

1. После завершения выполнения программы на дисплее в ячейке отображения номера шага программы отобразится символ **E**, при этом система охлаждения и нагреватель автоматически отключаются.
2. Для прерывания выполнения программы нажмите клавишу RUN / STOP. При этом система охлаждения и нагреватель отключатся.
3. Если отключить электропитание прибора до завершения выполнения программы, или не прервать ее выполнения нажатием клавиши RUN / STOP, то при последующем включении электропитания сублиматор возобновит выполнение прерванной программы. При этом индикатор PROGRAM начнет мигать.
4. Переведите рукоятку впуска воздуха в камеру в положение OPEN и выключите вакуумный насос. Откройте крышку вакуумной камеры и извлеките порошки.
5. Поместите извлеченные порошки в заполненный осушителем эксикатор до следующего занятия;
6. Оставьте камеру конденсора открытой для того, чтобы сконденсировавшийся на конденсоре лед растаял;
7. Очистите камеру сублиматора и вытрите ее досуха;
8. Удалите воду из камеры конденсора.

Обратите внимание, что продукт сублимационной сушки в большинстве случаев являются крайне гигроскопичным и поэтому полученный образец необходимо сразу же после извлечения из сублиматора поместить в эксикатор.

### **ВОЗМОЖНЫЕ ПРИЧИНЫ НЕИСПРАВНОСТЕЙ ПРИ РАБОТЕ СУБЛИМАТОРА**

#### **LABCONCO**

1. Отклонение температуры от заданного значения (на дисплее мигает сообщение TMP и мигает индикатор неисправности). После стабилизации температуры в течение 20 мин отклонение измеренной температуры в камере и заданной температуры превышает  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ .
2. Отклонение давления от заданного значения (на дисплее мигает сообщение VAC и мигает индикатор неисправности). После того, как давление стабилизировалось в течение 5 мин и не изменялось на величину более 0.020 мбар, отклонение измеренной величины давления в камере превысило 0.500 мбар.
3. В режиме линейного изменения температуры температура системы стабилизировалась при значении, отличном от заданной температуры (на дисплее мигает сообщение Px и мигает индикатор неисправности).
4. Неполадки в электропитании. Если произошло отключение электропитания в ходе работы прибора, то при последующем включении прибора начнет мигать индикатор неисправности и индикатор RUN / STOP, а сублиматор возвращается к выполнению прерванной программы.
5. Сбой калибровки термопары. При включении сублиматор автоматически проверяет калибровку четырех термопар. Если калибровка одной из них неправильна, загорится индикатор неисправности и на дисплее отобразится сообщение:

TEMPERATURE SENSOR	X
CALIBRATION ERROR	

где X:

S – для контрольной термопары сублиматора,

1 – для измерительной термопары 1,

2 – для измерительной термопары 2,

3 – для измерительной термопары 3.

Замените неисправную термопару. Если неисправна измерительная термопара, Вы можете просто отключить ее.

### 3. Экспериментальная часть

Ниже приведены несколько стандартных примеров выполнения задачи.

#### 3.1. Криохимический синтез никель-цинкового феррита ( $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

##### 3.1.1. Приготовление исходных растворов

Для приготовления исходных растворов возьмите навески следующих веществ:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Необходимые количества исходных солей рассчитывают, исходя из требуемой массы конечного продукта (например, 5 г). Использование сульфатов обусловлено тем, что растворы нитратов в большей степени подвержены стеклованию, что затрудняет удаление льда из криогранул. Раздельно растворите навески солей в соответствующем количестве дистиллированной воды. Кристаллогидраты сульфатов никеля и цинка растворите в 50 мл воды. Соль Мора растворите в 100 мл воды. Для определения точных концентраций полученных растворов используйте метод комплексонометрического титрования.

##### 3.1.2. Определение концентрации компонентов

##### **Определение железа (II)**

Количественно железо(II) комплексонометрическим методом определить не удастся, поскольку комплексопат железа (II) значительно менее устойчив, чем комплексопат железа (III) и крайне неустойчив по отношению к окислителям (железо (III) с ЭДТА при  $\text{pH} > 1.3$  образует комплекс состава  $\text{FeY}^-$  с константой устойчивости  $1.26 \cdot 10^{25}$ ; константа устойчивости комплексопата железа (II) составляет  $2.0 \cdot 10^{14}$  в тех же условиях). Поэтому комплексонометрически определяют только железо (III). В качестве металлоиндикаторов используют тайрон, салициловую или сульфосалициловую кислоты. Эти индикаторы в растворах бесцветны, но образуют с железом (III) интенсивно окрашенные комплексы: красного цвета с тайроном, фиолетового цвета с салициловой или сульфосалициловой кислотами.

Раствор трехвалентного железа нейтрализуют разбавленным раствором аммиака и, после нагревания до  $60^\circ\text{C}$  и добавления индикатора (сульфосалициловой кислоты), титруют раствором комплексона до перехода окраски от красной к желтой. Комплексопат железа (III) слабо окрашен в желтый цвет, поэтому при его больших концентрациях переход окраски – постепенный (красная – оранжевая – желтая окраски) и результаты получаются заниженными. Поэтому лучше титровать сильно разбавленные растворы приблизительно  $0,001 \text{ M}$ , в которых окраска комплексопата железа не оказывает существенного влияния.



Реагенты:

- ЭДТА, 0,05 М стандартный раствор
- Металлоиндикатор: сульфосалициловая кислота, 2.5%-ный водный раствор
- Соляная кислота, HCl, 1 М, 2 М растворы и концентрированная с плотностью 1,17 г/мл
- Азотная кислота, HNO<sub>3</sub>, концентрированная с плотностью 1.4 г/мл
- Аммиак, NH<sub>3</sub>, 10%-ный раствор

Разбавьте исходный раствор в 10 раз. Аликвотную часть 10,00 мл пипеткой перенесите в коническую колбу для титрования вместимостью 100 мл, добавьте 5 мл конц. HCl и 2 мл конц. HNO<sub>3</sub> для окисления железа (II). Накройте колбу часовым стеклом, поместите на песчаную баню и нагревайте до кипения и появления оранжево-желтой окраски раствора. Затем нейтрализуйте раствор аммиаком до изменения окраски на желтую (появляется слабая исчезающая муть). После этого добавьте 1–2 капли 2М HCl, 1 мл 1М HCl, разбавьте дистиллированной водой до 50 мл и нагрейте почти до кипения. В горячий раствор добавьте 4–5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруйте раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из фиолетовой в чисто-желтую или лимонно-желтую.

### **Определение никеля (II)**

Реакцию титрования никеля стандартным раствором ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия) проводят в аммиачной среде. В качестве индикатора используют мурексид.

Реагенты:

- ЭДТА, 0,05 М стандартный раствор
- Металлоиндикатор: мурексид, смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:10
- Аммиак, NH<sub>3</sub>, 10%-ный раствор

К анализируемому раствору соли никеля, содержащему примерно 0.001 моль никеля, добавьте 25% водный раствор аммиака до полного растворения осадка гидроокиси никеля. Затем добавьте индикатор (смесь хлорида натрия с мурексидом в соотношении 10:1) и титруйте раствором ЭДТА до перехода окраски из оранжево-желтой в пурпурную.

### Определение цинка (III)

Ионы цинка образуют с ЭДТА бесцветный комплекс состава  $ZnY^{2-}$  с константой устойчивости  $3.27 \cdot 10^{16}$ . Прямое титрование проводят в присутствии индикатора ПАН (1,2-(пиридилазо) 2-нафтол) при pH 5 (константа устойчивости  $7.0 \cdot 10^{11}$ ).

Реагенты:

- ЭДТА, 0,0500 М стандартный раствор
- Металлоиндикатор: ПАН, 0.1% спиртовой раствор
- Ацетатный буферный раствор с pH 4.8

Аликвотную часть 10.00 мл анализируемого раствора соли цинка поместите в коническую колбу, добавьте 20 мл воды, 5 мл ацетатного буферного раствора и 2–3 капли индикатора. Титруйте раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из красной в желто-оранжевую.

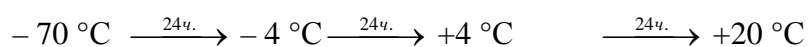
#### 3.1.3. Получение криогранулята

Для синтеза  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  используйте приготовленные водные растворы сульфатов Ni и Zn, а также соли Мора. При их смешении образуется истинный раствор. Рекомендуемая величина pH приготовленного раствора смеси солей – 1.5–2.5. Нижняя величина pH обусловлена замедленностью процессов сублимационной сушки в сильноокислых средах, верхнее – потерей раствором стабильности в результате окисления  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  кислородом воздуха и гидролизом, часто приводящему к выпадению осадка. Поэтому растворы с  $pH \geq 2.0$  нельзя хранить в течение продолжительного времени, их следует использовать сразу после приготовления и анализа.

Раствор, содержащий стехиометрическую смесь исходных сульфатов  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$  распылите при перемешивании в жидкий азот с помощью пневматической форсунки.

#### 3.1.4. Сублимационное обезвоживание

Проведите сублимацию в камере сублимационной сушки (в течение 3-х суток) при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мбар в температурном интервале от – 70 до + 20 °C например, по приведенному ниже температурному режиму:



После извлечения из сублиматора полученный сублимиат перенесите в полиэтиленовые пакеты и поместите их в эксикатор, поскольку сублимиат очень быстро поглощает влагу.

### 3.1.5. Термическое разложение сублимата

Для определения условий синтеза порошка феррита проведите термогравиметрический анализ продукта криохимической сушки в политермическом режиме на воздухе (скорость нагрева 10°/мин до температуры 1000°С). Рекомендуемая масса образца, необходимая для проведения термического анализа, составляет 50–100 мг.

Проведите отжиг продукта криохимической сушки в муфельной печи на воздухе при выбранной по результатам термического анализа температуре. Отжиг рекомендуется проводить в никелевой лодочке или широком алундовом тигле так, чтобы толщина слоя разлагаемого порошка была не более 0,5–1 см. Определите полноту разложения сульфатов (используя, например, реакцию осаждения сульфата бария).

### 3.1.6. Анализ полученного порошка

Исследуйте полученный порошок методами рентгенофазового и седиментационного анализа (или растровой электронной микроскопии, РЭМ), проведите магнитные измерения (зависимость намагниченности от приложенного магнитного поля). Если вы использовали метод РЭМ, определите параметры распределения частиц по размерам по методу укрупненных показателей Салтыкова (см. приложение). Проанализируйте полученные результаты, сделайте выводы.

Составьте отчет о работе, в котором приведите полученные в ходе выполнения задачи наблюдения и экспериментальные данные в виде графиков и микрофотографий.

## **3.2. Криохимический синтез из комплексонатных прекурсоров (на примере цирконата бария $\text{BaZrO}_3$ и титаната стронция $\text{SrTiO}_3$ )**

### 3.2.1. Синтез комплексоната бария

Поместите рассчитанное количество ЭДТК (этилендиаминтетрауксусной кислоты) в стакан объемом 1л, добавьте дистиллированной воды (200мл) и нагрейте раствор до кипения. К полученному раствору ЭДТК при нагревании и перемешивании добавьте навеску карбоната бария. Раствор охладите, взболтайте, а затем перенесите в мерную колбу объем 200 мл и доведите объем раствора до метки.

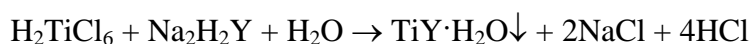
### 3.2.2. Синтез комплексоната циркония

Поместите ЭДТК (10,581 г) в стакан объемом 1л, добавьте дистиллированной воды (200мл) и нагрейте до кипения. Навеску  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворите в дистиллированной воде (30мл) и при нагревании и перемешивании добавьте к раствору ЭДТК. Упарьте

полученный раствор в два раза, после чего выдержите для раствор при комнатной температуре до начала выпадения кристаллов, а потом в холодильной камере. После этого отфильтруйте выпавший осадок на воронке Бюхнера с двойным бумажным фильтром и высушите на воздухе в течение 20 часов. Рассчитайте выход полученного продукта.

### 3.2.3. Синтез комплексоната титана

Навеску 22 г ЭДТА ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ;  $\text{Y} = [(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ) растворите в 200 мл  $\text{H}_2\text{O}$  при нагревании. Из капельной воронки медленно прикапайте к полученному раствору 25 мл (0,05моль) 2М раствора  $\text{H}_2\text{TiCl}_6$ . После добавления примерно 10 мл раствора начнет образовываться белый осадок по реакции:



Осадок отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите на воздухе. Высушенный осадок  $\text{TiY} \cdot \text{H}_2\text{O}$  поместите в стакан емкостью 0,5 л и добавьте в 200 мл дистиллированной воды. При нагревании и перемешивании медленно прикапывайте разбавленный раствор аммиака (10 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_3$  на 100мл  $\text{H}_2\text{O}$ ). При  $\text{pH} = 3$  осадок начнет растворяться. Раствор аммиака добавляйте до  $\text{pH} = 5$ .

### 3.2.4. Синтез комплексоната стронция

Навеску  $\text{SrCO}_3$  (4,826 г) растворите при нагревании и перемешивании в 300 мл воды при медленном добавлении 10,032 г гексаметилендиаминтетрауксусной кислоты ( $\text{H}_4\text{Г}$ ). При этом осадок карбоната стронция постепенно растворяется с выделением  $\text{CO}_2$  по реакции.



Полученный раствор упарьте до 200 мл. При стоянии раствора в нем образуются крупные, плохо растворимые в воде белые кристаллы, которые снова растворяются при нагревании и перемешивании после добавления разбавленного раствора аммиака (100 мл концентрированного раствора  $\text{NH}_3$  на 100 мл воды) до  $\text{pH} = 5-7$ .

### 3.2.5. Определение концентраций компонентов

Для определения точного содержания циркония в полученном осадке комплексоната проведите гравиметрический анализ. Предварительно прокалите небольшие алундовые тигли (объемом до 10 мл) в пламени горелки в течение 20 минут до постоянной массы. Поместите навески комплексоната (около 100 мг) в отожженные тигли и проведите отжиг в муфельной печи при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. По полученным данным определите количественный состав осадка ( $\text{ZrA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Аналогичным образом определите состав комплексоната титана.

### 3.2.6. Получение криогранулята

Рассчитайте объемы растворов, содержащих соответствующие комплексоны, и смешайте их. Распылите при перемешивании в жидкий азот с помощью пневматической форсунки.

### 3.2.7. Сублимационное обезвоживание

Проведите сублимацию в камере сублимационной сушики (в течение 3-х суток) при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мбар в температурном интервале от  $-70^{\circ}\text{C}$  до  $+20^{\circ}\text{C}$  по приведенному ниже температурному режиму:

$$-70^{\circ}\text{C} \xrightarrow{24\text{ч.}} -4^{\circ}\text{C} \xrightarrow{24\text{ч.}} +4^{\circ}\text{C} \xrightarrow{24\text{ч.}} +20^{\circ}\text{C}$$

После извлечения из сублиматора полученный сублимат перенесите в полиэтиленовые пакеты и поместите их в эксикатор, поскольку сублимат очень быстро поглощает влагу.

### 3.2.8. Термическое разложение сублимата

Для определения условий термического разложения проведите термогравиметрический анализ продукта криохимической сушики в политермическом режиме на воздухе (скорость нагрева  $10^{\circ}/\text{мин}$  до температуры  $1000^{\circ}\text{C}$ ). Рекомендуемая масса образца, необходимая для проведения термического анализа, составляет 50–100 мг.

Проведите отжиг продукта криохимической сушики в муфельной печи на воздухе при выбранной температуре и продолжительности. Отжиг рекомендуется проводить в никелевой лодочке или широком тигле так, чтобы толщина слоя разлагаемого порошка была не более 0,5–1 см.

Альтернативно отжиг полученного криопрекурсора можно провести методом матричной изоляции. Проведите выбор соли-наполнителя исходя из следующих требований к ней: химическая инертность, температура ее плавления должна быть ниже процесса фазообразования. Смешайте криопрекурсор и соль-прекурсор из расчета 1:5 по массе. Исходные вещества предварительно перемешайте в агатовой ступке, после чего подвергните помолу в планетарной мельнице в течение 20 минут (соотношение суммарной массы порошка и массы шаров 1:5), используя агатовые барабаны и агатовые мелющие тела. Для сравнения проведите холостой опыт – осуществите помол криопрекурсора без соли-наполнителя. Проведите отжиг полученных образцов при  $750^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов (скорость нагрева  $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). После этого образцы с наполнителем промойте несколькими порциями дистиллированной воды объемом по 80 мл. После нескольких промывок определите

полноту удаления хлорид-ионов из порошка (например, используя реакцию осаждения хлорида серебра), и высушите в сушильном шкафу при температуре 200°C.

#### 3.2.9. Анализ полученного порошка

Исследуйте полученные порошки методами рентгенофазового и седиментационного анализа (или растровой электронной микроскопии, РЭМ). Проведите расчет параметров элементарной ячейки по методу МНК. Если вы использовали метод РЭМ, определите параметры распределения частиц по размерам по методу укрупненных показателей Салтыкова (см. приложение). Проанализируйте полученные результаты, сделайте выводы.

Составьте отчет о работе, в котором приведите полученные в ходе выполнения задачи экспериментальные данные, графики и микрофотографии

### **3.3. Криохимический синтез ВТСП-керамики (на примере купрата иттрия-бария $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )**

#### 3.3.1. Приготовление исходных растворов

Рассчитайте необходимые количества солей нитратов иттрия, меди, бария (или нитрита бария) для приготовления 100–200 мл каждого раствора со следующими концентрациями:  $\text{Y}^{3+}$  – 1 М;  $\text{Cu}^{2+}$  – 2 М;  $\text{Ba}^{2+}$  – 0.2 М.

На технических весах взвесьте рассчитанные количества солей. В сухие конические или плоскодонные колбы емкостью 200–250 мл налейте дистиллированной воды и внесите полученные навески. После растворения солей (растворение лучше проводить при перемешивании раствора) отфильтруйте растворы на воронке Бюхнера с двойным фильтром (синяя лента). Отфильтрованные растворы поместите в банки с резиновыми или завинчивающимися крышками и дайте им постоять в течение суток. Отберите аликвоты каждого раствора и определите концентрации нитратов (нитритов) исходных элементов по стандартным методикам. Рассчитайте объем раствора каждого компонента, необходимого для приготовления заданного количества порошка (например, 1 г). Смешайте рассчитанное количество растворов таким образом, чтобы концентрация бария в конечном растворе не превышала 0,23 М (при необходимости добавьте дистиллированной воды **перед** добавлением раствора соли бария).

#### 3.3.2. Получение криогранулята

Распылите полученный раствор при перемешивании в жидкий азот с помощью пневматической форсунки.

### 3.3.3. Сублимационное обезвоживание

Проведите сублимацию в камере сублимационной сушки (в течение 3-х суток) при давлении  $5 \cdot 10^{-2}$  мбар в температурном интервале от  $-70$  до  $+20$  °С по приведенному ниже температурному режиму:

$$-70 \text{ °С} \xrightarrow{24\text{ч.}} -4 \text{ °С} \xrightarrow{24\text{ч.}} +4 \text{ °С} \xrightarrow{24\text{ч.}} +20 \text{ °С}$$

После извлечения из сублиматора полученный сублимат перенесите в полиэтиленовые пакеты и поместите их в эксикатор, поскольку сублимат очень быстро поглощает влагу.

### 3.3.4. Термическое разложение сублимата

Порошки, полученные в результате сублимационной сушки, поместите в никелевые лодочки или широкие алундовые тигли равномерным слоем так, чтобы толщина слоя не превышала 0,5 см. Внесите порошок в предварительно разогретую до температуры  $850$ °С муфельную печь, установленную под тягой, и дождитесь окончания выделения нитрозных газов. Закройте дверцу печи. Выдержите порошок в печи в течение 30 мин.

### 3.3.5. Анализ полученного порошка

Исследуйте полученный порошок методами рентгенофазового и седиментационного анализа (или растровой электронной микроскопии, РЭМ). Если вы использовали метод РЭМ, определите параметры распределения частиц по размерам по методу укрупненных показателей Салтыкова. Проанализируйте полученные результаты, сделайте выводы.

### 3.3.6. Получение керамики ВТСИ из оксидного порошка

Спрессуйте таблетки (диаметр 8 мм, давление 4 т) из полученного на предыдущем этапе порошка, используя гидравлический лабораторный пресс. Предварительно выбрав условия (температура, состав газовой фазы, продолжительность термообработки), проведите спекание таблеток. С помощью микрометра измерьте геометрические размеры таблеток до и после спекания. После измерения размеров таблеток взвесьте их на аналитических весах и определите плотность таблеток.

Проанализируйте полученную керамику методами рентгенофазового анализа и РЭМ. Исследуйте электрофизические свойства полученных таблеток.

Составьте отчет о работе, в котором приведите полученные в ходе выполнения задачи экспериментальные данные, графики и микрофотографии

### 3.4. Образец отчета о работе в спецпрактикуме

Письменный отчет, представляемый студентом, должен содержать следующие разделы:

1) *Содержание*

Отражает план отчета с указанием страниц на каждый раздел.

2) *Введение*

Должно содержать цель работы, ее смысл и объяснение используемого метода в данной работе – плюсы и минусы.

3) *Литературный обзор*

Отражение используемой методики в данной работе в литературе: общая теория; технические тонкости; описание аппаратуры, которая может быть использована; возможные исходные препараты; возможные сложности при использовании данной методики и др.

Кроме того, обязательно указать альтернативные методы получения целевого продукта; химический состав и строение встречающихся в работе соединений; области их применения.

4) *Экспериментальная часть*

Детальное описание проведенной вами работы: аппаратуру, которую вы при этом использовали; исходные препараты и их получение; все расчеты; условия эксперимента; описания методик и т.п.

5) *Обсуждение результатов*

Укажите использованные методы исследования полученных продуктов, условия проведения экспериментов, полученные результаты и их обсуждение.

6) *Выводы*

Краткое перечисление полученных результатов.

7) *Список литературы*

Список используемой литературы, ссылки на работы, на которые Вы ссылаетесь или используете – это могут быть книги, статьи, страницы в Интернете, а также собственные и чужие идеи.



Пример оформления ссылок:

**Книги:**

Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир. 1987. 203 с.

Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications / Ed. H.M. Kingston, S.J. Haswell. Washington: American chemical society, 1997. 772 p.

**Диссертации:**

Ванецев А.С. Микроволновой синтез простых и сложных металлоксидов из солевых прекурсоров. Дисс. канд. хим. наук. М.: МГУ, 2004. 142 с.

**Статьи:**

Suslick K.S., Casadonte D.J., Doktycz S.J. The effects of ultrasound on nickel and copper powders // Solid State Ionics. 1989. V. 32-33. P. 444-452.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Нарисуйте диаграмму состояния воды. Укажите условия, соответствующие проведению криохимической сушки (метод сублимационного обезвоживания)?
2. Какие процессы используются в криохимической технологии?
3. Каково различие между режимами замораживания и сушки сублиматора?
4. Что такое криокристаллизация?
5. Что такое криоэкстрагирование?
6. Что такое криоосаждение?
7. Какие виды энергоподвода используются в процессе сублимационной сушки чаще всего?
8. В каком диапазоне давлений и температур можно осуществлять процесс сублимационной сушки? Какой траекторией описывается процесс в поле фазовой диаграммы воды?
9. С какой части объема криогранулы начинается сублимация?
10. Какие факторы определяют продолжительность процесса сублимационного обезвоживания?
11. На что нужно обращать внимание при выборе температурного режима процесса криохимической сушки? К чему может привести неправильный выбор режима?
12. Можно ли в криохимической технологии использовать не истинные растворы, а коллоидные растворы, суспензии, эмульсии?

## 5. Рекомендуемая литература

1. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев. Основы криохимической технологии: Учеб. пособие для хим. спец. ун-тов и хим. технол. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1987.
2. Ю.Д. Третьяков. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи Химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 899–916.
3. Основы криохимической технологии. Под ред. С.И. Вольфковича, Ю.Д. Третьякова. Химический факультет. М.:, 1980.
4. O.A. Shlyakhtin, N.N. Oleynikov, Yu.D. Tretyakov. Cryochemical Synthesis of Materials. *in* Chemical Processing of Ceramics, Second Edition (Materials engineering). Taylor & Francis Group, 2005.
5. Ю.Д. Третьяков. Низкотемпературные процессы в химии и технологии // Соросовский образовательный журнал. 1996. №4. С. 45–51.
6. М.Б. Генералов. Криохимическая нанотехнология. М.: ИКЦ «Академия». 2006. 325 С.
7. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия / Большая российская энциклопедия. 1988-1998.
8. Р. Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. М.: Издательство иностранной литературы. 1955.
9. Справочник химика. Л.: Химия. 1964–1968.
10. Координационная химия редкоземельных элементов. Под ред. В.И. Спицына, Л.И. Мартыненко, М. 1979.
11. С.А. Салтыков. Стереометрическая кристаллография. М.: Металлургия, 1970.
12. Л.М. Ковба. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 1991.
13. Серия монографий «Аналитическая химия элементов». М.: Наука.

## 6. Приложение

### 6.1. Статистическая обработка результатов эксперимента

Результаты количественного анализа должны быть представлены с указанием доверительного интервала ( $\bar{A} \pm \Delta$ ). Доверительный интервал  $\Delta$  рассчитывается по формуле:

$$\Delta = \frac{\sigma \cdot t\{p, f\}}{\sqrt{n}},$$

где  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$  стандартное отклонение ( $x_i$  –  $i$ й результат измерений,  $\bar{x}$  –

среднее по выборке,  $n$  – число членов выборки),  $t\{p, f\}$  – критерий Стьюдента для  $f = n - 1$  степеней свободы и выбранного уровня значимости  $p$  для двусторонней критической области (см. табл. 1).

### 6.2. Метод укрупненных показателей Салтыкова

Определение параметров распределения частиц по размерам по данным микроскопических измерений проводят методом укрупненных показателей Салтыкова. Метод заключается в описании зависимости числа частиц в размерной группе от среднего размера частиц размерной группы функцией интегрального нормального или интегрального логарифмически нормального распределения. Используя полученные вами микрофотографии, определите примерный максимальный и минимальный размер частиц. Разбейте интервал между максимальным и минимальным размером на 15–20 меньших одинаковых интервалов (размерных групп). Проведите измерение размеров 200–300 частиц на микрофотографиях. Определите число частиц, соответствующих каждой размерной группе и заполните таблицу:

Номер размерной группы $i$	Средний размер частиц размерной группы $D_i$ , мкм	$\ln(D_i)$	число частиц в размерной группе, $N_i$	набегающая сумма, $S_i = \frac{\sum_{j=1}^i N_j}{\sum_i N_i}$	параметр $t$ (см. табл. 2)

Набегающая сумма вычисляется делением числа частиц, относящихся к размерным группам, номер которых меньше или равен  $I$  на общее число частиц.

Постройте зависимости  $t(D)$  и  $t(\ln D)$  и линеаризуйте их (например, с использованием пакета Originlab Origin). Определите значения фактора парной корреляции ( $R^2$ ) для обоих случаев. Определите тип распределения частиц по размерам – нормальное или логарифмически нормальное.

Линейная интерполяция позволит получить параметры распределения по размерам: точка пересечения прямой с осью  $x$  – средний размер ( $\bar{D}$ ) или средний логарифм размера ( $\overline{\ln D}$ ) частиц; котангенс угла наклона – стандартное отклонение для среднего размера частиц ( $\sigma_D$ ) или среднего логарифма размера ( $\sigma_{\ln D}$ ).

В том случае, если распределение подчиняется логарифмически нормальному закону, следует провести пересчет  $\overline{\ln D}$  и  $\sigma_{\ln D}$  в  $\bar{D}$  и  $\sigma_D$  по следующим формулам:

$$\bar{D} = \exp\left[\overline{\ln D} + \frac{1}{2}\sigma_{\ln D}^2\right]; \quad \sigma_D^2 = \bar{D}^2 \cdot [\exp(\sigma_{\ln D}^2) - 1].$$

Таблица 2. Значения  $t$ -критерия Стьюдента.

$f$	$p$			
	0,10	0,05	0,02	0,01
1	6,31	12,71	31,82	63,66
2	2,92	4,30	6,96	9,92
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,36	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,89	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17

Таблица 3. Значения функции нормального распределения  $\Phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t e^{-\frac{z^2}{2}} dz$ .

$t$	+0,00	+0,01	+0,02	+0,03	+0,04	+0,05	+0,06	+0,07	+0,08	+0,09
-0,10	0,4602	0,4641	0,4681	0,4721	0,4761	0,4801	0,4840	0,4880	0,4920	0,4960
0,00	0,5000	0,5040	0,5080	0,5120	0,5160	0,5199	0,5239	0,5279	0,5319	0,5359
0,10	0,5398	0,5438	0,5478	0,5517	0,5557	0,5596	0,5636	0,5675	0,5714	0,5753
0,20	0,5793	0,5832	0,5871	0,5910	0,5948	0,5987	0,6026	0,6064	0,6103	0,6141
0,30	0,6179	0,6217	0,6255	0,6293	0,6331	0,6368	0,6406	0,6443	0,6480	0,6517
0,40	0,6554	0,6591	0,6628	0,6664	0,6700	0,6736	0,6772	0,6808	0,6844	0,6879
0,50	0,6915	0,6950	0,6985	0,7019	0,7054	0,7088	0,7123	0,7157	0,7190	0,7224
0,60	0,7257	0,7291	0,7324	0,7357	0,7389	0,7422	0,7454	0,7486	0,7517	0,7549
0,70	0,7580	0,7611	0,7642	0,7673	0,7704	0,7734	0,7764	0,7794	0,7823	0,7852
0,80	0,7881	0,7910	0,7939	0,7967	0,7995	0,8023	0,8051	0,8078	0,8106	0,8133
0,90	0,8159	0,8186	0,8212	0,8238	0,8264	0,8289	0,8315	0,8340	0,8365	0,8389
1,00	0,8413	0,8438	0,8461	0,8485	0,8508	0,8531	0,8554	0,8577	0,8599	0,8621
1,10	0,8643	0,8665	0,8686	0,8708	0,8729	0,8749	0,8770	0,8790	0,8810	0,8830
1,20	0,8849	0,8869	0,8888	0,8907	0,8925	0,8944	0,8962	0,8980	0,8997	0,9015
1,30	0,9032	0,9049	0,9066	0,9082	0,9099	0,9115	0,9131	0,9147	0,9162	0,9177
1,40	0,9192	0,9207	0,9222	0,9236	0,9251	0,9265	0,9279	0,9292	0,9306	0,9319
1,50	0,9332	0,9345	0,9357	0,9370	0,9382	0,9394	0,9406	0,9418	0,9429	0,9441
1,60	0,9452	0,9463	0,9474	0,9484	0,9495	0,9505	0,9515	0,9525	0,9535	0,9545
1,70	0,9554	0,9564	0,9573	0,9582	0,9591	0,9599	0,9608	0,9616	0,9625	0,9633
1,80	0,9641	0,9649	0,9656	0,9664	0,9671	0,9678	0,9686	0,9693	0,9699	0,9706
1,90	0,9713	0,9719	0,9726	0,9732	0,9738	0,9744	0,9750	0,9756	0,9761	0,9767
2,00	0,9772	0,9778	0,9783	0,9788	0,9793	0,9798	0,9803	0,9808	0,9812	0,9817
2,10	0,9821	0,9826	0,9830	0,9834	0,9838	0,9842	0,9846	0,9850	0,9854	0,9857
2,20	0,9861	0,9864	0,9868	0,9871	0,9875	0,9878	0,9881	0,9884	0,9887	0,9890
2,30	0,9893	0,9896	0,9898	0,9901	0,9904	0,9906	0,9909	0,9911	0,9913	0,9916
2,40	0,9918	0,9920	0,9922	0,9925	0,9927	0,9929	0,9931	0,9932	0,9934	0,9936

## 2. СИНТЕЗ SbSI МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО ТРАНСПОРТА

Алешин В.А.

<b>1. Введение.....</b>	<b>55</b>
1.1. Постановка задачи.....	55
1.2. План-схема работы.....	56
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>57</b>
2.1. Основы теории химического транспорта.....	57
2.1.1. Химический транспорт в газовой фазе.....	57
2.1.2. Направление химического транспорта.....	57
2.1.3. Скорость химического транспорта.....	58
2.2. Выбор условий синтеза SbSI методом химического транспорта.....	59
2.2.1. Исходные условия.....	59
2.2.2. Основные принципы выбора условий получения кристаллического SbSI.....	60
2.2.3. Управление скоростью массопереноса.....	62
2.3. Описание программы «SbSI».....	62
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>64</b>
3.1. Синтез SbSI.....	64
3.2. Рост кристаллов.....	64
3.3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей массопереноса.....	65
3.4. Рентгенофазовый анализ.....	65
3.5. Определение температуры Кюри.....	66
3.6. Оформление отчета.....	66
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>67</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>68</b>

## 1. Введение

Метод газофазного химического транспорта используется для получения кристаллов нелетучих или труднолетучих веществ, а также очистки тугоплавких металлов. Использование химического транспорта позволяет существенно снизить температуру процесса кристаллизации или очистки неорганических веществ.

В качестве объекта химического транспорта в данной работе рассматривается сульфоидид сурьмы, плавящийся при 400°C, и разлагающийся при нагревании на летучий иодид сурьмы и нелетучий сульфид сурьмы. Сульфоидид сурьмы относится к классу веществ, сочетающих сегнетоэлектрические и полупроводниковые свойства, и отличается от других сегнетоэлектриков самым большим значением объемного пьезомодуля.

**Целью данной задачи** спецпрактикума является освоение теоретических основ и практических приемов получения из пара соединений, разлагающихся при испарении, на примере сульфоидида сурьмы. В работе предлагается синтезировать SbSI и получить монокристаллы этого соединения методом химического транспорта. Работа состоит из двух основных частей – теоретической и экспериментальной.

### 1.1. Постановка задачи

Студентам предлагается самостоятельно выбрать условия получения кристаллов SbSI из пара с использованием термодинамических и кинетических критериев. В качестве термодинамической основы выбора условий синтеза SbSI и роста кристаллов этого соединения рекомендуется использовать P-T-x фазовую диаграмму системы  $Sb_2S_3 - SbI_3$ . Для определения оптимальной добавки серы предлагается рассчитать зависимость скорости массопереноса от количества добавляемой серы с использованием программы “SbSI”.

В ходе выполнения задачи студенты должны освоить следующие теоретические разделы:

- P-T-x фазовые диаграммы как основа выбора термодинамических условий получения конденсированных фаз заданного состава.
- Химический транспорт через пар. Термодинамические принципы выбора транспортирующего агента.
- Массоперенос через газовую фазу. Типы массопереноса: диффузия (концентрационная и термодиффузия), гравитационно-конвективные потоки (термические и концентрационные), стефановский поток. Лимитирующие стадии массопереноса.



Расчет скоростей массопереноса в зависимости от температур испарения, кристаллизации, также концентрации транспортирующего агента.

- Испарение и кристаллизация. Понятие о кристаллизации из пара и лимитирующих стадиях кристаллизации. Оптимизация условий кристаллизации из пара.
- Сегнетоэлектрические свойства SbSI. Взаимосвязь сегнетоэлектрических и механических свойств SbSI с его кристаллическим строением.

## **1.2. План-схема работы**

- Знакомство с литературой. Теоретический выбор условий кристаллизации и расчет количества транспортирующего агента. Построение графиков зависимостей скорости массопереноса SbSI: а) от концентрации серы в газовой фазе; б) от температур испарения и кристаллизации.
- Синтез SbSI и рентгенофазовый анализ полученного соединения.
- Подготовка и загрузка ампулы для роста кристаллов.
- Проведение эксперимента по росту кристаллов SbSI из пара.
- Рентгенофазовый анализ полученных кристаллов.
- Обработка данных по скоростям массопереноса, сравнение с расчетом.
- Построение температурной зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов SbSI и определение температуры Кюри ( $T_c$ ).
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.

## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Основы теории химического транспорта

#### 2.1.1. Химический транспорт в газовой фазе

Химическим транспортом называют явление массопереноса в градиенте температур под воздействием добавки небольшого количества летучего вещества, называемого *транспортирующим агентом* или *транспортёром*. Транспортирующий агент не расходуется в процессе переноса *транспортируемого вещества*.

Химический транспорт в газовой среде осуществляется в результате обратимой химической реакции взаимодействия транспортирующего агента с транспортируемым веществом с образованием газообразных продуктов реакции. Такая реакция называется *химической транспортной реакцией* и в общем случае может быть записана в следующем виде:



где: A(кр.) - транспортируемое вещество; B(г.) - транспортирующий агент; C(г.), D(г.) - газообразные продукты реакции.

Принципиальная схема химического транспорта вещества A(тв.) через газовую фазу приведена на рис.1.

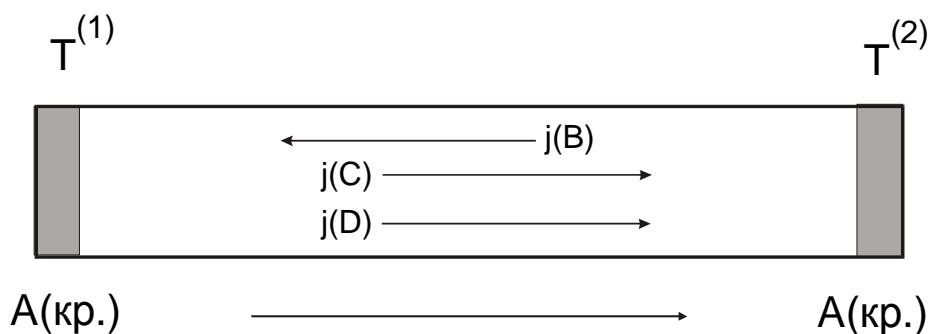


Рис.1. Схема химического транспорта.

#### 2.1.2. Направление химического транспорта

При химическом транспорте (см. рис.1) в зоне с температурой  $T^{(1)}$  происходит прямая реакция (1) взаимодействия транспортирующего агента B(г.) с исходным веществом A(кр.), сопровождающаяся выделением газообразных продуктов C(г.) и D(г.). Газообразные продукты реакции переносятся в противоположный конец ампулы с температурой  $T^{(2)}$ . При температуре  $T^{(2)}$  протекает обратная реакция, сопровождающаяся кристаллизацией транспортируемого вещества A(кр.) и выделением транспортирующего

агента В(г.). Транспортирующий агент возвращается обратно в зону ( $T^{(1)}$ ), и цикл многократно повторяется до полного переноса транспортируемого вещества.

Перенос вещества при химическом транспорте может идти как от более высокой температуры к более низкой, так и наоборот [2]. Направление химического транспорта определяется знаком энтальпии реакции (1). Если реакция (1) идет с поглощением тепла ( $\Delta_r H > 0$ ), то химический транспорт идет от более высокой температуры к более низкой. При выделении тепла реакции ( $\Delta_r H < 0$ ) вещество переносится в обратном направлении.

Вполне естественно, что химический транспорт может происходить только при наличии в паре заметных количеств всех газообразных участников реакции (1). Это возможно в случае близости константы равновесия ( $K_p$ ) химической транспортной реакции к единице. В работе [2] на основании анализа многочисленных экспериментальных данных по химическому транспорту указывается, что химический транспорт может идти с заметной скоростью, если  $0,01 < K_p < 100$ .

### 2.1.3. Скорость массопереноса при химическом транспорте

Скорость массопереноса при химическом транспорта определяется как количество вещества, перенесенного за единицу времени. Величина скорости массопереноса  $V$ , **моль/сек** связана с потоками молекул  $j(i)$ , **моль/с·см<sup>2</sup>** (см. рис.1) условием стехиометрии потоков:

$$V = S \cdot j(A) = - S \cdot j(B)/\nu_1 = S \cdot j(C)/\nu_2 = S \cdot j(D)/\nu_3 = \dots \quad (2)$$

В этом уравнение  $S$  – площадь поперечного сечения ампулы.

Если осуществляется диффузионный механизм массопереноса, то поток любой молекулярной формы  $j(i)$  через пар можно описать уравнением [6]:

$$j(i) = - (D_i/RT)(\Delta p_i/L) + (v/RT) \cdot p_i \quad (3)$$

где:  $j(i)$  - поток  $i$ -го компонента;  $D_i$  - коэффициент диффузии  $i$ -го компонента в газовой смеси;  $\Delta p_i$  - разность парциальных давлений  $i$ -го компонента;  $L$  - длина диффузионного пути;  $v$  - скорость перемещения всей массы газа в целом (Стефановский поток).

Скорость химического транспорта лимитируется, как правило, скоростью диффузии через пар компонента с минимальным парциальным давлением ( $p_{\min}$ ). Для такого потока вкладом Стефановского потока можно пренебречь, что позволяет существенно упростить уравнение (3):

$$j(\lim) = - (D/RT)(\Delta p_{\lim} /L)$$

и использовать для расчета скорости массопереноса следующее уравнение:

$$V = -S(D/RT)(\Delta p_{\text{lim}}/L) \quad (4)$$

## 2.2. Выбор условий кристаллизации SbSI

### 2.2.1. Исходные условия

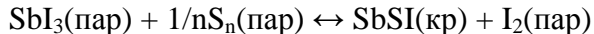
а) Пар над SbSI состоит в основном из молекул  $\text{SbI}_3$ . Это соединение при нагревании разлагается на нелетучий  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (кр.) и газообразный  $\text{SbI}_3$ (г.).



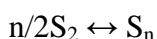
б) Рост кристаллов SbSI осуществляется в двухтемпературной ( $T^{(1)} > T^{(2)}$ ) градиентной печи в запаянной стеклянной ампуле (рис.1). В качестве добавок для осуществления химического транспорта используют иод или серу. При добавлении иода происходит его взаимодействие с сульфидоидом сурьмы с образованием летучих компонентов - серы и иодида сурьмы.



Так как вследствие термической диссоциации сульфидоида сурьмы в паре присутствует иодид сурьмы, то явление массопереноса наблюдается и при добавлении серы. В этом случае добавка серы реагирует по обратной реакции с иодидом сурьмы с выделением иода и кристаллического сульфидоида сурьмы.



в) Принимаются во внимание все значимые молекулярные формы серы в газовой фазе от  $\text{S}_2$  до  $\text{S}_8$ ,



связанные между собой константами равновесия  $K_n$ :

$$p(\text{S}_n) = K_n \cdot p(\text{S}_2)^{n/2}$$

в) Исходный SbSI помещается в один конец ампулы с более высокой температурой  $T^{(1)}$ .

г) Кристаллизация SbSI происходит в другом конце ампулы при более низкой температуре  $T^{(2)}$ .

д) Давление пара иодида сурьмы в ампуле определяется трехфазным равновесием  $\text{S}(\text{SbSI})\text{-S}(\text{Sb}_2\text{S}_3)\text{-V}$  при температуре  $T^{(1)}$  и описывается уравнением:

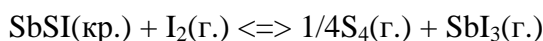
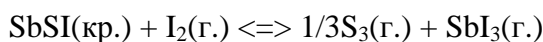
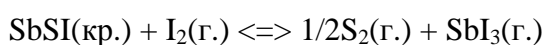
$$\lg P(\text{SbI}_3) = -6600/T^{(1)} + 13,1 \quad (7)$$

При расчете парциального давления пара иодида сурьмы необходимо принять во внимание следующие приближения и ограничения:

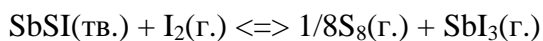
- Это уравнение справедливо для трехфазного равновесия S(SbSI)-S(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-V в двухкомпонентной системе Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SbI<sub>3</sub>. При наличии в ампуле паров серы и иода парциальное давления пара SbI<sub>3</sub> может несколько отличаться от рассчитанного из-за небольшого изменения состава кристаллического SbSI в пределах области гомогенности.

- Условие (д) выполняется только в том случае, если в зоне кристаллизации осуществляется двухфазное равновесие S(SbSI)-V. Если это условие не выполняется (конденсируется жидкость), то давление пара в ампуле может определяться температурой холодной части ампулы.

ж) Уравнения химических транспортных реакций с учетом всех молекулярных форм серы имеют следующий вид:



.....



Всего семь реакций, каждая из которых характеризуется своей константой равновесия.

### 2.2.2. Основные принципы выбора условий получения кристаллического SbSI

#### а) Определение температурного интервала существования SbSI при заданном парциальном давлении P(SbI<sub>3</sub>)

Согласно фазовой диаграмме кристаллы сульфоиодида сурьмы могут быть получены только в определенном интервале температуры. Рассмотрим случай, когда в зоне испарения при температуре T<sup>(1)</sup> осуществляется трехфазное равновесие S(SbSI)-S(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-V. Тогда давление иодида сурьмы в ампуле задается трехфазным равновесием S(SbSI)-S(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)-V при температуре T<sup>(1)</sup> и может быть легко определено из P-T проекции фазовой диаграммы системы Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-SbI<sub>3</sub> (рис.2). При снижении температуры кристаллизации, но неизменной температуре испарения парциальное давление иодида сурьмы в ампуле остается неизменным. Согласно P-T проекции диаграммы при снижении температуры кристаллизации ниже температуры испарения при P(SbI<sub>3</sub>) = const вначале осуществляется двухфазное равновесие S(SbSI)-V, которое при дальнейшем понижении T<sup>(2)</sup> переходит в трехфазное S(SbSI)-L-V с появлением жидкости. Естественно, что рост кристаллов SbSI в условиях конденсации расплава, обогащенного иодидом сурьмы, невозможен.

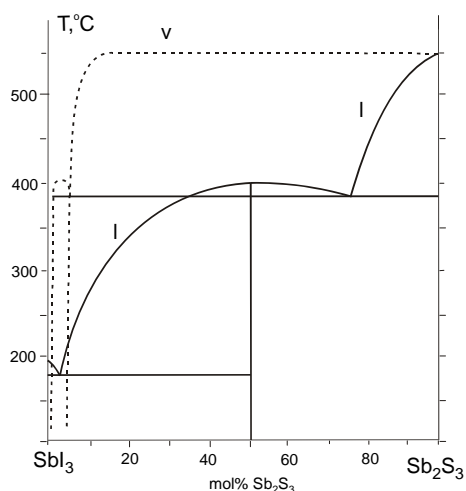


Рис. 2-а. T-x проекция фазовой диаграммы системы иодид сурьмы - сульфид сурьмы.

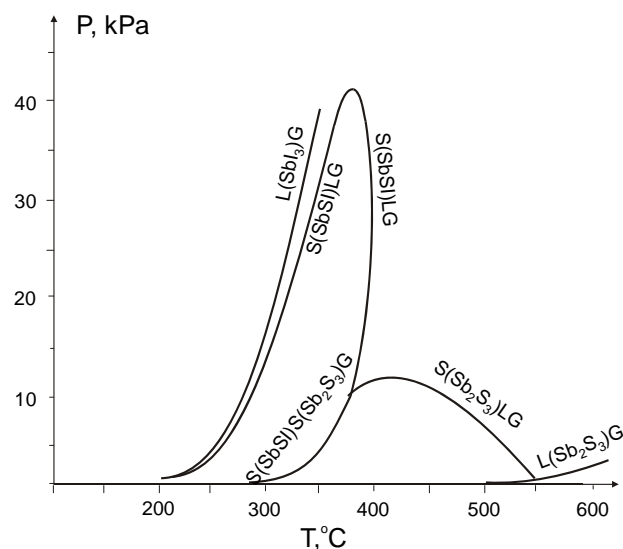


Рис. 2-б. P-T проекция фазовой диаграммы системы иодид сурьмы - сульфид сурьмы.

Для облегчения анализа P-T-x фазовой диаграммы рекомендуется построить диаграмму области конденсации SbSI в координатах  $T(\text{исп.}) - T(\text{конд.})$ . Схема такой диаграммы приведена на рис.3.

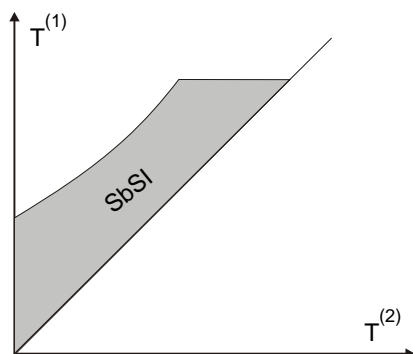


Рис.3. Схема диаграммы области конденсации SbSI в координатах температура испарения  $T^{(1)}$  – температура кристаллизации  $T^{(2)}$ .

Из P-T-x фазовой диаграммы можно определить только область термодинамической устойчивости SbSI, однако этих данных недостаточно для определения условий роста кристаллов. При выборе условий роста необходимо принимать во внимание температуру кристаллизации и скорость массопереноса.

**б) Выбор температуры роста кристаллов с учетом кинетических критериев**

Как известно, предельная скорость роста кристаллов и их совершенство зависят от температуры кристаллизации. При низкой температуре кристаллы растут медленно, а при высокой – быстро. Однако повышение температуры способствует получению более дефектных кристаллов. Эти проблемы обсуждаются в работах [5, 6]. Предлагается

выбрать наиболее подходящее значение температуры кристаллизации и обосновать свой выбор на основе известных моделей роста кристаллов.

### 2.2.3. Управление скоростью массопереноса

Скорость роста кристаллов определяется разностью температур испарения и кристаллизации, а также количеством транспортирующего агента. Условия роста ( $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$ , количество транспортирующей добавки) подбираются таким образом, чтобы обеспечить рост кристаллов SbSI с заметной скоростью (1-2 г за 10 суток) с учетом всех изложенных выше ограничений.

Для выбранных температур испарения и кристаллизации по программе “SbSI” рассчитывают оптимальную добавку транспортирующего агента. В качестве добавки для осуществления химического транспорта SbSI рекомендуется использовать серу. Для выбора условий роста кристаллов с заданной скоростью и обоснования сделанного выбора рекомендуется построить графические зависимости скорости массопереноса от:

- а) концентрации серы  $C_S$  в газовой фазе при  $T^{(1)}$  и  $T^{(2)} = const$
- б) температуры испарения  $T^{(1)}$  при  $T^{(2)}$  и  $C_S = const$
- в) температуры кристаллизации  $T^{(2)}$  при  $T^{(1)}$  и  $C_S = const$

### **2.3. Описание программы “SbSI”**

Программа “SbSI” позволяет рассчитывать скорость массопереноса в зависимости от  $T^{(1)}$ ,  $T^{(2)}$ , количества транспортирующей добавки и геометрических размеров ампулы. Дополнительная программа “SbSI-2” позволяет построить график зависимости скорости массопереноса от концентрации серы в паре. Для расчета скоростей массопереноса решается следующая система уравнений:

$$1. p^{(1)}I_2 + p^{(1)}SbI_3 + p^{(1)}S_2 + p^{(1)}S_3 + \dots + p^{(1)}S_8 = p^{(2)}I_2 + p^{(2)}SbI_3 + p^{(2)}S_2 + p^{(2)}S_3 + \dots + p^{(2)}S_8 \quad (8)$$

$$2. V_{mass}(SbSI) = S \cdot j_{mass}(SbSI) = -M(I_2) \cdot j_{mol}(I_2) \quad (9)$$

$$3. j_{mol}(I_2) = -j_{mol}(SbI_3) = -\sum j_{mol}(S_n) \cdot n \quad (10)$$

$$4. j_{mol}(I_2) = -\frac{D(I_2)}{RT_{cp}} \cdot (p^{(1)}I_2 - p^{(2)}I_2) / L \quad (11)$$

$$5. p^{(1)}I_2 = p^{(1)}SbI_3 \cdot (p^{(1)}S_2)^{1/2} / K_p^{(1)}$$

$$\ln K_p^{(1)} = -\Delta_r H^\circ_{T(1)} / RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)} / R \quad (12)$$

$$6. p^{(1)}S_n = K^{(1)} p(S_n) \cdot (p^{(1)}S_2)^{n/2} \quad (13)$$

$$7. \ln K_p^{(1)} = -\Delta_r H^\circ_{T(1)} / RT + \Delta_r S^\circ_{T(1)} / R \quad (14)$$

$$8. p^{(2)}I_2 = p^{(2)}SbI_3 \cdot (p^{(2)}S_2)^{1/2} / K_p^{(2)}$$

$$\ln K_p^{(2)} = -\Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R \quad (15)$$

$$9. p^{(2)} S_n = K^{(2)} p(S_n) * (p^{(2)} S_2)^{n/2} \quad (16)$$

$$10. \ln K_p^{(2)} = -\Delta_r H^\circ_{T(2)}/RT + \Delta_r S^\circ_{T(2)}/R \quad (17)$$

$$11. m_{(S)}/V * M_{(S)} = (1/RT_{cp.}) * [\Sigma(v_1/v_i)/T^{(1)} + \Sigma(v_1/v_i)/T^{(2)}] \quad (18),$$

где:  $p^{(1)}_i$  и  $p^{(2)}_i$  - парциальные давления молекул при  $T^{(1)}$  и  $T^{(2)}$ ;

$V_{mass} (SbSI)$  - массовая скорость переноса SbSI;

$j_{mass} (SbSI)$  - поток массы SbSI;  $j_{mol}(i)$  - молярный поток i-х молекул;

$S, L, V$  - сечение, длина и объем ростовой ампулы;

$\Delta_r H^\circ_T$  и  $\Delta_r S^\circ_T$  - стандартные энтальпия и энтропия реакции (7) при  $n=2$ ;

$K_p(1)$  и  $K_p(2)$  - константы равновесия реакции (7);

$K^{(1)} p(S_n)$  и  $K^{(2)} p(S_n)$  - константы равновесия молекулярных форм серы;

$m_{(S)}$  и  $M_{(S)}$  - навеска и молекулярный вес серы.

В качестве дополнительной информации выводятся значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах  $T^{(1)}$  и  $T^{(2)}$ . На основании этих данных предлагается определить, поток каких молекул лимитирует скорость массопереноса.



### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез SbSI

Синтез SbSI проводят в кварцевой вакуумированной ампуле из стехиометрических количеств сурьмы, серы и иода. Вначале во взвешенную кварцевую ампулу помещают навеску серы и переплавляют в вакууме с целью обезвоживания. Затем ампулу взвешивают повторно и определяют количество серы. По величине навески серы рассчитывают количества сурьмы и иода. Навески измельченных сурьмы и иода вносят в ампулу. Ампулу откачивают форвакуумным насосом до остаточного давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. и запаивают. Синтез проводят при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  в течение 2-х суток. Нагрев до температуры синтеза ведут по линейному режиму в течение 2-х суток. Полученное вещество затем отжигают при  $360^{\circ}\text{C}$ , не вынимая из печи в течение 2-х суток. Охлаждение производится в выключенной печи. Всего синтезируют 2 г вещества.

#### 3.2. Рост кристаллов

Кристаллы SbSI выращивают в стеклянных (из "молибденового" или "пирексового" стекла) ампулах, помещенных в двухзонную градиентную печь (рис.4).

Ампулы промывают концентрированной азотной кислотой, споласкивают дистиллированной водой и сушат. В сухую ампулу загружают ~2 г сульфоиодида сурьмы и рассчитанное количество серы. Ампулу откачивают до остаточного давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. и запаивают.

Ампулу с веществом помещают в печь и выдерживают вначале в обратном градиенте температуры в течение 1 суток с целью очистки зоны кристаллизации от остатков вещества. Температура зоны испарения при этом поддерживают близкой к рабочей, а температура зоны кристаллизации устанавливают на  $40-60^{\circ}\text{C}$  выше температуры зоны испарения. Затем температуры выравнивают и начинают ступенчато (по  $3-4^{\circ}\text{C}$ ) снижать температуру кристаллизации с выдержкой на каждой ступени не менее 4-5 ч до появления первых зародышей кристаллов. Если скорость роста кристаллов при этом недостаточна, то увеличивают разность температур испарения и кристаллизации. Рост кристаллов ведут в течение 10 суток, после чего печь с ампулой выключают. Ампулу извлекают из печи и вскрывают, выросшие кристаллы взвешивают.

Все изменения режимов и наблюдаемые явления записывают в рабочий журнал и прилагают к отчету. Особое внимание уделяют окраске паров, наличию или отсутствию жидкости, количеству зародышей кристаллов, количеству и форме полученных кристаллов.

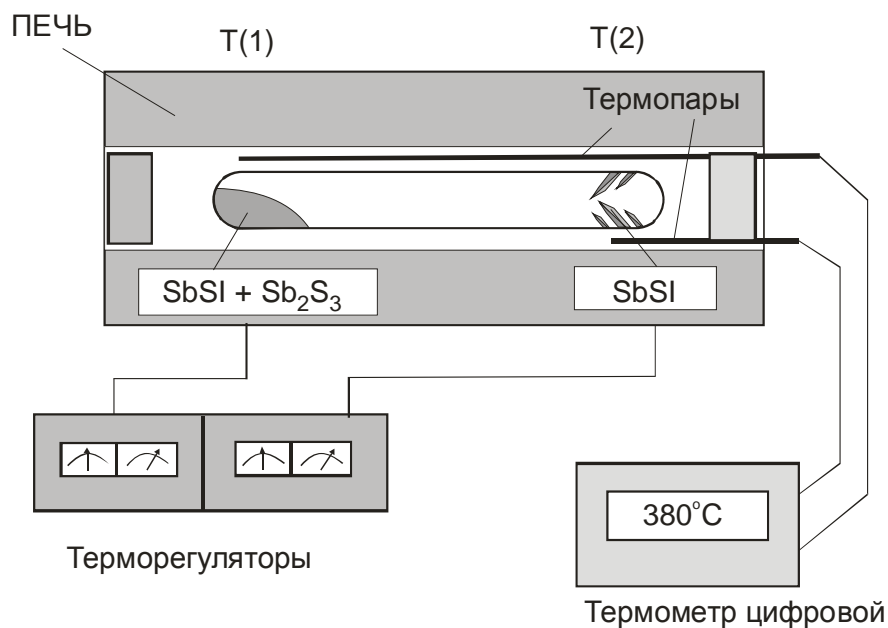


Рис.4. Схема установки для роста кристаллов SbSI.

### 3.3. Сравнение рассчитанных и экспериментальных скоростей массопереноса

Скорость массопереноса определяют по массе кристаллов, выросших за время проведения эксперимента. Теоретическую скорость массопереноса рассчитывают по программе “SbSI” для реальных температур испарения и кристаллизации, количества добавляемой серы и геометрических размеров ампулы. Полученные значения экспериментальной и теоретической скоростей сравнивают между собой и делают вывод о механизме массопереноса.

### 3.4. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ синтезированного SbSI и полученных кристаллов проводится методом порошка на дифрактометре или с использованием камеры-монохроматора Гинье. В последнем случае рентгенограммы промеряют с помощью компаратора ИЗА-2 или сканируют с высоким разрешением. Отсканированные изображения обрабатывают с помощью специальной компьютерной программы. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных. Параметры решетки рассчитывают по программе «POWDER», сравнивают с литературными данными и делают вывод о типе кристаллической модификации SbSI.

### 3.5. Определение температуры Кюри

Для определения температуры перехода сегнетофазы в парафазу (температуры Кюри) измеряют температурную зависимость диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) SbSI в интервале температур 0-30°C. Измерения проводят в терморегулируемой ячейке с использованием измерителя емкости и индуктивности Е7-12. Температуру Кюри определяют по максимуму на графике зависимости диэлектрической проницаемости от температуры.

### 3.6. Оформление отчета

В отчете должны быть отражены следующие основные этапы работы:

1. Определение области конденсации SbSI.
2. График зависимости скорости массопереноса SbSI от количества добавляемой серы. Расчет оптимальной добавки серы.
3. Графики зависимости скорости массопереноса SbSI от температуры испарения  $T^{(1)}$  при  $T^{(2)}$  и  $C_S = const$  и температуры кристаллизации  $T^{(2)}$  при  $T^{(1)}$  и  $C_S = const$
4. Обоснование выбора температур испарения и кристаллизации с учетом термодинамических и кинетических критериев.
5. Значения парциальных давлений газообразных компонентов при температурах  $T^{(1)}$  и  $T^{(2)}$ , выявление лимитирующего потока.
6. Схема установки для роста кристаллов SbSI.
7. Наблюдения зарождения и роста кристаллов SbSI. Описание формы кристаллов.
8. Рентгенофазовый анализ. Расчет параметров решетки. Вывод о типе кристаллической модификации.
9. Расчет скорости массопереноса. Сравнение с экспериментом. Вывод о механизме массопереноса.
10. График зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Определение  $T_c$ .

#### 4. Контрольные вопросы

1. Почему синтез исходного вещества и рост кристаллов ведут в запаянных ампулах?
2. С какой целью при синтезе SbSI из простых веществ ампулу с веществами вначале медленно нагревают, а затем медленно охлаждают с выдержкой ниже температуры кристаллизации вещества?
3. Как зависят давления паров иода, серы и иодида сурьмы от температуры? Каких значений они могли бы достичь при температуре синтеза?
4. Что такое химический транспорт вещества через пар?
5. Какими критериями следует руководствоваться при выборе транспортирующего агента?
6. Какую информацию можно извлечь из P-T-х фазовых диаграмм при выборе условий получения конденсированных фаз заданного состава?
7. Какие химические процессы происходят при испарении и кристаллизации транспортируемого вещества?
8. От каких факторов зависит скорость массопереноса при химическом транспорте?
9. Какие механизмы массопереноса могут осуществляться при химическом транспорте?
10. Что такое лимитирующая стадия химического транспорта?
11. Как зависят скорости массопереноса от температур испарения, кристаллизации и количества транспортирующего агента?
12. С какой целью ростовую ампулу с веществом перед началом эксперимента по росту кристаллов выдерживают в обратном градиенте температуры?
13. С какой целью производят медленное охлаждение зоны кристаллизации ниже температуру зоны испарения?
14. От каких факторов зависит скорость роста кристаллов?
15. От каких факторов зависит форма растущих кристаллов?
16. Какими критериями следует руководствоваться при выборе условий роста минимального числа (лучше одного) кристаллов?
17. Какое строение имеет кристаллический SbSI?
18. Как связаны электрофизические и механические свойства SbSI с его кристаллическим строением?

## 5. Рекомендуемая литература

### Основная литература:

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа  $A^V B^VI C^{VII}$ . М.: Наука, 1982.
2. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
3. Новоселова А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования. М.: МГУ, 1987, с.128-147.
4. Зломанов В.П. Р-Т-х диаграммы двухкомпонентных систем. М.: МГУ, 1980.
5. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы.- В кн.: Рост кристаллов. М.: Мир, 1977, т.1, с.75-243.
6. Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд. МГУ, 1980.

### Дополнительная литература:

1. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
3. Термодинамика и материаловедение полупроводников. / Под ред. В.М. Глазова./ М.: Металлургия, 1992, с.322-334.
4. Поповкин Б.А. Физико-химические основы управляемого синтеза сульфоиодида сурьмы и других халькогено(оксо)галогенидов сурьмы и висмута. Автореферат и диссертация докт. хим. наук. М., 1983.
5. Поповкин Б.А., Долгих В.А., Трифонов В.А., Белоусов В.И., Новоселова А.В. Изучение давления и состава пара над некоторыми полупроводниковыми соединениями типа  $A^V B^VI C^{VII}$ . - В сб. Химия парообразных неорганических соединений и процессов парообразования. Минск, 1973, с.153-155.

### 3. СИНТЕЗ ПРОСТРАНСТВЕННО УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕТАЛЛ-ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО $Al_2O_3$

Напольский К.С.

<b>1. Введение.....</b>	<b>71</b>
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>73</b>
2.1. Пленки оксида алюминия на поверхности металла.....	73
2.2. Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия.....	76
2.2.1. Модель механических напряжений.....	78
2.2.2. Правило 10% пористости.....	80
2.2.3. Применение технологии «nanoimprint» для получения бездефектных пористых структур $Al_2O_3$ .....	81
2.3. Электроосаждение металлов в пористых пленках $Al_2O_3$ .....	82
2.3.1. Электrokристаллизация.....	83
2.3.2. Электродный потенциал.....	84
2.3.3. Равновесный потенциал.....	84
2.3.4. Перенапряжение.....	85
2.3.5. Выход по току.....	86
2.3.6. Проведение электрохимического эксперимента.....	87
2.3.7. Темплатирование.....	89
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>91</b>
3.1. Общая схема получения пористых пленок оксида алюминия и нанокomпозитов на их основе.....	91
3.2. Синтез пленок пористого оксида алюминия.....	91
3.2.1. Подготовка поверхности алюминия.....	91
3.2.2. Получение оксидной пленки.....	92
3.2.3. Удаление барьерного слоя.....	92
3.2.4. Контроль диаметра пор.....	93
3.3. Получение нанокomпозитов на основе пористого $Al_2O_3$ .....	93
3.3.1. Нанесение контакта.....	93

3.3.2. Осаждение металлических наночастиц.....	94
3.4. Исследование полученных образцов.....	95
3.5. Оформление отчета.....	95
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>97</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>98</b>

# 1. Введение

Технология анодирования алюминия и использования оксидных пленок в качестве защитных и декоративных покрытий имеет долгую историю. Первый патент по использованию анодных покрытий для защиты алюминия и его сплавов от коррозии появился в 1923 году [д1]. Совсем недавно анодированный оксид алюминия вновь привлек внимание исследователей, что связано с открытием в 1995 году пленок оксида алюминия с самоупорядоченной пористой структурой с помощью двухстадийного анодного окисления [д2]. Данное открытие совершило прорыв в технологии получения пористых структур с очень узким распределением пор по размерам и высокими значениями геометрической анизотропии. Уникальная пористая структура, параметры (диаметр, длина и расстояние между соседними порами) которой возможно варьировать в процессе синтеза позволяет использовать пленки пористого оксида алюминия в качестве неорганических мембран, темплатирующего материала для синтеза нанонитей или нанотрубок с контролируемым диаметром и высокой геометрической анизотропией, а также 2D фотонных кристаллов [1].

В настоящее время наибольшее применение пленки пористого оксида алюминия нашли в качестве матриц для синтеза упорядоченных массивов анизотропных наноструктур различного состава. Интерес к таким структурам связан с возможностью изучения на их примере как фундаментальных задач (процессы самоорганизации и магнетизм в пространственно-упорядоченных наносистемах), так и решения широкого круга прикладных вопросов, касающихся создания высокоэффективных гетерогенных катализаторов, а также получения магнитных нанокомпозитов для устройств хранения информации со сверхвысокой плотностью записи.

Сферические частицы малого размера обычно являются пара- или суперпарамагнетиками, и обладают практически нулевой коэрцитивной силой при комнатной температуре. Невозможность закрепления магнитного момента суперпарамагнитных частиц в определенном направлении не позволяет использовать наноматериалы с размерами частиц менее 5-10 нм для хранения информации. Данная проблема носит название “суперпарамагнитного предела”, а общепризнанным ее решением является использование анизотропных наночастиц, что позволяет резко улучшить функциональные свойства наноматериалов (например, увеличить коэрцитивную силу). Изменение анизотропии формы магнитных наноструктур позволяет осуществлять преимущественную ориентацию



магнитного момента параллельно продольной оси частицы, что существенно улучшает ее магнитные свойства. Действительно, уже сейчас в продаже появились устройства с перпендикулярной записью, в основу которых легли исследования магнитных свойств анизотропных (нитевидных) магнитных частиц.

С другой стороны, синтез анизотропных металлических наноструктур интересен с точки зрения создания материалов с громадным фактором шероховатости и удельной площади поверхности, что особенно важно при создании каталитически активных материалов. С помощью электрокристаллизации Pt, PtRu или Pd могут быть получены высокоэффективные катализаторы окисления, например метанола или CO. Однако вследствие плохих адгезионных свойств электролитических осадков Pt и Pd не удается получить покрытий с требуемой механической прочностью и площадью каталитически активной поверхности (толщина покрытий обычно не превышает 1–5 мкм). Использование пленок  $Al_2O_3$  в качестве матрицы позволяет совместить гибкость электрохимического метода получения металлических катализаторов, позволяющего управлять свойствами электролитических осадков, с идеей стабилизации (закрепления) наночастиц в инертной матрице  $Al_2O_3$ .

**Целью данной задачи** спецпрактикума является освоение электрохимического метода получения нитевидных неорганических наноструктур. Работа включает два основных этапа: 1) синтез пористого оксида алюминия с упорядоченной структурой пор; 2) получение магнитных или каталитически активных нитевидных наночастиц путем матричной изоляции растущих частиц в порах  $Al_2O_3$ .

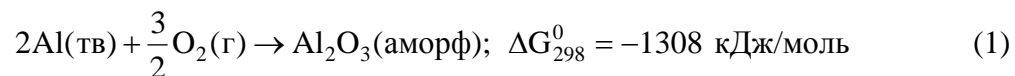
#### **План работы:**

- Знакомство с теоретическими основами выбора условий анодирования алюминия и осаждения металлических наночастиц.
- Синтез пористых пленок  $Al_2O_3$  с высокоупорядоченной структурой пор.
- Подготовка электродов для осаждения наночастиц.
- Электрокристаллизация металла в матрице пористого оксида алюминия.
- Рентгенофазовый анализ полученных образцов.
- Проведение микроскопических исследований полученных нанокомпозитов.
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.

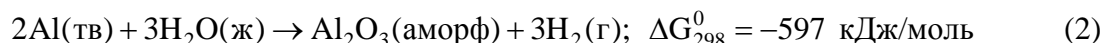
## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Пленки оксида алюминия на поверхности металла

При стандартных условиях (а также на воздухе) поверхность металлического алюминия самопроизвольно окисляется, что объясняется большим отрицательным изменением свободной энергии Гиббса:

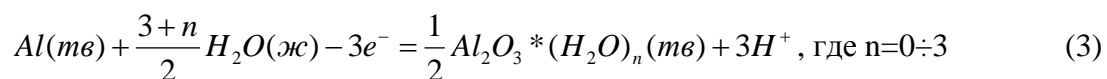


Процесс окисления проходит также при смачивании поверхности водой:



Образующийся на поверхности металла плотный оксидный слой имеет небольшую толщину (порядка 5-20 нм) и предохраняет металл от дальнейшего окисления.

Альтернативным методом получения оксидной пленки является электрохимическое окисление (анодирование) алюминия в водных растворах электролитов. При этом удается получить более толстый слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Рост оксида происходит на аноде:



а ионы водорода восстанавливаются на катоде:



Реакция, протекающая на аноде (Al), зависит от потенциала электрода, температуры и  $pH$  среды, который, в свою очередь определяется используемым электролитом.

Вследствие большого разнообразия полиморфных и гидратных форм оксида алюминия анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет переменный состав. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что анодный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  представляет собой рентгеноаморфное твердое вещество, состоящее из гидратированного оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ , где  $n = 0 \div 3$ , развитая внутренняя поверхность которого адсорбирует анионы и катионы использованного электролита.

В зависимости от условий синтеза, в частности, от используемого электролита, могут образовываться два типа анодных плёнок (рис. 1). Барьерный тип пленок может быть получен в не растворяющих оксид электролитах ( $5 < pH < 7$ ), например, в растворах борной

кислоты. Пленки пористого типа образуются в слабо растворяющих электролитах, таких как серная, фосфорная и щавелевая кислоты.

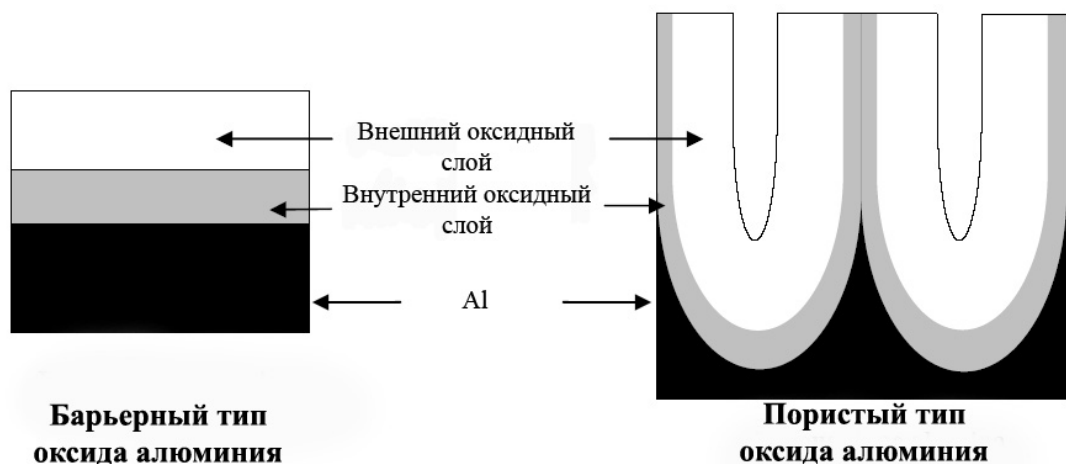


Рис. 1. Схематическое изображение пленок оксида алюминия.

Оба типа оксидных пленок алюминия состоят из двух частей: внутреннего и внешнего слоя (рис. 1). Внутренний слой представляет собой чистый оксид алюминия, в то время как внешний содержит примеси различных ионов.

Экспериментально доказано, что толщина оксидного слоя барьерного типа фактически полностью определяется величиной приложенного напряжения, и лишь слабо зависит от используемого электролита и температуры. Максимальная толщина пленки оксида алюминия барьерного типа, достигнутая при напряжении 500 - 700 В, составляет ~1 мкм. Выше определенной напряженности электрического поля наблюдается пробой диэлектрической пленки.

В случае образования пленок пористого типа возможно получить более толстые оксидные пленки, чем покрытия барьерного типа, их толщина зависит от времени анодирования. Наиболее важными параметрами, влияющими на толщину пористой пленки, являются температура, время электролиза, плотность тока и используемый электролит. Например, при низких температурах ( $0 < T < 5$  °С, т.н. «жесткие» условия анодирования) образуются толстые и плотные пленки, в то время как при высокой температуре ( $60 < T < 75$  °С, «мягкие» условия анодирования) – тонкие и неплотные оксидные покрытия, не защищающие алюминий от дальнейшего окисления. При повышении температуры плотность тока возрастает, однако это не приводит к значительному увеличению скорости роста пленки, так как скорость растворения оксида на границе раздела оксид/электролит

также увеличивается. При слишком высокой температуре скорость растворения оксида становится больше, чем скорость его образования, что в итоге приводит к сглаживанию неровностей поверхности алюминия (т.н. электрохимическая полировка).

На рис. 2 представлена зависимость плотности тока от времени при постоянном напряжении, соответствующая процессу образования барьерного и пористого типов оксида алюминия.

В случае образования пленки барьерного типа плотность тока  $j_6$  экспоненциально уменьшается с течением времени:

$$j_6 = j_0 \exp(\beta E), \quad (5)$$

где  $j_0$  и  $\beta$  – константы, зависящие от температуры и химической природы материала, а  $E = \frac{U}{d}$  – напряженность электрического поля. Лимитирующей стадией формирования оксидной пленки является транспорт ионов через оксидный слой: увеличение толщины оксидного покрытия барьерного типа приводит к уменьшению  $E$  и прекращению роста пленки.

При образовании пленки пористого типа на первом этапе плотность тока  $j_n$  быстро уменьшается (в области 1  $j_n$  и  $j_6$  ведут себя идентично), проходит через минимум (область 2), увеличивается до максимального значения (область 3), и

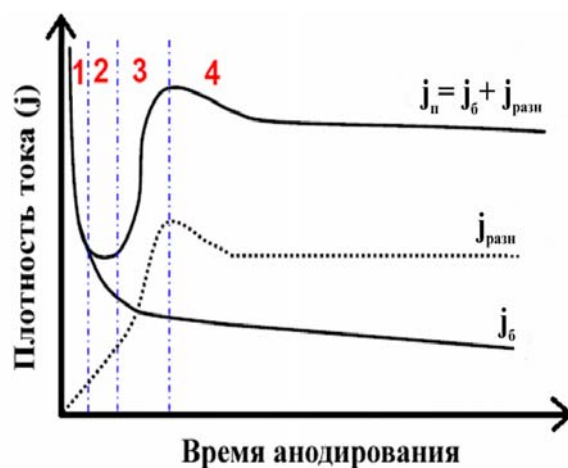


Рис. 2. Кинетика изменения плотности тока при постоянном потенциале на начальном этапе процесса анодирования [д3].

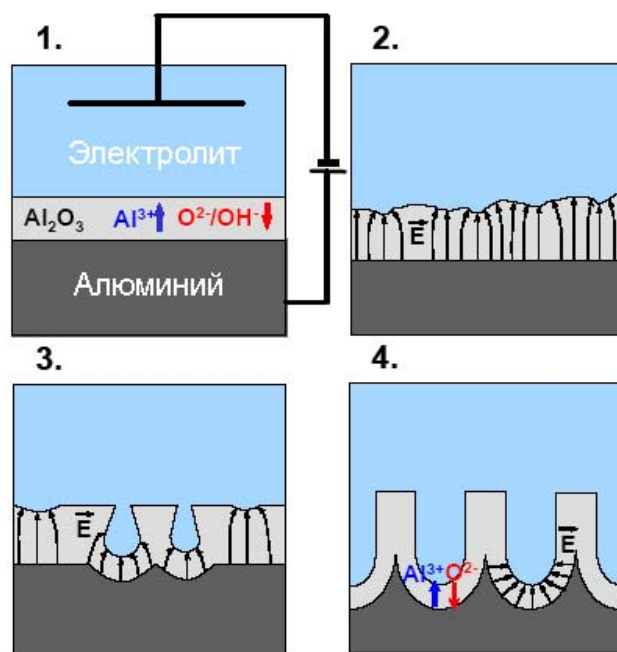


Рис. 3. Механизм формирования пористой оксидной пленки. 1. Образование пленки оксида барьерного типа. 2. Неравномерное распределение напряженности электрического поля по поверхности оксидной пленки. 3. Растворение оксида за счет локализации силовых линий и/или локального разогрева. 4. Установившийся режим роста пор.

выходит на стационарный режим в области 4. Плотность тока  $j_{п}$  можно представить как сумму  $j_{б}$  и гипотетической плотности тока  $j_{разн}$  ( $j_{разн} = j_{п} - j_{б}$ ), соответствующей току образования пор. При этом  $j_{б}$  определяется используемым электролитом и величиной приложенного напряжения, в то время как  $j_{разн}$  зависит от электролита, напряжения и температуры.

Механизм образования пор схематически представлен на рис. 3. Можно выделить 4 этапа формирования пористой структуры, соответствующие четырем стадиям, обозначенным на рис. 2. В начале окисления поверхность алюминия покрывается пленкой непроводящего оксида алюминия ( $\Omega = 10^{10} - 10^{12}$  Ом\*см) барьерного типа (стадия 1 на рис. 2 и 3); при этом напряженность электрического поля оказывается неравномерна по всей поверхности образца (стадия 2 на рис. 2 и 3), а локализация силовых линий на точках поверхности, максимально близких к проводящей подложке алюминия, приводит к усиленному растворению формирующегося оксида в этих местах за счет увеличения напряженности электрического поля и/или локального разогрева (стадия 3 на рис. 2 и 3).

Однако ввиду конкуренции соседних точек растворения оксида не все зародившиеся поры в дальнейшем продолжают свой рост, что приводит к некоторому уменьшению плотности тока (стадия 4 на рис. 2). В конечном итоге  $j_{п}$  приходит к равновесию, соответствующему равномерному росту пор. Часто наблюдаемое на практике медленное уменьшение плотности тока в процессе установившегося роста пор связано с ограниченной диффузией ионов электролита в каналах пористой пленки.

## 2.2. Самоорганизация пористой структуры оксида алюминия

В процессе длительного анодного окисления происходит самоупорядочение пор, движущей силой которого считается механическое напряжение, вызванное силами отталкивания между соседними порами, которое будет обсуждаться детально ниже.

Исследования процесса анодного окисления алюминия показали, что упорядоченная структура пор формируется

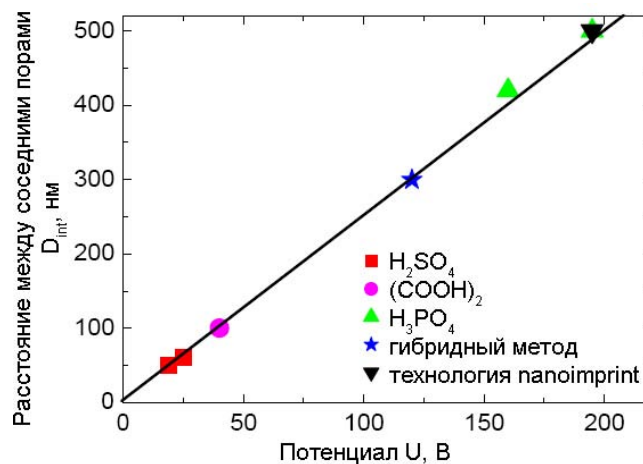


Рис. 4. Зависимость расстояния между соседними порами от потенциала анодирования [2, д4].

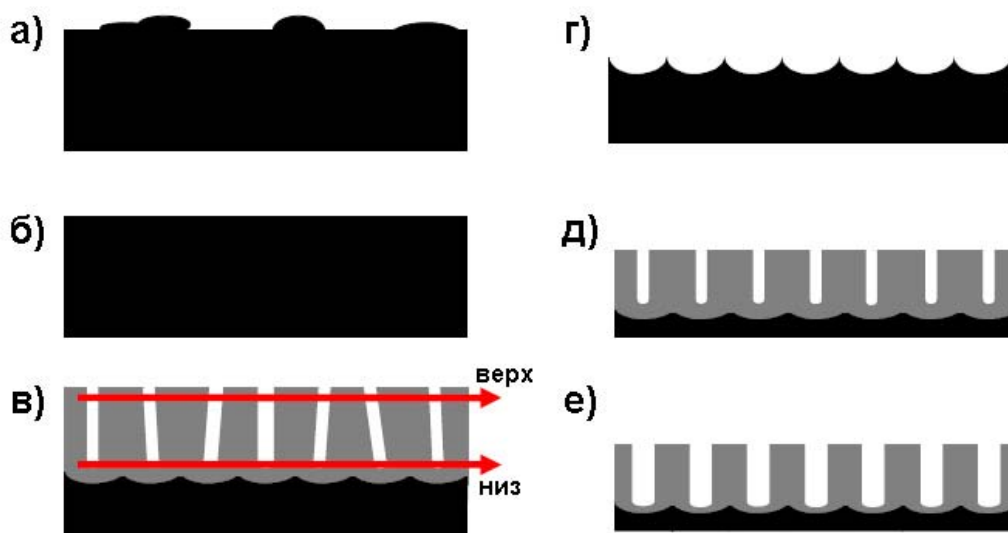


Рис. 5. Двухстадийная методика получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

лишь при определенных условиях. Например, оксид алюминия с расстоянием между порами равным 50, 65, 100, 420 и 500 нм образуется при напряжении 19 и 25 В в серной кислоте, при 40 В – в шавелевой, при 160 и 195 В – в фосфорной (рис. 4).

Расстояние между соседними порами  $D_{\text{int}}$  пропорционально напряжению с коэффициентом пропорциональности  $k$ , где  $2.5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2.8$ :

$$D_{\text{int}} = kU. \quad (6)$$

Схема получения оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор приведена на рис. 5. На первой стадии поверхность высокочистого Al (не менее 99,99 %) очищают с помощью ацетона, а также путем травления в смеси кислот HF/HNO<sub>3</sub>/HCl. Затем алюминиевую подложку подвергают отжигу в течение 3 часов при 500 °С для роста зерен металлического алюминия (рис. 5, а)). Размер зерен Al после рекристаллизационного отжига может составлять более 5 мкм. Увеличение размера зерен в исходной пластинке алюминия приводит к увеличению размеров областей упорядочения (доменов) в пористой пленке. Для уменьшения шероховатости поверхности алюминия обычно проводят механическую или электрохимическую полировку в смеси, содержащей 1/4 HClO<sub>4</sub> + 3/4 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Полировка, также как и большой размер зерен, способствует получению упорядоченной пористой структуры оксида алюминия с большим размером доменов. После предварительной подготовки поверхности проводится первое анодное окисление алюминия.

На начальной стадии процесса образующиеся поры малоупорядочены (рис. 5, в) и 6, а)). Однако в результате сил отталкивания между соседними порами в ходе длительного первого окисления происходит самоупорядочение пористой структуры. В результате этого на границе раздела оксид/металл образуется периодическая структура с плотнейшей гексагональной упаковкой пор в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5, в) и 6, б)). После первого анодного окисления пленку  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растворяют в смеси  $\text{CrO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ , не затрагивая слоя  $\text{Al}$ , чтобы получить реплику нижней части оксидной пленки, имеющей упорядоченную структуру. В результате последующего (второго) анодного окисления при тех же условиях, что и при первом окислении, удается получить пленку оксида алюминия с высокой степенью упорядочения пор. При

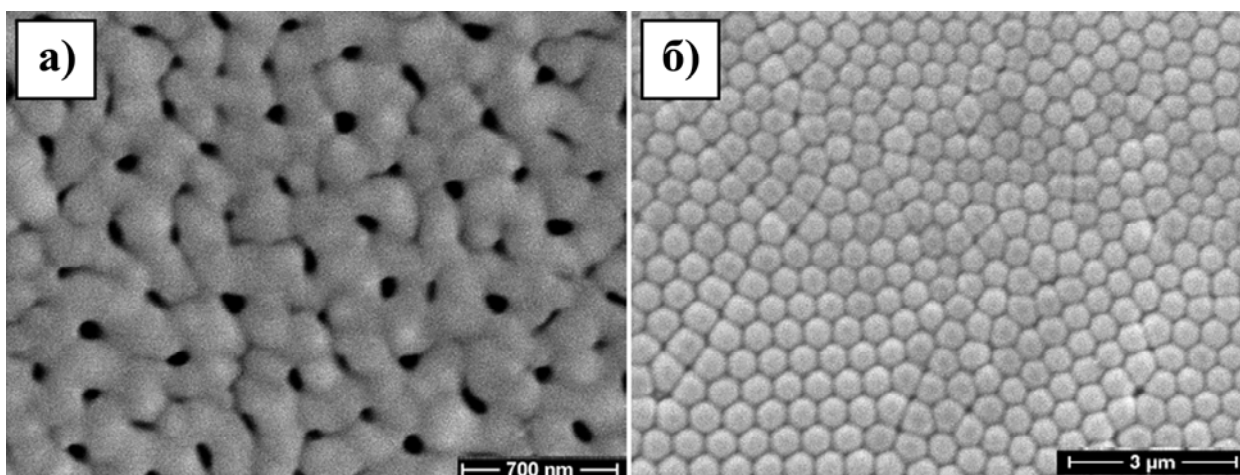


Рис. 6. Данные сканирующей электронной микроскопии пористой пленки после первого анодного окисления при 195 В в 0,1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : а) поверхность оксидной пленки; б) нижняя часть мембраны (микрофотография получена после селективного растворения алюминия).

необходимости поры можно равномерно расширить химическим травлением, например, в 0,5 – 1М фосфорной кислоте.

### 2.2.1. Модель механических напряжений

В настоящее время основной теорией, объясняющей образование гексагонально упорядоченной структуры пор при длительном анодировании алюминия, является модель механических напряжений (рис. 7). Основными положениями, рассматриваемыми в данной теории, являются следующие:

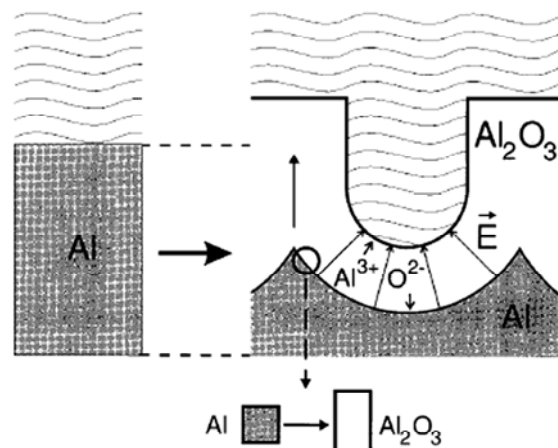


Рис. 7. Объемное расширение алюминия при анодном окислении. Пунктиром обозначена толщина  $\text{Al}$  до окисления [3].

1. Окисление происходит на границе раздела металл/оксид главным образом за счет миграции кислородсодержащих ионов ( $O^{2-}$  или  $OH^-$ ) из электролита.
2. Растворение (уменьшение толщины) оксидного слоя происходит в основном ввиду гидратации формирующегося оксида алюминия.
3. В случае роста оксидной пленки барьерного типа (без образования пор) все ионы  $Al^{3+}$  достигают границы раздела оксид/электролит и вносят вклад в рост оксида. Напротив, при образовании пористого оксида алюминия часть ионов  $Al^{3+}$ , диффундирующих через оксидный слой, переходит в раствор, не внося вклад в рост оксидной пленки.
4. В результате равновесия между растворением оксида на границе раздела оксид/электролит и образованием оксида на границе металл/оксид происходит рост пор перпендикулярно поверхности алюминия.
5. Окисление металлического алюминия до оксида приводит к увеличению объема элементарной ячейки (в расчете на один атом Al) приблизительно в два раза.
6. Объемное расширение при образовании оксида на границе раздела оксид/металл приводит к возникновению сжимающих напряжений в плоскости пленки, которые и являются движущей силой упорядочения пор. Расширение в вертикальном направлении способствует росту стенок пор вверх.

Согласно исследованиям, степень объемного расширения материала  $\xi = \frac{V_{Al_2O_3}}{V_{Al}}$

зависит от напряжения анодирования и влияет на взаимное расположение пор, то есть определяет образование самоупорядоченной или хаотичной структуры. В случае максимальных значений  $\xi_{max} \sim 2$  поры не образуются (почти весь алюминий при окислении вносит вклад в рост оксидной пленки). Напротив, при малых механических напряжениях ( $\xi < 1$ , что эквивалентно тому, что большая часть ионов алюминия перешла в раствор электролита) сила, способствующая упорядочению, оказывается слишком мала, вследствие чего образуется разупорядоченная пористая структура. Экспериментальные данные показывают, что оптимальными условиями формирования самоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия является  $\xi \approx 1,2$ . Даже незначительное отклонение  $\xi$  от этого эмпирически найденного значения приводит к резкому уменьшению размеров областей с упорядоченным расположением пор.



### 2.2.2. Правило 10% пористости

Структура пористого оксида алюминия была детально изучена с помощью просвечивающей электронной микроскопии. На рис. 8 приведены микрофотографии высокоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия, полученного окислением алюминия в  $H_2SO_4$ ,  $(COOH)_2$  и  $H_3PO_4$ , соответственно. На всех фотографиях отчетливо видно, что стенки между порами состоят из темного внутреннего слоя и более светлого внешнего. Данный контраст объясняют различием в химическом составе слоев: внешний слой оксида загрязнен посторонними ионами, в то время как внутренний слой представляет собой плотный слой чистого оксида алюминия. Математическая обработка полученных изображений свидетельствует, что отношение радиуса пор  $r$  к расстоянию между центрами соседних пор  $D_{int}$  является постоянной величиной (см. табл. 1).

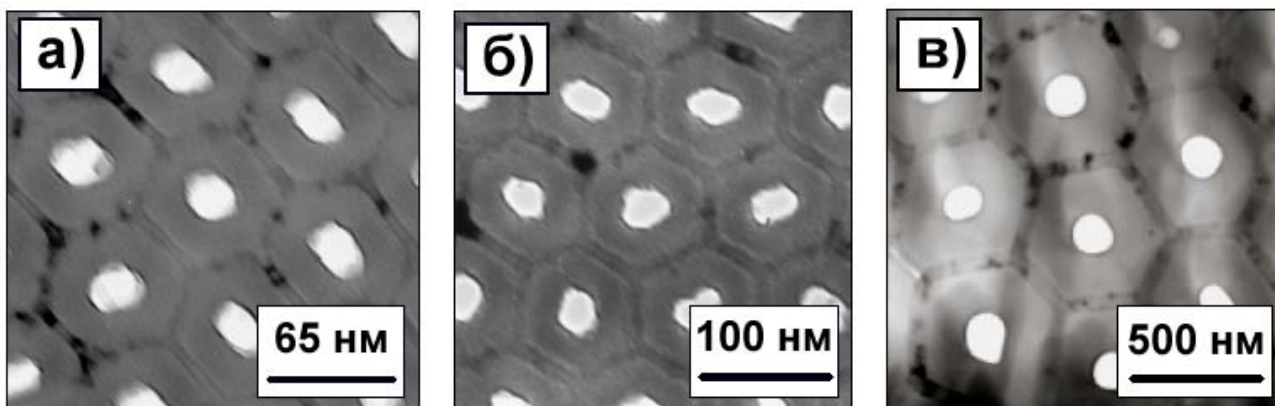


Рис. 8. Просвечивающая электронная микроскопия пленок пористого оксида алюминия с самоупорядоченной структурой, полученных при а) 25 В в 0,3М  $H_2SO_4$ , б) 40 В в 0,3М  $(COOH)_2$ , в) 195 В в 0,1М  $H_3PO_4$  [2].

Таблица 1. Структурные параметры пленок оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор.

Электролит	Напряжение анодирования, В	Расстояние между порами $D_{int}$ , нм	Толщина внутреннего оксидного слоя $D_{внутр}$ , нм	Диаметр пор $D_p$ , нм	Пористость $P$ , %
0,3 $H_2SO_4$	25	66	7.2	24	12
0,3 $(COOH)_2$	40	105	9.1	31	8
0,1 $H_3PO_4$	195	500	54	158.4	9

Пористость ( $P$ ) пленок оксида алюминия с гексагональным расположением пор можно рассчитать исходя из геометрических соображений по формуле:

$$P = \frac{V_{nop}}{V} = \frac{S_{nop} \cdot H}{S \cdot H} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left( \frac{r}{D_{int}} \right)^2. \quad (7)$$

Нетрудно заметить, что из экспериментально наблюдаемого постоянства отношения ( $r/D_{\text{int}}$ ) в пленках оксида алюминия с упорядоченной структурой следует постоянство пористости. Для часто используемых пар напряжение-электролит эта величина составляет около 10% (см. табл. 1). Следует отметить, что несколько бóльшая пористость пленок, полученных в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $P > 10\%$ ), связана с химическим травлением пор в кислоте в процессе синтеза. Для сравнения: пористость в условиях образования неупорядоченной структуры оказывается значительно бóльшей или много меньшей, чем 10%.

Как уже отмечалось,  $D_{\text{int}}$  линейно зависит от используемого напряжения. Тогда с учетом (7), выражение (6) может быть переписано в следующем виде:

$$U = \sqrt{\frac{2\pi}{\sqrt{3}P}} * \frac{r}{k}, \quad (8),$$

где в оптимальных условиях образования самоупорядоченной пористой структуры можно считать  $P = 10\%$ . Таким образом, при заданном радиусе пор, зависящем от  $pH$  используемого электролита, процессу самоупорядоченного роста пор соответствует определенное напряжение анодирования. Следует отметить, что часто используемые электролиты для окисления алюминия ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{COOH})_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) обеспечивают различные значения  $pH$ , а, следовательно, и режимы окисления для получения высокоупорядоченной пористой структуры оксида алюминия должны быть различными (см. выражение (8)).

Варьируя концентрацию электролита и, соответственно,  $pH$  раствора, можно влиять на параметры пористости пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Например, увеличение концентрации электролита в 10 раз приводит к 20%-ому уменьшению расстояния между порами ( $D_{\text{int}}$ ): для серной кислоты увеличение ее концентрации с 0,3М до 2М приводит к уменьшению  $D_{\text{int}}$  с 65 до 50 нм. Подобные соотношения наблюдаются и в случае  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

### 2.2.3. Применение технологии «nanoimprint» для получения бездефектных пористых структур $\text{Al}_2\text{O}_3$

Идея создания бездефектных пористых структур  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , впервые высказанная в 1997 году, заключается в предварительном нанесении на ровную поверхность алюминия небольших углублений, в которых и происходит образование пор при дальнейшем его окислении [4]. Для получения таких углублений применяется специальный штамп с периодическими выступами (рис. 9), изготовленный с помощью рентгеновской или электронной литографии, которые позволяют получить высокое разрешение (до 25 нм).

Несмотря на то, что литографические технологии характеризуются низкой производительностью и высокой стоимостью, возможность многократного использования штампа делает данный метод в целом достаточно технологичным и экономичным.

Следует помнить, что расстояние между соседними порами зависит от напряжения ( $D_{\text{int}} = kU$ , где  $2,5 \leq k \text{ (нм/В)} \leq 2,8$ ). Таким образом, анодное окисление алюминия с отпечатанными углублениями на поверхности следует проводить при напряжении  $U = D_{\text{int}}/k$ . Микрофотографии пленки пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученной с применением описанной методики, приведены на рис. 10.

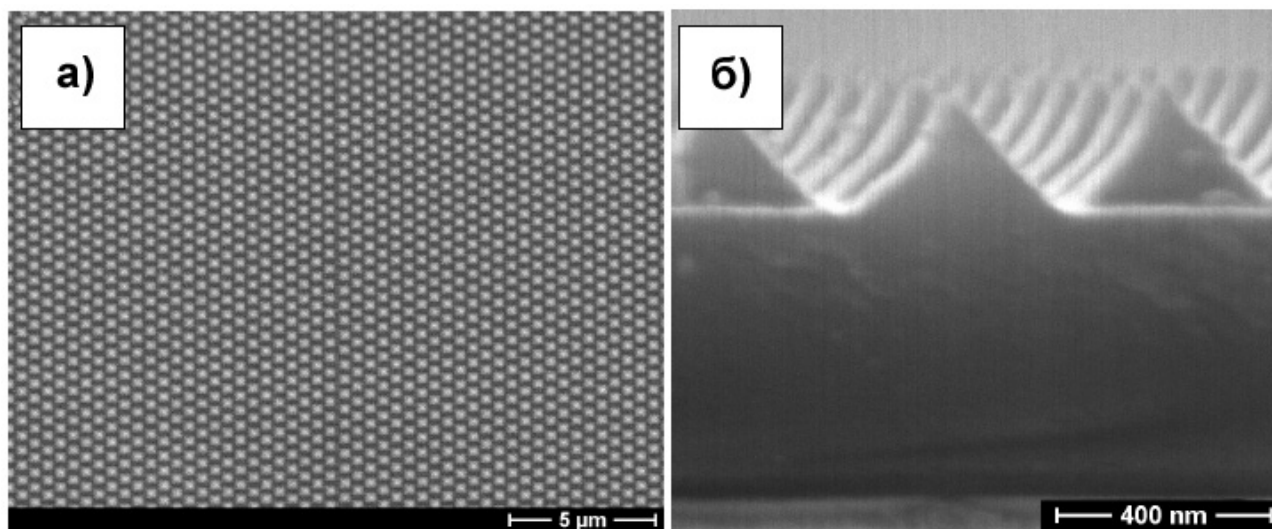


Рис. 9. Микрофотографии штампа, содержащего пирамиды  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (высота 260 нм, расстояние между соседними пирамидами 500 нм): а) вид сверху, б) поперечное сечение [д4].

На сегодняшний день технология «nanoimprint» позволяет получать упорядоченные пористые структуры с различной упаковкой (гексагональной, тетрагональной, а также более сложной) и различным поперечным сечением пор (круглым, квадратным, ромбическим и т.д.) [д5].

### 2.3. Электроосаждение металлов в пористых пленках $\text{Al}_2\text{O}_3$ \*

Важным преимуществом использования пленок пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для получения нитевидных наночастиц металлов является возможность применения электроосаждения, основными достоинствами которого являются:

- простота реализации и возможность получения широкого спектра материалов;

\* В данном разделе приведены теоретические основы электроосаждения металлов [5] и указаны рекомендации по проведению электрохимических экспериментов [6]. Небольшая часть раздела посвящена применению электрохимического подхода для синтеза наноструктур различной формы и состава в матрице пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- возможность контроля количества внедренного вещества на основе закона Фарадея;
- возможность контролируемого создания сильно анизотропных наноструктур с учетом вариации режимов осаждения, формы и концентрации пор;
- полнота заполнения пор внедряемым материалом, чего не удастся достичь при использовании методов пропитки пор с последующей химической модификацией.

### 2.3.1. Электрокристаллизация

При прохождении электрического тока через раствор или расплав на поверхности раздела электрод/электролит может происходить электрохимическое восстановление ионов с образованием металла в индивидуальной форме или в виде сплава. Электродные процессы такого типа нередко объединяют одним понятием – электроосаждение. Поскольку образуемый осадок обычно является кристаллическим твердым телом, то принято говорить об электрохимической кристаллизации, или электрокристаллизации.

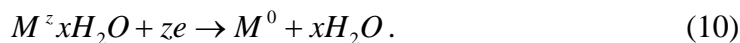
В общем виде электродный процесс электроосаждения металла можно записать в следующем виде:



где  $L$  – вообще говоря, любая молекула, ион или радикал (например,  $H_2O$  или  $CN^-$ ), связанный с ионами металла  $M$  сколько-нибудь прочной связью в единое образование  $(M_xL_y)^z$ , участвующее в переносе заряда, т.е. электроактивную частицу.

Здесь  $n$  – это суммарное число электронов, переносимых в процессе, в расчете на 1 атом металла, а  $z$  – заряд электроактивной частицы (точнее, отношение ее заряда к заряду электрона). Величина  $z$  может быть как положительной, так и отрицательной (последнее – в случае электровосстановления анионов), а также равной нулю.

В частном случае разряда простых (гидратированных) катионов металлов  $n = z$ . Тогда реакция приобретает вид:



Таким образом, для образования 1 атома металла необходимо прохождение через границу электрод-раствор  $n$  электронов, т.е. заряда  $ne$ , где  $e$  – заряд одного электрона. Общая масса электроосажденного металла согласно закону Фарадея равняется:

$$m = \frac{QA}{nF}, \quad (11),$$

где  $Q = \int I(t)dt$  – суммарный заряд (Кл),  $A$  – атомная масса металла,  $I(t)$  – сила тока, протекающего в процессе электроосаждения металла.

Плотность тока  $j = I/S$ , где  $S$  – площадь поверхности электрода, определяет скорость процесса, которую можно выразить в  $A/m^2$  или мкм/мин (в последнем случае имея в виду скорость наращивания покрытия). Если плотность тока остается неизменной в продолжение всего процесса, то такой процесс называется гальваностатическим.

### 2.3.2. Электродный потенциал

Вторым важнейшим параметром процесса электрокристаллизации после плотности тока является потенциал электрода ( $E$ ). Под потенциалом электрода подразумевается, прежде всего, скачок электрического потенциала между раствором и электродом  $\varphi$ ; но эта величина не поддается непосредственному измерению, поэтому потенциал металлической поверхности электрода измеряют относительно электрода сравнения, имеющего постоянный потенциал. Принято выражать потенциал относительно стандартного водородного электрода. Обычные для электрохимии величины потенциалов не превосходят  $\pm 2$  В.

Потенциал и плотность тока в стационарном состоянии (в установившемся режиме, т.е. когда все локальные концентрации и температуры постоянны) связаны друг с другом (для данного конкретного процесса) однозначным соответствием; но реальные процессы редко протекают в абсолютно стационарных условиях. Поэтому потенциостатический процесс ( $E = const$ ) происходит при некотором изменении  $I$  во времени, а гальваностатический обычно сопровождается некоторым изменением  $E$ , что обусловлено изменениями состояния поверхности (шероховатость, плотность дислокаций и т.д.) и изменениями состава (в частности, кислотности) приэлектродного слоя раствора. Особенно значительными такие изменения могут быть в начальный период после включения тока.

### 2.3.3. Равновесный потенциал

Потенциал электрода, при котором плотность тока равна нулю, представляет особый интерес. Если этот потенциал соответствует термодинамическому равновесию определенного электродного процесса, то он является равновесным потенциалом  $E_p$ . Этот потенциал связан с концентрацией, а точнее с активностью  $a_M$  потенциалопределяющих ионов (или, что то же самое, ионов-реагентов, разряжающихся ионов, электроактивных частиц) уравнением Нернста, в простейшем случае ионно-металлического электрода принимающим вид:

$$E_p = E^0 + \ln(a_M^{z+}) \frac{RT}{nF}, \quad (12)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,3145 Дж / моль·К),  $T$  – абсолютная температура,  $n$  – количество электронов, участвующих в реакции,  $F$  – константа Фарадея (96485 Кл/моль),  $E^0$  называется стандартным потенциалом.

#### 2.3.4. Перенапряжение

Для осаждения металла с ненулевой скоростью требуется отклонение потенциала от равновесной величины в катодном (отрицательном) направлении  $\Delta E$ . Величина этого отклонения, выраженная в вольтах, называется перенапряжением данного процесса и обычно обозначается как  $\eta$  (рис. 11):

$$\eta = E - E_p. \quad (13)$$

Перенапряжение при осаждении металла может изменяться в довольно широком интервале (обычно от  $10^{-3}$  В до 2 В); конкретная величина перенапряжения в значительной мере определяет структуру и свойства осадка. Так, при высоком  $\eta$ , как правило, формируются наиболее мелкозернистые и плотные осадки вследствие высокой скорости образования зародышей (нуклеации). Адсорбция на электроде различных компонентов раствора, от которой зависят многие факторы электрокристаллизации, определяется величиной потенциала электрода в процессе осаждения, а, следовательно, также перенапряжением.

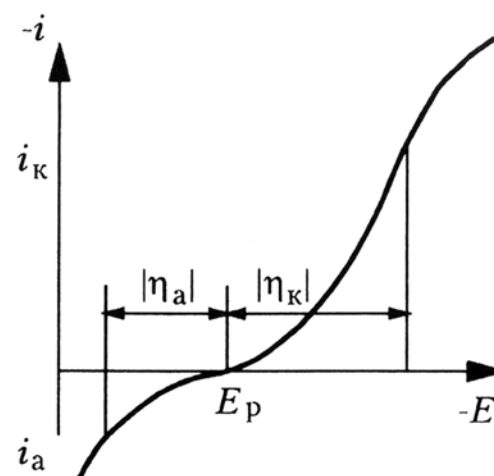


Рис. 11. Зависимость плотности тока-потенциал.

Следует отметить, что по величине  $\eta$  возможно классифицировать металлы: в первую группу включают металлы с высоким перенапряжением - порядка сотен мВ (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Pt), во вторую – со средним (Cu, Bi, Zn), в третью – с низким (единицы и десятки мВ) – Pb, Sb, Ag, Sn, Cd, Tl. Это разделение является условным, так как, связывая ион в комплекс, перенапряжение можно резко увеличить (при заданной постоянной плотности тока), а иногда и уменьшить.

При отклонении потенциала от равновесного в положительном направлении (анодном перенапряжении) происходит обратный процесс, т.е. анодное растворение металла (рис. 11).

Поэтому, если электроосаждение металла проводится с растворимым анодом из того же материала, то разность потенциалов катода и анода (т.е. напряжение на ячейке) равна сумме  $\eta_k$ ,  $\eta_a$  и омического падения напряжения в растворе:

$$U = |\eta_k| + |\eta_a| + IR. \quad (14)$$

### 2.3.5. Выход по току

Не всегда весь ток (точнее, заряд), проходящий через электрод, расходуется на интересующий нас основной процесс выделения металла. Поэтому возникает вопрос о соотношении плотностей тока двух или нескольких параллельных процессов (происходящих одновременно при некотором заданном потенциале электрода).

Параллельно основному катодному процессу выделения металла могут происходить: электрохимическое восстановление другого металла:



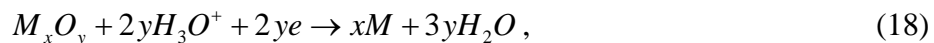
выделение водорода:



неполное восстановление металла, например,



восстановление поверхностных оксидных пленок, например,



а также другие процессы; некоторые из них являются чисто химическими, т.е. происходят без участия тока.

Если вторым процессом является осаждение другого металла, то соотношение плотностей тока непосредственно определяет состав получаемого сплава, так как соотношение концентраций металлов в сплаве пропорционально отношению скоростей осаждения компонентов. Если же вторым процессом является выделение водорода или иной побочный электрохимический процесс, то говорят о величине выхода металла по току, имея в виду долю электрического заряда, расходуемого на основной процесс:

$$BT_k = \frac{Q_{осн}}{\Sigma Q}. \quad (19)$$

Выход по току часто выражают в процентах.

### 2.3.6. Проведение электрохимического эксперимента

Любая установка для проведения электрохимических измерений состоит, по крайней мере, из двух частей: электрохимической ячейки и измерительной аппаратуры. Электрохимическая ячейка – специальный сосуд или совокупность сосудов, которые содержат исследуемую электрохимическую систему и позволяют осуществить комплекс операций, необходимый для ее изучения. Разработано и применяется на практике несколько типов электрохимических ячеек. Их разнообразие определяется характером решаемых задач, свойствами исследуемых систем и возможностями измерительных методов.

Электрохимическая ячейка должна включать, как минимум, два электрода для того, чтобы можно было пропускать через исследуемую систему постоянный либо переменный ток или измерять потенциал электродов. Двухэлектродные ячейки применяют для очистки растворов предэлектролизом, для измерения электропроводности растворов и электродвижущих сил гальванических цепей, при кондуктометрическом или потенциометрическом титровании, снятии электрокапиллярных кривых.

При исследовании строения двойного электрического слоя, кинетики электрохимических процессов, коррозионного поведения материалов, электросинтеза или электролиза наиболее часто используют трехэлектродные электрохимические ячейки (рис. 12). Центральную часть ячейки составляет сосуд, в котором находится рабочий электрод 1. Поляризация рабочего электрода от внешнего источника тока производится с помощью вспомогательного электрода 2, который отделен краном 3 от исследуемого электрода.

Для предотвращения возможности искажения результатов измерений на исследуемом электроде за счет диффузии к его поверхности продуктов, возникающих при прохождении тока на вспомогательном электроде, при

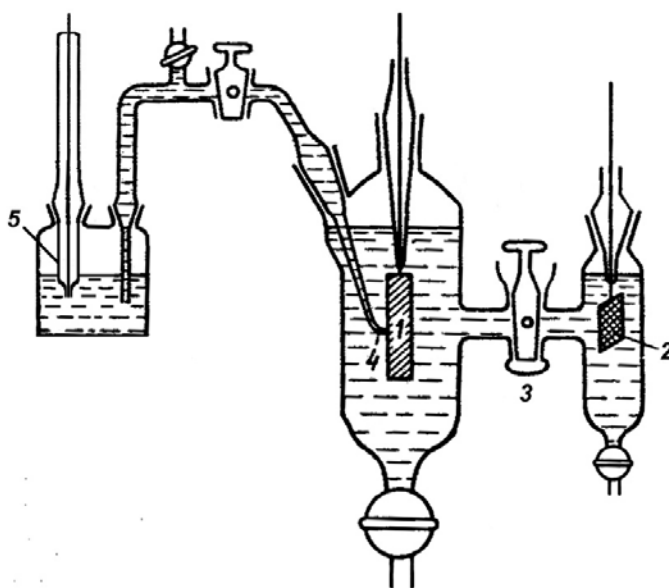


Рис. 12. Схема трехэлектродной ячейки: 1 – рабочий электрод; 2 – вспомогательный электрод (Pt); 3 – разделительный кран; 4 – капилляр Лuggина; 5 – электрод сравнения (насыщенный хлорсеребряный электрод).



проведении длительных измерений анодное и катодное пространства должны быть обязательно разделены хорошо приточенными кранами, которые должны находиться в закрытом состоянии. Естественно, при этом резко возрастает электрическое сопротивление ячейки, что накладывает соответствующие требования на аппаратуру, используемую для измерений, а также на ток, который может быть пропущен через ячейку. При больших токах возможно разогревание кранов и нарушение условия изотермичности эксперимента.

Потенциал рабочего электрода 1 не следует измерять по отношению к вспомогательному электроду, так как, во-первых, в общем случае при пропускании тока потенциал вспомогательного электрода смещается, а, во-вторых, в слое раствора между этими электродами, и особенно на кране 3, вследствие наличия омического сопротивления возникает омическое падение потенциала. Поэтому для измерения потенциала используют электрод сравнения 5, через который поляризующий ток не проходит, а потому потенциал электрода сравнения остается в ходе измерений постоянным. Поскольку в растворе возникает омическое падение потенциала, необходимо измерять потенциал в точке, максимально близко расположенной к поверхности исследуемого электрода. Для этого к поверхности рабочего электрода подводится тонко оттянутая трубочка, которая непосредственно соединена с сосудом электрода сравнения. Внутри этой трубочки, получившей название капилляра Лuggина, омического падения потенциала не происходит, так как ток протекает в цепи рабочий электрод – вспомогательный электрод. Естественно, чем ближе кончик капилляра Лuggина к рабочему электроду, тем меньше омическое падение потенциала между ним и рабочим электродом и тем надежнее определение потенциала рабочего электрода.

Описанная конструкция является простейшей трехэлектродной ячейкой и часто усложняется в зависимости от характера решаемой задачи (наличие второго вспомогательного электрода, ввода инертного газа для продувки электролита, гидравлического затвора для предотвращения подсоса лабораторного воздуха и т.д.).

В качестве вспомогательных электродов могут быть использованы различные материалы, но чаще всего применяют платину ввиду ее устойчивости в различных средах. Проблема вспомогательного электрода не является принципиальной в тех случаях, когда пространство вспомогательного электрода отделено от рабочего краном.

Наиболее часто при электрохимических измерениях в водных растворах применяют водородный, каломельные, галогенсеребряные и оксидно-ртутный электроды сравнения.

Потенциалы электродов сравнения по отношению к нормальному водородному электроду представлены в табл. 2.

Таблица 2. Потенциалы электродов сравнения по отношению к стандартному водородному электроду при 25 °С.

Электрод сравнения	Потенциал, В
Насыщенный каломельный (Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , нас. KCl)	0,244
Нормальный каломельный (Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 1 М KCl)	0,283
Децинормальный каломельный (Hg   Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 0,1 М KCl)	0,336
Хлорсеребряный (Ag   AgCl, 1 М KCl)	0,222
Насыщенный хлорсеребряный (Ag   AgCl, нас. KCl)	0,199
Оксидно-ртутный (Hg   HgO, 1 М КОН)	0,098

### 2.3.7. Темплатирование

Электрохимический процесс выделения металла локализуется в пограничной области электрод/раствор, в связи с чем возможно применение подхода матричной изоляции (темплатирования) для контролируемого роста наночастиц. В частности, при ограничении зоны протекания электрохимического процесса стенками пористой матрицы возможно получение осадков с контролируемым форм-фактором частиц. Пористый оксид алюминия часто применяется в качестве матрицы для получения нитевидных наночастиц различного состава, слоистых нитевидных наночастиц, а также нанотрубок.

Типичный вид зависимости тока от времени при потенциостатическом электроосаждении наночастиц металла в матрицу пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представлен на рис. 13. Следует отметить 4 участка на кривой ток-время, соответствующие 4-м последовательным этапам роста нитевидных частиц. На первом участке, соответствующем зародышеобразованию, кривая  $I(t)$  имеет максимум (см. врезку на рис. 13) и может быть описана в рамках модели зародышеобразования при диффузионном контроле Шарифкера (Scharifker) и Хиллса (Hills) [5, дб]. Анализ процесса зародышеобразования выходит за рамки настоящей задачи спецпрактикума, но, несомненно, является важной задачей, требующей подробного обсуждения при электроосаждении металлов в пористых средах.

На втором этапе происходит рост нитевидных наночастиц в порах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причем, по мере приближения ростового фронта металл/электролит к наружной поверхности пленки, наблюдается медленное увеличение плотности тока, что соответствует увеличению скорости роста наночастиц. Диффузионные ограничения переноса электроактивных частиц в пористой

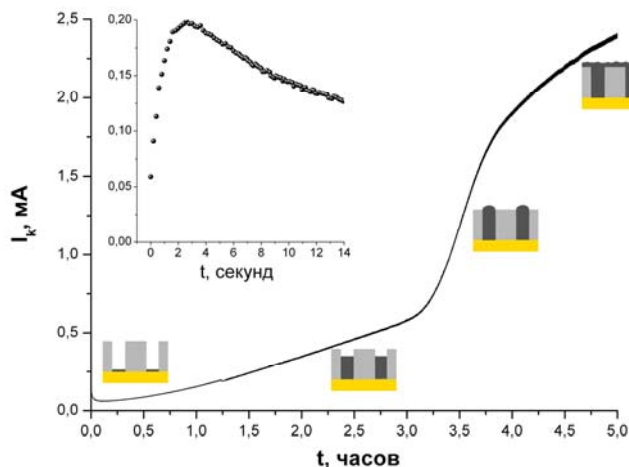


Рис. 13. Зависимость тока от времени при потенциостатическом осаждении Cu в матрицу  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Резкое увеличение тока на третьем участке связано с выходом отдельных частиц на поверхность, сопровождающимся увеличением площади поверхности металлической фазы. На последнем этапе рост тока замедляется или совсем прекращается, что свидетельствует о зарастании металлом всей поверхности электрода.

Варьируя состав электролита и режим электроосаждения, возможно синтезировать наноструктуры нитевидной и трубчатой формы, а также частицы переменного состава (рис. 14). При этом диаметр наночастиц и их взаимное расположение определяется используемой матрицей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а геометрическая анизотропия и толщина слоев зависят от заряда, протекшего в процессе электрокристаллизации.

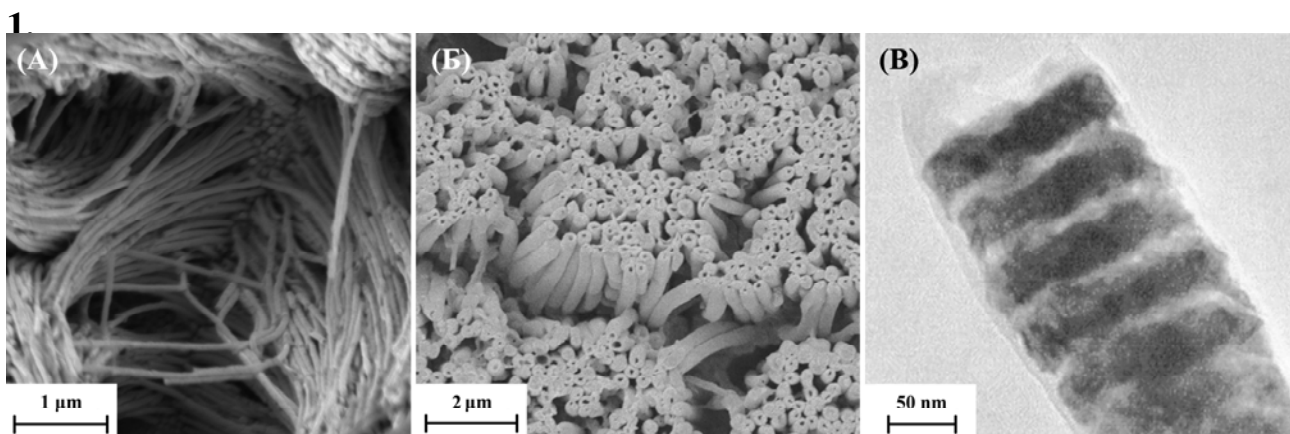


Рис. 14. Микрофотографии (А) Ni нанонитей с диаметром 60 нм [д7], (Б) Pt нанотрубок (внешний диаметр 300 нм) [д8], (В) нитевидных слоистых (20 нм Ni, 10 нм Cu) наночастиц с диаметром 100 нм [7].

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Общая схема получения пористых пленок оксида алюминия и нанокомпозитов на их основе

Целью настоящей работы является синтез нитевидных наночастиц металлов (Ni, Cu, Pt, Pd, слоистые частицы Ni/Cu) методом матричной изоляции и их исследование. В качестве инертной матрицы выступает анодированный оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с высокоупорядоченной пористой структурой. На рис. 15 приведена общая схема получения пористых пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также нанокомпозитов на их основе.

Синтез пленок оксида алюминия с высокоупорядоченной структурой пор проводится по методике двухстадийного анодного окисления. Полученные пленки используются в качестве матрицы для синтеза нитевидных наночастиц.

В работе используются следующие химические реактивы: Al (пластина, 99.999%, Goodfellow),  $(\text{COOH})_2$  (щавелевая кислота, Aldrich, 98%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , конц (х.ч.),  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , конц (х.ч.),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (о.с.ч.),  $\text{CrO}_3$  (х.ч.),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.), NaOH (х.ч.), KCl (ч.д.а.),  $\text{Br}_2$  (х.ч.),  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Fluka, 99%),  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (ацетон, ч.д.а.), Au (мишень для термического распыления, 99.99%). Все водные растворы готовятся с использованием дистиллированной воды.

#### 3.2. Синтез пленок пористого оксида алюминия

##### 3.2.1. Подготовка поверхности алюминия

В качестве исходного материала используют алюминиевые пластины толщиной 0,5 мм. С целью

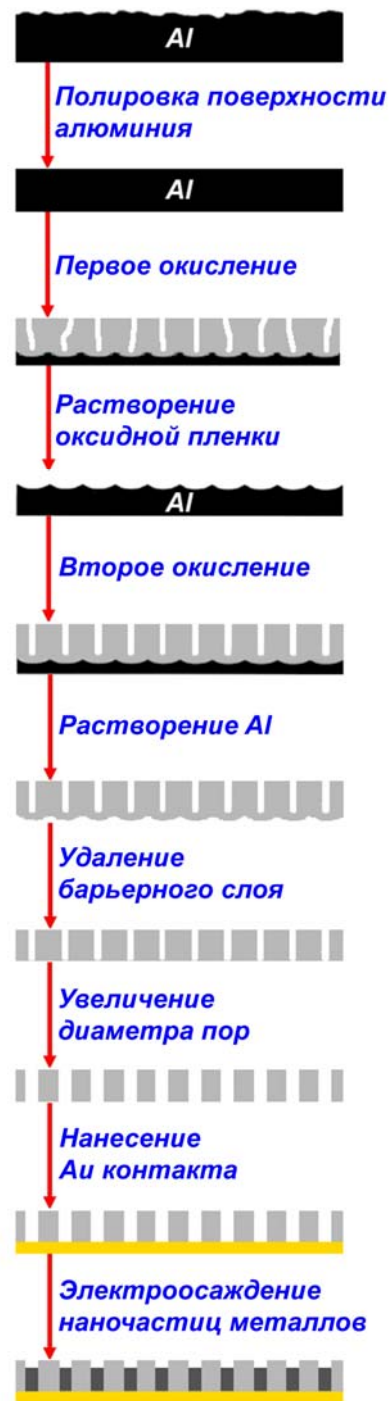


Рис. 15. Общая схема синтеза пористых пленок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и нанокомпозитов на их основе.

увеличения размера кристаллитов алюминия, снятия микронапряжений и в последующем достижения лучшей упорядоченности пор Al подложки отжигают на воздухе в течение 10 часов при 550 °С в муфельной печи. Затем поверхность алюминия выравнивают с использованием наждачной бумаги (P800, P2000), а потом пластинки полируют до зеркального блеска алмазными пастами, последовательно уменьшая размер зерна абразива (АСМ 10/7, 5/3 и 2/1).

### 3.2.2. Получение оксидной пленки

Анодное окисление алюминия проводится в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 ( $V = 0 \div 299$  В,  $I = 0 \div 299$  мА). Вспомогательным электродом служит Pt пластина. Условия анодного окисления в зависимости от выбранного электролита приведены в табл. 3.

Таблица 3. Условия первого анодного окисления.

Электролит	Напряжение анодирования, В	Продолжительность первого окисления, ч.
0,3 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25	24
0,3 М (COOH) <sub>2</sub>	40	48

В процессе анодирования раствор электролита необходимо тщательно перемешивать, а его температуру поддерживать в интервале от 0 до 5 °С. Образовавшуюся на поверхности Al оксидную пленку селективно растворяют в смеси 20 г/л CrO<sub>3</sub> и 35 мл/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> при 80 °С. В результате получают Al подложки с упорядоченной шероховатостью поверхности, которые подвергают повторному анодному окислению в тех же условиях. При этом длительность второго цикла окисления определяет толщину оксидной пленки. Скорость роста пленки в вышеуказанных условиях анодирования составляет приблизительно 2 и 5 мкм/час при использовании щавелевой и серной кислот, соответственно.

Для отделения оксидной пленки от алюминиевой подложки последнюю селективно растворяют в 10%-ом растворе Br<sub>2</sub> в СН<sub>3</sub>ОН. Затем пленки промывают метанолом и высушивают на воздухе.

### 3.2.3. Удаление барьерного слоя

Следует отметить, что при использовании пленок пористого оксида алюминия в качестве матриц для электрохимического получения нитевидных наночастиц возникает проблема наличия барьерного слоя, являющегося диэлектриком и препятствующим

зарождению и дальнейшему росту металлических частиц внутри пор. В связи с этим барьерный слой удаляют травлением пленки в 5 об. %-ом растворе  $H_3PO_4$  при  $60\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 минут. Затем пленки промывают дистиллированной водой и высушивают на воздухе. Следует отметить, что наряду с растворением барьерного слоя в кислоте происходит небольшое увеличение диаметра пор по всей их глубине.

#### 3.2.4. Контроль диаметра пор

При анодировании диаметр пор оксида алюминия определяется лишь используемым электролитом и напряжением анодирования, и очень слабо зависит от времени окисления. Это связано с низкой скоростью растворения оксида в кислоте при температуре  $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для увеличения диаметра пор проводится химическое травление оксидного слоя в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . В зависимости от продолжительности растравливания пор возможно получение пленок пористого оксида алюминия с различным диаметром пор. Режим травления выбирают, обсудив поставленную задачу с преподавателем.

### **3.3. Получение нанокомпозитов на основе пористого $Al_2O_3$**

#### 3.3.1. Нанесение контакта

При электрохимическом осаждении наночастиц металлов в поры мембраны из оксида алюминия необходимо на одной из ее сторон создать электрический контакт. Для этого на одну сторону пленки  $Al_2O_3$  после удаления барьерного слоя и растравливания пор до нужного диаметра напыляют слой золота толщиной  $0,3\div 0,5$  мкм. Термическое напыление золота проводят с использованием универсального вакуумного поста ВУП-5 (вакуум  $10^{-5}$  мм рт. ст., температура испарителя  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ). Затем мембрану с напыленным золотым контактом помещают на токопроводящую основу, которая придает механическую прочность изготавливаемому электроду. В качестве основы обычно используют пластинку из меди или стеклоуглерода. Место контакта изолируют силиконовым герметиком «Момент», обладающим хорошими адгезионными и механическими характеристиками, а также химически инертным в кислой среде. Схематическое изображение мембраны, готовой к электроосаждению наночастиц в поры, представлено на рис. 16.

#### 3.3.2. Осаждение металлических наночастиц

Для контролируемого роста нитевидных наночастиц металлов в матрице пористого  $Al_2O_3$  электрохимическое осаждение проводят в трехэлектродной ячейке в

потенциостатическом режиме при комнатной температуре с использованием потенциостата Solartron 1287. Вспомогательным электродом служит Pt проволока, а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3.1. Состав электролита и потенциал осаждения приведены в табл. 4. Продолжительность эксперимента варьируется от 15 минут до нескольких часов с целью получения наночастиц с различной геометрической анизотропией.

Таблица 4. Состав электролитов для электроосаждения металлов.

Получаемые наночастицы	Состав электролита	Потенциал осаждения, В отн. Ag/AgCl
Cu	1 М CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 0,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	E <sub>d</sub> (Cu) = 0,05
Ag	0,35 М AgNO <sub>3</sub> , 0,6 М K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3H <sub>2</sub> O, 3,3 М KSCN, 0,01 М Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	E <sub>d</sub> (Ag) = -0,25
Ni	0,6М NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,1М NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,3М H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	E <sub>d</sub> (Ni) = -0,8
Ni/Cu	0,005М CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O, 0,5М NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,6М H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Поочередное осаждение металлов: E <sub>d</sub> (Cu) = -0,4 (t <sub>Cu</sub> = = 100 с), E <sub>d</sub> (Ni) = -0,85 (t <sub>Ni</sub> = 20 с)
Pt	0,01 М Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 0,02 М HCl	E <sub>d</sub> (Pt) = 0,1
Pd	0,05 М PdCl <sub>2</sub> , 0,5 М HCl	E <sub>d</sub> (Pd) = 0,05

### **3.4. Исследование полученных образцов**

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов проводится методом порошка на дифрактометре после предварительного растворения матрицы в растворе NaOH. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных JSPDS. Параметры кристаллической решетки рассчитывают с использованием программы «POWDER».

Изучение микроструктуры образцов проводится на электронном микроскопе Leo Supra 50VP. Равномерность заполнения матрицы металлом оценивают, исходя из микрофотографий, полученных со скола нанокompозита, в то время как морфологию самих частиц определяют по микрофотографиям, полученным после растворения матрицы.

Магнитные свойства (коэрцитивная сила, намагниченность насыщения, остаточная намагниченность, температура магнитного упорядочения) определяют с помощью SQUID-магнетометрии. Для изучения анизотропии магнитных характеристик измерения проводят при разных ориентациях образца относительно напряженности внешнего магнитного поля: 1) магнитное поле параллельно плоскости подложки (перпендикулярно длинной оси нанонитей), 2) магнитное поле перпендикулярно плоскости подложки (параллельно длинной оси нанонитей).

Элементный анализ образцов, в частности, наноструктур переменного состава (слоистые наночастицы Ni/Cu), проводится с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии после растворения наночастиц в азотной кислоте.

### **3.5. Оформление отчета**

Отчет должен содержать следующие основные разделы:

- 1) Титульный лист.
- 2) Введение с обоснованием цели работы.
- 3) Литературный обзор.
- 4) Экспериментальная часть.
- 5) Обсуждение результатов.
- 6) Выводы.
- 7) Список использованной литературы.



В литературном обзоре должны быть отражены следующие аспекты:

- 1) Механизм формирования самоупорядоченной пористой структуры в процессе анодирования алюминия.
- 2) Зависимость диаметра пор и расстояния между ними от условий анодирования (состав электролита, напряжение анодирования, температура).
- 3) Применение пленок для создания анизотропных наноструктур.

В экспериментальной части и обсуждении результатов должны быть отражены следующие основные этапы работы:

- 1) Схема синтеза.
- 2) Выбор условий анодирования (электролит, напряжение, температурный режим, продолжительность 1-го и 2-го анодирования).
- 3) Выбор оптимального потенциала осаждения для электрокристаллизации наночастиц в каналах пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 4) Анализ кинетики электроосаждения металлов (зависимости ток-время). Расчет теоретической длины нанонитей.
- 5) Рентгенофазовый анализ. Расчет параметров решетки. Вывод о влиянии матрицы на кристаллическую структуру наночастиц.
- 6) Электронная микроскопия. Морфология пористых пленок. Построение распределения пор по размерам. Сопоставление диаметра пор с диаметром нитевидных наночастиц. Сравнение экспериментальной длины нанонитей с расчетной величиной.
- 7) Исследование функциональных свойств металл-оксидных нанокомпозитов. Измерение кривых перемагничивания в зависимости от направления внешнего магнитного поля (наночастицы Ni или Ni/Cu), измерение электрокаталитической активности окисления метанола (нанокомпозиты Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  или Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## 4. Контрольные вопросы

- 1) Назовите основные методы получения наночастиц, их основные достоинства и недостатки.
- 2) В чем заключается метод матричной изоляции получения наночастиц?
- 3) Какие виды нанореакторов Вы знаете?
- 4) Почему анодирование алюминия следует проводить при низкой температуре?
- 5) Как влияет состав электролита и напряжение анодирования на структуру (расстояние между порами, диаметр пор) пористой оксидной пленки?
- 6) Какие методы получения пленок оксида алюминия с упорядоченной структурой пор Вы знаете?
- 7) Что является движущей силой самоупорядочения пористой структуры  $Al_2O_3$  в процессе длительного анодного окисления?
- 8) Какую информацию можно извлечь из кинетических кривых «ток-время» при электрохимическом осаждении металлов в матрице пористого оксида алюминия?
- 9) Какие функциональные свойства материала зависят от геометрической анизотропии наночастиц?
- 10) Почему экспериментально наблюдаемая длина нанонитей может превосходить расчетную (исходя из протекшего заряда и геометрических размеров пор) величину?
- 11) Какие ограничения накладываются на используемые электролиты для осаждения наноструктур в матрицу оксида алюминия?

## 5. Рекомендуемая литература

### Основная литература:

1. Shingubara S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of Nanoparticle Research*. vol. 5, 2003, pp. 17–30.
2. Nielsch K., Choi J., Schwirn K., Wehrspohn R.B., Gösele U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. *Nano Letters*, vol. 2, 2002, pp. 677–680.
3. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, vol. 72, 1998, pp. 1173–1175.
4. Masuda H., Yamada H., Satoh M., Asoh H., Nakao M., Tamamura T. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, vol. 71, 1997, pp. 2770–2772.
5. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997, 384 с.
6. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии. М.: Высш. шк., 1991, 288 с.
7. M. Chen, L. Sun, J.E. Bonevich, D.H. Reich, C.L. Chien, P.C. Searson, Tuning the response of magnetic suspensions, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, No. 19, 2003, pp. 3310–3312.

### Дополнительная литература:

1. British Patent 223, 994, 1923.
2. Masuda H., Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, vol. 268, 1995, pp. 1466–1468.
3. Li F., Zhang L., Metzger R.M. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. *Chem. Mater.* vol. 10, 1998, pp. 2470–2480.
4. Choi J., Nielsch K., Reiche M., Wehrspohn R.B., Gösele U. Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 21, 2003, pp. 763–766.
5. W. Lee, R. Ji, C.A. Ross, U. Gösele, K. Nielsch, Wafer-Scale Ni Imprint Stamps for Porous Alumina Membranes Based on Interference Lithography, *Small*, vol. 2, No. 8-9, 2006, pp. 978–982.
6. Scharifker B., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation *Electrochim. Acta* vol. 28, № 7, 1983, pp. 879–889.

7. K.S. Napolskii, A.A. Eliseev, N.V. Yesin, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, N.A. Grigorieva, S.V. Grigoriev, H. Eckerlebe, Ordered arrays of Ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation, *Physica E*, Available online 31 October 2006.
8. Yan Zhao, Yu-Guo Guo, Ya-Li Zhang, Kui Jiao, Fabrication and characterization of highly ordered Pt nanotubule arrays, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 6, 2004, pp. 1766–1768.
9. Lee W., Ji R., Osele U., Nielsch K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization, *Nature Materials*, vol. 5, 2006, pp. 741–747.
10. Choi J., Wehrspohn R.B., Gösele U. Moire Pattern Formation on Porous Alumina Arrays Using Nanoimprint Lithography, *Adv. Materials*, vol. 15, № 18, 2003, pp. 1531-1534.

## 4. СИНТЕЗ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФИДА СВИНЦА И СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Лукашин А. В., Елисеев А. А.

<b>1. Введение.....</b>	<b>102</b>
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>104</b>
2.1. Особенности веществ в нанокристаллическом состоянии.....	104
2.2. Оптические свойства наносистем.....	105
2.3. Методы получения нанокристаллических полупроводниковых материалов.....	111
2.3.1. Классификация методов синтеза наноматериалов.....	111
2.3.2. Получение коллоидных нанокластеров. Реакции контролируемого осаждения.....	113
2.3.3. Синтез в полимерах.....	114
2.3.4. Синтез в цеолитах.....	115
2.3.5. Синтез в обращенных мицеллах.....	115
2.3.6. Использование молекулярных прекурсоров.....	116
2.3.7. Твердофазный синтез в стеклах.....	117
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>120</b>
3.1. Поиск литературы в электронной библиотеке.....	120
3.2. Методика синтеза нанокристаллических PbS [CdS] в растворах поливинилового спирта (ПВС).....	120
3.3. Методика синтеза нанокристаллического PbS с использованием триоктилфосфиноксида (triocetylphosphine oxide, TOPO).....	121
3.4. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом спектрофотометрии.....	123
3.5. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом электронной микроскопии и электронной дифракции.....	123
3.6. Оформление отчета по проделанной работе.....	123
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>125</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>126</b>

<b>6. Приложение.....</b>	<b>127</b>
6.1. Синтез нанокристаллического PbS в растворах ПВС с различным размером глобул.....	<b>127</b>
6.2. Синтез нанокристаллического PbS в растворах поливинилового спирта с варьированием концентрации Pb <sup>2+</sup> .....	<b>130</b>

## 1. Введение

Приставка «нано» (что означает «одна миллиардная часть»), а вместе с ней термины «наночастицы», «наноматериалы» и «нанотехнологии» появились в научной литературе сравнительно недавно. Тем не менее, многие из давно используемых человечеством материалов являются именно нанообъектами. Во многих широко известных процессах (например, фотография и катализ) традиционно используются случайно обнаруженные наноструктуры и наноконпозиты, хотя в некоторых случаях их роль остается неясной до сих пор.

Так что же такое «наноструктуры» и «наноматериалы»? В чем причина огромного интереса к ним и значительного финансирования исследований по этой теме во всем мире? При переходе вещества от макроразмеров к размерам, всего на один - два порядка больше молекулярных, резко меняются его свойства – с увеличением поверхностной энергии изменяется его поверхностное натяжение, температуры плавления и структурных переходов, может измениться сама структура, электронные и оптические характеристики – то есть весь спектр физико-химических свойств.

Полупроводниковые нанокристаллы, или квантовые точки – яркий пример подобных объектов. В них наблюдается размерный эффект, выражающийся в зависимости электронных и оптических свойств, а точнее, ширины запрещенной зоны и формы энергетического спектра, от линейных размеров наночастиц. Квантовые точки из-за своих уникальных свойств имеют большое значение как для науки, так и в практическом смысле. Например, уже сейчас их применяют как эффективные метки в биохимии, есть работы по созданию электролюминесцентных дисплеев и лазеров на основе квантовых точек, также их используют как источники одиночных фотонов и элементы квантовой логики.

Основная причина лавинообразного нарастания количества работ в этой области – появление уникальных методов химического синтеза наночастиц с чрезвычайно узким распределением по размерам, например, синтез в обращенных мицеллах, коллоидных нанореакторах, в полимерных матрицах и т.д.

**Целью данной задачи** спецпрактикума является ознакомление с различными методами синтеза и стабилизации наночастиц полупроводниковых соединений. Объектами исследования являются коллоидные растворы наночастиц халькогенидов свинца и кадмия, а также наноконпозиты на их основе.

Работа включает следующие этапы:

1. поиск литературы по теме, работа с электронной библиотекой (на примере [www.e-library.ru](http://www.e-library.ru) и ISI Web of Science);
2. изучение методов синтеза и анализа наночастиц, выбор метода синтеза;
3. ознакомление с правилами техники безопасности и оборудованием;
4. синтез наночастиц выбранными методами;
5. исследование полученных систем (UV-Vis спектрофотометрия, люминесцентная спектроскопия);
6. обсуждение результатов, подготовка и сдача отчета по проделанной работе.



## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Особенности веществ в нанокристаллическом состоянии

Термин “наночастица”, или “наноразмерная частица”, появился в литературе более 20 лет назад, однако до сих пор в научных кругах постоянно ведутся споры о том, частицы какого размера следует относить к наночастицам. Известно, что уменьшение размеров частиц вещества до нанометровых приводит к изменению практически всех его свойств: параметров (а иногда и типа) кристаллической решетки, температуры плавления, теплоемкости, электропроводности и т.д. Кроме этого, возникают новые оптические, магнитные и электронные эффекты, изменяются каталитические и реакционные свойства. Причем эти изменения и эффекты проявляются тем сильнее, чем меньше размеры наночастиц. Итак, частицу какой величины можно уже назвать «наночастицей»?

Считается, что эта величина должна быть соизмерима с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов, фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.). В этом случае частицы характеризуются уже квантоворазмерными эффектами, т.е. классические физические законы заменяются правилами квантовой механики. Однако значение этой величины может значительно отличаться как для разных веществ, так и при рассмотрении различных свойств одного и того же вещества. Как правило, это значение не превышает 100 нм, и в настоящее время большинство исследователей используют эту величину как границу максимального размера наночастиц. Необходимо отметить, однако, что для некоторых веществ многие свойства претерпевают наибольшие изменения при уменьшении размеров частиц ниже 5-10 нм. Кроме того, очевидно, что свойства нанокластеров, состоящих из нескольких атомов, будут отличаться от свойств образований из нескольких тысяч атомов, и тогда приходится говорить уже не о верхнем, а о нижнем пределе «нанообласти». Разумеется, все эти величины являются чисто условными и необходимы только для формальной классификации.

Благодаря наличию у наночастиц и наноструктур многих уникальных физико-химических свойств, большой интерес представляет создание функциональных наноматериалов на их основе. В последнее время особое внимание уделяется магнитным и полупроводниковым наноматериалам, причем интерес к ним постоянно возрастает. Это связано с огромной практической значимостью этих классов материалов для развития информационных технологий. Так, суперпарамагнитные материалы на основе нанокристаллических переходных металлов (например, Fe, Co, Ni) находят применение в устройствах памяти со сверхвысокой плотностью записи информации, наноматериалы на

основе полупроводников (например,  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^{IV}B^{VI}$ ) обладают уникальными оптическими свойствами и являются перспективными материалами для активных элементов нелинейной оптики и устройств наноэлектроники. Так как в рамках данной задачи спецпрактикума предлагается синтезировать полупроводниковые наночастицы и исследовать их оптические свойства, в следующем разделе будут более подробно рассмотрены оптические свойства нанообъектов.

## 2.2. Оптические свойства наносистем

Одним из наиболее интересных свойств наносистем являются их необычные оптические характеристики, которые зависят не только от природы вещества, но и от размеров наночастиц и их концентрации. В ряде случаев описание свойств нанокompозитного материала можно провести в рамках приближения сплошной среды. Например, при рассмотрении оптических свойств стекол, окрашенных металлами, используется приближение монодисперсных сферически симметричных частиц, равномерно распределенных в стеклянной матрице. Тогда эффективная диэлектрическая постоянная для рассматриваемой системы может быть вычислена в предположении, что размер частиц много меньше среднего расстояния между частицами, которое, в свою очередь, много меньше длины волны видимого света. Считая, что каждая частица включения ведет себя как точечный диполь со средним дипольным моментом  $\mathbf{p}$ , поляризация среды  $\mathbf{P}$  может быть определена как:

$$\mathbf{P} = N\mathbf{p}, \quad (1)$$

где  $N$  - число включений в единичном объеме. Средний дипольный момент может быть рассчитан по формуле:

$$\mathbf{p} = a^3 \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h} \mathbf{E}_{loc}, \quad (2)$$

где  $a$  – размер частицы включения,  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_h$  – диэлектрические проницаемости частицы и матрицы соответственно,  $\mathbf{E}_{loc}$  - локальное поле, действующее на наночастицу. Для системы случайно распределенных диполей локальное поле определяется соотношением Лоренца:

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{4\pi}{3\varepsilon_h} \mathbf{P}. \quad (3)$$

Исходя из (3), можно получить следующее выражение для эффективной диэлектрической проницаемости среды  $\varepsilon_{эфф}$ :

$$\frac{\varepsilon_{эфф} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{эфф} + 2\varepsilon_h} = f \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_h}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_h}, \quad (4)$$

где  $f$  – объемная доля нановключений в композите.

Видно, что в случае металлических включений, для которых действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна, знаменатель в правой части (4) может обращаться в ноль, что означает существование резонанса. Этот резонанс связан с плазмонными колебаниями электронов и отвечает за окраску металлических наночастиц. Было показано, что для образцов стекол, строение которых удовлетворяет сделанным предположениям, наблюдается великолепное согласие между теорией и экспериментом.

Однако точно описать процессы поглощения электромагнитного излучения в более сложных наносистемах по сравнению со стеклами, допированными металлами, далеко не всегда удается при использовании таких подходов. Основная причина этого – наличие эффектов размерного квантования, заключающихся в ограничении длины свободного пробега электрона и в появлении дискретных энергетических полос в валентной зоне и зоне проводимости. Это приводит к значительному изменению энергетического спектра наночастиц, причем для полупроводниковых наноструктур квантоворазмерный эффект выражен гораздо сильнее, чем для металлов и диэлектриков. Кроме этого, для полупроводников большое значение имеет еще и их размерность.

Для того чтобы объяснить такое отличие свойств полупроводников, было изучено влияние размера частиц на зонную структуру твердого тела. Как уже отмечалось выше, при образовании частицы из отдельных атомов атомарные уровни формируют обобщенные молекулярные орбитали, которые затем делокализуются в зонную структуру, свойственную твердому телу. При этом делокализация всегда начинается с центра энергетической зоны, и при малом размере частиц только центры зон имеют непрерывную электронную плотность, в то время как их края состоят из дискретных уровней. Таким образом, уменьшение размеров частиц металлов (уровень Ферми которых лежит в центре зоны) вплоть до 3-5 нм при температуре выше нескольких градусов Кельвина не приводит к изменению их электрических и оптических свойств по сравнению с объемными металлами. С другой стороны, у полупроводников уровень Ферми лежит между энергетическими зонами, и именно края зон определяют оптические и электрические свойства. Таким образом, оптические переходы между зонами очень сильно зависят от размеров частиц полупроводника вплоть до 20-30 нм, после чего зоны имеют уже полностью непрерывный энергетический спектр. Этим же объясняется и сильная анизотропия свойств полупроводниковых частиц, когда зонная структура оказывается анизотропной. В этом случае возникает эффект квантовой размерности, при котором электрические и оптические свойства наночастиц различной геометрии значительно отличаются друг от друга. На рис.1. представлена схематическая диаграмма, иллюстрирующая различие в плотности состояний

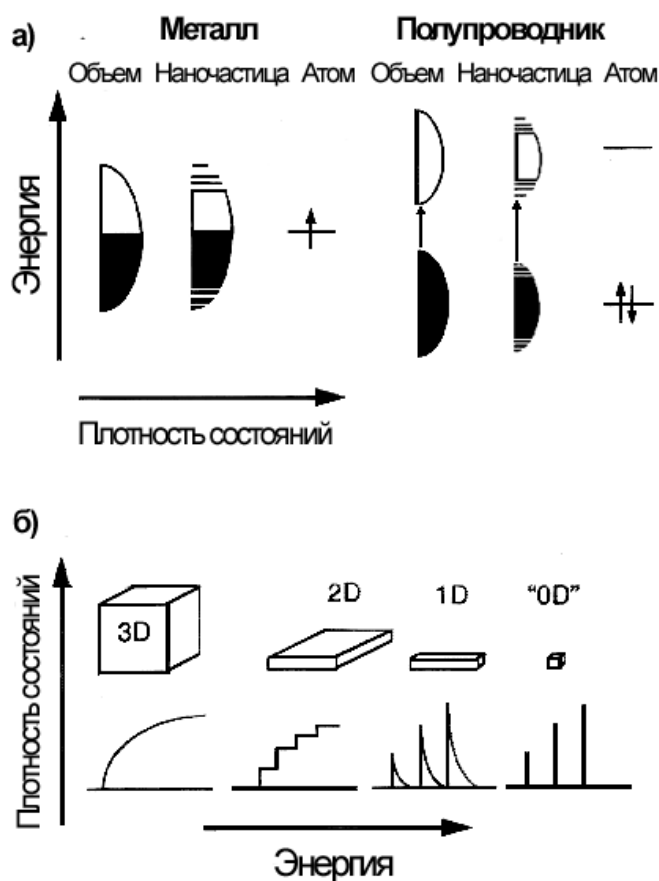


Рис. 1. Схематическая иллюстрация плотности состояний электронов в металле и полупроводнике (а), плотность состояний полупроводника как функция размерности (б).

для полупроводников и металлов, а также влияние размерности полупроводниковых наночастиц на плотность состояний электронов.

Ширина электронных и дырочных зон уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, что приводит к росту общей энергии оптических переходов. В этом состоит **одно из основных проявлений квантоворазмерного эффекта для полупроводников - так называемый “синий сдвиг”, смещение края полосы поглощения и пика люминесценции в коротковолновую область при уменьшении размера частиц.** Возрастание ширины запрещенной зоны у наночастиц по сравнению с объемным материалом может достигать очень больших значений. Например, для нанокристаллов CdS эта величина составляет 1,3 эВ. Изменяя размер частиц от 200 до 20 Å, мы можем варьировать ширину запрещенной зоны сульфида кадмия от 1,7 эВ (объемный материал) до 3 эВ, т.е. фактически в пределах всего оптического спектра.

Кроме того, кулоновское взаимодействие между парой электрон-дырка (экситоном), возникшей в результате оптического перехода, довольно сильно влияет на оптический спектр наночастиц. Это взаимодействие нельзя выпускать из рассмотрения, так как обе частицы ограничены небольшим объемом нанокристалла. Кулоновская энергия электрон-

дырочного взаимодействия является величиной порядка  $e^2/ka$ , где  $k$  – диэлектрическая константа полупроводника. Поскольку энергия квантования возрастает с уменьшением размера как  $1/a^2$ , а кулоновская энергия растет только как  $1/a$ , в малых кристаллах возникает лишь небольшая поправка к энергии квантования электронов и дырок, что приводит к незначительному уменьшению энергии оптических переходов. С другой стороны, в крупных нанокристаллах вклад кулоновской энергии более значителен, чем вклад энергии квантования. Теоретический анализ показал, что оптические свойства нанокристаллов сильно зависят от отношения их радиуса к Боровскому радиусу экситона объемного материала  $a_B = \hbar^2 k / \mu e^2$ , где  $\mu$  – приведенная масса экситона. При анализе экспериментальных данных необходимо рассматривать три случая:  $a \gg a_B$ ,  $a \sim a_B$ ,  $a \ll a_B$ .

Если размер кристаллита  $a$  много больше эффективного Боровского радиуса  $a_B$ , то энергия связи экситона  $E_{ex}$  больше энергии квантования электронов и дырок, вследствие чего оптические спектры таких нанокристаллов определяются размерным квантованием центра масс экситона. Т.е. в этом случае поведение электронно-дырочной пары аналогично поведению экситона в потенциальной яме. Энергия основного состояния экситона в этом случае будет определяться выражением:

$$E = E_g - E_{ex} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2Ma^2}, \quad (5)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла,  $E_{ex}$  – экситонная энергия объемного кристалла,  $M = m_e + m_h$  – масса экситона. Такое поведение характерно для довольно крупных наночастиц с небольшим Боровским радиусом, например, CuCl, для которого  $a_B = 0,68$  нм.

На рис.2. показано изменение спектра поглощения для наночастиц CuCl в зависимости от их размера. Эти спектры содержат два экситонных пика, связанных с двумя дырочными подуровнями. Низший дырочный подуровень является параболическим, вследствие чего размерная зависимость очень хорошо описывается выражением (5).

Интересная ситуация возникает в полупроводниках с различными значениями эффективной массы электронов и дырок в промежуточной области, когда  $a_e > a > a_h$ , где  $a_e = \hbar^2 k / m_e e^2$  и  $a_h = \hbar^2 k / m_h e^2$  – Боровские радиусы электронов и дырок соответственно. В этом случае дырка перемещается в потенциале более быстрых электронов и локализуется в центре нанокристалла. Так как область движения дырки вокруг центра наночастицы гораздо меньше ее радиуса, то размерная зависимость энергии основного состояния экситона может быть описана поведением локализованной донорной частицы в центре нанокристалла. Экситонный спектр в этом случае может быть описан как осцилляция дырки около центра

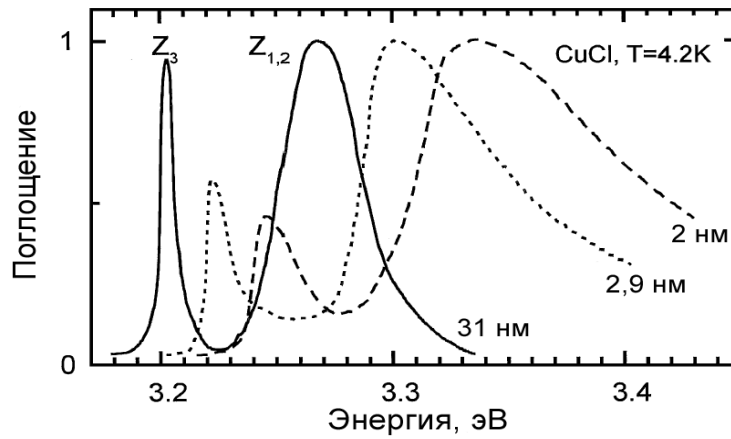


Рис. 2. Спектр поглощения наночастиц CuCl различного радиуса.

кристалла. Такой спектр со значительным смещением края полосы поглощения наблюдается при исследовании наночастиц CuBr различного размера (рис. 3).

В случае, когда  $a \ll a_B$ , движение и электрона, и дырки будет квантовано, а их поведение будет аналогично поведению невзаимодействующих частиц в потенциальной яме. Необходимо отметить, что вклад кулоновского электрон-дырочного взаимодействия будет достаточно мал, но иногда и его надо учитывать. Правила отбора для переходов между квантоворазмерными уровнями в этом случае достаточно простые: переходы являются разрешенными между уровнями с одинаковыми квантовыми числами, а ширина запрещенной зоны  $E$  составляет:

$$E = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu a^2} - 1,8 \frac{e^2}{ka}, \quad (6)$$

где  $\mu$  - приведенная масса электрона и дырки. Этот случай реализуется для материалов со сравнительно низкой эффективной массой и достаточно большим радиусом Боровской орбиты, таких как CdS, CdSe, CdTe, PbS, PbSe и т.д. **Увеличение ширины запрещенной зоны в этих материалах приводит к такому явлению, как смещение края полосы поглощения в сторону больших длин волн при уменьшении размеров частиц (рис. 4).**

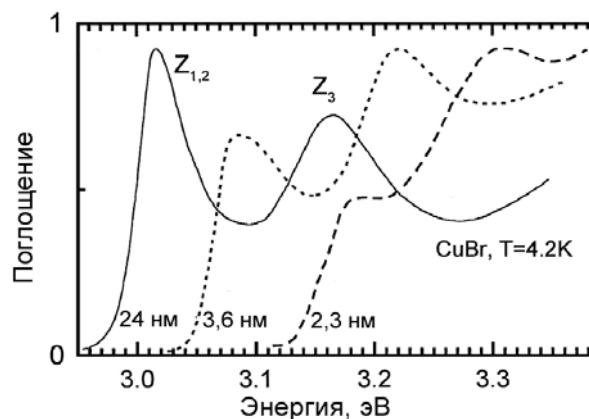


Рис. 3. Спектр поглощения наночастиц CuBr различного радиуса.

Как показывают исследования, наибольшим Боровским радиусом экситона обладают полупроводники типа  $A^{IV}B^{VI}$ . Например, для сульфида и селенида свинца эта величина составляет 2 и 4,6 нм соответственно (для сравнения, у CdS  $a_B=0,6$  нм). Такие полупроводниковые наночастицы представляют наибольший интерес для исследований, так как для них удастся наблюдать максимальный квантоворазмерный эффект, и они проявляют сильные нелинейно-оптические свойства.

Необходимо отметить, что оптические свойства полупроводниковых наночастиц зависят не только от их состава, структуры и размера, но и от состояния поверхности. Было показано, что многие дефекты на поверхности наночастиц (например, посторонние адсорбированные атомы или точечные дефекты структуры) могут выступать в роли потенциальных ям или барьеров для дырок и электронов. Как правило, это приводит к изменению зонной структуры и деградации оптических свойств наносистемы, причем эти изменения тем чувствительнее к дефектам, чем меньше размер частиц. Для предотвращения этого явления обычно используют процесс пассивации, при котором поверхностные атомы оказываются связанными с атомами другого вещества, у которого ширина запрещенной зоны должна быть больше. Другими словами, частицы покрывают слоем другого соединения и получают так называемые “core-shell” (ядро в оболочке) наночастицы. Например, частицы сульфида кадмия покрывают слоем селенида кадмия, который является полупроводником с большей шириной запрещенной зоны, либо их внедряют в диэлектрическую полимерную органическую матрицу. Это значительно улучшает оптические свойства наночастиц, приближая их к свойствам изолированных нанокластеров. Особенно ярко этот эффект проявляется при рассмотрении люминесцентных свойств наносистем. Так, для покрытых оболочкой наночастиц сульфида или селенида кадмия удастся значительно (почти на порядок) увеличить квантовый выход люминесценции по сравнению со свободными наночастицами.

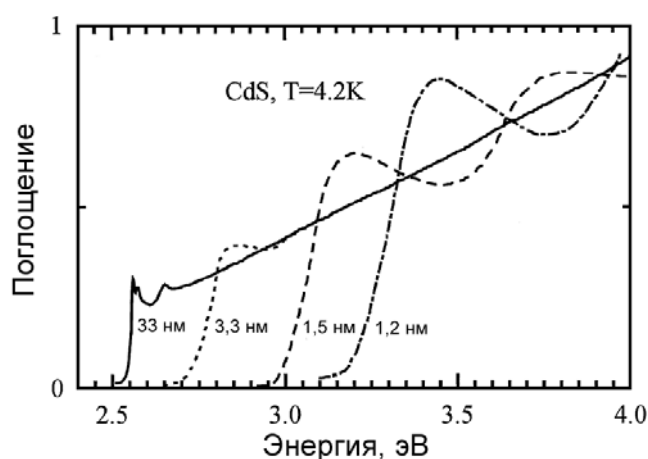


Рис. 4. Спектр поглощения наночастиц CdS различного радиуса.

## 2.3. Методы получения нанокристаллических полупроводниковых материалов

### 2.3.1. Классификация методов синтеза наноматериалов

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монокристаллические матрицы. При этом в качестве наночастиц могут выступать ферро- и ферримагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: методы “Bottom-up” характеризуются ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы “Top-down” основаны на “дроблении” частиц до наноразмеров (рис. 5).



Рис. 5. Методы получения наноматериалов.

Другая классификация предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. К первой группе относят т.н. высокоэнергетические методы, основанные на быстрой конденсации паров в условиях, исключающих агрегацию и рост образующихся частиц. Основные различия между методами этой группы состоят в способе испарения и стабилизации наночастиц. Испарение может проводиться плазменным возбуждением (plasma-ark), с помощью лазерного излучения (laser ablation), в вольтовой дуге



(carbon ark) или термическим воздействием. Конденсация осуществляется в присутствии ПАВ, адсорбция которого на поверхности частиц замедляет рост (vapor trapping), или на холодной подложке, когда рост частиц ограничен скоростью диффузии. В некоторых случаях конденсацию ведут в присутствии инертного компонента, что позволяет направленно получать нанокompозитные материалы с различной микроструктурой. Если компоненты взаимно нерастворимы, размер частиц получаемых композитов можно варьировать с помощью термической обработки.

Ко второй группе относят механохимические методы (ball-milling), позволяющие получать наносистемы при помолке взаимонерастворимых компонентов в планетарных мельницах или при распаде твердых растворов с образованием новых фаз под действием механических напряжений.

Третья группа методов основана на использовании пространственно-ограниченных систем – нанореакторов (мицелл, капель, пленок и т.д.). К числу таких методов относится синтез в обращенных мицеллах, в пленках Лэнгмюра-Блоджетт, адсорбционных слоях или твердофазных нанореакторах. Очевидно, что размер образующихся при этом частиц не может превосходить размера соответствующего нанореактора, и поэтому указанные методы позволяют получать монодисперсные системы. Кроме того, использование коллоидных нанореакторов позволяет получать наночастицы различной формы и анизотропии (в том числе и малоразмерные), а также частицы с покрытиями. Этот метод используется для получения практически всех классов наноструктур – от однокомпонентных металлических до многокомпонентных оксидных. Сюда же можно отнести методы, основанные на формировании в растворах ультрамикродисперсных и коллоидных частиц при поликонденсации в присутствии поверхностно-активных веществ, предотвращающих агрегацию. Важно, что именно этот метод, основанный на комплиментарности формируемой структуры исходному шаблону, используется живой природой для размножения и функционирования живых систем (например, синтез белков, репликация ДНК, РНК и т.д.).

В четвертую группу входят химические методы получения высокопористых и мелкодисперсных структур (Rieke metals, никель Ренея), основанные на удалении одного из компонентов микрогетерогенной системы в результате химической реакции или анодного растворения. К числу этих методов можно отнести также традиционный способ получения нанокompозитов путем закалки стеклянной или солевой матрицы с растворенным веществом, в результате чего происходит выделение нановключений этого вещества в матрице (метод кристаллизации стекла). При этом введение активного компонента в матрицу может осуществляться двумя способами: добавлением его в расплав с последующей закалкой и непосредственным введением в твердую матрицу с помощью ионной имплантации.

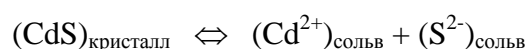
В следующих разделах будут более подробно описаны методы синтеза полупроводниковых наносистем.

### 2.3.2. Получение коллоидных нанокластеров. Реакции контролируемого осаждения

Получение коллоидных наночастиц имеет более чем столетнюю историю. В литературе можно найти примеры синтеза таких частиц, относящиеся к концу 19 века.

Для того чтобы получить коллоидные частицы с узким распределением по размеру, необходимо стабилизировать поверхность нанокластера и тем самым предотвратить его неконтролируемый рост. Поэтому реакции, используемые для получения коллоидных наночастиц, называются реакциями контролируемого осаждения.

Реакции контролируемого осаждения приводят к получению разбавленных суспензий квази-монодисперсных частиц. Этот метод синтеза, как правило, предполагает использование затравки из нескольких очень маленьких частиц для последующего роста более крупных частиц. Брюс (Brus) с коллегами описали способ синтеза наночастиц CdS, основанный на контролируемом зародышеобразовании CdS в смеси разбавленных водных растворов CdSO<sub>4</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Стабильность образующихся кристаллитов обеспечивается следующим динамическим равновесием:



Маленькие кристаллиты менее стабильны, чем крупные, и стремятся распасться на соответствующие ионы. В свою очередь, ионы рекристаллизуются в более крупные и более термодинамически стабильные кристаллиты (Оствальдовское созревание). Использование в качестве растворителя ацетонитрила или добавление в реакционную смесь сополимера стирол/малеиновый ангидрид позволяет получить стабильные частицы CdS со средним размером соответственно 34 и 43 Å.

Более общим подходом для получения коллоидных частиц является использование полимерных поверхностно-активных стабилизаторов, которые используются для осаждения материала. Полимер присоединяется, обычно электростатически, к поверхности растущего кластера, предотвращая тем самым его дальнейший рост.

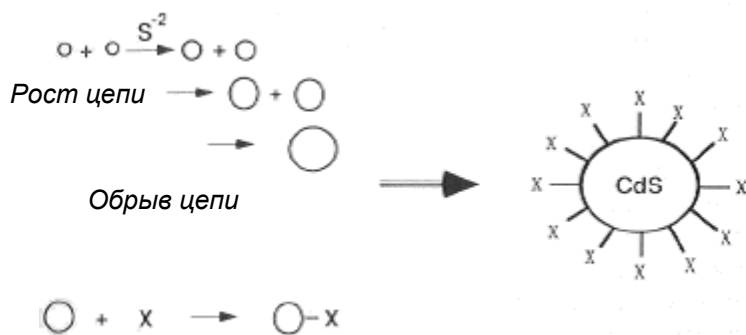


Рис. 6. Схема синтеза кластеров CdS, покрытых тиофенолатом. (X – тиофенолатный ион). Рост кластера CdS аналогичен росту полимерной цепи и происходит до тех пор, пока поверхность кластера не покрывается терминирующим агентом – X.

Еще один достаточно простой метод использует так называемые «capping»-агенты, т.е. «покрывающие», или обволакивающие, агенты, постепенно добавляемые в коллоидный раствор растущих кластеров. Эти «capping»-агенты, как правило, анионные, прерывают рост кластера путем ковалентного связывания с его поверхностью. Наиболее распространенными «capping»-агентами являются тиолаты, а сам метод весьма перспективен для получения монодисперсных кластеров. Этот подход можно рассматривать как аналог органических реакций полимеризации (стадий инициирования, роста и обрыва цепи). На рис. 6. представлено графическое изображение этого метода на примере образования кластеров CdS.

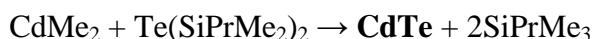
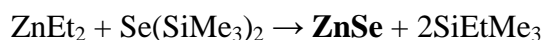
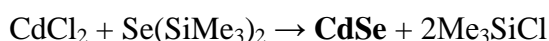
На первой стадии смешение сульфид-ионов с ионами кадмия инициирует образование кластера CdS. Затем, аналогично стадии роста полимерной цепи, происходит рост кластера, поддерживаемый добавлением в реакцию сульфид-ионов и ионов кадмия. Ограничение роста кластера обеспечивается «capping»-агентом, в данном случае тиофенолатными ионами, которые обволакивают растущий кластер путем связывания с его поверхностью. Средний размер кластеров можно контролировать, регулируя отношение сульфид- и тиофенолат-ионов в растворе. Также было установлено, что покрытые тиофенолатом кластеры CdS могут продолжать расти, если добавить избыточное количество сульфид-ионов. Это свойство широко используется для получения узко распределенных по размеру кластеров.

### 2.3.3. Синтез в полимерах

Стабильные наночастицы PbS, имеющие кубическую решетку, были получены в полимерной матрице путём внедрения ионов  $Pb^{2+}$  в сополимер этилен/метакриловая кислота и последующей реакции с  $H_2S$ . Размер наночастиц PbS в этом методе синтеза зависит от начальной концентрации ионов  $Pb^{2+}$  и варьируется от 13 до 125 Å. Самые маленькие частицы (13 Å) могут рассматриваться как отдельные молекулы; в их оптическом спектре наблюдаются дискретные полосы поглощения.

#### 2.3.4. Синтез в цеолитах

Ванг (Wang) и Херрон (Herron) изучали оптические свойства кластеров CdS и PbS, инкапсулированных в цеолиты. Нанокристаллиты были получены в двух различных цеолитах: морденит (однонаправленные каналы диаметром 7 Å) и цеолит Y (каналы диаметром 13 Å с полостями тетраэдральной симметрии, соединенными «окнами» размером 8 Å, и с полостями размером 5 Å, соединенными «окнами» размером 3 Å). Для получения CdS в цеолите Y вначале был произведен ионный обмен катионов натрия на катионы кадмия воздействием на цеолит водным раствором Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> при pH = 5. Затем через образец пропускали сероводород. В зависимости от степени заполнения цеолита ионами кадмия были получены кластеры CdS различных размеров. При низких степенях заполнения (отношение металл/сульфид = 1:1) были получены кластеры CdS со средним размером менее 13 Å. Оптический спектр поглощения этих образцов имеет пик в районе 280 нм. При использовании избытка кадмия происходит агрегация индивидуальных кластеров в протяжённые структуры, имеющие форму, аналогичную форме внутренних пустот цеолита.



В оптическом спектре наблюдается экситонное плечо при длине волны 350 нм, что соответствует диаметру кластеров CdS около 28 Å. Такие малые размеры частиц типичны для нанокристаллитов, синтезированных с применением в качестве матрицы цеолитов.

#### 2.3.5. Синтез в обращенных мицеллах

Штайгервальд (Steigerwald) с коллегами получили нанокристаллиты CdSe, ZnS, ZnS/CdSe и CdSe/ZnS синтезом в обращённых мицеллах. Для этого силилхалькогениды добавлялись в микроэмульсии, содержащие соответствующие ионы металлов. Затем поверхность частиц покрывалась фенильными группами или другими полупроводниками, например ZnS.

Органосилилхалькогениды взаимодействуют с солями или алкилами металлов, образуя связи металл-халькоген:

Похожим образом мицеллярно стабилизированные нанокристаллиты CdSe с поверхностью, обогащенной ионами Cd<sup>2+</sup>, реагируют с R[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>Se с образованием более

крупных кристаллитов CdSe с оболочкой из слоя органических лигандов (R). Такие образцы могут быть приготовлены как порошки, растворимые в органических растворителях, например в пиридине. Были получены ЯМР-спектры  $^{77}\text{Se}$  для покрытых органическим слоем частиц CdSe с тремя различными распределениями по размеру. Спектры всех трех распределений были различны, но каждый состоял из основных линий, соответствующих объёмному CdSe, и дополнительных пиков, появляющихся при более высоких полях. Интенсивность дополнительных пиков увеличивалась при уменьшении размера частиц.

### 2.3.6. Использование молекулярных прекурсоров

Новый способ получения полупроводниковых наночастиц был предложен Мурреем (Murray), Норрисом (Norris) и Бавенди (Bawendi). Растворы  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  и три-*n*-октилфосфинселенида (TOPSe) впрыскиваются в горячий три-*n*-октилфосфиноксид (ТОРО) при температуре 120 – 300 °С. Таким способом получают нанокристаллиты CdSe, чья поверхность покрыта ТОРО. Контроль размеров частиц осуществляется в основном варьированием температуры синтеза: при более высокой температуре образуются более крупные частицы. Метод с использованием ТОРО имеет значительные преимущества перед другими методами синтеза: это высокая монодисперсность получаемых частиц ( $\sigma \sim 5\%$ ) и возможность получать достаточно большие количества вещества (несколько граммов за один синтез).

Поверхность нанокристаллитов CdSe/ТОРО была изучена методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С помощью этих методов было установлено, что при уменьшении размера частиц от 60 до 18 Å доля поверхности CdSe, связанной с молекулами ТОРО, увеличивается с 30 до 60%. Такая зависимость степени связывания поверхности нанокластера от его размера может быть объяснена стерическими эффектами.

Было также установлено, что растущие поверхности нанокристаллитов имеют преимущественные направления роста, благодаря чему образуются несферические частицы, что, в свою очередь, позволяет получать полупроводники с уникальными физическими свойствами.

Недостаток метода с применением ТОРО состоит в необходимости использования ядовитых веществ, таких как диметилкадмий  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , особенно опасных при повышенных температурах. Для решения этой проблемы в качестве прекурсоров были использованы вещества, содержащие в себе все составные части нанокристаллита, такие как алкилдиселенидные или алкилдитиокарбаматные комплексы металла (рис. 7). Образование

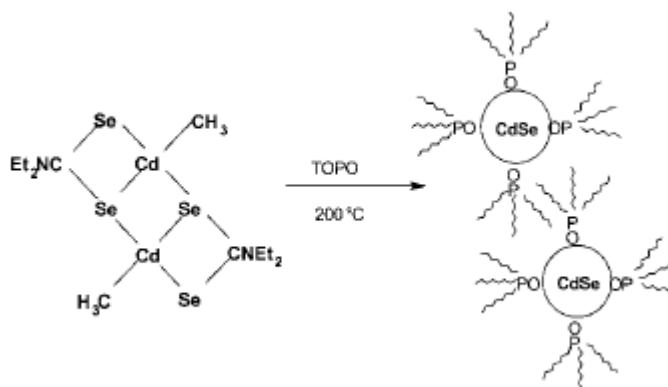
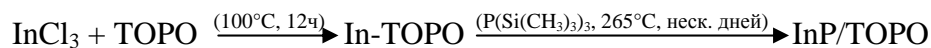


Рис. 7. Одностадийный синтез нанокристаллитов CdSe в TOPO

нанокристаллитов PbS или PbSe.

Активно изучалось использование молекулярных прекурсоров для получения тонких пленок полупроводниковых соединений методом MOCVD. Однако, подобные прекурсоры, такие как олигомерный  $\text{Cd}(\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5))_2$  или диэтилдитиокарбаматы, могут быть использованы и для синтеза полупроводниковых частиц в растворах, например, в 4 – этилпиридине.

Метод с использованием TOPO был недавно применен Аливизатосом с коллегами для получения нанокристаллов InP диаметром 20 - 50 Å в матрице. Синтез состоит из следующих стадий: растворение  $\text{InCl}_3$  в горячем TOPO, добавление  $\text{P}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_3$  и отжиг при 265 °C.



Ширина запрещенной зоны для объемного InP составляет 1.28 эВ, тогда как для синтезированных нанокристаллов  $E_g$  варьировалась от 1.7 до 2.4 эВ. Процент покрытия поверхности InP молекулами TOPO менялся, в зависимости от размеров частиц InP, от 30 до 70 %.

### 2.3.7. Твердофазный синтез в стеклах

Для получения нанокристаллических полупроводниковых материалов на основе халькогенидов свинца в качестве матрицы применяют также фосфатные или силикатные стекла, которые, как известно, имеют каркасную структуру с относительно большими размерами пустот. Наличие таких пустот облегчает начало кристаллизации получаемого вещества, но лимитирует размеры образующихся кристаллитов.

Для осуществления указанного синтеза первоначально отжигом при высокой температуре (бóльшей температуры плавления исходного стекла) получают раствор PbSe в стекле. Далее эту систему отжигают при температурах порядка 400 - 600 °C (ниже

полупроводникового нанокристаллита из такого прекурсора – одностадийный процесс, обычно осуществляемый при температурах 200 - 250 °C.

Похожий процесс, при котором происходит термическое разложение алкилдитиокарбамата или алкилдиселенокарбамата свинца, приводит соответственно к образованию кубических

температуры плавления обоих компонентов), что приводит к кристаллизации PbSe в наноразмерные кристаллиты. Поскольку в обычных стеклах PbSe растворим плохо, применяют стекла, в состав которых входит оксид бора. Кроме того, обычно используются стекла, содержащие оксид цинка, которые имеют относительно низкие температуры плавления.

Аналогичные схемы применяются также и для синтеза сульфида свинца и теллурида свинца.

В табл. 1 представлены методы синтеза нанокристаллических полупроводников, как обсуждавшиеся выше, так и не затрагивавшиеся в данном обзоре.

Таблица 1. Методы синтеза полупроводниковых нанокристаллитов

Полупроводник	Метод синтеза	Размер частиц, нм
CdS	Контролируемое осаждение внутри амфифильных систем (АОТ)	2 - 6
	Контролируемое осаждение в присутствии полифосфатов	2 - 3.5
	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3 - 7
	Электростатическое осаждение аэрозолей	4.5
	Рост в порах цеолитов	<1.5
	Формирование внутри пористого SiO <sub>2</sub> с внутренними слоями из фосфатов металлов (IV)	2.5
	Формирование внутри полимерных матриц с использованием ионообменников	2
	Обработка ксерогельной матрицы (полисилилсилоксана) ионами Cd <sup>2+</sup> и S <sup>2-</sup>	6 - 9
	Гидролиз P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> в этанольном растворе Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *4H <sub>2</sub> O	6
	Контролируемое осаждение в метанольных средах	3
	CdSO <sub>4</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S в водно/ацетонитрильных растворах, стабилизация сополимерами	2 - 7
	Контролируемое осаждение внутри полостей ПАВ (DODAC)	2 - 5
	Осаждение в неводных растворителях без добавления стабилизаторов	2 - 4
	CdMe <sub>2</sub> + [(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> S] в горячем ТОРО	2 - 3
	Реакция обмена между Cd[N(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> и SCNR в присутствии ТОРО	1.5 - 2
	Реакция между CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и S при нагревании (120-180 °C)	20-60 / 200-4800 (палочки)
CdSe	Термолиз [Cd(SePh) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	3
	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3 - 8
	CdMe <sub>2</sub> + (TOP)Se в горячем ТОРО	1.5 - 12
	Реакция обмена между Cd[N(Me <sub>3</sub> Si) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> и SCNR в присутствии ТОРО	1.5 - 2
	Реакция между CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> и Se при нагревании (120-180 °C)	6-20 / 100-500

		(палочки)
CdTe	CdMe <sub>2</sub> + (TOP)Te в горячем ТОРО Реакция CdC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Te при нагревании (120-180 °C)	2-3 20 / 100-1000 (палочки)
ZnS	Растворение полимерных аддуктов алкилов цинка + H <sub>2</sub> S Контролируемое осаждение в водных и метанольных растворах Фотодеградация частиц размером 3 нм или осаждение в растворе, содержащем фосфаты Обработка цинксодержащих сополимеров сероводородом Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	2 - 4 <2 1.7 <3
ZnSe	Термолиз молекулярных прекурсоров в ТОРО	3.5 - 4
PbS	Рост в порах цеолитов Формирование внутри полимерных матриц с использованием ионообменников Термолиз дитиокарбаматов свинца (II) в ТОРО Рост в полимерной матрице (этиленметакриловая кислота) Контролируемое осаждение в присутствии поливинилового спирта Обработка сополимеров, содержащих свинец (II), сероводородом	<1.5 2 - 2.5 6.3 - 20 1.5 - 12.5 2 - 3 <2
CdS/SiO <sub>2</sub>	Гидролиз тетраэтилортосиликата (TEOS) + соосаждение CdS в микроэмульсиях "вода в масле"	40 - 300
CdS/CdSe	Контролируемое осаждение с использованием стабилизатора (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	4 - 6
PbS/CdS	Контролируемое осаждение CdS с использованием стабилизатора поливинилпирролидина, последующий обмен Cd <sup>2+</sup> на Pb <sup>2+</sup>	6 - 8
ZnS/CdS	Контролируемое осаждение в присутствии дигексадецилфосфата	4.5
CdSe/ZnS	Контролируемое осаждение в обращенных мицеллах	4.5
ZnSe/CdSe	Приготовление CdSe из CdMe <sub>2</sub> + TOPSe в горячем ТОРО, осаждение с использованием H <sub>2</sub> Se и ZnEt <sub>2</sub>	4 - 7



### 3. Экспериментальная часть

Ниже будут описаны две методики синтеза нанокристаллов PbS и CdS. Одна из них – с использованием поливинилового спирта - является наиболее простой в выполнении и хорошо воспроизводимой. Другая методика - с использованием триоктилфосфиноксида – была предложена сравнительно недавно научной группой под руководством Бавенди (Bawendi) и Мюррея (Murray) и сейчас успешно применяется для синтеза большого числа полупроводниковых наночастиц.

Вы можете использовать одну или обе нижеприведенные методики или предложить другие, воспользовавшись для поиска литературы электронной библиотекой.

#### 3.1. Поиск литературы в электронной библиотеке

Для поиска литературы по теме задачи рекомендуется использовать электронную библиотеку на сайте [www.e-library.ru](http://www.e-library.ru). Доступ к большинству статей открыт с компьютеров Химического факультета и Факультета Наук о Материалах МГУ.

Поиск рекомендуется производить в англоязычной литературе (статьи в англоязычных журналах) по ключевым словам в названии статьи и аннотации.

#### 3.2. Методика синтеза нанокристаллических PbS [CdS] в растворах поливинилового спирта (ПВС)

Синтез наночастиц PbS основан на реакции обмена между  $Pb(NO_3)_2$  и  $H_2S$  в растворе поливинилового спирта.

##### Материалы:

1. Пробирки стеклянные (6-12 шт.);
2. шпатели;
3. весы электронные;
4. колба Вюрца;
5. резиновый шланг подходящего для отвода колбы Вюрца диаметром со вставленной в него стеклянной трубкой;
6. колба на 100 мл.

##### Реактивы:

1. Дистиллированная вода;
2. поливиниловый спирт;
3. нитрат свинца  $Pb(NO_3)_2$  [нитрат кадмия ( $Cd(NO_3)_2$ )];
4. пирит  $FeS_2$ ;
5. соляная кислота  $HCl$ .

1) Приготовить растворы поливинилового спирта в дистиллированной воде (массовые концентрации ПВС 0.01%, 0.1% и 1%). При засыпании ПВС температура воды не должна превышать 21 °C во избежание образования комочков ПВС, затем температуру следует повышать до полного растворения ПВС. В приготовленные растворы всыпать рассчитанные навески  $Pb(NO_3)_2$  [ $Cd(NO_3)_2$ ]. Вместо варьирования концентрации ПВС в водном растворе можно приготовить растворы  $Pb(NO_3)_2$  [ $Cd(NO_3)_2$ ] различной концентрации (0.001M, 0.01M и 0.1M).

2) Приготовить раствор  $H_2S$  в дистиллированной воде. Для этого поместить в колбу Вюрца рассчитанное количество перетертого пирита  $FeS_2$ , к нему постепенно приливать разбавленную соляную кислоту; образующийся газ отводить через трубку в сосуд с дистиллированной водой. Свежеполученный раствор  $H_2S$  осторожно прикапать к приготовленным растворам  $Pb(NO_3)_2$  [ $Cd(NO_3)_2$ ] в ПВС. Об образовании наночастиц  $PbS$  [ $CdS$ ] будет свидетельствовать красновато-коричневая окраска раствора, при возникновении даже слабой окраски следует прекратить прикапывание раствора  $H_2S$ . Приготовленные образцы охарактеризовать методом спектрофотометрии в УФ-видимой области.

### **3.3. Методика синтеза нанокристаллического $PbS$ с использованием триоктилфосфиноксида (trioctylphosphine oxide, TOPO)**

Синтез наночастиц  $PbS$  основан на реакции термического разложения мономолекулярного прекурсора - диэтилдитиокарбамата свинца ( $Pb(S_2CNEt_2)_2$ ) - в присутствии триоктилфосфиноксида (TOPO).

#### Материалы:

1. Колба трехгорлая (250 мл);
2. масляная баня;
3. электрическая плитка с возможностью задания температуры;
4. термометр со шлифом (шлиф должен подходить к боковому отверстию колбы);
5. стеклянная трубка со шлифом для пропускания  $Ar$  (шлиф должен подходить к боковому отверстию колбы);
6. хлоркальциевая трубка (или корковая пробка) для центрального отверстия колбы;
7. шприц стеклянный (5-10 мл);
8. центрифуга со стеклянными стаканчиками;
9. стаканы стеклянные, шпатели, воронки стеклянные.

#### Реактивы:

1. Дистиллированная вода;
2. нитрат свинца  $Pb(NO_3)_2$ ;

3. диэтилдитиокарбамат натрия  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;
4. триоктилфосфиноксид (ТОРО)  $\text{C}_{24}\text{H}_{51}\text{OP}$ ;
5. баллон с Ar;
6. толуол;
7. спирт метиловый или этиловый.

### 1. Получение диэтилдитиокарбамата свинца $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Синтез  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  проводят из стехиометрической смеси  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (0.1 М раствор, 20 мл) и  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.2 М раствор, 20 мл). {Внимание! При образовании даже малого количества осадка при растворении в воде  $\text{Na}(\text{S}_2\text{CNEt}_2) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  необходимо произвести перекристаллизацию кристаллогидрата из спирта}. Растворы слить при перемешивании, образовавшийся бледно-желтый осадок перекристаллизовать из спирта, многократно промыть дистиллированной водой и высушить при комнатной температуре на воздухе. Использовать в течение одной недели.

### 2. Получение нанокристаллического PbS

1) Трехгорлую колбу поместить в масляную баню, установленную на электроплитке. В боковые отверстия колбы вставить термометр и трубку для пропускания аргона (трубка должна опускаться на дно колбы, для того чтобы ток Ar перемешивал реакционную смесь). Засыпать в колбу 10 г. ТОРО, после чего закрыть центральное отверстие колбы хлоркальциевой трубкой или пробкой (использовать корковую пробку для обеспечения выхода газа из колбы). Заполнить колбу аргоном. Нагреть до температуры 150 °С.

2) Приготовить 4 мл 0.01М раствора  $\text{Pb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  в толуоле. Для удобства выполнения работы рекомендуется приготовить пяти–десятикратный объем раствора и затем взять соответствующую его часть. Полученный раствор впрыскивается шприцем в колбу. Смесь выдерживается при температуре 150 °С до появления красноватой окраски (1 - 1.5 часа).

3) После появления окраски смесь охладить до 80-90 °С, влить избыток спирта (метанол или этанол). *Внимание! Не охлаждать смесь ниже 70 °С во избежание затвердевания ТОРО.* Выпавший осадок отцентрифугировать дважды в стеклянных (!) стаканчиках, промывая осадки спиртом и взбалтывая между этапами центрифугирования. *Скорость вращения центрифуги не более 1000 об/мин.*

4) Сформировавшийся осадок залить толуолом, взболтать до получения красной суспензии. Синтезированные образцы охарактеризовать методом спектрофотометрии в УФ-видимой области.

### **3.4. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом спектрофотометрии**

Полученные образцы исследуются методом спектроскопии в УФ-видимой области. Измерения оптического поглощения проводятся на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в интервале длин волн от 190 до 1100 нм. В качестве образца сравнения используют дистиллированную воду. Исследования люминесценции коллоидных растворов наночастиц (набор спектров возбуждения и испускания) проводят на люминесцентном спектрометре Perkin Elmer LS-55 в интервале длин волн от 200 до 900 нм.

График  $\alpha(\lambda)$  (зависимость коэффициента поглощения от длины волны) строится с помощью программы Origin. Для определения ширины запрещенной зоны синтезированных наночастиц график перестраивают в координатах  $\alpha^2 E^2(E_g)$  ( $E$  – энергия). Наклонный участок кривой аппроксимируют прямой, пересекающей ось абсцисс. Абсцисса точки пересечения отвечает ширине запрещенной зоны синтезированного полупроводника. Размер частиц  $d$  определяется по формуле:

$$E_g = E + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2},$$

где  $m^*$  - масса экситона (для PbS  $m^* = 0,07 m_e$ , для CdS  $m^* = 0,16 m_e$ ),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла (для PbS  $E_g = 0,41$  эВ, для CdS  $E_g = 2,5$  эВ),  $h$  - постоянная Планка ( $m_e$  – масса электрона, равная  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг).

### **3.5. Исследование полученных образцов нанокристаллических PbS и CdS методом электронной микроскопии и электронной дифракции**

Изучение микроструктуры и фазового состава образцов проводят на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000FXII (JEOL) по согласованию с руководителем задачи и группой электронной микроскопии лаборатории неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Используемое напряжение на ускоряющем электроде – 200 кВ; увеличения – от  $\times 100000$  до  $\times 400000$ . Для приготовления образцов коллоидные растворы наночастиц накапываются на специальную углеродную сетку и тщательно высушиваются.

### **3.6. Оформление отчета по проделанной работе**

Отчет должен быть представлен руководителю в письменном виде и должен содержать следующие разделы:

- Введение (цель работы и ее обоснование);

- Литературный обзор (краткая теоретическая часть об особенностях наночастиц и способах их получения; классификация методов синтеза наночастиц, описание их преимуществ и недостатков);
- Экспериментальная часть (подробное описание эксперимента и методов исследования);
- Результаты и их обсуждение (результаты должны быть представлены в виде спектров поглощения в нормированных координатах, а также в виде таблиц с найденными значениями  $E_g$  и размеров полученных наночастиц). В обсуждении необходимо сравнить применявшиеся методы синтеза наночастиц, указать на их особенности, достоинства и недостатки;
- Выводы (в нескольких пунктах должны быть кратко сформулированы итоги проведенной работы);
- Используемая литература.

## 4. Контрольные вопросы

### Вопросы для предварительной беседы перед началом экспериментальной работы

1. Что понимается в современной научной литературе под понятиями «нанообласть», «наночастицы», «нанохимия»?
2. В чем отличие полупроводников от металлов, полуметаллов, диэлектриков?
3. Какой порядок имеет ширина запрещенной зоны у сульфидов свинца и кадмия?
4. Что происходит с шириной запрещенной зоны полупроводника при уменьшении размера частиц? Почему?
5. Что такое экситон?
6. Могут ли наноструктуры содержать дефекты (кроме поверхности)? Какие?
7. Почему столь большой интерес представляет получение и изучение core-shell частиц?
8. Каким основным критериям должны удовлетворять методы синтеза наночастиц?
9. Назовите основные типы методов получения наночастиц.

### Вопросы для подготовки к устному отчету по проделанной работе

1. На чем Вы основывались при выборе методов синтеза наночастиц PbS (CdS)? Какие достоинства и недостатки имеют выбранные Вами методы?
2. Какую роль при синтезе наночастиц играет ПВС? К реакциям какого типа относится реакция, происходящая при этом синтезе?
3. От чего зависит размер получаемых наночастиц при синтезе с использованием ПВС?
4. Что такое ТОРО? В чем преимущества и недостатки методов синтеза наночастиц с использованием ТОРО?
5. Какую информацию можно извлечь из спектров оптического поглощения полупроводников?
6. Напишите формулу, связывающую ширину запрещенной зоны PbS с размером его частиц.
7. Предложите методы изучения структуры и получения информации о фазовом составе наночастиц.

## 5. Рекомендуемая литература

1. Лукашин А.В. Синтез и свойства наноструктур на основе слоистых двойных гидроксидов. Дисс. канд. хим. наук, Москва, 2001
2. T. Trindade, P. O'Brien, N. L. Pickett, *Chem. Mater.* 2001, 13, 3843-3858.
3. T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, M. Motevalli, *J. Mater. Chem.* 1997, 7, 1011.
4. Ал.Л.Эфрос, А.Л.Эфрос. *Физика и техника полупроводников*, 16, 1209 (1982).
5. A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos. *Science*, 256, 1425 (1992).
6. X.Peng, J.Wickham, A.P.Alivisatos. *JACS*, 120, 5343-5344 (1998).
7. Р.Ф.Хайрутдинов. *Успехи химии*, 67 (2), 125-139, (1998).
8. T.Rajh, O.I.Micic, A.J.Noziq. *J. Phys. Chem.*, 97, 11999 (1993).
9. D.Duonghong, J.Ramsden, M.GraÈ tzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2877 (1982).
10. P.V.Kamat. *J. Photochem.*, 28, 513 (1985).
11. M.A. Fox. *Top. Curr. Chem.*, 142, 72 (1987).
12. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air.* (Eds D.F. Ollis, E.H. Al). Elsevier, Amsterdam, 1993.
13. T. Trindade, P. O'Brien, X. Zhang, M. Motevalli. *J. Mater. Chem.*, 7(6), 1997, 1011–1016
14. B.Dubertret et al. *Science*, 298, 1759–1762 (2002).
15. X.L.Su, Y.Li. *Anal. Chem. Aug.*, 76 (16),4806-4810 (2004).
16. M.V.Artemyev, V.Sperling, U.Woggon. *J.Appl.Phys*, 81 (10), 6975-6977 (1997).
17. R. Dingle, W. Wiegmann, and C.H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* 33, 827 (1974).
18. C.B. Murray, D.J. Norris, and M.G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 8706 (1993).
19. *Основы физики полупроводников.* (Ю.Питер, М.Кордона). М.: Физматлит, 2002.
20. C.J. Sandorf, D.M. Hwang, W.M. Chung. *Phys. Rev. B, Cond. Matter*, 33, 5953 (1986).
21. O. Raola, G.F. Strouse. *Nano Letters*, 2 (12), 1443-1447 (2002).
22. J.T.G. Overbeek, *Adv. Coll. Interf. Sc.* 16, 17 (1982).
23. C.B. Murray, S. Sun, W. Gaschler et al. *IBM J. Res. Dev.*, 45, 47 (2001)
24. И.П. Суздалев. *Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.* Издательство: КомКнига (2006).
25. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. *Квазичастицы в физике конденсированного состояния*, (2005).

## 6. Приложение

### 6.1. Синтез нанокристаллического PbS в растворах ПВС с различным размером глобул

Для изучения влияния размера глобулы, определяемой молекулярной массой ПВС, на размер образующихся частиц PbS были приготовлены водные растворы ПВС массовых концентраций 0.5%, 1% и 2% следующих молекулярных масс:

Образец «ПВС № 1» -  $M_w = 31000 - 50000$  (Aldrich);

Образец «ПВС № 2» -  $M_w = 89000 - 98000$  (Aldrich);

Образец «ПВС № 3» -  $M_w = 124000 - 186000$  (Aldrich);

Образец «ПВС № 4» -  $M_w$  - большой разброс (технической чистоты).

Затем в приготовленные растворы ПВС всыпали навески  $Pb(NO_3)_2$  (хч, Лабтех). Концентрация  $Pb(NO_3)_2$  во всех растворах составила  $10^{-3}$  М.

Всего было синтезировано 12 образцов, которые получили следующие обозначения:

- |                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. № 1_0.5%_10 <sup>-3</sup> М; | 2. № 2_0.5%_10 <sup>-3</sup> М; |
| 3. № 3_0.5%_10 <sup>-3</sup> М; | 4. № 4_0.5%_10 <sup>-3</sup> М; |
| 5. № 1_1%_10 <sup>-3</sup> М;   | 6. № 2_1%_10 <sup>-3</sup> М;   |
| 7. № 3_1%_10 <sup>-3</sup> М;   | 8. № 4_1%_10 <sup>-3</sup> М;   |
| 9. № 1_2%_10 <sup>-3</sup> М;   | 10. № 2_2%_10 <sup>-3</sup> М;  |
| 11. № 3_2%_10 <sup>-3</sup> М;  | 12. № 4_2%_10 <sup>-3</sup> М.  |

На следующем этапе к полученным растворам приливали свежеполученную серную воду. Растворы окрашивались в красновато-коричневый цвет, причем интенсивность окраски зависела от концентрации ПВС в растворе – чем больше концентрация спирта, тем сильнее окраска. С приготовленных образцов были сняты спектры поглощения.

#### Оптические измерения

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в диапазоне длин волн 1100 – 190 нм. В качестве образца сравнения использовали дистиллированную воду.

Ширину запрещенной зоны полупроводниковых наночастиц определяли из спектров поглощения аппроксимацией кривых спектров в нормированных координатах. Размер частиц PbS  $d$  определяли по формуле:

$$E_g = E + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* d^2}, \quad (*)$$



где  $m^*$  - масса экситона (для PbS  $m^* = 0,07 m_e$  [10]),  $E_g$  – ширина запрещенной зоны для объемного кристалла (для PbS  $E_g = 0,41$  эВ [10]),  $h$  – постоянная Планка ( $m_e$  – масса электрона, равная  $9,1 \cdot 10^{-31}$  кг).

### Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены спектры поглощения приготовленных образцов. При сравнении спектров растворов с одинаковой концентрацией ПВС различной молекулярной массы видно, что при изменении молекулярной массы ПВС практически не наблюдается смещения края полосы поглощения, что объясняется незначительным изменением ширины запрещенной зоны и размеров частиц. Таким образом, можно сделать вывод о том, что при получении наночастиц PbS в растворе поливинилового спирта размеры частиц практически не зависят от молекулярной массы ПВС.

На рис. 2 представлены полученные спектры, построенные в приведенных координатах  $\alpha^2 E^2$  (Е). По формуле (\*) были рассчитаны размеры частиц PbS (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные размеры и ширина запрещенной зоны частиц PbS.

Образец	Молекулярная масса ПВС	Концентрация ПВС, масс. %	Размер частиц, нм	$E_g$ , eV
№ 1_0.5%_10 <sup>-3</sup>	31000 – 50000	0.5	<b>2.3</b>	<b>2.64</b>
№ 2_0.5%_10 <sup>-3</sup>	89000 – 98000	0.5	<b>2.3</b>	<b>2.70</b>
№ 3_0.5%_10 <sup>-3</sup>	124000 – 186000	0.5	<b>2.3</b>	<b>2.66</b>
№ 4_0.5%_10 <sup>-3</sup>	разброс	0.5	<b>2.3</b>	<b>2.67</b>
№ 1_1%_10 <sup>-3</sup>	31000 – 50000	1	<b>2.3</b>	<b>2.72</b>
№ 2_1%_10 <sup>-3</sup>	89000 – 98000	1	<b>2.3</b>	<b>2.70</b>
№ 3_1%_10 <sup>-3</sup>	124000 – 186000	1	<b>2.3</b>	<b>2.71</b>
№ 4_1%_10 <sup>-3</sup>	разброс	1	<b>2.3</b>	<b>2.70</b>
№ 1_2%_10 <sup>-3</sup>	31000 – 50000	2	<b>2.2</b>	<b>2.77</b>
№ 2_2%_10 <sup>-3</sup>	89000 – 98000	2	<b>2.3</b>	<b>2.71</b>
№ 3_2%_10 <sup>-3</sup>	124000 – 186000	2	<b>2.3</b>	<b>2.71</b>
№ 4_2%_10 <sup>-3</sup>	разброс	2	<b>2.3</b>	<b>2.70</b>

Из приведенных данных видно, что размеры частиц PbS практически одинаковы для всех образцов. Таким образом, можно сделать вывод, что при получении наночастиц сульфида свинца в растворе ПВС размеры частиц практически не зависят от молекулярной массы ПВС и от его концентрации в растворе (для исследуемого диапазона концентраций – 0.5% масс.- 2% масс.).

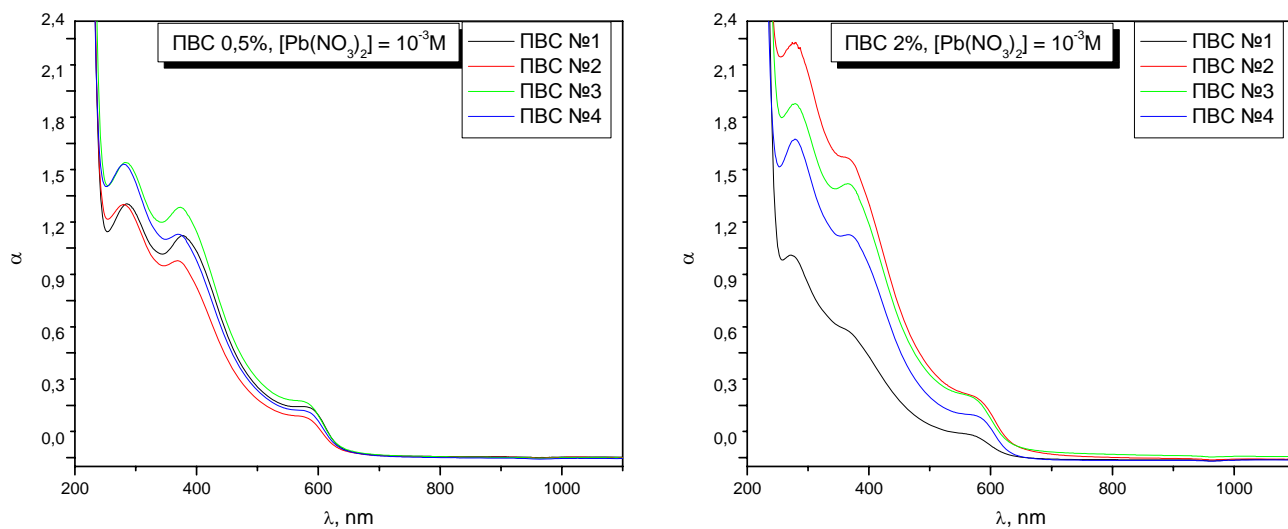


Рис. 1. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС с различной молекулярной массой.

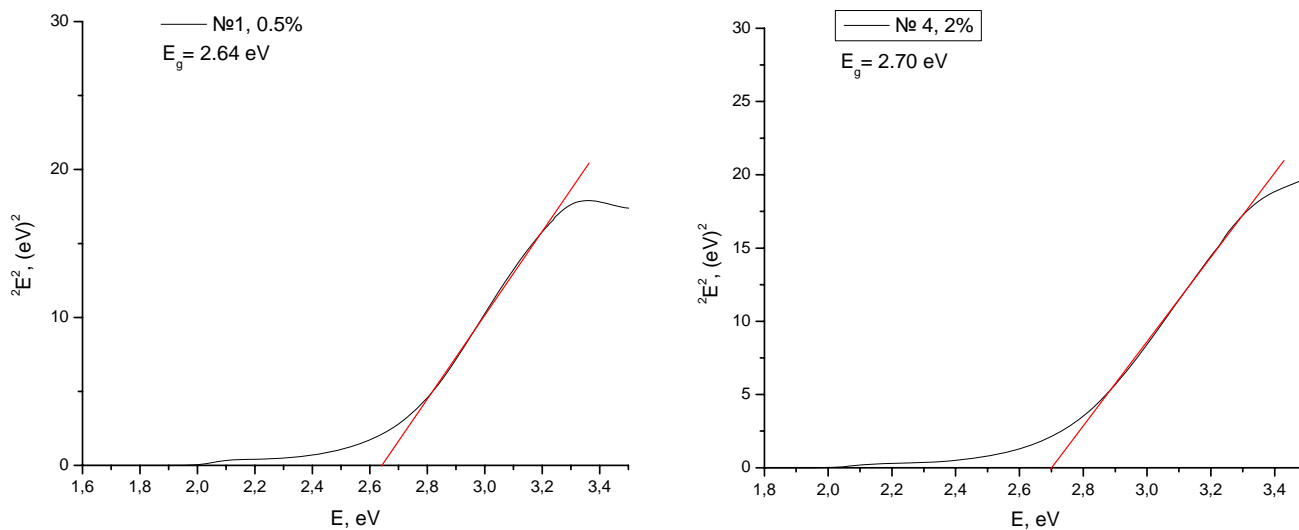


Рис. 2. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС в нормированных координатах.

## 6.2. Синтез нанокристаллического PbS в растворах поливинилового спирта с варьированием концентрации $Pb^{2+}$

Для исследования влияния концентрации ионов свинца на величину получаемых наночастиц были приготовлены растворы нитрата свинца различных концентраций: 0,1М, 0,01М, 0,001М и 0,0001М в 1%-ом растворе ПВС. К полученным растворам добавляли растворы  $H_2S$  в воде. С полученных образцов были сняты спектры поглощения.

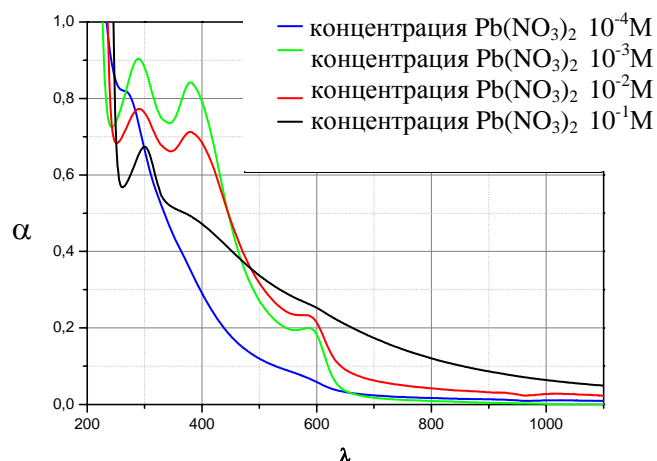


Рис. 3. Спектры поглощения наночастиц PbS в растворах ПВС с разными концентрациями  $Pb^{2+}$ .

Из приведенных спектров видно, что при изменении концентрации  $Pb(NO_3)_2$  в растворе поливинилового спирта наблюдается смещение края полосы поглощения, что объясняется изменением ширины запрещенной зоны полупроводниковых частиц с изменением их размера. Также следует отметить, что наибольшая интенсивность пиков поглощения наблюдается при концентрации  $Pb(NO_3)_2$   $10^{-3}$  М.

Представленные спектры были построены в нормированных координатах  $\alpha^2 E^2$  (Е) и по формуле (\*) были рассчитаны значения размеров полученных наночастиц (табл. 2).

Таблица 2. Рассчитанные размеры и ширина запрещенной зоны наночастиц PbS.

Концентрация $Pb(NO_3)_2$ в растворе ПВС	Размер образующихся частиц, нм	Ширина запрещенной зоны, eV
$10^{-1}$ М	2.7	2.15
$10^{-2}$ М	2.6	2.10
$10^{-3}$ М	2.4	2.55
$10^{-4}$ М	2.0	3.50

# 1. СПЕКАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Ванецев А.С.

<b>1. Введение.....</b>	<b>132</b>
1.1. Постановка задачи.....	133
1.2. План-схема работы.....	133
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>134</b>
2.1. Теоретические основы микроволнового нагрева.....	134
2.2. Конструкция устройств для микроволновой обработки.....	143
2.3. Измерение температуры образца в микроволновом поле.....	146
2.4. Спекание порошков с использованием микроволновой обработки.....	148
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>152</b>
3.1. Синтез прекурсоров.....	152
3.2. Характеризация прекурсоров.....	153
3.2.1. Рентгенофазовый анализ.....	153
3.2.2. Анализ распределения агрегатов частиц порошка по размерам методом динамического светорассеяния.....	153
3.3. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом и обычном термическом воздействии.....	153
3.3.1. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом воздействии.....	153
3.3.2. Спекание таблетированных образцов оксида хрома (III) при обычном термическом воздействии.....	155
3.4. Характеризация спеченных образцов.....	155
3.4.1. Определение геометрической плотности образцов.....	155
3.4.2. Растровая электронная микроскопия шлифов спеченных образцов.....	155
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>156</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>157</b>

## 1. Введение

Одной из важнейших задач современной неорганической химии и неорганического материаловедения является разработка новых методов синтеза и спекания материалов, позволяющих снизить энергозатраты и увеличить скорость образования конечных продуктов. Основная причина низкой скорости твердофазных процессов заключается в том, что их лимитирующей стадией является диффузия. В связи с этим для повышения скорости твердофазного взаимодействия часто используют исходные вещества, находящиеся в активном состоянии (соосаждение солей и гидроксидов, криохимическая кристаллизация, распылительная сушка, гидротермальная обработка и т.д.).

Другим способом ускорения твердофазных процессов является дополнительная, помимо термической - например, механохимическая или ультразвуковая - обработка реакционных смесей, позволяющая интенсифицировать диффузию *in situ*. Следует отметить, что физико-химические свойства материалов, синтезированных с использованием этих подходов, не только не уступают характеристикам веществ, синтезированных при помощи традиционных методик, но зачастую превосходят их.

К числу перспективных методов повышения скорости твердофазных процессов относится микроволновая обработка реакционных смесей. Применение микроволновой обработки позволяет проводить такие важнейшие физико-химические процессы, как дегидратация, разложение солевых и гидроксидных прекурсоров, синтез многокомпонентных соединений и спекание керамики, существенно снижая временные и энергетические затраты по сравнению с традиционными методиками реализации этих процессов. Более того, в ряде случаев использование микроволнового воздействия позволяет добиться результатов, которые невозможно достичь при помощи других методов.

**Целью данной задачи** спецпрактикума является ознакомление с методикой спекания оксидных порошков ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , многокомпонентные кобальтиты и манганиты РЗЭ - ЩЗЭ) с использованием микроволнового воздействия.

## 1.1. Постановка задачи

Провести спекание оксидных порошков

- А.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с различной химической предысторией;
- Б.  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$ , где Ln – La, Nd или Pr, синтезированных разложением смеси соответствующих нитратов;
- В.  $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , где Ln – La, Nd или Pr, синтезированных разложением смеси соответствующих нитратов

с использованием микроволнового и обычного термического воздействия.

Охарактеризовать полученные керамические образцы с использованием геометрических измерений и растровой электронной микроскопии.

## 1.2. План-схема работы

- Знакомство с литературой. Предварительные расчеты.
  - А. Синтез порошка оксида хрома (III) термическим разложением додекагидрата сульфата хрома (III).
  - Б. Синтез  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$ , где Ln – La, Nd, Pr, разложением смеси соответствующих нитратов.
  - В. Синтез  $\text{Ln}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , где Ln – La, Nd, Pr, разложением смеси соответствующих нитратов.
  - Характеризация полученных оксидных порошков методами рентгенофазового анализа и динамического светорассеяния.
  - Приготовление таблетированных образцов, измерение их плотности. Выжигание пластификатора.
  - Проведение спекания образцов при температурах
    - А. 1400, 1500 и 1600 °С;
    - Б. 1100, 1200 и 1300 °С;
    - В. 1100, 1200 и 1300 °С
- при микроволновом и обычном термическом воздействии.
- Измерение геометрической плотности спеченных образцов. Подготовка шлифов и характеризация полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии.
  - Обсуждение результатов. Составление и оформление отчета по проделанной работе.

## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Теоретические основы микроволнового нагрева

Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 300 ГГц. Данный диапазон подразделяется на три полосы: ультравысокочастотное излучение (300 МГц - 3 ГГц), сверхвысокочастотное излучение (3 ГГц - 30 ГГц) и крайне высокочастотное излучение (30 ГГц - 300 ГГц). От других видов электромагнитного излучения, таких как видимый свет, ИК и УФ-излучения, микроволны отличаются большей длиной волны и более низкой энергией квантов излучения (рис. 1). В промышленности и для научных исследований используют две частоты:  $915 \pm 25$  и  $2450 \pm 13$  МГц. Эти частоты были установлены для применения в промышленности, науке и медицине Федеральной комиссией по связи (АСС) и соответствуют Международным правилам радиосвязи, принятым в 1959 г. в Женеве. Из этих частот наиболее часто используется частота 2450 МГц, и именно на этой частоте работают домашние микроволновые установки. Выходная мощность домашней микроволновой системы обычно составляет 600 – 700 Вт. Таким образом, в течение 5 мин в резонатор печи поступает энергия в 43000 кал (180 кДж), расходуемая на нагрев образца.



Рис. 1. Шкала электромагнитных излучений.

В настоящее время теория микроволнового нагрева достаточно хорошо разработана, при этом показано, что существуют два основных механизма трансформации веществом микроволнового поля в тепловую энергию: выделение теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и выделение Джоулевой теплоты при протекании в веществе наведенных токов. Рассмотрим вкратце оба этих механизма.

Хорошо известно, что при наложении внешнего электромагнитного поля в веществе происходит поляризация зарядов. Общую величину поляризации ( $P$ ) можно выразить как сумму вкладов электронной ( $P_e$ ), атомной ( $P_a$ ), дипольной ( $P_d$ ) и поверхностной поляризации ( $P_i$ ), связанной с возникновением зарядов на поверхностях раздела:

$$P = P_e + P_a + P_d + P_i. \quad (1)$$

Поляризация определяет величины действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) составляющих диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'', \quad (2)$$

где  $\epsilon$  – комплексная диэлектрическая проницаемость вещества.

При этом мерой способности вещества трансформировать поглощенную за счет поляризации энергию электромагнитного поля в тепловую является величина тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg}(\delta)$ , представляющая собой тангенс угла между действительной и мнимой составляющими диэлектрической проницаемости. Фактически данная величина характеризует разность фаз между изменением напряженности прикладываемого электромагнитного поля и величиной поляризации вещества. Следует отметить, что величина диэлектрических потерь зависит от интенсивности и частоты электромагнитного поля, а также от температуры.

Электронная и атомная поляризация происходят с частотой, соответствующей видимой и инфракрасной части спектра, соответственно. Таким образом, электроны и атомы реагируют слишком быстро и находятся в фазе с налагаемым микроволновым полем. В результате  $\text{tg}(\delta)$  равен нулю и выделения теплоты вследствие поляризации атомов и ионов микроволновым полем не происходит.

Основной вклад в микроволновое нагревание диэлектрических материалов вносят потери при поляризации диполей. Взаимодействие микроволнового поля с диполями диэлектрических материалов протекает по трем основным механизмам:

- искажение электронного облака отдельных атомов. В общем случае электронная оболочка атомов с большим количеством электронов (с высоким атомным номером) легче деформируется (атомы легче поляризуются).



- выстраивание вдоль силовых линий поля молекул или элементов структуры, имеющих постоянный дипольный момент.
- деформация (изменение углов и длин связей) молекул - как обладающих, так и не обладающих дипольным моментом - под воздействием микроволнового поля.

В отсутствие внешнего электромагнитного поля диполи полностью разупорядочены и поляризация решетки равна нулю. В постоянном поле диполи выстраиваются вдоль силовых линий поля, и в идеальном случае достигается максимальная поляризация. В реальном веществе при наложении постоянного или переменного электромагнитного поля диполи могут вращаться, однако их вращение затруднено взаимодействием с соседними элементами структуры и тепловым движением. С ростом частоты электромагнитного поля вращение диполей перестает успевать за сменой направления силовых линий, и процесс поляризации вещества перестает находиться в фазе с электромагнитным полем. В подобном случае поляризация дает вклад и в мнимую составляющую диэлектрической проницаемости вещества. Зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости от произведения частоты электромагнитного поля на время релаксации диэлектрика представлены на рис. 2. Время релаксации  $\tau$  представляет собой промежуток времени, за который система возвращается в равновесное состояние после снятия электромагнитного поля. Время релаксации определяется, прежде всего, химической природой вещества, и от него существенно зависят частотные и температурные зависимости мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости. Для воды при комнатной температуре  $\tau$  составляет  $5 \cdot 10^{-11}$  с, таким образом, максимальную поглощающую способность (максимум функции  $\varepsilon''/(P_0/E)$  на рис. 2) вода проявляет на длине волны микроволнового излучения, равной 1 см. Полоса поглощения воды весьма широка. Характерной особенностью описанной выше модели является то, что интенсивность поглощения электромагнитного излучения полярными жидкостями (например, водой) падает как в области высоких, так и в области низких частот, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

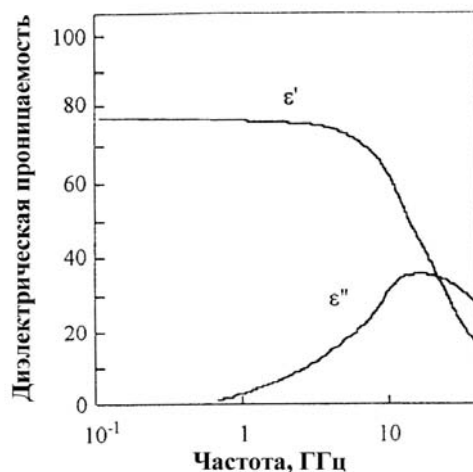


Рис. 2. Характерные зависимости мнимой и действительной части диэлектрической проницаемости вещества от частоты излучения.

В гетерогенных системах, состоящих из фаз с различными диэлектрическими свойствами, при приложении электромагнитного поля возможно возникновение зарядов на границах раздела фаз (эффект Максвелла-Вагнера). В работах Вагнера показано, что простейшим способом корректного описания данного типа поляризации является модель равномерно распределенных в диэлектрическом веществе сфер фазы, обладающей хорошей проводимостью. Реактивная составляющая диэлектрической проницаемости в объеме  $V$  подобной системы может быть в этом случае выражена следующим образом:

$$\varepsilon''_i = \frac{(9V\varepsilon\omega_{\max})\omega\tau}{1.8 \cdot 10^{10} \sigma (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – проводимость распределенной фазы,  $\omega_{\max}$  – частота электромагнитного поля, отвечающая максимальному значению потерь для диэлектрической фазы.

К сожалению, до сих пор не удается количественно оценить вклад эффекта Максвелла-Вагнера в процессы твердофазных и жидкофазных реакций, протекающих при микроволновом воздействии. Тем не менее, в некоторых работах высказывается предположение, что именно с поверхностной поляризацией связаны так называемые "нетермические" эффекты микроволнового воздействия, заключающиеся в увеличении скорости процессов в микроволновом поле (рис. 3).

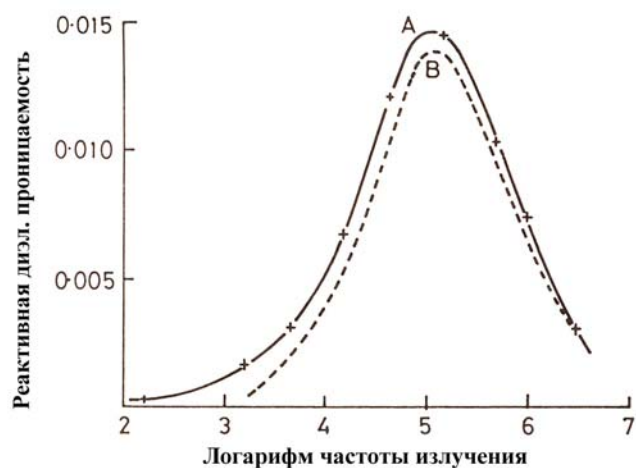


Рис. 3. Частотная зависимость реактивной составляющей диэлектрической проницаемости системы фталоцианин меди – парафин (А – экспериментальные данные, В – расчет по модели Максвелла-Вагнера).

Вторым основным механизмом трансформации энергии микроволнового поля в тепловую энергию является выделение в веществе теплоты при протекании наведенных токов по закону Джоуля-Ленца. Рассмотрим вещество, характеризующееся электронной проводимостью  $\sigma_e$ , ионной проводимостью  $\sigma_i$  и комплексной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon' + i\varepsilon''$ . При наложении внешнего электромагнитного поля  $E$  в веществе возникает ток:

$$E = e^{i\omega t} \quad (4)$$

В соответствии с уравнениями Максвелла плотность тока равна:

$$j = [\sigma_e + \sigma_i + i\omega\varepsilon_0(\varepsilon' + i\varepsilon'')]E = i\omega\varepsilon_0\varepsilon'E + \omega\varepsilon_0\varepsilon'tg(\delta)E, \quad (5)$$

где

$$tg\delta = \frac{(\sigma_e + \sigma_i) / \omega\varepsilon_0 + \varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

Угол сдвига фаз  $\delta$  соответствует времени, необходимому для поляризации вещества. Первое слагаемое в правой части уравнения (4) соответствует электрическому току, фаза которого сдвинута относительно наложенного электрического поля на  $90^\circ$ . Этот член уравнения показывает, какая часть энергии электромагнитного поля запасается веществом в форме электрического тока. Средняя энергия этого тока, запасаемая единицей объема вещества, равна:

$$W_{cp.} = 1/2\varepsilon_0\varepsilon'E^2. \quad (7)$$

Второе слагаемое в уравнении (4) соответствует величине электрического тока, который находится в фазе с внешним электрическим полем. Это слагаемое показывает, какая часть энергии электромагнитного поля выделяется в веществе в виде теплоты. Средняя мощность нагревания на единицу объема вещества выражается уравнением:

$$P_{cp.} = 1/2 \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg}(\delta) E^2. \quad (8)$$

Важно подчеркнуть, что электронная проводимость может играть ключевую роль при микроволновом нагревании металлоподобных материалов и полупроводников. Эффективность нагревания вещества за счет электронной проводимости слабо зависит от частоты прикладываемого электромагнитного поля. Вид температурной зависимости эффективности нагревания вещества за счет электронной проводимости определяется его химической природой. Как показано в табл. 1, материалы со средними значениями проводимости (полупроводники, оксиды со смешанными степенями окисления, некоторые порошкообразные металлы) нагреваются микроволновым полем более эффективно, чем хорошие проводники (некоторые металлы) и диэлектрики (оксиды и галогениды).

Связано это, прежде всего, с тем, что значение фактора диэлектрических потерь при комнатной температуре у изоляторов низко, поэтому их эффективного нагревания не происходит, несмотря на то, что микроволновое поле проникает в их объем на большую глубину. Значение фактора диэлектрических потерь многих оксидных веществ резко возрастает с повышением температуры. Как уже отмечалось ранее, это зачастую приводит к заметной неоднородности температурного поля в объеме образца и к появлению так называемых “горячих точек”. С другой стороны, вещества со значительной электронной проводимостью слабо поглощают микроволновое излучение в связи с крайне малой глубиной проникновения последнего в объем образца.

Таблица 1. Эффективность микроволнового нагрева веществ с различной проводимостью (частота излучения – 2,45 ГГц, мощность – 800 Вт).

Вещество	Удельное сопротивление, Ом*м	Температура, °С/ Время обработки, мин.
<b>Порошки металлов</b> Al Co Cu Fe Mg Mo	$10^{-8}-10^{-6}$	577/6 697/3 228/7 768/7 120/7 660/4
<b>Полупроводники</b> FeS <sub>2</sub> PbS CuFeS <sub>2</sub>	$10^{-5}-10^{-3}$	1019/7 956/7 920/1
<b>Оксиды со смешанными степенями окисления</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NiO <sub>x</sub>	$10^{-4}-10^{-2}$	1258/3 1290/4 1305/6
<b>Графит</b>	~10	1300/4
<b>Галогениды щелочных металлов</b> KCl KBr NaCl NaBr LiCl	$10^4-10^5$	31/3 46/1 83/7 40/4 35/1
<b>Оксиды</b> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> CaCO <sub>3</sub>	$10^4-10^{14}$	79/7 78/4 67/7 74/4

Глубиной проникновения ( $d_s$ ) принято называть толщину слоя вещества, в котором происходит ослабление микроволнового излучения в  $e$  раз:

$$d_s = \frac{1}{(1/2 \omega \mu_0 \mu' \sigma)^{1/2}} \quad . \quad (9)$$

Глубина проникновения микроволнового поля в материал может варьироваться от нескольких микрон до нескольких метров, например, при 25 °С глубина проникновения излучения с частотой 2.45 ГГц в медь и графит составляет 2.6 и 38 мкм, а в эпоксидную смолу и оксид алюминия – 0.73 и 187 м, соответственно. В том случае, когда геометрические размеры образца существенно больше глубины проникновения в него микроволнового излучения, нагревание образца становится неравномерным.

Особый интерес представляет взаимодействие микроволнового поля с веществами, обладающими ионной проводимостью. Несмотря на то, что ионы на несколько порядков тяжелее электронов и из-за этого значительно менее подвижны, нагревание вещества за счет протекания ионных токов играет существенную роль при микроволновой обработке таких материалов, как, например, силикатные стекла. При наложении электромагнитного поля низкой частоты происходит перемещение ионов по вакантным позициям, что приводит к возникновению объемного заряда в веществе. Облучение полем с более высокой частотой приводит к возбуждению колебаний - например, колебанию ионов щелочных металлов в решетке силикатов. Эффективность нагревания вещества за счет ионной проводимости практически не зависит от частоты микроволнового излучения, однако сильно зависит от температуры, поскольку с ее повышением подвижность ионов сильно возрастает.

Помимо описанных выше закономерностей распространения микроволнового излучения и взаимодействия последнего с веществом, существенную роль в процессе микроволнового нагревания играют и теплофизические свойства обрабатываемого образца, поскольку эффективность и равномерность нагревания зависит не только от диэлектрических свойств образца, но и от его способности распределять выделившуюся теплоту по своему объему. Так, основной причиной неравномерного нагревания образцов является резкое увеличение значения фактора диэлектрических потерь с ростом температуры. При этом скорость диссипации теплоты в объеме образца оказывается недостаточной, и в нем образуются зоны с более высокой температурой, в которых поглощение микроволнового излучения происходит более интенсивно. Таким образом, несмотря на широко распространенное мнение о том, что одним из главных преимуществ микроволнового нагревания является равномерность распределения теплоты по объему

образца, условия эксперимента, позволяющие избежать возникновения резких перепадов температуры по объему нагреваемого образца, следует подбирать более тщательно.

Таким образом, эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем определяют три основные характеристики:

### 1. Электронная и ионная проводимость

Существует оптимальный диапазон электронной проводимости, при котором обеспечивается наиболее эффективное взаимодействие вещества с микроволновым полем: хорошие *изоляторы прозрачны* для микроволнового поля, а вещества с высокой электронной проводимостью (*металлы*) из-за возникновения на их поверхности замкнутых токов *отражают* микроволновое излучение.

Литературные данные о микроволновой обработке веществ с высокой ионной проводимостью позволяют утверждать, что подобные вещества обладают весьма высокой поглощающей способностью. Отсутствие веществ, отражающих микроволновое поле вследствие высокой ионной проводимости, объясняется недостаточной концентрацией свободных ионных носителей заряда и их относительно малой подвижностью даже в лучших ионных проводниках.

### 2. Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь

В данном случае также существует некий оптимальный диапазон значений фактора диэлектрических потерь, определяющего поглощающую способность вещества, поскольку его увеличение влечет за собой уменьшение глубины проникновения микроволнового поля в образец. Таким образом, чем лучше вещество поглощает, тем меньший по размеру образец можно равномерно нагревать в микроволновом поле.

### 3. Теплопроводность

В связи с увеличением поглощающей способности вещества с ростом температуры, при обработке веществ с низким значением теплопроводности обычно возникают локальные перегревы и образуются уже упоминавшиеся «горячие точки», поскольку выделившаяся теплота не успевает равномерно распределиться по объему обрабатываемого вещества. Для равномерного нагревания вещества микроволновым излучением необходимо, чтобы данное вещество обладало достаточно высокой теплопроводностью. При этом чем лучше поглощает вещество и чем сильнее его поглощающая способность зависит от температуры, тем большей теплопроводностью оно должно обладать для того, чтобы равномерно прогреться в микроволновом поле.

Описанная выше совокупность особенностей поведения обрабатываемых в микроволновом поле веществ позволяет сформулировать основные критерии подбора химических систем, которые будут эффективно взаимодействовать с микроволновым полем, а также определить круг задач, которые могут быть решены с использованием этого способа подвода теплоты к конденсированным средам:

1. Для того чтобы избежать неравномерного распределения температуры в объеме нагреваемого тела, обрабатываемые в микроволновом поле вещества должны обладать достаточно высокой теплопроводностью. При этом в каждом конкретном случае необходимо экспериментально определить максимальный размер образца исследуемого вещества (или смеси веществ), который можно равномерно нагреть по всему объему.

2. Вещества, которые можно нагревать при помощи микроволнового излучения, должны обладать либо высоким значением фактора диэлектрических потерь (то есть в их структуре должны содержаться *подвижные* диполи с достаточно *большим* дипольным моментом), либо высокой электронной, дырочной или ионной проводимостью. Следует учитывать, что при значениях удельного сопротивления менее  $\sim 10^{-5}$  Ом\*м обрабатываемое вещество начинает активно отражать микроволновое излучение. Необходимо также отметить, что проводимость и диэлектрические свойства обрабатываемых веществ зависят от температуры, и, таким образом, в процессе нагревания механизм поглощения может измениться не только за счет химических превращений в веществе, но и за счет изменения параметров поглощения веществом микроволнового излучения.

## **2.2. Конструкция устройств для микроволновой обработки**

Типичное микроволновое устройство, используемое для нагревания образцов, состоит из четырех основных элементов: магнетрона, микроволнового резонатора, смесителя и волновода (рис. 4). Микроволновое излучение генерируется магнетроном, передается в рабочее пространство (резонатор), в котором смеситель распределяет поступающее излучение по различным направлениям. При этом доля поступающей в резонатор энергии, поглощаемая веществом, зависит от размера образца и его диэлектрических характеристик.



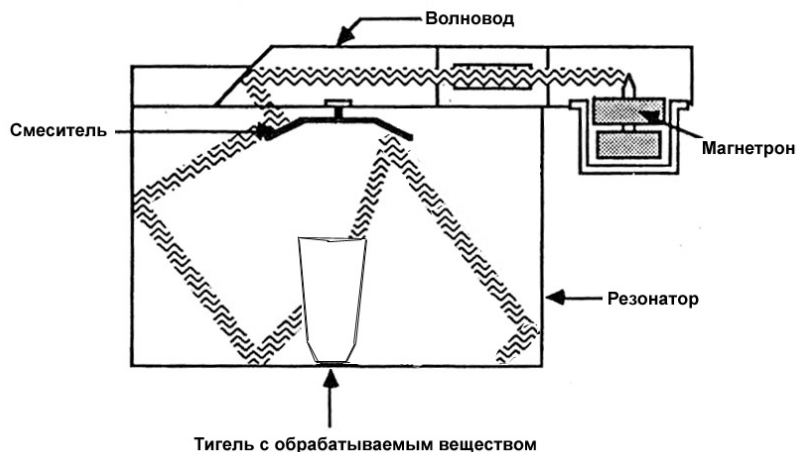


Рис. 4. Основные элементы системы для микроволнового нагрева

Магнетрон представляет собой цилиндрический диод. На диод налагается магнитное поле, которое направлено вдоль катода. В аноде находится кольцо из взаимосвязанных объемных резонаторов, так что потенциал между анодом и катодом достигает нескольких тысяч вольт. Генерируемые электроны в магнитном поле резонируют и передают энергию антенне, заключенной в вакуумированную трубку и генерирующей микроволновое поле.

В перестраиваемом магнетроне осцилляторы сконструированы таким образом, что излучают энергию определенной частоты. В большинстве бытовых микроволновых устройств используется перестраиваемый магнетрон с выходной частотой  $2450 \pm 13$  МГц. Такой магнетрон потребляет из сети мощность примерно 1200 Вт, которые преобразуются в 600 Вт электромагнитной энергии. Остальная энергия превращается в теплоту, которая рассеивается с помощью воздушного охлаждения.

При оценке мощности бытовых микроволновых систем используется не полная выходная мощность магнетрона, а усредненная величина, которая реализуется в результате цикличности его работы. При этом используется понятие коэффициента заполнения магнетрона – отношение времени, в течение которого магнетрон включен ( $t_1$ ), ко времени его развертки ( $t_p$ ). Например, если  $t_1 = 5$  с, а  $t_p = 10$  с, коэффициент заполнения составляет 0,5. Таким образом, чтобы получить среднюю мощность излучения 300 Вт (половина выходной мощности магнетрона), магнетрон бытовой микроволновой печи должен быть включен в течение некоторого промежутка времени  $t_1$  и выключен в течение того же промежутка  $t_2$ . Бытовые микроволновые печи обычно имеют время развертки, равное  $t_p = t_1 + t_2 = 10$  с. Столь продолжительное время развертки нежелательно при микроволновой обработке веществ и материалов, поскольку при длительном отключении

магнетрона (5 с при коэффициенте заполнения 0,5) потери теплоты могут быть достаточно велики.

Полная выходная мощность магнетронов бытовых микроволновых печей, как правило, составляет 600-700 Вт. Ее можно оценить косвенно, определяя температуру фиксированной массы воды, способной поглотить практически всю энергию, поступающую в резонатор. Обычно кажущуюся выходную мощность определяют, измеряя температуру 1 л воды, нагреваемого в течение 2 мин при полной мощности магнетрона.

В общем виде уравнение, используемое для расчета кажущейся выходной мощности, имеет вид:

$$P = Kc_p \Delta Tm / t , \quad (10)$$

где  $P$  – кажущаяся мощность, поглощенная веществом (Вт),  $K$  – коэффициент пересчета термодинамических калорий/мин в Вт,  $c_p$  – удельная теплоемкость (кал/град),  $\Delta T = T_k - T_n$  (разность конечной и начальной температур, °C),  $m$  – масса образца (г),  $t$  – время (с). Если нагреваемым объектом является вода, уравнение (10) можно упростить:

$$P = 35\Delta Tm / t , \quad (11)$$

где числовой коэффициент включает коэффициент пересчета и теплоемкость воды. Правильность определения мощности зависит от местоположения образца внутри резонатора и от идентичности используемых контейнеров. Поскольку коэффициент рассеяния диэлектрика и потери в виде излучения зависят от температуры, следует использовать одну и ту же начальную температуру и приблизительно одинаковые  $\Delta T$ . Определение мощности проводится наиболее точно, если в качестве начальной выбрана температура воды  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

На выходную мощность магнетрона заметно влияет перегрев, возникающий вследствие отражения части излучения обратно в магнетрон. Режимы, при которых обеспечивается передача энергии из одной среды в другую без отражения, называют согласованием волновых сопряжений. Таким образом, если микроволновое излучение от магнетрона попадает на образец и не отражается, значит, система хорошо согласована. Если же имеет место отражение, систему называют рассогласованной. Несогласованность может привести к перегреву магнетрона, потерям в энергии выхода или даже к выходу магнетрона из строя.

Для защиты магнетрона в случае рассогласования и для достижения необходимой выходной мощности созданы устройства, устраняющие отражение микроволнового

излучения. В бытовых микроволновых печах такие устройства обычно отсутствуют, но в производственных микроволновых системах они предусмотрены. Наиболее часто в таких системах используется выходной циркулятор (ферритовый вентиль, или так называемая развязка Фарадея), позволяющий микроволновому излучению распространяться в прямом направлении, но направляющий отраженное излучение к нагрузке (массивный ферритовый стержень), находящейся за пределами резонатора, где энергия рассеивается в виде тепла, не причиняя вреда микроволновому устройству.

Микроволновое излучение, генерируемое магнетроном, передается в приемник (резонатор) с помощью волновода. Волноводы конструируют из отражающих материалов, например из листового металла, причем так, что они направляют микроволновое излучение в резонатор, не вызывая рассогласования.

При попадании в резонатор микроволновое излучение, многократно отражается от стенок. Чтобы добиться равномерного нагревания, при конструировании микроволновой системы необходимо учитывать направление отраженного излучения и возможность возникновения в резонаторе стоячих волн. Кроме того, равномерность нагревания можно значительно увеличить, если помещать образцы на вращающийся держатель. Существуют вращающиеся держатели, непрерывно поворачивающиеся на  $360^\circ$  или циклически в обе стороны на  $180^\circ$ . Попеременное вращение в двух любых направлениях используют, если к обрабатываемым образцам подсоединены различные датчики.

### **2.3. Измерение температуры образца в микроволновом поле**

Корректное измерение температуры процесса при использовании микроволнового нагревания представляет собой чрезвычайно сложную проблему. Неудачный способ ввода датчика, обеспечивающего измерение температуры, и помехи, наводимые микроволновым полем на измерительное устройство, могут привести к большим ошибкам в оценке температуры и, соответственно, эффективности микроволнового нагрева. Рассмотрим основные сложности, возникающие при измерении температуры в процессе микроволнового нагревания.

Применение обычных биметаллических термопар в процессе микроволнового нагревания невозможно, поскольку высокочастотное электромагнитное поле генерирует дополнительные токи в термопаре и наводит помехи на измерительные устройства. Кроме того, внесение металлического объекта в резонатор изменяет распределение мощности микроволнового поля и может привести к возникновению локальных перегревов. Единственным решением этой проблемы является использование экранированной термопары, заземленной на стенку резонатора. При этом необходимо заранее определить

положение, при котором термопара не нарушит равномерное распределение микроволновой энергии по объему резонатора. В настоящее время экспериментально и с использованием расчетов установлен вид распределения электромагнитного поля по резонаторам, имеющим различную геометрию.

В том случае, когда образец обладает достаточно большими размерами, создающиеся в ходе микроволнового нагрева градиенты не позволяют точно охарактеризовать температуру образца с использованием одного пробника.

Помимо этого, для точного измерения температуры необходимо создать хороший контакт между образцом и пробником измерительного устройства, что может быть затруднено, если образец изменяет свой объем или перемещается в ходе эксперимента.

Использование других контактных методов измерения температуры сильно затруднено такими эффектами, как нагревание датчика, экранировка и образование локальных перегревов в районе контакта пробника с нагреваемым телом.

При использовании оптических приборов для измерения температуры необходимо установить точную корреляцию между излучательной способностью образца в данном диапазоне длин волн и его температурой. Помимо температуры, интенсивность излучения зависит от состояния поверхности образца и его гомогенности. Погрешность измерения температуры образца с реальной излучательной способностью  $\epsilon_r$  при использовании для расчетов табличного значения излучательной способности  $\epsilon_0$  определяется из следующего уравнения:

$$dT = \frac{2(\epsilon_r - \epsilon_0)}{(\epsilon_r + \epsilon_0)C_2} \lambda T^2, \quad (12)$$

где  $C_2$  – константа, равная  $1.4387 \cdot 10^4$  мкм\*К,  $\lambda$  – длина волны излучения, на которой производится измерение температуры.

В том случае, если между оптическим устройством для измерения температуры и нагреваемым объектом расположена преграда (в микроволновых печах рабочая камера обычно экранирована металлической сеткой), необходимо учитывать ослабление излучения нагреваемого объекта при его прохождении сквозь преграду. При этом необходимо учитывать, что коэффициент ослабления существенно зависит от длины волны излучения. Преодолеть вышеуказанные сложности возможно с использованием пирометра, измеряющего температуру по соотношению интенсивностей излучения исследуемого объекта на двух разных длинах волн.

## 2.4. Спекание порошков с использованием микроволновой обработки

Одна из самых развитых областей применения микроволнового излучения – получение керамических материалов, которому сопутствуют такие энергоемкие процессы, как сушка, обжиг, спекание, плавление и др. В табл. 2 приведены основные стадии обработки различных керамических материалов, реализуемые в настоящее время с использованием микроволнового излучения в промышленных и полупромышленных масштабах.

Таблица 2. Использование микроволнового излучения для реализации энергоемких процессов, сопутствующих получению различных керамических материалов.

Материалы	Процессы									
	Термообработка	Выжигание связи	Обжиг	Сушка	Рост волокон	Сращивание	Плавление	Спекание	Получение порошков	Залечивание макродефектов
Конструкционная керамика		X		X		X		X	X	
Композитная керамика						X		X		
Ферроэлектрики	X	X	X					X		
Ферриты		X						X		
Огнеупорные материалы			X	X			X	X		
Сверхпроводники		X		X				X	X	
Стекла					X		X		X	
Цементы										X
Минералы			X	X				X		

Начиная с 70-х годов XX века появилось большое число работ, посвященных использованию микроволнового нагрева для спекания различных веществ: от слабопоглощающих ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) до активно взаимодействующих с микроволновым полем уже при комнатной температуре ( $SiC$ ,  $TiB_2$ ,  $B_4C$ ). Основными достоинствами микроволнового спекания являются высокая скорость и большая равномерность нагрева.

Большое значение при спекании в микроволновой печи имеет конструкция камеры, в частности, теплоизоляция образца и подвод устройства для измерения температуры. Оптимальная конструкция камеры для проведения микроволновой обработки компактированных образцов приведена на рис. 5. Подобное устройство рабочей камеры

позволит обеспечить равномерное нагревание образцов, а также с достаточно высокой точностью проводить измерения их температуры.

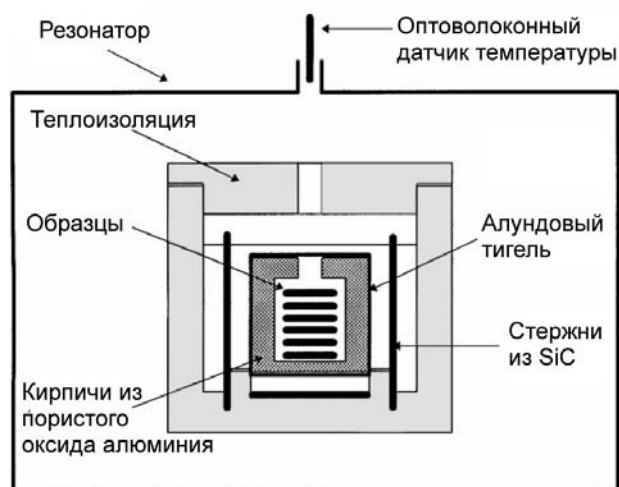


Рис. 5. Конструкция камеры для проведения микроволновой обработки компактированных образцов.

Эксперименты по спеканию индивидуальных оксидов, в частности, оксидов алюминия и циркония, в микроволновой установке с частотой излучения 2.45 ГГц впервые были проведены еще в 1976 году. При этом довольно быстро были установлены как преимущества (высокая скорость спекания, равномерное нагревание всего объема образца), так и специфические недостатки микроволновой обработки (сложность измерения температуры и опасность возникновения локальных перегревов). Дальнейшее развитие работ в области спекания порошков в микроволновом поле позволило выявить весьма интересные закономерности этого процесса, проявляющиеся практически независимо от химической природы спекаемого порошка:

1. При рассмотрении температурной и временной зависимостей изменения плотности образцов при спекании в микроволновой печи и печи электросопротивления (рис. 6, а) и б) – приведены данные для керамики на основе диоксида циркония, однако похожие результаты получаются при спекании в микроволновом поле практически любых порошков) видно, что при низкотемпературной выдержке значительно более высокой плотностью характеризуются образцы, спеченные в микроволновом поле. Тем не менее, плотности, близкие к рентгеновской, достигаются в обоих случаях лишь при температурах порядка 1500 °С. В целом, вид кривых зависимости плотности образцов от продолжительности процесса свидетельствуют о том, что при микроволновом воздействии спекание протекает с существенно более высокой скоростью.

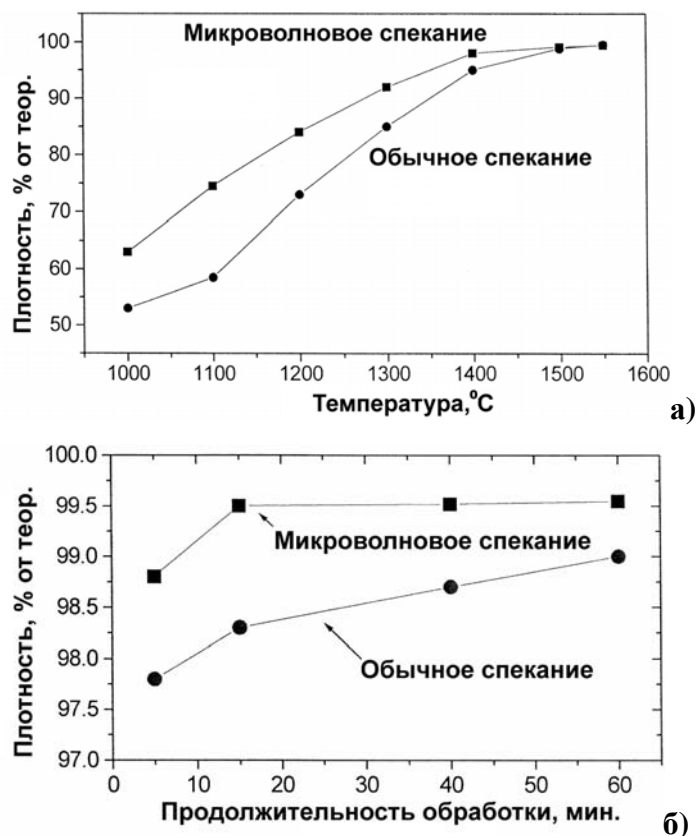


Рис. 6. Зависимость плотности образцов  $ZrO_2$  от а) температуры (продолжительность обработки – 60 мин.) и б) продолжительности спекания (т-ра обработки – 1500 °С).

2. При одинаковой плотности образцы, спеченные в микроволновом поле, характеризуются значительно меньшими размерами кристаллитов (рис. 7). Данная особенность микроволнового спекания связана с интенсификацией зернограничной диффузии, что приводит к превалированию процессов уплотнения за счет удаления открытой пористости над процессами роста зерна керамики.

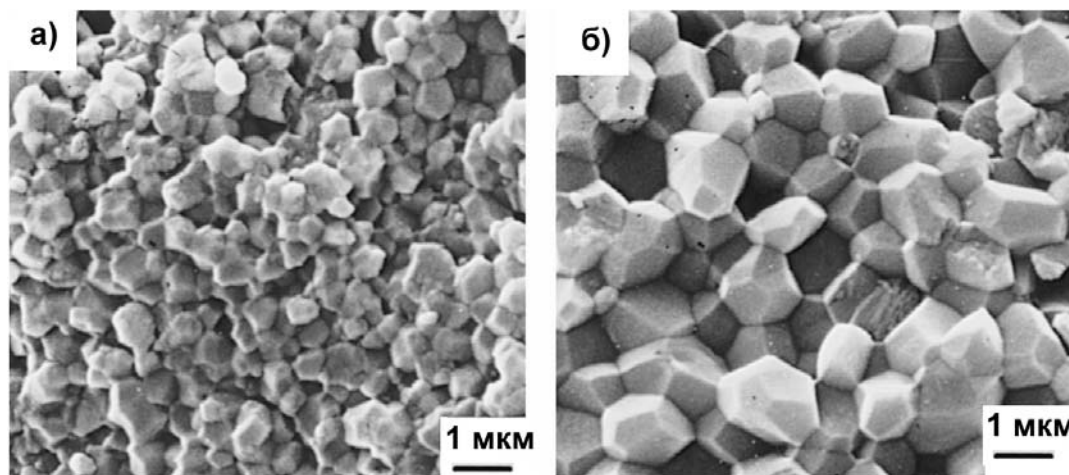


Рис. 7. Микроструктура образцов  $ZrO_2$ , спеченных в а) микроволновой и б) обычной печах.

3. Сопоставление многочисленных экспериментальных данных позволяет высказать предположение о том, что влияние микроволновой обработки на процессы усадки и роста зерен при спекании сильнее проявляется в веществах, обладающих ионной проводимостью, чем в диэлектриках. По-видимому, это можно связать с интенсификацией диффузионных процессов за счет возбуждения микроволновым полем ионных токов в обрабатываемых веществах с ионной проводимостью.

В последнее время появилось значительное количество работ по спеканию оксидных порошков сложного состава, таких как цирконат-титанат свинца и смешанный цирконат ниобия и магния (PZT и PMNT), используемых в качестве пьезоэлектриков. С использованием мощной (3 кВт) микроволновой системы, характеризующейся частотой излучения 2.45 ГГц, было проведено спекание порошков марганец-никелевых, никель-цинковых и никель-медь-цинковых ферритов. Деграция керамики с «микроволновой» предысторией при обжиге протекает с существенно более низкой скоростью, что связано как раз с малым размером зерна. Полученная керамика была использована для создания многослойных чипов. Показано, что магнитные свойства устройств, изготовленных из керамики с «микроволновой» предысторией, не уступают свойствам чипов, изготовленным по стандартным промышленным технологиям, в то время как продолжительность процесса изготовления существенно сокращается.

Микроволновая обработка также с успехом применяется для проведения такого технологически сложного процесса, как спекание нанокристаллических порошков. В работах, посвященных спеканию нанопорошков гидроксилпатита, было установлено, что за 5 минут обработки компактированные образцы достигают плотности 95%, а за 15 минут – 98% от теоретической. Величина микротвердости керамических образцов гидроксилпатита при этом достигает рекордного значения  $5.9 \pm 0.8$  ГПа.

В настоящее время одной из основных фундаментальных проблем исследования спекания в микроволновом поле является выявление эффектов специфического "нетермического" воздействия микроволнового поля на процессы уплотнения образцов. Данную задачу спецпрактикума можно рассматривать как один из возможных подходов к решению этой проблемы.



### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез прекурсоров

А. В качестве прекурсоров для получения керамики на основе оксида хрома в данной задаче следует использовать продажный реактив оксида хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ч.д.а.), а также оксид хрома, полученный разложением сульфата хрома ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , х.ч.) при  $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов в муфельной печи. Для контроля полноты протекания процесса разложения проводится рентгенофазовый анализ образцов (см. п. 3.2).

Б. Синтез порошков кобальтитов производится разложением смеси соответствующих нитратов ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – все реактивы марки х.ч.), взятых в стехиометрических количествах. Смесь нитратов, помещенную в тигель, аккуратно плавят и разлагают на пламени газовой горелки до окончания выделения газообразных продуктов. **ВНИМАНИЕ!** *Данную процедуру следует проводить только под тягой!* Затем полученный порошок перетирают в ступке и подвергают отжигу в муфельной печи при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов с промежуточным (после 6 часов отжига) помолом в планетарной мельнице.

В. Синтез порошков манганитов производится разложением смеси соответствующих нитратов, взятых в стехиометрических количествах. ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – все реактивы марки х.ч.), взятых в стехиометрических количествах. Смесь нитратов, помещенную в тигель, аккуратно плавят и разлагают на пламени газовой горелки до окончания выделения газообразных продуктов. **ВНИМАНИЕ!** – *Данную процедуру следует проводить только под тягой!* Затем полученный порошок перетирают в ступке и подвергают отжигу в муфельной печи при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 часов с промежуточным (после 6 часов отжига) помолом в планетарной мельнице.

Подготовка образцов для спекания проводится по следующей методике: порошки подвергают механическому помолу в планетарной мельнице в течение 30 мин с целью измельчения частиц для увеличения спекаемости. Помолотые порошки характеризуют с использованием метода динамического светорассеяния (см. п. 3.2).

Из полученных порошков прессуют таблетки ( $d = 0.8\text{ см}$ ) при давлении  $P = 5\text{ т/см}^2$  (с добавлением пластификатора (1 масс. % насыщенного водного раствора поливинилового спирта). После прессования определяют геометрическую плотность неспеченных образцов (см. п. 3.4.1). Для достижения высокой конечной плотности спеченных образцов необходимо, чтобы относительная плотность "сырых" образцов составляла не менее 55%

от теоретической. Выжигание пластификатора проводят выдержкой таблетированных образцов при температуре 600 °С в течение 5 часов в муфельной печи (скорость нагрева 3°/мин.).

### **3.2. Характеризация прекурсоров**

#### 3.2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенографические исследования проводят на дифрактометре ДРОН-3М (НПО «Буревестник», СССР) в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{Co K}_\alpha$  излучения (ср. длина волны  $\lambda=1.79021 \text{ \AA}$ , никелевый  $\beta$ -фильтр). Съемку проводят в кварцевых кюветах с использованием держателя образца для текстурных исследований без усредняющего вращения. Регистрация ведется в пошаговом режиме на интервале углов  $2\theta = 25 - 60^\circ$  с шагом по  $2\theta 0.1^\circ$  при экспозиции в точке 2с - для фазового анализа. Данные РФА приводят в отчете.

#### 3.2.2. Анализ распределения агрегатов частиц порошка по размерам методом динамического светорассеяния

Распределение агрегатов частиц по размерам в образцах анализируют методом динамического светорассеяния в водной среде с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22. Измерения проводятся в диапазонах размеров частиц 0.2-100 мкм с предварительным суспендированием образца ультразвуком малой интенсивности в течение 30 секунд. Результаты измерений в виде гистограмм приводят в отчете. На основании результатов измерений делается вывод о влиянии химической предыстории порошка на его микроморфологию.

### **3.3. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом и обычном термическом воздействии**

#### 3.3.1. Спекание таблетированных образцов оксидов при микроволновом воздействии

Спекание при микроволновом воздействии проводят в печи MultiLab 2.5 (выходная мощность - 2,4 кВт, частота – 2,45 ГГц) по следующей методике: таблетированные образцы помещают в теплоизоляционный бокс из пористого оксида алюминия в засыпке из крупнокристаллического MgO.

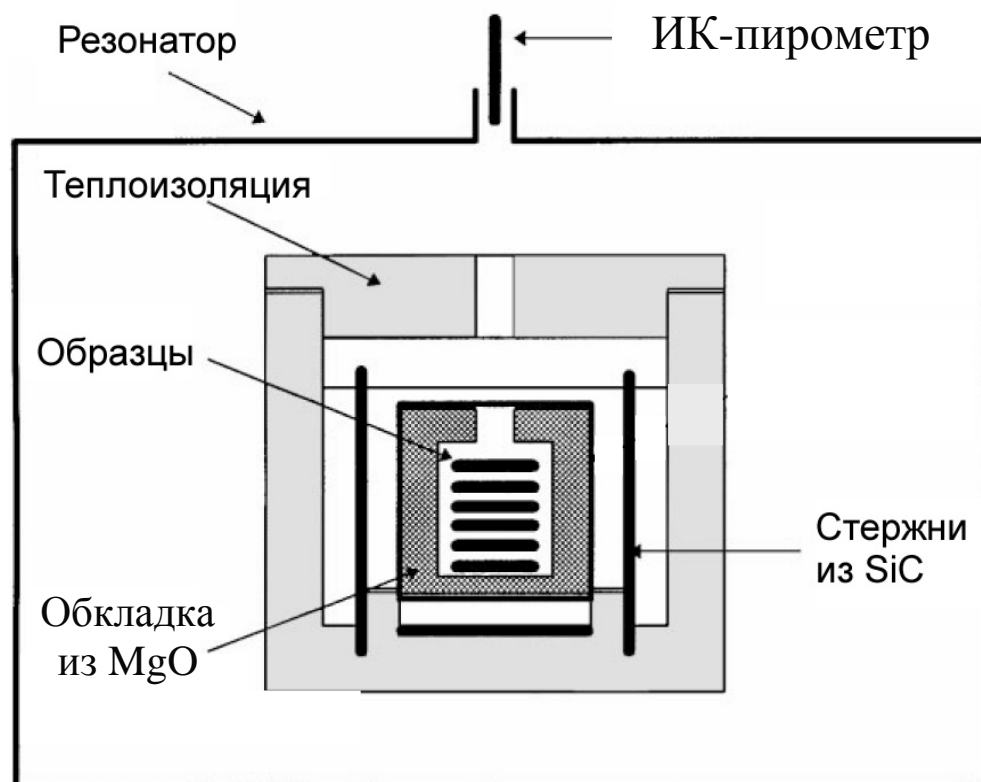


Рис. 8. Схема бокса для проведения спекания при микроволновом воздействии.

В качестве поглотителя микроволнового излучения для предварительного нагрева образцов, не поглощающих микроволновое излучение при комнатной температуре, используют стержни из SiC (рис. 8). Контроль температуры поверхности образцов при спекании осуществляют при помощи оптического пирометра (точность измерения температуры  $\pm 5$  °C).

Первоначально образцы быстро нагревают до температуры 800 °C, после чего нагрев до температуры спекания

- А. 1400, 1500 и 1600 °C,
- Б. 1100, 1200 и 1300 °C,
- В. 1100, 1200 и 1300 °C

производится со скоростью 5 град/мин с последующей изотермической выдержкой в течение 2 часов и охлаждением со скоростью 5 град/мин до 800 °C, после чего образец охлаждают с печью.

### 3.3.2. Спекание таблетированных образцов оксида хрома (III) при обычном термическом воздействии

Контрольные эксперименты по обычному термическому спеканию проводят в муфельной печи. Режим нагревания аналогичен приведенному выше.

## **3.4. Характеризация спеченных образцов**

### 3.4.1. Определение геометрической плотности образцов

Для определения геометрической плотности керамических образцов таблетки шлифуют для устранения неровностей поверхности, после чего измеряют их линейные размеры с точностью 0.01 мм и массу с точностью 0.001 г. Плотность рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{отн.}} = \frac{m_{\text{возд.}}}{\pi(d/2)^2 h \cdot \rho_{\text{теор.}}}$$

где  $m$  – вес таблетки на воздухе,  $d$  – ее диаметр,  $h$  – толщина,  $\rho_{\text{теор.}}$  – теоретическая плотность вещества (плотность идеального монокристалла).

Результаты измерения относительных плотностей таблеток до и после проведения отжигов приводят в отчете в виде таблицы или графика.

### 3.4.2. Растровая электронная микроскопия шлифов спеченных образцов.

Микроструктуру спеченных образцов исследуют с помощью электронного микроскопа Supra 50VP (Leo, Германия) с ускоряющим напряжением  $U = 1-10$  кВ, работающего в режиме сканирования. Для исследования микроструктуры образцов необходимо приготовить шлифы по следующей методике: от образца откалывают кусок размером от 1/3 до 1/4 таблетки, далее одну из поверхностей скола обрабатывают наждачной бумагой различной зернистости (сначала более грубой, а затем более мелкой), после этого шлифуют полученную поверхность при помощи куска ткани, а затем полученный шлиф подвергают термическому травлению при 1000-1300 °С. Микрофотографии образцов, спеченных при микроволновом и термическом воздействии, приводят в отчете.

На основании результатов растровой электронной микроскопии и измерений геометрической плотности спеченных образцов делается вывод о целесообразности использования микроволнового воздействия для получения высокоплотной керамики на основе данных оксидных соединений.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Что такое микроволновое излучение?
2. Назовите основные особенности микроволнового нагрева по сравнению с обычным термическим нагреванием.
3. Каковы основные механизмы трансформации веществом энергии микроволнового поля в тепловую энергию?
4. Почему электронная и ионная поляризации не вносят вклада в нагревание вещества микроволновым излучением?
5. Что такое глубина проникновения микроволнового поля в вещество? От чего она зависит?
6. От каких параметров зависит средняя мощность нагрева микроволновым полем?
7. Чем определяется эффективность взаимодействия вещества с микроволновым полем?
8. Перечислите принципиальные элементы конструкции устройства для микроволнового нагрева.
9. Как устроен магнетрон?
10. Каким образом можно определить кажущуюся выходную мощность устройства для микроволнового нагрева?
11. Каким образом можно защитить магнетрон от попадания отраженного излучения?
12. Почему затруднительно использовать контактные методы измерения температуры образца при микроволновом нагревании?
13. Каким образом возможно измерение температуры образца в процессе микроволнового нагрева?
14. С какой целью производится помол порошков перед проведением спекания?
15. Опишите конструкцию бокса для проведения спекания при микроволновом воздействии.
16. Каковы особенности процессов спекания при микроволновом воздействии?

## 5. Рекомендуемая литература

1. Microwave processing of materials (под ред. D.E. Stein) – Washington D.C.: National Academy Press. 1994. 150 p.
2. Thostenson E.T., Chou T.-W. Microwave processing: Fundamentals and Applications // Composites: Part A 30, 1999, P. 1055-1071.
3. Кингстон Г.М., Джесси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах – М.: Мир. 1991. 333 с.
4. Ванецев А.С. Микроволновой синтез простых и сложных металлооксидов из солевых прекурсоров // Канд. Дисс. Москва. 2004. 142 с.
5. Bykov Yu.V., Rybakov K.I., Semenov V.E. High-temperature microwave processing of materials // J. Phys. D: Appl. Phys. V. 34. 2001. P. R55-R75.

## 6. ГРАФОТЕКСТУРИРОВАНИЕ

Гудилин Е.А.

<b>1. Введение.....</b>	<b>159</b>
1.1. Постановка задачи.....	159
1.2. План-схема работы.....	159
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>160</b>
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>166</b>
3.1. Электросинтез висмутата (Ва,К).....	166
3.2. Графотекстурирование при получении сверхпроводящих покрытий $V_i$ 2212 из расплава.....	169
3.3. Ожидаемые результаты.....	171
3.4. Оформление отчета.....	176
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>177</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>178</b>

# 1. Введение

## 1.1. Постановка задачи

**Целью данной задачи** спецпрактикума является ознакомление с нестандартными принципами текстурирования толстых пленок современных многокомпонентных функциональных материалов с анизотропными свойствами. В качестве примера взяты пленки висмут-содержащих сверхпроводников на лентах из металлического серебра. Задача состоит из двух частей и выполняется параллельно двумя студентами.

**Первая часть** состоит в получении висмут-, калий- и барий-содержащей кубической сверхпроводящей фазы из расплавов щелочей методом электрокристаллизации, в наблюдении получающихся микроструктур и доказательстве отсутствия ориентирующего влияния подложки.

**Вторая часть** заключается в получении ориентированных слоев фазы  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , кристаллизующейся из перитектического расплава, как правило, в виде игл, на подложках с искусственным мезорельефом поверхности, изучении микроструктуры, фазового состава и сверхпроводящих свойств.

После выполнения обеих частей задачи студенты должны сравнить полученные результаты и сделать вывод о возможных механизмах текстурирования в присутствии искусственного поверхностного рельефа.

## 1.2. План-схема работы

- Знакомство с литературой. Теоретическое обоснование условий кристаллизации, расчет количества реагентов. Выбор поверхностного рельефа для кристаллизации и материала подложки.
- Сборка установки и получение текстурированных покрытий.
- Анализ полученных покрытий с использованием рентгенофазового анализа, оптической / электронной микроскопии и магнитных измерений.
- Обработка данных по степени текстурирования покрытий.
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.



## 2. Теоретическая часть

Поиск эффективных методов достижения предпочтительной кристаллографической ориентации поликристаллических слоев (текстуры) – быстроразвивающаяся междисциплинарная область исследований, привлекающая традиционно повышенное внимание ведущих материаловедческих лабораторий мира. Последнее связано с тем, что это естественный и, вероятно, единственный способ «аккумулировать» практически важные анизотропные свойства отдельных кристаллитов, составляющих поликристаллический слой, в интегрированные коллективные характеристики самого слоя. Современные функциональные материалы (сверхпроводники, пьезоэлектрики, материалы с гигантским магнетосопротивлением и др.) характеризуются, как правило, высочайшей кристаллографической анизотропией физических свойств, поэтому улучшение требуемых рабочих характеристик слоя, получающееся за счет его текстурирования, составляет порядки величин.

В настоящий момент особый научный и практический интерес представляет собой получение высокотекстурированных покрытий на длинномерных подложках или поверхностях сложной геометрии, которые могли бы использоваться в различных областях медицины, радиотехники, и оборонной промышленности. Эта проблема, тем не менее, мало исследована в силу многочисленных технических сложностей, возникающих в процессе ее решения. Кроме того, ощущается очевидный недостаток знаний в исследовании новых физико-химических процессов, которые могли бы быть положены в основу современных, усовершенствованных, технологий получения толстых пленок с улучшенными сверхпроводящими характеристиками. Использование новых методик получения поликристаллических покрытий может способствовать дальнейшему практическому применению современных функциональных материалов.

Осаждение высокотекстурированных тонких пленок достаточно хорошо изучено и в подавляющем большинстве случаев обусловлено эффектами эпитаксии на подложке. Подобные пленки, как правило, демонстрируют рекордные удельные характеристики (например, плотности критического тока в случае ВТСП), однако не могут быть использованы в силу малой толщины пленки для достижения высоких абсолютных значений функциональных свойств. Высокие абсолютные значения функциональных параметров могут быть достигнуты на объемных керамических материалах. К сожалению, оба указанных метода не позволяют получать изделия сложной формы: в случае тонких пленок это связано со сложностью подготовки подложки, к совершенству которой

предъявляются жесткие требования, а во втором случае – с хрупкостью керамических образцов и сложностью их механической обработки.

Толстые пленки являются естественным компромиссом для достижения высоких как удельных, так и абсолютных значений функциональных свойств. При этом для их текстурирования может быть использован гибридный подход – ориентирующее влияние подложки, типичное в случае тонких пленок, и формирование крупных зерен из расплава, использующееся в случае объемных материалов. Эффекты эпитаксии эффективно воздействуют на микроструктуру пленок обычно для пленок с толщиной до нескольких микрон, поэтому ориентирующее влияние подложки должно быть основано в случае толстых пленок на другом принципе. Кроме того, должен быть модифицирован и метод кристаллизации из расплава, который должен сохранять целостность и форму исходного слоя, подвергающегося плавлению и кристаллизации, а также минимизировать химическое взаимодействие между пленкой и подложкой.

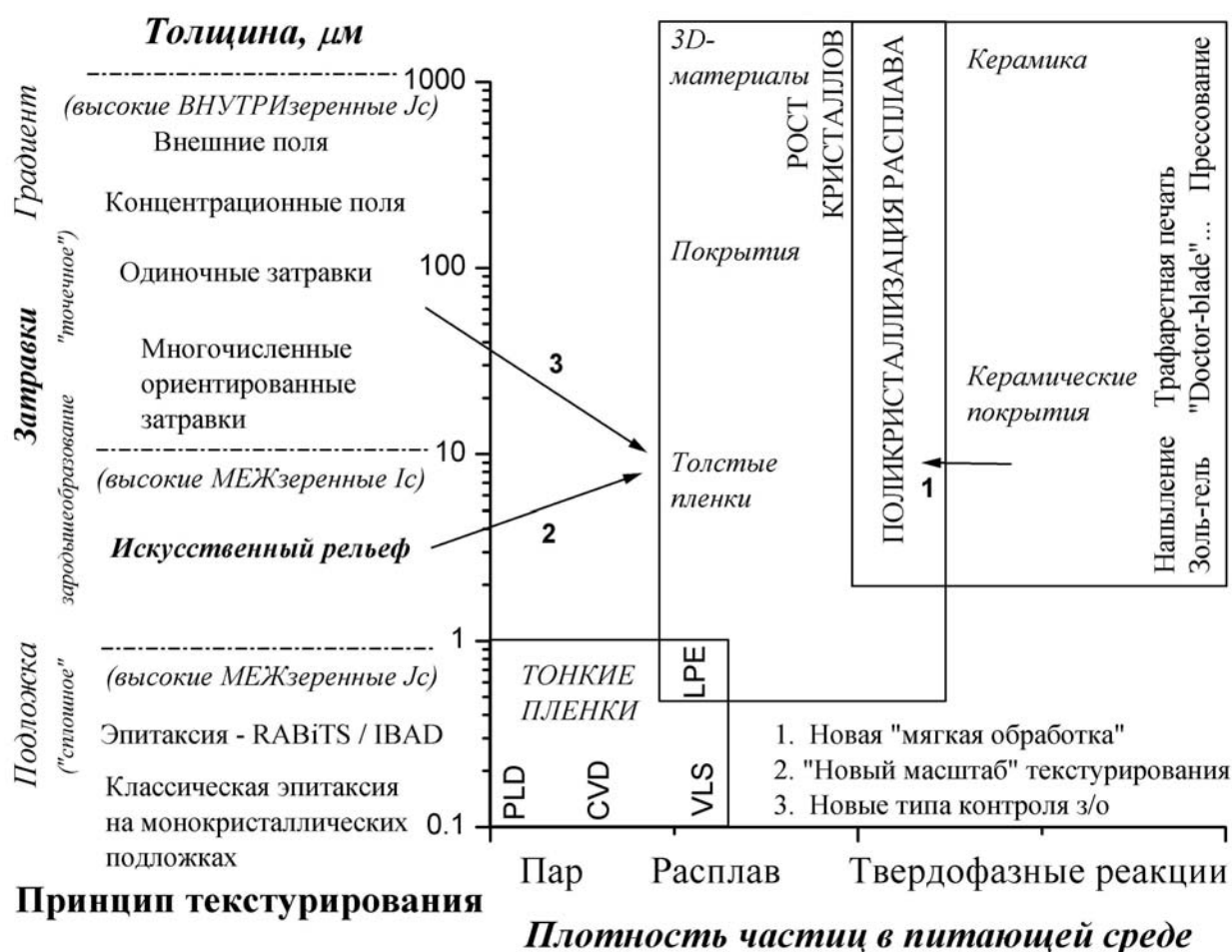


Рис. 1. Основные принципы текстурирования современных функциональных материалов (области применимости различных принципов текстурирования даны условно).

Текстура пленок может быть результатом (рис. 1):

- зародышеобразования на поверхности, фиксирующей положение и ориентацию зародышей при помощи сил молекулярной природы;
- перемещения и расположения на поверхности малых подвижных кристаллов.

В настоящее время первый из этих принципов реализуется как гетероэпитаксия из пара или из жидкой фазы на монокристаллах или биаксиально текстурированных подложках и в основном используется при получении ориентированных тонких пленок. Несмотря на широкое применение, этот подход имеет ряд серьезных ограничений, одно из которых – малая толщина пленки, для которой действуют эффекты эпитаксии.

Второй принцип почти не имеет ограничений на толщину пленки, так как не зависит от природы подложки и основывается на внешних факторах, таких как градиент теплового или магнитного поля, присутствие затравок. Как правило, требуется подвижная среда, подобная расплаву, и высокое пересыщение для обеспечения более быстрого роста тонких пленок по сравнению с эпитаксиальным ростом из газовой фазы. Однако применение сильных полей существенно ограничивает длину, на которой может быть получена биаксиальная текстура. Поэтому сейчас представляет большой интерес разработка альтернативных принципов получения текстурированных материалов, особенно на нетекстурированных подложках.

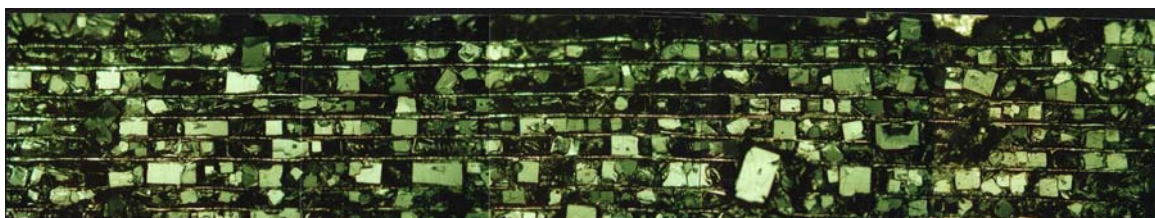


Рис. 2. Текстурированная поликристаллическая пленка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$  на Ag-подложке [10].

Для тонких пленок известен метод ориентированной кристаллизации, по которому ориентация задается макроскопическими факторами – метод “искусственной эпитаксии” [4]. В основе метода лежит ориентирующее влияние искусственно создаваемой на поверхности аморфной подложки решетки определенной симметрии с периодом, который может на несколько порядков превышать период кристаллической решетки материала. Впервые эффект ступеней на поверхности аморфной подложки в ориентированной кристаллизации пленок был продемонстрирован при росте Ag на углеродных отпечатках со ступенчатой поверхности (001) кристалла NaCl. Симметрия создаваемой на подложке искусственной решетки должна соответствовать симметрии кристаллической решетки кристаллизуемого материала. Для лучшего встраивания

микроструктур-зародышей пленки с учетом их задаваемой ориентации и равновесной формы необходимо в идеале задавать соответствующие углы боковых граней ячеек (элементов рельефа).

Для обеспечения ориентирующего влияния искусственного рельефа период создаваемых решеток не должен превышать некоторой величины, зависящей от кристаллизуемого материала и условий кристаллизации. Высота боковых граней решеток лимитируется последующими технологическими операциями при создании приборов, и уменьшается с уменьшением периода создаваемой решетки. Но на практике очень трудно точно фиксировать такие детали рельефа, как углы или высоты боковых граней.

С учетом механизма роста пленки период решеток должен выбираться, исходя из возможности зарождения и роста вне их стенок, где ориентация зародышей-островков

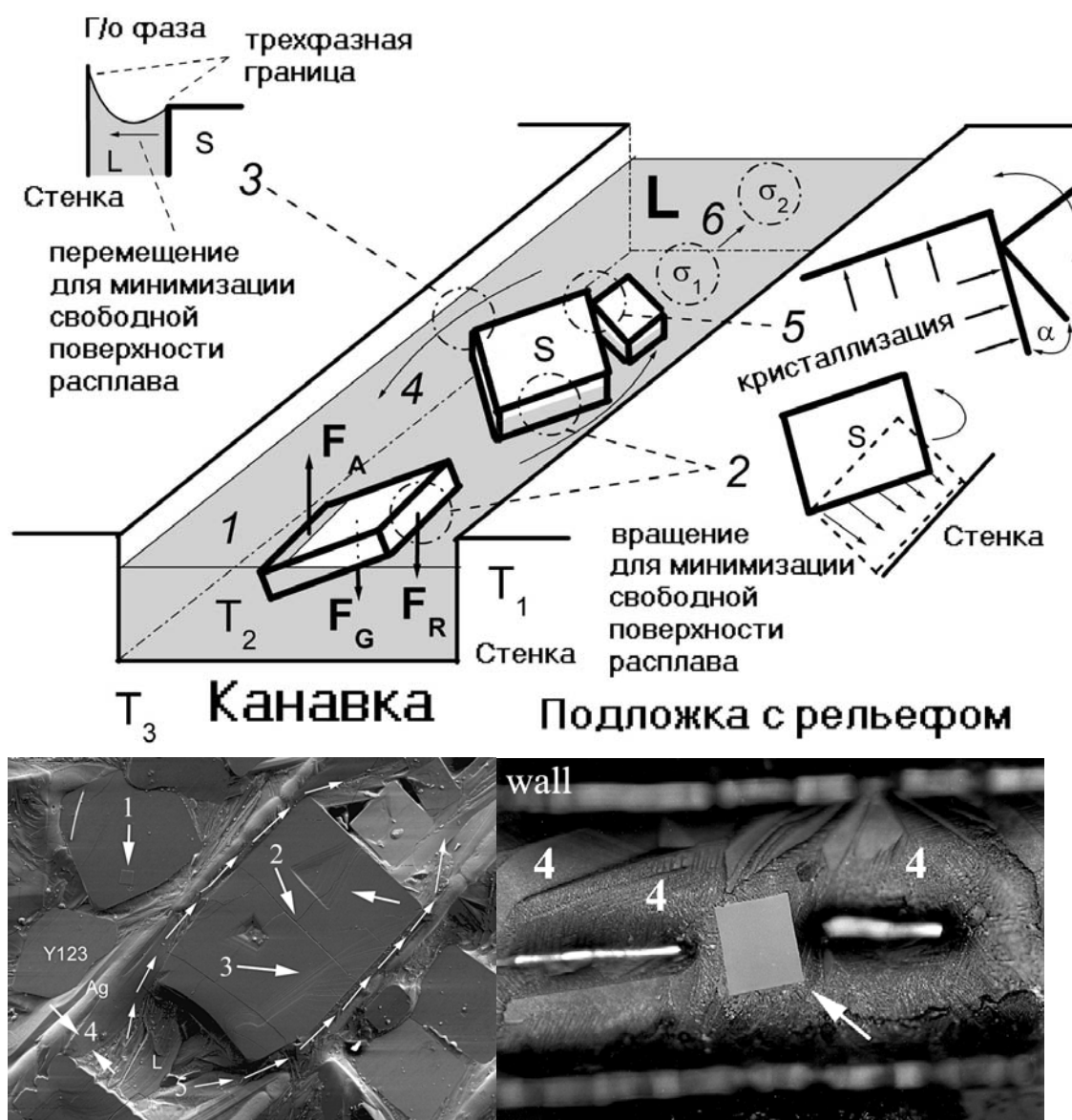


Рис. 3. Схема образования текстуры на поверхности подложки, содержащей канавки.

может быть произвольной. Поэтому в условиях малой подвижности атомов эффект искусственного рельефа в принципе очень мал, а наибольшее его проявление возможно в системах подложка - пленка, для которых зоны захвата атомов зародышами, образующимися у противоположных стенок, перекрываются. В основном принципы искусственной эпитаксии были разработаны для тонких пленок, но в работе [10] они были успешно применены для получения толстых текстурированных поликристаллических пленок состава  $YBa_2Cu_3O_z$  (рис. 2), там же была предложена модель образования текстуры в пленках на поверхности подложки, содержащей канавки (рис. 3).

Возможные механизмы текстурирования на подложках с искусственным микрорельефом исследовались лишь для одно- или двухкомпонентных неорганических систем (полупроводники), водорастворимых солей и кристаллов биологических объектов (ряд ферментов), причем для характеристического масштаба только порядка 1-10 микрон. В условиях кристаллизации из расплава ориентация кристаллитов может быть вызвана гетерогенным зародышеобразованием на стенках элементов рельефа, локальными термическими градиентами, адгезией и подстройкой растущих зародышевых кристаллов, плавающих на поверхности расплава. Как видно из приведенной схемы (рис. 3), первоначально зародыши кристаллов ориентируются определенным образом внутри канавки за счет действия на них двух сил: силы тяжести ( $F_G$ ) и архимедовой силы ( $F_A$ ). При этом кристаллы плавают на поверхности расплава за счет действия сил поверхностного натяжения. При определенном расстоянии между поверхностью кристалла и поверхностью канавки наблюдается возникновение капиллярных явлений, выражающихся в образовании мениска жидкости между двумя поверхностями. Силы поверхностного натяжения, действующие вдоль поверхности мениска, стремятся сократить площадь его поверхности. Это приводит к «притягиванию» кристалла к стенке канавки и его фиксации. После этого кристалл начинает расти в направлении противоположной стенки, пока его рост не будет ограничен размерами самой канавки. Таким образом, в основе метода лежит целый ряд физико-химических явлений: специфические аспекты смачивания, поверхностного натяжения и мениска, гетерогенного зародышеобразования, перераспределения компонентов расплава, капиллярные эффекты, эффекты кристаллизационного давления и топографическое влияние стенок элементов рельефа.

Для кристаллизации купратных сверхпроводящих материалов было независимо предложено два новых экспериментальных подхода, которые делают весьма реалистичным продвижение данного метода в область практических применений:

1. создание искусственного периодического и симметричного поверхностного рельефа на шкалах порядка 0.1 - 1 мм с использованием в качестве подложки лент из поликристаллического нетекстурированного серебра; показано, что этот подход может обеспечить упорядоченную взаимную ориентацию в плоскости (ab) до 90 % растущих из расплава кристаллитов ВТСП;
2. использование приема напыления на подложку 50 - 100 микронного слоя проперитектической фазы из ее водной суспензии с органической связкой - клеем и последующей пропитки при повышенных температурах вторым компонентом – расплавом, взаимодействие которых при охлаждении приводит к образованию сверхпроводящего купрата; этот подход также позволяет получить сплошной крупнокристаллический слой ВТСП.

Будучи основанным на принципах графоэпитаксии, процесс, объединяющий оба вышеназванных подхода, в общем случае способен использовать различные механические, электрические и термические эффекты, вызываемые нанесением искусственного рельефа. Такой процесс применим к совершенно разным материалам и подложкам с разнообразной микроструктурой, он может привести к получению совершенной текстуры поликристаллического слоя в соответствии с симметрией расположения элементов рельефа. Это происходит в виде «самосборки» кристаллитов слоя на мезоуровне, при этом на каждом участке длины процесс проходит одинаково, а длина ленты, на которой проходит кристаллизация в данный момент времени, ограничена только размерами рабочей камеры для термообработки.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Электросинтез висмутата (Ва,К)

Одной из наиболее интересных систем, в которой образуются сверхпроводники, не содержащие медь, является система Ва – К – Вi – О, в которой было достигнуто значение  $T_c = 30$  К. Материалы этой системы часто используются в качестве модельных безмедных сверхпроводников. Эти материалы отличает легкость получения в относительно мягких условиях, в частности, с использованием электрохимических методов.

Цель данного раздела работы – синтез поликристаллических слоев сверхпроводника в системе Ва – К – Вi – О электрохимическим методом и исследование основных физико-химических свойств полученных образцов. Исследование возможности применения графотекстурирования.

В основу получения покрытия сверхпроводника  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  положен метод электрокристаллизации из расплава. Эксперимент осуществляется на приборе, схема которого представлена на рис. 4.

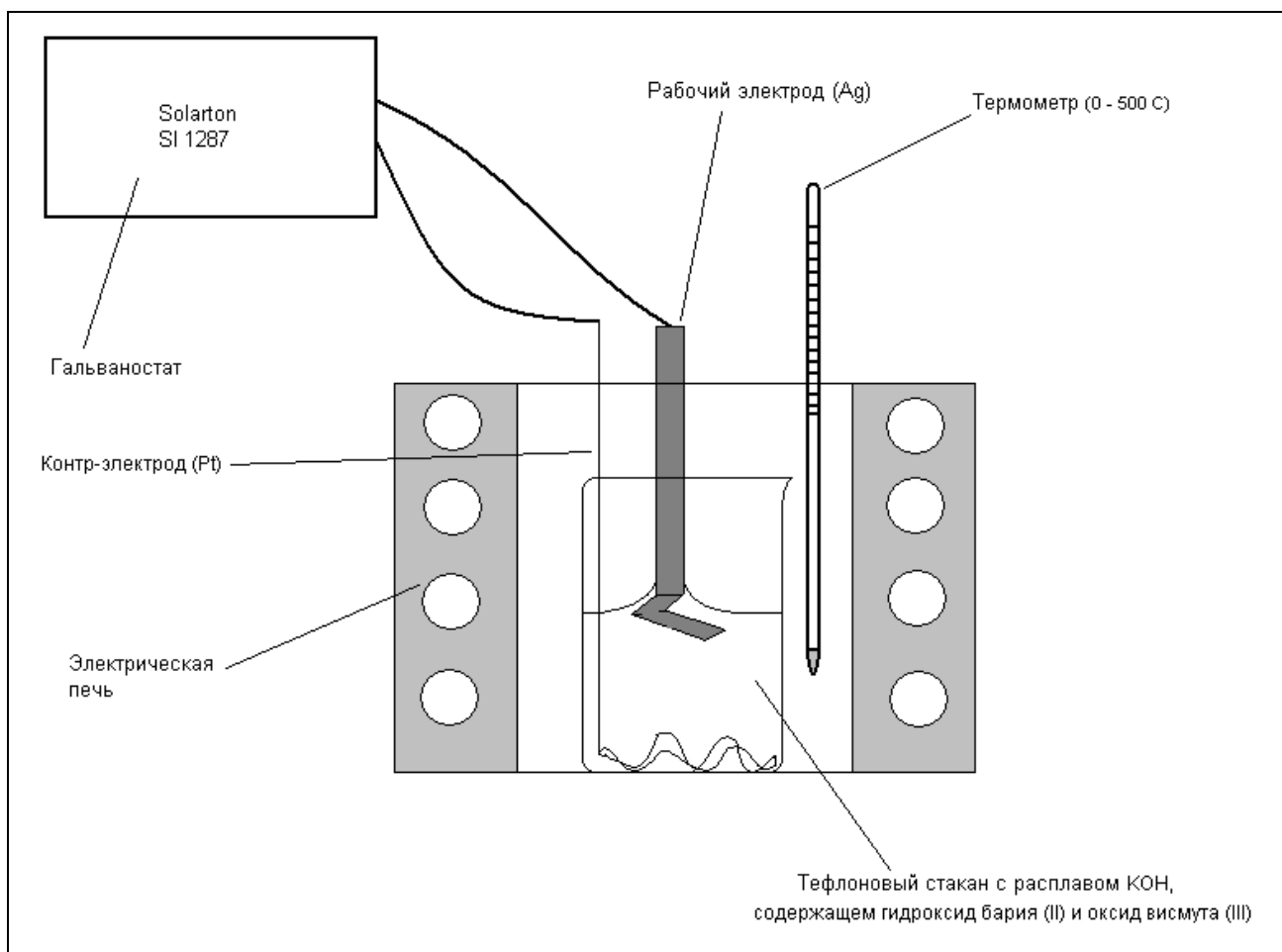


Рис. 4. Схема прибора для электрохимического синтеза  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ .

Эксперимент включает следующую последовательность действий: в тефлоновый стакан помещают 40 г гранулированного гидроксида калия КОН. Стакан переносят в печь и нагревают до 270 - 280 °С. Когда гидроксид калия полностью расплавится (прозрачный расплав), к нему небольшими порциями присыпают сначала 3,20 г  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , а затем 4,73 г  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  при перемешивании тефлоновой палочкой или лопаткой.

**ОСТОРОЖНО!** При работе с расплавленной щелочью следует соблюдать особые меры предосторожности. Обязательно наденьте защитную маску, полностью закрывающую лицо, и перчатки (желательно на полимерной основе). Брать стакан следует осторожно и только короткими металлическими щипцами. При всыпании в расплавленную щелочь кристаллогидрата гидроксида бария следует добавлять вещество небольшими порциями во избежание вскипания и разбрызгивания расплава. Тефлоновый стакан ни в коем случае не перегревать выше указанной температуры, чтобы это не привело к его плавлению.

В ряде случаев тефлоновый стакан можно заменить на серебряный тигель. Золотые и платиновые тигли не следует использовать в силу их возможной коррозии. При перемешивании не использовать стеклянную палочку из-за опасности загрязнения расплава силикатами.

Расплав должен приобрести бледно-желтый цвет. Затем следует подготовить рабочий (Ag, фольга, пластина толщиной больше 100 микрон) и контр- (Pt, проволока, пластина) электроды к работе: нижнюю часть контр-электрода свернуть в спираль, а на поверхности рабочего электрода необходимо бритвой нанести искусственный рельеф (канавки и т.д.) (рис. 5).

Электроды осторожно опустить в расплав так, чтобы они не соприкасались друг с другом. После того, как электроды прогреются в течение 5 минут, следует подать ток в гальваностатическом режиме. Примерные условия электрохимического синтеза представлены в табл. 1. Ориентируясь на эти параметры, студенты должны выполнить эксперименты, варьируя начальную разность потенциалов на электродах расплавной ячейки (3 различных значения). Типичное изменение потенциала во времени при проведении эксперимента представлено на рис. 6.

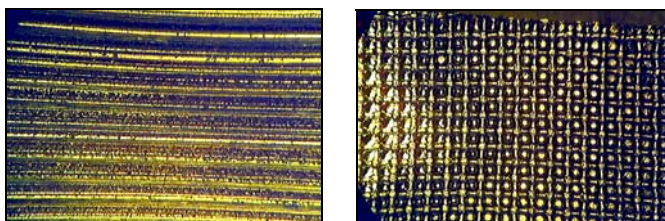


Рис. 5. Канавки на поверхности рабочего электрода.



Таблица 1. Условия проведения электрохимического синтеза  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ .

№ эксперимента	Плотность тока $I$ , мА/см <sup>2</sup>	Время обработки $t$ , мин	Характер рельефа поверхности рабочего электрода
1	20-25	5-10	Царапины проделаны грубой шкуркой в одном направлении
2	2-3	80-100	Канавки проделаны микрофрезой в одном направлении
3	0.3-0.5	150-180	Канавки проделаны скальпелем в двух взаимно перпендикулярных направлениях

После завершения эксперимента рабочий электрод следует осторожно извлечь из расплава, промыть небольшим количеством дистиллированной воды для удаления остатков КОН, затем ополоснуть этиловым спиртом и высушить на воздухе. Полученное в результате синтеза соединение необходимо охарактеризовать с помощью методов РФА, локального рентгено-электронного анализа, электронной микроскопии и магнитных измерений. В случае расхождения полученных данных и типичных результатов, приведенных ниже, в отчете следует указать возможные причины различий.

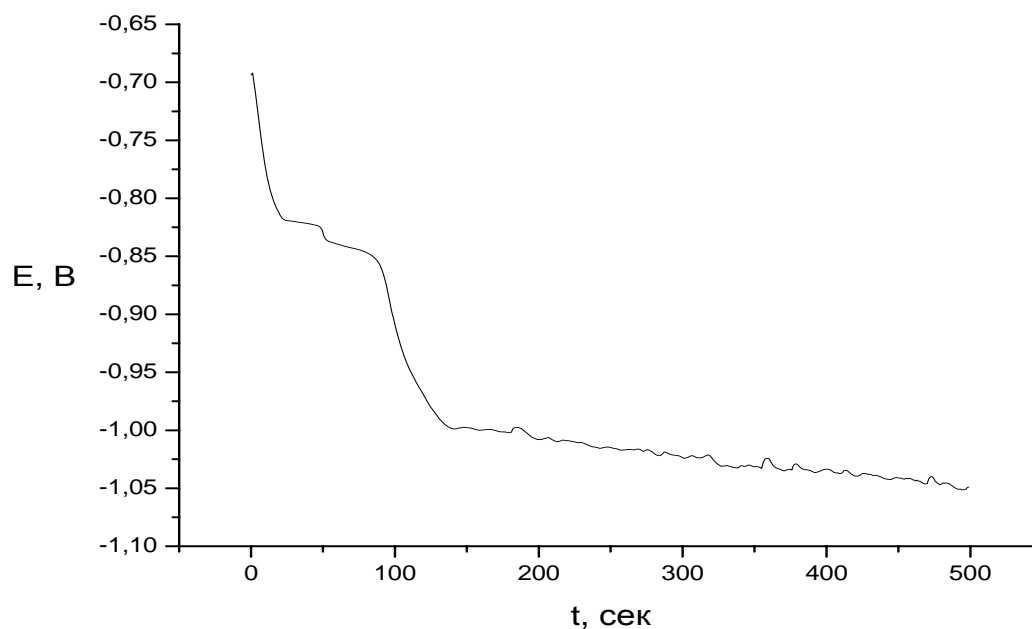


Рис. 6. Типичная кривая падения потенциала во времени при проведении электросинтеза  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ .

### 3.2. Графотекстурирование при получении сверхпроводящих покрытий Bi 2212 из расплава

Для исследований выбирается материал состава Bi 2212 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ ), обладающий хорошими сверхпроводящими характеристиками. Серебро является одним из наиболее подходящих материалов подложки за счет своих механических качеств, химической инертности по отношению к данной системе и достаточно высокой температуре плавления по сравнению с Bi 2212 (940 и 880 °С, соответственно).

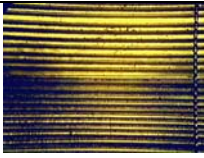
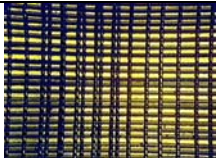
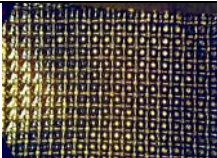

Цель данного раздела работы – получение ориентированных кристаллитов на подложке из металлического серебра в системе Sr – Ca – Bi – Cu - O методом кристаллизации перитектического расплава, исследование микроструктурных особенностей, фазового состава, текстуры и сверхпроводящих свойств полученных образцов.

Эксперимент проводится в несколько описанных ниже стадий.

#### 1. Модификация поверхности подложки

Канавки (царапины) на поверхность подложек наносятся вручную скальпелем под оптическим микроскопом несколькими способами (табл. 2). Исследуется также поведение системы в зависимости от глубины канавок, для чего на поверхности подложки наносят группами канавки разной глубины путем варьирования силы нажима скальпеля, угла, под которым соединяются две канавки и т.д.

Таблица 2. Типы искусственного рельефа поверхности.

Тип рельефа				
	Линия	Сетка	Островки	Радиальные линии
Размеры	0.5-1.0 мм	0.5-1.0 мм	0.5*0.5 мм	

#### 2. Способ нанесения сверхпроводящей фазы

Фазу Bi 2212 можно помещать на подложку либо в виде таблетки, предполагая, что при нагревании расплав распределится по поверхности, либо в виде порошка. В последнем случае для снижения сил поверхностного натяжения и для эффективного проникновения фазы внутрь канавок к порошку добавляют 3 %-ый водный раствор ПВС, глицерин или 3 %-ый раствор полистирола в ксилоле. При этом получается жидкая масса, которая легко наносится на подложку, а при нагревании использованные органические вещества разлагаются.

### 3. *Варьирование температурного режима*

Экспериментально подбирается оптимальный температурно-временной режим, обеспечивающий наиболее полное плавление системы и получение однофазных образцов. Ориентиром может служить режим, показанный на рис. 7.

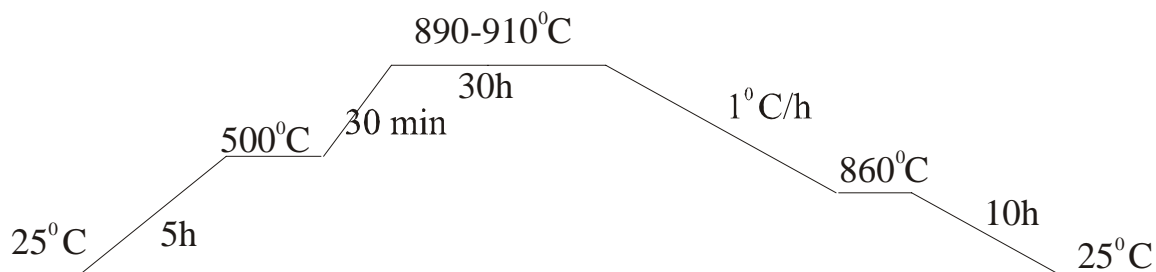


Рис. 7. Типовой температурный режим плавления - кристаллизации на воздухе фазы Вi 2212 на серебряной подложке.

Перед проведением эксперимента необходимо найти в доступных базах данных, справочниках или открытых литературных источниках фазовую диаграмму системы и затем включить в отчет обоснование выбранного режима термообработки.

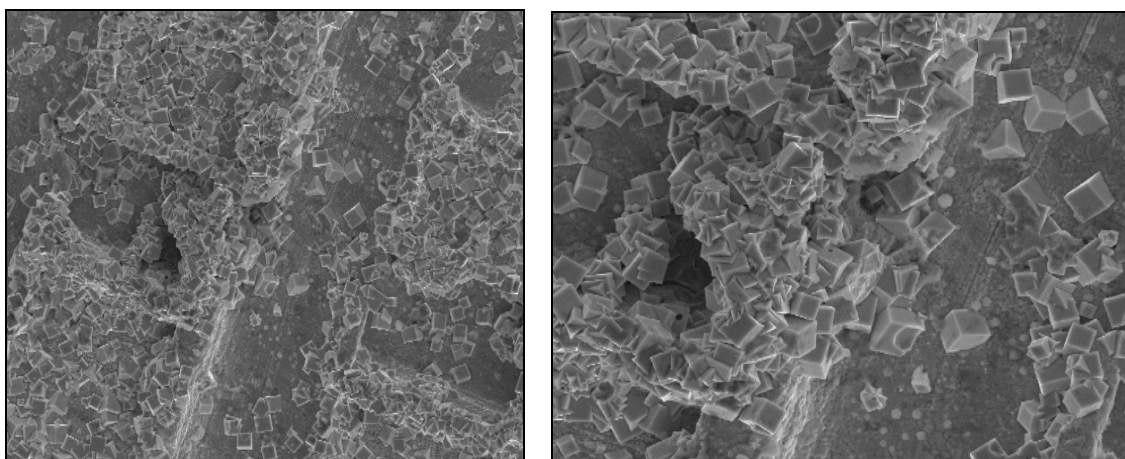
### 4. *Характеризация образцов*

Полученные образцы характеризуют методами РФА и электронной микроскопии, а также с помощью измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости (диамагнитного отклика).



концентрируются на рельефных участках поверхности, а не в канавках, в результате чего полученные пленки не являются текстурированными.

Обсудите в группе и затем с преподавателем совокупность собственных и литературных результатов по электрокристаллизации  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ . Рассмотрите следующие возможные причины отсутствия текстуры пленок на искусственном рельефе: (1) несмотря на значительные вариации условий проведения электрохимического синтеза размеры кристаллов, полученных в обсуждаемых экспериментах, достаточно малы в сравнении с размерами канавок; эта несогласованность приводит к тому, что зародыши кристаллов не могут должным образом ориентироваться на поверхности канавки, тем самым препятствуя направленной кристаллизации, (2) диффузия реагентов к поверхности канавки затруднена, что вызывает образование и рост зародышей кристаллов не внутри канавки, а на рельефных участках поверхности.



а)

б)

Рис. 9. Электронные микрофотографии образца  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ , полученного электросинтезом. Увеличение  $\times 500$  (а) и  $\times 1000$  (б).

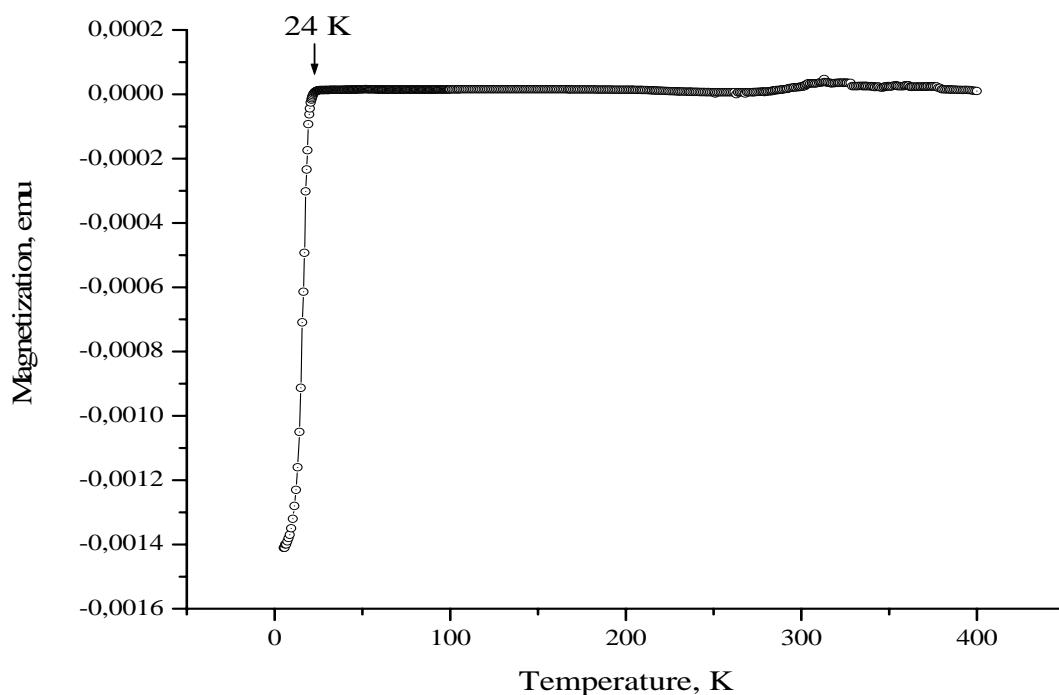


Рис. 10. Результаты магнитных измерений образцов  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ , полученных при электрохимическом осаждении пленки на подложку из монокристаллического золота (литературные данные).

Данные магнитных измерений (рис. 10) свидетельствуют, что данный образец начинает переходить в сверхпроводящее состояние при температуре 24 К.

Оцените толщину пленки образца  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ , по формуле (1):

$$D = \frac{I * t * \eta}{F * \chi} \cdot \frac{a^3 * N_A}{2S} \quad (1)$$

$D$  – толщина пленки, м;

$I$  – сила тока, мА;

$t$  – время обработки, сек;

$\eta$  – выход по току,  $\eta \sim 1$ ;

$F$  – число Фарадея;

$\chi$  – формальное число электронов, участвующих в процессе;

$a$  – параметр элементарной ячейки, м;

$N_A$  – число Авогадро;

$S$  – полная площадь рабочего электрода, м<sup>2</sup>;

Объясните физико-химические основы, на которых базируется данная формула.

## Часть 2

Результаты РФА полученных образцов (рис. 11) свидетельствуют об образовании фазы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и об отсутствии химического взаимодействия этой фазы с серебром.

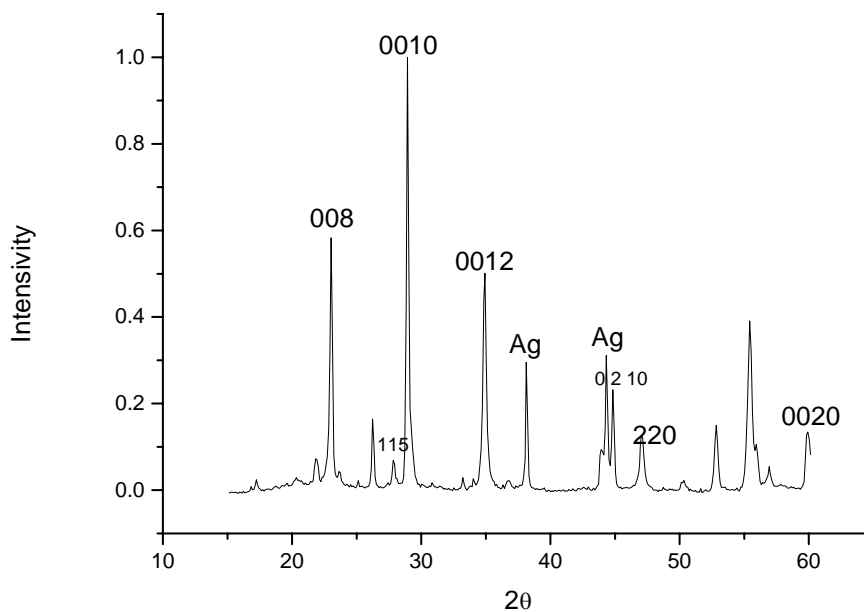


Рис. 11. РФА полученного образца  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  на подложке из серебра.

Что такое текстура? Объясните, как из изменений интенсивности рентгеновских рефлексов сделать вывод о текстуре образца. Какие еще факторы могут влиять на интенсивность рентгеновских рефлексов?

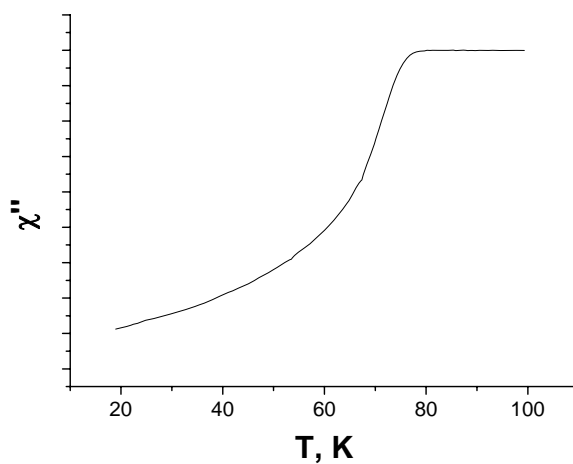


Рис. 12. Результат измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости.

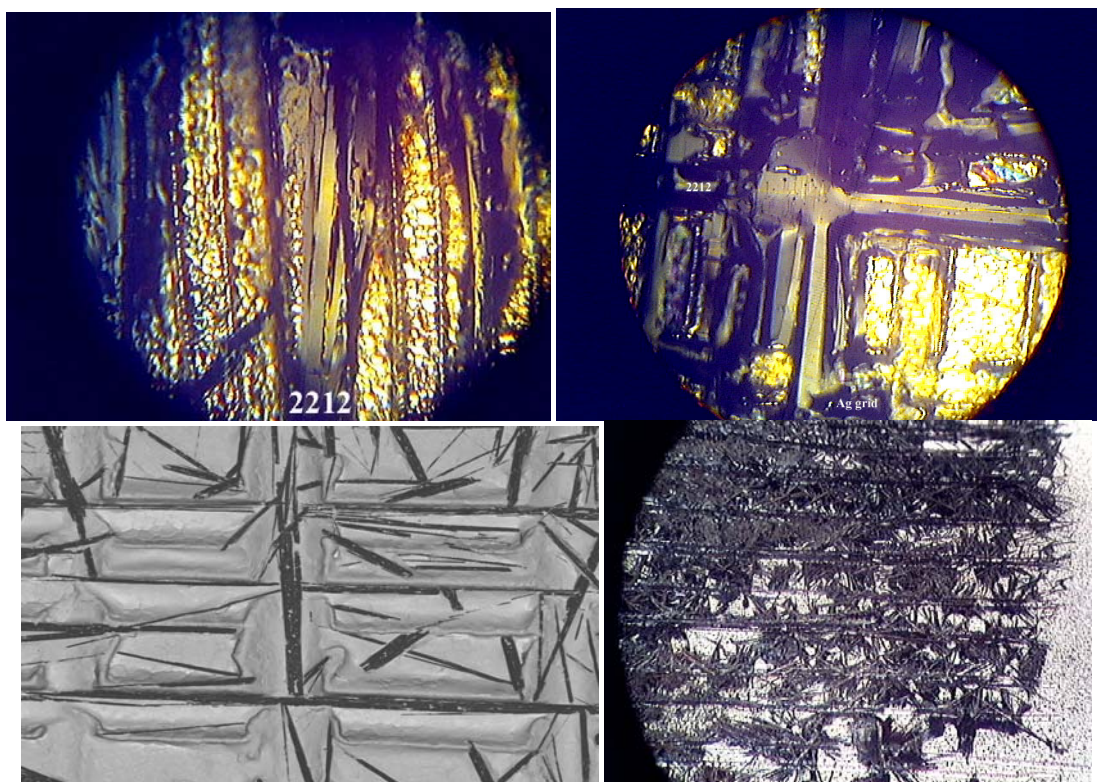


Рис. 13. Микроструктура образцов Bi 2212 после перитектического плавления и кристаллизации на воздухе.

По сравнению с литературными данными, на данной рентгенограмме можно заметить изменение распределения интенсивностей – произошло увеличение интенсивностей рефлексов  $00l$ . Этот факт можно рассматривать как следствие образования текстуры вдоль оси  $c$ .

Измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости образцов (рис. 12) показало наличие сверхпроводящего перехода при 70 - 75 К, что также может служить подтверждением присутствия фазы Bi 2212.

Микроструктуры образцов приведены на рис. 13. Видно, что при плавлении расплав проникает в канавки, и образование фазы идет уже непосредственно внутри канавок. Это подтверждает наличие взаимосвязи с заданным рельефом поверхности и возможность образования текстуры. Статистическая кривая распределения кристаллитов на подложке (рис. 14) также свидетельствует о наличии преимущественных направлений кристаллизации образца на подложке, совпадающих с направлением канавок.



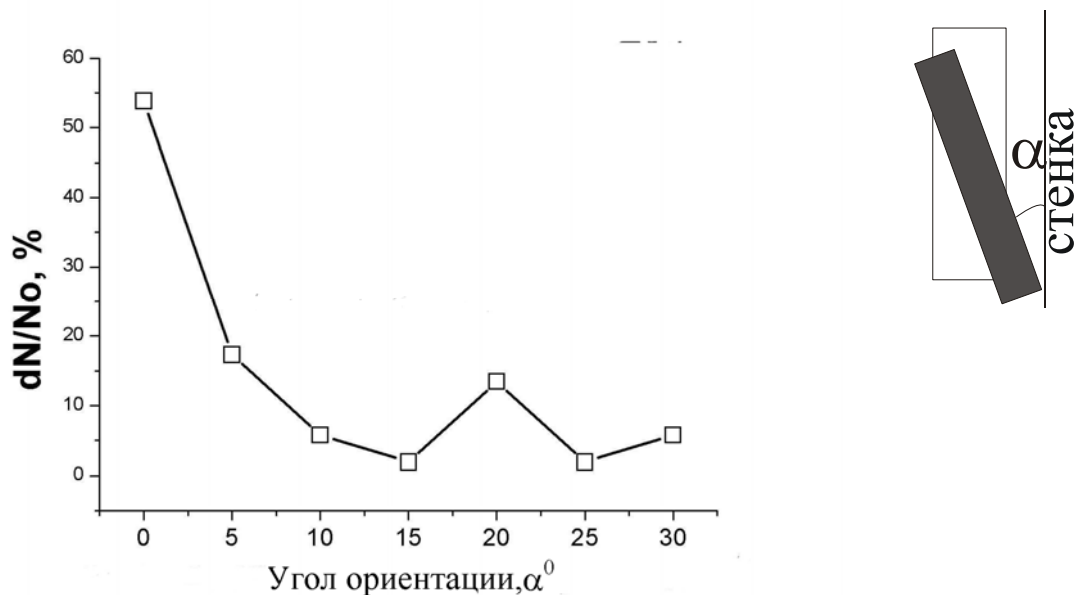


Рис. 14. Статистическая кривая распределения разупорядочения кристаллитов относительно направления канавок.

### 3.4. Оформление отчета

Отчет должен содержать:

1. Введение, описывающее цели и задачи работы, а также выбранные объекты исследования (1-2 стр.).
2. Короткий литературный обзор о состоянии исследований в области получения ориентированных поликристаллических слоев функциональных материалов на момент выполнения задачи (3-5 стр.). Желательно использовать данные недавних публикаций, например, полученные при использовании поисковых запросов баз данных или Интернета.
3. Экспериментальную часть с описанием используемых методик (1-3 стр.).
4. Основные полученные в работе результаты в виде фотографий микроструктуры и графиков с интерпретацией полученных зависимостей (3-5 стр.).
5. Выводы, полученные в результате сравнения обеих частей выполненной работы (1 стр.).
6. Новые ссылки по теме, обнаруженные в результате литературного поиска (1 стр.).

## 4. Контрольные вопросы

### Общие вопросы

1. Что такое кристаллографическая ориентация кристаллитов? Какие бывают типы текстуры? Что такое биаксиальная (двуосная) текстура?
2. Зачем необходимо текстурирование функциональных материалов?
3. Какие существуют стандартные способы текстурирования материалов?
4. Что такое эпитаксия? Что такое графоэпитаксия?
5. Какие основные виды высокотемпературных сверхпроводников известны?

### Вопросы для ответа после выполнения работы

1. По каким механизмам происходит осаждение изученных фаз из ростовой среды?
2. Какая форма кристаллов наблюдается в образцах?
3. Как изменяется размер кристаллитов фазы К-Ва-Vi-O в зависимости от плотности тока осаждения?
4. Почему в системе К-Ва-Vi-O не удается достичь текстурирования?
5. Как может изменяться размер и форма кристаллитов 2212 фазы при изменении скорости охлаждения расплава?
6. Почему исходный рельеф поверхности подложки эффективен при текстурировании покрытия Vi 2212?
7. Каковы сверхпроводящие свойства полученных образцов?

## 5. Рекомендуемая литература

1. Мнение М.Г. Сверхпроводники в современном мире. Изд. «Просвещение», 1991.
2. E.A. Goodilin, E.S. Reddy, J.G. Noudem, M. Tarka, G.J. Schmitz, J. Cryst. Growth 241 (2002) 512–534
3. E.I.Givargizov, Artificial epitaxy (graphoepitaxy), // ch. 21 in: Handbook of Crystal Growth, part 3b, ed. D.T.J.Hurle, Thin films and epitaxy, // Elsevier, Amsterdam, 1994, pp.941-995.
4. Y.Shiohara, E.A.Goodilin, Single crystal growth for science and technology, // Chapter 189, v.30, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths (special volumes on High Temperature Rare Earth Superconductors, editors K.A.Gschneidner, Jr., L.Eyring, M.B.Maple, Elsevier Science), 2000, pp.67-221.
5. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. Химические принципы получения металлоксидных сверхпроводников, // Успехи Химии, 2000, т.69, н.1, с.3-40.
6. J.B.Langhorn, P.J.McGinn, Nucleation and growth of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  thick films processed on YSZ,  $Al_2O_3$ , MgO and  $BaZrO_3$  substrates, // Physica C 323 (1999), pp.79-93.
7. H. Tanabe, C. M. Chen, and H. A. Atwater, Grain boundary filtration by selective/nucleation and solid phase epitaxy of Ge through planar constrictions, // Applied physics letters, volume 77, number 26 25, 2000, pp.4325-4327.
8. F. Katzenberg, I. Lieberwirth, J. Petermann. Two types of graphoepitaxy of tellurium onto uniaxially-oriented polyethylene, // JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 33 (1998) 4787 – 4790
9. H. O. Jacobs, A. R. Tao, A. Schwartz, D. H. Gracias, G. M. Whitesides, Fabrication of a Cylindrical Display by Patterned Assembly, // 2002 Vol 296 Science, pp.323-325.
10. A. B. Rodriguez-Navarro, Model of texture development in polycrystalline films growing on amorphous substrates with different topographies. // Thin Solid Films, v. 389, 2001, pp. 288-295.
11. A. Goyal , DF Lee, FA List, ED Specht, R Feenstra, M Paranthaman, X Cui, SW Lu, PM Martin, DM Kroeger, DK Christen, BW Kang, DP Norton, C Park, DT Verebelyi, JR Thompson, RK Williams, T Aytug, C Cantoni, Recent progress in the fabrication of high- $J(c)$  tapes by epitaxial deposition of YBCO on RABiTS, // PHYSICA C, 357: 903-913, Part 2 AUG 2001
12. J.L.MacManus-Driscoll, Recent developments in conductor processing of high irreversibility field superconductors, // Annu. Rev. Mater. Sci. 28 (1998) 421.

13. E.S.Reddy, T.Rajasekharan, Fabrication of textured REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (RE = Y, Gd) composites by infiltration and growth of RE<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> preforms by liquid phases, // Supercond. Sci. Technol., 11 (1998) pp. 523-534.
14. E.S.Reddy, J.G.Noudem, M.Tarka, G.J.Schmitz, Single-domain YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> thick films and fabrics prepared by an infiltration and growth process, // J.Mater.Res., 16 (2001) pp. 955-966.
15. T. Nishio, H. Minami, H. Uwe. // Physica C. 2001. P. 376 – 379.
16. S.N. Barilo, N.M. Olekhovich, N.S. Orlova, A.V. Pushkarev. // Cryst. Res. Technol. 1996. V. 1. N. 31. P. 107 – 117.
17. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974.

# 7. ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СИНТЕЗА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ С ТВЕРДЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Кауль А.Р., Бузова Л.И.

<b>1. Введение.....</b>	<b>181</b>
1.1. Постановка задачи.....	181
1.2. План-схема работы.....	182
<b>2. Теоретическая часть.....</b>	<b>183</b>
2.1. Основы метода ЭДС.....	183
2.2. Анионпроводящие твердые электролиты.....	187
2.2.1. Твердые электролиты с кислород-ионной проводимостью.....	187
2.2.2. Фторпроводящие твердые электролиты.....	191
2.2.3. Катионпроводящие твердые электролиты.....	192
2.3. Принципы составления гальванических ячеек для термодинамических исследований.....	197
2.3.1. Электрохимические ячейки с кислородпроводящим твердым электролитом.....	197
2.3.2. Электрохимические ячейки с F-проводящим твердым электролитом.....	200
2.3.3. Электрохимические ячейки с катионпроводящими твердыми электролитами.....	202
<b>3. Экспериментальная часть.....</b>	<b>204</b>
3.1. Синтез исследуемых веществ.....	204
3.2. Получение твердого электролита $Ag-\beta-Al_2O_3$ .....	204
3.3. Рентгенофазовый анализ.....	205
3.4. Проведение эксперимента в гальванических ячейках.....	205
3.5. Обработка результатов и расчет термодинамических параметров.....	208
3.6. Оформление отчета.....	209
<b>4. Контрольные вопросы.....</b>	<b>210</b>
<b>5. Рекомендуемая литература.....</b>	<b>211</b>

## 1. Введение

Знание термодинамических характеристик химических реакций необходимо для мотивированного выбора условий синтеза, в особенности, синтеза при высокой температуре, не лимитируемого кинетическими препятствиями. Термодинамические данные позволяют делать корректные прогнозы устойчивости материалов при заданных значениях температуры и давления, в различных средах, при контакте с другими веществами и материалами. Среди экспериментальных методов получения термодинамических данных важнейшее место занимает метод электродвижущих сил (метод ЭДС), который приобрел особенное значение в исследовании неорганических твердых веществ и высокотемпературных реакций с их участием. Метод ЭДС, в особенности в его варианте с твердым электролитом, дает возможность наиболее прямого и точного определения энергий Гиббса различных реакций, осуществляемых в электрохимических ячейках. Исследование температурных зависимостей ЭДС дает информацию об энтальпии и энтропии потенциалобразующих реакций. Надежность получаемых результатов, высокая информативность в сочетании с относительной простотой аппаратного оформления и своеобразной элегантностью способствуют широкому применению метода ЭДС в термодинамических исследованиях и решении задач высокотемпературной химии твердого тела. В то же время, методология составления и эксплуатации электрохимических цепей достаточно специфичны и требуют специальных знаний.

**Целью данной задачи** спецпрактикума является освоение теоретических основ метода ЭДС с твердым электролитом и его применение для изучения термодинамики образования неорганических соединений, знакомство с представлениями ионика твердого тела, а также освоение приемов высокотемпературного измерительного эксперимента.

### 1.1. Постановка задачи

Студенты должны детально познакомиться с основами метода ЭДС и подтвердить правильность полученных представлений, ответив преподавателю на контрольные вопросы. Необходимые входные знания: базовые представления о термодинамике фазовых равновесий, правило фаз, фазовые диаграммы конденсированных бинарных и тройных систем.

По указанию преподавателя студенты выполняют исследование в ячейке с катионпроводящим электролитом или в ячейке с кислородпроводящим электролитом. Конкретная задача исследования определяется преподавателем индивидуально для каждой группы студентов.

Студенты проводят синтез исследуемого соединения (электродной фазовой смеси или твердого электролита) и рентгенофазовый анализ продукта, сборку ячеек, высокотемпературные измерения ЭДС, статистическую обработку результатов и расчет термодинамических параметров.

### **1.2. План-схема работы**

- Изучение теоретических основ метода ЭДС по методическому пособию и источникам из списка обязательной литературы. Знакомство с устройством электрохимической ячейки, регулирующей и измерительной аппаратурой.
- Ответ на контрольные вопросы по теории метода. Синтез исследуемого соединения или равновесной смеси с его участием; альтернатива: синтез твердого электролита.
- Рентгенофазовый анализ продукта синтеза. Подготовка материалов (электродов, электролита, токоотводов, термопары, вспомогательных прокладок) к сборке ячейки. Сборка ячейки.
- Исследование температурной зависимости ЭДС ячейки. Получение доказательств равновесности экспериментальных данных.
- Рентгенофазовый анализ изучаемого электрода и твердого электролита после высокотемпературного эксперимента в ячейке, сопоставление с исходным состоянием.
- Обработка экспериментальных данных: аналитическое описание температурной зависимости ЭДС, включая статистический анализ погрешности.
- Расчет термодинамических функций исследованной реакции.
- Обсуждение результатов, оформление отчета и защита работы.

## 2. Теоретическая часть

### 2.1. Основы метода ЭДС

Сущность метода заключается в измерении ЭДС обратимой электрохимической цепи, потенциалообразующая реакция которой совпадает с исследуемой реакцией. Поясним это на примере гипотетической реакции образования бинарного соединения



для изучения которой составим электрохимическую цепь:



В записи этой цепи символ  $|X^-|$  означает электролит с униполярной проводимостью по ионам  $X^-$ . Слева от электролита расположен электрод, состоящий из механической смеси продукта изучаемой реакции  $MX_2$  с избытком компонента  $M$ . При достижении равновесия в этой смеси реализуется минимальная термодинамическая активность реагента  $X_2$ , при которой еще возможно существование соединения  $MX_2$ . Противоположная сторона электролита находится в равновесии с электродом, состоящим из чистого реагента  $X_2$ , который может быть как в газовом, так и в конденсированном состоянии, и активность которого равна 1. Будем считать, что платиновые токоотводы не взаимодействуют химически с участниками реакции (1) и потому не искажают равновесных значений их активностей в левом и правом электродах. Такая электрохимическая цепь (или *ячейка*) называется концентрационной, поскольку проходящий в ней процесс обусловлен разностью концентраций (правильнее: термодинамических *активностей*) участников реакции (1).

В левом электроде (аноде) ячейки проходит электрохимическая реакция



на правом электроде (катоде) – реакция



Суммарная электрохимическая реакция цепи совпадает с изучаемой реакцией (1). Важно подчеркнуть, что электрохимический перенос реагента  $X$  в виде ионов  $X^-$  возможен лишь при замыкании токоотводов (накоротко или на внешнее сопротивление), тогда как в разомкнутом состоянии в ячейке устанавливается электрохимическое равновесие, соответствующее обратимому процессу (1).

ЭДС цепи, в которой проходит обратимый процесс,  $E$ , связана с энергией Гиббса этого процесса,  $\Delta G$ , уравнением:

$$\Delta G = -nEF, \quad (1г)$$



где  $n$  – число переносимых в реакции электронов (в рассматриваемом примере  $n=2$ ),

$F$  – число Фарадея.

С другой стороны, ЭДС концентрационной электрохимической цепи может быть рассчитана по уравнению Вагнера:

$$E = -\frac{1}{2Z_x F} \int_{\mu'_{X_2}}^{\mu''_{X_2}} t_i d\mu_{X_2}, \quad (2)$$

где  $\mu_{X_2}'$  и  $\mu_{X_2}''$  – химические потенциалы компонента  $X_2$  в левом и правом электродах,

$Z_x$  – заряд переносимого аниона,

$t_i$  – ионное число переноса электролита – величина, характеризующая долю тока  $i_i$ , переносимого ионами, от полного тока  $i$ , т.е.  $t_i = i_i/i$ .

В общем случае полный ток  $i$ , проходящий через электролит, обеспечивается всеми сортами заряженных частиц (ионами, электронами и дырками) и является суммой всех парциальных токов:

$$i = \sum_{k=1}^l i_k,$$

где  $l$  – общее число типов частиц. Интегрирование уравнения Вагнера в общем виде невозможно, поскольку не известна зависимость  $t_i(\mu_{X_2})$ . Однако эта неопределенность снимается, если в электролите практически отсутствуют электронная и дырочная проводимости, тогда  $t_i \approx 1$  и

$$E = -\Delta\mu_{X_2}/2Z_x F.$$

Учитывая, что

$$\Delta\mu_{X_2} = \mu_{X_2}'' - \mu_{X_2}' = \Delta G_1$$

и

$$Z_x = 1,$$

получаем

$$\Delta G_1 = -2EF.$$

В более общем случае, если образование определенного количества продукта сопровождается переносом по внешней цепи  $n$  молей электронов, то энергия Гиббса этого процесса  $\Delta G = -nEF$ .

Таким образом, непременным требованием метода ЭДС является пренебрежимая малость вкладов электронной и дырочной проводимостей в суммарную проводимость

электролита. Исходя из того, что погрешность экспериментального определения энергии Гиббса не должна превышать 1%, принято, что величина  $t_i$  не должна отличаться от 1 более, чем на 1%:  $t_i \geq 0.99$ .

Другими необходимыми условиями успешного выполнения термодинамического исследования в электрохимических ячейках являются:

- достижение равновесного состояния электродов и установление равновесных активностей компонентов на границах раздела электрод/электролит. Это подразумевает не только достаточную скорость обменных процессов в электроде и на границах раздела, но и, прежде всего, неизменность фазовых ансамблей электродов в течение всего эксперимента;
- отсутствие каких бы то ни было побочных неэлектрохимических процессов в ячейке, таких как химическое взаимодействие электродов с электролитом, газовой фазой, токоотводами и пр;
- отсутствие неэлектрохимического переноса компонентов от электрода к электроду (например, в виде газовых молекул через внешнее пространство или через неплотности электролита).

Чрезвычайно важным моментом при постановке исследования методом ЭДС является выбор электролита. Возможно применение как жидких, так и твердых электролитов. Жидкие электролиты включают в себя водные и неводные растворы, а также ионные расплавы. Вопросы применения растворов и расплавов в качестве электролитов в термодинамических исследованиях детально рассмотрены в [1]. Поскольку выполнение данной лабораторной работы не подразумевает их использования, здесь мы отметим лишь принципиальные особенности метода ЭДС с применением жидких электролитов.

Как в расплавах, так и в растворах можно без особенных затруднений получить проводимость по определенному виду ионов (анионов или катионов), добавив к растворителю соль, содержащую данный вид ионов. Это существенно расширяет спектр потенциальных объектов исследования и реакций, для которых могут быть легко составлены концентрационные цепи. В жидких электролитах практически отсутствуют электронная и дырочная составляющие проводимости. Однако эти преимущества жидких электролитов влекут за собой и неизбежные осложнения, связанные с жидким состоянием. Растворы существуют, как правило, при температурах около комнатной, причем в сравнительно узком температурном диапазоне, ограниченном температурами плавления и кипения, не превышающем нескольких десятков градусов. При изучении твердых фаз

истинного термодинамического равновесия при столь низкой температуре достигнуть практически невозможно, поэтому в большинстве случаев изучают объекты в состоянии, закаленном от высокой температуры (при которой достижение равновесия возможно). При помещении таких электродов в жидкий электролит может быть достигнуто лишь частичное равновесие: подразумевается, что активность подвижного компонента, зафиксированная в электроде при высокой температуре, устанавливается также и на границе раздела электрода с электролитом. Таким образом, при использовании растворных электролитов изучение температурных зависимостей свободных энергий твердофазных реакций методом ЭДС проводят на сериях образцов, закаленных от нескольких температур изучаемого высокотемпературного диапазона. Другим существенным обстоятельством, осложняющим применение жидких электролитов, является их химическое взаимодействие с изучаемыми электродами. В водных растворах равновесные величины ЭДС часто бывают искажены гидролитическими или коррозионными реакциями на границе электрод/электролит. Высокотемпературные солевые расплавы во многих случаях обладают высокой растворяющей способностью по отношению к твердофазным объектам исследования или порождают реакции ионного обмена на границах электрод/электролит. Следует также учитывать трудности выбора материала контейнера, инертного по отношению к расплавам: в результате взаимодействия электролит - расплав последний может изменять свой состав, а в некоторых случаях он является подвижной промежуточной средой, через которую происходит недопустимое взаимодействие компонентов исследуемых электродов с материалом контейнера.

За последние 40 лет широкое распространение получил метод ЭДС в ячейках с твердым электролитом. Начало этим исследованиям было положено исторической работой Киукколы и Вагнера [Д1], которые показали возможности этого метода для определения энергий Гиббса образования оксидов (в ячейках с  $O^{2-}$ -проводником), а также халькогенидов серебра (в ячейках с  $Ag^+$  - проводящим твердым электролитом.) Дальнейшему развитию метода способствовали многочисленные экспериментальные работы в области направленного синтеза и изучения свойств новых твердых электролитов, углубление теории ионного транспорта в твердых телах и выработка определенной методологии составления гальванических цепей для термодинамических исследований. Многолетняя практика применения метода ЭДС с твердым электролитом доказала, что при правильной постановке исследования этот метод дает наиболее достоверные и точные значения свободных энергий высокотемпературных химических процессов, а также непосредственно рассчитываемых из них величин. Распространению метода, бесспорно,

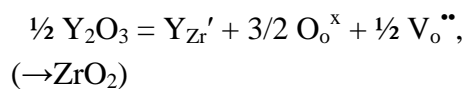
способствует также простота его аппаратного оформления (конструкции ячеек и измерительная аппаратура), в особенности в сравнении с другими равновесными и калориметрическими методами химической термодинамики.

Твердые электролиты, в отличие от водных растворов и ионных расплавов, являются практически униполярными ионными проводниками, т.е. их электропроводность обеспечивается движением ионов одного вида. Существуют анион- и катионпроводящие электролиты, подробный обзор которых можно найти в [3]. И те, и другие широко используются для термодинамических исследований.

## 2.1. Анионпроводящие твердые электролиты

### 2.1.1. Твердые электролиты с кислород-ионной проводимостью

Широко распространенными  $O^{2-}$ -проводящими электролитами являются флюоритоподобные твердые растворы с гетеровалентным замещением на основе диоксидов циркония, гафния и тория:  $ZrO_2(M_2O_3)$ ,  $HfO_2(MO)$ ,  $ThO_2(M_2O_3)$ . Рассмотрим возникновение кислород-ионной проводимости в подобных твердых растворах на примере системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . Как следует из уравнения квазихимической реакции



при растворении оксида трехвалентного металла в матрице  $ZrO_2$  возникают заряженные дефекты: ион иттрия в позиции иона циркония  $Y_{Zr}'$  (этот дефект имеет единичный отрицательный заряд относительно решетки) и вакансии кислорода  $V_o''$ , двукратный положительный заряд которых относительно решетки компенсирует заряд дефектов  $Y_{Zr}'$ . Мольная концентрация возникающих вакансий кислорода в первом приближении равна концентрации растворенного  $Y_2O_3$  и при одинаковой температуре на порядки превышает концентрацию вакансий, возникших за счет теплового разупорядочения  $ZrO_2$ . Следствием этого является резкое увеличение кислород-ионной проводимости  $ZrO_2(Y_2O_3)$  по сравнению с нелегированным  $ZrO_2$ . При приложении постоянного напряжения к образцу поток ионов кислорода движется в направлении положительного электрода, осуществляя эстафетные перескоки по вакансиям; эквивалентным утверждением является то, что вакансии кислорода движутся по кислородной подрешетке  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в направлении отрицательного электрода. Изотермические зависимости ионной проводимости флюоритных твердых растворов от концентрации легирующего оксида (рис.1) проходят через выраженный максимум при  $\sim 15$  мол. %, существование которого объясняется тем, что дальнейшее повышение концентрации добавки способствует ассоциации положительно заряженных вакансий вокруг отрицательно заряженных катионных

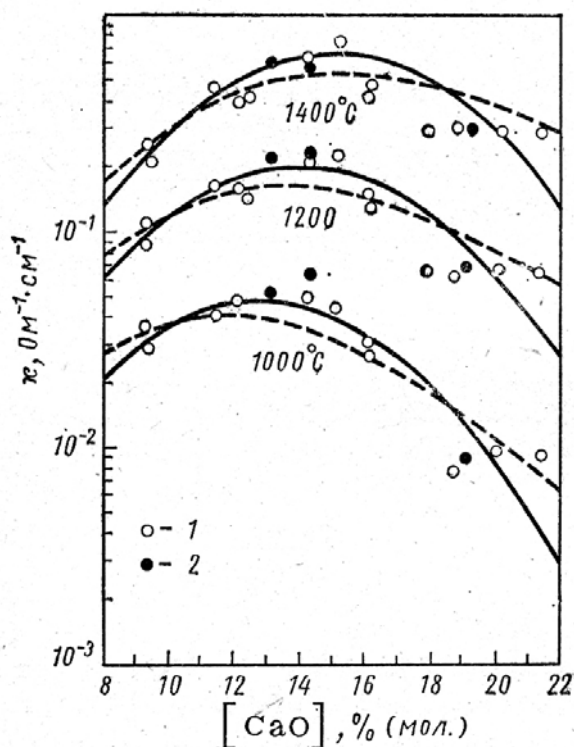
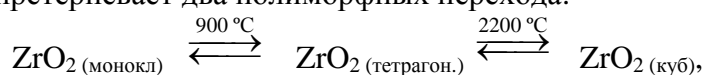


Рис. 1. Изотермические зависимости электропроводности твердого раствора  $ZrO_2(CaO)$  от состава.

дефектов; электростатическое взаимодействие дефектов в ассоциатах заметно снижает подвижность вакансий и, соответственно, ионную проводимость.

Другим важным следствием гетеровалентного замещения является *стабилизация*  $ZrO_2$ : расширение области устойчивого существования кубической флюоритоподобной фазы твердого раствора  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в сторону низкой температуры (рис.2). Чистый диоксид циркония претерпевает два полиморфных перехода:



которые сопровождаются большим изменением параметров элементарной ячейки. Это приводит к тому, что керамические и монокристаллические материалы не могут быть получены из чистого  $ZrO_2$ , поскольку они разрушаются от внутренних механических напряжений при полиморфных перестройках. В отличие от этого, устойчивое существование кубического твердого раствора, обладающего высокой ионной проводимостью, распространяется от температур солидуса вплоть до температуры эвтектоидного распада (рис.2), составляющей 350-600 °C (по данным разных авторов), а при более низкой температуре кинетика распада (с полиморфным переходом) оказывается практически заморожена.

При использовании твердого электролита  $ZrO_2(Y_2O_3)$  в термодинамических исследованиях методом ЭДС первостепенную важность приобретает вопрос о величине

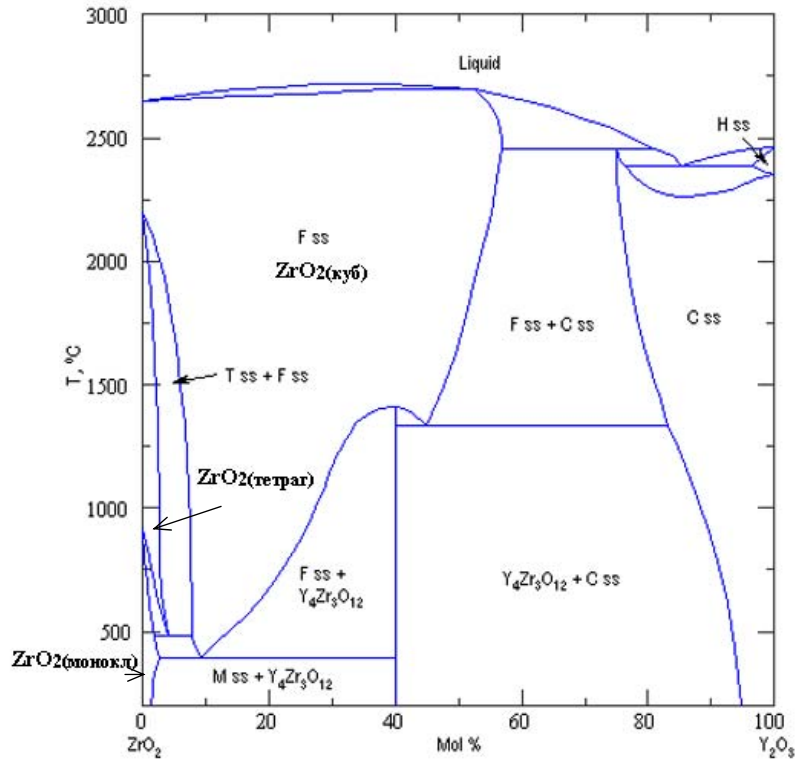
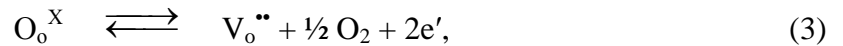


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ .

электронного и дырочного вкладов в проводимость. Концентрация электронных носителей заряда увеличивается в электролите в результате реакции восстановления



равновесие которой смещается вправо при понижении парциального давления кислорода в газовой фазе, в равновесие с которой приведен твердый электролит, а также при повышении температуры (склонность к восстановлению любого оксида с ростом температуры увеличивается). Записав изотермическую константу равновесия реакции (3), а также полагая постоянными величинами концентрации регулярных ионов кислорода  $[O_o^X]$  и вакансий  $[V_o^{\bullet\bullet}]$ , можно вывести зависимость концентрации свободных электронов и, соответственно, электронной проводимости от  $P_{O_2}$ :

$$K_2 = K \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot [e']^2; [e'] \sim P_{O_2}^{-1/4}; \quad (3a)$$

$$\sigma_e = \mu_e q_e [e']; \sigma_e \sim P_{O_2}^{-1/4}. \quad (3б)$$

(здесь  $\sigma_e$ ,  $\mu_e$ ,  $q_e$  – электронная проводимость, подвижность и заряд электронов, соответственно.)

Концентрация электронных дырок, напротив, возрастает с повышением давления кислорода в соответствии с квазихимической реакцией дополнительного окисления оксида, содержащего вакансии:



Делая допущения и вводя обозначения, аналогичные использованным выше при анализе электронной проводимости, получаем зависимость дырочной проводимости от парциального давления кислорода:

$$K_3 = K \cdot PO_2^{-1/2} \cdot [h^{\bullet}]^2; [h^{\bullet}] \sim PO_2^{1/4}; \quad (3a')$$

$$\sigma_h = \mu_h q_h [h^{\bullet}]; \sigma_h \sim PO_2^{1/4}. \quad (3б')$$

На рис. 3 представлены схематические зависимости отдельных вкладов носителей в проводимость дефектного оксидного кристалла и ионного числа переноса от  $PO_2$ . Можно видеть, что оксид с гетеровалентным замещением обладает чисто ионной проводимостью лишь в определенном интервале значений давления кислорода, ограниченном сверху появлением значительной дырочной проводимости, а снизу – значительной электронной проводимости. Очевидно, что этот интервал, называемый *электролитической областью*, сужается с ростом температуры. В общем виде этот вывод справедлив для любого оксидного электролита, однако границы электролитической области твердых растворов на основе  $ZrO_2$  и  $ThO_2$  кардинально различаются (рис. 4). Так, в электролитах  $ZrO_2(M_2O_3)$  ни одно из исследований не выявило дырочной проводимости вплоть до  $PO_2$  порядка 1 МПа и температуры 1600 °С; по-видимому, она возможна при еще более высоком давлении кислорода. В то же время, при 1000 °С электролит  $ThO_2(Y_2O_3)$  имеет  $t_i > 0,99$  лишь при  $PO_2 < 0,1$  Па, показывая при большем давлении значительную дырочную проводимость.

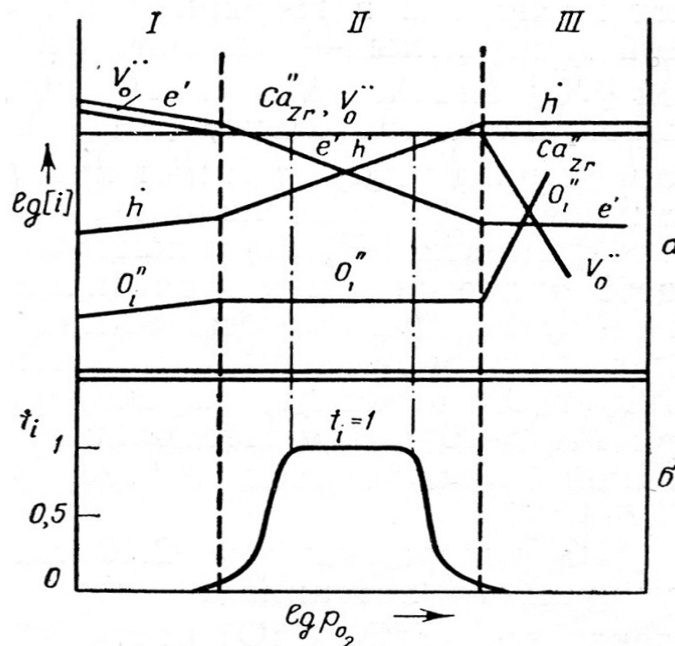


Рис. 3. Концентрация точечных дефектов (а) и ионное число переноса (б) для кристалла  $ZrO_2$  (CaO) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе.

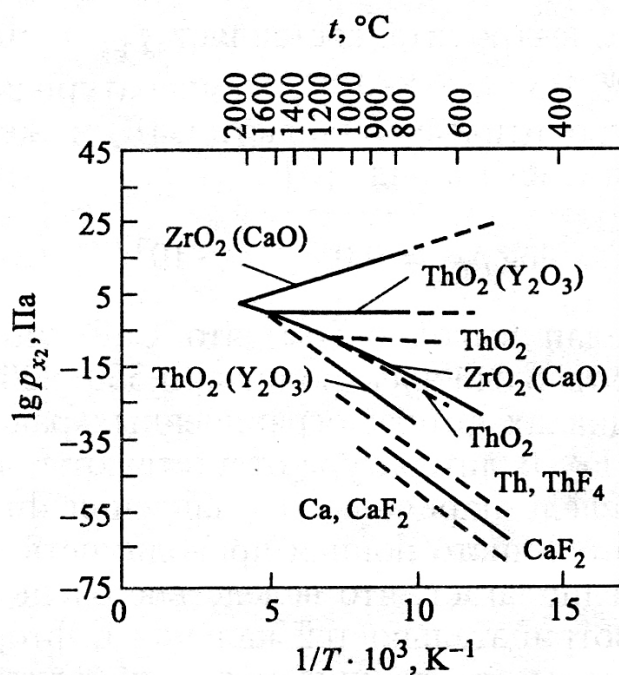


Рис. 4. Границы областей чисто ионной проводимости некоторых твердых электролитов.

При низких давлениях кислорода  $\text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  является чисто ионным проводником вплоть до  $P_{\text{O}_2} > 10^{-20}$  Па при 1000 °С, тогда как при той же температуре электронная проводимость в  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  становится заметной уже при  $P_{\text{O}_2} < 10^{-10}$  Па. Таким образом, исследуя методом ЭДС равновесия, в которых развиваются относительно высокие давления кислорода, следует применять твердые электролиты на основе  $\text{ZrO}_2$ , тогда как изучение равновесий с чрезвычайно низким  $P_{\text{O}_2}$  возможно в ячейках с электролитом  $\text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . Следуя авторам [Д2], на основе термодинамических условий образования низших оксидов металлов,  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  можно рекомендовать как электролит для исследования равновесий с участием следующих металлов и их сплавов: К, Rb, Cs, Мо, W, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Те. Равновесия с участием элементов с большим сродством к кислороду, таких как V, Cr, Mn, Nb, Та, В, Si, Ga, и их сплавов могут быть исследованы методом ЭДС с кислородпроводящим электролитом только в ячейках с  $\text{ThO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ .

### 2.1.2. Фторпроводящие твердые электролиты

Для исследования равновесий оксидных фаз помимо кислородпроводящих твердых электролитов с успехом используют также фториды  $\text{CaF}_2$ , реже  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и  $\text{PbF}_2$ . Для всех этих соединений, имеющих структуру флюорита, характерно антифренкелевское разупорядочение: часть ионов F покидает регулярные узлы решетки и занимает межузельные позиции. Миграция межузельных ионов обеспечивает F-ионную



проводимость.  $\text{CaF}_2$  является униполярным ионным проводником в широком интервале активностей компонентов и температур (вплоть до 1000 °С). Границу электролитической области при низких активностях фтора в [ДЗ] предложено описывать зависимостью

$$\log P_{\text{F}_2} = 9,0 - 6,34 \cdot 10^4/T. \quad (4)$$

В области высоких активностей фтора  $t_{\text{F}^-}$  остается практически равным 1 вплоть до  $P_{\text{F}_2} = 10^5$  Па. В качестве твердого электролита  $\text{CaF}_2$  применяют, как правило, в форме монокристаллов для того, чтобы минимизировать диффузионное проникновение компонентов противоположных электродов, усиливающееся при наличии поликристаллических границ. Планируя применить электролит  $\text{CaF}_2$ , следует учитывать также, что при высокой температуре он может проявлять довольно высокую реакционную способность по отношению к веществам, входящим в состав электродов. Как указывалось выше, никакие химические взаимодействия в электрохимической ячейке, кроме собственно электрохимического равновесного процесса, недопустимы, поэтому постановке эксперимента по методу ЭДС должны предшествовать эксперименты, доказывающие отсутствие побочных реакций электролита с электродами (например, отжига смесей  $\text{CaF}_2$  с электродными массами при температурах эксперимента по ЭДС, сопровождаемые рентгенофазовым анализом до и после отжига). Кроме того, необходимо предотвратить контакт  $\text{CaF}_2$  с парами воды, чтобы избежать реакции пирогидролитического разложения, в результате которой образуется оксифторид кальция  $\text{CaF}_{2(1-x)}\text{O}_x$ . Возможное участие ионов кислорода в переносе заряда через электролит, подвергшийся пирогидролитическому разложению, вносит неопределенность в электрохимические реакции на электродах.

Фундаментальным условием возникновения доминирующей ионной проводимости является преимущественно ионный характер химической связи в соответствующих соединениях, этим объясняется тот факт, что анионпроводящие твердые электролиты известны практически только среди оксидов и галогенидов. Однако, наряду с ними известны твердые растворы гетеровалентного замещения на основе сульфидов, обладающие числом переноса по ионам  $\text{S}^{2-}$ , близким к 1. Они не нашли широкого распространения в практике термодинамических исследований методом ЭДС, отдельные примеры их применения и свойства рассмотрены в [1].

## 2.2. Катионпроводящие твердые электролиты

Катионная проводимость – весьма распространенное свойство твердых тел ионного строения, и спектр катионпроводящих твердых электролитов насчитывает многие сотни соединений и твердых растворов. Среди них преобладают проводники с проводимостью по протонам (кислые соли, твердые кислоты, ионогенные полимеры) и ионам щелочных

металлов. Проводимость по многим видам катионов присуща некоторым матрицам, в которых катионы способны перемещаться по пустотам, образуемым кристаллическим или аморфным (как в стеклах) полианионным каркасом. На величину катионной проводимости оказывают сильное влияние заряд катиона (электростатическое торможение возрастает с увеличением заряда), концентрация позиций, доступных для катионов (в расчете на один катион), степень пространственной связанности этих позиций или пустот каркаса (изолированные пустоты, одномерные каналы, пересекающиеся каналы, слои с неплотной упаковкой анионов) и высота энергетических барьеров, которые необходимо преодолевать катионам при переходе из одной устойчивой позиции в другую.

Детальные обзоры по катионным проводникам различных типов можно найти в [2]. В этом разделе, исходя из целей данной лабораторной работы, рассмотрим более детально лишь твердые электролиты типа бета-глинозема.

Собственно  $\beta$ -глиноземом называется полиалюминат натрия переменного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $n = 5,5 - 9$ ). Название этого соединения произошло в результате исторической ошибки: идентифицировав его как фазу, образующуюся в глиноземной футеровке стекловаренных печей, исследователи долгое время считали его особой полиморфной модификацией окиси алюминия. Позднее было установлено, что в состав  $\beta$ -глинозема непременно входит  $\text{Na}_2\text{O}$ . Элементарная ячейка бета-глинозема (рис. 5, а)

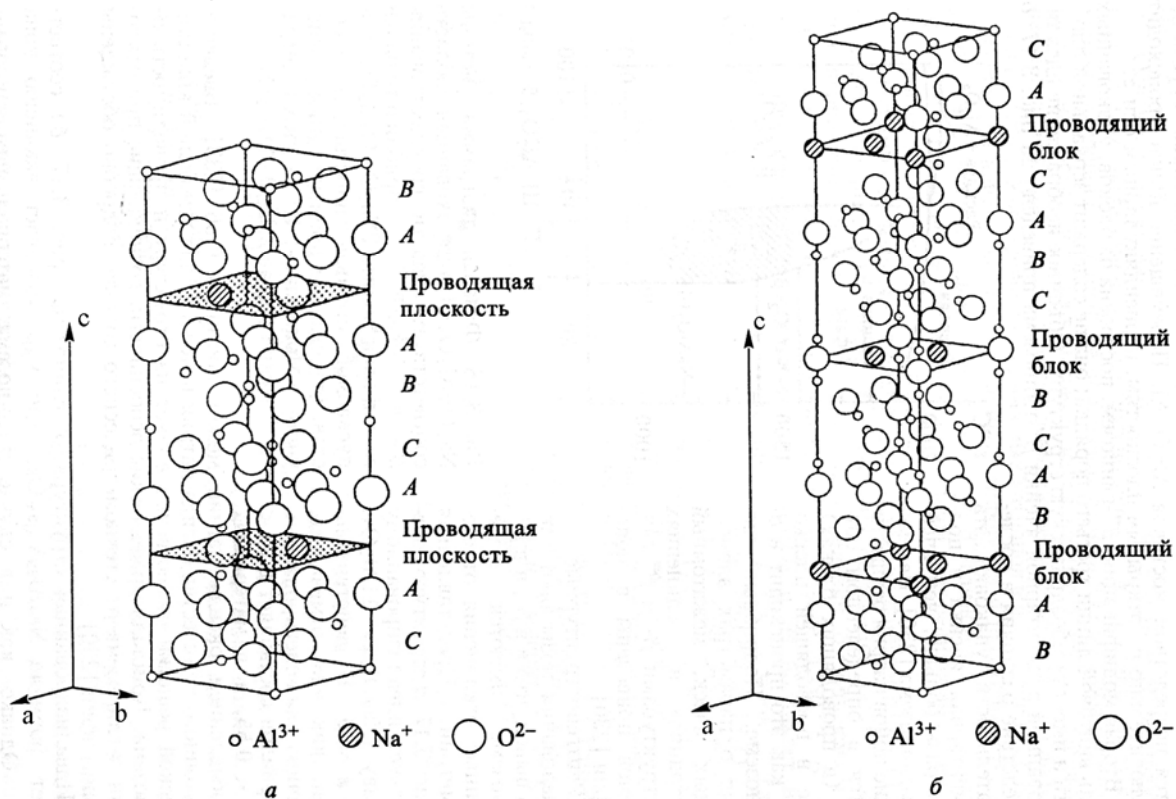


Рис. 5. Элементарная ячейка  $\beta$ -глинозема (а) и  $\beta''$ -глинозема (б).

составлена двумя алюмо-кислородными блоками, построенными по шпинельному мотиву и соединенными плоскостью зеркального отражения **ав**. В этой плоскости содержится лишь 1/4 ионов кислорода от плотнейшей шаровой упаковки, благодаря чему ионы  $\text{Na}^+$ , также размещающиеся в этой плоскости, приобретают высокую двумерную подвижность. Структурному типу  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  отвечает идеализированная стехиометрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , однако реальные однофазные составы всегда обогащены оксидом натрия (рис. 6), а стехиометрии 1:11 соответствует двухфазная смесь  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Катионная проводимость монокристаллов  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  резко анизотропна (высокая вдоль плоскости **ав** и неизмеримо малая вдоль оси **с**), в то же время проводимость керамического (поликристаллического)  $\beta$ -глинозема изотропна, а по величине, как правило, лишь в 3-5 раз уступает проводимости монокристаллов. Типичные значения удельного сопротивления керамики  $\beta$ -глинозема составляют 15-20 Ом·см при 350 °С. Чрезвычайно высокая ионная проводимость  $\beta$ -глинозема явилась главным фактором, способствовавшим разработке сернонатриевых аккумуляторов – вторичных химических источников тока с рекордными показателями удельной мощности и удельной энергоёмкости. Многоаспектные проблемы, сопутствующие созданию сернонатриевых аккумуляторов, а также получение и свойства  $\beta$ -глинозема детально рассмотрены в [ДЗ].

Сходной структурой и свойствами обладает  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 5, б): его элементарная

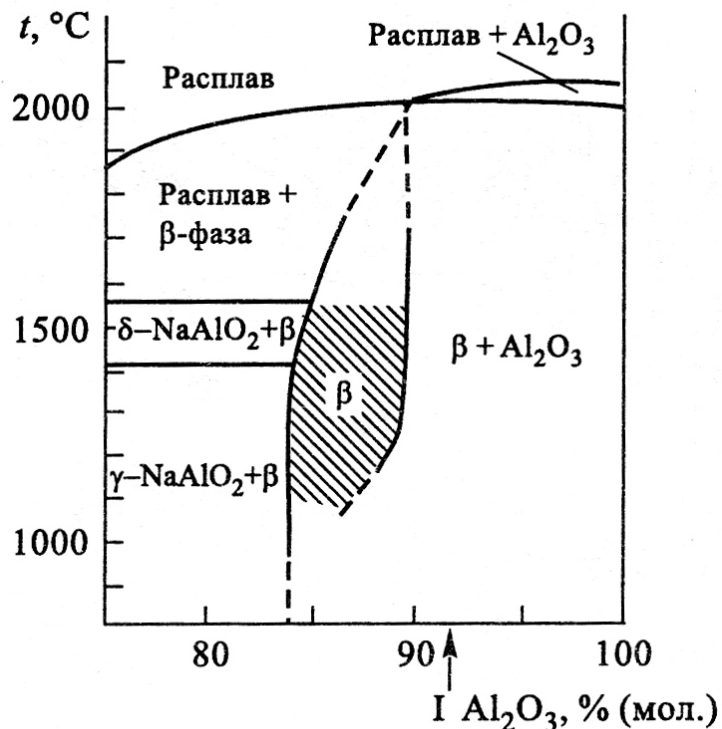
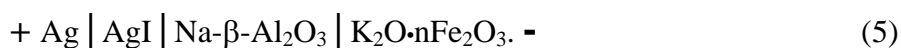


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$ . Заштрихованная область соответствует сосуществованию  $\beta$ - и  $\beta''$ - фаз. I – стехиометрический состав  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ячейка включает 3 шпинелеподобных блока, состоящих из ионов  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$  и связанных винтовой осью с 3-го порядка. В этой структуре ионы  $Na^+$  также расположены в блоках с неплотной упаковкой кислорода и имеют высокую двумерную подвижность. Идеализированный состав  $\beta''-Al_2O_3$  должен обязательно включать вакансии алюминия –  $Na_6Al_{32}V_{Al^{3+}}O_{51}$ , в бинарной системе  $Na_2O - Al_2O_3$  он оказывается нестабильным и в реальности, как и стехиометрический  $\beta-Al_2O_3$ , лежит вне однофазного поля (рис. 6). Для стабилизации  $\beta''-Al_2O_3$  применяют гетеровалентные добавки  $Li_2O$  и  $MgO$ , входящие в состав шпинелеподобных блоков. Идеализированные формулы таких тройных составов  $Na_{1,67}Al_{10,67}Li_{0,33}O_{17}$  и  $Na_{1,67}Al_{10,67}Mg_{0,67}O_{17}$ . Однако, и в бинарной системе в интервале составов  $Na_2O \cdot 5,33Al_2O_3 - Na_2O \cdot 7Al_2O_3$  наряду с  $\beta-Al_2O_3$  образуется  $\beta''-Al_2O_3$  как метастабильная фаза. Такое метастабильное существование наблюдается вплоть до  $1550^\circ C$  (это схематически показывает фазовая диаграмма системы  $Na_2O - Al_2O_3$  на рис. 6), поэтому твердые электролиты, полученные при более низкой температуре, всегда представляют собой механическую смесь  $\beta$ - и  $\beta''-Al_2O_3$ , что не мешает их применению в термодинамических исследованиях методом ЭДС.

Подвижные ионы  $Na^+$  могут быть замещены в структурах  $\beta$ - и  $\beta''-Al_2O_3$  на другие одно-, двух- и даже трехзарядные ионы методом ионного обмена. Очевидно, что при этом соблюдается электронейтральность материала: замещение на однозарядные катионы совершается с соотношением 1:1, на двухзарядные – 2:1, на трехзарядные – 3:1. Таким образом могут быть получены  $\beta$ -глиноземы с проводимостью по однозарядным ионам  $Li^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Ga^+$ ,  $Tl^+$ ,  $In^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO^+$ , двухзарядным ионам  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , трехзарядным ионам РЗЭ. Ионный обмен осуществляют, как правило, выдерживая  $Na^+$ -форму  $\beta$ -глинозема в расплавах соответствующих солей или их смесей. На рис. 7 представлены равновесные кривые обмена в расплавах некоторых нитратов. Ионный обмен в солевых расплавах проходит успешно, если ему подвергается  $\beta$ -глинозем в форме монокристаллов или порошков. В тех же условиях керамические образцы  $\beta$ -глинозема деградируют в результате расклинивающего действия расплавов, проникающих по границам зерен керамики, и в конечном итоге рассыпаются. Для получения замещенных  $\beta$ -глиноземов в керамической форме были предложены методы электрохимического обмена [Д4] и твердофазного ионного обмена [Д5]. Первый из них при получении  $Ag-\beta-Al_2O_3$  осуществляли в электрохимической ячейке



Под действием приложенного напряжения ионы  $Ag^+$  через прослойку  $AgI$  проникали в толщу  $Na-\beta-Al_2O_3$ , вытесняя равное количество ионов  $Na^+$  в катод – полиферрит калия,

обладающий сходной с  $\beta$ -глиноземом структурой, широкой областью гомогенности и смешанной электрон-ионной ( $K^+$ ,  $Na^+$ ) проводимостью. Положительная особенность электрохимического метода состоит в том, что, измеряя количество пропущенного электричества, можно контролировать степень прохождения ионного замещения по закону Фарадея. Аналогичным образом был получен керамический  $Cu^+-\beta-Al_2O_3$ .

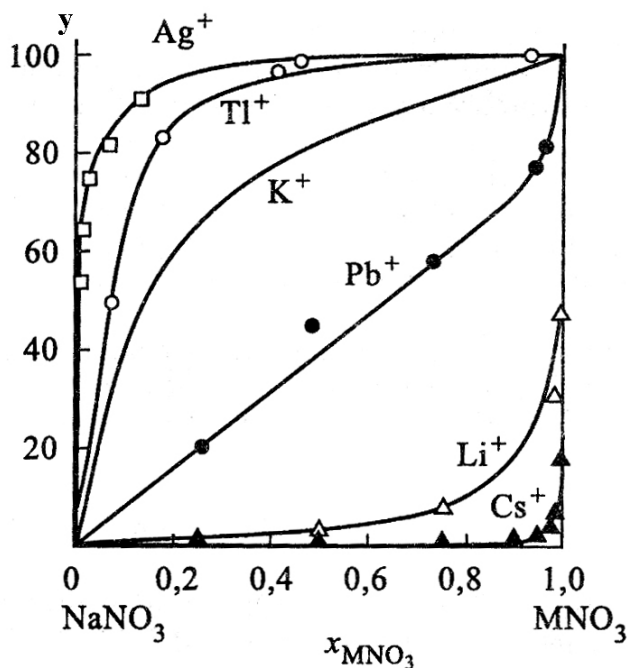


Рис. 7. Зависимость степени ионного обмена  $\beta$ -глинозема от состава расплава нитратов, в котором осуществляется обмен.

Метод твердофазного ионного обмена, разработанный для получения керамических  $Ag-\beta-Al_2O_3$  и  $Li-\beta-Al_2O_3$ , основан на самопроизвольном высокотемпературном обмене ионами между керамическим образцом  $Na-\beta-Al_2O_3$  и спрессованными таблетками  $Ag_2SO_4$  (или  $Li_2SO_4$ ), плотно прижатыми друг к другу. Детальное описание этой процедуры приведено в [Дб], с ним необходимо познакомиться тем студентам, которым по заданию преподавателя

предстоит получить замещенный керамический  $\beta$ -глинозем для последующего использования в качестве твердого электролита в термодинамическом исследовании.

Необходимо осознавать, что многие из материалов, полученных ионным обменом, представляют собой метастабильные фазы (к ним не относится  $Ag-\beta-Al_2O_3$ ), которые при снятии кинетических затруднений путем нагрева до Таммановской температуры  $\approx 0,6 T_{пл}$  данного состава, распадаются с образованием более устойчивых фаз, в пределе – равновесных фаз. Очевидно, что применение таких материалов в методе ЭДС должно быть ограничено температурами, при которых их метастабильное состояние сохраняется неограниченно долго.

Важнейшим преимуществом большинства  $\beta$ -глиноземов является то, что их электронное и дырочное числа переносов оказываются пренебрежимо малыми величинами, что позволяет использовать эти материалы в качестве твердых электролитов

для термодинамических исследований в широком интервале температур и химических потенциалов подвижных компонентов.

### 2.3. Принципы составления гальванических ячеек для термодинамических исследований

Исследованию методом ЭДС с твердым электролитом могут быть подвергнуты различные классы неорганических веществ и реакций между ними. Выбор твердого электролита, как правило, диктуется конкретной задачей и, в свою очередь, предопределяет вид электрохимической реакции, проходящей в ячейке. Составление равновесных электродов подчиняется совокупности требований, которые целесообразно рассматривать отдельно для ячеек с различными видами твердого электролита.

#### 2.3.1. Электрохимические ячейки с кислородпроводящим твердым электролитом

ЭДС ячеек с  $O^{2-}$ -проводящими твердыми электролитами возникает в результате разности активностей кислорода в электродах, находящихся по разные стороны электролита. Применяя уравнение (2) к этому случаю, с учетом известных соотношений

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \text{ и } a_{O_2} = P_{O_2}$$

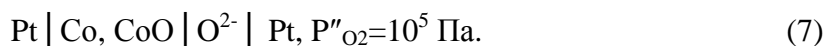
получим:

$$E = RT/4F \ln(P'O_2 / P''O_2). \quad (6)$$

Поскольку самопроизвольному процессу в гальванической ячейке всегда соответствует отрицательное изменение свободной энергии системы, то с учетом соотношения (1г) ЭДС любой ячейки  $>0$ . Это означает, что  $P'O_2 > P''O_2$ . Измеряя ЭДС ячейки и зная давление над одним из электродов,  $P'O_2$  или  $P''O_2$  (назовем его *электродом сравнения*), можно вычислить парциальное давление кислорода над *изучаемым* электродом. Таким образом, любое термодинамическое исследование в гальванических ячейках с  $O^{2-}$ -проводящими твердыми электролитами следует увязывать с реакциями окисления или восстановления объекта исследования, измеряя равновесное  $P_{O_2}$  этих реакций. Во всех случаях необходимо соблюдать требование термодинамической определенности состояния изучаемого электрода и электрода сравнения. Это означает, что число степеней свободы в каждом из электродов должно быть равным 0 (при фиксированной T). Ниже рассмотрены некоторые примеры, поясняющие эти принципы.

#### 1. Исследование свободной энергии окисления металлического кобальта

Составим следующую электрохимическую ячейку:



Левый электрод включает 3 равновесные фазы: 2 твердые – Co и продукт его равновесного окисления CoO, и газовую, содержащую кислород. В соответствии с правилом фаз для двухкомпонентной системы  $f = 2 + 2 - 3 = 1$ . Этот результат означает, что фиксация одной переменной, в частности, температуры, приводит левый электрод к полностью определенному состоянию. Зафиксированная температура полностью определяет состав каждой из равновесных фаз: состав нестехиометрического  $\text{CoO}_{1+x}$  и равновесного ему твердого раствора кислорода в металлическом Co, а также  $\text{Po}_2$  газовой фазы. В качестве электрода сравнения выбран чистый кислород, омывающий границу твердого электролита и Pt-токоотвода. Состояние этого газового электрода полностью определено ( $f=0$ ), если фиксированы P и T (однокомпонентная система). следовательно, электроды ячейки удовлетворяют требованию термодинамической определенности.

Поскольку  $\text{Po}_2$  правого электрода заведомо выше, чем  $\text{Po}_2$  над равновесной смесью Co+CoO, то можно утверждать, что поток ионов кислорода направлен от правого электрода к левому, а в электродах осуществляются следующие реакции:



Суммарная потенциалобразующая реакция ячейки (7):



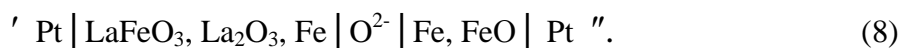
Этой реакции соответствует энергия Гиббса  $\Delta G_{(7в)}^0 = -2E_{(7)}F$ . Стандартное значение приписано полученной величине, поскольку все реагенты этой реакции находятся в ячейке (7) в стандартных состояниях.

Выбор между  $\text{O}^{2-}$ -проводящими твердыми электролитами на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ThO}_2$  производится, исходя из требования отсутствия заметных электронной и дырочной составляющих проводимости при  $\text{Po}_2 - T$  условиях работы электродов ячейки. В данном случае высокое  $\text{Po}_2$  электродов ячейки (7) не позволяет использовать электролиты на основе  $\text{ThO}_2$  из-за недопустимо высокого дырочного числа переноса в этих условиях. Поэтому в ячейке (7) следует применить электролит на основе  $\text{ZrO}_2$ .

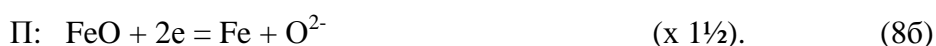
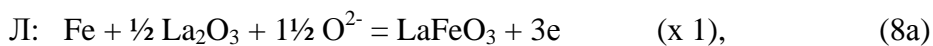
## 2. Исследование энергии Гиббса реакций образования сложных оксидов

В качестве примера такого исследования рассмотрим реакции образования  $\text{RFeO}_3$  – ортоферритов РЗЭ со структурой перовскита. Ортоферриты образуются всеми РЗЭ от La до Lu. Для тех элементов, которым не характерны более высокие степени окисления, чем +3, невозможны реакции окисления фаз  $\text{RFeO}_3$ , однако возможны реакции восстановления. Эти реакции могут быть положены в основу составления ячеек с  $\text{O}^{2-}$ -

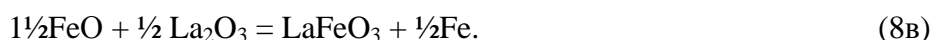
проводящим твердым электролитом для исследования методом ЭДС. Корректное составление равновесного исследуемого электрода, т.е. фазовой смеси тройного соединения с продуктами его диссоциации при низком  $P_{O_2}$ , требует знания тройной диаграммы состояния для этих условий или хотя бы соответствующих ее областей. В [Д7] показано, что равновесными продуктами реакций восстановления  $RFeO_3$  являются оксиды  $R_2O_3$  и металлическое железо. Исходя из этого, составим ячейку для исследования термодинамики образования  $LaFeO_3$ :



Левый электрод включает 3 твердых фазы и газовую фазу с равновесным  $P_{O_2}$ . Применим правило фаз к 4-хфазному равновесию этой трехкомпонентной системы:  $f = 3 + 2 - 4 = 1$ . Как и в рассмотренном выше случае, моновариантность означает, что полная термодинамическая определенность системы будет достигнута, если одной из переменных, например, температуре, будет придано определенное значение. При постоянной температуре становятся полностью определенными составы всех равновесных твердых фаз и  $P_{O_2}$  в газовой фазе. Правый электрод действует совершенно аналогично рассмотренному выше электроду  $Co+CoO$ . Его выбор в данном случае оправдан тем, что  $P_{O_2}$  над левым и правым электродами, по всей видимости, близки, коль скоро в обоих электродах реализуются равновесия с участием металлического железа. Малое различие активностей подвижного компонента в противоположных электродах ячеек – благоприятный фактор: это способствует уменьшению неэлектрохимического переноса от электрода к электроду и, тем самым, продлению устойчивой работы ячеек. Из того факта, что  $a''_{FeO} > a'_{FeO}$  следует, что  $P''_{O_2} > P'_{O_2}$  и, следовательно, поток ионов кислорода направлен от правого электрода к левому. Этот вывод позволяет правильно записать электродные реакции:



Суммируя эти реакции, получаем потенциалобразующую реакцию ячейки (8):



Этой реакции соответствует стандартная энергия Гиббса  $\Delta G^o_{(8в)} = -3E_{(8)}F$ .

В реальности, как правило, синтез  $LaFeO_3$  осуществляют твердофазным способом, исходя из смесей полоторных оксидов:



Получить энергию Гиббса этой реакции можно, суммируя  $\Delta G^o_{(8в)}$  и  $\Delta G^o_{(10)}$ :





$$\Delta G^o_{(9)} = \Delta G^o_{(8)} + \Delta G^o_{(10)}.$$

Величину  $\Delta G^o_{(10)}$  легко рассчитать из справочных данных.

Наконец, необходимо ответить на вопрос: какой именно  $\text{O}^{2-}$ -проводящий твердый электролит следует применить в ячейке (8)?  $\text{Po}_2$ , соответствующее равновесию  $\text{Fe}/\text{FeO}$  лежит в электролитической области обоих типов электролитов, т.е. принципиально можно было бы использовать и электролиты на основе  $\text{ZrO}_2$ , и на основе  $\text{ThO}_2$ , однако следует отдать предпочтение электролитам на основе  $\text{ZrO}_2$ , поскольку они гораздо более доступны, в том числе в виде трубок, замкнутых с одного конца, что позволяет создавать ячейки с разделенными газовыми пространствами электродов.

### 2.3.2. Электрохимические ячейки с $\text{F}^-$ -проводящим твердым электролитом

Принцип создания ячеек с  $\text{F}^-$ -проводящим электролитом ( $\text{CaF}_2$ ) поясним также на примере исследования реакции образования сложного оксида. Как указывалось выше, применение фторидных ячеек имеет большое преимущество в тех случаях, когда  $\text{Po}_2$  диссоциации или окисления изучаемых соединений попадают в область значительной электронной или дырочной проводимости  $\text{O}^{2-}$ -проводящих твердых электролитов и, вследствие этого, использование последних исключается. В качестве такого случая рассмотрим реакцию



ЭДС ячеек с электролитом  $\text{CaF}_2$  возникает вследствие перепада активностей фтора между левым и правым электродами. Следовательно, для исследования реакции (11) следует установить однозначную взаимосвязь между активностями ее участников и активностью фтора. Для этого используют вспомогательные фазы фторидов металлов – участников изучаемой реакции, в рассматриваемом случае фториды хрома или лантана. В механической смеси фаз  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{LaCrO}_3$ , приведенной в равновесие при некоторой температуре, устанавливается строго определенное значение активности оксида хрома,  $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ , определяемое энергией Гиббса реакции (11):

$$\Delta G^o_{(11)} = - RT/2 \ln a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}. \quad (11a)$$

Если это равновесие достигнуто при определенном  $\text{Po}_2$ , то с учетом виртуального равновесия



можно утверждать, что в равновесной смеси  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{LaCrO}_3$  активность хрома,  $a_{\text{Cr}}$ , также имеет строго определенное значение:

$$\ln a_{Cr} = 1/2 \ln a_{Cr_2O_3} - 3/4 \ln P_{O_2} + \Delta G^o_{(12)}/RT = (\Delta G^o_{(12)} - \Delta G^o_{(11)})/RT - 3/4 \ln P_{O_2}. \quad (12a)$$

Если смесь  $La_2O_3 + LaCrO_3$ , равновесная некоторому  $PO_2$ , приведена также в равновесие с фазой  $CrF_3$ , то фиксированной становится также и активность фтора:



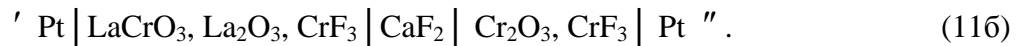
$$\Delta G^o_{(13)} = -RT \ln K_{p(13)} = RT(\ln a_{Cr} + 3/2 \ln a_{F_2});$$

$$\ln a_{F_2} = 2/3(\Delta G^o_{(13)} + \Delta G^o_{(11)} - \Delta G^o_{(12)})/RT + 1/2 \ln P_{O_2}. \quad (13a)$$

В качестве электрода сравнения логично выбрать смесь  $Cr_2O_3 + CrF_3$ , приведенную в равновесие при том же  $PO_2$ . Этот электрод также имеет вполне определенную активность фтора:

$$\ln a_{F_2} = 2/3(\Delta G^o_{(13)} - \Delta G^o_{(12)})/RT + 1/2 \ln P_{O_2}. \quad (13б)$$

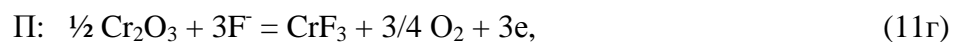
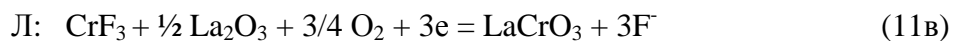
Это выражение нетрудно вывести, используя константы равновесий (12) и (13) и имея в виду, что  $a_{Cr_2O_3}$  в данном случае равна 1. Тогда электрохимическая ячейка для исследования энергии Гиббса реакции (11) может быть записана следующим образом:



$$P'O_2 = P''O_2.$$

Докажем также полную термодинамическую определенность электродов при работе этой ячейки, пользуясь правилом фаз. Левый электрод представляет собой 4-компонентную систему с 3-мя твердыми и одной газовой фазой, тогда  $f = 4 + 2 - 4 = 2$ . Правый электрод – 3-хкомпонентная система с 2-мя твердыми и одной газовой фазой, отсюда  $f = 3 + 2 - 3 = 2$ . Иначе говоря, для обоих электродов надо задать значения 2-х переменных, чтобы активности их компонентов стали полностью определенными. Такими переменными являются  $PO_2$ , одинаковое для обоих электродов, и температура.

Поскольку  $a''_{Cr_2O_3} > a'_{Cr_2O_3}$ , а  $P'O_2 = P''O_2$ , то и  $a''_{Cr} > a'_{Cr}$ ; тогда учитывая, что  $a''_{CrF_3} = a'_{CrF_3}$ , приходим к выводу, что  $a''_{F_2} < a'_{F_2}$  и, следовательно, поток ионов  $F^-$  направлен слева направо. Это дает основание записать следующие электродные реакции:



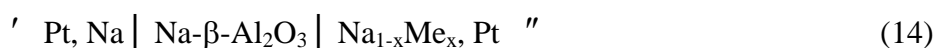
сумма которых дает потенциалобразующую реакцию ячейки (11б), полностью совпадающую с целевой реакцией (11). Стандартная энергия Гиббса реакции (11) вычисляется по соотношению  $\Delta G^o_{(11)} = -3EF$ .

### 2.3.3. Электрохимические ячейки с катионпроводящими твердыми электролитами

Принципы составления ячеек для термодинамических исследований являются безусловно, общими и полностью распространяются на ячейки с катионпроводящими твердыми электролитами: исследуемую реакцию необходимо связать с разностью активностей подвижного катиона, сделать полностью определенными активности всех компонентов в электродах, полностью исключить побочные химические процессы. Ниже рассматриваются несколько примеров таких ячеек, все они основаны на твердых электролитах типа  $\beta$ -глинозема.

#### 1. Исследование термодинамики сплавов и интерметаллических соединений

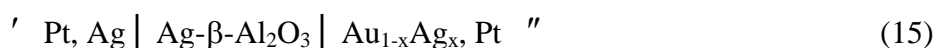
Поскольку Na- $\beta$ -глинозем химически устойчив по отношению к расплавленному металлическому Na, то последний является естественным электродом сравнения при изучении термодинамики многих Na-сплавов и интерметаллидов. Общая запись подобных ячеек

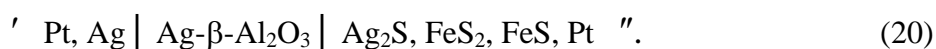
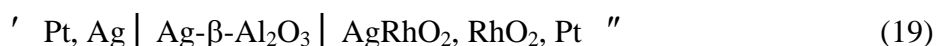
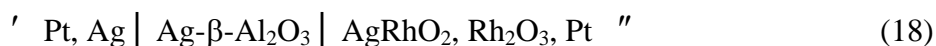
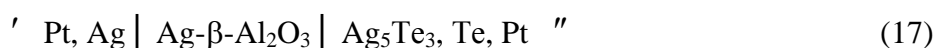


подразумевает, что изучаемый состав  $\text{Na}_{1-x}\text{Me}_x$  может быть как двухфазным, так и однофазным. В первом случае сосуществование двух фаз при определенной температуре фиксирует  $a_{\text{Na}}$  в правом электроде. Во втором случае подразумевается, что  $a_{\text{Na}}$  фиксирована потому, что состав однофазного сплава задан и не изменяется в ходе эксперимента. Реальные исследования были выполнены для амальгам натрия, сплавов Na-Sn, Na-Pb и ряда других Na-содержащих систем. Для каждого подобного случая необходимо убеждаться в том, что Pt-токоотводы, (необходимые для того, чтобы ячейка была бы *правильно разомкнутой* и ее ЭДС не имела бы вклада термо-ЭДС) являются действительно инертными по отношению к сплавам и не вызывают искажения активностей компонентов исследуемой системы. Формула Нернста для концентрационной цепи позволяет из ЭДС рассчитать значения  $a''_{\text{Na}}$  в сплавах:

$$E = RT/F \ln(a'_{\text{Na}}/a''_{\text{Na}}); \quad \text{т.к. } a'_{\text{Na}} = 1, \text{ то } \ln a''_{\text{Na}} = -EF/RT. \quad (14a)$$

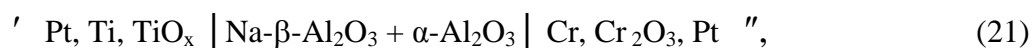
Аналогичным образом могут быть составлены ячейки для исследования термодинамики сплавов и соединений другого металла, на основе электролита, проводящего по катиону этого металла. В качестве примера приведем ячейки с  $\text{Ag}^+$ -проводящим  $\beta$ -глиноземом:





## 2. Изучение активности кислорода в ячейках с катионпроводящим электролитом

Рассмотрим двухфазное равновесие Na- $\beta$ -глинозема с газовой фазой, содержащей кислород.  $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  является трехкомпонентным соединением переменного состава, в котором  $a_{\text{Na}}$  зависит от активностей двух других компонентов и температуры ( $f = 3 + 2 - 2 = 3$ ). Если же в равновесие с газовой фазой приведены две твердых фазы, Na- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равновесные друг другу (см. рис. б), то число степеней свободы в такой системе равно 2 ( $f = 3 + 2 - 3 = 2$ ). Это означает, что при фиксированной температуре  $a_{\text{Na}}$  является функцией лишь одного параметра, которым, в частности, может быть активность (давление) кислорода в газовой фазе. Таким образом, в ячейках с двухфазным керамическим твердым электролитом Na- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно производить измерение  $P_{\text{O}_2}$ , причем весьма низких его значений, не опасаясь появления электронной проводимости. Так, например, вполне реально исследование равновесных условий образования низшего оксида титана в ячейке



невозможное в ячейках с электролитами на основе  $\text{ZrO}_2$  и проблематичное в ячейках на основе  $\text{ThO}_2$ .

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Синтез исследуемых веществ

Синтетические действия студентов зависят от конкретной задачи, выбранной для исследования методом ЭДС. Реагенты, составы, метод гомогенизации и режимы термообработки надлежит уточнить с преподавателем в ходе первого занятия по данной лабораторной работе. В большинстве случаев продуктом, применяемым в качестве исследуемого электрода электрохимической ячейки, является не однофазное соединение, а равновесная механическая смесь фаз. В таких случаях для экономии усилий и времени целесообразно готовить с самого начала равновесные смеси, а не получать их смешением полученных однофазных соединений. Для определенности рассмотрим получение исследуемого электрода ячейки (8), представляющего собой смесь фаз  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}$ . Одна из закономерностей твердофазного синтеза, чаще всего применяемого для подобных целей, состоит в том, что полнота реакции образования сложного оксида достигается быстрее при избытке одного из компонентов синтеза, в данном случае  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Наиболее оправданные исходные реагенты в данном случае -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}$ . Соотношение между конечными равновесными фазами может быть достаточно произвольным, это заметно упрощает взятие навесок и допускает небольшие случайные потери. Поскольку в пространство данного электрода будет неизбежно поступать кислород (электрохимически и в виде неконтролируемого молекулярного натекания), то для продления времени успешного функционирования ячейки следует предпочесть смеси с избытком фаз, связывающих кислород, т.е. целесообразно следующее молярное соотношение:  $\frac{1}{2} \nu_{\text{La}_2\text{O}_3} > \nu_{\text{Fe}} > \nu_{\text{LaFeO}_3}$ . Термообработку тщательно перемешанной и таблетированной реакционной смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}$  (а также всех подобных смесей, содержащих восстановленные формы) необходимо проводить в предварительно вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Рекомендуемая температура синтеза 1100 °С, время – 12 ч. Термообработку халькогенсодержащих смесей, способных окисляться, также следует проводить в запаянных кварцевых ампулах. Важно осознавать, что приведение исследуемых фазовых смесей к равновесию сильно ускоряет последующее достижение равновесных значений ЭДС при функционировании ячейки.

#### 3.2. Получение твердого электролита $\text{Ag-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

Ряд вариантов проведения лабораторной работы основан на использовании электролита  $\text{Ag-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , который получают методом твердофазного ионного обмена. Для этого отшлифованные диски (таблетки  $\varnothing$  10 мм) из плотной керамики  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

( $\text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с известным значением  $n$ , предварительно просушенные 2 ч нагреванием до  $900\text{ }^\circ\text{C}$  и взвешенные с точностью до 1 мг, помещают между двумя таблетками такого же диаметра, спрессованными из  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Рекомендуемое мольное отношение  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 : \text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 100 : 1$ . Сэндвич из 3 таблеток сжимают с усилием около 50 г и выдерживают при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10-12 ч. После охлаждения с произвольной скоростью таблетки разъединяют (разъединение должно происходить без усилия, слипание таблеток говорит о слишком высокой температуре отжига), а таблетку  $\beta$ -глинозема без промедления взвешивают. По разности масс таблетки до и после отжига рассчитывают степень замещения ионов  $\text{Na}^+$  ионами  $\text{Ag}^+$ . Если замещение не достигло 100 %, процедуру обмена повторяют. Студентам рекомендуется познакомиться с термодинамическими и кинетическими аспектами твердофазного ионного обмена, описанным в [Д6].

### 3.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ продуктов синтеза, электродных масс после высокотемпературного эксперимента в ячейке или твердого электролита проводится методом порошка на дифрактометре или с использованием камеры-монокроматора Гинье. В последнем случае рентгенограммы сканируют с высоким разрешением, а отсканированные изображения обрабатывают с помощью специальной компьютерной программы. Фазовый анализ проводят путем сравнения полученной рентгенограммы с имеющимися в базе данных. Параметры решетки рассчитывают по программе «POWDER». Обязательному сравнению подвергаются рентгенограммы электродных масс до и после электрохимического эксперимента, при этом следует обращать внимание не только на возникновение или исчезновение рефлексов отдельных фаз, но и на изменение относительных интенсивностей рефлексов (полуколичественный анализ), а также на значения параметров решеток фаз, участвующих в равновесии.

### 3.4. Проведение эксперимента в гальванических ячейках

Устройство гальванической ячейки с  $\text{O}^{2-}$  - проводящим твердым электролитом  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  показано на рис. 8. Твердый электролит представляет собой керамическую пробирку, внутрь которой помещается платиновый стаканчик, заполненный исследуемым веществом (смесью фаз, составляющих исследуемый электрод). Токоотвод от Pt-стаканчика проходит сквозь вакуумный кран, запирающий газовое пространство исследуемого электрода. Электродом сравнения является воздух ( $p_{\text{O}_2} = 2,1\cdot 10^4\text{ Па}$ ), омывающий Pt-токоотвод, прикрепленный на внешней поверхности трубки вблизи ее закрытого конца. Т.о. с помощью электролита в форме пробирки удается осуществить разделение газовых пространств противоположных электродов, что способствует

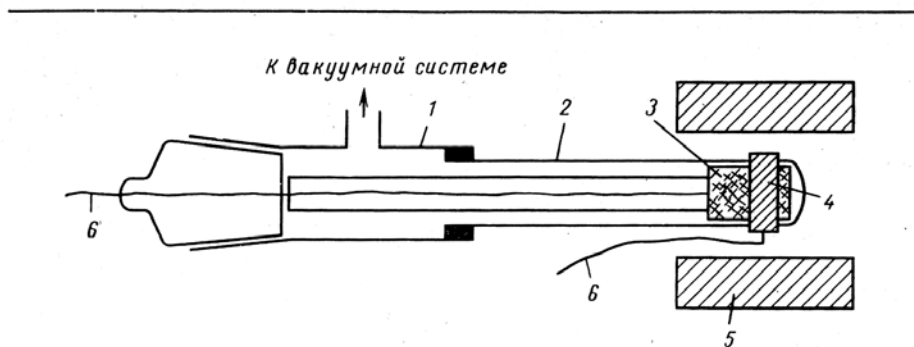


Рис. 8. Схема гальванической ячейки с  $O^{2-}$  - проводящим твердым электролитом.

1 – стеклянная часть реактора; 2 – твердый электролит – трубка из  $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; 3 – исследуемый электрод; 4 – стандартный платиновый электрод; 5 – печь; 6 – токоотводы.

уменьшению молекулярного переноса кислорода от электрода к электроду, достижению равновесия в ячейке и продлению срока ее нормального функционирования. Вся конструкция помещена в трубчатую печь, имеющую безградиентную зону в месте расположения исследуемого образца. Температура печи регулируется программным регулятором МЕТАКОН, связанным с управляющей Pt/Rh (10% Rh) - термопарой, горячий конец которой находится в печи вблизи образца. ЭДС ячейки измеряют между токоотводами от внутреннего и внешнего электродов с помощью многоканального модуля АЦП E14-140 (L-Card) с входным сопротивлением каждой линии свыше 1 МОм, используя программу PowerGraph. Таким же образом происходит измерение значений ЭДС термопары, которые по градуировочной таблице переводятся в значения температуры. Измерения ЭДС и температуры проводятся с частотой 1 Гц.

Электрохимические ячейки с катионпроводящими твердыми электролитами собирают чаще всего в виде сэндвичей (электрод) – электролит – (электрод)”. Электролит обычно представляет собой спеченную керамическую таблетку с плоскопараллельными сторонами. Электроды могут быть выполнены в виде фольг (при исследовании сплавов) или также в виде плоских таблеток (при исследовании непластичных материалов). Ячейка закрепляется в специальном держателе (рис. 9) и помещается в безградиентную зону трубчатой электрической печи. Технические детали регулировки и измерений температуры, а также измерений ЭДС ячейки совпадают с описанными выше для кислородных ячеек.

Конечной целью эксперимента является получение температурной зависимости равновесных величин ЭДС ячейки. Температурный диапазон измерений обычно бывает

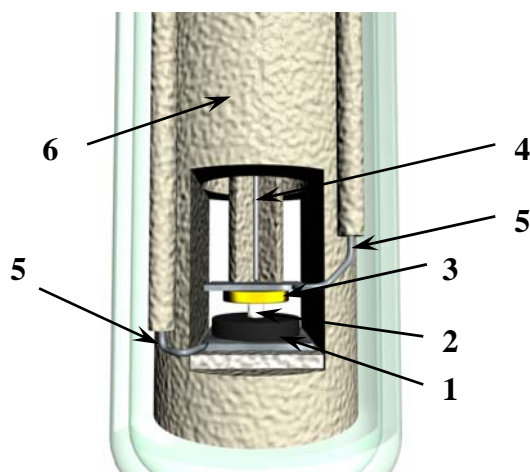


Рис. 9. Конструкция электрохимической ячейки с катионпроводящим электролитом.

1 – исследуемый электрод, 2 – твердый электролит, 3 – электрод сравнения, 4 – термопара, 5 – токоотводы, 6 – керамическая трубка.

ограничен сверху температурой плавления какой-либо фазы, участвующей в равновесии, развитием химического взаимодействия на границе электрод/электролит или (в случае ячеек с  $O^{2-}$  - электролитом) недопустимым усилением натекания кислорода через керамический электролит. Снизу температурный диапазон измерений ограничен, как правило, замедлением кинетики достижения равновесия.

В целом, следует стремиться получить зависимость  $E(T)$  в как можно более широком диапазоне, поскольку при этом значительно уменьшаются статистические погрешности определения энтальпии и энтропии изучаемой реакции; чаще всего диапазон измерений в ячейках с твердым электролитом составляет 100 – 200 °С. Зависимость снимают «по точкам», т.е. делая изотермические остановки при различных температурах изучаемого диапазона. На каждой из остановок производят серию замеров ЭДС до тех пор, пока не будут получены стабильные значения, не имеющие тенденции к уменьшению или увеличению. При правильной работе ячейки колебания ЭДС при постоянной температуре не должны превышать 0,2 мВ. В случае изотермического дрейфа ЭДС следует осознать его причину: если дрейф означает медленное движение системы к равновесию, то следует продолжить изотермические измерения на данной или более высокой температуре. Если же, напротив, есть основания считать, что величины ЭДС со временем все больше отклоняются от равновесных, то продолжать измерения на данной температуре не имеет смысла.

Правильная тактика эксперимента состоит в том, чтобы в начале эксперимента получить значения ЭДС ячейки при самой высокой температуре изучаемого диапазона,



поскольку скорость достижения равновесия при этой температуре наибольшая. Затем следует продолжить изотермические измерения на более низких температурных ступенях с шагом  $\sim 20-30$  °С. Важнейшим доказательством равновесности и корректности получаемых значений ЭДС является их воспроизведение при повторном прохождении температурного диапазона в обратном направлении. При этом нет необходимости пытаться попасть в точно ту же температурную точку, достаточно провести измерение в промежутке между уже изученными точками и сравнить полученное значение с интерполированным по линейной зависимости ЭДС от температуры. В некоторых случаях для уменьшения дисперсии результатов приходится прибегать к неоднократному прохождению температурного диапазона. Исходя из вида функции критерия Стьюдента от числа степеней свободы для доверительного интервала 0,95, оптимальное число экспериментальных точек, к которому следует стремиться в эксперименте по ЭДС, равно 14.

Результаты измерений заносят в таблицу:

Время (дата, ч., мин.)	Температура		ЭДС ячейки, мВ	Комментарии
	ЭДС термопары, мВ	T, °С		

### 3.5 Обработка результатов и расчет термодинамических параметров

Энтальпии и энтропии химических реакций, как правило, мало зависят от температуры, если в рассматриваемом интервале температур участники реакции не претерпевают фазовых переходов. Поэтому температурные зависимости энергий Гиббса и соответствующие зависимости ЭДС хорошо описываются уравнениями прямых:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ и } E = a + bT.$$

Массив парных значений T(K) и E, признанных при первичном анализе результатов равновесными, необходимо обработать по МНК.

С учетом соотношения (1г) зависимость  $E = f(T)$  пересчитывают в зависимость  $\Delta G = f(T)$ , коэффициентам которой придают смысл энтальпии и энтропии потенциалобразующей реакции изученной ячейки. Учитывая полученные значения функций  $\Delta H$  и  $\Delta S$ , следует определить температурные пределы термодинамически устойчивого существования продукта потенциалобразующей реакции.

### 3.6. Оформление отчета

В отчете должны быть представлены:

1. Краткий обзор возможностей метода ЭДС с твердым электролитом и требований к работе гальванических ячеек.
2. Обоснование выбора твердого электролита и состава электродов. Запись электродных реакций и потенциалообразующего процесса.
3. Схема установки измерения ЭДС.
4. Описание синтеза исследованной электродной смеси или твердого электролита. Первичные данные рентгенофазового анализа продукта синтеза. Заключение о фазовом составе.
5. Результаты рентгенофазового анализа электродных масс после эксперимента по ЭДС, их сопоставление с исходным фазовым составом, сравнение параметров решеток фаз, участвующих в равновесии.
6. Результаты измерения ЭДС ячейки в виде таблицы равновесных значений, графика и уравнения  $E = a + bT$  (К).
7. Расчет энергии Гиббса, энтальпии и энтропии исследованного процесса.
8. Краткое обсуждение результатов эксперимента, анализ полученных термодинамических величин.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Что такое обратимый процесс?
2. Почему величине ЭДС ячеек в термодинамических исследованиях всегда приписывается положительный знак?
3. Что такое число переноса?
4. Почему  $t_i$  должно быть равно 1?
5. Каков допустимый предел отклонения  $t_i$  от 1 в термодинамических исследованиях, почему?
6. Каков механизм возникновения кислород-ионной проводимости оксидных твердых растворов со структурой флюорита?
7. В чем состоит стабилизация  $ZrO_2$ ?
8. Объясните возникновение дырочной и электронной составляющих проводимости  $O^{2-}$ -проводящих электролитов при вариации  $PO_2$ .
9. Постройте графики зависимостей  $\sigma_e$ ,  $\sigma_h$ ,  $\sigma_i$ ,  $t_e$ ,  $t_h$ ,  $t_i$  от  $PO_2$ .
10. Объясните, в чем состоит различие  $ZrO_2(CaO)$  и  $ThO_2(Y_2O_3)$  как твердых электролитов для термодинамических исследований.
11. Приведите примеры равновесий, которые не могут быть изучены с помощью твердого электролита  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , но могут быть исследованы с помощью  $ThO_2(Y_2O_3)$ . Приведите примеры обратной ситуации.
12. Составьте схему гальванической цепи для изучения термодинамики образования сложного оксида из простых с помощью  $F^-$ -проводящего твердого электролита.
13. В чем состоит дополнительное условие измерения  $PO_2$  с помощью твердого электролита  $Na-\beta-Al_2O_3$ ?
14. Обоснуйте правильность составления гальванических ячеек (15)-(20). Для каждой из ячеек определите вариантность электродных равновесий. Установите направление переноса, запишите электродные и потенциалобразующую реакции, выведите выражения для вычисления энергии Гиббса этой реакции.
15. Среди ячеек (15)-(20) укажите те, которые можно и нельзя эксплуатировать на воздухе. Среди ячеек, которые, по Вашему мнению, можно исследовать на воздухе, выделите те, ЭДС которых зависит от  $PO_2$ . Укажите качественный характер этой зависимости.

## 5. Рекомендуемая литература

### Основная литература:

1. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценок И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. Спб.: Изд. СПбГУ, 2000.
3. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Изд. «Химия», 1978, гл. 2, 3.

### Дополнительная литература:

- Д1. Kiukkola K. and Wagner C. Measurements on galvanic cells involving solid electrolytes. J. Electrochem. Soc. 104, 1957, pp. 379–387.
- Д2. Kleukamp H. Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 87, 1983, n. 9, pp. 777-781.
- Д3. Садуорс Дж., Гилли А. Сернонатриевые аккумуляторы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1988, с 72.
- Д4. Куценок И.Б., Кауль А.Р., Третьяков Ю.Д. Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы, 1981, т.17, вып. 5, с. 887-890.
- Д5. Волкова Н.Ф., Кауль А.Р., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д., Изв. АН СССР. Неорганич. Материалы, 1984, т.20, вып.6, с. 1008-1017.
- Д6. Волкова Н.Ф. Физико-химическое исследование соионных проводников со структурой  $\beta$ -глинозема. Дисс. канд. хим. наук, Москва, МГУ, 1983.
- Д7. Tretyakov Yu.D., Kaul A.R. and Portnoy V.K. High Temp.Sci., 1977, 9, p. 61.