

УДК 54-386:546.883

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17

Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием

© 2015 г. **В.Н. Колосов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова, В.М. Орлов**Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты, Мурманская обл.

Статья поступила в редакцию 26.11.14 г., доработана 14.01.15 г., подписана в печать 26.01.15 г.

Колосов В.Н. – докт. техн. наук, вед. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, Академгородок, 26а), профессор кафедры химии и строительного материаловедения Апатитского филиала Мурманского государственного технического университета. E-mail: lab26@chemy.kolasc.net.ru.**Мирошниченко М.Н.** – канд. техн. наук, науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН. E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru.**Прохорова Т.Ю.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник ИХТРЭМС КНЦ РАН. E-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru.**Орлов В.М.** – докт. техн. наук, ст. науч. сотр., зав. лабораторией металлургии редких элементов КНЦ РАН, профессор кафедры обогащения Горного факультета Кольского филиала Петрозаводского государственного университета. E-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru.

На основе термодинамических и экспериментальных исследований реакций восстановления соединений тантала натрием из расплавов, содержащих комплексные оксифторидные соединения тантала, отобраны вещества ($K_2Ta_2O_3F_6$, K_3TaOF_6 , K_2TaOF_5 и $KTaOF_4$), наиболее пригодные для использования в качестве кислородсодержащих добавок при натриетермическом получении высокодисперсного танталового порошка. Применение указанных соединений позволяет получать порошки тантала с удельной поверхностью на уровне 3–5 м²/г, что в 8–10 раз выше, чем у порошков, приготовленных в тех же условиях при восстановлении K_2TaF_7 . Показано, что полученные порошки тантала могут быть востребованы в качестве исходного материала для создания конденсаторного порошка с зарядом 70000–100000 мкКл/г.

Ключевые слова: оксифторидное соединение, тантал, порошок, натриетермическое восстановление.**Для цитирования:** Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю., Орлов В.М. Получение порошков тантала восстановлением комплексных оксифторидных соединений натрием // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 3. С. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17.*Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu., Orlov V.M.***Preparation of tantalum powders by reduction of complex oxyfluoride compounds by sodium**

Substances ($K_2Ta_2O_3F_6$, K_3TaOF_6 , K_2TaOF_5 , and $KTaOF_4$) most suitable for the use as oxygen-containing additives in the sodium-thermal fabrication of finely dispersed tantalum powder are selected from the melts containing complex oxyfluoride compounds of tantalum based on thermodynamic and experimental investigations of reduction reactions of tantalum compounds with sodium. The application of mentioned compounds gives the opportunity to fabricate the tantalum powders with the specific surface at a level of 3–5 m²/g, which is higher by a factor of 8–10 compared with powders prepared under the same conditions upon reducing K_2TaF_7 . It is shown that the prepared tantalum powders can be demanded as the initial material to create the capacitor powder with the charge of 70000–100000 μC/g.

Keywords: oxyfluoride compound, tantalum, powder, sodium-thermal reduction.**Citation:** Kolosov V.N., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu., Orlov V.M. Poluchenie poroshkov tantala vosstanovleniem kompleksnykh oksifloridnykh soedinenii natriem. *Izv. Vuzov. Poroshk. Metall. Funkts. Pokryt.* 2015. No. 3. P. 11–17. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-3-11-17.

Введение

Танталовые порошки широко используются в производстве объемно-пористых конденсаторов. Основным способом их получения является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) из расплава, в который добавляют галогениды щелочных металлов в ка-

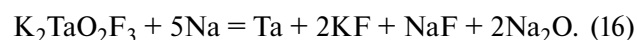
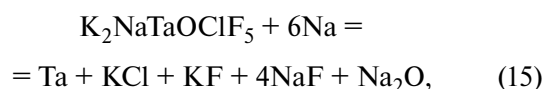
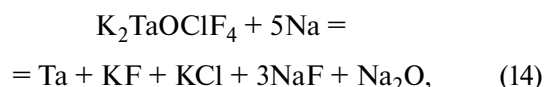
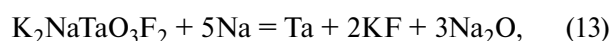
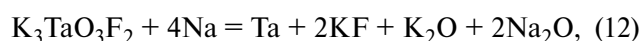
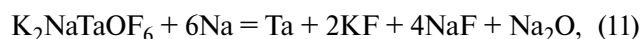
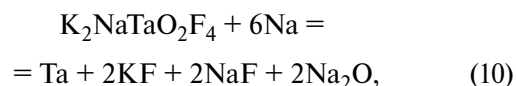
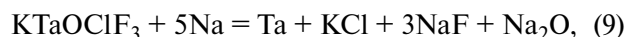
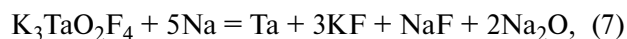
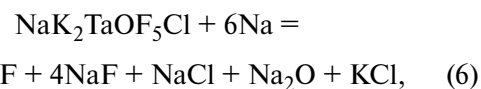
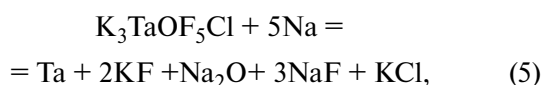
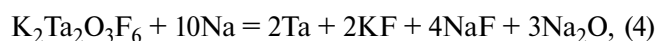
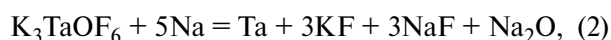
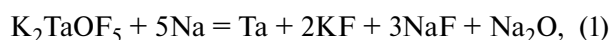
честве соли-разбавителя для регулирования его состава. Для обеспечения качественной анодной оксидной диэлектрической пленки и высокого удельного заряда конденсатора требуется высокочистый танталовый порошок с развитой поверхностью [1].

В то же время использование чистых реагентов при проведении процесса в расплавах с высокой концентрацией K_2TaF_7 приводит к образованию порошков с недостаточно большой удельной поверхностью [2]. Значительный рост последней можно обеспечить восстановлением K_2TaF_7 из расплавов с высоким (>90 мас.%) содержанием соли-разбавителя [3]. Однако при этом снижается производительность процесса и при отмывке порошка образуются большие объемы сбросных растворов, содержащих фтор. Ранее [4] было показано, что добавка в расплав комплексных оксифторидных соединений тантала (КСТ) существенно влияет на кристаллизацию Ta в процессе восстановления, приводя к значительному росту удельной поверхности порошка. При этом не снижается качество конечного продукта — конденсаторного порошка [5].

Цель настоящей работы — выбор оксифторидных соединений тантала, наиболее пригодных для использования в качестве прекурсоров при натриетермическом получении танталового порошка с развитой поверхностью, и исследование характеристик порошков, приготовленных таким образом.

Термодинамический анализ

Согласно данным литературы [6, 7], в галогенидных расплавах, содержащих соединения тантала и кислород, могут присутствовать оксифторидные комплексы тантала различного состава: $TaOF_5^{2-}$, $TaOF_4^-$, $TaOF_6^{3-}$, $TaO_2F_4^{3-}$, $TaO_3F_2^{3-}$, $TaOCl_xF_y^{z-}$, где $z = x + y - 3$. Для оценки возможности их восстановления натрием и выбора оптимальных соединений, пригодных для получения танталового порошка в расплаве, был выполнен термодинамический анализ реакций восстановления натрием ряда КСТ:



Отсутствующие в литературе термодинамические характеристики соединений тантала, приведенных в реакциях (3)—(16), были определены по методике, предложенной ранее в работе [8]. Расчетные значения энтальпии (ΔH_{298}^0) и энтропии (ΔS_{298}^0) образования КСТ представлены в табл. 1. На основе этих данных и известных термодинамических величин [9] была проведена оценка вероятности протекания реакций (1)—(16). Рассчитанные значения энтальпии, энтропии и изменения энергии Гиббса этих реакций приведены в табл. 2.

Согласно результатам расчетов все рассмотренные соединения могут быть восстановлены натрием. В качестве прекурсоров при экспериментальном исследовании получения высокодисперсных порошков тантала нами были использованы соединения K_2TaOF_5 , K_3TaOF_6 , $KTaOF_4$ и $K_2Ta_2O_3F_6$ (реакции (1)—(4)). При высокой термодинамической вероятности восстановления натрием они имеют относительно простой состав по сравнению с другими веществами (см. табл. 2).

Таблица 1. Расчетные значения энтальпии и энтропии образования для некоторых комплексных оксифторидных соединений тантала

| Вещество | ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹ | ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| K ₃ TaOF ₅ Cl | -3151 | 281 |
| K ₃ TaOF ₄ Cl ₂ | -2894 | 339 |
| KTaOCIF ₃ | -1890 | 190 |
| K ₂ NaTaO ₂ F ₄ | -2888 | 281 |
| K ₂ NaTaOF ₆ | -3160 | 292 |
| K ₃ TaO ₃ F ₂ | -2111 | 274 |
| K ₂ NaTaO ₃ F ₂ | -2119 | 242 |
| K ₂ TaOCIF ₄ | -2457 | 256 |
| K ₂ NaTaOCIF ₅ | -3031 | 308 |
| NaK ₂ TaOF ₅ Cl | -3126 | 270 |
| K ₂ Ta ₂ O ₃ F ₆ | -3896 | 295 |
| KTaOF ₄ | -2020 | 174 |
| K ₂ TaO ₂ F ₃ | -2314 | 230 |
| K ₃ TaO ₂ F ₄ | -2880 | 297 |
| K ₂ TaO ₃ F | -1543 | 193 |
| K ₂ Ta ₅ O ₁₂ F ₃ | -5955 | 673 |

Таблица 2. Термодинамические данные по реакциям восстановления натрием комплексных оксифторидных соединений тантала

| Реакция | ΔH , кДж·моль ⁻¹ | ΔS , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹ | ΔG_{973} , кДж·моль ⁻¹ | ΔG_{1073} , кДж·моль ⁻¹ |
|---------|----------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| (1) | -571 | 129 | -697 | -709 |
| (2) | -530 | 135 | -661 | -674 |
| (3) | -699 | 86 | -783 | -792 |
| (4) | -813 | 198 | -1006 | -1025 |
| (5) | -571 | 129 | -696 | -709 |
| (6) | -1018 | 189 | -1202 | -1221 |
| (7) | -242 | 70 | -310 | -317 |
| (8) | -242 | 69 | -309 | -316 |
| (9) | -699 | 86 | -783 | -792 |
| (10) | -245 | 62 | -305 | -311 |
| (11) | -702 | 79 | -779 | -787 |
| (12) | -232 | 76 | -305 | -313 |
| (13) | -282 | 81 | -360 | -368 |
| (14) | -699 | 86 | -783 | -792 |
| (15) | -702 | 79 | -779 | -787 |
| (16) | -242 | 69 | -309 | -316 |

Методика эксперимента

При проведении экспериментальных исследований соединение K₂Ta₂O₃F₆ восстанавливали индивидуально, а остальные оксифторидные КСТ — в виде наборов смесей: K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆—K₂TaOF₅, K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆ и K₃TaOF₆—KTaOF₄. В качестве соли-разбавителя во всех случаях выбран хлорид натрия NaCl (ХЧ). Его содержание в исходной шихте составляло 47 и 67 мас.%. Прекурсорами для синтеза КСТ являлись K₂TaF₇ и K₂TaO₂F₅·H₂O с содержанием металлических примесей не более 0,001 мас. % каждой.

Соединение K₂Ta₂O₃F₆ синтезировали сплавлением K₂TaF₇ с Ta₂O₅ при температуре $t = 800$ °С в атмосфере аргона. Смесей K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆ и K₂Ta₂O₃F₆—K₃TaOF₆—K₂TaOF₅ получали термообработкой соответственно K₂TaO₂F₅·H₂O в вакууме [10] и K₂TaF₇ на воздухе [11]. Смесей K₃TaOF₆—KTaOF₄ синтезировали *in situ* в рабочем расплаве путем взаимодействия загруженных в шихту K₂TaF₇ и Ta₂O₅ при мольном отношении 3 : 1 [12]. Подачу натрия на поверхность расплава начинали при температуре 700 °С, постепенно повышая ее до 800—830 °С за счет тепла, выделяющегося при протекании реакций. Методика экспериментов подробно описана в работе [4].

Содержание кислорода в расплаве определяли методом ИК-спектроскопии на приборе Spесord M80 («Jena»). Состав реагентов и продуктов реакций изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α-излучение) и ИК-спектроскопии. Методики исследования характеристик порошков и изготовленных из них анодов приведены в [4, 5].

Результаты и их обсуждение

О составе синтезированных КСТ судили по данным рентгенофазового анализа. Фрагменты дифрактограмм этих соединений приведены на рис. 1, кроме синтезированных *in situ*. Из приведенных данных

видно, что продукты синтеза полностью соответствуют требуемым соединениям. Результаты РФА подтверждаются ИК-спектроскопией полученных веществ. На рис. 2 в качестве примера приведены ИК-спектры $K_2Ta_2O_3F_6$, а также его смеси с K_3TaOF_6 . Характеристическими пиками $K_2Ta_2O_3F_6$ и K_3TaOF_6 являются соответственно $\nu = 988, 916, 668, 553, 508, 495 \text{ см}^{-1}$ [13] и $900, 552, 472, 440, 417 \text{ см}^{-1}$ [14]. В пределах погрешности измерений все они наблюдаются на приведенных спектрах. Для сравнения на этом же рисунке приведен ИК-спектр реакционной массы после завершения процесса восстановления.

Результаты экспериментальных исследований подтвердили возможность полного восстановления натрия всех выбранных КСТ. Типичный фрагмент дифрактограммы реакционной массы после восстановления КСТ из расплава с солю-разбавителем NaCl представлен на рис. 3, из которого видно, что дифрактограмма содержит только

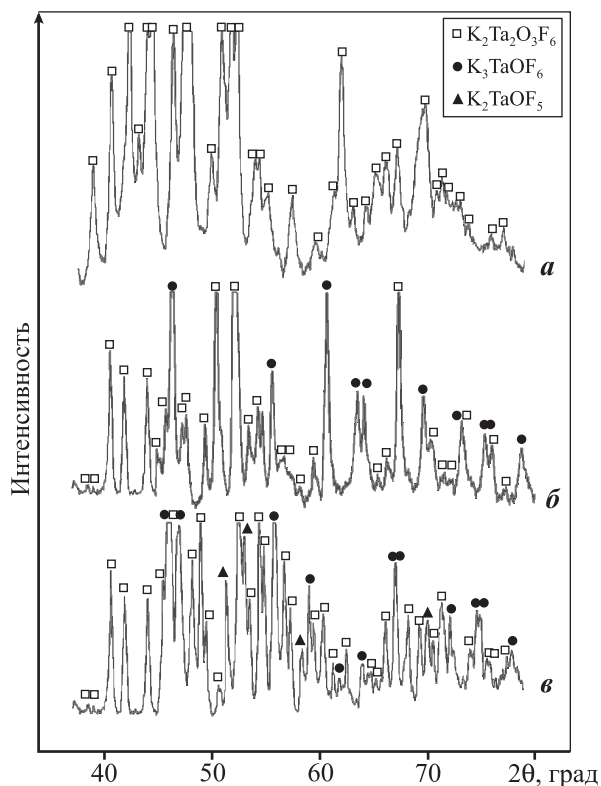


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм синтезированных оксифторидных соединений, использованных для получения порошка тантала

a – $K_2Ta_2O_3F_6$, *б* – смесь $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 ,
в – смесь $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 – K_2TaOF_5

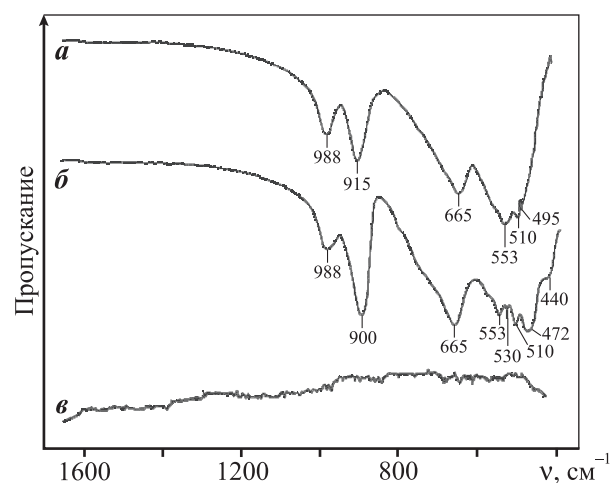
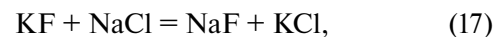


Рис. 2. ИК-спектры $K_2Ta_2O_3F_6$ (*a*), смеси $K_2Ta_2O_3F_6$ – K_3TaOF_6 (*б*) и реакционной массы после завершения процесса восстановления (*в*)

отражения от Ta, NaF и KCl. В то же время в ходе протекания реакций (1)–(4) наряду с этими продуктами образуются KF и Na_2O . Так как в расплаве протекает реакция замещения:



то после восстановления в застывшем плаве присутствует хлорид калия и отсутствует фторид калия. Отсутствие дифракционных пиков Na_2O обусловлено тем, что его растворимость в кристаллизовавшихся галогенидных солях меньше предела обнаружения РФА.

Характеристики порошков, полученных при восстановлении разных соединений тантала, в том числе и K_2TaF_7 (для сравнения), приведены в табл. 3. Видно, что при одинаковом содержании NaCl в исходной шихте при восстановлении расплава, содержащего КСТ, удельная поверхность ($S_{уд}$) порошка возрастает в 8–10 раз по сравнению с восстановлением K_2TaF_7 . С увеличением мольного отношения O : Ta растет $S_{уд}$ порошков и, соответственно, повышается удельный заряд (Q) изготовленных из них анодов. Содержание кислорода в порошке возрастает пропорционально увеличению удельной поверхности за счет повышения количества естественного оксида на поверхности тантала.

Выполненный по методике [16] расчет показывает, что доля растворенного в объеме металла кислорода не зависит от его содержания в расплаве и не превышает $0,03 \pm 0,01 \text{ мас.}\%$. В целом его

Таблица 3. Характеристики танталовых порошков и изготовленных из них анодов

| Состав шихты | | | Порошок | | Аноды | | | |
|-----------------------------------------|---------------------|--------|--------------------|------------------------------------|------------|------------------|-----------|--------------------------------|
| КСТ | C_{NaCl} , мас. % | O : Ta | C_{O_2} , мас. % | $S_{уд}$, $M^2 \cdot \Gamma^{-1}$ | t_s , °C | $\Delta d/d$, % | U_f , В | Q , $мкКл \cdot \Gamma^{-1}$ |
| $K_2Ta_2O_3F_6$ | 47 | 1,50 | 1,19 | 3,30 | 1350 | 19,2 | 30 | 55200 |
| $K_2Ta_2O_3F_6 - K_3TaOF_6$ | 47 | 1,25 | 1,12 | 3,15 | 1350 | 15,0 | 40 | 46600 |
| | 67 | 1,25 | 1,82 | 5,10 | 1200 | 15,2 | 30 | 74400 |
| | | | | | 1250 | 20,4 | 30 | 68600 |
| | | | | | 1300 | 24,1 | 30 | 51400 |
| $K_2Ta_2O_3F_6 - K_3TaOF_6 - K_2TaOF_5$ | 47 | 1,10 | 0,71 | 2,17 | 1250 | 10,4 | 30 | 63700 |
| $K_3TaOF_6 - KTaOF_4$ | 67 | 1,00 | 1,41 | 3,45 | 1250 | 18,0 | 10 | 99900 |
| | | | | | | | 30 | 70200 |
| $K_2TaF_7^*$ | 47 | — | 0,08 | 0,25 | 1550 | 2,6 | 70 | 15330 |
| | 67 | — | 0,23 | 0,59 | 1400 | 2,0 | 70 | 23110 |

*Данные для соединения K_2TaF_7 взяты из работы [15].

количество в порошках, полученных восстановлением КСТ, соответствует обычным нормам для танталовых порошков с такой же удельной поверхностью, полученных восстановлением K_2TaF_7 [3]. Содержание других контролируемых примесей в порошках по данным масс-спектрометрического анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) составляло, 10^{-3} мас. %: Fe < 0,8, Ni < 0,5, Cr < 0,5, Zr < 3, Ca < 2, Si < 3, Mg < 0,5, Nb < 3, C < 5, K, Na ≤ 3. Эти значения в пределах погрешности измерения находятся на уровне, достигнутом при

традиционном получении порошков тантала восстановлением K_2TaF_7 [4].

Характеристики анодов, изготовленных из порошков, полученных в исследуемых расплавах, приведены в табл. 3. Максимальный удельный заряд анодов $Q > 50000$ $мкКл \cdot \Gamma^{-1}$ был достигнут при $S_{уд} > 3$ $M^2 \cdot \Gamma^{-1}$. При этом большие значения радиальной усадки ($\Delta d/d$) свидетельствуют о возможности уменьшения температуры спекания (t_s) без существенного снижения механической прочности анодов, а следовательно, и дальнейшего повышения их заряда. Существенное увеличение Q при снижении напряжения (U_f) формовки (анодирования) с 30 до 10 В объясняется особенностями структуры анодов, полученных из порошков с высокоразвитой поверхностью.

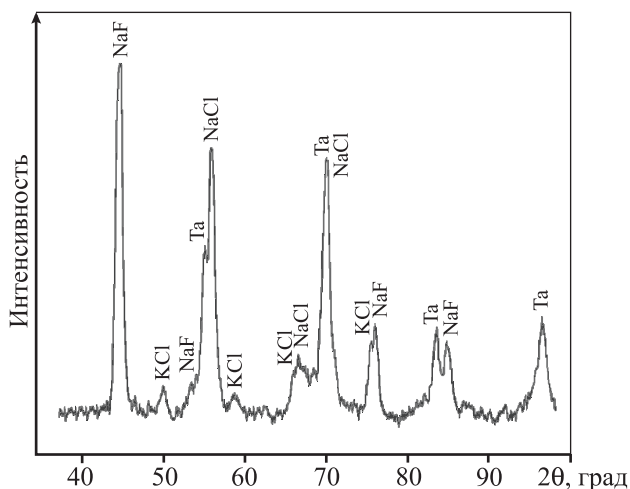


Рис. 3. Фрагмент дифрактограммы застывшей реакционной массы после восстановления смеси $K_2Ta_2O_3F_6 - K_3TaOF_6$

Выводы

1. Выполнен термодинамический анализ реакций восстановления натрием комплексных оксифторидных соединений тантала. На основе полученных данных в качестве прекурсоров предложены следующие КСТ: K_2TaOF_5 , $K_2Ta_2O_3F_6$, $KTaOF_4$ и K_3TaOF_6 .

2. С использованием выбранных КСТ по натриетермической технологии получены порошки тантала с удельной поверхностью на уровне

$3\text{--}5\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и низким содержанием примесей, которые могут служить исходным материалом для создания конденсаторного порошка с удельным зарядом на уровне $70000\text{--}100000\text{ мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 12-03-9880 p_север_a) и гранта «Ведущие научные школы» (НШ-487.2014.3).

Литература

1. Balaji T., Govindaiah R., Sharma M.K. et al. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications // Mater. Lett. 2002. Vol. 56. No. 4. P. 560—563.
2. Purushotham Y., Ravindranath K., Kuma A. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system // Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27. No. 3. P. 571—576.
3. Pat. 7679885 (US). Tantalum powder and methods of manufacturing same / Mizusaki Y., Iijima H., Noguchi Y. 16.03. 2010.
4. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Preparation of high purity tantalum powders by sodium thermal reduction // Inorganic Materials. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 903—907; Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю. Получение высокочистых порошков тантала натриетермическим методом // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 1023—1027.
5. Prokhorova T.Yu., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Effect of tantalum capacitor powder preparation conditions on the dielectric loss tangent of anodes // Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 145—149; Прохорова Т.Ю., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Колосов В.Н. Влияние условий получения танталовых конденсаторных порошков на тангенс угла диэлектрических потерь анодов // Неорган. матер. 2014. Т. 50. No. 2. С. 161—165.
6. Полякова Л.П., Кононова З.А., Кременецкий В.Г., Поляков Е.Г. Влияние кислорода на комплексобразование и электрохимические процессы в расплаве // Электрохимия. 1997. Т. 33. No. 9. С. 1088—1097.
7. Chamelot P., Palau P., Massot L. et al. Electrodeposition process of tantalum (V) species in molten fluorides containing oxide ions // Electrochem. Acta. 2002. Vol. 47. P. 3423—3429.
8. Амосов В.М. К термохимии комплексных галогенидов и оксигалогенидов тантала и ниобия // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1964. No. 3. С. 123—130.
9. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977.
10. Masloboeva S.M., Kuznetsov V.Ya., Zalkind O.A. Synthesis and study of potassium peroxopentafluorotantalate monohydrate // Russ. J. Inorgan. Chem. 2009. Vol. 54. No. 1. P. 17—21; Маслобоева С.М., Кузнецов В.Я., Залкинд О.А. Синтез и исследование моногидрата пероксипентафторотанталата калия // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. No. 1. С. 20—23.
11. Колосов В.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю., Мирошниченко М.Н. Натриетермическое восстановление термообработанного в атмосфере воздуха гептафторотанталата калия // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции: Матер. 2-й Рос. конф. с междунар. участием (г. Санкт-Петербург, 03—06 июня 2013 г.). Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. Ч. 2. С. 139—142.
12. Константинов В.И. Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977.
13. Lin C., Jiang H., Gong H. et al. Low-temperature synthesis of $\text{K}_2\text{Ta}_2\text{O}_3\text{F}_6$ // J. Fluor. Chem. 2012. Vol. 144. P. 171—175.
14. Agulyansky A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004.
15. 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. No. 4. С. 13—20.
16. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // Изв. АН СССР. Металлы. 1985. No. 4. С. 163—164.

References

1. Balaji T., Govindaiah R., Sharma M.K. et al. Sintering and electrical properties of tantalum anodes for capacitor applications. Mater. Lett. 2002. Vol. 56. No. 4. P. 560—563.
2. Purushotham Y., Ravindranath K., Kuma A. Quality improvements in tantalum powder by automation of sodium reduction system. Int. J. Refract. Metal. Hard Mater. 2009. Vol. 27. No. 3. P. 571—576.
3. Mizusaki Y., Iijima H., Noguchi Y. Pat. 7679885 (USA). Tantalum powder and methods of manufacturing same. 2010.
4. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Preparation of high purity tantalum powders by sodium thermal reduction. Inorganic Materials. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 903—907. (In Russ.: Poluchenie vysokochistykh poroshkov tantala natrietermicheskim metodom.

- Neorganicheskie Materialy*. 2012. Vol. 48. No. 9. P. 1023—1027).
5. Prokhorova T.Yu., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Effect of tantalum capacitor powder preparation conditions on the dielectric loss tangent of anodes. *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 145—149. (In Russ.: Vliyanie uslovii polucheniya tantalovykh kondensatornykh poroshkov na tangens ugla dielektricheskikh poter. *Neorganicheskie Materialy*. 2014. Vol. 50. No. 2. P. 161—165).
 6. Polyakova D.P., Kononova Z.A., Kremenetskii V.G., Polyakov E.G. Vliyanie kisloroda na kompleksoobrazovanie i elektrokhimicheskie protsessy v rasplave [The effect of oxygen on the complexation and electrochemical processes in melt]. *Elektrokhiimiya*. 1997. Vol. 33. No. 9. P. 1088—1097.
 7. Chamelot P., Palau P., Massot L. et al. Electrodeposition process of tantalum (V) species in molten fluorides containing oxide ions. *Electrochem. Acta*. 2002. Vol. 47. P. 3423—3429.
 8. Amosov V.M. K termokhimii kompleksnykh galogenidov i oksigalogenidov tantalata i niobiya [On the thermochemistry of complex tantalum and niobium halides and oxyhalides]. *Izv. Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya*. 1964. No. 3. P. 123—130.
 9. Ryabin V.A., Ostroumova M.A., Svit T.F. Termokhimicheskie svoystva veshchestv [Thermodynamic Properties of Substances]. Leningrad: Khimiya, 1977.
 10. Masloboeva S.M., Kuznetsov V.Ya., Zalkind O.A. Synthesis and study of potassium peroxy-pentafluorotantalate monohydrate. *Russ. J. Inorgan. Chem.* 2009. Vol. 54. No. 1. P. 17—21. (In Russ.: Sintez i issledovanie monogidrata perokspentaftorotantalata kaliya. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2009. Vol. 54. No. 1. P. 20—23.).
 11. Kolosov V.N., Orlov V.M., Miroshnichenko M.N., Prokhorova T.Yu. Natrietermicheskoe vosstanovlenie termoobrabotannogo v atmosfere vozdukhа heptaftorotantalata kaliya. In: *Novye podkhody v khimicheskoi tekhnologii mineral'nogo syr'ya. Primenenie ekstraksii i sorbsii*: Mater. 2-oi Ross. konf. s mezhdunarodnym uchastiem [Sodium thermal reduction of potassium heptafluorotantalate heat treated in air atmosphere. In: *New approaches in chemical technology minerals. Use of extraction and sorption*: Mater. 2nd Russian Conf. with Int. participation (St. Petersburg)]. Apatity: Kola Scientific Center RAS. 2013. Pt. 2. P. 139—142.
 12. Konstantinov V.I. Elektroliticheskoe poluchenie tantalata, niobiya i ikh splavov [Electrodeposition of Tantalum, Niobium, and Their Alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
 13. Lin C., Jiang H., Gong H. et al. Low-temperature synthesis of $K_2Ta_2O_3F_6$. *J. Fluor. Chem.* 2012. Vol. 144. P. 171—175.
 14. Agulyansky A. The chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds. Amsterdam: Elsevier, 2004.
 15. Orlov V.M., Kolosov V.N., Belyaevskiy A.T. et al. Morfologiya natrietermicheskikh poroshkov tantalata i niobiya v zavisimosti ot sposoba vosstanovleniya [Morphology of sodium-reduced tantalum and niobium powders versus a method of reducing]. *Pekspektivnye materialy*. 2013. No. 4. C. 13—20.
 16. Rosenberg L.A., Shtel'man S.V. Sostoyanie kisloroda v tantalovykh poroshkakh [Oxygen species in tantalum powders]. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally*. 1985. No. 4. P. 163—164.