



(10) **DE 601 14 415 T3** 2013.08.08

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 291 100 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 14 415.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/04596**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 93 4455.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/091953**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.10.2005**

(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **12.06.2013**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.08.2013**

(51) Int Cl.: **B22F 1/00** (2006.01)

B22F 3/11 (2006.01)

B22F 5/00 (2006.01)

C22C 1/08 (2006.01)

H01G 9/052 (2006.01)

C22C 1/04 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:

2000165104 01.06.2000 JP

(73) Patentinhaber:

Global Advanced Metals Japan, K.K., Tokyo, JP

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80802, München, DE**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE

(72) Erfinder:

**ODA, Yukio, Kawanuma-gun, Fukushima 969-
3431, JP; MIZUSAKI, Yujiro, Kawannuma-gun,
Fukushima 969-3431, JP**

(54) Bezeichnung: **NIOB- UND TANTAL-PULVER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Niob- oder Tantalpulver, das zur Herstellung einer Anodenelektrode für einen Festelektrolytkondensator geeignet ist, und ein Produktionsverfahren dafür.

[0002] Diese Erfindung basiert auf der in Japan eingereichten Patentanmeldung Nr. 2000-165104.

Hintergrund der Erfindung

[0003] In letzter Zeit entstand ein Bedarf an elektronischen Schaltkreisen, die bei geringer Spannung mit hoher Frequenz und geräuscharm betrieben werden können. Deshalb besteht auch ein Bedarf an Festelektrolytkondensatoren mit einem geringen ESR (Äquivalentreihenwiderstand) und geringer ESL.

[0004] Um eine Anodenelektrode herzustellen, die aus Niob oder Tantal besteht und für einen Festelektrolytkondensator eingesetzt wird, wird ein dielektrischer Oxidfilm auf einem gesinterten Körper gebildet, der durch Pressen von Aggregaten mit einer Größe im Bereich von 40 bis 100 µm hergestellt wird, so dass etwa 70 Vol.-% der Poren, bezogen auf 100 Vol.-% der Poren vor dem Pressen und Sintern, verbleiben. Um diese Aggregate herzustellen, werden zuerst Primärteilchen von Niob oder Tantal hitzeaggregiert, beispielsweise durch ein Verfahren, bei dem Kaliumfluoride unter Verwendung eines Sauerstofffängers, wie Magnesium, deoxidiert werden.

[0005] Um die Kapazität des Kondensators zu erhöhen, sind in letzter Zeit Primärteilchen von Niob und Tantal feiner gemacht worden.

[0006] Wenn die Primärteilchen feiner werden, werden die Poren eines Formprodukts oder gesinterten Körpers aus solchen Primärteilchen feiner. Deshalb kann eine Elektrolytlösung über das gesamte Innere der Primärteilchen nicht ausreichend permeieren, und der ESR kann nicht verringert werden. Derzeit ist der Porendurchmesser einer praktischen gesinterten Anodenelektrode aus Niob oder Tantal mit etwa 50000 CV etwa 0,4 µm. Um die Kapazität zu erhöhen und den ESR zu senken, ist es wesentlich, das Problem der unzureichenden Permeation einer Elektrolytlösung aufgrund der Feinheit der Poren zu lösen.

[0007] Es wurden mehrere Verfahren zum Verbessern der Permeabilität einer Elektrolytlösung in eine gesinterte Anodenelektrode vorgeschlagen.

[0008] Beispielsweise umfasst die offengelegte ungeprüfte japanische Patentanmeldung Nr. Hei 09-74051 ein Verfahren, bei dem ein Gemisch, worin Polymere in Strangform zu Aggregaten von Tantal und dergleichen gegeben und damit gemischt werden, geformt und gesintert wird, wodurch Mikroporen in dem gesinterten Körper gebildet werden.

[0009] Die offengelegte ungeprüfte japanische Patentanmeldung Nr. Hei 06-252011 offenbart ein Verfahren, wobei, um die Länge der Poren zu kürzen, ein dünner gesinteter Körper hergestellt wird und dann aus einer Vielzahl dieser dünnen gesinterten Körper eine Schicht gebildet wird. Nach diesem Verfahren ist es möglich, die Permeabilität von Mangannitrat in einem gesinterten Körper zu verbessern.

[0010] Zusätzlich ist ein Verfahren vorgeschlagen worden, bei dem große Poren durch Verringerung des Druckes, der bei der Bildung des Formprodukts ausgeübt wird, verbleiben.

[0011] Das in der offengelegten ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 09-74051 offenbarte Verfahren stellt jedoch einen Sinterkörper mit Poren zwischen einer Vielzahl von Aggregaten bereit und kann keinen Sinterkörper zur Verfügung stellen, bei dem jedes Aggregat Poren enthält. Deshalb kann die Permeation eines Elektrolyts in die Poren zwischen einer Vielzahl von Aggregaten verbessert werden. Die Permeation eines Elektrolyts in das Innere jedes Aggregats wird jedoch nicht verbessert. Da Kohlenstoff, der aus den zugegebenen Polymeren erzeugt wird, im inneren der Aggregate verbleibt, führt dies zusätzlich zu nachteiligen Wirkungen auf die Kondensatoreigenschaften.

[0012] Das in der offengelegten ungeprüften japanischen Patentanmeldung Nr. Hei 06-252011 beschriebene Verfahren hat jedoch dahingehend ein Problem, dass die Anzahl der erforderlichen Verfahrensschritte hoch ist.

[0013] DE-A-19855998 offenbart die Herstellung von porösen Aggregaten, wobei Poren durch die Zersetzung von gasfreisetzenden Substanzen in Lösung gebildet werden. In dem Verfahren, bei dem große Poren durch Verringerung des Druckes, der zum Bilden eines Formprodukts ausgeübt wird, verbleiben, gibt es jedoch dahingehend ein Problem, dass die Anhaftungsfestigkeit zwischen einem Elektrodendraht und einem Formprodukt, die für eine Anodenelektrode eingesetzt werden, verringert wird.

Offenbarung der Erfindung

[0014] Deshalb ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Festelektrolytkondensator mit hoher Kapazität und geringer ESR durch Bildung von großen Poren in jedem Aggregat von Niob oder Tantal, enthaltend eine gesinterte Anodenelektrode mit hoher Kapazität, die beispielsweise 50000 CV übersteigt, bereitzustellen, wodurch die Permeabilität eines Elektrolyts verbessert wird.

[0015] Ein erfindungsgemäßes Niob- oder Tantalpulver umfasst Aggregate, worin Primärteilchen von Niob oder Tantal aggregiert sind, und hat eine Porenverteilung mit einem Peak im Bereich von 1 bis 20 μm und einem Peak im Bereich von 0,05 bis 0,3 μm , gemessen durch Quecksilberporosimetrie.

[0016] Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Niob- oder Tantalpulvers sind in den Ansprüchen 4 bis 8 offenbart.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0017] [Fig. 1](#) ist ein Querschnitt, der schematisch ein erfindungsgemäßes Niob- oder Tantalpulver zeigt.

[0018] [Fig. 2](#) ist ein Graph, der schematisch eine Porenverteilung, gemessen durch Quecksilberporosimetrie, eines erfindungsgemäßen Niob- oder Tantalpulvers zeigt.

Beste Ausführungsform der Erfindung

[0019] Im Folgenden wird das erfindungsgemäße Niob- oder Tantalpulver eingehend beschrieben.

[0020] Ein erfindungsgemäßes Niob- oder Tantalpulver umfasst Aggregate, worin Primärteilchen von Niob oder Tantal aggregiert sind. Die Primärteilchen von Niob oder Tantal werden beispielsweise durch Deoxidation von Niobverbindungen oder Tantalverbindungen hergestellt.

[0021] Die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Niobverbindungen oder Tantalverbindungen sind nicht besonders eingeschränkt, sie enthalten jedoch metallische Verbindungen. Unter diesen metallischen Verbindungen sind Kaliumfluoride und Halogenide bevorzugt. Genauer gesagt umfassen Kaliumfluoride K_2TaF_7 , K_2NbF_7 , K_2NbF_6 und dergleichen. Halogenide umfassen Chloride, wie Niobpentachloride, Niederniobchloride, Tantalpentachloride und Niedertantalchloride, Iodide, Bromide und dergleichen. Zusätzlich umfassen Niobverbindungen Fluornioabate, wie Kaliumfluornioabat und Oxide, wie Niobpentaoxide und dergleichen.

[0022] Ein Deoxidationsmittel, das zur Deoxidation von Niobverbindungen oder Tantalverbindungen eingesetzt wird, umfasst Alkalimetalle oder Erdalkalimetalle, wie Natrium, Magnesium und Calcium, Hydride davon, wie Magnesiumhydride und Calciumhydride, Deoxidationsgase, wie Wasserstoff enthaltendes Gas, und dergleichen.

[0023] Die Primärteilchen von Iod oder Tantal werden im Allgemeinen durch Deoxidation der vorstehend genannten Niobverbindungen oder Tantalverbindungen bei 800 bis 900°C in geschmolzenen Salzen, wie ein eutektisches Gemisch von KCl-KF, KCl-NaCl, und dergleichen hergestellt.

[0024] Das Niob- oder Tantalpulver kann 50 bis 10000 ppm Stickstoff enthalten. Wenn das Niob- oder Tantalpulver 50 bis 10000 ppm Stickstoff enthält, verringert sich der Sinterschrumpfungsprozentsatz des Niob- oder Tantalpulvers bei hohen Temperaturen. Im Ergebnis erhöht sich die Kapazität eines Kondensators, der mit einer Anodenelektrode aus dem Sinterkörper bereitgestellt wird. Zusätzlich wird der Leckstrom verringert, und es kann ein Kondensator mit hoher Verlässlichkeit hergestellt werden.

[0025] Zusätzlich kann das Niob- oder Tantalpulver Phosphor und/oder Bor enthalten. Der Phosphor- und Borgehalt ist vorzugsweise im Bereich von 10 bis 500 ppm. Wenn vor der Aggregation der Primärteilchen von Niob oder Tantal Phosphor und/oder Bor zugegeben werden und die Primärteilchen von Niob oder Tantal in

Anwesenheit von Phosphor und/oder Bor hitzeaggregiert werden, ist es möglich, die Verringerung der Oberfläche des Niob- oder Tantalpulvers zu verhindern.

[0026] [Fig. 1](#) ist ein Querschnitt, der das Niob- oder Tantalpulver **10** der vorliegenden Erfindung schematisch zeigt.

[0027] Das Niob- oder Tantalpulver **10** ist ein Pulver, das Aggregate **2** enthält, worin Primärteilchen **1** von Niob oder Tantal aggregiert sind. Jedes Aggregat **2** enthält eine Pore **3**. Wenn eine Porenverteilung des Aggregats **2** durch Quecksilberporosimetrie gemessen wird, ergibt sich ein Peak im Bereich von 1 bis 20 μm . Drei Aggregate **2** sind in [Fig. 1](#) gezeigt.

[0028] In dem Aggregat **2**, worin die Primärteilchen **1** von Niob oder Tantal aggregiert sind, gibt es zwischen den Primärteilchen **1** die Hohlräume **4**. Die Größe der Hohlräume **4**, gemessen durch Quecksilberporosimetrie, ist im Allgemeinen im Bereich von 0,05 bis 2 μm . Die Modellgröße der Hohlräume **4**, das heißt, der Peak der Hohlraumverteilung, ist im Bereich von 0,05 bis 0,3 μm . Wenn die Porenverteilung des erfindungsgemäßen Niob- oder Tantalpulvers durch Quecksilberporosimetrie gemessen wird, ist im Gegensatz dazu ein Peak im Bereich von 1 bis 20 μm . Dieser Peak ergibt sich nicht aus den Hohlräumen **4** zwischen den Primärteilchen **1**, sondern aus den Poren **3**, die absichtlich beispielsweise durch das folgende Verfahren gebildet werden. Wenn die Porenverteilung des erfindungsgemäßen Niob- oder Tantalpulvers durch Quecksilberporosimetrie gemessen wird, wie schematisch in [Fig. 2](#) gezeigt, ergibt sich deshalb der Peak A aus den Hohlräumen **4** zwischen den Primärteilchen **1** und der Peak B aus den Poren **3** in den Aggregaten **2**.

[0029] Der Teilchendurchmesser der Aggregate **2** ist im Allgemeinen im Bereich von etwa 38 bis 250 μm . Der mittlere Teilchendurchmesser der Primärteilchen **1**, gemessen mit dem BET-Verfahren, ist im Allgemeinen im Bereich von 80 bis 500 nm.

[0030] Das erfindungsgemäße Niob- oder Tantalpulver kann durch das folgende Verfahren hergestellt werden.

[0031] Zu den primären Teilchen von Niob oder Tantal, die durch Deoxidation der Niobverbindungen oder Tantalverbindungen erhalten werden, wird ein porenbildendes Material gegeben.

[0032] Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte porenbildende Material hat thermische Zersetzungseigenschaften, thermische Sublimationseigenschaften oder Säurelöslichkeit. Anders ausgedrückt wird das porenbildende Material durch Hitze zersetzt oder sublimiert oder in Säuren durch Säurebehandlung, beispielsweise durch Reinigen mit Säure aufgelöst. Deshalb wird das porenbildende Material durch das nachfolgende Verfahren, wie Hitzebehandlung und Säurebehandlung, leicht entfernt. Wenn das porenbildende Material entfernt wird, wird der Raum, den das porenbildende Material einnimmt, eine Pore. Wenn die Porenverteilung des erhaltenen Pulvers durch Quecksilberporosimetrie gemessen wird, wird bestätigt, dass der Peak im Bereich von 1 bis 20 μm liegt.

[0033] Das porenbildende Material ist mindestens eines ausgewählt aus einem porenbildenden Material mit einer Teilchenform und einer Teilchengröße im Bereich von 2 bis 6 μm und einem porenbildenden Material mit einer Film- oder Folienform, einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 μm und einer Faser mit einer Länge im Bereich von 100 μm bis 1 cm. Außerdem ist unter den porenbildenden Materialien mit Film- oder Folienform und einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 μm das porenbildende Material bevorzugt, das im Wesentlichen kreisförmig ist und einen Durchmesser von 100 μm oder mehr hat.

[0034] Wenn ein solches porenbildendes Material eingesetzt wird, ist es möglich, eine Pore, die an der Oberfläche des Aggregats eine Öffnung hat, oder ein Loch zu bilden, welches das Aggregat durchdringt.

[0035] Um die Primärteilchen von Niob oder Tantal zu Sekundärteilchen mit einer relativ großen Größe zu machen, wird das Pulvergemisch erhitzt und dadurch hitzeaggregiert.

[0036] Im Allgemeinen wird die Hitzeaggregation durch Erhitzen des Pulvergemisches 0,5 bis 2 Stunden im Vakuum bei 800 bis 1400°C durchgeführt. Wenn das porenbildende Material mit einer thermischen Zersetzungseigenschaft eingesetzt wird, wird das porenbildende Material hitzezersetzt und in diesem Hitzeaggregationsverfahren entfernt. Im Ergebnis werden die Räume, die durch das porenbildende Material gebildet werden, zu Poren.

[0037] Vor der Hitzeaggregation ist es bevorzugt, eine Präaggregation durchzuführen, bei der eine Menge an Wasser, so dass das gesamte Pulver gleichförmig nass wird, zugegeben wird, während das Pulver vibriert wird. Durch die Präaggregation können festere Aggregate erhalten werden. Wenn etwa 10 bis 500 ppm Phosphor, Bor und dergleichen zu dem bei der Präaggregation eingesetzten Wasser zugegeben werden, ist es möglich, ein Fusionswachstum der Primärteilchen zu verhindern und die Primärteilchen zu hitzeaggregieren, während eine große Oberfläche erhalten bleibt. Beispielsweise werden Phosphorsäure, Phosphorammoniumhexafluorid und dergleichen als Phosphor eingesetzt.

[0038] Danach wird das Pulver im Zustand eines Kuchens, erhalten durch Hitzeaggregation, in Luft oder Inertgas zerkleinert, und dann wird ein Deoxidationsmittel, wie Magnesium zugegeben, wodurch das Deoxidationsmittel mit Sauerstoff in dem Pulver umgesetzt wird, und der Sauerstoff in dem Pulver wird entfernt.

[0039] Die Deoxidation wird 1 bis 3 Stunden in einer Inertgasatmosphäre, wie Argon, bei einer Temperatur vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt des Deoxidationsmittels durchgeführt. Danach wird eine langsame Oxidation und eine Stabilisierungsbehandlung durch Einleiten von Luft in das Inertgas, wie Argon, während des Kühlens durchgeführt. Dann wird eine Säurebehandlung durchgeführt, wodurch Substanzen, die in den Pulvern verbleiben, wie Magnesium, Magnesiumoxide und dergleichen, die durch das Deoxidationsmittel erzeugt werden, entfernt werden.

[0040] Wenn das porenbildende Material, das in dem erstgenannten Verfahren eingesetzt wird, Säurelöslichkeit aufweist, wird das porenbildende Material in der Säurelösung aufgelöst und in dieser Säurebehandlung entfernt. Im Ergebnis werden die Räume, die durch das porenbildende Material erzeugt werden, zu Poren.

[0041] Das porenbildende Material umfasst Polymere mit einer thermischen Zersetzungseigenschaft oder organische Materialien mit einer thermischen Sublimationseigenschaft, wie Kampfer, ($C_{10}H_{16}O$), Naphthalin ($C_{10}H_8$), Benzoesäure (C_7H_6O) und dergleichen. Das porenbildende Material mit einer Säurelöslichkeit umfasst Metalle und Metallverbindungen, die in Säuren leicht aufgelöst werden können, wie Magnesium, Magnesiumhydride, Calcium, Calciumhydride, Aluminium und dergleichen. Diese porenbildenden Materialien mit Säurelöslichkeit funktionieren sowohl als Deoxidationsmittel, als auch als porenbildendes Material. Wenn das porenbildende Material mit Säurelöslichkeit als das porenbildende Material eingesetzt wird, ist es deshalb nicht erforderlich, dass Deoxidationsmittel in der Deoxidationsstufe nach der Hitzeaggregation erneut zugegeben werden. Zusätzlich beträgt die zugegebene Menge des porenbildenden Materials 3 Vol.-% des porenbildenden Materials, bezogen auf Niob oder Tantal. Vorzugsweise werden 3 bis 20 Vol.-% zugegeben.

[0042] Das Niob- oder Tantalpulver, das Aggregate enthält, worin die Primärteilchen von Niob oder Tantal aggregiert sind, und einen Porenverteilungsspektrum, gemessen durch Quecksilberporosimetrie, im Bereich von 1 bis 20 μm hat, wird durch die Methode hergestellt, welche die vorstehend beschriebenen Verfahren umfasst.

[0043] Wenn beispielsweise etwa 3 bis 5 Gew.-% Kampfer als Bindemittel zu dem Niob- oder Tantalpulver gegeben werden und eine Druckformung durchgeführt wird, wird ein poröses Niob oder Tantalformprodukt erzeugt, das ein Porenverhältnis von 60 Vol.-% oder mehr hat, Porenverteilungsspektren, gemessen durch Quecksilberporosimetrie, im Bereich von 0,08 bis 0,5 μm beziehungsweise im Bereich von 1 bis 20 μm aufweist und 5 Vol.-% oder mehr an Poren mit einer Größe im Bereich von 1 bis 20 μm , bezogen auf das gesamte Porenvolumen, aufweist. Wenn die Porenverteilung gemessen wird, wird die Formdichte innerhalb eines Bereiches von 4,5 bis 5,0 g/cm^3 festgesetzt. Da das erfindungsgemäße Niob oder Tantalpulver Aggregate enthält, die jeweils eine große Porenfläche haben, d. h. einen hohen Porenanteil, bezogen auf die Gesamtoberfläche, wird die Kontaktfläche zwischen einer Düse und der Oberfläche der Aggregate in dem Druckformungsverfahren verringert. Anders ausgedrückt, wird die Reibung zwischen der Düse und den Aggregaten verringert. Im Ergebnis ist es möglich zu verhindern, dass die Räume zwischen den Aggregaten verringert oder verstopft werden.

[0044] Wenn das poröse Niob- oder Tantalformprodukt erhitzt und bei 1000 bis 1400°C während etwa 0,3 bis 1 Stunde gesintert wird, wird ein poröser Niob- oder Tantalinterkörper hergestellt, der 5 Vol.-% oder mehr an Poren mit einer Größe in einem Bereich von 1 bis 20 μm , bezogen auf das Gesamtporenvolumen, aufweist. Überdies kann die Sintertemperatur in Abhängigkeit von der Art des Metalls, der Oberfläche des Pulvers und dergleichen eingestellt werden.

[0045] Wenn der poröse Niob- oder Tantalinterkörper als Anodenelektrode eingesetzt wird, wird vor dem Druckformen des Niob- oder Tantalpulvers ein Leiterdraht in das Pulver eingesetzt, dann wird druckgeformt und gesintert, wodurch der Leiterdraht integriert wird. Wenn danach das erhaltene Produkt einer Bildungs- und Oxidationsbehandlung, beispielsweise unter Bedingungen, bei denen die Temperatur in einem Bereich von 30

bis 90°C ist, in einer Elektrolytlösung, die etwa 0,1 Gew.-% Phosphorsäure, salpetrige Säure oder dergleichen enthält, die Stromdichte in einem Bereich von 40 bis 80 mA/g ist, die Spannung allmählich von 20 auf 60 V steigt, die Behandlungsdauer 1 bis 3 Stunden ist, unterworfen wird, wird dadurch ein poröser Sinterkörper für eine Anodenelektrode hergestellt.

[0046] In der Praxis werden auf dem porösen Sinterkörper eine Festelektrolytschicht aus Mangandioxid, Bleioxid, leitenden Polymeren und dergleichen, eine Graphitschicht und eine Silberpastenschicht nacheinander durch bekannte Verfahren gebildet, und danach wird ein negatives Ende an die Oberfläche des geschichteten Produkts durch Löten und andere Verfahren verbunden, es wird eine Harzbeschichtung gebildet und somit wird eine Anodenelektrode für einen Festelektrolytkondensator hergestellt.

[0047] Das für eine Anodenelektrode für einen Festelektrolytkondensator eingesetzte Niob- oder Tantalpulver enthält Aggregate, worin primäre Teilchen von Niob oder Tantal aggregiert sind, und hat eine Porenverteilung mit einem Peak im Bereich von 1 bis 20 µm, gemessen durch Quecksilberporosimetrie. Das heißt, jedes Aggregat enthält eine große Pore. Die große Pore und die Hohlräume zwischen den Primärteilchen werden verbunden. Wenn das erfindungsgemäße Niob- oder Tantalpulver für eine Anodenelektrode eingesetzt wird, kann deshalb, weil ein Elektrolyt über das gesamte Innere jedes Aggregats leicht permeieren kann, ein Festelektrolytkondensator mit hoher Kapazität und niedriger ESR hergestellt werden.

[0048] Zusätzlich wird das Niob- oder Tantalpulver durch das Verfahren hergestellt, welches die folgenden Stufen umfasst: Zugeben eines porenbildenden Materials mit thermischer Zersetzungseigenschaft und mindestens einer Form, die unter Teilchenform, Filmform, Folienform, Flockenform und Faserform ausgewählt ist, zu Primärteilchen von Niob oder Tantal und Hitzebehandeln und dadurch Entfernen des porenbildenden Materials und Bilden von Aggregaten. Außerdem wird das Niob- oder Tantalpulver auch durch das Verfahren hergestellt, das die folgenden Stufen umfasst: Zugeben eines porenbildenden Materials mit einer Säurelöslichkeit und mindestens einer Form, die unter Teilchenform, Filmform, Folienform, Flockenform und Faserform ausgewählt ist, zu Primärteilchen von Niob oder Tantal und Hitzebehandeln und Säurebehandeln und dadurch Entfernen des porenbildenden Materials und Bilden von Aggregaten. Die Hitzebehandlung und die Säurebehandlung in diesen Produktionsverfahren sind dieselben wie diejenigen, die bei einem üblichen Verfahren zur Herstellung von Aggregaten eingesetzt werden. Deshalb erfordert das erfindungsgemäße Produktionsverfahren kein spezielles Verfahren, und es hat hervorragende Produktivität.

Beispiel

[0049] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die Beispiele nachstehend eingehender erklärt.

Beispiel 1

[0050] In ein 50-Liter-Reaktionsgefäß wurden jeweils 15 kg Kaliumfluorid und Kaliumchlorid als Verdünnungssalze gegeben, und die Temperatur wurde auf 850°C erhöht, wodurch die Verdünnungssalze geschmolzen wurden. Es wurde ein Zyklus 30mal wiederholt, der die Stufen umfasst, bei denen 200 g Tantalpotassiumfluoride zu den geschmolzenen Verdünnungssalzen gegeben wurden, nach dem Stehenlassen während 1 Minute 58 g aufgelöstes Natrium zugegeben wurde, und 2 Minuten umgesetzt wurde.

[0051] Nach dem vollständigen Ablauf der Deoxidationsreaktion wurde das Produkt gekühlt, der hergestellte Klumpen wurde zerkleinert, mit einer angesäuerten wässrigen Lösung gewaschen, wodurch Tantalpulver erhalten wurde. Zusätzlich wurde das Tantalpulver mit einem Reinigungslösungsmittel, das Wasserstofffluorid und Wasserstoffperoxid enthält, gereinigt. Die Ausbeute des deoxidierten Tantalpulvers war 1,6 kg.

[0052] Das hergestellte Tantalpulver hat die folgenden Eigenschaften.

Spezifische Oberfläche nach BET: 1,8 m²/g

mittlerer Teilchendurchmesser der Primärteilchen: 200 nm

apparenter mittlerer Teilchendurchmesser: 10 µm (D₅₀)

[0053] Danach wurden 35 ml Wasser zu 100 g deoxidiertem Tantalpulver gegeben, dann wurde unter Verwendung einer Perlmühle (Zirkoniakugeln mit einem Durchmesser von 1 mm) gemahlen, bis auf einen mittleren Teilchendurchmesser von etwa 2 µm zerkleinert, gesäubert, filtriert, wodurch ein nasser Kuchen aus Tantal erhalten wurde. Danach wurden 15 ml einer Emulsion von Kampfer (Konzentration: 10 Gew.-%, Emulsionsteilchendurchmesser: etwa 5 µm) zu dem nassen Kuchen aus Tantal gegeben, und es wurde eine Aufschlammung

hergestellt. Dann wurde die Aufschlammung unter Verwendung eines Sprühtrockners getrocknet, wodurch ein Tantalpulver mit einer Teilchenform und einem mittleren Teilchendurchmesser von etwa 80 µm erhalten wurde.

[0054] Da das Tantalpulver mit einer Teilchenform schwache Kohäsion zeigte, wurde das Pulver in einem Vakuumheizofen bei 1100°C während einer Stunde erhitzt, wodurch Kampfer entfernt wurde, und es wurden feste Aggregate erhalten.

[0055] Dann wurden Magnesiumchips zu den Aggregaten gegeben, und es wurde in einem Ofen bei 800°C deoxidiert. Nach der Stabilisierungsbehandlung (langsame Oxidationsbehandlung) wurde das erhaltene Pulver aus dem Ofen entnommen.

[0056] Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,15 µm und 2,5 µm.

[0057] Danach wurde ein Formprodukt durch Pressen des erhaltenen Pulvers erhalten, so dass die Formdichte 5 g/cm³ war. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,1 µm und bei etwa 2 µm. Der Anteil dieser Poren war etwa 70 Vol.-%. Die Poren einer Porengröße im Bereich von 1 bis 20 µm nahmen etwa 7 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, ein.

Beispiel 2

[0058] Das deoxidierte Tantalpulver wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten. 100 g des deoxidierten Tantalpulvers wurden unter Verwendung einer Perlmühle in entwässertem Alkohol zerkleinert. Danach wurden 3 g Magnesiumhydridteilchen in einem Durchmesser von 7 µm und 20 mg Phosphoraluminiumhexafluoride zugegeben, gemischt, in einem Vakuumtrockner bei 50°C getrocknet, wodurch ein Feststoff erhalten wurde, der keine Alkoholkomponenten enthielt. Die Menge an zugegebenen Magnesiumhydriden, bezogen auf das deoxidierte Tantalpulver, war etwa 20 Vol.-%. Der erhaltene Feststoff wurde in einem Vakuumheizofen 1 h bei 800°C und 0,5 Stunden bei 1200°C weiter erhitzt. Durch dieses Verfahren wurde Sauerstoff an der Oberfläche des Tantalpulvers entfernt (deoxidiert), und das Tantalpulver wurde hitzeaggregiert.

[0059] Dann wurden die Aggregate in einer Inertgasatmosphäre zerkleinert, und die Teilchengröße wurde auf etwa 100 µm eingestellt. Nach dem Waschen mit einem Säuregemisch, enthaltend Salpetersäure und Wasserstoffperoxid, wodurch Magnesiumoxide, die in dem vorherigen Verfahren gebildet wurden, und der Magnesiumrückstand aufgelöst und entfernt wurde. Danach wurde das Pulver durch Waschen mit reinem Wasser gewaschen und in einem Vakuumtrockner getrocknet.

[0060] Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,20 µm und 2,5 µm.

[0061] Danach wurde ein Formprodukt durch Pressen des erhaltenen Pulvers erhalten, so dass die Formdichte 4,5 g/cm³ war. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,15 µm und etwa 1,5 µm. Der Anteil dieser Poren war etwa 73 Vol.-%. Die Poren mit einer Porengröße in einem Bereich von 1 bis 20 µm ergaben 8 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtporenvolumen.

Beispiel 3

[0062] Das deoxidierte Tantalpulver wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 erhalten. Danach wurden 2 g Magnesiummetall mit einer Faserform und einem Durchmesser von etwa 8 µm und einer Länge von 100 bis 300 µm zu 100 g des deoxidierten Tantalpulvers gegeben und ausreichend gemischt, dann wurde eine kleine Menge Phosphorsäurelösung unter Rütteln allmählich zugegeben, wodurch ein fester Klumpen erhalten wurde. Die Menge an zugegebenen Magnesiummetall, bezogen auf das deoxidierte Tantalpulver, war 14 Vol.-%. Die Wasserkomponente, die für das deoxidierte Tantalpulver zum Verklumpen erforderlich war, war 22 ml, und der Gehalt an Phosphorsäure, bezogen auf das deoxidierte Tantalpulver, war 150 ppm.

[0063] Der erhaltene Feststoff wurde in einem Vakuumheizofen auf 850°C erhitzt, die Bedingungen wurden 1 Stunde beibehalten, und danach wurde die Temperatur auf 1150°C erhöht, und die Bedingungen wurden 0,5 Stunden beibehalten. Dann wurde durch Einleiten von Argongas in den Ofen das Tantalmetall einer Oxidations- und Stabilisierungsbehandlung unterworfen.

[0064] Der Feststoff wurde aus dem Ofen genommen, in einem Argonstrom durch einen Walzenbrecher grob zerkleinert, mit einer Stiftmühle und einer Supermikronmühle weiter zerkleinert, wodurch Aggregate mit einer Größe von 150 µm oder weniger erhalten wurden. Das erhaltene Pulver wurde mit einem Säuregemisch, enthaltend Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Fluorwasserstoff, gewaschen, wodurch Magnesiumoxide, die in den vorstehenden Verfahren gebildet wurden, und der Magnesiumrückstand aufgelöst und entfernt wurden. Danach wurde das Pulver mit reinem Wasser gewaschen und getrocknet.

[0065] Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,15 µm und 2,8 µm.

[0066] Danach wurde ein Formprodukt durch Pressen des erhaltenen Pulvers erhalten, so dass die Formdichte 5,0 g/cm³ war. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,2 µm und 2,5 µm. Der Anteil dieser Poren war etwa 70 Vol.-%. Die Poren mit einer Porengröße im Bereich von 1 bis 30 µm machten etwa 9 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, aus.

Vergleichsbeispiel 1

[0067] Vergleichsaggregate wurden wie in Beispiel 1 hergestellt, außer dass Kampfer nicht zugegeben wurde. Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,15 µm und 0,95 µm.

[0068] Danach wurde ein Vergleichsformprodukt wie in Beispiel 1 hergestellt. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab einen Peak bei 0,1 µm und einen sehr schwachen Peak in der Nähe von 0,8 µm. Der Anteil dieser Poren war etwa 70 Vol.-%. Die Poren einer Porengröße im Bereich von 1 bis 20 µm machten etwa 1 Vol.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, aus.

Vergleichsbeispiel 2

[0069] Vergleichsaggregate wurden wie in Beispiel 2 hergestellt, außer dass der Feststoff durch Hitzeaggregation ohne Magnesiumhydride und danach durch Zugeben derselben Menge Magnesiumhydride wie in Beispiel 2 und Deoxidationsbehandlung bei 800°C während 2 Stunden erhalten wurde. Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,18 µm und 0,9 µm.

[0070] Danach wurde ein Vergleichsformprodukt wie in Beispiel 2 hergestellt. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab einen Peak bei 0,15 µm und einen schwachen Peak in der Nähe von 0,8 µm. Der Anteil dieser Poren war etwa 70 Vol.-%. Die Poren mit einer Porengröße im Bereich von 1 bis 20 µm machten etwa 1 Vol.-% oder weniger, bezogen auf das Gesamtporenvolumen, aus.

Vergleichsbeispiel 3

[0071] Vergleichsaggregate wurden wie in Beispiel 3 hergestellt, außer dass ein Feststoff durch Hitzeaggregation ohne Magnesiummetall in einer Faserform und anschließendes Einstellen der Teilchengröße auf 150 µm oder weniger, Zugeben von 8 Vol.-% Magnesiumchips und Deoxidationsbehandlung bei 850°C während 2 Stunden erhalten wurde. Die Messung der Porenverteilung des Aggregate enthaltenden Pulvers durch Quecksilberporosimetrie ergab Peaks bei 0,18 µm und 0,95 µm.

[0072] Danach wurde ein Vergleichsformprodukt wie in Beispiel 3 hergestellt. Die Messung der Porenverteilung des Formprodukts durch Quecksilberporosimetrie ergab einen scharfen Peak bei 0,1 µm und einen sehr schwachen Peak in der Nähe von 0,8 µm.

Beispiel 4

[0073] Ein Formprodukt wurde durch Pressformen von 15 mg des Gemisches, worin 3 Gew.-% Kampfer als Bindemittel zu den in Beispiel 1 erhaltenen Aggregaten gegeben wurde, hergestellt, so dass die Formdichte 5,0 g/m³ war.

[0074] Der Sinterkörper wurde durch Sintern des Formprodukts bei einer Temperatur während 20 Minuten hergestellt, so dass die Sinterdichte im Bereich von 5,5 bis 5,6 g/cm³ war.

[0075] Der Sinterkörper wurde einer Bildungs- und Oxidationsbehandlung unter Bedingungen unterworfen, bei denen eine Elektrolytlösung, enthaltend 0,1 Gew.-% Phosphorsäure, bei 60°C eingesetzt wurde, die Stromdichte 60 mA/g war, die Spannung allmählich auf 30 V anstieg und die Behandlungsdauer 120 Minuten war.

[0076] Zusätzlich ließ man wässrige Magnesiumnitratlösungen mit Konzentrationen von 25%, 50%, 62% und 76% zweimal pro Art der wässrigen Lösung, beginnend mit der wässrigen Lösung mit der geringsten Konzentration, also insgesamt achtmal, in den Sinterkörper eindringen. Danach wurde der Sinterkörper in einer Dampfatmosfera 15 Minuten bei 105°C vorerhitzt und 15 Minuten bei 220°C gebacken.

[0077] Der CV-Wert und der ESR des so erhaltenen Kondensatorpellets wurden gemessen. Überdies waren die Bedingungen zum Messen der ESR 100 kHz, 1,5 VDC und 0,5 Vrms. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 5

[0078] Ein Kondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass die in Beispiel 2 erhaltenen Aggregate eingesetzt wurden. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Beispiel 6

[0079] Ein Kondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass die in Beispiel 3 erhaltenen Aggregate eingesetzt wurden. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

[0080] Ein Vergleichskondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass die in Vergleichsbeispiel 1 erhaltenen Aggregate eingesetzt wurden. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

[0081] Ein Vergleichskondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass die in Vergleichsbeispiel 2 erhaltenen Aggregate eingesetzt wurden. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 6

[0082] Ein Vergleichskondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass die im Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Aggregate eingesetzt wurden. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

[0083] Ein Vergleichskondensatorpellet wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, außer dass 3 Gew.-% einer Methacrylatpolymerfaser mit einem Durchmesser von 10 µm und einer Länge von 30 µm zugegeben wurden und mit den in Vergleichsbeispiel 3 erhaltenen Aggregaten gemischt wurden, und dann wurde gepresst, so dass die Formdichte 5,0 g/cm³ war. Dann wurden die Eigenschaften des Kondensatorpellets gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

	CV Wert (10 ³ µF·V/g)	ESR (Ω)
Beispiel 4	101	0,59
Beispiel 5	100	0,55
Beispiel 6	99	0,60

Vergleichsbeispiel 4	95	0,98
Vergleichsbeispiel 5	93	0,95
Vergleichsbeispiel 6	91	0,95
Vergleichsbeispiel 7	90	0,98

[0084] Tabelle 1 zeigt, dass die in den Beispielen 4 bis 6 hergestellten Kondensatorpellets einen hohen CV Wert und einen niedrigen ESR im Vergleich zu Kondensatorpellets haben, die in den Vergleichsbeispielen 4 bis 7 hergestellt wurden.

[0085] Überdies kann die vorliegende Erfindung auf beliebige Ausführungsformen, die nicht in den vorstehenden Beispielen genannt sind, angewandt werden, solange die Änderung der Zusammensetzung innerhalb des Bereichs der vorliegenden Erfindung liegt. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die vorstehenden Ausgestaltungen und Beispiele beschränkt. Zusätzlich können die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verändert werden, solange diese Änderungen im Bereich der vorliegenden Erfindung liegen.

Industrielle Anwendbarkeit

[0086] Wie vorstehend beschrieben wurde, umfasst das erfindungsgemäße Niob- oder Tantalpulver Aggregate mit großen Poren. In jedem Aggregat sind die Poren und die Hohlräume zwischen den Primärteilchen verbunden. Deshalb dringt ein Elektrolyt leicht in das gesamte Innere der Aggregate ein. Deshalb hat ein Festelektrolytkondensator, der eine Anodenelektrode aus dem Niob- oder Tantalpulver enthält, eine hohe Kapazität und einen niedrigen ESR. Zusätzlich erfordert das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren kein spezielles Verfahren zum Bilden der Poren.

[0087] Deshalb ist es erfindungsgemäß möglich, einen Festelektrolytkondensator mit hoher Kapazität und niedriger ESR mit hoher Produktivität herzustellen.

Patentansprüche

1. Tantalpulver, umfassend Aggregate, in welchen Primärteilchen von Tantal aggregiert sind, welches eine Porenverteilung mit einem Peak im Bereich von 1 bis 20 μm und einem Peak im Bereich von 0,05 bis 0,3 μm , gemessen durch Quecksilberporosimetrie, aufweist.

2. Tantalpulver nach Anspruch 1, wobei das Pulver Stickstoff in einem Bereich von 50 bis 10000 ppm enthält.

3. Tantalpulver nach Anspruch 1, wobei das Pulver mindestens eines von Phosphor und Bor enthält, und der Gehalt von Phosphor und Bor jeweils im Bereich von 10 bis 500 ppm liegt.

4. Verfahren zur Herstellung eines Niob- oder Tantalpulvers, welches eine Porenverteilung mit einem Peak im Bereich von 1 bis 20 μm , gemessen durch Quecksilberporosimetrie, aufweist, welches die Schritte umfasst: (1) Zugabe eines porenbildenden Materials, welches durch Zersetzung oder Sublimation mittels Hitze aus Niobpulver oder Tantalpulver entfernbar ist, und welches mindestens eines eines Teilchens mit einem Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 μm , eines Films/einer Schicht oder einer Folie mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 μm und einer Faser mit einem Durchmesser im Bereich von 1 bis 20 μm und einer Länge im Bereich von 100 μm bis 1 cm ist, zu Primärteilchen von Niob oder Tantal, wobei die Zugabemenge des porenbildenden Materials im Verhältnis zum Niob- oder Tantalpulver 3 Vol.-% oder größer ist; und Zugabe einer Menge an Wasser, so dass das gesamte Pulver gleichförmig nass ist, während das Pulver vibriert wird; und (2) Hitzebehandeln und dadurch Entfernen des porenbildenden Materials und Bilden von Aggregaten.

5. Verfahren zur Herstellung eines Niob- oder Tantalpulvers, welches eine Porenverteilung mit einem Peak im Bereich von 1 bis 20 μm , gemessen durch Quecksilberporosimetrie, aufweist, welches die Schritte umfasst: (1) Zugabe eines porenbildenden Materials mit einer Säurelöslichkeit und welches mindestens eines eines Teilchens mit einem Durchmesser im Bereich von 2 bis 6 μm , eines Films/einer Schicht oder einer Folie mit einer Dicke im Bereich von 1 bis 20 μm und einer Faser mit einem Durchmesser im Bereich von 1 bis 20 μm und einer Länge im Bereich von 100 μm bis 1 cm ist, zu Primärteilchen von Niob oder Tantal und wobei die Zugabemenge des porenbildenden Materials im Verhältnis zum Niob- oder Tantalpulver 3 Vol.-% oder größer ist; und Zugabe einer Menge an Wasser, so dass das gesamte Pulver gleichförmig nass ist, während das Pulver vibriert wird; und

(2) Hitzebehandeln und Säurebehandeln und dadurch Entfernen des porenbildenden Materials und Bilden von Aggregaten.

6. Herstellungsverfahren eines Niob- oder Tantalpulvers nach Anspruch 4, wobei das porenbildende Material aus mindestens einem Metall oder einer Metallzusammensetzung hergestellt ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Magnesium, Magnesiumhydriden, Calcium, Calciumhydriden und Aluminium.

7. Herstellungsverfahren eines Niob- oder Tantalpulvers nach Anspruch 5, wobei das porenbildende Material aus mindestens einem Material hergestellt ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Magnesium, Magnesiumhydriden, Calcium, Calciumhydriden und Aluminium.

8. Herstellungsverfahren eines Niob- oder Tantalpulvers nach Anspruch 4, wobei das porenbildende Material mindestens eines eines Polymers und eines organischen Bindemittels ist.

9. Tantalpulver nach Anspruch 1, wobei die Aggregate einen Teilchendurchmesser von 38 μm bis 250 μm aufweisen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

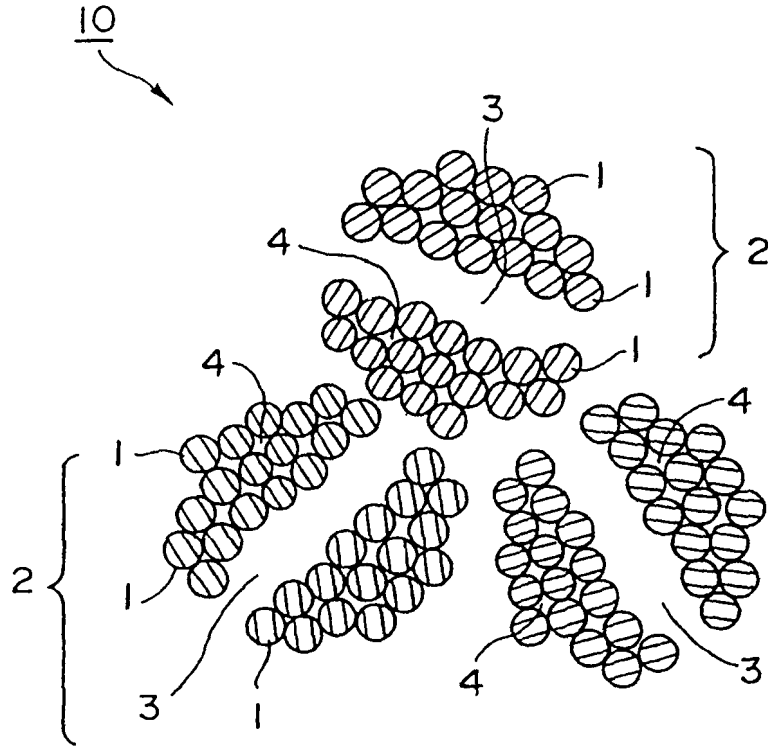


Fig. 2

