

**Д.В. Дробот,
П.А. Щеглов,
Е.Е. Никишина,
Е.Н. Лебедева,
Г.В. Зими́на,
И.Н. Смирнова,
В.В. Фомичев**

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

УДК: 669.2/8+661.8...22

Обзор посвящен описанию результатов разработки методов синтеза и исследования физико-химических свойств (строение, термические и термодинамические свойства, электрофизические и каталитические характеристики) широкого круга материалов на основе редких элементов. В рассмотрение вовлечены материалы, перспективные для использования в запоминающих устройствах ЭВМ (алюмоиттриевые гранаты, легированные иттербием и неодимом), суперионные проводники, относящиеся к группе NASICON-подобных фаз, подложки для ВТСП-пленок различного состава. Обобщены результаты направленного поиска и химического конструирования прекурсоров (методов «мягкой» химии) для получения сегнетоэлектриков, сплавов и лигатур на основе тугоплавких металлов V-VII групп в наноразмерном состоянии, твердых растворов на основе соответствующих оксидов, сложно-оксидных фаз.

Основной задачей неорганического материаловедения является создание материалов с заданным комплексом электрофизических, магнитных, оптических, механических и других потребительских свойств и реализация воспроизводимых технологий их получения. Решение проблемы объединяет этапы разработки методов синтеза вещества и превращения его в материал. Фундаментальные физико-химические принципы, лежащие в основе создания неорганических материалов, суммированы в [1, 2]. Создание воспроизводимых технологий получения материалов, обладающих необходимым комплексом свойств и качеств, сталкивается с

фундаментальными проблемами и составляет чрезвычайно сложную задачу: синтез оксидных композиций сложного состава проходит, как правило, в существенно неравновесных условиях; получение, например, жаростойких конструкционных материалов (сплавов) требует высоких температур; во всех случаях обязательными требованиями является повышенная фазовая и химическая однородность, регулируемые (и заранее заданные) степень дефектности и гранулометрический состав. В предельном случае, когда свойство (например, температура плавления) зависит от размера частицы, осуществляется переход к химии наноразмерных материалов – бурно развивающейся области химии, в которой само понятие «наноразмер» не имеет пока общепризнанного определения.

Рынок нанотехнологий и наноматериалов – динамично развивающийся и перспективный сектор мировой экономики, годовой объем которого к 2015 г. по оценкам превысит 1 триллион долларов [3]. Ожидаемые достижения в области нанотехнологий приведут к стремительному росту спроса на соответствующие материалы. Согласно прогнозу, мировой спрос на наноматериалы в 2008 г. составит 3.7 миллиардов долларов, а к 2020 г. достигнет 90 миллиардов долларов. Значительная доля текущего потребления наноматериалов приходится на электронную и оптическую отрасли. Так, по данным аналитического отчета 2004 г., потребление в этих отраслях составляет 41% от валового мирового объема производства нанопорошковых материалов.

Обзор посвящен изложению результатов совокупности работ по разработке

методов управляемого синтеза материалов – индивидуальные и сложные оксиды d- и f-элементов (ниобия, тантала, редкоземельных элементов, рения, молибдена, вольфрама), твердые растворы на их основе, металлы, сплавы и лигатуры.

Синтетическая часть исследований базируется на двух взаимодополняющих соображениях: разработке комплексного подхода, объединяющего достоинства твердофазного метода получения оксидных материалов (гранаты, суперионные проводники, подложки для пленок ВТСП-фаз) с методами криохимии и соосаждения в одном технологическом процессе; использование идей дизайна монометаллических и гетерометаллических прекурсорных систем, содержащих два или три металла в широко варьируемых отношениях, позволяющих получать материалы (сплавы, простые и сложные оксиды и т.д.) на основе d-элементов V-VII групп в форме монодисперсных порошков с размером частиц наноразмерного диапазона.

Для создания семейства универсальных подложек для ВТСП-пленок, отвечающих всем необходимым требованиям, перспективны сложные оксиды с общей формулой $ABCO_4$ ($A=Ca, Sr, Ba$; $B=La-Lu$; $C=Al, Ga$), которые относятся к структурному типу K_2NiF_4 (пр. гр. 4/mmm). Изучено фазообразование в системах $SrLaAlO_4-CaLaAlO_4$; $SrNdAlO_4-CaNdAlO_4$; $SrPrAlO_4-CaPrAlO_4$; $SrLaAlO_4-SrLaGaO_4$ и установлено, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов ($0 \leq x \leq 1$). Показано, что для синтеза образцов, содержащих галлий, применим только метод криохимии. В системах $SrLaAlO_4-SrLaMnO_4$ и $SrLaAlO_4-CaLaGaO_4$ образуются ограниченные твердые растворы ($0.0 \leq x \leq 0.20$) и ($0.0 \leq x \leq 0.25$), соответственно. В областях гомогенности зависимость параметров тетрагональной ячейки от состава подчиняется закону Вегарда [4] (рис. 1).

Термический анализ процессов разложения соосажденных карбонатов и нитратов, полученных криохимическим методом, свидетельствует о том, что определяющими (по температурному

режиму) стадиями являются разложения $SrCO_3$ (1013-1223 K) и $Sr(NO_2)_2$ (973 - 1123 K). Затем порошки отжигали ступенчато в интервале 1173-1573 K с промежуточным перетиранием. Крупность частиц, измеренная на сканирующем фотоседиментографе Analysette 20, составила 5-15 мкм. С целью количественного определения отклонений заданного состава образцов от номинального выполнен локальный рентгеноспектральный анализ для составов $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$ ($x=0.4; 0.5; 0.6$), полученных криохимическим методом. Исследованные образцы являются однородными и их номинальный состав соответствует рассчитанному. Расчет рассогласования параметров кристаллических решеток твердых растворов $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), полученных криохимическим методом, ВТСП-пленок $YBa_2Cu_3O_x$ (1:2:3) и $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (2:2:1:2) проводили по формуле $\delta = (1 - a_{\text{подл}}/a_{\text{пл}}) \cdot 100$.

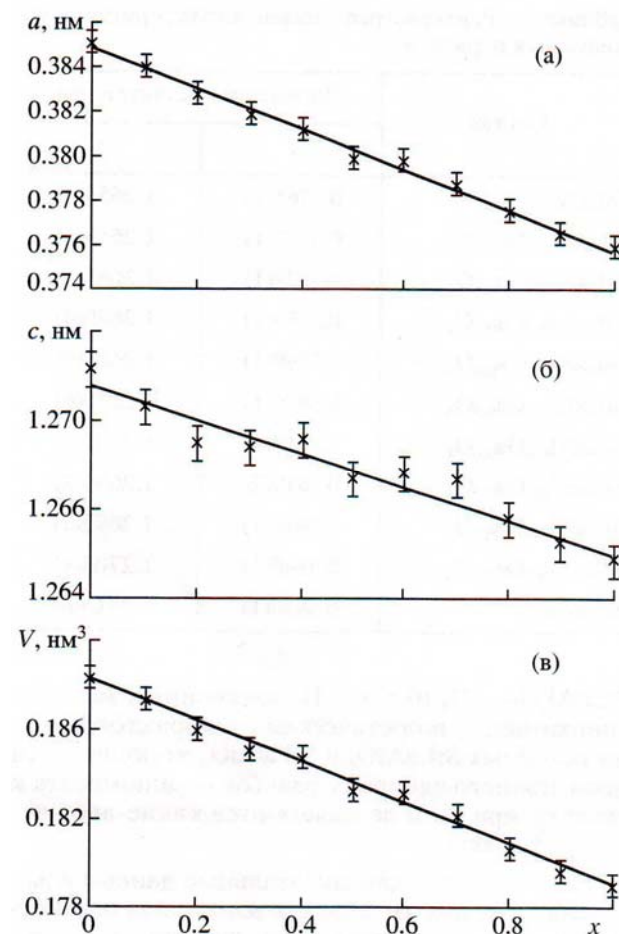
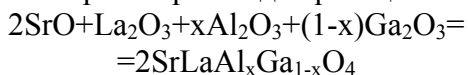


Рис. 1. Зависимость параметров кристаллической решетки a (а), c (б) и объема элементарной ячейки (в) от состава твердой фазы $SrLaAl_xGa_{1-x}O_4$

Для ВТСП пленки состава $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ рассогласование параметров не превышает 1.36%. Для состава $\text{SrLaAl}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{O}_4$ рассогласование близко 0.0% и он идеально подходит для данной ВТСП-пленки. В случае ВТСП-пленки состава 1:2:3 рассогласование не превышает 2.7%, а для состава $\text{SrLaAl}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{O}_4$ и пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ оно близко к нулю.

Термохимические исследования образцов твердых растворов в системах SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 и SrNdAlO_4 - CaNdAlO_4 выполнены на высокотемпературном калориметре Кальве (Сетарам, Франция) методами растворения образца и сброса. Энтальпия образования соединений была рассчитана на основании измеренных энтальпий растворения для реакции:



в соответствии с законом Гесса.

Зависимость энтальпий растворения и образования от состава твердых растворов приведены на рис. 2. Полученные теплоты растворения свидетельствуют о значительном отрицательном отклонении твердого раствора от идеальности. Энтальпии смешения рассчитывали как разность энтальпий растворения механической смеси $x\text{SrLaAlO}_4 + (1-x)\cdot\text{SrLaGaO}_4$ и твердого раствора того же состава по формуле:

$$\Delta_{\text{mix}}H = [x\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaAlO}_4) + (1-x)\cdot\Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaGaO}_4)] - \Delta_{\text{sol}}H^\circ(\text{SrLaAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_4)$$

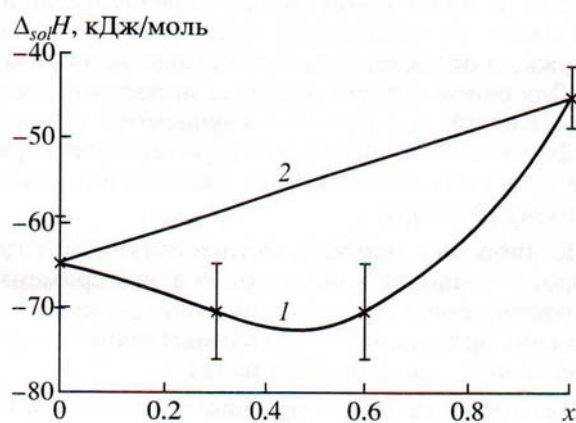


Рис. 2. Зависимость энтальпии растворения от состава образцов $\text{SrLaAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{O}_4$ (1) и механической смеси SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 (2).

Как оказалось, энтальпия смешения положительна по всему ряду твердых растворов и имеет максимальное значение для

состава $\text{SrLaAl}_{0.56}\text{Ga}_{0.44}\text{O}_4$. Положительные значения энтальпии смешения свидетельствуют о тенденции к неустойчивости твердого раствора и возможности распада при низких температурах.

Термодинамические свойства твердых растворов системы SrNdAlO_4 - CaNdAlO_4 близки твердым растворам системы SrLaAlO_4 - SrLaGaO_4 . Полученные результаты (энтальпия смешения) указывают, что монокристаллы изученных твердых растворов следует выращивать при содержании замещающего элемента (Sr, Ga) не более 25-30 мол.% [5-8].

В институте технологии материалов для электроники (г. Варшава) методом Чохральского выращены качественные монокристаллы состава $\text{Sr}_{0.392}\text{Ca}_{0.608}\text{NdAlO}_4$ и $\text{Sr}_{0.687}\text{Ca}_{0.313}\text{AlO}_4$.

Перспективными материалами для использования в твердых электролитах являются трехмерные суперионные проводники с каркасными структурами ромбоэдрического типа. Наиболее эффективные представители этой группы веществ - силикофасфат натрия-циркония состава $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$ (НАСИКОН) и $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ [9-10], проявляющий сегнетоэлектрические и суперионные свойства. Керамики из этих веществ обладают рекордной катионной проводимостью при 300°C (10^{-1} См/см). Однако задачу создания эффективного суперионика нельзя считать полностью решенной: в случае НАСИКОНа осложняющим моментом является сложность его получения в однофазном состоянии, а в случае $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ – высокая стоимость скандия.

Известно семейство Li, Na- содержащих ионных проводников с общей формулой $\text{M}_3^{\text{I}}\text{M}_2^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$, где M^{I} -Li, Na; M^{III} -Sc, Cr, Fe, In [11], которые относятся к производным НАСИКОНа и имеют каркасную структуру. Однако, помимо препаративного синтеза указанных выше соединений, никаких сведений о систематическом изучении взаимодействия компонентов найти в литературе не удалось.

Исследования фазовых равновесий в бинарных (Li_3PO_4 - InPO_4 ; Na_3PO_4 - InPO_4 ; Na_3PO_4 - GaPO_4 ; Na_3PO_4 - ScPO_4) и тройных

($\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-YbPO}_4$; $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-ScPO}_4$) системах позволили подтвердить существование ранее известных сложных фосфатов – $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$; $\text{Na}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и впервые получить сложный фосфат $\text{Li}_3\text{In}(\text{PO}_4)_2$. Впервые обнаружено существование широкой области твердых растворов $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ ($0.67 \leq x \leq 0.8$) на основе $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ и расширение области гомогенности у соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ от 1.7 до 11.7 мол.% InPO_4 в интервале 800-1000°C. Впервые показана возможность стабилизации низкотемпературной модификации соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами In^{3+} .

В изученных системах существуют две насиконподобные фазы – твердые растворы $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3(1+x)}\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. В отличие от твердых растворов на основе $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, проводящий катион (Na^+) занимает две кристаллографические позиции, одна из которых заполнена на 1/3. В твердых растворах на основе $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ проводящий катион (Li^+) занимает одну полностью заполненную кристаллографическую позицию. С точки зрения повышения проводящих свойств обнаруженных фаз наиболее перспективными являются фазы с Na^+ -проводимостью. Для увеличения проводимости Li-назиконподобных фаз необходимо создать вакансии в кристаллической решетке, что достигается за счет гетеровалентного замещения по схеме $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{In}^{3+} + 2\Box$ в твердом растворе $\text{Li}_{3(1-x)}\text{In}_{2+x}(\text{PO}_4)_3$. У твердого раствора $\text{Na}_{3(1+x)}\text{In}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ожидаемая проводимость, по-видимому, будет не выше проводимости соединения $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, так как в этом случае происходит гетеровалентное замещение по схеме $\text{In}^{3+} \rightarrow 3\text{Na}^+$, и количество свободных кристаллографических позиций уменьшается.

Характер взаимодействия в системе $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-GaPO}_4$ значительно отличается от систем, образованных фосфатами индия (и скандия). Помимо образования твердых растворов $\text{Na}_{3(1-x)}\text{Ga}_{x/3}\text{PO}_4$ на основе высокотемпературной модификации Na_3PO_4 (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), в которой атомы галлия упорядоченно замещают половину атомов натрия в двукратных позициях, в системе существует сложный фосфат $\text{Na}_3\text{Ga}(\text{PO}_4)_2$, который неустойчив и

разлагается при 640°C. В системе зафиксирована широкая область стеклообразования [12, 13].

В трехкомпонентных системах $\text{Na}_3\text{PO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{-Sc}(\text{Yb})\text{PO}_4$ (рис. 3) фаз на основе трех компонентов не обнаружено. Введение Li^+ в кристаллическую решетку насиконподобных двойных фосфатов значительно увеличивает размеры и повышает устойчивость областей гомогенности, существующих в системах. В обеих системах обнаружено по четыре области гомогенности, которые являются структурными аналогами соединений, существующих в бинарных системах. Частично замещение дорогого скандия литием в насиконподобных твердых растворах интересно с экономической точки зрения.

Методом импедансной спектроскопии была измерена проводимость некоторых фаз изученных систем. По порядку величины она ($10^{-3}\text{-}10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) соответствует ионной проводимости при 300°C таких известных литий-проводящих материалов как $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и других изоструктурных НАСИКОНу фосфатов.

Гранаты широко применяются в современной технике, в основном, в ЭВМ нового поколения (запоминающие устройства).

В рамках совместной работы СИСТЭМ (ПНР, г. Варшава) изучена возможность изовалентного замещения иттрия в алюмоиттриевом гранате, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{Nd}_2\text{O}_3$, иттербием и неодимом и установлены границы твердых растворов.

Синтез образцов осуществляли двумя методами – совместным осаждением гидроксидов и криохимией.

Совместное осаждение гидроксидов проводили из нитратных растворов 5%-ным раствором аммиака, полученный продукт сушили на воздухе и подвергали постадийной термической обработке.

При криохимическом методе синтеза смесь растворов нитратов исходных компонентов распыляли в жидкий азот, продукт переносили в сублиматор, температура которого менялась от –80 до +20°C в течение 3-х суток при вакууме 10^{-5} мм рт.ст. Полученные криогидраты подвергали постадийной термообработке.

Исследование образцов выполняли методом рентгенофазового анализа на установках ДРОН-3М ($\text{Co K}\alpha$) и дифрактометре ARL X'TRA ($\text{Cu K}\alpha$). Расчет и индентирование дифрактограмм проводили, используя стандартный набор компьютерных программ «Рентген».

Установлено, что результаты, полученные двумя независимыми

методами синтеза – совместным осаждением гидроксидов и криохимией – идентичны. Анализ дифрактограмм, содержащих 25, 50 и 75 мол.% Yb_2O_3 и линейная зависимость параметра решетки образца от состава позволили констатировать, что в системе $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Yb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ образуется непрерывный ряд твердых растворов.

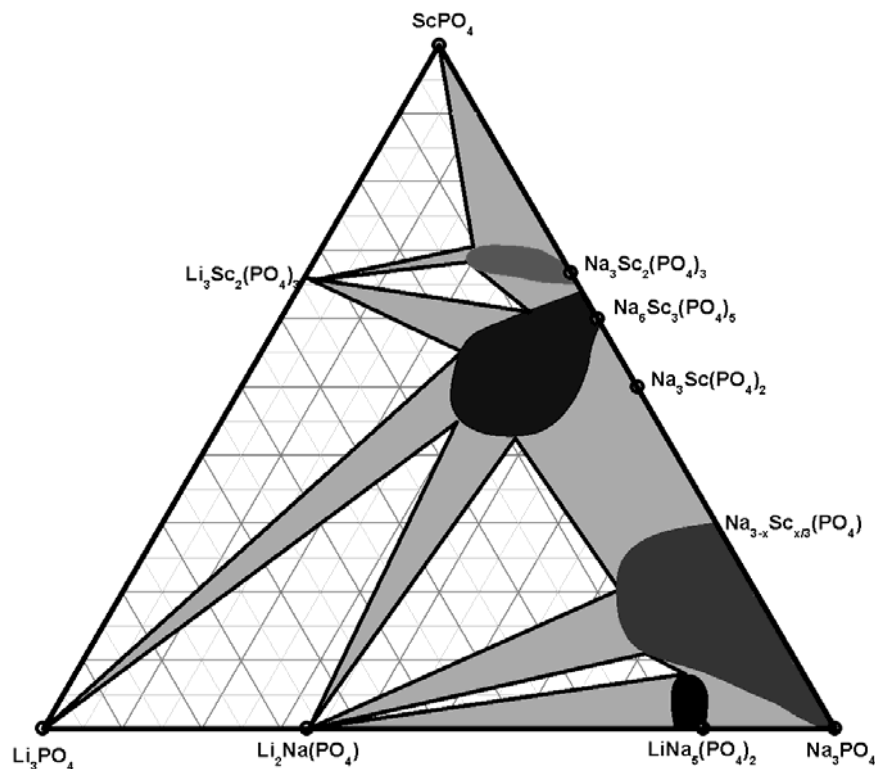


Рис. 3. Система Na_3PO_4 - Li_3PO_4 - ScPO_4 .

Анализ образцов, содержащих неодим, показал, что до содержания 18-19 мол.% Nd_2O_3 образцы однофазны, т.е. образуется твердый раствор $\text{Y}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.19$), причем в этой области наблюдается линейное изменение параметра «а» от состава образца.

Таким образом, в результате выполненной работы показана возможность синтеза замещенных иттрий-алюминиевых гранатов совместным осаждением гидроксидов или криохимическим методом. Использование этих методов имеет несомненные преимущества по сравнению с керамическим, т.к. позволяет существенно снизить температуру синтеза (с 1800 до 1000-1100°C) и его продолжительность, получить более однородный и мелкодисперсный материал, который целесообразно использовать для получения «прозрачной керамики» [14].

Химия прекурсоров – интенсивно развивающееся направление, состоящее в химическом конструировании (дизайне) прекурсоров с комплексом воспроизводимых и технологически приемлемых свойств [2].

Ключевой принцип состоит в том, что исходная система, используемая для получения материалов сложного состава, должна содержать несколько металлов в необходимом отношении. В результате целенаправленного поиска предложены два типа прекурсорных систем, удовлетворяющих данному требованию: гидроксо- и оксоалкоксопроизводные металлов [15, 16].

Основные физико-химические свойства предлагаемых систем состоят в способности кислородсодержащих донорных лигандов связывать между собой различные металлы. Гидроксопроизводные металлов представляют собой рентгеноаморфные

фазы полимерной природы, атомы металлов в которых связаны гидроксо- и оксо-мостиками [17]. Алкоксопроизводные d-элементов V-VII групп являются кристаллическими фазами, атомы металлов в молекулах которых связаны алкоксо- и оксо-мостиками [18-23], что иллюстрируют результаты рентгеноструктурного анализа некоторых полиядерных моно- и гетерометаллических соединений (рис. 4).

Важная особенность предложенных прекурсорных систем состоит в способности образовывать фазы переменного (по отношению двух металлов) состава. Способность к образованию мостиковых лигандов позволяет получать гетерометаллические фазы оксоалкоксосоединений как в случае изоморфного замещения близких по свойствам металлов (Nb – Ta, Mo – Re, W – Re), так и в случае значительных различий

в их свойствах (Nb – Re, Ta – Re). Например, замещение рения на молибден или вольфрам позволяет получить тетраядерные производные $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12+y}$ в интервале $0 \leq x \leq 2.82$ и $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12+y}$ в интервале $0 \leq x \leq 2$. В данном случае изоморфное замещение рения на указанные металлы возможно в ограниченной по составу области, поскольку тетраядерная структура не реализуется для индивидуальных производных молибдена и вольфрама. В случае $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ и $\text{Nb}_{2-x'}\text{Ta}_{x'}(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ область отношений Nb:Ta, в которой наблюдается изоморфное замещение ниобия на тантал, не ограничена, т.е. получены соответствующие биметаллические комплексы ниобия-рения ($x=0$, $x'=0$), тантала-рения ($x=4$, $x'=2$), а также триметаллические комплексы с варьируемым составом ($0 < x < 4$, $0 < x' < 2$).

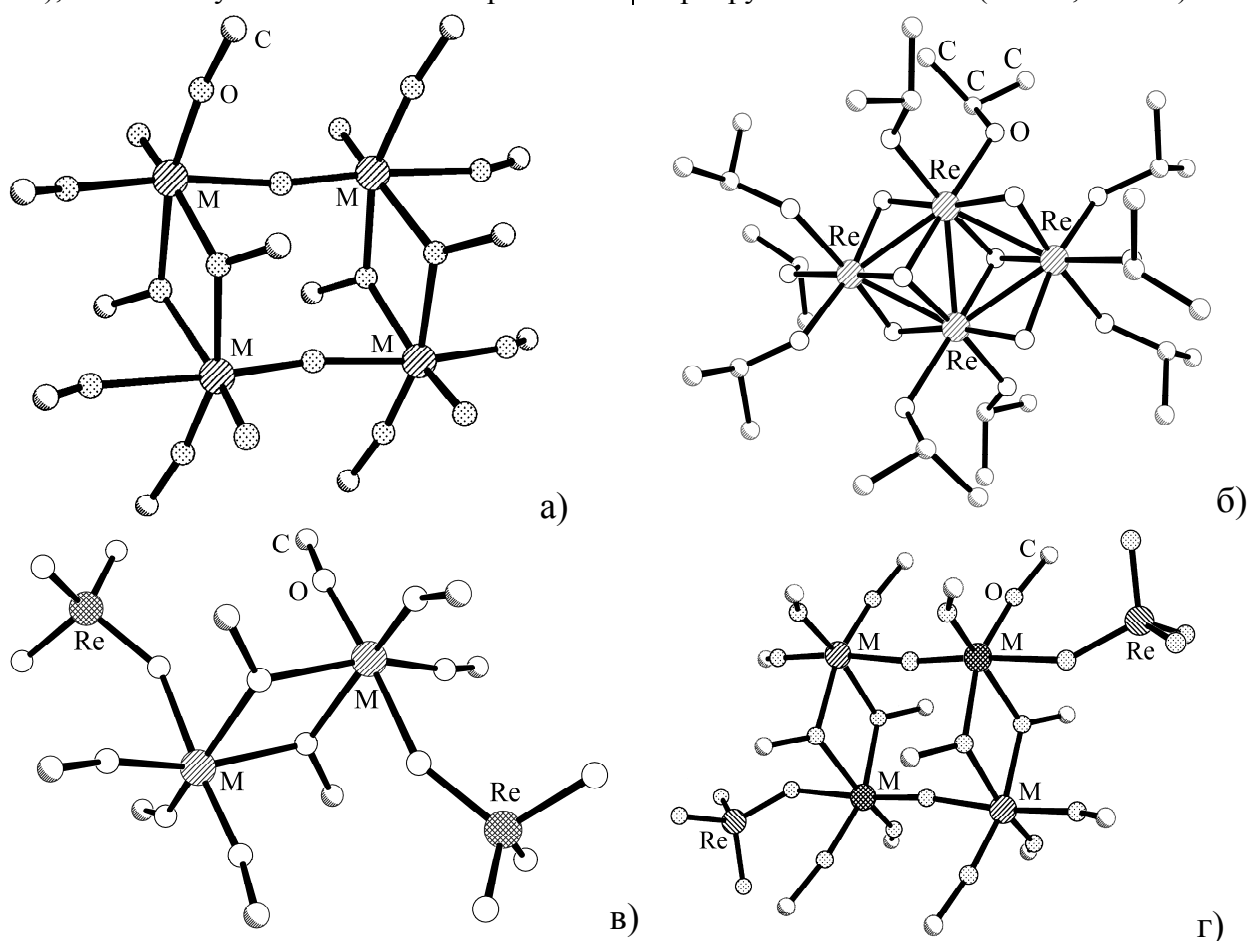


Рис. 4. Структура оксоалкоксопроизводных металлов.

а – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}$), $\text{Re}_{4-x}\text{Mo}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}, \text{Mo}$), $\text{Re}_{4-x}\text{W}_x\text{O}_6(\text{OMe})_{12}$ ($M=\text{Re}, \text{W}$); б – $\text{Re}_4\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$; в – $\text{Nb}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}$), $\text{Ta}_2(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Ta}$), $\text{Nb}_{2-x'}\text{Ta}_{x'}(\text{OMe})_8(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$); г – $\text{Nb}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}$), $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Ta}$), $\text{Nb}_{4-x}\text{Ta}_x\text{O}_2(\text{OMe})_{14}(\text{ReO}_4)_2$ ($M=\text{Nb}, \text{Ta}$).

Такой же характер носит изоморфное замещение ниобия на тантал в гидроксо соединениях (маловодных гидроксидах) $Nb_{1-x}Ta_xO_{0.5-2.0}(OH)_{1-4} \cdot zH_2O$. В этом случае прекурсором для получения биметаллического маловодного гидроксида является определенный состав в системе $NbCl_5-TaCl_5$, компоненты которой образуют непрерывный ряд твердых растворов. Для гидроксидов ниобия и тантала дополнительная возможность образования гетерометаллических систем состоит в их высокой сорбционной способности по отношению к катионам металлов II-IV групп. На рис. 5 представлены кривые сорбции катионов металлов II-IV групп индивидуальными и биметаллическими гидроксидами ниобия и тантала. Варьирование условий сорбции позволяет получать прекурсорные системы с необходимым для получения целевой фазы отношением металлов [16].

Разработанный нами метод получения маловодных гидроксидов металлов основан на взаимодействии твердых хлоридов ниобия, тантала или их твердых растворов с концентрированным водным раствором аммиака [17, 24, 25]. Основой процесса является взаимодействие по гетерофазному механизму, который в отличие от традиционных процессов, основанных на гидролизе хлоридов в объеме раствора [26, 27], обеспечивает получение хорошо фильтрующихся осадков с малым содержанием примесей (в частности, хлорид-ионов).

Традиционные процессы получения оксоалкоксо соединений заключаются в замещении лигандов при взаимодействии амидных, галогенидных, оксогалогенидных комплексов или соединений более сложного состава с алкоксилирующими реагентами [28, 29]. Разработанные методы синтеза оксоалкоксо соединений основаны на следующих процессах: электрохимический метод, заключающийся в анодном растворении металлов в спиртах [15, 18-20, 30], путем последовательного анодного растворения двух металлов возможен синтез гетерометаллических соединений; метод получения оксоалкоксопроизводных металлов взаимодействием оксида рения(VII) с

алкоксипроизводными других металлов [21-23, 31].

Исследование термических свойств оксоалкоксопроизводных и продуктов сорбции катионов металлов II-III групп на моно- и биметаллических маловодных гидроксидах ниобия и тантала показало, что их разложение, протекающее в случае алкоксипроизводных при относительно низкой температуре (100-300°C), в зависимости от условий процесса ведет к образованию оксидных или металлических фаз (рис. 6) [32]. Изучение свойств продуктов методами рентгеновской дифракции (анализ ширины рефлексов), электронной микроскопии, лазерно-дифракционного гранулометрического анализа показало, что предложенный метод позволяет получать высокодисперсные порошки со средним размером частиц менее 30-100 нм.

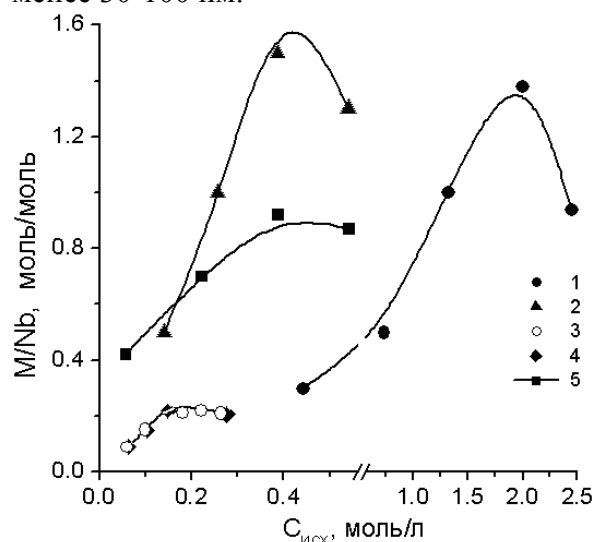


Рис. 5. Кривые сорбции катионов металлов II-IV групп гидроксидами ниобия (1-4) и тантала (5): 1 – Mg^{2+} ; 2, 5 – Pb^{2+} ; 3 – Nd^{3+} ; 4 – Sm^{3+} .

Преимущества предложенных методов состоят в технологической гибкости, снижении трудоемкости и числа стадий, возможности синтеза гетерометаллических систем заданного состава.

При разложении индивидуальных и гетерометаллических оксоалкоксопроизводных на воздухе или в инертной атмосфере образуются индивидуальные оксиды, их твердые растворы, сложнооксидные фазы в виде высокодисперсных порошков (данным методом получены фазы с особыми электро-

физическими свойствами ReO_3 , ReO_2 , $(\text{Re}, \text{Mo})\text{O}_2$, обладающие металлическим типом проводимости). Разложение оксоалкоксопроизводных в атмосфере водорода позволяет получать порошки металлов или соответствующих сплавов на основе рения, молибдена, вольфрама при температуре менее 500°C [15, 18, 19, 22, 30].

Другое направление использования предложенных прекурсоров – их внедрение

в инертную матрицу. Этим методом получены каталитические нанокомпозитные материалы, в которых размер наночастиц продуктов разложения оксоалкоксо соединений ограничен размерами пор цеолита, а состав задан свойствами исходных соединений. Такой подход позволяет в полной мере использовать положительный синергетный эффект от одновременного введения в систему нескольких металлов [33–35].

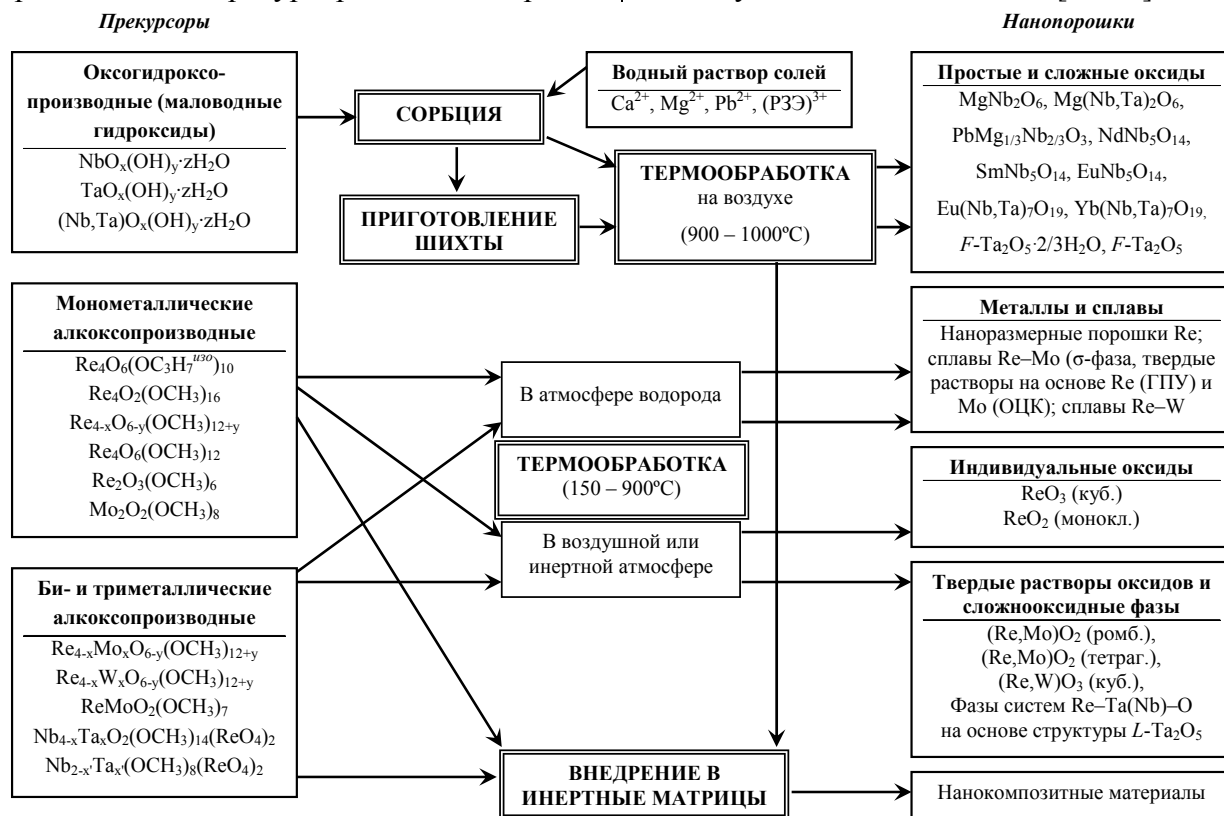


Рис. 6. Получение оксидных и металлических материалов с использованием гидроксо- и оксоалкоксо соединений в качестве прекурсоров.

Исследование термических свойств маловодных гидроксидов показало, что в области $40\text{--}300^\circ\text{C}$ происходит удаление воды с образованием аморфных фаз оксидов ниобия и тантала с развитой поверхностью (значения удельной поверхности, определенной методом десорбции азота, составляют $100\text{--}200\text{ м}^2/\text{г}$). В области температур свыше $550\text{--}750^\circ\text{C}$ происходит образование кристаллических фаз пентаоксидов ниобия и тантала. Последовательность термических превращений маловодных гидроксидов (МВГ) ниобия и тантала подробно описана в [16, 17, 36].

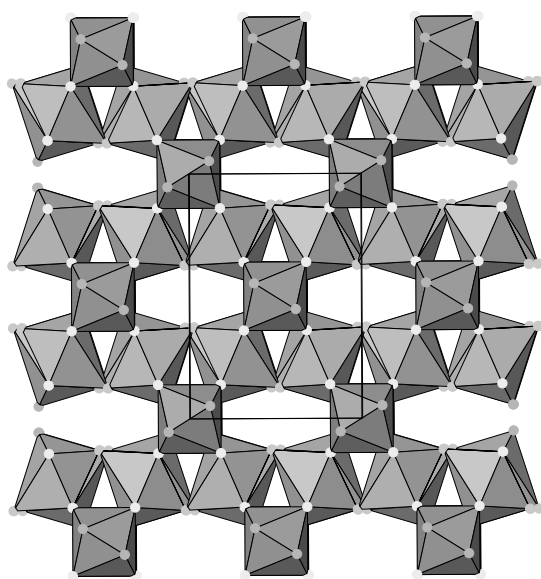
Исследование влияния давления на

процесс кристаллизации маловодных гидроксидов при термической обработке показало, что действие высокого давления ($6.5\text{--}8.0\text{ ГПа}$) способствует образованию канальных структур. Таким образом, впервые получены новые фазы: $F\text{-Ta}_2\text{O}_5$ и производная от нее $F\text{-Ta}_2\text{O}_5 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7). Интересной особенностью структуры первой фазы является наличие протяженных каналов достаточно большого диаметра (более 0.5 нм). В структуре второй фазы в этих каналах расположены молекулы воды. Синтез фаз с описанной структурой дает возможность получения новых нанокомпозитов с управляемыми свойствами путем внедрения в каналы

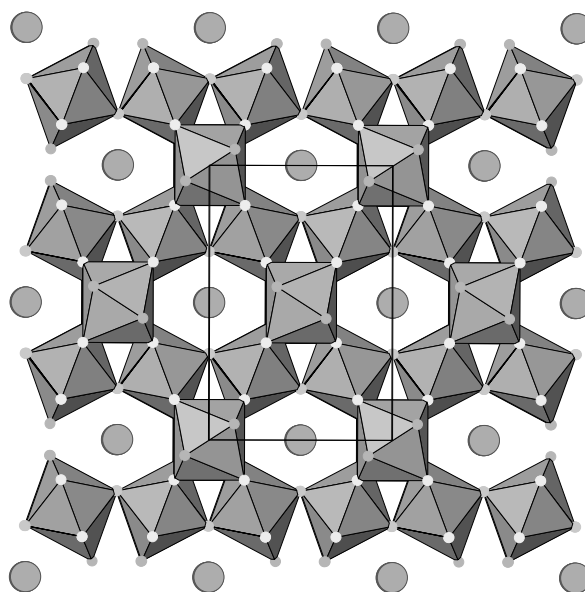
катионов металлов [16, 36, 37].

Термообработка на воздухе при 800-1000°C гидроксосоединений (маловодных гидроксидов) металлов, их смесей и продуктов сорбции катионов металлов II-IV групп приводит к образованию индивидуальных оксидов, сложных оксидов и их твердых растворов (рис. 6) [16, 17, 36, 38, 39]. В частности, получены диэлектрические материалы Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , $(Nb,Ta)_2O_5$, сложнооксидные сегнетоэлектрические

фазы магнониобата свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, ниобата магния $MgNb_2O_6$ и твердых растворов ниобата-танталата магния $Mg(Nb,Ta)_2O_6$ (в том числе легированных редкоземельными элементами), сложно-оксидные фазы на основе ниобатов и танталатов редкоземельных элементов $NdNb_5O_{14}$, $SmNb_5O_{14}$, $EuNb_5O_{14}$, $Eu(Nb,Ta)_7O_{19}$, $Yb(Nb,Ta)_7O_{19}$, обладающих особыми люминесцентными и электро-оптическими свойствами.



а



б

Рис. 7. Структура фаз $F-Ta_2O_5$ (а) и $F-Ta_2O_5 \cdot 2/3H_2O$ (б).

Варьирование условий термообработки дает возможность управлять микроструктурой синтезированных продуктов и получать образцы с размером частиц от нескольких нанометров до нескольких микрометров.

Заключение.

1. Неорганическое материаловедение – приоритетное направление развития химии функциональных материалов, успехи которого, в конечном счете, определяют динамику поступательного движения в развитии наиболее наукоемких отраслей промышленности.

2. Широкий спектр наиболее востребованных материалов, большое разнообразие их фазового и химического

составов с необходимостью диктуют разработку новых эффективных методов их синтеза. Сочетание интегрированных методов (твердофазный синтез, методы соосаждения и криохимические) с методами «мягкой» химии (химия прекурсоров, алкоксотехнология) – эффективный путь получения новых материалов.

3. Наноразмерные неорганические материалы – один из наиболее востребованных сегментов рынка наноматериалов, динамика развития которого неуклонно растет.

Работа проведена при поддержке РФФИ (проект № 06-03-32444).

Авторы благодарят за сотрудничество Г.А. Сейсенбаеву (SLU, Швеция), В.Г. Кесслера (SLU, Швеция), Ф.М. Спиридонова (МГУ), И.П. Зиброва (ИК РАН), В.П. Филоненко (ИФВД РАН).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. – 1991. – Т. 36, №3. – С. 265-269.
2. Третьяков Ю.Д. //Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 899-916.
3. Roco M.C. //Journal of nanoparticle research. – 2003. – V. 5, № (3-4). – P. 181-189.
4. A. Novoselov, G. Zimina, L. Komissarova, A. Payazkowska. //Journal of crystal growth. –2006. – V. 287. – P. 305-308.
5. Anna Payazkowska, Andrei Novoselov, Galina Zimina. //Journal of crystal growth. – 2001. – V. 223. – P. 169-174.
6. A. Novoselov, G. Zimina, A. Filaretov, L. Komissarova, A. Payazkowska. //Mater. res. bull. – 2001. – V. 36. – P. 1789-1798.
7. Л.Н. Комиссарова, М.А. Рюмин, Г.Я. Пушкина, Г.В. Зими́на, А.В. Новоселов, А. Паячковская, М.А. Борик. //Неорганические материалы. – 2005. – Т.41, №8. – С. 971-974.
8. A. Novoselov, M. Ryumin, G. Pushkina, F. Spiridonov, G. Zimina, L. Komissarova. //Cryst. res. technol. – 2005. –V. 40, №4/5. – P. 405-409.
9. Лазорьяк Б.И. //Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – С. 307-325
10. Иванов-Шиц А.К., Мури́н И.В. Ионика твердого тела. – С-Пб.:Изд-во С-Пб. Университета, 2000. – Т. 1. – 615 с.
11. Bykov A.B., Ckizkin A.P., Demyanets L.N. //Solid state ionics. – 1990. – V.38, №1. – P. 31-37
12. Г.В. Зими́на, Т.А. Сливко, И.Н. Смирнова, Ф.М. Спиридонов, В.В. Фомичев, М.Г. Зайцева. //ЖНХ. – 2002. – Т. 47, № 10. – С. 1694-1698.
13. Ю.Ф. Каргин, П.П. Федоров, Г.В. Зими́на, Т.А. Сливко, И.Н. Смирнова, Н.Г. Кононова. //ЖНХ. – 2004. – Т. 49, № 11. – С. 1882-1884.
14. M. Zhuravleva, R. Zakalyukin, A. Novoselov, G. Zimina. //Mat. res. bull. – 2006. – V. 41 – P. 2065-2069.
15. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксопроизводные рения (синтез, свойства и применение). //Дис. канд. хим. наук. М., МИТХТ. 2002. –198 с.
16. Никишина Е.Е. Управляемый синтез новых модификаций пентаоксидов Nb(Ta), бинарных и тройных оксидных фаз с использованием маловодных гидроксидов Nb(Ta) в качестве прекурсоров. //Дис. канд. хим. наук. М., МИТХТ. 2003. –149 с.
17. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В., Коровин С.С. //Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 3. – С. 28-31.
18. Щеглов П.А., Дробот Д.В. //Известия Академии Наук. Серия Химическая. – 2005. – № 10. – С. 2177-2188.
19. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Сейсенбаева Г.А., Кесслер В.Г. //Известия вузов. Цветная металлургия. – 2002. – № 6. – С. 32-37.
20. Shcheglov P.A., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Kessler V.G. //Inorganic chemistry communications. – 2001. – Vol. 4, № 5. – P. 227-229.
21. Seisenbaeva G.A., Shevelkov A.V., Tegenfeldt J., Kloo L., Drobot D.V., Kessler V.G. //J. of the chemical society. Dalton transactions. – 2001. – №. 19. – P. 2762-2768.
22. Shcheglov P.A., Drobot D.V., Seisenbaeva G.A., Gohil S., Kessler V.G. //Chemistry of materials. – 2002. – V. 14, №. 5. – P. 2378-2383.
23. Shcheglov P.A., Seisenbaeva G.A., Gohil S., Drobot D.V., Kessler V.G. //Polyhedron. – 2002. – V. 21, №. 22. – P. 2317-2322.
24. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Коровин С.С., Никишина Е.Е. Способ получения гидроксида ниобия. Патент РФ № 2155160. Приоритет от 17.06.1999.

25. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. Дробот Д.В. Е.Е. Никишина, Е.Н. Лебедева, Д.В. Дробот. Способ получения гидроксида тантала. Заявка на патент РФ № 20061188931/15 от 31.05.2006
26. 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.
27. Сахаров В.В., Коровкина Н.Б., Муравлев Ю.Б., Коршунов Б.Г. // Жур. неорганической химии. – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 1493-1500.
28. Hoffman D.M., Lappas D., Wierda D.A. //J. of the American chemical society. – 1989. –V. 111, №. 4. – P. 1531-1533.
29. Bryan J.C., Wheeler D.R., Clark D.L., Huffman J.C., Sattelberger A.P. //J. of the American chemical society. – 1991. – V. 113, № 8. – P. 3184-3186.
30. Щеглов П.А., Дробот Д.В., Сыров Ю.В., Мальцева А.С. //Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, №2. – С. 220-227.
31. Щеглов П.А., Дробот Д.В., Сейсенбаева Г.А., Кесслер В.Г. Способ получения оксометилатных комплексов рения, ниобия и/или тантала. Патент РФ № 2227788. Приоритет от 21 мая 2002 г. Оpubл. 27.04.2004, Бюл. № 12.
32. Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Лебедева Е.Н.. //Нано- и микросистемная техника. – 2006. – №11. – С. 15-18.
33. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovsky B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Journal of molecular catalysis: A. – 2004. – V. 216, № 1. – P. 101-106.
34. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovskii B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Russian journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, suppl. 1. – P. S63–S67.
35. Kustov A.L., Kessler V.G., Romanovskii B.V., Seisenbaeva G.A., Drobot D.V., Shcheglov P.A. //Russian journal of physical chemistry. – 2004. – V. 78, suppl. 1. – P. S68–S71.
36. Никишина Е.Е., Дробот Д.В., Филоненко В.П., Зибров И.П., Лебедева Е.Н. //Ж. неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 1. – С. 14-17.
37. Филоненко В.П., Зибров И.П., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. //Ж. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 4. – С. 543-550.
38. Дробот Д.В., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. Способ получения порошка оксидного состава - $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3)$. Патент РФ № 2223225. Приоритет от 25.06.2002.
39. Дробот Д.В., Лебедева Е.Н., Никишина Е.Е. Способ получения гептатанталата европия. Заявка на патент РФ № 2005141183 от 29.12.2005.