

УДК 669.293:621.762.242:539.217.1

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ ПАРАМИ КАЛЬЦИЯ

© 2023 г. М. В. Крыжанов<sup>1</sup>, \*, В. М. Орлов<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: m.kryzhanov@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 15.08.2023 г.

Принята к публикации 16.08.2023 г.

Исследовано восстановление оксидных соединений ниобия парами кальция при температуре 1023–1123 К. При помощи термодинамического моделирования с использованием программного комплекса TERRA рассчитана адиабатическая температура восстановления кальцием пентаоксида ниобия (3020 К) и ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  (2525 К). Определено влияние температуры процесса, продолжительности выдержки и крупности частиц порошка прекурсора на степень восстановления, удельную поверхность и пористую структуру порошков ниобия.

**Ключевые слова:** ниобий, порошок, кальциетермическое восстановление, пентаоксид ниобия, ниобат магния, адиабатическая температура, удельная поверхность, пористость

**DOI:** 10.31857/S0002337X23110076, **EDN:** YSKAYT

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных областей применения порошков ниобия с большой удельной поверхностью является производство анодов высокочастотных конденсаторов, которые рассматриваются как альтернатива танталовым конденсаторам в современных устройствах бытового назначения [1–4]. Такие порошки должны характеризоваться на порядок большим удельным зарядом по сравнению с порошками, получаемыми методом гидрирования–размола–дегидрирования слитков ниобия электронно-лучевой плавки [5].

Для получения порошков с развитой формой частиц и, соответственно, высоким удельным зарядом предложен ряд способов. Авторы работ [6, 7] восстанавливали пентахлорид ниобия в струе нагретого водорода с использованием низкотемпературной плазмы. Полученные порошки с удельной поверхностью 6–36 м<sup>2</sup>/г были представлены сфероидизированными равноосными частицами и характеризовались малой насыпной плотностью (0.19–0.45 г/см<sup>3</sup>). Применение данного способа осложняется высокой гигроскопичностью пентахлорида ниобия.

В ряде работ [8–12] исследовано натриетермическое восстановление гексафторониобата кальция. Процесс реализован в различных вариантах, отличающихся способом подачи реагентов в зону реакции и их агрегатным состоянием. В зависи-

мости от условий восстановления получены порошки с удельной поверхностью 1–3 м<sup>2</sup>/г [8] и размерами частиц 50–200 нм [9–12].

Наиболее перспективным для получения ниобиевых порошков с большой удельной поверхностью является восстановление оксидных соединений ниобия ( $Nb_2O_5$ ,  $Mg_4Nb_2O_9$ ) магнием [13–28] или кальцием [29–31]. Высокая адиабатическая температура восстановления пентаоксида ниобия магнием (2658 К) [13] обуславливает взрывной характер реакции при взаимодействии в смеси реагентов [14]. Возможна реализации процесса в режиме горения [15], при этом использование в качестве прекурсора ниобата магния позволяет увеличить степень восстановления и удельную поверхность порошков ниобия с 1.0–1.5 до 16–38 м<sup>2</sup>/г [15].

В связи с этим восстановление пентаоксида ведут парами магния [16–26]. Обычно процесс осуществляют при 1073–1273 К в вакууме или атмосфере аргона, регулируя скорость поступления паров магния в зону реакции изменением температуры процесса и давления в реакторе. Корректировать поступление паров восстановителя можно с помощью изменения потока инертного газа-носителя [24] или путем использования магниевых сплавов, позволяющего при одной и той же температуре процесса уменьшить давление паров Mg [25]. Удельная поверхность порошков, полученных восстановлением пентаоксида ниобия при

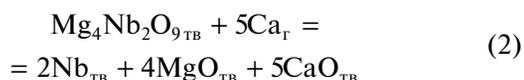
температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа, составила 34–38 м<sup>2</sup>/г [23]. Уменьшение температуры процесса до 953 К, что позволяет минимизировать огрубление первичной структуры частиц порошка, способствовало увеличению удельной поверхности порошка до 83 м<sup>2</sup>/г [26].

Использование в качестве прекурсора для восстановления парами магния ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> позволило увеличить удельную поверхность порошка до 160–170 м<sup>2</sup>/г [22, 23], при этом большая удельная поверхность определяется мезопористой структурой частиц с преобладанием пор размером менее 5 нм [27]. Такая структура обусловлена тем, что восстановленная частица оксидного соединения представляет собой слоистую структуру чередующихся частиц металла и оксида магния. После выщелачивания MgO остается пористая губчатая частица металла, поверхность которой определяется поверхностью внутренних пор [28].

Несмотря на перспективность использования кальция в качестве восстановителя оксидных соединений ниобия, имеющиеся сведения об исследованиях в этом направлении весьма ограничены [29–31].

В работах [29–31] восстанавливали пентаоксид или гидроксид ниобия кальцием в расплаве хлорида кальция в ниобиевом тигле в аргоне при температуре 1153–1223 К в течение 0.28–20 ч. После восстановления и охлаждения хлорид и оксид кальция растворяли в дистиллированной воде и разбавленной соляной кислоте. Полученные мелкодисперсные порошки состояли из первичных частиц сферической формы размером менее 1 мкм, соединенных в кораллоподобные частицы, и характеризовались удельной поверхностью 1.5 м<sup>2</sup>/г [30]. При восстановлении ниобатов кальция Ca<sub>x</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>y</sub> и реагентов, загруженных послойно различным образом, частицы порошков в зависимости от взаимного расположения слоев имели кораллоподобную или разветвленную структуру [31].

В работах [29–31] порошок ниобия получали путем взаимодействия пентаоксида с жидким кальцием. Цель данной работы – исследование условий восстановления оксидных соединений ниобия парами кальция в соответствии с реакциями



и характеристики полученных порошков.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адиабатическую температуру ( $T_{\text{ад}}$ ) реакций кальциетермического восстановления пентаоксида ниобия и ниобата ((1), (2)) в зависимости от

температуры шихты ( $T_{\text{ш}}$ ) и избытка восстановителя ( $\Delta m_{\text{Ca}}$ ) рассчитывали при помощи программного комплекса моделирования химических и фазовых равновесий TERRA [32]. Стандартную базу данных термодинамических свойств веществ дополнили расчетными характеристиками ниобатов магния [13]. Подробная методика термодинамического анализа приведена в работе [33].

Восстановлению парами кальция подвергали порошки пентаоксида ниобия производства ОАО “Соликамский магниевый завод” с удельной поверхностью 2.6 м<sup>2</sup>/г и ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> с удельной поверхностью 0.5 м<sup>2</sup>/г, синтезированного методом твердофазного спекания Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MgO “ч. д. а.” при температуре 1573 К. Рассчитанный исходя из величины удельной поверхности средний размер частиц Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> составлял 0.5 и 2.8 мкм соответственно. Для уменьшения размера частиц и увеличения реакционной способности порошков ниобата дополнительно измельчали в шаровой мельнице [15]. Удельная поверхность порошка ниобата после обработки увеличилась до 11 м<sup>2</sup>/г, расчетный размер частиц составил 0.13 мкм. Восстановителем служила предварительно переплавленная в слиток стружка кальция производства АО “Чепецкий механический завод” (ТУ 95 824-88).

Восстановление осуществляли в реакторе, представляющем собой реторту из нержавеющей стали с герметично закрывающейся крышкой, снабженной рубашкой водяного охлаждения и оборудованной патрубками подключения вакуумной системы и ввода термопары.

Восстанавливаемый материал массой 2 г (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) или 3 г (Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>) загружали в ниобиевый контейнер (высота загрузки примерно 1 мм) и располагали в стальном реакционном стакане над емкостью с кальцием диаметром 70 мм. стакан с плотно закрывающейся крышкой устанавливали в реторту, которую помешали в шахтную печь электросопровождения СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ и нагревали до температуры 473–523 К при открытой крышке реакционного стакана для дегазации загрузки и рабочего объема. После дегазации реторту заполняли аргоном до давления 110 кПа и закрывали крышку стакана. Затем реактор нагревали до температуры восстановления ( $T$ ) 1023–1123 К и вакуумировали до остаточного давления 10 Па. Процесс вели в течение ( $\tau$ ) 1–6 ч при непрерывном вакуумировании реактора и закрытой крышке реакционного стакана. Продукты восстановления извлекали и отмывали в растворе азотной кислоты (15 мас. %) для удаления образовавшихся оксидов кальция и магния. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления и последующей обработки реакционной массы изложены в работе [34].

Фазовый состав полученных продуктов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Miniflex 600 (Rigaku Corporation, Япония) ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием базы дифрактометрических данных PDF-4 ICPDS-ICCD 2021. Величину удельной поверхности порошков измеряли адсорбционным статическим методом БЭТ, параметры пористости – методом ВЖН на приборе Micromeritics TriStar II 3020 (Micromeritics Instrument Corporation, США). Концентрацию кислорода определяли методом газоадсорбционной хроматографии в сочетании с импульсным нагревом на анализаторе К-671.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчетные зависимости адиабатической температуры реакций (1) и (2) от температуры шихты и избытка кальция представлены на рис. 1. При стехиометрическом соотношении реагентов  $T_{\text{ад}}$  кальциетермического восстановления  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  составила 3020 и 2525 К соответственно, что существенно превышает температуру кипения кальция 1757 К [35], а также адиабатическую температуру взаимодействия пентаоксида ниобия (2658 К [13]) и ниобата (2338 К [23]) с магнием.

При  $T_{\text{ш}}$  на уровне 1000–1100 К, соответствующей температуре восстановления парами кальция,  $T_{\text{ад}}$  в системах  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ –Ca и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ –Ca возрастает соответственно до примерно 3300 и 2640 К. В случае пентаоксида ниобия ситуация несколько отличается от магниетермического восстановления, адиабатическая температура которого не зависит от температуры шихты. Наблюдаемый эффект объясняется следующим образом. В системе  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ –Mg при температуре 2400–2650 К возможно восстановление оксида магния ниобием с образованием NbO и  $\text{NbO}_2$  [13], что ограничивает увеличение  $T_{\text{ад}}$  с ростом  $T_{\text{ш}}$ . В системе  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ –Ca образование оксидов NbO и  $\text{NbO}_2$  термодинамически вероятно при температуре более 3300 К (рис. 2); в системе  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ –Ca аналогично восстановлению магнием [23] – в интервале 2650–2750 К.

Полученные расчетные данные по составу продуктов реакций свидетельствуют о том, что при стехиометрическом соотношении реагентов ниобий не содержит оксиды с низшей валентностью или ниобаты (рис. 2).

Более высокая по сравнению с магниетермическим восстановлением адиабатическая температура может служить причиной укрупнения первичных частиц металла и, соответственно, уменьшения удельной поверхности, а также при реализации взаимодействия в смеси реагентов привели к тепловому взрыву и выбросу шихты из реакционного объема вследствие большого давления паров кальция.

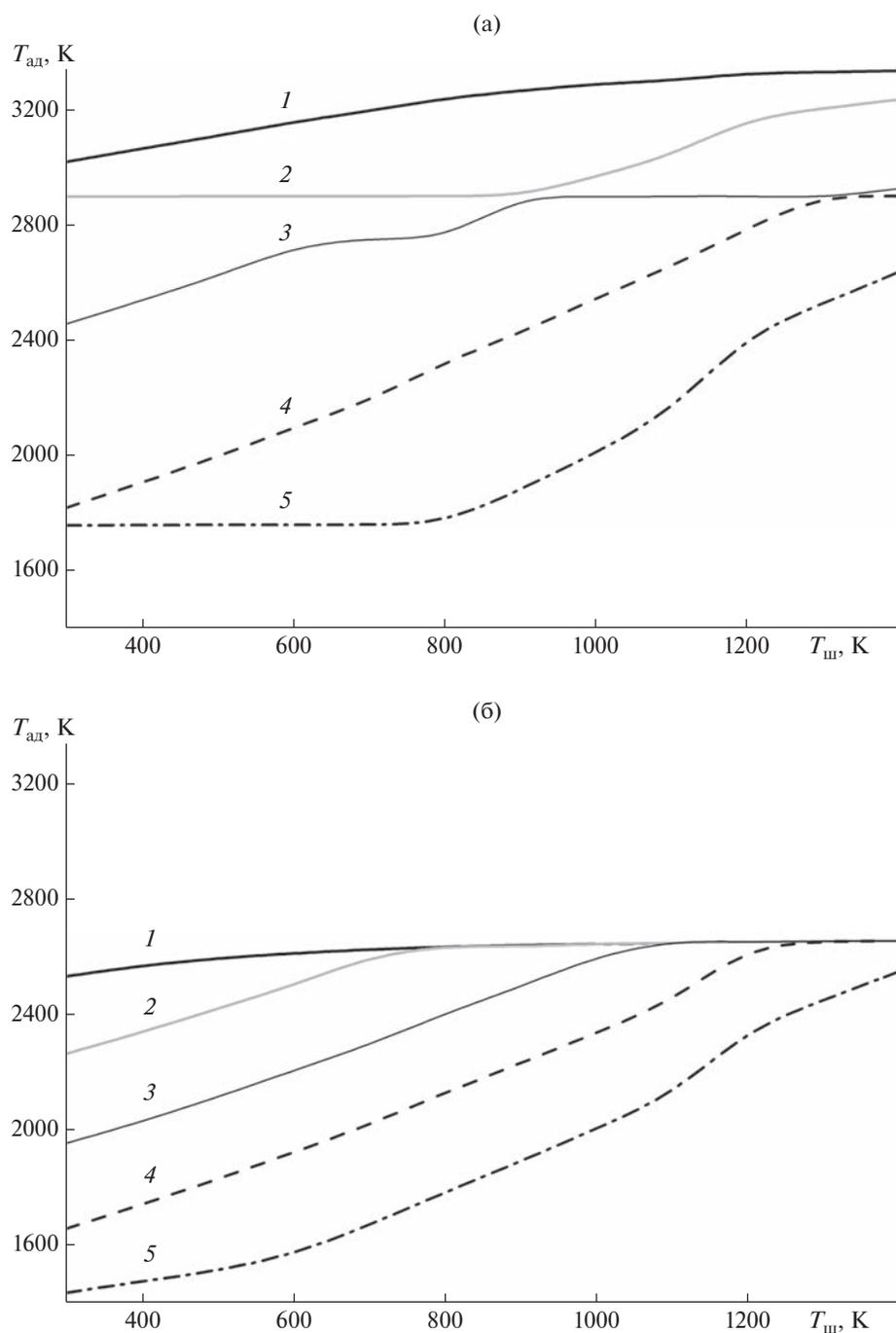
Характеристики порошков ниобия в зависимости от условий восстановления пентаоксида приведены в табл. 1. Проведенные эксперименты показали, что в рассматриваемых условиях восстановления протекало полно, и уже при температуре 1023 К и выдержке 1 ч (№ 1 в табл. 1), по данным рентгенофазового анализа, получен порошок ниобия (ICDD № 00-016-0001), не содержащий оксидных фаз (рис. 3, рентгенограмма 1). Учитывая, что количество кислорода, обусловленного присутствием на поверхности ниобия естественной оксидной пленки, в порошке с удельной поверхностью  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  составляет 2.6–3.0 мг (0.26–0.30 мас. %) [36], содержание кислорода в полученных порошках также свидетельствует о полном восстановлении в этих условиях.

Восстановление при более высокой температуре (1073 и 1123 К) также не вызвало затруднений, в то время как при восстановлении в вакууме пентаоксида ниобия парами магния в этом интервале температур на поверхности загрузки образовывалась плотная спеченная корка, препятствующая поступлению паров Mg в объем. Магниетермические порошки, полученные в данных условиях, кроме металлического ниобия, содержали ниобаты составов  $\text{Mg}_3\text{Nb}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  и  $\text{Mg}_{1.67}\text{Nb}_{1.33}\text{O}_5$ . Рассчитанное с использованием зависимостей, приведенных в работе [37], давление пара Mg при температуре 1073 К составляет 4132 Па; давление пара Ca в 36 раз меньше – 116 Па. Уменьшение скорости поступления паров восстановителя в зону реакции предотвратило спекание верхнего слоя загрузки.

С увеличением температуры процесса удельная поверхность получаемых порошков уменьшается. Наблюдаемый эффект, главным образом, является следствием ускорения диффузионных процессов с ростом температуры, а не локальным перегревом, обусловленным ускоренным поступлением паров восстановителя в зону реакции. Это подтверждается данными по восстановлению пентаоксида ниобия парами магния при температуре 873–953 К (давление паров Mg 150–500 Па) [26].

Длительность выдержки существенное влияние на удельную поверхность порошков оказала лишь при температуре 1123 К; в данном случае с увеличением выдержки от 1 до 4 ч удельная поверхность уменьшилась примерно на 28% (№ 7 и 9 в табл. 1).

Влияние температуры процесса и времени выдержки на состав и характеристики порошков, полученных восстановлением ниобата  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , отражено в табл. 2. После обработки парами кальция порошка ниобата с удельной поверхностью  $0.5 \text{ м}^2/\text{г}$  при температуре 1023 К в течение 1 ч (№ 1 в табл. 2) полученный продукт, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой исходный ниобат. Некоторый рост удельной поверхно-



**Рис. 1.** Зависимости адиабатической температуры восстановления от температуры шихты в системах  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--Ca}$  (а) и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9\text{--Ca}$  (б); содержание кальция: стехиометрическое (1), избыток 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100% (5).

сти связан с восстановлением поверхностного слоя частиц, как это наблюдалось ранее на начальной стадии восстановления крупных частиц монокристаллического танталата лития парами магния [38]. Даже после увеличения длительности выдержки до 2–4 ч в порошке ниобия присутствовало некоторое количество  $\text{NbO}$  (ICDD № 04-009-6108) (рис. 3, рентгенограмма 2). Только после

восстановления в течение 6 ч при температуре 1023 К был получен порошок ниобия, не содержащий оксидных фаз (рис. 3, рентгенограмма 3).

Неполное восстановление ниобата не является следствием недостатка кальция. Определенная экспериментально скорость испарения кальция составляла около 0.02 г/мин. Таким образом, для получения стехиометрически необходимого для

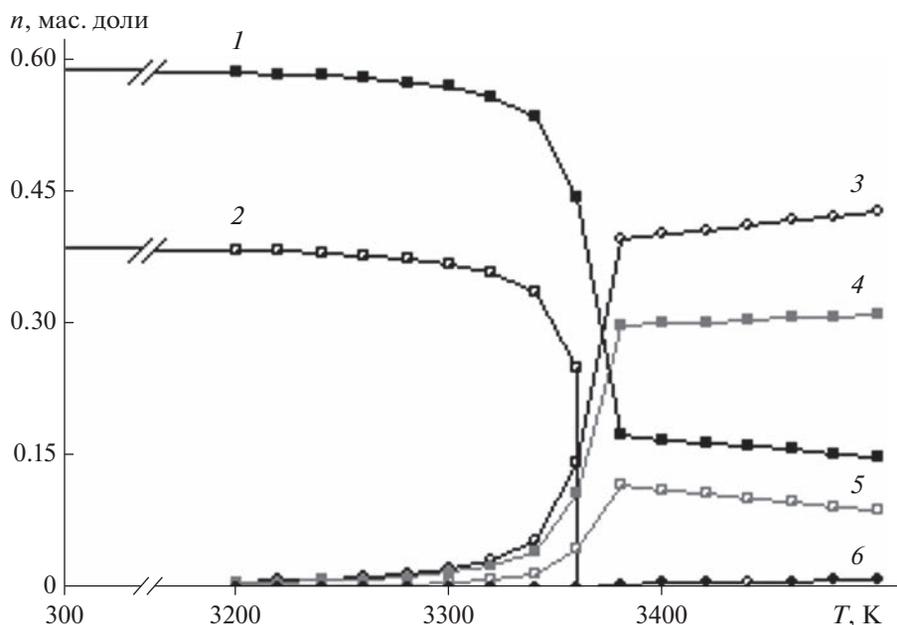


Рис. 2. Равновесные концентрации веществ ( $n$ ) в системе исходных реагентов  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Ca}$ : 1 –  $\text{CaO}_{\text{ТВ,Ж}}$ , 2 –  $\text{Nb}_{\text{ТВ,Ж}}$ , 3 –  $\text{NbO}_2\text{Г}$ , 4 –  $\text{CaГ}$ , 5 –  $\text{NbOГ}$ , 6 –  $\text{CaOГ}$ .

восстановления 3.0 г  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  количества паров Ca (1.41 г) необходима 71 мин. Отличие в степени восстановления  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ , скорее всего, обусловлено разницей в размере частиц порошка прекурсора (0.50 и 2.8 мкм соответственно). Размол исходного порошка ниобата привел к уменьшению среднего размера его частиц до 0.13 мкм. Такой порошок  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  при температуре 1023 К

был восстановлен полностью уже после часовой выдержки (рис. 3, рентгенограмма 4).

Более высокая степень восстановления с ростом температуры, возможно, обусловлена тем, что увеличение скорости поступления паров кальция в зону реакции приводит к росту локальной температуры. Это способствовало нарушению целостности крупных частиц ниобата и, соответственно,

Таблица 1. Характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида

№	T, K	$\tau$ , ч	S, м <sup>2</sup> /г	CO <sub>2</sub> , %	CO <sub>2</sub> , мг/м <sup>2</sup>	V <sub>п</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>п</sub> , нм	V <sub>10</sub>		V <sub>5</sub>		S <sub>10</sub> , %	S <sub>5</sub> , %
								см <sup>3</sup> /г	%	см <sup>3</sup> /г	%		
поры													
1	1023	1	20	5.5	2.8	0.080	16	0.070	87	0.005	7	53	38
2		2	20	4.2	2.1	0.075	16	0.065	86	0.005	7	54	42
3		6	17	3.5	2.1	0.069	17	0.061	88	0.004	6	45	31
4	1073	1	13	4.5	3.5	0.045	14	0.038	84	0.004	8	56	42
5		2	12	3.6	3.0	0.037	13	0.030	80	0.004	10	63	46
6		6	11	11	2.7	2.5	0.038	14	0.032	84	0.003	8	55
7	1123	1	13	5.5	4.2	0.071	26	0.069	96	0.0003	0.4	13	3.0
8		2	11	3.1	2.8	0.038	14	0.033	87	0.003	7	53	37
9		4	9.4	2.9	3.1	0.033	15	0.028	85	0.003	9	54	39

Примечание. S – удельная поверхность порошка, S<sub>10</sub> и S<sub>5</sub> – поверхность пор диаметром менее 10 и 5 нм соответственно; CO<sub>2</sub> – концентрация кислорода в порошке; V<sub>п</sub>, V<sub>10</sub> и V<sub>5</sub> – общий объем пор, объем пор диаметром более 10 и менее 5 нм соответственно; d<sub>п</sub> – средний диаметр пор.

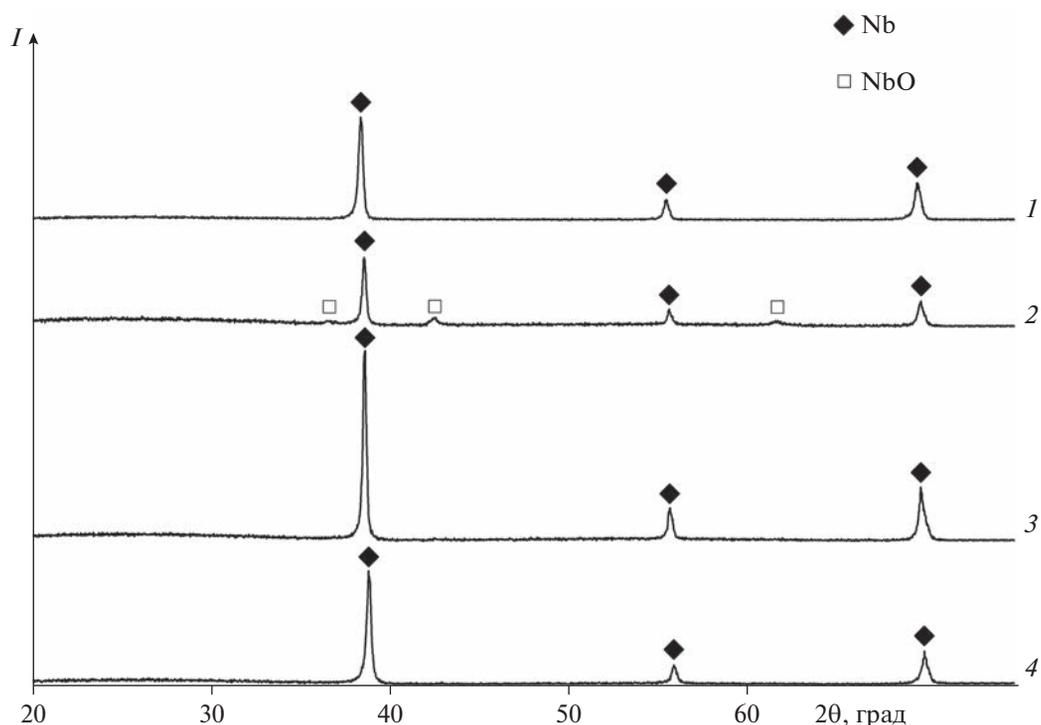
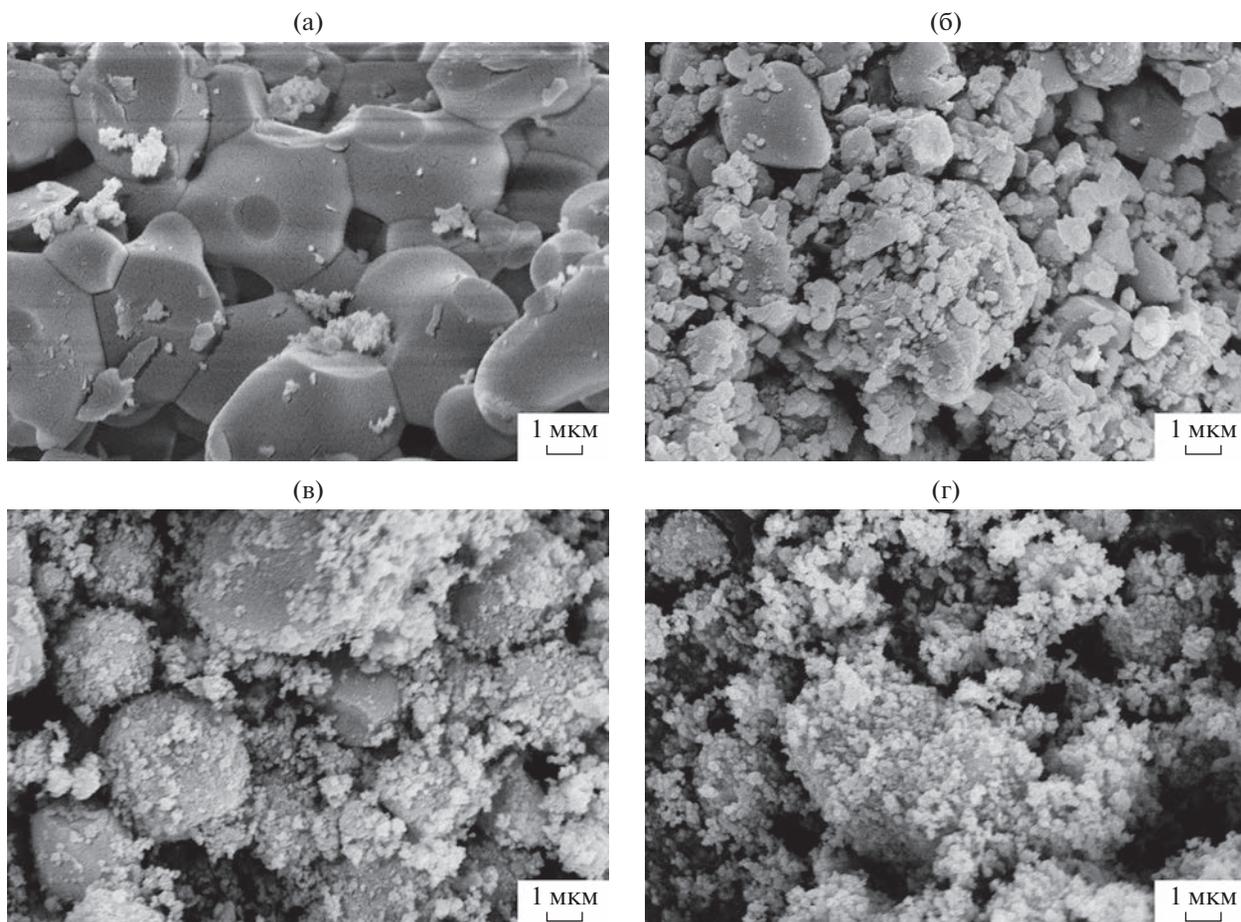


Рис. 3. Рентгенограммы порошков, полученных восстановлением парами кальция при 1023 К пентаоксида ниобия (1) и ниобата  $Mg_4Nb_2O_9$  с удельной поверхностью 0.5 (2, 3) и 11  $m^2/g$  (4); продолжительность выдержки: 1 (1, 4), 4 (2), 6 ч (3).

Таблица 2. Характеристики порошков, полученных восстановлением  $Mg_4Nb_2O_9$

№	T, К	$\tau$ , ч	S, $m^2/g$	$C_{O_2}$ , %	$C_{O_2}$ , $mg/m^2$	$V_p$ , $cm^3/g$	$d_p$ , нм	$V_{10}$		$V_5$		$S_{10}$ , %	$S_5$ , %
								$cm^3/g$	%	$cm^3/g$	%		
поры													
Удельная поверхность $Mg_4Nb_2O_9$ 0.5 $m^2/g$													
1	1023	1	1.0	—	—	0.002	8.9	0.001	61	0.0003	13	77	44
2		2	36	>15	—	0.051	5.9	0.023	45	0.018	35	85	68
3		4	39	>15	—	0.055	6.1	0.026	47	0.020	35	81	66
4		6	43	14	3.3	0.073	7.3	0.042	58	0.020	27	79	63
5	1073	1	61	>15	—	0.095	6.5	0.046	49	0.028	30	82	61
6		2	52	>15	—	0.077	6.4	0.040	51	0.024	32	81	66
7		4	42	13	3.1	0.074	7.6	0.046	62	0.019	26	76	64
8		6	13	3.0	2.3	0.043	14	0.036	84	0.004	9	58	44
9	1123	1	49	>15	—	0.081	7.5	0.051	63	0.021	26	71	59
10		2	32	10.5	3.3	0.063	7.9	0.039	62	0.016	26	82	67
Удельная поверхность $Mg_4Nb_2O_9$ 11 $m^2/g$													
11	1023	1	28	13	4.6	0.078	11	0.060	78	0.010	13	65	50
12		2	31	12.5	4.0	0.074	11	0.056	76	0.011	14	63	15



**Рис. 4.** СЭМ-изображения ниобата магния до (а) и после размола (б) и порошков ниобия, полученных восстановлением исходного ниобата при температуре 1073 К с выдержкой 1 ч (в) и 1123 К с выдержкой 2 ч (г).

повысило степень восстановления. Данное предположение подтверждают СЭМ-изображения восстанавливаемых частиц  $Mg_4Nb_2O_9$  и полученных порошков ниобия (рис. 4).

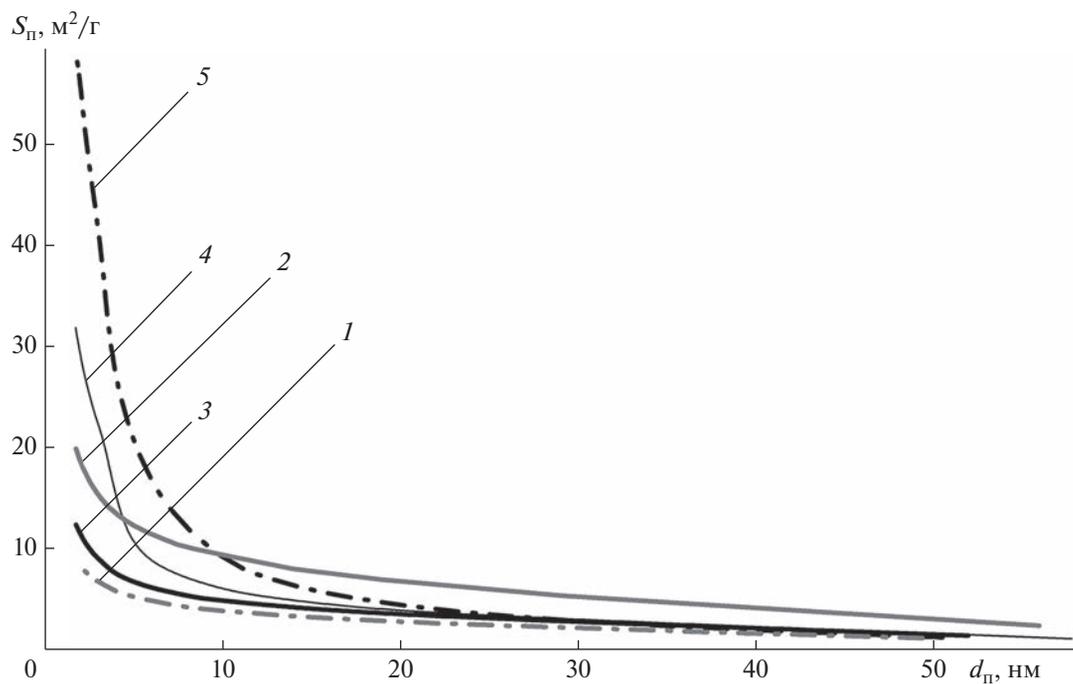
Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра и изотермы адсорбции–десорбции кальциетермических порошков приведены соответственно на рис. 5 и 6. Видно, что, как и в случае магниетермических порошков [23], общая поверхность порошков определяется суммарной поверхностью пор.

Вид изотерм адсорбции–десорбции порошков, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  (рис. 6, зависимости 1 и 2), аналогичен изотермам порошков ниобия, полученных восстановлением пентаоксида парамагния [27] и соответствует типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры шелевидной формы [39].

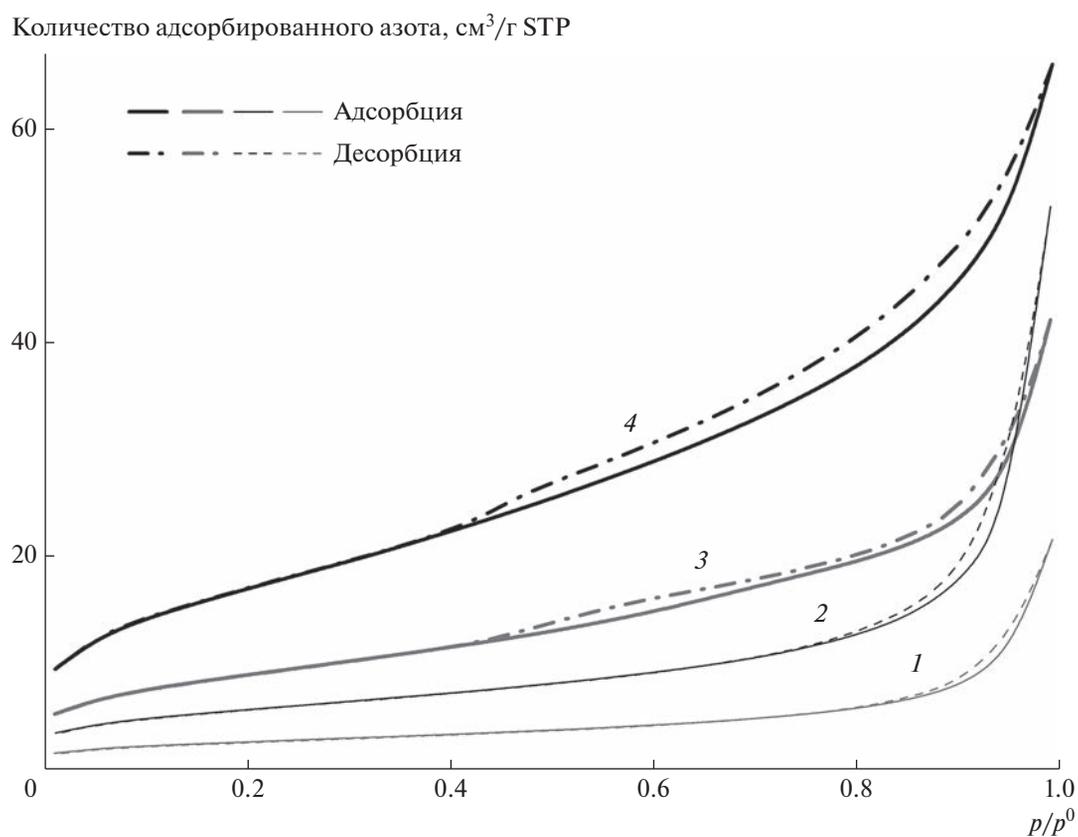
Исходя из приведенных данных для порошков из ниобата можно заключить, что уменьшение удельной поверхности с увеличением температуры

восстановления и длительности выдержки происходит за счет снижения количества пор диаметром менее 10 нм. Это объясняет, почему, несмотря на незначительное давление паров кальция в исследованном интервале температуры, удельная поверхность порошков, полученных восстановлением  $Nb_2O_5$  и  $Mg_4Nb_2O_9$  при температуре 1073 К, в 3–4 раза меньше удельной поверхности порошков, полученных восстановлением парами магния при 1073–1103 К [23].

Форма петли гистерезиса изотерм адсорбции–десорбции порошков из  $Mg_4Nb_2O_9$  (рис. 6, кривые 3 и 4) несколько отличается от таковой у порошков из пентаоксида (рис. 6, кривые 1 и 2), что является следствием увеличения доли пор меньших размеров и их более узкого распределения по размерам (рис. 7). При этом с повышением температуры восстановления и увеличением длительности выдержки, как уже отмечалось, происходит увеличение доли пор с размерами более 10 нм. Распределение пор в порошке, полученном восстановлением при 1073 К с выдержкой 6 ч (рис. 7, кривая 3), становится таким же, как и в порош-



**Рис. 5.** Зависимости суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков, полученных восстановлением парами кальция пентаоксида ниобия (1, 2) и ниобата (3–5); удельная поверхность порошков 9.4 (1), 20 (2), 13 (3), 32 (4), 61 м<sup>2</sup>/г (5).



**Рис. 6.** Изотермы адсорбции-десорбции порошков, полученных восстановлением парами кальция Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1, 2) и Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (3, 4) (STP – стандартные температура и давление); удельная поверхность: 9.4 (1), 20 (2), 32 (3), 61 м<sup>2</sup>/г (4).

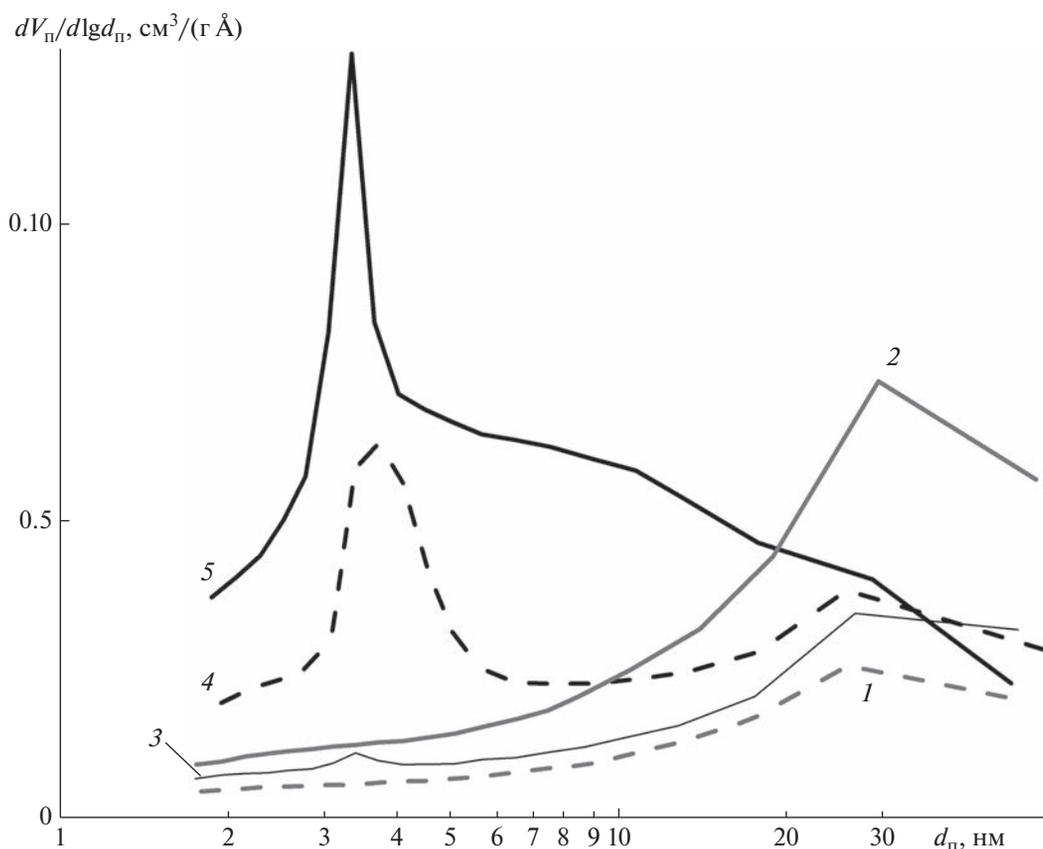


Рис. 7. Распределение пор по размерам в порошках, полученных восстановлением парами кальция пентаоксида ниобия (1, 2) и ниобата (3–5); удельная поверхность 9.4 (1), 20 (2), 13 (3), 32 (4), 61 м<sup>2</sup>/г (5).

ках, полученных восстановлением пентаоксида (рис. 7, кривые 1, 2).

порошки ниобия с удельной поверхностью 40–50 м<sup>2</sup>/г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамическим моделированием с использованием программного комплекса TERRA определена адиабатическая температура восстановления кальцием пентаоксида ниобия и ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, составившая соответственно 3020 и 2525 К. Показано, что при стехиометрическом соотношении реагентов конечный продукт представляет собой ниобий, не содержащий оксиды с низшей валентностью или ниобаты.

Установлено, что в рассматриваемых условиях, несмотря на низкое давление паров кальция, объем пор и удельная поверхность полученных при температуре 1073 К порошков ниобия в несколько раз меньше, чем у магнетермических порошков, полученных восстановлением при температуре 1103 К и остаточном давлении аргона в реакторе 10 кПа.

Восстановлением ниобата Mg<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> парами кальция при 1073 К в течение 2–4 ч получены

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fischer V., Störmer H., Gerthsen D. et al. Niobium as New Material for Electrolyte Capacitors with Nanoscale Dielectric Oxide Layers // Proc. VII Int. Conf. on Properties and Applications of Dielectric Materials. (June 1–5, 2003) Nagoya, 2003. P. 1134–1137. <https://doi.org/10.1109/ICPADM.2003.1218623>
2. Pozdeev Y. Comparison of Tantalum and Niobium Solid Electrolytic Capacitors // T.I.C. Bull. 1998. № 94. P. 2–5.
3. Serjak W.A., Scheckter L., Tripp T.B. et al. Niobium, a New Materials for Capacitors // Passive Compon. Ind. 2000. Nov./Dec. P. 17–20.
4. Zillgen H., Stenzel M., Lohwasser W. New Niobium Capacitors with Stable Electrical Parameters // Act. Passive Electron. Compon. 2002. V. 25. P. 147–153. <https://doi.org/10.1080/0882751021000001528>
5. Елютин А.В., Патрикеев Ю.Б., Воробьева Н.С. и др. Материал для анодов электролитических и оксидно-полупроводниковых конденсаторов: Пат. 1556420. РФ. Б.И. № 4. С. 92.
6. Grabis J., Munter R., Blagoveshchenskiy Yu. et al. Plasmochemical Process for the Production of Niobium

- and Tantalum Nanopowders // Proc. Est. Acad. Sci. 2012. V. 61. № 2. P. 137–145.  
<https://doi.org/10.3176/proc.2012.2.06>
7. *Исаева Н.В.* Плазмохимические порошки тантала и ниобия для производства электролитических конденсаторов // Перспективные материалы. 2008. Спец. вып. (5). С. 402–407.
  8. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. и др.* Влияние условий натриетермического восстановления на характеристики ниобиевых порошков // Расплавы. 2008. № 5. С. 89–94.
  9. *Yoon J., Lee G., Hong S. et al.* Characteristics of Niobium Powder Used Capacitors Produced by Metallothermic Reduction in Molten Salt // Curr. Nanosci. 2014. V. 10. № 1. P. 131–134.  
<https://doi.org/10.2174/1573413709666131109003032>
  10. *Yoon J., Goto S., Kim B.I.* Characteristic Variation of Niobium Powder Produced under Various Reduction Temperature and Amount of Reductant Addition // Mater. Trans. 2010. V. 51. № 2. P. 354–358.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009192>
  11. *Yoon J.* The Fabrication of Niobium Powder by Sodiothermic Reduction Process // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2010. V. 28. № 2. P. 265–269.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2009.10.009>
  12. *Yoon J.S., Cho S.W., Kim Y.S., Kim B.I.* The Production of Niobium Powder and Electric Properties of Niobium Capacitors // Met. Mater. Int. 2009. V. 15. № 3. P. 405–408.  
<https://doi.org/10.1007/s12540-009-0405-0>
  13. *Крыжанов М.В., Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Термодинамическое моделирование магнийтермического восстановления тантала и ниобия из пентаоксидов // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. Вып. 3. С. 380–385.
  14. *Орлов В.М., Сухоруков В.В.* Магнийтермическое получение порошков ниобия // Металлы. 2010. № 2. С. 16–22.
  15. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Восстановление оксидных соединений ниобия магнием в режиме горения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 6. С. 604–608.  
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050142>
  16. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L.* Method for Producing Tantalum/Niobium Metal Powders by the Reduction of Their Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6171363.
  17. *Shekhter L.N., Tripp T.B., Lanin L.L. et al.* Metal Powders Produced by the Reduction of the Oxides with Gaseous Magnesium: US Pat. 6558447.
  18. *Haas D., Schnitter C.* Production of Capacitor Grade Tantalum and Niobium Powders Using the New Magnesium Vapour Reduction Process // Proc. EMC. Dresden. 2005.
  19. *Schnitter C., Merker U., Michaelis A.* New Niobium Based Materials for Solid Electrolyte Capacitors // Proc. 22nd Capacitor and Resistor Technol. Symp. New Orleans. 2002. P. 26–31.
  20. *Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L.* Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // J. Metall. 2013. V. 2013. P. 629341.  
<https://doi.org/10.1155/2013/629341>
  21. *Park S.J., Hwang S.M., Wang J. et al.* Metallic Niobium Powder Reduced by Atmospheric Magnesium Gas with Niobium Pentoxide Powder // Mater. Trans. 2021. V. 62. № 1. P. 34–40.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020241>
  22. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Калинин В.Т.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Докл. АН. 2015. Т. 465. № 2. С. 182–185.  
<https://doi.org/10.7868/S0869565215320146>
  23. *Орлов В.М., Крыжанов М.В.* Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магнийтермических порошков ниобия // Металлы. 2016. № 4. С. 20–26.
  24. *Хаас Х., Бартманн У., Комя Т., Сато Н., Штарк Х.К.* Способ получения ниобиевых и танталовых порошков // Пат. РФ. 2397843. 2010. Б.И. № 24.
  25. *Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M. et al.* Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // ISIJ Int. 2004. V. 44. № 2. P. 285–293.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.44.285>
  26. *Орлов В.М., Киселев Е.Н.* Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680°C // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 829–835.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080097>
  27. *Орлов В.М., Крыжанов М.В., Князева А.И., Осауленко Р.Н.* Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 444–449.  
<https://doi.org/10.1134/S0044185618050297>
  28. *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.  
<https://doi.org/10.3139/146.101567>
  29. *Baba M., Ono Y., Suzuki R.O.* Tantalum and Niobium Powder Preparation from Their Oxides by Calciothermic Reduction in the Molten CaCl<sub>2</sub> // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 2–4. P. 466–470.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
  30. *Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O.* Niobium Powder Synthesized by Calciothermic Reduction of Niobium Hydroxide for Use in Capacitors // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 78. P. 101–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.11.014>
  31. *Suzuki N., Suzuki R.O., Natsui S., Kikuchi T.* Branched Morphology of Nb Powder Particles Fabricated by Calciothermic Reduction in CaCl<sub>2</sub> Melt // J. Phys. Chem. Solids. 2017. V. 110. P. 101–109.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.032>
  32. *Трусов Б.Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмо-

- химических системах // 4 Междунар. симп. по теоретической и прикладной плазмохимии. Иваново. 2005. <http://main.isuct.ru/files/konf/ISTAPC2005/proc/2-11.pdf>, свободный (дата обращения 12.04.2023).
33. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Термодинамическое моделирование процесса магнетермического восстановления танталатов магния и лития // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 6. С. 680–684. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15060111>
34. Орлов В.М., Крыжанов М.В. Получение нанопорошков тантала магнетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
35. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск: Современная школа, 2005. 608 с.
36. Delheusy M., Stierle A., Kasper N. et al. X-ray Investigation of Subsurface Interstitial Oxygen at Nb/Oxide Interfaces // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 101911. <https://doi.org/10.1063/1.2889474>
37. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
38. Орлов В.М., Крыжанов М.В., Киселев Е.Н. Особенности формирования пористой структуры порошков тантала и ниобия при магнетермическом восстановлении танталата и ниобата лития // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 9. С. 986–992. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20080114>
39. Sing K.S.W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984) // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P. 603–619.