



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101579743 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 26

(21) 申请号 200910146899. 7

(22) 申请日 2004. 06. 09

(30) 优先权数据

60/477, 418 2003. 06. 10 US

(62) 分案原申请数据

200480022801. 2 2004. 06. 09

(73) 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

(72) 发明人 王端凡

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉

(51) Int. Cl.

B22F 9/04 (2006. 01)

B22F 1/00 (2006. 01)

H01G 9/042 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5580367 A, 1996. 12. 03, 说明书第 1 栏第

21-29 行, 第 3 栏第 10-45 行, 第 4 栏第 48-61 行, 第 5 栏第 21 行 - 第 6 栏第 4 行, 第 8 栏第 13-21 行.

US 5580367 A, 1996. 12. 03, 说明书第 1 栏第 21-29 行, 第 3 栏第 10-45 行, 第 4 栏第 48-61 行, 第 5 栏第 21 行 - 第 6 栏第 4 行, 第 8 栏第 13-21 行.

CN 1367724 A, 2002. 09. 04, 权利要求 1, 10, 39、说明书第 4 页第 31 行, 第 5 页第 6, 23-24 行, 第 6 页第 13-14, 22 行, 第 8 页第 1-2 行.

审查员 吕家欣

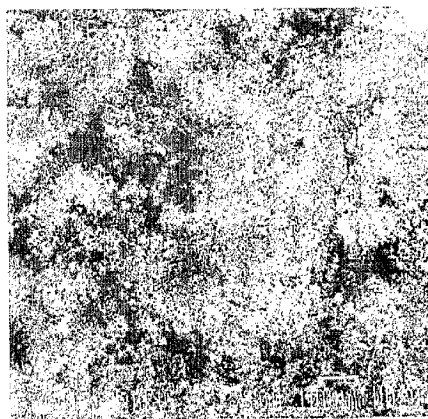
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 8 页

(54) 发明名称

钽粉及其制造方法

(57) 摘要

描述了形成钽粉和其他电子管金属粉末的方法。该方法包括使用高能磨在流体介质中和任选的研磨介质中对起始粉末进行高冲击研磨。本发明的方法具有当形成电容器阳极时降低电子管金属粉末的 DC 泄漏和 / 或增加电容量的能力。本发明的方法还减少形成高表面积电子管金属粉末所必需的研磨时间, 且导致在电子管金属粉末中的杂质含量降低。该方法特别适于形成高纯度的金属薄片, 如钽或铌薄片。获得的钽粉具有至少 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。当所述粉末形成电解电容器阳极时, 当在 20V 的 Vf 下形成并在 1400°C 下烧结 10 分钟时, 电容为至少 190000CV/g。



1. 一种制造钽粉的方法,包括使用高能磨在流体和任选的研磨介质中研磨起始粉末,以形成具有至少 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 面积的钽粉,其中所述高能磨以足够的速度旋转以向研磨介质和 / 或粉末施加 $0.3\text{--}25\text{G}$ 的高冲击力。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述高能磨包括行星式球磨机、旋转气流喷射磨、或对冲型喷射流能磨。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨为行星式球磨研磨。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨介质包括不锈钢球。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述 BET 表面积为至少 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述 BET 表面积为至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述 BET 表面积为 $1.7\text{--}8\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述钽粉为薄片状的、结节状的、有角的、或其任意组合。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述流体包括表面活性剂。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述流体包括甲醇。

11. 权利要求 1 的方法,其中所述高能磨向所述研磨介质施加至少 0.5G 的力。

12. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨进行的时间为 30 分钟-10 小时。

13. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨进行的时间为 8 小时或更少。

14. 权利要求 1 的方法,其中所述高能磨包括离心式磨机。

15. 权利要求 1 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为 $0.5 : 1$ 至 $3 : 1$ 。

16. 权利要求 1 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为 $0.5 : 1$ 至 $2 : 1$ 。

17. 权利要求 1 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为 $0.5 : 1$ 至 $1 : 1$ 。

18. 权利要求 1 的方法,还包括从钽粉中除去所述流体。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述除去包括蒸发、加热、过滤、或其组合。

20. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨为对冲型喷射流能研磨。

21. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨进行的时间为 2-3 小时。

22. 权利要求 1 的方法,其中存在所述研磨介质。

23. 权利要求 1 的方法,其中所述流体为气体或液体。

24. 权利要求 1 的方法,其中所述研磨为流能研磨。

钽粉及其制造方法

[0001] 本申请是中国发明申请(发明名称:钽粉及其制造方法,申请日:2004年6月9日;申请号:200480022801.2)的分案申请。

[0002] 本申请要求在 35 U. S. C. § 119(e) 下 2003 年 6 月 10 日提交的美国临时专利申请 No. 60/477418 的优先权,其全部内容在此引入作为参考。

背景技术

[0003] 本发明涉及电子管金属(valve metal)粉末和使用该电子管金属粉末的电解电容器以及制造该粉末和电容器的方法。更具体地说,本发明涉及高表面积电子管金属粉末和具有高电容的电容器。

[0004] 由钽粉制成的钽电容器已成为对电子电路小型化的主要贡献者,且已使得可在极端环境中应用这种电路。典型地通过压缩钽粉以形成小球,在炉中烧结该小球以形成多孔钽体(电极),然后使该多孔体在适当的电解质中进行阳极化以在该烧结体上形成连续介电氧化物膜,来制造钽电容器。

[0005] 通过电容器生产者和钽处理者两者的努力,已开发适于制造钽电容器的粉末,以描绘使钽粉最适于生产高品质电容器所需的特性。这种特性包括比表面积、纯度、收缩性、可压制性等。

[0006] 首先,当形成多孔体并烧结时,粉末应提供足够的电极表面积。钽电容器的 $\mu\text{FV/g}$ 可与通过烧结钽粉末小球产生的烧结多孔体的比表面积有关。钽粉的比表面积可与在烧结多孔体中可获得的最大 $\mu\text{FV/g}$ 有关。

[0007] 粉末的纯度也可作为重要的考虑因素。金属和非金属杂质趋于使钽电容器中介电氧化物膜退化(degrade)。当高烧结温度用于除去一些挥发性杂质的同时,高温还趋于使多孔体收缩,降低其净(net)比表面积及由此降低生成的电容器的电容。为了生产高 $\mu\text{FV/g}$ 钽电容器,必须使在烧结条件下比表面积的损失(即收缩)最小。

[0008] 如上所讨论的,钽小球的 $\mu\text{FV/g}$ 可为烧结粉末的比表面积的函数。当然,可通过增加每个小球的粉末的质量(克)获得更大的净表面积;但是,成本和尺寸的考虑因素已指出,开发应集中在增加钽粉末的比表面积的方法上。

[0009] 一个提出的用于增加钽粉末的比表面积的方法为使粉末颗粒变平成薄片状。但是,通过制造更薄的钽薄片以增加比表面积的努力已受到例如加工特性的伴随损失的阻碍,例如非常薄的钽薄片预计具有差的可压制性和低的形成电压。而且,在制造高表面积粉末的过程中,研磨可耗费许多小时,其可为耗时的、昂贵的,且长的研磨时间,一般导致达到其中粉末破裂的点。因而,在本发明之前,存在某些阻止高电容粉末的阈值。

发明内容

[0010] 因此,本发明的特征是提供具有薄片状、结节状(nodular)、和/或多角状的湿磨的钽粉。

[0011] 本发明的另一特征是提供钽粉和其他电子管金属,其优选具有高的表面积以及其

他物理特性,这允许钽粉形成具有相对高电容的电容器。

[0012] 本发明的再一特征是提供钽粉和其他电子管金属,当形成电容器时其具有相对低的 DC 泄漏。

[0013] 本发明的另外的特征和优点将在以下描述中部分阐明,且从该描述中部分地变得明晰,或可通过实践本发明而理解。本发明的目的和其他优点将通过在说明书和所附权利要求中特别指出的元素和组合而实现和获得。

[0014] 为了实现这些和其他优点,且根据本发明的目的,如这里具体表达和概括描述的,本发明涉及 BET 表面积为至少 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的钽粉,其当形成电解电容器阳极时,当在 20V 的 V_f 下形成并在 1400°C 的温度下烧结 10 分钟时,该阳极优选具有至少约 190000CV/g 的电容。

[0015] 本发明还涉及制造 BET 表面积为至少约 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的钽粉的方法,其包括使用高能磨在流体和任选的研磨介质中研磨起始粉末。该方法优选还包括从产生的钽粉中除去流体。

[0016] 本发明的目的通过以下实现:

[0017] 1. 一种钽粉,其中所述钽粉具有至少 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积,且其中当所述钽粉形成电解电容器阳极时,所述阳极当在 20V 的 V_f 下形成并在 1400°C 下烧结 10 分钟时具有至少约 190000CV/g 的电容。

[0018] 2. 条目 1 的钽粉,其中所述钽粉为薄片状的、结节状的、有角的、或其组合。

[0019] 3. 条目 1 的钽粉,其中所述阳极具有约 190000 –约 285000CV/g 的电容。

[0020] 4. 条目 1 的钽粉,其中所述钽粉具有约 1.5 –约 $8\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

[0021] 5. 条目 1 的钽粉,其中所述钽粉具有约 1.7 –约 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

[0022] 6. 条目 1 的钽粉,其中所述钽粉具有至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积,且其中所述阳极具有约 200000 –约 285000CV/g 的电容。

[0023] 7. 一种电容器阳极,包含条目 1 的钽粉。

[0024] 8. 条目 7 的电容器阳极,其中所述钽粉在约 1200 –约 1750°C 的温度下烧结。

[0025] 9. 条目 7 的电容器阳极,其中所述阳极具有小于约 5.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0026] 10. 条目 7 的电容器阳极,其中所述阳极具有约 0.5 –约 2na/CV 的 DC 泄漏。

[0027] 11. 一种电容器阳极,包含条目 3 的钽粉。

[0028] 12. 条目 11 的电容器阳极,其中所述钽粉在约 1200 –约 1750°C 的温度下烧结。

[0029] 13. 条目 11 的电容器阳极,其中所述阳极具有小于约 5.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0030] 14. 条目 11 的电容器阳极,其中所述阳极具有约 0.5 –约 2.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0031] 15. 一种电容器阳极,包含条目 4 的钽粉。

[0032] 16. 条目 15 的电容器阳极,其中所述钽粉在约 1200 –约 1750°C 的温度下烧结。

[0033] 17. 条目 15 的电容器阳极,其中所述阳极具有小于约 5.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0034] 18. 条目 15 的电容器阳极,其中所述阳极具有约 0.5 –约 2.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0035] 19. 一种电容器阳极,包含条目 5 的钽粉。

[0036] 20. 条目 19 的电容器阳极,其中所述钽粉在约 1200 –约 1750°C 的温度下烧结。

[0037] 21. 条目 19 的电容器阳极,其中所述阳极具有小于约 5.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0038] 22. 条目 19 的电容器阳极,其中所述阳极具有约 0.5 –约 2.0na/CV 的 DC 泄漏。

[0039] 23. 一种制造钽粉的方法,包括使用高能磨在流体和任选的研磨介质中研磨起始

粉末,以形成具有至少约 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积的二钽粉。

[0040] 24. 条目 23 的方法,其中所述高能磨包括行星式球磨机、旋转气流喷射磨、或对冲型喷射流能磨。

[0041] 25. 条目 23 的方法,其中所述研磨为行星式球磨研磨。

[0042] 26. 条目 23 的方法,其中所述研磨介质包括不锈钢球。

[0043] 27. 条目 23 的方法,其中所述 BET 表面积为至少 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0044] 28. 条目 23 的方法,其中所述 BET 表面积为至少 $5\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045] 29. 条目 23 的方法,其中所述 BET 表面积为约 $1.7\text{--}8\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 30. 条目 23 的方法,其中所述二钽粉为薄片状的、结节状的、有角的、或其任意组合。

[0047] 31. 条目 23 的方法,其中所述流体包括表面活性剂。

[0048] 32. 条目 23 的方法,其中所述流体包括甲醇。

[0049] 33. 条目 23 的方法,其中所述磨向所述研磨介质施加约 $0.3\text{G--}25\text{G}$ 的力。

[0050] 34. 条目 23 的方法,其中所述磨向所述研磨介质施加至少 0.5G 的力。

[0051] 35. 条目 23 的方法,其中所述研磨进行的时间为约 30 分钟—约 10 小时。

[0052] 36. 条目 23 的方法,其中所述研磨进行的时间为约 8 小时或更少。

[0053] 37. 条目 23 的方法,其中所述高能磨包括离心式磨机。

[0054] 38. 条目 23 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为约 $0.5 : 1$ 至约 $3 : 1$ 。

[0055] 39. 条目 23 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为约 $0.5 : 1$ 至约 $2 : 1$ 。

[0056] 40. 条目 23 的方法,其中所述流体的体积对所述起始粉末和所述研磨介质的组合体积的比为约 $0.5 : 1$ 至约 $1 : 1$ 。

[0057] 41. 条目 23 的方法,还包括从二钽粉中除去所述流体。

[0058] 42. 条目 41 的方法,其中所述除去包括蒸发、加热、过滤、或其组合。

[0059] 43. 一种制造电子管金属粉末的方法,包括使用高能磨在流体和任选的研磨介质中研磨起始粉末,以形成具有至少约 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积的二钽管金属粉末。

[0060] 44. 条目 43 的方法,其中所述二钽管金属粉末为铌。

[0061] 45. 由条目 43 的方法生产的二钽管金属粉末。

[0062] 46. 条目 23 的方法,其中所述研磨为对冲型喷射流能研磨。

[0063] 47. 条目 23 的方法,其中所述研磨进行的时间为约 $2\text{--}3$ 小时。

[0064] 48. 条目 23 的方法,其中存在所述研磨介质。

[0065] 49. 条目 43 的方法,其中存在所述研磨介质。

[0066] 50. 条目 23 的方法,其中所述流体为气体或液体。

[0067] 51. 条目 43 的方法,其中所述流体为气体或液体。

[0068] 52. 条目 23 的方法,其中所述研磨为流能研磨。

[0069] 53. 条目 43 的方法,其中所述研磨为流能研磨。

[0070] 54. 条目 43 的方法,其中所述研磨为对冲型喷射流能研磨。

[0071] 应当理解,以上概述和以下详细描述都仅为示例性和说明性的,且用于提供对要求保护的本发明的进一步的说明。

[0072] 引入并构成本申请一部分的附图说明了本发明的一些实施方式,且与说明书一起用于说明本发明的原理。

附图说明

[0073] 图 1-9 为本发明的各种高电容钽粉在各种放大率下的 SEM 照片。

[0074] 图 10-13 为本发明钽粉在不同放大率下的另外的 SEM 照片。

具体实施方式

[0075] 本发明部分涉及制备钽粉和其他电子管金属的方法,其优选具有高电容和 / 或低 DC 泄漏能力。

[0076] 对于本发明,电子管金属通常包括钽、铌、及其合金,且还可包括 IVB、VB、和 VIB 族金属、和铝与铜、及其合金。电子管金属例如描述在 Diggle 的“Oxides and Oxide Films”, Vol. 1, pp. 94-95, 1972, Marcel Dekker, Inc., New York 中,其全部内容在此引入作为参考。电子管金属通常被原生金属处理者(primary metal processor)从其矿石中提取并通过包括化学还原的方法形成粉末,例如如在美国专利 No. 6, 348, 113 中描述的。由原生金属处理者典型地进行的进一步的金属精炼技术包括使金属粉末热团聚,在吸气材料存在下使团聚的金属粉末脱氧,和然后在酸性沥滤溶液中沥滤该脱氧的金属粉末,例如如在美国专利 No. 6, 312, 642 中公开的。

[0077] 包括薄片的钽粉的实例描述在美国专利 No. 6, 348, 113 B1 ;5, 580, 367 ; 5, 580, 516 ;5, 448, 447 ;5, 261, 942 ;5, 242, 481 ;5, 211, 741 ;4, 940, 490 和 4, 441, 927 中,其全部内容在此引入作为参考。铌粉的实例描述在美国专利 No. 6, 420, 043 B1 ;6, 402, 066 B1 ;6, 375, 704 B1 和 6, 165, 623 中,其全部内容在此引入作为参考。其他金属薄片、用于制造金属薄片的方法、和金属薄片的用途在以下美国专利中阐明:美国专利 No. 4, 684, 399 ; 5, 261, 942 ;5, 211, 741 ;4, 940, 490 ;5, 448, 447 ;5, 580, 516 ;5, 580, 367 ;3, 779, 717 ; 4, 441, 927 ;4, 555, 268 ;5, 217, 526 ;5, 306, 462 ;5, 242, 481 和 5, 245, 514,其全部内容在此引入作为参考。

[0078] 钽粉优选具有 BET 表面积为至少 $1.5\text{m}^2/\text{g}$,或优选至少 $1.7\text{m}^2/\text{g}$,且更优选至少约 $5\text{m}^2/\text{g}$,且还更优选约 5- 约 $8\text{m}^2/\text{g}$,且最优选至少 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 。BET 范围优选基于预团聚的钽粉。该钽粉可为氢化的或非氢化的。而且,该钽粉可为团聚的或非团聚的。

[0079] 本发明还部分涉及电子管金属薄片和用于制造电子管金属薄片的湿磨或湿研磨方法。更具体地说,本发明涉及钽薄片和铌薄片。本发明在湿磨制备电子管金属薄片例如钽薄片中是有用的。而且,成片的钽粉可具有约 1- 约 50 的纵横比(直径对厚度的比例)。由于其形态,成片的钽粉容许增强的表面积。

[0080] 通常,钽粉可通过使用高能磨对分散在流体介质中和任选的研磨介质中的起始粉末进行高冲击研磨而制备。在研磨后,可将流体介质从钽粉中分离。起始粉末可为例如铌-衍生的和 / 或钠-还原的粉末,例如如在美国专利 No. 6, 348, 113B1 中描述的。流体介质可为气体和 / 或液体。流体介质(含水或非水的)可为例如表面活性剂,且流体可包括润滑剂如硬脂酸等。研磨介质可为例如不锈钢球。高能磨可为例如行星式球磨机。可通过例如蒸发,将流体介质从钽粉中分离。

[0081] 更详细地,各种 BET 表面积可通过高能研磨或高冲击研磨起始粉末获得。起始电子管金属粉末可为例如铌-衍生的和 / 或化学还原的粉末,且优选为成片的、有角的、或结节状的铌粉、或其组合。起始粉末可分散在流体介质(优选为甲醇)中以形成浆料。流体介质可为例如表面活性剂或表面活性的有机试剂,且流体可包括润滑剂如硬脂酸等。将浆料和研磨介质(优选由金属形成的球)组合。该金属球可包括涂层。该金属球可由与被研磨的粉末相同的金属制成。该金属球可用相同的金属涂覆或电镀。优选,研磨介质为 3/16"440C 不锈钢球,但可使用其他球尺寸如 3/8"、以及其他材料如碳化钨。可使用任意数量的球,且其取决于磨机的尺寸。例如,约 100- 约 2000。优选,使用至少约 600 或更多的球。浆料和任选的研磨介质可在高能磨的研磨室中组合,该高能磨例如行星式球磨机、旋转气流喷射磨、或对冲型喷射流能磨(opposed jet fluid energy mill)。如果使用行星式磨机,研磨介质是优选的。如果使用如对冲型喷射流能磨的磨机,优选无研磨介质。起始粉末、流体介质、和任选的研磨介质以预定的比例组合。起始粉末对研磨质量比可为例如约 1 : 5 至约 1 : 50。流体的体积对起始粉末和研磨介质的组合体积的比可为约 0.5 : 1 至约 3 : 1,且优选约 0.5 : 1 至约 2 : 1,且更优选约 0.5 : 1 至约 1 : 1。

[0082] 高能磨可为任意高能磨,例如,离心式磨机,且优选为商购的行星式球磨机,例如,得自 Glen Mills, Inc., 或 Retsch(例如,PM 400)。其他实例包括喷射磨如旋转气流喷射磨,或流能磨如对冲型喷射流能磨(例如,得自 CCE Technologies, Inc.)。磨机的实例还描述于美国专利 No. 5, 522, 558 ;5, 232, 169 ;6, 126, 097 和 6, 145, 765 中,其全部内容在此引入作为参考。优选,高能磨以足够的速度旋转以向研磨介质和 / 或粉末施加约 0.3G- 约 25G 的高冲击力。更优选,高能磨向研磨介质和 / 或粉末施加至少 0.5G 的力。例如,高能磨可在约 100- 约 400rpm 或更大下旋转,且优选在至少约 300rpm 下旋转。

[0083] 研磨例如可通过使用具有研磨室的行星式球磨机实现,该研磨室包括用于使研磨介质旋转的转子轴。该研磨室优选提供有衬里或涂层,其优选由铌制成。高能磨还描述在 G. Le Caer, S. Begin-Colin, 和 P. Delcroix 的“Mechanical Alloying and High-Energy Ball-Milling: Technical Simplicity and Physical Complexity for the Synthesis of New Materials”中(其可在 www.ademe.fr/recherche/manifestations/materiaux_2002/Site/file/pdf%5CCM01109.PDF 处找到),和 H. Zoz 和 H. Ren 的“Processing of Ceramic Powder Using High Energy Milling”中(其可在 www.zoz.de/de/veroeff/19.htm 处找到),这两者的全部内容在此引入作为参考。研磨球可通过旋转转子加速,并以高达 14m/s 或更高的相对速度彼此碰撞。

[0084] 对于任意高能磨的研磨可进行任意预定量的时间,且优选进行约 10 小时或更小,如约 30 分钟- 约 10 小时,例如约 2- 约 3 小时。产生的粉末的 BET 表面积通常可与研磨时间有关。

[0085] 在研磨后,可通过任意方法如空气干燥、加热、过滤、蒸发、或其组合,将流体从铌粉中分离或除去。优选通过在足以通常导致团聚且优选不减小表面积的任何温度下加热除去流体。用于可使用的热处理的温度为约 1100°C 持续约 30 分钟。但是,可改变加热温度和加热时间以确保高的 BET 表面积不减小。BET 分析可如在美国专利 No. 6, 402, 066 B1 ; 6, 165, 623 ;5, 011, 742 ;4, 960, 471 和 4, 964, 906 中阐明的那样基本上确定,其全部内容在此引入作为参考。

[0086] 上述各种钽粉的进一步特征在于由使用本发明的钽粉形成的电容器产生的电性能。通常,本发明钽粉可通过如下测试电性能:将钽粉压成阳极且在适当的温度下烧结该压制的钽粉,并然后对该阳极进行阳极化处理以产生然后可随后测试电性能的电解电容器阳极。

[0087] 因此,本发明还涉及钽粉,当该钽粉形成电解电容器阳极时,该阳极具有的电容为至少约 190000CV/g,且更优选至少约 200000CV/g。优选,当该钽粉形成电解电容器阳极时,该阳极具有的电容为约 190000-约 285000CV/g,且更优选约 200000CV-约 285000CV/g,且最优选约 250000-约 285000CV/g。这些电容优选基于 20V 的形成电压 (V_f),其中该粉末已在约 1400°C 下烧结 10 分钟。钽粉形成阳极和电容测量基本上如下。

[0088] 可使用由钽形成的烧结罐生产阳极。经测量,使用的烧结罐直径为 0.201 英寸且长度为 0.446 英寸,且可一端敞开并具有焊接到其外部的钽线。烧结罐可自由填充 (free-filled) 有低 Scott 密度钽粉、称重、并烧结。在形成本发明电容器阳极中,使用这样的烧结温度,其将容许形成具有期望性能的电容器阳极。优选,烧结温度为约 1200-约 1750°C,更优选约 1200-约 1500°C,且最优选约 1350-约 1400°C。然后使用约 10-约 50V 且优选约 20-约 35V 的 V_f 对烧结的钽填充的罐进行阳极化处理。然后测试阳极化处理的且烧结的钽填充的罐的电容 (μF)。从钽填充的烧结罐的电容中减去空的烧结罐的电容以得到真实的电容测量。得到的电分析以 $\mu FV/g$ 为单位。

[0089] 由本发明钽粉形成的阳极优选在小于约 60 伏,优选约 10-约 50 伏,且更优选约 40 伏的电压下形成。优选,由本发明钽粉形成的阳极的工作电压为约 4-约 16 伏,且更优选约 4-约 10 伏。而且,由本发明钽粉形成的阳极优选具有小于约 5na/CV 的 DC 泄漏。在本发明实施方式中,由本发明的一些钽粉形成的阳极具有约 5-约 0.5na/CV 或约 2-约 0.5na/CV 的 DC 泄漏。

[0090] 采用高电容钽粉,可使用更高的形成电压和更高的工作电压,如约 50-约 80 伏或更高的形成电压和约 10-约 20 伏或更高的工作电压。而且,当钽的 BET 增加时,本发明附加的益处可为 DC 泄漏的改善,例如,稳定或更低的 DC 泄漏。

[0091] 除钽外,本发明还可应用于可研磨的任意电子管金属,例如包括铌的电子管金属。得到的益处如更高的 BET、由该电子管金属粉末形成的阳极的更高的电容和 / 或相关的形成电压、工作电压、和改善的或稳定的 DC 泄漏,也被认为是本发明的一部分。

[0092] 根据本发明的一个实施方式,产生的钽粉可用于形成电容器。该电容器可通过任意方法形成,例如,如在美国专利 No. 6,527,937B2 ;6,462,934B2 ;6,420,043 B1 ;6,375,704 B1 ;6,338,816 B1 ;6,322,912 B1 ;6,616,623 ;6,051,044 ;5,580,367 ;5,448,447 ;5,412,533 ;5,306,462 ;5,245,514 ;5,217,526 ;5,211,741 ;4,805,704 和 4,940,490 中所描述的,其全部内容在此引入作为参考。据信由根据本发明生产的钽粉制成的电容器具有改善的电泄漏性质。本发明的电容器可用于各种最终用途,如汽车用电子设备;蜂窝式电话;计算机如监视器、主板等;消费电子产品,包括 TV 和 CRT;打印机/复印机;电源;调制解调器;笔记本电脑;和磁盘驱动器。

[0093] 本发明将通过以下实施例进一步阐明,这些实施例用作本发明的示例。

[0094] 实施例

[0095] 实施例 1

[0096] 在行星式球磨机（得自 Glen Mills, Inc.）使用 3/16” 不锈钢球（在样品 No. 3 和 5 中分别为 600 和 1998 个球）在 300rpm 下处理脱气的 KDEL 钽起始粉末 8 小时，其中该起始粉末分散在甲醇介质中（以这样的量使得液体对粉末和研磨介质的体积比为 1 : 1）。通过由研磨室和转子轴之间产生的相对旋转运动的作用驱动的不锈钢球的冲击形成钽粉。之后，除去流体且洗涤钽粉并干燥。由样品 3 和 5 产生的一些粉末示于图 2-10 中。然后将该钽粉在阳极罐中压至 3.5g/cc 的密度。然后在真空中（在小于 10^{-3} Pa 下）在 1400℃ 下烧结该压制的钽粉样品 10 分钟，然后通过浸在 0.1 重量%磷酸中的该阳极在 20V 的形成电压 V_f 下施加 100mA/g 恒定电流进行阳极化处理以产生电解电容器阳极，其被洗涤和干燥。电容器性能特性公布于表 1 中，其通过对浸在 18 重量%硫酸中的阳极的测量来评估。在 120 赫兹的频率下测定的电容以微法伏 / 克 (CV/g) 为单位。

[0097] 表 1

[0098]

样品 No.	磨机 类型	研磨球 尺寸（英 寸）	研磨 球数 量	研磨时 间（小 时）	BET (m^2/g)	烧结温 度（℃）	烧结 时间 （分钟）	V_f	电容 (CV/g)
1	立式 球磨	3/16	—	16	—	1400	10	20	42149
3	行星 式球 磨机	3/16	600	8	1.73	1400	10	20	190497
5	行星 式球 磨机	3/16	1998	8	4.95	1400	10	20	233285

[0099] 从表 1 中可见，通过使用高能球磨的高冲击研磨可以相对短的研磨时间实现获得高表面积钽粉。图 1-9 为在不同放大率下样品 3 或 5 的粉末的 SEM 照片。由该钽粉形成的阳极导致相对高的电容，如在表 1 中列出的。从表 1 中还可见，研磨介质（即不锈钢球）比例增加导致粉末表面积增加和由此形成的阳极的电容增加。而且，缩短的研磨时间起到在研磨过程中限制粉末的不期望氧化的量的作用。

[0100] 实施例 2

[0101] 在对冲型喷射磨（得自 CCE Technologies, Inc.）中处理 KDEL 钽起始粉末（用于制造来自 Cabot Corporation 的商购 C275 的钠还原的 Ta 基本批次粉末 (basic lot powder)），其中将该起始粉末注入在 2000RPM 下运转的分级器中。小于 2 微米的颗粒被向上移动的分级空气携带通过转子。尺寸过大的被转子排斥并向下行进至粉碎区。在该处，通过压缩流体的受控膨胀使颗粒加速至高速度并然后撞击相对流 (opposing stream)。在进行颗粒对

颗粒 (particle on particle) 撞击后,将材料传送回至分级器以重复该循环。产生的粉末如图 10 和 13 所示。然后将钽粉 (238 毫克) 压成阳极至密度 4.5g/cc。然后在真空中 (在小于 10^{-3} Pa 下) 在 1250°C 下烧结该压制的钽粉样品 10 分钟,然后通过浸在 0.06 重量%磷酸中的该阳极在 20V 的形成电压 V_f 和 83°C 的形成温度下施加 100mA/g 恒定电流进行阳极化处理以产生电解电容器阳极,其被洗涤和干燥。该阳极直径为 0.15 英寸。电容器性能特性公布于表 2 中,其通过对浸在 18 重量%硫酸中的阳极的测量来评估。在 120 赫兹的频率下测定的电容以微法伏 / 克 (CV/g) 为单位。

[0102] 表 2

[0103]

磨机 类型	研磨 球尺寸 (英 寸)	研磨 球数 量	研磨 时间 (小时)	BET (m^2/g)	烧结 温度 (°C)	烧结 时间 (分钟)	V_f	电容 (CV/g)
对冲 型喷 射磨	—	—	—	3.75	1250	10	20	80156

[0104] 从表 2 中可见,通过使用高能流体磨的高冲击研磨可实现获得高表面积钽粉。图 10-13 为在不同放大率下粉末的 SEM 照片。由该钽粉形成的阳极导致相对高的电容,如在表 2 中列出的。

[0105] 考虑到本说明书和这里公开的本发明的实践,对于本领域技术人员来说,本发明的其他实施方式将是显而易见的。本说明书和实施例仅应被看作是示例,而本发明的真正范围和精神由权利要求及其等价物表明。

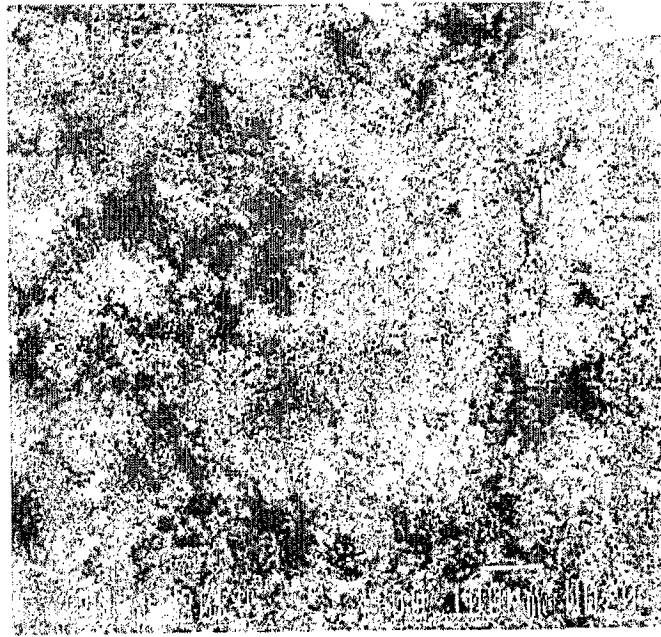


图 1

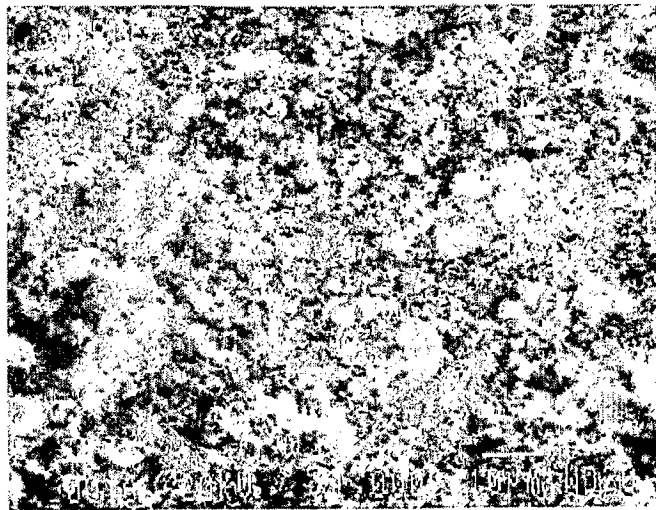


图 2

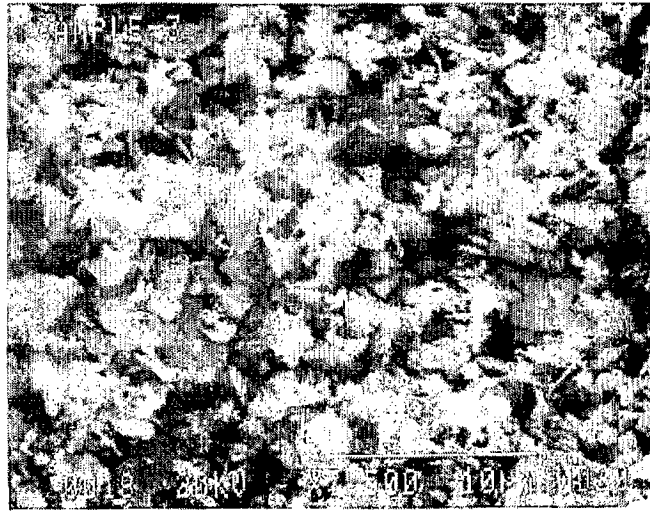


图 3

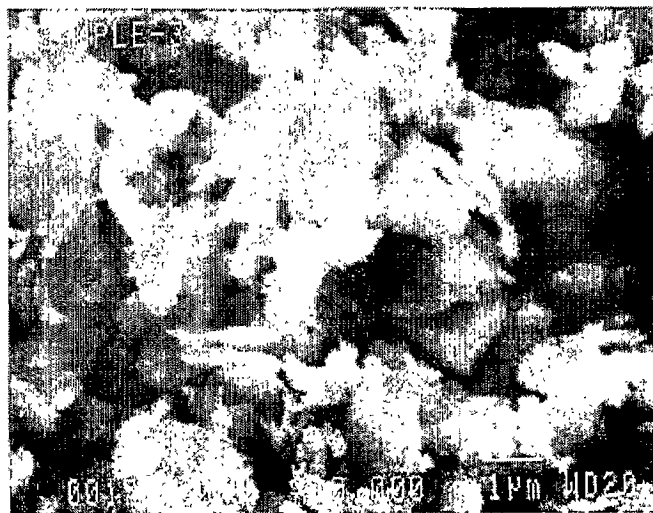


图 4

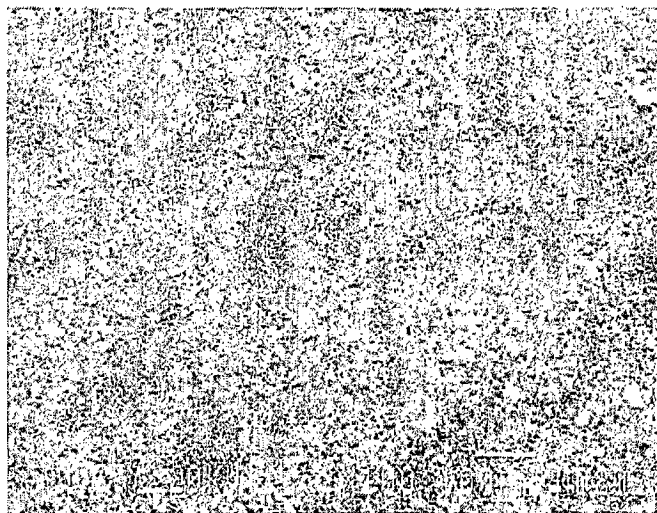


图 5

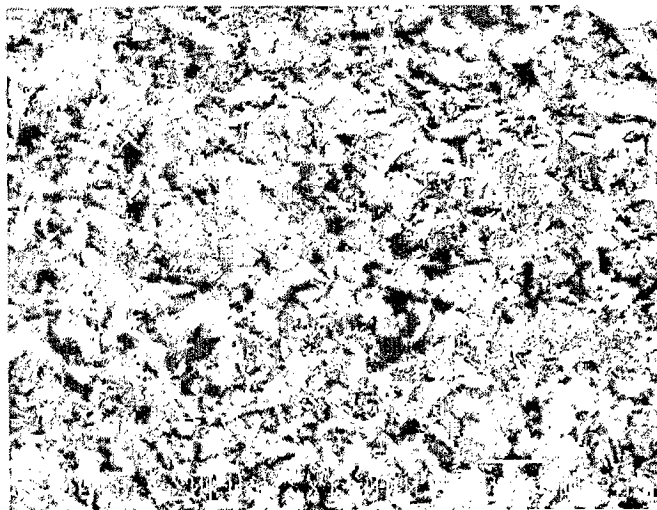


图 6

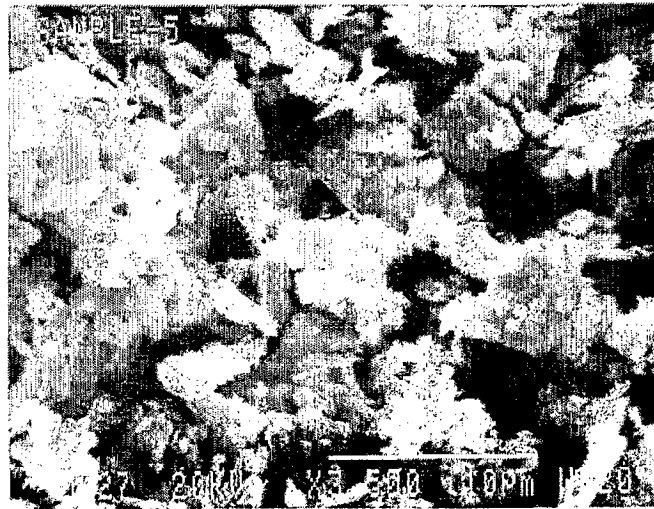


图 7



图 8

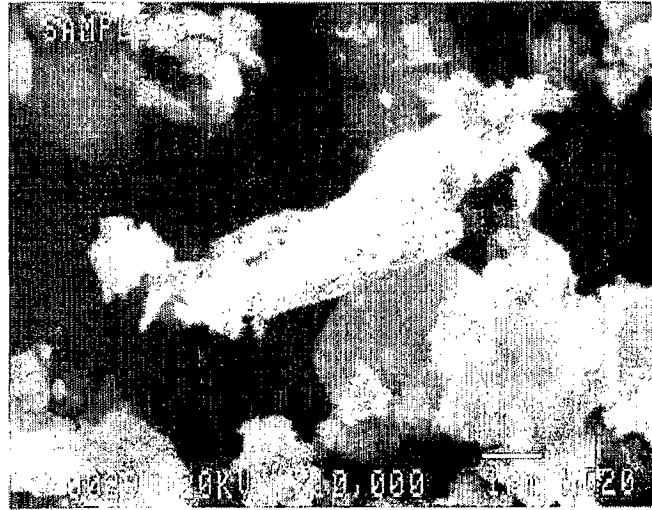


图 9

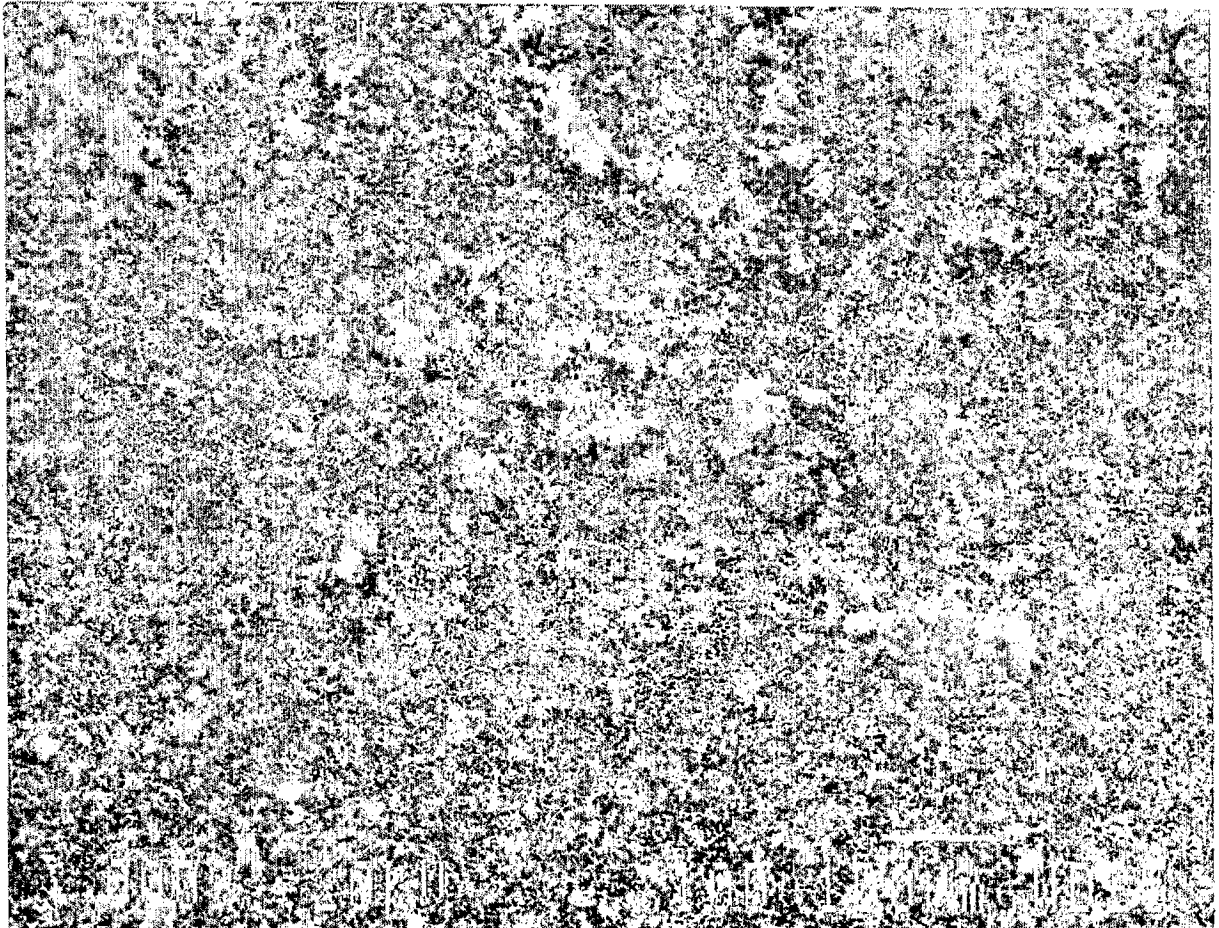


图 10

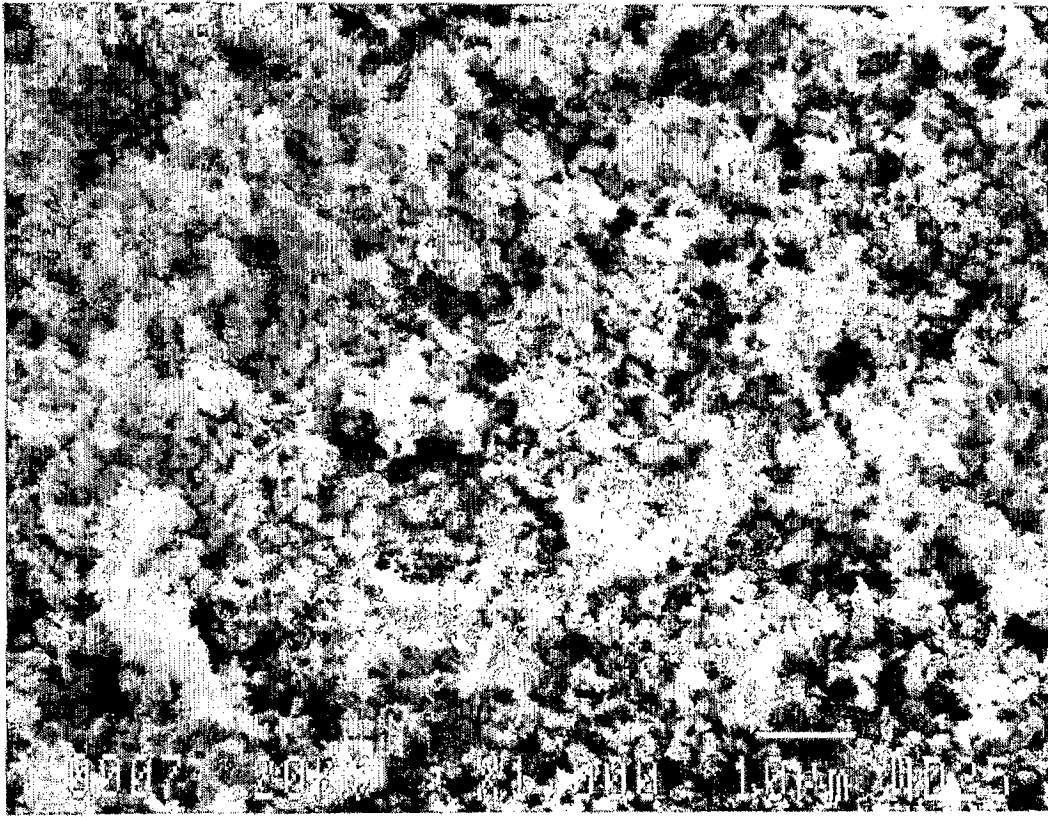


图 11

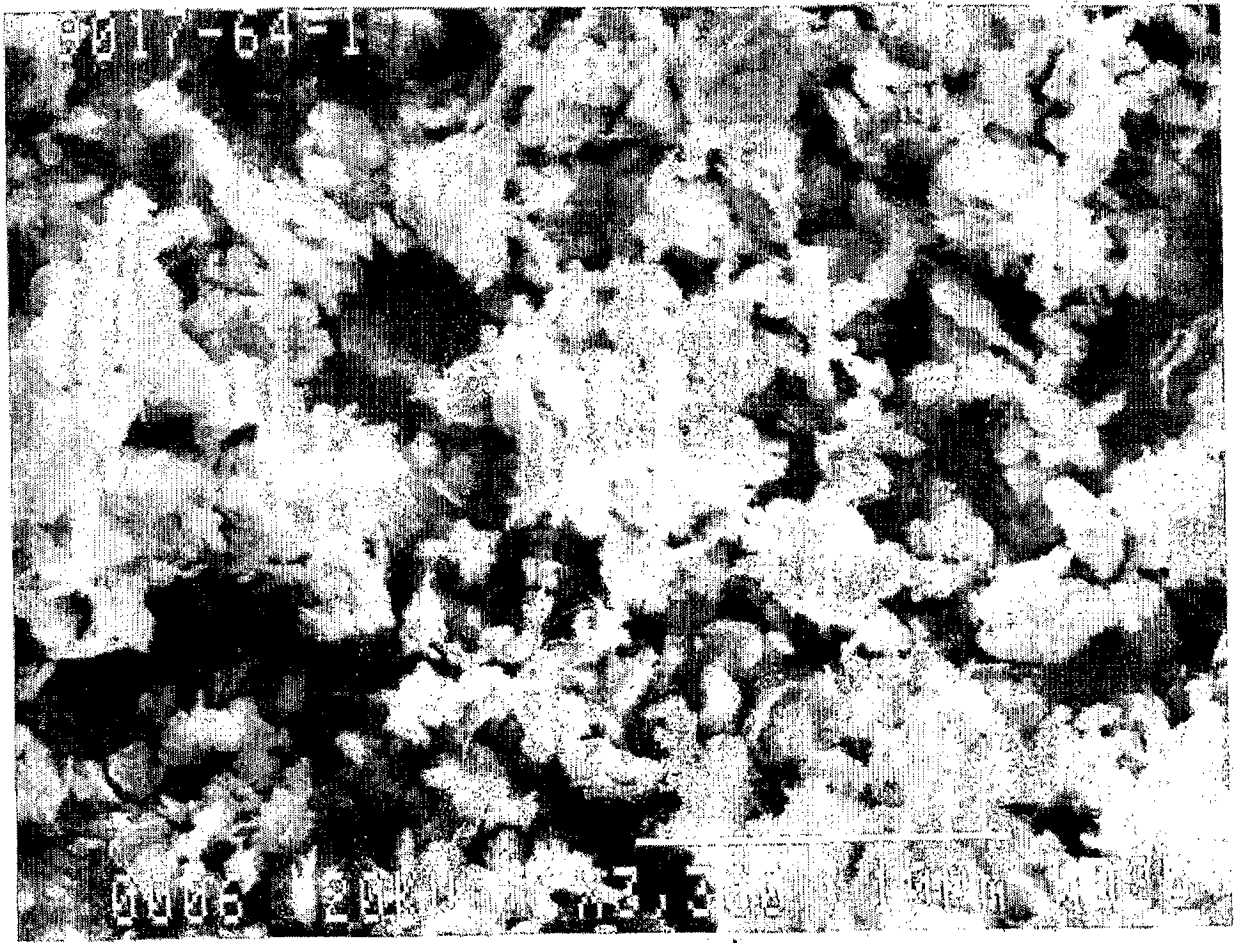


图 12

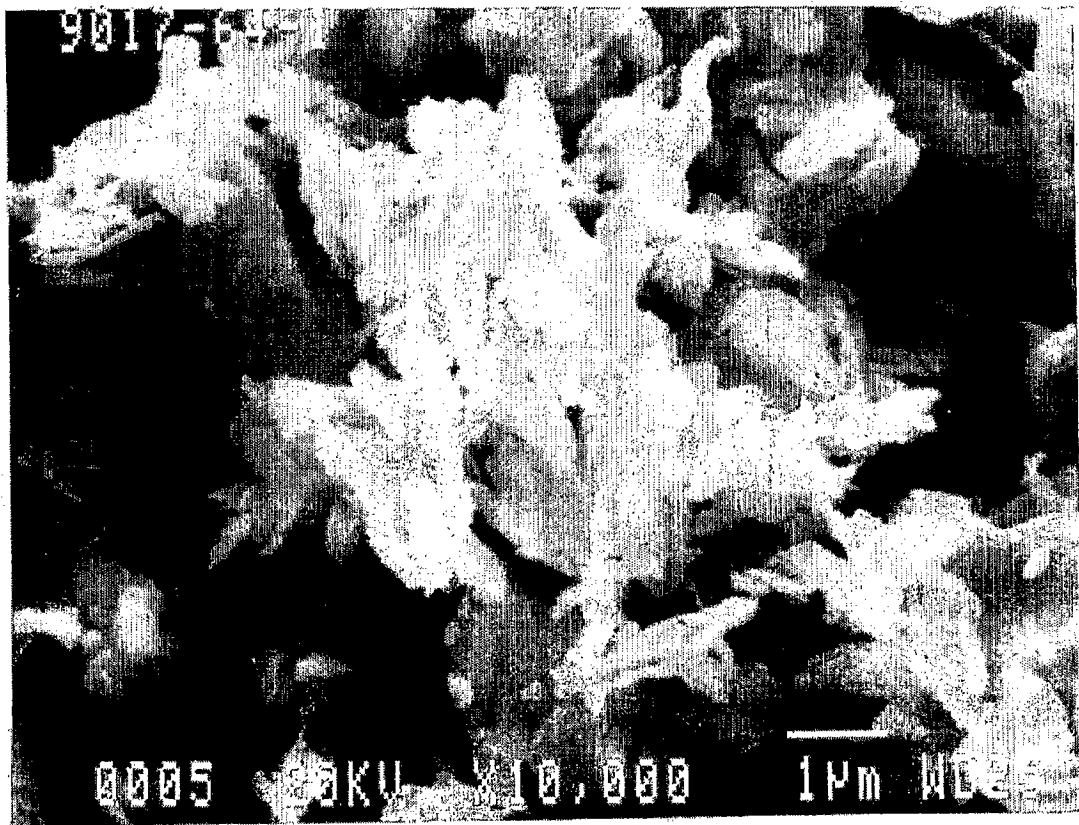


图 13