

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЕНТАОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО АНТИСОЛЬВЕНТНОГО ОСАЖДЕНИЯ

**К.А. Смирнова[@], аспирант, В.В. Фомичев, профессор,
Д.В. Дробот, заведующий кафедрой, Е.Е. Никишина, доцент**

Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: smirnova_xenia@mail.ru

Методом сверхкритического флюидного антисольвентного (SAS) осаждения получены ультрадисперсные и наноразмерные оксиды $T(\delta)\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ из метилатов ниобия и тантала состава $M_2(\text{OMe})_{10}$ (где $M - \text{Nb, Ta}$) в качестве предшественников.

Ключевые слова: SAS-технология, СКФ-микронизация, пентаоксид ниобия, пентаоксид тантала, электрохимический синтез, алкоксид, метилат ниобия, метилат тантала.

OBTAINING NANOSIZED NIOBIUM AND TANTALUM PENTOXIDES BY USING SUPERCRITICAL ANTISOLVENT FLUID TECHNOLOGY

К.А. Smirnova[@], V.V. Fomichev, D.V. Drobot, E.E. Nikishina

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

[@] Corresponding author e-mail: smirnova_xenia@mail.ru

Niobium and tantalum methylates with common formula $M_2(\text{OMe})_{10}$, where $M - \text{Nb, Ta}$, have been synthesized as precursors by electrochemical synthesis for obtaining niobium and tantalum oxides. Ultradispersed and nanosized oxides $T(\delta)\text{-Nb}_2\text{O}_5$ and $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ were obtained by supercritical fluid technology. The samples are characterized by different methods (chemical analysis, DTA-DTG, XRD, IR-spectroscopy, grain size analysis). It is shown that under the experimental conditions amorphous particles of niobium and tantalum pentoxides are formed, which react to form the crystalline state at temperatures of 600°C and 750°C respectively. Crystallization temperature of $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$ obtained by SAS-technology significantly lower than the crystallization temperature of the same tantalum pentoxide obtained by heterophasic method (900°C). The particle size of the annealed tantalum pentoxide is in the range of nanosized materials, particle size of the annealed niobium pentoxide qualifies them as ultradispersed.

Keywords: SAS-technology, supercritical fluid, niobium oxide, tantalum oxide, electrochemical synthesis, alkoxide, niobium methylate, tantalum methylate.

Введение

Оксиды ниобия и тантала занимают особое место в химии и технологии редких элементов: они являются одной из основных товарных форм на этапе переработки первичных концентратов и исходными соединениями в технологиях получения функциональных материалов различного назначения. Из пентаоксидов ниобия и тантала получают высокочистый феррониобий, никель-ниобий, металлические ниобий и тантал, а также их карбиды. Пентаоксид ниобия, благодаря высокому показателю преломления и низкому оптическому поглощению в видимой области и в ИК-диапазоне, находит применение в оптике. Высокочистый Nb_2O_5 вводят

в состав оптического стекла (линзы очков), в частности, в качестве одного из компонентов, заменяющих оксид свинца [1]. Пентаоксид тантала применяется в катализе, как оптический материал для электролюминесцентных дисплеев, а также в атомной технике – при варке стекла, поглощающего гамма-излучение [2]. Положительные результаты получены в настоящее время благодаря применению электретных пленок на основе пентаоксида тантала в таких областях медицины, как челюстно-лицевая хирургия, стоматология, травматология и ортопедия [3].

Существуют различные способы получения пентаоксидов ниобия и тантала: прокаливание гидроксидов при 600-1000°C, гидролиз пентахлоридов ниоб-

ия и тантала, сжигание металлов, низших оксидов, хлоридов и/или карбидов [4], однако в ряде случаев получаемые оксиды не удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к материалам, используемым в вышеперечисленных областях.

Технология SAS (Supercritical AntiSolvent), или СКФ-технология, основанная на способности сверхкритического флюида диоксида углерода ($СК-CO_2$) выступать в роли осадителя полярных веществ из неполярных растворителей, используется как метод диспергирования для получения микро- и наночастиц веществ. Обязательным условием успешной реализации метода являются хорошая растворимость растворителя во флюиде и практически полная нерастворимость микронизируемого вещества в $СК-CO_2$, а также в образующейся в процессе смеси полярного растворителя и $СК-CO_2$ [5, 6]. Преимуществами СКФ-технологии являются возможность получения вещества (материала) свободного от растворителя, с узким распределением частиц по размерам [6] в «мягких» условиях, без использования высоких температур и механического воздействия. Она используется для микронизации широкого круга фармацевтических субстанций, для получения препаратов пролонгированного действия, например, липосомальных [7], однако в технологиях получения неорганических функциональных материалов применение метода SAS сегодня ограничено: стоит упомянуть, например, работу [8] по получению порошков ацетатов самария, иттрия, как прекурсоров сверхпроводниковых элементов.

По нашему мнению, использование SAS-технологии открывает широкие перспективы и возможности для получения микро- и наночастиц оксидов металлов. При этом высокие требования предъявляются к прекурсорах оксидных материалов и методам их обработки: чистота, стабильность, технологичность процесса получения, растворимость в органических растворителях, низкие температуры плавления и испарения, низкая токсичность. Перечисленным требованиям удовлетворяют алкоксиды ниобия и тантала, полученные электрохимическим методом [9, 10]. Свойства выбранного прекурсора и правильно подобранная методика его обработки позволяет управлять составом и микроструктурой конечного материала.

Цель данной работы состоит в получении методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения ультрадисперсных (>100 нм) и наноразмерных (<100 нм) пентаоксидов ниобия и тантала, характеризующихся высокой фазовой однородностью и чистотой.

Экспериментальная часть

Прекурсорами для получения пентаоксидов ниобия и тантала служили метилаты состава $M_2(OMe)_{10}$, где M – Nb, Ta, синтезированные, как описано в [11, 12],

электрохимическим методом с использованием ячейки без разделения анодного и катодного пространств и электродов: (-) катод – платина, (+) анод – ниобий или тантал в зависимости от синтезируемого алкоксида.

Для полученных продуктов $Ta_2(OMe)_{10}$ найдено, % масс: 16.2 C, 3.95 H; вычислено, % масс: 17.9 C, 4.5 H; для $Nb_2(OMe)_{10}$ найдено, % масс: 23.5 C, 6.6 H; вычислено, % масс: 24.2 C, 6.1 H. Как видно, во всех случаях содержание углерода и водорода меньше расчетного что, по-видимому, связано с протеканием процесса гидролиза на стадии пробоподготовки.

На стадии получения метилатов использовали следующие материалы и реактивы: металлические пластины ниобия, тантала, платины, металлическая стружка магния (чистота 99.9%), метанол (Merck KgaA, чистота $\geq 99.5\%$, х.ч.), водный раствор аммиака (ГОСТ 24145 – 80, о.с.ч.), хлорид лития (Merck KgaA, ч.). Вследствие чувствительности метилатов к влаге, метанол осушали, согласно методике [13], нагреванием с металлической стружкой магния. Конечное содержание воды составило менее 0.01%. Хлорид лития для проведения электролиза в спиртовых средах обезвоживали по методике, описанной в работе [9]. Газообразный CO_2 имел чистоту 99.9% (ГОСТ 8050-85).

Получение порошков оксидов ниобия и тантала методом SAS проводили с помощью лабораторной системы диспергирования, модель SAS-50 (Thar Technologies, США), принципиальная схема, которой приведена на рис. 1.

Перед опытом в сухом боксе готовили раствор метилата ниобия (тантала) заданной концентрации объемом 30 мл и переносили его в герметизированную круглодонную колбу. После того, как температура и давление в системе достигали нужного значения (температура внутри системы $40^\circ C$, температура термостата $-3^\circ C$, давление $P=100$ атм) и аппарат был готов к использованию, однопоршневым насосом высокого давления, снабженным полимерной прокладкой, порционно перекачивали раствор из колбы в реактор. По истечении времени процесса в сосуде V1 наблюдали образование белого порошка пентаоксида ниобия и/или тантала.

Анализ на содержание C, H выполняли на приборе Heraeus CHN-O-RAPID. Содержание металлов в алкоксидах ниобия и тантала определяли гравиметрическим методом [14]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) [15] проводили на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdely; MOM, Венгрия). Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение $CuK\alpha$, вращение образца непрерывное (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02° , экспозиция 10с) режим в интервале углов 2θ $5-100^\circ$) [16]. При идентификации фаз использовали картотеку ICDD – JCPDS. ИК-спектры образцов в виде суспензий в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany [17].

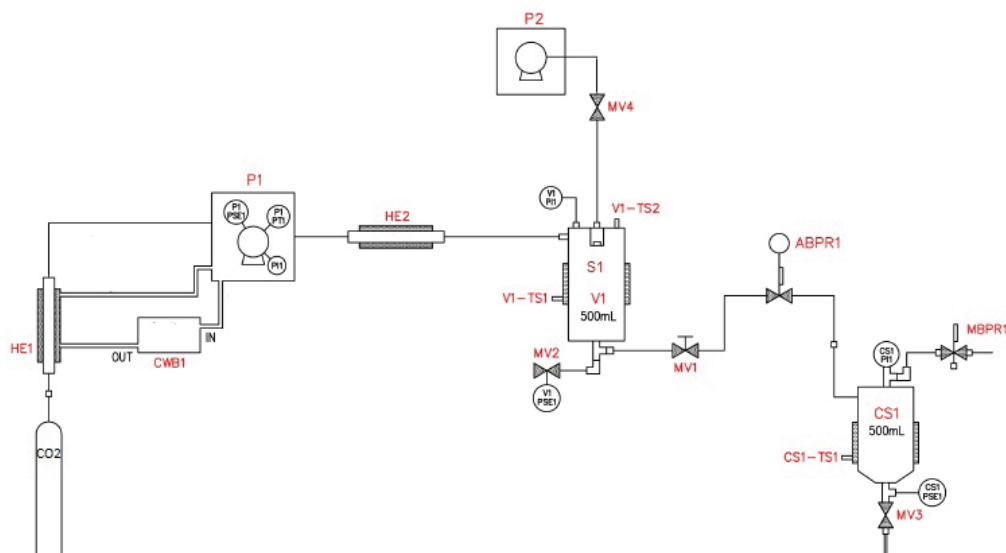


Рис. 1. Принципиальная схема установки SAS-50: HE1 – охлаждающий теплообменник низкого давления; CWB1 – циркуляционный термостат; P1 – насос высокого давления CO₂; HE2 – электрический нагревающий теплообменник; P2 – насос растворов высокого давления; S1 – коаксиальное сопло; V1 – сосуд формирования частиц; ABPR1 – автоматический регулятор давления; CS1 – циклонный сепаратор низкого давления; MBPR1 – механический регулятор давления; MV1 – MV4 – краны высокого давления; V1 – TS1 – термопара нагревательной рубашки сосуда V1; V1 – TS2 – термопара контроля внутри сосуда V1; CS1 – TS1 – термопара нагревательной рубашки сепаратора CS1.

Анализ размеров частиц порошков M₂O₅, где M = Nb, Ta, подвергнутых термообработке при t=900°C, проводили на лазерном анализаторе дисперсии и размеров частиц серии LS 13320 фирмы Beckman Coulter.

Результаты и их обсуждение

С использованием SAS-технологии нами получены пентаоксиды ниобия и тантала, вероятную схему образования которых можно представить следующим образом:

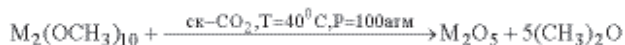


Схема носит обобщенный характер и не отражает состава промежуточной паровой фазы, кото-

рая переменна во времени.

По данным химического анализа, найдено для Ta₂O₅, % масс: С 4.49, Н 1.69 и для Nb₂O₅, % масс: 2.48 С, 1.96 Н.

Наличие углерода и водорода в полученных оксидах может быть обусловлено присутствием в них некоторого (незначительного) количества неразложившегося прекурсора, либо сорбцией продуктов реакции и паров воды. Такой вывод подтверждают и результаты ИК-спектроскопического исследования полученных порошков оксидов ниобия и тантала. В ИК-спектрах оксидов ниобия и тантала наблюдается много схожих полос поглощения, в частности, полосы при 3343 см⁻¹, 3392 см⁻¹ соответствуют колебаниям ОН-групп воды. Поглощение в области 1632 см⁻¹, 1630 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями молекул координа-

Таблица 1. Интерпретация полос поглощения в ИК-спектрах полученных пентаоксидов ниобия и тантала

Волновое число, см ⁻¹		Отнесение полос поглощения
Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	
3343	3392	Валентные колебания ОН-группы воды, связанные водородной связью (ν _{ОН})
2930	2926-2853	Валентные колебания связи С-Н (ν _{СН})
1632	1630	Деформационные колебания молекул воды (δ _{Н2О})
1456	1462	Асимметричные деформационные колебания С-Н (ν _{ас})
1160-1023	1123-1023	Асимметричные группировки Nb (Ta)-O
882-638	637	Валентные симметричные колебания мостиковых связей Nb(Ta)-O-Nb(Ta), образующие «бесконечные цепи»

ционно-связанной или адсорбированной воды.

Имеются также полосы в области 900–600 см⁻¹, характерные для кислородных соединений (оксидов и гидроксидов) полимерной структуры, образующих «бесконечные» цепи М—О...М.

В табл. 1 представлены волновые числа и отношение полос поглощения в ИК-спектрах порошков

пентаоксидов ниобия и тантала.

Исследование процесса термолитиза полученных порошков оксидов ниобия и тантала проводили в интервале температур от 20 до 1000°C. В качестве примера представлена термогравитогамма оксида тантала (рис. 2).

В обоих случаях на кривой ДТА наблюдаются два эффекта – один эндотермический (140-185°C –

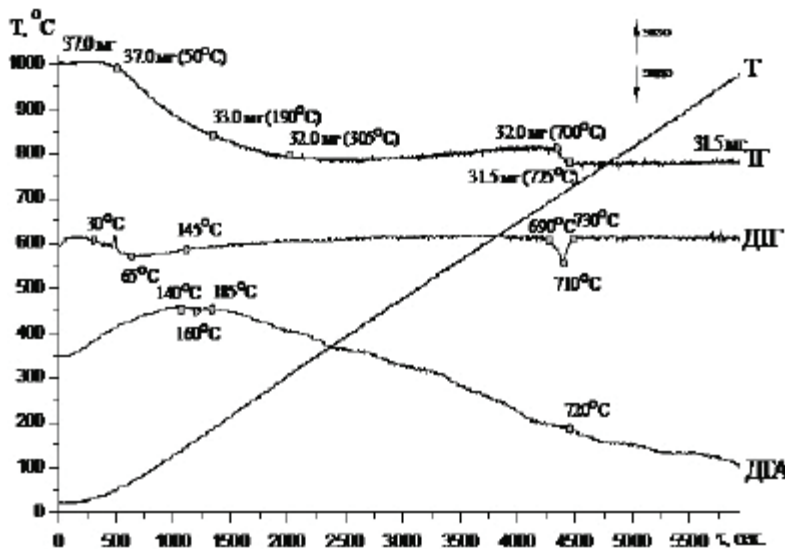


Рис. 2. Термогравитогамма оксида тантала Ta₂O₅.

в случае пентаоксида тантала и 240-295°C – в случае пентаоксида ниобия), отвечающий процессу испарения воды и органической фазы из пористой структуры образца, и один экзотермический (720°C – в случае Ta₂O₅ и 560°C – в случае Nb₂O₅), относящийся переходу из аморфного состояния в кристаллическое.

Для идентификации полученных модификаций оксидов ниобия и тантала проведено рентгенофазовое исследование порошков оксидов ниобия и тантала после термической обработки.

Согласно рентгенофазовому анализу, вплоть до температур кристаллизации образцы полученных оксидов оставались рентгеноаморфными. Исходя из термогравитогамм порошков оксидов ниобия и тантала, выбраны температуры отжига порошков: T=650°C и T=750°C для пентаоксида тантала, T=500°C и T=600°C – для пентаоксида ниобия. Однако РФА показал, что при температуре T=650°C для Ta₂O₅ и при температуре T=500°C для Nb₂O₅ образцы оставались рентгеноаморфными, в то время как в отожженных образцах при T=750°C для пента-

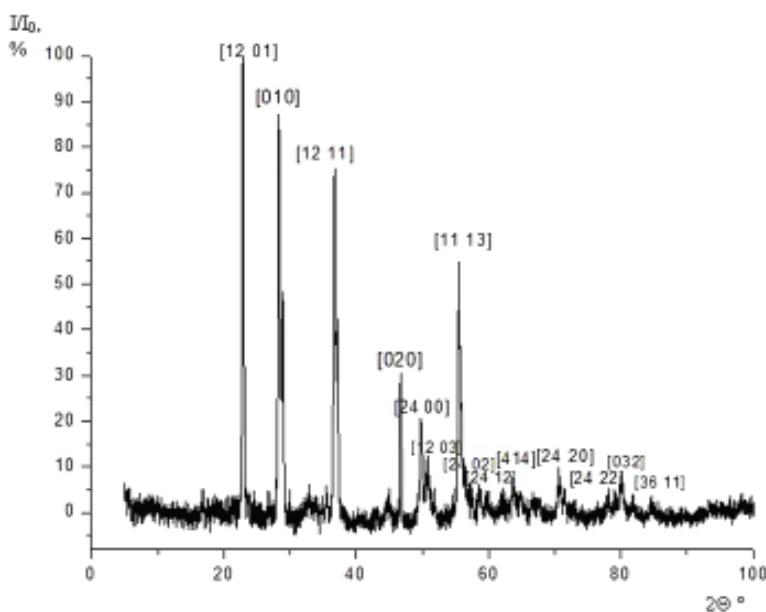


Рис. 3. Дифрактограмма порошка пентаоксида тантала, подвергнутого термической обработке при T = 750°C.

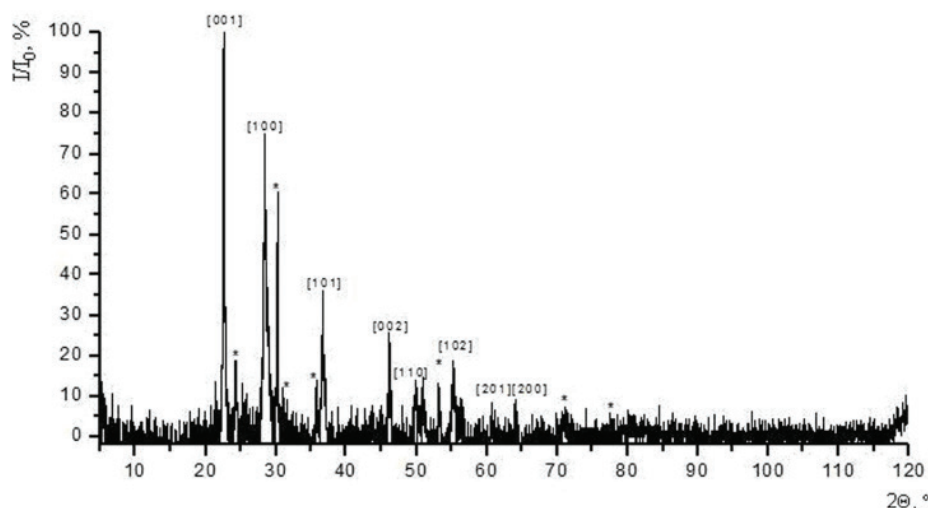


Рис. 4. Дифрактограмма порошка пентаоксида ниобия, подвергнутого термической обработке при $T = 600^{\circ}\text{C}$.

Таблица 2. Условия термического отжига и кристаллографические характеристики пентаоксидов ниобия и тантала

Оксид	Темп. отжига, $^{\circ}\text{C}$	τ , ч	Продукт разложения	Сингония	Параметры решетки	Параметры решетки из картотеки ICDD-JCPDS
Ta_2O_5	750	15	$T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$	ромбическая	$a = 43.99 \pm 0.12 \text{ \AA}$; $b = 3.892 \pm 0.012 \text{ \AA}$; $c = 6.203 \pm 0.006 \text{ \AA}$	$a = 43.997 \text{ \AA}$; $b = 3.894 \text{ \AA}$; $c = 6.209 \text{ \AA}$ (№ 79-1375)
Nb_2O_5	600	15	$TT(\delta)\text{-Nb}_2\text{O}_5$	гексагональная	$a = 3.610 \pm 0.013 \text{ \AA}$; $c = 3.927 \pm 0.004 \text{ \AA}$	$a = 3.607 \text{ \AA}$; $c = 3.925 \text{ \AA}$ (№ 28-0317)

оксида тантала и $T=600^{\circ}\text{C}$ для пентаоксида ниобия формируется кристаллическая решетка. На рис. 3, 4 представлены дифрактограммы продуктов термической обработки. Рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки порошков пентаоксида тантала свидетельствует о том, что при $T=750^{\circ}\text{C}$ образуется $T(\gamma)$ модификация Ta_2O_5 . При термической

обработке пентаоксида ниобия при $T=600^{\circ}\text{C}$ образуется $TT(\delta)$ модификация Nb_2O_5 .

В табл. 2 даны фазовый состав, сингонии, значения параметров решеток порошков пентаоксидов ниобия и тантала после термической обработки. Температура кристаллизации оксида $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$, полученного методом сверхкритического антисольвентного

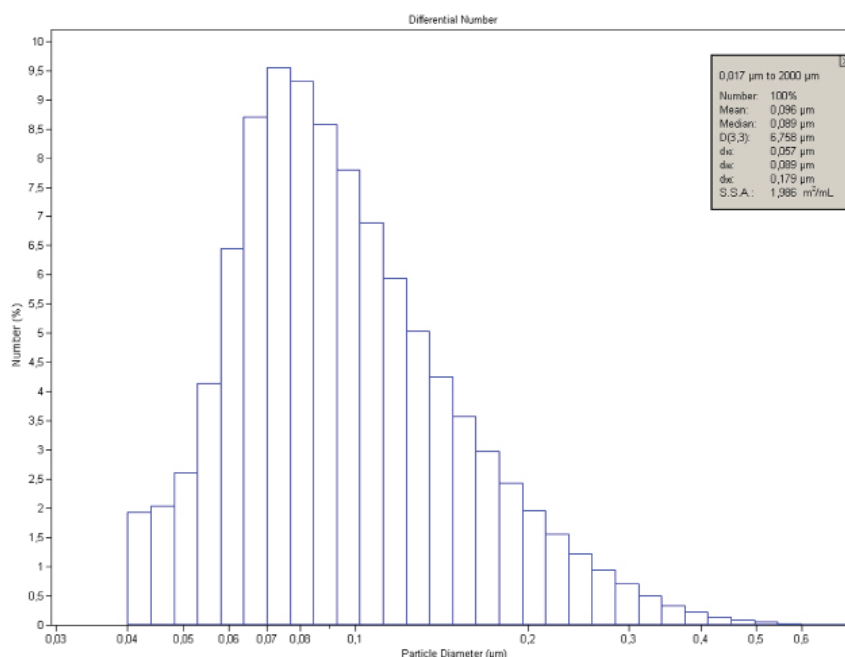


Рис. 5. Распределение частиц пентаоксида тантала по размеру ($T_{\text{отжига}} = 750^{\circ}\text{C}$).

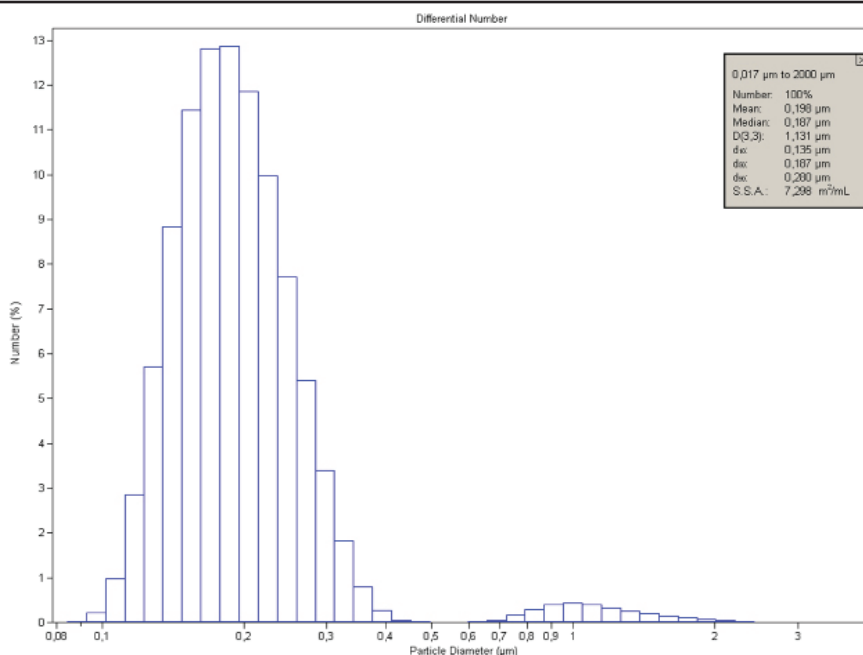


Рис. 6. Распределение частиц по размеру оксида ниобия ($T_{\text{отжига}} = 600^{\circ}\text{C}$).

осаждения, составляет 750°C , что существенно ниже, чем температура кристаллизации той же модификации пентаоксида тантала, полученного гетерофазным методом (900°C) [18].

Измерения размеров частиц полученных образцов порошков оксидов ниобия и тантала после термической обработки показывают (рис. 5, 6), что преобладают частицы с размерами 40–600 нм (содержание наноразмерной фракции – частицы до 100 нм – 61%) для пентаоксида тантала и частицы с размером 100–500 нм (содержание ультрадисперсной фракции 97%) для пентаоксида ниобия.

Выводы

1. Электрохимическим методом синтезированы и охарактеризованы метилаты ниобия и тантала состава $M_2(\text{OMe})_{10}$, где M – Nb, Ta, являющиеся прекурсорами для получения пентаоксидов ниобия и тантала по SAS-технологии.

2. С использованием технологии сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения (SAS) получены ультрадисперсные и наноразмерные оксиды $T(\delta)\text{-Nb}_2\text{O}_5$ и $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$. Образцы охарактеризованы комплексом методов (ХА, ДТА-ДТГ, РФА, ИК-спектроскопии, гранулометрии).

3. Показано, что в условиях эксперимента формируются аморфные частицы пентаоксида ниобия и тантала, которые переходят в кристаллическое состояние при температурах 600°C и 750°C , соответственно. Температура кристаллизации пентаоксида $T(\gamma)\text{-Ta}_2\text{O}_5$, полученного методом сверхкритического антисольвентного осаждения, существенно ниже, чем температура кристаллизации той же модификации пентаоксида тантала, полученного гетерофазным методом (900°C).

4. Размер частиц отожженного пентаоксида тантала лежит в диапазоне наноразмерных материалов, размер частиц пентаоксида ниобия позволяет квалифицировать их как ультрадисперсные.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №15-03-04436.

Список литературы:

1. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн. 2 : учебник для ВУЗов / Под ред. Коровина С.С. М.: МИСИС, 1999. 464 с.
2. Bach D. EELS investigations of stoichiometric niobium oxides and niobium-based capacitors : dissertation des akademischen grades eines Doctors der Naturwissenschaften. 2009. S. 204.
3. Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н. Химия и технология ниобия и тантала. Простые и сложные оксиды. М.: Изд-во МИТХТ, 2013. 178 с.
4. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г., Елютин А.В., Захаров А.М. Ниобий и тантал. М: Металлургия, 1990. 296 с
5. Cansell F, Aymonnier C. // J. Supercrit. Fluids. 2009. V. 47(3). P. 508–516.
6. de Villiers M.M., Aramwit P., Kwon G.S. Nanotechnology in Drug Delivery. USA: Springer, 2009. 663 p.
7. Паренаго О., Покровский О., Устинович К. // Наноиндустрия. 2013. Т. 43. № 5. С. 62–72.
8. Reverchon E., DeMarco I., Della Porta G. // J. Supercrit. Fluids. 2002. V. 23. P. 81–87.
9. Hubert-Pfalzgraf L.G. // J. Materials Chem. 2004. V. 14. P. 3113–3123.
10. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I., Karpov L.Ya. Metal Alkoxides.

Chemistry Handbook. Kluwer Academic Publishers, 2001. 562 p.

11. Щеглов П.А., Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные (синтез, свойства и применение): автореферат дис. . . . канд. хим. наук. Москва, 2002. 25 с.

12. Turova N.Ya., Korolev A.V., Tchebukov D.E., Beloson A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.I. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 21. P. 3869–3880.

13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер. с англ. Л.В. Христенко / под ред. Ю.А. Пентина М. : Мир, 1991. 536 с.

14. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом

производстве. М.: Академкнига, 2006. 352 с.

15. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 188 с.

16. Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А. Рентгенофазовый анализ: методические указания. Томск: ТПУ, 2007. 40 с.

17. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Рыбакова А.В., Фролова Т.В. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. 230 с.

18. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Львовский А.И., Дробот Д.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 5. С. 49–54.