

УДК 541.12.03:546.883.5+546.654+546.541

Механохимический синтез танталатов редкоземельных металлов

В. В. МОЛЧАНОВ¹, М. Г. ЗУЕВ², С. В. БОГДАНОВ¹

¹Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)
E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

²Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург 620219 (Россия)

Аннотация

Проведено исследование фазового состава в системах $Y_2O_3-Ta_2O_5$ и $La_2O_3-Ta_2O_5$ при механохимической активации и последующей термообработке. В системе $Y_2O_3-Ta_2O_5$ взаимодействие компонентов наблюдается уже при механохимической активации. Нагревание активированных смесей приводит к образованию ортотанталатов иттрия и лантана. Температура и время полного взаимодействия компонентов существенно меньше, чем при традиционном керамическом методе. Разработан новый удобный метод синтеза танталатов редкоземельных металлов.

ВВЕДЕНИЕ

Танталаты редкоземельных элементов (РЗЭ) и твердые растворы на их основе находят применение в качестве материалов для люминесцентных ламп высокого и низкого давления, покрытий рентгеновских экранов, используются в качестве рентгеноконтрастных веществ для диагностики заболеваний [1–3].

Танталаты РЗЭ получают различными методами. При твердофазном синтезе из исходных оксидов образцы тщательно смешивают в стехиометрическом соотношении, прессуют и прокаливают при температуре 1200–1350 °С в течение 70 ч с промежуточным измельчением образцов через 35 ч. При другом методе синтеза исходные оксиды перемешивают с плавнем и прокаливают при 1000–1200 °С в течение 24–30 ч с промежуточной гомогенизацией шихты. Таким образом, температура и время прокаливания уменьшаются по сравнению с первым методом. Кроме того, танталаты РЗЭ получают методом горячего прессования в вакууме исходных оксидов при давлении 5.0–7.7 ГПа, температуре 1500–1600 °С, времени 5–10 мин [1].

Из описания известных методов приготовления танталатов видно, что они обладают двумя существенными недостатками: необходимостью применения высоких температур и большим временем синтеза. Все это приводит к существенному расходу энергии и удорожанию материалов. Оба недостатка связаны с низкой реакционной способностью оксидов, принимающих участие в реакции, и малыми скоростями диффузии компонентов, поэтому повышение реакционной способности могло бы способствовать снижению потребляемой при синтезе энергии. Одним из наиболее эффективных методов повышения реакционной способности является механохимическая активация (МХА), в результате которой, как правило, увеличиваются скорости диффузии. Это послужило основанием для применения метода МХА в синтезе танталатов редкоземельных металлов. Согласно многочисленным литературным данным, при использовании МХА следует ожидать снижения температуры взаимодействия компонентов и уменьшения времени синтеза; не исключался также синтез танталатов непосредственно в барабанах мельниц.

Основная цель данной работы – показать возможность использования МХА для синтеза ортотанталатов иттрия ($YTaO_4$) и лантана ($LaTaO_4$) – перспективных рентгеноконтрастных препаратов для диагностики некоторых заболеваний.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для синтеза использовались оксиды тантала (Ta_2O_5), иттрия (Y_2O_3), лантана (La_2O_3). Механохимическую активацию смесей оксидов, взятых в стехиометрическом отношении, проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 в барабанах из нержавеющей стали стальными шарами диаметром 5 мм при частоте вращения барабанов 10 с^{-1} . В барабан загружались 5 г смеси оксидов и 200 г шаров, барабаны в процессе активации охлаждались проточной водой. Время активации образцов 30 мин. Суммарная массовая доля никеля и железа в образцах составляла 0.02–0.03 %. Термограммы образцов получены на дериватографе Q-1500D при скорости нагревания $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ (навеска образца 200 мг), дифрактограммы – на дифрактометре HZG-4C с использованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора на дифрагированном пуч-

ке. Дифрактограммы снимались сканированием по точкам в интервале углов $2\theta = 10\text{--}75^\circ$, шаг сканирования 0.05° , время накопления в точке 3 с. Идентификация полученных дифрактограмм проводилась по базе данных PC-PDF. Параметры элементарной ячейки для фазы Y_3TaO_7 определялись по четырем самым сильным линиям с дальнейшим уточнением по методу наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Смесь $Y_2O_3\text{--}Ta_2O_5$

На термограмме образца механически активированной смеси $Y_2O_3\text{--}Ta_2O_5$ наблюдаются три экзоэффекта с температурами максимумов 1110, 1180 и 1260 К. Образцы механически активированной смеси прокаливали при этих температурах в течение 2 ч и изучали методом рентгенофазового анализа.

Оказалось, что уже при МХА происходит взаимодействие оксидов иттрия и тантала. На дифрактограмме образца после механической активации (рис. 1) наблюдаются максимумы, позволяющие идентифицировать полученную фазу как Y_3TaO_7 (карточка 38-1403 базы данных PC-PDF). Наблюдаемые макси-

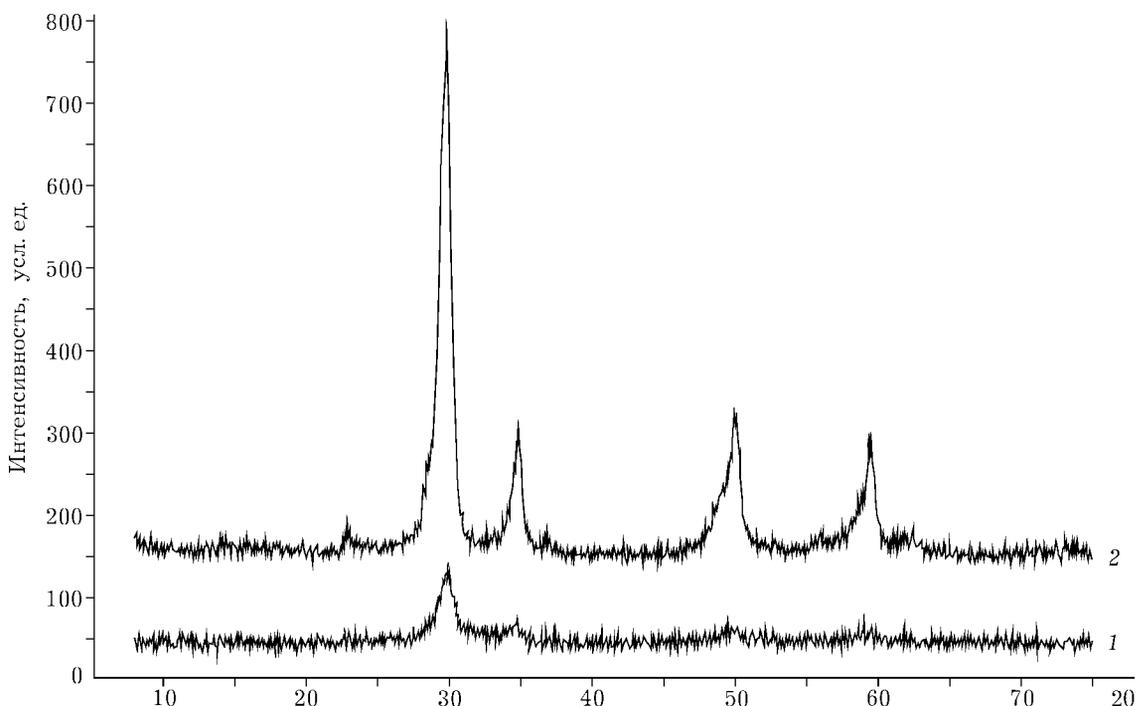


Рис. 1. Дифрактограммы образца $Y_2O_3\text{--}Ta_2O_5$ после МХА (1) и последующего прокаливания при 1110 К (2).

мумы имеют малую интенсивность и большую полуширину, что указывает на высокую дисперсность и несовершенство кристаллической структуры, вполне естественные для использованного метода синтеза. Согласно данным картотеки, фаза Y_3TaO_7 имеет кубическую структуру и относится к $Fd\bar{3}m(227)$ с параметром элементарной ячейки 10.5182 \AA . Однако параметр элементарной ячейки, определенный нами из дифрактограммы, значительно уменьшен и имеет значение $(10.3692 \pm 0.0122) \text{ \AA}$.

Уменьшение параметра элементарной ячейки указывает на образование в системе твердого раствора замещения. Молярное соотношение оксидов Y_2O_3/Ta_2O_5 в активированной смеси 1:1, тогда как в наблюдаемой фазе оно равно 3:1, и, таким образом, оксид тантала оказывается в избытке. Поскольку ионный радиус Ta^{5+} меньше ионного радиуса Y^{3+} , то образование твердого раствора замещения приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки. Степени окисления иттрия и тантала различаются, поэтому для сохранения электронейтральности необходимы какие-то изменения кристаллической структуры; вероятнее всего, это должны быть каким-то образом упорядоченные кислородные вакансии. Установление детальной структуры образующегося твердого раствора является пред-

метом отдельного исследования и требует дополнительных экспериментальных данных.

Прокаливание механически активированного образца при температуре 1110 K приводит к усовершенствованию структуры, что выражается в росте интенсивности дифракционных максимумов и уменьшении их полуширины (см. рис. 1). Вместе с тем происходит дальнейшее уменьшение параметра кристаллической решетки до $(10.2942 \pm 0.0045) \text{ \AA}$. Это можно объяснить следующим образом: при МХА происходит образование твердого раствора на основе Y_3TaO_7 и аморфизация части оксида тантала, которая при термообработке взаимодействует с фазой Y_3TaO_7 и образует твердый раствор с более высоким содержанием тантала и меньшим значением параметра элементарной ячейки.

После прокаливания при температуре 1190 K в образце наблюдается смесь двух фаз (рис. 2): небольшого количества уже упомянутой Y_3TaO_7 и $YTaO_4$ (карточка 12-1425 базы данных PC-PDF). Причем значение параметра решетки для фазы Y_3TaO_7 приближается к табличному и составляет 10.47 \AA . (Оценка параметра элементарной ячейки для этого образца проводилась по единственной не налагающейся на линии ортотанталата иттрия линии 2.2.2.) Это свидетельствует о распаде твердого раствора и участии освобожденного

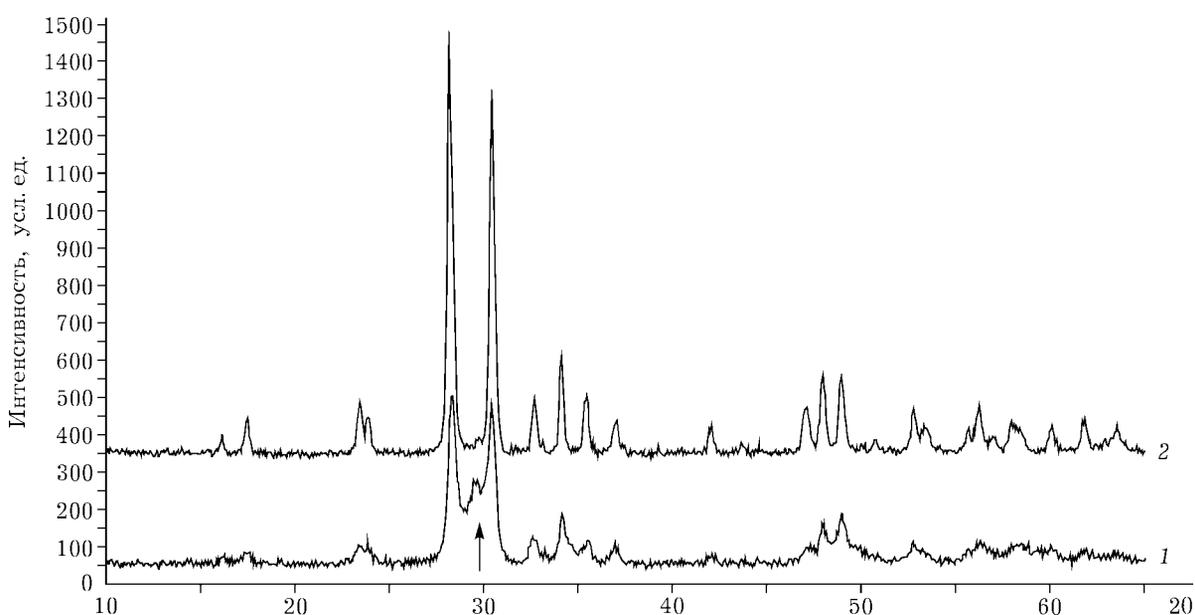


Рис. 2. Дифрактограммы механически активированного образца $Y_2O_3-Ta_2O_5$ после прокаливания при 1190 K (1) и 1270 K (2); — рефлекс, относящийся к фазе Y_3TaO_7 .

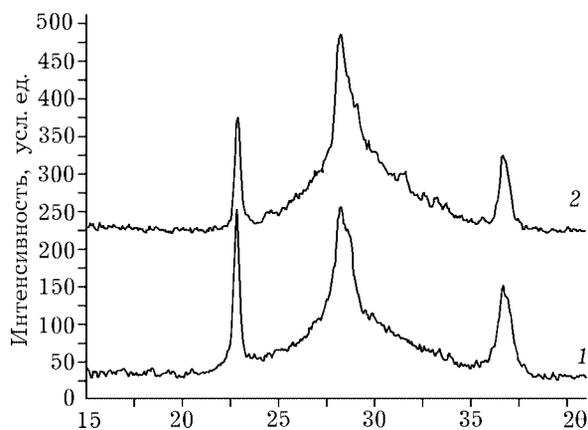


Рис. 3. Дифрактограммы образца $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ после МХА (1) и последующего прокаливания при 1110 К (2).

ся оксида тантала в формировании фазы ортотанталата иттрия. Прокаливание образца при температуре 1270 К приводит к завершению образования фазы YTaO_4 : на дифрактограмме присутствуют максимумы, соответствующие только этой фазе (см. рис. 2).

Смесь $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$

На термограмме образца механически активированной смеси $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ наблюдается только один экзоэффект с температурой максимума 1180 К. Образцы механически ак-

тивированной смеси прокаливали при температурах 1100, 1180 и 1270 К в течение 2 ч и изучали методом рентгенофазового анализа.

После механической активации смеси $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ на дифрактограмме образца (рис. 3) присутствуют максимумы, которые соответствуют фазе $\delta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (карточка 12-1425 базы данных PC-PDF). Максимумы, относящиеся к оксиду лантана, не наблюдаются. Этот факт может свидетельствовать об аморфизации оксида лантана в результате МХА.

Нагревание образцов до температуры ниже 1180 К не приводит к каким-либо заметным изменениям вида дифрактограмм (см. рис. 3). Это довольно необычный факт, поскольку следовало бы ожидать по крайней мере кристаллизации аморфной фазы оксида лантана. При температуре 1180 К происходит образование фазы орторомбического танталата лантана LaTaO_4 . Наблюдаемый набор дифракционных максимумов не позволяет отнести их к какой-либо фазе из базы данных PC-PDF. Идентификация фазы была произведена путем сравнения экспериментальной дифрактограммы с теоретической, построенной по структурным данным, полученным в [4] (рис. 4).

Таким образом, найден эффективный метод синтеза танталатов редкоземельных ме-

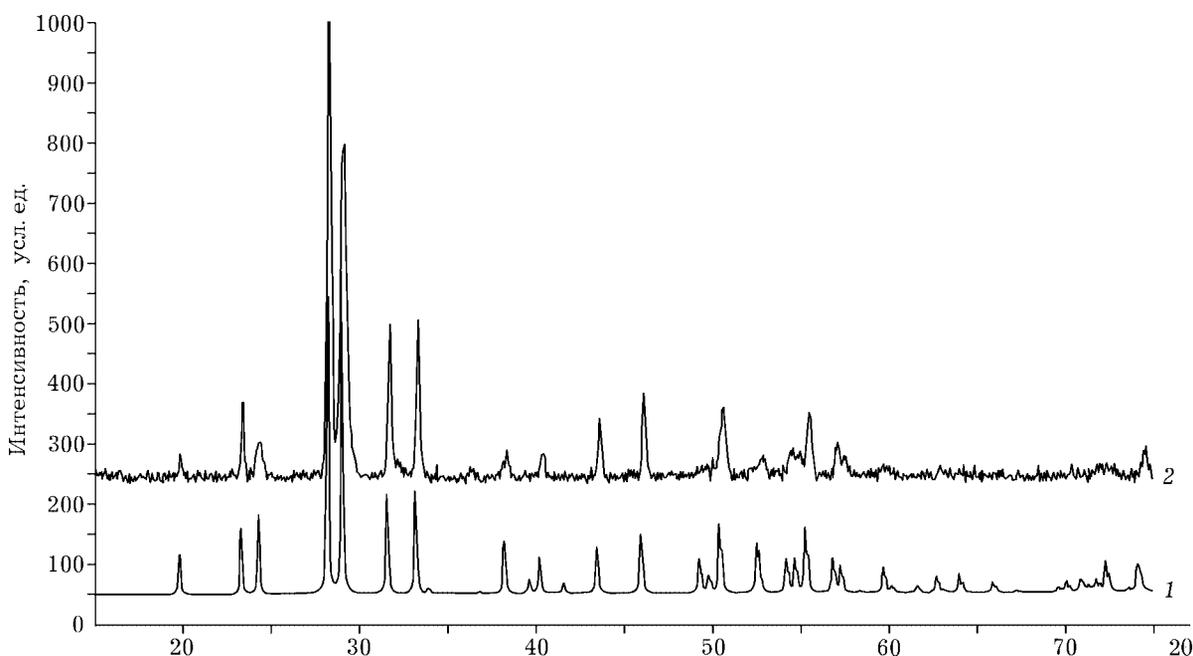


Рис. 4. Дифрактограммы образца $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ после МХА и последующего прокаливания при 1270 К (2) в сравнении с теоретической дифрактограммой LaTaO_4 (1).

таллов. Простота предлагаемого метода в сравнении с известными иллюстрируется следующей схемой.

Известный метод:

– нагрев $Y_2O_3 + Ta_2O_5$ до 1000 °С, гомогенизация;

– нагрев до 1050 °С, 5–10 ч, гомогенизация;

– нагрев до 1100 °С, 5–10 ч, гомогенизация;

– нагрев до 1150 °С, 5–10 ч, гомогенизация;

.....

– нагрев до 1300 °С, 5–10 ч;

– классификация по размерам;

– измельчение крупной фракции.

Новый метод:

– механическая активация $Y_2O_3 + Ta_2O_5$;

– нагрев до 1000 °С, 3 ч.

Преимуществами нового метода являются:

1) снижение температуры синтеза с 1300 до 1000 °С;

2) уменьшение времени синтеза от 30–70 до 3 ч;

3) снижение потребления энергии.

Более низкое потребление энергии подтверждается приблизительным расчетом. Расчет сделан на 1 кг танталатов при активации

в планетарной мельнице АПФ и потреблении печью для прокаливания 3 кВт × ч.

Известный метод:

прокаливание – 3 кВт × 30–70 ч = 90–210 кВт × ч.

Новый метод:

МХА – 11 кВт × 0.5 ч / 0.5 кг = 11 кВт × ч;

прокаливание – 3 кВт × 3 ч = 9 кВт × ч;

итого 20 кВт × ч.

Этот расчет показывает, что энергозатраты при использовании нового метода в 5–10 раз меньше. Реально же эти значения должны различаться еще существенней, поскольку при расчете не учитывались значительные затраты энергии на измельчение через каждые 5–10 ч в соответствии с вышеприведенной схемой.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку (грант 00–15–97440).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 М. Г. Зуев, Л. П. Ларионов, Соединения РЗЭ с простыми и сложными анионами переходных металлов V группы. Синтез. Состав. Строение. Свойства, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 1999.
- 2 Ф. А. Рождественский, М. Г. Зуев, А. А. Фотиев, Танталаты трехвалентных металлов, Наука, Москва, 1986.
- 3 L. H. Brixner, H.-Y. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2435.
- 4 R. L. Cava, R. S. Roth, *J. Solid State Chem.*, 36 (1981) 139.