

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.03.2003**
(32) Datum podání prioritní přihlášky: **12.03.2002**
(31) Číslo prioritní přihlášky: **2002/10210876**
(33) Země priority: **DE**
(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.11.2003**
(Věstník č. 11/2003)

(21) Číslo dokumentu:

2003 - 695

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

B 22 F 9/16

(71) Přihlašovatel:

H. C. STARCK GMBH, Goslar, DE;

(72) Původce:

Löffelholz Josua, Langelsheim, DE;
Seyeda Hady, Vienenburg, DE;
Wolf Rüdiger, Goslar, DE;
Reichert Karlheinz, Wolfenbüttel, DE;
Schnitter Christoph, Holle-Sottrum, DE;

(74) Zástupce:

Všetečka Miloš JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Práškový ventilový kov a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Při způsobu výroby práškového ventilového kovu se vyrobí prekurzor s požadovanou morfologií, tento prekurzor se převede na oxid ventilového kovu, tepelnou úpravou se stabilizuje struktura oxidu a stabilizovaný oxid se redukuje při zachování morfologie. Takto vyrobitelný práškový ventilový kov sestává ze sférických aglomerátů se střední velikostí aglomerátů 10 až 80 µm, s výhodou 20 až 40 µm. tento práškový ventilový kov je vhodný pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem.

Ing. Miroslav Vojtěch
advokát
120 00 PRAHA 2, Hájkova 2

Práškový ventilový kov a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby práškového ventilového kovu redukcí oxidu ventilového kovu, takto vyrobitelného práškového ventilového kovu a jeho použití k výrobě kondenzátorů s pevným elektrolytem.

Dosavadní stav techniky

Ventilové kovy, zvláště kovy 4. až 6. vedlejší skupiny periodického systému a z nich zejména tantal a niob, jakož i jejich slitiny, mají mnohostranné použití. V současné době nejdůležitější použití výše uvedených práškových kovů představují kondenzátory s pevným elektrolytem. Výroba práškového tantalu pro toto použití se obecně provádí redukcí fluorotantaličnanu draselného K_2TaF_7 sodíkem. Nověji se používá také redukce oxidů. Redukce se s výhodou provádí pomocí plynného redukčního prostředku jako například H_2 , alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin. Zejména se osvědčily jako redukční prostředek páry hořčíku (WO 00/67936, WO 00/15555). Tyto způsoby umožňují výrobu vysoce kvalitních práškových ventilových kovů, zejména práškového tantalu a niobu, jejich slitin a jejich suboxidů. Všechny uvedené způsoby dávají přednost oxidům v práškové formě, jsou však popsány i jiné výchozí morfologie oxidů ventilových kovů, které se mají redukovat. Požadované fyzikální vlastnosti a morfologie práškových ventilových kovů, získaných redukcí, se nastavují úpravou redukčních podmínek nebo s výhodou dodatečným zpracováním primárního prášku pocházejícího z redukce (např. WO 00/67936, str. 9, řádek 9 až 11).

WO 00/67936 popisuje také dvoustupňový způsob redukce oxidu niobičného a oxidu tantaličného. V prvním stupni se oxid pětimocného kovu redukuje vodíkem a vzniká tak příslušný suboxid. Suboxid se následně sintruje, s výhodou po dobu 60 až 360 minut při teplotě vyšší než 1000 °C, přičemž dochází ke stabilizaci krystalické struktury, tzn. primární struktury suboxidu. Ve druhém stupni se suboxid pomocí par hořčíku redukuje na kov. Stabilizace morfologie oxidu, tzn. sekundární a terciární struktury, nenastává. To je zřejmé například z příkladu 11, ve kterém se oxid niobičný se střední velikostí částic 1,7 μm podrobuje dvoustupňovému redukčního procesu. Vyrobený práškový kov vykazuje hodnotu D_{50} , stanovenou pomocí zařízení Mastersizer, 160,9 μm , tzn. že střední velikost částic a tím také morfologie se drasticky mění.

Cílené nastavení morfologie oxidů je dostatečně známo (Heiko Thomas, Matthias Eppele, Michael Fröba, Joe Wong, Armin Reller, J. Mater. Chem., 1988, **8**(6), str. 1447-1451 a Lingna Wang, Mamoun Muhammed, J. Mater. Chem., 1999, **9**, str. 2871-2878). Tak například v DE 39 18 691 A1 jsou popsány způsoby nastavení definovaných velikostí primárních částic oxidů niobu. Rovněž je známo nastavení definovaného tvaru a velikosti aglomerátů. Tak například jsou popsány způsoby výroby oxidických vláken a z nich vyrobených tkanin, výroby definovaných aglomerátů se zvláštními vlastnostmi jako například rozdělením pórů (A.D.S. Costa, L.S.M. Traqueia, J.A. Labrincha, J.R. Frade, F.M.B. Marques, Third EURO-CERAMICS V.1, 1993, str. 573-578), schopností tečení nebo lisovatelností (T. Moritz, T. Reetz, Third EURO-CERAMICS V.1, 1993, str. 633-638), jakož i výroby destiček (Debojit Chakrabarty, Samiran Mahapatra, J. Mater. Chem., 1999, **9**, str. 2953-2957) nebo sférických částic (Hong Yang, Gregory Vovk, Neil Coombs, Igor Sokolov, Geoffrey A. Ozin, J. Mater.

Chem., 1998, 8(3), str. 743-750). Četné práškové oxidy kovů s příslušnými morfologiemi oxidů jsou dokonce komerčně dostupné. Použití oxidů kovů s takovouto definovanou morfologií je mnohostranné a sahá od stříkacích povlákacích prášků přes pasty až k použití v nanotechnologii. Použité způsoby výroby takovýchto definovaných morfologií oxidů jsou rovněž mnohostranné. Jako příklady je možno uvést výrobu oxidických vláken chemií sol-gel a následným spřádáním gelu.

Přímý vztah mezi morfologií použitého oxidu a práškového ventilového kovu nebo slitiny kovů nebo suboxidu, který je výsledkem redukce, není dosud popsán.

Podstata vynálezu

Úkolem vynálezu je poskytnout způsob výroby práškových ventilových kovů s uzpůsobenou morfologií redukcí příslušného oxidu, přičemž požadovaná morfologie může být získána bez nákladného následného zpracování.

Tento úkol je vyřešen způsobem, při kterém se požadovaná morfologie cíleně vytváří v prekurzoru, tento prekurzor se převádí na strukturně stabilizovaný oxid a prostřednictvím redukčního postupu se při zachování morfologie převádí na kov.

Předmětem vynálezu je tedy způsob výroby práškového ventilového kovu obsahující kroky:

- a) výroby prekurzoru požadované morfologie,
- b) převedení prekurzoru na oxid ventilového kovu,
- c) stabilizace struktury oxidu tepelným zpracováním a
- d) redukce stabilizovaného oxidu za zachování morfologie.

Stabilizace morfologie oxidu se může provádět popřípadě již při převádění prekurzoru na oxid. Toho může být dosaženo

10.03.03

prostřednictvím cíleného řízení teploty při tomto převádění.

Dále je možné, že prekurzorem je již oxid. V tom případě odpadá krok b).

Morfologie takto vyrobitelného práškového ventilového kovu se vyznačuje vícestupňovou, uzpůsobenou strukturou s primární, sekundární a terciární strukturou. Primární struktura je dána velikostí primárních částic, které vznikají redukcí a následným zpracováním. Sekundární struktura a terciární struktura je dána morfologií prekurzoru. Ve zvláštním případě mohou být prostřednictvím následného sintrování primární struktury práškového ventilového kovu získány také práškové ventilové kovy, jejichž morfologie odpovídá primární a sekundární struktuře prekurzoru.

Nastavení požadované morfologie je podle vynálezu dosaženo tak, že nejprve se vytvoří prekurzor, který se například kalcinací převede na oxid. Převedení na oxid může být provedeno již tak, že je stabilizována morfologie oxidu. S výhodou však je struktura oxidu stabilizována následným tepelným zpracováním. Takto stabilizovaný oxid se redukcí přeměňuje na kov při zachování morfologie.

Tepelné zpracování pro stabilizaci oxidu se v případě oxidu tantalu provádí s výhodou při teplotě 1000 až 1800 °C, zvláště výhodně 1500 až 1800 °C, zejména 1600 až 1750 °C. Jestliže se použije oxid niobu, provádí se tepelné zpracování pro stabilizaci oxidu s výhodou při teplotě 1000 až 1600 °C, zvláště výhodně 1350 až 1550 °C, zejména 1400 až 1500 °C.

Tepelné zpracování pro stabilizaci se s výhodou provádí v přítomnosti vzduchu nebo pod inertním plynem, například pod dusíkem nebo argonem. V případě stabilizace oxidu niobu

je možno pracovat také v přítomnosti vodíku. Jedná-li se v případě oxidu niobu o Nb_2O_5 , dochází k redukci na NbO_2 , takže v tomto případě je stabilizace spojena s redukcí.

Jako prekurzory jsou vhodné sloučeniny, které mohou být převedeny na oxid, popřípadě oxidy samotné. Prekurzory oxidů se uvádějí na požadovanou morfologii technikami mletí, granulace, koaglomerace nebo aglomerace. Jako prekurzory jsou vhodné také sloučeniny ventilových kovů jako například hydroxidy, organokovové sloučeniny a dusičnany. Ty mohou být vyrobeny s požadovanou morfologií pomocí srážecích a krystalizačních procesů nebo také cíleným tvarováním jako spřádáním, technikami sol-gel, tkaním, stříkáním, technikami vylučování na povrchy. Tyto prekurzory se převádějí na požadovaný oxid například kalcinací při zachování morfologie. Pro zachování morfologie kovu se podle vynálezu oxid stabilizuje buď cíleně při jeho výrobě nebo s výhodou pomocí tepelného dodatečného zpracování. Oxid se stabilizovanou strukturou se po vyrobení stabilizuje na kov. Redukce se s výhodou provádí redukcí parami hořčíku.

Vynález umožňuje nastavení vlastností potřebných pro práškové ventilové kovy prostřednictvím prekurzoru přímo v oxidu a umožňuje tak výrobu práškových ventilových kovů pro různá použití, jako např. stříkací prášek, sintrovací prášek nebo s výhodou prášek pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem.

Na práškové ventilové kovy, potřebné pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem, zejména práškový tantal a niob, jakož i jejich slitiny a suboxidy, jsou kladeny mnohostranné požadavky. Takovéto prášky musí pro dosažení požadované kapacity vykazovat například povrchy $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ až $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Dále jsou požadovány dobré vlastnosti pro formování a impregnování, které předpokládají definované rozdělení

10.03.03

velikosti částic a velikosti pórů. Kromě toho je třeba udržet v kondenzátoru s pevným elektrolytem co nejnížší ztráty (svodový proud), což vyžaduje vysokou čistotu a přesnou kontrolu nečistot a dopovacích přísad. Navíc musí být možné automatické zpracování. To vyžaduje dobré vlastnosti tečení a dobrou lisovatelnost prášku.

V souvislosti s miniaturizací elektronických konstrukčních prvků se zmenšují také k nim potřebné pasivní součástky. Jejich výkon však musí zůstat zachován nebo dokonce zvýšen. V případě kondenzátorů s pevným elektrolytem z práškových ventilových kovů nebo jejich suboxidů je toho dosaženo zmenšením primární struktury a s tím spojeným zvýšením povrchu prášku pro dosažení požadovaných kapacit. To však zpravidla vede ke značnému zhoršení schopnosti tečení a homogenity slisované anody. Prostřednictvím nákladného dodatečného zpracování se usiluje o modifikaci sekundární a terciární struktury tak, aby byla zvýšena schopnost tečení. Tím vznikají aglomeráty, které mají velikost řádu 100 μm a jejichž střední velikost silně kolísá. Nevýhodou takového prášku je, že při lisování anodových těles se získají nerovnoměrné hustoty vyplnění.

Způsob podle vynálezu umožňuje vytvořit v oxidu například značně menší, sférické aglomeráty s velmi úzkým rozdělením velikosti částic (stanovené pomocí zařízení Mastersizer, ASTM B822), to znamená s velmi homogenní terciární strukturou, a při zachování morfologie převést oxid na kov. To představuje pozoruhodný pokrok proti stavu techniky. Tak mohou být získány sférické aglomeráty s hodnotou D_{50} , stanovenou pomocí zařízení Mastersizer, ASTM B822, v rozmezí 10 až 80 μm , s výhodou 20 až 40 μm . Takovéto práškové ventilové kovy nebo suboxidy ventilových kovů vykazují srovnatelné povrchy a kapacity jako dosud známé prášky s vysokou kapacitou. Na rozdíl od nich, schopnost

tečení zůstává zachována. Prostřednictvím homogenního rozdělení velikosti částic a poměrně malé velikosti aglomerátů je u uživatele dosaženo rovnoměrné hustoty vyplnění v anodě a tím zlepšení kvality a výtěžku. Kromě toho může být nastavena také sekundární struktura tak, že zůstává zachována dobrá impregnovatelnost aglomerátu i při velmi jemné primární struktuře. K tomu nezbytná struktura pórů má bimodální rozdělení, jemnější póry odpovídají primární struktuře, maximum v hrubší oblasti odpovídá sekundární struktuře a zajišťuje dobrou impregnovatelnost anodového tělesa protielektrodou, například burelem nebo vodivým polymerem. Maximum pórů sekundární struktury přitom je například mezi 0,5 až 5 μm , s výhodou mezi 0,7 až 2 μm .

Výše uvedené mnohostranné požadavky mají být splněny nejen jediným práškem, ale je požadována celá paleta morfologií prášků. Vytvoření potřebných morfologií již v oxidu předem před redukcí a jejich stabilizace představuje zjednodušení známých způsobů a nabízí podstatné výhody. Tak například výroba vláken z oxidů ventilových kovů je mnohem méně nákladná než výroba odpovídajících kovových vláken, v případě mnoha oxidů nebo jejich směsí je lze dokonce koupit. Také výroba tkanin z oxidových vláken je jednodušší než výroba kovových tkanin. Zvláště jednoduše je možno vyrobit směsi oxidů. Ty mohou být získány na atomární úrovni společným srážením nebo postupem sol-gel, nebo makroskopicky jednoduchým mletím a mísením, oxidů, které jsou oproti příslušným kovům méně houževnaté. Také čistota oxidů vyrobených chemicky postupy v kapalně fázi, jakož i jejich cílené dopování na atomární úrovni, je v oxidu snadněji kontrolovatelná než v kovu.

Způsobem podle vynálezu se získá práškový ventilový kov, zvláště kov ze 4. až 6. vedlejší skupiny periodického systému, zejména tantal a niob, jakož i jejich slitiny nebo

jejich suboxydy, přičemž požadovaná morfologie je vytvořena již v oxidu, a oxid se redukcí, s výhodou redukcí za použití plynného redukčního prostředku, zvláště výhodně redukcí parami hořčíku, převede na kov. K tomu dochází při zachování morfologie předem vytvořené v oxidu.

Pro výrobu požadovaných morfologií oxidu mohou být použity oxidy různých ventilových kovů nebo směsi dvou nebo více oxidů v libovolném poměru s dopovacími přísadami nebo bez nich. S výhodou se použije Nb_2O_5 nebo Ta_2O_5 nebo jejich směsi navzájem nebo s jinými ventilovými kovy. Výroba oxidů se provádí obvyklými způsoby. Tak například oxid tantaličný Ta_2O_5 a oxid niobičný Nb_2O_5 nebo jejich směsi se vyrábí hydrolýzou nebo spalováním sloučenin tantalu nebo niobu nebo jejich směsí, s výhodou však srážením kyseliny heptafluorotantaličné H_2TaF_7 a heptafluoroniobičné H_2NbF_7 nebo jejich směsí z kapalného kyselého roztoku zásadou, zejména amoniakem NH_3 , za vzniku kyseliny tantaličné $\text{Ta}(\text{OH})_5$ nebo kyseliny niobičné $\text{Nb}(\text{OH})_5$ nebo jejich směsí a následným tepelným zpracováním. Požadovaná morfologie může být nastavena v hydroxidu nebo v oxidu jak cílenou volbou podmínek srážení, tak také pozdějším průběhem procesu. Při současném dávkování heptafluorokyseliny a amoniaku tak mohou být například v kontinuálním procesu získány sférické aglomeráty se stejným rozdělením velikosti částic v rozmezí 10 až 80 μm a s definovaným rozdělením velikosti pórů. Vlastnosti aglomerátů jsou přitom závislé na koncentraci výchozích roztoků, době zdržení v reakční nádobě a na hodnotě pH. Proces srážení při kontinuální výrobě sférických aglomerátů se například vede s koncentracemi heptafluorokyseliny tantaličné nebo niobičné nebo jejich směsí 10 až 300 g/l, s výhodou 50 až 200 g/l, s koncentracemi NH_3 1 až 20 % hmotn., s výhodou 3 až 9 % hmotn., střední dobou zdržení srážených aglomerátů 0,25 až 24 hodin, s výhodou 30 minut až 3 hodiny, a s hodnotou pH

10.03.03

při teplotě procesu srážení 7 až 12, s výhodou 7,3 až 8,3. I při volbě odchylných podmínek srážení může být získána, například rozprašovacím sušením, cíleně sférická morfologie.

Požadovaná čistota může být dosažena prostřednictvím, je-li třeba vícenásobného, čištění heptafulorokyseliny tantaličné nebo niobičné nebo jejich směsi. Obsah nečistot může být v případě potřeby snížen až do oblasti ppb.

Takto získané hydroxidy se suší a kalcinují. Je-li třeba, následuje mechanické zpracování, jako například síťování, drcení mletí nebo aglomerace. Struktura aglomerátů se stabilizuje zpracováním při vysoké teplotě, s výhodou v oblasti teplot >1000 °C, zvláště výhodně v blízkosti teploty bodu tavení oxidů. Tím mohou být slinuté můstky mezi primárními částicemi zesíleny a cíleně upravena struktura pórů. Přitom použitá velikost krystalitů oxidu určuje sekundární strukturu vyrobeného práškového ventilového kovu, a vnější tvar částic/aglomerátů oxidu určuje terciární strukturu.

Po zpracování při vysoké teplotě opět může následovat mechanické zpracování síťováním, drcením nebo mletím. Případně vnesené nečistoty jako například uhlík mohou být odstraněny žiháním na vzduchu, s výhodou při teplotě 800 až 1200 °C.

Takto vyrobené oxidy s definovanou morfologií se následně redukcí převádějí na kov.

S výhodou se redukce provádí jak je popsáno ve WO 00/67936 nebo EP-A1 997 542. K tomu se oxid nechává reagovat buď ve dvoustupňové redukci s kapalným hořčíkem a plyným hořčíkem, nebo v jednostupňové redukci s plyným hořčíkem. Primární struktura práškového kovu může být nastavena prostřednictvím podmínek redukce, jakož i pomocí odborníků

10.03.03

známých následných kroků jako například vakuové vysokoteplotní aglomerace nebo desoxidace.

Práškový ventilový kov vyrobený způsobem podle vynálezu může být po vyrobení známým způsobem zpracován. Jestliže má být práškový ventilový kov použit například pro výrobu kondenzátorů, může být výhodné podrobit práškový ventilový kov aglomeraci ve vysokém vakuu, například při teplotě 1350 °C. S výhodou se v tomto případě následně provádí dopování fosforem prostřednictvím zpracování H_3PO_4 , desoxidace hořčíkem, přičemž se s výhodou použije 1,5 násobek stechiometrického množství hořčíku, vztaženo na obsah kyslíku v aglomerovaném primárním prášku, promývání minerální kyselinou, například zředěnou H_2SO_4 , a následně sušení a síťování <300 μm .

Předmětem vynálezu jsou dále práškové ventilové kovy vyrobitelné způsobem podle vynálezu, jejichž sekundární struktura a terciární struktura je dána morfologií prekurzoru.

Předmětem vynálezu jsou také práškové ventilové kovy sestávající ze sférických aglomerátů, s hodnotou D_{50} , stanovenou pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, 10 až 80 μm , s výhodou 20 až 40 μm , přičemž tento práškový ventilový kov volně protéká Halloovým trychtýřem (ASTM B212 resp. B417) s průměrem otvoru trychtýře 2/10 palce, s výhodou 1/10 palce.

Práškový ventilový kov podle vynálezu s výhodou vykazuje úzké rozdělení velikosti částic. Hodnota D_{90} , stanovená pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, s výhodou odpovídá nejvýše 1,5 násobku hodnoty D_{50} , stanovené pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, zvláště výhodně nejvýše 1,3 násobku hodnoty D_{50} .

10.03.03

Hodnota D_{10} , stanovená pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, s výhodou je větší než $5\text{ }\mu\text{m}$, zvláště výhodně větší než $10\text{ }\mu\text{m}$.

Ventilovým kovem je s výhodou tantal, niob nebo jejich slitiny.

Práškové ventilové kovy podle vynálezu se vyznačují zejména tím, že z nich vyrobená anodová tělesa vykazují bimodální rozdělení pórů, přičemž menší maximum rozdělení pórů odpovídá primární struktuře práškového ventilového kovu, a větší maximum rozdělení pórů odpovídá sekundární struktuře. Tím je umožněna dobrá impregnovatelnost anodového tělesa protielektrodou.

Výhodné jsou práškové ventilové kovy, které umožňují výrobu anodových těles s bimodálním rozdělením pórů, přičemž větší maximum rozdělení pórů, stanovené rtuťovou porozimetrií, je mezi $0,5$ až $5\text{ }\mu\text{m}$, s výhodou mezi $0,7$ až $2\text{ }\mu\text{m}$.

Práškové ventilové kovy podle vynálezu mají mnohostranné použití. S výhodou se použijí k výrobě kondenzátorů s pevným elektrolytem, zvláště výhodně pro výrobu kondenzátorů s pevným elektrolytem, které mají kapacitu $>50\text{ }000\text{ CV/g}$. K tomu účelu se práškový ventilový kov lisuje na anodová tělesa, která se vyznačují zvláštní homogenitou, tzn. rovnoměrným rozdělením hustoty stlačení.

Přehled obrázků na výkresech

Vynález bude dále objasněn za pomoci příkladů, které mají usnadnit porozumění principu vynálezu, aniž by jej omezovaly.

Obr. 1 představuje snímek oxidu tantalu získaný prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu.

Obr. 2 představuje REM snímek práškového tantalu.

Obr. 3 představuje REM snímek stabilizovaného oxidu tantalu s vláknitou morfologií.

Obr. 4 představuje REM snímek práškového tantalu s vláknitou morfologií.

Obr. 5 představuje REM snímek stabilizovaného oxidu tantalu s destičkovitou morfologií.

Obr. 6 představuje REM snímek práškového tantalu s destičkovitou morfologií.

Příklady provedení vynálezu

V následujících příkladech vyrobené práškové oxidy kovů resp. práškové kovy byly, jak je uvedeno v příkladech, vyšetřovány z hlediska různých chemických a fyzikálních vlastností. Není-li uvedeno jinak, bylo přitom postupováno následovně:

Chemické složení bylo zjišťováno pomocí obvyklých automatických analyzátorů.

Ztráta žíháním byla stanovována gravimetricky diferenčním vážením. Teplota, při které byla stanovena ztráta žíháním, je uvedena v jednotlivých příkladech. Hustoty po setřesení byly stanoveny podle ASTM B527, rozdělení velikosti částic (hodnoty D_{10} , D_{50} a D_{90}) prostřednictvím ohybu laserového světla za použití zařízení MasterSizer Sp od firmy MALVERN (ASTM B822), síťová analýza podle ASTM B214, a měrné povrchy známým způsobem podle Brunauera, Emmetta a Tellera (BET). Sypná hmotnost byla

10.03.03

stanovena pomocí Scottova volumetru (ASTM B329), střední velikost částic pomocí Fisherova síťového analyzátoru (Fisher Sub Sieve Sizer, FSSS, ASTM B330), a schopnost tečení pomocí Hallova měření tečení za použití trychtýře 1/10" (ASTM B213). Pevnost v tlaku byla stanovena na výlisku z prášku (5,1 mm délka, 5,1 mm průměr, hustota po slisování 5,0 g/cm³) pomocí Chatillonova siloměru. V případě údajů v procentech se jedná, pokud není uvedeno jinak, o hmotnostní procenta.

Příklad 1: Redukce sférického Ta₂O₅ vysoce čisté kvality (LT-kvalita) na sférický práškový Ta analogické morfologie

a) Výroba sférického hydroxidového prekurzoru

Bylo předloženo 300 l deionizované H₂O a bylo kontinuálně přidáváno 6360 l roztoku H₂TaF₇ o koncentraci Ta, počítáno jako Ta₂O₅, 80 až 120 g/l (znečištění kovy <5 mg/l pro každý prvek) spolu s 5655 l čistého vodného roztoku NH₃ (6%), tak, že hodnota pH byla 7,6±0,4. Teplota byla 35 až 40 °C. Takto získaná suspenze byla vytlačena na tlakové nuči a promyta nejprve vodným roztokem NH₃ (3%) a poté deionizovanou vodou. Poté byl vlhký hydroxid sušen v sušárně 24 hodin při 100 °C.
Analýza: F⁻=0,22 %.

b) Výroba oxidu

Sférický hydroxid tantalu vyrobený v kroku a) byl uveden do misek a žíhán asi 6 hodin při 1270 °C na vzduchu. Následně byl produkt proset na síť <600 μm.

Výtěžek: 460 kg Ta₂O₅ <600 μm a 42 kg Ta₂O₅ >600 μm

Chemická analýza:

10.03.03

Al	<0,2 ppm
As	<0,2 ppm
Ca	<0,5 ppm
Co	<0,05 ppm
Cr	<0,05 ppm
Cu	<0,1 ppm
F	<2 ppm
Fe	1 ppm
K	<0,2 ppm
Mo	<0,1 ppm
Na	<0,5 ppm
Nb	3 ppm
Ni	<0,1 ppm
Si	2 ppm
Ti	<0,1 ppm
V	<0,05 ppm
Zr	<0,05 ppm

Fyzikální analýza:

Ztráta žiháním (1200 °C/2 h):	<0,05 %
Hustota po setřesení:	2,8 g/cm ³
Rozdělení velikosti částic:	D ₁₀ = 5,51 μm
	D ₅₀ = 23,94 μm
	D ₉₀ = 40,00 μm
Sítová analýza:	97,1 % <45 μm
měrný povrch:	0,41 cm ² /g

c) Stabilizace oxidu

10 kg oxidu bylo po dobu 4 h žiháno při teplotě 1700 °C pod argonem. Bílý oxid byl rozmělněn a proset na síťě pod 1000 μm.

10.03.03

d) Redukce sférického, stabilizovaného oxidu na práškový Ta

1000 g stabilizovaného oxidu tantalu vyrobeného v kroku 1c) bylo položeno na síťovinu nacházející se na tantalové misce. Pod ní bylo naplněno 300 g hořčičkových třísek. Miska byla uzavřena a po dobu 6 h byla prováděna redukce v retortě při 950 °C pod argonem. Po ochlazení byla retorta pomalu ovětrána vzduchem pro umožnění pasivace kovových povrchů. Materiál byl rozmělněn protlačením skrze 1000 μ m síto.

Takto získaný reakční produkt byl vyluhován ve 12% kyselině sírové a promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce. Vlhký prášek byl následně sušen po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Bylo získáno 750 g práškového Ta.

Vlastnosti takto získaného primárního prášku:

Měrný povrch:	2,4 m ² /g
Sypná hmotnost:	27,0 g/palec ³
Kyslík:	7680 PPM

e) Konečná úprava na kondenzátorový prášek

Takto získaný surový prášek byl známým způsobem finálně zpracován jako klasický kondenzátorový prášek:

- aglomerováním při teplotě 1350 °C za vysokého vakua
- dopováním 100 ppm fosforu pomocí H₃PO₄
- desoxidací hořčíkem při teplotě 920 °C, při použití 1,5 násobku stechiometrického množství hořčíku, vztaženo na obsah kyslíku v aglomerovaném primárním prášku
- promytím zředěnou H₂SO₄
- sušením a proséváním <300 μ m

Takto získaný kondenzátorový práškový tantal vykazoval následující vlastnosti:

10.03.03

Fyzikální analýza:

Sypná hmotnost: 26,9 g/palec³
 Střední průměr částic (FSSS): 2,26 μm
 Pevnost v tlaku: 8 kg
 Měrný povrch: 1,2 m²/g
 Schopnost tečení: 26 s/25 g
 Rozdělení velikosti částic: D₁₀= 13 μm

D₅₀= 32 μm

D₉₀= 210 μm

Sítová analýza:

>300 μm 0 %
 >212 μm 2,8 %
 >150 μm 3,3 %
 >106 μm 2 %
 >63 μm 1,9 %
 >38 μm 7,8 %
 <38 μm 82,6 %

Chemická analýza:

C 24 ppm
 H 99 ppm
 Mg 15 ppm
 N 625 ppm
 O 3183 ppm
 P 94 ppm
 Na <0,5 ppm
 K <0,5 ppm
 Fe 9 ppm
 Cr <2 ppm
 Ni <3 ppm

Elektrický test:

Prášek byl slisován na hustotu 5,75 g/cm³ a sintrován při teplotě 1400 °C pod vysokým vakuem. Takto získané peleta

10.03.03

byla anodicky oxidována (formována) v H_3PO_4 s vodivostí 4300 μS při napětí 30 V. Zbytkový proud anody byl měřen v témže elektrolytu, kapacita byla měřena v 18% H_2SO_4 .

Hustota po zesintrování: 6,3 g/cm³
 Měrná kapacita: 44 828 $\mu\text{FV/g}$
 Zbytkový proud: 0,32 nA/ μFV

Příklad 2: Redukce sférického Ta_2O_5 čisté kvality (HPO-kvalita) na sférický práškový Ta analogické morfologie

a) Výroba sférického hydroxidového prekurzoru

Bylo předloženo 10 l deionizované H_2O a bylo kontinuálně přidáváno 90 l roztoku H_2TaF_7 o koncentraci tantalu, počítáno jako Ta_2O_5 , asi 170 g/l (asi 20 mg/l Sb a 2 mg/l Nb) spolu se 70 l čistého vodného roztoku NH_3 (6%), tak, že hodnota pH byla $7,6 \pm 0,4$. Teplota byla 35 až 40 °C. Takto získaná suspenze byla vytlačena na tlakové nuči a promyta nejprve 330 l vodného roztoku NH_3 (3%) a poté deionizovanou vodou. Poté byl vlhký hydroxid sušen v sušárně 24 hodin při 100 °C.

b) Výroba oxidu

Sférický hydroxid tantalu vyrobený v kroku a) byl uveden do misek a žíhán asi 2 hodiny při 1270 °C na vzduchu. Následně byl produkt proset na síťe <600 μm .

Výtěžek: 1,5 kg Ta_2O_5 <600

Chemická analýza:

Al <0,2 ppm
 As 3 ppm
 Ca 0,8 ppm
 Co <0,05 ppm

10.03.03

Cr	0,4 ppm
Cu	0,2 ppm
F	<2 ppm
Fe	4 ppm
K	0,4 ppm
Mo	<0,1 ppm
Na	0,5 ppm
Nb	14 ppm
Ni	<0,1 ppm
Sb	110 ppm
Si	6 ppm
Ti	0,2 ppm
V	<0,05 ppm
Zr	<0,05 ppm

Fyzikální analýza:

Ztráta žiháním (1200 °C/2 h):	0,09 %
Hustota po setřesení:	2,6 g/cm ³
Rozdělení velikosti částic:	D ₁₀ = 2,50 μm D ₅₀ = 38,09 μm D ₉₀ = 68,50 μm
Sítová analýza:	55,5 % <45 μm 38,7 % <90 μm
měrný povrch:	0,58 cm ² /g

c) Stabilizace oxidu

2 kg oxidu bylo po dobu 10 h žiháno při teplotě 1600 °C na vzduchu. Získaný bílý oxid byl rozmělněn a proset na síti pod 1000 μm.

Obr. 1 představuje snímek oxidu získaný prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu (REM snímek).

10.03.03

- d) Redukce sférického, stabilizovaného oxidu na práškový Ta

400 g stabilizovaného oxidu tantalu vyrobeného v kroku 2c) bylo položeno na síťovinu nacházející se na tantalové misce. Pod ní bylo naplněno 120 g hořčičkových třísek. Miska byla uzavřena a po dobu 6 h byla prováděna redukce v retortě při 920 °C pod argonem. Po ochlazení byla retorta pomalu ovětrána vzduchem pro umožnění pasivace kovových povrchů. Materiál byl rozmělněn protlačením skrze 1000µm síto.

Takto získaný reakční produkt byl vyluhován ve 12% kyselině sírové a promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce. Vlhký prášek byl následně sušen po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Bylo získáno 290 g práškového Ta.

Vlastnosti takto získaného primárního prášku:

Měrný povrch:	2,8 m ² /g
Sypná hmotnost:	23,5 g/palec ³
Kyslík:	8960 ppm

Obr. 2 představuje REM snímek práškového tantalu. Porovnání s obr. 1 ukazuje, že při redukcí stabilizovaného oxidu zůstala morfologie zachována.

- e) Konečná úprava na kondenzátorový prášek

Takto získaný surový prášek byl známým způsobem finálně zpracován jako klasický kondenzátorový prášek:

- aglomerováním při teplotě 1120 °C za vysokého vakua
- dopováním 150 ppm fosforu pomocí H₃PO₄
- desoxidací při teplotě 850 °C pomocí 1,5 násobku stechiometrického množství hořčíku, vztaženo na obsah kyslíku v aglomerovaném primárním prášku
- promytím zředěnou H₂SO₄

- sušením a proséváním $<300 \mu\text{m}$

Takto získaný kondenzátorový práškový tantal vykazoval následující vlastnosti:

Fyzikální analýza:

Sypná hmotnost: 25 g/palec³

Střední průměr částic (FSSS): 1,76 μm

Pevnost v tlaku: 4,4 kg

Měrný povrch: 2,0 m²/g

Schopnost tečení: 32 s/25 g

Rozdělení velikosti částic: D₁₀= 12 μm

D₅₀= 31 μm

D₉₀= 175 μm

Sitová analýza:

>300 μm 0,4 %

>212 μm 1,4 %

>150 μm 2,2 %

>106 μm 1,4 %

>63 μm 2,4 %

>38 μm 2 %

<38 μm 90,2 %

Chemická analýza:

C 18 ppm

H 156 ppm

Mg 15 ppm

N 1244 ppm

O 5392 ppm

P 130 ppm

Na <0,5 ppm

K <0,5 ppm

Fe 26 ppm

Cr 3 ppm

10.03.03

Ni <3 ppm

Elektrický test:

Prášek byl slisován na hustotu $5,0 \text{ g/cm}^3$ a sintrován při teplotě 1260°C pod vysokým vakuem. Takto získaná peleta byla anodicky oxidována (formována) v H_3PO_4 s vodivostí $4300 \mu\text{S}$ při napětí 30 V. Zbytkový proud anody byl měřen v témže elektrolytu, kapacita byla měřena v 18% H_2SO_4 .

Hustota po zesintrování:	$4,5 \text{ g/cm}^3$
Měrná kapacita:	$94\,570 \mu\text{FV/g}$
Zbytkový proud:	$0,72 \text{ nA}/\mu\text{FV}$

Příklad 3: Redukce sférického Nb_2O_5 na sférický práškový Nb analogické morfologie

a) Výroba sférického hydroxidového prekurzoru

4000 l roztoku H_2NbF_7 o koncentraci niobu, počítáno jako Nb_2O_5 , asi 125 g/l , bylo kontinuálně převrstvováno 10 980 l čistého vodného roztoku NH_3 (6%), tak, že hodnota pH byla $7,6 \pm 0,4$. Teplota byla 35 až 40°C . Takto získaná suspenze byla vytlačena na tlakové nuči a promyta nejprve 4400 l vodného roztoku NH_3 (3%) a poté deionizovanou vodou. Poté byl vlhký hydroxid sušen v sušárně 24 hodin při 100°C .

Analýza: $\text{F}^- < 0,1 \%$

b) Výroba oxidu

Sférický hydroxid niobu vyrobený v kroku a) byl uveden do misek a žihán asi 4 hodiny při 1270°C na vzduchu.

Výtěžek: $502 \text{ kg Nb}_2\text{O}_5$

Chemická analýza:

Al <1 ppm

10.03.00

As	<1 ppm
Ca	<1 ppm
Co	<0,1 ppm
Cr	<0,3 ppm
Cu	0,3 ppm
F	2 ppm
Fe	4 ppm
K	3 ppm
Mo	<0,3 ppm
Na	2 ppm
Ni	0,8 ppm
Si	7 ppm
Ta	20 ppm
Ti	<1 ppm
V	<1 ppm
Zr	<0,5 ppm

Fyzikální analýza:

Ztráta žíháním (1200 °C/2 h): <0,05 %

Hustota po setřesení: 1,5 g/cm³

Rozdělení velikosti částic: D₁₀= 6,55 μm

D₅₀= 20,50 μm

D₉₀= 34,94 μm

Sítová analýza: 97,5 % <45 μm

měrný povrch: 0,45 cm²/g

c) Stabilizace oxidu

21 kg oxidu niobu vyrobeného v kroku 3b) bylo po dobu 4 h žíháno při teplotě 1400 °C pod vodíkem. Černý produkt byl rozmělněn a proset na síť pod 300 μm.

Vlastnosti takto získaného částečně redukováného oxidu:

10.03.03

Kyslík:	27,0 %
Uhlík:	<10 ppm
$\Sigma(\text{Fe, Cr, Ni})$:	<10 ppm
Měrný povrch:	0,12 m ² /g
Rozdělení velikosti částic:	D ₁₀ = 16,4 μm
	D ₅₀ = 34,6 μm
	D ₉₀ = 70,7 μm

d) Redukce sférického, stabilizovaného oxidu na práškový Nb

Vždy 500 g stabilizovaného, naredukovaného oxidu niobu vyrobeného v kroku 3c) bylo položeno na síťovinu nacházející se na niobové misce. Pod ní bylo naplněno 267 g hořčíkových třísek. Misky byly uzavřeny a po dobu 6 h byla prováděna redukce v retortě při 975 °C pod argonem. Po ochlazení byla retorta pomalu ovětrána vzduchem pro umožnění pasivace kovových povrchů. Materiál byl rozmělněn protlačením skrze 300μm síto.

Takto získaný reakční produkt byl vyluhován v 8% kyselině sírové a promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce. Vlhký prášek byl následně sušen po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Bylo získáno 579 g práškového Nb.

Vlastnosti takto získaného práškového niobu:

Měrný povrch:	4,7 m ² /g
Sypná hmotnost:	14,2 g/palec ³
Kyslík:	16 100 ppm
Střední průměr částic (FSSS):	3,0 μm
Pevnost v tlaku:	1,4 kg
Schopnost tečení:	42 s/25 g
Rozdělení velikosti částic:	D ₁₀ = 17 μm
	D ₅₀ = 32 μm

10.03.03

Sítová analýza:

D₉₀ = 56 μm

>300 μm	0,0 %
>212 μm	0,2 %
>150 μm	0,2 %
>106 μm	0,4 %
>63 μm	1,1 %
>38 μm	14,0 %
<38 μm	84,1 %

Chemická analýza:

C	27 ppm
H	436 ppm
Mg	330 ppm
N	300 ppm
O	16 100 ppm
P	<5 ppm
Na	2 ppm
K	2 ppm
Fe	8 ppm
Cr	<2 ppm
Ni	<2 ppm
F	<2 ppm

Elektrický test:

Z takto vyrobeného prášku byly vyrobeny kondenzátorové anody a byla měřena jejich měrná kapacita a zbytkový proud. K tomu byl prášek slisován na hustotu 3,14 g/cm³ a sintrován při teplotě 1170 °C po dobu 20 minut pod vysokým vakuem. Takto získaná peleta byla po dobu 2 hodin při teplotě 80 °C anodicky oxidována (formována) v 0,1% H₃PO₄ s vodivostí 3100 μS při napětí 40 V a formovacím proudem 200 mA/g. Zbytkový proud anody byl měřen v 18% H₂SO₄ při teplotě 23 °C, době nabíjení 2 minut a napětí 23 V (70 % formovacího napětí).

kapacita byla měřena v 18% H_2SO_4 při teplotě 23 °C a frekvenci 120 Hz.

Sypná hmotnost:	3,14 g/cm ³
Měrná kapacita:	156 449 $\mu\text{FV/g}$
Zbytkový proud:	0,18 nA/ μFV

Příklad 4: Redukce vláknitého Ta_2O_5 na vláknitý práškový Ta analogické morfologie

a) oxidový prekurzor

Byl použit komerčně dostupný vláknitý oxidový prekurzor firmy Zircar.

b) Stabilizace oxidu

500 g oxidu bylo po dobu 3 h žiháno při teplotě 1650 °C pod dusíkem. Následně byl oxid žihán při 1000 °C na vzduchu pro odstranění uhlíkových nečistot. Takto stabilizovaný bílý oxid byl rozmělněn a proset na síť pod 1000 μm .

Obr. 3 představuje REM snímek stabilizovaného oxidu. Je zřetelně vidět vláknitá morfologie.

c) Redukce vláknitého, stabilizovaného oxidu na práškový Ta

200 g stabilizovaného oxidu tantalu vyrobeného v kroku 4b) bylo položeno na síťovinu nacházející se na tantalové misce. Pod ní bylo naplněno 60 g hořčíkových třísek. Miska byla uzavřena a po dobu 8 h byla prováděna redukce v retortě při 950 °C pod argonem. Po ochlazení byla retorta pomalu ovětrána vzduchem pro umožnění pasivace kovových povrchů. Materiál byl rozmělněn protlačením skrze 1000 μm síto.

Takto získaný reakční produkt byl vyluhován ve 12%

kyselině sírové a promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce. Vlhký prášek byl následně sušen po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Bylo získáno 140 g práškového Ta.

Vlastnosti takto získaného primárního prášku:

Měrný povrch:	2,2 m ² /g
Sypná hmotnost:	20,0 g/palec ³
Kyslík:	7520 ppm

Obr. 4 představuje REM snímek získaného práškového tantalu. Porovnání s obr. 3 ukazuje, že při redukci stabilizovaného oxidu zůstala vláknitá morfologie zachována.

Příklad 5: Redukce destičkovitého Ta₂O₅ na destičkovitý práškový Ta analogické morfologie

a) Výroba destičkovitého hydroxidového prekurzoru

250 ml směsi stejného objemového množství ethoxidu tantalu Ta(OC₂H₅)₅ a ethanolu C₂H₅OH bylo rovnoměrně nakapáno na hladký povrch z polypropylenu a vysušeno za přívodu vzduchu při pokojové teplotě.

b) Výroba oxidu

Destičkovitý hydroxid tantalu vyrobený v kroku a) byl uveden do misek a žihán asi 4 hodiny při 700 °C na vzduchu.

Výtěžek: asi 100 kg Ta₂O₅

Měrný povrch: 4,67 g/cm²

c) Stabilizace oxidu

500 g oxidu bylo po dobu 3 h žiháno při teplotě 1650 °C pod dusíkem. Následně byl oxid žihán při 1000 °C na vzduchu pro odstranění uhlíkových nečistot. Takto stabilizovaný bílý oxid byl rozmělněn a proset na síť pod 1000 μm.

10.03.03

Obr. 5 představuje REM snímek stabilizovaného oxidu. Je zřetelně vidět destičkovitá morfologie.

d) Redukce destičkovitého, stabilizovaného oxidu na práškový Ta

200 g stabilizovaného oxidu tantalu vyrobeného v kroku 5c) bylo položeno na síťovinu nacházející se na tantalové misce. Pod ní bylo naplněno 60 g hořčičových třísek. Miska byla uzavřena a po dobu 6 h byla prováděna redukce v retortě při 980 °C pod argonem. Po ochlazení byla retorta pomalu ovětrána vzduchem pro umožnění pasivace kovových povrchů. Materiál byl rozmělněn protlačením skrze 1000 μ m síto.

Takto získaný reakční produkt byl vyluhován ve 12% kyselině sírové a promyt deionizovanou vodou do neutrální reakce. Vlhký prášek byl následně sušen po dobu 24 hodin při teplotě 50 °C. Bylo získáno 140 g práškového Ta.

Vlastnosti takto získaného primárního prášku:

Měrný povrch:	2,0 m ² /g
Sypná hmotnost:	32,0 g/palec ³
Kyslík:	6370 ppm

Obr. 6 představuje REM snímek práškového tantalu před zpracováním 12% kyselinou sírovou. Porovnání s obr. 5 ukazuje, že při redukci stabilizovaného oxidu zůstala destičkovitá morfologie zachována.

10.03.03

PV 2003
-695

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby práškového ventilového kovu, obsahující kroky:

- a) výroby prekursoru požadované morfologie,
- b) převedení prekursoru na oxid ventilového kovu,
- c) stabilizace struktury oxidu tepelným zpracováním a
- d) redukce stabilizovaného oxidu za zachování morfologie.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že stabilizace struktury oxidu podle kroku c) se provádí již při převádění prekursoru na oxid v kroku b).

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že prekurzorem je již oxid, a odpadá tak krok b).

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že redukce stabilizujícího oxidu se provádí pomocí plynného redukčního činidla.

5. Způsob podle některého z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že redukce stabilizovaného oxidu se provádí reakcí s alkalickými kovy nebo kovy alkalických zemin nebo jejich směsmi.

6. Způsob podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že jako plynné redukční činidlo se použijí páry hořčíku.

7. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že ventilový kov je ve formě slitiny ventilových kovů.

8. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že

ventilový kov je ve formě suboxidu ventilového kovu.

9. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že jako prekursor se použijí sférické aglomeráty.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že jako prekursor se použijí vláknité aglomeráty nebo vlákna nebo z nich vytvořená tkanina.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, že jako prekursor se použijí destičkovité aglomeráty.

12. Práškový ventilový kov vyrobitelný podle některého z nároků 1 až 11, **vyznačující se tím**, že sekundární struktura a terciární struktura práškového ventilového kovu je dána morfologií prekursoru.

13. Práškový ventilový kov sestávající ze sférických aglomerátů, **vyznačující se tím**, že hodnota D_{50} , stanovená pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, je 10 až 80 μm , s výhodou 20 až 40 μm , přičemž tento práškový ventilový kov volně protéká Hallovým trychtýřem s průměrem otvoru trychtýře 2/10 palce, s výhodou 1/10 palce.

14. Práškový ventilový kov podle nároku 12 nebo 13, **vyznačující se tím**, že hodnota D_{50} , stanovená pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822 odpovídá nejvýše 1,5 násobku hodnoty D_{50} , stanovené pomocí zařízení Mastersizer podle ASTM B822, s výhodou nejvýše 1,3 násobku hodnoty D_{50} .

15. Práškový ventilový kov podle některého z nároků 12 až 14, **vyznačující se tím**, že hodnota D_{50} , stanovená pomocí

zařízení Mastersizer podle ASTM B822, je větší než 5 μm , s výhodou větší než 10 μm .

16. Práškový ventilový kov podle některého z nároků 12 až 15, **vyznačující se tím**, že ventilovým kovem je tantal, niob nebo jejich slitina.

17. Práškový ventilový kov podle některého z nároků 12 až 16, **vyznačující se tím**, že z něho vyrobená anodová tělesa vykazují bimodální rozdělení pórů, přičemž menší maximum rozdělení pórů odpovídá primární struktuře, a větší maximum rozdělení pórů odpovídá sekundární struktuře.

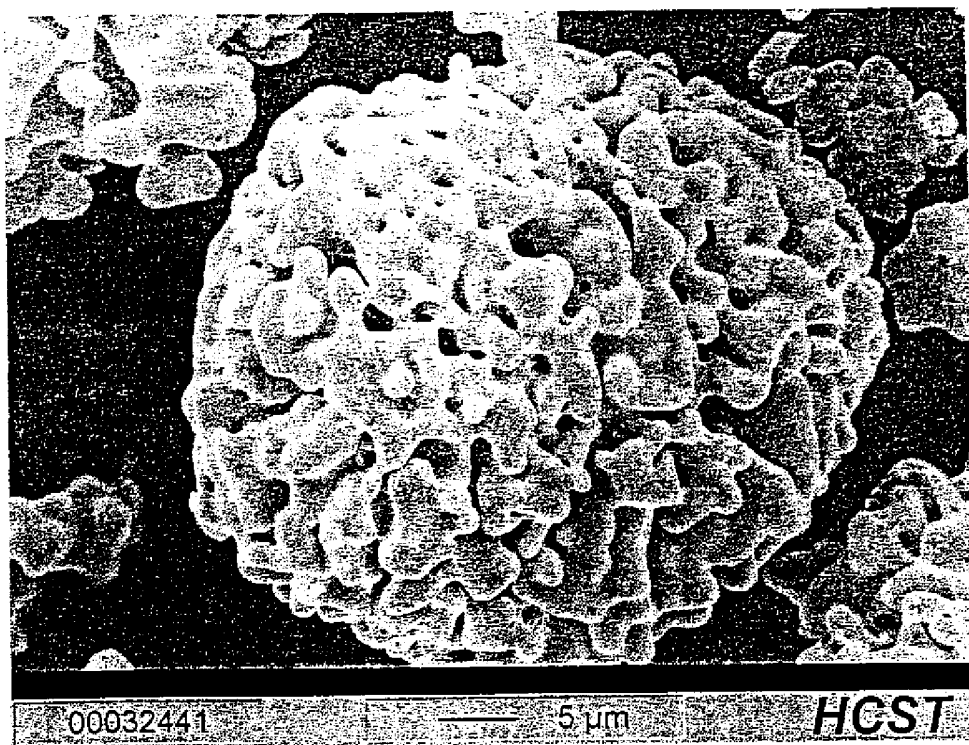
18. Práškový ventilový kov podle nároku 17, **vyznačující se tím**, že větší maximum rozdělení pórů, stanovené rtuťovou porozimetrií, je mezi 0,5 až 5 μm , s výhodou mezi 0,7 až 2 μm .

19. Použití práškového ventilového kovu podle některého z nároků 12 až 18 k výrobě kondenzátorů s pevným elektrolytem.

20. Použití práškového ventilového kovu podle některého z nároků 12 až 18 k výrobě kondenzátorů s pevným elektrolytem, které mají kapacitu >50 000 CV/g.

10.03.03

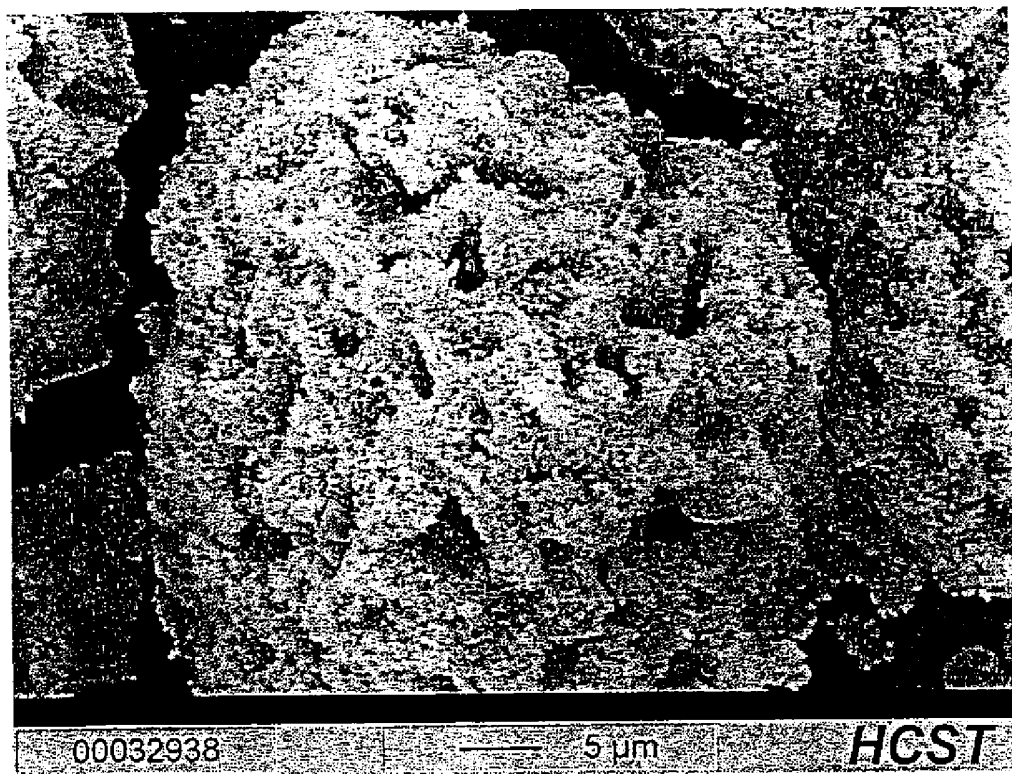
PV 2003
-695



obr. 1

10.03.03

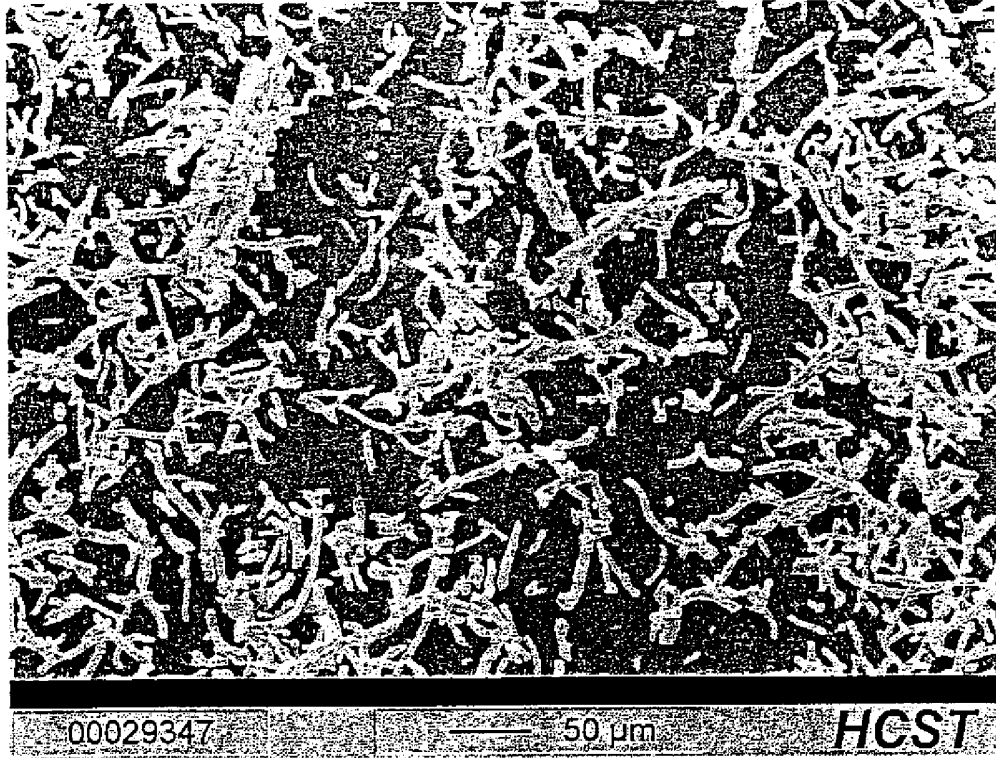
PV 2003
-695



obr. 2

10.03.03

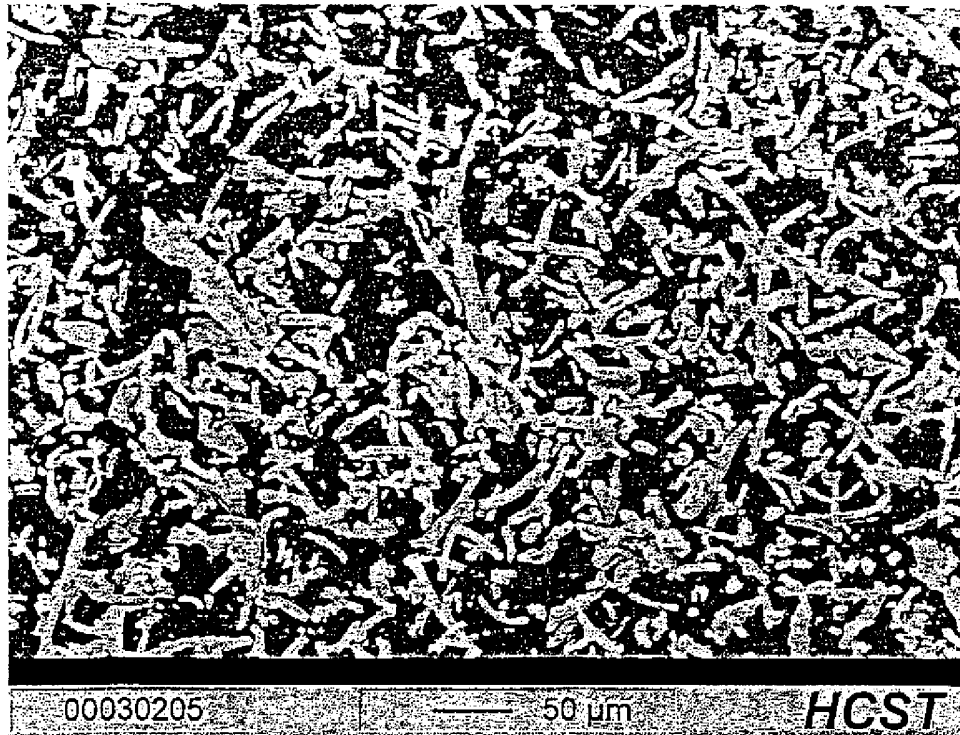
PV 2003
- 695



obr. 3

10.03.03

PV 2003
-695



obr. 4

10.03.03

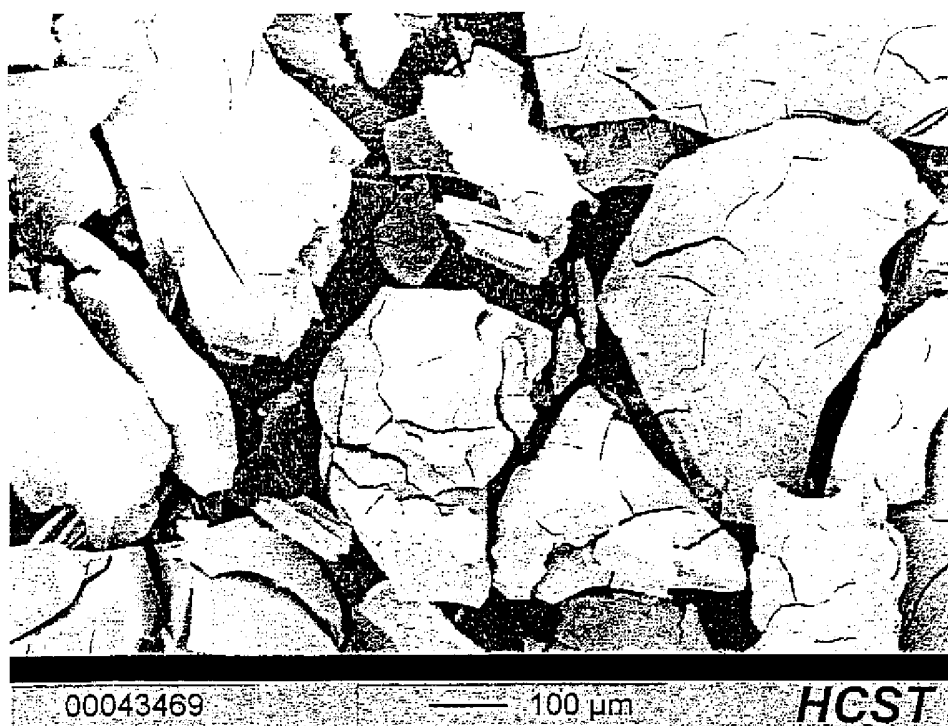
PV 2003
- 695



obr. 5

10.03.03

PV 2003
-695



obr. 6