

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0291-10

钽铌电子材料新进展^①

何季麟

(宁夏东方有色金属集团有限公司, 石嘴山 753000)

摘 要: 通过降低杂质含量、改善物理性能等新技术以及 Ta_2O_5 钠还原制取高比电容钽粉、 TaCl_5 低温钠还原制取纳米级钽粉的新工艺方法, 生产了性能优良的高比容钽粉, 并研究了其微观结构; 同时开发了制造高比电容铌粉、一氧化铌粉的新技术, 制得了高性能的电容器级铌粉和一氧化铌粉, 为铌电容器作为一种新类型电容器产业参与竞争提供了优质的基础材料。

关键词: 高比电容钽粉; 高比电容铌粉; 一氧化铌粉; 物理性能

New development of tantalum and niobium electronic materials

HE Ji-lin

(Ningxia Orient Nonferrous Metals Group Co. Ltd., Shizuishan 753000, China)

Abstract: By some new techniques of reducing impurity and improving physical properties, and by sodium reducing Ta_2O_5 , tantalum powders with high capacitance and other excellent properties were produced, the morphologies were also studied. And by some new techniques of producing niobium or niobium monoxide powders, niobium/niobium monoxide powders with high capacitance were also obtained, which has supplied excellent fundamental material for niobium capacitors.

Key words: high capacitance tantalum powder; high capacitance niobium powder; niobium oxide powder; physical properties

钽、铌金属是电子、冶金、化工等行业重要的功能材料。钽的应用领域见图 1。由图 1 可以看出钽在电容器行业中用量最大, 约占总耗量的 61%。

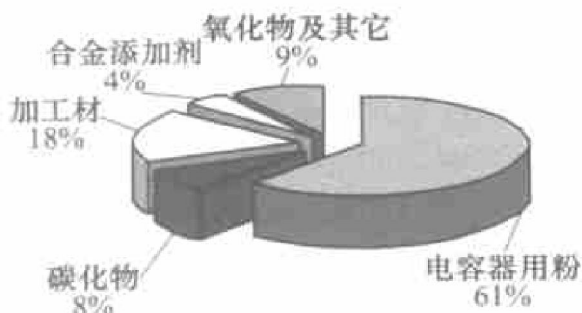


图 1 钽的应用领域

金属钽的表面能形成致密、稳定、介电强度高的无定形氧化膜, 易于准确地控制其阳极氧化工艺, 同时钽粉烧结块可以在很小的体积内获得很大

的比表面积。因此, 以钽粉烧结块为阳极制成的钽电容器体积小、容量大、可靠性高、寿命长, 常规条件下比其它电容器体积小、容量高、功能稳定, 而且能在许多其它电容器不能胜任的严峻条件下正常工作, 因而获得广泛的应用。

钽电容器阳极钽块的剖面结构见图 2。从图 2 可以看出钽颗粒内部纯钽芯子互相结合并与阳极引线连结形成阳极, 而 MnO_2 层因 Ta_2O_5 介电层的隔离作用可与外壳相连而形成阴极。

电子工业日新月异的发展要求固体钽电容器体积更小, 容量更大, 性能价格比更优, 因而促使钽电容器制造者向钽电容器微型化、高比电容 (CV) 化和低等效串联电阻 (ESR) 化努力^[1], 因而固体钽电容器的电容量越来越高, 体积却越来越小。为了满足电容器的更高要求, 钽粉生产者必须

① 作者简介: 何季麟(1946-), 男, 教授级高工, 中国工程院院士。
通讯作者: 何季麟, 院士; 电话: 0952-2019468

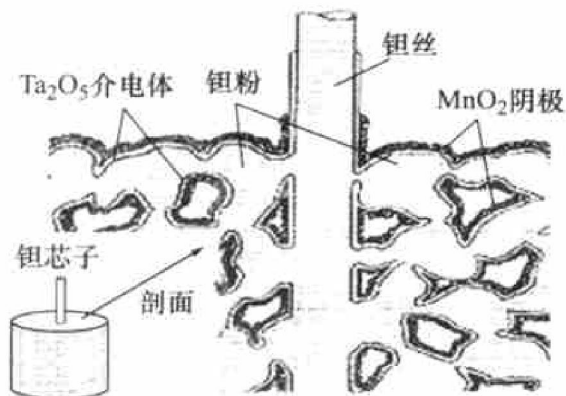


图2 钽电容器示意图

不断地提高钠还原钽粉的性能，竞相开发出一次粒子平均粒径小于 $0.1 \mu\text{m}$ ，比表面积越来越大的钽粉^[2,3]。但是，钽粉粒径越细，越难保证钽电容器及其制造工艺所要求的良好化学性能和物理性能，这是钽粉生产者及钽电容器制造者当前共同面临的技术难题。

铌和钽为同一族元素，有许多相似的性能，且铌资源丰富，近年来已成功开发出具有低成本高性能的以铌粉或一氧化铌粉为主要原料的铌电容器^[4,5]，并投放市场。

1 中国高比电容钽铌粉末发展进程

代表中国钽铌工业整体水平的宁夏东方有色金属集团公司，近年来致力于高比电容钽粉末的研发与生产，技术装备水平不断提高。公司对氟钽酸钾 (K_2TaF_7) 钠还原钽粉的微观结构进行了研究，针对其特点，尤其是对物理性能进行调控，开发出了一次粒子晶粒控制技术、杂质控制技术、粉末团化技术等多项新技术。近年来又开发出了以 Ta_2O_5 为原料制取 $100 \text{ mF}\cdot\text{V/g}$ 以上高比电容钽粉的新工艺，并开展了 TaCl_5 低温钠还原制取纳米级钽粉的新方法研究。目前，中国宁夏已形成了不同耐压程度（高、中、低压）5, 10, 30, 50, 70, 100 $\text{mF}\cdot\text{V/g}$ 全系列电容器级钽粉的产品结构。150 K 的电容器级钽粉已供用户试用。高比电容钽粉发展进程如图3所示。

宁夏东方有色金属集团公司已成功开发出电容器级铌粉及一氧化铌粉，并开发出分别以铌锭、氟铌酸钾和五氧化二铌等为原料的制取高比电容铌粉及一氧化铌粉的多种工艺，研制出适合目前铌电容器制造者所能使用的 70~100 $\text{mF}\cdot\text{V/g}$ 高比电容

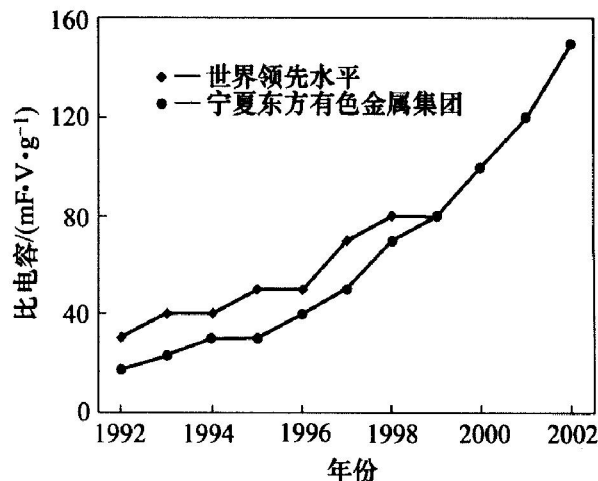


图3 宁夏东方有色金属集团公司高比电容钽粉发展进程

铌粉及一氧化铌粉，产品已批量进入国外市场，其开发进程如图4所示。

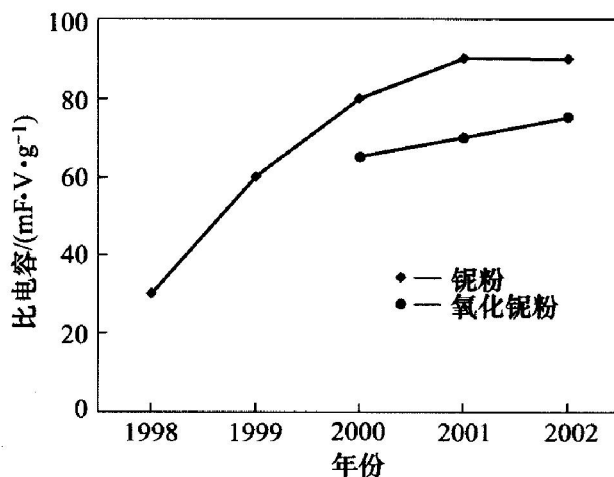


图4 宁夏东方有色金属集团公司高比电容铌粉及一氧化铌粉的发展进程

2 高比电容钽粉

钠还原钽粉末为一种孔隙度十分发达的球团颗粒，如何控制球团钽颗粒的物理、化学等综合性能，对于新型钽电容器是决定性的前提条件^[6]。因此，各钽粉生产者针对氟钽酸钾钠还原工艺、还原后处理工艺、以及钽粉的物理性能和化学性能的改进等，开展了不断的技术创新和改造工作。

2.1 钠还原钽粉原始粉末微观结构特征

为了研究钠还原钽粉原始粉末一次粒子的内部结构，本文作者采用了一种特殊的制样方法。首先，将钽粉分散地撒在金属（铜或镍）板上，在低于室温时使多孔钽粉颗粒内部填满金属铜或镍，并将钽粒子全部嵌镶包埋，使其中的一次粒子按其原来

的位置固定, 然后切开抛光, 制成薄膜后用离子减薄, 得到能用扫描电镜或者透射电镜进行观察的试样, 可看到钽粉更细微的内部结构。

钠还原高比电容钽粉原始粉末大部分是直径为 10 μm 左右的多孔团聚体, 如图 5 所示。

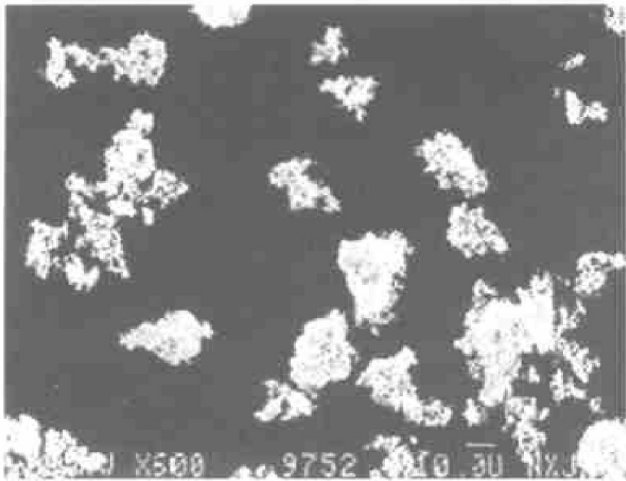


图 5 钠还原高比电容钽粉原始粉末的形貌

图 6 所示是高比电容钽粉一次粒子基本团聚体截面 BEM 像。图像中的白点和线段就是基本团聚体的亚颗粒, 即一次粒子, 黑色部分即嵌镶金属, 也就是基本团聚体的孔隙, 可以看到基本团聚体中从里到外的一次粒子尺寸大小实质上相似, 且分布均匀, 孔隙较多。

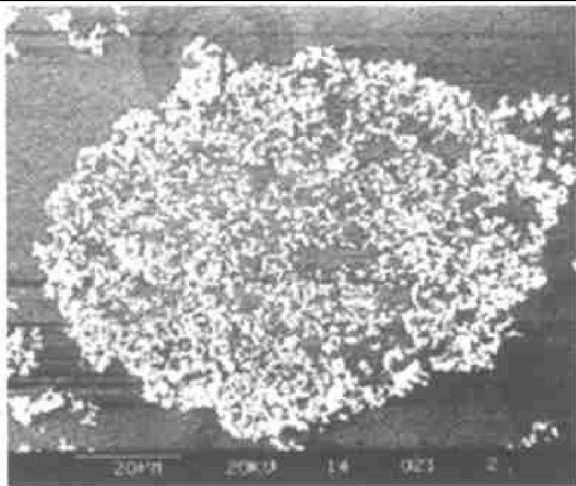


图 6 基本团聚体截面的内部结构

图 7 显示了组成多孔团聚体的一次粒子尺寸大小一致, 分布均匀, 长度略大于径厚, 有弯折及分枝, 互相交织, 充分体现了钽粉的多孔特性。

图 8 所示是一个卷曲的钽粉一次粒子组元的透射电镜像, 可以看到一次粒子多个晶粒呈链状串联

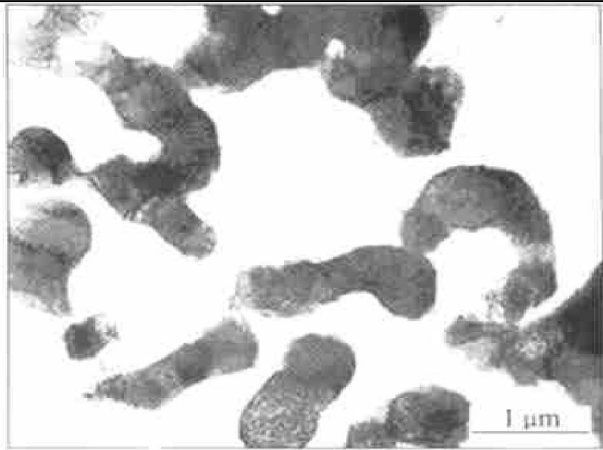


图 7 基本团聚体截面的局部透射电镜像

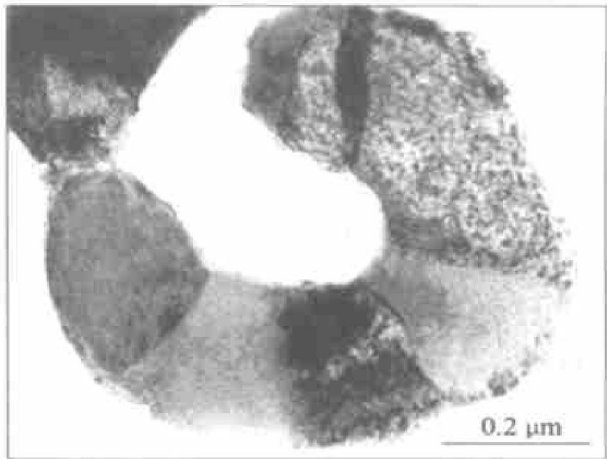


图 8 基本团聚体截面的局部透射电镜像

生长而成。由图 8 还可以清楚地看到晶界, 各晶粒由于取向不同而显示黑白深浅不一。

图 9 所示是钠还原钽粉原始粉末一次粒子晶粒局部(边沿)的截面高分辨透射电镜照片, 可以看到钠还原钽粉表面自然形成的氧化膜厚度为 5~ 8 nm, 中间是钽基体, 钽基体与氧化膜之间是过渡

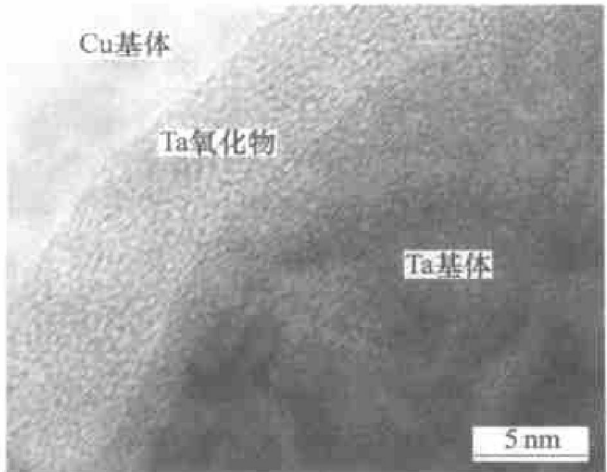


图 9 钽晶粒的截面高分辨率透射电镜像

层。从实验研究可以确定在钽粉原始粉末的基本团聚体中,看不到各粒子生长先后的痕迹。

对钠还原钽粉原始粉末一次粒子的形貌观察表明,高比电容钽粉的粒子非常小,其平均费氏粒径在亚微米级;在显微镜下测量的一次粒子的平均粒径更小,100 mF·V/g 钽粉原始粉末平均粒径小于90 nm。

钽粉是组成钽电解电容器的阳极材料,因而钽粉的质量是决定钽电解电容器质量的关键。通过对还原过程熔盐体系、动力学条件、后处理团化、控氧、掺氮等工艺技术的改进与创新,公司建立了满足新型钽电容要求的钽粉微观结构的途径与方法。钽粉微观结构的研究表明,钽粉的粒子尺寸、颗粒形状、比表面积、孔隙度、大孔率、孔径分布、松装密度等物理性能对小壳号、高容量、低阻抗新型优质钽电容器的产生了重要的影响;而且通过对钽粉微观结构的研究,使我国的高比电容钽粉的整体水平有了一个跨越式的提高,公司对钽粉物理性能的研究与改进在2001年的国际TIC会议上得到了较高的评价。

2.2 钽粉杂质含量的降低

为了降低钽粉中杂质含量,在钽粉的生产过程中选用了优质的防腐材料,原材料氟钽酸钾及稀释剂的生产也开发了新的技术,使其杂质含量得到了大幅度降低。同时开发、应用了在还原过程中避免腐蚀反应设备的工艺技术,使得钠还原钽粉中的Fe、Ni、Cr、C含量得到了大幅降低,300 mF·V/g 钽粉主要杂质的含量变化情况见表1。

表1 300 mF·V/g 钽粉的主要杂质含量(10^{-6})

年份	O	C	Fe+ Ni+ Cr	K+ Na
1992	2 200	50	65	15
1994	2 000	30	50	10
1996	1 700	20	30	8
2000	1 600	20	25	7

由表1可知:氧是钽粉中最主要的杂质,对钽粉电性能有很大的影响。当钽处于高温高真空条件下时,其中的氧以低价氧化物TaO_x形态挥发,其蒸气压为

$$p_{\text{TaO}_x}^0 = c_0 T^{1/2} \times 2.07 \times 10^9 \exp(-6.65 \times 10^4 / T) [1 + c_0 \times 2.7 \times 10^{-2} \times \exp(10^4 / T)]$$

式中 $p_{\text{TaO}_x}^0$ 是TaO_x分压,Pa; c_0 是氧的摩尔浓度,%; T 是绝对温度,K。

高温高真空条件下利用低价氧化物的挥发是钽

精炼脱氧的一种重要方法,但高比电容钽粉在烧结温度($\leq 1\,500\text{ }^\circ\text{C}$)下,其蒸气压为 $p_{\text{TaO}_x}^0 \leq 2.66 \times 10^{-7} \text{ Pa}$,远小于烧结时的真空度($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mmHg}$),故其中的氧不会以TaO_x形态挥发。氧在钽粉中的固溶度为

$$c = 15.8 \times 10^{-970/T}$$

式中 c 为氧的固溶度,用摩尔分数表示,%。

随着钽粉比电容的提高,烧结温度的降低,钽粉的氧含量已接近或高于固溶度,一旦钽粉表面的氧不能在阳极烧结时全部挥发或扩散到钽粉内部,阳极氧化时将会在钽粉颗粒表面形成晶形Ta₂O₅而使无定形Ta₂O₅介电层遭到破坏,造成电击穿,从而使漏电流增大。对高比电容钽粉($> 70 \text{ mF} \cdot \text{V/g}$),过高的氧含量会引起漏电流成倍的增长^[7],因此控制高比电容钽粉的氧含量至关重要。

宁夏东方有色金属集团公司开发出了独特的镁还原降氧工艺、掺氮方法等控氧技术,使高比电容钽粉的氧含量得到很好的控制,尤其对于70 mF·V/g比电容钽粉,其比电容每增加1 mF·V/g,氧含量的增加量低于 50×10^{-6} 。钽粉的氧含量如表2所示。图10所示是掺氮钽片的俄歇电子能谱图(相当于钽粉掺氮 $2\,000 \times 10^{-6}$)。

表2 不同比电容钽粉的氧含量(10^{-6})

产品	30 mF·V/g	40 mF·V/g	50 mF·V/g	70 mF·V/g	100 mF·V/g
宁夏钽粉	1 600	2 200	2 700	3 200	4 500
参照钽粉	2 100	2 400	3 000	3 500	4 900

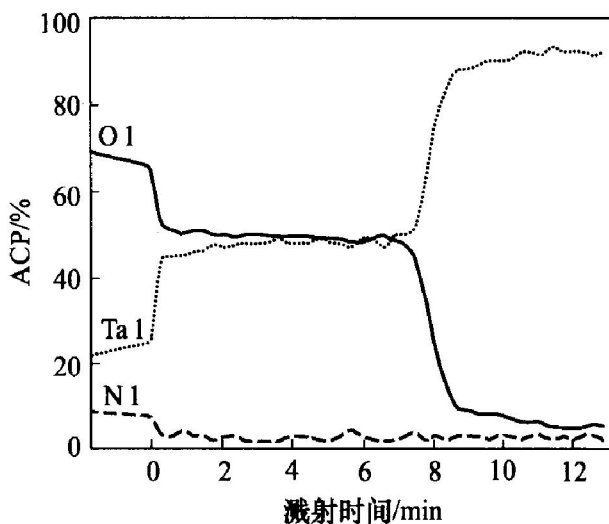


图10 掺氮钽片的俄歇电子能谱图(钽粉掺氮 2×10^{-3})

2.3 钽粉物理性能的改善

高比电容钽粉一次粒子的主要物理特性的典型数据列于表3中(比表面积的测定用ASAP-2021-

CE 氮吸附仪进行)。随着钽粉比电容的提高, 其比表面积增大, 孔隙度增大, 费氏平均粒径减小, 松装密度(SBD)降低, 粒径小于 44 μm 的细粉含量(x)增多。原始粉末必须通过后续处理, 使其具有良好的物理性能, 才能适合电容器制造工艺的要求, 因此钽粉生产者对高比电容粉的物理性能非常重视。

表 3 不同品级钠还原原始粉末的物理性能

粉末品级	粒径/ μm		孔隙率/%	松装密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$x/\%$
	FSSS	SEM 测量				
30 $\text{mF}\cdot\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$	0.75	0.360	80.6	0.95	1.02	58.7
50 $\text{mF}\cdot\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$	0.49	0.200	87.9	0.68	1.50	70.1
70 $\text{mF}\cdot\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$	0.37	0.150	91.2	0.59	1.92	78.2
100 $\text{mF}\cdot\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$	0.27	0.087	93.6	0.46	2.68	84.0
150 $\text{mF}\cdot\text{V}\cdot\text{g}^{-1}$	0.18	0.070	94.8	0.57	3.85	87.4

宁夏东方有色金属集团公司开发的高比电容粉预团化工艺是一种十分卓越的技术。经这种工艺制造的高比电容钽粉粉形接近球形, 松装密度可控, 费氏平均粒径大, 粒径小于 44 μm 的细粉含量少, 成型性、流动性好, 有着优异的物理性能。

2.3.1 钽粉的团化

宁夏东方有色金属集团公司通过对钽粉进行微观结构研究, 调控还原过程各因素, 开发了预团化新技术, 生产了流动性能好、形貌类似球形的高比电容钽粉, 如图 11 所示。而图 12 是用相同的钠还原原始粉末即按照传统方法生产得到的钽粉颗粒的扫描电镜像。由图 12 可以看到, 钽粉颗粒外形有较多的棱角。



图 11 宁夏公司经预团化工艺生产的钽粉形貌

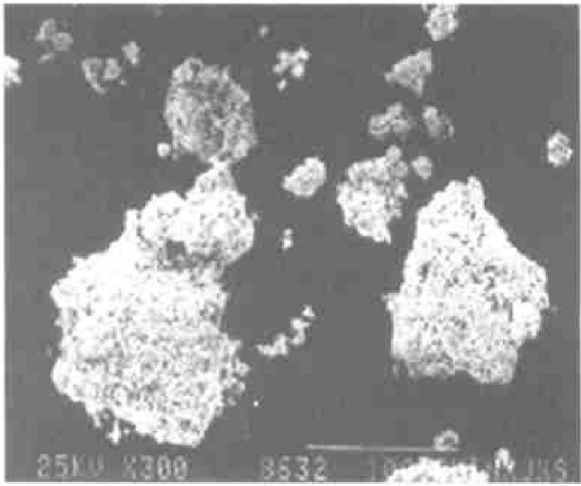


图 12 宁夏公司按照传统方法生产的钽粉形貌

2.3.2 团化后钽粉的物理性能典型值

经预团化工艺生产的高比电容钽粉的物理性能典型值如表 4 所示。

表 4 宁夏高比电容钽粉物理性能的典型值

粉末品级	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	松装密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	费氏粒径/ μm	$x/\%$
30 $\text{mF}\cdot\text{V}/\text{g}$	0.60	1.81	3.22	32.1
40 $\text{mF}\cdot\text{V}/\text{g}$	0.74	1.73	3.02	28.5
50 $\text{mF}\cdot\text{V}/\text{g}$	0.96	1.80	3.17	21.0
70 $\text{mF}\cdot\text{V}/\text{g}$	1.25	1.72	3.35	18.3
100 $\text{mF}\cdot\text{V}/\text{g}$	1.95	1.75	3.08	14.3

将钠还原初始粉末采用滚压、加密制成多孔颗粒, 进行热处理, 得到团化钽粉。这种钽粉形貌类似球形, 粒度分布相对集中, 粒径小于 44 μm 的细粉含量小, 松装密度相近, 流动性好, 成型性好, 烧结阳极块孔隙度好, 经团化的钽粉保证了电容器的优良电气性能。钽粉有合适的松装密度是制作电容器的基础, 大部分电容器制造者希望高比电容钽粉的比电容不同, 但松装密度相近(1.6 - 1.9 g/cm^3), 以适应自动化生产线的要求, 而经预团化工艺生产的高比电容钽粉较好地满足了这一要求。团化后钽粉的费氏平均粒径是钽粉团化效果的象征, 费氏平均粒径大, 则颗粒强度和压块强度高。

2.3.3 钽粉的坏块强度

图 13 所示是两种钽粉压坯强度对比曲线。从图 13 可以看到宁夏公司经预团化工艺生产的高比电容钽粉与相同品级参照粉相比有更好的坏块强度, 从而减少了钽阳极块在钽电容器自动生产线运行进程中的物理损坏。

2.3.4 烧结块的孔径分布

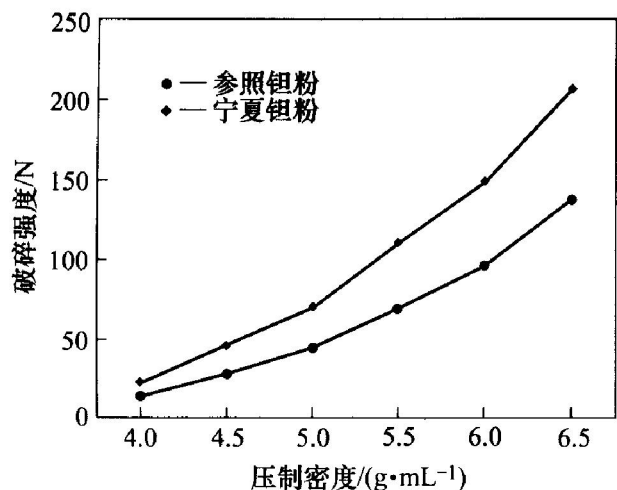


图 13 两种钽粉压块强度的对比

宁夏东方有色金属集团公司用相同的 30 mF·V/g 钠还原钽粉按传统方法得到 A 粉, 用预团化工艺生产得到 B 粉, 以每支 300mg 压制密度为 5.27 g/cm³, 直径为 4.0 mm 的坏块, 在 1 400、1 500 °C 各烧结 15 min, 所得的烧结块用 Autopore II9420 孔径分布仪分析孔径分布, 其结果如图 14 所示。可以看出, B 烧结块比 A 有较多的大孔, 较少的微孔, 有利于电容器制作时的被膜, 从而降低 ESR, 更好地满足了制作大容量电容器的要求。

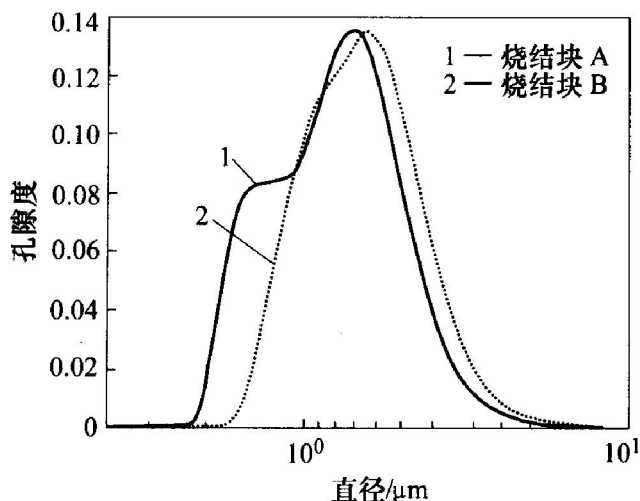


图 14 两种不同方法生产的钽粉烧结块孔隙度

2.3.5 物理性能改善对团化钽粉电性能的影响

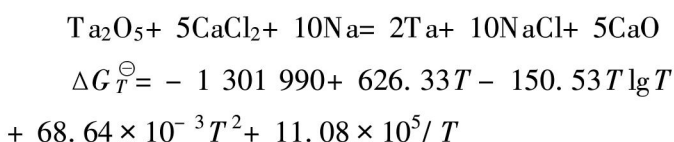
用 70 mF·V/g 钠还原钽粉按传统方法制得 A 粉, 用预团化工艺制得 B 粉。将两种粉分别压制成为质量为 150 mg、直径为 3.0 mm、密度为 5.0 g/cm³ 的坏块, 其坏块中埋有 0.20 mm 的钽丝, 对两种粉进行湿式电性检测, 结果如表 5 所示。可以看出, 经预团化的钽粉漏电流低, 损耗较小, 击穿电压高, 收缩率较小。

3 高比电容钽粉制取新方法的研究

3.1 Ta₂O₅ 钠还原制取高比电容钽粉的新方法

随着钽粉高比电容化的发展趋势, 钽粉生产者一直致力于开发生产更高比电容钽粉的新工艺。宁夏东方有色金属集团公司近年来开发出了一一种以氧化钽为原料制取高比电容钽粉的还原工艺。

根据热力学分析, 钠还原 K₂TaF₇ 能够制得钽粉, 却无法将 Ta₂O₅ 还原成金属钽。当添加 CaCl₂ 和 KCl 作为稀释剂时, 在熔融盐中因有 CaCl₂ 的存在, 反应式为



当温度为 1 000 K 时, $\Delta G_{1\,000}^\ominus = -1\,057\,500$ kJ/mol, 说明反应可以进行, 反应生成物经净化后进行的 X 射线衍射分析见图 15。该反应生成的副产物 NaCl、CaO 和 KCl 等可以用水和盐酸除去, 得到的钽粉经后续处理可制成 100mF·V/g 的高比电容钽粉, 其电性能如表 6 所示。

从图 15 可看出纯钽衍射峰明显, 而不存在其它元素衍射峰, 即 Ta₂O₅ 钠还原反应不生成钽的化合物, 说明该反应可以进行, 并能还原出金属钽的粉末。

表 5 团化钽粉与参考钽粉的湿式电性结果比较

钽粉	漏电流/ (nA·μF ⁻¹ ·V ⁻¹)	比电容/ (μF·V·g ⁻¹)	tg δ/ %	烧结条件		击穿电压/V	收缩率/ %	
				温度/ °C	时间/ min		径向	体积
参照钽粉 A	1.30	70 520	42	1 350	30	128	3.5	9.6
参照钽粉 B	0.43	72 600	31			135	2.8	7.5
团化钽粉 A	0.46	57 930	34	1 400	30	155	7.1	17.0
团化钽粉 B	0.25	59 220	27			160	6.3	15.7

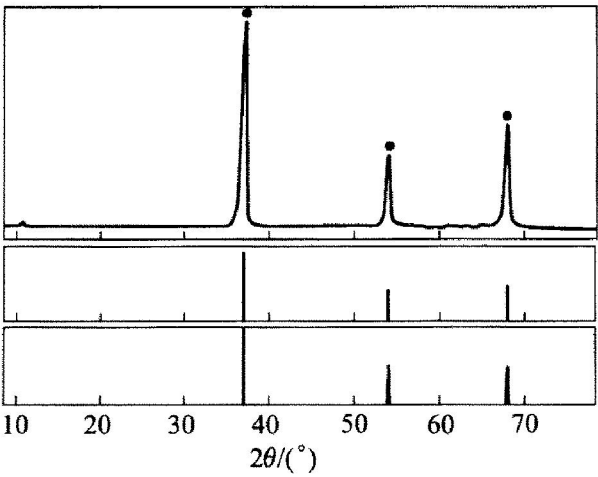


图 15 Ta₂O₅钠还原反应产物的 X 射线衍射谱

表 6 钽粉的电气性能

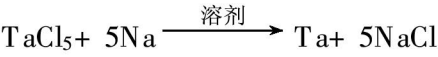
漏电流/ (nA·μF ⁻¹ · V ⁻¹)	比电容/ (mF·V· g ⁻¹)	tg δ/ %	压块密度/ (g·cm ⁻³)	体积收缩 率/ %
1.51	155.8	72.6	4.75	8.6

钽粉烧结温度 1200 ℃, 保留 20 min

由于该工艺采用 Ta₂O₅而不是 K₂TaF₇ 作原料, 因此反应过程及产物中不含氟离子, 有利于环境保护。此外, 该工艺设备简单, 还原过程可控, 有利于工业化生产, 且生产的钽粉比电容高。宁夏公司采用该种工艺生产的高比电容钽粉已提供样品给用户评价。

3.2 TaCl₅ 低温钠还原制取纳米级钽粉的新方法研究

目前该公司正在进行 TaCl₅ 钠还原制取纳米级钽粉新工艺的研究工作, 采用均相还原技术, 通过选择适当的反应溶剂和操作条件, 使还原反应在低温下的均一相里进行, 并可以连续操作。TaCl₅ 低温钠还原工艺原理为



该技术从本质上为生产超细金属粉末创造了条

件, 并可实现连续生产。目前宁夏公司已成功的研制出平均粒径达 30 nm 左右的金属钽粉, 其 TEM 像见图 16 所示。

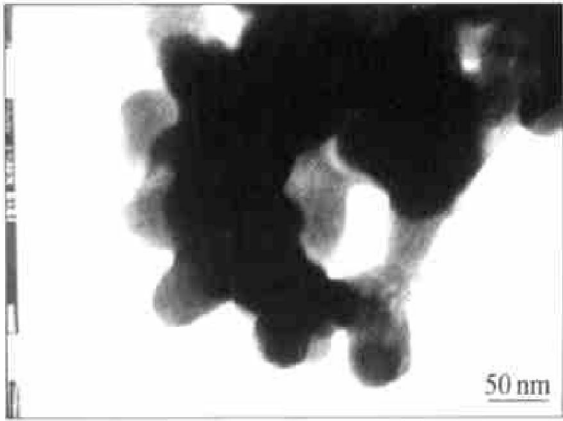


图 16 TaCl₅ 低温钠还原制取的纳米级钽粉 TEM 像

从图 16 可看出, 由于 TaCl₅ 低温钠还原制取的钽粉颗粒太细, 表面活性极大, 存在自然团聚、粘连和结层等现象, 即界面效应和尺寸分布效应。

4 3 种钽粉制取工艺方法的比较

K₂TaF₇ 钠还原、Ta₂O₅ 钠还原和 TaCl₅ 钠还原 3 种工艺方法及所制取钽粉的性能的比较见表 7。从表 7 可以看出, 钠还原工艺已日趋成熟, 所制取的钽粉由于颗粒尺寸相对较粗, 其理化性能易于控制; Ta₂O₅ 钠还原工艺处于研发阶段, 所制取的钽粉颗粒较细, 其理化性能不易控制; TaCl₅ 钠还原工艺还处于探索阶段, 所制取的钽粉颗粒更细, 其理化性能较难控制。

高比电容钽粉的性能现状及发展趋势见表 8。从表 8 中可以看出, 随着电容器级钽、铌粉末制造技术的进一步提高及钽电容器制造工艺技术水平的提高, 所要求的钽粉的比电容量也将随之提高。

表 7 三种钽粉制取方法的比较

比较项目	工艺技术 发展水平	稀释盐或 附产物量	后序处 理工序	原生钽粉粒子 比表面积	比电容量	原生钽粉 粒子活性	原生钽粉 粒子粒径	环境影响
K ₂ TaF ₇ 钠 还原工艺	日超成熟	随比容增加 而增加	复杂	< 4 m ² /g	> 120 K μFV/g	较小, 可在 空气中较短 时间放置	≥100 nm	存在大量 F ⁻ , Cl ⁻
Ta ₂ O ₅ 钠还 原工艺	研究开发阶 段	较少	简单	4~ 12 m ² /g	> 120 K μFV/g	较大, 可在 空气中短时 间放置	100~ 500 nm	很少或基本 没有
TaCl ₅ 钠还 原工艺	探索阶段	很少	简单	> 12 m ² /g	> 150 K μFV/g	非常大, 不 能在空气中 放置	≤50 nm	极少

表 8 高比电容钽粉的性能现状及发展趋势

工艺	品级	原生粒子 粒径/ μm	费氏平均 粒径/ μm	D_{50} (激光)/ μm	BET 比 表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	原粉松装 密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	氧含量/ 10^{-3}	Fe+ Ni+ Cr 含量/ 10^{-6}	比电容 公差/%
钠还原 K_2TaF_7 制取的钽粉	FTW300	< 0.80	2.8	68	0.6	1.81	1.90	< 30	± 5
	FTW700	< 0.40	2.2	60	1.25	1.72	3.20	< 30	± 5
	FTW100K	< 0.20	1.7	53	1.95	1.75	4.5	< 30	± 5
钠还原 Ta_2O_5 新技术制取的 钽粉	FTW120K	< 0.10	1.2	50	2.2	1.5	7.40	< 30	± 7
	FTW150K	< 0.08	1.0	47	3.0	1.4	8.2	< 40	± 7
钠还原 TaCl_5 制取的钽粉	FTW200K	< 0.05	0.85	44	4.0	1.3	10.02	< 50	± 7
	FTW250K	< 0.03	0.8	42	4.8	1.2	11.00	< 50	± 7

5 高比电容钽粉及一氧化钽粉

5.1 钽电容器的发展历史

钽电容器作为一种新型的电子原器件,早在 20 世纪 50, 60 年代就有一些国家进行过研究。我国在 20 世纪 60 年代末至 70 年代中期,也曾因钽资源紧缺与价格飞涨,促使国内积极开展了钽粉及钽电容器研究,研究的进展促使当时的四机部与冶金部联合提出“以钽代铝”的口号,但由于当时钽粉生产技术的落后,以及电容器制作水平、认识水平的限制,没有形成气候。目前,随着钽粉制造技术与电容器制造技术的进步和 MLCC、钽电容器、铝电容的激烈竞争,且钽资源丰富,价格稳定,所以钽电容器的研究又提到了日程上来,世界有名的电容器生产厂家开展了大量的研究工作,英国 AVX 公司和日本 NEC 公司已经成功开发出了钽电容器,并推向了市场。

5.2 钽电容器的竞争优势及市场前景

目前,国外已有多家公司成功开发出性能与钽接近的钽电容器,且规格为 10.0、2.5、1.8 V 的钽电容器已经得到应用,其中小壳号可以替代 MLCC 和低压钽电容器;大壳号可以替代铝电容器。图 17 表示钽电容器的市场定位。钽电容器的主要优点是价格便宜;电阻大、使用安全、工作电压性能好、环境性能优;在短路时不燃烧,可靠性优于钽电容器;形状和结构与传统的片式钽电容器一致,便于产业化。

钽电容器可广泛地应用于 PDA、数码相机、等离子、液晶电视、手提电脑、移动电话中,具有良好的市场前景。预计 2005 年钽电容器将会逐步得到普及,世界钽电容器的销售量将达到几十亿支的水平。

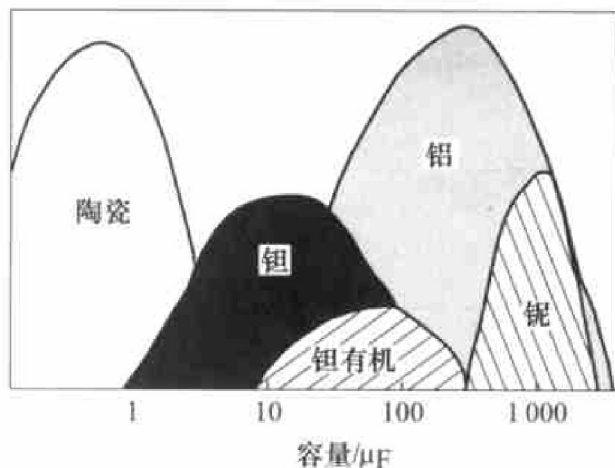


图 17 钽电容器的市场定位

5.3 宁夏东方有色金属集团公司的高比电容钽粉及一氧化钽粉的开发现状

宁夏东方有色金属集团公司近年来致力于电容器级高比电容钽粉、一氧化钽粉制备新工艺技术的开发,成功地开发出了比电容量达到 $100 \text{ mF} \cdot \text{V/g}$ 的高比电容钽粉,高比电容一氧化钽粉的比电容量达到 $75 \text{ mF} \cdot \text{V/g}$ 。表 9 给出了这两种粉末电性能的典型值。

表 9 高比电容钽粉及一氧化钽粉电性能的典型值

粉末	比电容/ ($\mu\text{F} \cdot \text{V} \cdot \text{g}^{-1}$)	漏电流/ ($\text{nA} \cdot \mu\text{F}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)	$\text{tg } \delta / \%$	SHV/ %	烧结温 度/ $^{\circ}\text{C}$	形成电 压/V
Nb	93 360	0.60	44.9	1.9	1 150	30
NbO	78 040	0.28	43	2.1	1 380	30

图 18、19、20 分别为电容器级钽粉、钽粉和一氧化钽粉的 SEM 像。从 SEM 像可以看出,这 3 种粉末粒形相似,只是粒径大小有差别。这对于电容器制造者在已成熟的钽电容器制造工艺基础上开发钽电容器制造工艺非常有利。

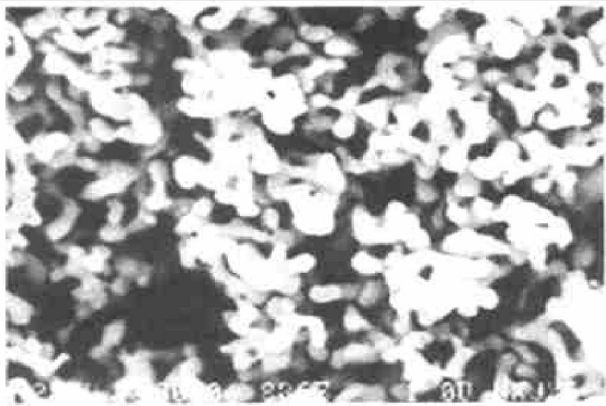


图 18 比电容为 70 mF·V/g 钽粉的形貌

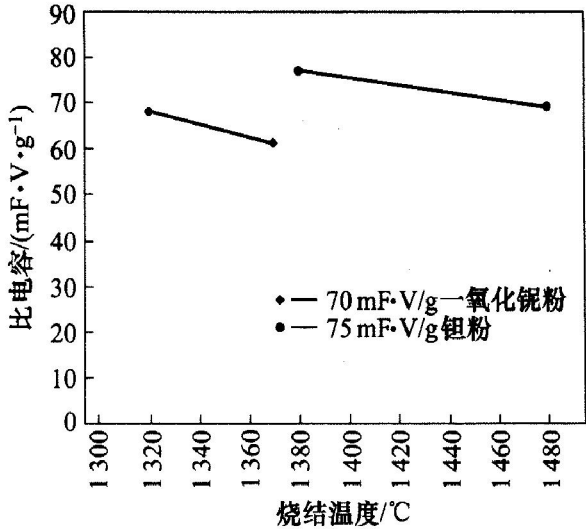


图 21 不同烧结温度下比电容的变化

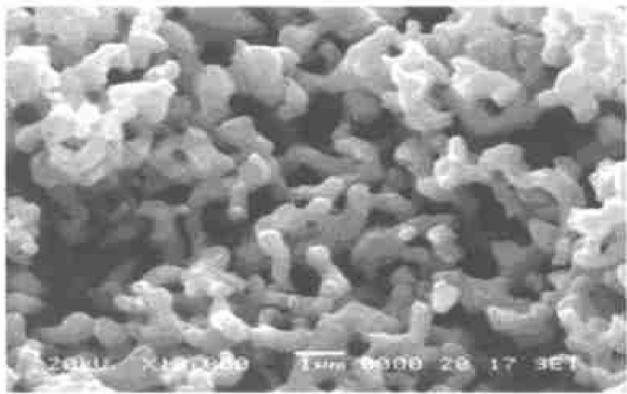


图 19 比电容为 100 mF·V/g 钽粉的形貌

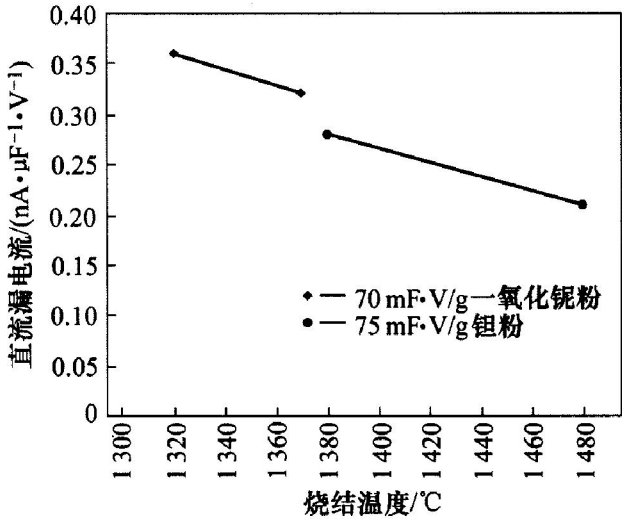


图 22 不同烧结温度下漏电流的变化



图 20 比电容为 75 mF·V/g 氧化铌粉的形貌

实验表明一氧化铌粉末有优异的耐烧性。图 21、22 是比电容为 75 mF·V/g 一氧化铌粉和 70 mF·V/g 钽粉的漏电流和比电容随烧结温度变化曲线 (均为 85 °C, 30 V 赋能)。从图 15 中可以看出, 随着烧结温度的升高, 75 mF·V/g 一氧化铌粉末的比电容量损失要小于 70 mF·V/g 钽粉。

电容器级铌粉、一氧化铌粉湿式检测漏电流已达到或优于相近比电容钽粉的水平。只要能改善氧

化铌介电层的稳定性问题, 铌电容器会具有更优良的性能, 从而拓宽其应用领域。

6 结语

钽铌电容器的发展推动着钽铌粉末工艺技术进步, 同时钽粉工艺技术进步也推动了钽电容器的发展。宁夏东方有色金属集团公司致力于钽铌电子材料的研发、生产, 开发了一系列钽铌粉末生产新技术。公司通过对钽粉微观结构的研究, 开发了高比电容粉的控氧技术、团化技术, 生产出了性能优良的高比电容钽粉, 适应并推动了钽电容器的发展。同时, 高比电容铌粉、一氧化铌粉的成功开发, 为铌电容器作为一种新型电容器产业参与竞提供了优质的基础材料, 使铌电容器的应用领域进一步得到拓展。随着世界信息化的迅速发展, 钽铌电子材料

工业必将得到持续进步与发展。

参考文献

- [1] Millman W A. The latest developments in solid tantalum electrolytic capacitors[A]. Int Symposium on Tantalum and Niobium[C]. Goslar, Germany, 1995.
- [2] 何季麟. 世界钽粉生产工艺的发展[J]. 中国工程科学, 2001, 3(12): 85 - 89.
- [3] Tomoo I. New development In Ta powder technology [A]. 40th TIC Meeting[C]. Perth, Australia, 1999.
- [4] Nishiyama T, Yoshida K, Asami T, et al. 41th TIC Meeting[C]. San Francisco, 2000.
- [5] Millman W A, Gill J, Reynolds C. Tantalum and niobium technology roadmap[A]. Proceedings of 22th Capacitor and Resistor Technology Symposium[C]. 2002.
- [6] HE Jī-lin, PAN Lūn-tao, LU Zhēn-da. Observations on morphology and modifications to physical property of sodium reduced tantalum powders[A]. 41th TIC Meeting[C]. San Francisco, 2000.
- [7] Yuri P. Critical oxygen contents in porous anodes of solid tantalum capacitors[J]. J Mat Sci, 1998(9):

(编辑 龙怀中)