

ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 546.882

О.О. Андрійко, І.В. Коваленко,
Л.В. Черненко, С.А. Хайнаков,
І.С. Головіна, І.Н. Гейфман, В.І. Лисін

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО МЕТАТАНТАЛАТУ КАЛІЮ В СЕРЕДОВИЩІ РОЗПЛАВЛЕНИХ НІТРАТІВ

Вступ

У літературі описано кілька танталатів (V) калію з різним співвідношенням К:Та – від політанталатів $K_2O \cdot nTa_2O_5$ (максимальне значення $n = 5$) до ортотанталату K_3TaO_4 [1, 2]. З практичної точки зору найцікавішим є метатанталат $KTaO_3$ із структурою перовскіту, який має властивості сегнетоелектрика [3].

Традиційним методом синтезу кристалічного $KTaO_3$ є “керамічний” спосіб, який базується на спіканні суміші Ta_2O_5 з гідроксидом або карбонатом калію при температурі 1470–2270 К. Згідно з діаграмою стану системи $K_2O-Ta_2O_5$ [4], метатанталат калію плавиться інконгруентно при температурі 1640 К. Тому цілком зрозуміло, що керамічним методом синтезу надзвичайно важко отримати чистий монофазний продукт без домішок. Крім того, цей спосіб дуже енергозатратний і технологічно складний, оскільки потребує спеціального обладнання, корозійно стійкого при високих температурах.

Альтернативою керамічному способу може бути золь-гель метод, який інтенсивно вивчається останніми роками. Найбільш поширеним варіантом цього методу є використання алкоголятів танталу і калію як прекурсорів [5–7]. Золь-гель метод здебільшого застосовувався для нанесення тонких плівок танталату калію і твердих розчинів на його основі. З тією ж метою пропонувався також метод лазерного напилення [8], яким було отримано високоорієнтоване покриття на грані монокристала кремнію.

Постановка задачі

Останнім часом значний інтерес викликає метод одержання простих і складних оксидів окисненням металів або їх сполук у середовищі розплавлених нітратів [9, 10]. Цей метод має кілька переваг порівняно з “керамічним”. По-перше, утворення оксидів відбувається при значно нижчих температурах (570–770 К), що

істотно спрощує апаратне оформлення процесу і зменшує енерговитрати. По-друге, даний метод дозволяє отримувати нанодисперсні оксидні матеріали [10, 11], які зараз викликають значний інтерес з огляду на ряд унікальних властивостей, які їм властиві і яких нема у звичайних крупнокристалічних оксидах [12]. І нарешті, метод дозволяє цілеспрямовано регулювати склад продукту, змінюючи основність розплаву через введення відповідних добавок.

Метою даної статті було дослідження процесу отримання метатанталату калію окисненням порошку металічного танталу розплавленим нітратом калію та вивченням деяких властивостей продукту, які становлять інтерес для його практичного використання (діелектричних, електропровідності, розміру кристалів).

Експериментальна частина

При даному дослідженні використовувався порошок танталу металічного марки МРТУ 95-136-69, нітрат калію і гідроксид калію марки “ХЧ”. Процес окиснення проводився в алунових тиглях при температурі 770–870 К у вертикальній трубчатій електропечі в атмосфері повітря. Після закінчення реакції (через 1–1,5 год) сплав охолоджувався до кімнатної температури і розмивався дистильованою водою. Отримана суспензія центрифугувалася для відділення порошку, кілька разів спочатку промивалась дистильованою водою, а потім – етанолом, і сушилась на повітрі при температурі 370–380 К.

Склад продукту досліджувався методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3М в $Cu_{K\alpha}$ випромінюванні. Для вимірювання електрофізичних властивостей порошок пресувався в циліндричні таблетки діаметром 5 мм і завдовжки 4–7 мм. Для одержання таблеток порошок змішувався з 5%-ним водним розчином полівінілового спирту до утворення кашоподібної суміші, потім пресувався при тиску 40 МПа, сушився при кімнатній температурі, а далі – при 970 К на повітрі.

Діелектрична проникність зразків вимірювалася за допомогою цифрового LCR-вимірювача Е7-8 на частоті 1 кГц при кімнатній температурі.

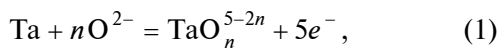
Електропровідність метатанталату калію вимірювалася за допомогою комірки з нікелевими піджимними електродами. Синтезовані зразки $KTaO_3$ пресувались навантаженням $2 \cdot 10^4$ Н у таблетки діаметром 14 мм і товщиною 0,8 мм і

вміщувались у комірку. Константа комірки розраховувалась за геометрією зразка. Електропровідність вимірювалась на частотах змінного струму 0,1, 1, 10 кГц в інтервалі температур 290–370 К. Значення опору отримувалось за допомогою вимірювача іммітансу Е7-14.

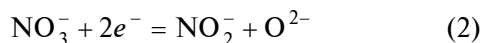
Електронні мікроскопічні дослідження проводились методом ПЕМ на мікроскопі MET JEOL-2000 EX-II при 200 кВ. Для підготовки проб використовувався метод суспензій. Дрібнодисперсний порошок диспергувався в етанолі. Одна-дві краплі суспензії за допомогою піпетки переносились на електронно-мікроскопічне сито з дуже тонкою полімерною підкладкою, яке потім висушувалось, після чого сито з пробою поміщалося у спеціальний тримач для установки в мікроскоп для відповідних вимірювань.

Результати і обговорення

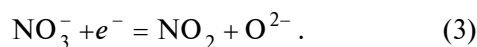
Загальна спрощена схема окиснення металічного танталу в розплаві може бути подана рівнянням



де n залежно від кислотно-основних властивостей використаного розплаву може змінюватися від 2,5 (оксид Ta_2O_5) до 4 (ортотанталат K_3TaO_4). З іншого боку, відновлення нітрат-іона може відбуватися різними шляхами, які також залежать від кислотності середовища, тобто

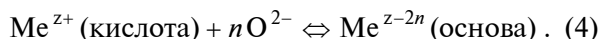


або

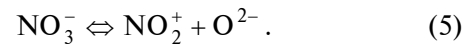


Отже, можна зробити висновок, що саме кислотно-основні властивості середовища є ключовим фактором, від якого залежить загальний перебіг реакції окиснення металу і можливість отримання потрібного продукту.

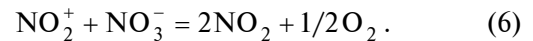
Згідно з теорією Люкса–Флуда, в подібних середовищах розплавлених солей, в яких містяться оксоаніони, кислотою вважається акцептор кисневих іонів O^{2-} , а основою – їх донор [13, 14]. Тоді, в загальному вигляді, кислотно-основну рівновагу можна записати так:



У чистому нітратному розплаві основою вважається сам іон нітрату, який дисоціює за схемою [15]



При введенні в розплав “кислих” речовин, наприклад катіонів металів, рівновага зміщується вправо, в розплаві накопичуються дуже реакційноздатні катіони NO_2^+ , які легко розпадаються за реакцією



Оскільки кількісні характеристики кислотно-основних рівноваг у нітратних розплавах невідомі, апіорі передбачити потрібний склад (основність) реакційної суміші, необхідний для синтезу цільового продукту $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$, неможливо. Можна очікувати, що в чисто нітратному розплаві вміст іонів O^{2-} буде недостатнім для утворення цієї фази. Проведені експерименти показали справедливість цього висновку.

На рис. 1 зображено дифрактограму оксидного порошку, отриманого окисненням танталу в розплаві KNO_3 при 920 К. З наведених даних випливає, що отриманий продукт є сумішшю двох фаз – $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (JCPDS 18-1304) і тетратанталату $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$ (JCPDS 12-0092), що відповідає значенням $n = 2,5$ та $n = 2,75$ в реакції (1).

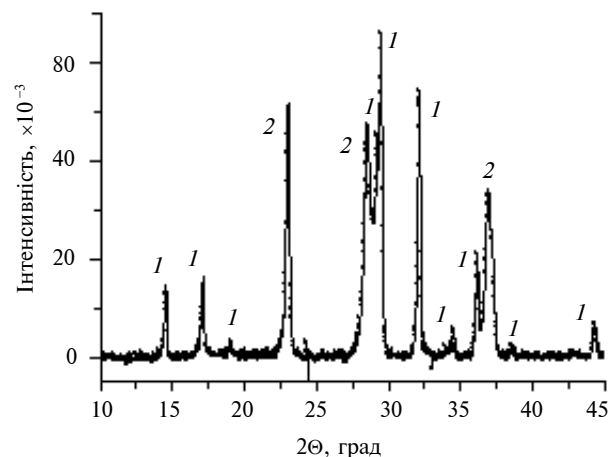
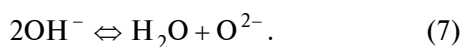


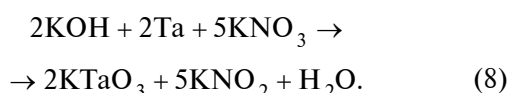
Рис. 1. Дифрактограма зразка, отриманого окисненням порошку Ta в розплаві KNO_3 при 920 К і мольному співвідношенні нітрат/тантал 10: 1 – тетратанталат $\text{K}_2\text{Ta}_4\text{O}_{11}$; 2 – $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$

З отриманих результатів видно, що для одержання потрібної фази метатанталату ($n = 3$ в реакції (1)) необхідно збільшувати основність розплаву введенням донорів іонів кисню. Найзручніше для цього використати гідроксид калію, основність якого, за Люсом–Блудом, забезпечується рівновагою:



Тому нами вивчався склад продуктів окиснення танталу в розплаві $\text{KNO}_3\text{--KOH}$ з різним вмістом гідроксиду калію.

Згідно з реакціями (1) ($n = 3$) і (2), бажану сумарну реакцію синтезу метатанталату можна записати у вигляді



Звідси випливає, що мольне співвідношення гідроксид/тантал має бути близьким до одиниці. Експеримент показав, що для повного уникнення домішок політанталатів гідроксид має бути взятий з невеликим надлишком щодо стехіометрії реакції (8). Ми рекомендуємо використовувати мольне співвідношення $\text{KOH}/\text{Ta} = 1,2$, при якому утворюється чиста фаза кубічного KTaO_3 з параметром ґратки $a = 3,988 \text{ \AA}$ (рис. 2).

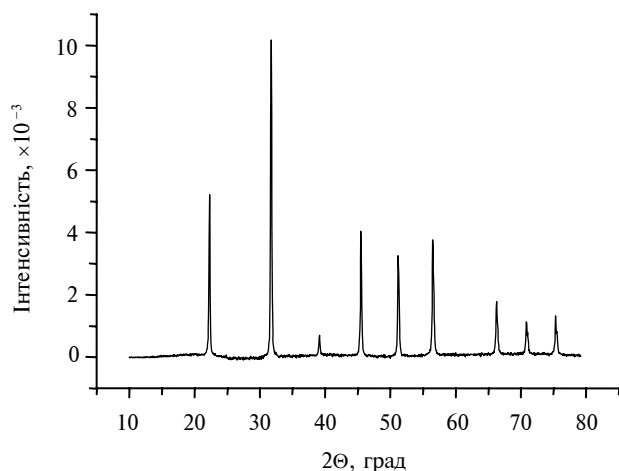


Рис. 2. Дифрактограма зразка, отриманого при співвідношенні $\text{Ta} : \text{KOH} : \text{KNO}_3 = 1 : 1,2 : 5$. Температура синтезу 650°C

Розміри кристалітів оцінювалися з дифрактограми за формулою Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B \cos \Theta}, \quad (9)$$

де $\lambda = 0,1542 \text{ нм}$ – довжина хвилі рентгеновського випромінювання; B – напівширина дифракційного максимуму в радіанах; Θ – кут, який відповідає положенню дифракційної лінії на рентгенограмі.

Проведені розрахунки показали, що для зразка рис. 2 середній розмір кристалітів стано-

вить $90\text{--}95 \text{ нм}$, що підтверджується дослідженнями методом електронної мікроскопії (ПЕМ) (рис. 3).

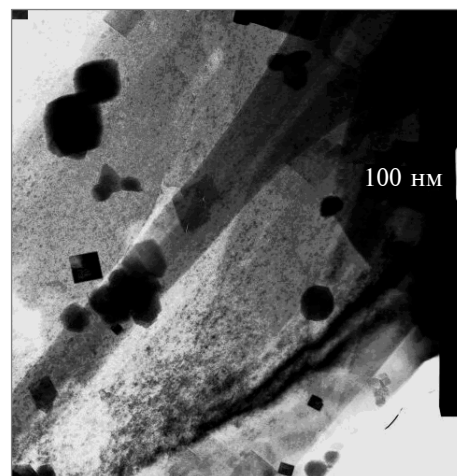


Рис. 3. Електронна мікрофотографія порошку метатанталату калію. Видно добре сформовані кубічні кристалики з розмірами, які не перевищують 100 нм

Очевидно, отриманий порошок метатанталату вже можна віднести до нанодисперсних матеріалів, хоч відомо, що особливості наноматеріалів найбільшою мірою проявляються при дещо менших розмірах кристалів – порядку $10\text{--}50 \text{ нм}$ [16]. Тому нами було вивчено можливість зменшення розмірів кристалів завдяки розбавленню розплаву, тобто збільшенню кількості рідкої фази щодо порошку танталу при фіксованій кількості гідроксиду калію. Було проведено експерименти, в яких використано реакційні суміші з мольним співвідношенням компонентів $\text{Ta} : \text{KOH} : \text{KNO}_3 = 1 : 1,2 : m$ ($m = 5, 10, 15, 10, 25$). Одержані зразки проаналізовано методом рентгенофазового аналізу, визначено параметри кристалічної ґратки, середній розмір кристалів, а також виміряно діелектричну проникність пресованих таблеток. Результати відображено в таблиці.

Аналізуючи дані таблиці, можна зазначити, що збільшення відносної кількості нітрату спочатку дещо зменшує середній розмір кристалів, а потім, при $\text{KNO}_3/\text{Ta} > 10$, практично не впливає на них. При дуже сильних розведеннях (зразок № 5) основність розплаву стає недостатньою і в продукті з'являються незначні домішки гексатанталату $\text{K}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}$, завдяки чому діелектрична проникність цього зразка знижується. Проте виміряні значення діелектричної проникності для різних таблеток з однакового

Таблиця. Властивості зразків метатанталату калію, одержаних окисненням порошку танталу за температури 650 °С при різному вмісті нітрату в реакційній суміші і постійному відношенні КОН/Та = 1,2

№ зразка	KNO ₃ /Та, моль/моль	Параметр ґратки <i>a</i> , Å	Середній розмір кристалів ¹ <i>D</i> , нм	Діелектрична проникність ² ε
1	5	3,9886	96	262
2	10	3,9829	80	243
3	15	3,9857	85	245
4	20	3,9864	85	293
5 ³	25	3,9889	85	225

Примітки. 1 – обчислено за формулою Дебая–Шеррера (9); 2 – середнє з двох незалежних вимірювань; 3 – у зразку містяться незначні домішки політанталату.

матеріалу відтворюються погано, коливаючись у межах 40–50 одиниць. Це, очевидно, пов'язано з недостатньою якістю пресованих таблеток, оскільки нам не вдалося отримати зразки з пористістю менше 50 %. Однак наведені дані все ж таки свідчать про наявність сегнетоелектричних властивостей отриманого матеріалу. В цілому ж можна зробити висновок, що піднімати вміст нітратів вище KNO₃/Та = 10 не доцільно, оскільки це пов'язано з підвищеними витратами солей і не впливає істотно на властивості продукту.

Електропровідність пресованих таблеток при кімнатній температурі становить близько 10⁻⁵ См/см і експоненційно зростає при підвищенні температури (рис. 4).

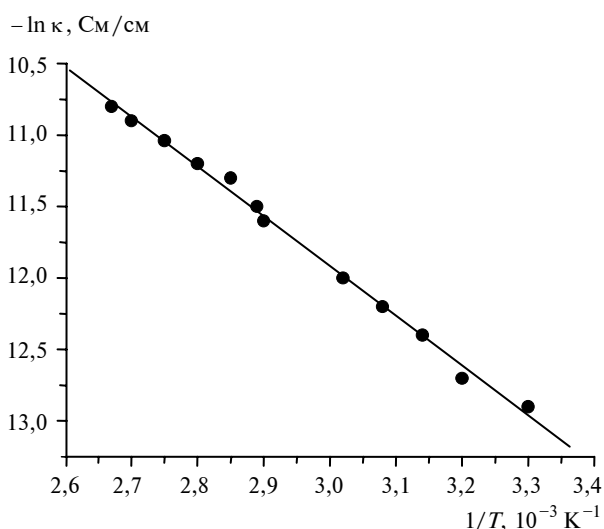


Рис. 4. Залежність логарифма питомої електропровідності пресованого зразка № 3 від оберненої температури

Подібний хід температурної залежності типовий для напівпровідника, ширина забороненої зони якого, судячи із значення енергії активації

електропровідності ($E_a = 28,9 \pm 0,1$ кДж), становить близько 0,3 еВ. Наскільки нам відомо, подібні властивості не характерні для крупнокристалічних зразків KTaO₃, одержаних “керамічним” методом. Можна припустити, що виникнення напівпровідникової електропровідності такого роду зумовлена ефектом нанокристалічності матеріалу.

Висновки

Встановлено, що методом окиснення металічного танталу в розплаві нітрату калію з добавками гідроксиду калію можна одержати порошок чистого метатанталату калію при температурі 870–920 К, що практично вдвічі нижче, ніж температура, необхідна для отримання цього матеріалу традиційним “керамічним” методом.

Рекомендований склад реакційної суміші KTaO₃ передається мольним співвідношенням компонентів Та : КОН : KNO₃ ≈ 1 : (1,2–1,3) : (5–10). При таких співвідношеннях утворюється чиста фаза KTaO₃ із структурою перовскіту, без домішок політанталатів і ортотанталату. Такий матеріал проявляє властивості сегнетоелектрика з діелектричною проникністю вище 250.

Розміри кристалів продукту становлять 80–90 нм, що дозволяє віднести його до типу нанодисперсних порошоків. Особливістю такого матеріалу є наявність істотної напівпровідникової електропровідності (10⁻⁶–10⁻⁵ См/см в температурному інтервалі 298–370 К), яка не характерна для звичайних крупнокристалічних порошоків.

Таким чином, методом окиснення танталового порошку в нітратних розплавах при певній лужності середовища може бути синтезована чиста фаза метатанталату калію з розміром

частинок менше 100 нм. Такий матеріал має сегнетоелектричні властивості і в перспективі може використовуватись, зокрема, для виготовлення резонаторів у спектрометрах електронного парамагнітного резонансу. Для реалізації такої перспективи необхідні подальші дослідження, зокрема, умов пресування та електрофізичних параметрів пресованих таблеток.

* * *

Дослідження виконане за часткової фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № 2991Ф). С.А. Хайнаков вдячний також за фінансову підтримку іспанському міністерству (PCI2005-A7-0110, MAT2006-01997).

А.А. Андрийко, И.В. Коваленко, Л.В. Черненко,
С.А. Хайнаков, И.С. Головина, И.Н. Гейфман,
В.И. Лысин

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МЕТАТАНТАЛАТА КАЛИЯ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ НИТРАТОВ

Методом окисления порошка металлического тантала расплавленным нитратом калия синтезированы нанодисперсные порошки метатанталата калия, которые были исследованы методом рентгенофазового анализа, кондуктометрии и электронной микроскопии. Показано, что для полного избежания нежелательных примесей политанталатов гидроксид калия должен быть взят с избытком ($\text{KOH}/\text{Ta} = 1,2$) относительно стехиометрии реакции синтеза. Данные по кондуктометрии и исследованию диэлектрической проницаемости позволяют допустить существование полупроводниковой электропроводности, что не характерно для обычных крупнокристаллических порошков.

O.O. Andriiko, I.V. Kovalenko, L.V. Chernenko,
S.A. Khainakov, I.S. Golovina, I.N. Geichman,
V.I. Lisin

THE SYNTHESIS OF NANOSIZED POTASSIUM METATANTALATE IN MOLTEN NITRATE ENVIRONMENT

In this paper, we describe the synthesis of nanosize potassium metatantalate, using a method of metallic tantalum powder oxidation in molten potassium nitrate. In addition, we examine the nanopowder, employing the methods of XRD, conductometry, and transparent electronic microscopy. In the course of the experimental study, it turns out that the quantity of potassium hydroxide ($\text{KOH}/\text{Ta} = 1,2$) must be used relatively to the stoichiometry of reaction to minimize the admixtures of polytantalates. Finally, deploying data on conductometry and dielectric penetrability, we assume the existence of semiconductor electroconductivity, which is not typical of the macro-crystalline powders.

1. *Горощенко Я.Г.* Химия тантала и ниобия. – К.: Вища шк., 1965 – 326 с.
2. *Файрбротер Ф.* Химия ниобия и тантала / Пер. с англ. – М.: Химия, 1972. – 276 с.
3. *Смоленский Г. А., Крайник Н. И.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: Химия, 1968. – 262 с.
4. *Reisman A., Holtzberg F., Berkenblit M., Berry M.* Reactions of the Group VB Pentoxides with Alkali Oxides and Carbonates III. Thermal and X-Ray Phase Diagrams of the System K_2O or K_2CO_3 with Ta_2O_5 // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – N 78. – P. 4514–4519.
5. *Hirano S., Yogo T., Kikuta K., Morishita T., Ito Y.J.* Preparation of Potassium Tantalate Niobate by Sol–Gel Method // *Ibid.* – 1992. – N 75. – P. 1701–1706.
6. *Lu C.J., Kuang A.X.* Preparation of potassium tantalate niobate through sol-gel processing // *J. Mater. Sci.* – 1997. – 32, N 16. – P. 4421–4427.
7. *Garnweitner G., Niederberger M.* Nonaqueous and Surfactant-Free Synthesis Routes to Metal Oxide Nanoparticles // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – N 89. – P. 1801–1805.
8. *Ma W.D., Zhao Z.S., Wang S.M. et al.* Preparation of Perovskite Structure $\text{K}(\text{Ta}_{0,65}\text{Nb}_{0,35})\text{O}_3$ Films by Pulsed Laser Deposition on Si Substrates // *Physica status solidi (a)*. – 1999. – N 176. – 985–990.
9. *Matei C., Marote P., Durand B. et al.* Acido-basic reactions in molten nitrates. Synthesis of pure lanthanum cuprate // *Intern. Symp. on Ionic Liquids in Honor of Marcelle Gaune-Escard.* – Carry le Rouet, France, June 26–28, 2003 // *Proc. V.* – P. 325–331.
10. *Волков С.В., Малеваный С.М., Панов Э.В.* Синтез в нитратных расплавах нанодисперсных порошков сложных оксидов титана и циркония // *Журн. неорг. химии.* – 2002. – № 47. – С. 1749–1753.

11. *Lionet R., Ciravino C., Marote P. et al.* Reactive in molten oxonitrates of lanthanum and manganese salts. Synthesis of $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ // *Advances in Molten Salts: from structural aspects to waste processing. Proceedings of the European Research Conference on Molten Salts.* – Porquerolles Island. – France, June 27–July 3, 1998. – Gaune-Escard. Ed. – P. 169–178.
12. *Gleiter H.* Retrospectives and Perspectives “Nanostructured Materials” // *Nanostruct. Mater.* – 1992. – N 1. – P. 1–19.
13. *Lux H.* “Acids” and “bases” in a fused salt bath: the determination of oxygen-ion concentration // *Z. Elektrochem. Soc.* – 1939. – N 45. – P. 303–310.
14. *Flood H., Furland T.* The Acidic and Basic Properties of Oxides // *Acta Chem. Scand.* – 1947. – N 1. – P. 592–603.
15. *Kerridge D.H.* Molten salts as nonaqueous solvents // *The Chemistry of Nonaqueous Solvents; J. J. Lagovski (ed).* – New York: Academic Press. – 1978. – B. – P. 269–274.
16. *Klabunde K.J.* *Nanoscale Materials in Chemistry.* – Ed. Wiley, 2001. – 292 p.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ “КПІ”

Надійшла до редакції
2 жовтня 2007 року