

特约专栏

超细球形镍粉的制备及其表征

钟景明^{1,2}, 郭顺², 张学清², 施文锋¹, 李军义¹

(1. 中色(宁夏)东方集团有限公司, 宁夏 石嘴山 753000)

(2. 国家钽铌特种金属材料工程技术研究中心, 宁夏 石嘴山 753000)

摘要: 采用包覆热分解法, 以草酸镍为前驱体, 草酸锌为包覆剂, 制备成包覆体, 然后经过高温煅烧, 制备了多层陶瓷电容器(MLCC)内电极用超细球形镍粉。主要研究了烧结温度对镍粉结晶性能的影响, 并利用粉末X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、激光粒度分布仪、热重分析仪(TG)和X射线光电子能谱(XPS)对其进行了表征。结果表明: 镍粉的初始结晶粒度随着烧结温度的升高而增大, 制备的近球形高纯度镍粉具有面心立方晶型(fcc), 结晶性好、抗氧化温度高、颗粒粒径范围约200~500 nm、粒径分布范围窄、分散性好。

关键词: 多层陶瓷电容器; 超细镍粉; 烧结温度; 初始晶粒度

中图分类号: TF123.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674—3962 (2016)10—0791—04

Preparation and Characterization of Ultra-Fine Spherical Nickel Powder

ZHONG jingming^{1,2}, GUO Shun², Zhang Xueqing², Shi Wenfeng¹, Li Junyi¹

(1. CNMC Ningxia Orient Group Co., Ltd., Shizuishan 753000, China)

(2. National Engineering Research Center of Tantalum and Niobium Special Metal Materials, Shizuishan 753000, China)

Abstract: Ultra-fine spherical nickel powders used for multi-layer ceramic capacitor (MLCC) inner electrodes were prepared by coating and thermal decomposition with the nickel oxalate as precursor, zinc oxalate as coating agent, and in the high temperature calcinations. The influence of sintering temperature on crystalline properties of nickel powders was mainly studied. The obtained powder samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), laser particle size distribution instrument, thermo-gravimetric (TG), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that the initial crystalline grain size of nickel powder increased with the rising of sintering temperature. The high purity spherical nickel particles had the face-centered cubic (fcc) crystal structure, excellent crystallinity, high oxidation temperature and their final diameters were between 200 and 500 nm with narrow size distribution.

Key words: MLCC; ultra-fine nickel powder; sintering temperature; initial crystalline grain size

1 前言

传统的多层陶瓷电容器(MLCC)内电极为贵金属Pd-Ag合金或纯金属Pd, 这种电极成本非常高。采用Ni金属作为MLCC的内电极材料, 取代贵金属电极来降低MLCC的成本, 已成为全球业内人士的共识^[1,2]。与Pd-Ag体系相比, Ni电极具有成本低(仅为常规Pd-Ag电极的5%左右的)、化学稳定性良好、电阻率低、对焊料的耐蚀性和耐热性好、机械强度高等优点^[3,4], 已被广泛应用于ML-

CC行业。从20世纪80年代中末期到现在, 国外先后有村田(Murata)、TDK以及太阳诱电(TAIYO YUDEN)等公司研究开发了以Ni为内电极的MLCC。目前, 贱金属内电极MLCC技术已经成熟, 在世界范围内被广泛接受, 国内风华高科、潮州三环、宇阳科技等公司已经实现规模化生产。然而, 贱金属内电极浆料系统(主要指超细球形镍粉)本身被国外垄断, 严重影响了该项技术的国产化。贱金属内电极超细球形镍粉的制备和浆料性能的完善, 是国内MLCC国产化的关键。为了满足烧结工艺的要求, 用于MLCC内电极的镍粉需要满足球形度好、结晶度高、分散性好、粒径细小且粒度分布范围窄等条件^[5]。

目前, 超细球形镍粉的制备方法主要有化学气相沉积法(CVD)、物理气相沉积法(PVD)和常压液相还原法等。MLCC用超细镍粉的生产技术几乎由国外企业掌控,

收稿日期: 2015-08-25

基金项目: 宁夏回族自治区自然科学基金资助项目(NZ12357)

第一作者: 钟景明, 男, 1963年生, 教授,

Email: zhongjm@cnmnc.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.10.05

比如日本川铁 (JFE) 和东邦钛 (Toho Titanium) 采用 CVD 法生产的超细镍粉品质高, 能够满足高容量 MLCC 的需求; 住友金属 (Sumitomo Metal Mining) 和昭荣 (Shoei Chemical) 采用液相法生产的超细镍粉球形度和结晶度低, 可以满足一般 MLCC 产品的要求。在国内, 除了浙江宁波广博纳米新材料股份有限公司用物理气相沉积法 (PVD) 生产的球形超细镍粉能够用于 MLCC 以外, 其它制备超细镍粉的工艺仍旧处于研究阶段。

作者团队采用包覆热分解法, 以草酸镍为前驱体, 草酸锌为包覆剂, 将制备的包覆体再经过高温煅烧, 制备了物化性能满足 MLCC 内电极用的超细球形镍粉, 为 MLCC 内电极的国产化提供了新方法。李军义等^[6]对包覆体制备工艺条件对镍粉性能的影响作了详细论述, 本文主要研究了煅烧温度对镍粉结晶性能的影响, 并对镍粉的其他性能进行了表征。

2 实验

2.1 仪器与试剂

试验所用药剂: 硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化锌 (ZnCl_2)、草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、聚乙二醇 1000、盐酸 (HCl)、无水乙醇等均系分析纯。沉淀反应在带有搅拌装置的常压反应釜中进行, 热分解反应和煅烧在真空井式炉中进行。

2.2 合成步骤

首先将硫酸镍配制浓度为 0.5 mol/L 的溶液 1 L , 添加 2% 的分散剂聚乙二醇 1000, 持续均匀搅拌, 然后加入等摩尔量的草酸溶液, 进行沉淀反应, 生成单一前驱体溶液。其次, 将欲包覆的氯化锌溶液 2 L (0.5 mol/L) 和等摩尔量的草酸溶液, 同时按一定速度加入到单一前驱体溶液中, 生成包覆盐前驱体溶液。包覆体盐前驱体溶液经过抽滤、干燥, 在还原气氛炉中加热到 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结, 得到氧化锌包覆镍粉, 最后用盐酸清洗除去包覆层, 用无水乙醇漂洗后真空气氛中 65°C 干燥, 得到超细球形镍粉。

2.3 样品的表征

利用日本理学 D/max2550VB+18K 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 进行粉末物相分析, 用 JEOL-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 和 JEM-2100F 场发射高分辨率透射电镜对样品表面形貌进行分析, 采用 Du pont2100 热分析仪对样品进行热重分析, 采用 HYL-1076 激光粒度分布仪分析粉末的粒度分布, 采用 ESCA LAB210 光电子能谱仪对样品表面进行 XPS 分析。

3 结果与讨论

3.1 物相分析及结晶性能

不同煅烧温度下所得样品的 XRD 衍射谱如图 1 所示。分析发现, 三个特征衍射峰 (111), (200) 和 (220) 分别对应于镍单质面心立方结构 (fcc) 晶型的特征峰, 计

算相应的晶格常数为 $a = 3.5220$, 与文献数据接近。无其它杂峰出现, 说明煅烧温度在 900°C 以上均可得到纯净的镍粉。另外发现, 随着温度的升高, 衍射峰逐渐变得尖锐, 衍射强度逐渐增加, 说明镍粉的结晶性能逐渐变好, 结晶趋于完善。根据 X 射线衍射理论, 可以用 Scherrer 公式 $D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta$ (其中 β 为衍射角半高宽, θ 为布拉格衍射角, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) 计算出粉末样品的初始晶粒尺寸, 从而比较粉末的结晶性能的高低。

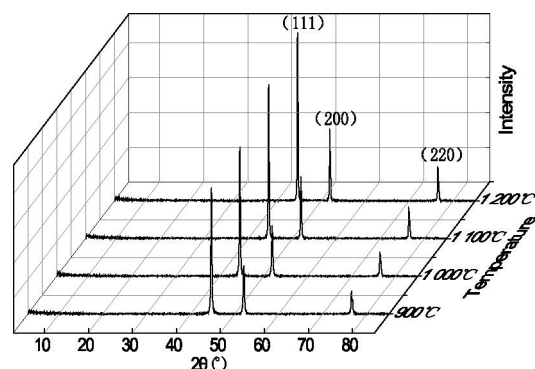


图 1 不同烧结温度制备的镍粉 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for the nickel powders with different sintering temperature

图 2 为不同煅烧温度下所得镍粉的初始晶粒度。由图可知, 随着煅烧温度的升高, 镍粉在三个结晶方向上的初始晶粒度都逐渐增大。烧结温度由 900°C 升高到 1200°C , 垂直于 (200) 晶面的初始晶粒尺寸由 28 nm 增大到 36 nm 。另外由图 2 分析可知, 随着煅烧温度的升高, 单位温度内初始晶粒尺寸变化逐渐缩小。这表明煅烧温度越高, 镍粉的结晶性能更加完整。结晶性能高的镍粉其膨胀性能也越低, 具有的烧结收缩率也更小, 有利于减少 MLCC 在烧结过程中电极的收缩率, 从而避免电极和瓷极两者收缩率相差太大而造成 MLCC 分层结构缺陷的形成。

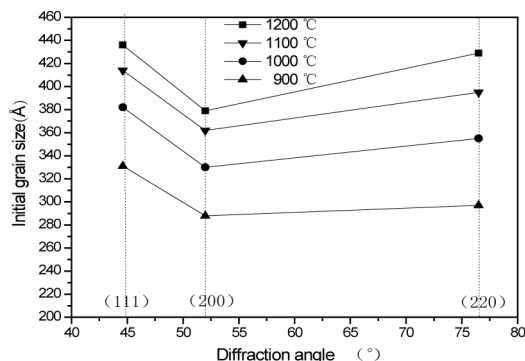


图 2 不同烧结温度制备的镍粉的初始晶粒尺寸

Fig. 2 The initial crystal granularity of nickel powder with different sintering temperature

3.2 显微结构及抗氧化性能

图 3 为超细镍粉的透射电镜(TEM)形貌照片。图中表明,所制得的镍粉呈近球形,粒径 200 nm 左右,粉末体为单个分散的颗粒,颗粒表面非常光滑。球形度好和表面光滑的镍粉具有很高的振实密度(高达 3.2 g/cm^3)。因为振实

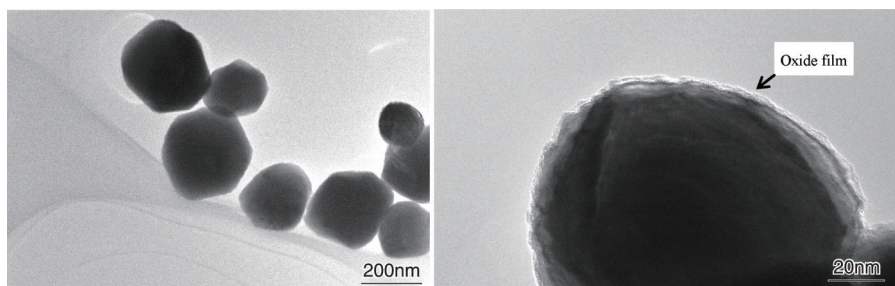


图 3 镍粉透射电镜形貌照片

Fig. 3 TEM images of nickel powders

镍粉的抗氧化性能以其热重指标衡量,由图 4 中镍粉的热重曲线数据可知,所得镍粉具有很高的抗氧化温度($>450 \text{ }^\circ\text{C}$)。抗氧化性能高的镍粉,有利于提高 MLCC 镍内电极的导电性和可焊接性。

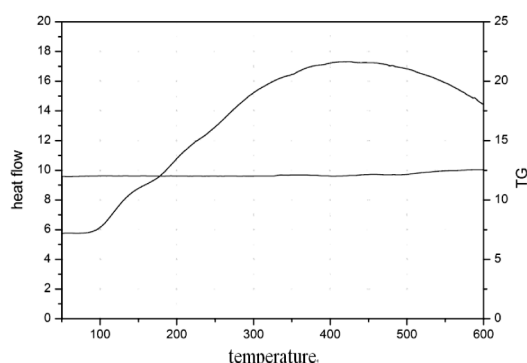


图 4 镍粉的热重曲线

Fig. 4 TG curve of nickel powders

3.3 分散性及粒度分布

图 5 为超细镍粉的扫描电镜(SEM)形貌照片。由图 5

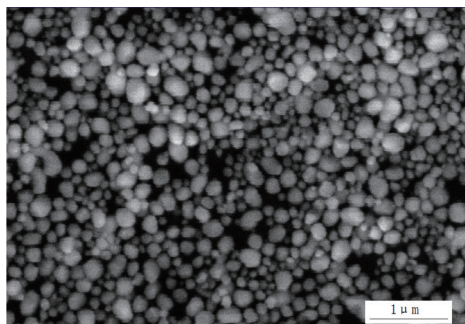


图 5 镍粉扫描电镜形貌照片

Fig. 5 SEM image of nickel powders

密度是衡量 MLCC 内电极材料的一个重要指标,振实密度越大,单位体积的填充量越大,电极比容量就越高。另外,从图 3 右图中可以看出,镍粉表面存在一定厚度的氧化层,氧化层的存在,阻止了镍粉的进一步氧化,提高了超细镍粉的稳定性,使得镍粉具有较高的抗氧化性能。

可以看出,颗粒粒径细小且分布均匀,颗粒之间无团聚现象,不存在超大颗粒($>0.5 \text{ } \mu\text{m}$)。镍粉中超大颗粒的存在(特别是粒径 $>1 \text{ } \mu\text{m}$),会导致 MLCC 在压合过程中出现压破介质膜而造成短路现象。

图 6 为镍粉的激光粒度分布图。由图 6 数据发现,镍粉粒度分布范围非常窄。镍粉的中粒径为 $0.3 \text{ } \mu\text{m}$,90% 以上是小于 $0.4 \text{ } \mu\text{m}$ 的粉末,这表明所制备镍粉粒径的均匀性非常好。粒度分布图中只出现单一峰,表明镍粉的形貌为三维尺寸相差不大的颗粒^[7],与扫描电镜观察到的近球形形貌相一致。从 MLCC 的制备工艺方面来讲,分散良好的镍粉有利于避免在 MLCC 层叠体进行压合和切割操作时,使电极层和介质层混为一体,导致内电极间形成短路问题,提高 MLCC 的可靠性^[8];而粒径均匀且分布范围窄的镍粉能够在丝网印刷过程中形成光滑均匀的内电极层,提高 MLCC 的一致性。

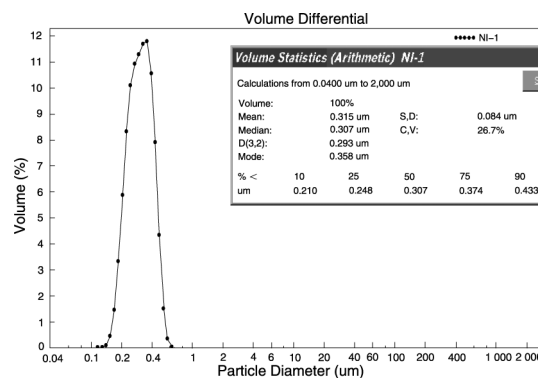


图 6 镍粉的激光粒度分布图

Fig. 6 Laser particle size distribution of nickel powders

3.4 XPS 分析

超细镍粉的 XPS 图谱如图 7 所示。在图谱中显示只有 Ni, C, O 三种元素。其中结合能 852.1 eV 和 869.9 eV 处分别为 0 价 Ni $2p_{3/2}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 峰, 说明所得镍粒子表面有少量被氧化, 从透射电镜照片(图 3 右图)中可观察到球形镍粉表面存在 5 nm 左右的氧化层。而在结合能 284.8 eV 和 531.3 eV 分别出现 C 1s 和 O 1s 峰, 这主要是镍粉粒子表面吸附单质氧和分散剂中所含碳基造成的。

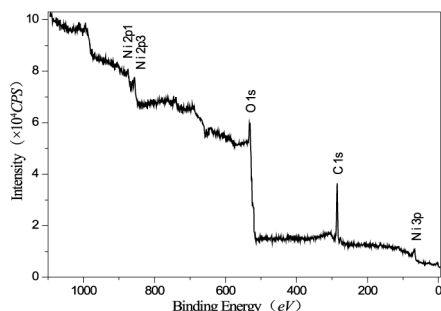


图 7 镍粉的 XPS 图谱

Fig. 7 XPS pattern of nickel powder

4 结 论

(1) 采用包覆热分解法制备出面心立方 (fcc) 晶型的单分散超细球形镍粉, 镍粉粒径范围在 200 ~ 500 nm 之间, 粒径分布范围窄。

(2) 研究发现, 在镍粉的制备过程中, 煅烧温度对镍粉的结晶性能有较大的影响, 煅烧温度越高, 镍粉的初始晶粒度越大, 结晶更加完整。

(3) 镍粉的抗氧化温度 > 450 °C, 在常温下镍粉颗粒表面存在 5 nm 左右的氧化层, 阻止了镍粉的进一步氧化。

参考文献 References

- [1] Hiroshi K, Youichi M, Hirokazu C. *Japanese Society of Applied Physics* [J], 2003, 8: 4-19.
- [2] Li Yanxia (李艳霞), Yao Xi (姚熹), Zhang Liangying (张良莹). *Materials Review* (材料导报) [J], 2003, 17(10): 41-43.
- [3] Zhang Shuren (张树人), Zhu Wenyi (朱文奕), Zhong Zhaowei (钟朝位), et al. 镍电极 MLCC 陶瓷材料研究 [C] // Zhong Caixia (钟彩霞), Zeng Ge (曾革), He Hongzhi (何红志). *The Tenth Electronic Components Academic Essays of the Chinese Electronic Society* (中国电子学会第十届电子元件学术年会论文集). Beijing: Chinese Institute of Electronics, 1998, 9: 183-185.
- [4] Hennings, Detlev F K. *IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* [J], 2000, 1: 135-138.
- [5] Zhang Junbing (张俊兵), Pan Zishuan (攀自栓), Song Dongbo (孙冬柏), et al. *Electronic Component & Device Applications* (电子元器件应用) [J], 2003, 5(12): 1.
- [6] Li Junyi (李军义), Wang Dongxin (王东新), Song Benshuang (孙本双), et al. *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术) [J], 2013, 31(5): 360-364.
- [7] Hu Hanxiang (胡汉祥), Qiu Keqiang (邱克强). *Physical Testing and Chemical Analysis A: PHYS. TEST.* (理化检验—物理分册) [J], 2006, 42(2): 74.
- [8] Ding Xiangjin (丁祥金), Gao Xia (高霞), Sheng Mei (盛玫), et al. *Global Electronics China* (世界电子元器件) [J], 2002 (5): 47.

(编辑 惠琼)