

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ Ta₂O₅

С.А. КУЗНЕЦОВА¹, А.Г. МАЛЬЧИК², О.С. ХАЛИПОВА¹, В.В. КОЗИК¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

²Национальный исследовательский Томский политехнический государственный университет

E-mail: onm@xf.ru

SOL-GEL SYNTHESIS Ta₂O₅

S.A. KUZNETSOVA¹, A.G. MAL'CHIK², O.S. KHALIPOVA¹, V.V. KOZIK¹

¹ National research Tomsk state university

² National research Tomsk polytechnic university

E-mail: onm@xf.ru

Annotation. Relevance of the work was caused by absence information about complex research of regularities of Ta₂O₅ formation by sol-gel method. Powders of tantal(V) oxide was obtained by sol-gel method from alcohol solution of tantal(V) chloride. In present work by IR spectroscopy, thermal analysis with mass spectrometry and X-ray diffraction the composition of sol and dried gel was determined. It was found that thermal destruction of dried gel at 600 °C leads to obtaining rhombic crystal phase β- Ta₂O₅.

Оксид тантала(V) в настоящее время находит широкое применение для создания различной полифункциональной керамики и материалов медицинского назначения. На его основе изготавливают реставрационные материалы для челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, травматологии и ортопедии [1]; рентгеноконтрастный стоматологический клей [2], стекла, поглощающие гамма-излучение [3]. Значительное влияние на физико-химические свойства и морфологию Ta₂O₅, а, в конечном итоге, и на функциональные свойства материалов на его основе, оказывает метод синтеза. Из всех известных методов получения оксидов значительными преимуществами, связанными с простотой технологии, характеризуется золь-гель синтез. Он включает три основные стадии: получение золя, перевод золя в гель и формирование оксида путем термической обработки последнего. Для формирования золя и геля в качестве исходных веществ используют легко гидролизующиеся соединения или соединения способные к взаимодействию с растворителем, продукты которых вступают в реакцию поликонденсации. Данным требованиям отвечает хлорид тантала(V). Несмотря на то, что в литературе представлен ряд работ [4, 5] по получению Ta₂O₅ из TaCl₅, комплексные исследования закономерностей формирования этого оксида золь-гель методом отсутствуют. В связи с этим, целью данной работы являлось получение и исследование процессов образования Ta₂O₅ золь-гель методом из спиртового раствора хлорида тантала(V).

Оксид тантала(V) получали из золя. Для этого хлорид тантала(V) (C(TaCl₅) = 6,6·10⁻² моль/л) растворяли в 98 мас.% этаноле. Высушенный этанол 98 мас. % использовали с целью снижения степени гидролиза TaCl₅. Полученные золи выдерживали при комнатной температуре в течение 7 суток, после чего они образовывали гель. Гели сушили при 60 °C и отжигали в течение 1 часа при температуре 600 °C, выбранной на основании результатов термического анализа. Процессы образования Ta₂O₅ изучали методами ИК-спектроскопии и термического анализа. ИК спектры золь-гелей, а также высушенных и оттоженных гелей получали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в частотном диапазоне 400–4000 см⁻¹.

Интерпретацию полученных результатов проводили, основываясь на литературных данных [6–8]. Синхронный термический анализ высушенных гелей в температурном интервале 25–900 °С и атмосфере воздуха выполняли на приборе STA 449 F1 Jupiter совмещенном с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных при 600 °С образцов проводили на дифрактометре Rigaku Miniflex 600, проводя идентификацию дифракционных максимумов с использованием базы данных JSPDS. Размер кристаллитов оценивали по области когерентного рассеивания, рассчитанной по уравнению Шеррера. Морфологию поверхности образцов Ta₂O₅ исследовали при помощи сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM3000.

Согласно литературным данным [5] и результатам ИК спектроскопии в растворе [TaCl₅–C₂H₅OH] хлорид тантала(V) взаимодействует с этанолом с образованием TaCl₂(OC₂H₅)₃. Как видно из рис. 1 (кривая 1), в этанольном растворе хлорида тантала(V) присутствуют полосы поглощения при частотах 3248, 2864, 2970, 1371 и 875 см⁻¹ соответствующие валентным колебаниям –ОН групп, а также валентным и деформационным колебаниям связей –CH₂, –CH₃ групп этанола. Полосы поглощения при 1040 и 1030 см⁻¹ свидетельствуют о наличии связи С–О–Н в первичном спирте C₂H₅OH. Поглощения при частотах 566 и 428 см⁻¹ могут относиться к колебаниям связей Ta–Cl и Ta–O соответственно. Образование связи Ta–O доказывает взаимодействие TaCl₅ с этанолом при формировании золя.

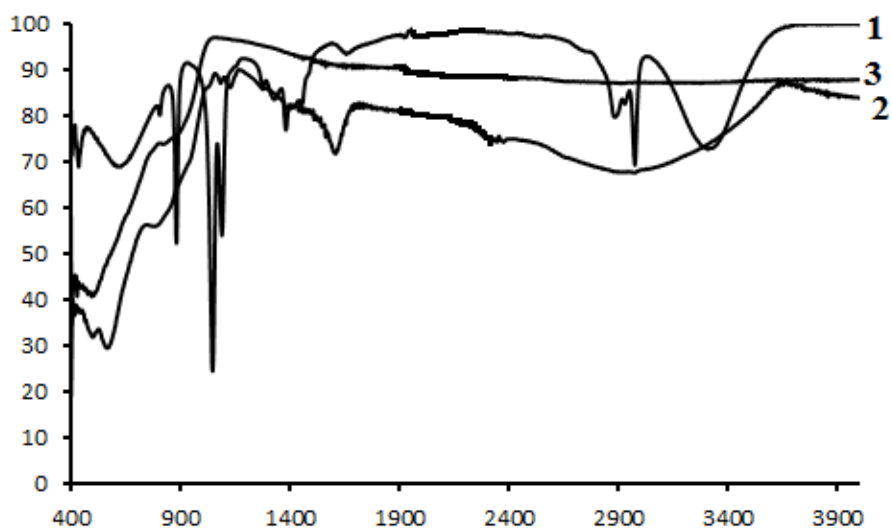


Рисунок 1 – ИК спектры пропускания: 1 – золь TaCl₅–C₂H₅OH, 2 – высушенный при 60 °С гель TaCl₅–C₂H₅OH, 3 – Ta₂O₅

После гелеобразования и высушивания геля при 60 °С в его ИК спектре остаются валентные колебания связей –ОН и –CH₂, –CH₃ групп этанола (рис. 1, кривая 2), так как наблюдается размытый пик поглощения при частотах 2850–3000 см⁻¹, появляется пик поглощения при частоте 1598 см⁻¹ соответствующий деформационным колебаниям –ОН групп. Наблюдается смещение полос поглощения колебаний связей Ta–Cl в короткочастотную область ($\nu = 540$ см⁻¹) и Ta–O в высокочастотную область ($\nu = 483$ см⁻¹). В ИК-спектре отожженного при 600 °С геля остается только полоса поглощения при 492 см⁻¹, которая соответствует колебаниям

связи Ta–O (рис. 1, кривая 3). Что свидетельствует об удалении этокси-, –ОН групп, а также разрушение связей Ta–Cl в процессе термической обработки.

По данным ТГ кривой (рис. 2), рассчитанная молярная масса высушенного геля составляет 548,5 г/моль, что соответствует смеси $Ta(OH)_3ClO_2C_2H_5 \cdot 0,45Ta_2O_5 \cdot 2H_2O$ ($M = 547,4$ г/моль). Приписанный состав смеси согласуется с результатами ИК спектроскопии.

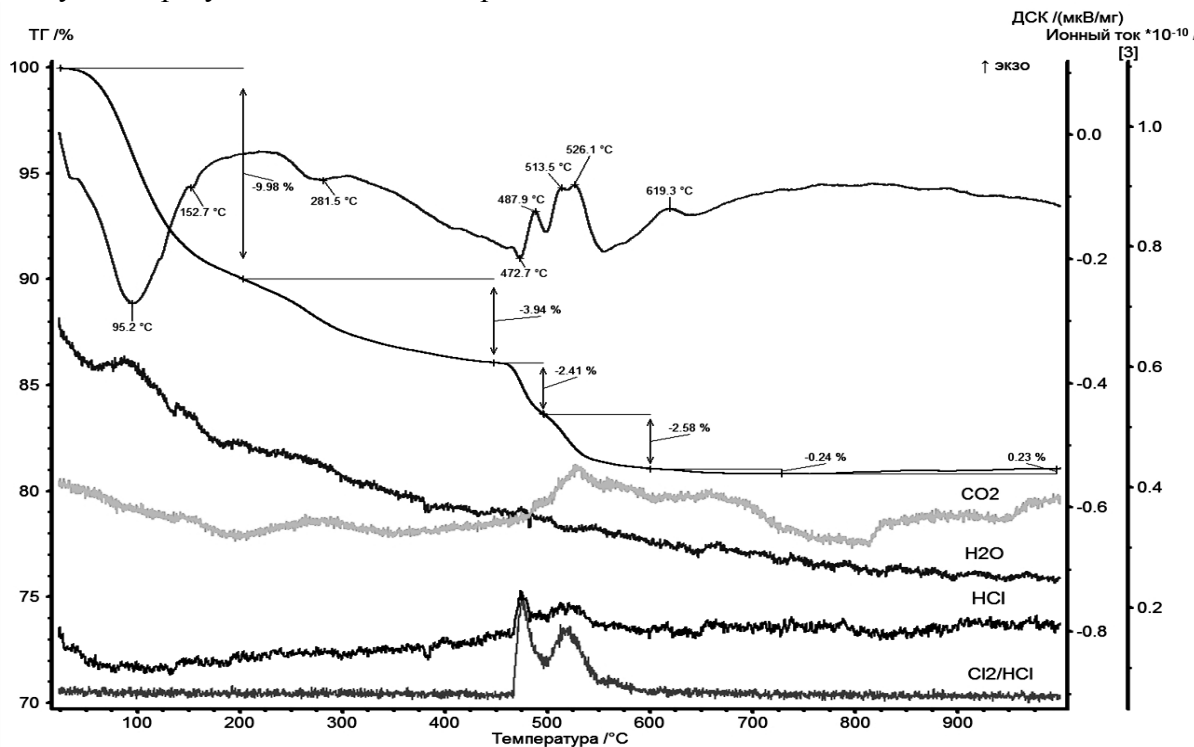


Рисунок 2 – Термограммы с масс-спектрами продуктов разложения высушенных при 60 °C гелей $TaCl_5-C_2H_5OH$

Как видно из представленной термограммы (рис. 2) разложение высушенного геля протекает в несколько стадий. На первой стадии в интервале температур 60–200 °C, сопровождаемая двумя эндотермическими эффектами, происходит удаление двух молекул адсорбированной воды и одной молекулы воды из соединения $Ta(OH)_3ClO_2C_2H_5$. Теоретически рассчитанная убыль массы на данном этапе составляет 9,86 % и хорошо согласуется с экспериментальными данными (9,98 % практ.). В интервале температур 200–600 °C происходит разложение $Ta(OH)OC_2H_5$, которое сопровождается двумя эндотермическими и четырьмя экзотермическими эффектами. В процессе термической деструкции, согласно результатам масс-спектрометрии, разложение вещества сопровождается удалением HCl, H₂O и CO₂.

Конечным продуктом разложения, согласно результатам РФА, является β-модификация Ta₂O₅ ромбической сингонии с параметрами решетки: $a = 0,6221$ нм, $b = 0,3649$ нм, $c = 0,3873$ нм и размером кристаллита – 17 нм. В процессе синтеза кристаллиты спекаются в крупные агломераты размером до 100 мкм, характеризующиеся высокой плотностью и наличием пористых включений игольчатой формы (рис. 3).

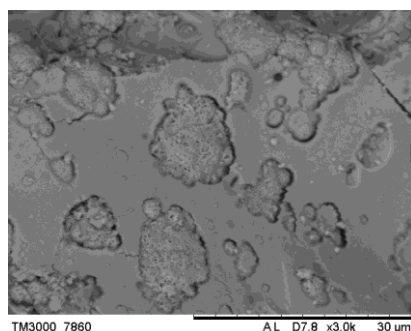
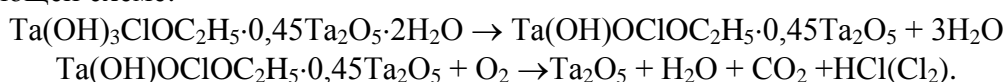


Рисунок 3 – Морфология поверхности образца Ta₂O₅

Таким образом, на основании проведенных исследований в работе показано, что при получении Ta₂O₅ золь-гель методом из спиртового раствора хлорида тантала(V) на первом этапе происходит формирование золя за счет реакций взаимодействия TaCl₅ и этанола с образованием TaCl₂(OC₂H₅)₃. После перехода золя в гель и высушивания геля при 60°C формируется смесь состава Ta(OH)₃ClOC₂H₅·0,45Ta₂O₅·2H₂O, термическое разложение которой завершается при 600 °C образованием кристаллической фазы ромбического β-Ta₂O₅ и протекает по следующей схеме:



Работа выполнена в рамках государственного задания (№ госрегистрации 114051370021) Минобрнауки РФ по проекту № 1432.

Список литературы

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. Heiko Schulz, Bjoern Schimmoeller, Sotiris E. Pratsinis, Ulrich Salz, Thorsten Bock Radiopaque dental adhesives: Dispersion of flame-made Ta₂O₅/SiO₂ nanoparticles in methacrylic matrices // Journal of dentistry. – 2008. – V – 36. – P. 579–587.
3. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. Получение наноразмерных пентаоксидов ниобия и тантала методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения // Химия и технология неорганических материалов. – 2015. – Т. 10. – № 1. С. 76–82.
4. Heiko Schulz, Sotiris E. Pratsinis, Heinz Rüeggler, Jörg Zimmermann, Simone Klapdohr, Ulrich Salz. Surface functionalization of radiopaque Ta₂O₅/SiO₂ // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – V. 315. – P. 79–88.
5. Gryaznov R.V., Borilo L.P., Kozik V.V., Mal'chik A.G. Physicochemical study of Ta₂O₅ and Ta₂O₅/SiO₂ film formation from film-formation solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – V. 74. – № 1. – P. 18–20.
6. Накомото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. – 536 с.
7. Браун Д., Флloyd А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических соединений. М.: Мир, 1992. – 300 с.
8. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР – спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.