УДК 669.293'294:621.762.242:62-405.8

# ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ ПРИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ТАНТАЛАТА И НИОБАТА ЛИТИЯ

© 2020 г. В. М. Орлов<sup>1, \*</sup>, М. В. Крыжанов<sup>1</sup>, Е. Н. Киселев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева— обособленное подразделение ФИЦ "Кольский научный центр Российской академии наук", Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

\*e-mail: v.orlov@ksc.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г. После доработки 16.03.2020 г. Принята к публикации 25.03.2020 г.

Исследованы особенности восстановления монокристаллических порошков танталата и ниобата лития парами магния в интервале температуры 1023-1123 К. Показано, что восстановление монокристаллических частиц сопровождается их самопроизвольным механическим разрушением. Наличие в соединениях второго оксида  $\text{Li}_2\text{O}$  не дало эффекта увеличения удельной поверхности получаемых металлических порошков.  $\text{Li}_2\text{O}$  полностью восстанавливается на заключительной стадии процесса и не способствует увеличению количества пор в структуре частиц порошка.

**Ключевые слова:** тантал, ниобий, порошок, пористая структура, магниетермическое восстановление, танталат лития, ниобат лития

**DOI:** 10.31857/S0002337X20080114

### **ВВЕДЕНИЕ**

Наноматериалы играют все большую роль в развитии современной техники. В частности, наноразмерные порошки тантала и ниобия, получаемые восстановлением их пентаоксидов парами магния, нашли применение в производстве высокоемких электролитических конденсаторов [1-3]. Удельная поверхность таких порошков тантала и ниобия достигает 15 и 30 м<sup>2</sup>/г соответственно [4]. Их применение позволило разработать электролитические конденсаторы с удельным зарядом 150000 мкКл/г и более [5]. Отличием магниетермических порошков тантала и ниобия является их мезопористая структура, которая образуется вследствие особенностей роста частиц металла в процессе восстановления. Как показано в работах [6, 7], частица восстановленного пентаоксида представляет собой перемежающиеся слои продуктов реакции: металлического тантала и оксида магния. После выщелачивания оксида магния растворами кислот частица характеризуется губчатой пористой структурой, обеспечивающей большую удельную поверхность порошка. Авторами этих работ рассматривается следующий механизм восстановления: магний по трещинам и границам зерен проникает внутрь частицы пентаоксида и ее восстановление происходит не только с поверхности, но и в объеме.

На основании такого механизма можно было полагать, что введение дополнительных прослоек оксида магния увеличит пористость порошка металла. Действительно, использование в качестве прекурсора для восстановления двойных оксидов тугоплавких металлов V и VI групп Таблицы Менделеева, содержащих в своем составе тугоплавкий оксид (CaO или MgO), позволило многократно увеличить удельную поверхность получаемых металлических порошков [8-11]. Показано, что большая величина удельной поверхности порошков тантала и ниобия, достигающая при использовании в качестве прекурсоров  $Mg_4Ta_2O_9$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  80 и 150 м<sup>2</sup>/г соответственно, обеспечивается их мезопористой структурой и увеличением объема пор менее 5 нм за счет присутствия дополнительных прослоек MgO, разделяющих частицы металла [12, 13].

Представляло интерес проследить формирование пористой структуры порошков тантала и ниобия в процессе восстановления сложных оксидов, в которых восстанавливаются оба компонента. Модельными веществами для такого эксперимента служили танталат и ниобат лития.

**Таблица 1.** Результаты восстановления танталата и ниобата лития

Фракция, мкм	<i>T</i> , K	Степень восстановления, %	S, м <sup>2</sup> /г						
LiTaO <sub>3</sub>									
-50	1023	60	17						
	1073	100	5.4						
50-70	1073	20	_						
	1123	70	18						
70-100	1073*	60	17						
	1073**	100	4.5						
LiNbO <sub>3</sub>									
-50	1073	100	6.1						
	1123	100	5.6						
50-70	1073	100	6.7						

Примечание. T — температура восстановления, S — удельная поверхность полученного порошка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для восстановления использовали порошки крупностью менее 50, 50—70 и 70—100 мкм (поверхность 0.2 м²/г), полученные дроблением лома монокристаллов танталата и ниобата лития. Для удаления прилипших пылевидных частиц фракцию менее 50 мкм отмывали дистиллированной водой и сушили. Восстановление таких крупных частиц требует большей длительности, что облегчает исследование изменения их пористости и морфологии во времени. Для сравнения в качестве прекурсора восстанавливали также шихту танталата лития, полученную спеканием. Она служит исходным материалом для выращивания монокристаллов.

Восстановление вели в реторте-реакторе из нержавеющей стали (внутренний диаметр 100, высота 370 мм), в которую устанавливали реакционный стакан из стали 3 с плотно закрывающейся крышкой. В нижнюю часть реакционного стакана помещали емкость с необходимым количеством магния, выше размещали контейнеры с порошком восстанавливаемого материала. Крышка реторты оборудована патрубками для подсоединения к вакуумной системе и ввода подвижного полого штока, в который вставлена термопара [14]. Для

уменьшения скорости испарения магния остаточное давление аргона в реакторе составляло 5 кПа. Температуру меняли в интервале 1023—1123 К, длительность выдержки на максимальной температуре 4 ч.

Продукты реакции дважды обрабатывали 10%-ным раствором HCl, затем дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили при температуре 343 K.

Степень восстановления рассчитывали по увеличению массы восстанавливаемого материала и по остаточному содержанию лития в порошке. Содержание лития в продуктах реакции определяли атомно-эмиссионным способом на приборе Analist 400. Фазовый состав (РФА) определяли на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 фирмы Shimadzu (Си $K_{\alpha}$ -излучение). Идентификацию фаз осуществляли по базе дифрактометрических данных PDF-2 ICPDS-ICCD 2002. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 измеряли удельную поверхность адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости методом ВЈН. Морфологический анализ порошков проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (**C9M**) SEM LEO-420.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Особенностью танталата и ниобата лития является то, что оба входящих в их состав оксида восстанавливаются магнием. Восстановление может протекать по следующим реакциям:

$$2LiTaO_{3(r)} + 5Mg_{(r)} = 2Ta_{(r)} + + Li_2O_{(r)} + 5MgO_{(r)},$$
(1)

$$2\mathrm{LiTaO}_{3(\tau)} + 6\mathrm{Mg}_{(\tau)} = 2\mathrm{Ta}_{(\tau)} + 2\mathrm{Li}_{(\tau)} \uparrow + 6\mathrm{MgO}_{(\tau)}, (2)$$

$$2 \text{LiNbO}_{3(\tau)} + 5 \text{Mg}_{(\tau)} = 2 \text{Nb}_{(\tau)} + \text{Li}_2 \text{O}_{(\tau)} + 5 \text{MgO}_{(\tau)}, (3)$$

$$2LiNbO_{3(r)} + 6Mg_{(r)} = = 2Nb_{(r)} + 2Li_{(r)} \uparrow + 6MgO_{(r)}.$$
(4)

Результаты восстановления разных фракций порошков танталата и ниобата лития приведены в табл. 1. Видно, что при одинаковых условиях степень восстановления уменьшается с увеличением размера частиц прекурсора и увеличивается с ростом температуры процесса. Во всех продуктах со степенью восстановления танталата лития менее 70% по данным РФА присутствовала исходная фаза. Восстановление ниобата лития в одних и тех же условиях протекало значительно более полно. Скорее всего, это следствие более дефектной структуры монокристалла, что способствует диффузии магния в объем частицы.

<sup>\*</sup> Время выдержки 14 ч.

<sup>\*\*</sup> Повторное восстановление 4 ч.

**Таблица 2.** Характеристики продуктов на разных стадиях восстановления порошка LiTaO<sub>3</sub>

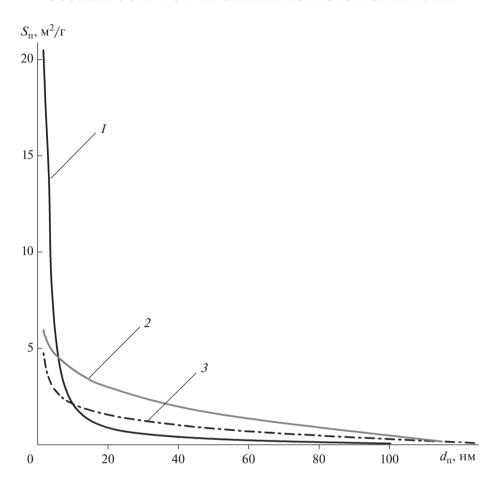
№	Прекурсор	Степень восстановления, %	$S$ , $M^2/\Gamma$	$C_{ m Mg},$ %	$C_{ m Li},\%$	Фазовый состав		
			порошок					
	Восстановление 1							
1	LiTaO <sub>3</sub>	10	5.9	0.4	2.4	Ta, MgO LiTaO <sub>3</sub>		
	Восстановление 2							
2	Порошок 1	75	23	2.2	1.4	Ta, MgO		
3	Реакционная масса	60	21	2.1	1.7	Ta, MgO, LiTaO <sub>3</sub>		
	Восстановление 3							
4	Порошок 2	100	5.4	0.008	0.0002	Та		
5	Порошок 3	100	5.0	0.009	0.0002	Та		

Для оценки изменения структуры и характеристик порошка танталата лития в процессе восстановления порошок крупностью 70–100 мкм восстанавливали в 3 стадии (табл. 2). После первого этапа (восстановление 1) продукты реакции разделили на две равные части. Одну часть обработали раствором кислоты для удаления оставшегося Li<sub>2</sub>O и образовавшегося оксида магния (порошок 1). Порошок 1 и вторую часть продуктов реакции первой стадии (реакционная масса) подвергли повторному восстановлению (восстановление 2) с последующей кислотной обработкой. Полученные порошки 2 и 3 восстанавливали (восстановление 3) в тех же условиях. Характеристики продуктов, полученных на каждой стадии восстановления, приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание присутствие в отмытых продуктах 2 и 3 оксида магния. Это может свидетельствовать о том, что в объеме частиц порошка имеются закрытые области, в которых прошло восстановление, а оксид магния не выщелачивается из них из-за малого размера сквозных пор или отсутствия связи с поверхностью. Выщелачивание полученного на первом этапе продукта позволило значительно увеличить степень его восстановления на втором этапе (табл. 2, порошок 1).

Обращает на себя внимание неординарное изменение удельной поверхности порошков в зависимости от степени восстановления танталата лития (табл. 1 и 2). В работе [15] показано, что равно-

весный состав системы 2LiTaO<sub>3</sub>-5Mg вплоть до адиабатической температуры (1963 К) характеризуется отсутствием элементарного лития. Следовательно, на начальной стадии процесса в первую очередь будет проходить восстановление тантала и уже затем лития. Значит, в частицах порошка до определенной степени восстановления присутствуют прослойки оксида лития. После выщелачивания они обеспечивают дополнительные поры, увеличивающие удельную поверхность порошка. Поскольку поступление паров магния продолжается, происходит восстановление оставшегося оксида лития, образованные им прослойки исчезают, ускоряется коагуляция частиц металла с соответствующим уменьшением поверхности. Можно сказать, что на промежуточном этапе восстановления танталата и ниобата лития одновременно протекают реакции (1)—(4), на заключительном этапе — реакции (2) и (4). В результате удельная поверхность и пористая структура порошка, полученного восстановлением танталата лития, коррелирует с поверхностью порошка, полученного восстановлением пентаоксида в аналогичных условиях (рис. 1, кривые 2 и 3).

Обращает на себя внимание низкая удельная поверхность порошка, полученного восстановлением ниобата лития. При восстановлении в одних и тех же условиях пентаоксидов поверхность порошка ниобия в 2 раза превышает поверхность порошка тантала [4]. Наблюдающаяся аномалия, возможно, является следствием ускоренной коа-



**Рис. 1.** Суммарная поверхность пор ( $S_{\Pi}$ ) в зависимости от их среднего диаметра ( $d_{\Pi}$ ); порошки получены восстановлением LiTaO<sub>3</sub>: I (23 м<sup>2</sup>/г) и J (5.4 м<sup>2</sup>/г);  $Ta_2O_5 - J$  (6 м<sup>2</sup>/г); степень восстановления LiTaO<sub>3</sub>: I - 70%, J - 100%.

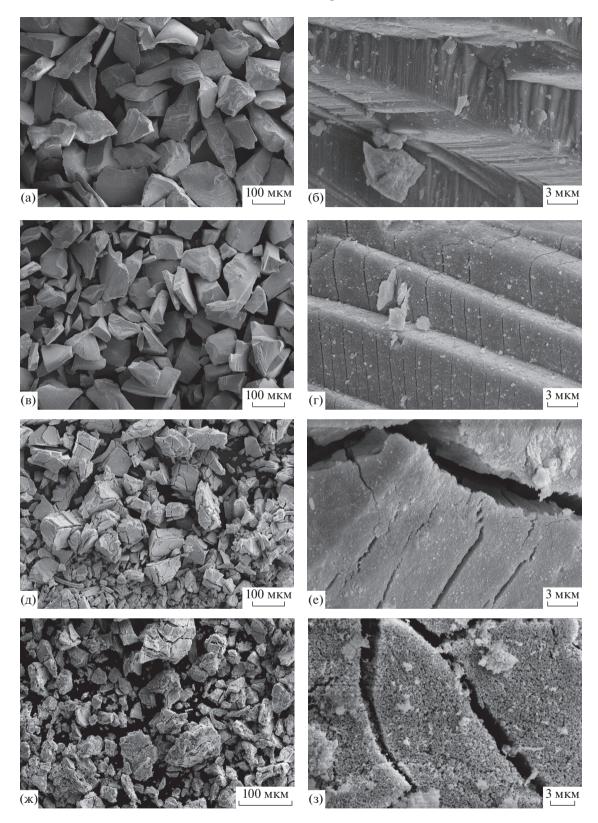
гуляции при высокой температуре первичных частиц ниобия в результате кратковременного присутствия некоторого количества жидкого лития.

Исследование изменения морфологии порошков танталата лития в процессе восстановления показало, что на первом этапе (степень восстановления 10%) видимых изменений частиц не наблюдается (рис. 2а и 2в). Однако в частицах появляются микротрещины, коррелирующие с исходной полосчатой структурой монокристалла (рис. 2б и 2г). Наличие микротрещин способствует проникновению паров магния в объем частицы. Удельная поверхность порошка при соблюдении внешних размеров частиц увеличивается почти в 30 раз, что свидетельствует о начале образования пористой структуры.

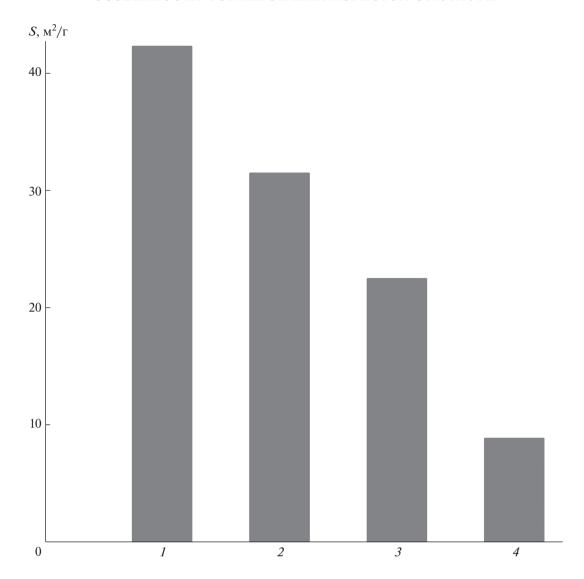
Увеличение степени восстановления до 60% привело к видимому разрушению частиц танталата лития (рис. 2д), расширению трещин и образованию пористой поверхности (рис. 2е). Восстановление оксида лития не завершилось, и он образует дополнительные прослойки между частицами танта-

ла. Этот продукт имеет нанопористую структуру, основная поверхность которой определяется порами с размерами менее 10 нм (рис. 1, кривая *I*). Ориентировочный расчет показывает, что интенсивное взаимодействие оксида лития с парами магния начинается при степени восстановления танталата лития более 87%. Пары лития удаляются из зоны реакции, ускоряется коагуляция частиц тантала и резко сокращается поверхность пор диаметром менее 10 нм (рис. 1, кривая *3*). Количество пор большего размера увеличивается. Внешний вид полученного порошка тантала представлен на рис. 2ж. При большом увеличении (рис. 23) видна пористая структура частицы.

Восстановление порошковой шихты танталата лития, используемой для получения монокристаллов, в интервале 973—1073 К трудностей не вызывало. Зависимость удельной поверхности порошков тантала от температуры восстановления (выдержка 4 ч) представлена на рис. 3. Ее существенное уменьшение с повышением температуры обусловлено



**Рис. 2.** СЭМ-изображения исходного порошка LiTaO $_3$  (a, б) и после восстановления (в $_3$ ); степень восстановления: 10 (в, г), 60 (д, е), 100% (ж, з).



**Рис. 3.** Удельная поверхность порошков ниобия, полученных восстановлением шихты ниобата лития при 973 (*I*), 1008 (*2*), 1023 (*3*), 1073 K (*4*).

ускорением диффузионных процессов, приводящих к огрублению пористой структуры порошка.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности образования структуры металлических порошков тантала и ниобия, получаемых восстановлением монокристаллических танталата и ниобата лития парами магния. Показано, что восстановление сопровождается механическим разрушением частиц монокристаллического порошка. С увеличением степени восстановления удельная поверхность продуктов реакции вначале возрастает, а затем уменьшается. В конечном итоге при восстановлении танталата лития она коррелирует с поверхностью порош-

ков, полученных восстановлением пентаоксида. Дано объяснение этому явлению.

Восстановление монокристаллического порошка ниобата лития в таких же условиях протекает значительно более полно. Вероятно, это следствие более дефектной структуры монокристалла, что способствует диффузии магния в объем частицы. О том, что восстановление происходит не только с поверхности, но и в объеме частиц, свидетельствует присутствие оксида магния в частично восстановленном продукте после выщелачивания кислотой.

Восстановление парами магния  $LiTaO_3$  и  $LiNbO_3$  не позволяет получить порошки тантала и ниобия с увеличенной удельной поверхностью, как это имеет место при восстановлении двойных окси-

дов этих металлов, в состав которых входит тугоплавкий оксид MgO или CaO.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al. Method for Producing Tantallum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: Pat. 6171363 US, Int. Cl. B22F 009/22. H. C. Starck, Inc. № 073488; Filed: 05.06.1998; Publ. 01.09.2001.
- 2. Fischer V., Stormer H., Gerthsen D. et al. Niobium as New Material for Electrolyte Capacitors with Nanoscale Dielectric Oxide Layers // Proc. of the 7th Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials (June 1–5). 2003. Nagoya. V. 3. P. 1134–1137. https://doi.org/10.1109/ICPADM.2003.1218623
- 3. Luidold S., Ressel R. Tantalum and Niobium Powders for Electrolytic Capacitors // Proc. Eur. Metallurgical Conf. EMC (June 28–July 1). Innsbruck: 2009. https://www.researchgate.net/publication/282178350
- 4. Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al. Metal Powders Produced by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: Pat. 6558447 US, US Cl. 75/252; 75/245; 75/352; 75/369. H. C. Starck, Appl. № 073488; Filed: 05.06.1998; Publ. 01.09.2001.
- 5. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conf. (October 18–21), 2004. P. 5–8.
- 6. Müller R., Bobeth M., Brumm H. et al. Kinetics of Nanoscale Structure Development During Mg-Vapour Reduction of Tantalum Oxide // Int. J. Mater. Res. 2007. V. 98. № 11. P. 1138–1145.
- Gille G., Schnitter Ch., Brumm H. et al. Nanosize Structures Composed of Valve Metals and Valve Metal Suboxides and Process for Producing Them: WO 2009/021820 A1 IPC B22F 9/22 (2006.01) B22F 1/00

- (2006.01). H. C. Starck; Filed: 23.07.2008; Publ. 19.02.2009.
- Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т. Магниетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Докл. Академии наук. 2014. Т. 457. № 5. С. 555—558.
- 9. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинников В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Докл. Академии наук. 2015. Т. 465. № 2. С. 182—185.
- 10. *Колосов В.Н.*, *Мирошниченко М.Н.*, *Орлов В.М.* Влияние состава прекурсора и условий восстановления на фазовый состав и свойства магниетермических порошков вольфрама // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 10. С. 1081—1086.
- 11. *Колосов В.Н.*, *Мирошниченко М.Н.*, *Орлов В.М.* Влияние химического состава прекурсора и условий восстановления на фазовый состав и свойства магниетермических порошков молибдена // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 8. С. 845—852.
- 12. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И.* Порошки тантала с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 500—504.
- 13. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осаулен-ко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 444—449.
- 14. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93—97.
- 15. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Термодинамическое моделирование процесса магниетермического восстановления танталатов магния и лития MgTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и LiTaO<sub>3</sub> // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 680—684.