

УДК 546/3-77/883'21.06 : 539.215.2

О.З. Янчевский, А.В. Крамаренко, А.Г. Белоус

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Проведены исследования по синтезу из растворов оксидов ниобия и тантала. Определены условия, позволяющие получать мягкие, легко фильтруемые осадки гидратированных оксидов; установлены температуры кристаллизации соответствующих оксидов. Полученные Nb_2O_5 и Ta_2O_5 кристаллизуются в низкотемпературных δ -формах гексагональной сингонии и состоят из наноразмерных частиц соответственно 20—30 и 10—20 нм.

Оксиды ниобия и тантала широко используют для создания функциональной керамики с ценными сегнето-, пьезо-, пироэлектрическими, оптическими, СВЧ-резонансными характеристиками [1—5]. Свойства оксидной керамики во многом определяются степенью агрегации, формой и чистотой частиц исходного порошка: снижение размера частиц приводит к заметной интенсификации всех диффузионных процессов и равносильно повышению давления, действующего на спекаемый образец [6]. Поскольку предел механического измельчения составляет около 1 мкм [7], условием создания высокоплотной бездефектной керамики является использование в качестве исходных мелкодисперсных частиц. Одним из наиболее распространенных методов синтеза мелкодисперсных частиц является осаждение из растворов. Природа порошков, полученных из растворов, в значительной степени определяется химической и термической предысторией осадков и гелей [8, 9]. Недостатком получения гидратированных оксидов ниобия и тантала путем осаждения является гелеобразная форма осадков, которые плохо фильтруются и отмываются от примесных ионов [10]. В то же время указанные в литературе низкие значения их рН осаждения — 1.5 для $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ и 2.5 для $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ [11] позволяют избавиться от большинства посторонних ионов, осаждающихся при более высоких значениях рН. На качество конечного продукта, количество сорбированных примесей и эффективность их удаления существенно влияет размер частиц [12]. Поэтому целью данной работы было установление оптимальных условий осаждения и термообработки гидратированных оксидов ниобия и тантала, позволяющих получить чистые вы-

сокодисперсные порошки, и исследование их морфологических и структурных особенностей.

Гидратированные оксиды ниобия и тантала осаждали из сольватированных в изопропанол (х.ч.) пентахлоридов $NbCl_5$, $TaCl_5$ (ос.ч.) водным раствором аммиака (х.ч.). При фиксированном рН образование гидратированных оксидов можно представить уравнением:



где М — Nb, Ta.

В реактор при постоянном перемешивании с заданной скоростью подавали спиртовой раствор пентахлорида ниобия (тантала) и водный раствор аммиака. Контроль за величиной рН среды и расходом осадителя (NH_4OH) осуществлялся иономером универсальным ЭВ-74 с блоком автоматического титрования БАТ-15. Для предупреждения разогрева и поддержания постоянной температуры реакционной смеси реактор охлаждали на водяной бане.

Осаждение $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ проводили при рН 1.2, 1.5, 1.8, 2.1, 2.4, 2.7, 3.0, 3.5, 4.0. Для осаждения $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ были выбраны значения рН 2.2, 2.5, 2.8, 3.1, 3.5, 4.0, 4.5. Свежеосажденные осадки переносили на стеклянный пористый фильтр и определяли коэффициент фильтрации (K_{Φ}) по формуле Дарси [13]:

$$K_{\Phi} = (Q \cdot L) / (S \cdot H \cdot T),$$

где Q — объем фильтрата (cm^3), прошедшего через слой осадка L (см) с площадью поверхности S (cm^2) при разрежении H (см водяного столба) за время T (с).

Для повышения достоверности данных коэффициент фильтрации каждой партии осадка рас-

считывали как среднее арифметическое трех измерений. При отмывке осадка от примесных ионов на начальной стадии использовали дистиллированную воду из расчета 20 мл/г осадка, затем осадок дважды репульпировали с промежуточной отмывкой тем же расходом воды. После второй репульсации окончательно промывали гидратированные оксиды ниобия и тантала бидистиллированной водой из расчета 20 мл/г осадка. Для дальнейших исследований образцы осадков высушивали на воздухе при 340—350 К.

Термический анализ продуктов осаждения проводили на установке Q-1000 ОД-102 при скорости нагрева 5 К/мин. В качестве эталона использовали оксид алюминия. ИК-спектры поглощения в области 400—4000 см⁻¹ образцов, запрессованных в таблетки с бромидом калия, записывали на спектрометре SPECOR-1 М30 I.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (CoK_α-излучение; λ = 0.178897 нм). При расшифровке фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Размер частиц порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе JСХА Superprobe 733 (JEOL, Япония).

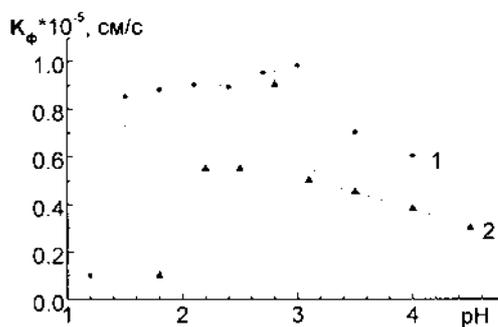


Рис. 1. Зависимости коэффициентов фильтруемости свежесозаженных осадков $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (2) от pH осаждения.

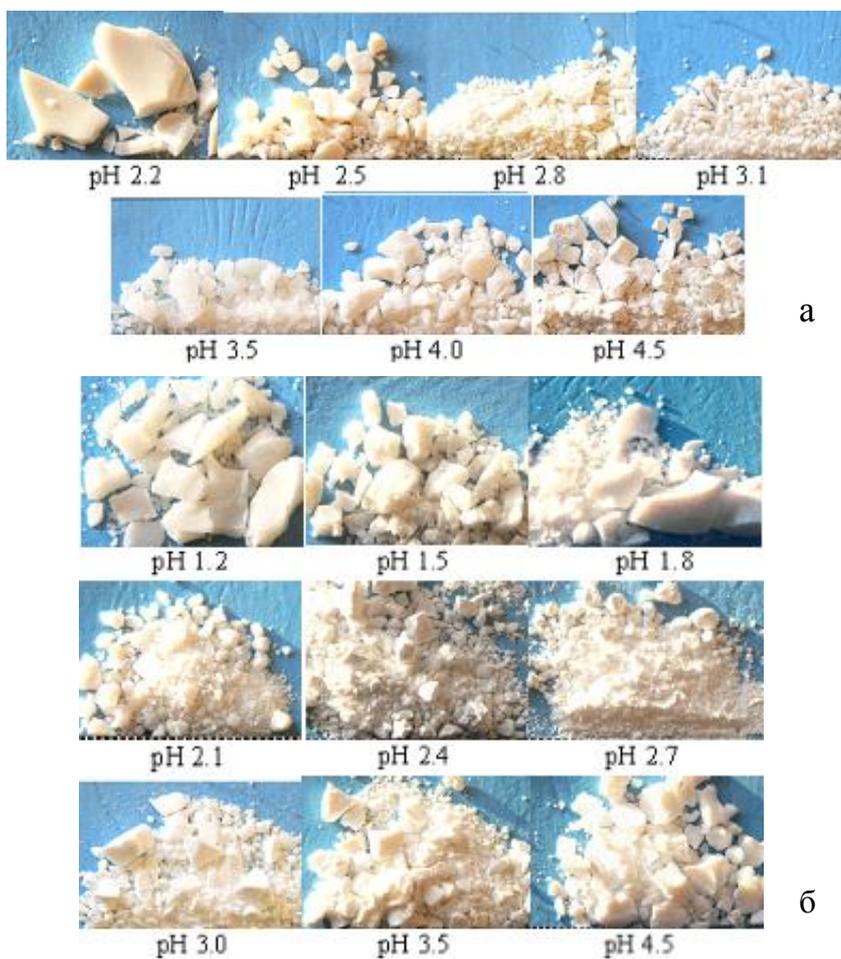


Рис. 2. Фотографии высушенных на воздухе ($T=340\text{—}350\text{ К}$) осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) (масштаб 2:1).

Как видно из рис. 1, характер зависимостей $K_{\phi}(\text{pH}_{\text{осажд}})$ свежеполученных осадков гидратированных оксидов ниобия и тантала существенно отличается. Для $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ высокие значения фильтрации осадка отмечаются в узком диапазоне pH с максимумом при 2.8 ($K_{\phi}=0.9 \cdot 10^{-5}$ см/с). В то же время для $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ высокие коэффициенты фильтрации осадка ($0.9\text{—}1.0 \cdot 10^{-5}$ см/с) сохраняются в широком диапазоне pH (1.5—3.0). На величину фильтрации оказывает влияние ряд факторов — размер агрегатов и составляющих его частиц, прочность агрегатов, степень обводненности осадка [14]. Нами было проведено визуальное сравнение воздушно-сухих осадков гидратированных оксидов ниобия и тантала, полученных при различных pH осаждения (рис. 2). При высоких и при низких значениях pH осаждения высушенные осадки представляют прочные стеклообразные агрегаты с желто-

ватым оттенком. Наиболее рассыпчатые и относительно мало обводненные осадки $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ образуются при pH осаждения 2.8, а осадки $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ — при значениях pH 2.7. Таким образом, несмотря на значительно более низкие значения pH начала осаждения гидратированного оксида тантала по сравнению с гидратированным оксидом ниобия оптимальные значения pH их осаждения практически одинаковы. Поэтому для дальнейшего исследования осадки высокодисперсных оксидов ниобия и тантала были получены при pH ~ 2.7—2.8.

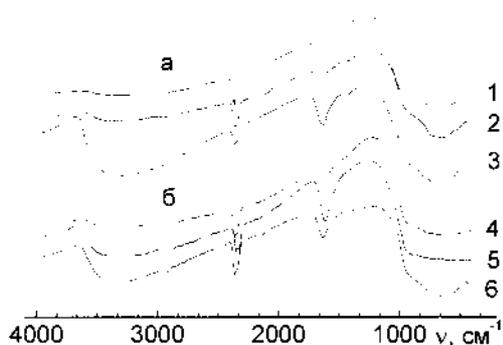


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) после различных режимов термообработки: 1 – 770; 2 – 640; 3 – 350; 4 – 640; 5 – 420; 6 – 390 К.

Все синтезированные гидратированные оксиды ниобия и тантала в воздушно-сухом состоянии рентгеноаморфны. ИК-спектры рентгеноаморфных порошков оксидов ниобия и тантала при различных температурах приведены на рис. 3. Широкая асимметричная полоса поглощения при $3450\text{—}3150\text{ см}^{-1}$ и узкая полоса при $1620\text{—}1640\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в осадках кристаллизационной воды [14]. С повышением температуры содержание воды в образцах снижается и практически исчезает при 670 К для $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ и при 770 К для $Ta(OH)_5$. Полоса в области $1140\text{—}1100\text{ см}^{-1}$ относится к связи металл—кислород [15]. Полоса поглощения при $950\text{—}930\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к двойной связи металл—кислород [15], намного сильнее выражена в гидратированном оксиде ниобия. Этот факт можно объяснить более высоким содержанием ОН-групп в гидроксосоединениях тантала и меньшей склонностью гидроксосоединений тантала к процессам оксольции [10]. Полоса поглощения в области $600\text{—}700\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям цепей $Nb\text{—}O\text{—}Nb$ и $Ta\text{—}O\text{—}Ta$ [17].

Исследованию термического поведения гидратированных оксидов $M_2O_5 \cdot xH_2O$ посвящено

большое число работ [17—23]. Непостоянство количества воды и состава гидратированных оксидов ниобия и тантала обуславливает различие их термических превращений. Гидратированный оксид тантала обезвоживается и кристаллизуется при значительно более высоких температурах, чем гидратированный оксид ниобия. Кроме того, температуры, отвечающие экзоэффектам кристаллизации каждого из оксидов, в зависимости от метода получения несколько отличаются: от 810 [19] до 900 К [20] для Nb_2O_5 и от 980 [21, 22] до 1000 К [23] — для Ta_2O_5 . Синтезированные осадки $M_2O_5 \cdot xH_2O$ характеризуются наличием эндоэффекта при 380—400 К, совпадающим со значительной потерей массы — удалением физически связанной воды (рис. 4). Температуры полного обезвоживания $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ составляют 710, а $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ — 870 К, что согласуется с данными работ [20, 21]. Ряд слабых экзоэффектов в диапазоне 700—880 К на кривой ДТА гидратированного оксида тантала может быть обусловлен образованием нескольких аморфных фаз Ta_2O_5 [21]. Кристаллизации оксидов ниобия и тантала отвечают экзоэффекты соответственно при 830 и 960 К.

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные осадки гидратированных оксидов

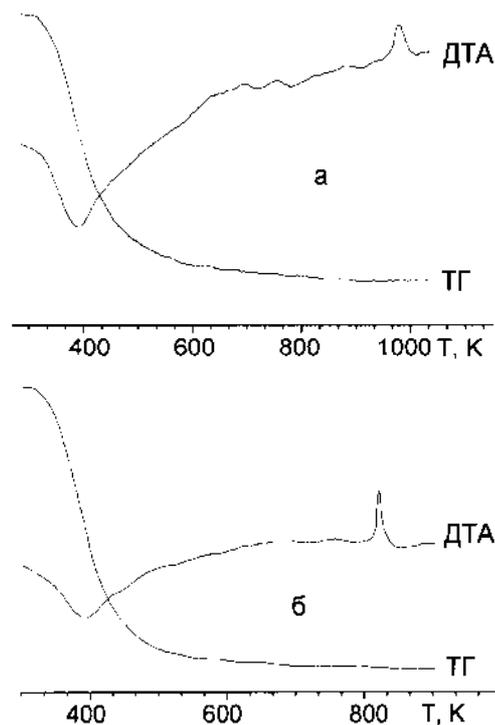


Рис. 4. Кривые ДТА высушенных на воздухе осадков гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б).

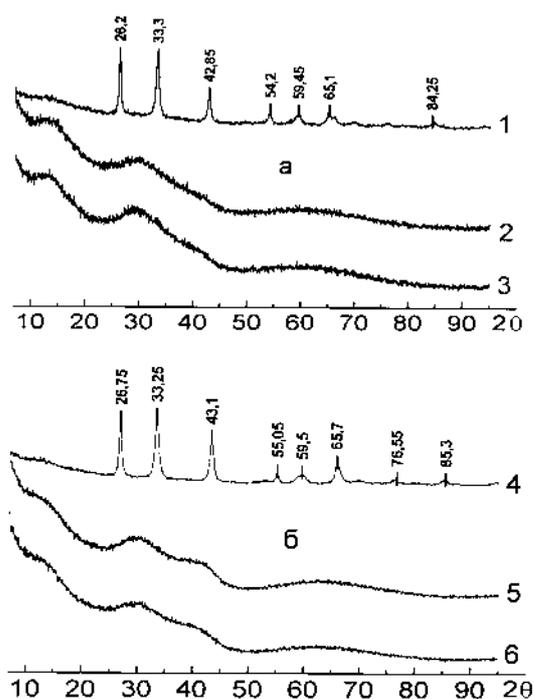


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы гидратированных оксидов ниобия (а) и тантала (б) после термообработки: 1 — 830; 2 — 770; 3 — 530; 4 — 960; 5 — 920; 6 — 670 К.

тантала и ниобия остаются рентгеноаморфными в широком температурном интервале (рис. 5). Кристаллический оксид ниобия образуется при температурах выше 800 К, а оксид тантала кристаллизуется выше 950 К. Эти данные на 30–50 К ниже температур кристаллизации оксидов ниобия и тантала, полученных путем топохимических реакций [22]. Синтезированные из растворов оксиды ниобия и тантала являются δ -формами и кристаллизуются в гексагональной сингонии с параметрами: $a=0.3607$ нм, $c=0.3935$ нм для ниобия и $a=0.3624$ нм, $c=0.3880$ нм для тантала [24].

Для уменьшения концентрации ионов хлора в осадке гидратированных оксидов ниобия и тантала была ограничена скорость осаждения и проводилась тщательная промывка осадка моно- и бидистиллированной водой.

При синтезе M_2O_5 из растворов со значительными отклонениями от оптимальных параметров (большая скорость осаждения, высокие значения pH и температур термообработки) образуются прочные агрегаты, которые требуют значительного механического размола. Размер частиц Nb_2O_5 в этом случае может достигать 5600, а Ta_2O_5 — 510 нм [25]. Полученные нами аморф-

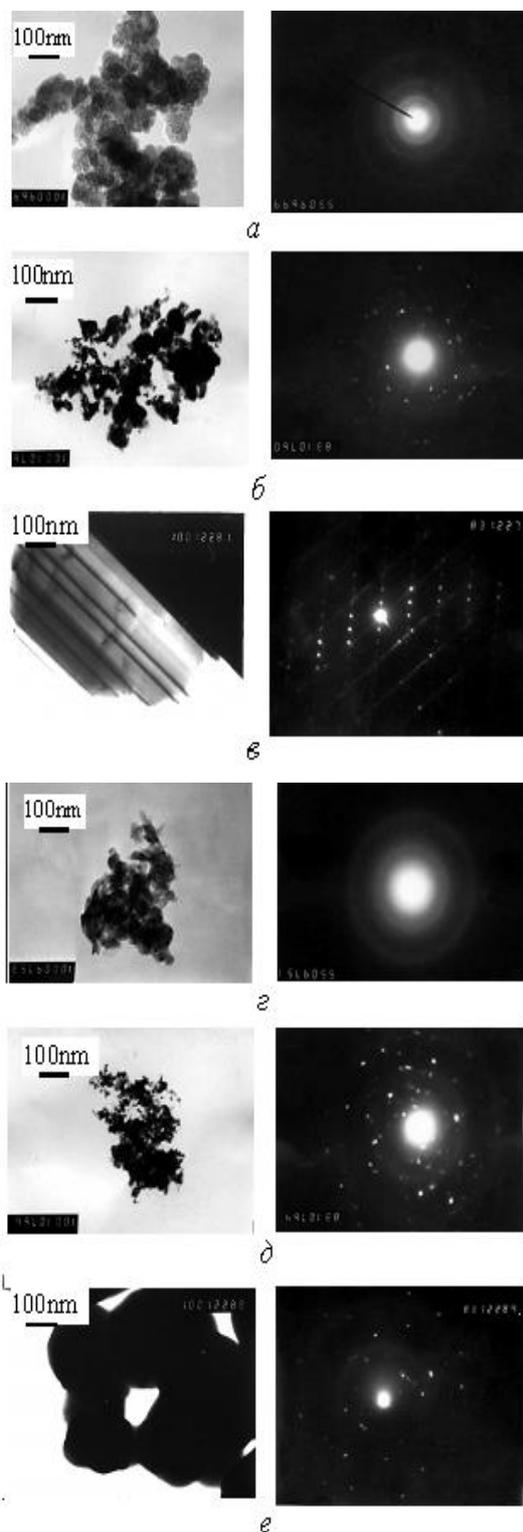


Рис. 6. Электронные микрофотографии и электрограммы полученных из растворов аморфных (а, з), кристаллических (б, д) и выпускаемых промышленных (в, е) оксидов ниобия (а–в) и тантала (в–е).

ные частицы гидратированных оксидов $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ представляют собой агломераты, размеры которых составляют около 300—500 и 200—300 нм соответственно, состоящие из мельчайших частиц не более 5—10 нм (рис. 6, а, з). Различие между кристаллическим и рентгеноаморфным состоянием часто обусловлено не структурой, а лишь степенью дисперсности частиц [13]. Это подтверждается данными электронографии высушенных на воздухе образцов осадков $Nb_2O_5 \cdot mH_2O$ и $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$: дифракционная картина из нескольких размытых колец свидетельствует о наличии дальнего порядка. Таким образом, структура воздушно-сухих гидратированных оксидов $M_2O_5 \cdot xH_2O$ подобна кристаллической структуре низкотемпературных модификаций оксидов. При переходе "аморфных" гидратированных оксидов в кристаллическое состояние агломераты распадаются на наночастицы с размерами 20—40 (Nb_2O_5) и 10—20 нм (Ta_2O_5), тогда как промышленные реактивы оксидов ниобия и тантала (ос.ч.) имеют размеры 200—400 и 200—300 нм соответственно (рис. 6, б, в, д, е).

РЕЗЮМЕ. Проведено дослідження з синтезу із розчинів оксидів ніобію і танталу. Визначено умови, що дозволяють отримувати м'які осадки гідратованих оксидів, що легко фільтруються; встановлено температури кристалізації відповідних оксидів. Одержані Nb_2O_5 і Ta_2O_5 кристалізуються у низькотемпературних δ -формах гексагональної сингонії й складаються з нанорозмірних часток відповідно 20—30 і 10—20 нм.

SUMMARY. The effect of precipitate conditions on the properties of niobium and tantalum oxides was investigated, also were determined the conditions of preparing soft and easily filtrated precipitates and temperatures of its crystallizing. Prepared oxides of niobium and tantalum crystallized in lowtemperature δ -forms, and consists of particles with sizes 20—30 nm accordingly.

1. Лайнс М., Глас А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. -М.: Мир, 1981.
2. Hann L., Nomyra S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1976.

- 15, № 6. -P. 1059—1063.
3. Wainer E., Wentworth C. // J. Amer. Cer. Soc. -1952. -35, № 2. -P. 207—214.
4. Galasso F.S., Layden G.K., Flinchbaugh D.E. // J. Chem. Phys. -1966. -44, № 7. -P. 2703—2707.
5. Lee H.J., Kim I-T., Hong K.S. // Jpn. J. Appl. Phys. -1997. -36. -P. 1318.
6. Лукин Е.С. // Тр. МХТИ. -1982. -В. 123. -С. 5—16.
7. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / Пер. с япон. -М.: Энергия, 1976.
8. Беляков А.В., Лукин Е.С. // Тр. МХТИ. -1987. -В. 146. -С. 5—17.
9. Мальков М.А., Андрианов Н.Т., Тихонов А.П. // Там же. -1985. -В.137. -С. 103—111.
10. Файрбротер Ф. Химия ниобия и тантала. -М.: Химия, 1972.
11. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1971.
12. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1974.
13. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. -Л.: Химия, 1980.
14. Nakamoto K. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. -New York, 1963.
15. Hughes M.A. // J. Less-Common Metals. -1964. -№ 6. -P. 232—238.
16. Sathyanarayana D.N., Patel C.C. // J. Anorg. Allg. Chem. -1967. -P. 103—108.
17. Рожненко С.П., Квашиченко А.П., Сединкин В.А. // Укр. хим. журн. -1975. -46, № 2. -С. 208, 209.
18. Лапицкий А.В., Симанов Ю.П., Ярембаш Е.И. // Журн. физ. химии. -1952. -26, № 1. -С. 56—59.
19. Holtzberg F., Reisman A., Berry M., Berkenblet M. // J. Amer. Chem. Soc. -1957. -79. -P. 2039—2043.
20. Морозов И.С. // Журн. неорган. химии. -1956. -1, № 4. -С. 791—798.
21. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В., Коровин С.С. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2000. -№ 3. -С. 28—31.
22. Сахаров В.А., Иванова Н.Е., Коровин С.С., Захаров М.А. // Журн. неорган. химии. -1974. -19, № 3. -С. 579—584.
23. Титова В.А., Козель В.Е., Слатинская И.Г. и др. // Там же. -1976. -21, № 2. -С. 308—313.
24. Powder diffraction file-2 (PDF-2) International Center of Diffraction Data. Cards № 28-0317, 19-1299.
25. Агулянская Л.А., Балабанов Ю.И., Агулянский А.И. // Журн. прикл. химии. -1989. -№ 9. -С. 2043—2046.

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

Поступила 25.03.2005