

УДК 546.883.05

## Исследование поведения моногидрата пероксипентафторотанталата калия при нагревании

С.М. Маслобоева<sup>1,2</sup>, Д.В. Макаров<sup>1,3</sup>, Д.П. Нестеров<sup>1</sup>, Е.Л. Тихомирова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

<sup>2</sup> Кольский филиал Петрозаводского государственного университета

<sup>3</sup> Анатитский филиал МГТУ

**Аннотация.** Исследовано поведение моногидрата пероксипентафторотанталата калия при нагревании в атмосфере воздуха. Рассчитаны тепловые эффекты процессов обезвоживания и разложения. Изучена кинетика обезвоживания моногидрата пероксипентафторотанталата калия. Показано, что процесс протекает в диффузионно-кинетической области. В интервале температур 140-170°C рассчитаны кажущиеся константы скорости.

**Abstract.** The behaviour of the  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  potassium peroxy-pentofluorotantalate monohydrate heated in air has been considered. Thermal effects of dehydration and decomposition processes have been calculated. The kinetics of potassium peroxy-pentofluorotantalate monohydrate dehydration has been studied. The process has been shown to occur in the diffusion-kinetic area. The apparent rate constants have been calculated for the temperature range of 140-170°C.

### 1. Введение

Тантал и его соединения, благодаря своим уникальным свойствам, находят применение в различных областях – электронике, твердых сплавах и суперсплавах, химическом оборудовании и др. Танталовые порошки широко используются для изготовления конденсаторов небольших размеров с большой емкостью (Колосов и др., 2003).

Одним из распространенных способов получения металлического тантала является его натриетермическое восстановление из гексафторотанталата калия  $K_2TaF_7$  (Колосов и др., 2003). Вместе с тем, остается актуальной задача получения конденсаторных порошков со стабильными параметрами из других высокочистых соединений тантала, например, из моногидрата пероксипентафторотанталата калия  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ .

Целью настоящей работы являлось исследование термических свойств  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ .

### 2. Методы исследований

Синтез  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  осуществляли из высокочистых фторидных танталсодержащих растворов (реэкстрактов), полученных при экстракционной переработке танталового сырья. Растворы содержали, г/л:  $Ta_2O_5$  – 119, HF – 110. При проведении укрупненных опытов брали 5 л исходного раствора, который нагревали до 70°C и вводили 500 мл 30 %-ного  $H_2O_2$ . Отдельно нагревали до 70°C раствор KCl (300 г/л) и добавляли его в исходный раствор в количестве, соответствующем 120 % от стехиометрии. Охлаждение вели со скоростью 10-15 град/ч. Полученную смесь отфильтровывали. Осадок  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  сушили на воздухе в течение 6-8 часов.

Дифференциально-термические (ДТА) и термогравиметрические исследования (ТГА) выполнены на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в воздушной атмосфере. Применяли динамический и квазиизотермический режимы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов реакции проводили на дифрактометре ДРОН-2, излучение  $Si_{K\alpha}$ .

ИК спектроскопические исследования выполнены на спектрометре Specord M 80.

Микрографический анализ продуктов синтеза проведен с помощью цифровой сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе SEM LEO-420 (Германия).

### 3. Результаты и их обсуждение

Микрографическое представление кристаллов  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  показано на рис. 1. Кристаллы крупные, имеют пластинчатый облик. По данным кристаллооптических исследований, продукт однофазен, анизотропен, характеризуется показателем преломления  $N_{cp} = 1.450$ .

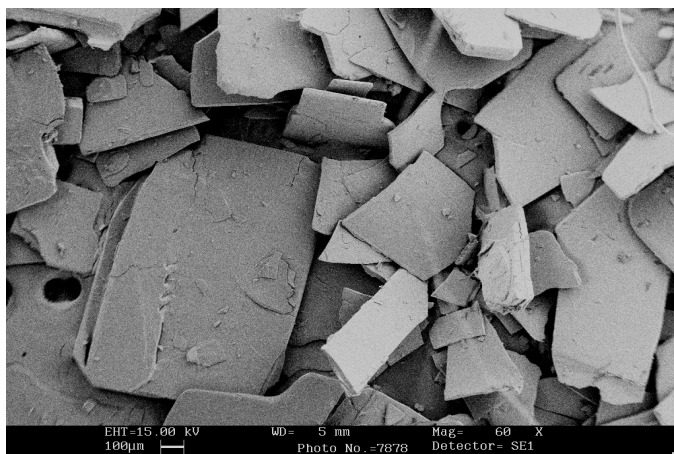


Рис. 1. Пластинчатые кристаллы  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ . Снимок на СЭМ

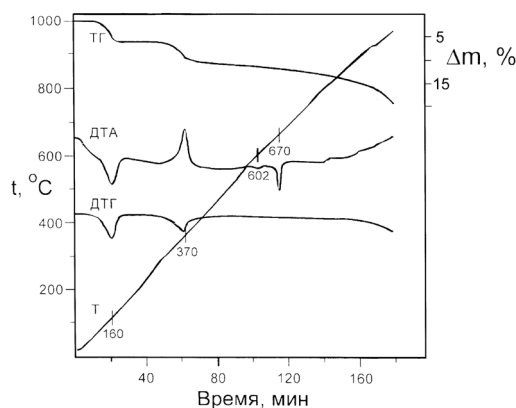


Рис. 2. Дериватограмма соединения  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ . Динамический режим, воздушная атмосфера, скорость нагрева  $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$

Проведен комплексный термический анализ  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ . На рис. 2 представлена типичная дериватограмма соединения. На кривой ДТА зафиксированы три эндотермических эффекта при температурах 160, 602 и 670°C и один экзотермический эффект при 370°C.

Съемка в квазиизотермическом режиме позволила уточнить температуры эффектов, сопровождающиеся потерей массы образца. Установлено, что в интервале 140-200°C происходит удаление воды с образованием безводного соединения  $K_2TaO_2F_5$ , которое остается устойчивым до ~370°C. Это подтверждено данными РФА, а также ИК спектроскопии.

Потеря воды  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  происходит по схеме:

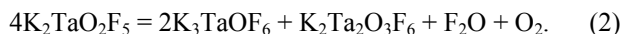


При 370°C наблюдается экзотермический эффект (рис. 2), сопровождаемый разложением  $K_2TaO_2F_5$  с образованием двух фаз:  $K_3TaOF_6$  и  $K_2Ta_2O_3F_6$ , последнее из которых – соль Мариньяка. ИК спектр образцов (рис. 3), выдержанных при температурах 370-650°C, свидетельствует об образовании соли Мариньяка. Фаза  $K_3TaOF_6$  диагностируется неуверенно из-за наложения полос.

Аналогичные фазы получены при прокаливании исходного соединения при 450°C в вакууме.

Кристаллооптические исследования подтвердили наличие двух фаз, при этом облик исходных кристаллов сохранен, но кристаллы теряют прозрачность и становятся матовыми.

Можно предположить, что разложение  $K_2TaO_2F_5$  происходит по реакции:



По данным РФА выдержка образца  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  при температуре 800°C в течение двух часов в воздушной атмосфере приводит к образованию смеси фаз  $K_3TaO_2F_4$ ,  $K_6Ta_{6,5}O_{14,5}F_{9,5}$  и  $KTaO_3$ , а при температуре 1000°C формируется фаза  $KTaO_3$  (рис. 3). Последняя диагностируется по ИК спектру (широкая полоса поглощения в области  $600 \text{ см}^{-1}$ ).

Наблюдаемые по данным ТГА экспериментальные потери массы близки к расчетным (для процессов (1) и (2) 4.5 и 5.6 % соответственно).

По кривым ДТА были рассчитаны тепловые эффекты процессов потери воды (1) и разложения  $K_2TaO_2F_5$  (2). В качестве реперного вещества для построения калибровочной кривой использовали КС1 квалификации о.с.ч. Тепловые эффекты составили для процесса (1) 12.8 кДж/моль, для процесса (2) – 16.2 кДж/моль.

Нами также проведено изучение кинетики обезвоживания моногидрата пероксипентафторотанталата калия, как наиболее важной с прикладной точки зрения стадии.

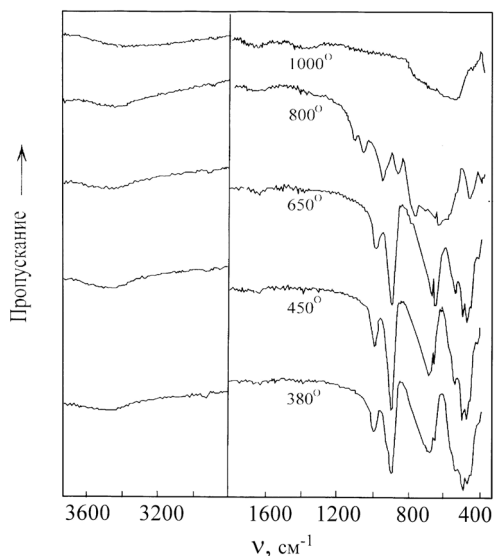


Рис. 3. ИК спектры продуктов нагревания  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$

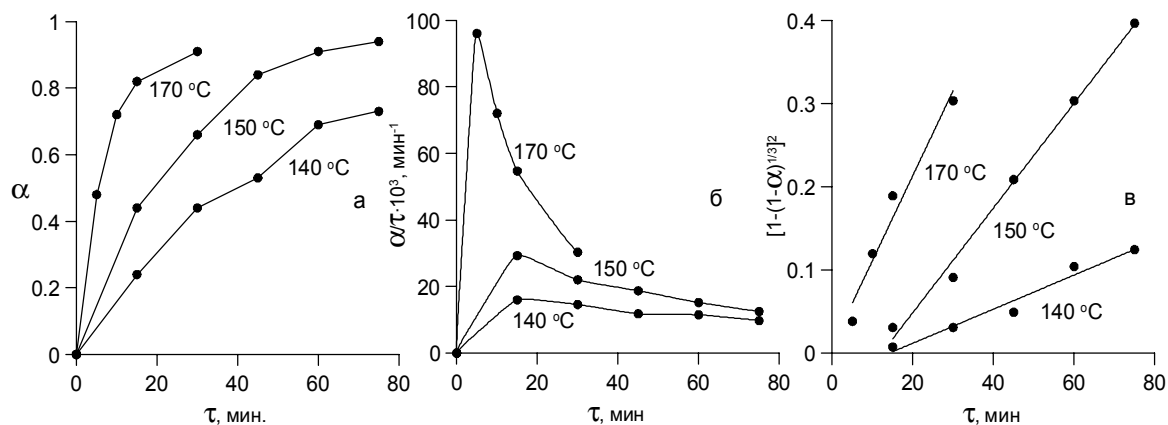


Рис. 4. Зависимость степени (а) и скорости (б) потери воды  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  от времени и кинетические кривые процесса в координатах  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 - \tau$  (в)

Рис. 4а иллюстрирует степень потери воды  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$   $\alpha$  от времени в интервале температур 140-170°C. Вид кривых свидетельствует о том, что продолжительность автокаталитического периода исчезающе мала для всех исследованных температур. При 140°C за 60 мин образец потерял 69 % воды. При повышении температуры на 30°C за 30 мин степень обезвоживания составила 91 %.

На рис. 4б представлены зависимости  $\alpha/\tau$  от времени изотермической выдержки  $\tau$  для исследованных температур. При 140°C процесс идет практически с постоянной скоростью. При 170°C кривая скорости обезвоживания проходит максимум через 5 мин взаимодействия (рис. 4б), что свидетельствует о протекании реакции по всей поверхности вещества. Процесс протекает в диффузионно-кинетической области.

Для расчета кажущейся энергии активации  $E_{акт}$  процесса потери воды  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  нами выбрано параболическое уравнение сжимающейся сферы  $[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2 = k \cdot \tau$ , используемое в кинетике для описания топомимических реакций, протекающих одновременно по всей поверхности (Раков, Тесленко, 1982). По тангенсу угла наклона находили значения кажущихся констант скорости  $k$  (рис. 4в), расчет  $E_{акт}$  выполнен по уравнению Аррениуса.

Рассчитанные кинетические параметры процесса обезвоживания  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$ :

t, °C	140	150	170
k, мин <sup>-1</sup>	0.0020	0.0063	0.0102
$E_{акт} = 77$ кДж/моль.			

#### 4. Заключение

Исследовано поведение моногидрата пероксипентафторотанталата калия  $K_2TaO_2F_5 \cdot H_2O$  при нагревании в атмосфере воздуха. Показано, что на первой стадии в интервале температур происходит удаление воды с образованием безводного соединения  $K_2TaO_2F_5$ , которое при нагреве выше 370°C разлагается с образованием двух фаз:  $K_3TaOF_6$  и  $K_2Ta_2O_3F_6$ .

Рассчитаны тепловые эффекты процессов обезвоживания и разложения  $K_2TaO_2F_5$ , составившие 12.8 и 16.2 кДж/моль соответственно.

Изучена кинетика обезвоживания моногидрата пероксипентафторотанталата калия. Показано, что процесс протекает в диффузионно-кинетической области. В интервале температур 140-170°C рассчитаны кажущиеся константы скорости. Величина кажущейся энергии активации  $E_{акт}$  процесса потери воды составила 77 кДж/моль.

Авторы признательны В.Я. Кузнецову за рентгенографические, О.А. Залкиндю за ИК спектроскопические исследования и А.Т. Беляевскому за СЭМ диагностику синтезированного соединения.

#### Литература

- Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Беляевский А.Т. Влияние поверхностного натяжения расплава на характеристики натриетермических танталовых порошков. *Расплавы*, № 2, с.57-60, 2003.  
 Раков Э.Г., Тесленко В.В. Пирогидролиз неорганических фторидов. М., Энергоатомиздат, 182 с., 1982.