

Цедик А.А.¹, Богдан А.В.¹, Шахнин Д.Б.¹, Малышев В.В.^{1,2}
(¹Університет «Україна»; ²Інститут общей и неорганической химии, г. Киев)

НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИОБИЕВЫХ ПОРОШКОВ

E-mail: viktor.malyshev.igic@gmail.com

Одним из перспективных способов получения необходимых для этих целей ниобиевых порошков с высокоразвитой поверхностью, наряду с электролизом ионных расплавов, является натриетермическое восстановление ниобия из расплава, содержащего гептафторниобат калия. Для получения порошков могут быть использованы различные варианты натриетермического восстановления гептафторниобата калия, отличающиеся как агрегатным состоянием реагентов, так и способом их подачи в зону реакции. Ранее при исследовании натриетермического восстановления тантала было показано, что эти факторы оказывают значительное влияние на морфологию частиц, гранулометрический состав порошка и тем самым определяют его удельную поверхность и насыпную плотность.

Исследовано два варианта процесса восстановления: подача жидкого натрия на поверхность расплава, содержащего гептафторниобат калия и флюс («жидкофазное» восстановление), и подача твердого гептафторниобата калия на поверхность жидкого натрия («гетерофазное» восстановление). «Жидкофазное» восстановление проводили в расплавах с исходным мольным отношением флюс : ФНК 4...10. В качестве флюса применяли NaCl, KCl или их эвтектическую смесь. Соответственно процесс восстановления вели в интервале 1003...1113 К. Из расплавов с различными флюсами, но одинаковой мольной концентрацией гептафторниобата калия получены порошки с близкими значениями удельной поверхности и заряда. Снижение начальной концентрации гептафторниобата калия в расплаве позволяет получить порошок с большей удельной поверхностью. Меньшая величина поверхности порошка при более высокой концентрации K_2NbF_7 в исходном расплаве обусловлена локальным ростом температуры в реакционной зоне при увеличении массы реагентов, взаимодействующих в единицу времени.

По сравнению с порошками, полученными в процессе «жидкофазного» восстановления, удельная поверхность порошков «гетерофазного» восстановления значительно выше. Кроме того, характерной особенностью таких порошков является значительно более низкая (в три-четыре раза) насыпная плотность, которая составляла 0,28...0,40 г/см³.

Исследование морфологии порошков показало, что при «жидкофазном» восстановлении основная масса порошка представлена практически равноосными дендритами, состоящими из отдельных фрагментов. Фрагменты, составляющие частицу, соединены между собой перешейками. Наряду с частицами такой формы встречаются еще две морфологические разновидности. Это правильно огранённые кристаллы, на которых отчетливо проявляются ступени роста и частицы пластинчатой формы. Однако их количество незначительно. Поэтому вклад частиц дендритной формы, характеризующихся наиболее развитой поверхностью, в величину поверхности порошков, является определяющим.

При подаче твердого гептафторниобата калия на поверхность расплавленного натрия реакция начинается на поверхности частиц K_2NbF_7 до их расплавления, что приводит к существенному изменению морфологии порошков. Основная масса порошка представлена тонкими пластинчатыми частицами с развитой поверхностью, отчасти повторяющими форму кристаллов K_2NbF_7 .

Сравнение характеристик порошков показывает, что порошки с более развитой поверхностью получены путем подачи твердого K_2NbF_7 на поверхность жидкого натрия. Величина удельной поверхности ниобиевого порошка в этом случае достигала 2,9 м²/г. Соответственно возрастает величина удельного заряда анодов. Легирование фосфором, являющимся в данном случае ингибитором спекания, в количестве 0,005...0,01 масс. % позволило снизить усадку анодов на 15...20% и повысить их удельный заряд на 20...25%.