

文章编号: 1004-0609(2005)06-0893-07

新型电解电容器阳极材料低价铌氧化物的制备^①

李 荐¹, 易丹青¹, 温俊杰², 钟海云²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 分别采用 Mg 还原 Nb₂O₅ 工艺、高能球磨工艺和 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺制备了低价铌氧化物。结果表明: Mg 还原 Nb₂O₅ 工艺反应不易控制, 产物物相复杂、粒度粗、粒形简单, 以其为原料制作的阳极比容低、内阻高; 高能球磨工艺制备的低价铌氧化物粒度细, 比容可达 107 mF · V/g, 但由于引入了杂质, 漏电流大; Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺制备的低价铌氧化物具有优良的电性能, 比容、损耗、漏电流(*K* 值) 分别达到 69.5 mF · V/g、11.25%、 1.8×10^{-4} μA/(μF · V), 其电性能指标优于 FTa16-300 电容器钽粉国家标准。

关键词: 低价铌氧化物; 电解电容器阳极; 电性能

中图分类号: TM 53; TB 34

文献标识码: A

Preparation of new electrolytic capacitor anode of niobium suboxide

LI Jian^{1, 2}, YI Dan-qing¹, WEN Jun-jie², ZHONG Hai-yun²

(1. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Metallurgical Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The preparation of niobium suboxide by Mg reduction procedure, high energy ball milling procedure and Nb reduction Nb₂O₅ procedure was introduced, respectively. The Mg reduction procedure is difficult to control, and the production phase is complex, with comparatively coarse particle size and simpleness granule figure. The specific capacity is smaller, and the loss is higher than that of anodes prepared by two other processes. The particle size of production of high energy ball milling procedure is fine, and its specific capacity is 107 mF · V/g. Induction of impurity results in higher leak current. The electrical property of Nb suboxide of preparation by Nb reduction Nb₂O₅ procedure is eximious. The specific capacity is 69.5 mF · V/g, the loss is 11.25%, leakage current (*K*) is 1.8×10^{-4} μA/(μF · V), and its electrical properties are better than those of the national standard of FTa16-300 tantalum powder for capacitor.

Key words: niobium suboxide; electrolytic capacitor anode; electrical property

电解电容器是电子仪器中广泛使用的基础元件之一, 与其他类型电容器相比, 其主要特点是容量体积比大。从理论上说, 具有阀金属性质的材料都有可能成为电解电容器的阳极材料。但目前已工业化生产的只有铝电解电容器和钽电解电容器。一般

说来, 铝电解电容器在可靠性、高频性能等方面较钽电解电容器差, 多用于对可靠性要求不很高的场合; 钽电解电容器性能好、可靠性高, 多用于军工、航天等领域^[1, 2], 由于钽电解电容器成本高, 使其在民用及高科技领域的应用受到影响。

① 收稿日期: 2004-11-12; 修订日期: 2005-03-21

作者简介: 李 荐(1969-), 男, 工程师, 博士。

通讯作者: 李 荐, 博士; 电话: 0731-8836320; E-mail: zilliao2000@126.com

与钽相比, 铌资源丰富、价格低, 因此从 20 世纪五六十年代开始就有许多研究者对铌电解电容器进行过研究, 试图“以铌代钽”。我国在 20 世纪七八十年代也开展过这方面的研究探索, 虽然也取得了一定的成果, 但受多种因素影响, 铌电解电容器并未实现产业化^[2, 3]。

铌阳极氧化膜(Nb_2O_5)的电性能比钽阳极氧化膜(Ta_2O_5)的差, 导致铌电解电容器在可靠性、漏电流、搁置性能等方面较钽电解电容器差。机理研究认为^[4~6], 这主要是铌阳极氧化膜(Nb_2O_5)中氧向基体迁移的速度比钽阳极氧化膜(Ta_2O_5)中氧向基体迁移的速度快造成的。

资料显示, 铌的低价氧化物特别是 NbO , 具有与金属相近的良好导电能力^[7]。本文作者已进行的研究表明, 以其为原料制造的阳极在电解氧化时, 与铝、钽、铌等阀金属相似, 能够在阳极表面形成具有优良介电性能的氧化膜。这些特点为低价铌氧化物成为电解电容器阳极材料奠定了基础。

最近的一些研究已经表明^[8~10], 以低价铌氧化物为原料制造电解电容器阳极, 能够获得比用纯铌为原料更好的电性能, 低价铌氧化物电解电容器很有可能成为一种廉价、高性能的新型电解电容器^[11~13], 但目前其阳极材料-低价铌氧化物的制备研究还未见到详细的报道。由于材料的性质是电

容器阳极性能的决定性因素之一, 而材料的性质是由其制备工艺决定的, 因此研究低价铌氧化物的制备工艺, 对低价铌氧化物电解电容器的实用化具有十分重要的意义。

1 实验

1.1 实验原料

氢化铌粉末是以二次电子轰击铌锭为原料, 通过氢化、球磨、除杂工艺制备。制备的氢化铌粉末及实验所用的 Nb_2O_5 原料性能和化学成分列于表 1, 其 SEM 像如图 1 所示。实验所用镁粉纯度为 99%、粒度为 0.3 mm。

1.2 阳极制造方法

在 80 MPa 压力下, 将粉末压制成 $d\ 3.5\text{ mm}$ 的阳极块, 每只阳极 0.2 g, 然后在 $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下(特别注明的除外), 真空(压力 $< 2\times 10^{-2}\text{ Pa}$)烧结 20 min 制成烧结阳极体。

1.3 阳极氧化

为了在烧结阳极表面形成具有介电功能的氧化膜层, 将阳极在 0.01% H_3PO_4 溶液中进行恒流电

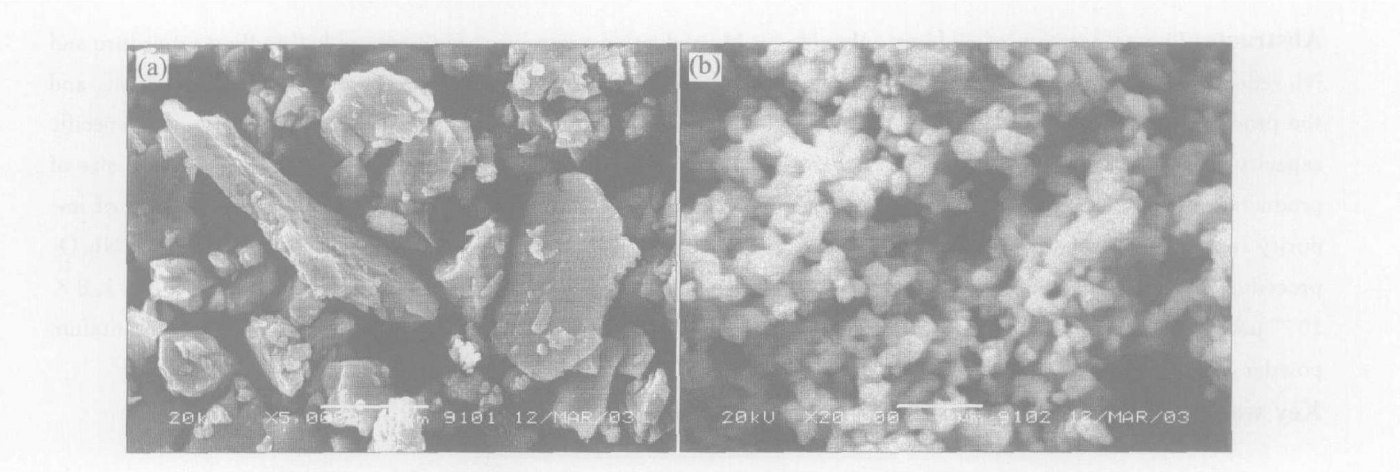


图 1 原料 NbH、 Nb_2O_5 粉末的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of NbH(a) and Nb_2O_5 (b) powder

表 1 NbH、 Nb_2O_5 粉末原料的性能和成分

Table 1 Composition and characteristics of NbH, Nb_2O_5 powder(mass fraction, %)

Sample	Ta	O	Cr	Ni	Fe	Mo	K	Fsss/ μm	Apparent density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
NbH	0.040 0	2.030 0	0.001 5	0.002 2	0.005 0	0.001 0	0.001 5	1.50	1.51
Nb_2O_5	0.035 0	—	0.001 5	0.001 0	0.003 0	0.000 7	0.002 0	4.50	0.90

解, 阴极为银片, 温度 90 ℃, 电流密度 60 mA/g, 最终电压 30 V, 恒压 2 h。

1.4 检测分析

X 射线衍射分析采用日本产 D/max-rA 型 X-射线衍射仪, 材料显微组织分析采用日本产 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜。

1.5 阳极电性能测试

参照钽粉电性能实验方法国家标准 GB/T 3137-1995, 实验中对低价铌氧化物阳极的比容、损耗、漏电流 3 项指标进行测试。

2 实验原理与工艺

2.1 实验原理

由图 2 的铌-氧相图^[14]可以看出, 在共晶温度 1 915 ℃下, 氧在铌中的溶解度最大, 达到约 9% (摩尔分数, 下同), 600 ℃以下时, 氧在铌中的溶

解度< 1%, 铌的稳定氧化物有 3 种: NbO、NbO₂、Nb₂O₅。

资料报道 NbO 为黑色粉末, 其组成范围为 NbO_{0.94}—NbO_{1.04}, 属立方晶体, 由于在其晶格中含有高达 25% 的空位, 使其具有良好的导电性。

能够将 Nb₂O₅ 还原为低价氧化物的还原剂较多, 如: Na、Mg、Ca、Al、H₂、C、Ta 等, 一些相关还原反应及其在不同温度下的标准自由能变化 (ΔG[⊖]) 列于表 2。不同还原剂及还原工艺会对还原产物的粒度、形貌、杂质含量产生不同的影响。对于电容器阳极来说, 在希望其比容高、漏电流小的同时, 还希望其损耗小, 这就要求阳极材料的粒度细、粒形复杂、导电性好。因此对不同制备工艺进行研究、对比, 寻找合理的制备工艺条件, 以获得电性能优良的电解电容器阳极材料。

2.2 制备工艺

实验中分别对 3 种还原工艺进行了研究: 1) Mg 还原 Nb₂O₅ 工艺; 2) 高能球磨 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺; 3) Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺。

2.2.1 Mg 还原 Nb₂O₅ 工艺

将 Nb₂O₅ 原料与镁粉按要求的比例称量, 玛瑙研磨 1 h, 放入两端封闭(留有气体膨胀空间)的管式炉, 升温至所需温度后保温一定时间, 冷却后出炉, 用盐酸充分洗涤, 再用去离子水洗至中性, 80 ℃真空干燥。制备的粉末按第 1 节所述的方法制成阳极, 然后氧化、测试。

2.2.2 高能球磨 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺

将 Nb₂O₅ 与 1.1 倍理论量的 NbH 加入高能球磨(不锈钢管、钢球)中, 球、料、酒精质量比为 8: 1: 4, 球磨 1 h。将产物分为两部分, 一部分先酸洗除杂(方法同本文 2.2.1 节), 然后在 1 000 ℃真空

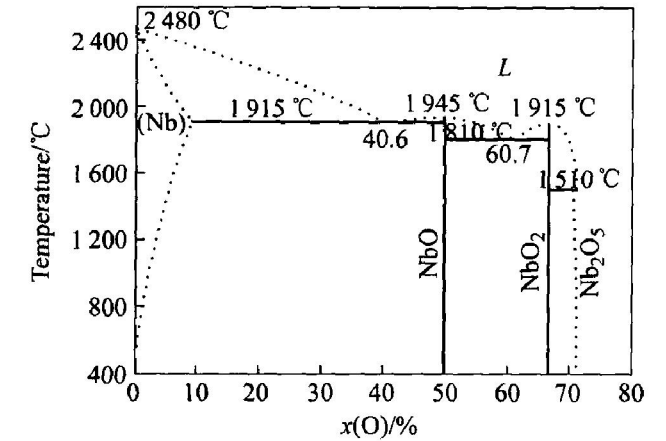


图 2 Nb-O 相图

Fig. 2 Phase diagram of Nb-O system

表 2 Nb₂O₅ 的部分还原反应在不同温度下的 ΔG[⊖]^[15]

Table 2 ΔG[⊖] of Nb₂O₅ reducing reactions at different temperatures

Reaction	ΔG [⊖] /(kJ·mol ⁻¹)				
	1 000 K	1 200 K	1 400 K	1 600 K	1 800 K
Nb ₂ O ₅ + 3Mg= 2NbO+ 3MgO	- 693. 34	- 673. 98	- 643. 84	- 568. 28	- 492. 54
Nb ₂ O ₅ + 5Mg= 2Nb+ 5MgO	- 1 000. 34	- 967. 86	- 917. 30	- 790. 96	- 664. 66
Nb ₂ O ₅ + 2Al= 2NbO+ Al ₂ O ₃	- 574. 85	- 558. 50	- 541. 96	- 525. 24	- 507. 64
Nb ₂ O ₅ + 3H ₂ = 2NbO+ 3H ₂ O	207. 71	191. 22	175. 91	161. 56	148. 77
Nb ₂ O ₅ + 3C= 2NbO+ 3CO	192. 62	82. 32	- 18. 97	- 119. 12	- 217. 44
Nb ₂ O ₅ + Nb= 5NbO ₂	- 141. 18	- 140. 27	- 142. 55	- 145. 32	- 146. 67
Nb ₂ O ₅ + 3Nb= 5NbO	- 232. 84	- 233. 16	- 233. 65	- 234. 26	- 234. 36

焙烧使反应完全,再制成阳极(称为 A 方案);另一部分先 1 000 ℃真空焙烧再酸洗除杂,然后制成阳极(B 方案)。阳极制造、测试方法同前。

2.2.3 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺

将 Nb₂O₅ 与 1.1 倍理论量的 NbH 加入玛瑙磨机中研磨 3 h,然后装入钼坩埚,放入真空炉,保持真空压力小于 2×10⁻² Pa,温度 1 000 ℃,保温 40 min,然后冷却至室温出炉。阳极制造、测试方法同前。

3 结果及讨论

3.1 Mg 还原 Nb₂O₅ 工艺

实验结果列于表 3。当镁用量与理论量之比小于 1.5 时,所得产物制成的阳极无容量;镁用量与理论量之比大于 1.7 时,比容大于 30 mF·V/g, K = 3.33×10⁻⁴ μA/(mF·V),但损耗较大(>28%),说明粉末的导电性较差。

Mg-5 实验产物的 X 射线衍射谱及显微组织如图 3、4 所示。可以看出,镁还原产物物相复杂,除有 Nb 及其低价氧化物 NbO₂、NbO 外,还有大量的 MgO 及铌与镁的复杂氧化物 MgNb₂O_{3.67},虽然经过强化酸洗但仍未能有效除去。由其 SEM 像可



图 4 镁还原产物的 SEM 像

Fig. 4 SEM image of production of Mg reduction

以看出,产物粉末的粒度粗,粒形简单,这是产物比容低的原因。

3.2 高能球磨 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺

实验结果列于表 4, A 方案制成阳极的 SEM 像如图 5 所示。由表 4 可以看出:1) 阳极采用 1 100 ℃烧结时,比容可达 107 mF·V/g;2) 先酸洗除杂后真空焙烧的阳极(A 方案)比先真空焙烧后酸洗除杂的阳极(B 方案)比容低、损耗小。这是由于 Nb₂O₅(4.55 g/cm³)与 Nb(8.75 g/cm³)的密度相差较大,在酸洗除杂的液-固反应过程中使已经混合均匀的粉末重新分离,导致在下一步的高温真空反应过程中,Nb₂O₅与 Nb 不能有效接触反应,有一些 Nb₂O₅进入阳极体,图 5 证实了这种现象的存在。由于 Nb₂O₅不能形成容量,因此其比容比 B 方案的低;未能与 Nb₂O⁵反应的 Nb 增强了阳极的导电性,故损耗较小。3) B 方案阳极比 A 方案阳极漏电流大。这是由于真空焙烧时,由高能球磨引入的杂质在高温下扩散进入基体材料中,与铌及其氧化物反应形成固溶体或化合物,使后续酸洗过程不能有效地除去杂质,导致阳极漏电流大。

总之,高能球磨是一种非常有效的粉碎、混合

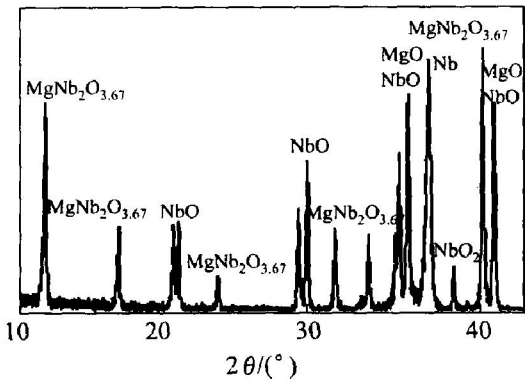


图 3 镁还原产物的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of production of Mg reduction

表 3 镁还原法实验结果

Table 3 Experimental results of Mg reduction

Sample No.	Ratio of Mg dosage to theoretical one	Roasting temperature/℃	Roasting time/min	Production color	Capacity/(μF·V·g ⁻¹)	Loss/%	K/(μA·μF ⁻¹ ·V ⁻¹)
Mg-1	1.1	400	120	Offwhite	Nothing	—	—
Mg-2	1.5	500	180	Offwhite	Nothing	—	—
Mg-3	1.5	1 000	40	Grey black	Nothing	—	—
Mg-4	1.7	1 000	40	Brown	30 500	34.0	3.33×10 ⁻⁴
Mg-5	1.8	1 000	40	Brown	37 500	28.4	3.33×10 ⁻⁴

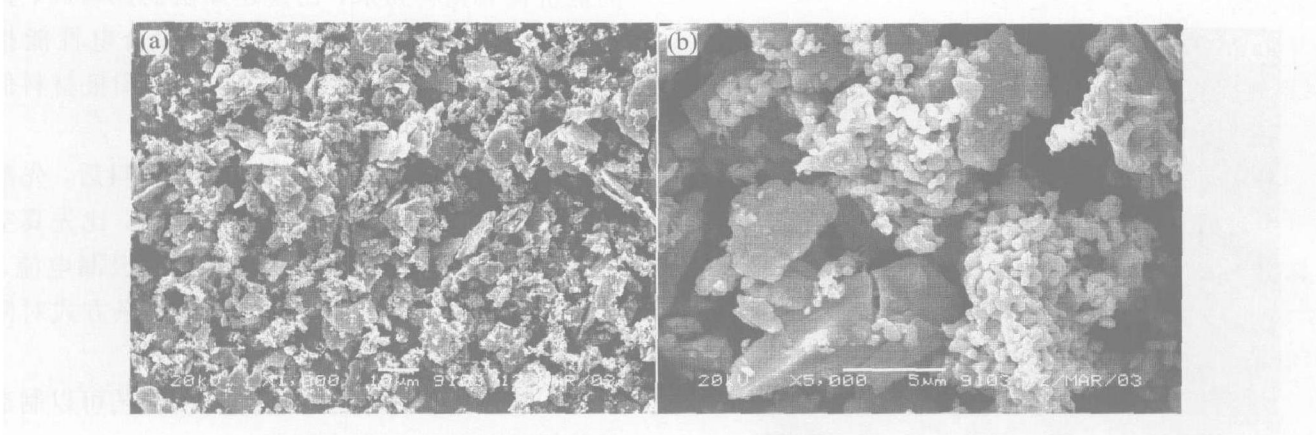


图 5 高能球磨法制备的低价铌氧化物的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of niobium suboxide powder prepared by high energy ball milling

表 4 高能球磨还原法实验结果

Table 4 Results of reduction by high energy ball milling

Sample No.	Anode sinter temperature/ °C	Sintering time/ min	Project	Capacity/ (mF · V · g ⁻¹)	Loss/ %	K/ (μA · μF ⁻¹ · V ⁻¹)
1	1 100	40	B	107. 00	25. 5	1. 62 × 10 ⁻²
2	1 100	40	A	58. 80	20. 9	2. 72 × 10 ⁻⁴
3	1 200	20	B	74. 40	28. 4	2. 69 × 10 ⁻³
4	1 200	20	A	59. 25	26. 7	1. 43 × 10 ⁻⁴
5	1 300	20	B	51. 60	13. 3	2. 45 × 10 ⁻³
6	1 300	20	A	37. 95	12. 4	7. 25 × 10 ⁻⁵

手段,但不可避免地引入了杂质,对制备电解电容器阳极材料用低价铌氧化物来说,采用何种方式除去杂质对电容器阳极电性能有很大影响。

本工艺高能球磨只 1 h,就获得了比容可达 107 mF · V/g 的产物,如果延长球磨时间应该能进一步提高比容,但引入的杂质也会更多。如果采用不引入或少引入杂质的材料来制造高能球磨的筒体、搅拌、球,例如采用钽、铌、氧化锆、玛瑙等材料,则可以推测该工艺能获得更好的效果,既可以省去除杂的工序,又可以通过增加球磨时间的方法获得更高比容的产物,因此这是一条非常值得研究探索的工艺路线。

3.3 Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺

Nb 还原 Nb₂O₅ 工艺制备的低价铌氧化物粉末的 X 射线衍射谱和 SEM 像分别如图 6 和 7 所示,由图 6 可以看出,合成的低价铌氧化物主要物相为 NbO,同时还存在少量 NbO₂ 及 Nb 的物相。由图 7 可以看出: 1) 低价铌氧化物粉末的大颗粒是由许多小颗粒组成的粉末团聚体,这有利于提高粉末的

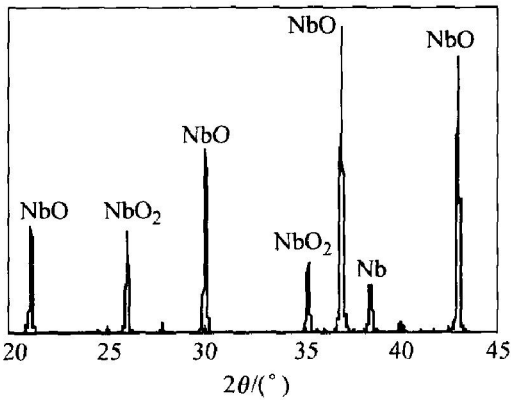


图 6 低价铌氧化物的 X 射线衍射谱

Fig. 6 XRD pattern of niobium suboxide powder

流动性,对电容器阳极制造工艺中的粉末压制成型有利; 2) 在粉末颗粒中有一定数量的片状颗粒,这些片状颗粒的粒径约 1~ 5 μm,并且较为均匀地分布在整个假颗粒中,这对增加粉末之间接触面积,减小接触电阻,即减小阳极损耗有利; 3) 从图 7(c) 中的高倍像可以明显看出,在粉末颗粒上不但“长着”许多小“突起”,而且“突起”之间还存在有明显

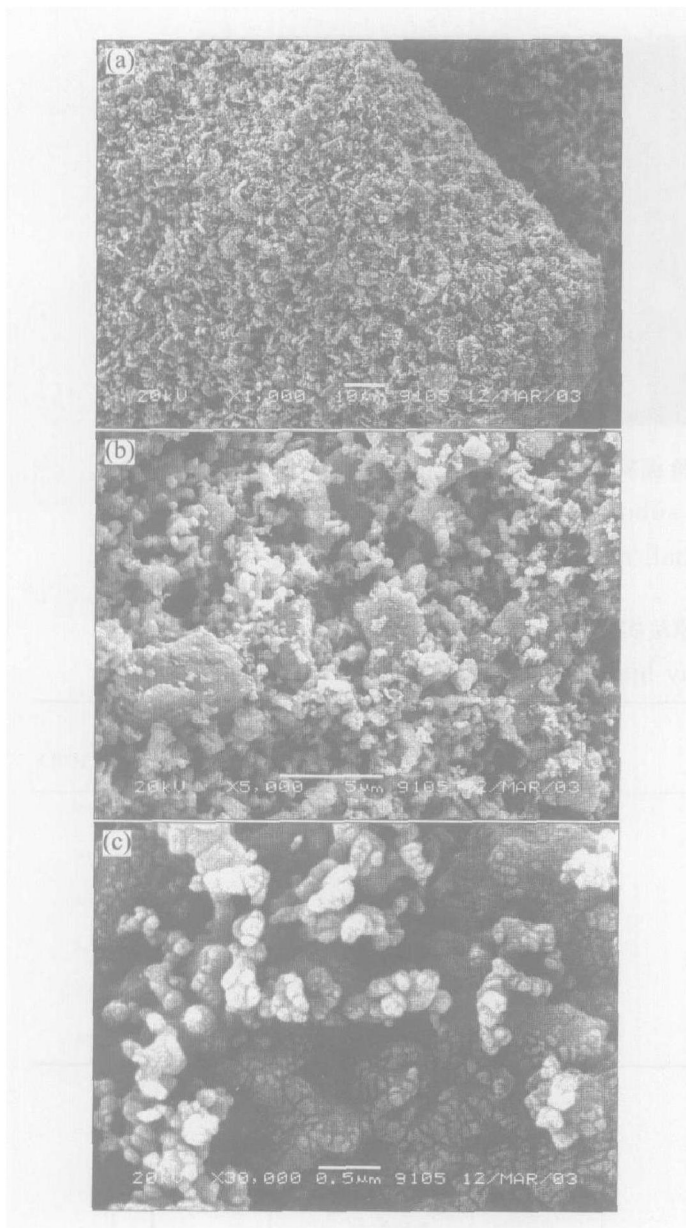


图 7 合成低价铌氧化物的 SEM 像

Fig. 7 SEM images of niobium suboxide

“沟壑”，这对提高粉末比表面积、增加阳极比容非常有利。因此，从粉末的微观形貌来看，这种低价铌氧化物粉末很适合做电解电容器阳极材料。将制备的产物粉末制成阳极，经测试其比容为 $69.50 \text{ mF} \cdot \text{V/g}$ 、损耗为 11.25% 、漏电流(K 值)为 $1.8 \times 10^{-4} \mu\text{A} \cdot \mu\text{F}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ ，该电性能指标优于 FTa16-300 电容器钽粉国家标准。

4 结论

1) 与镁还原法及高能球磨法相比，铌还原法采用 Nb 为还原剂、玛瑙研磨混合，不引入(或极少引入)有害杂质，减轻了后续工序的除杂压力，保证了产物纯度，同时也简化了工艺。由铌还原法制备的低价铌氧化物粉末，比镁还原法的比容高、损耗

小、漏电流低；比高能球磨法的综合电性能指标好。因此铌还原法更适合制备电容器阳极材料低价铌氧化物。

2) 高能球磨工艺中，高能球磨混料后，先酸洗除杂后真空焙烧制备的低价铌氧化物，比先真空焙烧后酸洗除杂的杂质含量低，所制阳极漏电流、损耗较小，但比容也较低，说明杂质洗涤方式对阳极电性能有较大影响。

3) 采用与钽电解电容器相近的工艺可以制造出低价铌氧化物电解电容器阳极。

REFERENCES

- [1] 何季麟. 钽铌电子材料新进展[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 291-300.
HE Jilin. New development of tantalum and niobium electronic materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(S1): 291-300.
- [2] 李春光, 钟景明, 高 勇, 等. 铌电容器及其电介质的稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1401-1406.
LI Chun-guang, ZHONG Jing-ming, GAO Yong, et al. Niobium capacitor and its dielectric stability[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(6): 1401-1406.
- [3] 钟 晖, 李 荐, 戴艳阳, 等. 铌电解电容器最新研究发展动态[J]. 稀有金属, 2002, 26(2): 139-142.
ZHONG Hui, LI Jian, DAI Yan-yan, et al. Latest development and research on electrolytic niobium capacitor[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2002, 26(2): 139-142.
- [4] Fedorenko A I, Starikov V V, Pozdeev Y L, et al. Layer systems on the base of nitrogen-doped tantalum with enhanced stability[J]. Crystal Research and Technology, 1997, 32(6): 843-848.
- [5] QIU Yong-jian, Smyth D, Kimmel J. The stabilization of niobium solid electrolyte capacitors[J]. Active and Passive Electronic Components, 2002, 25(2): 201-209.
- [6] Pozdeev Y. Reliability comparison of tantalum and niobium solid electrolytic capacitors[J]. Quality and Reliability Engineering International, 1998, 14(2): 79-82.
- [7] 申泮文, 车云霞, 罗裕基, 等. 无机化学丛书(第八卷)(钛分族、钒分族、铬分族)[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 356-357.
SHEN Pan-wen, CHE Yun-xia, LUO Yu-ji, et al. Series of Inorganic Chemistry(No. 8 Ti, V, Cr) [M].

- Beijing: Science Press, 1998. 356.
- [8] Kimmel J L, Kitchell R W, Fife J A. Methods to Partially Reduce a Niobium Metal Oxide and Oxygen Reduced Niobium Oxides for Capacitor Anodes[P]. US 6373685 B1, 2002 - 04 - 16.
- [9] Fife J A. Partial Reduction of Niobium Pentoxide for Its Use As a Capacitor Anode[P]. US 6416730 B1, 2002 - 07 - 09.
- [10] Schnitter C, Reichert, K. Niobium Based Electrolytic Capacitor Anode[P]. WO 2002017338 A1, 2002 - 02 - 28.
- [11] Kimmel J L, Redd R V. Refractory Metal Suboxide Powders Suitable for Sintered Capacitor Anodes[P]. WO 2002037513 A2, 2002 - 05 - 10.
- [12] Kimmel J L, Kitchell R W, Fife J A. Oxygen Deficient Niobium Oxides Prepared with Oxygen Getters for Anodes and Capacitors[P]. WO 2001071738 A2, 2001 - 09 - 27.
- [13] Kimmel J L, Kitchell R W, Fife J A. Methods to Partially Reduce a Niobium Metal Oxide, and Oxygen Reduced Niobium Oxides As Capacitor Electrodes [P]. US 20010036056 A1, 2001 - 11 - 01.
- [14] David R L Jr. Binary Alloy Phase Diagrams(2nd ed) [M]. American Society for Metals, 1987. 1683 - 1684.
- [15] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 8.
- LIANG Yir-jiao, CHE Yin-chang. Handbook of Inorganic Compound Thermodynamics Data[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993. 8.
- (编辑 龙怀中)