

SUMMARY. By means of spectrophotometric and pH-potentiometric methods the complex formation of palladium (II) ion with OEDP in aqueous solutions ($C_{\text{Pd(II)}} = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) at different ratios has been studied. Formation stability constants for the complexes PdHLC_2^{3-} , PdLC_2^{4-} and concentration distribution of the complexes have been computed.

1. Кабачник М.И., Ластовский Р.П., Медведь Т.Я. и др. // Докл. АН СССР. -1967. -177, № 3. -С. 582—585.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988. -С. 544.
3. Амиров В.Р., Сапрыкова З.А. // Журн. неорган. химии. -1984. -29, № 8. -С. 2138—2140.
4. Воронцов И.И., Афонин Е.Г., Антипин М.Ю. // Там же. -2002. -47, № 10. -С. 1591—1595.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

5. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б., Сергиенко В.С. // Там же. -2000. -45, № 4. -С. 592—598.
6. Rizkalla E.N., Zaki M.T.M., Ismail M.I. // Talanta. -1980. -27. -P. 715—719.
7. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. -М.: Наука, 1964.
8. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
9. Zekany L., Nagypal I. // Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by P.J. Leggett. -New York: Plenum Press, 1985. -P. 291—353.
10. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants. -New York: Plenum Press, 1976. -Vol. 4. -P. 107.
11. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений: в 2-х ч. -М.: Мир, 1978. -Ч. 2.

Поступила 20.07.2005

УДК 546.882/883

О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ МЕТАНІОБАТУ КОБАЛЬТУ

Вивчено процес утворення метаніобату кобальту CoNb_2O_6 зі структурою колумбіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. В системі $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$ показано можливість утворення вузької області гомогенності при $0 \leq y \leq 0.1$. Вивчено електрофізичні характеристики матеріалів системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ та встановлено, що присутність Nb_2O_5 у матеріалі значно погіршує його діелектричні властивості у НВЧ-діапазоні, в той час як часткова нестача оксиду ніобію приводить до помітного зменшення його діелектричних втрат.

Бінарні сполуки ніобатів із загальною формулою MNb_2O_6 (де М — Mg, Zn, Ni, Co тощо) викликають значний інтерес при розробці нових діелектричних матеріалів з низькими діелектричними втратами ($\text{tg}\delta \ll 10^{-3}$) у НВЧ-діапазоні [1—3]. Наприклад, матеріали на основі ZnNb_2O_6 та MgNb_2O_6 з діелектричною проникністю ϵ відповідно 25 та 19 у діапазоні НВЧ характеризуються високою електричною добротністю ($Q = 1/\text{tg}\delta$), яка на частоті 10 ГГц складає 8300 та 9400 [2]. Застосування таких матеріалів при розробці сучасної НВЧ-апаратури дозволяє значною мірою підвищити чутливість та селективність каналів зв'язку і тим самим забезпечити високу ефективність та надійність передачі даних. Порівняно з магній та цинкмісними колумбітами метаніобати кобальту та нікелю характеризуються дещо нижчими величинами електричної добротності ($Q=4000$ на 10 ГГц), проте відрізняються значно

кращою температурною стабільністю властивостей. Зокрема, температурний коефіцієнт діелектричної проникності (τ_ϵ) для CoNb_2O_6 становить $-30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ на відміну від MgNb_2O_6 , для якого $\tau_\epsilon = -70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [2, 3]. Тому метаніобати кобальту є перспективними сполуками для створення нових термостабільних діелектричних НВЧ-матеріалів.

Відомо, що бінарні ніобати типу MNb_2O_6 мають кристалічну структуру колумбіту AB_2O_6 , яка утворена з нескінченних зигзагоподібних ланцюгів кисневих октаедрів, сполучених спільними ребрами [4]. Для цієї структури характерно упорядкування катіонів, що знаходяться в середині кисневих октаедрів у позиціях А і В. Таке впорядкування може призводити до зниження діелектричних втрат у колумбіті, що є характерним для багатьох впорядкованих структур [5]. У невпорядкованому або частково впорядкованому стані окремі позиції (як А, так і В) можуть бути розпо-

© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, А.Г. Білоус, 2006

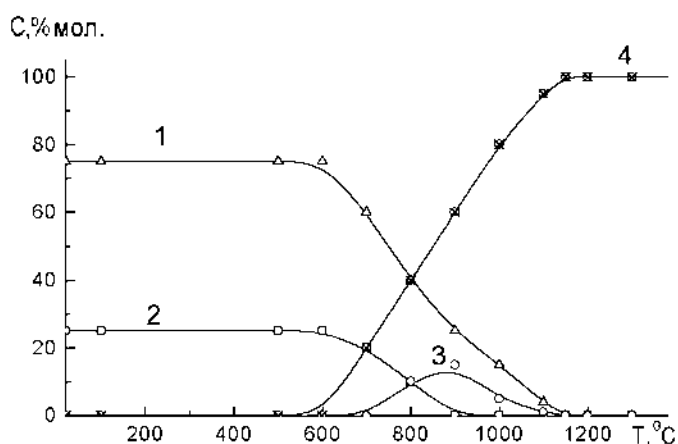
ділені між йонами M^{2+} і Nb^{5+} [4], внаслідок чого виникають внутрішні напруженості кристалічної ґратки і тим самим зростають діелектричні втрати. Можна очікувати, що як розмір йону M^{2+} , так і співвідношення концентрації M та Nb впливатиме на особливості кристалічної структури колумбіту і, як наслідок, — на електрофізичні властивості матеріалу, зокрема на величину діелектричних втрат у НВЧ-діапазоні. Проте в літературі відсутні детальні дані щодо таких досліджень.

Слід відмітити, що отримання однофазних метаніобатів MNb_2O_6 значною мірою залежить від умов синтезу. Наприклад, у випадку $MgNb_2O_6$ навіть при високих температурах термообробки ($T > 1100^\circ C$) синтезований колумбіт містить проміжні продукти реакцій, зокрема $Mg_4Nb_2O_9$, що не дозволяє отримувати матеріали із заданими властивостями [6]. Проте, на відміну від метаніобату магнію, дані щодо утворення метаніобату кобальту $CoNb_2O_6$ в літературі відсутні.

Тому метою даної роботи було вивчення фазових перетворень при синтезі $CoNb_2O_6$ та дослідження впливу часткової нестехіометрії по кобальту та ніобію на фазовий склад, кристалічну структуру та електрофізичні властивості матеріалів системи $Co_{1-x}Nb_2O_{6-x}$.

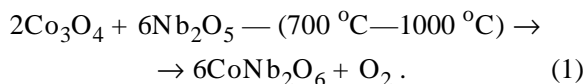
Метаніобат кобальту отримували методом твердофазних реакцій, використовуючи оксиди кобальту та ніобію категорії ос.ч. Відповідні кількості вихідних реагентів змішували з допомогою вібромлину у водному середовищі впродовж 4 год. З висушених порошоків пресували заготовки дискової форми. Термообробку заготовок проводили в інтервалі температур $20\text{—}1400^\circ C$ протягом 4 год. Для синтезу полікристалічних матеріалів шихту, що пройшла попередню термообробку при $1100\text{—}1200^\circ C$, подрібнювали у вібромліні та запресовували у заготовки, які спікали при $1350\text{—}1400^\circ C$. Фазовий склад та кристалографічні параметри зразків після термообробки вивчали за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу, на дифрактометрі ДРОН-3У з CuK_α -випромінюванням. Діелектричні параметри синтезованих матеріалів досліджували на частоті 10 ГГц методом діелектричного резонатору.

Згідно з результатами рентгенофазового аналізу (РФА) суміші вихідних оксидів $Co_3O_4\text{—}3Nb_2O_5$, утворення ніобату кобальту починається при $700^\circ C$ (рисунок). При цій температурі суміш містить значні кількості вихідних оксидів

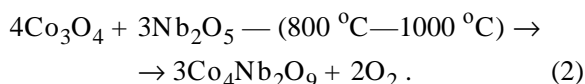


Фазовий склад суміші $Co_3O_4\text{—}3Nb_2O_5$ в залежності від температури термообробки: 1 — Nb_2O_5 ; 2 — Co_3O_4 ; 3 — $Co_4Nb_2O_9$; 4 — $CoNb_2O_6$.

Co_3O_4 та Nb_2O_5 . Присутній у шихті Nb_2O_5 відповідає суміші його високотемпературних форм. При підвищенні температури термообробки до $1000^\circ C$ вміст $CoNb_2O_6$ збільшується, про що свідчить посилення інтенсивності відповідних рентгенівських рефлексів. У той же час інтенсивність рефлексів, які відповідають вихідним оксидам, зменшується. Це вказує на те, що утворення метаніобату кобальту відбувається безпосередньо за рахунок взаємодії оксидів кобальту та ніобію:



Слід відмітити, що при температурах, вищих за $800^\circ C$, взаємодія оксидів кобальту та ніобію приводить до утворення проміжної фази $Co_4Nb_2O_9$ (рисунок, крива 3). Це супроводжується різким зниженням інтенсивності рефлексів Co_3O_4 , які повністю зникають при $900^\circ C$. В той же час аналіз дифрактограм, знятих при $900^\circ C$, вказує на значний вміст (5—10%) вихідного Nb_2O_5 . Така зміна інтенсивностей рентгенівських рефлексів вказує на те, що в інтервалі температур $800\text{—}1000^\circ C$ процес утворення $Co_4Nb_2O_9$ проходить незалежно від $CoNb_2O_6$ за рахунок взаємодії Co_3O_4 і Nb_2O_5 :

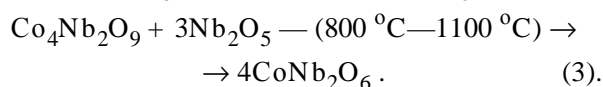


При температурах, вищих за $1000^\circ C$, рефлекси, що відповідають $Co_4Nb_2O_9$, на дифрактограмах повністю зникають, що супроводжується помітним зменшенням вмісту Nb_2O_5 . Це вказує на той факт, що в заданому температурному ін-

Фазовий склад та діелектричні параметри на частоті 10 ГГц полікристалічних матеріалів складу $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$

x	Фазовий склад	ϵ	Q
-0.1	CoNb_2O_6 , $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	16.8	6000
-0.05	CoNb_2O_6	17.5	6500
-0.03	CoNb_2O_6	17.5	7500
0.0	CoNb_2O_6	18.2	4500
0.03	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	18.0	2500
0.05	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.8	1500
0.1	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.5	500
0.15	CoNb_2O_6 , Nb_2O_5	17.0	100

тервали $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ повністю реагує з рештою вихідного Nb_2O_5 , утворюючи CoNb_2O_6 :



Виходячи з встановлених реакцій, що відбуваються при утворенні CoNb_2O_6 , можна зробити висновок, що для отримання однофазного колумбіту необхідно прожарювати суміш вихідних реагентів при температурі, вищій за $1000\text{ }^\circ\text{C}$, максимально зменшуючи швидкість нагріву в інтервалі $800—1000\text{ }^\circ\text{C}$ з метою виключення присутності проміжної фази $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ в кінцевому продукті.

Аналіз рентгенівських дифрактограм, знятих на полікристалічних зразках системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$, для $x > 0$ вказує на присутність додаткової фази Nb_2O_5 , в той час коли для $-0.05 \leq x \leq 0$ утворюється однофазний колумбіт (таблиця). При збільшенні концентрації кобальту в системі до $-0.05 > x$ на дифрактограмах з'являються рефлекси, які відповідають фазі $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. У випадку від'ємних значень x формулу $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ можна представити у вигляді $(1-x)\text{CoNb}_{2/1-x}\text{O}_{6/1-x}$ або $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$, де $y = -2x/1-x$, що відповідає присутності вакансій в позиціях ніобію та кисню. Тому експериментальні дані, отримані у випадку $0 > x$, вказують на можливість існування вузької області гомогенності в межах $0 \leq y \leq 0.1$ частково вакантної структури колумбіту $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$.
Результати вимірювань діелектричних вла-

стивостей матеріалів системи $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ представлені в таблиці. Отримані дані вказують на те, що у вивченому інтервалі концентрації величина співвідношення Co/Nb практично не впливає на значення діелектричної проникності (ϵ), що змінюється в межах 17—19. В той же час присутність додаткової фази Nb_2O_5 значною мірою зменшує електричну добротність матеріалу (Q), що, вірогідно, пов'язано з частковим відновленням Nb^{2+} до Nb^{4+} . Найвищі значення електричної добротності отримані для складу при $x = -0.03$.

РЕЗЮМЕ. Изучен процесс получения метаниобата кобальта CoNb_2O_6 со структурой колумбита, рассмотрены возможные пути оптимизации условий твердофазного синтеза. В системе $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$ показана возможность образования узкой области гомогенности при $0 \leq y \leq 0.1$. Изучены электрофизические характеристики материалов системы $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ и установлено, что присутствие Nb_2O_5 в материале заметно ухудшает диэлектрические свойства в СВЧ-диапазоне, в то время как частичный недостаток оксида ниобия приводит к заметному уменьшению его диэлектрических потерь.

SUMMARY. The formation of cobalt niobate CoNb_2O_6 with the columbite structure was studied, and the optimization of solid state reaction technique of this compound is discussed. It has been shown a possibility of the formation of narrow homogeneity region at $0 \leq y \leq 0.1$ in the system $\text{CoNb}_{2-y}\text{O}_{6-y}$. Electrophysical properties of the materials $\text{Co}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_{6-x}$ have been studied. It has been found that the presence of impurity Nb_2O_5 to a large extent worsens the microwave dielectric properties of a material whereas partial deficiency results noticeably decrease its dielectric loss.

1. Lee H.J., Kim I.T., Hong K.S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1997. -**36**. -P. 1318.
2. Pullar R.C., Breeze J.D., Alford N.M.cN. // Key Engineering Materials. -2002. -**224-226**. -P. 1—4.
3. Zhang Y.C., Wang J, Yue Zh.X. et al. // Ceramics international. -2004. -**30**. -P. 87—91.
4. Dos Santos C.A., Zawislak L.I., Antonietti V. // J. Phys.: Condens. Matter. -1999. -**11**. -P. 7021—7033.
5. Akbas M.A., Davies P.K. // J. Amer. Ceram. Soc. -1998. -**81**, № 3. -P. 670—676.
6. Ananta S., Brydson R.N., Thomas W. // J. European Ceramic Soc. -1999. -**19**. -P. 355—362.