

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

[51] Int. Cl.
B22F 1/00 (2006.01)
B22F 9/04 (2006.01)
H01G 4/008 (2006.01)

专利号 ZL 200810002930.5

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528418C

[22] 申请日 2008.1.11

[21] 申请号 200810002930.5

[73] 专利权人 宁夏东方钽业股份有限公司

地址 753000 宁夏回族自治区石嘴山市大武口区冶金路 119 号

[72] 发明人 李彬 潘伦桃 郑爱国 马跃忠
程越伟 董学成 张学清 王治道
朱宝军

[56] 参考文献

WO94/25971A 1994.11.10

WO01/64374A2 2001.9.7

CN1533444A 2004.9.29

CN1363102A 2002.8.7

审查员 许翰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 李帆

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 2 页

[54] 发明名称

含氮均匀的阀金属粉末及其制造方法，阀金属坯块和阀金属烧结体以及电解电容器的阳极

[57] 摘要

本发明涉及含氮均匀的阀金属粉末及其制造方法，阀金属坯块和阀金属烧结体以及电解电容器的阳极。本发明提供了一种含氮均匀的阀金属粉末，其特征在于，该粉末的各粒子间氮含量差别在 20% 以下。本发明还提供一种制造所述含氮均匀的阀金属粉末的方法，其特征在于，在含氮气体的气氛中，在 200℃ 以下的温度下对阀金属原料粉末掺氮 2 小时以上。本发明还提供了一种阀金属坯块，该坯块所述阀金属粉末组成。本发明还提供了一种阀金属的烧结体，该烧结体由所述坯块制成。本发明还提供了一种电解电容器的阳极，该阳极由所述烧结体形成。

1. 一种含氮均匀的钽金属粉末，其特征在于，该粉末的氮含量差别在 10% 以下，其中该钽金属粉末是钽粉或铌粉，

其中所述粉末的氮含量差别是指，在掺氮后坩埚里的金属粉末在没有被搅动以前取样时，坩埚的 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 点的金属粉末氮含量的差别，或者是 a、b、c、d、e、f、g、h 和 i 点的金属粉末氮含量的差别；

其中，对上述各点分别取样进行氮含量分析，氮含量的差别是在上述 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 的 9 个样品中、或者是在 a、b、c、d、e、f、g、h 和 i 的 9 个样品中，最高氮含量减去最低氮含量值除以 9 个数值的平均值 × 100%。

2. 权利要求 1 所述的钽金属粉末，其中所述氮含量差别在 8% 以下。

3. 权利要求 1 所述的钽金属粉末，其中其氮含量为 100 ppm ~ 6000 ppm。

4. 权利要求 3 所述的钽金属粉末，其中其氮含量为 200 ~ 5000 ppm。

5. 权利要求 4 所述的钽金属粉末，其中其氮含量为 300 ~ 4000 ppm。

6. 权利要求 1~5 中任何一项所述的钽金属粉末，其中所述钽粉具有至少 2.0 g/sec 的流动速度。

7. 权利要求 6 所述的钽金属粉末，其中所述钽粉具有至少 2.3 g/sec 的流动速度。

8. 权利要求 1~5 中任何一项所述的钽金属粉末，其中所述铌粉具有至少 1.0 g/sec 的流动速度。

9. 权利要求 8 所述的钽金属粉末，其中所述铌粉具有至少 2.0 g/sec 的流动速度。

10. 一种制造如权利要求 1 所述的含氮均匀的钽金属粉末

的方法，其特征在于，在含氮气体的气氛中，在200℃以下的温度下对阀金属原料粉末掺氮2小时以上，其中所述含氮气体选自氮气和通过加热产生氮的气体。

11. 权利要求10所述的方法，其中含氮气体的气氛为氮气气氛、氨气气氛或氮气和氨气的混合气氛。

12. 权利要求11所述的方法，其中含氮气体的气氛为氮气气氛。

13. 权利要求10所述的方法，其中含氮气体的气氛为压力在0.10 MPa以上。

14. 权利要求13所述的方法，其中氮气压力为0.10~0.30 MPa。

15. 权利要求14所述的方法，其中氮气压力为0.12~0.30 MPa。

16. 权利要求15所述的方法，其中氮气压力为0.12~0.20 MPa。

17. 权利要求10所述的方法，其中在120℃以上且200℃以下的温度进行掺氮。

18. 权利要求10所述的方法，其中掺氮时间为3~12小时。

19. 权利要求18所述的方法，其中掺氮时间为3~10小时。

20. 权利要求10所述的方法，其中在掺氮过程中，温度变化范围在±5℃内。

21. 一种阀金属坯块，该坯块由权利要求1所述的阀金属粉末制成，该坯块具有10~80N的生坯压碎强度。

22. 权利要求21的阀金属坯块，其中该坯块具有15~70N的生坯压碎强度。

23. 权利要求22的阀金属坯块，其中该坯块具有18~65N的生坯压碎强度。

24. 权利要求 21 的阀金属坯块，其中该坯块由钽粉制成，密度为 $5.0 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ 。

25. 权利要求 24 的阀金属坯块，其中该坯块的密度为 $5.0 \sim 6.0 \text{ g/cm}^3$ 。

26. 权利要求 25 的阀金属坯块，其中该坯块的密度为 $5.0 \sim 5.5 \text{ g/cm}^3$ 。

27. 权利要求 21 的阀金属坯块，其中该坯块由铌粉制成，密度为 $2.5 \sim 3.5 \text{ g/cm}^3$ 。

28. 一种阀金属的烧结体，该烧结体由权利要求 21 所述的坯块制成，该烧结体的压碎强度是坯块的生坯压碎强度的 4 倍以上。

29. 一种电解电容器的阳极，该阳极由权利要求 28 所述的烧结体形成。

含氮均匀的钽金属粉末及其制造方法，钽金属坯块和钽金属烧结体 以及电解电容器的阳极

技术领域

本发明涉及含氮均匀的钽金属粉末及其制造方法，以及用该粉末制备的钽金属坯块和钽金属多孔烧结体和采用用该粉末的电解电容器的阳极。

背景技术

金属钽、铌属于钽金属，钽粉、铌粉的一项重要应用是制造电解电容器。由于钽和氧的亲和力大，钽表面会形成钝化的氧化膜。电容器级钽粉的比表面积大，特别是近年开发的比容高于 $30,000 \mu F \cdot V/g$ 的钽粉的氧含量较高。用钽粉制作成电解电容器的烧结块，对钽中氧的浓度要求是严格的。由于钽粉表面有一层 3~8 纳米厚的钝化氧化钽膜，钽粉的比表面积越大，氧含量越高。当用钽粉烧结成电容器阳极的多孔钽烧结体时，当钽粉中总的氧含量大于氧在钽中的溶解度极限（如 $T < 873k$ 时约 2at%）时，在钽烧结块表面会出现氧化物沉积相。这些沉积物将沉积在阳极化时形成的无定形 Ta_2O_5 膜上，造成场致晶化，形成晶核和导电区。由于结晶相和无定形相的体积比不同，晶化会引起无定形 Ta_2O_5 膜的破裂。这使得介电膜的可靠性下降，漏电流大，使电容器的性能降低。用这样的阳极制作的电容器的寿命特性差。

钽粉、铌粉在形成氧化膜之前，若将其进行氮化，可以降低钽粉、铌粉的氧含量，同时能起到钝化的作用，并且可以降低着火的危险性。还有，用氮化的钽粉制造电容器，有阻止烧结的作用，因而可以降低烧结收缩率，增加孔隙率，有利于阴极材料的侵入，提高电容器的容量，降低钽电容器的等效串联电阻（ESR）。由于在钽中的氮原子有阻止氧原子从氧化膜向内层钽迁移的作用，因此，含氮钽阳极的漏电流

小，可以提高使用工作电压。

在钽粉中掺氮和在烧结阳极过程中掺氮是钽粉生产者和电容器制造者用来提高钽粉和钽电容器的性能的一项重要技术。

如中国专利申请 CN 1108036A 公开了一种高比容，低漏电流的电容器级钽粉及其制造方法，所使用的钽粉比表面积 (BET) 小于 $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ，得到的钽粉含氮量 $500 \sim 7,000\text{ppm}$ ，含氧量 $700 \sim 3,000\text{ppm}$ ，该专利公开中所记载的钽粉掺氮的方法是将钽粉冷却到 400°C ，在 $400 \sim 800^\circ\text{C}$ ，按化学计量提供所需氮量进行掺氮，掺氮物质优选氮气、氨气和 Mg_3N_2 中至少一种。

中国专利申请 CN 1426334A 公开了一种在脱氧步骤之前的热处理阶段，在 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ 以上进行掺氮的方法。

上述现有技术所提供的掺氮方法，由于掺氮时温度高，钽、铌与氮的反应快，加之反应容器的各部位氮的浓度不一致，因此难以确保粒子间含氮均匀。

中国专利 申请 CN1433485A 公开了在用还原剂还原金属化合物时，向反应系统中引入含氮气体以形成金属，同时将氮掺入金属中。中国专利申请 CN1872461A 公开了含氮金属粉末的制造方法，用还原剂还原金属化合物时，向含有金属化合物和还原剂和稀释剂盐的反应熔融盐相接触的空间内导入氮气，在生成金属的同时使金属内含氮。上述两种掺氮过程都是在 800°C 以上的温度下进行。这种掺氮过程中由于化合物被还原为新生态钽原子，有很大的活性，又是在 800°C 以上的温度下，新生态钽容易与氮及含氮化合物发生反应形成氮化钽。另外，由于氮气不能和熔融盐包覆的所有钽粒子的表面接触，氮气只可能和部分钽粒子表面接触，在以后的热处理和烧结中，含氮高的粒子只能在本体和相邻粒子间均匀化，所以钽粒子含氮均匀性存在缺陷。

WO 02/04152 A1 公开了一种将钽粉或铌粉在如回转窑之类的反应容器里，在转动状态下，在含氮气氛里加热到 850°C ，制备含氮钽粉和含氮铌粉的方法。该方法也是在高温下进行，容易形成氮化钽，并且设备复杂，加工成本高。

同时，由于含氮量不同的钽粒子的性能不同，如含氮高的粒子的硬度高，在同样的压制条件得到的坯块强度低。含氮高的钽粒子和含氮低的钽粒子不容易烧结，烧结块的强度低，这样的烧结块制造的电容器漏电流大，稳定性差。同时由于氮含量较高的粒子间要在较高的温度才能烧结。如果氮含量相差大的钽粒子相混，用这种钽粉制作的电容器，会出现烧结颈的粗细不一，产生漏电流大，电性能不好。

所以，为了避免现有技术中存在的问题，希望钽金属粉末的氮含量在整体上要尽可能均匀，并且基本上不含任何氮化物；另外，还需要一种制造这种钽金属粉末的方法，该方法的加工温度低，避免技术中在高温制备存在的各种缺陷。

发明内容

鉴于现有技术中的上述问题，本发明的目的之一是提供一种氮含量基本上均匀的钽金属粉末。本发明的另一个目的是提供一种基本不含任何氮化物的钽金属粉末。本发明的另一个目的是提供一种机械性能优异的钽金属坯块。本发明的另一个目的是提供一种电性能优异的电容器阳极及电容器。本发明的再一个目的是提供制造具有上述一种或多种性质的钽金属粉末的制造方法。

通过下面所述的各技术方案，本发明实现了上述目的中的一个或多个。

(1) 一种含氮均匀的钽金属粉末，其特征在于，该粉末的各粒子间氮含量差别在 20% 以下。

(2) 根据第(1)项实施方案所述的钽金属粉末，其中所述氮含量差别在 15% 以下，优选在 10% 以下，更优选在 8% 以下。

(3) 根据第(1)项实施方案所述的钽金属粉末，其中其氮含量为 100ppm ~ 6000ppm，优选为 200 ~ 5000ppm，更优选为 300 ~ 4000ppm。

(4) 根据第(1) - (3)项中任一项实施方案所述的钽金属粉末，其中该钽金属粉末是钽粉。

(5) 根据第(1) - (3)项中任一项实施方案所述的阀金属粉末，其中该阀金属粉末是铌粉。

(6) 根据第(4)项实施方案所述的阀金属粉末，其中所述钽粉具有至少 2.0 g/sec 的流动速度，优选为至少 2.3 g/sec 的流动速度。

(7) 根据第(5)项实施方案所述的阀金属粉末，其中所述铌粉具有至少 1.0 g/sec 的流动速度，优选为至少 2.0 g/sec 的流动速度。

(8) 一种制造根据第(1)项实施方案所述的含氮均匀的阀金属粉末的方法，其特征在于，在含氮气体的气氛中，在 200℃以下的温度下对阀金属原料粉末掺氮 2 小时以上。

(9) 根据第(8)项实施方案所述的方法，其中含氮气体的气氛为氮气气氛、氩气气氛或氮气和氩气的混合气氛，优选的，含氮气体的气氛为氮气气氛。

(10) 根据第(8)项实施方案所述的方法，其中含氮气体的气氛为压力在 0.10MPa 以上。

(11) 根据第(10)项实施方案所述的方法，其中氮气压力为 0.10 ~ 0.30 MPa，优选 0.12 ~ 0.30 MPa，更优选 0.12 ~ 0.20 MPa。

(12) 根据第(8)项实施方案所述的方法，其中在 120℃以上且 200℃以下的温度进行掺氮。

(13) 根据第(8)项实施方案所述的方法，其中掺氮时间为 3 ~ 12 小时，更优选 3 ~ 10 小时。

(14) 根据第(8)项实施方案所述的方法，其中在掺氮过程中，温度变化范围在 ± 5℃ 内。

(15) 一种阀金属坯块，该坯块由根据第(1)项实施方案所述的阀金属粉末制成，该坯块具有 10 ~ 80N 的生坯压碎强度，优选 15 ~ 70N 的生坯压碎强度，最优选 18 ~ 65N 的生坯压碎强度。

(16) 根据第(15)项实施方案所述的坯块，其中该坯块由钽粉制成，密度为 5.0 ~ 7.0 g/cm³，优选为 5.0 ~ 6.0 g/cm³，优选为 5.0 ~

5.5 g/cm³。

(17) 根据第(15)项实施方案所述的坯块，其中该坯块由铌粉制成，密度为2.5~3.5 g/cm³。

(18) 一种阀金属的烧结体，该烧结体由根据第(15)项实施方案所述的坯块制成，该烧结体的压碎强度是坯块的生坯压碎强度的4倍以上。

(19) 一种电解电容器的阳极，该阳极由根据第(18)项实施方案所述的烧结体形成。

(20) 根据第(19)项实施方案所述的阳极，其中该阳极为钽阳极，该阳极具有的比容为30,000~300,000 μF•V/g，直流漏电流为0.5 nA/μF•V以下。

(21) 根据第(20)项实施方案所述的阳极，其中该阳极具有的比容为30,000~250,000 μF•V/g，优选为35,000~200,000 μF•V/g。

(22) 根据第(20)项实施方案所述的阳极，其中该阳极具有的直流漏电流为0.4 nA/μF•V以下，优选为0.35 nA/μF•V以下。

(23) 根据第(19)项实施方案所述的阳极，其中该阳极为铌阳极，该阳极具有的比容为40,000~400,000 μF•V/g，直流漏电流为0.8 nA/μF•V以下。

(24) 根据第(23)项实施方案所述的阳极，其中该阳极具有的比容为60,000~300,000 μF•V/g，优选为80,000~200,000 μF•V/g，更优选为100,000~150,000 μF•V/g。

附图说明

图1为本发明所用的一种掺氮反应发生器的结构示意图。

图2是实施例1、2和实施例4掺氮后取样部位示意图。

图3是实施例3和比较例1掺氮后取样部位示意图。

具体实施方式

在本说明书中，除非另外明确说明，单位ppm指以质量比表示的

“百万分之一”。

正如本申请中所使用的和本领域技术人员所公知的，当用目数表示粉末的粒度时，在目数之前的“+”或“-”号分别表示“不通过”或“通过”所述目数的筛网。例如，“-80 目”表示通过 80 目的筛网，而“+100 目”表示不通过 100 目的筛网。因此，“-80 ~ +100 目”就表示通过了 80 目筛网而未通过 100 目筛网的粉末。

在“具体实施方式”部分，虽然主要针对钽粉或铌粉进行说明，但是如本领域技术人员能够想到的，本发明也可以适用于其它阔金属粉末。其它阔金属包括例如铝和钒。

可以采用本领域技术人员已知的任何方法制得的钽粉或铌粉作为原料，例如采用钠还原含钽或铌的氟化物盐制备的钽粉或铌粉，金属或金属氢化物还原含钽或铌的氧化物制备的钽粉或铌粉，或者是熔炼金属经过氯化后研磨制得的钽粉或铌粉。原料钽粉或铌粉经过预团化，球化造粒处理，再在 850℃ ~ 1700℃ 进行真空热处理，热处理后降温到 200℃ 以下进行掺氮；或者热处理后进行和镁粉混合后，在 700℃ ~ 1000℃ 进行脱氧处理，随着降温到 200℃ 以下进行掺氮，然后用无机酸洗去氧化镁和残留的金属镁。在本发明方法中，可以采用已知的技术，例如中国专利号为 CN 1023543C; CN 1068809 C; CN 1073480 C; CN 1069564 C; CN 1169643 C; CN 1278804 C 和 CN 100339172C 中所公开的方法，通过引用将上述文件全文引入本申请。另外，正如本领域技术人员能够认识到的，作为原料的钽粉或铌粉也可以采用上面所列举的方法之外的方法而获得。

对于要进行掺氮的例如钽粉、铌粉的阔金属原料粉末的粒形没有限制，可以是粒状的、片状的、多角状的或它们的任意组合。对于例如钽粉、铌粉的阔金属原料粉末的比表面积也没有特别的要求，可以为 $0.4 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

图 1 是本发明所用的一种掺氮反应发生器的结构示意图。密闭的反应容器 1 是用来进行掺氮的反应器，例如钽或铌的阔金属粉末 3 被装在坩埚 2 内，由电阻加热丝 4 加热反应容器 1，用热电偶 5 测量反

应容器里的温度。温度控制系统是用欧陆 2604 型(Eurotherm controls, 图中未标出)程序控制仪器与测温系统相连接(图中未标出), 设定程序自动控制反应容器金属粉末部位的温度。反应器盖上有抽真空管道和排气管道 6、充入含氮气体的进气管道 7 和充入惰性气体(例如氩气)的进气管道 8。

在本发明的一个实施方案中,掺氮可以在去除例如钽粉或铌粉的阀金属粉末的钝化氧化膜后进行。对于去除阀金属粉末的钝化氧化膜的方法没有特别的限制。例如,去除钽粉的钝化氧化膜的方法可以将钽粉在非氧化性气氛里加热到 750℃以上,然后在非氧化性气氛里降温到掺氮温度进行掺氮。例如,还可以采用将钽粉或铌粉热处理后或镁还原脱氧后在惰性气氛里降温到掺氮温度进行掺氮。

在本发明的一个实施方案中,装入反应容器中的阀金属粉末是钽粉或铌粉,使阀金属粉末掺氮的气体是含氮气体,例如氮气。含氮气体的另外的例子包括含纯氮的气体和含通过加热产生氮的气体,例如氨气。如果使用氮气,优选使用 99.99% 的纯氮气。

在使用氮气对钽或铌的粉末进行掺氮时,氮气压力可以在 0.1 MPa 以上,在保温掺氮过程中,如果压力降低,补充氮气到所要求的压力。氮气压力高,能够充分保证金属表面有足够的氮气。氮气压力越高,扩散速度越快。但是,如果氮气压力过高,对于容器的机械性能要求增加,而对于掺氮效果的影响已不显著,因此,从成本角度考虑不优选过高的氮气压力。优选氮气压力为 0.10~0.30MPa, 优选 0.12~0.30MPa, 更优选 0.12~0.20 MPa。如果使用其它含氮气体进行掺氮,该含氮气体的压力也可以在上述范围内选择。

按照本发明方法,例如钽或铌的阀金属粉末掺氮可以是在 200℃以下。在该温度范围内氮与阀金属粉末不发生激烈的化学反应,基本不会生成氮化物,如 $\text{NbN}_{0.4\sim0.5}$ 、 Nb_2N 、 $\text{NbN}_{0.8\sim0.9}$ 、 NbN 、 $\text{TaN}_{0.4\sim0.5}$ 、 $\text{TaN}_{0.8\sim0.9}$ 、 TaN 等。在 200℃以下,使氮缓慢地向阀金属基体里扩散,优选的掺氮温度是在 120℃以上,200℃以下的温度下进行。保温时间为 2 小时以上,优选 3~12 小时,更优选 3~10 小时。在掺氮过程中,使阀

金属粉末的温度偏差保持在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

本发明提供一种含氮均匀的钽金属粉末，该粉末各粒子间氮含量差别小于 20%，优选小于 10%，更优选小于 8%。对于上述钽金属粉末中的各单一的粒子，氮含量在该单一粒子中的分布可以是均匀或不均匀的。例如，从粒子表面到中心的氮含量可以是相同的或不相同的。在本发明的一个实施方案中，单一粒子表面氮含量高于粒子中心的氮含量。

在本发明的一个实施方案中，本发明提供的钽金属粉末是钽粉。在本发明的另一个实施方案中，本发明提供的钽金属粉末是铌粉。

在本申请中，所谓金属粉末氮含量差别是指，在掺氮后坩埚里的金属粉末在没有被搅动以前取样时，如图 2 中坩埚的 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 点不同部位的金属粉末氮含量的差别。图 2 中 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 点，其中 A 是坩埚的圆心，直线 BAD 和直线 CAE 互相垂直，直线 FAH 和直线 IAG 都与直线 BAD 成 45° 相交；其中 B、C、D 和 E 在坩埚半径的中间点；F、G、H 和 I 在靠近坩埚的边沿。在 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 点分别取样进行氮含量分析。如果各点的金属粉末氮含量差别在 20% 以下，即粒子间氮含量的最大偏差在 20% 以下，说明同一批钽粉或铌粉掺氮后的各粒子掺氮量偏差在 20% 以下。氮含量的最大偏差是在上述 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 的 9 个样品中，最高氮含量减去最低氮含量值除以 9 个数值的平均值 $\times 100\%$ 。

上述对于含氮量差别的定义对于图 3 所使用的取样位置同样适用。图 3 所示出的情况针对在掺氮反应容器中自上而下同时使用 3 个坩埚的情况。图 3 中同样示出 9 个取样点，分别是 a、b、c、d、e、f、g、h 和 i，其中 b、e 和 h 是三个坩埚的圆心位置，其余个点是坩埚的边沿位置。

钽粉或铌粉经过掺氮后任选的用无机酸，如硫酸、盐酸、硝酸或氢氟酸等进行酸洗，以去掉其中的氧化镁和未反应的金属镁。在酸洗后测定粉末的氧含量和氮含量。其中，得到的钽粉或铌粉含氮量为 100 ppm – 6,000 ppm，优选为 200 – 5000 ppm，更优选为 300 – 4000 ppm；

氧含量可以为 1000 - 12000 ppm，优选 1500 - 10000 ppm。

在一个优选的实施方案中，本发明提供的钽粉具有至少 2.0 g/sec 的流动速度，优选具有 2.3 g/sec 的流动速度。

本发明提供一种钽粉坯块，当用 100 ~ 150mg 上述钽粉压制成直径之间 3 mm 的圆柱体坯块，该坯块具有至少 18 牛顿的生坯压碎强度。

本发明提供一种钽粉烧结体，当用 100 ~ 150mg 上述钽粉压制成直径之间 3 mm 的圆柱体坯块，将该坯块在 1200 ~ 1450°C 烧结所得到的烧结体具有的压碎强度是生坯压碎强度的 4 倍以上。

按照本发明方法提供的电容器阳极，是将上述钽粉在压制密度为 5.0 ~ 7.0 g/cm³ 的坯块，将该坯块在 1200 ~ 1450°C 烧结 20 ~ 30 分钟，烧结体在 16 ~ 40V 形成阳极，该阳极体具有的比容为 30,000 ~ 300,000 μF•V/g，直流漏电流低于 0.5 nA/μF•V。

在一个优选的实施方案中，本发明提供的铌粉具有至少 1.0 g/sec 的流动速度。

按照本发明方法提供的铌粉所制造的电容器阳极体，是在压制密度为 2.5 ~ 3.5 g/cm³ 的坯块，将该坯块在 1100 ~ 1300°C 烧结 20 ~ 30 分钟，烧结体在 16 ~ 40V 形成阳极，该阳极具有的比容为 40,000 ~ 400,000 μF•V/g，直流漏电流低于 0.8 nA/μF•V。

本说明书中所公开的粉末数据是如下测试的：例如钽粉或铌粉的阀金属粉末氮含量是采用蒸馏分离-奈斯勒分光光度法测定的；粉末的流动性、BET 比表面积是按照中国专利申请 CN1899730A 所公开的方法进行测定的；钽粉坯块的生坯压碎强度和烧结块的压碎强度是将 5 只坯块或烧结块（圆柱状）置于 CMT8202 微机控制电子万能试验机上，使圆柱体的轴线平行于试验机的上下压板，以 2mm/min 压制速度，坯块或烧结块被压碎时所施加的压力（牛顿）为生坯压碎强度，取 5 个样品的平均值；钽粉的湿式电气性能是将阴极置于 0.1 质量 % 的磷酸中 80°C 形成介电氧化膜层（赋能），在 25°C 的 0.1 质量 % 的磷酸中测定漏电流，在 20 质量 % 硫酸溶液中测定比电容量（比容）和损耗。

实施例

本发明通过以下实施例将更加清楚，这些实施例在本发明中仅仅是示例性的。

实施例 1

用钠还原氟钽酸钾制造的钽粉 10Kg, 将钽粉进行球化造粒并掺入 70ppm 的磷，球化造粒后在 1320℃热处理 30 分钟，冷却出炉后，用 80 目筛子过筛得到 -80 目钽粉。得到的钽粉的 BET 比表面积是 0.55 m^2/g 。上述得到的钽粉和占总重量 1.5 重量 % 的镁屑混合，将混合粉末装入钽坩埚。将钽坩埚和钽粉装入如图 1 所示的反应容器并密封后，按照熟知的技术在真空中将温度升到 930℃，真空下保温 3 小时，然后从进气管道 8 充入氩气进行冷却。确认钽粉冷却到 130℃并稳定以后，通过抽真空管道 6 将反应容器抽真空到压力低于 100 帕，从进气管道 7 通入氮气，使反应容器内压力达到 0.12 MPa，通过程序控制使温度控制在 $140 \pm 5^\circ\text{C}$ ，保温 4 小时。在保温过程中，通过热偶 4 测定的温度在 $138^\circ\text{C} \sim 143^\circ\text{C}$ 间。氮气压力保持在 $0.119 \sim 0.120 \text{ MPa}$ 。保温结束后，冷却到室温将钽粉取出。从坩埚的不同部位 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 的 9 个部位（如图 2）取样，分析它们的含氮量。

实施例 1 的 9 个点的氮含量的平均值是 311.7 ppm，最高值是 325 ppm，最低值是 305 ppm，钽粉粒子间氮含量最大偏差是 6.4 %。

然后将钽粉混合，按照熟知的方法用硝酸水溶液进行洗涤，洗涤后，再用去离子水洗致中性，然后烘干，分析混合钽粉的氧、氮含量，数据列于表 1 中。测定实施例 1 的钽粉的流动性为 5.6 g/sec。

将实施例 1 中得到的钽粉以每只 150mg，压成直径 3mm，密度 5.5 g/cm^3 的坯块。取上述坯块 5 只，进行生坯压碎强度试验，得到生坯压碎强度是 64.07N。将上述压制的坯块在 1450℃烧结 20 分钟，得到钽烧结体。将该烧结体在 0.1 质量 % 的磷酸溶液中 80°C , 40 伏形成（赋能）有介电氧化膜层的钽阳极，然后在 0.1 质量 % 的磷酸溶液中 25°C 测漏电流，20 质量 % 的 H_2SO_4 中测容量和损耗。实施例 1 中的比容、

漏电流、损耗和收缩率结果列于表 2。

实施例 2

用钠还原氟钽酸钾制造的钽粉 10Kg, 将钽粉进行球化造粒并掺入 80ppm 的磷, 在 1200℃热处理 30 分钟, 冷却出炉后, 用 80 目筛子过筛得到 -80 目钽粉。其比表面积 (BET) 为 $1.05 \text{ m}^2/\text{g}$, N 含量为 60ppm。将上述钽粉混入占总重量 1.8 重量 % 的镁屑, 将坩埚装入如图 1 所示的反应容器并密封后, 按照熟知的技术在真空中将温度升到 900℃, 真空下保温 3 小时, 然后从进气管道 8 充入氩气进行冷却, 确认钽粉冷却到 180℃并稳定以后, 通过抽空管道 6 将反应容器抽空到压力低于 100 帕。从进气管道 7 通入氮气, 使反应容器内压力达到 0.13MPa。通过程序控制使温度控制在 $180 \pm 5^\circ\text{C}$, 保温 5 小时。在保温过程中, 通过热偶 4 测定的温度在 $178^\circ\text{C} \sim 183^\circ\text{C}$ 间。氮气压力保持在 0.128 ~ 0.130 MPa。保温结束后, 冷却到室温将钽粉取出。从坩埚的不同部位 A、B、C、D、E、F、G、H 和 I 的 9 个部位 (如图 2) 取样, 分析它们的含氮量。

实施例 2 的 9 个点的氮含量的平均值是 431.1 ppm, 最高值是 445 ppm, 最低值是 420 ppm, 钽粉粒子间氮含量最大偏差是 5.8 %。

然后将钽粉混合, 按照熟知的方法用硝酸水溶液进行洗涤, 洗涤后, 再用去离子水洗致中性, 然后烘干, 分析混合钽粉的氧、氮含量, 数据列于表 1 中。测定实施例 2 的钽粉的流动性为 5.0 g/sec。

将实施例 2 中得到的钽粉以每只 150mg, 压成直径 3mm, 密度 5.0 g/cm^3 的坯快。取上述坯块 5 只, 进行生坯强度压碎试验, 得到生坯压碎强度是 40.18N。将上述压制的坯块在 1300℃烧结 30 分钟, 得到钽烧结体, 在 0.1 质量 % 的磷酸溶液中 80°C , 30 伏形成有介电氧化膜层的阳极, 然后在 0.1 质量 % 的磷酸溶液中 25°C 测漏电流, 20 质量 % 的 H_2SO_4 中测容量和损耗。实施例 2 中的比容、漏电流、损耗和收缩率结果列于表 2。

实施例 3

用钠还原氟钽酸钾制造的钽粉 12Kg, 进行球化造粒并掺入 120ppm 的磷, 将其中 6 Kg 球化造粒钽粉分 3 盘装入钽坩埚里, 把 3 个坩埚并排装进高真空热处理炉里, 升温到 1120℃ 保温 30 分钟。保温结束后在氩气中冷却到 190℃, 之后抽空到 1×10^{-1} 托。然后, 通入纯氮气, 压力保持 0.17 MPa, 保持 7 小时。在保温过程中, 温度变化范围是 188 ℃ ~ 195℃, 压力变化范围是 0.168 MPa ~ 0.170 MPa。保温掺氮结束后, 冷却到室温, 将钽粉进行钝化, 然后出料。将钽粉取出, 从如图 3 所示的 3 个坩埚的不同部位 a、b、c、d、e、f、g、h 和 i 各取 3 个钽粉试样, 分析它们的含氮量列于表 1 中。

实施例 3 的 9 个点的氮含量的平均值是 2050ppm, 最高值是 2120ppm, 最低值是 1960ppm, 钽粉粒子间氮含量最大偏差是 7.8%。

将 3 盘钽粉混合, 测定其 BET 比表面积是 $3.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 。然后将上述混合的钽粉混入占总重量 2.5 重量 % 镁粉, 在 800℃ 进行镁还原脱氧, 按照熟知的方法用硝酸水溶液进行洗涤, 洗涤后, 再用去离子水洗至中性, 然后烘干, 分析混合钽粉的氧、氮含量, 数据列于表 1 中。测定实施例 3 的钽粉的流动性为 2.5 g/sec。

将实施例 3 的钽粉以每只 100mg, 压成直径 3mm, 密度 5.0 g/cm^3 的坯快共计 20 只。用 5 只测试其坯块压碎强度, 取平均值, 列于表 3 中。将剩余的 15 只坯块在 1200℃ 烧结 20 分钟, 得到钽烧结体。将得到的烧结块其中的 5 只进行压碎强度试验, 得到烧结块的压碎强度数据列于表 3 中。实施例 3 中坯块的生坯压碎强度达到 19.68N, 而烧结块的压碎强度为 79.91N, 为坯块的生坯压碎强度的 4.06 倍。将上述余下的 10 只烧结体作为阳极在 0.1 质量 % 的磷酸溶液中 80℃, 20 伏形成有介电氧化膜层的阳极, 然后测试比容、漏电流、损耗和收缩率。实施例 3 中得到的结果列于表 2。

比较例 1

用和实施例 3 同样的 6 Kg 球化造粒钽粉在和实施例 3 同样的条件

下进行热处理，保温结束后降温到350℃，抽空到压力低于 1×10^{-1} 毫。通入0.01 MPa的氮气，补充氩气到0.11 MPa，在1小时内，温度从350℃升到410℃，然后在氩气气氛里冷却到室温将钽粉取出。从3个坩埚的不同部位a、b、c、d、e、f、g、h和i取样，分析它们的含氮量。然后按照实施例3方法得到混合钽粉，分析混合钽粉氮含量，数据列于表1中。

比较例1中的上述9个样品的平均氮含量是2487 ppm，最高值是3850 ppm，最低值是1860 ppm，钽粉粒子间氮含量最大偏差是80%。

将比较例1的上述3盘钽粉混合，测定其BET比表面积是3.45 m²/g。然后将上述钽粉和实施例3同样进行镁还原脱氧处理，然后分析钽粉的氧、氮含量，数据列于表1中。测定比较例1的钽粉的流动性为2.4 g/sec。

和实施例3同样进行坯块压碎强度和烧结块压碎强度测定，数据列于表3中。和实施例3同样进行电性测定，结果列于表2。

将表3和表2的比较例1和实施例3进行比较，可以看出，掺氮不均匀的比较例1的钽粉氧含量较高，其坯块强度较低，烧结块的强度较低，烧结块压碎强度只有坯块压碎强度的3.43倍。电性中漏电流特性较差。

实施例4

用金属热还原氧化铌得到的铌粉，经过预团化，在真空中热处理后的比表面积为5.82 m²/g的团化铌粉5kg。上述铌粉装进铌坩埚里，将坩埚装入如图1所示的反应容器并密封后，将温度升到800℃，真空下保温3小时，然后从进气管道8充入氩气进行冷却。确认钽粉冷却到190℃并稳定以后，通过抽空管道6将反应容器抽空到压力低于100帕，从进气管道7通入氮气，使反应容器内压力达到0.18MPa。通过程序控制使温度控制在190±5℃，保温9小时。在保温过程中，通过热偶4测定的温度在189℃~195℃间。氮气压力保持在0.178~0.180 MPa。保温结束后，冷却到室温将铌粉取出。从坩埚的不同部位

A、B、C、D、E、F、G、H和I的9个部位（如图2）取样，分析它们的含氮量。

实施例4的上述9个镍粉样品氮含量的平均值是3195ppm，最高值是3280ppm，最低值是3100ppm，镍粉粒子间氮含量最大偏差是5.6%。

然后将镍用硝酸水溶液进行洗涤，洗涤后，再用去离子水洗致中性，然后烘干，分析混合镍粉的氧、氮含量，数据列于表1中。测定实施例4的镍粉的流动性为2.5 g/sec。

将实施例4中得到的镍粉以每只100mg，压成密度 3.0g/cm^3 的坯块。取上述坯块5只，进行坯块压碎强度压碎试验，得到坯块压碎强度是33.05N。将上述压制的坯块在1150℃烧结20分钟，得到镍烧结体，在0.1质量%的磷酸溶液中80℃，20伏形成有介电氧化膜层的阳极，然后在0.1质量%的磷酸溶液中25℃测漏电流，20质量%的 H_2SO_4 中测容量和损耗。实施例4的镍粉的比容、漏电流、损耗和收缩率的结果列于表2。

表 1 掺氮后钽粉或铌粉的 N 含量以及酸洗后的 O、N 含量 (ppm)

	A (a)	B (b)	C (c)	D (d)	E (e)	F (f)	G (g)	H (h)	I (i)	平均	粉末酸洗后 的 O、N 含量
											O N
实施例 1	310	305	305	320	325	315	315	305	310	312.2	1800 305
实施例 2	445	435	440	425	430	425	435	425	420	431.1	3020 425
实施例 3	2100	2050	2080	2120	2030	1990	2050	2070	1960	2050	8150 1980
比较例 1	1950	1860	2010	3510	3850	3560	1860	1900	1880	2487	8560 2460
实施例 4	3200	3190	3240	3160	3100	3280	3240	3160	3190	3196	9150 3050

表 2 不同氮含量钽或铌电极的电性能结果

钽粉	比容 $\mu\text{FV/g}$	直流漏电流 $\text{nA}/\mu\text{FV}$	压制密度 g/cm^3	损耗 ($\text{tg } \delta$) %	收缩率		烧结 $^\circ\text{C} \times \text{min}$	形成电压 V
					径向%	体积%		
实施例 1	35240	0.17	5.5	16.5	5.6	14.0	1450×20	40
实施例 2	71000	0.15	5.0	27.1	2.2	7.8	1300×30	30
实施例 3	151000	0.31	5.0	62.1	1.5	4.10	1200×20	20
比较例 1	150630	0.52	5.0	65.3	1.3	3.46	1200×20	20
实施例 4	125200	0.70	3.0	79.5	1.7	4.9	1150×20	20

表 3 钽粉的坯块和烧结体的压碎强度

	坯块压碎强度 (N)	烧结块压碎强度 (N)	烧结块压碎强度/坯块 压碎强度比	
实施例 3	19.68	79.91		4.06
比较例 1	16.92	58.08		3.43

从以上的实施例 3 和比较例 1 得到的钽粉的对比可以看出，由于比较例 1 得到的钽粉含氮不均一性，坯块强度和烧结块强度都比实施例 3 的低，而且漏电流也比较大。

根据以上的说明，按照本发明方法，能够得到掺氮均匀的钽粉、铌粉，用本发明的钽粉、铌粉制备的成型体坯块强度高，烧结块的强度高，其电性能得到改善。本发明方法工艺简单，所需设备简单，加工成本低。

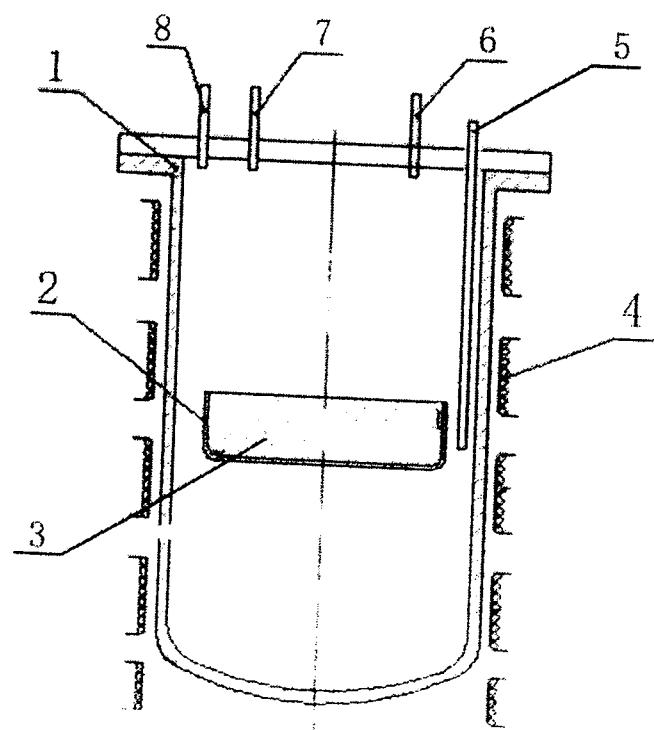


图 1

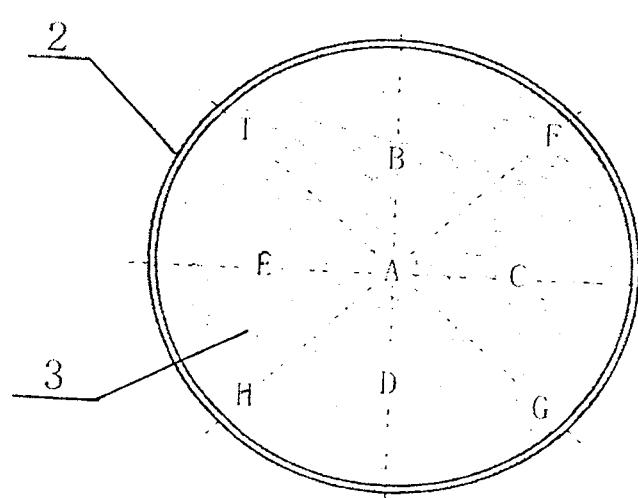


图 2

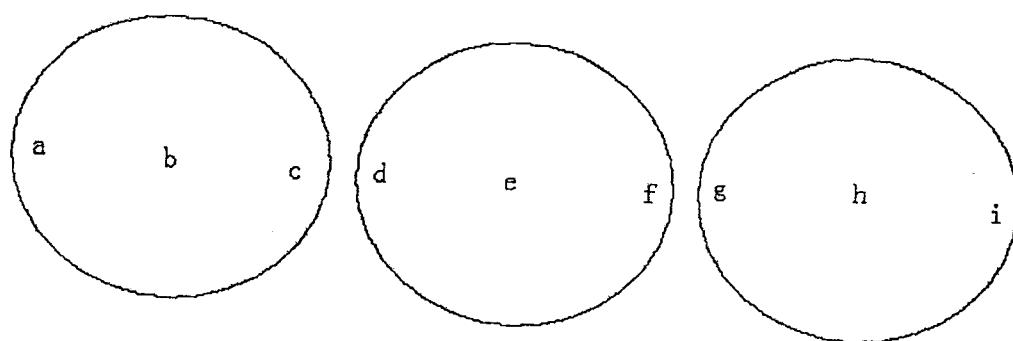


图 3