

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ МАЛОВОДНЫХ ГИДРОКСИДОВ НИОБИЯ И ТАНТАЛА НА ФАЗОВЫЙ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

Е.Е. Никишина*, доцент, Е.Н. Лебедева, старший научный сотрудник,

А.И. Львовский, старший научный сотрудник,

Д.В. Дробот, заведующий кафедрой

кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов,

нано- и композиционных материалов им. К.А. Большакова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

*Автор для переписки, e-mail: helena_nick@mail.ru

В работе представлены результаты исследований физико-химических свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала – предшественников для получения пентаоксидов ниобия и тантала с заданным фазовым и гранулометрическими составами.

Ключевые слова: маловодный гидроксид, пентаоксид, ниобий, тантал, термическое разложение, полиморфные превращения, плотность, размер частиц.

Введение

Получение материалов на основе той или иной фазы является разрешением классической триады «состав – структура – свойство». При этом отклонение от стехиометрии (состав) определяет, в конечном счете, потребительские свойства материала. В 70-х годах прошлого столетия академиком И.В. Тананаевым триада была дополнена четвертой составляющей: «состав – структура – свойство – гранулометрия (дисперсность)». Это дополнение носит принципиальный характер, так как взаимодействия в системе «твердое – твердое» (различные варианты широко распространенных твердофазных методов получения сложноксидных фаз) во многом зависят от дисперсности, следовательно, реакционной способности порошков исходных оксидов. В настоящее время развитием данного направления явился переход к химии наноразмерных материалов.

Получение материалов с заданной дисперсностью (вплоть до наноразмерных) во многих случаях базируется на химии предшественников (прекурсоров), природа которых в значительной мере определяет свойства материалов.

Маловодные гидроксиды (МВГ) ниобия и тантала состава $MO_{0.5+2.0}(OH)_{4+1} \cdot mH_2O$ (M = Nb, Ta) являются перспективными предшественниками в процессе получения M_2O_5 (M = Nb, Ta) с регулируемым фазовым и гранулометрическим составами. Термин «маловодный гидроксид» относится к фазам переменного состава по отношению к оксо-, гидроксо- и аквагруппировкам, полученным гетерофазным взаимодействием и отличающимся высоким содержанием пентаоксидов в своем составе (свыше 70 масс.% Nb_2O_5 и свыше 80 масс.% Ta_2O_5) [1]. Известное и воспроизводимое распределение частиц M_2O_5 по размерам представляет интерес, в том числе, для аналитических целей, напри-

мер, для анализа природных ниобий- и тантал-содержащих материалов. Эти соображения послужили побудительным мотивом для постановки настоящей работы.

Основная идея исследований состоит в использовании маловодных гидроксидов ниобия и тантала в качестве предшественников для получения пентаоксидов ниобия и тантала заданного фазового и гранулометрического состава.

Экспериментальная часть

Маловодные гидроксиды ниобия и тантала получали взаимодействием пентахлоридов ниобия и тантала с раствором аммиака с концентрацией 6.0–9.5 моль/л [2, 3]. В основе метода лежит гетерофазное взаимодействие, которое, в отличие от традиционных процессов, основанных на гидролизе хлоридов в объеме раствора [4, 5], обеспечивает получение хорошо фильтрующихся осадков с высоким содержанием пентаоксидов (Nb_2O_5 – 73–76 мас.%, Ta_2O_5 – свыше 79–82 мас.%) и малым содержанием хлорид-иона (менее 0.05 мас.%), развитой поверхностью и высокой сорбционной способностью [1, 6].

Маловодный гидроксид ниобия (тантала) состава $MO_{0.5+2.0}(OH)_{4+1} \cdot mH_2O$ (M = Nb, Ta) представляет собой рассыпчатый белый порошок.

Содержание металлов в пересчете на M_2O_5 (M = Nb, Ta) в МВГ ниобия и тантала определяли гравиметрическим методом, содержание хлорид-ионов – аргентометрическим титрованием по методу Фольгарда [7].

Отжиг образцов проводили в камерной электропечи сопротивления ТК-12.1250.Н.1Ф с автоматическим регулятором температуры «Термоматик-Н» (производитель ООО «Термокерамика-ЧГ», Россия). Погрешность автоматического регулирования при номинальной температуре составляла $\pm 1^\circ C$.

Идентификацию конечных и промежуточных продуктов проводили методом рентгено-

фазового анализа (РФА) на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku D/max-C (Cu K α -излучение, Ni-фильтр, Si-монокристалл). Для определения параметров ячейки использовали интервал углов $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шагом сканирования 0.02° . Для каждой модификации пентаоксидов ниобия и тантала выполняли расчет рентгенометрической плотности по формуле [8]:

$$\rho_{\text{рент}} = \frac{M \cdot Z \cdot 1.66}{V}, \quad (1)$$

где M – молекулярная масса, г/моль; Z – число формульных единиц; V – объем элементарной ячейки, Å^3

Дифференциально-термический анализ образцов проводили на воздухе в интервале температур 20° – 1000°C с использованием платинородиевых термодпар. Дериватограммы записывали на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия) с одновременной записью четырех кривых: дифференциальной (ДТА), температурной (Т), дифференциально-термогравиметрической (ДТГ) и интегральной кривой изменения массы (ТГ), при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, используя в качестве стандарта Al_2O_3 . Масса навески составляла 100–300 мг.

Пикнометрическую плотность МВГ ниобия и тантала и продуктов их термолитза определяли с использованием Ультра термостата марки U10 по методике [9]. Рассчитывали пикнометрическую плотность по формуле:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{(m_3 - m_0) \cdot \rho_{\text{ж}}}{(m_1 - m_0) - (m_4 - m_3)}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{п}}$ – пикнометрическая плотность вещества, $\text{г}/\text{см}^3$, 25°C ; m_0 – масса пустого пикнометра, г; m_1 – масса пикнометра с CCl_4 , г; m_3 – масса пикнометра с пробой порошка, г; m_4 – масса пикнометра с пробой порошка и CCl_4 , г; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность CCl_4 , $1.5842 \text{ г}/\text{см}^3$, 25°C .

Гранулометрический анализ (расчет функции распределения частиц по размерам) осуществляли на лазерном анализаторе серии LS фирмы Beckman Coulter для сухих порошков маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолитза. Для измерения размера частиц от 0.4 до 2000 мкм дифракционным методом в приборах серии LS используется лазерный свет с длиной волны 780 нм.

Сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford. Параметры: ускоряющее напряжение 100 В – 30 кВ (катод с полевой эмиссией), макс. увеличение до $\times 900000$, вакуумный режим с переменным давлением от 2 до 133 Па,

ускоряющее напряжение от 0.1 до 30 кВ, разрешение EDX-детектора 129 эВ на линии K_α (Mn), скорость счета до 100000 имп./с.

Результаты и их обсуждение

Специфичность свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала проявляется при исследовании их термических превращений. Термолитз изучали в интервале температур 20 – 1000°C . На рис. 1 представлены результаты дифференциально-термического анализа.

Потере основной массы воды (21.8 мас.% H_2O в случае МВГ ниобия и 17.4 мас.% H_2O – тантала), которая завершается к 260°C у маловодного гидроксида ниобия и к 240°C – у маловодного гидроксида тантала, соответствует эндотермический эффект на кривых ДТА. Образующиеся фазы остаются аморфными.

На кривой ДТА маловодного гидроксида ниобия наблюдается один экзоэффект при 580°C (рис. 1-1), отвечающий переходу аморфной гидратированной фазы состава $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ в кристаллический пентаоксид Nb_2O_5 . Вплоть до 710°C образцы маловодного гидроксида тантала остаются рентгеноаморфными, затем происходит переход аморфной гидратированной фазы состава $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическое состояние с образованием пентаоксида тантала Ta_2O_5 . Этому переходу отвечает экзоэффект на кривой ДТА (рис. 1-2). Проведенные исследования показали, что варьирование содержания пентаоксидов ниобия и тантала в маловодных гидроксидах (Nb_2O_5 – 73–76 масс.%, Ta_2O_5 – 79–82 мас.%) не оказывает влияния на температуру кристаллизации ($580 \pm 5^\circ\text{C}$ для МВГ ниобия и $710 \pm 5^\circ\text{C}$ для МВГ тантала), происходит лишь уширение эндотермических эффектов, отвечающих процессу дегидратации.

Для идентификации полученных модификаций пентаоксидов ниобия и тантала проведено рентгенофазовое исследование образцов маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолитза. Маловодные гидроксиды подвергали изотермическому отжигу в течение 10 ч при температурах экзоэффектов (580°C – в случае МВГ ниобия и 710°C – в случае МВГ тантала), а также при 700, 750, 800, 850, 900, 950 и 1000°C . Рентгенофазовый анализ продуктов термической обработки маловодного гидроксида ниобия показал, что при температуре экзоэффекта (580°C) наблюдается образование ТТ(δ)-модификации Nb_2O_5 . Дальнейшая термическая обработка приводит к появлению Т(γ)- Nb_2O_5 при 750°C и Н(α)- Nb_2O_5 при 900°C . На рис. 2 и 3 представлены дифрактограммы продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала.

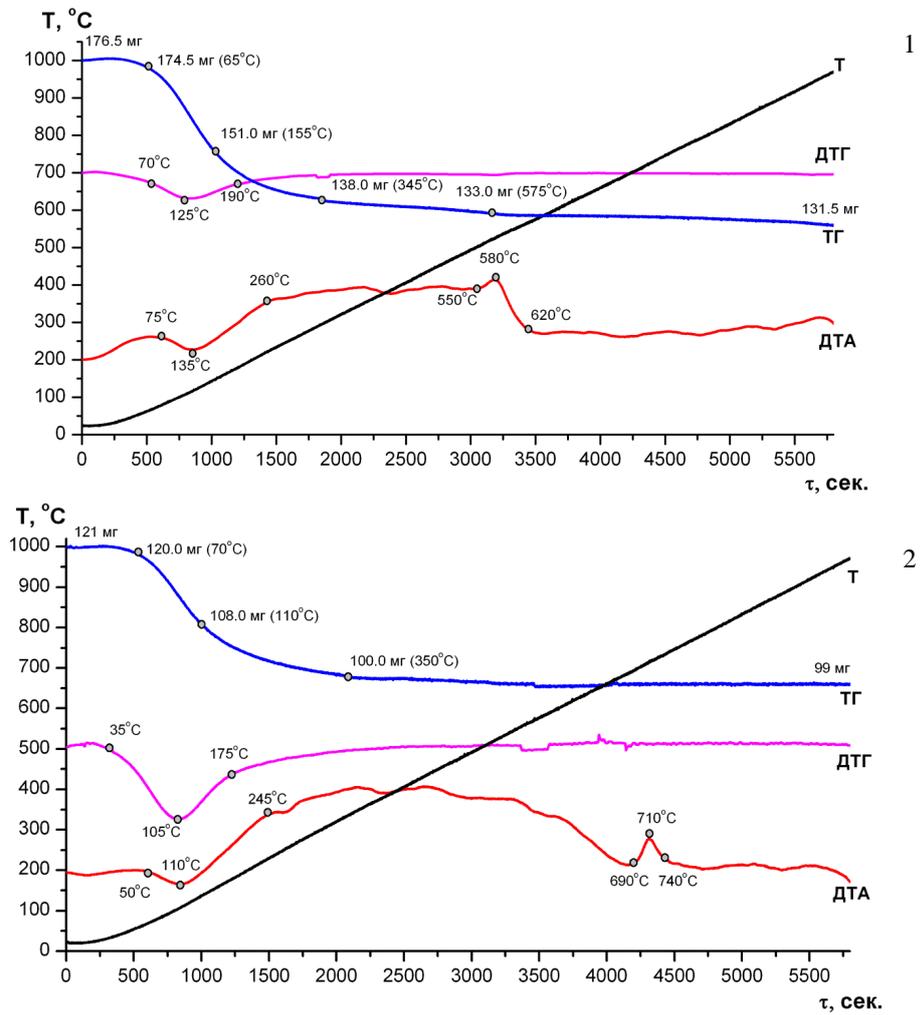


Рис. 1. Термограммы нагрева маловодных гидроксидов: 1 – ниобия (содержание Nb_2O_5 – 75.4 мас.%); 2 – тантала (содержание Ta_2O_5 – 81.8 мас.%).

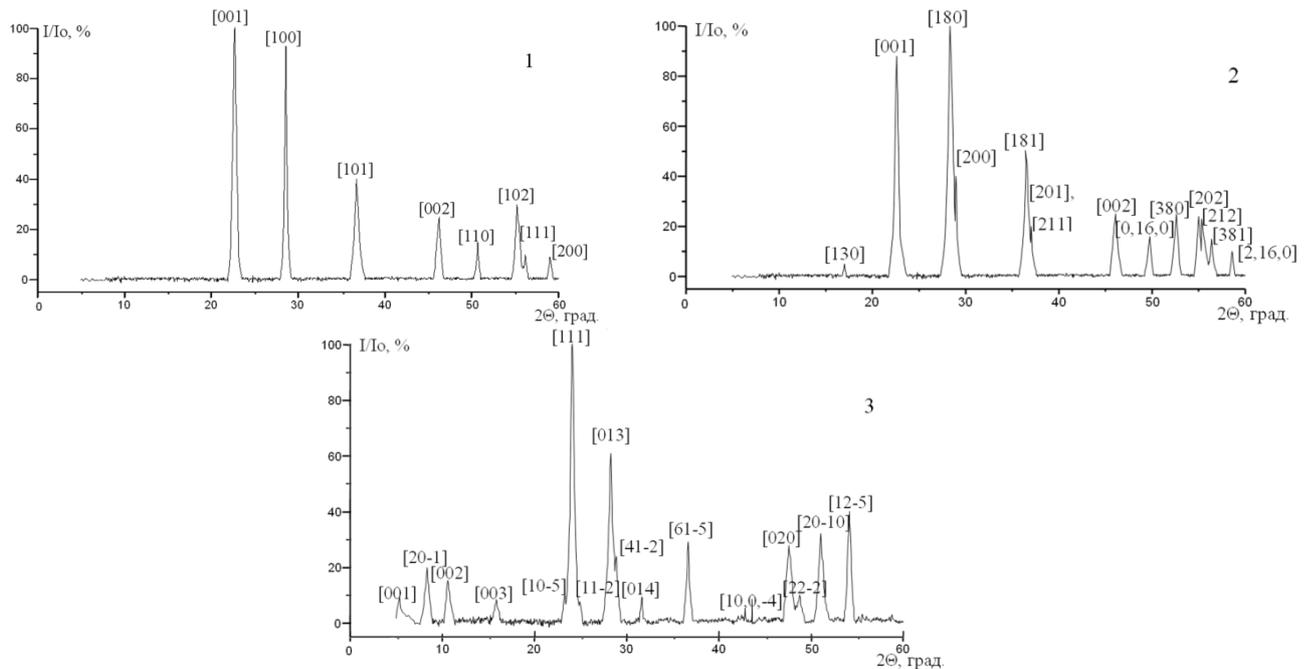


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов прокаливания маловодного гидроксида ниобия при: 1 – 580°C; 2 – 750°C; 3 – 900°C.

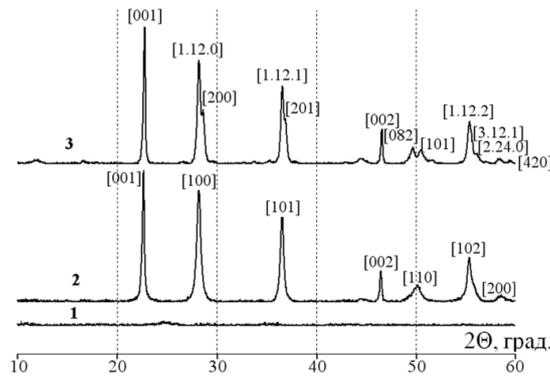


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов прокаливания маловодного гидроксида тантала при: 1 – 600°C; 2 – 710°C; 3 – 900°C.

Как отмечалось выше, рентгенофазовый анализ показал, что вплоть до 710°C маловодный гидроксид тантала является рентгеноаморфным (рис. 3–1). При 710°C образуется ТТ(δ)–модификация пентаоксида тантала, которая при дальнейшем увеличении температуры до 900°C переходит в Т(γ)–модификацию Ta₂O₅. Следует отметить, что в условиях эксперимента методом ДТА–ДТГ (рис. 1) не удалось зафиксировать эффекты,

отвечающие переходам ТТ(δ)–Nb₂O₅→Т(γ)–Nb₂O₅, Т(γ)–Nb₂O₅→Н(α)–Nb₂O₅ и ТТ(δ)–Ta₂O₅→Т(γ)–Ta₂O₅. Это может быть связано с малой величиной теплоты полиморфного превращения.

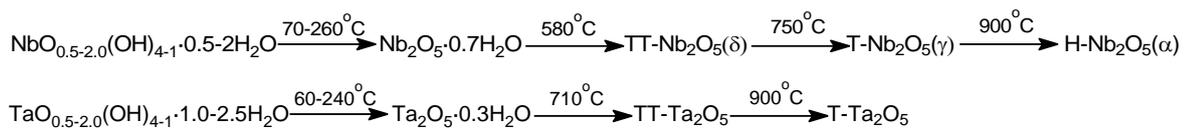
Для каждой модификации пентаоксидов ниобия и тантала рассчитаны параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1. Кроме того, в таблице представлены значения рентгенометрической плотности каждого пентаоксида.

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала [6]

Температура обработки, °С	Модификация, сингония	Параметры решетки, нм	ρ _{рентг} , г/см ³
Маловодный гидроксид ниобия			
580	δ (ТТ), гексагональная	a=0.361(1) нм, c=0.393(2) нм; V=0.044 нм ³	5.01
750	γ (Т), ромбическая	a=0.610(2) нм, b=2.94(2) нм, c=0.393(2) нм; V=0.705 нм ³	5.01
900	α (Н), моноклинная	a=2.12(2) нм, b=0.383(3) нм, c=1.94(1) нм, β=120.1(2)°; V=1.36 нм ³	4.54
Маловодный гидроксид тантала			
710	ТТ, гексагональная	a=0.364(1) нм, c=0.390(2) нм; V=0.045 нм ³	8.15
900	Т, ромбическая	a=4.40(1) нм, b=0.389(1) нм, c=0.621(2) нм; V=1.06 нм ³	7.61

Совокупность результатов методов ДТА и РФА позволила предложить схемы термичес-

кого разложения маловодных гидроксидов ниобия и тантала:



Определение пикнометрической плотности проводили для МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения в интервале температур 300–950°C. На рис. 4 представлена зависимость пикнометрической плотности продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия и тантала от температуры.

Вплоть до 800°C наблюдается монотонное увеличение плотности порошков, причем плот-

ность порошков маловодного гидроксида ниобия и продуктов его термолитза меньше по сравнению с танталом. Так как величина плотности является обратной величиной пористости вещества, следовательно, маловодный гидроксид ниобия является более пористым, что характеризует его более высокую сорбционную способность. Это подтверждается результатами исследований сорбционных свойств маловодных гидроксидов ниобия и тантала [6].

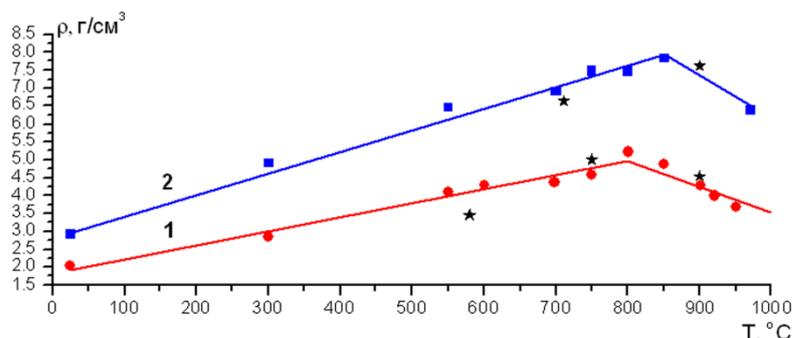


Рис. 4. Зависимость пикнометрической плотности продуктов термической обработки маловодных гидроксидов ниобия (1) и тантала (2) от температуры («звездочкой» обозначены значения рентгенометрической плотности пентаоксидов ниобия и тантала).

Выше 800°C наблюдается резкое уменьшение плотности пентаоксидов ниобия и тантала. Возможно, это связано с полиморфными превращениями пентаоксидов. Образуются высокотемпературные модификации пентаоксидов, имеющие кристаллические решетки большого объема (см. табл. 1), что подтверждается данными по расчету рентгенометрической плотности.

Исследование порошков маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов термолиза методом электронной микроскопии показало наличие слоистой структуры у образцов (рис. 5).

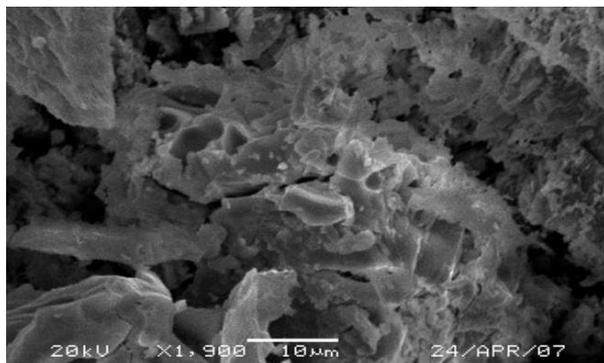


Рис. 5. Пентаоксид тантала, полученный при термической обработке маловодного гидроксида при T=900°C (увеличенный фрагмент).

Исследовано влияние термической обработки на размер частиц МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения в интервале температур 150-900°C (табл. 2).

Из приведенных данных видно, что при температуре отжига 150°C количество мелких частиц маловодного гидроксида ниобия размером от 0.5 до 2.0 мкм составляет ~96%, а для диапазона от 2.0 до 4.0 мкм - 3.2%. На долю более крупных частиц приходится 0.87%. Увеличение температуры отжига МВГ ниобия приводит к укрупнению частиц. Это связано с процессом агрегации частиц. Для МВГ тантала наибольший процент содержания - 96% - приходится на долю частиц с размером от 0.5 до 2.0 мкм. Крупная фракция (от 4.0 до 10 мкм) составляет ~0.85%. С увеличением температуры

отжига маловодного гидроксида тантала доля частиц размером от 0.5 до 2.0 мкм практически не изменяется и остается в интервале 83-90%. Кроме того, наблюдается некоторое увеличение доли частиц размером от 2.0 до 4.0 мкм.

Таблица 2. Содержание частиц (% от общего числа частиц) по фракциям продуктов термического разложения МВГ ниобия и тантала

T, °C	Содержание частиц (% от общего числа частиц) по фракциям		
	0.5÷2.0 мкм	2.0÷4.0 мкм	4.0÷10 мкм
Маловодный гидроксид ниобия			
150	95.9	3.23	0.78
200	89.2	7.81	2.64
350	83.3	12.4	3.90
600	82.6	13.1	3.80
690	77.7	18.0	4.02
750	72.4	22.0	5.20
800	57.6	33.0	8.84
850	44.0	42.3	13.0
900	32.2	47.8	18.5
Маловодный гидроксид тантала			
150	95.8	3.35	0.80
200	85.4	10.9	3.38
350	87.4	9.67	2.63
600	88.6	9.42	1.80
690	85.6	11.1	2.96
800	86.3	11.1	2.39
850	86.2	11.1	2.54
900	83.8	13.1	2.93

Аморфные фазы маловодных гидроксидов ниобия и тантала, отожженные при 150°C, можно считать относительно монодисперсными, ~96% приходится на частицы размером 0.5-2.0 мкм.

Выводы

1. Гетерофазным методом получены маловодные гидроксиды ниобия и тантала $MO_{0.5-2.0}(OH)_{1-4} \cdot nH_2O$ (M=Nb, Ta) с высоким содержанием пентаоксидов (Nb_2O_5 - 75.4 мас.%, Ta_2O_5 - 81.8 мас.%).

2. С использованием комплекса методов (ХА, РФА, ДТА-ДТГ, сканирующей электронной микроскопии) исследованы физико-химические свойства маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термолиза.

Предложена схема термического разложения маловодных гидроксидов ниобия и тантала. Проведен расчет рентгенометрической плотности порошков пентаоксидов ниобия и тантала. Определена пикнометрическая плотность МВГ ниобия и тантала и продуктов их термического разложения. Установлено наличие слоистой структуры у образцов маловодных гидроксидов ниобия и тантала и продуктов их термического разложения.

3. Показано, что аморфные фазы МВГ ниобия и тантала, отожженные при 150°C,

можно считать относительно монодисперсными, так как ~96% приходится на частицы размером 0.5–2.0 мкм. Увеличение температуры отжига приводит к агрегации частиц. Для пентаоксида ниобия более выражено присутствие фракции в интервале от 1.0 до 4.0 мкм, в случае пентаоксида тантала – преобладают частицы размера от 0.5 до 2.0 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-03-00699).

ЛИТЕРАТУРА:

1. 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.
2. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
3. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
4. Дробот Д. В., Чуб А. В., Крохин В. А., Мальцев Н. А. Проблемы применения хлорных методов в металлургии редких металлов. М.: Металлургия. 1991. 190 с.
5. Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Муравлев Ю.Б., Коршунов Б.Г. Исследование состава аморфных продуктов гидролиза кристаллического пентахлорида ниобия // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 6. С. 1493–1500. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия: пат. 2155160 Рос. Федерация. № 99113240/12; заявл. 17.06.1999; опубл. 27.08.2000, Бюл. № 7. 4 с.
6. Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Drobot D.V. Niobium- and tantalum-containing oxide materials: synthesis, properties, and application // Inorganic Materials. 2012. V. 48. № 13. P. 1243–1260. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Способ получения гидроксида тантала: пат. 2314258 Рос. Федерация. № 2006118931/15; заявл. 31.05.2006; опубл. 10.01.2008, Бюл. № 1. 4 с.
7. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Мир, 1975. 118 с.
8. Шаскольская М.П. Кристаллография. М.: Высшая школа, 1984. 386 с.
9. ISO 8130 – 3:1992. Coating powders; part 3: determination of density by liquid displacement pycnometer. ISO: Geneva, 1992. 8 p.

THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF THERMAL TREATMENT OF NIOBIUM AND TANTALUM LOW HYDRATED HYDROXIDES ON THE PHASE AND GRANULOMETRIC COMPOSITIONS OF THERMOLYSIS PRODUCTS

E.E. Nikishina[®], E.N. Lebedeva, A.I. Lvovsky, D.V. Drobot

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

[®] Corresponding author e-mail: helena_nick@mail.ru

The work presents the results of investigations of physico-chemical properties of low hydrated hydroxides of niobium and tantalum – precursors for obtaining niobium and tantalum pentoxides with ordered phase and granulometric compositions.

Keywords: *low hydrated hydroxide, pentoxide, niobium, tantalum, thermal decomposition, polymorphous transformations, density, grain size.*