

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Описания задач спецпрактикума
«Методы получения и анализа неорганических
материалов»

АЛКОКСОМЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ, КЕРАМИКИ И ПЛЕНОК

к.х.н. Корсаков И.Е.

Под редакцией профессора кафедры
неорганической химии Кауля А.Р.

**Москва
2011**

Введение	
1.1. Алкоксометод	3
1.2. Цель и объекты выполнения лабораторной	5
1.3. Методы выполнения работы	5
1.4. Блок-схема выполнения задачи	7
2. Теоретическая часть	
2.1. Алкоголяты металлов: методы синтеза, строение и	7
2.2. Метод прямого анодного окисления	14
2.3. Способы получения	15
3. Экспериментальная часть	
3.1. Методы работы с гигроскопичными веществами	16
3.2. Абсолютирование изопропилового	16
3.3. Синтез алкоголятов: изопропилаты титана, циркония, гафния, ниобия, тантала	16
3.4. Получение порошков $PbTiO_3$: контролируемый гидролиз спиртового раствора $Ti(O-iC_3H_7)_4$	19
3.5. Получение порошков $BaTiO_3$ из биметаллического оксо-алкоголята $BaTiO(O-iC_3H_7)_4 \cdot 7/8 iC_3H_7OH$	20
3.6. Получение керамики $BaTiO_3$ или $PbTiO_3$	21
3.7. Нанесение пленок $PbTiO_3$ из золя методом напыливания	21
3.8. Нанесение пленок $PbTiO_3$ методом химического осаждения из пара (MOCVD)	22
3.8.1. Синтез $Ti(O-iC_3H_7)_2(thd)_2$	22
3.8.2. Синтез $Pb(thd)_2$	23
3.8.3. Напыление пленки $PbTiO_3$	24
3.9. Анализ полученных материалов – порошков, керамики, пленок	25
4. Требования к составлению отчёта	27
5. Контрольные вопросы	27
6. Рекомендуемая литература	28

1. Введение

1.1. Алкоксометод.

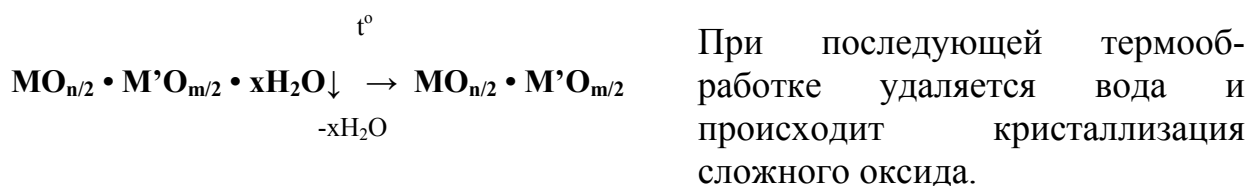
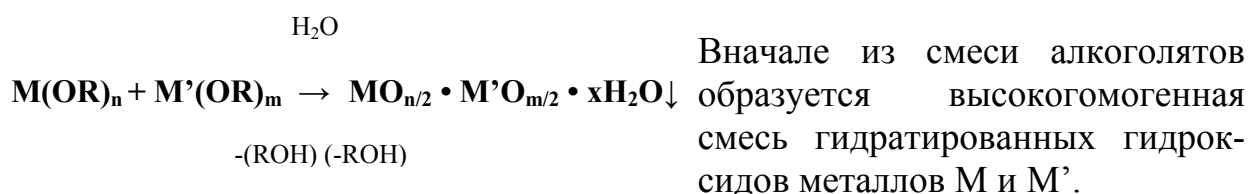
Одной из важнейших задач при синтезе оксидных керамических материалов со структурно-чувствительными свойствами является достижение высокой степени однородности распределения компонентов. Необходимое условие достижения такой однородности - хорошая гомогенизация исходных оксидов различных металлов перед синтезом. Известно большое число физических методов гомогенизации, однако наиболее эффективными являются методы химической гомогенизации компонентов (соосаждение, криохимический синтез, золь-гель-технология, алкоксотехнология, метод полиядерных комплексонов и др.).

В данной задаче рассматриваются особенности алкоксометода - одного из синтетических методов современной неорганической химии и материаловедения, включающего совокупность приемов использования алкоколятов металлов для направленного синтеза веществ и функциональных материалов, таких как нанопорошки, плотные керамики и тонкие пленки многокомпонентных сложных оксидов, а в ряде случаев волокна, полые сферы или монодисперсные порошки.

Алкоксометод включает следующие стадии:

- приготовление раствора алкоколятов всех необходимых металлов в неводном растворителе;
- контролируемый гидролиз этого раствора;
- сушку полученной смеси гидроксидов;
- фазообразующий отжиг, сопровождающийся удалением органических остатков.

Использование алкоколятов металлов в синтезе высокочистых оксидных материалов (алкоксотехнология) основано на их способности мгновенно подвергаться гидролизу в присутствии минорных количеств воды или водяного пара:



Гидроокиси, полученные по алкоксотехнологии, теряют воду при весьма низких температурах с образованием окислов в виде порошков с высокой дисперсностью (в т.ч. наноразмерных) и химической активностью. Поэтому процессы их спекания для получения керамик происходят со значительно большей скоростью и при более низких температурах, чем из порошков, полученных по другим технологиям. Использование исходных веществ в форме растворов алкоголятов, содержащих все компоненты будущей оксидной композиции, обеспечивает высокую гомогенность в распределении атомов различных металлов в полученном материале.

Наиболее важная область использования алкоголятов связана с получением многокомпонентных материалов (твердых растворов или сложных стехиометрических соединений оксидов), часто обладающих уникальными физическими свойствами (что чаще всего требует высокой чистоты материала и точного воспроизведения стехиометрии). Традиционные методы синтеза подобных материалов основаны на твердофазных реакциях, в которых высокая степень превращения достигается весьма медленно, фазообразование и гомогенизация происходят за счет диффузии в ходе длительных отжигов при высоких температурах, в большинстве случаев для этого приходится прибегать к промежуточным перемолам реакционной массы. При этом появляется возможность отклонения от заданной стехиометрии, например, за счет испарения одного из компонентов, загрязнения материалом мелющих тел или за счет химического взаимодействия с материалом тигля.

Использование алкоксометода позволяет преодолеть диффузионные затруднения и понизить температуру фазообразования (иногда на сотни градусов), добиться более однородного распределения основных компонентов и модифицирующих микродобавок и получать при сравнительно низкой температуре высокореакционные нанодисперсные порошки, активные в дальнейшем спекании высокоплотной керамики.

При синтезе тонкопленочных материалов применение алкоксометода позволяет, не прибегая к сложным и дорогостоящим вакуумным методам, получать однородные пленки сложных оксидов, сравнительно легко регулировать их состав и толщину.

Отметим еще два достоинства алкоксотехнологии. Во-первых, это низкое содержание остаточного углерода в полученных материалах, что обусловлено легкостью термического разложения алкоголятов при сравнительно низких температурах (300-400°C). Во-вторых, алкоксотехнология приводит к минимальному загрязнению окружающей среды, ведь при термолизе алкоголятов в атмосферу выбрасывается лишь CO₂, что при больших объемах производства гораздо более терпимо, чем выбросы NO₂, являющегося продуктом термолиза нитратов в широко

известном нитратном процессе, более пригодного для синтеза в лабораторном масштабе.

К трудностям использования алкоголятов в технологии относится их высокая гигроскопичность, а также отсутствие до последнего времени простых и доступных способов их синтеза. Применяемый в данной задаче электрохимический метод синтеза алкоголятов позволяет преодолеть последнее обстоятельство.

Алкоксотехнология получила широкое распространение при промышленном производстве таких структурно-чувствительных материалов, как сегнето- и пьезоэлектрики, твердые электролиты, тугоплавкие и защитные материалы для применения в таких отраслях современной техники, как электроника и оптика, автомобильная промышленность, ядерная энергетика, производство оборудования для химической и пищевой промышленности. Помимо порошков и керамики по алкоксотехнологии получают пленки со специальными оптическими и электрофизическими свойствами: оптические покрытия с противорефлективными свойствами на основе SiO_2 и TiO_2 , многослойные покрытия $(\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2)_n$ на стекле, используемые в производстве автомобильных зеркал; могут быть получены покрытия с различной отражающей способностью для разных длин волн (оптические фильтры), а также электропроводящие прозрачные покрытия, антистатические, барьерные, мембранные, термозащитные и декоративные покрытия. Экструзией геля гидролизованых алкоголятов через тонкие фильеры с последующей термообработкой получают волокна стеклообразных SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$, Al_2O_3 . Одним из традиционных направлений золь-гель технологии является изготовление специальных стекол на основе SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , минуя стадию плавления.

1.2. Цель и объекты лабораторной работы

Целью данной работы является освоение принципов современного синтетического метода неорганической химии – алкоксометода получения пленок, порошков и керамики сложных оксидов. Работа включает в себя знакомство с электрохимическим синтезом алкоголятов ряда металлов, приобретение навыков работы с гигроскопичными соединениями, использование алкоголятов в качестве прекурсоров многокомпонентных материалов. Задача может выполняться на примерах сегнетоэлектрических материалов PbTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, BaTiO_3 , KNbO_3 , BaNb_2O_6 и других сложных оксидов.

1.3. Методы выполнения работы

Алкоголяты синтезируют электрохимическим способом - анодным растворением металла в спирте. Полученные вещества или растворы

анализируют методами гравиметрии или комплексометрического титрования.

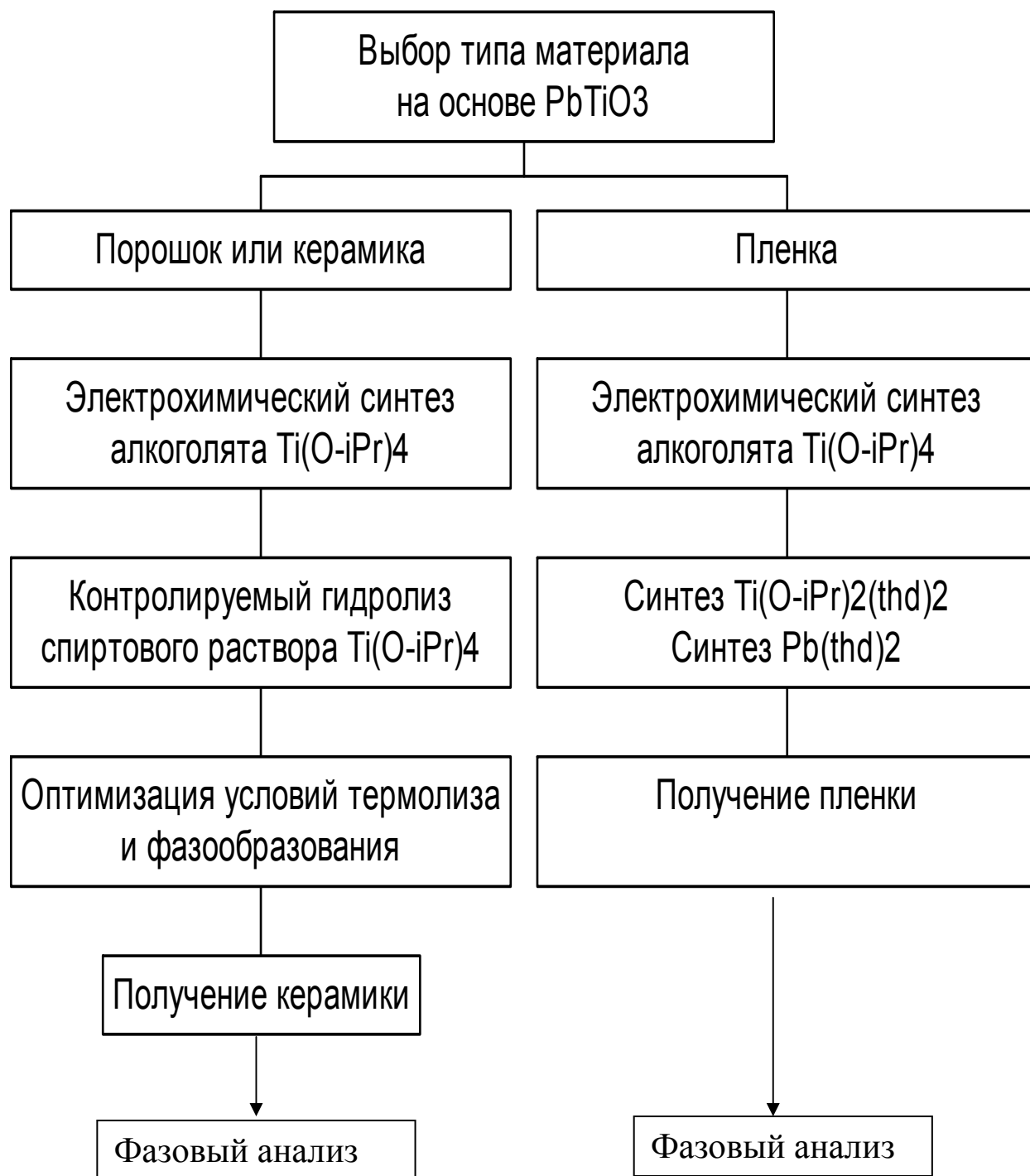


Рис.2-1. Блок-схема варианта задачи «Получения материала на основе титаната свинца PbTiO_3 »

Аналогично задача может выполняться на примерах сегнетоэлектрических материалов PbTiO_3 , $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, BaTiO_3 , KNbO_3 , BaNb_2O_6 и других сложных оксидов.

Мелкодисперсные порошки сложных оксидов получают контролируемым гидролизом неводных растворов алкоголятов с последующим термолизом продуктов. Синтезированные вещества анализируют методом РФА.

Керамику получают прессованием и спеканием порошков при $T = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$.

Пленки наносят из алкоголятов или их производных путем накопления пленкообразующего раствора на вращающуюся подложку с последующим отжигом, либо, как вариант, методом химического осаждения из пара летучих металлорганических соединений (MOCVD).

Физико-химические методы исследования, используемые в ходе выполнения задачи: ИК-спектроскопия, термический анализ, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, седиментационный анализ.

1.4. Блок-схема выполнения задачи

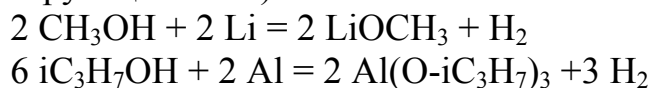
Задача включает в себя два направления работы: получение объёмных материалов (порошков, керамики) и получение пленок (рис.1). В обоих случаях начальной стадией является электрохимический синтез алкоголята металла и выделение его в индивидуальном виде. Далее готовится раствор прекурсора, подвергаемый контролируемому гидролизу (при получении порошков/керамики), либо пленкообразующий раствор (вариант - осаждение пленки методом MOCVD).

Работа выполняется группой из двух (или более) студентов, каждый из которых получает индивидуальное задание, являющееся частью их совместной работы. Например, синтез алкоголятов проводится ими совместно, а получение пленки и порошка сложного оксида производится ими параллельно.

2. Теоретическая часть.

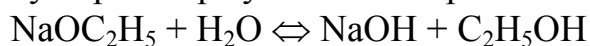
2.1. Алкоголяты металлов: методы синтеза, строение и свойства.

Исторически алкоголятами $\text{M}(\text{OR})_n$ называют вещества, являющиеся продуктами прямого взаимодействия активных металлов с алифатическими спиртами. Так, растворяются в спиртах щелочные и щелочно-земельные металлы, а также алюминий (если предварительно удалить поверхностный пассивирующий слой):

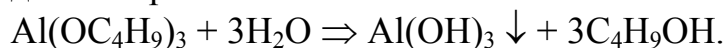


Продукты взаимодействия называются, соответственно, «метилат лития» («лития метоксид») и «изопропилат алюминия» («алюминия трис-изопропоксид»).

В случае щелочных металлов реакция может идти весьма бурно, с выделением большого количества тепла и возможностью самовоспламенения и взрыва (водород, горючие жидкости!!). Как известно, в ряду щелочных металлов активность возрастает от Li к Rb и Cs. Поэтому правила техники безопасности при работе с щелочными металлами требуют обязательного гашения всех остатков и обрезков щелочных металлов сухим спиртом. При проведении реакции особое внимание следует обращать на остаточное содержание воды в используемом спирте. Наиболее распространенный в лабораторной практике «гидролизный» этиловый спирт содержит до 4% воды, тогда как изопропиловый спирт квалификации «хч» - до 0.1% H₂O. Очевидно, что с мокрым спиртом щелочные металлы будут реагировать еще более бурно (с возможностью взрыва), чем с сухим спиртом, но при этом невозможно получить чистый алкоголь: он будет сразу же подвергаться гидролизу присутствующей водой. Гидроксид натрия растворим в этаноле, поэтому в растворе установится равновесие



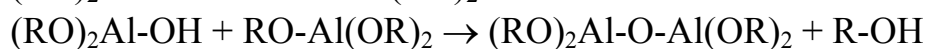
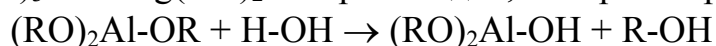
сдвинутое в ту или другую сторону, в зависимости от концентрации воды. Гидроксиды алюминия и магния в спиртах нерастворимы, поэтому равновесие сильно смещено вправо и гидролиз алкоголят этих металлов проходит необратимо:



Способность мгновенно подвергаться гидролизу в присутствии даже следовых количеств воды – это общее свойство всех алкоголят металлов, сильно усложняющее работу с ними и требующее от экспериментатора исключительной аккуратности, применения сухих камер, специальных приемов работы.

Поэтому при работе с алкоголями пользуются только специально подготовленными *абсолютированными растворителями*, хранящимися в сухих боксах над молекулярными ситами.

Абсолютировать продажный изопропиловый спирт квалификации «хч» можно путем прибавления к нему готового изопропилата алюминия (или магния) и кипячения с обратным холодильником в течение 6-8 час. При этом вода расходуется на гидролиз алкоголята, но если остаточное содержание воды составляет доли процента, то выпадения нерастворимого осадка Al(OH)₃ или Mg(OH)₂ не происходит, но в растворе идет поликонденсация



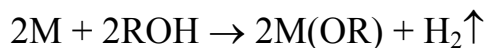
и т.д. с дальнейшим удлинением цепи. Именно в ходе этого медленного процесса происходит связывание остаточных молекул воды и абсолютирование спирта. Затем спирт отгоняют из реакционной смеси (не упаривать досуха!).

Нагревать колбы с легковоспламеняющимися жидкостями можно только с использованием электрических колбонагревателей или плиток с закрытой спиралью. Использование открытого пламени горелок категорически запрещается.

Содержащий большое количество остаточной воды гидролизный этиловый спирт обезвоживают в две стадии – сначала основное количество воды связывают путем кипячения спирта с негашеной известью, отгоняют спирт и на втором этапе кипятят его с этилатом магния или алюминия.

В настоящее время алкоголяты известны почти для всех элементов Периодической системы, но большинство из них невозможно получить прямым взаимодействием металла со спиртом. Ниже описаны наиболее употребительные **методы синтеза алкоголятов**:

1) *Прямое взаимодействие металла со спиртом.*



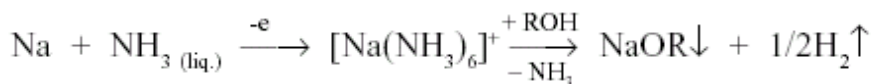
Этот метод используется только для активных металлов с высоким значением электродного потенциала. Реакция легко протекает лишь с легкими спиртами – начальными представителями гомологического ряда алифатических спиртов. Алкоголяты обычно кристаллизуются в форме сольватов: $LiOEt \cdot 2EtOH$, $NaO-iC_3H_7 \cdot 3 iC_3H_7OH$, $Ba(OEt)_2 \cdot 4EtOH$. Десольватация протекает при высоких температурах, сопоставимых с температурой пиролиза самих алкоголятов, поэтому получить таким путем несольватированный продукт обычно не удастся. Для этого проводят реакцию между стехиометрическими количествами металла и спирта, растворенного в инертном растворителе, например, ксилоле или диоксане. Несольватированный алкоголят являет собой труднорастворимую полимерную форму и выпадает в осадок.

Важнейшее значение для протекания реакции металла со спиртом имеет высокая растворимость образующегося алкоголята. Так, например, алюминий достаточно быстро растворяется в изопропиловом спирте, поскольку образующийся хорошо растворимый изопропилат алюминия не препятствует дальнейшему ходу этой реакции. В случае же метанола и этанола малорастворимые полимерные $Al(OMe)_3$ и $Al(OEt)_3$ образуются лишь в результате длительного кипячения металла с раствором спирта в ксилоле при $140^\circ C$ в присутствии катализатора.

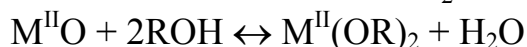
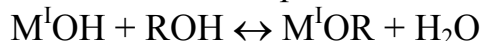
Добавление в раствор комплексообразователя, насыщающего координационную сферу металла и позволяющего перевести в раствор полимерную форму, делает возможным прямое взаимодействие со спиртом даже для металлов со стандартным электродным потенциалом, близким к нулю:



Для синтеза алкоголятов с более тяжелыми спиртами в качестве растворителя используют жидкий аммиак:



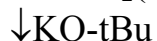
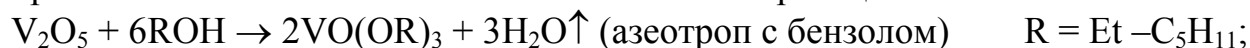
2) *Взаимодействие гидроксидов или оксидов металлов со спиртами.*



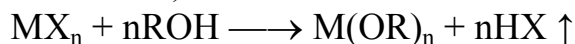
Если образующиеся алкоголяты растворимы в спирте, то эти реакции обратимы. Сдвинуть равновесие вправо можно, если:

- температура кипения спирта выше 100°C, тогда вода отгоняется и уходит из сферы реакции,
- температура кипения спирта ниже 100°C, но вода отгоняется в виде азеотропа с бензолом,
- спирт не смешивается с водой, и система расслаивается, тогда органический слой обогащается алкогольом, а водный слой - гидроксидом калия.

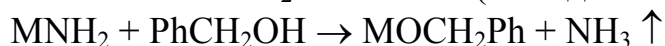
Взаимодействие спиртов с оксидами металлов также может привести к образованию алкоголятов. Обычно это производные металлов в высших степенях окисления и их взаимодействие со спиртом осложняется протеканием окислительно-восстановительных реакций



3) *Алкоголиз соединений MX_n , где $\text{X} = \text{H}, \text{Alk}, \text{NH}_2, \text{NR}_2, \text{N}(\text{SiR}_3)_2$ (гидриды, алкилы, амиды, диалкиламины, триметилсилиламины металлов. Эти соединения являются сильными основаниями и взаимодействуют с спиртами как с кислотами):*



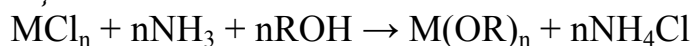
Достоинства метода: образование только газообразных побочных продуктов реакции, не загрязняющих алкоголь, почти количественный выход, возможность реакции с практически любыми спиртами:



Этим методом были получены многие алкоголяты, в том числе труднообразующиеся:



4) *Реакции обмена галогенидов металлов с алкогольами:*



Этот широко применяемый на практике процесс, обладает, однако, своими недостатками: даже для хорошо отработанной реакции

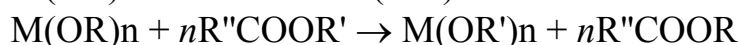
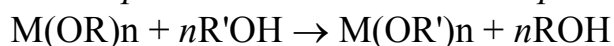


$\text{TiCl}_4 + 4\text{NaOR} \rightarrow \text{Ti(OR)}_4 + 4\text{NaCl} \downarrow$ выход продукта не превышает 70%. Во-вторых, в ходе такого процесса образуются алкоксогалогениды $\text{M(OMe)}_n\text{Cl}_m$, обычно очень устойчивые. Кроме того такой процесс часто осложняется образованием гетеробиметаллических комплексов, например, NaMn(OR)_p или $\text{NaMn(OR)}_p\text{Cl}_q$. В случае Ti(OR)_4 этого не происходит из-за низкой стабильности таких алкоксотитанатов, однако попытка получить по такой схеме алкоголяты циркония Zr(OR)_4 будет неудачной, т.к. гетерометаллический комплекс $\text{NaZr}_2(\text{OR})_9$ очень устойчив и даже может быть перегнан в вакууме без разложения.

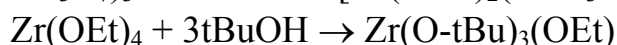
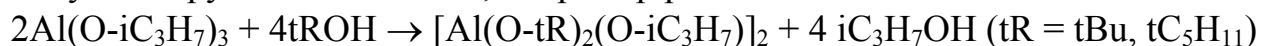
Для синтеза нерастворимых полимерных алкоголятов (в основном метилатов) первого ряда переходных металлов в качестве реагента обычно используют метилат лития:



5) *Обмен спиртовыми остатками или реакции перэтерификации:*



Этот способ особенно важен для синтеза гомологов, которые трудно получить другими способами, например разнолигандных алкоголятов:



6) *Электрохимический метод синтеза* – анодное растворение металла в спирте. Это наиболее удобный способ, который используется в данной задаче спецпрактикума. Поэтому он более подробно рассмотрен в разделе 2.2.

Состав алкоголятов металлов, выделяемых из растворов, зачастую отличается от номинальных формул: принимая во внимание лишь типичные степени окисления элементов, мы должны приписать следующие формулы этилатам металлов: NaOEt , Ca(OEt)_2 , Al(OEt)_3 , Zr(OEt)_4 , Nb(OEt)_5 , Mo(OEt)_6 , Re(OEt)_7 , тогда как на практике выделены следующие соединения: $\text{LiOEt} \cdot 2\text{EtOH}$, $\text{NaO-}i\text{C}_3\text{H}_7 \cdot 3\text{ }i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{Ca(OEt)}_2 \cdot 4\text{EtOH}$, $[\text{Zr(O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_4 \cdot i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_2$, $\text{Nb}_2(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_{10}$, $[\text{MoO(OR)}_4]_2$, $\text{MoO}_2(\text{OR})_2$. При этом для рения более устойчивы соединения не в высшей степени окисления $\text{ReO}_3(\text{OMe})$, а в более низких: $\text{Re}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{16}$, $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$.

Алкоголяты являются координационными соединениями, и их реальный состав и молекулярная структура зависят от целого ряда факторов: ионного радиуса и заряда (степени окисления) центрального иона,

характерного для него координационного числа, а также объема, занимаемого в пространстве спиртовым радикалом.

Маленькие, компактные радикалы $-\text{OCH}_3$ и $-\text{OC}_2\text{H}_5$ не препятствуют взаимодействию соседствующих молекул, которые могут полимеризоваться, предоставляя друг другу донорные электронные пары атомов кислорода из спиртовых остатков и насыщая тем самым координационную сферу центрального атома за счет образования мостиковых связей М-О-М. Объемистые радикалы – изопропилат и остатки более тяжелых спиртов обычно способствуют образованию соединений с молекулярной структурой, насыщение координационной сферы происходит в этих случаях либо за счет присоединения нейтральных лигандов (молекул растворителя), либо за счет димеризации.

Таким образом, формула алкоголята является результатом компромисса между зарядом центрального иона и его координационным числом. В ряду $\text{Ti(IV)}-\text{Zr(IV)}-\text{Hf(IV)}$ ионный радиус увеличивается от титана к цирконию, и координационный полиэдр также меняется от тетраэдра (к.ч.= 4) для Ti к октаэдру (к.ч.= 6) для Zr и Hf , радиусы которых одинаковы вследствие лантанидного сжатия. Поэтому изопропилат титана представляет собой при обычных условиях жидкость молекулярного строения, способную перегоняться в вакууме. В то же время цирконию и гафнию требуется для насыщения своей координационной сферы захватить из раствора еще молекулу спирта и образовать димер с двумя мостиковыми алкогольтными лигандами $[\text{Zr}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4 \cdot i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]_2$ - рис. 2-2 б. Молекулы спирта располагаются по разные стороны от экваториальной плоскости и образуют внутримолекулярную водородную связь с соседними алкоксигруппами. Молекулы таких сольватов весьма устойчивы, попытки термической десольватации приводят к разложению изопропилата и образованию оксо-комплексов типа $\text{Zr}_3\text{O}(\text{OR})_{10}$. Переход к соседней, V группе химических элементов – V, Nb, Ta, где должны наблюдаться аналогичные тенденции, открывает несколько иной вариант насыщения координационной сферы: $\text{VO}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $[\text{Nb}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_5]_2$, $[\text{Ta}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_5]_2$ - рис. 2-2 а.

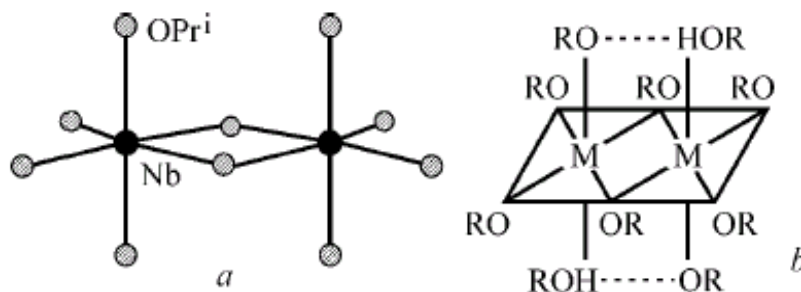


Рис.2-2. Металл-кислородный каркас в структурах алкогольатов

- (а) - $[\text{Nb}(\text{OR})_5]_2$ ($\text{R} = \text{Me}, i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$),
 (б) - $[\text{M}(\text{OR})_4(\text{ROH})]_2$ $\text{M} = \text{Ce}, \text{Sn}, \text{Zr}, \text{Hf}$.

Одним из свойств алкоголятов является их координационная полимерия, проявляющаяся в непостоянстве (изменении со временем) многих свойств алкоголятов, таких как температура плавления, растворимость, давление пара, ИК-спектры и масс-спектры. Так, на рис.2-3 показано, что при хранении изопропилата алюминия при комнатной температуре в течение 40 дней его температура плавления меняется с 0 до 130 °С. Объяснение этого факта следующее: координационно ненасыщенные алкоголяты алюминия образуют ассоциаты и олигомеризуются, будучи жидкими при комнатной температуре, причем с течением времени происходит перестройка олигомеров, что приводит к изменению вязкости и многих других свойств (рис.2-3), а в конечном итоге к постепенному затвердеванию жидкости. В 1960-70-х годах с использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии было показано, что в образцах изопропилата алюминия присутствуют одновременно два типа ассоциатов: свежеперегнанный изопропилат алюминия содержит тримерные молекулы $[(RO)_2Al(\mu-OR)_2]_2Al(OR)$ - нелинейные цепочки с пятикоординационным центральным и двумя периферическими тетраэдрическими атомами алюминия, которые постепенно переходят в тетрамерные молекулы $Al[(\mu-OR)_2Al(OR)_2]_3$ с шестикоординированным центральным атомом.

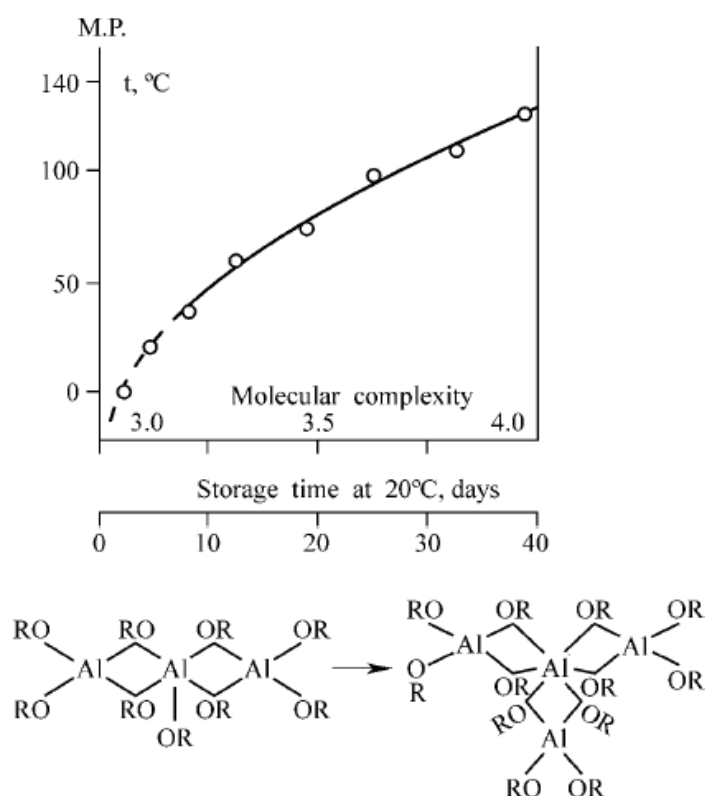


Рис.2-3. Изменение степени ассоциации и температуры плавления жидкого изопропилата алюминия $[Al(O-iC_3H_7)_3]_n$ при хранении.

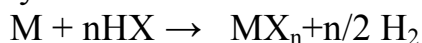
Подобные факты наблюдались в случае полимерной и тетрамерной форм $Ti(OMe)_4$ ("А" и "В" - формы), различающихся растворимостью в углеводородах, структурой и ИК-спектрами. Известно также, что

диоксомолибдаты и диоксовольфраматы со временем полимеризуются, их растворимость падает до нуля, а ИК-спектры показывают образование оксо-мостиков $M=O \dots M$ вместо терминальных $M=O$ групп.

Склонность координационно ненасыщенных алкоголятов к заполнению своей координационной сферы может приводить к образованию не только олигомеров, состоящих из алкоголята одного металла, но и разнообразных гетерометаллических многоядерных алкоголятов, например, $BaNb_2(O-iC_3H_7)_{12} \cdot 2iC_3H_7OH$, $Mg[Al(OEt)_4]_2$, $BaTiO(O-iC_3H_7)_4 \cdot 7/8 iC_3H_7OH$ и т.п., многие из которых являются важными прекурсорами, используемыми в алкоксотехнологии современных функциональных материалов.

2.2. Метод прямого анодного окисления металлов.

Удобным методом синтеза алкоголятов является анодное окисление металлов в среде органического растворителя в присутствии лиганда, который в некоторых случаях может также являться растворителем



Прямой электрохимический синтез осуществляется в присутствии электропроводной добавки (фонового электролита, обычно $MHal$, где $M = Li^+$, Na^+ , NH_4^+ , NR_4^+ и др.). Метод обладает значительными преимуществами перед альтернативными способами синтеза, в частности:

- 1) не требуется использования значительных объемов абсолютированных растворителей; абсолютирование иногда удается осуществить на первом этапе синтеза;
- 2) удастся избежать многостадийных процессов, требующих использования труднодоступных неустойчивых исходных веществ;
- 3) синтез проводится в непрерывном режиме и не требует вмешательства на протяжении длительного времени, в течение которого осуществляется получение значительных количеств целевого продукта;
- 4) после выделения отдельных порций продукта, электролит, содержащий электропроводную добавку, может быть возвращен в процесс;
- 5) процесс является технологически гибким, т.к. на одном и том же оборудовании и в сходных режимах можно получать производные различных металлов, содержащих разнообразные алкоксильные группы.

Особенностью и достоинством электрохимического метода является то, что он позволяет легко синтезировать алкоголяты целого ряда металлов, не способных к прямому взаимодействию со спиртами – это переходные металлы середины периодической системы с невысокими значениями нормального электродного потенциала Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, U, Cr, Fe, Co, Ni, Cu.

Ограничениями к использованию электрохимического синтеза являются:

- 1) катодное восстановление некоторых металлов из растворов, содержащих соответствующие растворимые алкоголяты (Zn, In, Pb, Bi, Sb и др.),
- 2) образование анодных покрытий MOn(OR)_m на наиболее активных металлах (Mg, Al, Be, и др.).

2.3. Способы получения пленок.

Растворы алкоголятов весьма удобны для нанесения пленок и покрытий. Для получения различных пленок обычно используют следующие методы:

1. Метод spin-on, или накапывание раствора на вращающуюся подложку, закрепленную на оси центрифуги (скорость вращения несколько тысяч об./мин.). Для получения более толстых пленок используют растворы большей концентрации или применяют многократное нанесение с промежуточной сушкой пленки при 100-150°C.
2. Вытягивание подложки из вязкого пленкообразующего раствора, при этом на поверхности подложки силами поверхностного натяжения удерживается некоторое количество раствора. Он подвергается гидролизу парами воды, содержащимися в воздухе, а органический растворитель быстро испаряется. Оставшиеся на поверхности подложки продукты частичного гидролиза и полимеризации алкоголятов подвергаются пиролизу, который часто совмещается с реакцией образования фазы сложного оксида.
3. Метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). В MOCVD методе поток паров алкоголятов металлических компонентов плёнки и кислород контактируют с поверхностью нагретой подложки, на которой происходит термолитическое окисление алкоголятов с образованием оксидной пленки. Очевидно, что этот метод можно использовать лишь для металлов, алкоголяты которых достаточно летучи. Это особенно важно для тех металлов, бета-дикетонаты (обычно применяемые в MOCVD) которых труднодоступны или нелетучи: Ti, Nb, Ta, Mo, W. Так например в табл.2-1 приведены данные о физических свойствах алкоголятов тантала, иллюстрирующие их высокую летучесть в вакууме, а также зависимость физических свойств от степени разветвленности спиртового остатка.

Табл.2-1. Свойства алкоголятов для гомологического ряда $\text{Ta}_2(\text{OR})_{10}$

Спиртовой остаток O-R	$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	Состояние при $T_{\text{комн.}}$	Давление пара, мм рт ст
O-Me	52°C	твердый	1 мм при 160°C
O-Et	21°C	жидкий	1 мм при 160°C
O- $i\text{C}_3\text{H}_7$	92°C	твердый	1 мм при 160°C

O-nBu	< комн.темп.	жидкий	1 мм при 190 °С
O-tBu	< комн.темп.	жидкий	1 мм при 160 °С

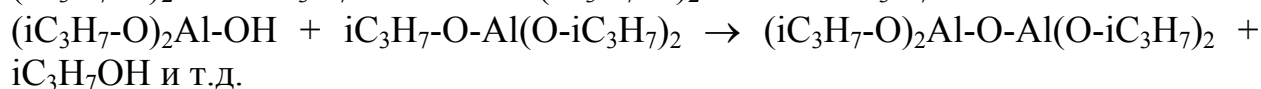
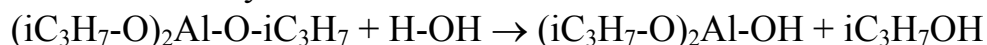
3. Экспериментальная часть

3.1. Методы работы с гигроскопичными веществами

Алкоголяты металлов, а также их смешаннолигандные производные обладают значительной чувствительностью к действию влаги воздуха. В связи с этим все операции, связанные с синтезом и использованием этих соединений необходимо проводить с учетом этого фактора. Растворы и твердые вещества должны сохраняться в сосудах с хорошо пришлифованными пробками, переливание растворов и пересыпание твердых веществ осуществляется через переходы. Образцы для рентгенографических и ИК-спектральных исследований, а также навески веществ для элементного анализа должны готовиться в сухой камере (осушитель P₂O₅).

3.2. Абсолютирование изопропилового спирта

Абсолютирование изопропилового спирта производится путем его кипячения с твердым изопропилатом алюминия Al(O-iC₃H₇)₃ в течение 6-8 часов с последующей отгонкой:



Для приготовления Al(O-iC₃H₇)₃ в колбу с 99% iC₃H₇OH добавляют алюминий в виде стружки (5 г Al на 1 л спирта), кристаллический иод (1-1.5 г) как катализатор, и кипятят с обратным холодильником до полного растворения металла по реакции:

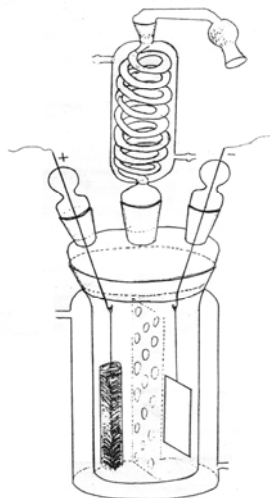
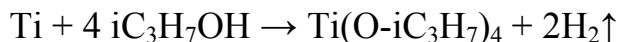


3.3. Электросинтез алкоголятов:

Изопропилаты Ti(O-iC₃H₇)₄, [Zr(O-iC₃H₇)₄(iC₃H₇OH)]₂, [Hf(O-iC₃H₇)₄(iC₃H₇OH)]₂, Nb₂(O-iC₃H₇)₁₀, Ta₂(O-iC₃H₇)₁₀.

Рассмотрим электросинтез изопропилатов перечисленных металлов на примере титана, с остальными металлами процесс проводится аналогично.

Синтез изопропилата титана осуществляется анодным растворением металлического титана (на постоянном токе, $U=110\text{В}$) в абсолютном спирте в присутствии фонового электролита LiCl по реакции:



Синтез проводят в электролизере (рис.2-4), представляющем собой стеклянную ячейку с пришлифованной крышкой с отверстиями для подсоединения электродов и обратного холодильника. В качестве анода используется брусок титана, в качестве катода - пластинка из нержавеющей стали. Оба электрода фиксируются в электролизере с помощью держателей и отделяются друг от друга (для предотвращения контакта в процессе синтеза) тефлоновой перегородкой.

Рис.2-4 Электролизер.

Электролизер снабжен охлаждающей "рубашкой", с помощью которой можно регулировать температуру реакции в процессе синтеза. Для проведения реакции в электролизер (после закрепления электродов) добавляют $\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$ в таком количестве, чтобы он полностью покрыл электроды, но не доходил до металлических контактов, (100-150мл) и рассчитанное количество (600 мг на 100 мл спирта) электропроводной добавки. Электропроводной добавкой является LiCl , предварительно высушенный при температуре 120°C , для удаления адсорбированной воды.

Электроды присоединяются к соответствующим клеммам на щитке (ток включается только с разрешения преподавателя !) Признаком начала реакции является выделение пузырьков газа на катоде. Электрохимический синтез, сопровождаемый растворением металла, проводится в течение нескольких дней, вплоть до недели. В ходе синтеза студенты проводят наблюдения за ходом процесса, фиксируют изменения цвета раствора, изменения величины тока.

После окончания электролиза, раствор переливают в круглодонную колбу и концентрируют путем отгонки спирта.

Синтез изопропилов Zr , Hf , Nb , Ta проводится аналогично, отличия состоят в способе выделения алколюатов из раствора и их очистке (обсудить с преподавателем).

Выделение алколюатов из раствора и их очистка.

Сконцентрированный на предыдущем этапе раствор $\text{Ti}(\text{O-iC}_3\text{H}_7)_4$ в $\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$ желтого цвета подвергают вакуумной дистилляции. Чистый

изопропилат титана представляет собой бесцветную жидкость ($T_{\text{кип}} 120^{\circ}\text{C}/0.05$ торр).

Изопропилат циркония $2\text{Zr}(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_4 \bullet 2 i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ является твердым при комнатной температуре кристаллосольватом, который при нагревании отщепляет молекулы спирта и полимеризуется. То же относится и к изопропилату гафния. Поэтому их очищают перекристаллизацией из абсолютного спирта.

Изопропилаты ниобия и тантала $\text{Nb}_2(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_{10}$ также являются твердыми при комнатной температуре, но они не содержат сольватных молекул спирта, поэтому их можно легко очистить дистилляцией (перегонкой в вакууме).

Идентификация $\text{Ti}(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$

Идентификация полученного соединения проводится на основе элементного анализа и ИК-спектров. При идентификации по данным ИК-спектроскопии отмечают положение характеристических полос поглощения, соответствующих колебаниям связей C-H, C-C, C=O, Ti-O, O-H (при наличии примесей спирта). Приготовление препаратов к съемке спектров ведут в сухой камере: тщательно растирают в агатовой ступке (если вещество твердое) и затем суспендируют порошок в вазелиновом масле (область спектра $750\text{-}1800\text{ см}^{-1}$) и ГХБ ($2000\text{-}3600, 1300\text{-}1500\text{ см}^{-1}$). Суспензию наносят на пластины из NaCl, которые помещают в держатель. Съемку проводят на приборе Specord 71 IR.

Химический анализ

Процентное содержание C и H определяют с использованием C-, H-, N-анализатора (элементный анализ). Содержание Ti в пробе полученного препарата определяют гравиметрическим методом (взятие навески в сухой камере, гидролиз, осторожное упаривание, прокаливание при $600\text{-}800^{\circ}\text{C}$ на воздухе 1 час). Данные химического анализа сопоставляют с теоретически рассчитанным содержанием углерода, водорода и металла.

Синтез алкоголятов активных металлов.

Щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы самопроизвольно реагируют со спиртами при комнатной температуре. Поэтому алкоголяты Na, K, Ba, Ca, La и т.п. готовят осторожным растворением небольших кусочков металлов в спирте (работа в сухой камере).

ОСТОРОЖНО !! Выделяется водород !

Возможно бурное протекание реакции !

Соблюдение правил техники безопасности при работе с щелочными металлами и горючими жидкостями !! Запрещается работа без защитной маски!

Полученные растворы иногда содержат муть или осадок вследствие окисления металла. Тогда осадок отделяют на центрифуге (10 мин, 2-3 тыс. об/мин), а прозрачный раствор декантируют.

3.4. Получение порошков титаната свинца PbTiO_3 : контролируемый гидролиз спиртового раствора $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$

Получение порошка PbTiO_3 осуществляется при гидролизе спиртового раствора $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ водным раствором ацетата свинца в стехиометрическом соотношении. Раствор $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ в $i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ с концентрацией 10-15% готовят растворением навески изопропилата титана в спирте (навески исходных веществ берутся из расчета получения 2г конечного продукта). Водный раствор ацетата свинца (концентрация ~ 17% $\text{Pb}(\text{OAc})_2$) готовят растворением кристаллического $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде, с добавкой 1-2 мл уксусной кислоты для подавления гидролиза. Содержание свинца в растворе определяется гравиметрически при осаждении его в виде PbSO_4 , либо комплексонометрическим титрованием (см. раздел про получение пленочных материалов). К спиртовому раствору $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, помещенному в колбу, снабженную мешалкой, отдельными порциями, при интенсивном перемешивании добавляют рассчитанное количество водного раствора $\text{Pb}(\text{OAc})_2$. При этом наблюдается выпадение осадка. Реакционная смесь перемешивается в течении 30 минут, а затем реакционная масса переносится в фарфоровую чашку и упаривается досуха на водяной бане. Сухой остаток растирают в ступке. (Почему нельзя отфильтровать осадок и высушивать его?).

Термолиз.

Полученный в результате гидролиза и сушки порошок исследуется с помощью термического анализа на дериватографе MOM Q-1500. Навеску 100 мг вещества, растертого в ступке, помещают в кварцевый тигель. Нагревание проводят на воздухе со скоростью 5 град/мин до температуры 900°C, регистрируют кривые TG, DTG, DTA. На основании результатов термоанализа выбирают условий отжига порошка для получения PbTiO_3 .

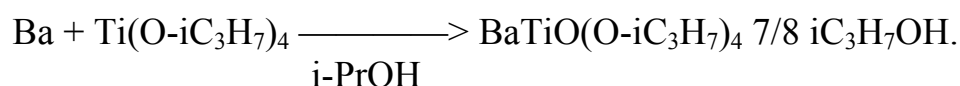
Отжиг порошка проводят в алундовом тигле объемом 5 мл на воздухе в соответствии с выбранным режимом термообработки.

Идентификация полученного порошка

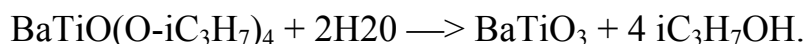
Полученный порошок исследуют методом РФА. Обработку рентгенограмм и фазовый анализ проводят на компьютере с использованием соответствующих программ. Проводят индицирование рефлексов, отнесенных к PbTiO_3 . Определяют наличие примесных фаз, обсуждают причины их образования. Также проводят седиментационный анализ на фотоседиментографе Fritsch и строят кривую распределения частиц по размерам.

3.5. Получение порошков титаната бария BaTiO_3 из биметаллического оксо-алкоголята $\text{BaTiO}(\text{O-iC}_3\text{H}_7)_4 \cdot 7/8 \text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$

Для синтеза порошка BaTiO_3 путем гидролиза алкоголятов необходимо иметь исходный раствор, содержащий алкоголяты бария и титана в стехиометрическом соотношении. Навеску металлического бария растворяют в соответствующем количестве спиртового раствора $\text{Ti}(\text{O-iC}_3\text{H}_7)_4$ с концентрацией ~10 масс.%. (предварительно очищенный от окарины барий взвешивают в бюксе под слоем гексана или бензола). Реакцию проводят в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. После полного растворения бария раствор кипятят в течение 1 часа. Условия приготовления раствора способствуют образованию в нем биметаллического оксоалкоголята. При охлаждении из раствора выпадают кристаллы состава $\text{BaTiO}(\text{O-iC}_3\text{H}_7)_4 \cdot 7/8 \text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$:



Часть полученных кристаллов вновь растворяют в $\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$ при перемешивании и кипячении, после чего осуществляют гидролиз добавлением к приготовленному окрашенному раствору водно-спиртового раствора ($\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$), взятого в 10-кратном избытке по сравнению с необходимым для проведения реакции:



Выпавший осадок кипятят в течение 0.5 часа, затем отделяют от маточника центрифугированием и высушивают при 100°C на водяной бане.

Термолиз.

Полученный в результате гидролиза и сушки порошок исследуют с помощью термического анализа аналогично тому, как это рекомендовано выше для анализа порошка PbTiO_3 . На основании результатов термоанализа выбирают условий отжига и проводят синтез порошка BaTiO_3 в алундовом тигле объемом 5 мл на воздухе.

Идентификация полученного порошка

Полученный порошок исследуют методом РФА. Обработку рентгенограмм и фазовый анализ проводят на компьютере с использованием соответствующих программ, индицируют рефлексы, отнесенных к BaTiO_3 . Определяют наличие примесных фаз, обсуждают причины их образования. Также проводят седиментационный анализ на фотоседиментографе Fritsch и строят кривую распределения частиц по размерам.

Замечание. В ходе данного синтеза выделяют промежуточный продукт – индивидуальное химическое соединение биметаллический оксо-алкоголят

$\text{BaTiO}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4 \cdot 7/8 i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Это соединение содержит барий и титан в стехиометрическом соотношении 1:1, т.е. является истинным предшественником фазы метатитаната бария BaTiO_3 .

Следует отметить, что если проводить гидролиз смешанного раствора изопропилатов бария и титана, не подвергнутого кипячению, то в результате термолиза такого продукта не получается однофазный образец BaTiO_3 , но всегда содержится примесь BaTi_4O_9 (должны ли появляться одновременно какие-либо другие фазы?). Наиболее вероятным объяснением этого экспериментального факта является то, что в таком растворе, по-видимому, происходит комплексобразование с участием молекул изопропилатов бария и титана, но образующийся комплекс имеет состав не 1:1, а 1:4, что и приводит к формированию после отжига фазы BaTi_4O_9). Однако выделить такой комплекс в кристаллическом виде и подтвердить это предположение не удается.

3.6. Получение керамики BaTiO_3 или PbTiO_3

Получение керамики проводят из порошков. Полученные порошки BaTiO_3 или PbTiO_3 тщательно перетирают в ступке под слоем ацетона, высушивают на воздухе и прессуют таблетки в прессформе диаметром 8-12 мм при усилии пресса 4-6 тонн. Спекание полученных таблеток проводят в муфельной или трубчатой печи в окислительной атмосфере (на воздухе, в кислороде) при 900, 1000, 1100°C в течение 1, 3, 8, 24 часов. Для предотвращения испарения летучего оксида свинца спекание таблеток проводят «в засыпке», т.е. под слоем порошка того же состава.

Плотность исходных прессовок и полученной керамики измеряют геометрически, а для керамики и пикнометрически. Строят кривые усадки в зависимости от температуры и времени.

3.7. Нанесение пленок PbTiO_3 из золя методом напывания.

Для нанесения пленки готовят 5-10 мл пленкообразующего раствора с суммарной концентрацией 3-5 масс.%, растворяя в абсолютном спирте необходимые количества изопропилата титана и ацетата свинца. Поскольку ацетат свинца является кристаллогидратом, то для предотвращения преждевременного гидролиза изопропилат титана предварительно стабилизируют в растворе, добавляя несколько капель ацетилацетона. Растворитель для пленкообразующего раствора должен иметь достаточно высокую вязкость и хорошо смачивать подложку, растекаться по ней при вращении на центрифуге, а не слетать в виде отдельных капель. Таким растворителем может быть втор-бутиловый спирт или метилцеллозольв. После каждого напывания подложку выдерживают несколько минут на влажном воздухе для прохождения гидролиза и испарения органического

растворителя, после чего помещают в печь, нагретую до 300°C для прогрева и частичного термоллиза (удаления органики). Для достижения толщины пленки в 1 мкм процедуру напыливания повторяют 10-20 раз, в зависимости от концентрации раствора и типа выбранного растворителя. По достижении необходимой толщины пленки проводят отжиг образца при температуре 700-900 °C для удаления органических остатков и кристаллизации вещества. Во избежание растрескивания пленки следует ограничить скорость нагрева и охлаждения образца (не более 20°/мин).

По аналогичным процедурам могут быть получены керамические и/или пленочные образцы более сложных составов, например, твердые растворы системы ЦТСЛ $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$, в частности, промышленный материал ЦТС-19 $(\text{Pb}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5)$.

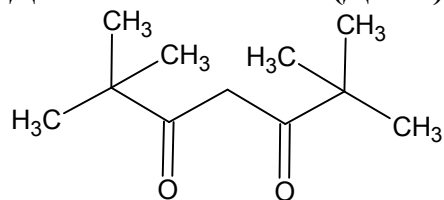
3.8. Нанесение пленок PbTiO_3 методом химического осаждения из пара (MOCVD)

Использование индивидуального изопропилата титана $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ как прекурсора в методе MOCVD возможно, т.к. он летуч и обладает высоким давлением пара, но практически неудобно, т.к. он исключительно склонен к гидролизу на воздухе, а кроме того является жидким.

Значительно более удобно для использования гетеролигандное координационное соединение бис-(изопропилато)-бис-(дипивалоилметанато)-титан (IV) $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$, которое является твердым и существенно более устойчиво к гидролизу, что позволяет несколько минут держать его на открытом воздухе (например, для взвешивания).

Получение пленки PbTiO_3 проводят методом MOCVD при использовании импульсного испарения смеси порошков летучих комплексов металлов.

Дипивалоилметан (ДПМ)



2,2,6,6-тетраметилгептандион-3,5

2,2,6,6,-tetramethyl-heptanedion-3,5 (**thd**)

3.8.1. Синтез $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$

Синтез проводится в сухой камере. 0.01-0.02 моль изопропилата титана растворяют в 20 мл пентана, высушенного над натрием. Дипивалоилметан, взятый в мольном соотношении 2:1 по отношению к $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, смешивают с 10 мл пентана, полученный раствор при

перемешивании добавляют к раствору изопропилата титана. Остатки раствора дипивалоилметана смывают 5 мл пентана и добавляют к реакционной смеси. Полученный раствор упаривают на роторном испарителе без нагревания до образования мелкокристаллического бесцветного порошка. Продукт высушивают 2 часа без нагревания в вакууме 10^{-2} торр с использованием форвакуумного насоса и ловушки, охлаждаемой жидким азотом. Очистку $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$ проводят путем сублимации в вакууме 10 торр при температуре 120-130°C.

Идентификация $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$

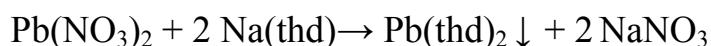
Идентификация полученного соединения проводится на основе элементного анализа (C, H, Ti) и ИК-спектров.

При идентификации по данным ИК-спектроскопии отмечают положение характеристических полос поглощения, отвечающих thd^- и $i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^-$. Сравнивают полученный спектр со спектром $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ по положению и интенсивности характеристических полос.

Химический анализ. Процентное содержание C и H определяют с использованием C-, H-, N-анализатора (элементный анализ). Содержание Ti в пробе полученного препарата определяют гравиметрическим методом (взятие навески в сухой камере, гидролиз, осторожное упаривание, прокаливание при 600-700 °C на воздухе 1 час).

3.8.2. Синтез $\text{Pb}(\text{thd})_2$

Синтез проводится по реакции:



$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 0.01 моль растворяют в 10 мл дистиллированной воды. Отдельно готовят раствор 0.03 моль дипивалоилметана в 10 мл 96% этилового спирта и раствор 0.03 моль NaOH в 50% этиловом спирте. Раствор дипивалоилметана при перемешивании приливают к раствору щелочи, если выпадает осадок $\text{Na}(\text{thd})$, то смесь перемешивают ~ 30 минут до растворения осадка. При энергичном перемешивании раствора $\text{Na}(\text{thd})$, к нему прикапывают раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Образовавшийся осадок $\text{Pb}(\text{thd})_2$ отфильтровывают и сушат в вакууме 0.01 торр (с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом). Полученный продукт хранят в запаянной ампуле или в пробирке с пришлифованной пробкой. Очистку $\text{Pb}(\text{thd})_2$ проводят сублимацией в вакууме 0.01 торр при 125-135°C.

Идентификация $\text{Pb}(\text{thd})_2$

Идентификация полученного соединения проводится на основе элементного анализа и ИК спектров. При идентификации по данным ИК спектроскопии отмечают положение характеристических полос поглощения. Сравнивают ИК спектры $\text{Pb}(\text{thd})_2$ и $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$ по положению и интенсивности характеристических полос поглощения, отвечающих аниону дипивалоилметана. Содержание свинца определяется гравиметрически или

комплексометрическим титрованием (см. ниже). Навеску ~ 0.1 г растворяют в минимальном количестве 10% азотной кислоты в кварцевом тигле.

Гравиметрическое определение свинца [5].

Определение основано на осаждении ионов свинца в виде PbSO_4 . Весовую форму получают высушиванием осадка при 500°C . Сульфат свинца довольно хорошо растворим, поэтому определение следует вести в присутствии избытка сульфат-ионов. В качестве промывной жидкости применяют сначала серную кислоту, а затем — спирт. Прибавление спирта понижает растворимость осадка сульфата свинца.

К раствору прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают на электрической плитке до появления паров серной кислоты, охлаждают, осторожно обмывают водой стенки сосуда и снова выпаривают до появления паров серной кислоты. Смесь охлаждают, добавляют 40 мл дистиллированной воды, снова нагревают около 1 ч почти до кипения и перемешивают. Когда содержимое стакана примет комнатную температуру, приступают к отделению осадка сульфата свинца через фильтровальный тигель. Промывают осадок разбавленной серной кислотой. Недостатком определения свинца в виде сульфата является необходимость промывать осадок серной кислотой, вследствие этого приходится его прокаливать. Восстановившийся при этом свинец окисляют добавлением 1 капли азотной кислоты. Тигель с осадком прокаливают при 500°C до постоянной массы.

Комплексометрическое определение свинца

Аликвоту анализируемого раствора ацетата свинца, содержащую $1.5-2 \times 10^{-5}$ моль Pb^{2+} , разбавляют водой до 100 мл, добавляют 10 мл ацетатного буферного раствора ($\text{pH} = 5.5$) и титруют 0.025 М раствором Трилона Б с ксиленоловым оранжевым от фиолетовой окраски до желтой. Приготовление ацетатного буфера: 13.5 мл ледяной уксусной кислоты + 8 г. твердого NaOH довести до 2 л дистиллированной водой.

3.8.3. Напыление пленки PbTiO_3

1. Ознакомиться с инструкцией по работе с установкой MOCVD.
2. Закрепить на подложкодержателе подложку из монокристаллического MgO , взвешенную с точностью до 4 знака. Присоединить подложкодержатель к выходному фланцу реактора.
3. Взять навески прекурсоров $\text{Pb}(\text{thd})_2$ и $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$ по 0.2 ммоль. В сухой камере навески осторожно перетереть в ступке и тщательно перемешать. В зависимости от типа используемой установки CVD - загрузить полученную смесь порошков (около 50 мг) в Г-образную ампулу со шлифом, либо спрессовать из смеси таблетку и поместить ее в барабан истирающего питателя.

4. Включение установки MOCVD производить только в присутствии преподавателя !
5. Убедиться, что вакуумная система изолирована от атмосферы, т.е. все краны закрыты. Включить форвакуумный насос, откачать установку, проверить натекание.
6. Включить блок регулировки газовых потоков. Установить величины газовых потоков: кислород - 10 л/ч, аргон - 10 л/ч. Установить рабочее давление в установке 10 мбар.
7. Включить блок терморегуляторов. Установить температуру испарителя и транспортных линий 200°C, температуру в реакторе 600°C. Дождаться выхода установки на изотермический режим.
8. Включить подачу прекурсоров в испаритель, установить необходимую скорость подачи порошка в испаритель (~ 3 мг/мин), что соответствует длительности MOCVD-процесса ок. 40 мин.
9. После окончания подачи порошка прекурсоров отключить форвакуумный насос, при этом обязательно запустить в насос воздух !! Отключить нагрев горячих линий и реактора. Заполнить реактор газовой смесью до давления 1 атм (контроль по манометру). Пропускать поток кислорода 15 л/ч, пока подложкодержатель с печью не охладятся до 100-150 °C.

3.9. Анализ полученных материалов – порошков, керамики, пленок.

Порошкообразные вещества.

Полученный порошок исследуют методом РФА. Проводят индентирование рентгенограммы и фазовый анализ с использованием соответствующих программ на персональном компьютере. Определяют наличие примесных фаз, обсуждают причины их образования. Также проводят седиментационный анализ и строят кривую распределения частиц по размерам.

Керамика.

Керамику исследуют методами РФА, а также совместно с преподавателем методом растровой электронной микроскопии (требуется напыление проводящего слоя), анализируют керамическую микроструктуру, размер и однородность кристаллитов.

Анализ полученной пленки

Подложку с пленкой взвешивают и находят массу пленки, рассчитывают ее толщину.

Пленку изучают в оптическом микроскопе (на просвет и отражение) с увеличением $\times 100$. Устанавливают характер морфологии поверхности пленки, ее однородность, наличие посторонних частиц, трещин.

Пленку исследуют методами РФА, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (требуется напыление проводящего слоя). Анализируют размер и форму зерен, проводят количественный анализ состава, сопоставляют состав пленки и состав испаренной смеси прекурсоров.

Обработка дифрактограммы

По дифрактограмме проводят фазовый анализ пленки с использованием соответствующих программ на персональной ЭВМ. Определяют дифракционные максимумы, отвечающие отражениям монокристаллической подложки MgO (включая бета-линии). Устанавливают наличие в пленке PbTiO₃. Рассчитывают текстурные коэффициенты для имеющихся отражений по формуле:

$$TK_{hkl} = I_{hkl}^0 / I_{hkl}^{st} / n \sum_n \frac{I_{hkl}^0}{I_{hkl}^{st}}$$

На основании сравнения значений TK_{hkl} делают вывод о наличии и типе текстуры пленки.

По оставшимся линиям на дифрактограмме проводят определение возможных примесных фаз в пленке. На основании результатов фазового и текстурного анализа делают вывод о необходимом изменении состава исходной смеси порошков или условий нанесения пленки.

4. Требования к составлению отчёта

Отчет о выполнении задачи должен содержать:

- 1) Введение, описывающее цели и задачи работы, а также выбранные объекты исследования (1 стр.);
- 2) Литературный обзор о состоянии исследований по теме задачи на момент выполнения работы (кратко). При составлении обзора возможно использования ресурсов Интернета (2-4 стр.);
- 3) Экспериментальную часть – описание всех экспериментальных действий, подробные методики синтеза с указанием всех навесок в граммах и молях, а также всех условий синтеза (2-3 стр.);
- 4) Результаты анализа полученных соединений, результаты расшифровки рентгенограмм, результаты индирования и расчета экспериментальных параметров решетки, соответствующие рисунки и таблицы (3-4 стр.);
- 5) Обсуждение результатов и выводы (1 стр.);
- 6) Возможные новые ссылки по теме задачи, найденные в результате литературного поиска.

5. Контрольные вопросы

1. В чем заключается суть алкоксометода, его преимущества и недостатки.
2. К каким функциональным материалам относится PbTiO_3 .
3. Приведите наиболее типичные сегнетоэлектрические составы.
4. Поясните на примере строения $\text{M}^{\text{II}}\text{TiO}_3$ причину возникновения сегнетоэлектрических свойств.
5. Перечислите методы получения алколютов металлов (помимо электрохимического синтеза).
6. Опишите способ абсолютирования $i\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.
7. В чем смысл добавки фонового электролита при проведении электрохимического синтеза ?
8. Объясните, чем определяется способ введения свинцового компонента при синтезе PbTiO_3 .
9. Опишите методику комплексонометрического определения свинца.
10. Почему не рекомендуется использовать нагревание для ускорения сушки $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$?
11. Почему при синтезе $\text{Pb}(\text{thd})_2$ используется избыток $\text{Na}(\text{thd})$?
12. Что представляет собой порошок, полученный в результате соосаждения $\text{Ti}(\text{O}-i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ и $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ и упаривания?
13. На основе каких принципов выбирается растворитель для определения размера частиц с помощью фотоседиментографа?

14. Нарисуйте структурные формулы изопропилатов титана, циркония, гафния, ниобия, тантала. Как разница в молекулярном строении этих веществ сказывается на их термической устойчивости и летучести ?
15. В чем отличие процессов получения BaTiO_3 и PbTiO_3 ?
16. Какие проблемы могут возникнуть в случае отжига порошков BaTiO_3 и PbTiO_3 при температуре, на 50-100°C превышающей оптимальную ?

6. Литература:

♦ рекомендуемая

1. Турова Н.Я., Яновская М.И. "Оксидные материалы на основе алколюлятов металлов" Неорг.материалы, 1983, т.19, N5, с.693-706.
2. Шрейдер В.А., Туревская Е.П., Козлова Н.И., Турова Н.Я. "Прямой электрохимический синтез алколюлятов металлов" Изв.АН СССР, сер. хим., 1981, N8, с.1687-1692.
3. Яновская М.И. , Туревская Е.П. , Турова Н.Я. и др. "Прозрачная керамика $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, полученная с помощью алкоксотехнологии", Неорг. материалы, т.23, N4, с.658-661.
4. К.Накамото, ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений, М.: "Мир", 1991.-536с. (с.252-297)
5. Крешков А.П. "Основы аналитической химии, т.2", М.: "Химия", 1976.-480с. (с.405)

♦ дополнительная

6. Применение алкоксотехнологии для получения порошков и пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Е.П. Туревская, Н.И. Козлова, Н.Я.Турова, Б.А. Поповкин, М.И. Яновская, О.В.Федосеева, Ю.Н. Веневцев. Сверхпроводимость:физика, химия, техника, 1989, т.2, №9.
7. N.Ya.Turova, E.P.Turevskaya, V.G.Kessler, M.I.Yanovskaya, The Chemistry of Metal Alkoxides, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, 2001.
8. D.C.Bradley, R.C.Mehrotra and D.P.Gaur "Metal Alkoxides", Academic Press, London, New York, San Francisco, 1978.
9. T.J. Leedham. From proposal to product:scaling up the chemical synthesis of MOCVD oxide precursor. Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.415, 1996 Material Research Society