

УДК 548.3:669.294:621.762.242

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ПРЕКУРСОРА Ta₂O₅ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ ТАНТАЛОВЫХ ПОРОШКОВ

© 2021 г. В. М. Орлов¹, Т. Ю. Прохорова¹, *, А. Т. Беляевский¹

¹Институт 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: t.prokhorova@ksc.ru

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 16.10.2020 г.

Рассмотрено влияние морфологии пентаоксида тантала на свойства танталовых порошков, полученных его восстановлением парами магния. Показана связь морфологии пентаоксида, используемого в качестве прекурсора, с гранулометрическим составом, морфологией полученных порошков и изготовленных из них анодов конденсаторов. Получены магнетермические порошки тантала, обеспечивающие удельный заряд конденсаторов на уровне 120 000–150 000 мкКл/г.

Ключевые слова: пентаоксид тантала, морфология, магнетермическое восстановление, порошок тантала, удельный заряд

DOI: 10.31857/S0002337X2103012X

ВВЕДЕНИЕ

Танталовые объемно-пористые конденсаторы являются важнейшим компонентом электронной аппаратуры различного назначения благодаря своей надежности и возможности миниатюризации [1–4]. Параметры и качество конденсаторов зависят от характеристик порошка тантала. Конденсаторные танталовые порошки можно разделить на два типа: порошки с осколочной формой частиц и порошки с развитой формой частиц. Первые получают методом гидрирования-размла-дегидрирования слитков тантала высокой чистоты и используют в производстве конденсаторов высоковольтных номиналов особой надежности [3, 5]. Вторые получают в основном двумя способами: натриетермическим восстановлением гептафторотанталата калия или восстановлением пентаоксида тантала парами магния [5–8]. Последние характеризуются возможностью получения большей удельной поверхности и меньшим содержанием примесей, что позволяет значительно уменьшить габариты конденсаторов, используемых в бытовой радиоэлектронной аппаратуре [9, 10].

Магнетермическое восстановление пентаоксида тантала – процесс гетерофазный. В этом случае характеристики прекурсора существенно влияют на морфологию и характеристики полученного в результате восстановления металлического порошка [5, 11, 12]. В свою очередь морфология

порошка оказывает влияние на характеристики изготовленных из него анодов конденсаторов [13].

В последнее время в литературе появилось значительное количество работ, посвященных синтезу пентаоксида тантала. Но они посвящены получению либо тонких пленок, либо наноразмерного порошка Ta₂O₅ в количестве нескольких сотен миллиграммов для исследования его фотокаталитических свойств и возможности применения в литий-ионных источниках тока [14–17]. На практике используют 2 способа получения пентаоксида тантала [18, 19]. Наиболее распространенный – это осаждение Ta₂O₅ из фторидных растворов, полученных в процессе кислотной переработки танталсодержащего сырья. Размер частиц прокаленного пентаоксида составляет около 1 мкм, удельная поверхность от 1 до 3 м²/г. Такой пентаоксид служит, в частности, прекурсором при магнетермическом получении порошков тантала зарубежными производителями. Другим промышленным способом является гидролиз пентахлорида тантала, получаемого в процессе переработки методом хлорирования руд типа лопарита. Образовавшийся гидроксид тантала прокаливают. Удельная поверхность полученного Ta₂O₅ менее 1 м²/г, а его морфология существенно отличается от осажденного из фторидных растворов с последующей прокалкой [19].

Пентаоксид тантала нескольких сортов, полученный гидролизом пентахлорида, выпускает ОАО

“Соликамский магниевый завод” (ОАО СМЗ). По существу это единственный отечественный продукт, который может быть использован в качестве прекурсора для организации промышленного производства магниетермических танталовых конденсаторных порошков. Потенциальным прекурсором для этих целей может служить и пентаоксид тантала, полученный окислением высокочистой танталовой проволоки, обрезки которой являются отходом производства танталовых конденсаторов. В настоящее время эти отходы используют как сырье в производстве слитков тантала.

Цель настоящей работы определить возможность получения качественных порошков тантала с использованием этих видов Ta_2O_5 , а также исследовать влияние морфологии частиц Ta_2O_5 на характеристики порошков и изготовленных на их основе анодов конденсаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2 вида пентаоксида тантала. Первый, производства Соликамского магниевого завода (СМЗ) (ТУ 1764-027-00545484-2000), получен гидролизом пентахлорида. Удельная поверхность Ta_2O_5 исследованных партий составляла 2,6, 5,4 и 9,5 м²/г. Пентаоксид подвергали восстановлению как в исходном состоянии, так и после дополнительной термообработки при температуре (t_r) 1100, 1200 и 1300°C с выдержкой в течение 2 ч. Второй вид пентаоксида получен окислением при температуре 800°C в течение 4 ч отходов проволоки, используемой в производстве танталовых конденсаторов.

Восстановление парами магния проводили в течение 5 ч при температуре 830°C и остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа [20]. Для удаления оксида магния продукты реакции дважды по 1,5 ч обрабатывали 15%-ным раствором HNO_3 , взятым из расчета 900 мл раствора на 100 г продуктов восстановления. Порошок тантала промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния раствора и сушили при температуре 80°C. Образовавшийся после сушки плотный агломерат измельчали до крупности менее 400 мкм.

Величину удельной поверхности порошков (S) измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ на приборе Micromeritics TriStar II 3020. Морфологическую картину поверхности прекурсора и полученного порошка тантала после предварительного напыления золотом изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) SEM LEO 420 (CARL ZEISS, Германия). Насыпную плотность порошков (γ) определяли по ГОСТ 19440-94, гранулометрический состав — методом ситового анализа. Гранулометрический состав фракции <50 мкм определяли на фотоседиментометре ФСХ-6.

Технологическое опробование порошков в качестве материала анодов конденсаторов проводили по общепринятой в электронной промышленности методике. Из порошка прессовали аноды массой 0,108 г, диаметром 2,7 мм с плотностью 4 г/см³. Прессованные аноды спекали в вакуумной печи сопротивления в интервале температуры 1250–1350°C при остаточном давлении не более 5×10^{-3} Па, выдержка при максимальной температуре — 20 мин. Анодирование проводили в 0,1%-ном растворе ортофосфорной кислоты в комбинированном режиме: при постоянной плотности тока 150 мА/г до напряжения 16 В, затем в потенциостатическом режиме в течение 5 ч. Электрические параметры измеряли в 38%-ном растворе серной кислоты на приборе для измерения иммитанса Е7-20 (МНИПИ, Беларусь), частота 50 Гц, катод — черненная платина. Ток утечки определяли при напряжении 11 В (0,7 от формовочного) (источник питания постоянного тока Б5-50).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии частиц порошков пентаоксида производства СМЗ показало, что она существенно отличается у разных партий продукта. Пентаоксид с удельной поверхностью на уровне 2,6 м²/г был представлен агломератами из чешуйчатых частиц (рис. 1а, 1б). Порошок пентаоксида с удельной поверхностью 9,5 м²/г представлял собой агломераты, состоящие из равноосных частиц размером не более 1 мкм (рис. 1д, 1е). В пентаоксиде с удельной поверхностью 5,4 м²/г имелись частицы обоих типов (рис. 1в, 1г). Поскольку последние более типичны, в дальнейшей работе использовали пентаоксид с удельной поверхностью 5,4 м²/г.

Изменение морфологии указанного порошка частиц в зависимости от температуры термообработки представлено на рис. 2. Видно, что в процессе термообработки происходит перекристаллизация частиц пентаоксида с изменением их формы и размера, степень которой увеличивается с повышением температуры. После 2 ч термообработки при температуре 1300°C пентаоксид, в отличие от исходного (рис. 1в, 1г), представлен в основном равноосными частицами размером около 1 мкм, собранными в агломераты (рис. 2д, 2е).

Другая морфология у пентаоксида, полученного окислением проволоки (рис. 3). После окисления полностью сохраняется форма прекурсора (рис. 3а). При механическом воздействии продукт распадается на фрагменты, морфология которых сохраняет следы текстуры проката (рис. 3б, 3в). Форма первичных частиц соответствует кристаллитам металла (рис. 3г).

Характеристики пентаоксида производства СМЗ после термообработки, а также пентаоксида, полученного окислением проволоки, и соот-

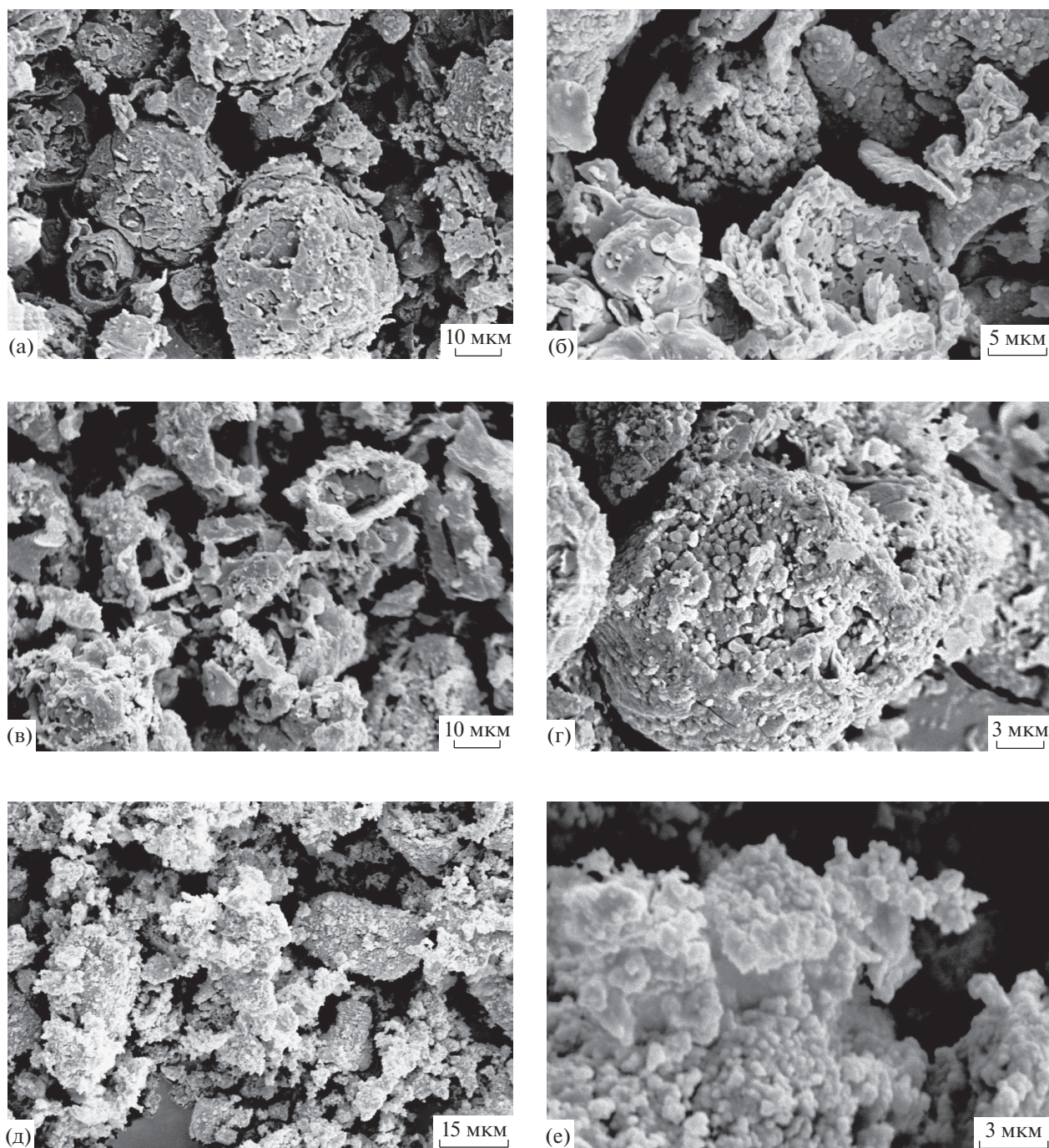


Рис. 1. СЭМ-изображения Ta₂O₅ производства ОАО «СМЗ» с удельной поверхностью 2,6 (а, б), 5,4 (в, г), 9,5 м²/г (д, е).

ветствующих им порошков тантала приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание, что изменение параметров пентаоксида в результате термообработки до температуры 1200°C практически не повлияло на удельную поверхность и насыпную плотность полученных порошков тантала (образцы С1–С3, табл. 1). Увеличение температуры термообработки до 1300°C привело к существенному уменьшению удельной поверхности и насыпной

плотности порошка тантала. Такая закономерность объясняется гранулометрическим составом порошков. Порошки, полученные с использованием в качестве прекурсора пентаоксида партий С1–С3, отличаются высоким содержанием фракции менее 1 мкм. Аномальное увеличение насыпной плотности с уменьшением размера частиц объясняется увеличением адгезии между влажными частицами порошка. Чем больше в порош-

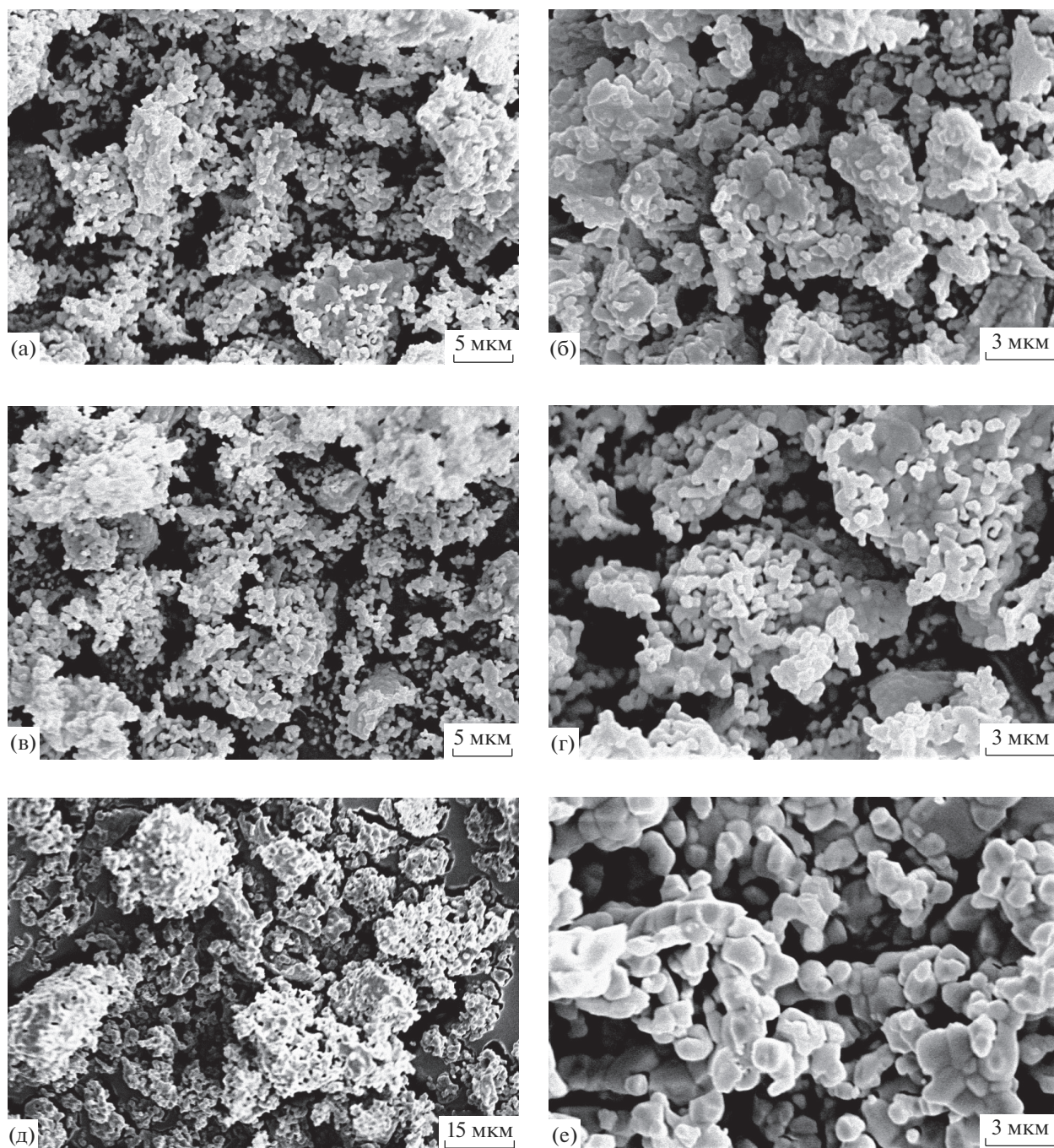


Рис. 2. СЭМ-изображения Ta_2O_5 производства ОАО «СМЗ» после термообработки при 1100 (а, б), 1200 (в, г), 1300°C (д, е).

ке мелкой фракции, тем больше плотность агломерата, образовавшегося при сушке, и больше насыпная плотность порошка, полученного его измельчением.

СЭМ-изображения порошков тантала, прекурсором для которых служили пентаоксиды разного генезиса, приведены на рис. 4. Частицы порошков тантала, полученных с использованием всех рассматриваемых прекурсоров, представля-

ют собой агломераты первичных частиц, размер которых значительно меньше частиц исходного пентаоксида (рис. 1 и 2). При этом агломераты порошка, прекурсором которого служил пентаоксид типа «О», по своей форме соответствуют агломератам пентаоксида (рис. 3г).

Параметры анодов, изготовленных из полученных порошков, приведены табл. 2, где $t_{сп}$ — температура спекания; ρ и Π — плотность и пористость

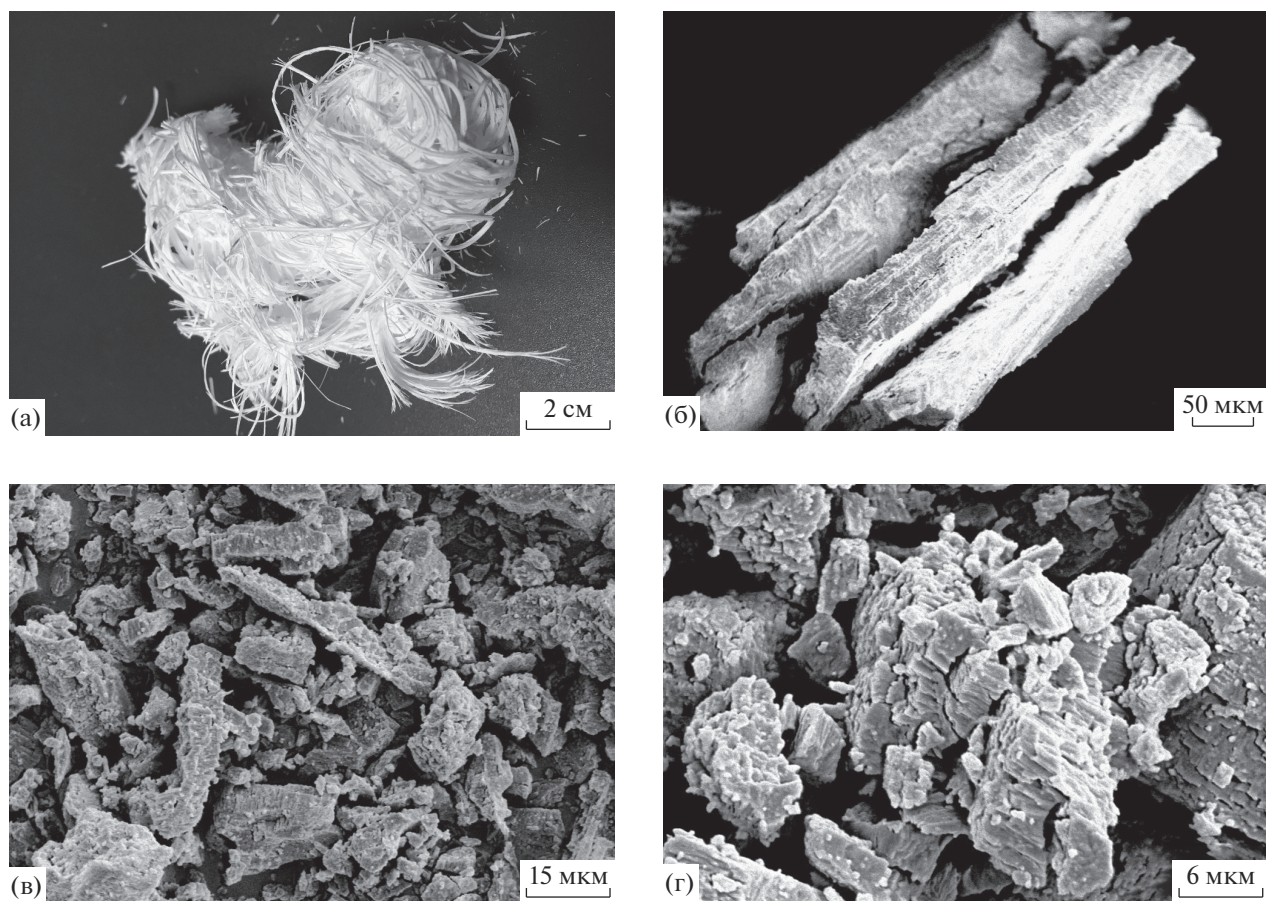


Рис. 3. Фото (а) и СЭМ-изображения (б–г) Ta₂O₅, полученного окислением танталовой проволоки.

спеченных анодов; $\Delta d/d$ и $\Delta V/V$ – радиальная и объемная усадки; I и Q – ток утечки и удельный заряд анодов; ΔQ – потери удельного заряда при увеличении температуры спекания на 50°C.

Из приведенных данных видно, что термообработка Ta₂O₅ производства СМЗ, влияя на гранулометрический состав танталового порошка, опре-

деляет и характеристики анодов. С ростом температуры термообработки пентаоксида снижается усадка анодов и уменьшается зависимость удельного заряда от температуры спекания. Лучшие характеристики по этим параметрам и току утечки у анодов, изготовленных из порошка, прекурсором которого служил пентаоксид, термообработанный

Таблица 1. Характеристики Ta₂O₅ различного генезиса и полученных порошков тантала

Прекурсор	$t_r, ^\circ\text{C}$	Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$\gamma, \text{ г}/\text{см}^3$	Образец	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$\gamma, \text{ г}/\text{см}^3$	Содержание фракции <1 мкм, %
		Ta ₂ O ₅			порошок тантала			
СМЗ	–	С1	5.4	0.81	ПС1	9.3	2.8	82.5
	1100	С2	1.33	1.55	ПС2	9.6	2.5	61.1
	1200	С3	0.99	1.65	ПС3	9.5	2.2	53.0
	1300	С4	0.46	1.83	ПС4	5.3	1.3	40.0
Проволока	–	О	0.45	2.13	ПО	4.6	1.7	12.8

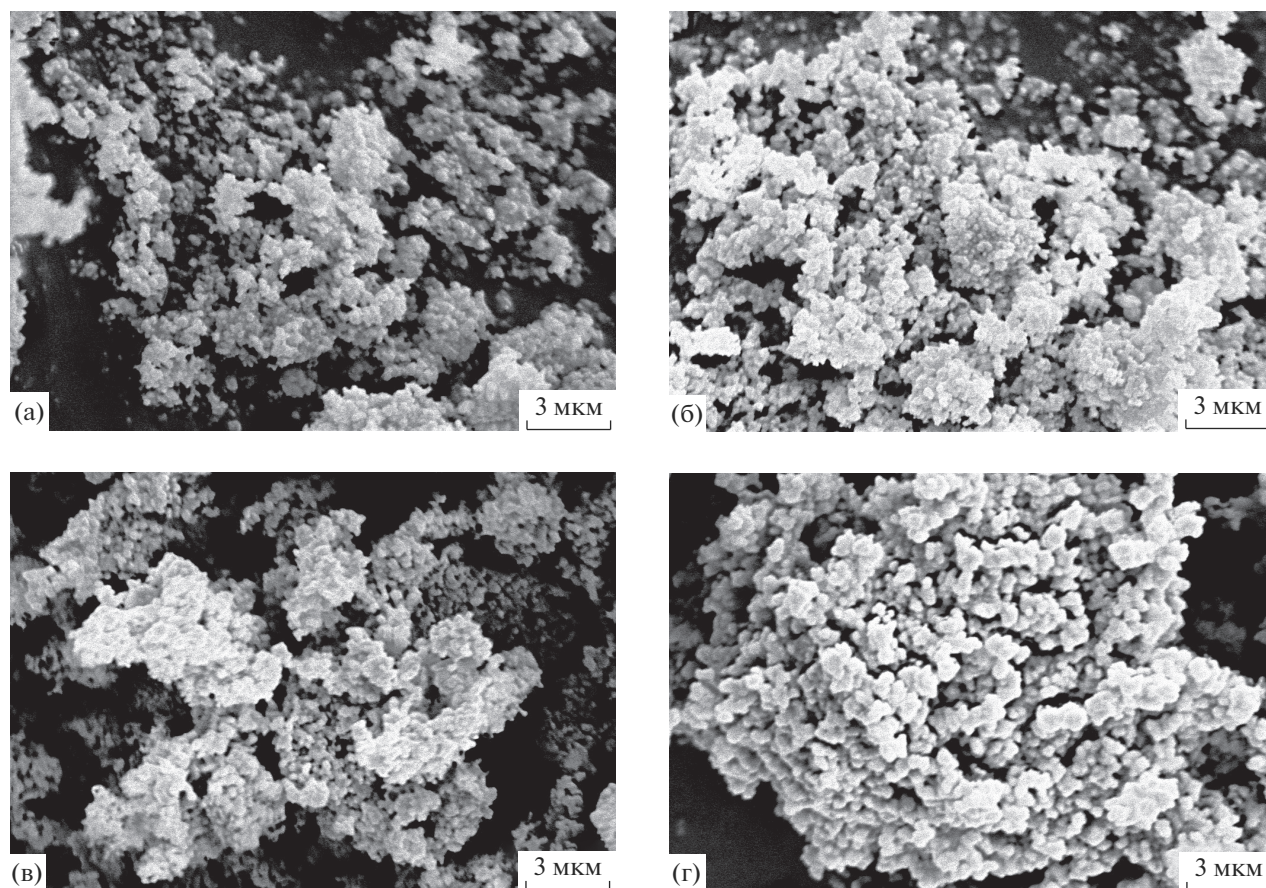


Рис. 4. СЭМ-изображения порошков тантала, полученных с использованием в качестве прекурсора пентаоксида С1 (а), С2 (б), С4 (в), О (г).

при температуре 1300°C. Пористость всех анодов при оптимальной для данного порошка температуре спекания находится на уровне 60%.

Особый интерес представляют характеристики анодов, изготовленных из порошка “ПО”, прекур-

сором которого служил пентаоксид, полученный окислением танталовой проволоки. Благодаря особой морфологии пентаоксида аноды из этого порошка отличаются наиболее высокой стабильностью характеристик и сохраняют удельный заряд при более высокой температуре спекания.

Таблица 2. Параметры анодов, изготовленных из порошков тантала с использованием Ta_2O_5 различного генезиса

Порошок	$t_{сп}, ^\circ C$	$\rho, г/см^3$	П, %	$\Delta d/d, \%$	$\Delta V/V, \%$	$I \times 10^3, А/Кл$	$Q, мкКл/г$	$\Delta Q, \%$
ПС1	1250	6.5	61.0	10.6	26.6	1.7	135190	81
	1300	10.5	36.9	24.8	55.1	1.9	25800	
ПС2	1250	6.7	59.8	9.3	28.8	1.4	148310	73
	1300	10.4	37.5	24.1	55.1	2.0	40510	
ПС4	1250	5.2	68.8	7.8	18.9	0.6	152190	26
	1300	5.9	64.6	13.3	29.4	0.6	112450	
ПО	1300	6.3	62.2	10.4	24.0	0.5	144100	15
	1350	6.9	58.6	14.1	31.4	0.6	122320	

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние генезиса пентаоксида тантала на его морфологические особенности, характеристики порошков тантала, полученных магнитоермическим восстановлением, и, соответственно, изготовленных из этих порошков анодов конденсаторов. Термообработка порошка пентаоксида тантала, полученного гидролизом пентахлорида при температуре 1300°C, позволяет получить продукт, представленный собранными в агломераты равноосными частицами размером около 1 мкм. Его морфология аналогична морфологии прокаленного при 1300°C гидроксида, полученного осаждением из фторидных растворов [19]. Из порошка тантала, полученного восстановлением пентаоксида производства ОАО «СМЗ», термообработанного при температуре 1300°C, изготовлены аноды конденсаторов с удельным зарядом на уровне 150000 мкКл/г при значительно меньшей усадке в процессе спекания.

Особенности морфологии пентаоксида, полученного окислением танталовой проволоки, позволяют использовать его в качестве прекурсора без дополнительной термообработки и получать порошок тантала, который обеспечивает пористость, усадку и удельный заряд анодов на таком же уровне при более высокой температуре спекания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zednicek T.* Tantalum Capacitors Potentials and Trends // <https://ebom.com/2019/01/tantalum-capacitors-potentials-and-trends>. Дата обращения 20.01.2020 г.
2. *Freeman Y., Lessner P.* Tantalum Capacitors in Space Applications, ESA 2018 // <https://passive-components.eu/tantalum-capacitors-in-space-applications/>. Дата обращения 11.02.2020 г.
3. *Hagyási M., Otterstedt R.D., Schnitter Ch. et al.* Pushing Tantalum Capacitors to the Limit: A Powder Manufacturers View to 300 V Anodizations and Beyond // <https://passive-components.eu/pushing-tantalum-capacitors-to-the-limit-view-to-300-v-anodisations-and-beyond/>. Дата обращения 11.02.2020 г.
4. *Freeman Y.* Tantalum and Niobium-Based Capacitors. Science, Technology, and Applications. Springer International Publishing AG; 2018. 120 p. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67870-2_2
5. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н.* Исследования по технологии высокоемких танталовых конденсаторных порошков // Цв. металлы. 2011. № 11. С. 30–35.
6. *Löffelholz J., Behrens F., Schnitter Ch.* Production of Valve Metal Powders: Пат. 8951328 США.
7. *Löffelholz J., Seyeda H., Wolf R., Reichert K., Schnitter Ch.* Valve Metal Powders: Пат. 7485257 США.
8. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // Докл. Академии наук. 2014. Т. 457. № 5. С. 555–558. <https://doi.org/10.7868/S0869565214230157>
9. *Haas H.* Magnesium Vapour Reduced Tantalum Powders with Very High Capacitances // CARTS Europe 2004: 18th Annual Passive Components Conference, Nice (October 18–21), 2004. P. 5–8.
10. *Haas H., Schnitter C., Sato N. et al.* Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders // CARTS Symposium Proceedings. Jacksonville (March 30 to April 2), 2009. P. 209–212.
11. *Гилле Г., Шниттер К., Брум Х., Хаас Х., Мюллер Р., Бобет М.* Наноструктуры, состоящие из вентильных металлов и субоксидов вентильных металлов, и способ их получения: Пат 2493939 РФ. 2013.
12. *Орлов В.М., Колосов В.Н., Беляевский А.Т. и др.* Морфология натриетермических порошков тантала и ниобия в зависимости от способа восстановления // Перспективные материалы. 2013. № 4. С. 13–20.
13. *Upadhyaya G.S.* Powder Metallurgical Processing and Metal Purity: A Case for Capacitor Grade Sintered Tantalum // Bull. Mater. Sci. 2005. V. 28. № 4. P. 305–307. <https://doi.org/10.1007/BF02704240>
14. *Hajebi S., Abedeni A.* Thermal Decomposition Preparation and Characterization of Ta₂O₅ Nanoparticles with the Aid of Different Acids and Investigation of its Photocatalyst Application // J. Mater. Sci. – Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 2009–2014. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5758-9>
15. *Manukumar K.N., Kishore B., Manjunath K., Nagaraju G.* Mesoporous Ta₂O₅ Nanoparticles as an Anode Material for Lithium Ion Battery and an Efficient Photocatalyst for Hydrogen Evolution // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 18125–18135. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.08.075>
16. *Juxia Li, Weili Dai, Junqing Yan et al.* Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Tantalum Pentoxide Nanorods // Chin. J. Catal. 2015. V. 36. № 3. P. 432–438. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60215-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60215-1)
17. *Manukumar K.N., Kishore B., Viswanatha R., Nagaraju G.* Ta₂O₅ Nanoparticles as an Anode Material for Lithium Ion Battery // J. Solid State Electrochem. 2020. V. 24. № 4. P. 1067–1074. <https://doi.org/10.1007/s10008-020-04593-3>
18. *Bose D.K., Gupta C.K.* Extractive Metallurgy of Tantalum // Miner. Proc. Extr. Metall. Rev. 2002. V. 22. № 2. P. 389–412. <https://doi.org/10.1080/08827500208547422>
19. *Singh R.P.* Processing of Ta₂O₅ Powders for Electronic Applications // J. Electron. Mater. 2001. V. 30. № 12. P. 1584–1594. <https://doi.org/10.1007/s11664-001-0177-x>
20. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Получение нанопорошков тантала магнитоермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.