



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102294472 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201110261673. 9

CN 1320104 A, 2001. 10. 31,

(22) 申请日 2005. 09. 24

CN 1308566 A, 2001. 08. 15,

(30) 优先权数据

CN 1443618 A, 2003. 09. 24,

102004049039. 2 2004. 10. 08 DE

CN 1524022 A, 2004. 08. 25,

审查员 赵远征

(62) 分案原申请数据

200580034443. 1 2005. 09. 24

(73) 专利权人 H. C. 施塔克股份有限公司

地址 德国戈斯拉

(72) 发明人 H·哈斯 U·巴特曼 C·施尼特

E·德罗斯特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 李炳爱

(51) Int. Cl.

B22F 1/00(2006. 01)

H01G 9/04(2006. 01)

G22C 1/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1251325 A, 2000. 04. 26,

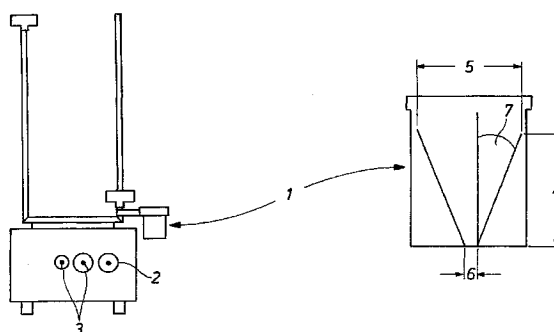
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

制备电子管金属粉末的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备电子管金属粉末的方法。具体地, 本发明涉及一种用还原性金属 / 或金属氢化物脱去电子管金属粉末中的氧的方法, 所述粉末适合作为电解电容器的阳极材料。本发明方法特征尤其在于脱氧反应是待脱氧电子管金属粉末与液态的还原性金属 / 金属氢化物不发生接触的情况下进行的。



1. 一种通过还原性金属以及 / 或者它们的氢化物在惰性载体气体中对钽粉末脱氧的方法, 其特征在于: 比表面积为 $4\text{--}20\text{ m}^2/\text{g}$ 的钽粉末在待脱氧钽粉末不与液态的还原性金属 / 金属氢化物相接触的情况下在 $5\text{ 到 }110\text{ hPa}$ 的还原性金属 / 金属氢化物的蒸气分压下进行脱氧反应, 其中将钽粉末与还原性金属 / 金属氢化物设置在反应器中分开的位置, 以使还原性金属 / 金属氢化物仅以气相的形式与所述钽粉末接触, 得到的钽粉末的比表面积为 $4\text{ 到 }8\text{ m}^2/\text{g}$, 该钽粉末在压制到 $5\text{ g}/\text{cm}^3$ 的压制密度和在 1210°C 下烧结 10 分钟 之后, 在直至 10 V 的成形电压下成形之后, 具有 $220000\text{ 到 }350000\text{ }\mu\text{ FV}/\text{g}$ 的电容;

或者得到的钽粉末的比表面积为 $3.5\text{ 到 }6\text{ m}^2/\text{g}$, 该钽粉末在压制到 $5\text{ g}/\text{cm}^3$ 的压制密度和在 1210°C 下烧结 10 分钟 之后, 在直至 10 V 的成形电压下成形之后, 具有 $180000\text{ 到 }250000\text{ }\mu\text{ FV}/\text{g}$ 的电容。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 还原性金属 / 金属氢化物的蒸气压小于 100 hPa 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 还原性金属的蒸气压为 $30\text{ 到 }80\text{ hPa}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 使用镁作为还原性金属。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 脱氧反应在惰性载体气体的压力为 $50\text{--}500\text{ hPa}$ 条件下进行。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 用于制备用于电解电容器的钽粉末, 其特征在于: 通过还原钽的氧化物得到的比表面积为 $4\text{ 到 }20\text{ m}^2/\text{g}$ 的钽粉末在不与液态的镁相接触的情况下用镁蒸气压力为 $5\text{ 到 }110\text{ hPa}$ 的镁蒸气脱氧。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 使用铝、镁、钙、钡和 / 或镧作为还原性金属。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 脱氧反应在惰性载体气体的压力为 $100\text{ 到 }450\text{ hPa}$ 条件下进行。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 脱氧反应在惰性载体气体的压力为 $200\text{ 到 }400\text{ hPa}$ 条件下进行。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于: 使用二氢化镁作为还原性金属氢化物。

制备电子管金属粉末的方法

[0001] 本案是申请日为 2005 年 9 月 24 日的中国申请号 200580034443.1 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及通过还原性金属和 / 或金属氢化物从相应的初级粉末制备具有高比表面积的电子管金属粉末 (Ventilmetallpulver) 的方法, 特别涉及用于制备适合用做具有高比容量电解电容器的阳极材料的钽粉末。

背景技术

[0003] 适合作为还原性金属的是镁、钙、钡和 / 或镧以及 / 或者它们的氢化物, 特别是镁。

[0004] 根据本发明, 使用细碎的钛、锆、钪、钒、铌、钽、钼和 / 或钨作为初级粉末, 优选铌和 / 或钽、特别优选钽粉末作为初级粉末。

[0005] 本发明以下描述特别涉及用于制造电容器的钽粉末的制备。

[0006] 作为具有很大的有效电容表面和因而具有适合移动通讯电器的小型结构的固体电解质电容器主要是具有施加在相应的导电载体上的铌或钽的五氧化物阻挡层的固体电解质电容器, 其中利用这些物质的稳定性 (“真空管金属”), 堪相比较的高介电常数和可通过电化学方法制备的具有非常均匀层厚度的绝缘五氧化物层。作为载体使用相应的五氧化物的金属前体。所述一起构成电容器电极 (阳极) 的金属载体由多孔海绵状结构组成, 所述结构通过烧结细碎的初级结构和 / 或已经呈海绵状的次级结构制备。载体结构的表面被电解氧化成五氧化物 (“成形 (formieren)”), 其中五氧化物层的厚度通过电解氧化的最大电压 (“成形电压”) 决定。反电极通过用硝酸锰浸渍海绵状结构制备 (所述硝酸锰加热转化为二氧化锰); 或者通过用聚合物电解质的液体前体浸渍然后聚合反应制备; 其中由此获得的导电聚合物主要涉及聚吡咯、聚苯胺或者聚噻吩。与电极的电接触一方面通过在制备载体结构时烧结在内的钽或铌金属丝 (Draht) 和使所述金属丝绝缘的金属电容器外壳提供。

[0007] 电容器的电容 C 可通过下式计算:

$$[0008] \quad C = (F \cdot \epsilon) / (d \cdot V_F)$$

[0009] 此处 F 为电容器的表面积, ϵ 为介电常数, d 为每伏成形电压的绝缘层厚度, V_F 为成形电压。五氧化二钽的 ϵ 为 27, 每伏成形电压的绝缘层厚度增加 d 为大约 $18 \text{ \AA} / \text{V}$, 考虑到金属和五氧化物的密度有所不同, 成形期间五氧化物层的增加大约 1/3 在金属结构内生长, 而 2/3 在金属结构上生长。由于五氧化物层的生长, 孔变得越来越小直到它们阻塞或形成封闭的孔, 这样就不能形成阴极了。其结果导致电容器有效面积损失。成形电压越大, 也就是五氧化物层厚度越大, 这种损失也就越大。理想的是阳极结构的最小孔隙以及它们入口的截面比用所选成形电压制备的五氧化物层的厚度大好多倍。

[0010] 细碎的钽初级粉末的比表面积为 4 到 $20 \text{ m}^2/\text{g}$, 这种粉末可通过熔融碱金属氯化物中的碱金属还原七氟钽酸钾而得到, 近年来, 这样的粉末可通过气态还原性金属或者金属氢化物, 特别是镁, 还原细碎的氧化物获得, 或在用氢饱和脆化 (“碎裂 (chips)”) 后机械

磨碎由真空下电子喷射或者氢还原氧化物得到的钽块而得到。

[0011] 这种初级粉末通常仍具有一些缺点,按照现今的标准它们还不适合用来制备电容器,因此,任选在为使初级和次级结构稳定的高温处理之后对它们通常还要在低于 1000℃ 下进行还原处理(脱氧)。其中,初级粉末在一个或多个步骤中与以残余的氧含量计化学计量过量的细碎镁混合,然后在保护气体中加热几小时,脱氧温度为 700℃ 到 1000℃。当剩余的氧被脱氧后,初级颗粒结构变得均一且次级颗粒结构也会受到有利的影响,特别是在孔结构和颗粒的稳定性方面。脱氧还会伴随着初级颗粒变粗和比表面积的减小,初级粉末的比表面积越大,比表面积缩小越强烈。因此几乎不可能制备比表面积大于 3m²/g 的适用于制备电容器的钽粉末。造成这一结果的原因是脱氧时该粉末和液态镁相接触,因此脱氧的速率以及脱氧时的局部温度都是不可控的。显而易见,由于脱氧时的放热导致局部过热和伴随孔隙度的减小的局部强烈烧结。

[0012] 通过烧结阳极压制体和成形,有效电容器表面积会进一步的损失,因此甚至在 1200℃ 这样的最小必需烧结温度下,具有 3m²/g 比表面积的粉末可以在 16V 的成形电压下用于制备比容量最大为 150000 μFV/g 的电容器,对应于 1m²/g 的活性电容器面积。

[0013] 现在已经发现,如果能够避免使金属粉末与液态镁接触并且能够控制还原性金属的蒸气压,脱氧过程中初级结构的粗糙化可以被大大降低。特别地还发现脱氧过程中的比表面积(根据 ASTM D 3663, Brunauer, Emmet 和 Teller, “BET” 测量,)降低不到 1/2。另外,还避免了被未蒸发而残留的还原性金属污染。

[0014] 此外,很明显的是孔结构受到有利的影响,以至于通过成形而造成的电容器面积减少保持为低,由此可以制备得到具有极高比容量的电容器。

发明内容

[0015] 本发明的主题是比表面积为 4 到 8m²/g 的钽粉末,该粉末在压制成 5g/m³ 压制密度,在 1210℃ 下烧结 10 分钟之后,在直至 10V 成形电压下成形之后具有 220000 到 350000 μFV/g 的比容量。

[0016] 本发明的主题还在于比表面积为 3.5 到 6m²/g 的钽粉末,该粉末在压制到 5g/m³ 压制密度,在 1210℃ 下烧结 10 分钟之后,在直至 10V 成形电压成形之后具有 180000 到 250000 μFV/g 的比容量。

[0017] 本发明的主题还在于比表面积为 3.5 到 6m²/g 的钽粉末,该粉末在压制到 5g/m³ 压制密度,在 1210℃ 下烧结 10 分钟之后,在直至 10V 成形电压下成形之后具有 200000 到 300000 μFV/g 的比容量,和在直至 16V 的成形电压下成形之后具有 180000 到 250000 μFV/g 的比容量。由此,在各种情况下用具有低比表面积的粉末可以得到较低的比容量,用最高比表面积的粉末得到具有最高比容量。而比表面积的中间值则得到中间值。如果采用例如直到 1250℃ 的较高烧结温度,则由于强烈的烧结作用而得到稍低的比容量。

[0018] 本发明的主题还在于通过还原性金属和 / 或金属氢化物使电子管金属粉末脱氧的方法,其特征在于脱氧过程中,不需要使待脱氧的金属粉末与液态还原性金属 / 金属氢化物接触。

[0019] 优选地,脱氧反应在 5 到 110hPa 的还原性金属 / 金属氢化物的蒸气分压下进行。

[0020] 还原性金属的蒸气分压更优选小于 100hPa,特别优选为 30 到 80hPa。

[0021] 根据本发明,将金属粉末与还原性金属/金属氢化物设置在反应器中分开的位置,以使还原性金属/金属氢化物仅以气相的形式与金属粉末接触。通过温度来控制还原性金属/金属氢化物的蒸气分压。

[0022] 金属粉末的温度(脱氧温度)应优选保持在 680℃到 880℃,特别优选在 690℃和 800℃,更特别优选低于 760℃。在较低金属粉末温度下,不必要地增加了有效脱氧所需要的时间。如果超过优选的金属粉末的温度范围过多,则存在初级颗粒过度变粗的风险。

[0023] 如果金属/金属氢化物的蒸气压在脱氧温度下处于所要求范围内,其中金属粉末和还原性金属/金属氢化物存在于不同位置的反应器可以统一进行温度控制。

[0024] 优选使用镁和/或二氢化镁作为还原性金属。

[0025] 优选地,惰性载体气体缓慢地通过脱氧反应器,反应器中气压优选为 50 到 500hPa,特别优选 100 到 450hPa,尤其优选 200 到 400hPa。

[0026] 适于用作载体气体是惰性气体例如氦、氖、氩或它们的混合物。少量的加入氢可以是有利的。载体气体在进入反应器前或进入反应器时优选先预热到反应器温度以避免还原性金属发生蒸气冷凝。

[0027] 图 1 示意性示出了为了实施根据本发明的脱氧工艺优选采用的反应器。反应器 1 具有两个反应室 2 和 3,它们由通道 6 连接。反应室 2 中提供了坩埚 4,在该坩埚 4 中含有初级粉末。而反应室 3 中含有盛有将被蒸发的还原性金属/金属氢化物的坩埚 5。反应室 2 和 3 以及连接通道 6 优选具有分开的加热装置 7、8 和 9 用来调节温度 T_1 、 T_2 和 T_3 。还原性金属/金属氢化物在 T_3 温度下蒸发。通道 6 的温度这样选择,使得能够确定地避免还原性金属/金属氢化物在这里发生冷凝。惰性载体气体 10 被通入反应室 3 中用以运送还原性金属/金属氢化物的蒸气,并在反应室 2 中排出,反应室 2 中保持压力 P。

[0028] 根据本发明的脱氧方法可以有利地在所有金属粉末情况下使用。但是优选具有 4 到 20m²/g,特别优选 6-15m²/g 的高比表面积的高烧结活性钽初级粉末。本方法还可用于附聚的,也即在高真空中温度处理过的初级粉末。

[0029] 此外优选的是,金属初级粉末具有根据 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S μ 设备)测定(次级结构)表征为 3 到 25 μ m 的 D10,15 到 80 μ m 的 D50,50 到 280 μ m 的 D90 的颗粒尺寸分布,其中 D10,D50 和 D90 表示 10,50(中值),90 质量百分比的颗粒尺寸分布。初级粉末的颗粒尺寸分布在脱氧过程中基本保持不变,通常,根据 ASTM B822 测定的颗粒尺寸分布表征为 3 到 50 μ m 的 D10,15 到 150 μ m 的 D50,50 到 400 μ m 的 D90。

[0030] 特别优选的是根据本申请人的以前未公开的提议制备金属初级粉末,其中通过在惰性载体气体中用蒸气态还原性金属,例如铝、镁、钙、钡和/或镧以及/或者它们的氢化物,特别是镁,还原细碎的氧化物粉末,其中还原反应在 5 到 110hPa,优选小于 80hPa,特别优选在 8 和 50hPa 的还原性金属/金属氢化物的蒸气分压和 50 到 800hPa,优选小于 600hPa,特别优选 100 至 500hPa 的载体气体的压力下进行,。

[0031] 作为五氧化二钽粉末优选使用多孔的、海绵状粉末,该粉末的颗粒尺寸分布根据 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S μ 设备)测定:D10 为 2-70 μ m,D50 为 15-200 μ m,D90 为 80-430 μ m,根据 ASTM D 3663 测定的比表面积(BET)为 0.05 到 0.5m²/g。

[0032] 作为五氧化二钽粉末优选使用多孔的、海绵状粉末,该粉末的颗粒尺寸分布根据 ASTM B 822(Malvern MasterSizer S μ 设备)测定:D10 为 2-30 μ m,D50 为 15-175 μ m,D90

为 80–320 μm , 根据 ASTM D3663 测定的比表面积 (BET) 为 0.05 到 0.5 m^2/g 。

[0033] 通过采用这种优选的还原方法, 还原温度可以被降低到 680 到 880 $^{\circ}\text{C}$ 而基本上不用延长反应时间。当使用初级颗粒尺寸 (球形初级颗粒的直径, 非球形初级颗粒的最小尺寸) 为 0.1 到 5 μm 的氧化钽和氧化铌附聚粉末时, 还原时间为 6 到 12 小时, 优选不超过 9 个小时就足够了。特别地, 较低的反应温度提供了不可忽视的能量节约, 并有助于保护还原反应中所要求的工艺设备。得到了具有有利的次级结构的金属初级粉末。

[0034] 还原反应结束后, 当温度降低到低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时, 通过可控的方式缓慢地将氧引入反应器氧化粉末颗粒表面进行所得金属初级粉末的钝化并用硫酸和水洗去还原性金属形成的氧化物。

[0035] 由此获得了其中基本上保持初始氧化物的颗粒尺寸分布的比表面积为直到 20 m^2/g , 优选 6 到 15 m^2/g , 特别优选 8 到 14 m^2/g 的具有突出的颗粒机械稳定性的钽粉末。

[0036] 钝化后的钽初级粉末中氧含量为约 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, 特别的为 2400 到 4500 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, 或者从 2500 到 3600 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, 或者从 2600 到 3100 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, 特别是小于 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0037] 根据本发明, 粉末中的氮含量在大多数情况下为 100 到 10000ppm, 或者 400 到 7500ppm, 或者 400 到 5000ppm, 特别的为 400 到 3000ppm。氧和氮的含量有利地用 TC 501-645 (Leco Instrum GmbH) 型氮气 / 氧气测定仪测定。

[0038] 根据本发明, 粉末中磷含量在大多数情况下为 10ppm 到 400ppm, 或者 10ppm 到 250ppm, 或者 10 到 200ppm, 特别的为 10 到 150ppm。

[0039] 本领域的技术人员已知有目的的调节氮和磷的含量。

[0040] 根据本发明得到的具有大比表面积的钽粉末适于用本身已知的方法通过压制形成阳极结构, 在 1200 $^{\circ}\text{C}$ 到 1250 $^{\circ}\text{C}$ 下将阳极结构烧结成阳极体, 成形和安装反电极来制造比容量为 100000 到 350000 $\mu\text{FV}/\text{g}$ 的电解电容器。根据本发明从粉末得到的未烧结的阳极体的压制强度为 1kg 到 11kg 或者 2kg 到 8kg, 或者 2kg 到 6kg, 特别的为 1kg 到 4kg。根据本发明的粉末得到的烧结的阳极体的压制强度大于 10kg, 或者大于 20kg, 或者大于 30kg, 特别是大于 40kg。烧结的或未烧结的阳极的压制强度使用来自 Prominent 公司, “Promi 3001” 型测试仪测定。为了测定未烧结阳极体的压制强度, 使用压制但未嵌入金属丝的压制密度为 5.0 g/cm^3 的圆柱形阳极, 该阳极质量为 500mg, 直径为 5.1mm, 长为 4.95mm。

[0041] 为了测定烧结的阳极的压制强度, 使用压制并嵌入金属丝的压制密度为 5.0 g/cm^3 , 在 1210 $^{\circ}\text{C}$ 于高真空下 (10^{-4}mbar) 烧结 10 分钟得到的圆柱形阳极, 所述阳极质量为 140mg, 直径为 3.00mm, 长为 3.96mm。

[0042] 优选的钽粉末是高纯度的, 特别是不含对残余电流有负面影响的杂质: 钠和钾的总含量小于 5ppm, 优选少于 2ppm, 铁、铬和镍的总含量小于 25ppm, 优选小于 15ppm。

[0043] 优选的钽粉末的堆积密度为 25 到 35 $\text{g}/\text{英寸}^3$, 这对加工成电容器是有利的。

[0044] 粉末的流动性 (霍尔流动) 少于 150 秒 / 25g, 或者 100 秒 / 25g, 或者 50 秒 / 25g, 特别是 35 秒 / 25g。

[0045] 流动性通过如图 5 所示的仪器测定。这种仪器具有流动漏斗 1, 向其中加入 25g 样品。流动漏斗具有直径为 50.5mm 的上开口 5, 直径为 3.8mm 的下开口, 高度差 4 为 45.6mm, 倾斜角 7 为 30.8 $^{\circ}$ 。漏斗被固定到带开关 2 的振动器 3 上, 振动器 3 的振动速率可以调节。测试时, 振荡器每秒钟振荡 38.5 次。

[0046] 本发明的粉末根据 ASTM B 300-02 测定的 FSSS 值 (Fisher Sub Sieve Sizer) 为 $0.1\ \mu\text{m}$ 到 $4\ \mu\text{m}$, 或者 $0.5\ \mu\text{m}$ 到 $3\ \mu\text{m}$, 或者 $0.5\ \mu\text{m}$ 到 $2.5\ \mu\text{m}$, 特别为 $0.8\ \mu\text{m}$ 到 $2.2\ \mu\text{m}$ 。

[0047] 由这些粉末制备的烧结的阳极的孔分布 (圆柱形, 压制密度为 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$, 直径 5.10mm , 长 4.95mm , 质量 500mg , 1210°C 、 10^{-4}mbar 烧结 10 分钟) 表现出一个或多个最大值, 其尺寸为 $0.05\ \mu\text{m}$ 到 $10\ \mu\text{m}$, 或者 $0.05\ \mu\text{m}$ 到 $5\ \mu\text{m}$, 或者 $0.05\ \mu\text{m}$ 到 $3\ \mu\text{m}$, 或者 $0.05\ \mu\text{m}$ 到 $1\ \mu\text{m}$ (来自于 Micrometrics 公司的设备, “Auto Pore III” 以及测试软件 “Auto Pore IV” 被用来测定孔尺寸分布)。

[0048] 在本发明的一个实施方案中, 根据本发明的脱氧粉末的堆积密度为 25 到 $32\text{g}/\text{英寸}^3$, 比表面积为 5 到 $8\text{m}^2/\text{g}$, 以及根据 ASTM B 822 (Malvern MasterSizer S μ 设备) 测定的颗粒尺寸分布 (次级结构) 特征在于 D10 : 30 到 $40\ \mu\text{m}$, D50 : 120 到 $135\ \mu\text{m}$ 以及 D90 : 240 到 $265\ \mu\text{m}$, 这里 D10, D50 和 D90 代表 10, 50 (中值) 和 90 质量百分比的颗粒尺寸分布, 在 10V 下成形的比容量为 $280000\ \mu\text{FV}/\text{g}$ 到 $340000\ \mu\text{FV}/\text{g}$, 或者在 16V 下成形的比容量为 $230000\ \mu\text{FV}/\text{g}$ 到 $280000\ \mu\text{FV}/\text{g}$ 。残余电流为 $0.4\text{nA}/\mu\text{FV}$ 到 $0.65\text{nA}/\mu\text{FV}$ (10V 成形电压), 以及 $0.4\text{nA}/\mu\text{FV}$ 到 $0.5\text{nA}/\mu\text{FV}$ (16V 成形电压)。

[0049] 在本发明的另一实施方案中, 根据本发明的脱氧粉末的堆积密度为 25 到 $35\text{g}/\text{英寸}^3$, 比表面积为 1.9 到 $7.8\text{m}^2/\text{g}$, 以及根据 ASTM B 822 (Malvern MasterSizer S μ 设备) 测定的比颗粒尺寸分布 (次级结构) 特征在于 D10 为 14 到 $20\ \mu\text{m}$, D50 为 29 到 $47\ \mu\text{m}$ 以及 D90 为 51 到 $87\ \mu\text{m}$, 这里 D10, D50 和 D90 代表 10, 50 (中值) 和 90 质量百分比的颗粒尺寸分布, 在 10V 下成形的比容量为 125000 到 $344000\ \mu\text{FV}/\text{g}$, 或者 150000 到 $320000\ \mu\text{FV}/\text{g}$, 或者 180000 到 $310000\ \mu\text{FV}/\text{g}$, 或者在 16V 下成形的比容为 120000 到 $245000\ \mu\text{FV}/\text{g}$, 残余电流为 $0.4\text{nA}/\mu\text{FV}$ 到 $0.98\text{nA}/\mu\text{FV}$, 或者 $0.4\text{nA}/\mu\text{FV}$ 到少于 $0.9\text{nA}/\mu\text{FV}$ (10V 成形电压), 或者 $0.4\text{nA}/\mu\text{FV}$ 到 $0.75\text{nA}/\mu\text{FV}$ (16V 成形电压)。

附图说明

[0050] 图 1 示意性示出了为了实施根据本发明的脱氧工艺优选采用的反应器。

[0051] 图 2 示出了起始五氧化物的扫描电子显微镜照片。

[0052] 图 3 示出了根据实施例 9 得到的初级粉末的扫描电子显微镜照片。

[0053] 图 4 示出了根据实施例 3 得到的初级粉末的扫描电子显微镜照片。

具体实施方式

[0054] 以下实施例用于说明本发明。参考文献通过引用也是本发明的组成部分。

[0055] 实施例 1 到 12

[0056] A) 五氧化二钽的还原

[0057] 实施例 1 到 9 (初级粉末 1 到 9) 使用的是细碎、部分烧结的初始五氧化二钽, 这种颗粒根据 ASTM B 822 (Malvern MasterSizer S μ 设备) 测定的颗粒尺寸分布对应于 $17.8\ \mu\text{m}$ 的 D10 值、 $34.9\ \mu\text{m}$ 的 D50 值以及 $71.3\ \mu\text{m}$ 的 D90 值; 根据 ASTM D 3663 测定的 $0.14\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积 (BET)。粉末的各个颗粒是高度多孔的并且大致呈球形。从扫描电子显微镜照片中可以看出颗粒是由大致呈球形且平均直径为 $2.4\ \mu\text{m}$ (从扫描电子显微镜照片目测) 的初级颗粒的强烈烧结附聚物组成的。图 2 示出了起始五氧化物的扫描电子显微

镜照片。

[0058] 实施例 10 到 12 (初级粉末 10 到 12) 使用具有不规则形状的相对应材料作为起始原料,颗粒尺寸分布表征为 $D_{10} = 32.4 \mu\text{m}$, $D_{50} = 138.7 \mu\text{m}$ 以及 $D_{90} = 264.8 \mu\text{m}$ 。比表面积为 $0.12\text{m}^2/\text{g}$ 。将初始五氧化二钽放置到用钽板衬里的反应器内坩锅上的钽金属丝织物上,该坩锅含有 1.1 倍化学计量量 (相对于五氧化物中的氧含量) 的镁。反应器用炉加热。反应器在盛有镁的坩锅的下方设置有气体入口,在五氧化二钽供料装置上方设置有气体出口。炉的内部气压可以通过穿过炉壁的分支管线测量。氩作为保护气体缓慢地流过炉。在加热到还原温度之前,用氩充满反应器。在达到还原温度之前调整用于还原反应的氩气压力。待反应结束且反应器冷却后,向反应器中缓慢地通入空气以使金属粉末钝化防止其燃烧。形成的氧化镁用硫酸冲洗,再用去离子水冲洗直到达到中性。表 1 示出了还原反应条件以及实施例 1 到 12 在冷却和钝化后得到的初级粉末的性质。“MasterSizer D_{10} , D_{50} 和 D_{90} ” 值是根据 ASTM B 822 测定的。在右边一列中还原后的钽的氧含量与比表面积有关,也就是说是以 ppm 为单位的氧含量与根据 BET 测定的比表面积的商值。表面氧含量大约为 $3000\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$ 是必要的,因为否则的话钽粉末会产生火花和在与周围的空气接触后燃烧。

[0059] 实施例 1 到 12 在基本上恒定的氩气压下以及恒定的反应器温度下进行。在每一种情况下反应器的温度也限定镁蒸气的分压: 700°C 下为 8hPa , 750°C 下为 19hPa , 780°C 下为 29hPa , 800°C 下为 39hPa , 840°C 下为 68hPa , 880°C 下为 110hPa 。

[0060] 表 1

[0061]

实施 例编 号	还原反应条件			初级粉末的产品性质				
	气压	反应器 温度	持续 时间	比表 面积	MasterSizer			O ₂ 含量
					D10	D50	D90	
	hPa	℃	H	m ² /g	μm	μm	μm	μg/m ²
1	50	700	8	13.4	14.6	30.5	52.7	3441
2	200	750	8	10.1	16.0	33.1	66.0	2765
3	350	750	8	12.3	14.9	31.1	53.4	3064
4	500	780	8	7.3	14.2	29.7	49.7	4063
5	500	840	8	6.3	12.9	26.9	43.7	2492
6	550	860	8	4.4	11.8	26.8	44.8	2654
7	580	880	8	4.7	9.3	26.6	48.4	2787
8	580	900	8	3.8	16.2	32.7	59.7	2872
9	1000	940	8	2.7	16.7	34.6	60.3	2798
10	200	750	8	12.8	33.9	128.3	244.1	2843
11	350	750	8	12.1	31.6	134.2	252.6	2974
12	500	780	8	8.4	36.8	137.5	260.1	2756

[0062] 图 3 示出了根据实施例 9 得到的初级粉末的扫描电子显微镜照片。图 4 示出了根

据实施例 3 得到的初级粉末的扫描电子显微镜照片。

[0063] 从 MasterSizer D10, D50 和 D90 值可以看出,在所有样品中颗粒的尺寸分布保持大致恒定。但是比表面积取决于还原性金属的蒸气分压。所有样品的氧含量都大致为大约 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ($\text{ppm}/(\text{m}^2/\text{g})$) 表面,也就是说,氧含量几乎没有超过必要的氧含量,因而颗粒与周围的空气接触不会发生燃烧。

[0064] B) 钽粉末的脱氧

[0065] 将实施例 1 到 12 的初级粉末浸渍于磷酸氢铵溶液并干燥,使得得到 150ppm 的磷浸渍量。随后将粉末加入到处于水平反应管中的坩埚中。然后将含有 1.2 倍化学计量(基于粉末的氧含量计)的镁的坩埚放置在反应管中与含有粉末的坩埚有一定距离的地方。这个坩埚可以用设置在反应管外部的分开的加热器进行加热。反应管中充有氩保护气体,气体的入口在含有镁的坩埚前面,氩保护气从含有钽粉末的坩埚后面排出。反应器在含有粉末的坩埚部位被加热到达表 2 中给出的粉末温度,气压通过相应的调节阀门调节到表 2 所示的气压。然后含有镁的坩埚被加热到表 2 所示的镁的温度。保持脱氧条件表 2 所列的时间。然后反应器被冷却,当温度降到 100°C 以下时,缓慢地引入空气使钽粉末钝化,冲洗粉末到不含氧化镁,用网孔宽度为 400 μm 的筛擦碎。得到的粉末的颗粒尺寸分布(根据 ASTM B 822 测定的 D10, D50 以及 D90 值)和比表面积列于表 2 中。

[0066] 表 2

[0067]

实施 例编 号	脱氧条件				脱氧后的粉末性质				
	粉末 温度	镁温 度	气压	持续 时间	MasterSizer			比表 面积	堆积 密度
					D10	D50	D90		
	°C	°C	hPa	H	μm	μm	μm	m^2/g	$\text{g}/\text{英寸}^3$
1	850	800	200	3	17.3	46.8	86.5	7.8	25.4
2	850	800	200	3	16.5	37.4	66.2	6.6	26.7
3	850	800	200	3	19.1	36.5	72.3	6.1	30.8
4	850	820	250	2.5	14.8	34.3	65.7	4.2	32.2
5	850	820	250	2.5	15.4	31.8	77.8	3.6	31.4
6a	850	840	300	2	14.3	37.6	64.9	3.0	30.7
6b	760	750	200	4	12.2	29.7	51.8	3.5	31.8
7a	850	840	300	2	15.3	34.7	70.1	3.2	34.6
7b	720	700	200	4.5	14.9	32.4	58.3	3.9	34.3
8a	850	840	300	2	17.9	36.3	62.7	2.2	33.2
8b	740	720	200	4.5	16.9	33.7	61.9	2.8	34.7
9	850	850	300	2	16.2	33.9	68.9	1.9	33.8
10	850	800	250	2	34.8	128.3	259.5	7.6	26.2

[0068]

11	850	800	250	2	33.2	131.7	262.0	6.9	25.7
12	850	800	250	2	31.9	127.9	248.1	5.5	31.3

[0069] 表 3

[0070]

实施 例 编号	化学分析 ppm										
	C	H	Mg	N	O	P	Na	K	Fe	Cr	Ni
1	22	248	31	245	22537	153	<0.5	<0.5	8	<3	<3
2	23	256	28	221	19411	155	<0.5	<0.5	7	<3	<3
3	21	232	24	267	18557	151	<0.5	<0.5	2	<3	<3
4	24	198	23	287	12274	152	<0.5	<0.5	9	<3	<3
5	29	227	25	202	10577	152	<0.5	<0.5	6	<3	<3
6a	23	242	28	289	6843	150	<0.5	<0.5	7	<3	<3
7a	22	236	22	246	7702	154	<0.5	<0.5	8	<3	<3
8a	25	241	28	227	6433	152	<0.5	<0.5	9	<3	<3
9	21	207	28	265	5498	150	<0.5	<0.5	7	<3	<3
10	23	215	27	258	22904	155	<0.5	<0.5	4	<3	<3
11	26	264	25	224	20344	157	<0.5	<0.5	8	<3	<3
12	24	217	28	243	16210	154	<0.5	<0.5	8	<3	<3

[0071] 从粉末制备了尺寸为 3mm 直径和 3.96mm 长、压制密度为 5.0g/m³的压制体,在向压制基质填充粉末前,将 0.2mm 厚的钽金属丝作为接触金属丝插入该压制基质中。该压制体在高真空中于 1210℃烧结 10 分钟。

[0072] 阳极体被浸入 0.1%的磷酸中,在直至 10V 或 16V 的成形电压下以上限为 150mA 的电流强度进行成形。电流强度下降后电压还要再保持 1 小时。使用 18%的硫酸作为阴极测量电容器的性质。使用 120Hz 的交流电压进行测量。比容量和残余电流列于表 4 中。

[0073] 表 4

[0074]

实施 例 编号	电容器成形电压 10V		电容器成形电压 16V	
	比容量	比残余电 流	比容量	比残余电流
	$\mu\text{FV/g}$	$\text{nA}/\mu\text{FV}$	$\mu\text{FV/g}$	$\text{nA}/\mu\text{FV}$
1	342745	0.96	—	—
2	312563	0.48	—	—
3	294334	0.47	243988	0.41
4	226284	0.45	194374	0.53
5	198544	0.44	185592	0.46
6a	151583	0.48	146745	0.61
6b	182752	0.53	172991	0.52
7a	171997	0.85	163237	0.74
7b	207872	0.64	186473	0.65
8a	137664	0.54	124538	0.47
8b	148764	0.62	136421	0.44
9	125382	0.43	119231	0.47
10	338892	0.61	—	—
11	308245	0.56	241257	0.45
12	298677	0.48	238230	0.46

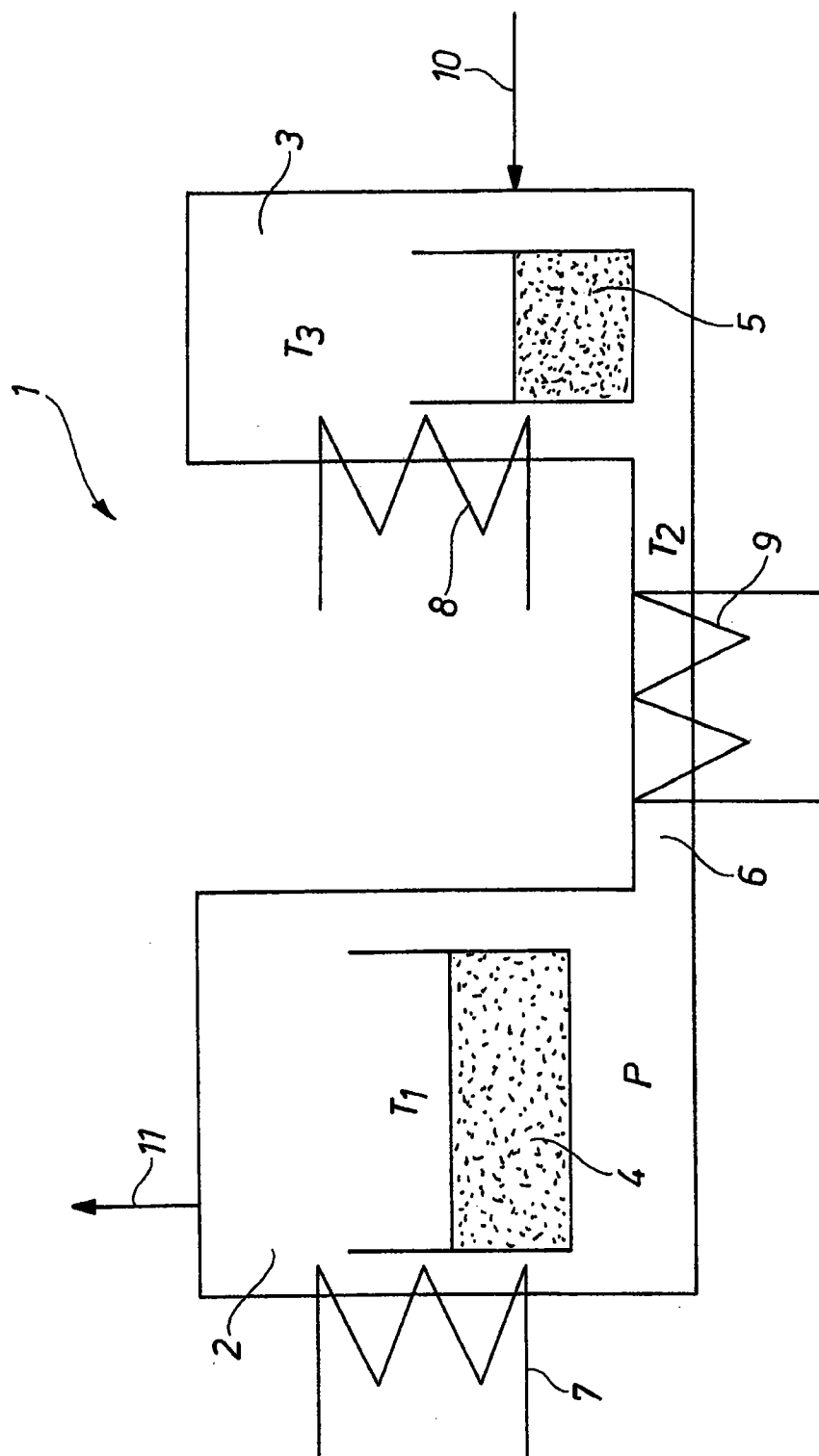


图 1

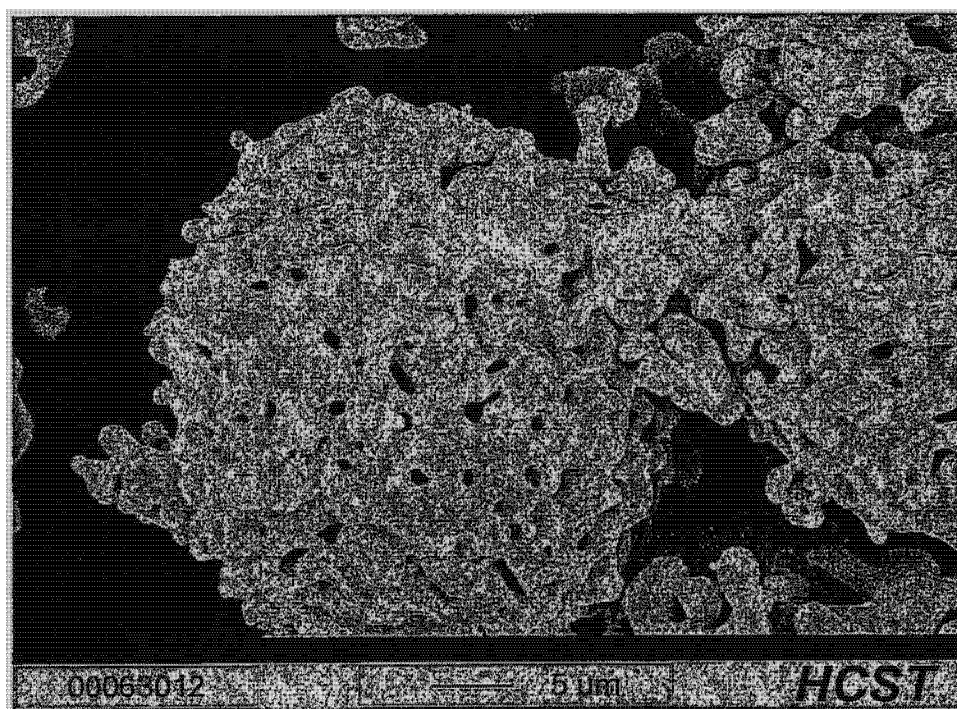


图 2

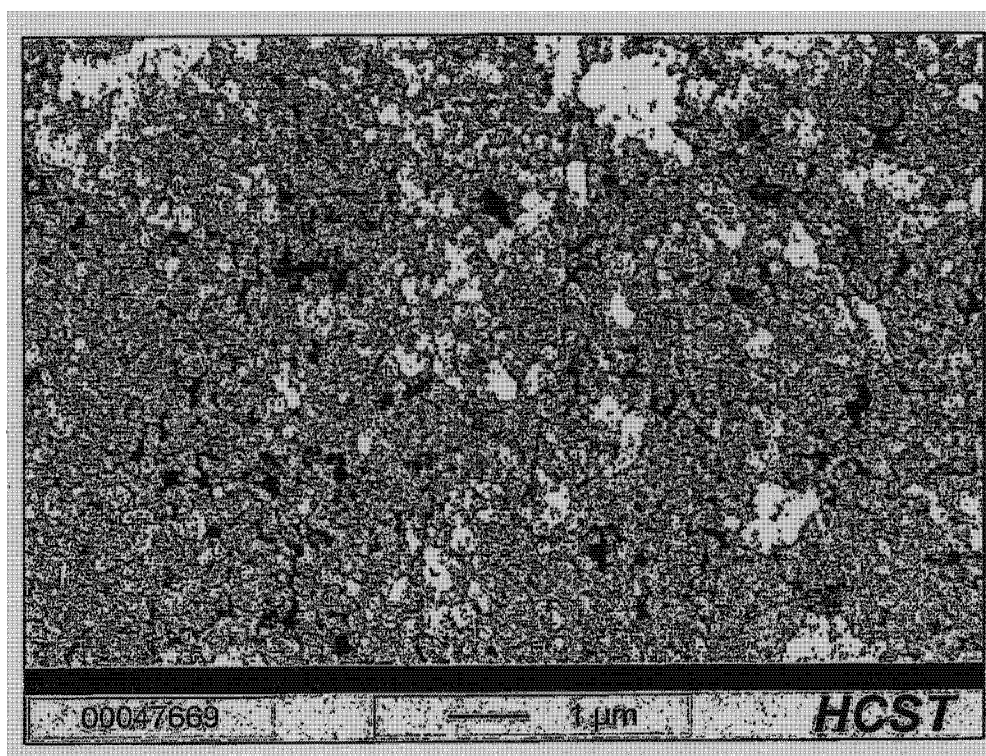


图 3

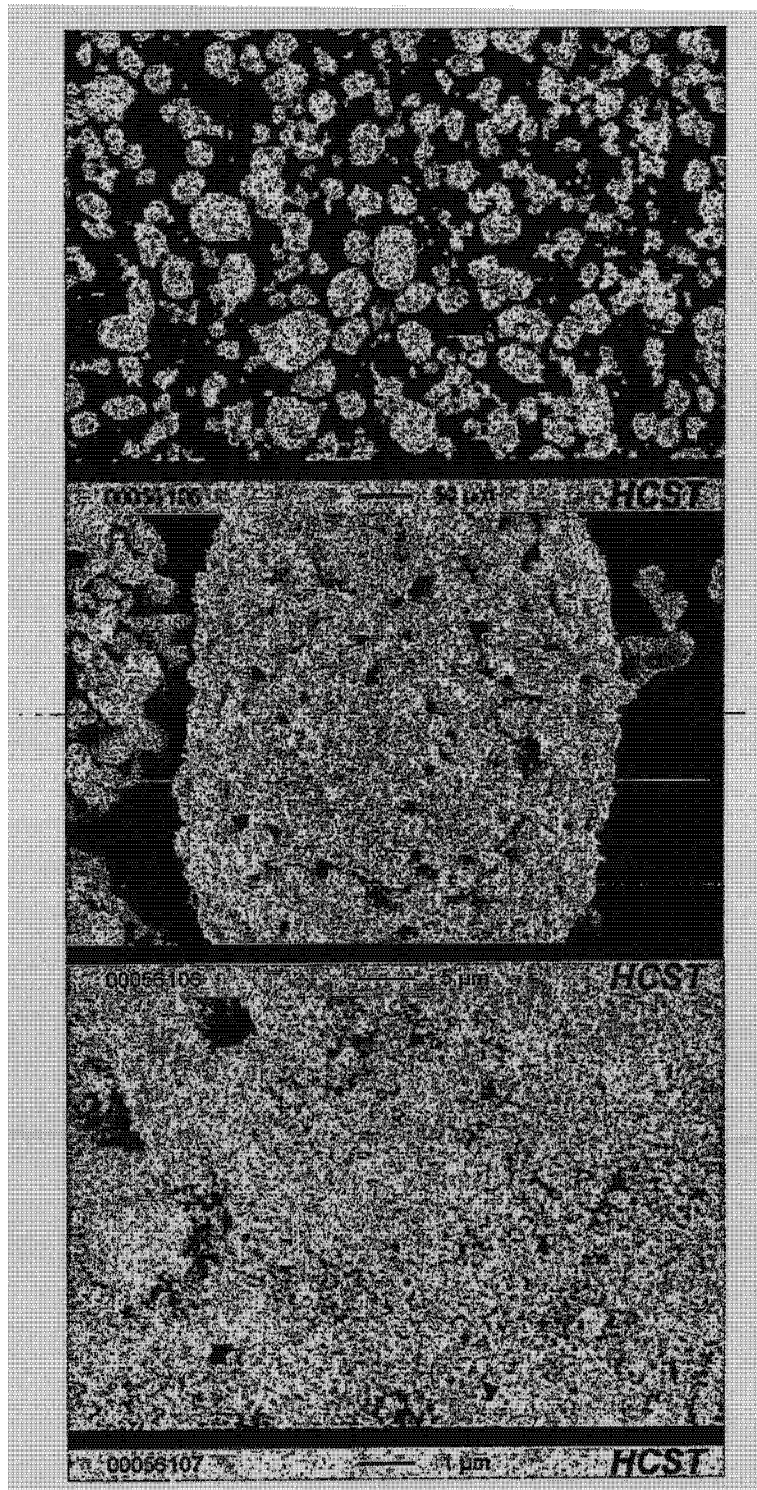


图 4

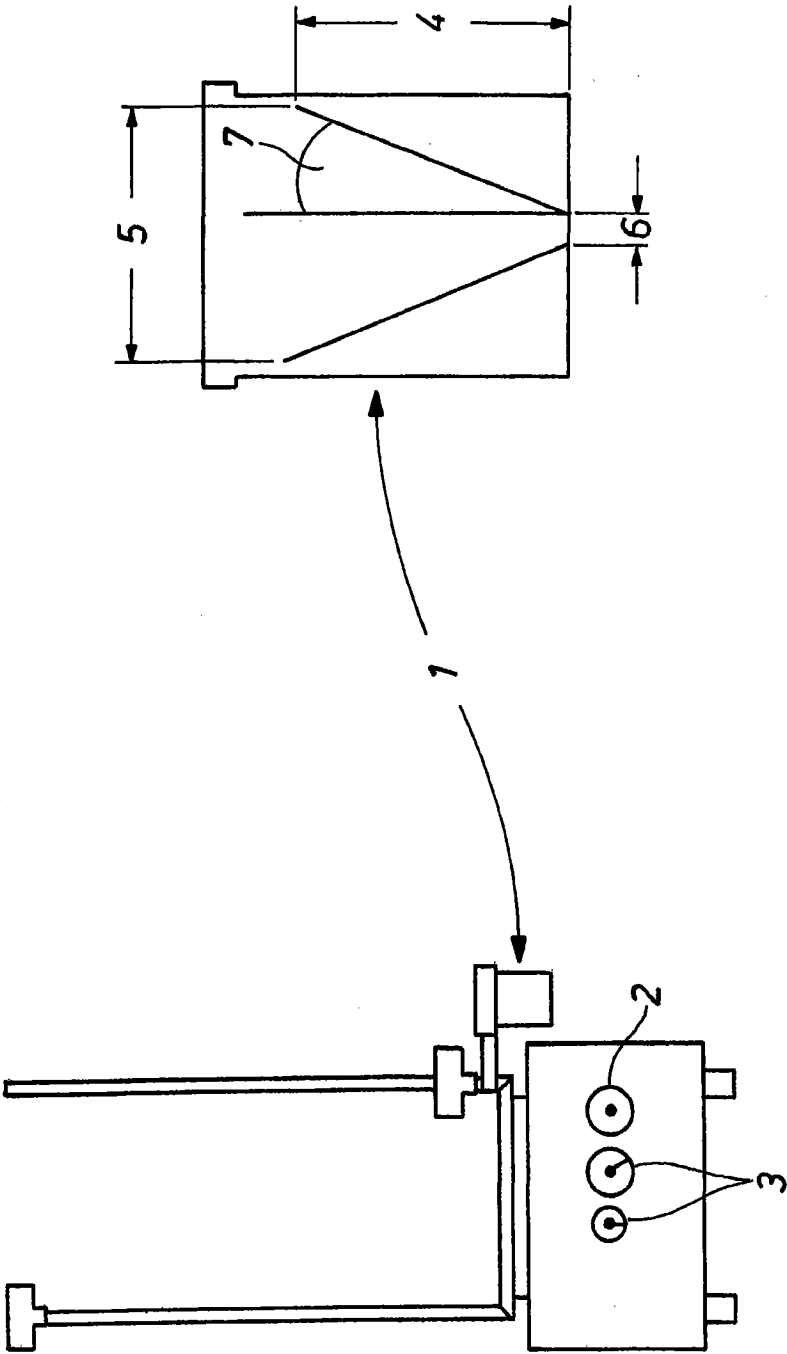


图 5