

**СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ТАНТАЛА (ТАНТАЛАТОВ И БРОНЗ)
ПРИ ДАВЛЕНИИ 5 ГПа И T=850 С**

Зибров И.П., Филоненко В.П.

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф.Верецагина РАН, г. Москва, г. Троицк,
Россия, E-mail: zibrov@hppi.troitsk.ru*

Введение

Ранее мы сообщали, что при термобарической обработке аморфного маловодного гидроксида (МВГ) тантала $\text{TaO}_{0.5+2.0}(\text{OH})_{4+1} \cdot 1.0 \div 2.5\text{H}_2\text{O}$ [1] были получены гидрат $\text{F-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($P=5.0-7.0$ ГПа, $T=950-1100^\circ\text{C}$), а также производный от него оксид $\text{F-Ta}_2\text{O}_5$ [2,3] (рис.1а). Смесь двух фаз: $\text{H}_2\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ со структурой дефектного пирохлора с $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ была получена при обработке МВГ Та при $P=5.0$ ГПа, $T=600-750^\circ\text{C}$ [4]. При обработке МВГ Та при $P=5.0$ ГПа в интервале температур $T=800-900^\circ\text{C}$ были синтезированы соединения $\text{H}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-0.5x} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) со структурой гексагональной вольфрамовой бронзы (ГВБ) (рис.1б, рис.3-8) (статья будет опубликована).

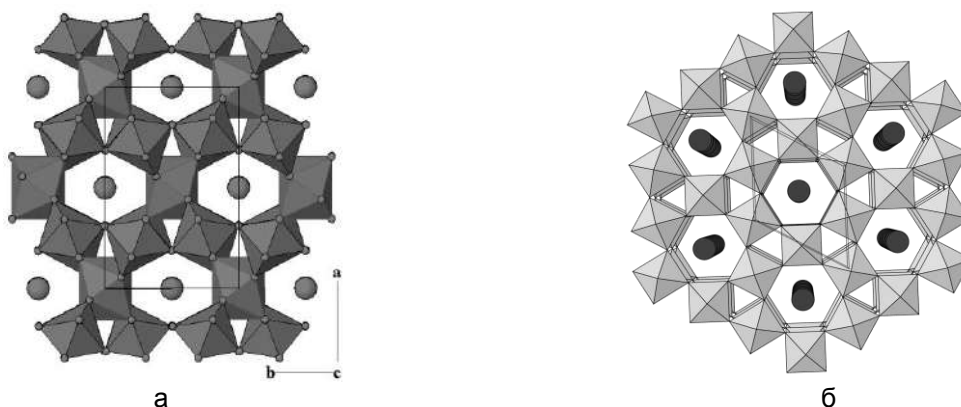


Рисунок1 – Структура $\text{F-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Me}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) вдоль [001], молекулы H_2O и Me атомы – кружки в центре каналов (а). Структура ГВБ $\text{Me}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}=\text{Cs}$) вдоль [001], атомы Cs – кружки в центре каналов (б)

При термобарической обработке смесей МВГ Та с оксидами редкоземельных элементов в области стабильности $\text{F-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ были получены новые танталаты $\text{RE}_x\text{Ta}_2\text{O}_{5+1.5x}$ ($\text{RE}=\text{La}, \text{Eu}, \text{Yb}$) со структурой $\text{F-Ta}_2\text{O}_5$ [5] (рис.1а). Также, при термобарической обработке смесей аморфного Та с азидами щелочных металлов MeN_3 ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) в области стабильности $\text{F-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ был синтезирован новый класс материалов-танталовые бронзы (статья будет опубликована). При этом бронзы $\text{Me}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) кристаллизуются в структурном типе $\text{F-Ta}_2\text{O}_5$ (рис.1а), а бронза $\text{Cs}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ – в структурном типе (ГВБ) (рис.1б).

Можно предположить, что, по аналогии с танталатами и бронзами со структурой $\text{F-Ta}_2\text{O}_5$, можно получить танталаты редких земель и бронзы щелочных металлов со структурой ГВБ, если синтез проводить в области стабильности гексагональных фаз $\text{H}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-0.5x} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$), а именно $P=5.0$ ГПа и $T=850$ С.

Таким образом, целью настоящей работы явилась термобарическая обработка смесей МВГ Та с оксидами редкоземельных элементов и смесей аморфного Та с азидами щелочных металлов MeN_3 ($\text{Me}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) при $P=5.0$ ГПа и $T=850$ С и анализ получаемых продуктов.

Методика экспериментов

Маловодный аморфный гидроксид тантала получали гетерофазным взаимодействием твердого пентахлорида тантала с раствором аммиака по отработанной методике [1]. Маловодный аморфный гидроксид иттербия получали аналогичным способом – взаимодействием хлорида РЗЭ с раствором аммиака [6]. Содержание оксида в полученном маловодном гидроксиде определяли с использованием термогравиметрического анализа. Его содержание составило: Yb_2O_3 –

72,0%. Для проведения дальнейшего синтеза оксидных фаз готовили смеси порошков, содержащих расчетные количества исходных маловодных гидроксидов в отношении 1:7 (в пересчете на мольный состав оксидов $Yb_2O_3 \cdot 7Ta_2O_5$). Смесь гидроксидов перемешивали в водной среде при $60^\circ C$ в вибросмесителе в течение 4 часов, после этого упаривали для удаления избытка воды. Полученный порошок подвергали микроволновой обработке в течение 1,5 часов при $W=100$ Вт. Количество воды в конечном материале составляло 10-25%.

Для получения аморфного Ta_2O_5 (рис.3-1) кристаллический L- Ta_2O_5 (о.с.ч.) сплавляли с KOH при $T=750$ C для получения $K_7Ta_5O_{16}$, который затем растворяли в воде; в полученный раствор добавляли HCl для получения нерастворимого в воде соединения $H_7Ta_5O_{16}$ (при этом KCl оставался в растворе); промытый 5 раз в воде осадок $H_7Ta_5O_{16}$ высушивали при $T=50$ C. NaN_3 имел чистоту 99%, KN_3 – 99.9%, CsN_3 – 99.99%, RbN_3 получали в лаборатории путем замещения калия в KN_3 рубидием с использованием реакции $RbCl + KN_3 \leftrightarrow RbN_3 + KCl$ в водном растворе. Затем раствор выпаривали и высушивали, после чего к осадку добавляли изобутиловый спирт. При этом RbN_3 переходил в раствор, который сливали, а затем выпаривали и высушивали. Полученный осадок растворяли в воде и добавляли RbCl для уменьшения доли KN_3 в растворе. Описанную процедуру повторяли 3 раза. В результате полученный материал содержал ~90% RbN_3 , ~9% $RbCl$ и ~1% KN_3 . Были приготовлены смеси, соответствующие стехиометрическому составу $Me_{0.66}Ta_2O_5$.

Методика термобарической обработки материала в камерах «тороид» подробно описана в [7,8] (рис.2). Исходные смеси предварительно прессовали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 3÷4 мм. Для предотвращения химического взаимодействия образцы изолировали от графитового нагревателя тугоплавкой фольгой (Ta, W). После достижения давления в камере 5.0 ГПа, нагревали образец до $T=850$ C и выдерживали в течение 3 мин., после чего образец охлаждали со скоростью 100 C/сек.

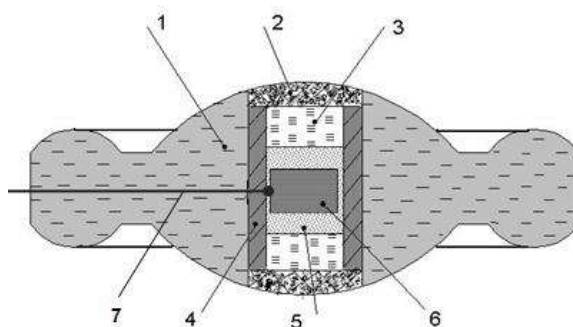


Рисунок 2 – Схема ячейки высокого давления: 1- контейнер из литографского камня, 2 – крышки из смеси hBN и порошка графита, 3 – крышки из hBN, 4 – графитовый нагреватель, 5 – порошок hBN, 6 – образец, 7 – термопара

Извлеченные из камеры высокого давления образцы очищали механически от защитной фольги и подвергали рентгенофазовому анализу в Гинье-камере G670 (Huber, Германия) ($CuK_{\alpha 1}$ излучение).

Результаты

Результаты рентгенофазового анализа продуктов синтеза (рис.3) показали, что все материалы кристаллизуются в структурном типе F- Ta_2O_5 за исключением $Cs_xTa_2O_5$, который имеет структуру ГВБ.

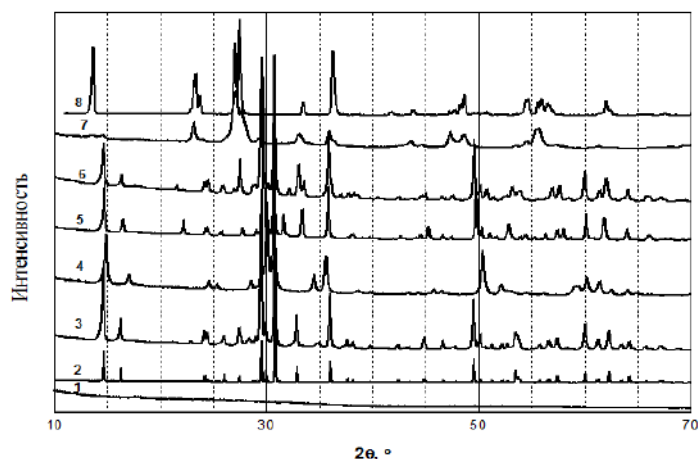


Рисунок 3 – Рентгеновская порошковая дифракция: 1- аморфный Ta_2O_5 ; 2 – $\text{F-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$; 3 - $\text{Yb}_x\text{Ta}_2\text{O}_{5+1.5x}$; 4,5,6,7 - $\text{Me}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Me=Na-4, K-5, Rb-6, Cs-7); 8 - $\text{H}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-0.5x} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$)

Выводы

1. Устойчивым структурный тип ГВБ при $P=5$ ГПа и $T=800-900$ С является только для соединений $\text{H}_{2-x}\text{Ta}_2\text{O}_{6-0.5x} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) и $\text{Cs}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$.

2. Структурный тип $\text{F-Ta}_2\text{O}_5$ является устойчивым для танталатов редкоземельных элементов и бронз $\text{Me}_x\text{Ta}_2\text{O}_5$ (Me=Na, K, Rb) при $P=5$ ГПа и $T=800-1100$ С.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00171 а.

Список литературы:

1. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Способ получения гидроксида тантала// Патент РФ 2314258-. 2008-. Бюл. № 1.
2. E.E. Nikishina, D.V. Drobot, V.P. Filonenko, I.P. Zibrov, E.N. Lebedeva Crystallization features of amorphous tantalum pentoxide under atmospheric and high pressure// Rus. J. Inorg. Chem. 47-. 1-. 2002-. С.10-13.
3. I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, D.V. Drobot, E.E. Nikishina Structure of a High-Pressure Hydroxide $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ and a Derivative Metastable Oxide Ta_2O_5 // Rus. J. Inorg. Chem. 48-. 4-. 2003. - С.464-471.
4. I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva, D.V. Drobot High-pressure synthesis of $\text{H}_2\text{Ta}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with a defect pyrochlore structure// Rus. J. Inorg. Mat. 52-. 1-. 2016. –С.38-43.
5. I.P. Zibrov, V.P. Filonenko, N.D. Zakharov, P.Werner, D.V. Drobot, E.E. Nikishina, E.N. Lebedeva New high pressure rare earth tantalates $\text{RE}_x\text{Ta}_2\text{O}_{5+1.5x}$ (RE= La, Eu, Yb)// J. of Solid State Chem. 203-. 2013-. 240-246-. DOI: 10.1016/j.jssc.2013.03.057
6. Коровин С.С., Лебедева Е.Н., Ткаченко О.Ю., Зайцева М.Г. Синтез и исследование комплексов капронатов РЗЭ с 1,10-фенантролином // Координационная химия. 44-. 5-. 1999-. 753-760.
7. Zibrov I.P., Filonenko V.P., Werner P.-E., Marinder B.-O., Sundberg M. A new high-pressure modification of Nb_2O_5 // J. of Solid State Chem. 141-.1998.- С.205-211.
8. Filonenko V.P., Zibrov I.P. High-pressure phase transitions of M_2O_5 (M=V, Nb, Ta) and thermal stability of new polymorphs// Rus. J. Inorganic Materials 37-. 9-. 2001.- С.953-959.